

ペロブスカイト酸化物中の酸素欠損に伴う陽イオン原子変位の可視化

Visualization of oxygen vacancies and the accompanying cation shifts in a perovskite oxide

JFCC¹, 東大新領域², Monash Univ.³, 日本電子⁴, 東大総研⁵, 名大工⁶ ◦小林俊介^{1,2}, Scott D. Findlay³,
奥西栄治⁴, 幾原雄一^{1,5}, 山本剛久^{1,2,6} JFCC¹, Univ. Tokyo², Monash Univ.³, JEOL Ltd.⁴, Univ.
Tokyo⁵, Nagoya Univ.⁶ ◦S. Kobayashi^{1,2}, S. D. Findlay³, E. Okunishi⁴, Y. Ikuhara^{1,5}, T. Yamamoto^{1,2,6}

E-mail: s_kobayashi@jfcc.or.jp

【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。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。原子変位の変化量は非常に小さく、得られた像から直接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事ができれば、欠陥分布や応力場の範囲等の情報を容易に把握する事が可能となる。その為の手法として、酸素欠損が周期配列した $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.4$) においてフーリエ変換を用いた原子レベルでの酸素欠損近傍における陽イオン原子変位の可視化を検討した。

【実験方法】多結晶性 $\text{SrMnO}_{2.6}$ 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。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事により、酸素欠損近傍における原子変位の可視化を行った。

【結果と考察】図 1(a) に HAADF 像と ABF 像のフーリエ変換から、陽イオン変位及び酸素欠損の情報を抽出し、元の HAADF 像とそれぞれの情報を可視化した合成像を示す。また、図 1(b) において、シミュレーション像から、同様の処理過程を行ったシミュレーション合成像も示す。この合成像において、明瞭に酸素欠損カラム近傍における陽イオン原子変位を確認することができる。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 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- SrMnO_3 モデルである。この仮想的な tetragonal- SrMnO_3 は $\text{SrMnO}_{2.6}$ と同じ格子定数とし、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、 $\text{SrMnO}_{2.6}$ の格子定数より tetragonal- SrMnO_3 は $a = 0.38517 \text{ nm}$ および $c = 0.3810 \text{ nm}$ とした。この tetragonal- SrMnO_3 と $\text{SrMnO}_{2.6}$ を比較した時、Sr 原子カラムと Mn 原子カラムの変位量は、それぞれ 18.9 pm と 3.6 pm である。このことは本手法を用いることにより、僅か数 pm の変位を可視化できることを示している[1]。

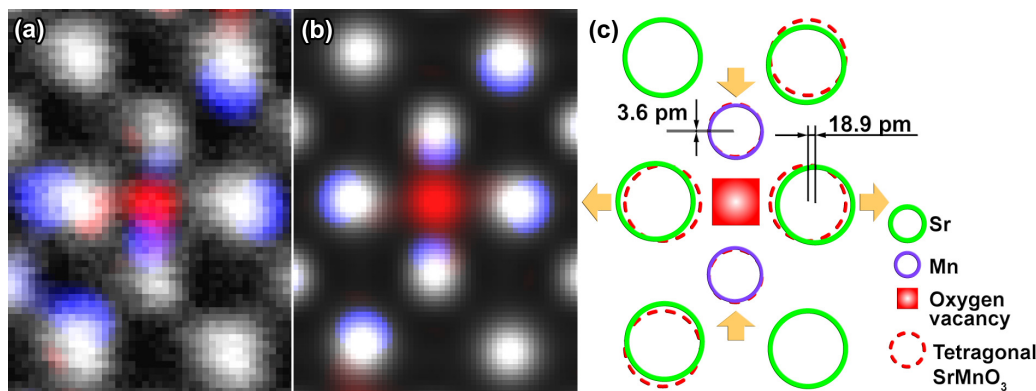


図 1 実験(a)およびシミュレーション(b)の酸素欠損及び陽イオン変位の可視化像。赤いコントラストは酸素欠損箇所、青いコントラストは陽イオン変位方向を示す。(c)は(a)および(b)の箇所に対応する $\text{SrMnO}_{2.6}$ の結晶モデル。赤い点線は O 欠損がない場合の仮想的な tetragonal- SrMnO_3 モデルである。変位量はこの仮想的なモデルからのずれを示している。

【参考文献】 [1] S. Kobayashi et al., *Applied Physics Letters* **100**, 193112 (2012).