

大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時資料提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2021 年 11 月 17 日 14 時

大阪府立大学

メモリ素子への応用に期待！

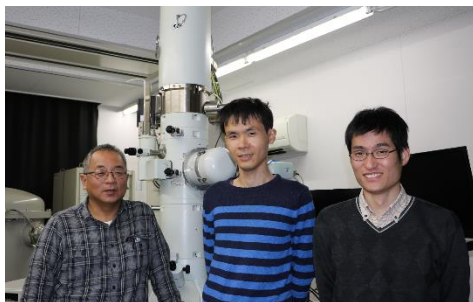
強誘電体の帯電ドメイン壁の構造を原子スケールで可視化

<本研究成果のポイント>

◇エネルギー的に不安定であると考えられていた帯電ドメイン構造が、なぜ物質内で安定に形成されるかを第一原理計算^{注1)}と原子分解能走査透過型電子顕微鏡観察により明らかにしました。

◇帯電ドメイン壁^{注2)}において、 Sr^{2+} イオンが偏析するとともに原子配列に乱れが生じ、電荷蓄積が抑制されていることが明らかになりました。

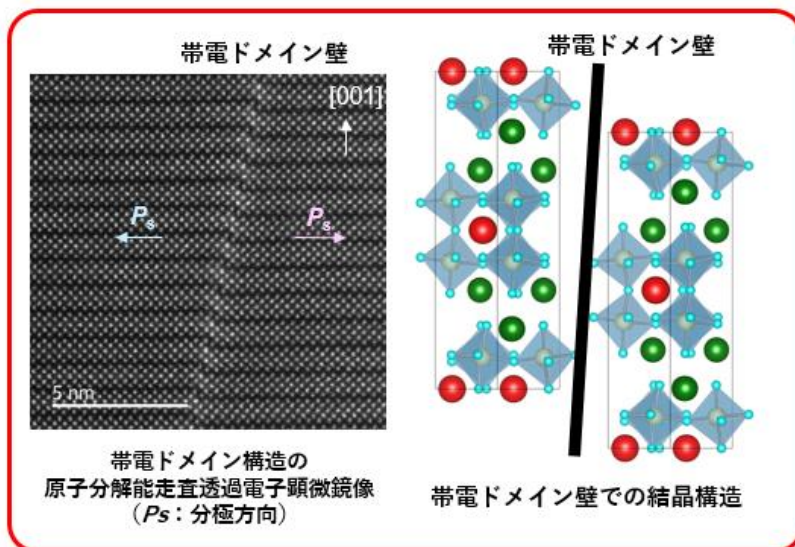
<研究者からのコメント>



最先端の電子顕微鏡を用いて、強誘電体のドメイン構造を原子スケールで解明した成果です。本研究で明らかになったドメイン境界の構造は非常に珍しく、その電荷状態や発現メカニズムが注目されています。

(左から)森 茂生教授、塚崎 裕文特任准教授、中島 宏特任助教

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）
大学院 工学研究科 森 茂生教授、
塚崎 裕文特任准教授、中島 宏特任助教、
松岡 雅也教授、北海道大学 峯 真也博士、
東レリサーチセンター 久留島 康輔博士、
ラトガース大学 Sang-Wook Cheong 教授、
テキサス大学 Bin Gao 博士らの研究グループは、
原子分解能を有する先端的走査透過型電子顕微鏡を用いて、
強誘電体^{注3)}の帯電ドメイン構造を直接観察することに成功しました。
本研究成果により、これまで安定に存在しないと
考えられていた強誘電体における帯電ドメイン構造
(Charged domain structures)の形成メカニズムが明らかになりました。



