

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760533

研究課題名(和文) 非従来型強誘電性酸化物微構造の原子レベル解析

研究課題名(英文) Atomistic scale analysis of microstructures in unconventional ferroelectric oxides

研究代表者

藤平 哲也 (Tohei, Tetsuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00463878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の強誘電体とは異なったメカニズムによる新規な強誘電的特性が期待される非ペロブスカイト型六方晶構造を有する $RMO_3$  (R: 希土類) および関連の酸化物の系について、セラミックス・単結晶試料合成、走査透過型電子顕微鏡による高分解能観察、および理論計算を併用した微構造解析を行った。これまで詳細な報告が限られていた $DyInO_3$  および $YMnO_3$  化合物における分極構造、分域構造に関する原子スケール観察データを得るとともに、原子分解能STEM観察および第一原理理論計算を併用した酸化物微構造のより精密な解析手法の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Microscopic structural analysis has been performed on non-perovskite hexagonal  $RMO_3$  compounds where unconventional ferroelectric properties are expected. Synthesis of ceramics and single crystal samples and high resolution observations by scanning transmission electron microscopy (STEM) have been performed in conjunction with theoretical analysis based on first principles calculations. Our observations have revealed atomistic scale details of the  $DyInO_3$  and  $YMnO_3$  compounds' crystal and domain structures, demonstrating the capability of the present method combining atomic resolution STEM observations and theoretical calculations for investigating microstructures of oxides and other compounds.

研究分野：ナノ構造解析

キーワード：酸化物 走査透過型電子顕微鏡 強誘電体 ドメイン構造 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

組成式  $ABO_3$  であらわされる複合酸化物において、相図上でペロブスカイト相と拮抗する安定性をもち、ペロブスカイトとは異なった結晶構造を有する新規の化合物群が存在する。その代表が、本研究で主要な研究対象とする六方晶  $LuMnO_3$  型構造を有する一連の希土類複合酸化物である。希土類元素と、遷移金属またはやや大きなイオン半径を有する典型元素の組合せからなる  $RMnO_3$  の系において、この非ペロブスカイト型六方晶構造をとる化合物が存在することが知られている。そのなかでも  $YMnO_3$  は、強誘電性分域と反強磁性磁区が絡み合ったドメイン構造の直接観察が初めて報告されて以降、マルチフェロイック関連物質における中心的対象として最も精力的に研究されている系の一つである。この化合物は、従来の酸化物強誘電体化合物において必須と考えられてきた分極能の大きな活性イオン種を含んでおらず、その強誘電性の起源には種々の議論がある。さらに、巨視的物性測定の研究が精力的になされる一方で、分域構造をはじめとする微構造に関する微視的な観点からの研究は十分にはなされていなかった。とくに原子レベルでの強誘電分域や分域壁の原子・電子構造、および、分域構造変化や分極反転過程の詳細についての報告は限られていた。

### 2. 研究の目的

このような背景をふまえ、本研究では、非従来型の強誘電特性が期待される  $YMnO_3$  と同型の六方晶希土類複合酸化物  $RMnO_3$  ( $R$ : 希土類,  $M$ : Ga, In, Mn) の系に着目し、分域構造、分極機構の原子レベルでの解明を目指し、超高分解能透過型電子顕微鏡観察と第一原理計算による当該強誘電性化合物の原子・電子構造精密解析を行うことを目的とした。非ペロブスカイト型六方晶構造を呈する強誘電性  $RMnO_3$  化合物の系について、セラミックス試料の合成および強誘電的分域構造を中心とする微構造の電子顕微鏡観察・分析を系統的に行う。収差補正走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による高角度散乱暗視野 (HAADF)  $Z$  コントラスト観察、環状明視野 (ABF) 法による重・軽元素 (酸素) サイト同時観察、および局所組成・電子状態分析を相補的に用いることにより、分域構造および化学状態の原子レベル直接観察を行う。上記の原子直視型顕微鏡法に加え、第一原理によるフォノン状態も含めた原子構造モデルの理論計算を合わせた精密構造解析を行い、本系における分域構造をはじめとする化合物微構造の原子レベルでの理解をめざした。

### 3. 研究の方法

本研究では超高分解能 TEM, STEM 観察により、強誘電性化合物のバルク、分域、欠陥の原子構造の解析を行うが、これらの構造的特徴は pm スケールの微小な原子変位によりも

たらされる。観察対象の化合物として、本分野で最も大きな関心を持たれ研究されている  $YMnO_3$  および、(S)TEM 像による微小原子変位解析のしやすさという観点から、同構造を有する一連の  $RMnO_3$  化合物のなかでは最も大きな構造歪みが予測されている  $DyInO_3$  化合物に特に注目し、試料合成および微構造観察を行った。試料の合成法としては固相反応法を用い、セラミックス試料の焼成を行った。また、多結晶試料による合成、構造解析と並行して、当該化合物の単結晶の作製も試みた。大きな結晶粒径を有し方位の制御された単結晶を用いることができれば、目的的分域構造をはじめとする微構造解析のための観察の効率が格段に向上する。単結晶育成法としてはフラックス法、フローティングゾーン法等による合成を試みた。

得られた酸化物結晶試料に関して、まず粒形状、粒径、粒界構造、含有格子欠陥といった一般組織の観察を行ったのち、高分解 TEM, STEM による原子レベル微構造観察を行った。このような原子分解能 TEM 観察、特にサブスケールでの原子位置の解析のためには、厚みが非常に薄くなおかつ TEM 試料化処理によるダメージ層が極めて少ない試料の作製が必須である。機械研磨と低損傷精密イオン研磨を併用する方法、精密機械研磨機を用いたくさび形研磨法、研磨機を用いない粉砕法、による試料作製を試み、超高分解能 TEM 解析に堪える試料を得るための最適な方法と条件の確立を試みた。

上記により作製された TEM 試料について、強誘電性の起源となる結晶構造および分域構造の詳細を明らかにするため、収差補正装置を備えた原子分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた原子構造の直接観察を試みた。強誘電体における原子変位のような微小な原子位置の変化の精密検出には、収差補正 TEM 法による観察が有効である。一方で、STEM プロブを用いた高角度散乱暗視野 (HAADF) 法では、観察条件に左右されない堅牢な  $Z$  コントラスト (原子種区別) 観察を行える。収差補正 TEM および最近開発された STEM 環状明視野 (ABF) 法による観察では、酸素イオンをはじめとする軽元素サイトまで含めた観察が可能である。これらの特徴の異なる結像法および微小電子プローブを用いた局所組成・電子状態の分析を相補的に用いながら、結晶母相および分域構造、分域壁周辺の微構造の原子スケール構造観察を行った。さらに、上記の超高分解能電子顕微鏡法により観察された分域構造をはじめとする微構造について、第一原理電子状態計算を中心とした理論計算による解析を行った。材料中に存在する可能性のある分域構造モデルに関して、安定原子構造およびエネルギーの評価を試みた。さらに、得られた原子構造モデルについて、直接法にもとづくフォノン分散関係および状態密度の解析を試みた。計算

されたフォノン状態密度から，調和近似のもとで有限温度における原子振動因子（デバイ・ワラー因子）を算出し，理論構造解析への適用を試みた．

#### 4. 研究成果

まず，本研究の対象化合物と同構造を有する一連の $\text{RMO}_3$ 化合物のなかで最も大きな構造歪みが予測されている $\text{DyInO}_3$ 化合物に関して，固相反応法による緻密セラミックス試料を合成した．本研究で用いた固相反応法の条件（大気中，1623 K，6時間保持）で，目的化合物単相の粒径数百 nm の緻密焼結体を得られることが確認された．TEM 試料作製に関しては，機械研磨と低加速アルゴンイオンミリングを併用する方法と，精密機械研磨機によるくさび形機械研磨法を試み，いずれの方法においても広い範囲にわたって厚みが薄くダメージが少ない良好な TEM 試料を得られることがわかった．これにより，本研究で目的とするドメイン構造の TEM 暗視野像観察（比較的低倍率で広い範囲の観察が必要）と，結晶構造および分域構造の高分解能(S)TEM 観察（非常に薄く低ダメージの薄片化領域が必要）のいずれもが可能な TEM 試料調製法を確立できた．

作製された TEM 試料に関して，透過型電子顕微鏡(TEM)法による微構造観察を行った $\text{DyInO}_3$ 焼結体試料の TEM 観察結果より，焼結体は粒径数百 nm の結晶粒からなり，粒界にアモルファス相などの第二相は観察されなかった．また，本焼結体において結晶粒の形状などの組織に顕著な方向性は認められなかった．さらに，これまでに報告例の無い $\text{DyInO}_3$ 化合物のドメイン構造および分域壁近傍の原子構造について，TEM 観察にはじめて成功した．TEM 暗視野像において，強誘電性六方晶 $\text{YMnO}_3$ 化合物において観察されているのと同様の特徴的なクローバーリーフ・ドメイン模様が観察され，従来の典型的強誘電体とは異なった起源の強誘電性分極および分域構造が本系においても実現している可能性が示唆された．さらに，球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた結晶構造および分域壁近傍の局所構造の高分解能観察を試み，局所的な分極反転領域の原子分解能像を本系ではじめて得ることに成功した．

$\text{DyInO}_3$ セラミックス試料の合成および微構造観察と並行して， $\text{YMnO}_3$ 化合物について，単結晶試料合成および透過型電子顕微鏡による微構造観察を行った．本研究で得られた粒径数百 nm 程度の多結晶試料では，主要な観察対象である強誘電的ドメイン構造の効率的・包括的な観察が困難である．そこで，任意の結晶入射方位で広視野の観察をより容易に行うことができる単結晶試料の合成を試みた．具体的には，過去に単結晶合成の報告がある $\text{YMnO}_3$ 化合物に関して，フラックス法およびフローティングゾーン(FZ)法

による単結晶作製を試みた．フラックス法に関していくつかの条件による単結晶育成を試行したが，TEMによるドメイン構造観察に適したサイズの単結晶試料は得られなかった．一方，FZ法により $\text{YMnO}_3$ について mm オーダーの単結晶が作製可能であることがわかった．得られた $\text{YMnO}_3$ 単結晶試料に関して，Ga イオンを用いた収束イオンビーム(FIB)法により TEM 観察用の薄片化試料を作製した．FIBにより加工した試料はダメージが激しくそのままでは高分解能 TEM 観察に適さないため，低加速のアルゴンイオンミリングで仕上げ処理を行い，高分解能(S)TEM 観察可能な TEM 試料を得た．

$\text{YMnO}_3$ 化合物について，このように作製した単結晶 TEM 試料を用いて球面収差補正 STEM による高分解能観察を含む一連の TEM 微構造観察を行った．単結晶試料を用いた観察により，本化合物の結晶構造およびドメイン壁をはじめとする微構造の解析がより効率的に進められた．原子サイズ電子プローブを用いた球面収差補正 STEM の高角度乱環状暗視野(HAADF)像からカチオンの Y および Mn サイト，また環状明視野(ABF)像から軽元素の O(酸素)サイトを含めた原子構造をカラムレベルで直接観察することに成功した．多変量画像解析を援用した HAADF 像および ABF 像の解析により，結晶構造およびドメイン壁構造の精密な評価を行った．本化合物における $180^\circ$ ドメインの分極方向遷移領域において，原子レベルでシャープな分極反転が起こっていることが明らかとなった．また，ABF 像の解析から本観察により軽元素の O(酸素)サイトの変位も検出されることが示された．これは本系における分極の起源の鍵となる $\text{MnO}_5$ 多面体の回転(tilt)構造の解析へとつながるもので， $\text{YMnO}_3$ 型化合物における強誘電的構造の重要な構成要素の原子レベル定量評価の可能性が示された(図1)．

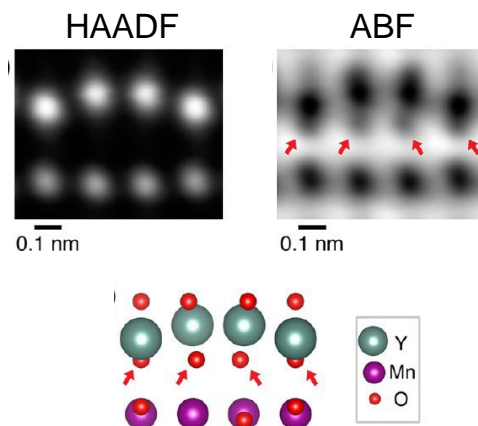


図 1.  $\text{YMnO}_3$  の STEM-HAADF, ABF 像および原子構造の模式図

単結晶試料を用いた $\text{YMnO}_3$ 化合物微構造観察に関する成果を踏まえ， $\text{DyInO}_3$ 化合物について分極およびドメイン構造の包括的な

観察を行うため、 $\text{DyInO}_3$  単結晶の合成を試みた。結晶育成方法としては  $\text{YMnO}_3$  と同様の FZ 法を採用した。本化合物の結晶育成においては、原料の In 元素の蒸発が激しく、組成を保ちながら目的の六方晶強誘電相の結晶を育成することが大変困難であった。原料組成、育成速度、ガス流量について種々の条件による合成を試行した結果、試料の一部に単結晶領域を含む結晶が得られた。 $\text{YMnO}_3$  と異なり化合物の大きいバンドギャップを反映して、得られた単結晶は透明であった。 $\text{DyInO}_3$  化合物は  $\text{YMnO}_3$  より大きい自発分極および抗電界を持つと推測され、ドメイン壁構造のより安定的な TEM 観察を行うことができる。本系において特徴的な、異なる分極方向を持った分域が一点に収束しているクローバーリーフ・ドメインの中心領域の詳細な原子構造観察はまだなされていないが、 $\text{DyInO}_3$  試料を用いた観察により、未だ未解明の同分域構造の解析も可能であると期待される。

上記のセラミックス試料および単結晶試料合成・観察実験と並行し、平面波基底 PAW 法にもとづく第一原理計算による本化合物系の構造およびエネルギーの理論解析を試みた。化合物の分極構造およびドメイン境界、粒界構造について安定原子構造の評価を行った。さらに、一部の原子構造モデルに関して直接法にもとづくフォノン状態の計算を行った。欠陥を含む構造においては、各原子サイトにおけるフォノン状態(振動数あるいは状態密度)が完全結晶の場合とは異なり非等価となるため、サイト毎の解析を行うことが必要となる。本研究において、部分フォノン状態密度から原子サイト毎の格子振動由来物性(比熱、エントロピー、デバイ-ワラー因子等)を評価する方法を確立した。これにより、STEM 像理論解析においてサイト毎の第一原理デバイ-ワラー因子を用いたより精密な解析を行うことが可能となる。

以上、本研究では化合物試料合成、TEM 微構造観察、理論計算を横断的に行い、これまで報告の限られていた  $\text{YMnO}_3$  および関連化合物の分極構造、分域構造に関する原子スケール観察データを得るとともに、高分解能 STEM 観察および第一原理理論計算を併用した化合物微構造のより精密な解析手法の可能性が示された。

#### 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 14 件)

T. Tohei, Y. Watanabe, N. Shibata, Y. Ikuhara, "First principles study on vacancy formation and diffusion behaviors in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  grain boundary", *AMTC Letters*, 4, 2014, 134-135 (査読有)

T. Matsumoto, R. Ishikawa, T. Tohei, H. Kimura, QW. Yao, HY. Zhao, XL. Wang, DP.

Chen, ZX. Cheng, N. Shibata, and Y. Ikuhara, "Multivariate Statistical Characterization of Charged and Uncharged Domain Walls in Multiferroic Hexagonal  $\text{YMnO}_3$  Single Crystal Visualized by a Spherical Aberration-Corrected STEM", *Nano. Lett.* 13, 2013, 4594-4601, DOI: 10.1021/nl402158c (査読有)

A. Nakamura, S. Furutsuki, S. Nishimura, T. Tohei, Y. Sato, N. Shibata, A. Yamada, Y. Ikuhara, "Phase Boundary Structure of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  Cathode Material Revealed by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy" *Chem. Mater.* 26, 2014, 6178-6184, DOI: 10.1021/cm5024986 (査読有)

K. Takehara, Y. Sato, T. Tohei, N. Shibata, Y. Ikuhara, "1. Titanium enrichment and strontium depletion near edge dislocation in strontium titanate [001]/(110) low-angle tilt grain boundary", *J. Mater. Sci.* 49, 2014, 3962-3969, DOI: 10.1007/s10853-014-8034-5 (査読有)

##### [学会発表](計 12 件)

藤平哲也, 熊本明仁, 柴田直哉, 幾原雄一「走査透過型電子顕微鏡による材料微構造の原子レベル解析」日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014/5/12, 幕張メッセ (招待講演)

藤平哲也, 柴田直哉, 溝口照康, 幾原雄一「原子分解能 STEM による材料界面・微構造の解析」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/16, 同志社大学 (招待講演)

藤平哲也, 幾原雄一, 田中功, 森分博紀「六方晶希土類複合酸化物の強誘電性と微構造」日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 2012/9/18, 愛媛大学

T. Tohei, M. Sakai, Y. Watanabe, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Structure and Dopant Effects of Oxide Grain Boundaries by Atomic Scale STEM Analysis", 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC7), 2013/6/20, Mielparque Yokohama (招待講演)

T. Tohei, M. Sakai, TH. Kweon, Y. Watanabe, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Analysis of Atomic Structure and Dopant Effects on  $\alpha\text{-alumina}$  Grain Boundaries", *iib2013*, 2013/6/25, Halkidiki, Greece

##### [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

<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/japanese/member/tohei/tohei.html>

[https://www.researchgate.net/profile/Tetsuya\\_Tohei](https://www.researchgate.net/profile/Tetsuya_Tohei)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤平 哲也 (TOHEI, Tetsuya)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：00463878

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

松元 隆夫 (MATSUMOTO, Takao)

中林 麻美子 (NAKABAYASHI, Mamiko)