

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18931

研究課題名（和文）電子線分光マルチプローブによる強誘電体の原子サイト選択局所構造・電子状態解析

研究課題名（英文）Site-selective analysis of local structure and electronic states of ferroelectrics using electron spectroscopic multi-probes

研究代表者

津田 健治（Tsuda, Kenji）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授

研究者番号：00241274

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ電子プローブを用いる電子線インコヒーレントチャンネルング法をCaドーパチタン酸バリウム強誘電体に適用した。ナノ電子プローブの単ドメイン選択性と、分光による原子サイト選択性を生かして、初めて単一強誘電ドメインからデータを取得、Caドーパ原子のオフセンタリングを示す局所構造情報を選択的に得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタン酸バリウム系強誘電体は、幅広い応用を持ち産業的にきわめて重要な物質系であり、その構造相転移や誘電特性制御のために金属や希土類などのドーピングが用いられている。しかしながら、ドーパ原子の情報を選択的に取り出すことは通常の結晶構造解析では困難であった。本研究で、ナノ電子プローブで分光法と回折法を組み合わせる手法を用いることにより、単一強誘電ドメインからドーパ原子の情報を選択的に取り出すことが可能となることを初めて実証した。これにより、ドーパ原子サイトの局所構造情報とその相転移・誘電物性との相関をより詳細に明らかにする道筋を開いた。

研究成果の概要（英文）：Electron incoherent channeling techniques based on the combined use of electron spectroscopy and electron channeling effect, have been applied to local structure analysis of dopant atom sites in BaTiO<sub>3</sub> ferroelectrics. Off-centering of dopant Ca atoms at Ba sites was revealed from characteristic X-ray incoherent channeling patterns obtained from a single ferroelectric domain area for the first time.

研究分野：電子線結晶学

キーワード：電子線インコヒーレントチャンネルング 軟X線発光分光 電子エネルギー損失分光 強誘電体 ドープ原子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

チタン酸バリウム系の強誘電体は、積層セラミックキャパシタを初めとして電子デバイス等に幅広く応用され、産業的にきわめて重要な物質系である。この系では、構造相転移温度や誘電特性の制御のため、金属や希土類元素等の多様なドーピングが重要な手法として用いられている。また、量子臨界現象や巨大な電場歪み誘起など、ドーピングにより発現する新奇な物性も近年報告されている。

しかしながら、ドーパ原子サイトの局所構造や電子構造については、いまだ不明な点が多い。この理由は、構造解析の主流である回折法では、ドーパ原子のみの情報を区別して取り出すことが困難な点にある。一方、ドーパ原子の構造情報を区別して取り出すことができる手法として、X線異常散乱(XAFS)や蛍光X線ホログラフィーが挙げられるが、これらの手法では、X線のプローブサイズが大きいため、強誘電体試料の単結晶・単一強誘電ドメインを選択してデータを取得できないという難点がある。単結晶・単一強誘電ドメインから、ドーパ原子の情報を選択的に取得することができる手法による局所構造解析が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、電子プローブを用いる電子線分光手法を、電子回折法と複合的に用いることで、ドーパ強誘電体のドーパ原子の局所構造情報・電子状態の情報を、単結晶・単一強誘電ドメインから得て、特異な物性との相関を調べることを目指した。

### 3. 研究の方法

#### \*電子線インコヒーレントチャンネルング法による原子サイト選択局所構造・対称性の観測

電子線インコヒーレントチャンネルング(ICP)法では、ナノサイズの電子プローブを試料に照射して、試料中の原子を励起し、発生する特性X線をエネルギー分散型特性X線分析器を用いて検出し、ドーパ原子の信号をホスト原子サイトの信号と区別して取得する。さらに、入射電子プローブの入射角を二次元でロックングして、特性X線強度の二次元角度分布を観測する。図1にこの方法の模式図を示す。

電子線の入射角が異なると、動力学的回折効果(多重散乱効果)により、入射電子が試料中で異なる位置をチャンネルングする(試料中の異なるブロッホ状態が励起される)ため、特性X線強度分布は角度によって異なり、その原子の局所構造を反映した分布となる。すなわち、特性X線の分光法と入射電子の動力学回折を利用した回折法との組み合わせにより、特定のドーパ原子の局所構造情報を選択的に取り出すことが可能となる。

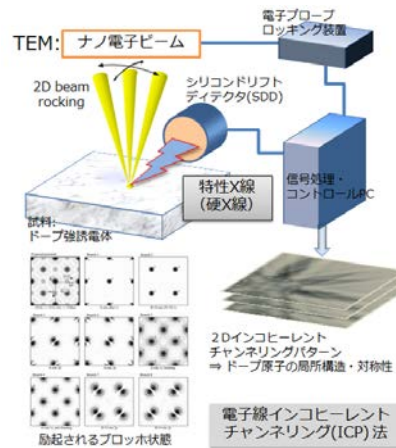


図1 電子線インコヒーレントチャンネルング法の模式図

#### \*軟X線発光分光法による原子サイト選択局所占電子状態の観測

軟X線発光分光法は、ナノ電子ビームを試料に照射して、試料の特定の原子サイトから発生する軟X線領域の特性X線を、軟X線用非等間隔回折格子を使用して高エネルギー分解能( $\sim 0.1$  eV オーダー)で測定する。これにより、試料の特定の原子サイトの占有電子状態(価電子帯)の電子状態を観測する。

#### \*電子エネルギー損失分光法による原子サイト選択的局所非占有電子状態の観測

電子エネルギー損失分光法は、モノクロメーター付電子銃およびエネルギー分析器(オメガフィルター)を用いて、試料を通過した電子が試料との相互作用により損失したエネルギーのスペクトルを得るものであり、非占有電子軌道の電子状態が得られる。また、特定の電子軌道の部分状態密度を得て局所構造に起因する変化を調べる。

これらの電子線分光手法を、ノンドーパチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  および Ca ドーパチタン酸バリウム  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  に適用した。Ca ドーパチタン酸バリウムにおいては、ペロブスカイト型構造(図2)のAサイトに位置するBa原子にCa原子が置換してドーパされている。Caドーパにより量子臨界揺らぎによる強誘電構造相転移の消失や、巨大な電場誘起歪みなどの興味深い現象が報告されており、これらの起源として、Ca原子がBa原子の平均位置からシフトするオフセンターリングが指摘されている。Ba原子とCa原子の局所構造情報を分離して取得し、Ca原子のオフ

センタリングについての情報を得る。単結晶試料( $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ,  $x=0.233$ )は静岡大学の符教授および東京工業大学の伊藤教授より提供していただいた。実験は、電子プローブ走査ユニットを備えた透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF およびエネルギー分散型特性 X 線検出器 (Ours Tex 社シリコンドリフトディテクタ) を用いて行った。あらかじめ透過電子顕微鏡像および収束電子回折図形を用いて、試料の単一強誘電ドメイン領域の結晶方位を同定し、その領域から特性 X 線の二次元角度分布を取得した。

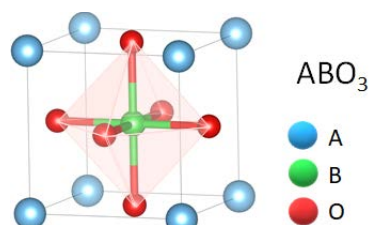


図2 ペロブスカイト型構造の模式図

#### 4. 研究成果

図3(a)に、Ca ドープチタン酸バリウム  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  から  $[110]$  晶帯軸入射近傍で得た、Ba-L 端および Ca-K 端特性 X 線の 2 次元角度分布 (特性 X 線 ICP) を示す。赤および青の矢印で示した位置 (晶帯軸の近傍) に着目すると、Ba と Ca では明瞭な違いが見られる。すなわち Ba では赤矢印付近に強度のピークが存在するのに対し、Ca では対応する青矢印の位置ではピークが存在せず強度が低下する傾向にある。仮に、単位胞内の Ba 原子の平均位置と、同じサイトを置換した Ca 原子の平均位置が等しければ、どちらも電子チャンネルングの効果は同一になり、X 線 ICP も同じ強度分布となるはずである。これら異なる分布は、Ca 原子と Ba 原子の局所構造環境が異なっていることを示している。

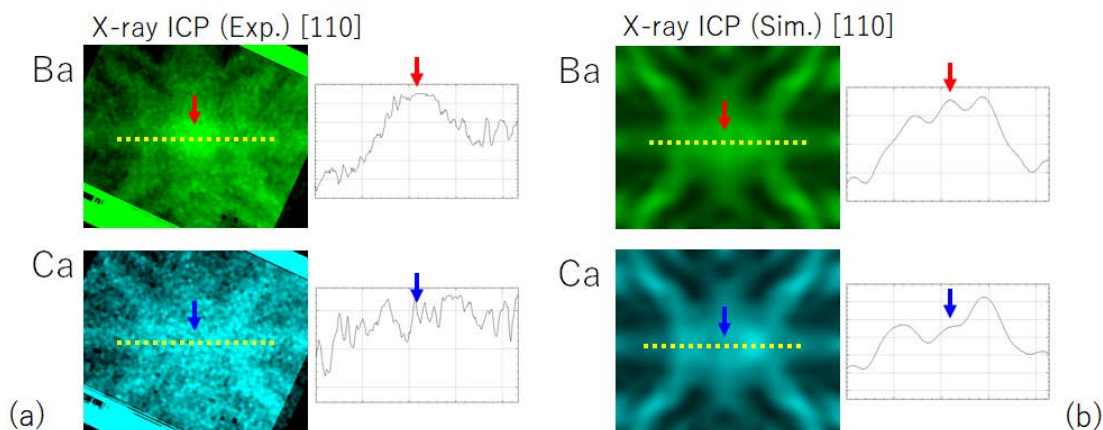


図3 (a) 実験で  $[110]$  入射近傍で得た Ca ドープチタン酸バリウムの Ba-L 端特性 X 線 ICP, Ca-K 端特性 X 線 ICP, (b) シミュレーションによる特性 X 線 ICP。それぞれの図形中の黄色点線位置の強度ラインプロファイルを添付した。

この強度分布を解釈するため、動力学回折計算に基づく特性 X 線分布のシミュレーションを行った。シミュレーションは、Oxley & Allen によるプログラム ICSC を用いて行った [M. P. Oxley, L. J. Allen, J. Appl. Cryst. **36**, 940 (2003)]。図3(b)が、シミュレーションによる Ba および Ca の X 線 ICP である。ここでは、ドープされた Ca 原子が、 $[111]$ ,  $[1 -1 1]$ ,  $[-1 1 1]$  および  $[-1 -1 1]$  の 4 つの方向に 10 pm オフセンタリングした位置に等確率で存在する構造モデルを用いた。

Ba では赤矢印付近に強度のピークが存在し、一方 Ca では対応する青矢印の位置では強度が低下していることがわかる。これは図3(a)の実験で得られた傾向を定性的に再現している。実験データの S/N 比が十分ではないためまだ定量的な評価には至っていないが、単結晶・単一強誘電ドメインから得られたデータで Ca オフセンタリングを示す実験結果を得たのは、本研究が初めてである。

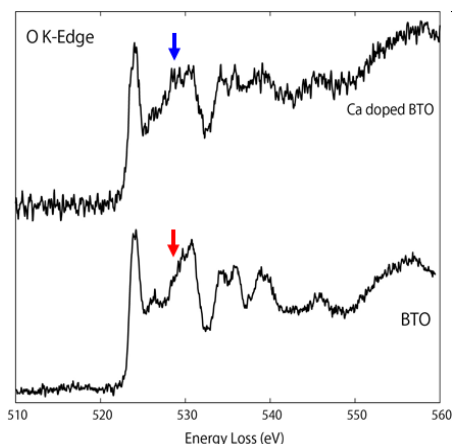


図4 Ca ドープチタン酸バリウムおよびノンドープチタン酸バリウムから得た O-K 端の電子エネルギー損失スペクトル

さらに電子エネルギー損失分光（EELS）法を適用した。図 4 に、Ca ドープチタン酸バリウムおよびノンドープチタン酸バリウムから得た 0-K 端のエネルギー損失スペクトルを示す。スペクトルには赤および青の矢印で示したように、2つの試料で異なるピークが見られる。これは酸素原子周りの局所構造環境が2つの試料で異なっていることを示しており、Ca ドープのオフセンタリングを支持する結果と言える。

今後も実験を継続し、特に X 線 ICP データの S/N 比を改善して、シミュレーションとの定量比較による定量的解析へと進み、より詳細な Ca シフト量やオフセンタリングの方向を得て物性データとの比較を目指す。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Fumito Fujishiro, Chinatsu Sasaoka, Yusuke Shibata, Kenji Tsuda and Takuya Hashimoto	4. 巻 102
2. 論文標題 Investigation of the arrangement of oxide ion vacancies and their effect on the crystal structure of BaFe <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of American Ceramics Society	6. 最初と最後の頁 4427-4430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16470	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 Bikas Aryal, Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shinya Tsukada, Yukikuni Akishige and Masami Terauchi	4. 巻 3
2. 論文標題 Electron diffraction study of crystal structures of (Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044405-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.044405	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18件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Kenji Tsuda
2. 発表標題 STEM-CBED study on the temperature dependence of the local structures of tetragonal BaTiO <sub>3</sub>
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference at Hiroshima (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Tsuda
2. 発表標題 Nano-scale local structural study of ferroelectrics using STEM-CBED with a fast pixelated STEM detector
3. 学会等名 Workshop on STEM with Advanced Detectors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Tsuda, Michiyoshi Tanaka, Ryusuke Sagawa, Hiroki Hashiguchi and Yukihiro Kondo
2. 発表標題 Nano-scale local structural study of BaTiO <sub>3</sub> using STEM-CBED with a fast pixelated STEM detector
3. 学会等名 The 19th International Microscopy Congress 2018 (IMC19) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津田健治
2. 発表標題 収束電子回折法による局所構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第61回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津田健治
2. 発表標題 収束電子回折法によるナノ局所構造解析
3. 学会等名 日本表面真空学会 関東支部セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津田健治, 佐川隆亮, 橋口裕樹, 近藤行人
2. 発表標題 ピクセル型高速STEM検出器を用いたSTEM-CBED法による強誘電ドメイン壁の局所構造解析
3. 学会等名 日本物理学会 2019年第74回年次大会
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精密化
3. 学会等名 日本物理学会 2019年第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Tsuda
2. 発表標題 Local crystal structure analysis using STEM-CBED method
3. 学会等名 The 36th International Conference of Microscopy Society of Thailand (MST36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津田健治, 佐川隆亮, 橋口裕樹, 近藤行人
2. 発表標題 ピクセル型高速STEM検出器を用いたSTEM-CBED法による強誘電ドメイン壁の局所構造解析
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議 (FMA36)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津田健治, 佐川隆亮, 橋口裕樹, 近藤行人
2. 発表標題 ピクセル型STEM検出器を用いたSTEM-CBED法による強誘電体の局所構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
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 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上石正樹, 森川大輔, 佐藤 香織, 津田 健治, 寺内正己
2. 発表標題 収束電子回折法を用いた試料ダメージ層の定量評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Tsuda, Ryusuke Sagawa, Hiroki Hashiguchi and Yukihiro Kondo
2. 発表標題 Local structural study of ferroelectric domain boundaries using STEM-CBED with a fast pixelated STEM detector
3. 学会等名 Microscopy and Microanalysis 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津田健治、佐川隆亮、橋口裕樹、近藤行人
2. 発表標題 ピクセル型高速STEM検出器を用いたSTEM-CBED法による局所構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第35回分析電子顕微鏡討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 津田健治、佐川隆亮、橋口裕樹、近藤行人
2. 発表標題 ピクセル型高速STEM検出器を用いたSTEM-CBED法による強誘電ドメイン壁の局所構造解析 II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
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2019年秋季大会
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相の解析と精度評価
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津田健治
2. 発表標題 STEM-CBED法によるペロブスカイト型強誘電体の局所構造解析
3. 学会等名 東北大学金属材料研究所 共同利用・共同研究ワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2019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 分担者	森川 大輔  (Morikawa Daisuke)  (10632416)	東北大学・多元物質科学研究所・助教   (11301)	
連携 研究者	寺内 正己  (Terauchi Masami)  (30192652)	東北大学・807・20   (11301)	
連携 研究者	佐藤 庸平  (Sato Yohei)  (70455856)	東北大学・807・27   (11301)	