

博士論文(要約)

非化学量論組成ペロブスカイト型酸化物薄膜
における欠陥構造に関する研究

(Defect structures of off-stoichiometric perovskite-type oxide films)

小林 俊介

目次

第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 本論文の目的と構成	2
1.3 参考文献	3

第2章 SrTiO₃ 薄膜における陽イオン不定比性

2.1 緒言	5
2.2 参考文献	6

第3章 SrMnO_{3-δ} 薄膜における酸素不定比性

3.1 緒言	7
3.2 実験方法	8
3.3 結果と考察	9
3.4 酸素不定比性ペロブスカイト型酸化物薄膜における結論および展望	10
3.5 参考文献	11

第4章 欠陥構造に起因した陽イオン変位の可視化

4.1 緒言	12
4.2 実験方法	13
4.3 結果と考察	14
4.4 結論	15
4.5 参考文献	16

第5章 総括

5.1 非化学量論組成 SrTiO ₃ 薄膜	18
5.2 酸素不定比性に関する SrMnO _{3-δ} 薄膜の成長挙動	18
5.3 陽イオン変位の可視化	19
5.4 今後の展望	19

第1章 序論

1.1 緒言

ペロブスカイト型酸化物は多様な物性を示し、膨大な量の研究成果が報告されてきた。その背景の一つとして、Bednorz と Müller によって 1986 年に報告されたペロブスカイト型銅酸化物における高温超電導が挙げられる[1]。この発見により、ペロブスカイト型酸化物に大きな注目が集まるきっかけとなった。そしてペロブスカイト型マンガン酸化物において巨大磁気抵抗(colossal magnetoresistance: CMR)効果が報告され、さらにペロブスカイト型酸化物の物性の多様性について再認識することとなった[2-5]。その為、ペロブスカイト型酸化物は固体物理の観点及び工業的な応用の両側面において広く研究が行われている。ペロブスカイト型酸化物は一般式 ABO_3 で表され、A サイトにはアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類金属が入り、B サイトには A サイトの価数に依存して、数多くの元素が入る[6]。つまり、各サイトの元素を任意に選択することで、強誘電性、磁性、伝導性等の多様な物性を制御し調整することが出来る。近年、この物性の制御方法として、ヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造が提案され、材料科学の分野に大きな影響を与えてきている[7-9]。ペロブスカイト型酸化物エピタキシャル薄膜は基板と薄膜の格子不整合性、すなわち、ペロブスカイト型酸化物同士の格子定数の違いを利用して、薄膜に応力を加え、その結晶自体を変化させることにより、物性の発現、向上及び制御が報告されてきた[10-17]。また、ペロブスカイト型酸化物同士のヘテロ界面において、新たに生まれる電子状態を制御することにより、物性の探索が行われ、物性の制御に成功してきた[18-20]。すなわち、ペロブスカイト型酸化物における物性の制御は、A サイト及び B サイトイオンの元素置換が行われ、さらには発展手法として、ヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造を作製することにより行われてきた。しかしながら、物性を制御するという視点においてヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造を作製する為には、薄膜材料と基板との格子不整合性に制約が存在し、約 2%の歪量が限界となる[21-23]。その為、上記手法においては自由度に制限が存在する。そこで、本研究では新たな研究視点から、ペロブスカイト型酸化物における物性向上の為の研究指針の確立として、これまであまり着目されてこなかったペロブスカイト型酸化物中に含まれる不定比性に着目した。ペロブスカイト型酸化物は、A サイト及び B サイトの自由度が高いことに起因して容易に不定比性を含むことが出来る[24]。さらに非平衡状態で作製するペロブスカイト型酸化物薄膜では、平衡状態では形成されない不定比性に起因した欠陥構造を薄膜中に形成させることが可能となる。この不定比性に起因した構造を明らかにし、その欠陥構造を任意に制御することで、物性の発現及び向上を試み、新たな材料設計の指針を確立することを目的とした。

1.2 本論文の目的と構成

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は A サイト及び B サイトイオンを様々な元素で置換することにより、磁性、強誘電性及び伝導性等の様々な物性が発現する。さらに、ヘテロエピタキシャル薄膜においては基板と薄膜のヘテロ界面における電子状態の制御、また格子不整合性を利用した歪を利用することにより、物性の発現及び向上が報告されてきた。これらの研究成果は材料科学の分野において非常に大きな知見を与えてきている。一方で、これらの物性向上の指針においては、A サイト及び B サイトの元素種類は有限であり、また、ヘテロエピタキシャル薄膜においては、コヒーレント成長させる為の基板と薄膜の格子不整合性に制約が存在する。その為、上記手法においては自由度に制限が存在する。そこで、本研究では新たな研究視点から、ペロブスカイト型酸化物における物性向上の為の研究指針の確立として、これまであまり着目されてこなかったペロブスカイト型酸化物中に含まれる不定比性に着目した。本研究では(1)ペロブスカイト型酸化物薄膜における陽イオン不定比性に伴う欠陥構造の解明、(2)欠陥構造を応用した物性の向上及び発現、(3)ペロブスカイト型酸化物における酸素不定比性と格子不整合性の関係、(4)欠陥構造に起因した原子変位可視化、を行いペロブスカイト型酸化物薄膜に形成される不定比性に対する理解を深めるとともに、新たな物性制御の為の研究指針を示すことを目的とした。

本章では本研究の背景を述べた。第 2 章において代表的なペロブスカイト型酸化物の一つである $SrTiO_3$ において、陽イオン不定比性に伴い形成される欠陥構造を明らかにした。さらに、そこから得られた欠陥構造に関する知見を元に、電子移動度の向上及び強誘電性の発現の成果を示す。第 3 章において酸素欠損を含む $SrMnO_{3-\delta}$ 薄膜に関する研究成果を述べる。まず、 $SrMnO_{3-\delta}$ においてもレーザーフルーエンスに依存して陽イオン比が変化することを明らかにした。さらに $SrMnO_{3-\delta}$ 薄膜の格子不整合性に対するドメイン形成挙動及び酸素欠損量への影響を明らかにした成果を示す。第 4 章にて、これらの陽イオン不定比性及び酸素不定比性に起因した原子変位を可視化するための新たな手法を提案した成果を示す。そして、第 5 章において本研究成果を総括する。

