

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26289234

研究課題名（和文）原子分解能電場計測STEM法を用いた極性酸化物界面の局所ポテンシャル構造解析

研究課題名（英文）Local potential structure characterization of polar oxide interfaces by atomic-resolution electric field imaging STEM

研究代表者

柴田 直哉（Shibata, Naoya）

東京大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10376501

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、申請者らが近年開発した原子分解能電場計測走査透過電子顕微鏡法を用いてセラミックス界面の局所電場及び静電ポテンシャル構造を直接解析し、セラミックス界面における機能発現メカニズムを本質的に解明することを目指して研究を行った。まず、原子分解能電場計測STEM法による電場定量的計測手法を実験・理論両面から確立した。次に本手法を材料解析に応用した。その結果、酸化物極性界面における電場変調及び電荷分布の可視化に成功、従来のSTEMでは極めて困難であった半導体pn接合界面の可視化に成功、金単原子内部の原子電場の直接観察に成功、などの研究成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we tried to directly observe electric field structures at ceramic interfaces by atomic-resolution differential phase contrast scanning transmission electron microscopy (DPC STEM) to understand the fundamental mechanisms of interface properties in polar ceramic materials. First, we developed theory and experimental setups for quantitative DPC STEM. Then, we applied this new technique to various applications. We obtained the following main results. 1. We could directly observe local electric field variation at polar crystal interfaces related to their local potential structures. 2. We could directly observe pn junction in semiconductor materials in real space as an electric field variation. 3. We could observe atomic electric field within gold single atoms.

研究分野：電子顕微鏡材料学

キーワード：STEM セラミックス 電場 極性結晶 界面

## 1. 研究開始当初の背景

セラミック材料は優れた機械的、電氣的、磁氣的特性を有し、現代社会を支える基盤材料としてその重要性がますます高まっている。セラミック材料の機能特性は、材料内部に存在するナノスケールの微細界面構造(粒界、異相界面、ドメイン壁など)と密接に関連している。例えば、電子素子として広く応用されているセラミックスパリスタやコンデンサは、粒界に形成されるポテンシャル障壁が機能の起源であると考えられている。また、セラミックスの強度や寿命は材料中の微細界面における優先的な変形・破壊に起因するものと予測されている。さらに、チタン酸バリウムなどのセラミックコンデンサの機能特性は、ドメイン構造やドメイン界面のダイナミクスと密接に関連している。しかしながら、こうしたセラミック界面の特異な現象の根本的な起源に関しては、未だ基礎的な理解が不十分であるのが現状である。これは対象とする界面機能が、これまでの経験則や他の物質とのアナロジーでは議論できないサブナノスケールの局所量子構造と密接に関連しているためであると考えられる。

申請者はこれまでセラミックス界面の構造と機能特性との相関性を本質的に解明することを目指して、走査透過型電子顕微鏡法(STEM)をベースとした新規イメージング法の開発やそれを応用したセラミックス界面の原子スケール微細構造解析を系統的に行ってきた。その過程で、結晶中の軽元素(H、Li、B、C、N、Oなど)を直接観察できる環状明視野(ABF)法を開発し、セラミックス界面に存在するすべての元素を直接観察することに成功している。更に、入射した電子線が試料中の電場によって偏向を受けることを利用し、その微小な偏向を精密に計測できる検出器を開発し、原子スケールにおける実空間電場観察にも成功している。この手法はこれまでのSTEMでは計測することができなかった極微領域の電場分布を可視化することができるため、セラミックス界面における静電ポテンシャル構造や電荷分布の直接解析に威力を発揮することが期待できる。しかし、本手法のセラミックス界面研究への応用はその緒についたばかりであり、電子線と試料との相互作用の根本にまで遡った基礎的研究基盤の確立が不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、原子分解能電場計測STEM法(微分位相コントラスト(DPC)STEM法)を材料界面研究に資する計測手法へと高度化し、即セラミックス界面の局所電場及びポテンシャル構造解析に応用することによって、セラミックス界面における機能発現メカニズムを本質的に解明することを目指す。特に、本研究では主に極性酸化物セラミックスの材料界面に着目し、その局所電場プロファイルを用いてナノメートルオーダーで実空間観察す

ることにより、界面における電場変調、電荷分布、静電ポテンシャル構造を実験的に直接解明することを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず申請者が開発した多分割型STEM検出器を用いた原子分解能DPCSTEM法の高度化・定量化を目指して、その電子光学系の調整、理論構築及びモデル実験を系統的に行った。この手法を極性結晶であるLiTaO<sub>3</sub>やGaNなどの界面解析に利用した。また材料内部の電場変化のみを抽出するため、半導体pn接合に着目し、その界面電場の観察を試みた。また、単一原子内部の電場定量観察にも挑戦した。

## 4. 研究成果

### 極性結晶界面のDPCSTEM解析

本研究では、LiTaO<sub>3</sub>のドメイン界面(head-to-headタイプ)及びGaN系ヘテロ界面に対してDPCSTEMによる観察を行った。その結果、LiTaO<sub>3</sub>ドメイン界面では、界面を跨いで電場プロファイルが反対称となることが明らかとなった。この電場プロファイルの発散を計算すると電荷密度分布を得ることができるが、反対称プロファイルは界面直上に正電荷が存在していることを示唆している。これまでの理論・実験より、head-to-headタイプのドメイン界面には正の固定電荷が存在していると考えられてきたが、本結果はその存在を直接観察できていると考えられる。同様の電場解析はGaN系ヘテロ界面解析にも極めて有効であり、GaN系ヘテロ界面におけるポテンシャル差に起因した電場変化を高感度に検出することにも成功している。

### 半導体pn接合界面の電場直接観察

半導体pn接合界面にはそのポテンシャル差に伴う局所電場が生じている。pn接合は通常単結晶内部のn型及びp型ドーパントが添加された領域の界面であるため、回折効果が等しいと考えられ、off-axis且つ回折コントラストを最小化させた条件では、電場コントラストのみを抽出できることが期待される。本研究ではGaAs中に形成されたpn接合界面をDPCSTEM法により観察した。その結果を図1に示す。通常環状暗視野法(ADF)では観察できないpn接合界面がDPC法では明瞭に観察できていることがわかる。つまり、局所的な電場分布を観察することによりこれまで観察することができなかった半導体pn接合を可視化できることが明らかとなった。この結果は、DPCSTEM法が半導体デバイス解析に極めて有力であることを示唆している。

### 単原子内部の原子電場直接観察

申請者らのグループはこれまで、原子分解能電場計測STEM法を用いることにより、原子内部に分布する原子電場(正電荷を有する原子核とその周りを取り囲む電子雲との

間に存在する電場)を観察できる可能性を示してきたが、単原子内部の電場を直接観察できる感度を有するかどうかは不明であった。そこで、アモルファスカーボン上に分散した金単原子に対して電場直接観察を試みた。図2にその結果を示す。同時計測のADF像から金単原子の存在が輝点として明瞭に観察できることがわかる。これは、ADF像のコントラストは広角散乱電子に由来しており、原子中心近傍で散乱された電子に対応するため原子中心が最大コントラストとして結像されるためである。一方、同時計測した電場像では、原子中心から放射状に電場が分布する様子が観察された。これは、原子電場が正電荷を有する原子核から四方に湧き出す様子に対応している。この結果は像シミュレーションの結果とも良い一致を示しており、単原子内部の電場までもが直接観察できていることを示している。またこの電場強度を定量化した結果、計算結果と良い一致を示していることもわかっており、原子レベルの電場定量評価が可能であることを示す画期的な成果であると考えられる。

