

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	麻生 亮太郎
論文題目	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		
( 論文内容の要旨 )			
<p>本論文では、ペロブスカイト酸化物薄膜のヘテロ界面において、基板に誘起された歪み構造を明らかにする目的で、球面収差補正された走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) を適用し精密構造解析を行った。申請者は、原子分解能 STEM 法における試料ドリフトの問題を克服するために、高速走査画像積算法を開発した。これにより、局所領域の原子分解能像から数 pm の精度で原子位置を決定することを可能にした。さらに、環状明視野 (ABF) 像の取得に取り組み、従来困難とされていた軽元素の可視化を実現した。このような技術的改良により、ヘテロ界面近傍における酸素を含むすべての原子位置を決定し、下記に記すエピタキシャル薄膜について精密な局所構造・歪み解析を行った。</p> <p>GdScO<sub>3</sub> 基板上的 SrRuO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜について X 線回折を測定した結果、SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の構造は膜厚に依存し、16 nm を境に単斜晶から正方晶へ構造相転移することを見出した。この試料を断面方向から ABF 像観察し、ヘテロ界面近傍の構造解析を行った結果、基板に誘起される格子歪みに起因する酸素八面体の連結性は単斜晶と正方晶で僅かに異なり、薄い膜厚で現れる単斜晶では、酸素八面体は正方晶に比べ大きく傾斜していることを明らかにした。また、基板と薄膜との酸素八面体傾斜角の違いを緩和するために、界面近傍には数単位胞の厚さの遷移層が存在することも見出され、構造相転移は基板からの格子歪みと酸素八面体傾斜の緩和に相関していることが明らかにされた。</p> <p>上記の知見をもとに、申請者はヘテロ界面構造を直接操作することによる薄膜構造の制御に着目し、まず、異なった A サイトカチオンサイズを有するペロブスカイト酸化物 ATiO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、それらのヘテロ界面構造を解析した。その結果、A サイトカチオンサイズが小さくなるにつれて、基板に誘起される酸素八面体の傾斜が薄膜内に深く浸透していることを発見した。さらに、この酸素八面体傾斜の浸透する深さは、界面直上における基板と薄膜の連結酸素原子の面内変位量に依存し、変位量が大きいほど傾斜は深く浸透することを明らかにした。すなわち、大きな A サイトカチオンサイズを有する ATiO<sub>3</sub> は酸素八面体の傾斜を抑制する働きがあることを示した。</p> <p>この知見から、申請者は GdScO<sub>3</sub> 基板と SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の間に BaTiO<sub>3</sub> 層を挟むことにより、SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の構造制御を行った。その結果、界面直上における酸素八面体の傾斜を抑制する BaTiO<sub>3</sub> 層の効果により、10 nm の膜厚の SrRuO<sub>3</sub> 薄膜において、基板からの面内格子歪みを維持しつつ、酸素八面体の傾斜のない正方晶構造を作製することに成功した。この結果は、ヘテロ界面における酸素八面体の連結性が、薄膜の構造に強く影響することを実験的に初めて実証したものである。一連の研究成果は、ヘテロ界面における酸素八面体の連結性を操作することで薄膜構造を制御するという、新しい薄膜作製法の提唱にも繋がった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

近年、遷移金属酸化物薄膜の新規機能性発現を目指して、基板とのヘテロ界面の構造を制御する試みが多くなされている。特に、基板に誘起される格子歪みは、エピタキシャル薄膜の構造を支配する因子の一つとして注目されているが、それを原子レベルで詳細に解析した例は少ない。

本論文では、原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) を適用し、ヘテロ界面の精密構造解析を行った。特に、STEMの新しい結像法である環状明視野像 (ABF) を用い、酸化物中の酸素の可視化を行うことにより、ヘテロ界面近傍における酸素八面体の傾斜とその変化を詳細に調べることにより、薄膜構造に対する格子歪みの影響を明らかにした。具体的には、 $\text{GdScO}_3$ 基板上にエピタキシャル成長させた $\text{SrRuO}_3$ 薄膜について、ヘテロ界面近傍の酸素原子位置を数pmの精度で決定することにより、酸素八面体の連結性について新しい知見を得ることに成功した。すなわち、エピタキシャル整合による格子歪みの一部は酸素八面体の傾斜角度を変化させることで緩和されており、その変化は界面で急峻に生ずるのではなく、数単位胞の厚さを有する遷移層が形成されていることを明らかにした。さらに、その遷移層の厚さは界面直上における酸素原子の面内変位量に依存していることを結論した。

上記の結果をもとに、ヘテロ界面における酸素八面体連結性を制御する目的に、 $\text{GdScO}_3$ 基板上にペロブスカイト酸化物 $\text{ATiO}_3$ のAサイトカチオンサイズを変化させた薄膜を作製し、局所構造の精密解析を実施した。その結果、基板に誘起された酸素八面体傾斜は、Aサイトカチオンサイズが小さいほど薄膜内に深く浸透することを見出した。また、酸素八面体の浸透深さは界面直上における酸素原子の変位量に依存し、Aサイトカチオンサイズが大きい場合、基板と薄膜の酸素八面体を連結している酸素の面内変位の自由度が小さくなるため、薄膜内の酸素八面体はヘテロ界面直上から垂直に配向することを明らかにした。

これらの知見から、申請者はヘテロ界面における酸素八面体連結性を操作することで薄膜の構造を制御することを着想するに至った。そこで、 $\text{GdScO}_3$ 基板と $\text{SrRuO}_3$ 薄膜の界面にAサイトカチオンサイズが大きい $\text{BaTiO}_3$ を3単位胞の厚さの層を挿入することにより、 $\text{SrRuO}_3$ 薄膜の構造を制御することを試みた。その結果、 $\text{SrRuO}_3$ 薄膜は基板に起因する格子歪みを維持しつつ、酸素八面体の傾斜が存在しない構造を作製することに成功した。これらの成果は、ヘテロ界面構造の解明だけでなく、界面における原子変位を利用した、新規の薄膜構造作製法の提案という意味でも重要な貢献があったと認められる。

本研究を遂行するに当たり、STEMによる精密構造解析の実験的な問題点は、高速走査画像積算法を開発することにより克服された。この手法は、酸化物ヘテロ界面構造に留まらず、ナノ構造体や結晶内の欠陥領域における新しい局所構造解析法として、今後の発展が期待される。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降