

博士論文

分子性強誘電体薄膜の分極ドメイン可視化と  
その応用に関する研究

上村 洋平



# 目次

## 第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	強誘電体の性質と応用	2
1.3	分子性強誘電体	5
1.3.1	水素結合型有機強誘電体	6
1.3.2	柔粘性強誘電体	10
1.4	強誘電ドメイン	13
1.4.1	ドメイン壁の方位	13
1.4.2	強誘電ドメイン構造の例	15
1.4.3	分極反転と強誘電ドメイン	18
1.5	強誘電ドメイン可視化手法	21
1.5.1	圧電応答力顕微鏡 (PFM)	22
1.5.2	第二高調波発生顕微鏡 (SHG 顕微鏡)	24
1.5.3	透過型電子顕微鏡 (TEM)	26
1.6	研究目的と概要	28

## 第2章 強誘電ドメイン可視化手法の開発

2.1	背景と目的	29
2.2	強誘電体電界変調イメージング法の開発	30
2.2.1	Hdppz-Hca 薄膜の作製	30
2.2.2	強誘電体電界変調イメージング (FFMI)	33
2.2.3	Hdppz-Hca 薄膜の FFMI 測定	34
2.2.4	Hdppz-Hca 薄膜の電場変調スペクトル測定	35
2.2.5	分子の置換基と電場変調スペクトル	38
2.3	Hdppz-Hca 薄膜の強誘電ドメイン構造	40
2.3.1	ドメイン運動の観察	41
2.3.2	ドメインの3次元構造	42
2.3.3	ドメイン壁の方位と結晶構造の関係	44
2.3.4	結晶方位が異なる薄膜のドメイン運動	46
2.4	温度制御下の強誘電ドメイン観察	47
2.4.1	相転移の FFMI 測定	48

2.4.2	ドメイン運動の温度依存性	49
2.5	本章のまとめ	50

### 第3章 複屈折を用いた FFMI 法の発展

3.1	背景と目的	53
3.2	複屈折 FFMI 法の開発	54
3.2.1	測定原理	54
3.2.2	測定手法	56
3.3	透明強誘電体の強誘電ドメイン観察	57
3.3.1	MBI 薄膜の作製	57
3.3.2	MBI 薄膜のドメイン観察	59
3.3.3	複屈折 FFMI 信号の波長依存性	60
3.3.4	ドメイン壁の 3 次元方位	64
3.4	本章のまとめ	66

### 第4章 水素結合型強誘電体を用いた FeFET の作製

4.1	背景と目的	67
4.1.1	強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET)	68
4.1.2	有機半導体転写手法および金属電極転写手法	69
4.2	ボトムゲート FeFET の試作	70
4.3	トップゲート FeFET の試作	73
4.4	本章のまとめ	76

### 第5章 柔粘性強誘電体のドメイン観察

5.1	背景と目的	77
5.2	柔粘性強誘電体[AH][ReO <sub>4</sub> ]の製膜と特性評価	78
5.3	[AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜の結晶方位	80
5.4	[AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜の強誘電ドメイン観察	81
5.4.1	[AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜の複屈折 FFMI 測定	81
5.4.2	[AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜の PFM 測定	85
5.5	本章のまとめ	92

第6章	総括	95
-----	----	----

付録	99
付録 A 格子歪みの整合条件	99
付録 B 強誘電ドメイン可視化手法	100
付録 C 干渉波形による屈折率の見積もり	106
付録 D [AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜の X 線回折測定	107
付録 E [AH][ReO <sub>4</sub> ]薄膜のクロスニコル観察と PFM 測定	109
参考文献	111
謝辞	123



# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

強誘電体は誘電体の一種であり、外部電場を印加しない状態においても自発分極を保持し、かつ電界印加によって自発分極が反転する物質群である。また、強誘電体は対称中心をもたないため、焦電性や圧電性、非線形光学特性などの特異な性質を併せもつ。そのため強誘電体は不揮発メモリやセンサ、アクチュエータ、波長変換素子、光変調器など多岐にわたるデバイスに応用されており、エレクトロニクスの発展に不可欠な材料である。1940年代にチタン酸バリウムの強誘電性が発見されて以降、強誘電体の研究・開発は無機酸化物を中心に行われており、これらの物質は結晶格子中のイオン変位と格子変形が結合した特徴的な強誘電性をもつことが知られている。一方近年、分子を構成要素とする分子性強誘電体の開発が盛んに行われており、分子構造の多彩な設計に基づいて新たな材料が次々に開発されてきている。なかでも、分子間の水素結合におけるプロトン移動により分極反転が生じる水素結合型有機強誘電体は、小さな抗電場 (< 20 kV/cm) と無機材料に匹敵する大きな自発分極を有することが報告され注目されている[1, 2]。さらに最近、自発分極の方向が3次元的自由度を持ち、デバイス等への応用にも適した多軸性強誘電体として、球状の極性分子が回転する柔粘性の分子性強誘電体が開発されている[3, 4]。これら分子性材料は有害な鉛を含まないことから環境負荷が小さく持続可能な材料として期待されている。また、有機溶媒に可溶であり、印刷塗布プロセスによる簡易なデバイス製造が可能であることから、製造面での優位性が得られると期待される[5-7]。

強誘電体における自発分極の反転は、分極方向が異なるミクロな強誘電ドメインどうしの境界面にあたるドメイン壁が電場で駆動されることにより生じる[8, 9]。そのため強誘電体の性質を理解し制御するうえで、強誘電ドメインの形成機構とドメイン壁の挙動を理解することが重要となる。特にデバイス応用に際しては、薄膜内におけるドメイン壁の挙動を把握することが不可欠である。また、近年はドメイン壁における電気伝導を利用したデバイス開発など、ドメイン壁自体の性質に注目した研究も行われている[10]。これまで無機強誘電体については、ドメイン構造の研究が盛んに行われており、ドメイン壁において分極電荷に加えて格子変形が重要な役割を果たすことが明らかにされてきた[11, 12]。一方、分子性強誘電体では、多彩な自発分極発現機構をもつことから、無機強誘電体とは異なるドメイン挙動が見られると期待されるが、実際にドメイン構造を観測した報告例はごくわずかであり[13]、詳細は未解明のままである。

本研究では、分子性強誘電体におけるドメイン形成機構とドメイン壁挙動の包括的な理

解を目指し、特にデバイス応用に不可欠となる薄膜を対象として研究に取り組んだ。このためにまず、強誘電体薄膜における広範囲の強誘電ドメインを一括で観察可能な強誘電ドメイン可視化技術を開発した。本手法を用いて水素結合型強誘電体や柔粘性強誘電体など、複数の分子性材料薄膜について、強誘電ドメイン形成機構とドメイン壁の挙動を解明した。さらに水素結合型強誘電体を用いた薄膜デバイスを試作し、低電圧駆動が可能なことを示した。

本章では研究背景として、まず強誘電体の基本的な性質とそのデバイス応用について紹介する。また、近年開発が進む分子性強誘電体について述べた後、強誘電体の物性において重要な役割を果たす強誘電ドメインの性質とその可視化手法について述べる。最後に以上をふまえて本研究の目的と構成について述べる。

## 1.2 強誘電体の性質と応用

強誘電体は誘電体の一種であり、外場電場  $E$  がゼロの状態では電気分極  $P$  (自発分極  $P_s$ ) を保持し、 $E$  の印加により  $P_s$  の方位が変化する物質群である。この性質により、強誘電体に外部電場を印加すると電気分極はヒステリシスループを描く (図 1.1(a))。すなわち、 $E=0$  において分極方向が異なる複数の状態をもち、それらを電場印加により切り替えることができる。このとき、 $P=0$  となる電場は抗電場  $E_c$  と呼ばれ、 $E=0$  における分極は残留分極  $P_r$  と呼ばれる。また、分極が飽和した領域を  $E=0$  に外挿したときの分極値が  $P_s$  に等しい。物性に由来する本来の分極が  $P_s$  であるが、実測される  $P_r$  は後述するドメイン構造など様々な要因により  $P_s$  よりも小さくなる。

強誘電体は自発分極をもつことから、中心対称性をもたず、かつ極性をもつ 10 個の点群 (1, 2,  $m$ ,  $mm2$ , 3,  $3m$ , 4,  $4mm$ , 6,  $6mm$ ) のいずれかに属する。また、より対称性が高く自発分極をもたない母相が存在し、降温によって高温相である母相から低温相である強誘電相へ相転移する。このときの温度は相転移温度  $T_c$  と呼ばれ、物理量の温度依存性から 2 次相転移と 1 次相転移に分類される (図 1.1(b, c))。2 次相転移においては  $P_s$  が連続的に変化し、誘電率  $\epsilon$  が  $T_c$  に向かって発散的に増大する。一方、1 次相転移においては  $P_s$  に不連続な変化が生じ、 $\epsilon$  の変化は有限である。2 次と 1 次における温度依存の違いはキュリー温度  $T_0$  が  $T_c$  と一致するか否かに由来し、物質がいずれの相転移を示すかは自発分極の発現機構に依存する。

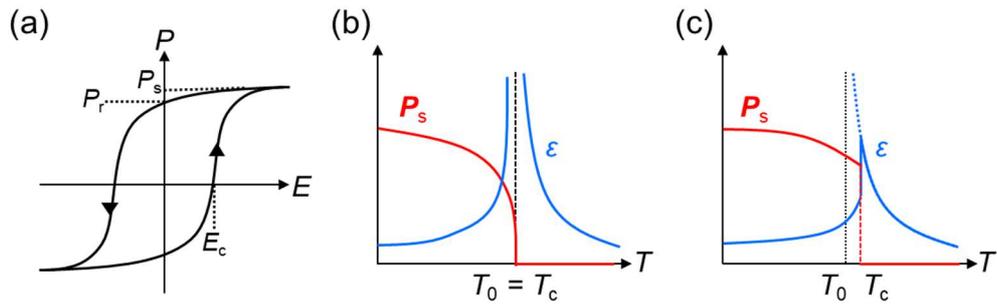


図 1.1 強誘電体の分極反転と相転移。  
 (a) 強誘電体の  $P$ - $E$  ヒステリシスの模式図。(b, c) 2 次相転移(b)および 1 次相転移(c)における自発分極 (赤線) と誘電率 (青線) の温度依存の模式図。

### 強誘電体の応用

強誘電体の反転可能な自発分極は幅広い電子デバイスに応用されている。例えば、自発分極の方位を情報の“0”と“1”にそれぞれ対応させることにより、情報の書き換え・保持が可能な不揮発メモリ素子に利用されている。不揮発メモリとしてはいくつかの素子構造が検討されており、強誘電体ランダムアクセスメモリ (FeRAM)、強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET)、強誘電体トンネル接合 (FTJ) などが開発されている[14-17]。

また、強誘電体は焦電性と圧電性を併せもつため、それらの性質を利用したデバイスにも応用される。焦電体は強誘電体と同じく極性点群に属し自発分極をもつ物質のうち、外部電場による自発分極の反転は起きない物質群である。焦電体 (強誘電体) の自発分極は温度に依存し、温度変化に対する分極の変化率は焦電係数 ( $p = \partial P_s / \partial T$ ) とよばれる。この性質により表面電荷の増減をもとに温度変化を検出することが可能であり、赤外線センサ等に応用される[18, 19]。体積比熱  $C_v$  とすると、与えた熱量  $Q$  に対する表面電荷の変化量は  $p\Delta T = p \cdot Q / C_v$  であるため、赤外線センサにおける電流感度は性能指数  $F_i = p / C_v$  を用いて評価される。電圧に変換して読み出す場合には、出力が静電容量 (比誘電率  $\epsilon_r$ ) に反比例するため、電圧感度は性能指数  $F_v = p / C_v \epsilon_r$  を用いて評価される。

圧電体は対称中心をもたず、外部電場の印加により変形を生じる物質群である。なお、必ずしも自発分極はもたない。圧電体は応力の印加により分極を生じ、逆に外部電場の印加により変形を生じる。応力  $T$  および外部電場  $E$  を印加したときの電束密度  $D$  と歪み  $S$  はそれぞれ、圧電定数  $d$ 、誘電率  $\epsilon$ 、弾性コンプライアンス  $s$  を用いて、下記の通り表される。

$$D = dT + \epsilon E \quad (1.1)$$

$$S = sT + dE \quad (1.2)$$

この性質を利用して、応力 (変形) と電気信号を相互に変換することが可能であり、アクチ

ユエータ、圧力センサ、振動発電素子などに応用される[20, 21]。

### 強誘電体の光学特性と応用

さらに、強誘電体は光学特性においても特異な性質を示す。誘電体における分極  $\mathbf{P}$  と電場  $\mathbf{E}$  の関係は下記の(1.3)式の通りであり、2次以降の高次成分による光学現象は非線形光学効果と呼ばれる。 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は $n+1$ 階の電気感受率テンソルである。

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots + \chi^{(n)}\mathbf{E}^n) \quad (1.3)$$

このとき、対称中心をもつ媒質においては偶数次の成分がゼロになり、奇数次の成分のみが現れるが、強誘電体は反転対称性をもたないため偶数次の非線形分極が生じる。特に2次の非線形光学効果は応用上重要である。例えば、強誘電体に周波数  $\omega$  の光を入射すると周波数  $2\omega$  の光が発生し（第二高調波発生）、この性質は波長変換素子などに利用されている[22, 23]。

また、強誘電体に外部電場を印加すると、電気光学効果により屈折率が変化する。電気光学効果には電場  $E$  に比例する一次電気光学効果（ポッケルス効果）と、 $E$  の2乗に比例する2次電気光学効果（カー効果）があり、逆誘電率テンソル  $b_{ij} = (\epsilon^{-1})_{ij}$  を用いて下記のように表される。

$$b_{ij}(E) = b_{ij} + r_{ijk}E_k + \pi_{ijkl}E_kE_l \quad (1.4)$$

$b_{ij}(E)$ は外部電場を印加した状態の逆誘電率、 $b_{ij}$ は印加しない状態の逆誘電率である。また、 $r_{ijk} = \partial b_{ij} / \partial E_k$ はポッケルス係数、 $\pi_{ijkl} = \frac{1}{2}(\partial^2 b_{ij} / \partial E_k \partial E_l)$ はカー係数である。なお、系が対称中心を持つ場合にはポッケルス係数のすべての成分がゼロとなるため、ポッケルス効果は生じずカー効果のみが生じる。3階テンソルであるポッケルス係数は本来27個の成分をもつが、 $b_{ij}$ が実対称であることから $r_{ijk}$ は添え字 $ij$ について対称である。そのため、 $r_{ijk}$ の独立な成分は18個であり、 $ij$ を(11)  $\rightarrow$  1, (22)  $\rightarrow$  2, (33)  $\rightarrow$  3, (23, 32)  $\rightarrow$  4, (31, 13)  $\rightarrow$  5, (12, 21)  $\rightarrow$  6と略して $r_{lm}$  ( $l = 1, 2, \dots, 6; m = 1, 2, 3$ )と一般に表記される。 $b_{ij}$ を対角化するように座標軸  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ )を定義するとき、対角成分 $b_{ii}$ と屈折率 $n_i$ は $b_{ii} = n_i^{-2}$ の関係であるから、外部電場によって屈折率は(1.5)式のように変化する。 $n_i(E)$ は外部電場を印加した状態の屈折率、 $n_i$ は印加しない状態の誘電率である。(1.5)式を展開し高次の項を無視すると、(1.6)式の通り屈折率が電場に比例して変化的ことがわかる。

$$n_i(E)^{-2} = n_i^{-2} + r_{ij}E_j \quad (1.5)$$

$$n_i(E) \sim n_i - \frac{1}{2}n_i^3 r_{ij}E_j \quad (1.6)$$

例えば、代表的な非線形光学材料である  $\text{LiNbO}_3$  (点群  $3m$ ) のポッケルス係数は(1.7)式の成分をもつため、 $x_3$  方向の電場  $E_3$  を印加したときの屈折率は、 $n_1(E) = n_1 - \frac{1}{2}n_1^3r_{13}E_3$ ,  $n_3(E) = n_3 - \frac{1}{2}n_3^3r_{33}E_3$  となる。以上のようなポッケルス効果による屈折率変化を用いることにより、電氣的に光の位相や進行方向を制御する光変調器や光スイッチ等に利用されている[24]。

$$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -2r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

上記の応用以外にも、強誘電体の大きな誘電率を利用したキャパシタ型の蓄電素子[25, 26]や、電場印加によるエントロピー変化を利用した固体冷却素子[27, 28]などにも応用が検討されている。また、反転対称性の欠如に由来した光起電力効果 (シフトカレント) を発現することから太陽光発電素子にも応用可能であると期待されている[29-31]。このように、多彩な性質を示す強誘電体は多岐にわたる電子・光学デバイスに応用されており、エレクトロニクスの発展において強誘電体の材料開発および物性解明は非常に重要である。

### 1.3 分子性強誘電体

前節で述べたように、強誘電体の性質は多岐にわたる用途に応用可能であることから、これまでに強誘電体物質の研究・開発が盛んに行われている。初期の頃は低分子 (イオン) を含む材料が中心として調べられており、1920 年代に初めて強誘電体として発見された物質が、酒石酸イオンを含む化合物のロッシェル塩[32]である。また、1935 年にリン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) が見出され[33, 34]、1956 年には現在でも重要な硫酸グリシン[35, 36]やチオ尿素[37, 38]の強誘電性が相次いで報告されている。その後、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の発見をはじめとして 1950 年代に数多くの無機強誘電体が発見されて以降は[39, 40]、電子デバイスへの適用性が高いことから無機材料を中心に強誘電体の研究・開発が行われてきた。一方、1980 年代に高分子強誘電体としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) やナイロンなどいくつかの材料が発見され、不揮発メモリや圧電素子などへの応用研究が行われている[41-44]。さらに近年、低分子で構成される分子性強誘電体が再び注目され、分子構造の設計に基づき、新たな材料が次々に報告されている[1, 3, 45-53]。高分子強誘電体は大きな抗電場 ( $> 500 \text{ kV/cm}$ ) をもつことが課題であったが、低分子強誘電体は数～数  $10 \text{ kV/cm}$  の小さな抗電場をもつ材料が数多く報告されている。また、低分子強誘電体は多彩な分子構造をもつことに由来して多様な分極発現機構が見出されていることも特徴である。

強誘電体はそのミクロな分極発現機構に基づいて変位型、秩序—無秩序型、プロトン移動型、電子型の4種類に分類される。変位型は中心位置からのイオンの変位により自発分極を生じる強誘電体であり、チタン酸バリウム等のペロブスカイト型強誘電体などが代表例である。一方、永久双極子をもつ分子やイオンの配向秩序により分極を生じる強誘電体は秩序—無秩序型と呼ばれ、PVDFなどが挙げられる。プロトン移動型は、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ など水素結合中におけるプロトンの一斉移動により分極が反転する強誘電体であり、小さな抗電場を示すことが多くの材料で報告されている。電子型は、電荷の非対称な秩序によって分極を生じる強誘電体であり、テトラチアフルバレン-クロラニル (TTF-CA) 等[54-56]が報告されている。無機強誘電体の多くは変位型に属するが、分子性強誘電体は分子設計によって4種のいずれも発現し、強誘電体の多様性を広げている。

本研究では、2010年代以降に室温で強誘電性を示すことが発見された新たな2種の分子性強誘電体に注目する。一つは、近年数多く報告されている水素結合型有機強誘電体であり、低分子間の水素結合におけるプロトン移動によって分極反転を生じる物質群である。もう一種は2016年に初めて報告された柔粘性強誘電体であり、球状極性分子の3次元的な回転自由度により多軸の自発分極をもつ物質群である。本節ではこの2種の物質群について分極発現機構およびその特徴的な物性について述べる。

### 1.3.1 水素結合型有機強誘電体

水素結合型強誘電体は、低分子が水素結合のネットワークを形成し、水素結合中のプロトンが非対称に秩序化することで結晶が対称中心を失い自発分極をもつ。また、外部電場の印加による分極反転の際には、プロトンが水素結合中を移動することにより水素結合の切換えが生じ、分子の化学的な同一性は保ちながら分極方向が変化する。このとき、各分子と結合するプロトン数を一定に保つアイスルール[57]が働くため、プロトン移動は局所的ではなく協同的に起こる。また、小さなプロトンが移動するため、立体障害などの空間的な影響を受けにくく、分子骨格の回転が必要な高分子強誘電体に比べて数10分の1程度の小さな抗電場をもつ。

プロトン移動型の強誘電性が成り立つためには、プロトンを供与するドナーと、プロトンを受容するアクセプターの双方が必要である。ここでは、ドナー性とアクセプター性をそれぞれ別の分子が担う二成分材料と、一つの分子がドナー、アクセプターの両性をもつ単一成分材料についてそれぞれの構造と特徴を述べる。

#### 二成分材料

二成分材料はさらに、水素結合を異なる元素間で形成する材料、同一の元素間で形成する材料、分子内で形成する材料の3種に分類されるが、本節では異なる元素間で水素結合を形成する物質群に注目する。このような物質群は、分子の両側にプロトン供与性のO-H基を

もつ酸分子と、プロトン受容性の N 原子をもつ塩基分子で構成される共結晶である。酸分子としてはアニリン酸 ( $H_2xa$ , x: ハロゲン元素) が用いられ (図 1.2(a))、塩基分子としてはフェナジン (Phz) や、ビピリジン誘導体 (22bpy, 55dmbp, 66dmbp)、2,3-ジ(2-ピリジニル)ピラジン (dppz)、2,3,5,6-テトラ(2-ピリジニル)ピラジン (tppz) などが用いられる (図 1.2(b))。

これらは酸・塩基分子が交互に結合した一次元的な水素結合鎖を形成するが、塩基性の強さによってその性質が異なる。フェナジンを塩基とした Phz- $H_2ca$  の系においては[58-63]、Phz と  $H_2ca$  はそれぞれ中性状態であり、 $H_2ca$  分子の両側に O-H...N 型の水素結合を形成する (図 1.2(c))。常誘電相においては  $H_2ca$  分子の両側のプロトンが O 原子に束縛された対称な構造であるが、強誘電相においては一方のプロトンが Phz の N 原子の方向にわずかに変位した非対称な構造となることで自発分極をもつ。そのため、いずれの温度範囲においてもプロトンの秩序に無秩序性はなく、中性-イオン性転移あるいは変位型に近い挙動である。このことは、静水圧印加による水素結合距離の収縮により  $T_c$  が上昇することや、相転移温度  $T_c$  におけるエントロピー変化が比較的小さいことから示唆されている[58, 60]。

一方、66dmbp などより強い塩基の場合には酸から塩基へプロトンが移動し、一価のイオン性結晶となる[13, 64-67]。これにより  $Hca^-$  イオンの両側にそれぞれ O-H...N 型と  $O^- \cdots H-N^+$  型の水素結合を形成し、強誘電相においてはこれらが一方向に配列することで水素結合鎖が極性をもつ (図 1.2(d))。また、イオン化に伴い分子の対称性や分子内の  $\pi$  電子状態が大きく変化し、例えば中性の  $H_2ca$  分子は対称な構造をもつが、脱プロトン化した  $Hca^-$  イオンは非対称となり永久双極子をもつ (図 1.2(a))。  $\pi$  電子状態の変化に伴い光学特性も変化し、特に脱プロトン化した  $Hxa^-$  イオンは可視光を吸収するため[64]、強誘電体 (絶縁体) でありながら色がついた材料が多く存在する。分極反転においては、水素結合中のプロトンがもう一方の分子へ一斉に移動することにより、化学的な構造は等価のまま極性が反転した状態へ移る。このとき、一価のイオン性を保つアイスルールによって、プロトンが受けるポテンシャルは対称な二つの極小をもつ。常誘電相においても各分子は一価のイオン性であるが、O-H...N 型と  $O^- \cdots H-N^+$  型の水素結合が無秩序に存在することで結晶が反転対称性をもつ。このことは水素結合の秩序-無秩序相転移とみなされ、実際に静水圧印加による  $T_c$  の低下が観測されている[65]。すなわち、水素結合鎖が短縮することによってポテンシャル障壁が減少し、プロトンの秩序化が生じにくくなることを示している。また、 $H_2ca$  分子のハロゲン元素を Br に置換することにより、分子間の立体障害で水素結合距離が伸長し、 $T_c$  が上昇することが示されている[66]。

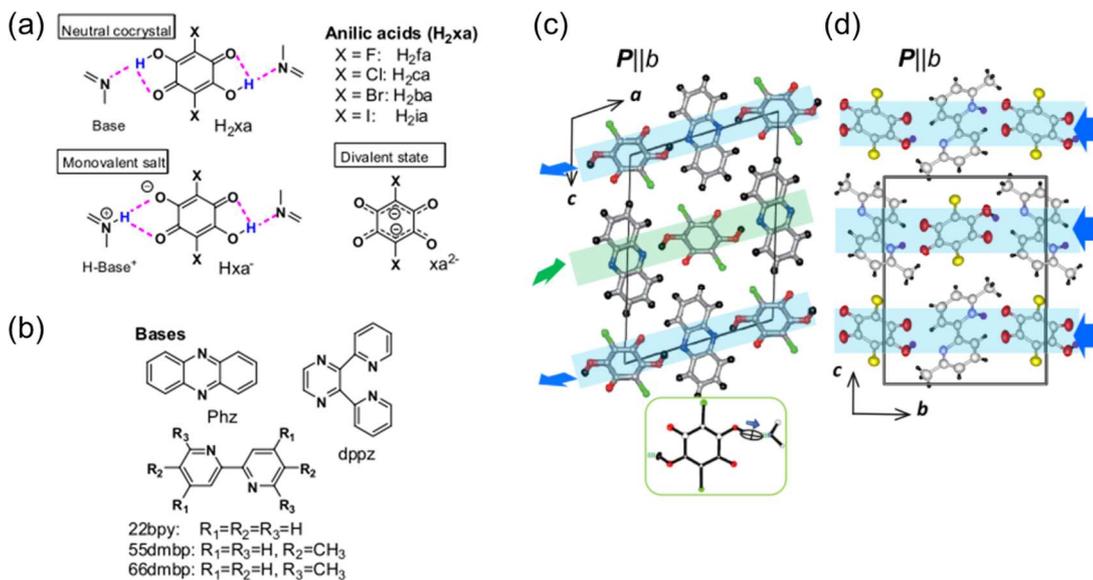


図 1.2 酸・塩基の二成分で構成される水素結合型有機強誘電体。

(a) プロトン供与性であるアニリン酸の分子構造と、その水素結合構造。(b) プロトン受容性を示す塩基分子の構造。(c) 中性な Phz- $\text{H}_2\text{ca}$  の結晶構造。(d) イオン性の H66dmbp- $\text{Hca}$  の結晶構造。[1]から引用。

### 単一成分材料

二成分材料ではそれぞれ別の分子がドナー性とアクセプター性を担うが、これらを 1 つの分子内にあわせもつ、単一成分の水素結合型有機強誘電体が見出されている[2, 68-70]。代表的な物質はクロコン酸であり、図 1.3(a)のようにヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ 基) がドナー、カルボニル基 ( $=\text{O}$ 基) がアクセプターとして機能することで、分子の両側に  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  型の水素結合を形成する[68]。分極反転の際には、水素結合中のプロトンが一斉に移動し、 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  型と  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  型の切換えが起こる。同時に、分子内の  $\pi$  結合 (二重結合) の切換えが生じ、 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$  構造から  $\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  構造へ変化する。ただし、分極反転において極性のみが反転し分子構造は化学的に等価である。また、水素結合中のプロトンを見無視した場合の結晶構造には五員環に対して垂直な対称面が存在するが、プロトンを考慮することで対称面が消失し極性が生じる。クロコン酸は  $\text{BaTiO}_3$  などの無機材料も超える約  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の巨大な自発分極をもつのに対し、圧電係数は無機材料の数 10 分の 1 程度と小さく ( $d_{33} \sim 15 \text{pC}/\text{N}$ ) [71]、プロトンのみが移動する分極反転機構に由来して分子の変形や再配向がほぼ生じないことが示唆されている。

また、 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  型の水素結合を形成する分子においても同様に強誘電性が実現している。イミダゾール基をもつ 2-メチルベンゾイミダゾール (MBI) や DC-MBI[70] は、 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  型の一次元水素結合鎖を形成し、分極反転の際にはプロトン移動によって  $\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}$  型の結合に切り替わる (図 1.3(b))。また、同時に分子内の  $\text{H} \cdots \text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$  構造が  $\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{N} \cdots \text{H}$

構造に変化し、MBI 分子がもつ N-H 方向の永久双極子が反転する。

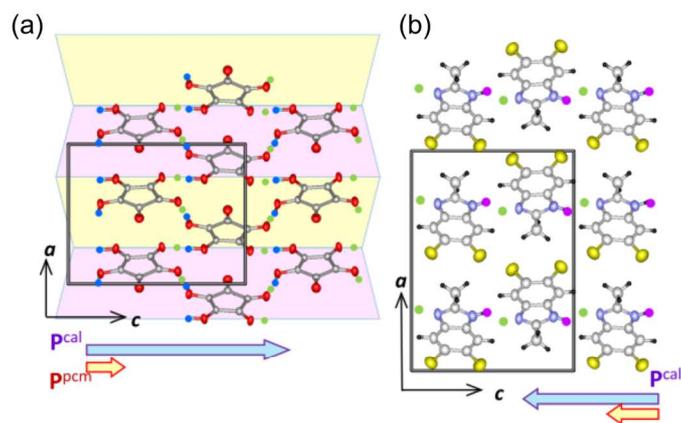


図 1.3 単一成分で構成される水素結合型有機強誘電体。

(a, b) クロロン酸と DC-MBI の結晶構造。それぞれ青丸と紫丸がプロトンを表し、緑丸は分極反転によってプロトンが移動する位置を表している。青矢印はベリ一位相理論で得られる分極ベクトル（プロトンと  $\pi$  電子の寄与の合計）、赤矢印は点電荷モデルで得られる分極ベクトル（プロトンの寄与）を表す。矢印の長さの比率は分極ベクトルの大きさの比率を表す。[1]から引用。

以上のような水素結合型有機強誘電体における自発分極の大きさは、プロトン変位の寄与と、 $\pi$  電子による双極子の寄与の和として見積もることができ、実験結果とよく一致することがわかっている（図 1.4(a) [2]）。イオン変位は点電荷モデルによりイオン価数と変位量の積として計算され、 $\pi$  電子の寄与は電子波動関数の位相を含めたベリ一位相理論により計算される。計算結果から、イオンの寄与に比べて  $\pi$  電子の寄与が大きいことや、プロトンの変位方向と  $\pi$  電子による双極子の方向が一致するほど全体の分極が大きくなることがわかっている（図 1.4(b)）。また、イオンの寄与は結晶中のプロトンの密度が大きいほど増加し、 $\pi$  電子の寄与は分極反転において  $\pi$  結合が切替わる部位の分子構造に占める割合（図 1.4(c) 赤線部分）が大きいほど増加する。特にクロロン酸は  $\pi$  結合の切替えに無関係な部位が一つの  $C=O$  のみであり、分子の大部分が分極に寄与し、このことが大きな自発分極を発現する理由であると考えられる。

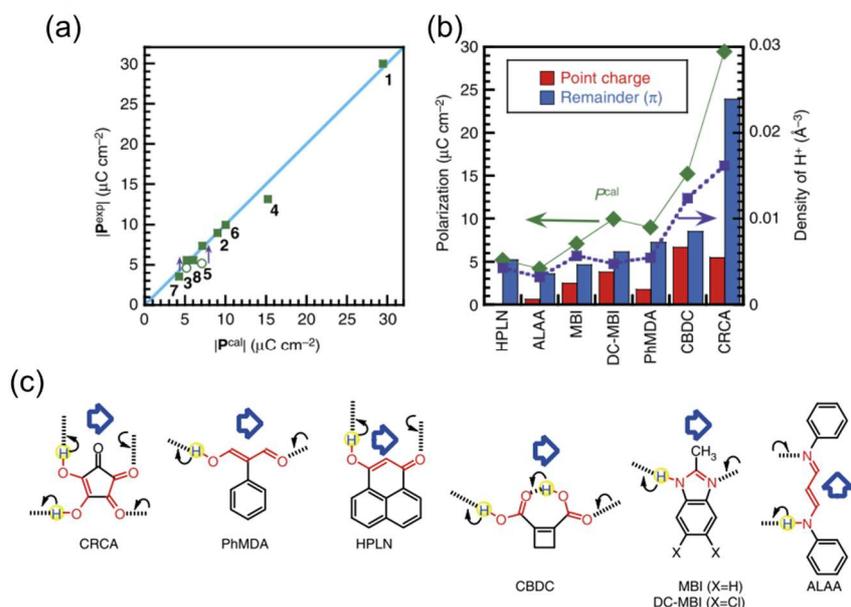


図 1.4 水素結合型有機強誘電体における自発分極の起源。

(a) 実験で得られた分極（縦軸）と、ベリー位相理論で得られた分極の大きさ（横軸）の比較。点はそれぞれ、CRCA (1), PhMDA (2), HPLN (3), CBDC (4), MBI (5), DC-MBI (6), ALAA (7), ATA (8)。 (b) 各物質の分極の大きさと、その起源による内訳。緑ひし形は分極の総量を表し、赤ヒストグラムは点電荷モデルで計算されるプロトン変位の寄与、青ヒストグラムは残りの寄与を表す。紫四角は結晶中のプロトン体積密度。 (c) 水素結合型有機強誘電体の分極反転におけるプロトン移動と  $\pi$  結合の切り換え。赤で示されている結合部分が  $\pi$  結合の切り換えに寄与する。[2]から引用。

### 1.3.2 柔粘性強誘電体

多くの分子性強誘電体は分子が高度に配向した単結晶の状態において強誘電性を発現し、結晶構造に対応した一軸の自発分極をもつ。一方、不揮発メモリ等のデバイスにおいては強誘電体薄膜が面直方向の自発分極をもつことが求められる。そのため、一軸性の分子性強誘電体をデバイスに応用するためには、薄膜の結晶方位を制御する必要がある。しかし製膜プロセスによる結晶方位の制御は一般には難しく、分子性強誘電体のデバイス応用を阻害する要因となっていた。一方近年、分子が 3 次元的な回転自由度をもつ柔粘性結晶に注目して、多軸の自発分極をもつ新たな分子性強誘電体が開発されている。ここでは、一般の柔粘性結晶について紹介した後、柔粘性を用いた分子性強誘電体について述べる。

## 柔粘性結晶

柔粘性結晶は固体と液体の中間状態であり、分子の重心位置は長距離にわたって規則的な構造をもつが、分子の配向は無秩序な状態のことを指す。等方的な球状分子において発現し、その多くは充填率の高い面心立方 (fcc) 構造を形成することが知られている[72]。柔粘性結晶は降温することでいくつかの固相—固相転移を経て分子の回転が凍結した結晶に転移し、昇温することで重心位置が無秩序な液体状態に転移する。なお、同じく固体と液体の中間状態である液晶は、重心位置が長距離秩序をもたず配向が秩序をもつことから、柔粘性結晶と対照的な状態である。

柔粘性結晶の代表例は球状分子のフラーレンである。フラーレンは fcc 構造の柔粘性結晶を形成し (図 1.5(a)) [73]、球状の  $C_{60}$  は 260 K[74]、楕円体状の  $C_{70}$  は 300 K 付近[75]において結晶—柔粘性転移を起こす。また、立方体状のキュバン ( $C_8H_8$ ) と共結晶を形成することが知られており、共結晶においてもフラーレンの回転が起こる (図 1.5(b)) [76, 77]。このとき、キュバンはフラーレンよりも十分小さいため、フラーレンの fcc 構造を保ったままキュバンがその空隙に収まる。これによりフラーレン間の距離が増大し、相互作用が減少するため相転移温度が低下する ( $C_{60}$ : 140 K,  $C_{70}$ : 150 K)。

柔粘性相において分子は等方的に回転し、液体に近い動的な状態である。そのため、柔粘性相から液相への転移に伴うエントロピー変化は比較的小さく ( $\leq 20$  J/K mol)、応力印加によって蠟のように伸び広がる展延性を示す。また、格子欠陥への移動により分子が自己拡散する性質があり、フッ素系アニオンなどを含むイオン性柔粘性結晶の一部は高いイオン伝導性を示す[78]。このことから、固体電解質として利用可能であり、難燃・不揮発で安全性の高い全固体電池を作製可能になると期待されている。

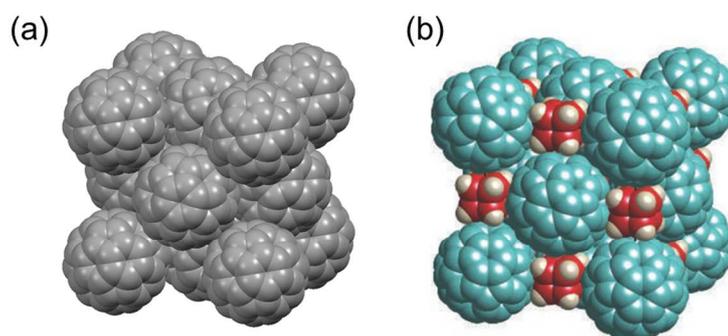


図 1.5 フラーレンとその共結晶の結晶構造。

(a) フラーレン  $C_{60}$  の結晶構造。[73]の構造データをもとに描画。(b) フラーレン  $C_{60}$  とキュバンの共結晶の結晶構造。[75]から引用。

## 柔粘性強誘電体

近年、イオン性の柔粘性結晶におけるイオンの 3 次元的な回転に基づいて多軸の分子性強誘電体が相次いで報告されている[3, 6, 79-81]。代表例として、キヌクリジン (1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン) と過レニウム酸で構成されるイオン結晶[3]におけるイオンの回転と強誘電性について紹介する。なお、キヌクリジニウムイオンは極性をもつ球状のカチオン分子であり、過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) は極性をもたない四面体構造のアニオンである (図 1.6(a))。

このイオン結晶は 345 K, 367 K において格子変形を伴う固相-固相転移を示し、367 K 以上 (高温相) は立方晶、345–367 K (中間相) は三方晶、345 K 以下 (低温相) は直方晶となる (図 1.6(b-d))。高温相は両イオンが等方的に回転する柔粘性結晶相であり、対称であるため自発分極をもたない常誘電状態である。一方、中間相においては、高温相に比べてカチオンの回転自由度が低下し、立方晶の {111} 方向に沿った 4 軸 (符号を含めて 8 方向) の自発分極をもつ。このとき、カチオンは各分子の極性軸まわりの回転 (自転) および自発分極軸まわりの歳差運動を示す。さらに低温相においては、両イオンが完全に回転自由度を失い結晶状態となり、3 軸の自発分極をもつ。中間相および低温相におけるカチオンの方位は外部電場の印加により変化し、それに伴い自発分極の方向が 3 次元的に切り替わる。また、カチオンとアニオンの間には水素結合が形成されており、カチオンの回転と同時にアニオンも回転することが示唆されている[4]。これにより、中間相と低温相においては極性イオンの回転とそれに伴う格子変形に基づいた多軸性の強誘電状態が実現している。各相における抗電場はそれぞれ、2–5 kV/cm[3], 340 kV/cm[4]であり、イオンの回転自由度が部分的に残る中間相に対して、イオンの回転が凍結した低温相は大きな抗電場をもつ。さらに近年になって、カチオン分子の変更により室温を含む広い温度範囲に中間相をもつ柔粘性強誘電体が開発され、室温における低電圧・高周波数の分極反転が可能になっている[81]。

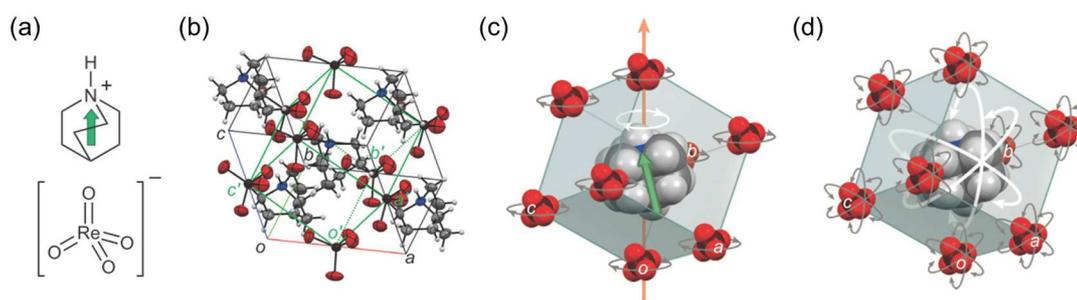


図 1.6 柔粘性強誘電体結晶の分子構造と結晶構造。

(a) キヌクリジニウムイオン (上) と過レニウム酸イオン (下) の分子構造。(b) 低温相の結晶構造。緑枠は高温相に対応する擬立方晶格子。(c) 中間相の結晶構造。橙矢印は自発分極の方位、緑矢印はカチオンの永久双極子。(d) 高温相の結晶構造。カチオンとアニオンは等方的な回転自由度をもつ。[3]から引用。

