

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05545

研究課題名(和文)原子分解能電圧印加その場TEM法による強誘電ドメインのダイナミクス

研究課題名(英文)Ferroelectric domain dynamics studied via atomic-resolution in-situ electrical biasing TEM

研究代表者

佐藤 幸生 (Sato, Yukio)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80581991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、材料に電圧を印加したままの状態での原子分解能電子顕微鏡観察を行い、原子位置を高精度で同定する「原子分解能電圧印加その場電子顕微鏡法」の確立を行い、誘電材料への適用を行った。同手法の確立の結果が実証され、代表的な誘電体であるチタン酸ストロンチウムにおいて0.57kV/cmの電界を印加した状態で10nm以下の精度で原子位置を同定することに成功した。(Sato et al., Appl. Phys. Lett., 2017, 日刊工業新聞2017年8月14日)さらに同手法を強誘電体に適用し、電圧印加中の結晶格子定数測定を進めている。同研究は今後継続して行い、成果を公表する予定である。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have developed atomic resolution electrical biasing in-situ electron microscopy, which allows us to observe atomistic structure of material under external electric field and determine the atomic position precisely. Also, we have applied this method to characterize ferroelectric materials. We have demonstrated that in a prototypical dielectric crystal, strontium titanate, precision below 10 nm in the atomic position determination can be achieved. (Sato et al., Appl. Phys. Lett., 2017.) We are characterizing other ferroelectric materials using this method and we will publish the results in near future.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：誘電体 圧電体 強誘電体 電子顕微鏡 電子セラミックス その場観察

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は誘電性、強誘電性、圧電性などを示すことからコンデンサ・強誘電メモリ・圧電プローブなどの様々な用途に使用されている。これらの強誘電体を示す諸特性は陽イオンおよび陰イオン位置の変化で発生する電気分極および結晶格子が立方体から直方体などへ変形する格子歪みの2つに由来する (図 1 (a))。また、材料内部では領域ごとに格子歪みおよび電気分極の方向が異なる強誘電ドメインと呼ばれる構造が形成される (図 1 (b))。

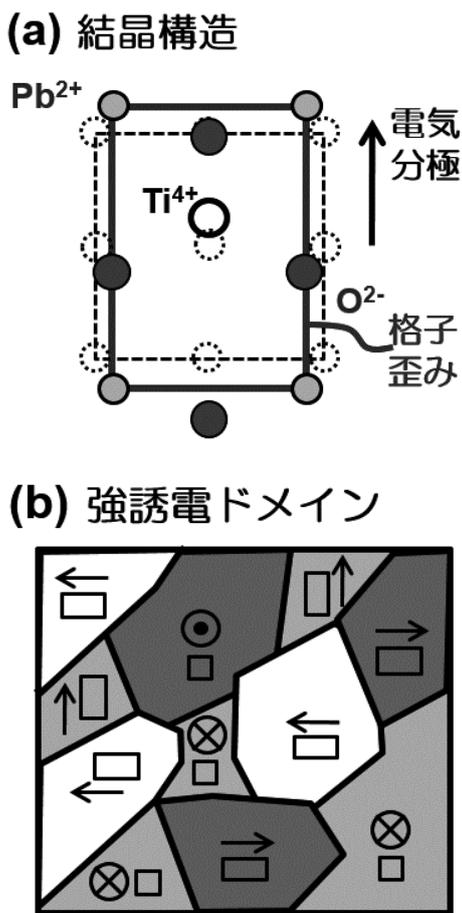


図 1. (a)強誘電材料の結晶構造および(b)ドメイン構造の一例 ( $\text{PbTiO}_3$ を例に示す). (a)では強誘電性を発現しない状態の格子およびイオン位置を点線で示し, (b)では格子歪みおよび電気分極の方向を四角および矢印で示す。

強誘電材料の諸特性は電圧の印加で起こる強誘電ドメインの変化と密接な関連があるため、強誘電ドメインの電圧に対する応答を直接観察する研究が近年精力的に報告されている。これらの研究の中で電圧を印加しながら透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行う「電圧印加その場TEM法」による報告が近年なされている (Chang *et al.*, J.

