材料界面の原子構造直視と物性

幾原雄一
東京大学大学院工学系研究科・総合研究機構（IEI, University of Tokyo）
（財）ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所（NSRL,Japan Fine Ceramics Center）
東北大学原子分子材料科学高等研究機構（WPI, Tohoku University）

結晶の粒界や界面は、周期性の乱れに起因する特異な電子構造を有しており、完全結晶には見られない機能発現の起源となっている [1)]。このような粒界・界面近傍１ナノメートルオーダーの局所領域にはドーパントや不純物が偏在し、これがその材料機能に決定的な役割を持つことが多い。このような元素を我々は、“機能元素”と呼んでいるが、その特徴は、粒界・界面など局所領域に存在し、材料のマクロな特性を大きく変化させるという点にある。機能元素を利用した材料設計指針を得るためには、ナノ領域に偏在する微量元素の存在状態を精確に計測するとともにその機能発現メカニズムを理解することが必要である。近年、球面収差補正技術を駆使した走査透過電子顕微鏡法(STEM)を適用し、高角度に散乱された電子を検出することにより、原子番号Ｚのおよそ２乗に対応した原子レベルの像コントラストが得られるようになった（HAADF(High Angle Annular Dark Field)-STEM 像)。この手法を適用することにより、粒界偏析などの局所的な組成変化を伴う領域において、単原子カラムレベルでその分布を観察することが可能となっている [2)]。

Fig.1 に Pr を添加した Σ7 粒界の HAADF-STEM 像を示す [3)]。HAADF-STEM 像では，上述したように原子カラムの位置が白い点として現れ、Zn に比べて原子番号の大きな Pr はより明るいコントラストとなる。したがって、粒界部分に矢印で示した明るい点は Pr 原子の偏析を示している。これより、Pr は幅広い分布を持たず、特定の原子サイトにのみ偏析していることが分かる。 Fig.2 は、HAADF-STEM 像から推測される Pr 原子をΣ7 粒界の Zn サイトと置換し、第一原理計算により得た再安定の原子構造である。これより、実際に観察されたＰｒ原子が粒界の最安定位置に偏析していることが確認できる。 また、系統的に第一原理計算を行うことによって、粒界における Pr の存在により Zn 空孔や格子間 O 原子などのアクセプタ型欠陥ができやすくなることも明らかとなった。

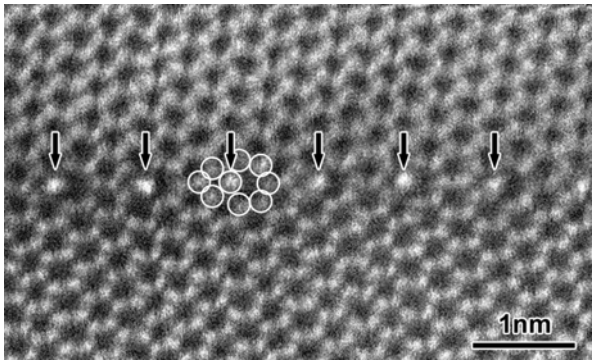

Fig.1 HAADF-STEM image of Pr-doped ZnO Σ7 grain boundary, showing that Pr segregation sites can be observed as bright spots indicated by the arrows.

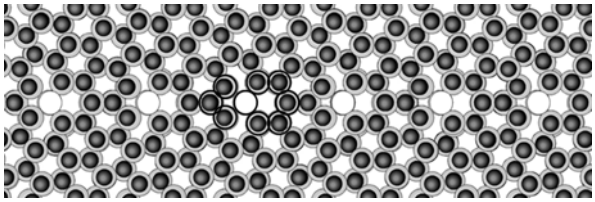

Fig.2 The stable atomic structure of Pr-doped ZnO Σ7 grain boundary obtained by the first principles calculation.(grey circle: O, black circle: Zn, open circle:Pr)

上述のように HAADF-STEM 法は重い元素観察には有効であるが、軽元素の観察には適である。ここでは、最近我々が提唱している ABF(Annular Bright Field)法によって、比較的厚い試料についても軽元素が直接観察できることを示す[4,5]。HAADF が約 100-200mrad の検出角度を用いるのに対して、ABF 法は約 10-数十 mrad の検出角度を用いる手法であり、軽元素の直接観察に極めて有効であるものと考えている。本講演では ABF によるリチウム原子や水素原子の観察例を幾つか示す。Fig.3 は 8-25mrad の検出角度を用いて撮影した $LiCoO_2$ の ABF 像である。酸素層の間に存在するリチウムサイトが直接観察されていることが分かる。また、最近我々のグループでは、原子番号 1 の水素原子の観察も行っている。Fig.4 は、12-53mrad の検出角度を用いて観察した VH_2 結晶の ABF 像であるが、観察条件を最適に設定することで実際に水素原子が観察されることが実証されている[6]。

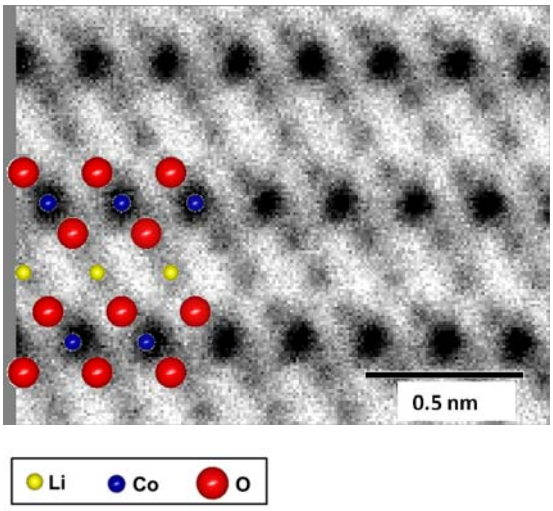

Fig.3 (a) ABF STEM image of $LiCoO_2$ crystal projected along the [11-20] direction, indicating that Li ion can be clearly observed between oxygen layers[6]

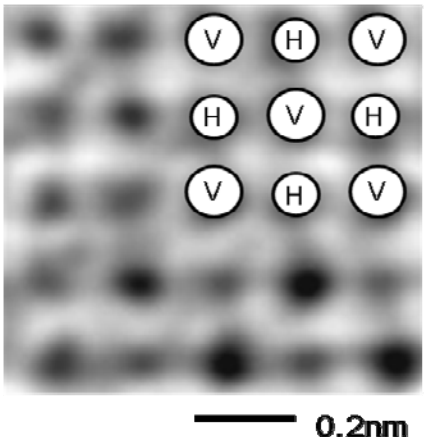

Fig.4 ABF image of VH_2 crystal projected from the [100] direction, showing that hydrogen atoms can be observed [7]

参考文献

1) 幾原雄一編著，セラミック材料の物理，日刊工業新聞社，(1999)

2) N. Shibata, M.F. Chisholm, A. Nakamura, S.J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, Science, 316, 82 (2007).

3) Y. Sato, J. P. Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, M. Yodogawa, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Phys. Rev. Lett., 97, 106802 (2006).

4) F. D. Scott, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y.Ikuhara, APL, **95**, 191913 (2009)

5) F. D. Scott, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y.Ikuhara, Ultramicroscopy 110, 903-923 (2010)

6) Y.Ikuhara, R.Huang, S.D.Findlay, T.Mizoguchi, N.Shibata, T.Hirayama, T.Yamamoto and H.Oki, AMTC Letters, vol.2 14-5 (2010)

7) S. D. Findlay, T. Saito, N.Shibata, Y.Sato, J.Matsuda, K.Asano, E.Akiba, T.Hirayama and Y.Ikuhara, Applied Physics Express 3, 116603(2010)