## 1.4 強誘電ドメイン

前節までに述べた通り、強誘電体は相転移により高対称の常誘電相から低対称の強誘電相へ転移する。このとき、相転移で失われる対称操作に基づいて、強誘電相はエネルギー的に等価な2つ以上の分極方位をもつ。そのため、一般に結晶中では異なる分極方位をもつ領域が混在した状態が形成される。これらの領域は強誘電ドメインと呼ばれ、異なる2つのドメインを隔てる境界面はドメイン壁と呼ばれる。外部電場による自発分極の反転はドメイン壁の移動によるドメイン構造の変化を介して進行するため、ドメインの構造やドメイン壁の運動が強誘電体の特性を支配する重要な要因となる。また、ドメイン構造の制御（ドメインエンジニアリング）に基づいたデバイス開発や物性の制御も行われており、周期反転ドメインを用いた波長変換素子[22, 23]や、圧電セラミクスにおける圧電応答の向上[82, 83]等に利用されている。本節では、まず対称性に基づいて平衡状態におけるドメイン構造について述べた後、分極反転と強誘電ドメインの関係について述べる。

### 1.4.1 ドメイン壁の方位

本節では最安定状態における強誘電ドメイン構造について、結晶の対称性に注目して述べる。常誘電-強誘電相転移により結晶の対称性が低下する際、強誘電相における自発分極はエネルギー的に等価な2つ以上の方位をもち、その方位は相転移によって失われた対称操作によって互いに結びついている。このとき、分極が秩序変数の場合には、強誘電相における分極方位の数は、高対称相と低対称相における対称操作の数の比に等しい[84]。例えば、 $\text{BaTiO}_3$ は403 Kにおいて立方晶系の $m\bar{3}m$ から正方晶系の $4mm$ へ相転移を起し、対称操作の数が48から8へ減少するため、低温相において6(=48/8)方向の分極方位をもつ。このような複数の分極方位をもつ領域が結晶内に共存しているとき、各領域は強誘電ドメインと呼ばれる。また、異なる分極方位をもつ2つのドメインの境界面は強誘電ドメイン壁と呼ばれる。

また、ペロブスカイト型などイオン変位に基づいた多くの無機強誘電体では、相転移において自発分極の発現と同時に結晶格子の歪みが生じる。このような相転移は強弾性相転移と呼ばれ、異なる結晶族に転移する場合に起こる。具体的には、高対称相から低対称相に相転移するとき、熱膨張テンソル  $\alpha_{ij}$  における独立な成分の数が変化する相転移のことである[85]。例えば、立方晶から正方晶へ相転移する場合、 $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$  ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$ ) から  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$  ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$ ) へ変化するため強弾性的な相転移である。また、強弾性相転移において高温相の単位格子から低温相の単位格子へ移行するために必要な変形量は自発歪みと呼ばれる。自発歪みは2階のテンソル  $S_{ij}$  で表され、 $\alpha_{ij}$  を高温相から低温相にかけて温度に対して積分したものに等しい。

強誘電相におけるドメイン構造の形成において、上記の自発分極および自発歪みが重要

な役割を果たす。すなわち、ドメイン壁において2つのドメインの分極ベクトルおよび歪みテンソルが接するとき、特定の方位にドメイン壁が形成されることで界面の静電エネルギーおよび弾性エネルギーが最小化され、そのようなドメイン壁の方位が最安定となる。以下では、ドメイン壁における静電・弾性エネルギーが最小となるための条件についてそれぞれ述べる。

#### 分極電荷の整合条件

異なる方位の自発分極をもつドメインが接するとき、一般のドメイン壁方位においては界面に束縛電荷を生じ、それが作る電場によって静電エネルギーが増加する。ドメイン壁において束縛電荷を生じない ( $\text{div}\mathbf{P} = 0$ ) ための条件は、ドメイン壁両側の分極ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{P}_s(\mathbf{A})$ ,  $\mathbf{P}_s(\mathbf{B})$ 、ドメイン壁に垂直な単位ベクトルを  $\mathbf{n}$  としたとき、下記のように表される。

$$(\mathbf{P}_s(\mathbf{A}) - \mathbf{P}_s(\mathbf{B})) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (1.8)$$

すなわち、それぞれの自発分極のドメイン壁に垂直な成分が等しいことが条件である。(1.8)式を満たすドメイン壁は中性ドメイン壁と呼ばれ、(1.8)式を満たさず束縛電荷をもつ ( $(\mathbf{P}_s(\mathbf{A}) - \mathbf{P}_s(\mathbf{B})) \cdot \mathbf{n} \neq 0$ ) ドメイン壁は荷電ドメイン壁と呼ばれる。

#### 格子歪みの整合条件

格子の自発歪みが秩序変数の場合もしくは自発分極と格子歪みが結合した場合を考える。異なる自発歪みをもつ2つのドメインが接するとき、一般のドメイン壁方位においては両者の間に弾性歪みを生じる。これにより生じる弾性エネルギーが不利にはたらくため、弾性歪みを生じない方位にのみ選択的にドメイン壁が形成される。弾性歪みを生じない条件は、ドメイン壁両側のドメインにおける自発歪みテンソルをそれぞれ  $S_{ij}(\mathbf{A})$ ,  $S_{ij}(\mathbf{B})$ 、ドメイン壁に含まれる任意のベクトルを  $\mathbf{x}$  としたとき、下記のように表される。

$$(S_{ij}(\mathbf{A}) - S_{ij}(\mathbf{B}))x_i x_j = \Delta_{ij} x_i x_j = 0 \quad (1.9)$$

すなわち、2つのドメインの結晶格子がドメイン壁の面内で同じ形状をもつことが条件である。(1.9)式が非自明な解をもつのは  $\det\Delta_{ij} = 0$  の場合であり、 $\det\Delta_{ij} \neq 0$  の場合には整合条件を満たすドメイン壁の方位は存在しない。すべての  $i, j$  に対して  $\Delta_{ij} = 0$  の場合は格子変形を生じないドメイン構造に対応し、あらゆるドメイン壁方位が(1.9)式を満たす。一方、 $\Delta_{ij}$  が有限の値を持つ場合、(1.9)式の解は互いに直交する2つの平面となる。

## 1.4.2 強誘電ドメイン構造の例

1.4.1 で述べた分極電荷と格子歪みの整合条件をもとに強誘電ドメイン構造の例を紹介する。以下ではドメイン構造が格子変形を伴わない場合と、格子変形を伴う場合に分けて述べる。また、最後にドメイン壁の構造と物性についても述べる。

### 格子変形を伴わないドメイン構造

隣接するドメインが格子変形を伴わない場合、上記の 2 つの整合条件のうち分極電荷の整合条件が支配的な役割を果たす。例えば、代表的な非線形光学材料である  $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{LiTaO}_3$  は、三方晶系  $\bar{3}m$  の常誘電相から同じく三方晶系  $3m$  の強誘電相へ転移し、強弾性転移を伴わない一軸性の強誘電体である[86, 87]。すなわち、強誘電相において互いに反平行な自発分極をもつ 2 種類の強誘電ドメインが存在するが、両ドメインの単位格子は共通である。また、 $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{BiFeO}_3$  など多軸性の強誘電体は複数種のドメイン壁を形成するが、そのうち自発分極が互いに反平行なドメインの組み合わせは格子変形を伴わない。このような反平行の分極が接するドメイン壁は  $180^\circ$  ドメイン壁と呼ばれ、(1.8)式を満たすように自発分極に対して平行に形成される(図 1.7(a))。自発分極に直交する面内のドメイン形状は(1.8)式から制約を受けないため、電荷の条件のみを考えると、任意の形状をとり得る。しかし実際には、結晶の対称性を反映した方位にドメイン壁が形成されることがある(図 1.7(c)) [88]。これは、ドメイン壁の方位によってドメイン壁内部のミクロな構造が異なり、ドメイン壁における界面エネルギーが異方性をもつためである。また、結晶中の格子欠陥や自由電荷によって束縛電荷が補償されることにより、荷電ドメイン壁(図 1.7(b))が安定に存在する場合もある[89]。

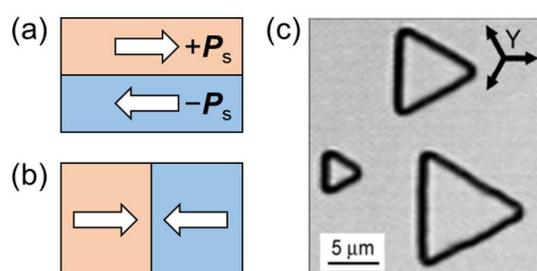


図 1.7 中性ドメイン壁と荷電ドメイン壁。

(a, b) 中性ドメイン壁(a)と荷電ドメイン壁(b)の模式図。(c)  $\text{LiTaO}_3$  単結晶における  $180^\circ$  ドメイン壁の、自発分極に垂直な面内の構造。結晶表面を化学的にエッチングして顕微鏡観察したもの。[88]から引用。

### 格子変形を伴うドメイン構造

隣接する 2 つの強誘電ドメインが異なる自発歪みをもつとき、格子歪みと分極電荷の整合条件の両方がドメイン壁の形成に寄与する。例えば、 $\text{BiFeO}_3$  や  $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  など、相転移において立方晶の  $m\bar{3}m$  から三方晶系の  $3m$  へ変化する強誘電体は、擬立方晶の  $\langle 111 \rangle$  方向に自発分極をもち、分極軸と対応した (分極の符号によらない) 4 つの自発歪みをもつ (図 1.8(a))。このような強誘電相においては、(1.9)式の格子歪みの整合条件から、 $\{100\}$  に平行なドメイン壁と  $\{110\}$  に平行なドメイン壁の 2 種類が存在する (付録 A) [12]。例えば、図 1.8(a)の  $r_1, r_2$  の組み合わせにおいては、ドメイン壁が  $(100)$  または  $(011)$  の 2 つの方位の場合に格子歪みの整合条件を満たす。さらに自発分極の方位 (符号) を考えると、 $P_1^+$  と  $P_2^-$  の組み合わせの場合には、 $(100)$  面が分極電荷の整合条件を満たし、 $P_1^+$  と  $P_2^+$  の場合には  $(011)$  面が分極電荷の整合条件を満たすことがわかる。他の分極の組み合わせについても同様であり、 $P_1^+, P_2^-$  など自発分極が  $109^\circ$  の相対角度をもつ組み合わせは  $\{100\}$  方位、 $P_1^+, P_2^+$  など  $71^\circ$  の相対角度をもつ組み合わせは  $\{110\}$  方位にドメイン壁が形成され、それぞれ  $109^\circ$  ドメイン壁、 $71^\circ$  ドメイン壁と呼ばれる (図 1.8(b, c))。

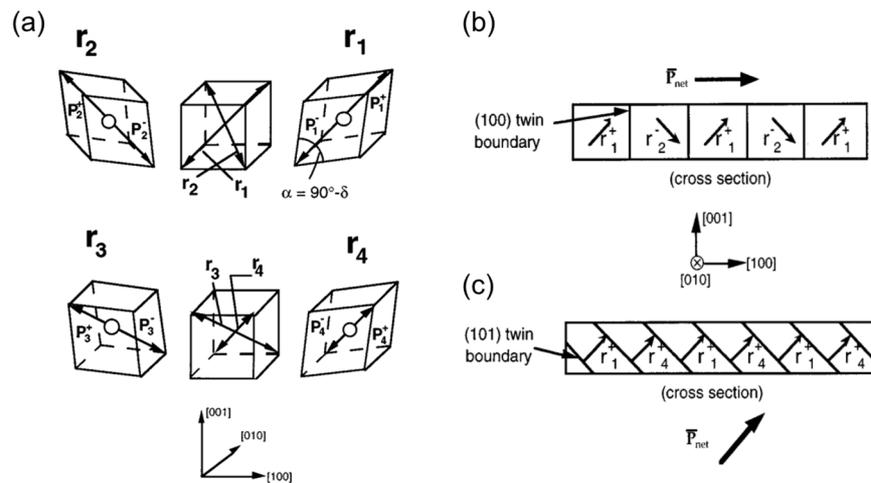


図 1.8 三方晶系の強誘電体におけるドメイン構造。

(a) 立方晶から三方晶へ相転移する際に生じる単位の格子の模式図。 $r_i (i=1-4)$  は強弾性による 4 種の格子変形を表し、 $P_i^+, P_i^- (i=1-4)$  は強誘電性による 8 方位の自発分極を表す。 $P_i^+, P_i^-$  は  $r_i$  の  $[111]$  方向に沿い、符号が異なる分極の組である。(b, c) 分極および格子歪みの整合条件を満たすドメイン構造の模式図。それぞれ、 $P_1^+, P_2^-$  の組み合わせによる  $\{100\}$  方位の  $109^\circ$  ドメイン壁(b)と、 $P_1^+, P_4^+$  の組み合わせによる  $\{110\}$  方位の  $71^\circ$  ドメイン壁(c)。[12]から引用。

