

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02746

研究課題名(和文) 電場印加マイクロ秒観察による強誘電体ドメインの構造物性解明

研究課題名(英文) Elucidation of structural properties of ferroelectric domains revealed by in-situ biasing together with microsecond HVEM observation

研究代表者

佐藤 和久 (Sato, Kazuhisa)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：70314424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子直接検出型CMOSカメラを搭載した超高压電子顕微(HVEM)を用いて、リラクサー強誘電体PMN-0.3PTの分極反転過程の直接観察を試みた。HVEMに対応した新規電場印加ホルダーを製作し、PMN-0.3PT単結晶にHVEM内で電場を印加しながらドメイン構造変化を1/400秒のフレームレートで高速観察した。1 kV/mmの電場印加により、ドメインのコーナーから反転が始まりドメイン内部へと急速に伝播した。分極反転の速度論をKolmogorov-Avrami-Ishibashiモデルに基づいて解析した結果、2次元的な核生成・成長であることが判明した( $n = 2.4-3.2$ )。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の大きな特徴は、超高压電子顕微鏡を活用したバルク強誘電体試料の電場印加その場観察にある。実デバイスを模擬したバルク状厚膜試料を用いて、組成相境界近傍における強誘電体ドメイン構造とその電場応答を従来にない1/400秒スケールで可視化した点に学術的意義がある。リラクサー現象の構造物性を明らかにする上で、バルク単結晶に近い厚膜試料を対象とした電場印加高速その場観察法の実現は、統計的信頼性の観点から非常に有用と考えられ、広範な用途を有するリラクサー強誘電体材料開発のための研究手法として今後の発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric materials such as PMN-PT are known as relaxor ferroelectrics characterized by inhomogeneous nanostructures known as polar nano-regions. To elucidate ferroelectric domain switching mechanism, we employed in situ biasing in a high-voltage electron microscope (HVEM) equipped with a direct electron detection (DED) CMOS camera. We developed a novel electrical biasing specimen holder for in situ HVEM observation. The DED camera enables fast image acquisition with a frame rate of 400 fps. Microstructures of the PMN-0.3PT specimens were composed of ferroelectric domains, 100~200 nm in sizes, oriented [110] and [1-10] directions. By applying electric field (1 kV/mm) in the [110] directions, domain switching initiated at a corner of a domain, and propagated rapidly. Domain switching kinetics was analyzed based on the Kolmogorov-Avrami-Ishibashi model and found that the switching proceeds via two-dimensional nucleation and growth ( $n = 2.4-3.2$ ).

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：電場印加 マイクロ秒観察 時間分解 超高压電子顕微鏡 リラクサー強誘電体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鉛系ペロブスカイト型酸化物強誘電体は、室温において大きな圧電定数を示し、キュリー温度が高いことから、センサー・メモリなどの電子部品やアクチュエータとして幅広く使用されている。代表的な鉛系酸化物である  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) は、正方晶と菱面体晶構造との組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary; MPB) において極めて優れた誘電・圧電特性を示し、高変換効率圧電単結晶として注目されている。このとき、MPB において PMN-PT は複雑な微細組織を示し、誘電・圧電特性が発散する。したがって、MPB 近傍におけるドメイン構造と電場下でのドメイン構造変化を明らかにすることが、MPB での誘電・圧電特性解明に不可欠である [Noheda et al. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054104, Gou et al. *J. Phys. Cond. Matter*: **15** (2002) L77]。

このような強誘電体におけるドメイン構造は、常誘電相から強誘電相への相転移により導入され、外部電場を印加することにより、ドメインの大きさやドメイン境界の形状が変化する。大きさ数十ナノメートルからサブミクロンスケールのドメイン構造観察には、透過電子顕微鏡法 (TEM) が最も適しており、このとき、試料に電場を印加することが可能な試料ホルダーを用いることにより、MPB 近傍でのドメイン構造の外部電場応答特性を直接観察することが可能である。実際に、加速電圧 200 kV クラスの汎用 TEM と CCD カメラを用いた観察が行われてきた [例えば、Y. Sato et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 187601]。しかしながらこれらの先行研究では、観察視野が薄片化した領域 (厚さ約 100 nm 以下) に限られること、カメラの時間分解能 (1/30 秒) を超える高速現象は捉えることが難しいこと、などいくつかの課題が残されていた。

試料厚さに起因する薄膜効果を除外し、バルク試料と同等の構造物性を評価するためには、厚さ数マイクロメートルもの極厚試料の組織 (実空間) と構造 (逆空間) を観察することが可能な超高压電子顕微鏡 (HVEM) の利用が有用である。申請者所属部局に新設の HVEM は電子直接検出型 CMOS カメラを搭載し、最速 1600 フレーム/秒 (1 フレーム 625 マイクロ秒) もの超高速での画像撮影が可能であり、構造相転移の超高速原子スケール観察 (アモルファスの結晶化 [Yasuda, *Cryst. Growth & Des.* **18** (2018) 3302]、規則-不規則相転移 [Sato & Yasuda, *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 153101]) に威力を発揮しつつある。そこで、この HVEM と電子直接検出型カメラを用いることにより、電場印加によるドメインスイッチング現象 (スイッチングの起点、初期形状、遷移状態、成長速度) を従来にない速さと精度で実空間において捉えるという本研究の着想を得た。

### 2. 研究の目的

本研究では、巨大誘電・圧電特性を示す、組成相境界 (MPB) 近傍の  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) 単結晶について、超高压電子顕微鏡 (HVEM) によるバルク状厚膜試料観察を基軸に、(1) 強誘電体ドメイン構造の試料厚さ依存性解明、(2) HVEM に対応した電場印加試料ホルダーの制作、(3) 電場印加マイクロ秒スケール HVEM 観察によるドメインスイッチング現象の可視化、について系統的に研究を行い、新奇な電場印加マイクロ秒スケール観察の実現による高速ドメインスイッチング現象解明の観点から、MPB での誘電特性発現に関わる構造物性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

PMN-xPT (公称組成:  $x = 0.3$ ) 単結晶ウェハから 3 mm 角の小片を切り出し、機械研磨と Ar イオンミリングにより透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料を作製した。超高压電子顕微鏡 (JEM-1000EES, 1 MV) 内での試料への電場印加には自作した電場印加試料ホルダーを用いた。直流電源を用いて試料に定電圧 (0-1 kV) を印加し、電子直接検出型カメラ (Gatan K2IS) を用いて、フレームレート 400 fps (2.5 ms / frame) にて微細組織変化をその場観察した。このとき、Look-back time を 1-2 s とした。電場印加によるドメイン構造変化と動画記録開始の時間差  $\delta t$  は look-back 機能により補償される (図 1)。

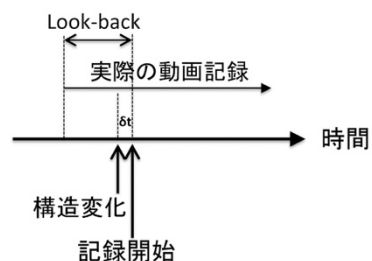


図 1. Look-back 機能を示す模式図.

### 4. 研究成果

#### (1) 電場印加試料ホルダーの試作

本研究では、電場印加による強誘電体ドメインスイッチングの HVEM 内その場観察を行うため、電顕試料に電場を印加することが可能な試料ホルダーを設計・試作した。設計に際し、(1)日本電子製 物質・生命科学超高压電子顕微鏡 JEM-1000EES に対応した形状・寸法とすること、(2)直径最大 3 mm  $\phi$  の電顕試料に直流電圧(最大 1 kV/mm、PMN-PT の動作電圧に相当)が印加可能なこと、(3)ポールピースギャップ内で $\pm 50^\circ$  傾斜(一軸傾斜)が可能であること、(4)試料及び電極の着脱が繰り返し可能であること、の 4 点を基本コンセプトとした。作製した電場印加試料ホルダーの外観と電極の例(右下)を図 2 に示す。

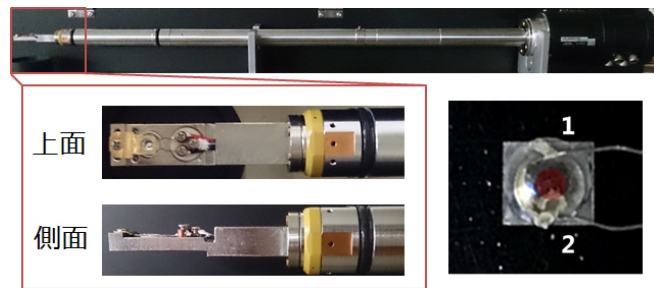


図 2. 自作した試料ホルダーの外観と電極の例。

## (2) 過渡現象とカメラの時間分解能に関する検討

作製した電場印加試料ホルダーを用いた電場印加時の過渡現象について検討した。実測の端子間抵抗(約 40M $\Omega$ )と静電容量推定値(数 pF)を用いて、回路の時定数は 100  $\mu$ s のオーダーとなった。用いた直流安定化電源の定電圧過渡応答は 50  $\mu$ s である(カタログ値)。一方、観察に用いた電子直接検出型 CMOS カメラの時間分解能は 2.5 ms である。したがってカメラの時間分解能の範囲では、強誘電体ドメイン構造は印加された電場に対して瞬時に応答するとみなせることが判明した。

## (3) 1 MeV電子による照射損傷に関する検討

1 MV超高压電子顕微鏡観察条件下での弾き出し損傷の程度についてMcKinley-Feshbachの式を用いて見積もった結果、Pbの場合の損傷形成速度は $2.3 \times 10^{-4}$  dpa/sとなった。したがって、観察中のはじき出し損傷は無視しうる程度であり、HVEM電場印加その場観察により観察されるドメイン構造変化は電場印加に起因すると判断できることを確認した。

## (4) 電顕観察用試料の作製

集束イオンビーム加工による楔形試験片は、試料の微細組織と構造欠陥の試料厚さ依存性を調べる上で非常に有効であったが、安定した電極形成が難しく、電場印加実験にはイオンミル試料を用いることにした。PMN-PT 単結晶は脆く容易に破壊するが、機械研磨の最終工程での試料厚さを調整することにより、Ar イオンミリング過程での破壊を抑制できることを見出し、安定した TEM 試料作製法を確立した。薄片化した PMN-PT 試料の化学組成を TEM-EDS により分析した結果、PT 濃度は 28-30 at%であり、公称組成(PMN-xPT,  $x=0.3$ )と概ね一致することを確認した。STEM-EELS により観察視野の試料厚さを約 1~2  $\mu$ m と見積もった。最適観察試料厚さの設定に際し、並行して検討を進めてきた HVEM による Si、GaN 楔形単結晶における透過能調査結果を参考にした。

## (5) 電場印加その場観察

電場印加によるドメイン構造変化を捉えた明視野 TEM 像の例を図 3 に示す。電場( $E = 1$  kV/mm)は紙面内矢印の向きに印加した。(a)は電場印加 45ms 後、(b)は 75ms 後の画像である。特徴的な変化を起こしたドメインを破線で囲んでいる(1~5)。各ドメインは時間経過と共にコントラストを変え、分極反転が進行していると考えられる。制限視野電子回折図形を図 3(a) 左上に示す。

典型的なドメイン構造変化を捉えた TEM 明視野像とその模式図を図 4 に示す。1 kV/mm の電場印加により、ドメインのコーナーから反転が始まり、ドメイン内部へと急速に伝播した。最後に元のドメイン壁近傍に

