

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740195

研究課題名(和文)光第2高調波を用いたナノ～メソスケール階層構造の観察と誘電応答特性の解明

研究課題名(英文) Observation and understanding the dielectric respond of material hierarchy with using the second harmonic generation microscope

研究代表者

横田 紘子 (Yokota, Hiroko)

千葉大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50608742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、構造と外部刺激に対する応答特性との相関関係を明確にすることを目的に実験を行ってきた。その中で、本質的には非極性である強弾性体チタン酸カルシウムのドメイン境界において対称性が低下し、極性を持つことを光第2高調波顕微鏡を用いることで明らかにした。この考え方は強弾性体に限らず、反強誘電体などに見られる反位相境界にも応用することが可能であることを示唆している。強弾性体ドメイン境界や反位相境界はその境界壁の幅が磁壁と比較してはるかに薄いことから、高密度・不揮発性メモリーとして非常に魅力的な対象であり、本研究の成果が今後の応用へ向けた研究への足掛かりになったといえる。

研究成果の概要(英文)：Under this research grant, we carried out the experiment in order to clarify the relationship between the structure and the external stimulus.

Using the second harmonic generation microscope, we confirmed that the polar nature of the ferroelastic twin boundaries in CaTiO₃. Ferroelastic materials is fundamentally non polar and does not produce SH wave. However, the symmetry around the domain boundary is lower and it becomes polar. This idea also can be applied to antiphase boundary in antiferroelectrics. Since the width of domain boundary in ferroelastics and antiferroelectrics is much thinner than that of ferromagnetics, it is very attractive for the memory device application.

研究分野：凝縮系物理

キーワード：誘電体 光第2高調波 ドメイン 階層構造

1. 研究開始当初の背景

強誘電体はそれが示す巨大な誘電・圧電応答特性からセンサーやアクチュエータ、FeRAM など幅広い分野に应用されている物質であると同時に、基礎の観点からも、相転移現象や感受率といった物性物理の最も基本的な概念を含むため数多くの研究がなされてきた。これまでの研究では、固溶体の濃度相境界(MPB)において発現する圧電定数、誘電率の増大を利用することが一般的であった。しかしながら、特定の組成比・温度においての色々な組み合わせを網羅的に探索するのは非常に効率が悪い。現状を打破するためには、構造と外部刺激に対する応答特性(感受率)との相関関係を明確にし、物性発現メカニズムを解き明かすことが必要不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究では、ナノからメソスコピックまでの異なる階層スケールにおける構造と物性との相関関係を明らかにすることを目的に研究を行った。構造と物性の間には大きな相関があることは周知の事実であるが、その詳細についてはほとんど解明されていない。これは現在、構造を評価する手段として一般的に X 線や中性子などの回折現象が利用されているが、これらの技術では通常マイクロ～ミリスケールの平均化構造のみしか評価することができないことが原因であるといえる。そこで本研究では、異なる階層スケールにおける構造観察を可能とする光第2高調波顕微鏡システム(SHGM)を開発することにより、原子やイオン変位だけでは説明することが不可能なサイズ効果の起因を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

研究手段として非線形光学効果の一つである光第2高調波顕微鏡を用いた。光第2高調波は空間反転対称性もしくは時間反転対称性の破れによって入射光の波長が半分的光(第2高調波)が発生する現象であるが、非線形光学定数 d テンソルの異方性を利用することにより秩序変数や点群に関する知見を得ることが可能である。

4. 研究成果

(1) ドメイン境界科学

強弾性体や反強誘電体(結晶内の2つの部分格子がそれぞれ反平行の分極をもち、打ち消しあうことで巨視的には分極がゼロになっているような物質群)のドメイン壁に着目をして研究を行った。特に、非極性な強弾性体チタン酸カルシウム(CaTiO_3 :CTO)においてはごく最近、透過型電子顕微鏡(TEM)測定によりドメイン壁において局所的に極性を持つことが初めて確認された。原子の変位量から見積もられた自発分極の大きさは数

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と通常の強誘電体のもつ自発分極の大きさに匹敵することから、注目を集めている。一方で、TEM 観察に用いる試料は厚さ $1\mu\text{m}$ 以下にする必要があり、実際のバルクとは異なるドメイン構造が発現していると思われる。また、表面構造のみしか観察を行うことができないことも問題点である。そこで、非破壊で3次元観察を行うことが可能な光第2高調波顕微鏡を用いてドメイン境界観察を行った。図1に得られた画像から構築した3次元画像を示す。

非常に強度が弱いながらもドメイン境界においてのみSH活性であることが実験的に明らかとなった。また、それぞれのドメイン境界について偏光依存性測定を行った。これは d テンソルの異方性を利用する事で対称性を明らかにする実験手法である。図2に偏光依存測定から得られた polar mapping 図を示す。

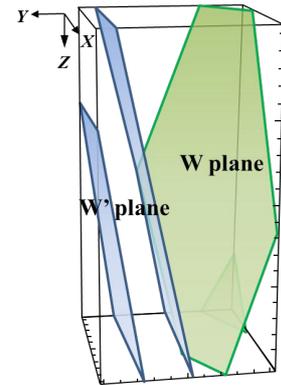


Fig.1 CaTiO_3 におけるドメイン壁の3次元図

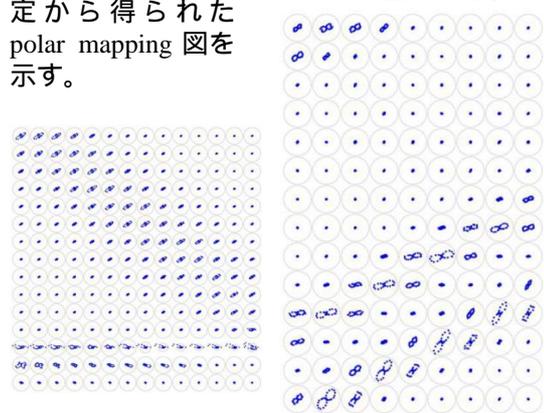


Fig. 2 CaTiO_3 におけるドメイン境界の polar mapping

ドメイン解析を行うことにより、今回観察したドメイン境界は結晶構造から自明な W ドメイン境界と非自明な W'境界の2つが混在している状態であることがわかった。また、その対称性はそれぞれ 2_1 , m であることを決定することに成功した。このようなドメイン境界での新しい物性の発現は CaTiO_3 に限られたものではなく、反強誘電体などにおいても適用できると考えられる。

(2) 人工格子科学

界面や境界は薄膜技術を用いることにより人工的に作製することが可能である。本研究では核混合法に着目し、強誘電体である PbTiO_3 薄膜の成膜にあたり、 PbO と TiO_2 の2つのターゲットを交互に積層させることを試みた。この手法が確立されれば、従来セラ

ミックスターゲット作成が困難な物質群にも応用することが可能となり、新規物質作成の幅が広がることが期待される。2つのターゲットを用いるにあたっては、成膜シーケンスに薄膜の膜質が依存することが考えられる。そこで、(i) PbO/TiO₂ ターゲットの成膜比率を変化させる、(ii) PbO/TiO₂ の成膜比率を固定し、1サイクルあたりのショット数を変化させる、で評価を行った。

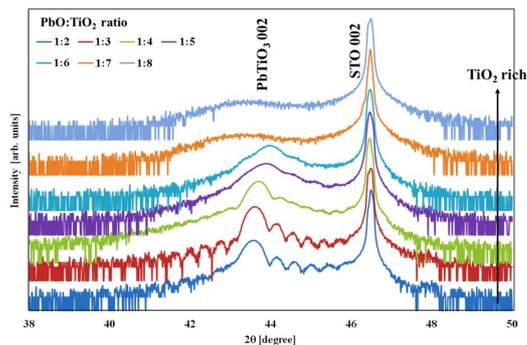


Fig.3 核混合法を用いて成膜した PbTiO₃ 薄膜の XRD 回折測定結果

図3にPbO/TiO₂のショット数比率を変化させて成膜を行った場合の X 線回折実験結果を示す。グラフより TiO₂ 比率を高くしていくと PbTiO₃ の回折ピークは次第にブロードになり、一定比率以上においてはピークが観察されなくなっていく様子が見て取れる。このことはすなわち、ショット数比率が成膜の上で重要なパラメータとなっていることを示唆している結果であるといえる。

同様な実験を PbO/TiO₂ のショット数比率は 1:2 に固定したまま、1サイクルにおけるショット数を変化させて成膜を行った。その結果、1サイクルにおけるショット数を一定数以上にすると PbTiO₃ 薄膜が成膜できなくなることがわかった。

得られた薄膜に関して、構造評価および組成分析を行った。これは、今回の成膜手法が確立されていないため、従来の成膜手法と比較して遜色がないかどうかを明らかにするためである。

原子間力顕微鏡を用いて表面構造を観察した結果、凹凸のない平坦な表面となっていることが分かった。また、ステップアンドテラス成長をしていることがわかった。また、反射高速電子線回折測定からは明確なストリークパターンが得られた。これは薄膜表面が原子層オーダーで平坦にエピタキシャル成長していることを表している。

これらの結果から、構造の観点からは通常の成膜方法と同様の膜質をもつ薄膜作成に成功したということが分かった。

つづいて、組成分析を行った。これは Pb は融点が低く、ストイキオメトリ組成が得られにくいことで知られているためである。また、今回のような核混合法では2つ以上のターゲットを用いているため、組成分析を行うことは必要不可欠であるといえる。

組成分析として X 線光電子分光(XPS)測定を行った。線源として Mg K α (1254eV)を用いた。図4に得られた XPS スペクトルを示す。強度面積と相対感度係数から定量分析を行った結果、PbとTiの存在し率は2:3であることが分かった。

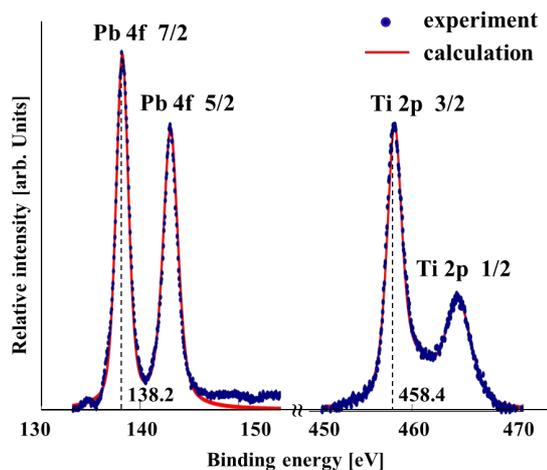


Fig.4 核混合法を用いて成膜した PbTiO₃ 薄膜の XPS スペクトル

これらの実験結果から、核混合法は通常の成膜手法と劣らないことが明らかとなった。今後はこの手法を他の物質群に適用していくと同時に、物性測定を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

- (1) Tanushree Chakraborty, S. Baidya, Carlo Meneghini, Tanusri Saha-Dasgupta, Giulia Veronesi, Marco Merlini, Hiroko Yokota, Mitsuru Itoh, S. Majumdar, and Sugata Ray
“Covalency-driven structural instability and spin-phonon coupling in barium cobalt oxychloride”
Physical Review B **90**, 235147 (2014) 査読有
- (2) N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Z. Ren, D. A. Keen, D. S. Keeble, P. A. Thomas, and Z. -G. Ye
“The Missing phase boundary in the phase diagram of PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
Nature Communications **5**, 5231(2014) 査読有
The American Ceramic Society 2015 Society Award, Spriggs Phase Equilibria Award 受賞
- (3) H. Yokota*, H. Usami, R. Haumont, P. Hicher, J. Kaneshiro, E. K. H. Salje, and Y. Uesu
“Direct evidence of polar nature of ferroelastic twin boundaries in CaTiO₃ obtained by second harmonic generation microscope”
Physical Review B **89**, 144109 (2014) DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144109 査読有
Selected as “Kaleidoscopes” in April 2014
- (4) H. Yokota, J. Kaneshiro, and Y. Uesu

“Optical Second Harmonic Generation Microscopy as a Tool of Material Diagnosis”
Physics Research International 2012, 704634
(2012) 査読有
Invited Review paper
(5) R. Fukatani, H. Yokota*, S. Ogura, Y. Uesu, A. Bartasyte, M. Fukunaga and Y. Noda
“Ferroelectricity and ferromagnetism of BaTiO₃/BaFeO₃ superlattice thin films”
Japanese Journal of Applied Physics **51**, 09LB01
(2012) 査読有

[学会発表](計 28 件)

国際学会

(1) RCBJSF-2014-FM&NT
“The evidence of monoclinic structure on Zr-rich PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
H. Yokota, N. Zhang, P. Thomas, Z.-G. Ye, M. Glazer
2014 年 10 月 2 日 Riga (Latvia)
(2) Electroceramics XIV conference
“Pair distribution function analysis on PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
H. Yokota, N. Zhang, A. M. Glazer, P. Thomas, and Z.-G. Ye
2014 年 6 月 16 日 Bucharest (Romania)
(3) 2014 Workshop on the fundamental physics of ferroelectrics and related Materials
“Direct evidence of polar nature of ferroelastic twin boundaries in CaTiO₃ obtained by second harmonic generation microscope”
H. Yokota, H. Usami, R. Haumont, P. Hicher, J. Kaneshiro, E. K. H. Salje, and Y. Uesu
2014 年 1 月 28 日 Washington D.C. (USA)
(4) Electronic Materials and Applications 2014
“Local structure analysis on complex PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
H. Yokota, N. Zhang, P. Thomas and M. Glazer
2014 年 1 月 22 日 Orland (USA):招待講演
(5) 13th International Meeting on Ferroelectricity
“New Strategy of thin film fabrication by using PLD method”
H. Yokota, K. Ono, J. Iwasaki and Y. Uesu
2013 年 9 月 4 日 Krakow (Poland)
(6) The International Workshop on relaxor ferroelectrics 2013
“Local structure analysis on PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
H. Yokota, N. Zhang, P. Thomas and M. Glazer
2013 年 7 月 3 日 St. Petersburg (Russia)
(7) Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2013
“Fabrications and multiferroic properties of BaTiO₃/BaFeO₃ superlattice thin films”
H. Yokota, R. Fukatani, S. Ogura, Y. Uesu, M. Fukunaga, and Y. Noda
2013 年 1 月 29 日 Des Moines (USA)
(8) The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09)
“Domain structure observations of PMN-PT using a second harmonic generation microscope”

H. Yokota, H. Usami, J. Kaneshiro
2012 年 8 月 9 日 Ulsan (Korea)

国内学会

(1) 日本物理学会 第 70 回年次大会
“六方晶 ErFeO₃ 薄膜における磁性・誘電特性評価”
横田 紘子, 野末 朋也, 福永 守, 中村 真一, 不破 章雄
2015 年 3 月 22 日 早稲田大学(東京)
(2) Joint International Workshop of WFF&WFSO 2014
“Fabrication of multiferroic hexagonal ErFeO₃ thin film”
横田 紘子, 野末 朋也
2015 年 3 月 6 日 北海道大学(北海道): 招待講演
(3) 2015 年誘電体スピントロニクス研究会
“六方晶 ErFeO₃ 薄膜の誘電・磁気特性”
横田 紘子, 野末 朋也, 福永 守, 中村 真一, 不破 章雄
2015 年 1 月 5 日 東北大学 (仙台)
(4) 第 12 回 Workshop : CROSSroads of Users and J-PARC 「不均一系における構造と機能」
“光第 2 高調波顕微鏡を用いた強弾性体 CaTiO₃ の極性ドメイン境界の評価”
横田 紘子
2014 年 9 月 17 日 茨城量子ビーム研究センター (茨城): 招待講演
(5) 日本物理学会 2014 年秋季大会
“Zr rich PbZr_{1-x}Ti_xO₃ における室温での局所構造解析”
横田 紘子, N. Zhang, D. Keen, P. Thomas, Z.-G. Ye, and M. Glazer
Oral presentation, 2014 年 9 月 8 日 中部大学 (愛知県)
(6) 第 31 回強誘電体応用会議
“光第 2 高調波顕微鏡を用いた強弾性体 CaTiO₃ におけるドメイン境界の 3 次元観察”
横田 紘子, 宇佐見 北斗, R. Haumont, P. Hicher, 金城 純一, E. K. H. Salje, 上江洲 由晃
2014 年 5 月 30 日 京都コープ(京都)
(7) 日本物理学会 第 69 回年次大会
“光第 2 高調波顕微鏡による強弾性体 CaTiO₃ のドメイン境界観察”
横田 紘子, 宇佐見 北斗, R. Haumont, P. Hicher, 金城 純一, 上江洲 由晃
2014 年 3 月 28 日 東海大学 (神奈川県)
(8) 日本物理学会 2013 年秋季大会
“圧電固溶体 PbZr_{1-x}Ti_xO₃ における局所構造解析”
横田 紘子, Nan Zhang, Pam Thomas, Mike Glazer
2013 年 9 月 26 日 徳島大学(徳島)
(9) 第 30 回強誘電体応用会議
“核混合法を用いた PbTiO₃ 薄膜および Sn を含む PbTiO₃ 薄膜の合成”
横田 紘子, 小野 和哉, 岩崎 準司, 上江洲 由晃

2013年5月23日 京都コープ(京都)

6. 研究組織

(1)研究代表者

横田 紘子 (Hiroko Yokota)

千葉大学大学院 理学研究科 助教

研究者番号：50608742