1.3 参考文献

1. J. G. Bednorz & K. A. Müller "Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189-193, (1986).
2. Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido & N. Furukawa "Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo-Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ " *Journal of the Physical Society of Japan* **63**, 3931-3935, (1994).
3. Y. Tokura & Y. Tomioka "Colossal Magnetoresistive Manganites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 1-23, (1999).
4. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh & L. H. Chen "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films" *Science* **264**, 413-415, (1994).
5. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz & K. Samwer "Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ Ferromagnetic Films" *Physical Review Letters* **71**, 2331-2333, (1993).
6. F. S. Galasso "Structure and Properties of Inorganic Solids. Vol. 7" Pergamon, (1970).
7. D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl & M. A. Zurbuchen "A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides" *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 2429-2454, (2008).
8. P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez & J.-M. Triscone "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures" *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2**, 141-165, (2011).
9. L. W. Martin & R. Ramesh "Multiferroic and Magnetoelectric Heterostructures" *Acta Materialia* **60**, 2449-2470, (2012).
10. K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom & C. B. Eom "Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO_3 Thin Films" *Science* **306**, 1005-9, (2004).
11. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig & R. Ramesh "Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures" *Science* **299**, 1719-22, (2003).
12. J. H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y. W. Jung, L. F. Kourkoutis, J.-W. Kim, P. J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P. C. Hammel, K. M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J. W. Freeland, D. A. Muller, C. J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin & D. G. Schlom "A Strong Ferroelectric Ferromagnet Created by Means of Spin-Lattice Coupling" *Nature* **466**, 954-958, (2010).
13. J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy & D. G. Schlom "Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO_3 " *Nature* **430**, 758-761, (2004).
14. H. W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M. D. Biegalski, P. Maksymovych, C. W. Bark, C. T. Nelson, C. M. Folkman, S. H. Baek, N. Balke, C. M. Brooks, D. A. Tenne, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, S. V. Kalinin, V. Gopalan & C. B. Eom "Ferroelectricity in Strain-Free

- SrTiO₃ Thin Films" *Physical Review Letters* **104**, 197601, (2010).
15. J. M. Rondinelli & N. A. Spaldin "Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights from Electronic-Structure Calculations" *Advanced Materials* **23**, 3363-81, (2011).
 16. D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer & J.-M. Triscone "Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films" *Annual Review of Materials Research* **37**, 589-626, (2007).
 17. J. H. Lee & K. M. Rabe "Epitaxial-Strain-Induced Multiferroicity in SrMnO₃ from First Principles" *Physical Review Letters* **104**, 207204, (2010).
 18. H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa & Y. Tokura "Emergent Phenomena at Oxide Interfaces" *Nature Materials* **11**, 103-113, (2012).
 19. T. Yajima, Y. Hikita & H. Y. Hwang "A Heteroepitaxial Perovskite Metal-Base Transistor" *Nature Materials* **10**, 198-201, (2011).
 20. A. Ohtomo & H. Y. Hwang "A High-Mobility Electron Gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ Heterointerface" *Nature* **427**, 423-426, (2004).
 21. J. W. Matthews & A. E. Blakeslee "Defects in Epitaxial Multilayers .1. Misfit Dislocations" *Journal of Crystal Growth* **27**, 118-125, (1974).
 22. J. W. Matthews "Epitaxial Growth" Academic Press (1975).
 23. R. People & J. C. Bean "Calculation of Critical Layer Thickness Versus Lattice Mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si Strained-Layer Heterostructures" *Applied Physics Letters* **47**, 322, (1985).
 24. 日本化学会 "ペロブスカイト関連化合物: 機能の宝庫" 学会出版センター, (1997).

第2章 SrTiO₃ 薄膜における陽イオン不定比性

2.1 緒言

エキシマレーザーをターゲットに照射し、その成分を瞬間的に剥離させ、基板上に薄膜を作製するパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) は、代表的な薄膜作製手法の一つとして、広く利用されている[1,2]。その理由の一つは、PLD 法を用いるとターゲット材と同じ組成の薄膜を成長できると考えられてきたからである。しかしながら、PLD 法においても、ターゲットの組成が必ずしもそのまま薄膜へ転写されないことが明らかになりつつある。SrTiO₃ 単結晶をターゲットに用いても、得られる SrTiO₃ 薄膜の陽イオン比 (Sr/Ti 比) は、レーザーフルーエンスに依存して変化し、また、この組成変化に伴って格子定数が膨張することが報告された[3,4]。一方、この結果は、レーザーフルーエンスを上手く利用すると薄膜中の組成を任意に制御できるということも示唆している。この手法を高度に完成させることができれば、陽イオン比の変化に起因した種々の欠陥構造を含んだこれまでにないユニークな薄膜を作製し、新たな機能を創出できる可能性がある。これまでに、SrTiO₃ ホモエピタキシャル薄膜成長において、レーザーフルーエンスを意図的に制御して、Sr/Ti 比を変調させた薄膜の成長ならびにその構造解析を行ってきた。その結果、SrTiO₃ 薄膜において陽イオン比を Sr 過剰から Ti 過剰へと制御することにより、種々の欠陥構造を創出することに成功した[5,6]。Sr 過剰 SrTiO₃ 薄膜では SrO 層 (Ruddlesden-popper (R.P.) 型欠陥[7,8]) が導入され、Ti 過剰 SrTiO₃ 薄膜においては、特異な欠陥構造、すなわち Sr 空孔クラスターが形成されることが確認された。また、不定比性に起因した SrTiO₃ 薄膜中における欠陥構造に関して透過型電子顕微鏡による観察による報告がなされてきている[9,10]。しかしながら、不定比性に起因する欠陥構造は、成膜温度及び雰囲気依存して変化し、それぞれの製膜条件により薄膜中に含まれる欠陥構造が変化する。その為、SrTiO₃ 薄膜中に形成される、不定比性に起因した欠陥構造に対する統一的な見解は得られていない。また、レーザーフルーエンスによる薄膜中の組成変化は様々なペロブスカイト型酸化物薄膜において報告されてきている[11-14]。この陽イオン不定比性に起因した欠陥構造は酸化物薄膜の電気特性や誘電特性等に影響を与える[4,12]。その為、陽イオン不定比性に起因した欠陥構造を明らかにすることは、SrTiO₃ 薄膜のみではなく、様々なペロブスカイト型酸化物薄膜における酸化物デバイスへの応用の側面において極めて重要な研究である。

そこで、本研究では、非化学量論組成 SrTiO₃ 薄膜に形成される欠陥構造に着目した。その結果、種々の製膜条件により SrTiO₃ 薄膜中に含まれる欠陥構造を明らかにし、制御することに成功した。この欠陥構造を制御することにより、電子移動度の及び強誘電性に適した欠陥構造を SrTiO₃ 薄膜中に形成させ、それぞれの物性の向上及び発現を達成した。

また、本章は特許申請及び学術雑誌への刊行の為、緒言のみ記載した。

2.2 参考文献

1. D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl & M. A. Zurbuchen "A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides" *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 2429-2454, (2008).
2. S. A. Chambers "Epitaxial Growth and Properties of Doped Transition Metal and Complex Oxide Films" *Advanced Materials* **22**, 219-48, (2010).
3. T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro & H. Koinuma "Improved Stoichiometry and Misfit Control in Perovskite Thin Film Formation at a Critical Fluence by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Letters* **87**, 241919, (2005).
4. T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto & M. Lippmaa "Defects and Transport in Complex Oxide Thin Films" *Journal of Applied Physics* **103**, 103703, (2008).
5. Y. Tokuda, S. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Growth of Ruddlesden-Popper Type Faults in Sr-excess SrTiO₃ Homoepitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Letters* **99**, 173109, (2011).
6. Y. Tokuda, S. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Strontium Vacancy Clustering in Ti-excess SrTiO₃ Thin Film" *Applied Physics Letters* **99**, 033110, (2011).
7. S. N. Ruddlesden & P. Popper "The Compound Sr₃Ti₂O₇ and its Structure" *Acta Crystallographica* **11**, 54-55, (1958).
8. S. N. Ruddlesden & P. Popper "New Compounds of the K₂NiF₄ Type" *Acta Crystallographica* **10**, 538-540, (1957).
9. C. M. Brooks, L. F. Kourkoutis, T. Heeg, J. Schubert, D. A. Muller & D. G. Schlom "Growth of Homoepitaxial SrTiO₃ Thin Films by Molecular-Beam Epitaxy" *Applied Physics Letters* **94**, 162905, (2009).
10. D. J. Keeble, S. Wicklein, L. Jin, C. L. Jia, W. Egger & R. Dittmann "Nonstoichiometry Accommodation in SrTiO₃ Thin Films Studied by Positron Annihilation and Electron Microscopy" *Physical Review B* **87**, 195409, (2013).
11. S. Kobayashi, Y. Tokuda, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Sato, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Cation Off-Stoichiometric SrMnO_{3-δ} Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition" *Journal of Materials Science* **46**, 4354-4360, (2011).
12. D. Kan & Y. Shimakawa "Controlled Cation Stoichiometry in Pulsed Laser Deposition-Grown BaTiO₃ Epitaxial Thin Films with Laser Fluence" *Applied Physics Letters* **99**, 081907, (2011).
13. T. Ohnishi & K. Takada "Epitaxial Thin-Film Growth of SrRuO₃, Sr₃Ru₂O₇, and Sr₂RuO₄ from a SrRuO₃ target by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Express* **4**, 025501, (2011).
14. T. Ohnishi & K. Takada "High-Rate Growth of High-Crystallinity LiCoO₂ Epitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Express* **5**, 055502, (2012).

第3章 SrMnO_{3-δ} 薄膜における酸素不定比性

3.1 緒言

酸素欠損を有するペロブスカイト型酸化物 ABO_{3-δ} ($\delta = 0.5$)すなわち ABO_{2.5}の代表的な結晶構造は大別すると、*b* 軸方向に酸素欠損が周期配列した brownmillerite 構造と、*a* 軸および *b* 軸面内に周期配列する CaMnO_{2.5} 構造となる[1]。この酸素欠損を有するペロブスカイト型酸化物は固体物理の観点では、酸素欠損状態を変化させることに起因した特異な伝導性や磁性の変化等への興味、工業的な応用の側面においてはガスセンサーや固体酸化物形燃料電池の電極等への応用を目的として、精力的に研究が行われてきている[2-6]。ABO_{2.5} の組成となる薄膜において brownmillerite 型構造を有するペロブスカイト型酸化物に関する研究成果が数多く報告されている[4,7-10]。一方、CaMnO_{2.5} の様な *a* 軸および *b* 軸面内に酸素欠損が周期配列する構造を持つペロブスカイト型酸化物薄膜の研究報告は少なく、その薄膜中の結晶構造や酸素の酸化還元が起こる温度等はよく理解されていない。そこで、本研究ではこれまであまり着目されてこなかった CaMnO_{2.5} と類似した酸素欠損周期配列を有する SrMnO_{3-δ} ($0 \leq \delta \leq 0.5$) 薄膜に着目した。SrMnO_{3-δ} は SrMnO_{2.5} ($\delta = 0.5$)までの酸素欠損を容易に含むことができる。さらに、その酸素欠損量に応じて、酸素欠損の周期構造を形成することが知られている[11]。

本章ではこの SrMnO_{3-δ} 薄膜中の酸素欠損状態に着目し、次のことを明らかにすることを目的とした。(1) SrMnO_{3-δ} 薄膜における陽イオン不定比性のレーザーフルーエンス依存性。(2) 斜方晶系のペロブスカイト型酸化物のドメイン構造の形成挙動の解明。(3) 基板と薄膜における格子不整合性に依存した酸素欠損状態変化の検討。まず、SrTiO₃ 以外におけるペロブスカイト型酸化物において、レーザーフルーエンスに対する陽イオン不定比性に関する研究報告は少ない。その為、他のペロブスカイト型酸化物においてレーザーフルーエンス依存性を検討することは、今後の PLD 法における薄膜作製に対して重要な知見を与える成果となる[12,13]。また、本研究において作製した SrMnO_{2.5} 薄膜は非常に特異なドメイン構造を形成する。これは SrMnO_{2.5} が斜方晶系の構造をしている為である。ペロブスカイト型酸化物の多くは斜方晶系の構造を有しており、SrMnO_{2.5} 薄膜のドメイン構造の形成挙動を明らかにすることは、他の斜方晶系ペロブスカイト型酸化物薄膜のドメイン形成挙動を明らかにする上で重要な知見を与える[14]。最後に、SrMnO_{3-δ} 薄膜中の酸化欠損量が基板との格子不整合性に依存して変化することを見出した。これは、ヘテロエピタキシャル薄膜では基板と薄膜の格子不整合性に起因した歪が存在し、その影響が薄膜中の酸素欠損量にも影響を与えることを意味している。これらの実験的事実は、これまで、あまり着目されてこなかった、酸素欠損を含むペロブスカイト型酸化物において、酸素欠損状態と格子不整合性の関係に対して重要な知見を与える成果である。

