

称号及び氏名	博士(工学) 久留島 康輔
学位授与の日付	2018年3月31日
論文名	走査透過型電子顕微鏡法を用いた機能性材料の階層的微細構造と機能特性
論文審査委員	
	主査 森 茂生
	副査 沼倉 宏
	副査 林 晃敏

論文要旨

物質が示す圧電性、強誘電性、磁性などの機能特性を理解する上で、物質の構造をマイクロからマクロスケールに亘って理解することは必要不可欠である。近年では、高輝度・高干渉性のプローブを用いた精密な回折実験、あるいは収差補正技術を駆使した超高分解能の電子顕微鏡技術を用いることにより、特定の元素が特異な性質を誘発する仕組みが着実に解明されてきている。一方、テクノロジーの観点から物質・材料を捉えた場合、その機能特性は結晶構造が有する特殊性に加えて、マクロな階層に位置付けられる強誘電、磁気および構造的ドメインなどのドメイン構造、すなわちマイクロオーダーの組織にも強く依存している。例えば、チタン酸ジルコン酸鉛($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$:PZT)などでは、菱面体晶相と正方晶相との温度軸に対して平行なモルフोटロピック相境界(MPB)と呼ばれる組成で、異なる結晶構造を有する結晶相がナノスケールで共存し、強誘電ドメインがナノサイズ化することにより電場に対して応答しやすくなり巨大圧電効果が発現する。また、リラクサー誘電体では、ナノサイズ化した強誘電秩序領域(分極ナノ領域)が局所的に高温相内に存在することで、幅広い温度帯で大きな誘電応答を示す。このように、材料の機能発現メカニズムは原子スケールからマクロスケールに亘る階層的微細構造に大きく依存し、原子の秩序配列からマイクロオーダーでの秩序構造(含ドメイン構造)をシームレスに理解することは、新規機能性材料開発、特性改善および安価・安定供給できる材質への転換を図る上で非常に重要な指針を与える。

微視的構造および電子状態に関する評価・解析は、放射光X線や中性子線を用いた分析手法が用いられることも多いが、界面などの結晶欠陥やナノレベルでの不均一な構造を解明する点においては、透過型電子顕微鏡(TEM)法が好適と言える。収差補正S/TEMでは、S/TEM像によるドメイン

構造を含む形態的な情報、電子回折による結晶に関する情報および分光手法による構成元素や結合状態の情報を、観察中の任意の同一箇所から得ることができ、かつ、それらを原子分解能で検出することも可能である。本研究では、収差補正S/TEMを駆使し、リラクサー誘電体、間接型強誘電体、巨大体積収縮物質および負の熱膨張材料等の機能性材料のナノからマイクロスケールに亘る幅広い空間スケールでの階層的微細構造を明らかにし、種々の機能特性との関連性について検討した。

第一章では、従来の収差補正S/TEMを用いた機能性材料の局所構造解析に関する研究について述べるとともに、本論文の目的と構成について記述した。

第二章では、間接型強誘電体 YMnO_3 およびTi置換 YMnO_3 ($\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; $x=0.1, 0.4$)における局所的な電気伝導特性や高い抗電場等の特異な機能特性の物理的起因を明らかにする目的で、反位相/強誘電ドメイン構造および電荷ドメイン壁構造を解析した結果を述べた。巨視的に極性ベクトルが向き合う電荷ドメイン構造は、エネルギー的にコストが大きいため試料中に導入され難い。その特殊性のため、電荷ドメイン壁構造を把握することは強誘電体関連の研究開発に有用な知見になる。本系の反位相/強誘電ドメイン構造は、Ti置換量の増加とともにYイオンの変位量が減少しナドメイン化することをTEM観察により確認した。 $x=0.4$ 試料では、Yイオンの変位が存在する極性ドメインと変位が存在しない非極性ドメインが10 nm程度のサイズで共存していた。 YMnO_3 の電荷ドメイン壁は、Yイオン層に着目すると、鏡面对称ではなく[110]方向に1/3変位する原子配置であった。 $x=0.4$ 試料では、ナドメイン化した極性ドメイン内において1~数層おきに電荷ドメイン壁が存在することを明らかにした。このような極性ドメイン内では極性ベクトルが打ち消し合うため、理論的予測よりも分極量は減少すべきである。この特徴的な反位相/強誘電ドメイン構造の形成により、本物質系が示す大きな抗電場の存在や局所的な電気伝導の特異性が生じると考えられる。本稿では、 InMnO_3 についても電荷ドメイン壁構造の局所構造解析を行い、 YMnO_3 の電荷ドメイン壁構造と比較検討した。

