

電子顕微鏡その場観察法による 強誘電体ドメインダイナミクスの解析

Analysis of Ferroelectric Domain Dynamics Using in-situ Transmission Electron Microscopy

A01146

代表研究者 戸川 欣彦 大阪府立大学 工学研究科 電子物理工学分野 准教授
Yoshihiko Togawa Associate Professor, Department of Physics and Electronics,
Osaka Prefecture University

Functional materials exhibiting ferroelectricity, ferromagnetic, and multiferroic behavior undergo structural phase transitions from which one can obtain a dramatic change on the electromagnetic properties such as giant dielectric and magnetic response. The emergence of such enhanced physical properties is strongly influenced by the crystalline structure itself, at nanometer scale, structural changes induced by the crystalline phase transition, ferroelectric or magnetic domains, and defects such as dislocations or impurities. Furthermore, the electromagnetic response in functional materials largely depends on dynamics of ferroelectric and magnetic domains subject to a driving force; for instance electric field, electric current, and magnetic field. Therefore, it is important to investigate the fine crystalline and domain structures as well as to clarify the mechanism behind domain dynamics. A deeper understanding of the electromagnetic response of functional materials should enable their use in the development of device applications with improved performance.

In this study, using transmission electron microscopy (TEM), we focus on the TEM investigation of the static and dynamic response of domains, in the presence of the driving electric signal in functional materials. For this purpose, we have developed a variety of TEM holders capable of applying a slow or fast electric signal to the specimen. These holders can work under a wide range of experimental conditions where functional materials may exhibit characteristic physical properties, such as temperature, inert atmosphere, and RF signal. The methods for the fabrication and characterization of TEM specimens for in-situ TEM experiments were well established in the laboratory, together with those for performance test of the high frequency RF signal propagation. The effect of the RF signal on the electron beam conditions in TEM has also been examined. These developments provide the basic technologies necessary for performing TEM analysis of the domain structures of functional materials in the presence of electric signals. TEM investigations of ferroelectric domains were performed in hexagonal manganite and PMN-PT materials, revealing the relationship of ferroelectric domains and giant ferroelectric properties, demonstrating one of the many advantages of TEM domain analysis. The knowledge about the microscopic properties we pursue here by using TEM will be very useful to design electric devices with ever decreasing physical dimensions, allowing us to make use of the unique properties of functional materials.

研究目的

強誘電体、強磁性体、マルチフェロイック材料などの機能性酸化物の多くは構造相転移を示し、それに伴い巨大誘電・磁気応答などの劇的な電磁的特性の変化を示す。このような物性の発現には、ナノスケールオーダーでの結晶構造、構造相転移に伴う構造変化、微細な結晶構造中における強誘電・磁気ドメインの構造、転位や不純物などの結晶学的な欠陥の外的要因が多大な影響を与える。また、機能性材料における電磁応答は外力(電場、電流、磁場、歪みなど)下での強誘電・磁気ドメインのダイナミクスに大きく依存する。したがって、結晶微細構造やドメイン構造を究明し、加えて、結晶微細構造中における駆動力下でのドメインダイナミクスの詳細を解明することは、機能性材料の優れた電磁応答特性を用いたデバイス応用を進めるために重要な研究課題である。

これらの点に関連して、透過型電子顕微鏡(TEM)法は、試料の同一微細領域から回折パターンと高空間分解能像を取得しナノスケールでの結晶構造解析を行うことができる。また、電子線と物質中の電磁場の相互作用を介して、強磁性・強誘電などのドメイン構造を10 nm程度の空間分解能でイメージすることができる。また、実時間かつ高空間分解能でのダイナミクス解析に適する。

本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を活用し、電気信号印加下での強誘電、強磁性、マルチフェロイックなどの機能性材料中のドメイン構造とドメインダイナミクスの解析に焦点をあてる。特に、電気信号印加下でのドメインダイナミクスの解析に必要な各種実験条件に対応した通電用TEMホルダーの研究開発を行う。これにより、各種機能性材料中のナノスケールオーダーでのドメイン構造や構造相転移

に伴う構造変化やドメインダイナミクスとの関係を精査する。将来的に、例えば、リラクサー誘電体に見られる巨大誘電応答などの特異な誘電特性との相関を明らかにすることを目指す。

概要

本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、電気信号印加下での強誘電、強磁性、マルチフェロイックス材料中のドメイン構造とダイナミクスの解析に焦点をあてる。そのため、電子顕微鏡用ホルダーの開発、六方晶マンガナイトとPMN-PTにおける強誘電体ドメインのTEM観察、電気信号印加下でのTEM観察用試料の作製と特性評価、高周波信号下における電子線偏向の検出の研究項目を進めた。

電気信号印加用TEMホルダーの研究開発では、実験対象となる試料が多様化していくことを念頭におき、周波数の高周波化、温度冷却、嫌気性雰囲気に対応したTEMホルダーを開発した。適切なコネクタや同軸ケーブル(例えば18 GHz程度)、試料保持部の電極端子数や同軸線の数を選択することで、高周波電気信号を試料へ伝搬して透過信号や反射信号計測など高周波計測に対応した設計とした。強誘電体ドメインの応答では、通常、直流から10 MHz程度の電気信号が必要となる。従って、開発したTEMホルダーを用い電圧印加下の誘電特性の評価を行うことができる。試料冷却への対応では液体窒素や液体ヘリウムでの冷却方式のTEMホルダーや冷凍機を用いた冷媒を不要とする方式のTEMホルダーを作製した。温度制御を正確にするため熱交換部分と試料位置の極近傍の2カ所に低温・磁場用温度センサを導入している。冷却に対応した同軸線を用いて高周波信号を導入することも可能である。電池材料は伝導機構に応じて周波数依存した電気応答を示すなど誘電材料と類似の特性を

示し、材料の特性として嫌気性であることが多い。そのため、不活性雰囲気に対応した電気信号印加用TEMホルダーを作製した。TEMホルダーにはバルブとシャフトを設け、真空中や不活性ガス雰囲気中で試料を保持できる。嫌気性試料をグローブボックスなどの不活性ガス雰囲気中でホルダーに装着し、通電下でTEM観察を行うことが可能である。こういった各種のTEMホルダーの研究開発により、温度範囲、周波数領域などの自由度が大きくなり、TEM観察対象とする試料や物性の幅が広がった。

六方晶マンガナイト YMnO_3 に注目し、強誘電ドメイン観察を進めた。 YMnO_3 の低温相では6つの反位相ドメインからなるクローバーパターンを形成し、6つの独立なドメインがそれぞれ強誘電性を示す。クローバードメイン構造の安定性やドーピングによるマルチフェロイック特性向上のメカニズムを解明するには、クローバードメイン構造のドーブ依存性を調べることは重要である。そこで、電子回折法、暗視野法、高空間分解能観察法を用い、 $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 単結晶の(110)面のドメイン構造の結晶学的な特徴を調べた。フリーデル則の破れを考慮した解析から、クローバーパターンを伴うドメインは[110]方向に沿った構造三量体による構造反位相ドメインであり、隣り合う強誘電ドメインでは[001]方向に反平行に向いた分極が生じていることを明らかにした。また、ドーブ系 $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 単結晶において強誘電ドメインおよび反位相構造ドメイン構造の Mn^{3+} サイトの Ti^{4+} イオンによる置換依存性を調べた。ドーブが進むにつれて Mn^{3+} の三量体化に伴う変調構造を示すドメイン領域が小さくなり、ナノスケールで変調のないドメイン領域と共存することを明らかにした。置換は[001]方向への強誘電変位と Mn^{3+} イオンの三量体形成を抑制している。強誘電分極を伴わない構造反位相ナノ

ドメインの存在はマルチフェロイック特性の向上に寄与していると考えられる。

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) 誘電体は結晶の対称性が変化するモルフोटロピック相境界 (MPB) 近傍で誘電率 ϵ や圧電定数の増大を示すリラクサー誘電体として知られている。Polar Nano Region (PNR) と呼ばれる自発分極を持った局所領域 (強誘電ドメイン) がランダムに発達するためと考えられている。巨大誘電応答のメカニズムを微視的に解明するため、PMN-xPT結晶 ($x=0.32$) においてMPB領域におけるドメイン構造を調べ、1) ドメイン構造の微細化と階層的なドメイン構造が生じる、2) 強誘電monoclinic相と強誘電tetragonal相の共存状態 (非平衡状態) が存在する、3) 分極ベクトルが等方的になる、4) monoclinic相での分極回転が容易になる の特徴を見出した。これらの特性が協奏的に働くことにより、MPB領域では外場 (電場や歪み) に対して応答が敏感になり、圧電特性が向上しているものと考えられる。

電気信号印加下でのTEM実験用試料の作製と特性評価を進めた。バルク試料からマイクロメーター程度に微細化した試料を切り出し、電気信号印加下でのTEM観察用試料に加工する手順を確立した。キラル磁性体 CrNb_3S_6 単結晶から $10\mu\text{m}$ 程度に微細化した通電用TEM試料を作製し、キラル磁気ソリトン格子の磁気秩序の構造変化に起因する磁気抵抗効果を観察することに成功した。開発した手法は強誘電、強磁性、マルチフェロイックス材料など各種の材料に適用し、それらの材料中のドメイン構造と電気信号印加下でのダイナミクスの解析に用いることができる。

GHz領域での強磁性共鳴など高周波信号によって誘起されるドメインダイナミクスに対応するにはTEM内でマイクロ波信号を扱う必要

がある。高周波信号印加下でのTEM実験では、オメガ型のマイクロ波伝送回路をTEMホルダーの試料保持部分に設置し、ベクトルネットワークアナライザを用いてTEMホルダーの高周波特性を評価した。また、マイクロ波信号の強度や位相に応じて電子線が偏向される様子を小角電子線散乱法を用いて調べ、マイクロ波の電場・磁場成分が電子線に与える影響を評価した。1 GHzから18 GHzまでの全周波数領域において、周波数を掃引するにつれて偏向の方向や偏向角が変化することがわかった。数値計算による発生モード解析により定性的に振舞いを説明できることがわかった。TEM内で磁気共鳴現象などの高周波ドメイン応答を調べるための有用な情報が得られた。

－以下割愛－