## ドメイン壁の構造と物性

ここまではドメイン壁を平面ととらえてきたが、実際にはドメイン壁は有限の幅をもち、ドメイン壁の内部構造もドメイン構造の形成や物性に寄与する。これまでに無機強誘電体については、透過型電子顕微鏡 (TEM) などを用いてドメイン壁の構造が原子レベルのスケールで調べられてきた[90]。図 1.9(a)は  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  薄膜について観察された  $180^\circ$ ドメイン壁の HAADF-STEM 像である[91]。ドメイン壁において、分極軸に沿ったイオン変位により分極の方向は不変で大きさが変化しており、ドメイン壁の幅はおよそ  $1\text{ nm}$  (2–3 格子) 程度であることが示されている。この幅は磁性体における磁壁の幅 ( $20\text{ nm}$  以上) に対して狭いことがわかる。磁壁ではスピンの方位が連続的に回転するため、壁を薄くしようとする異方性エネルギーと厚くしようとする交換エネルギーの競合で幅が決まる。それに対し、分極が回転しない強誘電ドメイン壁は交換エネルギーのような壁を厚くする要因がないため薄いドメイン壁をもつと考えられる。なお、強誘電体と常誘電体の交互積層による超格子構造においては、分極の方位が連続的に回転するスキルミオン構造が形成されることも報告されている (図 1.9(b)) [92, 93]。

近年はドメイン壁が示す特異な物性が注目され、ドメイン構造を積極的に制御することで物性制御やデバイス開発を行うドメインエンジニアリングが盛んに研究されている。例えばドメイン壁は負のキャパシタンスを示し、図 1.9(b)のようなドメイン壁が高密度に存在する構造を用いることで、従来の理論限界を超えた電子デバイスの性能向上が可能になると期待されている[94]。また、ドメイン壁が導電性を示すことに注目して、ドメイン壁の移動によって電極間の電流を急峻にスイッチングするメモリ素子なども検討されている[95]。

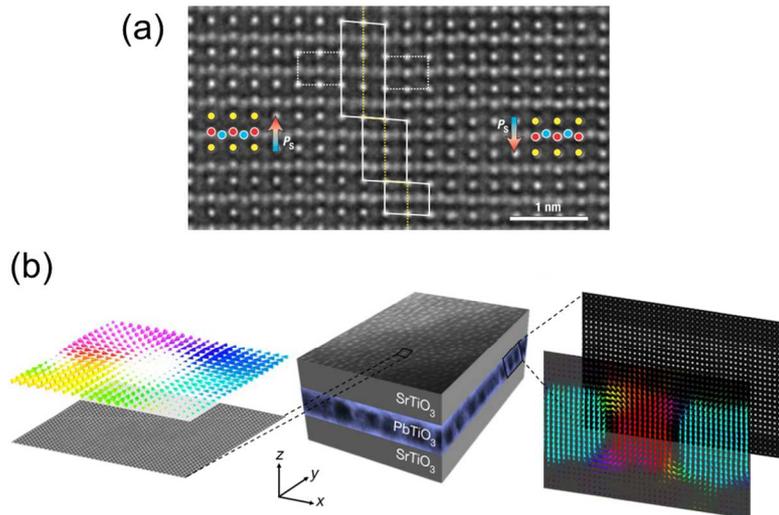


図 1.9 ドメイン壁の内部構造。

(a)  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  の  $180^\circ$ ドメイン壁における HAADF-STEM 像。(b)  $\text{PbTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$  積層構造におけるスキルミオン構造の HAADF-STEM 像 (左, 右) と暗視野 TEM 像 (中央)。(a): [91]から引用、(b): [93]から引用。

### 1.4.3 分極反転と強誘電ドメイン

前節では最安定状態のドメイン構造について述べたが、本節では外部電場による自発分極の反転について述べる。ここでは、秩序変数が分極であり格子変形を伴わない一軸性強誘電体について、ランダウの現象論に基づいて考える。自発分極の大きさを  $P$  とし、2次相転移を仮定すると、単一ドメインの自由エネルギー  $F$  は下記の通りに表される。

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 - PE \quad (1.10)$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c) \quad (1.11)$$

$T$  は温度、 $T_c$  は相転移温度、 $E$  は分極方向の外部電場であり、 $\alpha_0, \beta > 0$  である。このとき、状態が熱力学的に安定となる条件は下記のように表される。

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 - E = 0 \quad (1.12)$$

(1.12)式から、 $T < T_c, E = 0$  において  $P = \pm P_s = \pm(\alpha/\beta)^{1/2}$  がエネルギー的に等価な2つの最安定状態になることがわかる(図 1.10(a))。つまり、 $+P_s$  または  $-P_s$  の自発分極が安定に存在する。一方  $E \neq 0$  の場合は、 $\pm P_s$  のうち  $E$  に沿った分極のエネルギーが減少し、もう一方が増加するため、2つの状態はエネルギー的に非等価となる。さらに  $E$  が  $E_0$  ( $dE/dP = 0$  となる  $E$ ) を超えると、電場と逆向きの分極状態が不安定化し、電場に沿った分極状態のみが安定となる。よって、電場を掃引すると  $\pm E_0$  において分極状態の遷移が起こり(図 1.10(b)点線)、 $P$ - $E$  ヒステリシスループを描く。ただし図 1.10(b)点線上の状態は単一ドメインでは実現されず、分極方向が異なる複数のドメインが混在した状態を経由する必要がある。すなわち、ドメイン壁の移動により一方のドメインが拡大し、もう一方が縮小する、ドメイン構造のダイナミックな変化が起こる。このように強誘電体の分極反転においてドメインの形成とその運動は不可避の現象であり、強誘電体の特性を支配する重要な要因である。

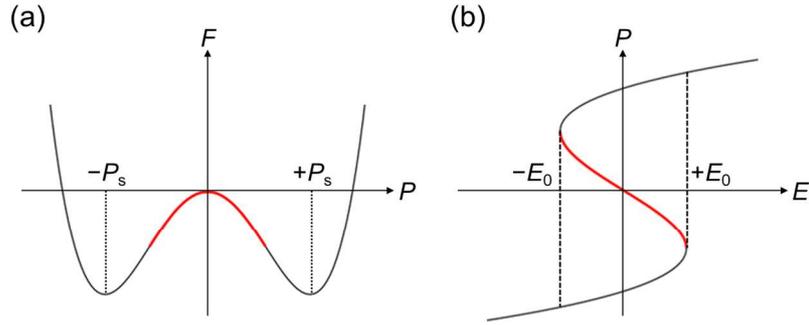


図 1.10 強誘電体の現象論。

(a, b)  $T < T_c$ における自由エネルギー $F$ と分極 $P$ の関係(a)と、 $P$ と電場 $E$ の関係(b)。ただし(a)は $E = 0$ の場合。赤線部分は $(\partial^2 F / \partial P^2)^{-1} = \partial P / \partial E < 0$ の領域。

強誘電体がドメイン構造を形成するとき、分極 $P$ が位置 $r$ の関数 $P(r)$ となり、ドメイン壁において分極の勾配によるエネルギーが生じる。そのため(1.10)式にドメイン壁のエネルギーが加わり、単位体積当たりの自由エネルギー $f(r)$ と系全体の自由エネルギー $F$ はそれぞれ、

$$f(r) = \frac{1}{2}\alpha P(r)^2 + \frac{1}{4}\beta P(r)^4 + \frac{1}{2}g|\nabla P(r)|^2 - P(r)E \quad (1.13)$$

$$F = \int f(r) dr \quad (1.14)$$

と表される( $g > 0$ )。なおドメイン壁は図 1.10(a, b)赤線部分の不安定領域に相当するため負のキャパシタンスをもつ ( $C = (\partial^2 F / \partial P^2)^{-1} = \partial P / \partial E$ ) [94]。また、ドメイン構造の平衡状態への緩和過程は時間 $t$ に対して以下の運動方程式で記述される( $L > 0$ )。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L \frac{\partial F}{\partial P} \quad (1.15)$$

以上は均質な系を仮定しているが、実際の物質中においては格子欠陥などミクロなポテンシャル分布が存在するため、これらも分極反転特性を左右する要因となることが知られている。ドメイン壁では欠陥の形成エネルギーがドメイン部分よりも小さいため欠陥が生じやすく[96]、特に電荷をもつ欠陥によってドメイン壁の運動が阻害される[13, 97]。また、ドメイン壁の幅よりも大きな欠陥が存在すると、電界によってドメイン壁が結晶中を移動する際に欠陥を乗り越えられず、ドメイン壁の動きがピン止めされることが報告されている(図 1.11) [98]。

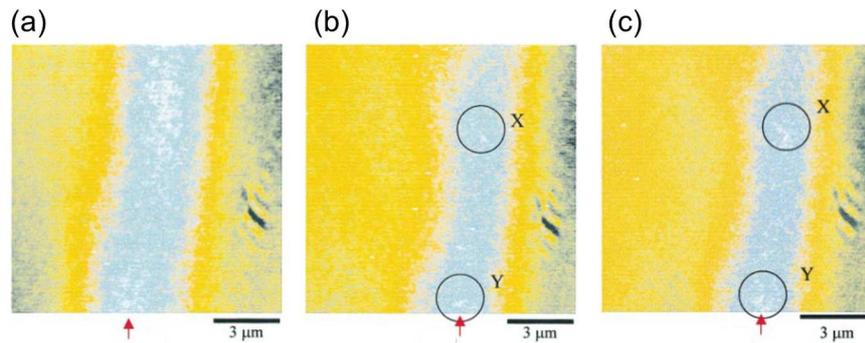


図 1.11 ドメイン壁のピン止め。

(a, b, c) LiTaO<sub>3</sub> 単結晶における 180°ドメイン壁周辺の走査型近接場光顕微鏡像。自発分極は紙面垂直方向。それぞれ外部電場を 0 kV/mm (a), 1.5 kV/mm (b), 2.0 kV/mm (c)印加した状態の測定結果。欠陥 (図 b, c の黒丸 X, Y) においてドメイン壁がピン止めされ、ドメイン壁が湾曲する様子が観察されている。[98]から引用。

#### 分極反転とドメイン構造の関係の例

分極反転と強誘電ドメインの関係を示す例として、一軸性の水素結合型有機強誘電体のバルク単結晶における観察結果を紹介する[13]。図 1.12(a)は酸塩基の 2 分子で構成される 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジニウムクロラニル酸について、自発分極 ( $//b$  軸) を含む  $a$ - $b$  面内のドメイン構造をバルク単結晶の表面で測定した像である。自発分極が向かい合った荷電ドメイン壁が形成されていることがわかる。この単結晶サンプルは相転移温度 ( $T_c = 380$  K) 以下において溶液から再結晶させたものであり、結晶の成長速度も強誘電ドメインの形成に影響することにより、本来は形成されにくい荷電ドメイン壁が多数形成されたと考えられる。一方、結晶を相転移温度以上まで加熱して室温に戻すことにより、結晶成長による要因が取り除かれ、図 1.12(b)のように自発分極が反平行に接する中性ドメイン壁が形成される。また、加熱処理前後の  $P$ - $E$  ヒステリシスを比較すると、加熱処理することで残留分極が向上していることがわかる (図 1.12(c))。加熱処理前は、荷電ドメイン壁が電場によって駆動されにくいため[97]、ドメイン構造の一部が固定化され分極反転が不完全であるのに対し、熱処理後は中性ドメイン壁が効率よく運動することで、大部分の分極が反転可能になったと考えられる。

以上のように、強誘電体の特性は結晶構造だけでなく強誘電ドメインやドメイン壁のミクロな構造およびその動的な挙動からも強く影響を受ける。そのため、強誘電体材料の物性を理解・利用するためにはドメイン構造を知ることが不可欠である。

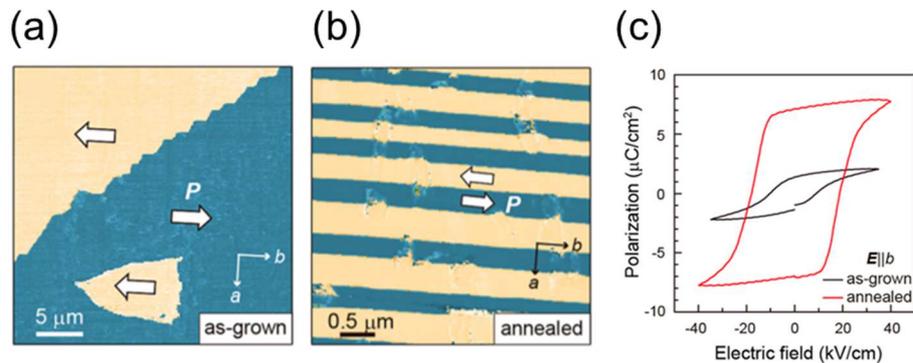


図 1.12 強誘電ドメイン構造と P-E ヒステリシスの関係。

(a) 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジニウムクロラニル酸のバルク単結晶における PFM 測定の位相像。自発分極 ( $\parallel b$  軸) を含む  $a$ - $b$  面内で測定されたもの。(b) 相転移温度以上まで加熱処理した後の PFM 位相像。(c) 加熱処理の前 (黒線) と処理後 (赤線) の P-E ヒステリシス。[13]から引用。

## 1.5 強誘電ドメイン可視化手法

強誘電ドメインおよびドメイン壁の挙動を理解するためにはそれらの直接観察が不可欠であり、これまでにいくつかの手法が開発されてきた。強誘電体は対称中心をもたないことに由来して多彩な性質を示し、それらが強誘電ドメインの可視化に利用されている。バルク結晶においては、自発分極による結晶表面の荷電状態を用いるエッチング法[99]や帯電粒子法[100]等が知られるが、静的なドメイン構造の観察にのみ適用可能であり、電界印加によるドメイン壁の運動は観察することができない。一方、走査プローブ顕微鏡の発展により逆圧電応答を利用する圧電応答力顕微鏡 (PFM) [101-105]や、高次の誘電応答を利用する走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) [106, 107]等が開発され、高分解能なその場観察が可能になっている。また、自発分極による表面電荷を測定する手法[108]や正圧電応答を利用する手法[109]も報告されている。光学測定も古くから知られており、偏光顕微鏡[8]や第二高調波発生顕微鏡 (SHG 顕微鏡) [110-114]、テラヘルツ放射イメージング法[115, 116]等が開発されている。また、ドメイン壁における光散乱を利用する手法[117]や X 線を用いる手法[118]も知られている。これら光学手法は光が結晶の深くまで侵入するため結晶内部のドメイン構造についても情報を得ることが可能である。さらに透過型電子顕微鏡 (TEM) [90, 91, 119]や走査電子顕微鏡 (SEM) [120]を用いてサブナノメートルの高い空間分解能によるドメイン観察も行われている。

本節では、代表的なドメイン観察手法として PFM 測定、SHG 顕微鏡、TEM 測定について述べ、その他いくつかの手法について付録 B に記載する。

### 1.5.1 圧電応答力顕微鏡 (PFM)

PFM は走査プローブ顕微鏡の一種であり、導電性の探針を強誘電体の表面に接触させ、交流電圧を印加しながら掃引する手法である。薄膜サンプルの多くの場合は、導電性の基板上に強誘電体薄膜を作製し、下部電極を接地して測定を行う。探針と下部電極の間に電圧を印加することにより、強誘電体が逆圧電応答を起こし、探針直下に局所的な変形が生じる。また、これによりカンチレバーの変形が生じる (図 1.13(a-c)) [103]。

自発分極が面直方向の場合、強誘電体表面が面直方向に変位する距離  $\Delta z$  は下記の通りに表される。

$$\Delta z = d_{33}V \quad (1.16)$$

なお  $d_{33}$  は圧電定数、 $V$  は印加電圧である。このとき、自発分極が下向きの場合には正の電圧印加により強誘電体が膨張し  $\Delta z > 0$  となり、自発分極が上向きの場合には強誘電体が収縮し  $\Delta z < 0$  となる。ただしこの変形は微小であるため、PFM 測定では光てこを用いて変位を拡大し、レーザー光の反射位置の変化 ( $\Delta D$ ) を 4 分割フォトダイオードで検出する。すなわち、フォトダイオードで検出される強度のうち  $(a + b) - (c + d)$  を測定することにより面直方向の変位を検出する (図 1.13(a, b))。さらに、交流電圧の印加による強誘電体の振動をロックイン測定することにより S/N 比が向上する。このとき自発分極が逆向きのドメインにおける振動は互いに  $\pi$  の位相差をもつため、各点における振動位相を測定し 2 次的にマッピングすることによりドメイン構造が可視化される (図 1.13(d)) [101]。また、逆向きのドメインにおける振幅は等しいがドメイン壁において最小となるため、振幅像においてはドメイン壁のみが弱い信号として検出される (図 1.13(e))。しかし実際の測定においては、結晶表面の吸着物等の影響により、ドメイン間で位相差が  $\pi$  以下になることや、振幅が等しくなることが多い。交流電圧の周波数としては、振幅が最も大きくなる共振周波数が用いられる。共振周波数は各測定点の表面形状などに依存して変化するため、ノイズを低減するために測定位置ごとに周波数にフィードバックをかける手法も用いられる。

また、自発分極が面内成分を持つ場合には電圧印加により強誘電体がせん断変形を起こし、カンチレバーにねじれが生じる。この応答を 4 分割フォトダイオードにおける  $(a + c) - (b + d)$  の強度をもとに測定することにより、分極の面内成分を測定することができる (図 1.13(a, c))。このとき、カンチレバーの長さ方向が  $y$  方向とすると、それに直交した  $x$  方向の成分が測定される。 $y$  成分を測定する場合にはサンプルを  $90^\circ$  回転して同様の測定を行う必要がある。

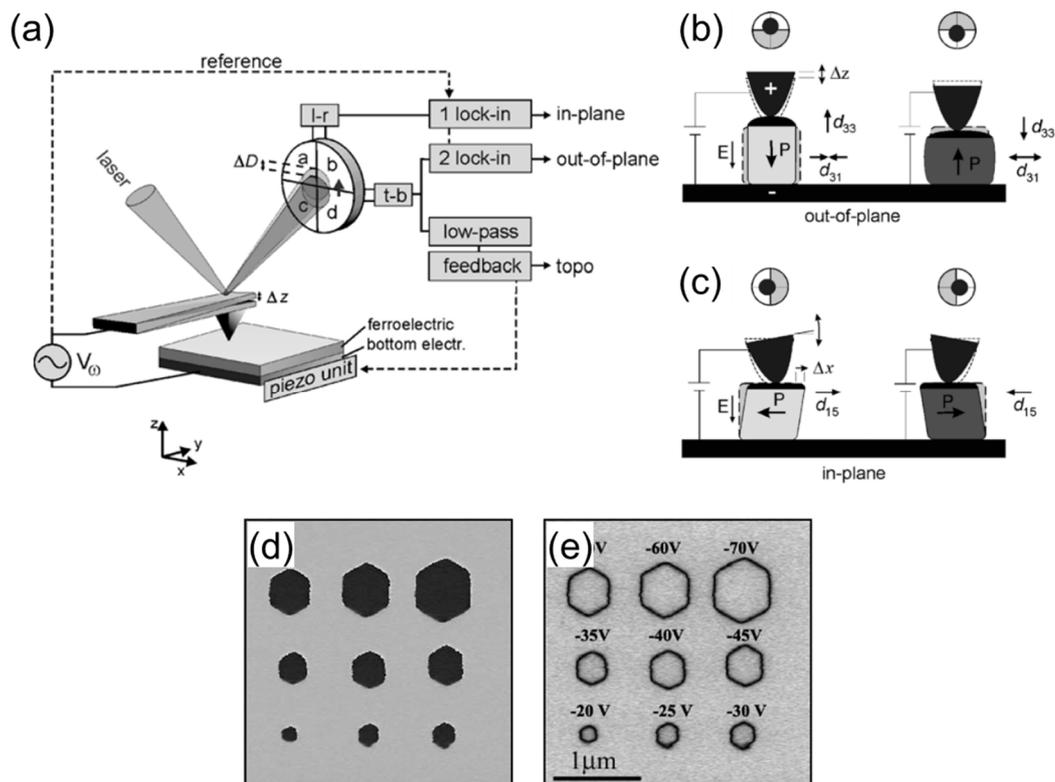


図 1.13 圧電応答力顕微鏡 (PFM) の原理と測定例。

(a) PFM 測定の装置構成。逆圧電応答によるカンチレバーの変形をレーザー光の反射位置の変化 ( $\Delta D$ ) を用いてフォトディテクタで検出する。面直方向の変化  $((a+b)-(c+d))$  と面内方向の変化  $((a+c)-(b+d))$  をそれぞれロックイン測定することで自発分極の面直、面内成分をそれぞれ測定することができる。(b, c) 面直成分(b)、面内成分(c)の PFM 測定における試料の変形とカンチレバーの変形。(d, e)  $\text{LiNbO}_3$  において測定された面直 PFM 測定の位相像(d)と振幅像(e)。(a-c): [103]から引用、(d, e): [101]から引用。

以上のような面直 PFM 測定 ( $z$  成分) と面内 PFM 測定 ( $x, y$  成分) を組み合わせることにより、3 次元的なドメイン構造をナノメートルスケールの空間分解能で観察することが可能である。また、局所的なドメインの書き換えやヒステリシス測定も可能である。さらに、PFM 測定においては表面の形状像も同時に得られるほか、導電率のマッピング等と組み合わせるとドメインおよびドメイン壁の物性を多角的に調べることができる[104]。ただし探針を掃引する必要があり、またその際にサンプル表面の形状にあわせて機械的なフィードバックも必要であるため、測定には比較的長時間を要する(1 スキャンあたり数分~数 10 分)。なお、表面が原子レベルで平坦なサンプルの場合には、フィードバックを用いずに測定することにより高速測定(1 スキャンあたり数秒)が可能であると報告されている[105]。

## 1.5.2 第二高調波発生顕微鏡 (SHG 顕微鏡)

物質にレーザーのような高強度の光が入射すると光電場の高次項に比例した非線形な分極が誘起される ((1.3)式)。特に対称中心をもたない強誘電体の場合は 2 次の非線形項が存在し、振動数  $\omega$  の光を入射した際に周波数  $2\omega$  の光 (SH 波) が発生する (第二高調波発生)。このとき、自発分極の向きが異なるドメインでは自発分極と光電場の相対方向が異なるため、高調波発生に寄与する非線形感受率テンソルの成分が異なる。そのため、各ドメインで発生する高調波は振幅や位相が異なる。この差異を検出することにより強誘電ドメインを可視化する手法が SHG 顕微鏡である。SHG 顕微鏡の空間分解能は SH 波の回折限界で制約され、300 – 500 nm 程度である。

図 1.14(a)は、検出器として CCD カメラを用いた SHG 顕微鏡の模式図である[111]。特定の偏光成分を測定するために入射側と出射側にそれぞれ偏光子と検光子が用いられる。透過光には入射光と同じ周波数の基本波が含まれるため、フィルターによりそれを除去し SH 波を測定する。図 1.14(b)は BaTiO<sub>3</sub> について、y 方向の自発分極 (c 軸が y 方向、a 軸が x 方向) と x 方向の自発分極 (c 軸が x 方向、a 軸が y 方向) で構成されるドメイン構造を x 方向の偏光で測定した SHG 顕微鏡像である。入射する直線偏光がドメインの a 軸または c 軸方向に平行なとき、発生する第二次高調波の強度はそれぞれ非線形感受率  $d_{31}$  または  $d_{33}$  の 2 乗に比例する。BaTiO<sub>3</sub> の場合、 $d_{31} > d_{33}$  であるため、a 軸が入射偏光に平行なドメインはもう一方の c 軸が入射偏光に平行なドメインに比べて強い SHG 信号が観測されている。一方、図 1.14(c)は y 方向の偏光を用いて測定した結果であり、偏光と自発分極の関係が変化したことにより明暗のコントラストが逆転していることがわかる。ただし反平行な自発分極で構成される 180°ドメインは SH 波の振幅が共通でありこの測定法では判別できない。しかし位相は  $\pi$  異なるため、参照波と干渉させることにより強度の差を生じさせることが可能である[112]。

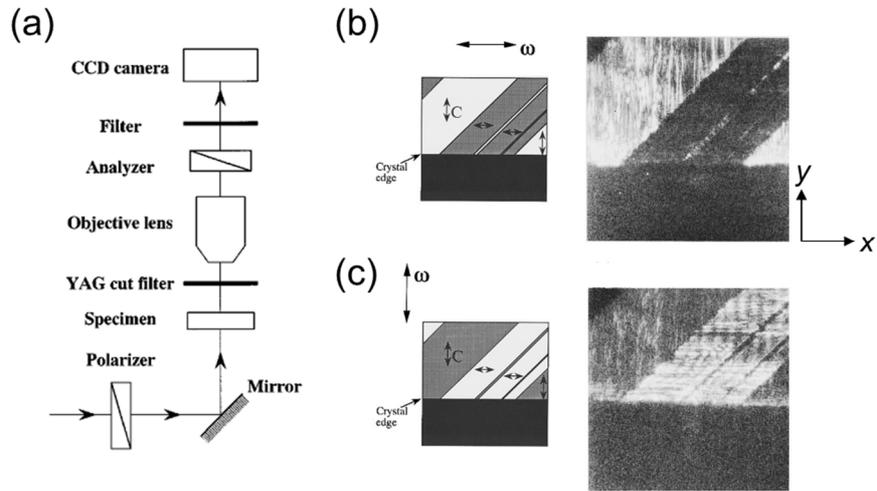


図 1.14 CCD カメラを用いた SHG 顕微鏡。

(a) SHG 顕微鏡の模式図。(b, c) それぞれ  $x, y$  方向の入射偏光を用いて測定された  $\text{BaTiO}_3$  の SHG 顕微鏡像。90°ドメインが可視化されており、偏光方向の回転によりコントラストが逆転している。[111]から引用。

第二高調波発生では非線形感受率テンソルのうち入射偏光の方位に対応した成分が寄与するため、SHG 強度の偏光角度依存性は結晶の点群を反映したものとなる。このことから、入射光を絞る走査型 SHG 顕微鏡 (図 1.15(a)) において入射偏光の方位を回転させることにより、局所的な点群の解析が可能である。図 1.15(b-d) は  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% $\text{PbTiO}_3$  について測定された SHG 顕微鏡像と、それに対応する SHG 強度の偏光角度依存性の 2 次元マッピングである[113]。分極方位が異なるドメインでは偏光角度の依存性が異なり、それぞれ点群  $m$  を仮定した理論曲線 (図 1.15(e)) とよく一致していることがわかる。このような測定はドメイン壁における局所的な構造の解析などに用いられている[114]。また、共焦点系を用いて深さ方向のドメイン構造解析も行われている[112]。

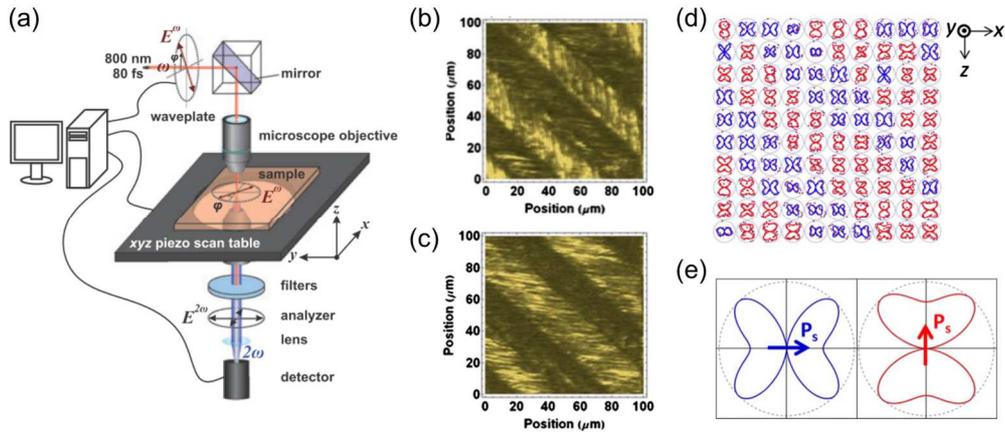


図 1.15 走査型 SHG 顕微鏡による点群の解析。

(a) 走査型 SHG 顕微鏡の模式図。(b, c) それぞれ  $x$ ,  $z$  方向(d)の入射偏光を用いて測定された PZN-9PT の SHG 顕微鏡像。(d) (b, c)の領域について SHG 強度の偏光角度依存性を 2 次元マッピングしたもの。色の違い (赤、青) は対称性の違いを表している。(e) (d)で観測された偏光依存性に対応する理論曲線。点群  $m$  を仮定して算出したもの。(a): [110]から引用、(b-e): [113]から引用。

### 1.5.3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

薄膜試料において、透過型電子顕微鏡 (TEM) による強誘電ドメインの観察も行われている。電子は波長が短いため、0.1 nm 程度の高い空間分解能をもつことが特徴である。TEM 測定は透過波の強度を測定する明視野 TEM (BF-TEM) と、結晶構造による特定の回折波の強度を測定する暗視野 TEM (DF-TEM) に大別され、明視野は電子線の透過率を反映し、暗視野は結晶方位を反映した像が得られる。無機強誘電体では自発分極が結晶方位と結びついており、特に暗視野測定がドメイン観察に有用である。一般に、運動学的理論の範囲内ではフリーデル則が成り立つため、強誘電体のような対称中心をもたない物質であっても、散乱ベクトル  $\mathbf{g}$  に対して回折強度  $I_{\mathbf{g}}$  は対称となる ( $I_{\mathbf{g}} = I_{-\mathbf{g}}$ )。そのため、フリーデル則が成り立つ条件下では散乱強度によって反平行な  $180^\circ$  ドメインを区別することはできない。しかし、電子線は物質と強く相互作用するため、2 波励起条件においてフリーデル則が破れ、対称中心をもたない物質における回折パターンの強度が非対称となる。このとき、自発分極  $\mathbf{P}_s$  に対して、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{P}_s > 0$  における回折強度  $I_{\mathbf{g}}$  は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{P}_s < 0$  における  $I_{\mathbf{g}}$  に比べて大きくなる。よって、散乱ベクトル  $\mathbf{g}$  を用いた暗視野 TEM 像 ( $I_{\mathbf{g}}$  の空間分布) において  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{P}_s > 0$  のドメインは高強度で観察され、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{P}_s < 0$  のドメインは低強度で観察される。また、2 軸以上の自発分極をもつ場合も、複数の  $\mathbf{g}$  についての暗視野像を比較することにより分極方位を決定することができる。

暗視野 TEM 測定の例を図 1.16 に示す[119]。(a-d)はそれぞれ  $\mathbf{g} = 20\bar{1}, 201, 02\bar{1}, 0\bar{2}1$  を用

いて測定した暗視野 TEM 像であり、(e)は TEM 像(a-d)をもとに解析したドメイン構造の模式図である。 $g = \bar{2}0\bar{1}, 201$ に対する像 (図 1.16(a, b)) において、幅が広いドメイン”A” (図 1.16(e)の緑と黄のドメイン) のコントラストが逆転することがわかる。このことから、図 1.16(a)における明るい領域と暗い領域の自発分極はそれぞれ $[\bar{2}0\bar{1}]$ 方向と $[201]$ 方向であることがわかる (それぞれ図 1.16(e)の緑と黄ドメイン)。一方、 $g = 02\bar{1}, 0\bar{2}1$ に対する像 (図 1.16(c, d)) において、幅が狭いドメイン”B” (図 1.16(e)の赤と青ドメイン) のコントラストが逆転している。このことから、図 1.16 (c)における明るい領域と暗い領域の自発分極はそれぞれ $[02\bar{1}]$ 方向と $[0\bar{2}1]$ 方向であることがわかる (それぞれ図 1.16 (e)の青と赤ドメイン)。

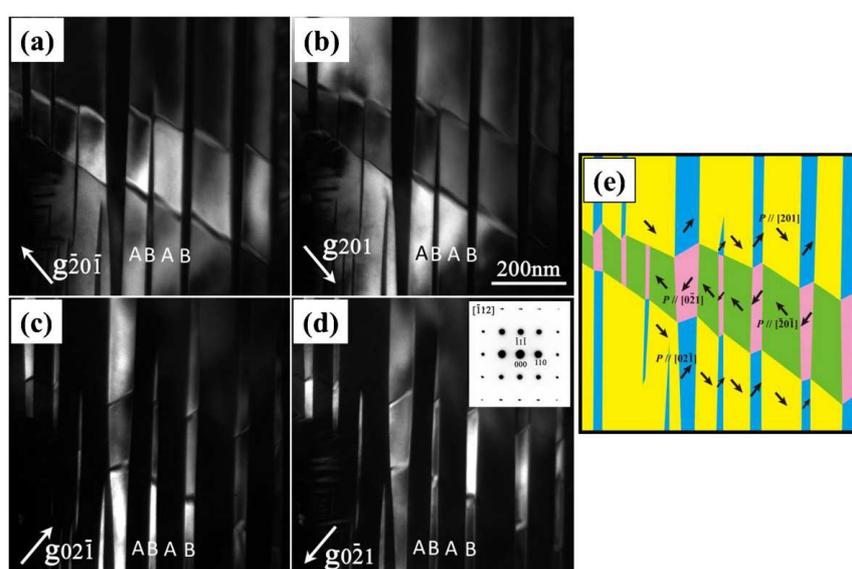


図 1.16 暗視野 TEM 像による PSN-x PT の強誘電ドメイン観察。  
(a-d) それぞれ $g = \bar{2}0\bar{1}, 201, 02\bar{1}, 0\bar{2}1$  を用いて測定した暗視野 TEM 像。(d)の挿入図は $[\bar{1}12]$ 電子回折パターン。(e) TEM 像(a-d)をもとに解析したドメイン構造の模式図。[119]から引用。

また、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) による観察も行われている。HAADF-STEM 測定は、細く絞った電子線を走査し、透過電子のうち高角に散乱した成分を環状検出器で検出する手法である。原子量の大きい元素ほど電子線が高角に散乱されるため、HAADF-STEM 測定では原子量が大きい元素ほど高強度で観察され、物質中の組成を反映した像が得られる。このような原理を用いた高分解能測定により、原子種を区別した原子像を得ることができる (図 1.9) [90, 91]。無機強誘電体においては自発分極が異種元素の相対的な位置関係に対応するため、HAADF-STEM 像により単位格子スケールで自発分極の方位や大きさを解析することが可能である。このような局所的な測定は、特にドメイン壁近傍の構造を観察するために利用されている。

## 1.6 研究目的と概要

低分子で構成される分子性強誘電体が近年盛んに開発されており、印刷手法によるフレキシブルデバイスの製造など新たな応用展開が期待されている。しかし、強誘電体の分極反転特性を支配する強誘電ドメインおよびドメイン壁については理解が進んでおらず、デバイス応用に向けた課題となっている。また、近年はドメイン構造を積極的に制御するドメインエンジニアリングが注目されており、強誘電ドメインへの関心がますます高まっている。分子性強誘電体は従来の無機強誘電体とは異なる分極発現（反転）機構をもつため、そのドメイン構造を調べ強誘電体の物性について理解を深めることは、材料・デバイスのさらなる発展につながる重要な課題である。そこで本研究では、分子性強誘電体のデバイス応用に向けて、薄膜における強誘電ドメインおよびドメイン壁の形成機構を包括的に理解することを目的とする。本論文は下記の6章で構成される。

2章では、分子の可視光吸収とその電場応答に基づいた新たなドメイン可視化手法「強誘電体電界変調イメージング (FFMI)」の開発について述べる。また、水素結合型有機強誘電体であり一軸の自発分極をもつ **Hdppz-Hca** の単結晶薄膜について、FFMI を用いて強誘電ドメイン構造を観察した結果について述べる。特に、透過光を測定する FFMI 信号が膜厚方向のドメイン構造を反映することに着目し、3次元的なドメイン壁の方位について議論する。

3章では、FFMI が可視光を吸収しない透明材料には適用できないという課題を解決するために、複屈折の一次電気光学効果（ポッケルス効果）を利用した FFMI の発展について述べる。この複屈折 FFMI により透明材料も含めた幅広い強誘電体のドメイン観察が可能になった。また、透明な水素結合型有機強誘電体であり2軸の自発分極をもつ **MBI** の単結晶薄膜について、複屈折 FFMI 測定によるドメイン構造の3次元解析および一次電気光学効果の波長依存性について議論する。

4章では、**MBI** 薄膜を用いた強誘電体ゲートトランジスタ (**FeFET**) の試作について述べる。水素結合型有機強誘電体は溶媒や熱で容易に損傷するため半導体や金属との積層構造を構築することがこれまで困難であったが、近年開発された薄膜転写手法を利用することにより **FeFET** の構築に成功した。また、作製した **FeFET** による不揮発メモリ動作について述べる。

5章では、柔粘性強誘電体の一種で4軸の自発分極をもつ **[AH][ReO<sub>4</sub>]** について、薄膜における分極反転特性の評価について述べる。また、単結晶薄膜について複屈折 FFMI、圧電応答力顕微鏡 (PFM)、偏光顕微鏡等を組み合わせたドメイン構造の解析を行い、結晶方位との相関を調べた結果について述べる。また、その結果をもとにドメイン構造の形成機構を議論する。

6章では、論文全体の総括を述べる。

## 第2章

# 強誘電ドメイン可視化手法の開発

### 2.1 背景と目的

強誘電体の物性を理解するためには、その特性を支配する強誘電ドメインを直接観察することが不可欠である。これまでに強誘電ドメインの可視化手法として、圧電応答力顕微鏡 (PFM) [101-105]、走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) [106, 107]、第二高調波発生顕微鏡 (SHG 顕微鏡) [110-114]、テラヘルツ放射イメージング[115, 116]など様々な技術が開発されてきた。また、強誘電性の電荷移動錯体 (CT 錯体) において、外部電場による光学スペクトルの微小な応答をドメイン可視化に利用した例が報告されている[121]。これは強誘電体が反転対称性をもたないことに由来して生じる一次電気光学効果を利用した手法であり、電界印加による反射率変化を各位置で測定し、位置を走査することによりドメイン構造がマッピングされる。この手法の以前から、光学スペクトルの電場応答が材料の電子状態を反映することが知られており、主に電場変調分光法を用いて古くから研究されてきた[122-124]。 $\pi$  共役分子で構成される水素結合型強誘電体は比較的大きな外場応答が期待され[125, 126]、また可視光を吸収 (反射) するため、このような電気光学手法に適していると考えられる。しかし、これまで微小な光学応答の検出にはロックイン測定が必要であり、測定範囲を2次元的に走査するために長い時間を要していた。そのため、水素結合型強誘電体を含めCT 錯体以外の強誘電体材料へは適用されてこなかった。

一方、近年 CMOS エリアイメージセンサの性能が向上し、高解像度、低ノイズ、高速、高ダイナミックレンジが実現しており、物性研究にも適用可能になってきている。エリアセンサは数 100 万個のフォトダイオードそれぞれで光を検出できるため、電圧印加による CMOS カメラ像の微小変化を測定することにより、電気光学応答の空間分布を広範囲・短時間で測定することが可能である。実際に、有機トラジスタのゲート電圧のオン/オフによる反射率変化を CMOS カメラで検出することにより、有機半導体中のキャリア蓄積を可視化する変調イメージング法が報告されている[127-129]。

そこで本研究では、CMOS カメラによる変調イメージング法を水素結合型有機強誘電体に適用し、一次電気光学効果の空間分布を測定した。これにより、強誘電ドメインを可視化する新たな光学手法「強誘電体電界変調イメージング (FFMI)」を開発した。FFMI は大面積を短時間で測定可能であることに加え、透過光を測定することで深さ方向のドメイン構造を解析することが可能である。本手法を用いて水素結合型強誘電体の一種である Hdppz-Hca の薄膜について測定を行い、強誘電ドメインの構造やその運動性を観察した結果につい

て述べる。また、非接触手法である利点を用いた温度制御下のドメイン観察についても述べる。

## 2.2 強誘電体電界変調イメージング法の開発

1章で述べたように、強誘電体に外部電場を印加すると、一次電気光学効果により吸収率（屈折率）が電場に比例して変化する。このとき、外場に対する吸収率の応答は外場と自発分極の相対方向に依存するため、抗電場以下の外部電場を印加することにより、分極方向が異なるドメインに明暗のコントラストが生じるはずである。この応答を可視化することでドメイン構造を観察できると考えられるが、吸収率の変化率は微小（ $10^{-4}$ 程度）であり、通常の光学観察では検出することは困難である。そこで本研究では CMOS カメラによる変調イメージング法を適用し、画像の差分処理および積算を行うことにより微小変化の高感度検出を行った。