第三章では、第一原理計算によりその強誘電性などが予見された間接型強誘電体 $(\text{Ca},\text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の階層的微細構造について調べ、電荷ドメイン壁の局所的な構造特徴と安定性について検討した。また、理論値よりも抗電場の値が低いことおよびSr置換によって分極量が減少することの要因について構造的な観点から考察した。 $(\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x=0.54$)の母相では、STEMを用いることで $\text{Ca}^{2+}(\text{Sr}^{2+})$ イオン変位の直接観測に成功し、その変位パターンにより極性ベクトルが決まることを示した。一方、電荷ドメイン壁においては、1原子列毎に鏡面对称の変位パターンを形成し、それが15 nm程度の幅で存在することを確認した。極性ベクトルの向きが互いに違いに配列することに相当するため、巨視的には非極性構造であると考えられる。また、母相では円弧状変位パターンであったが、電荷ドメイン壁付近では直線状などの複数種類の変位パターンを見出した。このことは、本系では原子変位が容易に生じ、当電荷ドメイン壁が原子変位を伝搬して動くことが可能なことを示唆する。これは抗電場の値が理論値よりも低い起因と関係があると考えられる。さらに、分極減少の一因であると判断される非極性構造を形成するSrリッチな積層欠陥構造を直接観測した。このように、局所的に非極性の原子配列を形成することで、本系の電荷ドメイン構造は安定に存在していると考えられる。

第四章では、Pb系酸化物における不均一構造と機能特性の関係性についての検討を行った。リラクサー誘電体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)におけるMPB周辺の巨大な圧電応答とドメ

イン構造の関係性を明らかにするために、単斜晶相0.68PMN-0.32PTにおけるナノスケールドメイン構造について調べた結果について述べた。TEMその場観察により、観察された10 nm幅のラメラ型ドメイン構造が単斜晶相に固有であることを示した。また、そのラメラ型構造は、数百 nm幅の比較的大きなサイズの正方晶相由来バンド状ドメイン内に現れる階層構造を有することを明らかにした。階層的な不均一性を有するこれらのナノスケールドメイン構造が、MPB領域周辺の外部電場に対する巨大な圧電応答の起源を理解するための重要な要素であることを示した。また第四章では、Pb電荷ガラス物質 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{CrO}_3$ における微視的組織の特徴と、高圧下で引き起こされる1/10の巨大体積収縮との関連について述べた。まずTEM観察により、粒子内部全域に亘る結晶(母相)・非晶質相の二相共存状態が形成されていることを明らかにした。非晶質相の幅が5 nm程度で{100}面に導入され、母相から連続的に結晶性が低下し非晶質相を形成することを示した。さらに、 $\text{Pb}^{4+}(6\text{S}^0)$ の一部を $\text{Sr}^{2+}(5\text{S}^0)$ で置換した試料の局所構造解析を行い、 Pb^{4+} がオンセンターであり、孤立電子対を有する Pb^{2+} がオフセンターの変位を生じており、その分布が、 PbCrO_3 における特徴的な散漫散乱の起源であることを示した。

