

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2013

課題番号：24686073

研究課題名(和文) 強誘電体双結晶を用いた新奇高機能ドメイン界面の開発

研究課題名(英文) Fabrication of Artificial Ferroelectric Domain-Walls using Bicrystal method

研究代表者

中村 篤智 (Nakamura, Atsutomo)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20419675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,300,000円、(間接経費) 6,390,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体は、FeRAM、光学フィルター、 piezoelectric 素子、などとして広く実用に供されている機能性材料である。強誘電体にとって物性を支配する重要な構成要素となるのが、ドメイン分極間の境界いわゆるドメインウォールである。ドメインの制御や解析は困難であるため、これまで系統的な研究はなされてこなかった。本研究では、分極方向制御を施した強誘電体単結晶基板2枚を接合により双結晶化することで、任意の分極関係を持つ強誘電ドメインウォールの作製法を確立した。作製した双結晶試料の物性評価の結果、本来絶縁体であるべき強誘電体結晶中において、極性を有するドメインウォールが高い電気伝導性を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric is widely used for industry as a FeRAM, optical filters, piezoelectric devices and various sensors. A boundary between neighboring domains, namely, "domain-wall" has strong influences on the properties of ferroelectric. However, structure and functions of the domain-walls are not well understood due to the difficulty of characterization of domain-walls. In this study, we successfully fabricated artificial domain-walls using a bicrystal experiment. As a result, the structure and property of the ferroelectric domain-walls have been well characterized by scanning transmission electron microscopy and electric measurement systems.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：バイクリスタル 強誘電体 ドメインウォール

1. 研究開始当初の背景

結晶内部のイオン配置に偏り(分極)のあるイオン結合性結晶が、外部電場で分極方向を反転させることができ、かつ絶縁体である場合、その結晶は強誘電体となる。強誘電体は、圧電効果・焦電効果・非線形光学効果・電気光学効果などの特別な機能特性を発現するため、アクチュエーターに代表される機械-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機能材料として期待されている。

強誘電体特有の機能特性を理解するためには、ドメインの分極構造およびドメイン間の境界であるドメインウォールの構造と挙動を把握することが重要となる。しかしながら、光学顕微鏡によっても電子顕微鏡によってもドメインの分極方向の解析は困難であったため、ドメインウォールの構造や挙動の理解は十分ではなかった。最近、カリフォルニア大学の研究グループが、強誘電体 BiFeO_3 においてドメインウォール自体に電気伝導性が発現することを報告した。これは、強誘電体が本質的に絶縁体であるため、絶縁体中の電気伝導性発現と言える。測定された電機伝導性は結晶内に自然に形成されるドメインウォールの測定であったため、導電率自体は非常に低いものであった。しかしながら、絶縁結晶内部における2次元電子伝導であるため物理学的観点から大きな注目を受けている。

以前、研究代表者は結晶内部の転位を利用して、絶縁体であるアルミナ単結晶に局所的な電子伝導性を持たせることに成功している。加えて、これまで多数の酸化物双結晶を作製してきた実績がある。双結晶とは2つの結晶粒とその間の1つの粒界からなる結晶体のことである。双結晶では元の2つの単結晶の結晶方位を自在に選択することができ、任意の方位関係の界面を作り出すことが可能となるため、界面の基礎的研究への適正が高い。こうしたことから、双結晶実験を利用すればドメイン分極構造制御が施された理想的なドメインウォールの作製が可能であるということの着想に至り、さらには理想的なドメインウォールは電気伝導性など新奇な機能物性を自在に発現させる可能性を知ることになった。

2. 研究の目的

本研究では、 LiNbO_3 (リチウムナイオベート、通称LN)を用いて強誘電体双結晶を作製する。LNは表面弾性波素子から非線形光学素子まで広く用いられている代表的な強誘電体の1つである。LNは三方晶系のイルメナイト類似構造を持つため、分極方向がc軸に限定される。また、大型の単結晶の入手が可能で、かつキュリー点(強誘電相-常誘電相の転移温度)が非常に高い。すなわち、強誘電相が最も安定した強誘電体結晶であり、ドメ

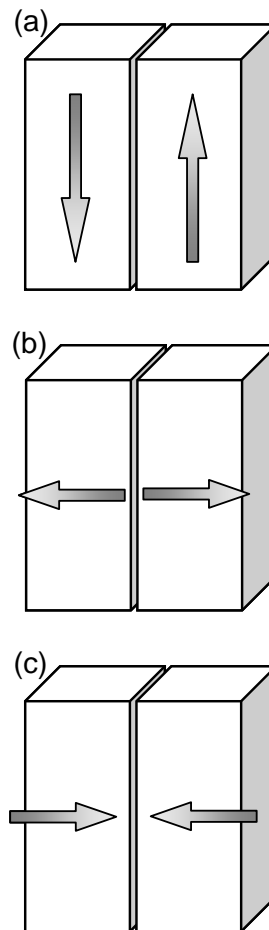


図 1. 本研究にて作製に挑戦する強誘電体双結晶の模式図。矢印はドメイン分極方向を示す。中央がドメインウォールとなる。

イン分極の安定性を前提とした双結晶作製用材料として適正が高い。

本研究で作製に挑戦するドメインウォールは図1に示す3種類である。それぞれ、(a)分極ベクトルが行き違いになるもの、(b)分極ベクトルが互いにウォールから離れるもの、(c)分極ベクトルが互いにウォールを向いているものである。(a)は周期分極反転構造による光の波長変換フィルター(通称PPLN)として実用化されているドメインウォールに相当する。既存の波長変換デバイスにおいては、結晶基板の表面に電極を付け強電界を負荷することでこうした分極反転を実現している。一方、(b)と(c)のドメインウォールは、界面チャージが形成されるため、新奇物性が発現する可能性がある。カリフォルニア大学の研究グループで見られたドメインウォールにおける2次元電気伝導はこのタイプである。

本研究ではこれらを踏まえて、図1に示した3種類の強誘電体双結晶を作製し、その構造を解析した上で、個々のドメインウォールの電気伝導性を測定する。これにより、強誘電体ドメインウォールの原子構造と基礎物性の関係を調査した。

3. 研究の方法

【強誘電体双結晶の作製】

図1に示した3種類の強誘電体双結晶を拡散接合により作製する。作製の際には、LN単結晶基板を2枚利用して、それぞれの分極方向が互いに反転するように炉内にセットする。これにより接合界面は所定のドメインウォールとなる。接合前には、基板表面に鏡面研磨を施す。

【双結晶界面の構造解析】

接合界面近傍の構造を透過型電子顕微鏡(TEM)により詳細に解析する。

【双結晶界面の電気伝導特性評価】

半導体パラメータアナライザを使って界面近傍の電気伝導特性を評価する。低温プローバを利用することで低温まで導電性を評価し、伝導のメカニズムを調査する。

4. 研究成果

(1)所定のドメインウォールを有する強誘電体双結晶の作製に成功

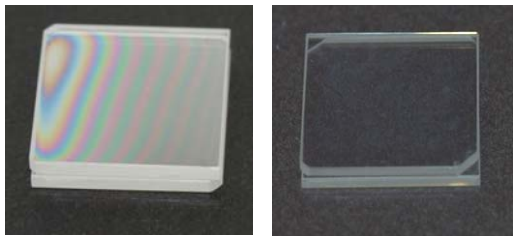


図2. 本研究で作製された強誘電体双結晶の光学写真。(左)接合前の基板を2枚重ねた状態。(右)接合後の双結晶。接合により界面での光の干渉が起こらなくなる。

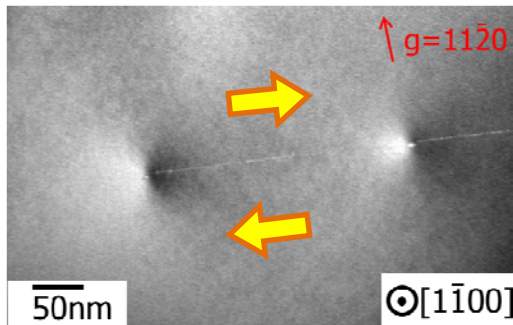


図3. 本研究で作製されたドメインウォールのTEM明視野像の一例。Side-by-sideタイプ。

図2に示すように、本研究では拡散接合により、強誘電体双結晶の作製に成功している。また、図3に示すように、接合された双結晶の界面は、単一のドメインウォールとなっている。界面上に見えるコントラストは、極微小な方位差(0.1度未満)により生じた転位によるものである。転位の形成は2枚の結晶基板が完全に接合していることを意味している。

(2)極性ドメインウォールにおいて、電気伝導性の発現を確認

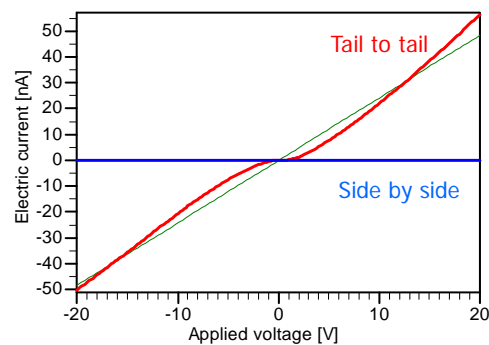


図4. 双結晶法で作製されたドメインウォールの電気伝導性測定結果(I-V)の一例。

図4に示すように、極性界面である tail-to-tail タイプのドメインウォールにおいて顕著な電気伝導性の発現を確認した。一方、非極性界面である Side-by-side タイプでは電気伝導性の発現は認められなかった。極性ドメインウォールにおいては、電荷の偏りが生じ、それが透明な酸化物結晶の内部であるにも関わらず、特異な電気伝導性を引き起こすと考えられた。本研究は極めて興味深い現象であるため、目下継続研究中である。

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10件)

- ① A. Nakamura, E. Tochigi, J. Nakamura, I. Kishida and Y. Yokogawa, "Boundary dislocations at a $\{-12-10\} / \langle 10-10 \rangle$ low angle tilt grain boundary in LiNbO_3 ," *Journal of Materials Science*, **47**, pp. 5086-5096, (2012).
- ② E. Tochigi, Y. Kezuka, N. Shibata, A. Nakamura and Y. Ikuhara, "Structure of screw dislocations in a (0001) / [0001] low-angle twist boundary of alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)," *Acta Materialia*, **60**, pp. 1293-1299, (2012).
- ③ A. Nakamura, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Periodic Nanowire Array at the Crystal Interface," *ACS NANO*, **7**, pp.6297-6302, (2013).
- ④ I. Kishida, K. Orita, A. Nakamura, Y. Yokogawa, "Thermodynamic analysis using first-principles calculations of phases and structures of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)," *Journal of Power Sources*, **241**, pp. 1-5, (2013).

ほか

[学会発表] (計27件)

- ① Dislocation structure of low angle tilt grain

- boundaries in LiNbO₃, A. Nakamura, J. Nakamura, T. Yamamoto, I. Kishida, Y. Yokogawa and E. Tochigi, The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, (Gifu, Japan), May 2012, Poster.
- ② Conductive path formation in insulating oxide using dislocations and interfaces, A. Nakamura, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, E. Tochigi, N. Shibata and Y. Ikuhara, The American Ceramic Society 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, (Daytona Beach, USA), Jan. 2013, Invited talk.
- ③ A study on ferroelectric domain-walls using bicrystal fabrication technique, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, and K. Matsunaga, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, (San Diego, USA), June 2013, Oral.
- ④ Characteristic conductive properties at charged interfaces in insulating polar oxide, A. Nakamura, Y. Sato, E. Tochigi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Matsunaga, Intergranular and Interphase Boundaries in Materials 2013, (Halkidiki, Greece), June 2013, Oral.
- ⑤ 双結晶実験による強誘電体ドメインウォールの創製, 中村篤智, 栃木栄太, 佐藤幸生, 松永克志, 溝口照康, 幾原雄一, 柴田直哉, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012 年 9 月, 口頭発表.
- ⑥ 強誘電体双結晶を用いたドメイン界面の創製とその物性, 中村篤智, 日本金属学会 第 5 回格子欠陥制御工学研究会, 2012 年 9 月, 口頭発表.
- ⑦ 強誘電体双結晶を用いた小角粒界の創製とその構造, 中村篤智, 岸田逸平, 横川善之, 栃木栄太, 柴田直哉, 松永克志, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012 年 9 月, 口頭発表.
- ⑧ 強誘電体双結晶を用いた新奇ドメイン界面の創製とその構造, 中村篤智, 栃木栄太, 佐藤幸生, 松永克志, 溝口照康, 幾原雄一, 柴田直哉, 第 56 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2012 年 10 月, 口頭発表.
- ⑨ 強誘電体双結晶を用いた人工的ドメインウォールの作製, 中村篤智, 松永克志, 栃木栄太, 佐藤幸生, 溝口照康, 幾原雄一, 柴田直哉, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月, 口頭発表.
- ⑩ 強誘電体における反転ドメインウォールの電気伝導特性, 中村篤智, 栃木栄太, 佐藤幸生, 溝口照康, 幾原雄一, 柴田直哉, 豊浦和明, 松永克志, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, 2013 年 9 月, 口頭発表.

- ⑪ ニオブ酸リチウム双結晶における接合界面の電気的特性, 中村篤智, 佐藤幸生, 栃木栄太, 溝口照康, 柴田直哉, 幾原雄一, 松永克志, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013 年 10 月, 口頭発表.
- ⑫ LN を用いたドメイン界面の人工的創製とその物性, 中村篤智, 佐藤幸生, 栃木栄太, 溝口照康, 柴田直哉, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2013 年 11 月, 口頭発表.

ほか

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/matsunaga/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