

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14623

研究課題名(和文) ナノ電子プローブによる界面誘起分極構造の発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of interface induced polarization using electron nano-probe

研究代表者

森川 大輔 (Morikawa, Daisuke)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10632416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ電子プローブを用いた収束電子回折法による高精度電子密度分布解析手法の確立と、その界面誘起分極構造への応用を行った。電子密度分布解析の高精度化では、ビームロックングによる大角度収束電子回折図形を用いた場合の精度向上の検証とその起源の解明を行った。また、晶帯軸入射とビーム傾斜条件でのデータを用いた場合の精度を比較し、その起源を明らかにした。界面誘起分極構造としてCaTiO<sub>3</sub>の双晶界面の解析を行った。各電子プローブ位置での収束電子回折図形の対称性の変化から、界面において中心対称性の破れを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面や粒界ではバルクとは異なる物性を示す場合があり、近年のデバイスの小型化に際してその重要性は増している。本研究によりナノ電子プローブを用いた電子密度分布解析手法の高精度化が実現し、今後様々な物質群への応用が行われる。また本研究で初めて界面での収束電子回折図形の取得に成功し、界面誘起強誘電性の解明に確かな一歩を刻むことができた。今後は開発した手法を用いて界面の電子密度分布解析を進め、その起源の解明とその応用へと進展していくことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Improvement of electron density distribution analysis by convergent-beam electron diffraction using a nano-electron probe was conducted. Diffraction patterns with large convergence angle have advantage for precise determination of electron density and the origin was discussed. Crystal zone axis incidence and the data obtained from slight beam tilting condition were used for structural refinement and the difference were investigated. The twin interface of CaTiO<sub>3</sub> was analyzed as an interface-induced polarization structure. From the symmetry change of the convergent-beam electron diffraction pattern at each electron probe position, the breaking of centrosymmetric at the interface was found.

研究分野：電子線結晶学

キーワード：収束電子回折 電子顕微鏡 界面誘起強誘電性 局所構造解析 ビームロックング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

異なる結晶の界面やドメイン境界では、バルク状態では実現しない様々な興味深い物性が実現している。特に接合面における歪みや中心対称性の破れによる分極構造の発現が多数報告されている。バルクよりも1桁大きな自発分極の発現、室温での強誘電性の発現、400 K まで安定な強誘電ナノドメインの発現、結晶ドメイン境界でのみ発現する強誘電性、基板終端の違いによる分極構造の変化などが界面誘起による分極構造の例である。これらは、ピエゾ素子やコンデンサ等への応用の可能性から、近年盛んに研究されている。

これらの物性発現は、格子歪みによる原子変位や中心対称の破れからなる電子密度、電子状態の変化等によるものと推測できる。しかし界面近傍におけるナノメータスケールの局所領域を解析する手法は十分ではなく、電子密度や静電ポテンシャル分布の詳細は明らかになっていない。界面誘起による分極構造を産業応用し、また新たな物質設計の指針を示すためには、電子密度レベルでの界面局所構造の議論が不可欠である。

バルク試料の精密構造解析や電子密度分布解析には、放射光 X 線の利用が有用である。近年の進展により、サブマイクロプローブを用いた数十 nm の微小領域の解析が可能になっているが、界面や境界近傍の解析は未だ難しい。表面の解析においては様々なプローブ顕微鏡が開発されており、局所領域からのデータ取得が可能であるが、界面や境界近傍、1 nm の局所領域を特定し解析する手法は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた手法が最も有力である。これまでの TEM による解析は、高分解能像や走査透過型電子顕微鏡(STEM)像を用いた実空間イメージング手法が主である。近年の球面収差補正技術をもってしても、原子変位検出における分解能は数 pm 程度であり、界面・境界近傍の3次元的な結晶構造や電子密度分布・静電ポテンシャル分布を解析することは困難である。電子密度分布や静電ポテンシャル分布の解析は、電子雲の偏りや異方性の検出が可能になるため、物性解明のための基礎的な情報として非常に有用である。

### 2. 研究の目的

本研究は、これまで不可能であった、界面や境界近傍の局所領域の結晶構造や電子密度分布・静電ポテンシャル分布をナノメータスケールにて解析する手法を改良・開発し、界面誘起分極構造の発現機構を明らかにすることを目的としている。

TEM 観察とビーム径 1 nm のナノ電子プローブを用いることにより、任意試料位置の局所領域の解析が可能であることが、本研究の重要なポイントである。また、これまでの TEM を用いた実空間による界面・境界研究と異なり、電子回折による逆空間での解析を用いることに本研究の独自性があり、ビームロッキング機構を用いた電子回折図形の定量解析は初めての試みである。高散乱角の電子回折図形の強度分布と動力学的回折理論計算とを定量的に比較することで、原子変位の検出における分解能が 1~2 桁向上することが期待できる。また、同時に電子密度分布や静電ポテンシャル分布の解析が可能であり、3 次元的な原子変位と電子雲の偏りを同時に議論することが初めて可能になる。

本研究では最初のターゲットとして、界面における中心対称性の破れに起因する、強誘電性や分極構造の解明に焦点を当てる。一方で本手法はそれだけに限定された解析手法ではなく、ドメイン境界でのみ強磁性を発現する物質、金属となる物質、またドメイン境界における電荷移動、帯電ドメイン境界等、様々な界面物性の解明に展開できる。

### 3. 研究の方法

バルク試料での収束電子回折法を用いたこれまでの解析では、複数の入射方位の回折図形を同時に解析に用いることで、3 次元的な結晶構造や電子密度分布を決定している。しかし本手法でターゲットとしている界面や境界近傍の解析では、複数の回折図形(例えば立方晶結晶での [001], [110], [111] 入射等)を得ることは困難である。そこで、ビームロッキングを用いた解析を導入する。ビームロッキングにより逆空間の広範囲の情報を得ることによる精度向上を評価し、また実際の試料へと適用する。つづいて改良した手法を、界面誘起強誘電性を示す物質に適用し、その界面構造の解明を試みる。

### 4. 研究成果

本研究では、界面誘起分極構造の発現機構の解明を目指し、ナノ電子ビームを用いた収束電子回折法による高精度電子密度分布解析手法の開発とその応用を行った。発現される分極構造は微小な変化によるものと考えられるため、界面近傍での高精度解析手法の確立がまず必要である。そこで本研究では、ビームロッキングによる電子回折図形を用いた解析を試みた。テストケースとして軌道整列物質を用いた。軌道整列とは、主に遷移金属酸化物の 3d 電子において、特定の軌道が選択的に占有される現象であり、これによってごくわずかに電子雲に偏りが生じると考えられる。高精度解析の指針として軌道整列を用いた理由は、軌道散乱因子を用いることで仮想的な軌道整列および非整列をシミュレート可能であることによる。軌道整列状態を用いた

シミュレーションデータにノイズを導入することで仮想的な実験データとし、このデータの解析をさまざまなロッキング角に対して行い、得られた解析結果の精度を検証した。また結晶中での電子線の Bloch 状態解析から、軌道整列の寄与の大きな Bloch 波を明らかにすることで、逆空間のどの領域に軌道整列に伴う差異が観測されるか、また実空間でどのように分布しているかを明らかにした。この解析を通して、解析精度とロッキング角の関係とその起源が明らかになった[1]。

つづいて、晶帯軸入射データとビーム傾斜による各反射励起条件でのデータを用いた場合の解析精度の実験的な比較を行い、精度の差異の原因について明らかにした。テスト試料としてペロブスカイト型構造を示す  $\text{KTaO}_3$  を用いて、晶帯軸入射の 3 方位を同時に解析に用いた場合と、ビーム傾斜によりそれぞれ異なる 5 つの反射を励起条件にした 5 データを同時に解析に用いた場合の解析精度を評価した。また、それぞれの実験条件においての結晶構造因子の変化に対する感度を評価し、解析精度と感度が常に一対一対応するわけではなく、入射方位やビームロッキング条件に依存することが明らかになった。解析精度は各精密化パラメータの相関に強く依存していることが分かり、ビームロッキング時にはこの相関が効果的に抑制されていることが明らかになった[2]。

界面誘起分極構造として、 $\text{CaTiO}_3$  の(110)双晶の解析を行った。ナノ電子プローブを試料面上でスキャンし、各プローブ位置での収束電子回折図形を取得した。これによって初めて、収束電子回折図形の対称性変化の空間分布が明らかになった。異なる試料片において、双晶特有の対称性の破れに有意な差異が観察され、また双晶境界の幅にも違いが観察された。ドメイン壁における単位胞を定義し、実験と計算強度の定量比較から結晶構造の精密化を行い、界面における結晶構造を求めた。ただし、まだ解析精度は十分でなく、超構造を考慮した解析プログラムの開発が求められるほか、異なる

界面構造について

の解析も継続して行う必要がある[3]。

[1] D. Morikawa and K. Tsuda, "Evaluation of accuracy in the determination of crystal structure factors using large-angle convergent-beam electron diffraction patterns", *Microscopy*, 70, 178 (2021).

[2] B. Aryal, D. Morikawa, et al., "Improvement of precision in refinements of structure factors using CBED patterns taken at Bragg-excited conditions", *Acta Cryst. A*, in press.

[3] D. Morikawa and K. Tsuda, "Local crystal symmetry and structure at  $\text{CaTiO}_3$  twin boundaries", *Appl. Phys. Lett.*, 118, 092901 (2021).

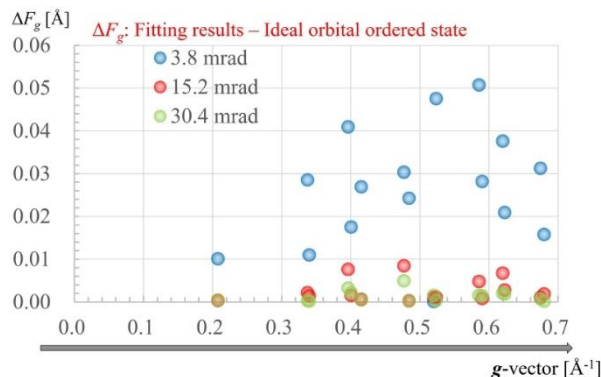


図 1 . 収束角と結晶構造因子精密化精度の相関[1] .

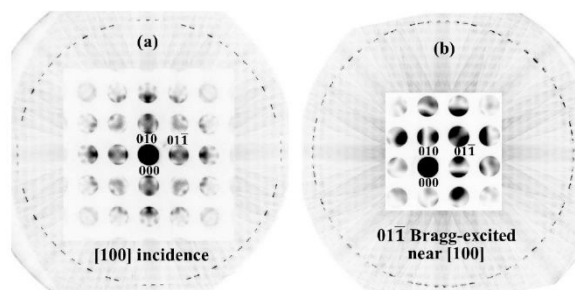


図 2 . 晶帯軸入射とビーム傾斜条件での収束電子回折図形の比較 [2] .

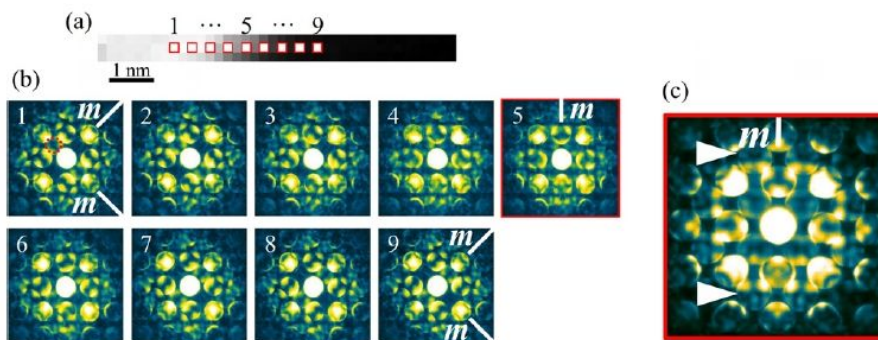


図 3 . 双晶界面での収束電子回折図形の対称性変化[3] .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Morikawa Daisuke, Tsuda Kenji	4. 巻 70
2. 論文標題 Evaluation of accuracy in the determination of crystal structure factors using large-angle convergent-beam electron diffraction patterns	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 178 ~ 185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfaa041	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 Hayashida T., Uemura Y., Kimura K., Matsuoka S., Morikawa D., Hirose S., Tsuda K., Hasegawa T., Kimura T.	4. 巻 11
2. 論文標題 Visualization of ferroaxial domains in an order-disorder type ferroaxial crystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-18408-6	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 Morikawa Daisuke, Ageishi Masaki, Sato Kaori, Tsuda Kenji, Terauchi Masami	4. 巻 -
2. 論文標題 Evaluation of TEM specimen quality prepared by focused ion beam using symmetry breaking index of convergent-beam electron diffraction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfab002	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 Morikawa D., Tsuda K.	4. 巻 118
2. 論文標題 Local crystal symmetry and structure at CaTiO <sub>3</sub> twin boundaries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 092901 ~ 092901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0043851	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 Aryal B., Morikawa D., Tsuda K., Terauchi M.	4. 巻 -
2. 論文標題 Improvement of precision in refinements of structure factors using CBED patterns taken at Bragg-excited conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section A	6. 最初と最後の頁 -
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 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 D. Morikawa, and K. Tsuda
2. 発表標題 Accurate determination of low-order crystal structure factors using large-angle rocking CBED patterns
3. 学会等名 Microscopy Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 大角度ロッキングCBED図形を用いた軌道整列状態の静電ポテンシャル分布解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 大角度ロッキングCBED図形を用いた結晶構造因子決定精度の検証
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 大角度ロッキングCBED図形を用いた軌道整列状態の静電ポテンシャル分布解析
3. 学会等名 日本結晶学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 大角度ロッキングCBED図形を用いた結晶構造因子決定精度の検証II
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 STEM-CBED法によるCaTiO <sub>3</sub> における極性ドメイン境界の観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 STEM-CBED法によるCaTiO <sub>3</sub> の界面誘起分極構造の観察
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 収束電子回折法を用いたCaTiO <sub>3</sub> 双晶境界における分極構造の解析
3. 学会等名 日本結晶学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森川大輔, 津田健治
2. 発表標題 収束電子回折法によるBaTiO <sub>3</sub> ナノドメインの電場印可その場観察
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	津田 健治 (Tsuda Kenji)  (00241274)	東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授  (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------