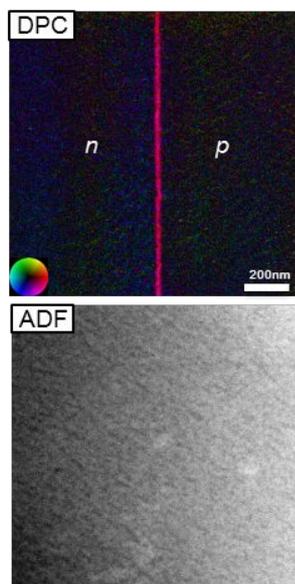


図1: GaAs中に形成されたpn接合界面の観察例。DPCおよびADF像を同時に観察している。カラーマップは電場ベクトルを示す。

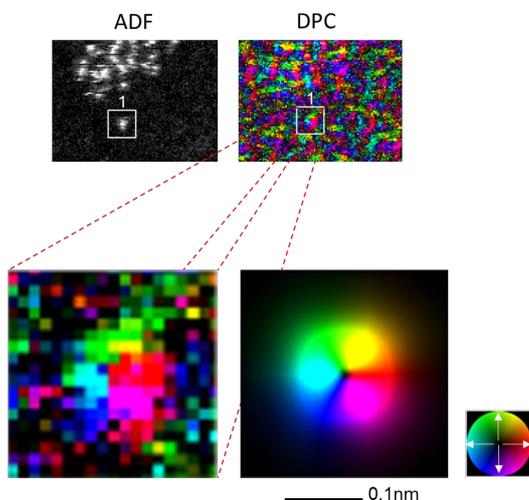


図2:アモルファスカーボン上に分散した金単原子のDPC STEM観察結果。右下は像シミュレーション結果。カラーマップは電場ベクトルを示す。

## 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46件)

1. N. Shibata, T. Seki, G. Sanchez-Santolino, S.D. Findlay, Y. Kohno, T. Matsumoto, R. Ishikawa and Y. Ikuhara, "Electric field imaging of single atoms," *Nature Comm.* DOI: 10.1038/NCOMMS15631 (査読有)
2. 柴田直哉「DPC STEM法による局所電場・磁場分布の直接観察と材料研究応用」セラミックス, 52, 87-90(2017). (査読有)
3. B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Atomically ordered solute segregation behavior in an oxide grain boundary," *Nature Comm.* 7, 11079 (2016). (査読有)
4. D.J. Taplin, N. Shibata, M. Weyland and S.D. Findlay, "Low magnification differential phase contrast imaging of electric field in crystals with fine electron probes," *Ultramicroscopy*, 169, 69-79 (2016). (査読有)
5. R. Close, Z. Chen, N. Shibata and S.D. Findlay, "Towards quantitative, atomic-resolution reconstruction of the electrostatic potential via differential phase contrast using electrons," *Ultramicroscopy*, 159, 124-137 (2015). (査読有)
6. N. Shibata, S.D. Findlay, H. Sasaki, T. Matsumoto, H. Sawada, Y. Kohno, S. Otomo, R. Minato and Y. Ikuhara, "Imaging of built-in electric field at a p-n junction by scanning transmission electron microscopy," *Sci. Rep.*, 5, 10040(2015). (査読有)
7. R. Sun, Z.C. Wang, M. Saito, N. Shibata and Y. Ikuhara, "Atomistic Mechanisms of Nonstoichiometry-Induced Grain Boundary Reconstruction in Titanium Dioxide," *Nature Comm.*, 6, 7120 (2015). (査読有)

他37件

[学会発表](計58件)

1. N. Shibata, "Atomic-resolution differential phase contrast STEM using high speed segmented detector," MRS fall meeting 2016, Boston, USA, 2016. 11. 28. (招待講演)

2. N. Shibata, "Atomic-resolution differential phase contrast scanning transmission electron microscopy," IAMNano 2016, Port Elizabeth, SA, 2016. 11. 8. (招待講演)
3. N. Shibata, S.D. Findlay, T. Matsumoto, T. Seki, G.S. Santolino, Y. Kohno, H. Sawada, H. Sasaki, Y.G. So, R. Ishikawa and Y. Ikuhara, "Direct electromagnetic structure observation by aberration-corrected differential phase contrast scanning transmission electron microscopy," Microscopy and Microanalysis 2016, Columbus, Ohio, U.S.A., 2016.7.26. (招待講演)
4. N. Shibata, "Imaging of electromagnetic fields at interfaces by scanning transmission electron microscopy," FEMMS2015, Tahoe CA, 2015.9.18. (招待講演)
5. N. Shibata, "Direct imaging of electromagnetic fields inside materials by scanning transmission electron microscopy," MRS 2015 Spring, San Francisco, 2015. 4. 7. (招待講演)
6. N. Shibata, "Advanced scanning transmission electron microscopy with segmented annular all field detector," 18<sup>th</sup> international microscopy congress, Prague, Czech Republic, 2014.9.10. (招待講演)
7. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, "Atomic resolution scanning transmission electron microscopy with segmented annular all field detector," Microscopy and Microanalysis 2014, Hartford, Connecticut, U.S.A., 2014. 8.5. (招待講演)
8. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, "Polar Oxide interface characterization by differential phase contrast STEM," Microscopy and Microanalysis 2014, Hartford, Connecticut, U.S.A., 2014. 8.5. (招待講演)

他 5 0 件

[ 新聞報道 ]

1. 「試料内の電場可視化」日経産業新聞 2015.6.15.
2. 「pn 接合界面電場可視化」日刊工業新聞 2015.6.16.
3. 「小さな元素の観察追求」日経産業新聞 2015.3.3.

[ その他 ]

<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

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：10376501

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし