

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 6月12日現在

機関番号： 12601
 研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2007 ~ 2011
 課題番号： 19053001
 研究課題名（和文） 機能元素超構造解析

研究課題名（英文） Nano-dopant superstructure analysis

研究代表者 幾原 雄一 (IKUHARA YUICHI)
 東京大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号： 70192474

研究成果の概要（和文）：

材料の界面・表面・転位などに局在する異種元素はしばしば材料全体の特性を大きく変える役割を果たす。我々はこのような元素を「機能元素」と位置づけ、その存在位置・存在状態を原子・電子スケールで理解することを主目的とした。本計画班では特に最先端の電子顕微鏡法技術を中心とした粒界・界面・転位等の構造解析により界面機能元素の役割を明らかにすること、その知見を材料設計に展開することを行ってきた。

研究成果の概要（英文）：

In the vicinity of the lattice defects such as interface, grain boundary, surface, and dislocation, dopants or impurities are often segregated, and they change the macroscopic properties of the materials drastically. We call these dopants “function providing elements”. The purpose of this study is to reveal the atomic and electronic structures around “function providing elements” by combining advanced transmission electron microscopy and first principles calculations, to understand their role on the properties quantitatively and to obtain the guideline to design new functional materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	32,600,000	0	32,600,000
2008年度	22,500,000	0	22,500,000
2009年度	48,700,000	0	48,700,000
2010年度	36,400,000	0	36,400,000
2011年度	9,600,000	0	9,600,000
総計	149,800,000		149,800,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学

キーワード： 機能元素, 電子顕微鏡, ドープメント, 粒界, 界面

1. 研究開始当初の背景

現代の高度技術社会はエネルギー問題、安心安全の確保、環境保全、情報伝達などの分野を問わず、常に高性能、高機能な新素材の開発とともに発展してきた。人間社会がさらに高度化、複雑化するに伴い、材料の高性能化、高機能化、精緻化、高信頼性に対する要求は益々高くなり、これに応えることのでき

る革新的な材料の創出が切望されている。しかし、現在、新規材料開発は広い意味での閉塞状態に陥っている。これは、従来の材料開発の多くが経験とノウハウに基づいて行われてきたことに起因しており、次世代の材料創出の手法としてはもはや限界がきていることを示唆している。また、これまでの新たな材料の開発もその多くが偶発的な発見・発

明に頼らざるを得なかったことも否めない。この状況を打破するためには、材料機能を決定している普遍的原理を解き明かし、それに基づいた合理的な材料設計・開発を進めることが唯一の方策となる。

本領域研究は、このような問題意識と動機のもと、粒界や界面、表面などの格子不整合領域に偏在し、材料物性に決定的な影響をあたえるドーパント、すなわち「機能元素」の役割を定量的に理解することで材料設計指針を確立することを目的として立案された。

2. 研究の目的

本研究領域は、格子不整合領域におけるナノ機能元素の材料機能発現メカニズムを明らかにし、材料設計・創出に応用する基礎・基盤を確立することを全体目的としている。ナノ機能元素は、通常材料内部・表面における局所的な領域に偏析するため、その実験的検証にはサブナノレベルの高精度な構造解析技術が必要不可欠である。そこで、本計画研究では、高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)、走査型透過電子顕微鏡法(STEM)などの最新電子顕微鏡技術を駆使し、ナノ機能元素の構造を原子・電子のスケールから実験的に検証し、機能発現の本質を明らかにすることを目的としている。特に、STEM法の近年の進展は目覚しく、材料内部におけるドーパント位置を単原子レベルで決定できるまでに洗練されつつある。本研究班では、このような最新局所解析ツールを積極的応用し、サブナノ領域の物性、機能特性発現機構及びこれらの制御因子の抽出を行い、本領域の理論、プロセス各班との綿密な連携の下に研究を展開し、機能元素のナノ材料科学の学理を構築することを最終目標としている。

3. 研究の方法

ナノ機能元素を原子・電子レベルで定量的に解析する基礎手法を確立し、バイクリスタルによるモデル材料、他の研究班で作製された機能元素構造等の微構造解析を進める。具体的にはHRTEM、STEMなどの最新電子顕微鏡技術と、電子エネルギー損失分光法(EELS)、エネルギー分散型X線分光法(EDS)などを併用する。本研究班の研究手法を以下に列挙する。

1. 超高分解能 STEM、HRTEM を用いた局所原子・電子構造評価

STEM、HRTEM を超高分解能かつ高感度化し、ナノ機能元素の原子・電子構造を決定する手法を確立する。そのために、電子プローブをサブ Å サイズに絞り込むことを可能にする収差補正装置を備えた STEM 装置を用いる。さらに軽元素可視化のために新規に開発した環状明視野 STEM法を用いる。

2. 第一原理・半経験的理論計算によるサブナノ構造評価

STEM 等で決定された原子・電子構造を基に、計算機内でナノ機能元素の構造を構築し、機能特性発現等の起源について理論的に解析する。そのために高速並列計算機を用いてナノ機能元素の化学結合状態を定量的に解析する。

3. STEM による局所点欠陥、局所ひずみ解析

ナノ機能元素を多角的に解析する上で、局所点欠陥、ひずみの情報は非常に重要である。そこで、独自開発した STEM の高角度環状暗視野検出器を高度に制御する手法を応用し、局所点欠陥及びひずみの解析を行う。そのために検出器を高感度化し、超高感度高角度環状暗視野検出装置を用いた観察を行う。

4. 研究成果

本研究班の年度毎の主な研究成果は以下のようになっている。

2007~2009 年度においてはドーパント可視化法を共通試料の TiO_2 と Al_2O_3 に適用し、表面原子構造の完全決定(図 1:Science 2008)に成功するとともに、結晶粒界に偏析した機能元素の三次元原子配列を解明することに成功した(図 2:Nature Mater. 2009)。

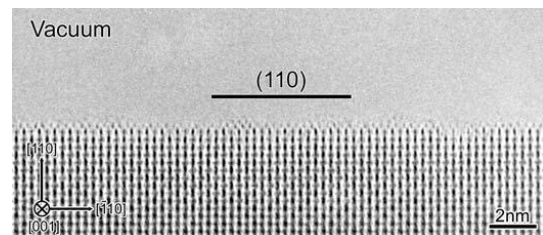


図 1 TiO_2 (110)面の表面構造, Science 2008

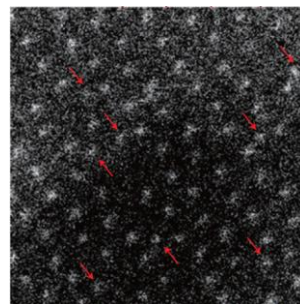


図 2:界面機能元素の単原子可視化, Nature Mater. 2009

さらに、A02 班、A03 班と連携して金/チタニア触媒界面の原子・電子構造を解析し、触媒機能が発現するメカニズムを解明することにも成功した(図 3 Phys. Rev. Lett. 2009)。

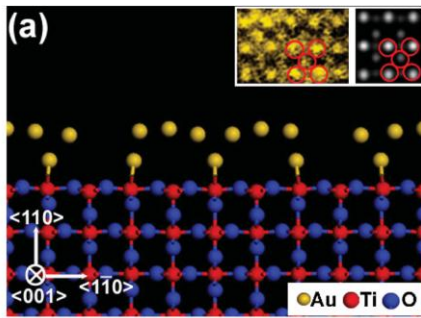


図 3: Au/TiO₂ 界面における機能発現機構の解明, Phys. Rev. Lett. 2009

また 2010~2012 年には新規な軽元素可視化法を開発し、格子不整合領域の酸素原子配列を明らかにするとともに(Nano Lett. 2010)、世界に先駆けて Li 原子と水素原子の可視化に成功した(図 4 Angew. Chem. 2010, APEX 2010, Nat. Mater. 2011, APL2011)。

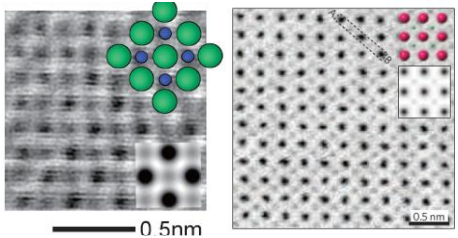


図 4: 水素の可視化, Nature Mater. 2011, APEX 2010

また, A03 公募班との連携より, ペロブスカイトの界面機能元素を制御することで絶縁体中の界面で伝導性が発現することを見出し(Nature Comm. 2010)、さらに粒界において機能元素同士が相互作用して形成される超構造の原子構造と形成メカニズムを明らかにした(図 5 Nature 2011)。

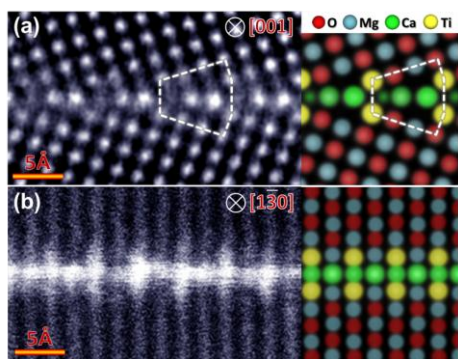


図 5: 粒界超構造の可視化, Nature 2011

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 229 件)

1. Z. C. Wang, M. Saito, KP. McKenna, L. Gu, S. Tsukimoto, AL. Shluger and *Y. Ikuhara

"Atom-resolved imaging of ordered defect superstructures at individual grain boundaries" Nature [479] 380-383 (2011).

2. Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Real-Time Direct Observations of Polarization Reversal in a Piezoelectric Crystal: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Studied via In Situ Electrical Biasing Transmission Electron Microscopy", Phys.Rev.Lett., 107, 187601 (2011)
3. R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and *E. Abe, "Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy", Nature Mater., 10, 278-281 (2011).
4. R. Huang, YH. Ikuhara, T. Mizoguchi, SD. Findlay, A. Kuwabara, CAJ. Fisher, H. Moriwake, H. Oki, T. Hirayama and Y. Ikuhara "Oxygen-Vacancy Ordering at Surfaces of Lithium Manganese(III,IV) Oxide Spinel Nanoparticles" Ang. Chemie-Int. [50] 3053-3057 (2011).
5. Z. C. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki and *Y. Ikuhara, "Dimensionality driven insulator metal transition in A site excess non-stoichiometric perovskites", Nature Comm., 1, 106-1-7, (2010).
6. *H. Ohta, Y. Sato, T. Kato, S. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara and H. Hosono "Field-induced water electrolysis switches an oxide semiconductor from an insulator to a metal" Nature Comm. [1] 118-1-6 (2010).
7. S. D. Findlay, T. Saito, *N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara, "Direct Imaging of Hydrogen within a Crystalline Environment", Appl. Phys. Exp. 3, 116603-1-3 (2010).
8. H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S. D. Findlay, T. Yamamoto and *Y. Ikuhara, "Atomic Structure of a CeO₂ Grain Boundary: The Role of Oxygen Vacancies", Nano Lett., 10 (2010) 4668-4672.
9. S.D. Findlay, *N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy", Appl. Phys. Lett., 95, 191913 (2009).
10. *Z.C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto and Y. Ikuhara, "Interface Atomic-Scale Structure and Its Impact on Quantum Electron Transport", Advanced Mater., 21, 4966 (2009).

11. *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" Nature Materials 8, 654 - 658 (2009).
12. *Y. Ikuhara, "Nanowire design by dislocation technology" Progress in Materials Science, 54, 770-791 (2009).
13. *N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Interface structures of gold nanoparticles on TiO₂ (110)", Phys. Rev. Lett., 102: 136015 (2009).
14. *N. Shibata, A. Goto, S.Y. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct imaging of reconstructed atoms on TiO₂ (110) surfaces", Science, 322: 570-573 (2008).
15. *N. Shibata, M.F. Chisholm, A. Nakamura, S.J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Nonstoichiometric dislocation cores in alpha-alumina", Science, 316 (5821): 82-85 (2007).

[学会発表] (計 451 件)

1. Y. Ikuhara, Invited talk, "Grain Boundary Dynamics and Atomic Structures in Ceramics", (Materials Science & Technology 2011 Conference) MS&T'11, Columbus, Ohio USA, October 16-20(2011)
2. Y. Ikuhara, Invited talk, "ABF STEM Characterization of Light Elements in Ceramics", Microscopy & Microanalysis 2011, August 7-11, Nashville TN, USA (2011)
3. N. Shibata, S.D. Findlay, T. Mizoguchi and Y. Ikuhara, "Direct imaging of individual dopant atoms in buried crystalline interfaces," 2011 MRS Fall meeting, Boston, 2011.11.28.
4. Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, T. Yamamoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Atomic-scale investigations of nano-scale regions in electroceramics through scanning transmission electron microscopy" 5th Meeting of the International Union of Microbeam Analysis Societies (IUMAS-V), Seoul Olympic parktel, Korea, 2011. 5. 23.
5. Y. Ikuhara, "Visualization of Light Elements in Ceramics and Three Dimensional Observations by Cs-corrected STEM", The 17th IFSM International Microscopy Congress(IMC17), Rio de Janeiro, Brazil, 19-24 September, 2010.
6. T. Mizoguchi, "Finding Structure-Property Relationships in Functional Materials by ELNES and First Principles Calculations"

The 17th International Microscopy Congress (IMC 17), Sep. 20th, 2010, Rio de Janeiro, Brazil.

[図書] (計 6 件)

1. Y. Ikuhara and N. Shibata, pp. 467-522 "Application to Ceramic Interface", in "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and analysis" (ed. By P. Nellist and S. J. Pennycook) 2011. Springer.
2. 柴田直哉、幾原雄一 (分担執筆)、"微構造観察方法" および "粒界構造解析"、"窒化ケイ素セラミック新材料—最近の展開—" 日本学術振興会先進セラミックス第 124 委員会編、内田老鶴圃、p.262-288 (2009)
3. 幾原雄一、"無機機能材料" 河本邦仁編、東京化学同人、p.37-p67 (2009)
4. 幾原雄一、"現代界面コロイド化学の基礎 (第 3 版)"、p.212-5, 丸善株式会社 (2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://nanodopant.com>

6. 研究組織

(1)研究代表者

幾原 雄一 (IKUHARA YUICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：7 0 1 9 2 4 7 4

(2)研究分担者

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：7 0 4 2 2 3 3 4

柴田 直哉 (SHIBATA NAOYA)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：1 0 3 7 6 5 0 1

阿部 英司 (ABE EIJI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：7 0 3 5 4 2 2 2

着本 享 (TSUKIMOTO SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号：5 0 3 4 6 0 8 7

佐藤 幸生 (SATO YUKIO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：8 0 5 8 1 9 9 1

(3)連携研究者

(0)