

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287068

研究課題名(和文) STEM-CBED法による強誘電体の分極ナノドメインの構造解析・分極マッピング

研究課題名(英文) Local structure analysis and polarization mapping of polarization nano domains of ferroelectrics using STEM-CBED

研究代表者

津田 健治 (Tsuda, Kenji)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：00241274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：走査透過型電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)と収束電子回折(Convergent-Beam Electron Diffraction: CBED)法を組み合わせることで、局所構造の変化を2次元分布として計測できる新たな手法(STEM-CBED法)を開発し、エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡JEM-2010FEF上でシステムを構築した。この手法をチタン酸バリウム(BaTiO₃)等のペロブスカイト型強誘電体に適用し、強誘電転移前後での局所構造変化を調べた。ナノスケールの局所構造の揺らぎを直接観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A new method has been developed for investigating two-dimensional distributions of nanometer-scale local structures, with the combined use of scanning transmission electron microscopy and convergent-beam electron diffraction (STEM-CBED). The STEM-CBED system was constructed on an energy-filter transmission electron microscopy JEM-2010FEF. The method was applied to perovskite-type ferroelectrics such as barium titanate (BaTiO₃), nanometer scale local structures were investigated below and above their ferroelectric phase transitions. Nanometer-scale fluctuations of polarization clusters were successfully observed

研究分野：電子線結晶学，固体物理

キーワード：収束電子回折 電子顕微鏡 STEM-CBED法 誘電体物性 構造相転移

1. 研究開始当初の背景

強誘電体において、ナノドメインエンジニアリングなど、ナノスケールの分極ドメイン構造を利用した物性コントロール手法が近年提案されている。また、チタン酸バリウムなどの基本的な強誘電体においても、分極ナノドメインが基底状態として存在して構造相転移機構に直接関わっていることが見出されるなど、分極ナノドメイン構造の重要性が注目されている。

このような試料では、局所構造および分極をナノスケールの空間分解能で調べることが重要となり、透過型電子顕微鏡による観察が不可欠となる。しかしながら、強誘電体の分極に伴う原子変位は 10 ピコメートルオーダーと小さく、収差補正装置を装着した最新の電子顕微鏡でも顕微鏡像での検出は困難な状況にあった。

2. 研究の目的

収束電子回折 (CBED) 法による精密構造解析法を、走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法と組み合わせることによって、局所構造の変化を 2 次元分布として評価できる新たな手法 (STEM-CBED 法) を構築する。この手法を強誘電体に適用してその分極ナノドメイン構造を詳細に調べることで、ナノドメインに起因する物性の発現機構の解明に寄与することを目的とした。

3. 研究の方法

CBED 法は透過電子顕微鏡でナノサイズの電子プローブを試料に照射して回折図形を得る方法であり、CBED 法を用いて結晶試料の対称性を調べる方法がすでに確立されている。この CBED 法を STEM 法と組み合わせる (STEM-CBED 法) ことで、ナノスケールの空間分解能で局所構造の変化を調べることが可能となる (図 1)。現有のオメガ型エネルギーフィルターを搭載した透過電子顕微鏡 JEM-2010FEF に、電子プローブ位置制御・信号処理装置を導入して、収束電子プローブの位置を系統的にスキャンして、試料上の二次元マップの各位置からエネルギーフィルター CBED 図形を取得するシステムを構築した。また、得られた CBED 図形の対称性を、対称性破れ指数 (symmetry-breaking index) を用いて定量評価し、局所対称性の変化をナノスケールでマッピングするソフトウェアを開発した。この手法を、ペロブスカイト型構造を持つ強誘電体 BaTiO₃、KNbO₃、PbTiO₃ などに適用し、各相における局所構造を調べた。試料の温度コントロールのために、透過電子顕微鏡

用二軸傾斜加熱試料ホルダーおよび二軸傾斜液体窒素冷却試料ホルダーを用いた。

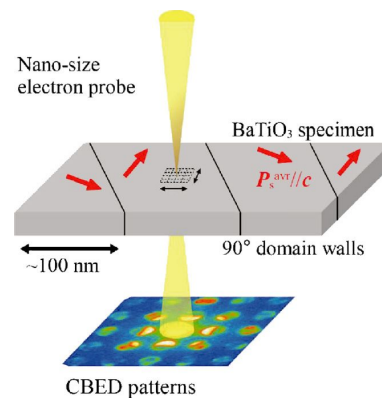


図 1: STEM-CBED 法の模式図

4. 研究成果

まず、STEM-CBED 法を用いてチタン酸バリウム (BaTiO₃) の強誘電正方晶相の観察を行い、局所構造がナノスケールで空間的に揺らいでいる様子を可視化することに成功した。正方晶相の局所構造では正方晶対称性が破れており、最低温相の菱面体晶相の構造がナノメートル程度のスケールで空間的に揺らいでいる構造となっており、分極の方向がそろったナノサイズのクラスター (分極クラスター・分極ナノドメイン) を形成していることを明らかにした。また、空間平均として正方晶相の対称性が形成されていることを示した [Tsuda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 103, 082908 (2013)]。これは、構造相転移が従来考えられていた単なる変位型ではなく、秩序・無秩序型の性質を有することを示している。CBED 図形において、正方晶対称性では等価になる反射強度の差分から、半定量的に局所分極のマッピングを行った (図 2)。

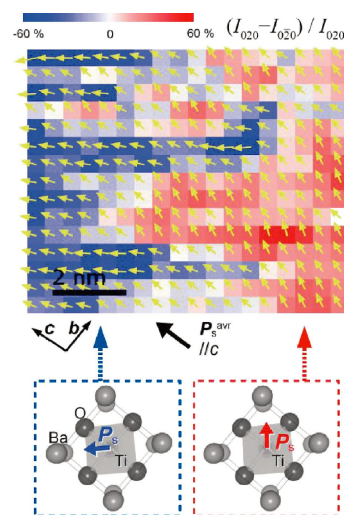


図 2: BaTiO₃ 正方晶相の [100] 投影局所分極の分布図。

また、ペロブスカイト型強誘電体の別の典型的な例であるチタン酸鉛 PbTiO_3 の強誘電正方晶相の局所構造を調べた BaTiO_3 と異なり、この系では局所構造も平均構造と同じく正方晶対称性を持つことを示した [Tsuda and Tanaka, *Appl. Phys. Express* 6, 101501 (2013)] .

同様に、ニオブ酸カリウム (KNbO_3) の局所構造の解析を行った . この系は BaTiO_3 と同じく立方晶相、正方晶相、直方晶 (斜方晶) 相、菱面体晶相という逐次構造相転移系列を持つ強誘電体である . この系の室温直方晶相に STEM-CBED 法を適用し、 BaTiO_3 と同様の菱面体晶相局所構造がナノスケールで空間的に揺らいでいる様子を観察することに成功した [Tsuda and Tanaka, 8, 081501-1-4 (2015)] . また、この系での揺らぎのスケール、すなわち分極クラスターのサイズが BaTiO_3 正方晶相のそれよりも短いことを見出し、熱力学的に測定された転移エントロピーの値が BaTiO_3 より KNbO_3 で大きくなっていることに対応することを指摘した .

さらに、試料加熱ホルダーを用いて BaTiO_3 の常誘電立方晶相における局所構造を調べた . その結果、すでに常誘電相において立方晶対称性が破れたナノスケールの局所領域が現れることを明らかにした . これは、強誘電相への相転移の前駆現象として、常誘電立方晶相においても菱面体晶相のナノスケールの局所構造がナノサイズの分極クラスターとして存在していることを直接観察することに初めて成功したものである . 強誘電-常誘電相転移点の直上では、ほとんどの領域が立方晶対称性が破れた分極クラスターとなっているが、試料温度を上昇させると立方晶対称性を示す領域が増加することを見出した . さらに、パーズ温度に近い 600 K 程度まで温度を上げると、分極クラスターの領域はほとんど消失して Polar Nano Region (PNR) が残るのみとなり、試料のほとんどの領域が立方晶対称性を持つことを示した . また、8 サイトモデルをもとにして、新たに立方晶相の空間階層構造モデルを提案した . このモデルにより、これまで種々の実験・理論から報告されていた 2 つの異なる局所構造対称性が、実験プローブの見ている相関距離の違いによって説明できることを示した .

新たに開発した STEM-CBED 法は、ピコメートルスケールの原子変位分解能と、ナノメートルスケールの空間分解能を合わせ持つ現状では唯一の手法であるが、今後、さらに多重散乱を利用して電子線の深さ方向の局所構造分布の情報を解析をすることで、試料の 3 次元の局所構造・分極分布を可視化できる手法へと発展させることが期待される .

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 12 件)

1. Kenji Tsuda and Michiyoshi Tanaka , "Direct observation of the symmetry breaking of the nanometer-scale local structure in the paraelectric cubic phase of BaTiO_3 using convergent-beam electron diffraction", *Appl. Phys. Express* (2016) in press , (査読有) .
2. Kenji Tsuda and Michiyoshi Tanaka , "Two-dimensional mapping of local structural fluctuations in the orthorhombic phase of KNbO_3 by the combined use of the scanning transmission electron microscopy and convergent-beam electron diffraction", *Appl. Phys. Express* 8, 081501-1-4 (2015) , (査読有) . DOI: 10.7567/APEX.8.081501
3. 津田健治 , "収束電子回折法による BaTiO_3 強誘電相の局所構造揺らぎの研究", 日本結晶学会誌 56, 98-103 (2014) , (査読有) . DOI: 10.5940/jcrsj.56.98
4. Youguo Shi, Yanfeng Guo, Xia Wang, Andrew J. Princep, Dmitry Khalyavin, Pascal Manuel, Yuichi Michiue, Akira Sato, Kenji Tsuda, Shan Yu, Masao Arai, Yuichi Shirako, Masaki Akaogi, Nanlin Wang, Kazunari Yamaura and Andrew T. Boothroyd , "A ferroelectric-like structural transition in a metal", *Nature Materials* 12, 1024-1027 (2013) , (査読有) . doi:10.1038/nmat3754
5. Kenji Tsuda and Michiyoshi Tanaka , "Convergent-Beam Electron Diffraction Study of the Local Structure of the Tetragonal Phase of PbTiO_3 ", *Appl. Phys. Express* 6, 101501-1-3 (2013) , (査読有) . DOI: 10.7567/APEX.6.101501
6. Kenji Tsuda, Akira Yasuhara, and Michiyoshi Tanaka , "Two-dimensional mapping of polarizations of rhombohedral nanostructures in the tetragonal phase of BaTiO_3 by the combined use of the scanning transmission electron microscopy and convergent-beam electron diffraction methods", *Appl. Phys. Lett.* 103, 082908-1-4 (2013) , (査読有) . DOI: 10.7567/APEX.6.101501
7. Kenji Tsuda, Rikiya Sano, and Michiyoshi Tanaka , "Observation of rhombohedral nanostructures in the orthorhombic phase of KNbO_3 using convergent-beam electron diffraction",

[学会発表](計 39 件)

1. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による BaTiO₃ 立方晶相の局所構造の研究 II", 日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日~22 日, 東北学院大学泉キャンパス, 仙台
2. 津田健治, "収束電子回折による局所結晶構造・静電ポテンシャル分布解析", 九州大学超高压電子顕微鏡室開設 40 周年記念講演会, 2015 年 12 月 18 日, 九州大学西新プラザ, 福岡
3. Kenya Yamashita, Koji Inoue, Kosuke Nagai, Kenji Tsuda and Eiji Abe, "Structure refinements of the LPSO-Mg alloys based on STEM imaging combined with CBED", The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), 24-27, Nov. 2015, Himeji, JAPAN., Microscopy 64, S1, i108, Excellent Poster Presentation Award
4. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による KNbO₃ 強誘電斜方晶相の局所構造・分極マッピング", 日本結晶学会平成 27 年度年会, 2015 年 10 月 17 日~18 日, 大阪府立大学, 大阪
5. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による BaTiO₃ 立方晶相の局所構造の研究", 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日~19 日, 関西大学千里山キャンパス, 大阪
6. Kenji Tsuda, "Convergent-beam electron diffraction study of local structural fluctuations in perovskite-type ferroelectrics", Microscopy and Microanalysis 2015, 2-6 Aug. 2015, Oregon Convention Center, Portland, OR, USA
7. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による KNbO₃ 強誘電相の局所構造揺らぎの研究", 第 32 回強誘電体応用会議 (FMA32), 2015 年 5 月 20 日~23 日, コーピン京都, 京都
8. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による KNbO₃ 強誘電相の局所構造揺らぎの研究", 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 2015 年 5 月 13 日~15 日, 国立京都国際会館, 京都
9. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED 法による KNbO₃ 強誘電相の局所構造揺らぎの研究 II", 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日~24 日, 早稲田大学, 東京
10. 津田健治, 渡邊郁磨, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折による LiOsO₃ の静電ポテンシャル分布解析", 日本結晶学会平成 26 年度年会, 2014 年 11 月 1 日~3 日, 東京大学, 東京
11. Kenji Tsuda, "Study of nanoscale local structural fluctuations in ferroelectrics using convergent-beam electron diffraction", The joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (RCBJSF-2014-FMNT), 29 Sep.- 2 Oct. 2014, Riga, Latvia
12. 津田健治, "収束電子回折法によるペロブスカイト型強誘電体の局所構造揺らぎの解析", Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC (第 12 回)「不均一系における構造と機能」, 2014 年 9 月 16 日-17 日, いばらき量子ビーム研究センター, 茨城
13. Kenji Tsuda, "Study of nanoscale local structures of ferroelectric barium titanate using convergent-beam electron diffraction", International Microscopy Congress 2014 (IMC2014) Prague, 7-12, Sep. 2014, Prague, Czech republic.
14. Kenji Tsuda, "Study of nanoscale local structures of ferroelectric barium titanate using convergent-beam electron diffraction", The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014), 24-30, Aug. 2014, Fukuoka Univ., Fukuoka
15. Kenji Tsuda, "Study of nanoscale local structures of ferroelectric barium titanate using convergent-beam electron diffraction", The 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014), 5-13, Aug. 2014, Montreal, Canada
16. 津田健治, "収束電子回折法による強誘電体の局所結晶構造解析", 独立行政法人 物質・材料研究機構 第 45 回先端計測オープンセミナー, 2014 年 6 月 20 日, 独立行政法人 物質・材料研究機構, つくば市, 茨城
17. 津田健治, 渡邊郁磨, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折による LiOsO₃ の静電ポテンシャル分布解析", 第 31 回強誘電体応用会議 (FMA31), 2014 年 5 月 28 日-31 日, コーピン京都, 京都
18. 津田健治, "収束電子回折法による強誘電体のナノスケール結晶構造解析", 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, シンポジウム:「世界結晶年企画:

- 電子顕微鏡による精密結晶構造解析—高精度化への挑戦—, 2014年5月11日~13日, 幕張メッセ, 千葉
19. 津田健治, "収束電子回折によるBaTiO₃強誘電相のナノ構造解析・分極マッピング", 日本物理学会第69回年次大会シンポジウム, 2014年3月27日~30日, 東海大学, 神奈川
 20. Kenji Tsuda, Rikiya Sano, Akira Yasuhara and Michiyoshi Tanaka, "Study of nanoscale local structures of ferroelectric barium titanate using convergent-beam electron diffraction", The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2013), 7-10, Dec. 2013, HKUST, Hong Kong
 21. 津田健治、安原聡、田中通義, "STEM-CBED法によるBaTiO₃強誘電正方晶の局所構造揺らぎの研究", 多元物質科学研究所・平成25年度研究発表会, 2013年12月6日, 東北大学, 仙台
 22. 渡邊郁磨, 津田健治, Youguo Shi, Yanfeng Guo, 山浦一成, "収束電子回折法によるLiOsO₃の静電ポテンシャル分布解析", 日本顕微鏡学会第57回シンポジウム, 2013年11月15日~16日, 愛知県産業労働センター, 名古屋
 23. Kenji Tsuda, "Electrostatic potential analysis of ferroelectrics using convergent-beam electron diffraction", Electron Microscopy & Multiscale Modeling 2013 (EMMM2013), 10-13 Nov. 2013, Kyoto University, Kyoto
 24. Kenji Tsuda, "Study of Nanoscale Local Structures in Ferroelectric Barium Titanate Using Convergent-Beam Electron Diffraction", 16th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials, 6-9, Nov. 2013, Sheraton Hotel, Raleigh, NC, USA
 25. 津田健治, 田中通義, "STEM-CBED法によるBaTiO₃正方晶相の局所構造・分極マッピング", 日本結晶学会平成25年度年会, 2013年10月12日~13日, 熊本大学, 熊本
 26. 田中通義, 津田健治, "TEM/STEMによるBaTiO₃の局所構造揺らぎの直接観察の可能性", 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日~28日, 徳島大学, 徳島
 27. 津田健治, 佐藤庸平, 寺内正己, 田中通義, "電子線エネルギー損失分光およびX線発光分光によるBaTiO₃の局所構造揺らぎの研究", 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日~28日, 徳島大学, 徳島
 28. K. Tsuda, "Study of Nanoscale Local Structures in Ferroelectric Barium Titanate Using Convergent-Beam Electron Diffraction", 13th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-13), 2-6, Sep. 2013, Jagiellonian University, Krakow, Poland
 29. 津田健治, "収束電子回折法による強誘電体の局所構造揺らぎの解析", 物性談話会・中部関西誘電体セミナー, 2013年6月15日, 名古屋工業大学, 名古屋
 30. 津田健治, 佐野力也, 田中通義, "収束電子回折法によるBaTiO₃斜方晶相・正方晶相の局所構造揺らぎの研究", 第30回強誘電体応用会議(FMA30), 2013年5月22日-26日, コーポイン京都, 京都
 31. 寺内正己, 津田健治, "ロッキング X線 ICP による局所対称性の研究 II", 日本顕微鏡学会第69回学術講演会, 2013年5月20日-22日, ホテル阪急エキスポパーク, 大阪
 32. 津田健治, "収束電子回折法によるBaTiO₃斜方晶相・正方晶相の局所構造揺らぎの研究", 日本顕微鏡学会第69回学術講演会, 2013年5月20日-22日, ホテル阪急エキスポパーク, 大阪
- 〔図書〕(計1件)
1. 田中通義, 寺内正己, 津田健治, "やさしい電子回折と初等結晶学 -- 電子回折図形の指数付け, 収束電子回折の使い方 -- 改訂新版", 共立出版, 256頁 (2014). ISBN: 978-4-320-03471-6.
6. 研究組織
- (1)研究代表者
津田 健治 (TSUDA KENJI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 00241274
- (2)連携研究者
寺内 正己 (TERAUCHI Masami)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 30192652
- 西松 毅 (NISHIMATSU Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 70323095