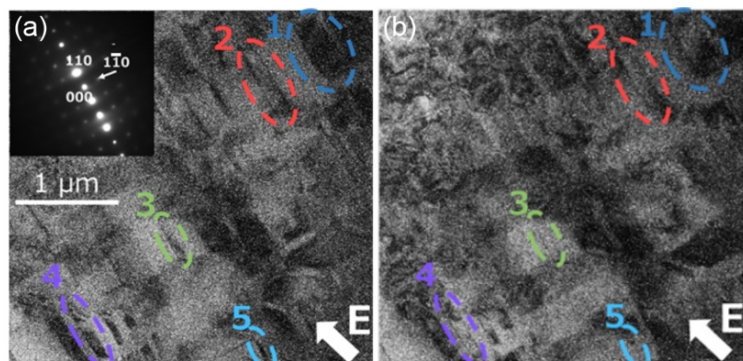


図 3. 電場印加その場観察結果. (a) 45ms, (b) 75ms 後。

コントラストが残留し、やがて消滅した。多数のドメインについて、そのコントラスト変化を詳細に解析した結果、分極反転に伴うドメイン面積の時間変化  $\eta$  (反転割合に相当)について図 5 に示す結果が得られた。ドメイン#1~5 はそれぞれ図 3 の TEM 像に示したドメイン 1~5 に対応している。図 5 に示すように、分極反転は多段的な変化であることが判明した。さらに急激なドメイン形態変化が生じる区間(~20 ms)が存在し、その変化速度は 6~8  $\mu\text{m/s}$ 、反転に要する時間は約 60 ms であった。分極反転の速度論を Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) モデル [Ishibashi & Orihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4650, Tagantsev et al. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 214109]に基づいて解析した。ここで、 $\eta$  は以下の式(1)で表される。

$$\eta(t) = 1 - \exp[-(t/t_0)^n] \quad (1)$$

$t_0$  と  $n$  はフィッティングパラメーターである。その結果、得られた  $n$  値は 2.4 から 3.2 の範囲であり、したがって観察されたドメイン形態変化は 2 次元的な現象であることが判明した。

本研究では、HVEM と高速カメラを用いることにより、電場印加によるリラクサー強誘電体における分極反転の一端をミリ秒オーダーで可視化することができた。

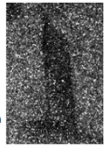
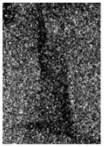




段階	初期	中期	後期
TEM像			
模式図 ドメイン (110)			
変化の様子	頂点から緩慢に形態変化	ドメイン内部へ急激に形態変化	一部コントラスト残留、その後、消滅

図 4. 分極反転によるドメイン構造変化過程。

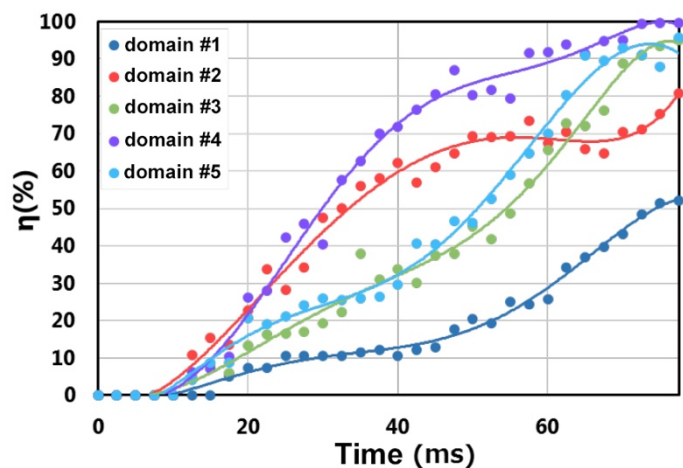


図 5. 分極反転によるドメイン面積の時間変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K. Sato and H. Yasuda	4. 巻 5
2. 論文標題 Athermal crystal defect dynamics in Si revealed by cryo-high-voltage electron microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1457-1462
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.9b03028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato and H. Yasuda	4. 巻 25 (suppl.2)
2. 論文標題 Probing threading dislocations in a micrometer-thick GaN film by high-voltage scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy & Microanalysis	6. 最初と最後の頁 842-843
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1017/S143192761900494X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda, and H. Mori	4. 巻 60
2. 論文標題 High-voltage scanning transmission electron microscopy: a tool for structural characterization of micrometer-thick specimens	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 675-677
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MC201801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐藤和久, 保田英洋	4. 巻 54
2. 論文標題 超高圧電子顕微鏡による観察可能試料厚さの定量評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 90-93
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato and H. Yasuda	4. 巻 3
2. 論文標題 Probing crystal dislocations in a micrometer-thick GaN film by modern high-voltage electron microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13524-13529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuhisa Sato, Yuki Yamashita, Hidehiro Yasuda, and Hirotarō Mori	4. 巻 56
2. 論文標題 Maximum usable thickness revisited: Imaging dislocations in Si by modern high-voltage scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100304 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.100304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計16件(うち招待講演 3件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 佐藤和久, 朝倉直哉, 保田英洋
2. 発表標題 リラクサードメイン構造の電場印加その場超高压電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤和久, 朝倉直哉, 保田英洋
2. 発表標題 Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> における微細ドメイン構造の電場印加その場超高压電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本金属学会第166回(2020年春期)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Sato and H. Yasuda
2. 発表標題 Evaluation of the maximum usable thickness of semiconductor crystals in high-voltage scanning transmission electron microscopy
3. 学会等名 12th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC-2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤和久, 朝倉直哉, 保田英洋
2. 発表標題 超高压電子顕微鏡を活用したリラクサードメイン構造の電場印加マイクロ秒観察
3. 学会等名 東北大学金属材料研究所ワークショップ「強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Sato and H. Yasuda
2. 発表標題 Probing threading dislocations in a micrometer-thick GaN film by high-voltage scanning transmission electron microscopy
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤和久, 保田英洋
2. 発表標題 クライオ超高压電子顕微鏡によるSi{113}欠陥の生成・消滅過程
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤和久, 保田英洋
2. 発表標題 低温電子照射によりSi(110)単結晶に導入される{113}欠陥の超高压電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda, and H. Mori
2. 発表標題 Evaluation of the maximum usable thickness of semiconductor specimens in high-voltage scanning transmission electron microscopy
3. 学会等名 12th Japanese-Polish Joint Seminar on Macro and Nano Analysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤和久, 保田英洋
2. 発表標題 低温電子照射によりSiに導入される格子欠陥のクライオ超高压電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤和久, 山下悠輝, 保田英洋, 森博太郎
2. 発表標題 1MV STEMによるGaN厚膜試料中の転位の観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第74回学術講演会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 佐藤和久, 山下悠輝, 保田英洋, 森博太郎
2. 発表標題 超高圧電子顕微鏡によるGaN厚膜試料における観察可能試料厚さの定量評価
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝倉直哉, 佐藤和久, 保田英洋
2. 発表標題 電場印加による強誘電体ドメイン構造変化の超高圧電子顕微鏡その場観察
3. 学会等名 日本金属学会関西支部 材料物性工学談話会平成29年度第2回講演会&ポスター発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda, and H. Mori
2. 発表標題 Maximum usable thickness revisited: Imaging dislocations in semiconductors by modern high-voltage scanning transmission electron microscopy
3. 学会等名 The 3rd East-Asia Microscopy Conference (EAMC3) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤和久, 山下悠輝, 保田英洋, 森博太郎
2. 発表標題 超高圧電子顕微鏡による観察可能試料厚さの定量評価
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤和久, 山下悠輝, 保田英洋, 森博太郎
2. 発表標題 超高圧電子顕微鏡による観察可能試料厚さの評価
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期(第161回)講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 朝倉直哉, 佐藤和久, 保田英洋
2. 発表標題 電場印加による強誘電体ドメイン構造変化の超高圧電子顕微鏡その場観察
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期(第161回)講演大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://researchmap.jp/read0158304/">https://researchmap.jp/read0158304/</a>
---------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	保田 英洋  (Yasuda Hidehiro)  (60210259)	大阪大学・工学研究科・教授    (14401)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	小林 慶太 (Kobayashi Keita) (40556908)	大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・助教  (14401)	