

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340070

研究課題名(和文) 収束電子回折法による強誘電体ドメインの静電ポテンシャル分布解析

研究課題名(英文) Electrostatic potential analysis of ferroelectric domains using convergent-beam electron diffraction

研究代表者

津田 健治 (TSUDA KENJI)

東北大学 多元物質科学研究所 准教授

研究者番号：00241274

研究成果の概要(和文)：

われわれが独自に開発してきた収束電子回折法による結晶構造解析法をベースとして、試料のナノメートル領域から静電ポテンシャル分布を求める手法を新たに開発することに成功した。この方法を LiNbO_3 等の強誘電体に適用して静電ポテンシャルを決定して強誘電分極を検出した。また、この方法を応用して強相関電子系物質の3d電子軌道の秩序の可視化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：

An electrostatic potential analysis method using convergent-beam electron diffraction has been successfully developed, which enables us to determine electrostatic potential distribution from a nanometer-scale specimen area. Using this method, ferroelectric polarizations of ferroelectric materials such as LiNbO_3 were observed through electrostatic potential. The method was also applied to visualization of orbital ordered states of 3d electrons in strongly-correlated electron systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：誘電体物性, 静電ポテンシャル分布, 電子顕微鏡, 収束電子回折(CBED), 電子線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

不揮発性メモリーや圧電デバイスなど、強誘電体の分極ドメイン構造を積極的に利用したデバイスの研究が近年盛んに行われるようになってきている。このような強誘電体の分極ドメイン構造に起因する物性を詳細に明らかに

するためには、ナノスケールで分極および静電ポテンシャル分布を計測する手法を新たに開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、電子線をプローブとして用いて静電ポテンシャル分布および電子分極を計測する手法を確立し、強誘電体のドメイン内、特にドメイン壁近傍、さらにマクロなドメイン構造全体にわたる静電ポテンシャル分布を実験的に明らかにして、強誘電体デバイスの構造物性研究に寄与する。

3. 研究の方法

われわれがこれまで開発してきた収束電子回折法による精密構造解析法を、強誘電体のナノスケールの静電ポテンシャル分布および電子分極を決定する方法に発展させ、さらに電子線ホログラフィーと合わせて用いる手法を確立する。このために、収束電子回折法および電子線ホログラフィーの実験的手法の最適化、電子線の多重散乱理論に基づく解析ソフトウェアの高速化・高度化、第一原理計算によるシミュレーションなどを行う。開発した方法を強誘電体等に適用し、静電ポテンシャル分布を実験的に明らかにする。

4. 研究成果

(1) 収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析法の確立：エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡を用いて得た収束電子回折強度データから、試料の単位胞中の静電ポテンシャル分布を求める方法を初めて確立した。

まずテスト試料としてSi結晶を用いて収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析を行い、結合電子によるポテンシャルの低下を明瞭に可視化することに成功した。なお、この結果は国際結晶学会のActa Cryst. A誌の2009年年間cover photoとして採用された。

(2) 多重散乱理論による収束電子回折強度解析ソフトウェアの高速化・高度化：われわれが独自に開発してきた多重散乱理論による解析ソフトウェアを、本研究で導入したPCクラスター計算機上で並列動作させることに成功し、解析の適用範囲を大きく拡張した。

(2) 収束電子回折法による強誘電体の静電ポテンシャル分布解析：静電ポテンシャル解析を強誘電体LiNbO₃に適用した。LiNbO₃の原子位置・原子変位パラメーター・静電ポテンシャル分布および電子密度分布を得て、Nb原子

のc軸方向へのシフトによる強誘電分極を検出することに成功した。またペロブスカイト型酸化物強誘電体BaTiO₃およびPbTiO₃に適用し、分極による静電ポテンシャル勾配の検出を行った。

(3) 電子線ホログラフィーによる強誘電体の静電ポテンシャル分布解析：独・ドレスデン工科大学のProf. Lichteの研究室において、強誘電体BaTiO₃およびKNbO₃の電子線ホログラフィー実験を行った。収束電子回折を併用して精密に結晶方位制御を行うことで、回折効果の影響を排除して強誘電ドメインにおける静電ポテンシャル分布の解析が可能なことを示した。新しいノイズ低減化処理を用いて、KNbO₃の90度ドメイン境界における小さな位相のとびを見出した。また結晶方位設定の誤差による多重散乱効果の影響について検討した。

(4) 収束電子回折による強相関電子系物質の静電ポテンシャル分布解析：軌道秩序を示す強相関電子系物質FeCr₂O₄およびTbMnO₃に、静電ポテンシャル分布解析を適用した。

FeCr₂O₄において、Feの3d電子による強軌道秩序を直接観測することに世界で初めて成功した。TbMnO₃においてO原子との混成によるMnの3d電子の異方性を観測した。

(5) 収束電子回折法によるBiFeO₃強誘電薄膜の結晶構造解析：基板からの格子歪みにより誘起された巨大強誘電分極が報告されているBiFeO₃薄膜試料の解析を行った。歪みを与える基板界面からの距離に依存した格子歪みの分布を検出した。

(6) 収束電子回折法によるAgNbO₃強誘電相の構造解析：ペロブスカイト型構造を持つAgNbO₃の強誘電相に収束電子回折法を適用し、発見以来50年以上未解明であった本物質の空間群が中心対称を持たないPmc2₁であることを初めて明らかにした。この空間群に基づく放射光X線および中性子回折による構造解析から、Nb原子およびAg原子の変位による強誘電性および圧電性の発現機構が解明された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

1. Michiyoshi Tanaka and Kenji Tsuda, "Convergent-beam electron diffraction", *J. Electron Microsc.*, 査読有, **60**, S245-S267 (2011).
2. 津田健治, "分光収束電子回折法による精密結晶構造解析法の開発", 日本結晶学会誌, 査読有, **53**, 380-386 (2011).
3. Masatomo Yashima, Shota Matsuyama, Rikiya Sano, Mitsuru Itoh, Kenji Tsuda and Desheng Fu, "Structure of Ferroelectric Silver Niobate AgNbO_3 ", *Chem. Mat.*, 査読有, **23**, 1643-1645 (2011)
4. 津田健治, "収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析", 日本結晶学会誌, 査読有, **52**, 184-189 (2010).
5. K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, T. Arima, "Direct observation of orbital ordering in the spinel oxide FeCr_2O_4 through electrostatic potential using convergent-beam electron diffraction", *Phys. Rev. B*, 査読有, **81**, 180102(R)-1-4 (2010).
6. 津田健治, "収束電子回折法", 顕微鏡, 査読有, **44**, 280-285 (2009).
7. Knut Mueller, Marco Schowalter, Jacob Jansen, Kenji Tsuda, John Titantah, Dirk Lamoen and Andreas Rosenauer, "Refinement of 200 structure factors for GaAs using parallel and convergent beam electron nanodiffraction data", *Ultramicrosc.*, 査読有, **109**, 802-814 (2009).
8. Ralf Theissmann, Hartmut Fuess, Kenji Tsuda and Masami Terauchi, "A transmission electron microscopy study on the real structure of synthetic hematite", *J. Mat. Sci.*, 査読有, **44**, 1421-1424 (2009).
9. Takeshi Ohzeki, Yoichiro Ogata, Kenji Tsuda and Takuya Hashimoto, "Construction of Structural Phase Diagram of $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ by Using

Various Diffraction Measurements and Thermal Analyses -Effect of Long Period Anti-Phase Domain Structure on Phase Diagram-", *Electrochemistry*, 査読有, **77**, 169-177 (2009).

10. Kyota Uheda, Hajime Yamamoto, Hisanori Yamane, Wataru Inami, Kenji Tsuda, Yoshinobu Yamamoto and Naoto Hirosaki, "An analysis of crystal structure of Ca-deficient oxonitridoaluminosilicate $\text{Ca}_{0.88}\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{1.09}\text{N}_{2.85}\text{O}_{0.15}$ ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, **117**, 94-98 (2009).
11. Jun-Ichi Yamaura, Zenji Hiroi, Kenji Tsuda, Koichi Izawa, Yasuo Ohishi and Satoshi Tsutsui, "Re-examination of the crystal structure of the beta-pyrochlore oxide superconductor KOs_2O_6 by X-ray and convergent-beam electron diffraction analyses", *Solid State Communications*, 査読有, **149**, 31-34 (2009).
12. Yoichiro Ogata, Kenji Tsuda and Michiyoshi Tanaka, "Determination of the electrostatic potential and electron density of silicon using convergent-beam electron diffraction", *Acta Cryst. A*, 査読有, **64**, 587-597 (2008).
13. Roland Schierholz, Hartmut Fuess, Kenji Tsuda, Yoishiro Ogata, Masami Terauchi and Ralf Theissmann, "Crystal symmetry in single domains of $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. B*, 査読有, **78**, 024118-1-7 (2008).
14. Yoichiro Ogata, Kenji Tsuda and Takuya Hashimoto, "Space Group Determination of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ using Convergent-Beam Electron Diffraction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **47**, 4664-4668 (2008).