Appl. Phys. 2011, Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. 2011, Nelson *et al.*, Science, 2011, Peng *et al.*, Nature Comm. 2013, 2014). これらの研究で強誘電ドメインの応答がナノスケールでは明らかとなってきたが、原子スケールでの直接観察には至っておらず応答の素過程は解明されていなかった。

研究代表者はこれまでに電圧印加その場TEM法および原子分解能TEM法双方の実験を行ってきた経緯があり、この2つの手法を組み合わせ、双方の特長を同時に活用することで強誘電ドメインの応答を原子スケールで観察できるという着想に至った。

2. 研究の目的

前節で述べた背景を受けて、本研究では「①原子分解能電圧印加その場電子顕微鏡法の確立」および「②同手法の実証ならびに強誘電体への適用」の2項目を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

まず、株式会社メルビルと共同で同手法に用いる専用の試料ホルダー (EFDT ホルダー (メルビル社製)) を開発・作製した (図 2 (a))。本試料ホルダーの仕様は試料傾斜角度:  $\pm 20$  度 (x, y 方向 (2 軸傾斜))、最大印加可能電圧  $\pm 40$  V である。

次に、本試料ホルダーを用いた実験に最適な観察用テストフィクスチャの設計ならびに作製を行った。数回の試作を経て最終的に得られたデザインは図 2 (b)に示すようなものとなった。従来我々が使用していたもの (Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett., 2011, Appl. Phys. Lett., 2012) と比較して、中央の絶縁部の幅が広くなり漏れ電流が少なくなったことや試料の z 方向への移動が少なくなるように裏返しでホルダーに搭載できるようになったことが主な改良点である。図 2 に示すテストフィクスチャは自作および集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam (FIB)) による加工を経て作製した。また、観察対象となる試料はテストフィクスチャに搭載して観察に供されるが、その際の微細加工も FIB 装置で行った。

観察対象とした試料は  $\text{SrTiO}_3$  単結晶 (信光社製)、PMN-PT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ) 単結晶 (フルウチ化学製)、 $\text{BaTiO}_3$  単結晶 (クリスタルベース社製) などを用いた。

電圧印加その場透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy (TEM)) および走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)) 観察は球面収差補正装置 (CEOS 社) 搭載の JEM-ARM200F 型顕微鏡 (日本電子製) を加

速電圧 200 kV で用いて行った。また、電圧印加およびその際にテストフィクスチャに流れる電流の測定にはソース・メジャーユニット (Model 2450、Keithley 社製) を用いた。

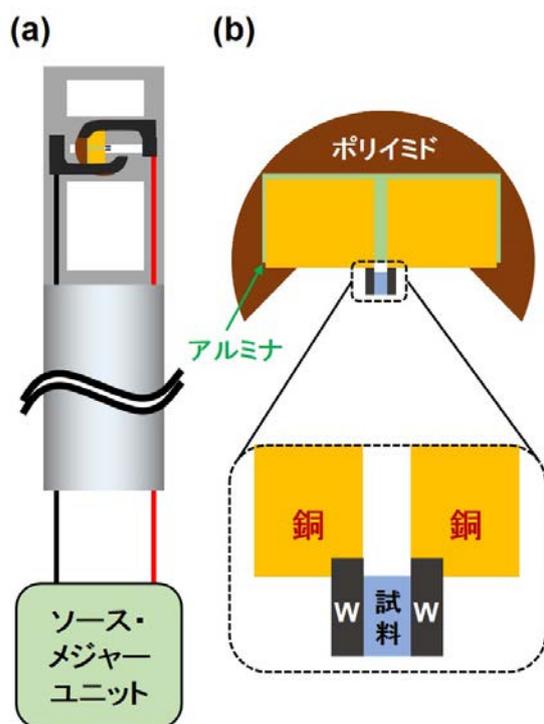


図 2. (a)本研究にて開発・製作した電圧印加電子顕微鏡ホルダーの模式図。(b)同試料ホルダーで用いるテストフィクスチャの模式図。

#### 4. 研究成果

製作した試料ホルダーの仕様を確認した後に、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶を観察対象として電圧印加条件下で高分解能観察が可能であるか検証実験を行った。

0.57 kV/cm の電界印加条件下で観察された高分解能 STEM 像の一例を図 3 に示す。多数枚の STEM 像を連続で取得し平均化する Non-Rigid Registration 法の活用で良好な質の像が最終的に得られるようになった。

この像から原子位置決定における精度を定量的に評価するために Sr-Sr 原子間距離から決定される格子定数の平均値および標準偏差を算出した。その結果、[100]方向では標準偏差が 1.7 pm, [010]方向では標準偏差が 2.7 pm となり、3 pm 程度の精度で原子位置が評価できることが明らかとなった。これらの成果は *Applied Physics Letters* 誌に公表され、日刊工業新聞 (平成 29 年 8 月 14 日 13 面) 等に掲載された。

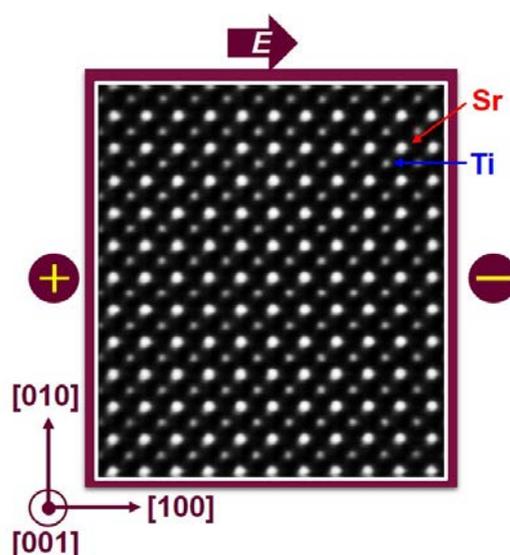


図 3. 0.57 kV/cm の電界印加下で撮影された  $\text{SrTiO}_3$  単結晶の高分解能 STEM 像。電子線の入射方向は [001] と平行であり、電界印加方向を矢印で示している。

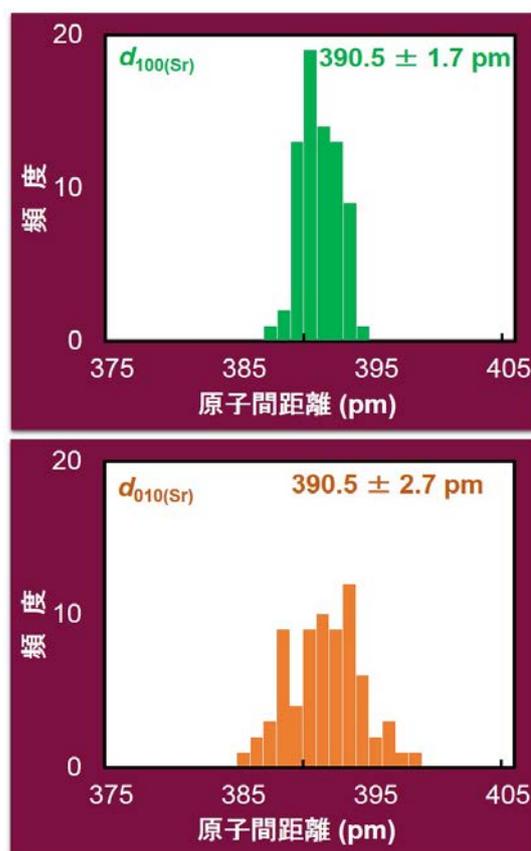


図 4. 図 3 の STEM 像から格子定数を算出したヒストグラム。(a) [100] 方向のものおよび (b) [010] 方向のものをそれぞれ示す。

このようにして確立した電圧印加高分解能電子顕微鏡法を PMN-PT 単結晶、 $\text{BaTiO}_3$  単結晶などに適用して観察を行っている。例えば、PMN-PT 単結晶では  $\pm 50$  kV/cm までの電界強度下での高分解能観察を行っており

(図5), 原子位置の測定結果から圧電特性との関連を考察している。その他, BaTiO<sub>3</sub>単結晶においても電界印加下での高分解能観察を進めており, これらの成果については順次成果を論文等において発表していく予定である。

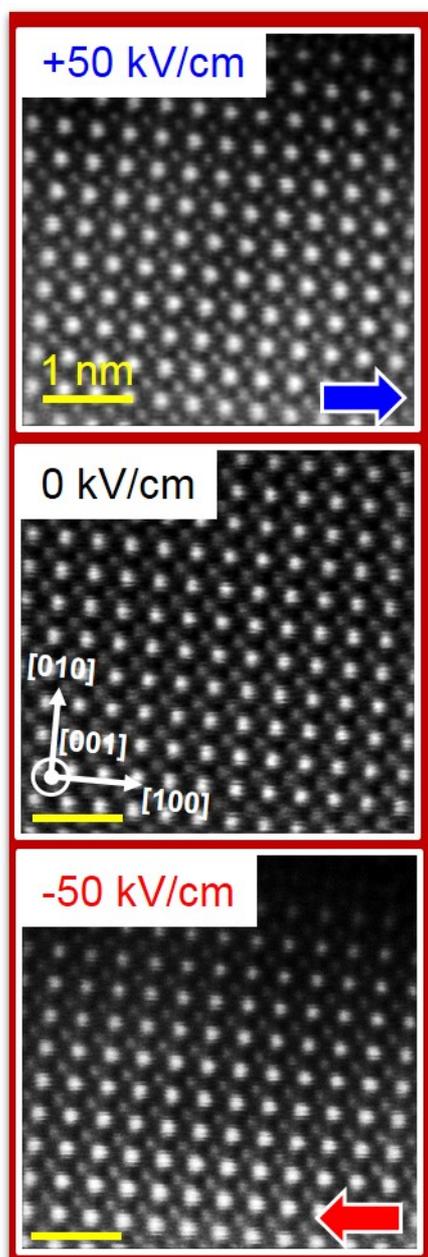


図5. PMN-PT単結晶に±50 kV/cmの電界印加下ならびに電界を印加しない条件で測定した高分解能STEM像。図中, 青および赤の矢印は電界印加方向を示し, PMN-PT単結晶の[100], [010], [001]方位を白字と矢印で示す。

##### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計14件)

1. Y. Sato, T. Gondo, H. Miyazaki, R. Teranishi, and K. Kaneko, Electron microscopy with

high accuracy and precision at atomic resolution: In-situ observation of a dielectric crystal under electric field, *Applied Physics Letters*, 査読有, 111巻, 2017, 062904-1-5, DOI: 10.1063/1.4986361

2. Y. Kasuya, Y. Sato, R. Urakami, K. Yamada, R. Teranishi, and K. Kaneko, Electron microscopic analysis of surface damaged layer in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> single crystal, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 56巻, 2017, 010312-1-4, DOI: 10.7567/JJAP.56.010312
3. R. Urakami, Y. Sato, M. Ogushi, T. Nishiyama, A. Goto, K. Yamada, R. Teranishi, K. Kaneko, and M. Kitayama, Phase Transformation and Interface Segregation Behavior in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Sintered with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Additive, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, 100巻, 2017, 1231-1240, DOI: 10.1111/jace.14663
4. S. Shiraki, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, Y. Sato, and Y. Ikuhara, and T. Hitosugi, Orientation control of LiCoO<sub>2</sub> epitaxial thin films on metal substrates, *Thin Solid Films*, 査読有, 600巻, 2016, 175-178, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.032
5. J. -Y. Roh, Y. Sato, and Y. Ikuhara, Grain-Boundary Plane Effect on Pr Segregation Site in ZnO Σ13 [0001] Symmetric Tilt Grain Boundaries, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, 2015, 98巻, 1932-1936, DOI: 10.1111/jace.13536

〔学会発表〕(計41件)

1. 佐藤幸生, 青木舞, 寺西亮, 金子賢治, 電圧印加その場電子顕微鏡法によるPMN-0.3PT単結晶の高分解能観察, 2018. 3. 23, 日本物理学会第73回年次大会(2018年), 東京理科大学, 千葉.
2. Yukio Sato, Ryo Teranishi, and Kenji Kaneko, Nano- and atomic-scale characterization of electroceramics, [招待講演], International Symposium on Microscopy and Microanalysis of Materials 2017, 2017. 11. 10, BEXCO, 釜山, 韓国.
3. 佐藤幸生, 権堂貴志, 宮崎裕也, Ahin Roy, 寺西亮, 金子賢治, 高分解能電圧印加その場電子顕微鏡法による原子位置解析,

2017. 09. 22, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 岩手.
4. 佐藤幸生, 権堂貴志, 宮崎裕也, Ahin Roy, 寺西亮, 金子賢治, 電圧印加その場電子顕微鏡法による原子位置の解析, 2017. 09. 19, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸大学, 兵庫.
  5. Yukio Sato, Atomic scale and in-situ electron microscopic analysis of ferroelectrics, [招待講演], 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology including Glass & Optical Materials Division Meeting (Pacrim12), 2017. 05. 23. Hilton Waikoloa Village, ハワイ, 米国.
  6. 佐藤幸生, 高分解能およびその場電子顕微鏡法による強誘電体の研究[招待講演], 強誘電体とその操作に関わる研究グループ 第 4 回 研究会, 2017. 01. 04. 東京大学, 東京, 東京.
  7. Yukio Sato, Electron microscopic study on origin of function in electroceramics, [招待講演] International Conference on Electron Microscopy and XXXVI Annual Meeting of the Electron Microscope Society of India (EMSI), CIDCO Convention Center, ムンバイ, インド.
  8. Yukio Sato, Electron microscopic study on dynamics of nanoscale ferroelectric domains in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ , [招待講演] The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, 2015. 12. 20, Hawaii Convention Center, ハワイ, 米国.
  9. Yukio Sato, Nano-scale and atomic-scale characterization of electroceramics, [招待講演] IUMRS-ICAM (International Union of Materials Research Societies, International Conference of Advanced Materials) 2015, 2015. 10. 28, International Convention Center, チェジュ, 韓国.
  10. Yukio Sato, Transmission electron microscopic study on functional ceramics, [招待講演], International Symposium on Microscopy and Microanalysis of Materials 2015, 2015. 11. 12. Changwon National University, 昌原, 韓国.

[図書] (計 0 件)  
なし

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)  
なし

○取得状況 (計 0 件)  
なし

[その他]  
ホームページ  
<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

新聞発表  
日刊工業新聞, 「0.01 ナノメートル精度で直接観察」, 平成 29 年 8 月 14 日 13 面

新聞・web の記事  
academist Journal, 「動作中の誘電体における原子位置を 0.01nm の精度で直接観察 - 電圧で誘起されるイオン分極の直接観察に向けて」, 平成 29 年 9 月 26 日

読売新聞鹿児島県全域版, 「<日本のものづくりを支える材料工学研究>機能性材料の特性発現機能解明へ」, 平成 29 年 9 月 8 日 23 面

マイナビニュース, 「九大など、動作中の誘電体の原子位置を 0.01nm の精度での直接観察に成功」, 平成 29 年 8 月 18 日

日本経済新聞 web 版, 「九大、動作中の誘電体における原子位置を 0.01nm の精度で直接観察することに成功」, 平成 29 年 8 月 12 日

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
佐藤 幸生 (SATO YUKIO)  
九州大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 80581991

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし