

学位論文の要約

氏名 麻生 亮太郎

題目

走査型透過電子顕微鏡による遷移金属酸化物薄膜の局所構造・歪み解析

遷移金属酸化物から構成されるヘテロ構造は、バルクには無い物性を発現することから幅広く研究されてきている。その中でも、ペロブスカイト酸化物 ABO_3 薄膜における八面体構造の歪みは、マクロな物性に大きく寄与するため詳細な構造の理解が必要となる。しかし、八面体を構成する酸素原子はその弱い電子散乱能のため、電子顕微鏡で観測することは一般的に困難であった。

今回、軽元素可視化に特化した **ABF-STEM** 法を用い、さらに本来の構造を正確に抽出するために、高速走査画像積算法を応用することで、原子位置を **pm** オーダーの精度で検出することを可能とした。これにより、界面における八面体接合を直接観測し、界面直上における酸素原子変位が薄膜構造と強い相関を持っていることを明らかとした。

第 1 章では、緒言として近年盛んに研究がなされている遷移金属酸化物のヘテロ構造について述べている。ヘテロ界面のような局所構造の解析には、最新の電子顕微鏡技術が用いられており、原子レベルで構造の解釈を行うことが可能となっているが、軽元素の可視化という重大な問題が残っていた。電子顕微鏡におけるブレークスルーとして球面収差補正技術が確立されたことで、空間分解能が著しく向上し、さらに結像理論の発展から軽元素可視化技術も考案されており、遷移金属酸化物薄膜の特殊な物性について構造の面から解釈できると期待されている。

第 2 章では、電子顕微鏡技術について原理と手法を詳細に説明している。画像取得法では、今回画像の精度を上げるために高速走査画像を積算する新たな手法を用いることで、原子分解能像における原子位置を **pm** の精度で検出することを可能とした。本手法を **HAADF** 像と **ABF** 像に適用させることで、全ての原子を捉えることでヘテロ界面におけるわずかな歪みの解釈を可能とした。

第 3 章では、実際の試料として $GdScO_3$ 基板上の $SrRuO_3$ 薄膜について構造解析を行った。**X** 線回折と **TEM** の電子線回折による構造解析により、 $SrRuO_3$ 薄膜の膜厚に依存して単斜晶から正方晶構造への構造相転移が起こることを見出した。また、この結晶構造の違いは、磁気異方性の違いといった磁気特性にも影響を与えることを明らかとした。

第 4 章では、 $GdScO_3$ 基板上の $SrRuO_3$ 薄膜について **STEM** 法による **HAADF** 像解析を行うことで、膜厚に依存したわずかな格子歪みの違いを見出し、**ABF** 像解析によりヘテロ界面における酸素八面体の構造歪みの直接観察に成功した。界面における薄膜と基板との格子ミスマッチを緩和するため、数ユニットセルの遷移層を経て八面体傾斜が変化し一定の値に収束することが明らかとなった。この遷移層の数と収束する傾斜角は構造によって

異なり、正方晶構造ではヘテロ界面で急峻に変化し傾斜角が大きく抑制されていることが分かった。また、八面体を構成する酸素原子の変位量を調べることで、界面直上の面内方向の酸素変位量が構造の違いによって大きく異なることが判明した。これにより、構造相転移が八面体傾斜の緩和と相関しており、界面直上の酸素原子変位が構造歪みを誘起していることを明らかとした。

第 5 章では、この界面構造に着目し、その界面構造を直接操作することで、八面体構造の制御を試みた。具体的には、同一の GdScO_3 基板上にペロブスカイト酸化物の A サイトカチオンを変化させた ATiO_3 薄膜を作製し観測することで、基板からの八面体傾斜の浸透が A サイトカチオンのイオン半径に強く依存することを解明した。特に BaTiO_3 薄膜では、ヘテロ界面において 1 ユニットセルで基板の八面体傾斜を抑制してほぼ直立の八面体接合を実現した。同じ基板上での薄膜構造変化を捉えることで、基板からの八面体傾斜の浸透が A サイトカチオンを変えることで原子レベルで制御することが可能であることを実証した。

第 6 章では、これまでの知見から、 $\text{SrRuO}_3/\text{GdScO}_3$ ヘテロ界面にイオン半径の大きな Ba を持つ BaTiO_3 層を挿入することで、八面体傾斜の制御を試みた。結果として、ヘテロ界面直上における酸素原子変位を完全に抑制することに成功した。大きな八面体傾斜を持つ GdScO_3 基板上に成長させているにもかかわらず、 BaTiO_3 層を挿入することであたかも八面体傾斜を持たない基板上に成長させた状態を作り出すことで、本来単斜晶となるべき薄い膜厚において正方晶構造を安定化させることができた。さらに、ヘテロ界面では消失していた傾斜角が膜表面に行くにつれて復元され、 $\text{SrRuO}_3/\text{GdScO}_3$ の正方晶構造で観測された傾斜角に収束することが分かった。磁気輸送特性からも、正方晶構造であることが確認された。このように、界面を操作することで薄膜構造の制御が可能であることを示すことができた。

第 7 章では、基板から受けるエピタキシャル歪みの影響を考察するために、今までの伸張歪みに加えて圧縮歪みを薄膜に導入することで構造の変化を調査した。これまでの伸張歪みの GdScO_3 基板の代わりに NdGaO_3 基板を用いて圧縮歪みを導入することで、 SrRuO_3 薄膜中の八面体の傾斜は界面数層で抑制されて正方晶構造になることが分かった。磁気測定により、同じ正方晶構造でも磁気異方性が圧縮歪みと伸張歪みで異なることが明らかとなった。このように、基板から受ける歪みの違いが薄膜の構造特性に大きく影響することを見出した。

現在、機能性酸化物ヘテロ構造について数多くの研究が行われてきているが、材料設計の指針となる構造メカニズムは未だ明らかとなっていない。本研究で提案した構造解析手法は、材料の界面構造の原子分解能観察において高い汎用性を持った解析手法である。また、得られた解析結果は、新規材料開発において大いに役に立つ知見であると考えられる。本手法を用いて様々なヘテロ構造を包括的に解析することで、物性に関わる酸素八面体の原子レベルでの構造制御が可能になると考えている。