第五章では、巨大な負の熱膨張を示す $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ の微視的構造観察および緩慢化との関連性について述べた。 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ は、磁気体積効果をGe置換量により制御でき、体積変化が急峻なものから100 K程度の温度幅をもつ連続的なものに変化し、この温度領域で大きな負の熱膨張を示す。 $x=0.7\sim 1.0$ においては負の熱膨張が認められないが、 Mn_3GeN の特徴である $\text{Mn}_6\text{-N}$ 八面体の回転起因の正方晶由来の超格子反射が確認された。これは、立方晶が本系の負の熱膨張現象に深い関わりがあることを支持する。 $x=0.0\sim 0.7$ の範囲においては、格子サイズが大きくなる方向に散漫散乱が認められ、TEM格子像の観察より、平均構造の格子よりも面間隔の大きな格子が局所的に不均一に散在し、それに由来する局所歪みが生じることを明らかにした。この特徴的な局所歪みは磁気体積効果に関するものと考えられ、熱によりその効果が小さくなることで歪みが緩和し、平均構造の格子に近づくため負の熱膨張が生じることが示唆される。緩慢化は、 Mn_3CuN に対するSnやSi置換でも生じる現象であるため、Geによる $\text{Mn}_6\text{-N}$ 八面体の回転有無が主要因ではなく、 Mn_3AN のA元素種(サイズなど)が寄与すると考えられる。 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ における $x=1.0$ から x の値を下げるに連れて、 Mn_3GeN 由来の双晶ドメイン領域がナノサイズ化することから、各ドメインの微細化と不均一性が緩慢化を引き起こす主要因であると判断される。本研究では、負の熱膨張性に関する $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ の微視的構造と特徴的な散漫散乱の起源を明らかにし、緩慢化現象に共通する構造特徴を示した。

第六章「総括」では、本研究の成果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

審査結果の用紙

本論文では、収差補正 S/TEM を駆使し、間接型強誘電体、巨大体積収縮物質および負の熱膨張材料等の機能性材料のナノからマイクロスケールに亘る幅広い空間スケールでの階層的微細構造を明らかにし、種々の機能特性との関連性について検討を行い、以下の研究成果を得ている。

- 1) 外間接型強誘電体 YMnO_3 および Ti 置換 YMnO_3 ($\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; $x=0.1, 0.4$) における局所的な電気伝導特性や高い抗電場等の特異な機能特性の物理的起因を明らかにする目的で、反位相/強誘電ドメイン構造および電荷ドメイン壁構造を解析した。本系の反位相/強誘電ドメイン構造は、Ti 置換量の増加とともに Y イオンの変位量が減少しナドメイン化することを TEM 観察により明らかにした。 $x=0.4$ 試料では、Y イオンの変位が存在する極性ドメインと変位が存在しない非極性ドメインが 10 nm 程度のサイズで共存していた。この特徴的な反位相/強誘電ドメイン構造の形成により、本物質系が示す大きな抗電場の存在や局所的な電気伝導の特異性が生じることを示した。
- 2) 一原理計算によりその強誘電性などが予見された間接型強誘電体 $(\text{Ca,Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の階層的微細構造について調べ、電荷ドメイン壁の局所的な構造特徴と安定性について検討した。また、理論値よりも抗電場の値が低いことおよび Sr 置換によって分極量が減少することの要因について構造的な観点から考察した。 $(\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x=0.54$) の母相では、STEM を用いることで $\text{Ca}^{2+}(\text{Sr}^{2+})$ イオン変位の直接観測に成功し、その変位パターンにより極性ベクトルが決まることを示した。
- 3) Pb 電荷ガラス物質 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{CrO}_3$ における微視的組織の特徴と、高圧下で引き起こされる 1/10 の巨大体積収縮との関連について検討を行った。まず TEM 観察により、粒子内部全域に亘る結晶(母相)・非晶質相の二相共存状態が形成されていることを明らかにした。非晶質相の幅が 5 nm 程度で {100} 面に導入され、母相から連続的に結晶性が低下し非晶質相を形成することを示した。さらに、 $\text{Pb}^{4+}(6\text{S}^0)$ の一部を $\text{Sr}^{2+}(5\text{S}^0)$ で置換した試料の局所構造解析を行い、 Pb^{4+} がオンセンターであり、孤立電子対を有する Pb^{2+} がオフセンターの変位を生じており、その分布が、 PbCrO_3 における特徴的な散漫散乱の起源であることを示した。

以上の諸成果は、収差補正 S/TEM 法による階層的微細構造解析が物性を理解する上で重要であること、さらには、間接型強誘電体、巨大体積収縮物質および負の熱膨張材料等の機能性材料などの材料開発を行っていくうえでの本手法が非常に有益であることを示したものであり、物質・材料開発研究分野や物性物理学分野への貢献は大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。