[学会発表] (計 47 件)

1. Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shigeki Yamada and Takahisa Arima,

- "Structure analysis of charge-orbital ordered phases in A-site ordered $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ using CBED", The XXII Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2011), 22-30 Aug. 2011, Madrid, Spain
2. Kenji Tsuda, Rikiya Sano and Michiyoshi Tanaka, "Electrostatic potential analysis of the rhombohedral phase of ferroelectric BaTiO_3 using CBED", The XXII Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2011), 22-30 Aug. 2011, Madrid, Spain
 3. Kenji Tsuda, "Crystal Structure Analysis of Ferroelectric LiNbO_3 using Convergent-beam Electron Diffraction", The 28th Annual Conference of The Microscopy Society of Thailand, Plenary talk, 5-7 Jan. 2011, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand
 4. 津田健治, "電子線による局所構造解析", 平成 22 年度日本結晶学会年会 60 周年記念シンポジウム, 2010 年 12 月 3-5 日, 大阪大学, 大阪
 5. 津田健治, "分光収束電子回折法による精密結晶構造解析法の開発", 平成 22 年度日本結晶学会年会 学会賞受賞講演, 2010 年 12 月 3-5 日, 大阪大学, 大阪
 6. Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shigeki Yamada and Takahisa Arima, "Structure analysis of charge-orbital ordered phases in A-site ordered perovskites $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ using CBED", The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA10), 31 Oct. - 3 Nov. 2010, BEXCO, Busan, Korea
 7. R. Schierholz, K. Tsuda and H. Fuess, "Charge density in PbTiO_3 reconstructed from low order structure factors refined on Convergent-Beam Electron Diffraction data", 17th International Microscopy Congress (IMC17), 19-24 Sep. 2010, Rio de Janeiro, Brazil
 8. K. Tsuda, "Electrostatic potential analysis of ferroelectric LiNbO_3 using convergent-beam electron diffraction", 17th International Microscopy Congress (IMC17), 19-24 Sep. 2010, Rio de Janeiro, Brazil
 9. K. Tsuda, F. Roeder, A. Lubk, D. Wolf, D. Geiger and H. Lichte, "Electrostatic potential analysis of ferroelectrics using convergent-beam electron diffraction and electron holography", 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), 24-26 Jun. 2010, Nagoya
 10. Kenji Tsuda, "Analysis of crystal structure and electrostatic potential using convergent-beam electron diffraction", The 27th Annual Conference of The Microscopy Society of Thailand, 20-22 Jan. 2010, Koh Samui, Thailand
 11. Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shintaro Ohtani and Takahisa Arima, "Visualization of the orbital-ordered state of FeCr_2O_4 using the CBED method", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and Chinese Crystallography Society (AsCA'09), 22-25 Oct. 2009, Beijing, China
 12. Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Fumiyuki Ishii, Nobuyuki Abe and Takahisa Arima, "The electrostatic potential and electron density analysis of the orbital-ordered state of TbMnO_3 using CBED", The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science

- (FEMMS2009), 27-Sep. to 2nd Oct. 2009, Huis Ten Bosch in Sasebo, Nagasaki
13. 津田健治, 田中通義, "収束電子回折法による強誘電体の静電ポテンシャル分布解析", 日本顕微鏡学会第65回学術講演会, 2009年5月26日-29日, 仙台国際センター, 仙台市
14. K. Tsuda, D. Morikawa, K. Iwasaki, Y. Sato, M. Terauchi, K. Kirihara, K. Kawaguchi, T. Sasaki, N. Koshizaki, H. Hyodo and K. Kimura, "Study of crystal and electronic structures of boron nanobelt using convergent-beam electron diffraction and electron energy-loss spectroscopy", 15th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC15), Satellite Meeting, New Materials Science Using Regulated Nano Spaces - Strategy in Ubiquitous Elements, 14-15 May 2009, Tsinghua University, Beijing, China
15. 津田健治, "収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析: 物性との相関", 日本物理学会第64回年次大会, 領域7シンポジウム "物性解析技術の進歩と物質機能探索の融合を目指して", 2009年3月27日-30日, 立教大学, 東京
16. 津田健治, "暗視野像および低次反射収束電子回折図形による新しい歪み分布解析", 日本顕微鏡学会シンポジウム, 2008年10月17-18日, 千葉大学, 千葉
17. Kenji Tsuda, Keisuke Iwasaki, Yohei Sato, Masami Terauchi and Kaoru Kimura, "Convergent-beam electron diffraction study of boron nanobelts", 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2008), 7-12 Sep. 2008, Matsue
18. Kenji Tsuda, "Electrostatic potential analysis of transition

metal oxides using convergent-beam electron diffraction", IUCr2008 Satellite meeting, Development of Advanced Instruments for New Electron Microscopy and Diffraction, 1-2 Sep. 2008, Nagoya Univ., Nagoya

19. Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shintaro Ohtani and Takahisa Arima, "Electrostatic potential analysis of the orbital-ordered phase of spinel oxide FeCr_2O_4 using CBED", The XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2008), 23-31 Aug. 2008, Osaka
20. Kenji Tsuda and Michiyoshi Tanaka, "Electrostatic potential analysis of the ferroelectric phases of perovskite oxides using CBED", The XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2008), 23-31 Aug. 2008, Osaka

その他 27 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/terauchi/personal/tsuda/tsuda.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津田 健治 (TSUDA KENJI)

東北大学 多元物質科学研究所 准教授
研究者番号: 00241274

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

寺内 正己 (TERAUCHI MASAMI)

東北大学 多元物質科学研究所 教授
研究者番号: 30192652