

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760632

研究課題名(和文) ナノスケール強誘電ドメイン構造に関するその場観察および原子配列直接観察

研究課題名(英文) In-situ and atomic-scale observation of nano-scale ferroelectric domain structure

研究代表者

佐藤 幸生 (Sato, Yukio)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80581991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：電圧を加えると大きく歪む特性を有する圧電材料は様々な用途で実用に供されている。代表的な材料の1つであるPMN-PTは特に高い圧電特性を示すが、圧電特性発現のメカニズムは解明されていなかった。本研究では圧電特性の起源を解明することを目的として、透過型電子顕微鏡法によるその場観察および原子配列の観察を行った。材料内部に形成される強誘電ナノドメインと呼ばれる構造が電圧を加えることで変化する様子を世界で初めて明らかにした。また本研究で得られた成果を基にした考察から、強誘電ナノドメインの応答がPMN-PT材料全体の圧電特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Piezoelectric material, which deforms largely when electrical voltage is applied, is widely used in a variety of practical applications. Particularly, PMN-PT, a representative piezoelectric material, exhibits very high piezoelectricity. However, mechanism of the high piezoelectricity has not yet been clarified.

In the present study, in order to understand the origin of high piezoelectricity, in-situ transmission electron microscopy (TEM) and atomic resolution scanning TEM observations were carried out.

We have for the first time visualized the response of ferroelectric nanodomains to the applied electrical voltage, where the ferroelectric nanodomains are characteristic structure in PMN-PT. On the basis of results obtained in this research project, we have proposed that response of ferroelectric nanodomains plays very important role in the generation of very high piezoelectricity of this material.

研究分野：電子セラミックス

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：強誘電体 ドメイン 圧電体 透過型電子顕微鏡法 その場観察 結晶構造 電子回折 原子配列

1. 研究開始当初の背景

電圧を加えると歪む、あるいは反対に材料に応力を加えると電荷が発生する材料を圧電材料と呼ぶ。圧電材料の特性は単位応力あたりで発生する電荷を現す圧電定数で表され、最も広範に用いられる  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  は 400 (pC/N) 程度の値を有する。

代表的な圧電材料の 1 つに PMN-PT と呼ばれる材料がある。この材料は共にペロブスカイト型の結晶構造を有する  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  および  $\text{PbTiO}_3$  の固溶体であり、単結晶材が 2,000 (pC/N) もの圧電定数を示す。単結晶であるため、製造コストはかかるが巨大な圧電特性を有するために医療用の超音波画像診断装置に用いる圧電プローブなどに用いられている。

圧電特性は材料中でイオンの位置が変化することによって生じる結晶格子の歪みならびに電気分極に由来する(図 1 (a))。また、材料中で格子歪みならびに電気分極の方向は一様ではなく、領域ごとに各々の方向が異なる強誘電ドメイン構造が形成される(図 1 (b))。したがって、更なる特性向上の指針を得るためには結晶構造ならびに強誘電ドメイン構造の詳細ならびにそれらの電圧に対する応答を解明することが非常に重要となる。特に PMN-PT の場合では、強誘電ドメイン構造がナノメートルオーダーにまで微細化されており(したがって、このような強誘電ドメイン構造を強誘電ナノドメインと呼ぶ。)、その解析は非常に困難を極め、詳細な構造ならびに応答の解明は従来なされてこなかった。

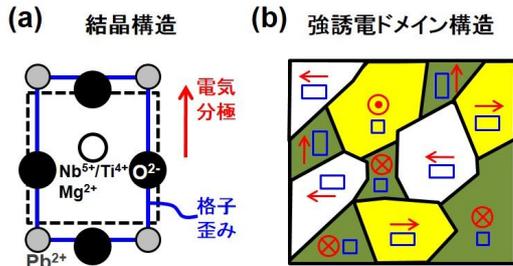


図 1. 強誘電材料における(a)結晶構造および(b)強誘電ドメイン構造。

2. 研究の目的

1 節に述べた背景の下に本研究では、PMN-PT における結晶構造・強誘電ドメイン構造ならびにその電圧に対する応答を直接明らかにすることを目的として研究を行った。

特にここでは、電子回折法を用いた結晶構造解析ならびに電圧印加その場 TEM 法による強誘電ナノドメイン応答の直接観察実験の結果について紹介する。

3. 研究の方法

(1) 強誘電ナノドメインの結晶構造解析

図 2 (a) に典型的な PMN-PT の TEM 像を示

す。材料の内部では 10 ~ 20 nm 程度の幅のラメラ状の強誘電ドメイン構造が形成されており(図 2 (b))、各々の領域で格子歪みおよび電気分極の方向が異なる(図 2 (c))。図 2 (b) に示すように、この視野の中には 4 種類の異なる格子歪みおよび電気分極方向を有する強誘電ナノドメイン (a ~ d) が存在する。

本実験では、この領域より電子回折図形を測定することにより結晶構造解析を行った。

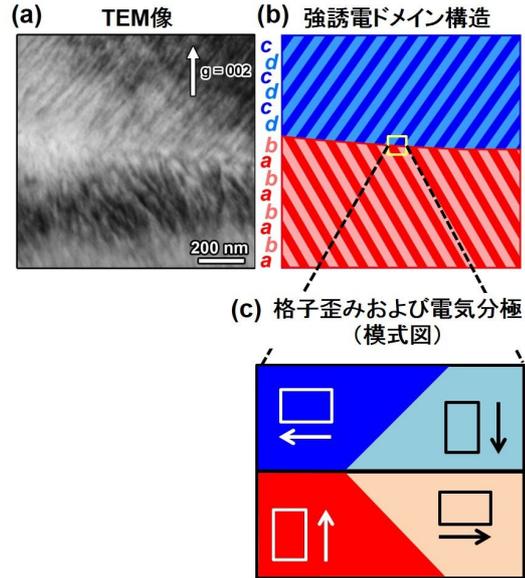
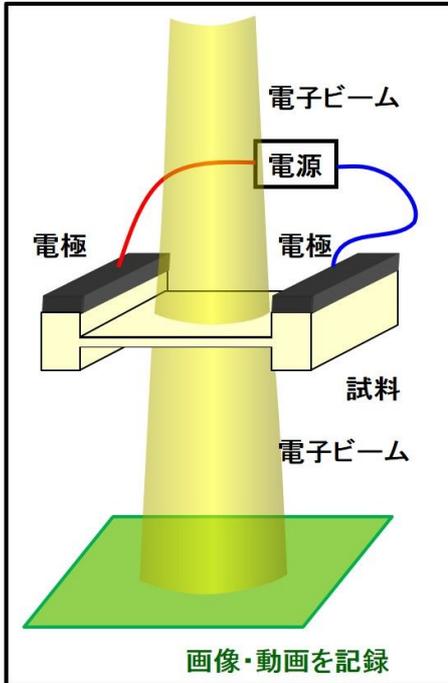


図 2. PMN-PT における強誘電ドメイン構造。(a)TEM 像、(b)強誘電ドメイン構造および(c)格子歪みおよび電気分極方向の模式図。ただし、(c)は理解のために模式的に示しているのみで実際の格子歪みおよび電気分極方向が図中に示すようになっていない。

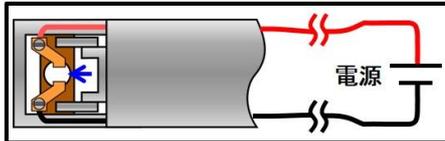
(2) 電界印加その場 TEM 法による観察

図 3 (a) に本研究で用いた電界印加その場 TEM 法の概念図を示す。本手法では試料に電圧を加えながら TEM 観察を行い、画像・動画を記録する。実験には専用の試料ホルダー(図 3 (b))を用い、それにあわせて特殊形状の試料(図 3 (c))を作製した。実際の試料(図 3 (d))の両端には電極が蒸着されており、ホルダーの導線を外部で電源に接続することで試料への電圧の印加が可能となる。また、図 3 (c)および(d)の試料を作製する際には収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置を用いて微細加工した。本手法の詳細は 5 節、主な発表論文等の[雑誌論文] およびに記述されている。その場 TEM 観察は日本電子製 JEM-2010 型を加速電圧 200 kV で用いて行った。

(a) 電圧印加その場TEM法



(b) 試料ホルダー



(c) 観察用試料 (d) 実際の試料  
(c)点線部の拡大

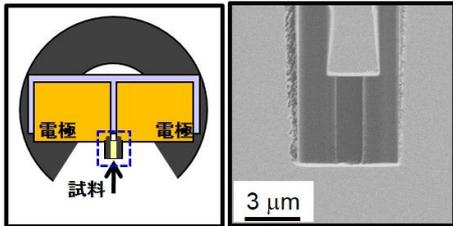


図3．電圧印加その場 TEM 法．(a)電圧印加その場 TEM 法の概念図．(b)電圧印加用試料ホルダーの模式図．導線を兼ねた試料おさえが導通の役割を果たす．外部で電源に接続して試料に電圧を加える．(c)観察用試料の模式図．(d) (c)の試料部分を拡大して撮影したFIB-SIM像．

4．研究成果

(1) 強誘電ナノドメインの結晶構造解析  
 図4 (a)に図2 (a)の領域から撮影した電子回折図形のうち、 $2\bar{2}0$  回折点を示す．本図面はネガに撮影したデータを 6,000 dpi 以上程度の高解像度でスキャンすることによって得られた．回折点は4つに分裂しており、4種類の強誘電ナノドメインからそれぞれ独立に回折点が見られていることが分かる．それぞれの回折点の原点からの距離ならびに方向が各強誘電ナノドメインにおける  $2\bar{2}0$

格子面の面間隔ならびに面に垂直な方向を示していることから、以下に詳細な解析を行った．図4 (b)~(d)は各ピークを2次元のガウス関数でフィッティングした結果であるが、4種類のピークがそれぞれ異なる格子面間隔に由来していることが明らかとなった．この結果は従来説の1つである正方晶構造説や菱面体晶構造説では説明できず、強誘電ナノドメインが単斜晶構造であることを示す結果である．(本成果は5節、主な発表論文等の[雑誌論文]により報告を行った．)

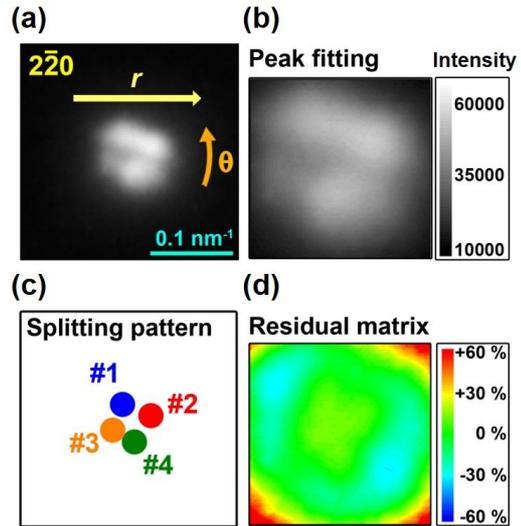


図4 .PMN-PT 単結晶の電子回折図形．(a) 図2 (a)に示す領域から得た回折図形，(b) ガウス関数によるフィッティングパターン，(c) 4種類の分裂した回折点の模式図，(d) (b)と(a)の比較より得られた残差．

(2) 強誘電ナノドメインの電圧に対する応答

図5 (a)~(d)に電圧印加その場 TEM 観察の結果を示す．ここでは、約 24.4 kV/cm の電界強度に対応する電圧を PMN-PT 結晶の[111]方向に印加した．電圧を印加していない状態では視野内は a~c に示す3つの領域に分かれており、それぞれの領域の中で2種類の強誘電ナノドメインが存在している．また、a~c 各領域の境界にはドメイン同士の界面であるドメインウォールがある(1~3で示す)．電圧を加えると、ドメインが即時に応答し図5 (c)および(d)の状態になる．また、この応答は電圧の印加および解放に関して可逆的である．また、ドメインの応答の主要なメカニズムは強誘電ナノドメインの方位が変わることである．これらの事実は本実験による直接観察により初めて明らかとなった．(これらの成果は5節、主な発表論文等の[雑誌論文]により報告を行った．)

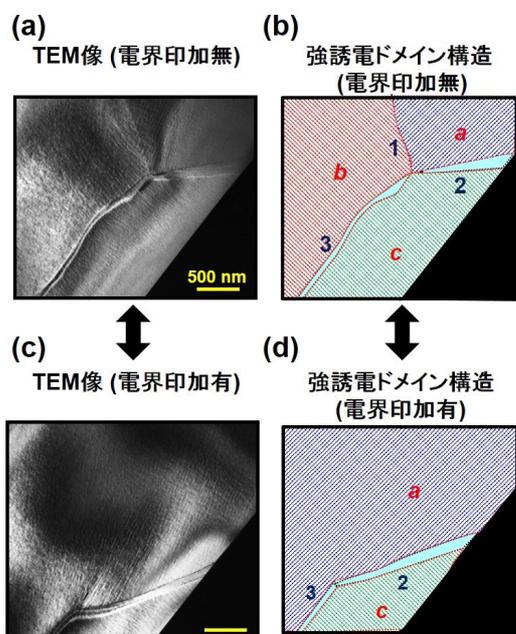


図5．電圧印加その場 TEM 観察の結果．電圧を印加していない状態の(a)TEM 像および(b)強誘電ドメイン構造，電圧を印加している状態での(c)TEM 像および(d)強誘電ドメイン構造．電圧を加えた際，図(b)“a”で示す強誘電ドメイン構造が“a”の全部分および“c”の一部の領域まで広がっている．また，“1”で示すドメインウォールは消失し，“2”で示すドメインウォールは図中下方に移動している．

### (3) 圧電特性における強誘電ナノドメインの効果

本節(1)および(2)の結果を踏まえて，強誘電ナノドメインの電圧に対する応答が PMN-PT 材料全体の圧電特性に対してどの程度の寄与を与えうるかの見積もりを行った。

ここでは，図6に示すように電圧を印加していない状態では，試料中の各 1/3 の領域において結晶の  $a, b, c$  軸方向が  $[001]$  方向に平行であり（図6(a)），電圧を印加すると試料全体で結晶の  $c$  軸方向が  $[001]$  方向に平行になる（図6(b)）と仮定する．

報告されている結晶格子定数の文献値（Nohadaら，Phys. Rev. B, 2002）を用いると図6(a)から(b)になるときの格子定数の変化は約 0.2 %と見積もられた．著者らのこれまでの報告で  $[001]$  方向に約 11 kV/cm の電界強度の電圧を加えると，図5に見られるような可逆的な強誘電ナノドメインの応答が得られている．この見積もりから圧電定数を算出すると約 2,000 (pm/V)程度となり，PMN-PT 単結晶が示す圧電定数を概ね良く説明できる．また，応答が可逆的であることは電圧を上げていった時と下げていったときの圧電定数の差がほとんどないことと良く整合する．

この見積もりは図6に示すような仮定に基づいており，値そのものは過大評価されていると考えてよい．しかしながら，同時に強

誘電ナノドメインの圧電特性全体に対する寄与は無視できるオーダーではないことも示している．一般に圧電特性は電圧を印加したときの（結晶格子の変形）+（ドメイン構造の変化）として理解されるが，PMN-PT の場合は第2項が無視できないことが本研究の成果より初めて明らかにされた．

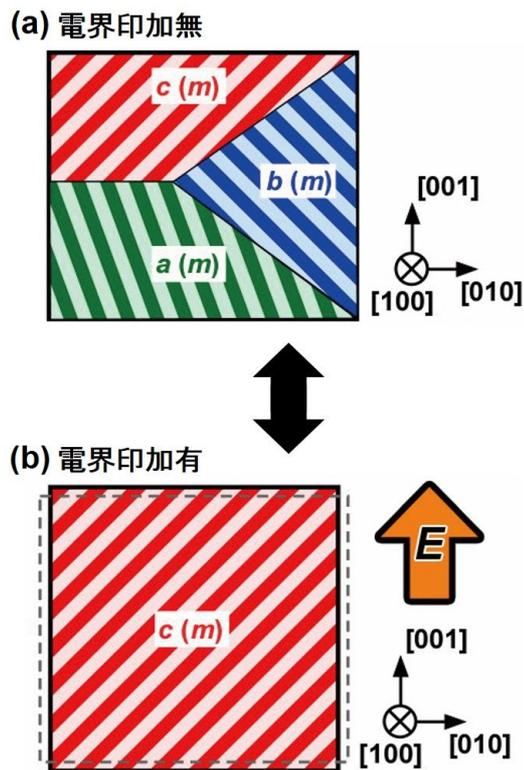


図6．強誘電ナノドメインが圧電特性に与える寄与の見積もり．仮定した(a)電圧を印加していない状態および(b)電圧を印加している状態での強誘電ドメイン構造の模式図．

## 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 26 件)

Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, Monoclinic nanodomains in morphotropic phase boundary  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ , *Applied Physics Letters*, 査読有、104 巻、2014、082905-1-3  
DOI: 10.1063/1.4866791

Y. Sato, Y. Yamamura, K. Saito, and Y. Ikuhara, Real-Space Distribution of Local  $\text{WO}_4$  Ordering in Negative Thermal Expansive  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、134 巻、2012、13942-13945  
DOI: 10.1021/ja305456j

Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara,

Evolution of nanodomains under DC electrical bias in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ : An In-situ transmission electron microscopy study, *Applied Physics Letters*, 査読有、100 巻、2012、172902-1-3  
DOI: 10.1063/1.4705418

Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, Real-Time Direct Observations of Polarization Reversal in a Piezoelectric Crystal:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Studied via In Situ Electrical Biasing Transmission Electron Microscopy, *Physical Review Letters*, 査読有、107 巻、2011、187601-1-5  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.187601

〔学会発表〕(計 30 件)

Y. Sato and Y. Ikuhara, Role of Grain Boundaries in ZnO, SPIE Photonics West 2014 [招待講演], 2014. 2. 3, The Moscone Center, San Francisco, USA.

佐藤幸生, 電子セラミックスにおける微視的な構造および物性への影響, 日本顕微鏡学会第 57 回シンポジウム [招待講演], 2013. 11. 16, ウィンク愛知, 愛知.

佐藤幸生, 電子セラミックスにおける微視的な構造および物性への影響, 日本金属学会・鉄鋼協会九州支部・平成 25 年度材料プロセス談話会特別講演会 [招待講演], 2013. 6. 21, 九州大学, 福岡

佐藤幸生, 電子セラミックスにおける微細構造と物性の相関に関する研究, 2013 年日本セラミックス協会年会 [招待講演], 2013. 3. 18, 東京工業大学, 東京.

Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, Domain response by electric fields in PMN-PT: An in-situ transmission electron microscopy study, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09) [招待講演], 2012. 8. 10, University of Ulsan, Ulsan, Korea.

佐藤幸生, 透過型電子顕微鏡法を用いたセラミック材料の解析, 第 120 回強誘電体研究会, [招待講演], 2011. 12. 16, 東京理科大学, 東京.

佐藤幸生, 若手研究者の皆様へ ~これまでの体験談から~, 特定領域研究「ナノ機能元素の材料科学」第 4 回若手の会, [招待講演], 2011. 9. 28, 東京理科大学, 師崎荘, 愛知.

Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, T. Yamamoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, Atomic-scale investigations of nano-scale

regions in electroceramics through scanning transmission electron microscopy, 5th Meeting of the International Union of Microbeam Analysis Societies (IUMAS-V) [招待講演], 2011. 5. 23, Seoul Olympic parktel, Seoul, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔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/sato.html>

新聞発表  
日経産業新聞, 「圧電材料の分子観察」, 平成 23 年 11 月 9 日.

日刊工業新聞, 「圧電セラのナノ領域応答, 即時直接観察に成功」, 平成 23 年 10 月 31 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
佐藤 幸生 (SATO YUKIO)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号: 80581991

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし