

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04145

研究課題名(和文) 強誘電体ドメインウォールにおけるチャージ効果の解明と界面機能開拓

研究課題名(英文) Influence of charge states on structure and property of ferroelectric interfaces

研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, ATSUTOMO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20419675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体ドメインウォール等の極性界面では絶縁体であるにもかかわらず局所的な電気伝導性が発現することが知られている。従来の研究報告では、分極構造の制御が困難であることから、極性界面の構造と物性の相関性に不明な点が多かった。そこで本研究では、双結晶法を用いて人工的に構造と構造的チャージを制御した極性界面を作製し、構造的チャージが界面物性に及ぼす影響を系統的に調査した。その結果、界面の構造チャージが負となる界面であっても電子をキャリアとする電気伝導が可能となることが分かった。また、電気伝導性には構造チャージだけでなく、点欠陥の生成や機械的ひずみなどが複合的に作用していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Physical and chemical properties of crystalline materials are dependent on atomic structure of interfaces between neighboring crystals. This is true for charged interfaces such as ferroelectric domain-walls or boundaries. Accordingly, it is essential to investigate relationship between atomic structures of the interfaces and their properties. However, only a little is known about the relationship because it is difficult to perform systematic study on the charged interfaces. In this study, we artificially fabricated charged interfaces using the bicrystal method, analyzed their structure by transmission electron microscopy and evaluated the electric properties by scanning probe microscopy. It was found that the electrical conductivity at charged interfaces depends on their structures and charge states. Dislocations at the interfaces do not affect their property so much if the density is low. In contrast, polarization states at interfaces strongly influence the electrical conductivity.

研究分野：結晶格子欠陥

キーワード：ドメインウォール 強誘電体 双結晶 ひずみ 電気伝導

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、圧電効果・焦電効果・非線形光学効果などの機能的特性を発現するため、センサー・アクチュエーター等の機械-電気エネルギー変換材料としてだけでなく、エレクトロニクス・オプティクスデバイスのさらなる省エネ化・高機能化を可能にする次世代材料として期待されている。

近年、強誘電体のドメインウォール自体に電気伝導性が発現することが報告されている。強誘電体は本来絶縁体であり、電気伝導性の発現は絶縁体中の特異な物性と言える。そして、この電気伝導性の発現は、基礎物理学的観点のみならず、強誘電体デバイスにおける工学的重要性からも大きな注目を受けている。しかし、これらの研究報告では、分極構造の制御が困難であることから、複雑な形状のドメインウォールを用いて物性評価を行わざるを得なかった。そのため、電気伝導性発現メカニズムは十分理解されているとは言えない。

一方、研究代表者らは、これまで様々な双結晶を直接接合により作製した経験がある。双結晶とは2つの単結晶から作製される、単一の粒界を有する結晶体のことである。双結晶実験の特徴として、元の単結晶の結晶方位を自在に選択することができるため、任意の結晶学的方位関係を持つ粒界を作り出すことが可能となる。したがって、双結晶の利用は、粒界・界面の基礎的研究にとって非常に都合が良い。これまでの研究の結果、部分的ではあるが、双結晶法を用いて人工的に所定のドメインウォールを作製することに成功している。その上、界面に局所チャージを生じるよう設計されたドメインウォールにおいて、電気伝導性の発現が発見されている。この結果は、ドメインウォールにおける電気伝導発現の起源が界面チャージにあることを直接的に示唆した点で画期的であると言える。この研究をさらに発展させ、粒界・界面における2次元的なチャージが強誘電体の粒界・界面物性に及ぼす影響を系統的に調査し、その物性発現メカニズムを解明することが期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、強誘電体分極を利用してチャージ制御が施されたドメインウォールを作製し、チャージとドメインウォールの電気伝導性の相関性ならびに局所構造を系統的に調査する。また、外部応力を印加し、ひずみ場に伴うチャージの動的変化に起因する電気伝導特性変化を調査する。これらの調査を通して、界面チャージが双結晶界面の電気伝導特性に及ぼす影響、ならびにその電気伝導の発現メカニズムを解明する。

