

平成 22 年 4 月 30 日現在

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） Atomic structure analysis of Nanodopant

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、原子・電子構造、理論計算、粒界、転位

### 1. 研究計画の概要

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偏析状態を指し、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を制御するキーファクターの抽出を行い、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、ナノ機能元素材料科学の基礎確立へと昇華させることを最終目標としている。

### 2. 研究の進捗状況

本研究項目は透過型電子顕微鏡を主に用い、機能元素近傍における超構造の原子構造態解析を行ってきた。これまでに、複数方向から原子分解能観察することにより機能元素の3次元配列を完全決定する新たな

手法を開発した。さらに、同手法を共通試料のTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に適用し、表面原子構造の完全決定(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(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(Phys. Rev. Lett. 2009)。

また、Wを添加したNbSi<sub>2</sub>の転位芯におけるW置換サイトの同定や局所歪み分布の定量解析に成功した。さらに、長年その正体が不明であったLaNi<sub>5</sub>化合物の水素吸蔵・放出に伴い生成する高密度の面上欠陥について、これらがNi空孔濃化により生じている極めて特徴的な欠陥構造であることを突き止めた。

また、次世代パワーデバイス用4H-SiC半導体上に作製した低抵抗TiAl系電極界面の原子構造や結合状態を解析し、電極は原子レベルで平坦なTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/4H-SiCヘテロエピタキシャル界面が形成しており、界面における安定なSi-C-Si結合形成によりショットキー障壁の低減化(低抵抗電流輸送)が発現したと推察された。(Adv. Mater 2009)

### 3. 現在までの達成度

現在までにSTEMなどのナノ計測手法を先鋭化し、機能元素の三次元構造の決定、表面原子構造の可視化、欠陥超構造におけるノン

ストイキオメリーの定量化，異相界面超構造の完全決定を達成している．すでに Nature Materials や Science 等の学術雑誌に 100 報以上の論文が掲載されている．その研究成果は国内外に広く知られつつあり，国内・国際会議における招待講演も多数行っている．平成 21 年度に行われた中間評価においても高い評価を得ており，目標は十分に達成していると考えられる．

#### 4．今後の研究の推進方策

これまで培ってきた計測技術をさらに先鋭化するとともに，領域内での連携を強化していく．

具体的には，軽元素直視観察手法の開発，格子歪の原子分解能定量化手法の開発，および化学結合の直接計測手法の開発を行う．それらの手法を近年注目を集めている Li イオン電池や太陽光電池，触媒材料などに適用し，機能元素による材料設計指針の確立を目指す．

#### 5．代表的な研究成果

(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 103 報，解説 5 報)

- \*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).
- \*Y. Ikuhara, "Nanowire design by dislocation technology" Progress in Materials Science, 54, 770-791 (2009).
- \*N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Interface structures of gold nanoparticles on TiO<sub>2</sub> (110)", Phys. Rev. Lett., 102: 136015 (2009).
- \*S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale visualization of antisite defects in LiFePO<sub>4</sub>", Phys. Rev. Lett. 100, (2008) 125502.
- \*N. Shibata, A. Goto, S.Y. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct imaging of reconstructed atoms on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces", Science, 322: 570-573 (2008).
- \*S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Orientation-Dependent Arrangement of Antisite Defects in Lithium Iron(II) Phosphate Crystals", Angewandte Chemie-International Edition, 48: 543-546 (2008).
- Taniguchi and \*E. Abe, "Highly-perfect decagonal quasicrystal Al<sub>64</sub>Cu<sub>22</sub>Co<sub>14</sub> with non-centrosymmetry", Philosophical

Magazine, 88, 1949 (2008).

- \*K. Nakamura, \*T. Mizoguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "First-principles study of grain boundary sliding in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Phys. Rev. B., 75 : Art. No.184109 (2007).
- \*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 282 件)

- 幾原雄一，“界面超構造制御による新しい材料設計”，本多光太郎記念講演会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、名古屋大学(2008.11.21)
- Y. Ikuhara“STEM characterization of Grain Boundary Atomic Structures and Segregation Sites”, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APEC9)APEM, Jeju, Korea (2008.11.2-7)
- Y. Ikuhara, "Dislocation Atomic Structures and Properties in Sapphire" Dislocations 2008, Hongkong (2008.10.13-17)
- Y. Ikuhara, "Grain Boundary Atomic Structures, Segregation site and Properties in Oxide Ceramics" Materials Science & Technology 2008, Pittsburgh, USA (2008.10.5-9)
- 幾原雄一，“機能元素直視による粒界構造制御”，日本セラミックス協会第 2 1 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場、2008.9.17-19
- Y. Ikuhara, "Grain Boundary Atomic Structures and Diffusion in Oxide Ceramics", Gordon Research Conference, Andover, New Hampshire, USA (2008.8.10-15)
- Y. Ikuhara, "Dislocation Structures and Properties in Oxide Ceramics", Nabarro Legacy Symposium, MRS Spring Meeting, San Francisco (2008.3.24-28)
- 柴田直哉、溝口照康、幾原雄一，“超高分解能 STEM と EELS によるナノ界面研究”第 56 回応用物理関係連合講演会、筑波大学(2009.3.31)
- N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, S.D. Findlay, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces in TiO<sub>2</sub>", 日本金属学会 2009 春期大会 東京 (2009.3.28)
- 阿部 英司 “最先端電子顕微鏡による La-Ni 系水素吸蔵合金の局所構造解析”日本金属学会春期大会，東工大 (2009.3.30)
- 王中長，斎藤光浩，着本享，山本剛久，幾原雄一 "First-Principles Study of SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Interface" 日本金属学会秋期(2008.9.23)熊本大学

##### 〔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〕