強誘電体は、積層セラミックスキャパシタ、圧電デバイス、不揮発性メモリや光学デバイスへの応用においてさまざまな役割を果たす重要な機能性材料として知られています。自発分極の向きによりメモリ機能を持つことに加え、自発分極の大きさの制御による電気信号と機械的動作の変換、熱と電気信号の変換や、電気エネルギーの蓄積など、多面的な用途にわたる幅広い展開が期待されています。このような強誘電体を示す機能特性は、電場を加えたり温度を変えたりすることによる分極反転の起こりやすさに大きく依存しています。この分極反転動作は、固体内で分極方向の異なるドメイン同士の境界（ドメイン壁）が移動することによって生じます。このため強誘電特性の理解には、強誘電体内でドメイン壁がどのように存在しているのか、またそれらがどのようにミクロな運動をしているのかを明らかにする必要があります。現在、強誘電体のドメイン壁は、外部の電場によって制御できることや高密度に生成させることができるため、高容量記録媒体の開発が行われています。特に、強誘電体の電気分極が向かい合った強誘電ドメイン壁（帯電ドメイン壁）の幅は数ナノメートルであるにも関わらず、そのドメイン壁において電気伝導度が大きく変化する性質があることが見いだされ、電子デバイスへ応用が期待されています。このような特異な帯電ドメイン壁は、一部の強誘電体で発見されていますが、帯電ドメイン壁は、エネルギー的に不安定であるため、安定化のメカニズムの解明が重要な課題となっていました。このため、帯電ドメイン構造を利用して強誘電デバイスを作製するには、帯電ドメイン構造の形成メカニズムを明らかにすることが重要になります。

層状ペロブスカイト強誘電酸化物をもつ $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ では、このようなドメイン構造が明瞭に観察されていましたが、その構造は明らかとなっておりません。本研究では、層状ペロブスカイト強誘電酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ において、走査透過電子顕微鏡を用いて帯電ドメイン構造を原子スケールで可視化することともに、第一原理計算を用いた帯電ドメイン構造のエネルギー計算を行いました。その結果、従来エネルギー的に不安定であると考えられている帯電ドメイン構造が、物質内で安定に存在するメカニズムとして、帯電ドメイン壁に偏析しているストロンチウム原子の存在により、ドメイン壁での電荷の蓄積が抑制され、帯電ドメイン構造がエネルギー的に安定して存在していることが明らかになりました。本研究成果は英国科学誌の『Communications Materials』において、2021 年 11 月 2 日 18 時（日本時間）にオンライン掲載されました。

<研究背景>

強誘電体は、自発的な電気分極を持つために、 BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ をはじめとして、記録媒体や圧電素子等に広く用いられています。近年では、高密度化や電場による制御が可能であることから強誘電ドメイン壁自体をメモリに使用する記録媒体の研究が行われています。特に、電気分極の方向が向かい合ったドメイン（帯電ドメイン）構造では、ドメイン壁に電荷が蓄積されるため、数ナノメートルの範囲で電気抵抗が変化します。近年、このような性質を利用したデバイスの開発が実証されています。しかし、電磁気学によると、このような帯電ドメイン壁は、電気分極が向かい合っているため、安定的に存在することができないと考えられています。それゆえ、帯電ドメイン壁は一部の強誘電体で見つかっているものの、その安定化のメカニズムは謎のままでした。帯電ドメイン壁の安定化機構の解明は、材料設計の指針を与えるためにデバイス開発の促進につながると考えられています。

本研究では、原子スケールでの走査透過型電子顕微鏡による帯電ドメイン構造の直接観察と第一原理計算を用いたエネルギー計算により、層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ の帯電ドメイン壁の構造と安定化のメカニズムの解明を行いました。

＜研究内容と成果＞

本研究では、層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ の帯電ドメイン壁の構造と安定化の機構を調べるために、原子スケールでの走査透過型電子顕微鏡観察および元素分析を行いました。図1は層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x=0.54$) の帯電ドメイン壁の構造をHAADF-STEM法^{注4)}で調べた結果です。この領域では、左側のドメインは左向きの電気分極、右側のドメインは右向きの電気分極を持っており、帯電ドメイン境界を形成しています。特徴的なこととして、左ドメインの結晶構造と右ドメインの結晶構造がドメイン壁でずれているということです。実験において、原子列は、図1では2列分ずれており、別のドメイン壁では、1列ずれたものも観察されました。これらの帯電ドメイン壁の構造を詳細に調べるために、原子分解で元素分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS)を行いました。

図2は、帯電ドメイン壁近傍のEDS マッピングの結果です。母相の領域は、Sr, Ca, Ti 原子が規則正しく配列していることがわかります。しかし、帯電ドメイン壁では、Sr の列と Ca の列が向かい合っていることがわかりました。さらにそのドメイン壁では、丸で示すように Sr が偏析していることが確認されました。このような、Sr 原子の偏析が、帯電ドメイン壁に多く見られることから、Sr 原子が、帯電ドメイン壁の安定化に寄与していると考えられます。また、実験で観察されたような原子配列のずれを模式的に表すと図3のようになります。このような構造では、ドメイン壁を挟んだ原子の変位が一部の列で同じ方向を向くため、電場の発散を抑えることができるため、帯電ドメイン壁でのエネルギーが低下し、帯電ドメイン構造が安定に存在できると理解できます。さらに、同じ結晶内で観察された帯電ドメイン壁では、図4のように、Sr と Ti で形成されたペロブスカイト構造が挟まっていることも明らかになりました。第一原理計算を用いて、元素別の置換サイトの安定化エネルギーを計算したところ、このような領域は、Ca 元素では不安定で、Sr 元素では安定であると予測され実験結果と一致しました。以上の結果から、層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ の帯電ドメイン壁の形成には、観察結果で見られたような原子列のずれと原子の偏析が関与していることが明らかになりました。

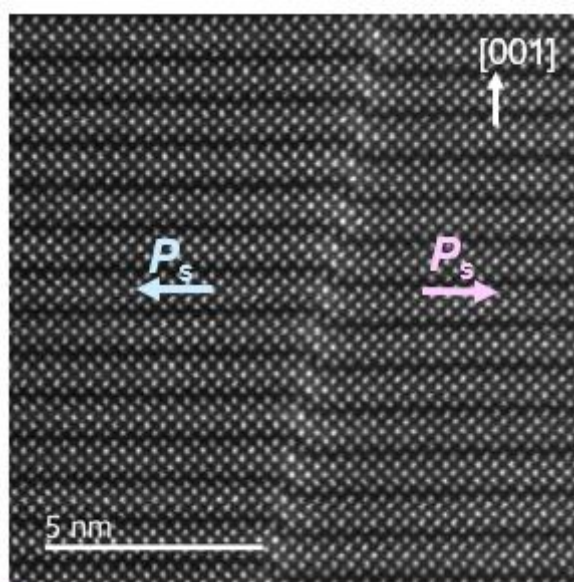


図1. 帯電ドメイン壁における原子配列 (HAADF-STEM 像)。矢印は、電気分極の方向を示す。

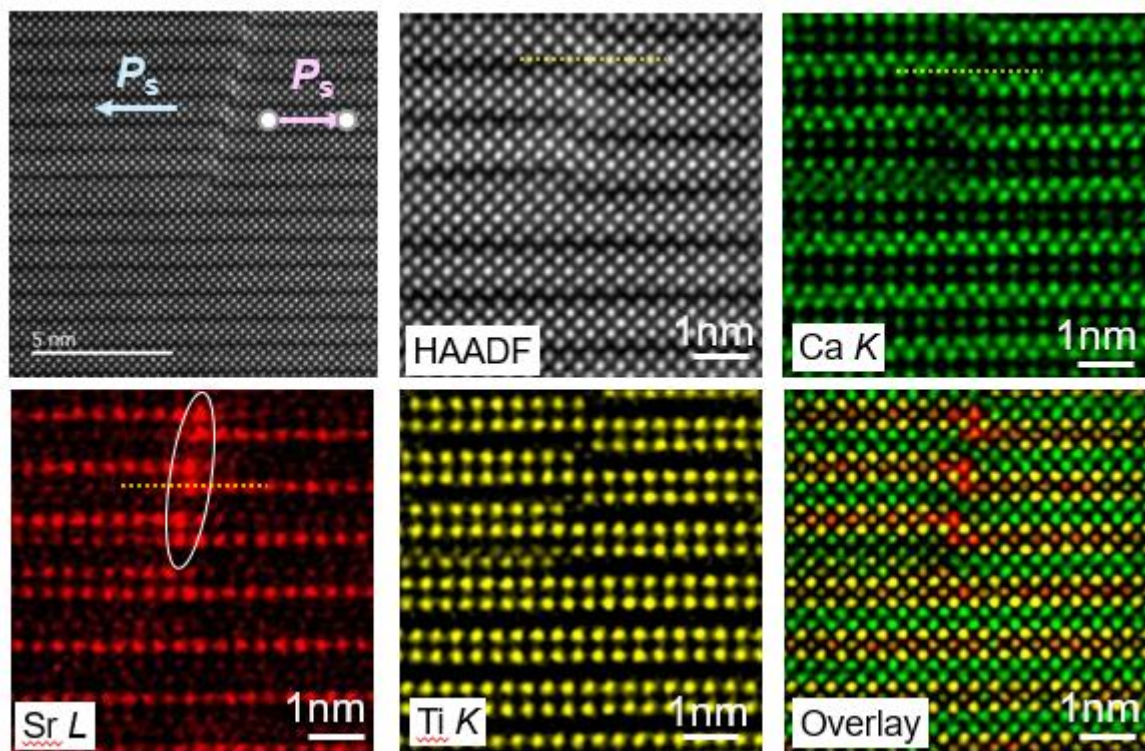


図2. 帯電ドメイン境界終端での電子顕微鏡像と元素分析マッピング。

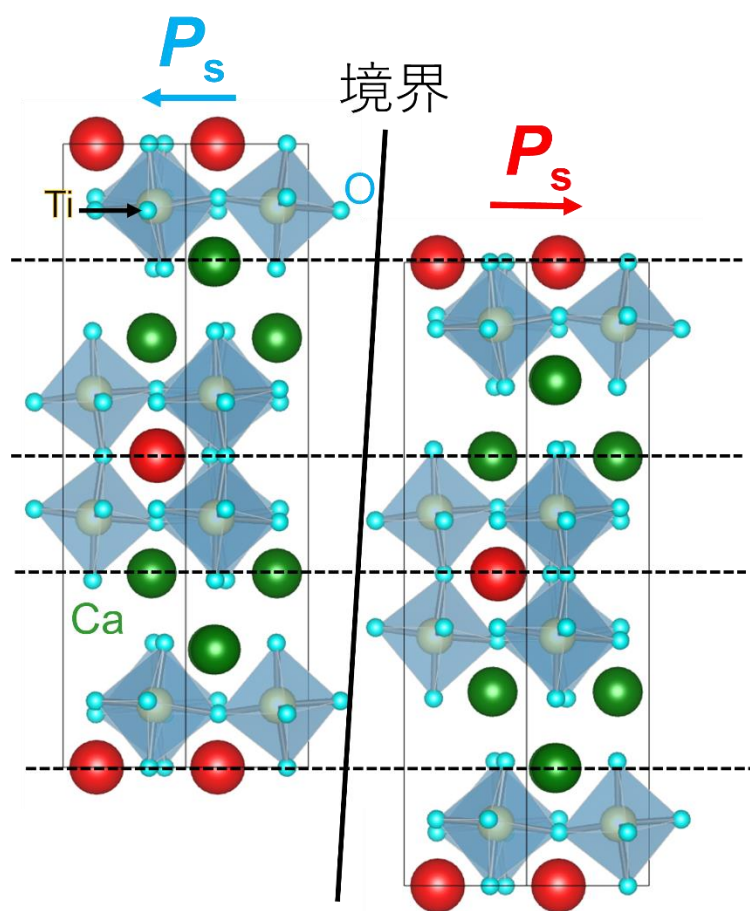


図3. 帯電ドメイン境界における結晶構造の模式図。\$P_s\$ は巨視的な電気分極の方向を示す。

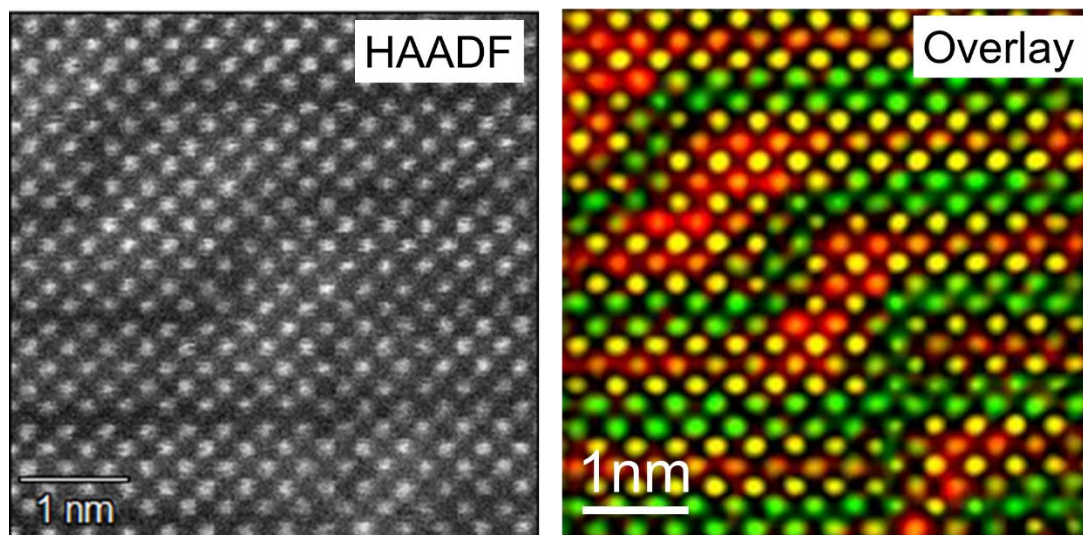


図 4. 帯電ドメイン境界における Sr の偏析の観察。(左) HAADF-STEM 像。(右) 元素分析マッピング。

<今後の展開>

研究グループでは、様々なアルカリ希土類元素および遷移金属元素を置換元素として用いた試料を作製し、その解析を行うことで帯電ドメイン壁の安定化機構の解明を発展させる予定です。このような結果は、デバイス応用に必要な強誘電体材料中に、意図的に帯電ドメイン壁を生成させた材料の開発につながります。帯電ドメイン壁の制御が置換元素によって可能になれば、メモリ素子への応用も期待されます。また、マクロな強誘電物性とその要因について多角的に解析し、強誘電デバイスの実用化に貢献することを目指します。

<発表雑誌>

本研究成果は 2021 年 11 月 2 日 18 時（日本時間）に、英国科学誌の『Communications Materials』にオンライン速報版で公開されました。

<雑誌名>

掲載誌：Communications Materials

<論文タイトル>

論文名：Charged domain boundaries stabilized by translational symmetry breaking in the hybrid improper ferroelectric $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ハイブリッド間接型強誘電体 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ における並進対称性の破れによって安定化される帯電ドメイン境界)

<著者>

著者：中島宏¹，久留島康輔²，峯真也³，塚崎裕文¹，松岡雅也¹，Bin Gao³，Sang-Wook Cheong⁴，森茂生¹

(1 大阪府立大学大学院工学研究科、2 東レリサーチセンター、3 テキサス大学、4 ラトガース大学)

<DOI 番号>

10. 1038/s43246-021-00215-1 (オープン・アクセスのため無料で閲覧可能)

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs（持続可能な開発目標）の達成に貢献をしています。

本研究は SDGs17 のうち、「7: エネルギーをみんなにそしてクリーンに」「9: 産業と技術革新の基盤をつくろう」等にご貢献しています。



<研究助成資金等>

本研究の一部は、科学研究費助成事業（科研費）基盤研究（JP21H04625, JP19H05625, JP19H05814）、若手研究（JP21K14538）、村田学術振興財団研究助成からの支援を受けて行われました。

<用語解説>

注1) 第一原理計算

量子力学に基づいて、物質の電子状態やエネルギーを経験的なパラメータを用いずに計算する手法。最も安定な結晶構造や元素の置換の可能性を理論的に予測することが可能。

注2) 帯電ドメイン壁

強誘電体のドメイン境界において、2つのドメインの電気分極が向かい合って存在している境界を指す。このような境界は、電荷が蓄積されるため、電場を生じる。それゆえ、電気抵抗が局所的に制御可能で、デバイスの実証が行われている。しかし、その電荷ゆえに、このような境界は安定ではなく、一般的な強誘電体では、90度及び180度ドメイン境界が観察される。

注3) 強誘電体

酸化物絶縁体において、物質を構成する陽イオンと陰イオンが自発的に変位し、大局的に大きな電気分極を生じる物質。このような電気分極は、電場によってその向きが制御可能である。代表的な物質は、 BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ といったペロブスカイト構造を持つ物質であり、メモリや圧電素子として、日常生活で用いられている。

注4) HAADF-STEM

走査透過電子顕微鏡における観察手法の一種。熱散漫散乱によって高角度領域に散乱された電子を検出し、結像することによって、原子番号の約2乗に比例した像を取得することが可能。

<参考 URL 等>

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 材料構造物性研究グループ Web サイト

<http://mori-lab.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学大学院 工学研究科
教授 森 茂生（もり しげお）
TEL：072-254-9318
E-mail: mori[at]mtr.osakafu-u.ac.jp
[at] の部分を@と変えてください。

【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課
担当：荒岸 奈緒子（あらぎし なおこ）
TEL：072-254-9103
E-mail: opu-koho[at]ao.osakafu-u.ac.jp
[at] の部分を@と変えてください。