なお、ナノメートル領域の局所物性評価のために、原子間力顕微鏡を利用する。マクロな電気伝導特性については半導体パラメータアナライザーを利用する。また、ドメイン

ウォールの機能評価に当たっては、局所構造の原子配列ならびに電子状態を理解することが重要であるので、それについては最先端電子顕微鏡法を利用する。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の4項の方法でもって、研究を遂行した。

1. ドメインウォールの作製と構造解析  
ドメインウォールを有する双結晶の作製は、既存の双結晶作製装置を利用して、所定の分極方向を有する2枚の強誘電体単結晶基板を、装置内で分極方向が互いに相対するように設置し、直接接触させ拡散接合させることによって行った。また、作製されたドメインウォールについては、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)により解析を行った。
2. ドメインウォール電気伝導のマクロ評価  
ドメインウォールに沿った電気伝導を調査するため、バルク測定用の電気伝導特性測定装置(半導体パラメータアナライザー、既存)を利用して、ドメインウォールを含む広い領域の導電率を測定した。
3. 原子間力顕微鏡(AFM)を利用した局所電気伝導評価  
AFMにおいて導電性の探針を用いることで、探針接触部における電気伝導を直接的かつ局所的に測定することができる。そこで、AFMを導入・利用して、局所的な電気伝導特性評価を行った。
4. 外部荷重負荷によるチャージの動的変化と電気伝導性の相関性評価  
ドメインウォールの電気伝導性発現の要因が、構造に起因する界面チャージそのものにあるのか、もしくは界面チャージを補償するために導入される点欠陥にあるのか、を調査するために、導電性の発現したドメインウォールに対して、荷重負荷時の電気伝導性変化を調査した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. ドメインウォール構造の原子レベル解析

図1に作製された強誘電体(LiNbO<sub>3</sub>)結晶の接合面近傍のTEM明視野像を示す。Tail-to-tailドメインウォール(a)では、界面が非常に平面的であることが分かる。一方、Head-to-headドメインウォール(b)においては、界面がファセット状になっていることが分かった。

図2にLiNbO<sub>3</sub>結晶をABF-STEM法にて<2-1-10>軸方向から解析した結果を示す。LiNbO<sub>3</sub>結晶は[0001]軸方向に分極を持つ強誘電体である。このABF-STEM像では、微少な原子位置の変位が検出できており、結晶中の分極方向の直接的な観察が可能であることが分かった。従来、LiNbO<sub>3</sub>の分極確認は容易ではなかったが、ABF-STEM観察を用いること

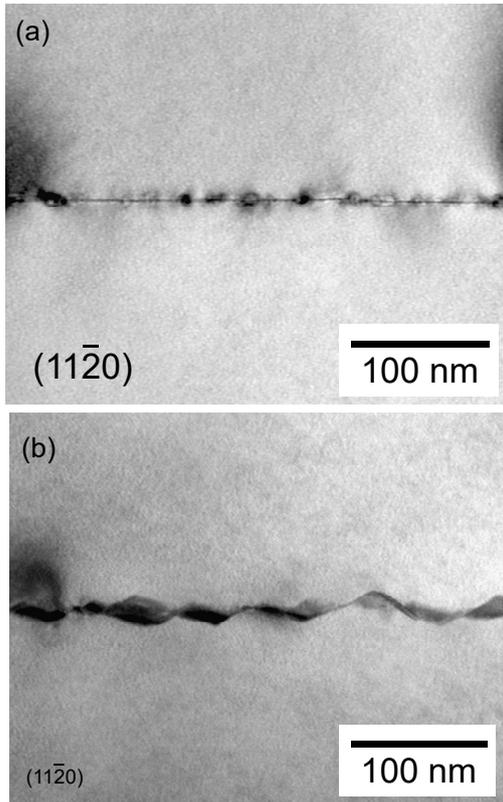


図 1. 界面近傍の TEM 明視野像.

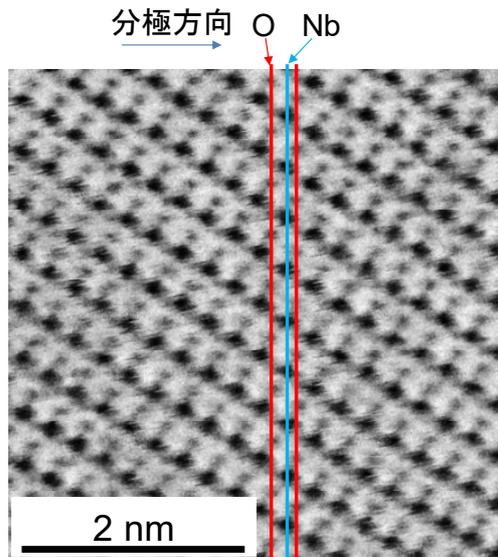


図 2. ABF-STEM 法による<2-1-10>軸観察. この手法を用いることで, 分極方向の直接的な確認が可能となった.

で, ドメインウォール近傍の分極を確認することが可能となった.

#### 4-2. 電気伝導性評価—転位の影響

双結晶法で人工的にドメインウォールを作製する際には, わずかな方位差によりドメインウォールにおいて転位列が形成される. したがって, 転位列の電気伝導性を評価しておくことが不可欠となる. そこで, (0001)/<11-20>小傾角粒界を有する双結晶を作製し,

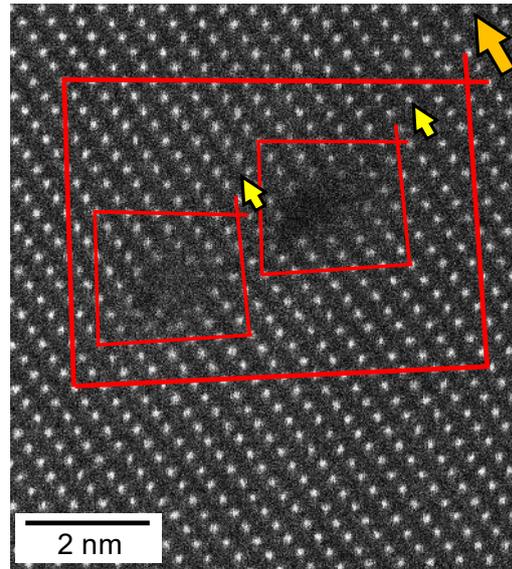


図 3. 小傾角粒界にて観察された転位の HAADF-STEM 像. 2つの部分転位に分解した構造を取る.

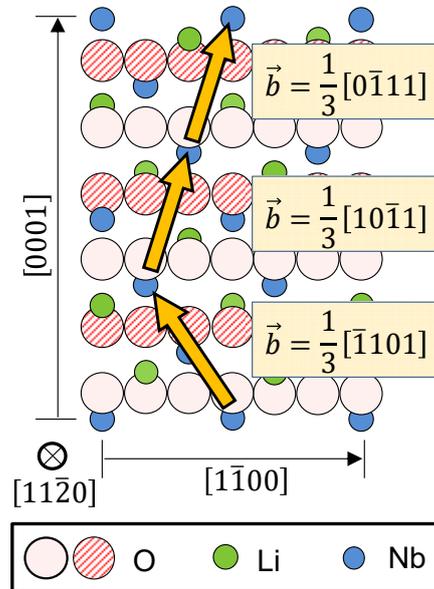


図 4. 転位の構造図. 3種類の転位が順番に形成されて, 粒界の傾角を補償する.

構造解析を行うとともに, 転位線に沿った方向の電流 - 電圧特性を調査した.

TEM 観察の結果, 小傾角粒界では界面に沿って転位が規則的に配列していることが確認された. 2枚の単結晶基板が原子レベルで完全に一体化し, 小傾角粒界が形成されたと言える. 図 3 に傾角  $0.3^\circ$  の (0001) / <11-20> 小傾角粒界近傍で観察された転位の STEM-HAADF 像を示す. 傾角  $0.3^\circ$  の小傾角粒界には  $b = 1/3[-1101]$ ,  $b = 1/3[10-11]$ ,  $b = 1/3[0-111]$  の 3種類の転位が存在していることがわかった. 図 4 にこれらのバーガースベクトルを模式的に示す. 3つのバーガースベクトルはすべて等価であり, その和は粒界面に垂直な並進ベクトルである [0001] と一致する. したがって, これら 3つの転位が [0001]

方向の傾角を補償する基本的な転位の組み合わせであると言える。  $b = [0001]$  の転位はバーガースベクトルが大きくエネルギー的に不安定であるために、3種類の転位に分かれて形成されたと推察される。また、これらの粒界転位がそれぞれ2つの部分転位に分解して存在していることも明らかとなった。一方で、傾角  $2^\circ$  の小傾角粒界では、傾角  $0.3^\circ$  の小傾角粒界で見られた3種類の転位の他に  $b = 1/3[1-102]$  というバーガースベクトルの比較的大きな転位も観察された。傾角の大きな小傾角粒界では形成される転位間隔が狭く、転位間相互作用が大きくなったことが要因であると考えられる。

電気伝導測定の結果、還元処理を施すことで傾角  $2^\circ$  の小傾角粒界においてのみ高い電気伝導性が発現することが明らかとなった。一方、傾角  $0.3^\circ$  の小傾角粒界では電気伝導性の発現は認められなかった。傾角  $2^\circ$  の小傾角粒界で見られたバーガースベクトルの大きな特殊な転位構造が、この電気伝導性の発現に寄与していると推察される。  $\text{LiNbO}_3$  は優れた圧電特性を示すことが知られており、バーガースベクトルの大きな転位において、その近傍のひずみ場がこれと相互作用した可能性が考えられる。このようにして、傾角が小さい場合には、転位列が形成されたとしても、電気伝導性に大きな影響を与えないことが明らかとなった。

#### 4-3. ドメインウォール伝導の局所性

図5に走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による Tail-to-tail ドメインウォール近傍の電流像を示す。こうした測定の結果、還元処理によって Tail-to-tail, Head-to-head ともにドメインウォール直上においてのみ高い電気伝導性が発現することが明らかになった。これはドメインウォールによる電気伝導が局所的であることを示している。また、電極間に温度差を与えた際の電位の変化から、ドメインウォールにおける伝導キャリアが電子であると推定された。還元処理の際、ドメインウォールに存在する負のチャージに起因して、正の電荷をもつ酸素空孔が局所的に形成されたことで電子が導入されたと考えられる。

#### 4-4. ドメインウォール電気伝導の温度依存性

ドメインウォールのマクロな電気伝導特性評価を行うため、作製された接合界面を貫通するように両側2カ所に電極を作製した。電極材料はタングステンである。この電極をまたぐ電気伝導を半導体パラメータアナライザーにより評価した。電流-電圧特性を測定し、その傾きから電気伝導率を算出した。Tail-to-tail, Head-to-headに加えて、比較のためバルクについても測定した。

図6に Tail-to-tail ドメインウォールの電気伝導特性の温度依存性を示す。測定温度

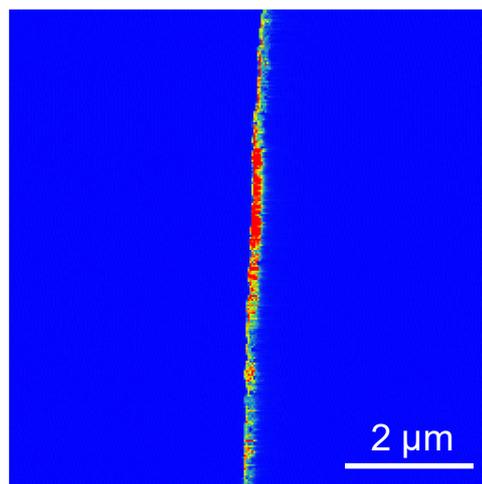


図5. 界面近傍の AFM 電流像. 界面のみ電気伝導性が高いことが分かる。

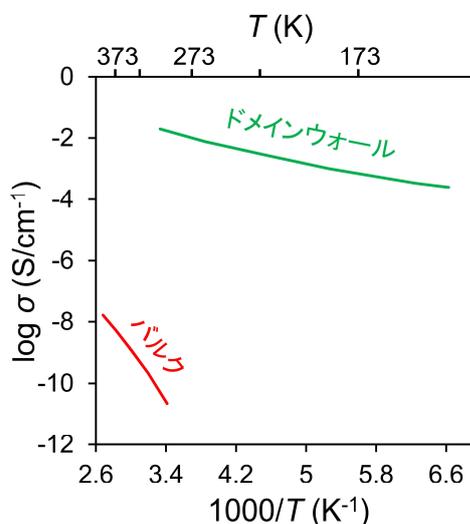


図6. バルクとドメインウォールの電気伝導特性の温度依存性. ドメインウォールはバルクよりはるかに高い電気伝導率を示す。また、活性化エネルギーはるかに小さい。

が上昇するに連れて電気伝導性が向上した。温度に伴う電気伝導性変化から、活性化エネルギー  $E$  を算出したところ、Tail-to-tail ドメインウォールでは  $0.1 \text{ eV}$  程度の非常に低い活性化エネルギーであり、キャリアの移動が容易であると推察された。一方、Head-to-head ドメインウォールでは活性化エネルギーが  $0.4 \text{ eV}$  ほどとやや高く、これはちょうど  $\text{LiNbO}_3$  における Li イオン伝導の値に近かった。実際、Head-to-head ドメインウォールでは構造がナノファセット化しており、イオンの移動が起きていることが示唆される。また、電圧一定で電流を測定したところ、Head-to-head では電気伝導率の顕著な低下が見られたことから、こちらではかなりの程度 Li イオン伝導が伝導に寄与していると考えられた。

#### 4-5. 外部荷重負荷による電気伝導性変化

図7に示すような手法にて、分極方向に沿って圧縮荷重を負荷し、試料を弾性変形させた状態でドメインウォールに沿った電気伝導率を測定した。その結果、圧縮応力の増加に伴って、ドメインウォールにおける電気伝導率が変化することが明らかとなった。圧縮荷重によって結晶が分極方向にひずむことで、ドメインウォールにおける界面チャージが減少したことが要因であると推察される。Tail-to-tail ドメインウォールでは圧縮時には負の界面チャージが減少する。すなわち正に帯電することになる。このとき、負のチャージを持つキャリアである電子が界面に集まる。荷重負荷によって電気伝導率が向上したことから、Tail-to-tail の伝導キャリアが負の電子であると結論付けられた。

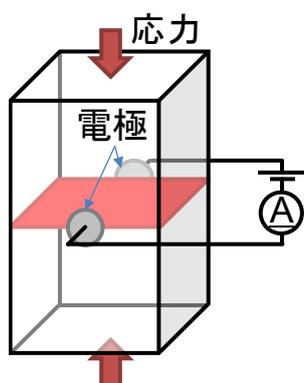


図 7. ドメインウォールに電極をつけた状態で、分極方向と垂直に圧縮荷重を負荷する。このとき、界面のチャージ状態が動的に変化する。

本来、構造的に負にチャージしている Tail-to-tail ドメインウォールで電子が伝導することはあり得ない。今回の場合は、構造的に負にチャージしているところを還元したため、正のチャージを持つ酸素空孔が形成され、その結果一部の電子が Tail-to-tail ドメインウォールに存在できるようになったと考えられる。この点は従来の常識では説明できない点であり、本研究の画期的な発見であると言える。

#### 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 16 件)

1. Y. Oshima, A. Nakamura, K. Matsunaga, Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness, *Science*, 360, 772-774, 2018, 査読有り.
2. E. Tochigi, T. Mizoguchi, E. Okunishi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, Dissociation reaction of the  $1/3$   $\langle -1101 \rangle$  edge dislocation in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Journal of Materials Science*, 53, 8049-8058, 2018, 査

読有り.

3. E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, Dislocation Structures in Low-angle Grain Boundaries of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Crystals*, 8, 133, 2018, 査読有り.
4. A. Nakamura, E. Tochigi, R. Nagahara, Y. Furushima, Y. Oshima, Y. Ikuhara, T. Yokoi, K. Matsunaga, Structure of the basal edge dislocation in ZnO, *Crystals*, 8, 127, 2018, 査読有り.
5. Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  Dislocation at a  $\{2\bar{1}10\}$  low-angle grain boundary in  $\text{LiNbO}_3$ , *Journal of Materials Science*, 53, 333-344, 2018, 査読有り.
6. A. Nakamura, K. Yasufuku, Y. Furushima, K. Toyoura, K.P.D. Lagerlöf, K. Matsunaga, Room-temperature plastic deformation of strontium titanate crystals grown from different chemical compositions, *Crystals*, 7, 351, 2017, 査読有り.
7. Y. Furushima, Y. Arakawa, A. Nakamura, E. Tochigi, K. Matsunaga, Nonstoichiometric [012] dislocation in strontium titanate, *Acta Materialia*, 135, 103-111, 2017, 査読有り.
8. A. Nakamura, K. Matsunaga, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara and K.P.D. Lagerlöf, Another origin of yield drop behavior in sapphire deformed via basal slip: Recombination of climb-dissociated partial dislocations, *Scripta Materialia*, 138, 109-113, 2017, 査読有り.
9. Y. E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, Direct Observation of Impurity Segregation at Dislocation Cores in an Ionic Crystal, *Nano Letters*, 17, 2908-2912, 2017, 査読有り.
10. E. Tochigi, S. D. Findlay, E. Okunishi, T. Mizoguchi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, Atomic structure characterization of stacking faults on the  $\{1\bar{1}00\}$  plane in  $\alpha$ -alumina by scanning transmission electron microscopy, *AIP Conf. Proc.*, 1763, 050003, 2016, 査読有り.
11. A. Nakamura, M. Ukita, N. Shimoda, Y. Furushima, K. Toyoura, K. Matsunaga, First-principles calculations on slip system activation in the rock salt structure: Electronic origin of ductility in silver chloride, *Philosophical Magazine*, 97, 1281-1310, 2017, 査読有り.
12. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle tilt grain boundaries in  $\text{LiNbO}_3$ , *Journal of Applied Physics*, 120, 142107, 2016, 査読有り.

他に国際会議論文 4 件

〔学会発表〕（計 10 件）

1. 中村篤智, 機械・電気・光のマルチフィジックス 欠陥制御の新展開, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018年3月, 招待講演.
2. 古嶋佑帆, 中村篤智, 栃木栄太, 松永克志, 複酸化物における小角粒界の転位構造と物性, 第4回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会, 2016年11月, 口頭.
3. 古嶋佑帆, 中村篤智, 栃木栄太, 佐藤幸生, 柴田直哉, 溝口照康, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志,  $\text{LiNbO}_3$  における極性ドメインウォールの局所電気伝導とその応力依存性, 日本金属学会 2016 年秋期(第159回)講演大会, 2016年9月, 口頭.
4. 古嶋佑帆, 中村篤智, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志,  $\text{LiNbO}_3$  における(0001)/<11-20>小傾角粒界の転位構造と電気伝導, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016年3月, 口頭.
5. 中村篤智, セラミック結晶における転位の構造と機能, 第3回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会, 2015年11月, 講演.
6. 古嶋佑帆, 中村篤智, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志,  $\text{LiNbO}_3$  における(0001)/<11-20>小傾角粒界の転位構造, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015年11月, 口頭.
7. 小林宗睦, 中村篤智, 栃木栄太, 柴田直哉, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志,  $\text{LiNbO}_3$  のドメインウォールにおける電気伝導性の制御, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015年11月, 口頭.
8. 中村篤智, 酸化物双結晶を用いた転位の構造解析と物性評価, 日本金属学会 2015 年秋期(第157回)講演大会, 2015年9月, 基調講演.
9. 中村篤智, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 強誘電体中の小角粒界における転位構造と物性, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015年9月, 口頭.
10. 古嶋佑帆, 中村篤智, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志,  $\text{LiNbO}_3$  小傾角粒界における  $b=[0001]$  転位の原子構造, 日本金属学会 2015 年秋期(第157回)講演大会, 2015年9月, 口頭.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://designmt.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/hp/english/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, Atsutomo)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：20419675

(2) 研究分担者

栃木 栄太 (TOCHIGI, Eita)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：50709483

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし