

平成 22 年 5 月 19 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760449  
 研究課題名 (和文) セラミックス結晶界面におけるノンストイキオメトリーの原子分解能  
 定量化  
 研究課題名 (英文) Quantification of nonstoichiometry in ceramic grain boundary

研究代表者  
 溝口 照康 ( MIZOGUCHI TERUYASU )  
 東京大学・生産技術研究所・准教授  
 研究者番号：70422334

研究成果の概要 (和文)：結晶界面の原子構造は結晶内部と異なるため、単結晶にはない新機能を発現させることが可能である。そのような結晶界面に起因した機能は、界面における局所的な非化学量論 (ノンストイキオメトリー) を起源としていることが多い。本研究ではナノ計測と理論計算を融合し、結晶界面におけるノンストイキオメトリーを調べた。その結果、結晶界面におけるサイト毎のノンストイキオメトリー欠陥形成挙動を明らかにした。さらに、ノンストイキオメトリーの形成には、結晶界面における化学結合と格子歪みが重要な役割を果たしていることを突き止めた。本研究結果により結晶界面におけるノンストイキオメトリー制御のための指針が明らかになり、結晶界面ノンストイキオメトリー制御による材料設計の可能性が拓かれたと考えている。

研究成果の概要 (英文)：Atomic and electronic structures of crystal interfaces are usually different from that in a single crystal. Thus, the polycrystalline materials can often bring about different properties from that of the single crystals. In this study, atomic structure, electronic structure, and nonstoichiometry in the vicinity of the interface were investigated by combining electron microscopy, spectroscopy, and theoretical calculation. Through this project, the site-by-site defect formation behaviors and relationships between the distortion, chemical bonding, and defect formation at the interface were revealed. I believe that the way for the materials design by controlling the interface nonstoichiometry is paved by this project.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：結晶界面, ノンストイキオメトリー, 欠陥, 電子顕微鏡, 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

結晶界面はバルク材料だけでなく人工超

格子や極薄膜などのナノ・サブナノスケール材料においても重要な役割を果たす。特にナ

ノ・サブナノスケール材料では結晶界面のボリュームフラクションが大きく、バルク材料にはない新機能を発現させることも可能であると期待される。結晶界面に起因したそれらの機能は、界面における結合の歪み、結合欠損・過多、異種結合の形成、及び局所的な非化学量論（ノンストイキオメトリー）を起源としている。最近の分析技術の発達によりそれら界面の局所原子構造は明らかになりつつある。しかし結晶界面におけるノンストイキオメトリーは未だ解明されていない点が多い。

## 2. 研究の目的

本申請研究では最新の球面収差補正走査透過型電子顕微鏡観察、電子線エネルギー損失分光スペクトル、及び第一原理計算を融合し、結晶界面におけるノンストイキオメトリーの形成挙動を原子レベルで調べた。さらに、それら結晶界面ノンストイキオメトリーに起因した機能発現メカニズムを解明し、機能設計のための指針を得ることを目的としている。

## 3. 研究の方法

本申請研究では、代表的な電子セラミックスであるチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) と、構造セラミックスである酸化アルミニウム (アルミナ) の結晶界面ノンストイキオメトリーの形成挙動を調べた。第一原理計算をすることも考慮し、100 原子程度で構築可能な  $\Sigma 13$  対称傾角アルミナ界面及び  $\Sigma 5$  対称傾角  $\text{SrTiO}_3$  界面を選択した。特定の方位に切り出された単結晶を熱拡散接合し、上記の界面を有する双結晶を作成した。得られた双結晶界面の HAADF-STEM 像観察と EELS 測定を行った。

また、同結晶界面における原子構造と欠陥形成挙動を調べるために、第一原理 PAW 法 (VASP code) による計算を行った。粒界の安定剛体変位の計算には前述の 100 原子程度からなるスーパーセルを用い、全ての剛体変位状態を網羅するために約 500 個の粒界エネルギー計算を行った。得られた最安定構造における粒界近傍の数十サイトにおける点欠陥形成エネルギーを約 300 原子程度からなるスーパーセルを用いて行った。

得られた界面原子構造や化学結合および欠陥形成挙動との相関性を詳細に調べ、結晶界面ノンストイキオメトリー制御のための指針を確立することを試みた。

## 4. 研究成果

第一原理計算によって剛体変位をすべて調べた。その結果、 $\Sigma 5 \text{SrTiO}_3$  界面では、 $4.4\text{\AA}$  という比較的大きな剛体変位を界面と平行方向に導入した構造が安定であることが明らかとなった。同粒界はこれまで粒界に対して鏡面对称な原子構造を有していると報告されてきた。また、そのような安定構造を得るために、原子占有率が半分 (half occupancy) のサイトが存在している可能性が示唆されてきた。しかしながら、本研究により、最安定構造は鏡対象から若干ずれており、また half occupancy サイトを導入しなくても安定構造が得られることが明らかになった。本研究を通し、 $\text{SrTiO}_3 \Sigma 5 (310) [001]$  の粒界構造を初めて定量的に決定することができた (図 1)。

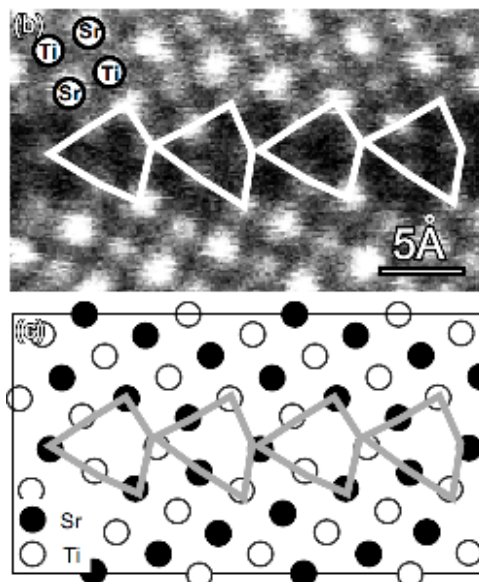


図 1 :  $\text{SrTiO}_3 \Sigma 5(310)$  粒界の HAADF-STEM 像と計算で得られた最安定構造

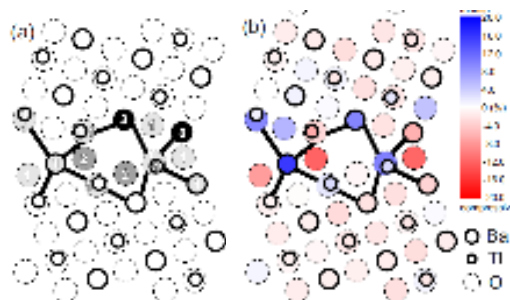


図 2 : 同粒界における (左) 結合欠損と (右) 歪み分布。

得られた最安定構造をもとに、界面近傍における結合欠損と歪みを詳細に調べた。その結果、それらの格子歪みは粒界近傍に集中的に存在しており、その分布は粒界に対して

非対称になっていることが分かった。また、結合欠損に関しても粒界近傍のサイトを中心に分布していることが分かった (図 2)。

以上のようにして得られた最安定構造を用い、粒界近傍における欠陥形成挙動を調べた。その結果、界面におけるノンストイキオメトリーの形成挙動は、サイト毎に異なり、そのサイト依存性の大きさは空孔形成種によって異なることが分かった。SrTiO<sub>3</sub>粒界中では、Ti 空孔のサイト依存性が大きいことが分かった。構造と欠陥形成挙動、化学結合を詳細に調べた結果、サイト依存性と界面特有の構造歪み、化学結合には相関性があることが明らかとなった。また、同様の研究を構造が類似している BaTiO<sub>3</sub> においてもを行い、SrTiO<sub>3</sub> と同様の結果を得た (図 3)。

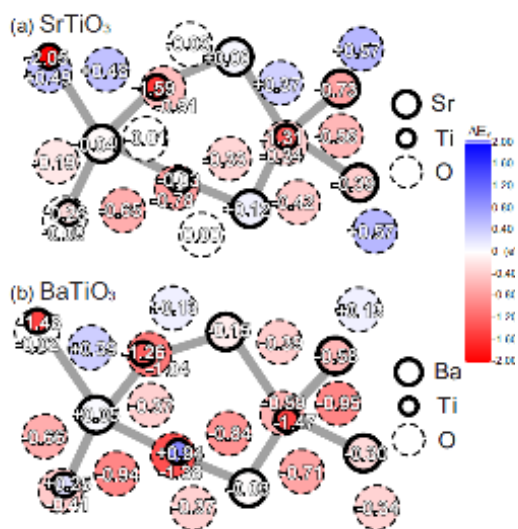


図 3  $\Sigma 5(310)$  SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 粒界における点欠陥形成挙動

このことは、今回得られた結果が、SrTiO<sub>3</sub> 固有では無いことを示している。

また、結晶内部における欠陥形成挙動と粒界における欠陥形成挙動との比較を行った。その結果、前述のような格子歪みや結合欠損の影響で粒界における欠陥形成エネルギーは全体的に減少するものの、その傾向、特に雰囲気依存性に関しては結晶内部と粒界とは一致していることが明らかになった。つまり、SrTiO<sub>3</sub> では酸化雰囲気では Sr 空孔が、還元雰囲気では O 空孔が形成しやすいのに対し、Ti 空孔はどの雰囲気でも形成しにくい。一方で、BaTiO<sub>3</sub> では酸化極限において Ti 空孔が形成する。といった結晶内部での傾向が粒界でもみられた。

さらに、同様な解析をアルミナ双結晶粒界にも適用した。 $\Sigma 13$  アルミナ粒界における構造解析と欠陥形成エネルギーの第一原理計算を行い、結晶界面におけるノンストイキオメトリーの形成挙動を調べた。 $\Sigma 13$  アルミナ界面には Al 終端面と酸素終端面が考えられるが、詳細な第一原理計算と実験値との比較から、酸素終端面が安定であることが分かった。この結果は過去の報告と一致していた (図 4)。

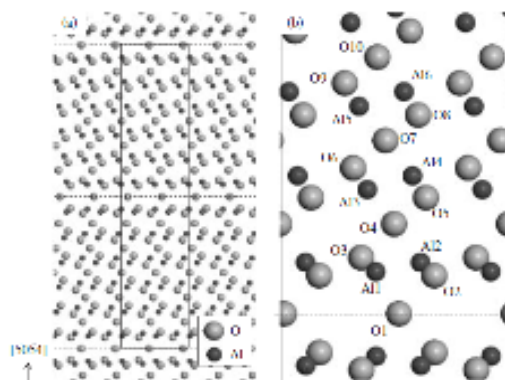


図 4  $\Sigma 13$  酸素終端面アルミナ粒界の原子構造

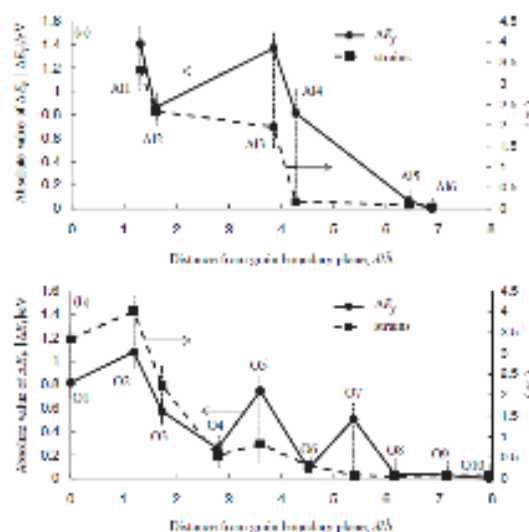


図 5  $\Sigma 13$  アルミナ粒界における欠陥形成 (上  $V_{Al}$ , 下  $V_O$ ) と格子歪みとの関係

また、界面近傍における 16 サイトにおいて点欠陥の形成エネルギーを計算し、欠陥形成挙動と原子構造との相関性を調べた。その結果、アルミナ界面においてはバルクよりも優先的に空孔が形成し、その欠陥形成エネルギーは結晶界面における構造歪みと関係していることを突き止めた (図 5)。また、同結晶界面における拡散実験及び計算を行い、

原子構造一欠陥形成一粒子拡散挙動の相関性を明らかにすることができた。

また、 $\text{SrTiO}_3$ についても、粒子構造と組成の熱処理依存性を調べた。その結果、対称性の低い粒界ほど欠陥を形成しやすく、さらにその欠陥形成のしやすさが結晶界面における格子歪みと密接に関係していることを突き止めた。また、熱処理を施すことにより界面のカチオン不定比性が変化し、界面原子構造が転移することを実験的に検出した。そのような界面構造転移の起源を明らかにするために第一原理計算を行い、カチオン不定比の形成に伴って粒子構造の安定性が変化していることを突き止めた。

本申請研究により得られた成果をまとめると以下ようになる。

1. 結晶界面構造の完全決定法の確立
2. 結晶界面におけるノンストイキオメトリー検出法の確立
3. 結晶界面における原子構造とノンストイキオメトリー形成挙動の相関性の解明
4. 結晶界面ノンストイキオメトリー形成挙動と物性との相関性の解明

これらの知見は結晶界面ノンストイキオメトリー形成メカニズムを理解するための基礎となるものであり、ノンストイキオメトリー制御のための指針を与える。本申請研究を通し、結晶界面ノンストイキオメトリー制御による材料設計の可能性が拓かれたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

1. Y. Tokumoto, S. Amma, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, "Fabrication of electrically conductive nanowires using high-density dislocations in AlN thin films", J. Appl. Phys., 査読有、106、2009、124307-1-4
2. T. Tohei, T. Mizoguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and Y. Ikuhara, "Direct imaging of doped fluorine in LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  superconductor by atomic scale spectroscopy", Appl. Phys. Lett., 査読有、95、2009、193107-1-3
3. 溝口照康, 幾原雄一, "電子エネルギー損失分光(EELS)と第一原理計算

を組み合わせた原子・電子構造解析"、セラミックス、査読有、9、2009、702-707

4. Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, T. Yamamoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Atomic-scale segregation behavior of Pr at a ZnO [0001] sigma49 tilt grain boundary", Phys. Rev. B, 査読有、80、2009、094114-1-7
5. H. Hojo, K. Fujita, T. Mizoguchi, K. Hirao, I. Tanaka, K. Tanaka, and Y. Ikuhara, "Magnetic properties of ilmenite-hematite solid-solution thin films: Direct observation of antiphase boundaries and their correlation with magnetism", Phys. Rev. B, 査読有、80、2009、075414-1-5
6. Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, H. Moriwake, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy study on B-site cation ordered structures in a (1-x)Pb(Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ )O $_3$ -xPbTiO $_3$  single crystal", Appl. Phys. Lett., 査読有、95、2009、22906-1-3
7. N. Shibata, S. D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of individual dopant atoms in a buried interface", Nat. Mater., 査読有、8、2009、654-658
8. HS. Lee, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "First Principles Study on Intrinsic Vacancies in Cubic and Orthorhombic CaTiO $_3$ ", Mater. Trans., 査読有、50、2009、977-983
9. N. Takahashi, T. Mizoguchi, T. Tohei, K. Nakamura, T. Nakagawa, N. Shibata, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "First Principles Calculations of Vacancy Formation Energies in s13 Pyramidal Twin Grain Boundary of  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ ", Mater. Trans., 査読有、50、2009、1019-1022
10. N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Interface Structures of Gold Nanoparticles on TiO $_2$  (110)", Phys. Rev. Lett., 査読有、102、2009、136105-1-4
11. W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, P. Puschnig, and C. Ambrosch-Draxl, "Excitonic Effects in X-ray Absorption Near Edge Structure From First Principles", Physical Review B, 査読有、79、2009、041102 (R) -1-4
12. T. Mizoguchi and U. Dahmen, "3D Shape and Orientation of Nanoscale Pb Inclusions at Grain Boundaries in Al Observed by TEM and STEM Tomography", Phil. Mag. Lett., 査読有、89、2009、104-112

13. T. Mizoguchi, I. Tanaka, S Gao, and C.J. Pickard, "First principles calculation of spectral feature, chemical shift, and absolute threshold of ELNES and XANES using plane wave pseudopotential method", J. Phys.: Cond. Matter., 査読有、21、2009、104204-1-6
14. T. Mizoguchi, "Overlap population diagram for ELNES and XANES: peak assignment and interpretation", J. Phys.: Cond. Matter., 査読有、21、2009、104215-1-12
15. I. Tanaka and T. Mizoguchi, "First principles calculations of XANES and ELNES: present and future", J. Phys.: Cond. Matter., 査読有、21、2009、104201-1-9
16. T. Mizoguchi, M. Saitoh, and Y. Ikuhara, "First principles calculation of oxygen-K electron energy loss near edge structure of HfO<sub>2</sub>", J. Phys.: Cond. Matter., 査読有、21、2009、1042121-1-6
17. R. Huang, T. Mizoguchi, K. Sugiura, H. Ohta, T. Saito, K. Koumoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Microstructure evolution of Ca<sub>0.33</sub>CoO<sub>2</sub> thin films investigated by HAADF-STEM", J. Mater. Res., 査読有、24、2009、279-287
18. M. Imaeda, T. Mizoguchi, Y. Sato, H.S. Lee, N. Shibata, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Atomic Structure, Electronic Structure, and Defect Energetics in [001](310) Σ5 Grain Boundaries of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>", Physical Review B, 査読有、78、2008、245320-1-12
19. R. Huang, T. Mizoguchi, K. Sugiura, H. Ohta, T. Saito, K. Koumoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Direct observations of Ca ordering in Ca<sub>0.33</sub>CoO<sub>2</sub> thin films with different superstructures", Appl. Phys. Lett., 査読有、93、2008、181907-1-3
20. N. Shibata, A. Goto, S-Y. Choi, T. Mizoguchi, S.D. Findlay, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct Imaging of Reconstructed Atoms on TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces", Science, 査読有、322、2008、570-573
21. H. Ohta, Y. Mune, K. koumoto, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, "Critical thickness for giant thermoelectric Seebeck coefficient of 2DEG confined in SrTiO<sub>3</sub>/SrTi<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> superlattices", THIN SOLID FILMS, 査読有、516、2008、5916-1920

[学会発表] (計 27 件 招待講演 10 件)

1. T. Mizoguchi, I. Tanaka, E. Tochigi, W. Olvsson, H. Ikeno, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, "EELS and first principles investigations

of crystal interface", (Invited) Electron microscopy and multi-scale modeling (EMMM) 2009、2009-10-28、チューリッヒ市、スイス

2. 溝口照康, "STEM-EELS と第一原理計算による材料解析", (招待講演) 第二回 JEOL ユーザーズミーティング、2009-10-23、東京
3. 溝口照康, "第一原理計算によるスペクトル解釈", (招待講演) 第 25 回分析電子顕微鏡討論会、2009-9-1、幕張
4. 溝口照康, "第一原理計算を用いた誘電体中格子不整合領域の研究", (招待講演) 第 107 回誘電体研究委員会、2009-7-17、東京
5. Teruyasu Mizoguchi, "Theoretical and experimental ELNES: Applications to materials science", (Invited) EDGE 2009: International EELS-Workshop、2009-5-22、バンフ市、カナダ
6. 溝口照康、柴田直哉、幾原雄一、超高分解能 STEM と EELS によるナノ界面研究、(招待講演) 応用物理学会、2009 年春季大会、2009-3-31、筑波大学
7. 溝口照康、STEM, EELS および第一原理計算を用いた誘電体研究、(招待講演) 第 101 回誘電体研究会、2008-7-17、東京
8. Teruyasu Mizoguchi, Overlap population for ELNES and XANES(Invited), The first international workshop on theoretical calculation of ELNES and XANES、2008-7-2、名古屋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

溝口 照康 (Mizoguchi Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334