3.2 実験方法

3.2.1 SrMnO_{3-δ} 薄膜の作製

PLD 法により、基板表面上には原子レベルで平坦なステップ-テラス構造を形成させた(001) SrTiO₃ 基板 (SHINKOSHA Co.) および(001) LSAT 基板上に SrMnO_{3-δ}ヘテロエピタキシャル薄膜の作製を行った。また、ターゲットには4種類の組成の多結晶体 SrMnO₃ を用いた。それぞれ、Sr/Mn 比は 50/50、56/44、59/41、62/38 である。酸素分圧は $\sim 5.0 \times 10^{-5}$ Pa とし、成膜中は基板温度を 800 °C に保った。ターゲットへのレーザー入射角度は 45°、また基板とターゲット間距離は 50 mm に設定した。レーザーには KrF エキシマレーザー(248 nm, COMPex 102, LAMBDA PHYSIK Co.)を繰り返し周波数 0.1~2 Hz で使用し、レーザーフルーエンスを調整することにより、薄膜中の陽イオン比制御を行った。さらに、照射するレーザーの総パルス数を変化させることにより、膜厚の制御を行った。アブレーション前のターゲットは十分にプレアブレーションを行った物を使用した。組成分析については、表面研磨を施した Al 基板の上に各レーザーフルーエンスにてアモルファスを堆積させ、Scanning Electron Microscope (SEM)に取り付けた Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)を用いて相対的な Sr/Mn 比を決定した。その後、同レーザーフルーエンスで成膜を行った SrMnO_{3-δ} 薄膜と反対側に化学量論組成である SrMnO₃ 焼結体を貼りあわせた TEM 試料から TEM-EDS にてアライメントを行った。

3.2.2 構造解析

SrMnO_{3-δ} 薄膜の格子定数測定は X 線回折 (X-ray diffractometry: XRD, ATX-G, Rigaku Co)によって行った。得られた SrMnO_{3-δ} 薄膜の結晶構造解析には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron microscopy: TEM, JEM-2010HC, JEOL Ltd.)、高分解能透過型電子顕微鏡(High Resolution TEM: HRTEM, EM-002BF, TOPCON Co.)および走査型透過型電子顕微鏡(Scanning TEM: STEM, ARM-200F, JEOL Ltd.)を用いた。また TEM 観察用試料の作製は、以下の方法で行った。断面観察試料は[010]断面方向をエポキシ樹脂により貼りあわせ、機械研磨、ディンプリングおよび鏡面仕上げを行った。最後に、試料に対してイオンミリング法を用いた。また、Planar-view 試料に関しては、機械研磨のみで TEM 試料化した。電子状態解析は STEM (JEM-2100F, JEOL Ltd.)に搭載した電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS, Model 766 Enfina, Gatan Inc.)を用いて行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 陽イオン不定比性に伴う格子膨張と結晶構造

本研究では、ターゲット上に照射するレーザーのエネルギー密度を精確に制御することにより、薄膜中における組成(Sr/Mn 比)の制御を行った。レーザーフルーエンス 0.3 J/cm^2 まで、急峻に組成が変化し、その後ゆるやかに Sr 量が増加し化学量論組成へ漸近していく。また、得られた結果はこれまで PLD 法による成膜実験で行われてきた次に述べるような興味深い事実と一致する傾向を示している。これまでの研究において、PLD 法では、化学量論比を保った組成の薄膜を得るために、おもに 1 Jcm^{-2} 以上の高エネルギー条件下での成膜が経験的に行われてきた。すなわち、今回確認された高エネルギー領域における組成の化学量論比への漸近は、既存の成膜指針と一致している。一方、ここで重要な点は、高エネルギーレーザーフルーエンスで成膜を行うと、基板上に供給される材料物質が非常に高いエネルギーを持つため、一度堆積したものをもう一度剥離させてしまうリスパッタという現象が起こり、薄膜の品質が低下させてしまうことである。そこで本研究では、薄膜の品質を低下させず、かつ組成の変化が非常に敏感な低エネルギー領域 ($< \sim 0.7 \text{ J/cm}^2$) のレーザーフルーエンスを用いて、組成を制御することとした。このレーザーフルーエンス条件下で実験を行う場合、化学量論組成のターゲット(Sr/Mn = 50/50)を用いたのでは化学量論組成の薄膜は得られない。そこで、化学量論組成のターゲットの他に Sr/Mn = 56/44、59/41、62/38 を用いて同様の実験を行った。これにより、低エネルギー側にて Mn 過剰から Sr 過剰までの組成を持った $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜を得ることが可能であることを確認した。

得られた $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜 (Sr/Mn = 56/44、53/47、50/50、45/55) から Out-of-plane XRD を取得した。それぞれの薄膜のレーザーフルーエンス条件は 0.58 J/cm^2 (Sr/Mn = 56/44)、 0.46 J/cm^2 (Sr/Mn = 53/47)、 0.58 J/cm^2 (Sr/Mn = 50/50) そして 0.36 J/cm^2 (Sr/Mn = 45/55) である。c 軸の格子定数は Sr/Mn 比が増加するにつれて膨張することが明らかとなった。すなわち、複合酸化物であるペロブスカイト型酸化物薄膜において陽イオン比の不定比性は格子膨張を伴うことを示している。また、Mn 過剰(Sr/Mn = 45/55)では著しく結晶性が低下しているが、化学量論組成から Sr 過剰においてエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜 (Sr/Mn = 56/44)において SrTiO_3 基板の 114 反射近傍において逆格子マップを取得した。組成が Sr 過剰であったとしても、a, b 軸の格子定数は基板の格子定数($a = 0.3905 \text{ nm}$)と一致していた。また、次節において示す化学量論組成 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜の逆格子マップにおいても a, b 軸の格子定数は基板と一致する。すなわち、化学量論組成から Sr 過剰 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜は SrTiO_3 基板に対してコヒーレント成長したエピタキシャル薄膜であると結論づけられる[15]。

3.3.2 SrMnO_{2.5} 薄膜の構造解析

得られた化学量論組成 SrMnO_{3.8} 薄膜の酸素欠損状態を STEM により直接観察した結果、SrMnO_{2.5} 薄膜であることが明らかとなった。この SrMnO_{2.5} 薄膜は暗視野 TEM 観察により非常にユニークな迷路状のドメイン構造を形成することが明らかとなった。このドメイン構造は、これまで明瞭に観察されてこなかった斜方晶系ペロブスカイト型酸化物薄膜のドメイン構造を示すものである。この SrMnO_{2.5} 薄膜におけるドメイン構造は、基板と薄膜の格子不整合性に起因した歪を緩和させるために、迷路状のドメイン構造が形成する。さらに、このドメイン幅は薄膜と基板との格子定数による幾何学的な関係で説明できる事を明らかにした。この事実は、SrMnO_{2.5} 薄膜に限らず、他の斜方晶系ペロブスカイト型酸化物、もしくは他の対称性を有するペロブスカイト型酸化物薄膜におけるドメイン構造にも応用できる可能性を示唆している[16]。また、本項の一部を学術雑誌へ刊行の為、図面及び具体的な説明は未記載とした。

3.3.3 基板変化による酸素欠損量制御

本項は学術雑誌への刊行の為、未記載とした。

3.4 酸素不定比性ペロブスカイト型酸化物薄膜における結論および展望

SrMnO_{3.8} 薄膜に関して酸素欠損と基板との格子不整合性に着目し、薄膜中の構造および酸素欠損状態は格子不整合性と密接に関係していることを示した。SrMnO_{3.8} 薄膜は PLD 法により作製し、SrTiO₃ 薄膜と同様に、レーザーフルーエンス依存性が確認された。また、SrMnO_{2.5} 薄膜において格子不整合性を緩和させるために、迷路状のドメイン構造が形成されることが明らかとなった。さらに、このドメイン幅は薄膜と基板との格子定数による幾何学的な関係で説明できる。この事実は、SrMnO_{2.5} 薄膜に限らず、他の斜方晶系ペロブスカイト型酸化物、もしくは他の対称性を有するペロブスカイト型酸化物薄膜におけるドメイン構造にも応用できる可能性を示唆している。さらに過去の数多くのミスフィット転位に関する研究を薄膜中のドメイン構造の形成挙動に応用できる可能性も示唆している。また、SrMnO_{3.8} 薄膜中の酸素欠損量は格子不整合性による歪みにより、格子不整合性の大きな基板を用いた場合、酸素欠損が必然的に存在することを明らかにした。酸素欠損を含まない SrMnO₃ 薄膜を得るために、格子不整合性の小さな基板を選択する必要がある。つまり、酸素欠損の回復は、単なる酸化条件に依存するわけではなく、基板との格子不整合性と密接に関係し、その不整合性が高いほど本質的に酸素欠損が生じるものと考えられる。これらの実験的事実は、あまり着目されてこなかった、ペロブスカイト型酸化物における酸素欠損状態と格子不整合性の関係に対して重要な知見を与える成果である[15,16]。

3.5 参考文献

1. M. T. Anderson, J. T. Vaughey & K. R. Poeppelmeier "Structural Similarities among Oxygen-Deficient Perovskites" *Chemistry of Materials* **5**, 151-165, (1993).
2. S. B. Adler "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes" *Chemical Reviews* **104**, 4791-4843, (2004).
3. S. P. Jiang "Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review" *Journal of Materials Science* **43**, 6799-6833, (2008).
4. H. Jeen, W. S. Choi, M. D. Biegalski, C. M. Folkman, I. C. Tung, D. D. Fong, J. W. Freeland, D. Shin, H. Ohta, M. F. Chisholm & H. N. Lee "Reversible Redox Reactions in an Epitaxially Stabilized SrCoO_x Oxygen Sponge" *Nature Materials* **12**, 1057-1063, (2013).
5. J. J. Tunney, M. L. Post, X. Du & D. Yang "Temperature Dependence and Gas-Sensing Response of Conduction for Mixed Conducting SrFe_yCo_zO_x Thin Films" *Journal of the Electrochemical Society* **149**, H113, (2002).
6. Y. Wang, J. Chen & X. Wu "Preparation and Gas-Sensing Properties of Perovskite-Type SrFeO₃ Oxide" *Materials Letters* **49**, 361-364, (2001).
7. H. Yamada, M. Kawasaki & Y. Tokura "Epitaxial Growth and Valence Control of Strained Perovskite SrFeO₃ Films" *Applied Physics Letters* **80**, 622, (2002).
8. Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter & W. Paulus "Infinite-Layer Iron Oxide with a Square-Planar Coordination" *Nature* **450**, 1062-U8, (2007).
9. S. Inoue, M. Kawai, Y. Shimakawa, M. Mizumaki, N. Kawamura, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, H. Kageyama & K. Yoshimura "Single-Crystal Epitaxial Thin Films of SrFeO₂ with FeO₂ "Infinite Layers"" *Applied Physics Letters* **92**, 161911, (2008).
10. Y. M. Kim, J. He, M. D. Biegalski, H. Ambaye, V. Lauter, H. M. Christen, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, S. V. Kalinin & A. Y. Borisevich "Probing Oxygen Vacancy Concentration and Homogeneity in Solid-Oxide Fuel-Cell Cathode Materials on the Subunit-Cell Level" *Nature Materials* **11**, 888-94, (2012).
11. L. Suescun, O. Chmaissem, J. Mais, B. Dabrowski & J. D. Jorgensen "Crystal Structures, Charge and Oxygen-Vacancy Ordering in Oxygen Deficient Perovskites SrMnO_x (x < 2.7)" *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1698-1707, (2007).
12. D. Kan & Y. Shimakawa "Controlled Cation Stoichiometry in Pulsed Laser Deposition-Grown BaTiO₃ Epitaxial Thin Films with Laser Fluence" *Applied Physics Letters* **99**, 081907, (2011).
13. T. Ohnishi & K. Takada "Epitaxial Thin-Film Growth of SrRuO₃, Sr₃Ru₂O₇, and Sr₂RuO₄ from a SrRuO₃ target by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Express* **4**, 025501, (2011).
14. F. S. Galasso "Structure and Properties of Inorganic Solids. Vol. 7" Pergamon, (1970).
15. S. Kobayashi, Y. Tokuda, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Sato, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Cation Off-Stoichiometric SrMnO_{3-δ} Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition" *Journal of Materials Science* **46**, 4354-4360, (2011).
16. S. Kobayashi, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Labyrinth-Type Domain Structure of Heteroepitaxial SrMnO_{2.5} Film" *Applied Physics Letters* **102**, 231911, (2013).

第4章 欠陥構造に起因した陽イオン変位の可視化

4.1 緒言

結晶において周期構造の乱れ、すなわち格子欠陥、ドメイン構造やヘテロ界面等が存在する場合、その近傍には歪み場が存在し、その応力場を緩和するため原子変位を伴う[1,2]。これらの原子変位は複合酸化物であるペロブスカイト型酸化物(ABO_3)の場合、B-O ボンド距離や B-O-B の角度を変化させる為、その物性に大きく影響を与える[3]。その為、この原子変位量を実験的な側面において明らかにすることは、その材料の物性の起源を明らかにし、物性を制御する為にも、極めて重要である。過去の研究において、これらの歪み場の測定は一般的な方法として X 線回折が用いられてきた[4-7]。しかしながら、X 線回折による解析では全体の平均的な情報しか得ることができず、試料中の欠陥近傍の変化量や欠陥分布を知ることは困難である。この課題を達成する為には、非常に高い空間分解能を有する透過型電子顕微鏡が有力である。近年、透過型電子顕微鏡の装置の分解能、安定性および観察技術の向上により、原子レベルでの原子変位の観察が可能となり、多くの研究成果が報告されてきている[8-16]。しかしながら、原子変位の変化量は非常に小さく、得られた像の構造解析が困難である場合が多く存在する。そこで、この原子変位を可視化することができれば、欠陥分布や応力場の範囲等の情報を容易に把握することが可能となる。その為の手法として、本章においてフーリエ変換を用いた原子レベルでの原子変位の可視化を検討した成果に関して言及する。

この原子変位の可視化の為のモデルサンプルとして酸素欠損が周期配列したペロブスカイト型 Mn 酸化物である $SrMnO_{3-\delta}$ ($\delta = 0.4$)、すなわち $SrMnO_{2.6}$ において検討を行った。 $SrMnO_{2.6}$ は過去の研究報告により詳細な結晶構造が明らかとなっており、得られた結果の妥当性の検討を行うに際して非常に適したサンプルであると言える[17]。つまり、本章で行った酸素欠損近傍における陽イオンの原子変位の可視化手法について、結晶構造が明らかな $SrMnO_{2.6}$ において検証を行うことで、本手法の妥当性を示すことが可能となる。

4.2 実験方法

4.2.1 多結晶体 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.4$) の作製

酸素欠損を含んだ多結晶体 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.4$) すなわち、 $\text{SrMnO}_{2.6}$ を固相焼結法により作製した。原料粉末は SrCO_3 と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合し、 1300°C 、5 時間の条件にて焼結した六方晶 SrMnO_3 を用いた。六方晶 SrMnO_3 は 900°C 付近において酸素八面体が面共有から点共有となる構造相転移が起こる[26-29]。さらに高温に加熱すると酸素欠損が生じることが知られている[26-29]。そこで、高温領域で形成される、酸素欠損を含んだ $\text{SrMnO}_{2.6}$ を得る為に、原料粉末をペレット状にした後、大気中 1500°C 、12 時間加熱後、オイル中でクエンチを行った。

4.2.2 観察および解析手法

得られた多結晶体 $\text{SrMnO}_{2.6}$ は、粉砕法により TEM 試料化した。球面収差補正 STEM (ARM-200F, JEOL Ltd.) を用い、加速電圧は 200 kV にて観察を行った。また、プローブの収束半角は 22 mrad 、High Angle Annular Dark-field (HAADF) 法と Annular Bright-field (ABF) 法の検出角度はそれぞれ、 $81\text{-}228\text{ mrad}$ と $11\text{-}22\text{ mrad}$ を用い、それぞれ同時に取得した。シミュレーション像は過去に報告されている $\text{SrMnO}_{2.6}$ の Debye-Waller 因子を用いて Bloch wave 法により計算を行った。STEM により、得られた HAADF 像および ABF 像をフーリエ変換し、そこから HAADF 像からは原子変位に関する情報を、ABF 像からは酸素欠損に関する情報をそれぞれ抽出することにより、酸素欠損近傍における原子変位の可視化を行った。

4.3 結果と考察

酸素欠損を含む $\text{SrMnO}_{2.6}$ から HAADF 像と ABF 像を取得し、それぞれの像に対して二次元フーリエ変換を行った。これらのフーリエ変換は HAADF 法と ABF 法の特徴に起因した、興味深い違いを示した。HAADF 像からのフーリエ変換では、110 周波数成分に関するグループの強度が弱い一方で、100 周波数成分に関するグループは明確に確認することができる。また、ABF 像からのフーリエ変換では、110 および 100 に関するグループの周波数成分をどちらも明瞭に確認することができる。これは、HAADF 像においては陽イオン変位が主な情報として含まれている為である。言い換えれば、HAADF 像において酸素原子カラムおよび酸素原子カラム欠損の周期配列の情報は、無視できるほどに弱いと言える。その為、HAADF 像をフーリエ変換した 110 周波数成分における強度の起源は酸素原子欠損近傍の陽イオン変位の情報が弱く反映されていると考えられる。一方、HAADF 法と ABF 法において陽イオン原子変位に対する情報量に差は殆どない。つまり、ABF 像からのフーリエ変換に現れる 110 周波数成分に関するグループの強い強度は酸素原子カラム欠損の周期配列に対応していると結論づけられる。

ABF 像と HAADF 像におけるフーリエ変換において、それぞれ異なった情報を含む周波数成分を持っていることが明らかとなった。つまり、それぞれの情報のみを選択することにより、酸素欠損の周期配列およびそれに伴う陽イオン原子変位に対する情報を抽出することができる。それぞれの周波数成分の情報を抽出し逆フーリエ変換を行った。まず、HAADF 像のフーリエ変換から取得した結果に着目すると、像中の明るい強度は 100 および 110 周波数成分に関するグループにおける情報を示す。この像中の明るい強度は陽イオン原子の位置を示しているのではなく、陽イオン原子の変位方向を示している。これはフーリエ変換において抽出を行った操作は $\text{SrMnO}_{2.6}$ の情報と基本的なペロブスカイト型酸化物の結晶に対する周波数成分の情報の差分を意味している為である。言い換えれば、HAADF 像における各陽イオン原子の $\text{SrMnO}_{2.6}$ と基本的なペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の像強度の差分と言える。次に ABF 像のフーリエ変換から取得した結果に着目すると、像中の明るい強度は 110 周波数成分に関するグループにおける情報を示している。ABF 像は HAADF 像とは異なり酸素原子カラムおよび酸素原子欠損カラムの情報も含んでいる。また、110 周波数成分に関するグループのみの情報、つまり酸素原子欠損カラムの周期配列に強く依存した情報を抽出している。つまり、この像中における明るい強度は、酸素欠損および酸素原子カラムの情報を含んだ $\text{SrMnO}_{2.6}$ と基本的なペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の差分である。これら HAADF 像と ABF 像におけるフーリエ変換から、それぞれの結像の特徴に合わせて情報を抽出することにより、HAADF 像からは酸素欠損カラム近傍における陽イオン原子変位に関する情報、ABF 像からは酸素欠損カラムの周期配列に関する情報と抽出することに成功した。

図 4.3.1 に酸素欠損を ABF 像から、陽イオン変位を HAADF 像から抽出し、元の HAADF

像へ合成した結果を示す。また、図 4.3.1(a)及び(b)はそれぞれ実験およびシミュレーションの酸素欠損及び陽イオン変位を可視化した像である。シミュレーション合成像は酸素欠損カラムおよび陽イオン原子変位のコントラストが良く実験値と一致している。シミュレーションに使用した結晶モデルは過去に報告された中性子回折実験により得られた結果を用いている。図 4.3.1(c)に中性子回折より得られた酸素欠損カラム近傍の結晶モデルを示す。赤い点線は酸素欠損がない場合の仮想的な tetragonal-SrMnO₃ モデルである。この仮想的な tetragonal-SrMnO₃ は SrMnO_{2.6} を擬正方晶とした場合の格子定数を用いて、酸素原子欠損および陽イオン原子変位がないと仮定したモデルである。つまり、SrMnO_{2.6} の格子定数より tetragonal-SrMnO₃ は $a = 0.38517 \text{ nm}$ および $c = 0.3810 \text{ nm}$ とした。この tetragonal-SrMnO₃ と SrMnO_{2.6} を比較した時、Sr 原子カラムと Mn 原子カラムの変位量は、図 4.3.1(c)に示す通り、それぞれ 18.9 pm と 3.6 pm である。すなわち、本手法では僅か数 pm の変位をも可視化しうるものであることを示している[18]。

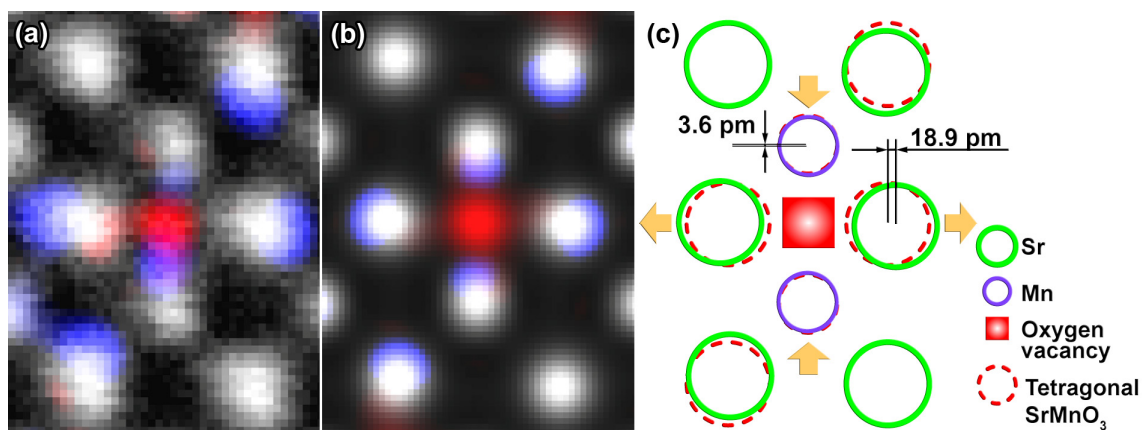


図 4.3.1 (a)実験および(b)シミュレーションの合成像。(c)は(a)および(b)の箇所に対応する SrMnO_{2.6} の結晶モデル。赤い点線は酸素欠損がない場合の仮想的な tetragonal-SrMnO₃ モデルである。変位量はこの仮想的なモデルからのずれを示している。

4.4 結論

結晶中において格子欠陥、ヘテロ界面やドメイン等が存在する場合、その周辺において原子変位が存在する。本研究では、これらの原子変位を可視化するための新たな手法として、フーリエ変換すなわち、逆空間から原子変位の情報を抽出することにより、酸素欠損近傍における原子変位の可視化を行った。具体的には酸素欠損が周期配列した $\text{SrMnO}_{2.6}$ から HAADF 像及び ABF 像を取得し、その取得した画像から酸素欠損近傍の僅か数 pm の Sr 原子および Mn 原子の変位を可視化することに成功した。また、本質的に過去報告されてきた原子変位を対象とした研究結果に対しても同様の手法を適用でき、さらに、実空間上にて取得した像を用いているため、STEM 像だけではなく、HRTEM 像や SPM 像においても適用できる。また、将来的に電子顕微鏡の性能がさらに向上し、実空間像として点欠陥等のさらに僅かな原子変位に関する情報を取得できれば、その点欠陥近傍における原子変位や点欠陥の分布を可視化できる可能性もある[18]。

4.5 参考文献

1. D. Freedman, D. Roundy & T. Arias "Elastic Effects of Vacancies in Strontium Titanate: Short- and Long-Range Strain Fields, Elastic Dipole Tensors, and Chemical Strain" *Physical Review B* **80**, 0614108, (2009).
2. J. M. Rondinelli & N. A. Spaldin "Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights from Electronic-Structure Calculations" *Advanced Materials* **23**, 3363-81, (2011).
3. M. Imada, A. Fujimori & Y. Tokura "Metal-Insulator Transitions" *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039-1263, (1998).
4. H. Trinkaus "Determination of Double-Force Tensor of Point-Defects in Cubic-Crystals by Diffuse X-Ray Scattering" *Physica Status Solidi B-Basic Research* **51**, 307, (1972).
5. Dederich, Ph "Theory of Diffuse X-Ray-Scattering and Its Application to Study of Point-Defects and Their Clusters" *Journal of Physics F-Metal Physics* **3**, 471-496, (1973).
6. P. Ehrhart "Configuration of Atomic Defects as Determined from Scattering Studies" *Journal of Nuclear Materials* **69-7**, 200-214, (1978).
7. Y. Kim, A. S. Disa, T. E. Babakol & J. D. Brock "Strain Screening by Mobile Oxygen Vacancies in SrTiO_3 " *Applied Physics Letters* **96**, 251901, (2010).
8. C. Jia, S. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe & D. Hesse "Effect of a Single Dislocation in a Heterostructure Layer on the Local Polarization of a Ferroelectric Layer" *Physical Review Letters* **102**, 117601, (2009).
9. C. L. Jia, S. B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe & D. Hesse "Atomic-Scale Study of Electric Dipoles near Charged and Uncharged Domain Walls in Ferroelectric Films" *Nature Materials* **7**, 57-61, (2008).
10. C. L. Jia, V. Nagarajan, J. Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban & R. Waser

- "Unit-Cell Scale Mapping of Ferroelectricity and Tetragonality in Epitaxial Ultrathin Ferroelectric Films" *Nature Materials* **6**, 64-9, (2007).
11. C. L. Jia, K. W. Urban, M. Alexe, D. Hesse & I. Vrejoiu "Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-Closure Domains in Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ " *Science* **331**, 1420-3, (2011).
 12. A. Borisevich, H. Chang, M. Huijben, M. Oxley, S. Okamoto, M. Niranjana, J. Burton, E. Tsymbal, Y. Chu, P. Yu, R. Ramesh, S. Kalinin & S. Pennycook "Suppression of Octahedral Tilts and Associated Changes in Electronic Properties at Epitaxial Oxide Heterostructure Interfaces" *Physical Review Letters* **105**, 087204, (2010).
 13. A. Borisevich, O. S. Ovchinnikov, H. J. Chang, M. P. Oxley, P. Yu, J. Seidel, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, R. Ramesh, S. J. Pennycook & S. V. Kalinin "Mapping Octahedral Tilts and Polarization across a Domain Wall in BiFeO_3 from Z-Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy Image Atomic Column Shape Analysis" *Acs Nano* **4**, 6071-6079, (2010).
 14. H. J. Chang, S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, M. Huijben, Y.-H. Chu, P. Yu, R. Ramesh, E. A. Eliseev, G. S. Svehnikov, S. J. Pennycook & A. Y. Borisevich "Atomically Resolved Mapping of Polarization and Electric Fields across Ferroelectric/Oxide Interfaces by Z-contrast Imaging" *Advanced Materials* **23**, 2474, (2011).
 15. K. Kimoto, T. Asaka, X. Yu, T. Nagai, Y. Matsui & K. Ishizuka "Local Crystal Structure Analysis with Several Picometer Precision Using Scanning Transmission Electron Microscopy" *Ultramicroscopy* **110**, 778-82, (2010).
 16. M. Saito, K. Kimoto, T. Nagai, S. Fukushima, D. Akahoshi, H. Kuwahara, Y. Matsui & K. Ishizuka "Local Crystal Structure Analysis with 10-pm Accuracy Using Scanning Transmission Electron Microscopy" *J Electron Microsc (Tokyo)* **58**, 131-6, (2009).
 17. L. Suescun, O. Chmaissem, J. Mais, B. Dabrowski & J. D. Jorgensen "Crystal Structures, Charge and Oxygen-Vacancy Ordering in Oxygen Deficient Perovskites SrMnO_x ($x < 2.7$)" *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1698-1707, (2007).
 18. S. Kobayashi, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Mizoguchi, Y. Sato, E. Okunishi, Y. Ikuhara & T. Yamamoto "Simultaneous visualization of oxygen vacancies and the accompanying cation shifts in a perovskite oxide by combining annular imaging techniques" *Applied Physics Letters* **100**, 193112 (2012).

第5章 総括

5.1 非化学量論組成 SrTiO₃ 薄膜

PLD 法においてレーザーフルーエンスを精密に制御することにより SrTiO₃ 薄膜中の組成を任意に制御し、Sr 過剰から Ti 過剰までの SrTiO₃ 薄膜を作製した。さらに、成膜温度及び成膜雰囲気制御することで、SrTiO₃ 薄膜中に任意の欠陥構造を制御出来ることを見出した。この欠陥構造制御技術を電子移動度及び強誘電性に応用することにより、物性の向上及び発現を達成した。Ti 過剰 SrTiO₃ 薄膜において、Sr 空孔クラスターおよび点欠陥制御を行うことにより、現在報告されている中で最も高い $53,743 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という電子移動度を達成した。これは、薄膜中の点欠陥濃度を減少させるとともに Sr 空孔クラスターにより歪場を形成することで、電子移動度向上を達成したと考えられる。また、成膜温度と成膜雰囲気を制御することにより、空孔クラスターサイズを制御し、SrTiO₃ 薄膜において陽イオン不定比性に伴う強誘電性発現させることに成功した。

従来のペロブスカイト型酸化物における物性向上および制御の代表的な手法は、薄膜と基板との格子不整合性を利用したヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造による界面における物性制御である。一方、本研究で着目した陽イオン不定比性に伴う欠陥構造制御による物性制御は新たな着想点からの成果であり、これまでの代表的なヘテロエピタキシャル薄膜に代わる物性向上手法を提案できる可能性を示唆していると言える。

5.2 酸素不定比性に関する SrMnO_{3-δ} 薄膜の成長挙動

SrMnO_{3-δ} 薄膜に関して酸素欠損と基板との格子不整合性に着目し、薄膜中の構造および酸素欠損状態は格子不整合性と密接に関係していることを明らかにした。まず、SrMnO_{3-δ} においても、SrTiO₃ と同様にレーザーフルーエンスに依存して陽イオン不定比性が存在することを見出した。さらに、SrMnO_{2.5} 薄膜では、これまで明瞭に観察されてこなかった斜方晶系ペロブスカイト型酸化物薄膜のドメイン構造を明らかにした。この SrMnO_{2.5} 薄膜におけるドメイン構造は格子不整合性を緩和させるために、迷路状のドメイン構造を形成する。さらに、このドメイン幅は薄膜と基板との格子定数による幾何学的な関係で説明できることを見出した。この事実は、SrMnO_{2.5} 薄膜に限らず、他の斜方晶系ペロブスカイト型酸化物、もしくは他の対称性を有するペロブスカイト型酸化物薄膜におけるドメイン構造にも応用できる可能性を示唆している。また、SrMnO_{3-δ} 薄膜中の酸素欠損量は格子不整合性による歪みにより、格子不整合性の大きな基板を用いた場合、酸素欠損が必然的に存在することを明らかにした。酸素欠損を含まない SrMnO₃ 薄膜を得るために、格子不整合性の小さな基板を選択する必要がある。つまり、酸素欠損の回復は、単なる酸化条件に依存するわけ

ではなく、基板との格子不整合性と密接に関係し、その不整合性が高いほど本質的に酸素欠損が生じるものと考えられる。これらの結果は、あまり着目されてこなかった、酸素欠損状態と格子不整合性の関係に対して重要な知見を与える成果である。

5.3 陽イオン変位の可視化

原子変位を可視化するための、フーリエ変換すなわち、逆空間から原子変位の情報を抽出することにより、酸素欠損近傍における原子変位の可視化を行った。具体的には酸素欠損が周期配列した $\text{SrMnO}_{2.6}$ を用い、その酸素欠損近傍の僅か数 pm の Sr 原子および Mn 原子の変位を可視化することに成功した。また、本質的に第 4.2 節で示した過去報告されてきた研究成果に対しても同様の手法を適用でき、さらに、実空間上にて取得した像を用いているため、STEM 像だけではなく、HRTEM 像や SPM 像においても適用できる。また、将来的に電子顕微鏡の性能がさらに向上し、実空間像として点欠陥の情報を取得できれば、その点欠陥近傍における原子変位や点欠陥の分布を可視化できると結論づけられる。

5.4 今後の展望

これまで、ペロブスカイト型酸化物薄膜の不定比性はあまり着目されてこなかった研究分野である。本研究では、ペロブスカイト型酸化物における陽イオン不定比性及び酸素不定比性における欠陥構造を明らかにした。その結果、陽イオン不定比性を含むペロブスカイト型酸化物中の欠陥構造を制御することにより、その欠陥構造に起因した物性の向上及び発現に応用展開することが出来ることを示した。これは、これまでのペロブスカイト型酸化物の物性制御方法である、A サイトおよび B サイトイオン置換、もしくはヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造に代表される歪やヘテロ界面制御に変わりうる、新たな研究指針であると言える。また、これまでの物性制御手法と組み合わせることにより、さらなる物性の発現及び向上が期待される。また、酸素不定比性は基板と薄膜の格子不整合性に起因する歪み場の影響により変化することを示した。このことは、薄膜中の酸素欠損量や酸素欠損の回復過程を制御する為の一つの指針として、この格子不整合性を利用することが出来ることを示している。さらに、これらの欠陥構造による原子変位のフーリエ変換を用いた可視化手法と欠陥構造制御をさらに高度に組み合わせ行くことで、材料科学の分野において大きな貢献を達成しうる成果であると結論づけられる。