

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630272

研究課題名(和文) コヒーレント収束電子回折による強誘電ドメイン壁の精密構造解析

研究課題名(英文) Structure analysis of ferroelectric domain walls using coherent 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：コヒーレントCBED法を用いて、異なる回折波・異なるドメイン間の干渉を利用して、非周期構造である強誘電ドメイン壁の構造解析を行う手法の開発を試みた。冷陰極電界放出型電子銃、球面収差補正装置およびエネルギーフィルターを備えた電子顕微鏡を用いることで、干渉縞コントラストを格段に向上させ、六方晶YMnO₃の強誘電ドメイン壁から、ドメイン壁における原子変位に対応する干渉縞のバンドを検出することに成功した。また、多重散乱理論に基づきドメイン壁におけるコヒーレントCBED図形のシミュレーションを行うソフトウェアを開発し、実験と比較した。並行して、CBED法の構造相転移物質への適用を行った。

研究成果の概要(英文)：We have attempted to develop a method using the coherent CBED technique, which observes interference fringes appearing in overlapping areas of adjacent CBED disks. We performed coherent CBED experiments to observe ferroelectric domain boundaries of hexagonal YMnO₃, using a TEM equipped with a cold-type field emission electron gun, a spherical aberration corrector and an Omega-type energy-filter. Phase differences due to the structure of the domain boundary have been first observed in the interference fringes. A software to simulate coherent CBED patterns at domain boundaries has been developed on the basis of the multiple scattering (dynamical diffraction) theory. Applications of the CBED method to phase transition materials were also conducted.

研究分野：電子線結晶学

キーワード：電子顕微鏡 収束電子回折 界面構造解析 誘電体物性 強誘電ドメイン

1. 研究開始当初の背景

強誘電体において、強誘電ドメイン境界の光起電力 (Yang *et al.*, *Nature Nanotech.* 10, 144 (2010)), 電気伝導現象 (Seidel *et al.*, *Nature Mat.* 8, 229 (2009); Choi *et al.*, *Nature Mat.* 9, 253 (2010)) や、ドメイン境界近傍での分極・圧電性の増強 (Wada *et al.*, *J. Appl. Phys.* 98, 014109 (2005).) など、強誘電ドメイン境界で発現する特異な物性が注目されている。このため、高分解能電子顕微鏡法による強誘電ドメイン境界の原子レベルの構造解析が試みられている (Jia *et al.*, *Nature Mat.* 7, 57 (2008) 等)。しかしながら、現在の最高性能の収差補正電子顕微鏡を用いても、電子顕微鏡で解析可能なのは分極による原子変位が特に大きいものに限定されている。

この限界は対物レンズからくるものであり、これを克服する一つの方法として、対物レンズにより合成される像を用いず、回折法により各回折波の位相情報を独立に得て解析を行う方法の開発を着想した。

コヒーレント CBED 法を用いて、異なる回折波・異なるドメイン間の干渉を利用することはわれわれ独自のアイデアであり、Si の積層欠陥界面での実験 (K. Tsuda and M. Tanaka, *J. Electron Microsc.* 45, 59 (1996).) に成功しているが、当時の装置では十分な干渉性の電子線が得られず他の系への適用は困難であった。

2. 研究の目的

コヒーレント収束電子回折法を用いて、強誘電ドメイン壁における各回折波の位相変化を測定し、これを動力学回折理論に基づいて定量解析を行うことにより、強誘電ドメイン壁の精密な構造解析を行う新しい方法を開発する。この方法を強誘電体のドメイン壁に適用して詳細な構造を得る。

また、これと並行して CBED 法の構造相転移物質への適用を行う。

3. 研究の方法

コヒーレント CBED (Coherent convergent-beam electron diffraction: Coherent CBED) 法は、入射電子線の収束角を大きくすることで、異なる回折ディスク同士が重なる領域で干渉縞を観察する方法であり、電子線の位相変化を干渉縞のシフトとして検出する。

今回、冷陰極電界放出型電子銃、球面収差補正装置およびエネルギーフィルターを備えた電子顕微鏡を用いることで、電子線の干渉性を格段に向上させ、界面からのコヒーレント収束電子回折図形を得る実験方法を確立する。

また、実験で得たコヒーレント収束電子回折図形を動力学回折理論に基づいて定量解析するためのソフトウェアを開発する。開発のベースとして、われわれがこれまで継続して開発してきた収束電子回折強度解析のた

めの汎用ソフトウェア MBFIT を用いる。

4. 研究成果

(1) コヒーレント CBED 法による強誘電ドメイン境界の解析

強誘電ドメイン境界からコヒーレント CBED 図形を得る実験は、冷陰極型電界放出電子銃、照射系の球面収差補正装置およびオメガ型エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡 JEOL-TKP を用いて加速電圧 200 kV、室温で行った。図 1 にコヒーレント CBED 法による強誘電ドメイン観察の模式図を示す。異なるドメイン 1 と 2 からの電子波を干渉させて干渉縞のシフトを検出することで、ドメイン壁における位相シフトを得た。

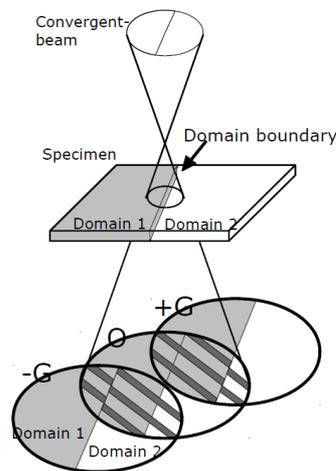


図 1: コヒーレント CBED 法による強誘電ドメイン壁観察の模式図

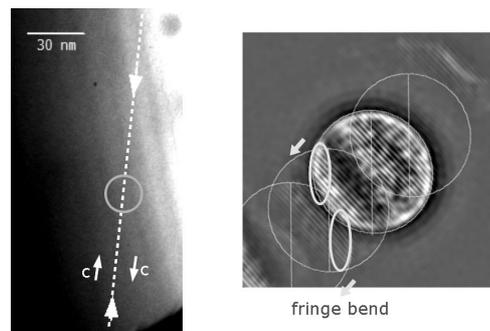


図 2: Hex-YMnO₃ の強誘電ドメイン境界の明視野 TEM 像およびドメイン境界から得たコヒーレント CBED 図形。TEM 像の点線で示した場所に強誘電ドメイン境界が存在し、丸で示した領域がコヒーレント CBED 法の観察領域。

試料として六方晶 YMnO₃ (hex-YMnO₃) の強誘電ドメイン境界を用いた。試料は東大新領域の有馬孝尚教授より提供していただいたものを使用した。

図 2 に、hex-YMnO₃ の強誘電ドメイン境界の明視野 TEM 像と、コヒーレント CBED 図形を示した。TEM 像の点線で示した場所が強

誘電ドメイン境界で、丸で示した領域からコヒーレント CBED 図形を取得した。コヒーレント CBED 図形では楕円で囲んだ領域で、強誘電ドメイン境界での位相シフトに対応する干渉縞のベンドが得られた。

冷陰極型電界放出電子銃および球面収差補正装置による電子プローブのコヒーレンス向上と、エネルギーフィルターによる非弾性バックグラウンド除去の効果によって、コヒーレント CBED 図形において、従来よりも小さい間隔の反射間の干渉縞を、高いコントラストで得られることを実証した。

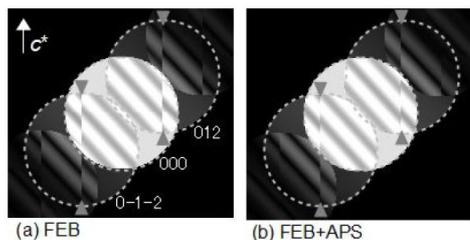


図 3: Hex-YMnO₃ 強誘電ドメイン境界からのコヒーレント CBED 図形の動力学回折理論によるシミュレーション。(a) 境界での反位相シフトなし、(b) 反位相シフトあり。

われわれの開発してきた収束電子回折用汎用解析ソフトウェア MBFIT をベースとして、界面のコヒーレント CBED 図形を計算する機能を実装した。これを用いて hex-YMnO₃ の強誘電ドメイン壁の構造[4]について、多重散乱(動力学回折)理論によるコヒーレント CBED 図形のシミュレーションを行った(図 3)。図 3(a)は強誘電ドメイン境界で反位相シフトが存在しない場合、図 3(b)は反位相シフトが存在する場合のシミュレーションを示す。隣り合う回折ディスクの重なり領域に干渉縞が観察され、矢印で示した部分で干渉縞のシフトが見られる。シフトからこのような界面構造の違いが判別できる。

照射レンズ収差による照射電子線の波面歪みの影響等により、現状では、定量的な解析の成功には至っていないが、新たな界面構造解析手法を実験的に示した。

(2) 電気伝導性酸化物 LiOsO₃ の静電ポテンシャル分布解析

LiOsO₃ は、LiNbO₃ 型の結晶構造を持つ電気伝導性酸化物であり、140K 付近で構造相転移が見出されている。この物質の構造相転移による対称性変化を CBED 法で調べた。

試料は物質・材料研究機構の山浦一成博士に高温高压法で合成された単結晶を提供していただいた。エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF を用いて、室温相および低温相の CBED 図形を得た。

CBED 図形から、この物質の室温相は中心対称を持つ空間群 $R\bar{3}c$ に属し、140 K 以下で

は非中心対称の空間群 $R3c$ を持つ低温相へと転移することを示した(図 4)。これは電気伝導性酸化物における強誘電的構造相転移の初めての例として注目され、Nature Materials 誌に掲載された(Shi *et al.*, Nature Materials, 12, 1024 (2013))。

さらに、CBED 図形の回折強度から、定量的な結晶構造・静電ポテンシャル分布解析を試みた。異なる晶帯軸入射の CBED 図形から各反射の 2 次元強度分布を取り出して、動力学回折(多重散乱)強度計算と非線形最小二乗フィットを行うことにより、各原子の位置および異方性原子変位パラメーター、低次結晶構造因子の値を精密化した。これらを用いて、フーリエ合成により結晶単位胞内の静電ポテンシャル分布を求め、さらにポアソン方程式を用いて電子密度分布を得た。この結果から各原子のイオン分極および電子分極の値を評価し、イオン分極と電子分極が互いに打ち消し合っており、巨視的な電気分極が現れないこととコンシステントであることを示した。

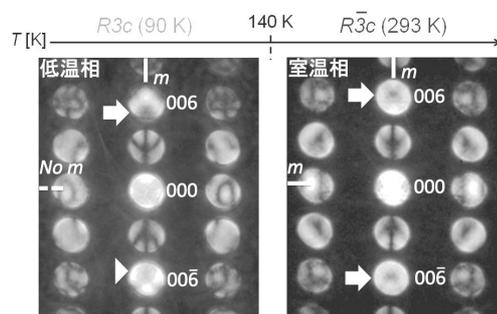


図 4: LiOsO₃ の低温相および室温相で得たエネルギーフィルター CBED 図形。

(3) CBED 法による A サイト秩序ペロブスカイト型酸化物 NdBaMn₂O₆ の構造相転移の研究

A サイト秩序ペロブスカイト型酸化物 NdBaMn₂O₆ について CBED 法による単位胞および点群・空間群の決定を行った。

RBaMn₂O₆ (R : rare earth) は、 R 原子と Ba 原子がペロブスカイト型構造の A サイトに交互に並ぶ構造(A サイト秩序ペロブスカイト型構造)をとる。特に $R=Nd$ の NdBaMn₂O₆ は、室温付近で電荷・軌道秩序相、強磁性金属相、反強磁性相の相境界近傍にあることが報告されており(D. Akahoshi, *et al.*: Phys. Rev. B70, 064418 (2004)), 新奇な秩序状態の存在が期待される。

試料は東大新領域の有馬孝尚教授より提供していただいた。エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF を用いて、高温相(450K)、室温相(293K)および低温相(90K)の CBED 図形を得た。

高温相の空間群は、中心対称を有する $P4/mmm$ と決定した。これに対し、室温相お

よび低温相の空間群は、それぞれ $C2mm$, $P2_1am$ であり、中心対称を持たないことをはじめて明らかにした。さらに、低温相の電荷・軌道秩序モデルについて低温相 (90K) の構造モデルを、空間群対称性及び CBED 図形強度から検討した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. S. Imurai, C. Thanachayanont, J.T.H. Pearce, K. Tsuda and T. Chairuangstri, "Effects of W on microstructure of as-cast 28 wt.%Cr-2.6 wt.%C-(0-10) wt.%W irons", *Materials Characterization* **99**, 52-60 (2015), doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.012.
2. Ngoc Han Tu, Yoichi Tanabe, Khuong Kim Huynh, Yohei Sato, Hidetoshi Oguro, Satoshi Heguri, Kenji Tsuda, Masami Terauchi, Kazuo Watanabe, and Katsumi Tanigaki, "Van der Waals epitaxial growth of topological insulator $\text{Bi}_2 \times \text{Sb}_x \text{Te}_{3-y} \text{Se}_y$ ultrathin nanoplate on electrically insulating fluorophlogopite mica", *Appl. Phys. Lett.* **105**, 063104-1-5 (2014), doi: 10.1063/1.4892576.
3. S. Imurai, C. Thanachayanont, J. T. H. Pearce, K. Tsuda and T. Chairuangstri, "Effects of Mo on microstructure of as-cast 28 wt.% Cr-2.6 wt.% C-(0-10) wt.% Mo irons", *Materials Characterization* **09**, 99-112 (2014), doi: 10.1016/j.matchar.2014.01.014.
4. Youguo Shi, Yanfeng Guo, Xia Wang, Andrew J. Princep, Dmitry Khalyavin, Pascal Manuel, Yuichi Michiue, Akira Sato, Kenji Tsuda, Shan Yu, Masao Arai, Yuichi Shirako, Masaki Akaogi, Nanlin Wang, Kazunari Yamaura and Andrew T. Boothroyd, "A ferroelectric-like structural transition in a metal", *Nature Materials* **12**, 1024-1027 (2013), doi: 10.1038/NMAT3754.
5. Masayoshi Adachi, Kenji Tsuda, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, and Hiroyuki Fukuyama, "High-Quality AlN Layer Homoepitaxially Grown on Nitrided a-Plane Sapphire Using a Ga-Al Flux", *Appl. Phys. Express* **6**, 091001-1-3 (2013), doi: 10.7567/APEX.6.091001.

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 神宮秀平, 津田健治, 佐賀山基, 樋口幸希, 山田重樹, 有馬孝尚, "収束電子回折法による $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の空間群決定 II", 日本物理学会第 70 回年

次大会, 2015 年 3 月 21 日 ~ 24 日, 早稲田大学, 東京

2. 津田健治, 渡邊郁磨, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折による LiOsO_3 の静電ポテンシャル分布解析", 日本結晶学会平成 26 年度年会, 2014 年 11 月 1 日 ~ 3 日, 東京大学, 東京
3. Kenji Tsuda, "Study of nanoscale local structural fluctuations in ferroelectrics using convergent-beam electron diffraction" (invited), the joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (RCBJSF-2014-FMNT), 29 Sep.- 2 Oct. 2014, Riga, Latvia
4. 神宮秀平, 津田健治, 佐賀山基, 樋口幸希, 山田重樹, 有馬孝尚, "収束電子回折法による $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の空間群決定", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日 ~ 10 日, 中部大学, 愛知
5. 津田健治, 渡邊郁磨, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折による LiOsO_3 の静電ポテンシャル分布解析", 第 31 回強誘電体応用会議 (FMA31), 2014 年 5 月 28 日-31 日, コープイン京都, 京都
6. 渡邊郁磨, 津田健治, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折法による LiOsO_3 の静電ポテンシャル分布解析", 日本顕微鏡学会第 57 回シンポジウム, 2013 年 11 月 15 日 ~ 16 日, 愛知県産業労働センター, 名古屋
7. Kenji Tsuda, "Electrostatic potential analysis of ferroelectrics using convergent-beam electron diffraction" (invited), Electron Microscopy & Multiscale Modeling 2013 (EMMM2013), 10-13 Nov. 2013, Kyoto University, Kyoto

〔図書〕(計 1 件)

1. 田中通義, 寺内正己, 津田健治, "やさしい電子回折と初等結晶学 -- 電子回折図形の指数付け, 収束電子回折の使い方 -- 改訂新版", 共立出版, (2014).

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

西松 毅 (NISHIMATSU, Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 70323095