

## 走査型透過電子顕微鏡法による 界面・表面の研究

### Interface and Surface Studies by Cs-Corrected STEM

幾原 雄一<sup>a, b, c</sup>, 柴田 直哉<sup>a</sup>, 溝口 照康<sup>a</sup>,  
山本 剛久<sup>a, b</sup>

Yuichi Ikuhara, Naoya Shibata, Teruyasu Mizoguchi  
and Takahisa Yamamoto

<sup>a</sup> 東京大学大学院工学系研究科・総合研究機構

<sup>b</sup> (財) ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所

<sup>c</sup> 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI機構)

**要旨** 結晶の界面や表面は特異な原子構造・電子状態を有しており、その機能特性と密接に関係している。このような界面・表面の極近傍にはドーパントや不純物（機能元素）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。本報では、機能元素を添加した種々のセラミックスの界面や表面に着目し、その微細構造について球面収差補正技術を駆使した走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) で詳細に解析した最新の結果を紹介する。

キーワード：走査型透過電子顕微鏡，界面，粒界，表面，ドーパント

#### 1. はじめに

セラミックスや金属、半導体の粒界・界面や表面は、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<sup>1)</sup>。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・界面や表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) を用いることで、粒界・界面や表面に存在する

単原子カラム一個一個について、その位置や元素の識別のみならず、局所的な電子状態の解析までが可能となりつつある。本報では、機能元素を添加した種々のセラミックスの粒界・界面や表面に着目し、その微細構造を STEM 法で詳細に解析した最新の結果について紹介する。

#### 2. 走査透過電子顕微鏡法 (STEM)

STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 法は、1 nm 以下に絞った電子プローブを試料上で走査し、各プローブ位置における散乱電子を試料下部の環状検出器 (Annular Dark Field (ADF) detector) で収集し、プローブの走査と同期させてモニター上に像を形成する手法である。この際、電子プローブを原子カラム間隔以下にまで絞り込むと原子分解能像を得ることが可能となる。本手法の特徴は、デフォーカス及び試料厚みの変化に伴う像コントラストの反転現象が無いと言われており、原子カラムの位置を像から直接決定できることにある。この優れた特徴は、特に粒界・界面等の局所的に構造が乱れた領域の原子構造を決めるにあたって、非常に有用となる。また、より高角度に散乱された電子を検出することにより (HAADF (High Angle ADF)-STEM)、原子番号  $Z$  のおよそ 2 乗に対応した像コントラストを得ることができ<sup>2)</sup>。このようなコントラストは  $Z$  コントラストとも呼ばれ、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る。また近年、STEM 法をレンズ収差補正技術と組み合わせられることにより、分解能を大幅に向上することが可能となった。現在、収差補正を用いた STEM においては、1 Å 以下の電子プローブ径が優に達成されており、たとえば米国のバークレーやオークリッジ国立研究所のグループでは 0.05 nm (0.5 Å) のプローブを既に実現したと報告している<sup>3)</sup>。さらに、収差補正技術により電子プローブの強度が向上することから、STEM 像の S/N 比が向上し、像質も大幅に改善できる利点がある。収差補正を用いた STEM 法は、粒界・界面の観察手法として今後益々重要になるものと思われる。

#### 3. 希土類元素添加アルミナセラミックスの粒界<sup>4)</sup>

アルミナセラミックスの高温強度は、Y や Lu などの希土類元素を微量添加することにより大幅に改善することが知られている<sup>5)</sup>。これらの微量添加元素はアルミナ多結晶中の粒界に偏析し、高温下における粒界すべりを抑制するものと推測されてきたが、その本質的なメカニズムに関しては未だ不明な点が多い。ここでは、Y を添加したアルミナの粒界構造を STEM 法により観察し、Y による粒界強化メカニズムを明らかにした結果について示す。図 1 に Y 添加アルミナ粒界の STEM 観察結果を示す<sup>4)</sup>。ここで示した粒界は  $\Sigma 31$  粒界と呼称される粒界であり、一般粒界に分類できる<sup>1)</sup>。図より分かるように、Y 添加粒界においては、粒界上の特定の原子サイトで非常に強いコントラストが観察されていることが分かる。これは粒界コアに偏析した Y 原子位置に対応しており、

<sup>a</sup> 〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16 (工学部 9 号館)  
TEL: 03-5841-7688; FAX: 03-5841-7694  
E-mail: ikuhara@sigma.t.u-tokyo.ac.jp  
Home page: <http://interface.t.u-tokyo.ac.jp>  
2009 年 1 月 8 日受付

Y原子が粒界コアにおける七員環構造の中心にのみ選択的且つ規則的に偏析することを示している。図2は、これら観察結果をもとに第一原理計算で得たY添加粒界の電子密度マップである。偏析の無い場合の結合は主にイオン結合性を示していたが、七員環構造の中心に偏析したY原子周囲の電子密度分布は方向性を生じ共有結合的な結合が形成されていることが分かる<sup>4)</sup>。このように、希土類元素が粒界に偏析することで周囲の化学結合を大きく変化させ、粒界強度を向上する効果があることが明らかとなった。つまり、アルミナセラミックスにおける希土類元素添加効果の本質は、粒界における局所的な化学結合状態変化に起因するものと結論づけられる。

#### 4. 人工超格子薄膜のSTEM-EELS 観察<sup>6,7)</sup>

原子構造を制御した人工超格子薄膜ではバルク材料にない新機能が発現することが知られている。たとえばチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) の熱電特性 (性能指数 ZT) は室温で 0.08 程度であり実用化の指標とされる  $ZT > 1$  にはほど遠

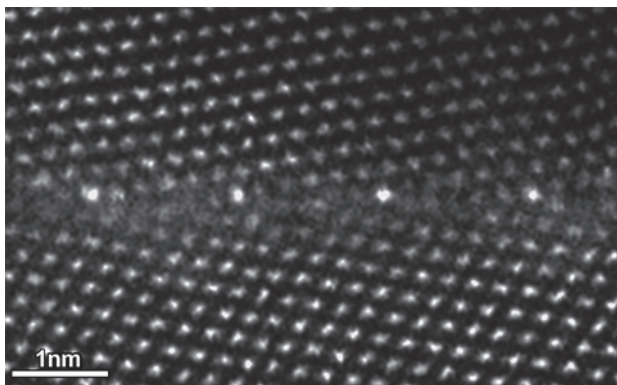


図1 Y添加Σ31アルミナ粒界のHAADF-STEM像。明るいコントラストのY原子が粒界に周期的に偏析している様子が分かる。

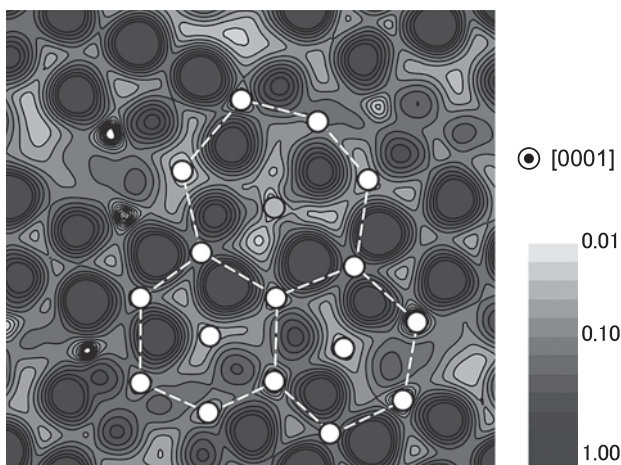


図2 第一原理計算によって得られたY添加Σ31アルミナ粒界の電子密度マップ。粒界における七員環の中心にYが存在する。

いが、無添加  $\text{SrTiO}_3$  内部に 1 ユニットセルの Nb 添加  $\text{SrTiO}_3$  層をつくりこんだ人工超格子薄膜では ZT は 2.4 に達し、すでに実用化されている Bi-Te 系や Pb-Te 系に匹敵する熱電特性を得ることができる<sup>6)</sup>。

このような人工超格子薄膜を効率的に開発するためには、高い空間分解能を有する分析手法と理論計算を組合せ、機能が発現するメカニズムを明らかにする必要がある。ここでは STEM と電子線エネルギー損失分光法 (EELS) 及び第一原理計算を組み合わせた  $\text{SrTiO}_3/\text{Nb}$  添加  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  人工超格子の原子・電子状態解析について紹介する。

図3に Pulsed Laser Deposition (PLD) 法で作製された  $\text{SrTiO}_3/\text{Nb}$  添加  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  人工超格子薄膜<sup>6,7)</sup> の HAADF-STEM 像を示す。HAADF-STEM 像の像強度は Z の約 2 乗に比例するため、Ti ( $Z=22$ ) カラムと比較して Sr ( $Z=38$ ) カラムが明るく観察される。24 ユニットセル毎に成膜された Nb 添加  $\text{SrTiO}_3$  層が、ストライプ状のコントラストとして現れていることが分かる (a)。Nb 添加  $\text{SrTiO}_3$  層付近の高分解能像と、同領域における Sr 原子列及び Ti 原子列の像強度のラインプロファイルを図3 (b) 及び (c) に示す。Sr 原子列では像強度が変化しないのに対し、Ti 原子列では Nb 添加  $\text{SrTiO}_3$  層で像強度が強くなっていることが分かる。Nb の原子番号が 41 であることを考慮すると、Nb が Ti サイトに存在していると考えることができる。一方で Nb と Sr の原子番号が近く、Sr サイトに Nb が存在するかどうかは HAADF-STEM 像だけでは判断できない。そのことを明らかにするために、第一原理 PAW 法をもちいて Nb の固溶エネルギーを見積もった。Ti サイトと比較して Sr サイトへの Nb の固溶エネルギーは 7.6 eV 高いことが明らかになった。このことは Nb が Sr サイトには固溶せず、ほぼ Ti サイトに存在していることを示している。

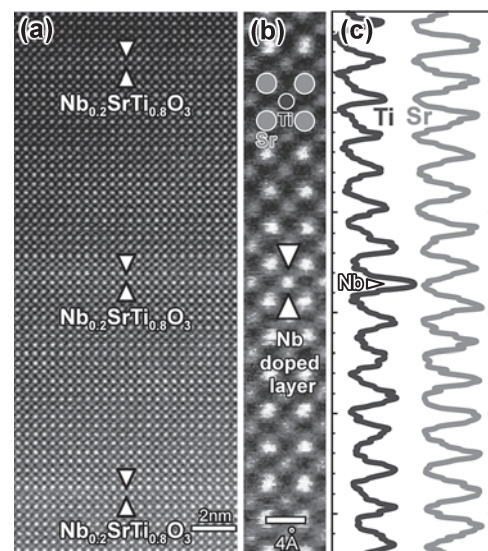


図3 (a, b)  $\text{SrTiO}_3/\text{Nb}$  添加  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  人工超格子薄膜の HAADF-STEM 像 (c) Ti 原子列および Sr 原子列からの像強度ラインプロファイル



図4にSrTiO<sub>3</sub>/Nb添加SrTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>人工超格子のSrTiO<sub>3</sub>領域とNb添加SrTiO<sub>3</sub>層から得られたTi-L<sub>2,3</sub>ELNESのスペクトルを示す。SrTiO<sub>3</sub>層においてt<sub>2g</sub>-e<sub>g</sub>分裂が明瞭に現れているのに対し、Nb添加SrTiO<sub>3</sub>層においてはその分裂がブロードになっていることが分かる。この変化を解釈するために、第一原理相対論多重項計算を行った。その結果、実験スペクトルの変化はNb添加ともなるTi<sup>4+</sup>→Ti<sup>3+</sup>に起因していることが明らかになった。このことはNb添加SrTiO<sub>3</sub>層において余剰電子が導入され二次元電子ガスが形成されていることを示している<sup>6)</sup>。これまでにSrTiO<sub>3</sub>/Nb添加SrTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>人工超格子の高い熱電特性はこの二次元電子ガスに起因していることが明らかになっている。

### 5. TiO<sub>2</sub>(110)表面再構成構造の直接観察<sup>8)</sup>

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)はセンサー材料、触媒担体、光触媒等、様々な用途に用いられており、その機能はTiO<sub>2</sub>表面構造と密接に関連していると考えられている。これまでの表面科学的手法に基づく研究により、TiO<sub>2</sub>表面構造に関する広範な知見が得られているが、原子レベルの表面構造、特に表面再構成構造に関しては、未だ統一的な理解が得られていないの

が現状である。そこで本研究では、ルチル型TiO<sub>2</sub>の安定表面面である(110)表面構造をSTEMで直接観察することにより、表面近傍の3次元的な原子構造に関する新たな知見を得ることを目的とした。

表面を観察する前に試料に熱処理を施し、表面ダメージ層を除去し、清浄な(110)表面を得た。STEM観察は試料のエッジ部分に形成された(110)表面テラスを断面方向から行った。図5(a)(b)にTiO<sub>2</sub>(110)表面をそれぞれ[001]方向および[110]方向から観察したHAADF-STEM像を示す<sup>8)</sup>。像中の明るいコントラストはTi原子カラム位置に直接対応している。TiO<sub>2</sub>(110)表面は、HVEM中で還元されることにより、再構成構造を形成することが明らかとなった。図中の矢印は再構成した最表面Ti原子位置を示しており、ルチル構造のinterstitial位置に安定に存在することが明らかとなった。このように、[001]及び[110]の直交する2方向からの観察結果を組み合わせることにより、最表面Ti原子の3次元的な原子位置を実験的に同定することに成功した。その結果、最表面のTi原子位置はこれまでに提唱されたモデル<sup>9)</sup>とは異なり、近年Park et al.<sup>10)</sup>によって提唱されたモデルと良く整合することが明らかとなった。本結果は、HAADF-STEMが酸化物などの複雑な結晶構造を有する材料の表面構造解析においても極めて有力なツールになることを示している。

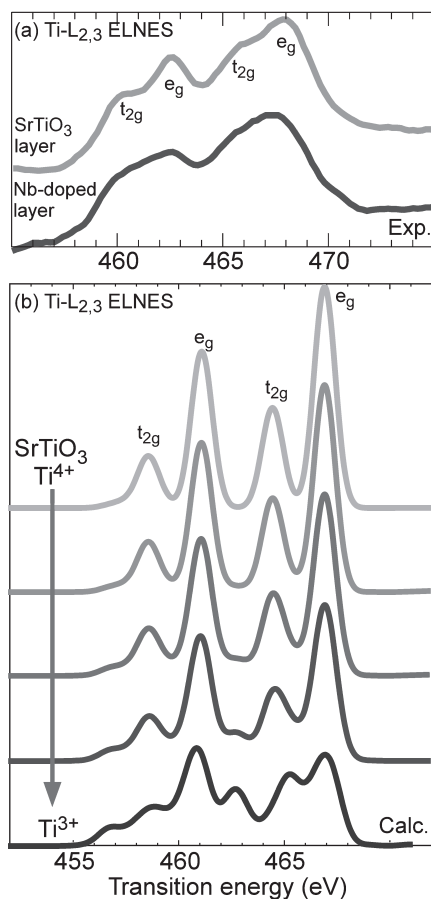


図4 (a) Nb添加SrTiO<sub>3</sub>層及びSrTiO<sub>3</sub>層からのTi-L<sub>2,3</sub>ELNES実験スペクトルおよび(b)第一原理相対論多重項計算によるSrTiO<sub>3</sub>中Ti<sup>4+</sup>及びTi<sup>3+</sup>のTi-L<sub>2,3</sub>ELNES理論スペクトル。

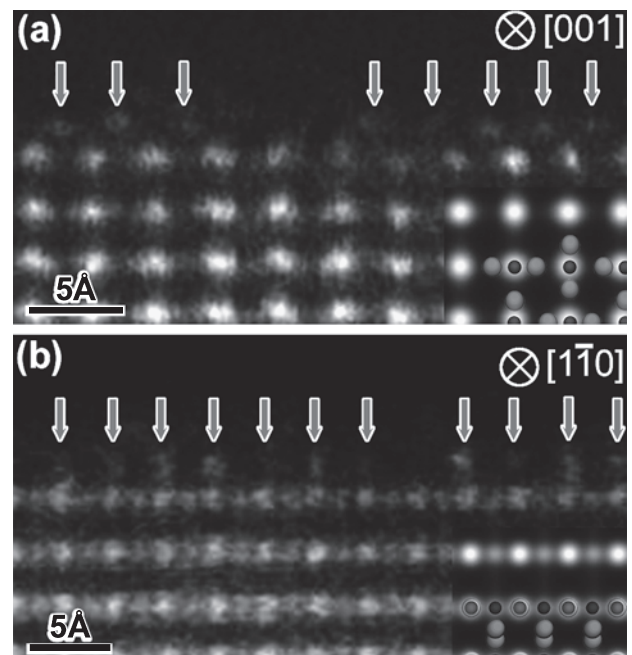


図5 還元されたTiO<sub>2</sub>(110)表面のHAADF-STEM像。観察方向は(a) [001]および(b) [110]である。図中の矢印は最表面Ti原子位置を示しており、ルチル構造のinterstitial位置に存在していることがわかる。挿入図はHAADF-STEMシミュレーション像。

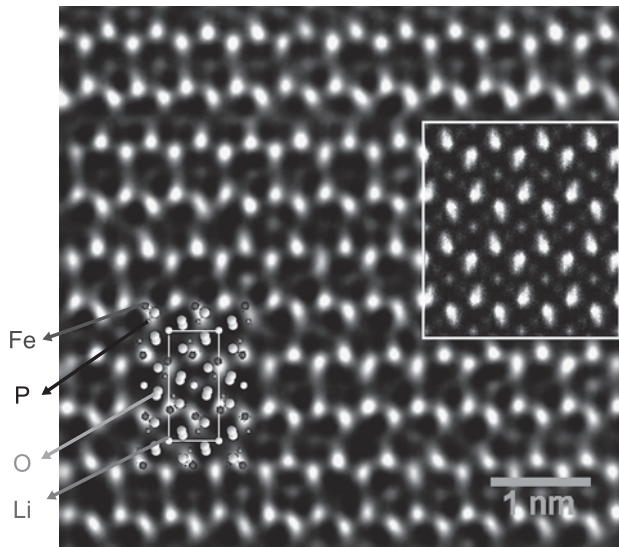


図6 LiをFeイオンで置換したオリビン結晶の[010]方向からのHAADF-STEM像。挿入図は、Liサイトの15%をFeで置換した場合のHAADF-STEMシミュレーション像。

## 6. リチウムイオン電池のリチウムサイトの観察<sup>11,12)</sup>

リチウム電池は、携帯電話やパソコンのバッテリーとして広く用いられている。近年では電気自動車用バッテリーとしての研究開発も盛んに行われている。リチウムイオン電池の性能はその正極活性物質に大きく依存しており、これまではリチウムコバルタイト ( $\text{LiCoO}_2$ ) などが主に用いられてきた。しかし、安定性、寿命や信頼性などに問題があり、より安定なオリビン型 ( $\text{LiFePO}_4$ ) のリチウムイオン電池が注目されている。正極活性物質の性能がリチウムイオンの挙動と関係していることもあり、リチウムイオンサイトの可視化が期待されている。しかし、リチウムイオンの原子番号は3番と非常に小さいため上述したHAADF-STEMでも直接観察することは不可能である。そこで、リチウムサイトの一部を化学修飾法により一部鉄イオンに置換し、STEMによるリチウムサイトの直接観察を試みた<sup>11,12)</sup>。図6は、約10%のLiをFeイオンで置換したオリビン結晶を[010]方向から観察したHAADF-STEM像である。図中、Fe, Li, P, Oの各イオンのサイトを原子モデルで示している。また、写真中の挿入図は、Liサイトの15%をFeで置換した場合のHAADF-STEMシミュレーション像である。写真中六角形状の強いコントラストはFe-Pが形成する原子カラムであり、その中心に弱いコントラストでFeに置換したLiのチャンネルサイトが観察されることが分かる。写真では、Liサイトが明確に観察されるチャンネルと観察されないチャンネルが部分的に見られる。このことは、Liの分布が均一でないことを示唆している。Liの分布が界面や粒界で変化している様子も観察されており、Liの挙動とLi電導メカニズム、劣化メカニズムなどが今後の系統的な観察によって明らかにされることが望まれている。

## 7. まとめ

実際の材料開発では材料の特性を向上する目的で種々のドーパントが添加されている。しかし、ドーパントはこれまでの経験的要素に基づいて選定される場合が多く、その原子論的なメカニズムについても不明な点が多い。もし、そのメカニズムを解明できれば、原子・電子を制御した合理的な材料設計が可能になるものと期待できる。収差補正走査透過電子顕微鏡法の登場は、原子カラムごとにドーパントを識別することを可能とし、その電子状態までも計測できる域に達したことを示している。すなわち、これまでブラックボックスであったサブナノメートル領域の局所的な構造や状態を、高分解能でかつ定量的に解析することが現実的な視野に入ってきたといえよう。本稿では、主にセラミックスの粒界・界面や表面について、収差補正走査透過電子顕微鏡法によって得られた我々の最新の結果について紹介したが、本手法が今後益々種々の材料に応用され、材料開発分野に大きなブレークスルーをもたらすことを期待している。

## 謝 辞

本研究は、J.P. Buban 博士、太田裕道博士、S-Y. Choi 博士、S-Y. Chung 博士、W.Y. Ching 博士、松永克志博士、平山司博士らとの共同研究結果である。また、本研究の一部は文部科学省特定領域研究「機能元素のナノ材料科学」の一環として行われたことを付記する。

## 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) たとえば，STEMの特集記事，電子顕微鏡，35，23（2000）
- 3) Kisielowski, C. *et al.*: *Microsc. Microanal.*, 14, 469（2008）
- 4) Buban, J.P., Matsunaga, K., Chen, J., Shibata, N., Ching, W.Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Science*, 311, 212（2006）
- 5) Yoshida, H., Ikuhara, Y. and Sakuma, T.: *Acta. Mater.*, 50, 2955（2002）
- 6) Ohta, H., Kim, S.W., Mune, Y., Mizoguchi, T., Nomura, K., Ohta, S., Nomura, T., Nakanishi, Y., Ikuhara, Y., Hirano, M., Hosono, H. and Koumoto, K.: *Nat. Mater.*, 6, 129（2007）
- 7) Mune, Y., Ohata, H., Koumoto, K., Mizoguchi, T. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 91, 192105-1-3（2007）
- 8) Shibata, N., Goto, A., Choi, S-Y., Mizoguchi, T., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Science*, 322, 570（2008）
- 9) Onishi, H. and Iwasawa, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, 76, 791（1996）
- 10) Park, K.T., Pan, M.H., Meunier, V. and Plummer, E.W.: *Phys. Rev. Lett.*, 96, 226105（2006）
- 11) Chung, S-Y., Choi, S-Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, 100, 125502（2008）
- 12) Chung, S-Y., Choi, S-Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 543（2009）