### 2.2.1 Hdppz-Hca 薄膜の作製

本章では、FFMI 測定の対象として水素結合型有機強誘電体の一種であり、可視光を吸収する Hdppz-Hca (2,3-di(2-pyridinyl)pyrazine と anilic acid の共結晶) を用いた [66]。相転移温度  $T_c = 402$  K であり、室温において残留分極  $P_r = 2.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電場  $E_c = 0.7 \text{ kV}/\text{cm}$  が報告されている。Hdppz-Hca はプロトン受容性の 2,3-di(2-pyridinyl)pyrazine (dppz) とプロトン供与性の chloranilic acid ( $\text{H}_2\text{ca}$ ) で構成された共結晶である (図 2.1(a))。Hdppz-Hca の結晶構造を図 2.1(b)に示す。 $\text{H}_2\text{ca}$  と dppz が交互に水素結合で連結され、 $c$  軸に沿った一次元の水素結合鎖を形成する。このときプロトンを除いた dppz と  $\text{ca}^{2-}$  部分はそれぞれ 2 回軸と対称心に位置し、 $C2/c$  (#15)の擬似対称性をもつ。相転移温度 ( $T_c = 402$  K) 以上の常誘電相では  $\text{H}_2\text{ca}$  と dppz の間でプロトンの位置が定まらず、 $\text{N}-\text{H}^+\cdots\text{O}^-$  と  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$  が平均化された状態であり、結晶全体として反転対称な  $C2/c$  の対称性である。一方、相転移温度以下の強誘電相では  $\text{H}_2\text{ca}$  の両側に非対称な水素結合  $\text{N}-\text{H}^+\cdots\text{O}^-$  と  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  を形成する。このプロトンの非対称な秩序により結晶の対称性が低下し、対称中心をもたない  $Cc$  (#9) となる。これにより、 $ac$  面内に 1 軸性の自発分極をもつ。

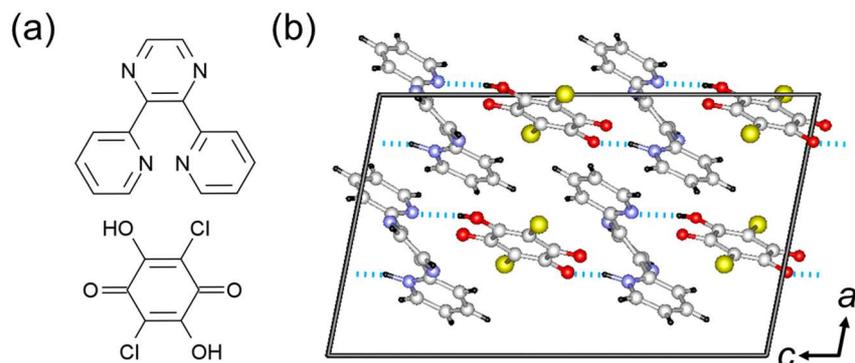


図 2.1 Hdppz-Hca の結晶構造

(a) 2,3-di(2-pyridinyl)pyrazine (上図) と anilic acid (下図) の分子構造。(b) Hdppz-Hca の結晶構造。青点線は c 軸に沿った分子間水素結合を表す。

測定サンプルとしては、Hdppz-Hca の単結晶薄膜を用いた。薄膜は 2 枚のガラス板に溶液を挟み自然乾燥させる挟み込み法を用いて作製した。結晶成長に先立ち、ガラス基板上に真空蒸着法で楕形電極を作製し、別のガラス板には、スピコート法を用いて、疎水性の高いフッ素系ポリマー (Cytop; AGC) を塗布した。電極が形成されたガラス板とフッ素系ポリマー層が形成されたガラス板の狭い隙間に dppz と H<sub>2</sub>ca のモル比 1:1 混合溶液 (溶媒: N,N-ジメチルホルムアミド) を挟み、溶媒を蒸発させて結晶成長させた後、フッ素系ポリマー層を有するカバーガラスを電極付きガラス基板から剥離した。フッ素系ポリマーは表面エネルギーが小さく物質が付着しにくいいため、結晶は電極付きのガラス基板上に残り、複数の電極をまたぐ厚さ 0.3~2 μm の単結晶薄膜が得られた (図 2.2)。楕形電極の線幅と間隔は L/S = 100/50 μm であり、電極の厚さは 32 nm (Cr : 2 nm, Au : 30 nm) である。溶液の濃度は 1.5 wt% であり、ガラス板の間に閉じ込めた溶液の量は 20 μL である。薄膜の膜厚は原子間力顕微鏡 (MFP-3D; Asylum Research) で測定した。

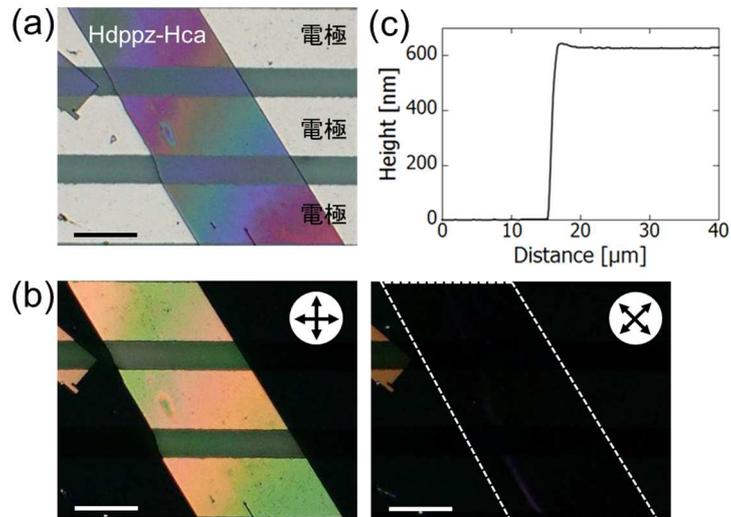


図 2.2 Hdppz-Hca 単結晶薄膜

(a) 電極上に作製した Hdppz-Hca 単結晶薄膜の顕微鏡像。(b) Hdppz-Hca 薄膜のクロスニコル像。右図は偏光を  $45^\circ$  回転させた像。(c) Hdppz-Hca 薄膜の AFM による膜厚測定。スケールバー:  $100\ \mu\text{m}$ 。

薄膜の結晶軸方位を調べるために、KEK(高エネルギー加速器研究機構)フォトンファクトリーの BL-8B ラインでシンクロトロン照射 X 線回折測定を行った。X 線のエネルギーは  $18\ \text{keV}$  であり、 $\text{CeO}_2$  を用いて校正した。面外回折と高入射角回折測定を行い、解析ソフト (RAPID AUTO; Rigaku)を用いて結晶軸の方位を決定した。

その結果、薄膜はバルク結晶と同様の結晶構造をもち、面方位が異なる 2 種類の薄膜が得られることが分かった。大多数の薄膜は(100)面 ( $[001]$ および $[010]$ 方向が基板に平行) であり、それに加えて $(1\bar{1}0)$ 面 ( $[001]$ および $[110]$ 方向が基板に平行) の薄膜も少数得られることがわかった。また、(100)面と $(1\bar{1}0)$ 面の薄膜はクロスニコル観察の消光方位をもとに判別することができる。(100)面は入射偏光が  $c$  軸に平行または直交するときに暗状態となるが(図 2.3(a))、 $(1\bar{1}0)$ 面では入射偏光が  $c$  軸から約  $25$  度傾いた方位で暗状態となる(図 2.3(b))。以下、特に記載がない限りは(100)面の薄膜とする。

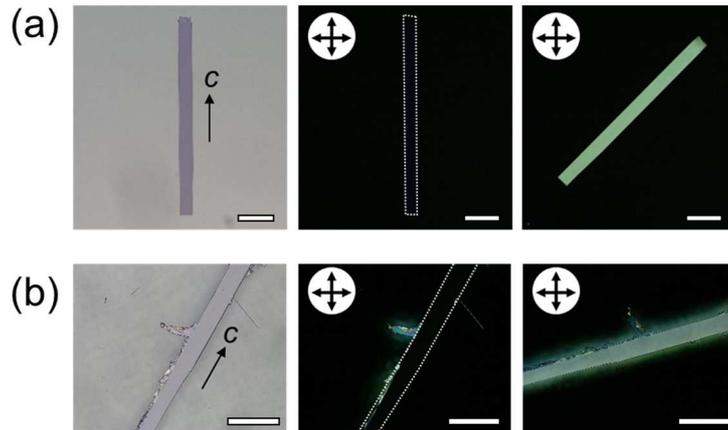


図 2.3 Hdpz-Hca 単結晶薄膜の顕微鏡像とクロスニコル像。

(a) (100)面の Hdpz-Hca 薄膜。(b) (110)面 Hdpz-Hca 薄膜。スケールバ

## 2.2.2 強誘電体電界変調イメージング (FFMI)

Hdpz-Hca 薄膜の強誘電ドメインを可視化するために、電気光学応答の空間分布を変調イメージング法により測定する。強誘電体に正電圧と負電圧を印加した状態の透過光強度をそれぞれ  $T_+$ ,  $T_-$  としたとき、電場による透過光強度の変調を  $\Delta T = (T_+ - T_-)$  と定義する。さらに、電場を印加していない状態の透過光強度  $T = (T_+ + T_-)/2$  を用いて透過率変化  $\Delta T/T$  を考える。図 2.4 に測定手法の模式図を示す。サンプルに変調電圧を印加しながら裏面から LED (M565L3; THORLABS) の単色光をパルス照射し、透過光を CMOS カメラ (pco. Edge 5.5; National Instruments) で撮影する。このとき変調電圧として周波数  $f$  の方形波電圧を印加し、それと同期した周波数  $2f$  の信号をトリガとして LED 光の照射と CMOS カメラの露光を行った。これにより、正電圧状態の光学像 ( $T_+$  の空間分布) と負電圧状態の光画像 ( $T_-$  の空間分布) をそれぞれ取得した。測定された画像の各画素について正電圧状態と負電圧状態の強度の差 ( $\Delta T$ ) と平均 ( $T$ ) をそれぞれ算出することにより、 $\Delta T/T$  の空間分布を得た。さらに、変調電圧の 1 周期ごとに  $\Delta T/T$  像を取得し、16,384 枚の  $\Delta T/T$  像を積算した。差分をとることによりバックグラウンド信号を取り除き、電場による微小な変化分を検出することができる。また、LED の出力や CMOS カメラの感度は時間に依存して変動するが、変調電圧の周波数  $f$  を十分大きくすることでこれらの影響を取り除くことができる。本章で用いた周波数  $f$  は 45 Hz、変調電圧の振幅は 20 V<sub>p-p</sub>、LED 光の波長は 565nm、パルス幅は 1 ms である。本手法を強誘電体電界変調イメージング (FFMI; Ferroelectrics Field Modulation Imaging) と呼ぶ。

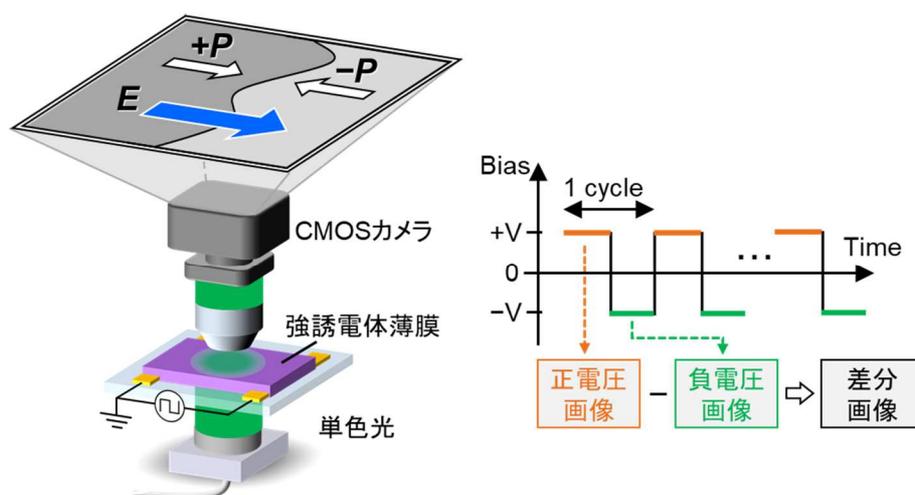


図 2.4 FFMI 測定の様式図。

正電圧状態の光学像と負電圧状態の光学像をそれぞれ CMOS エリアイメージセンサにより測定し、差分画像を積算する。

### 2.2.3 Hdppz-Hca 薄膜の FFMI 測定

複数の電極をまたぐ Hdppz-Hca 薄膜について約  $1 \text{ mm}^2$  の範囲で FFMI 測定を行った。得られた FFMI 像 ( $\Delta T/T$  の空間分布) を図 2.5(a)に示す。正 (赤)、負 (青) の信号は、正電圧を印加することでそれぞれ透過率が増加、減少したことを示している。また、測定結果の一部を拡大したものと、同じ領域で測定した面内 PFM の位相像を図 2.5(b, c)に示す。FFMI 測定の結果が PFM 像とよく一致していることから、FFMI で強誘電ドメインを可視化できることが確認された。FFMI 測定は CMOS カメラを用いた測定であるため、PFM で測定可能な面積 (約  $100 \mu\text{m}$  四方) の 100 倍以上の大面积を、約 6 分 ( $f=45 \text{ Hz}$  のとき) の短時間で測定可能である。また、CMOS カメラの画素数が十分大きいので、空間分解能  $\delta$  はプローブ光の波長  $\lambda$  と対物レンズの開口数  $NA$  で決まり、 $\delta = 0.61 \lambda / NA$  で表される。つまり可視光域の波長を用いる場合は数  $100 \text{ nm}$  の分解能である。なお PFM 測定は市販の走査型プローブ顕微鏡(MFP-3D; Asylum Research)を用い、薄膜下の電極は接地して測定を行った。

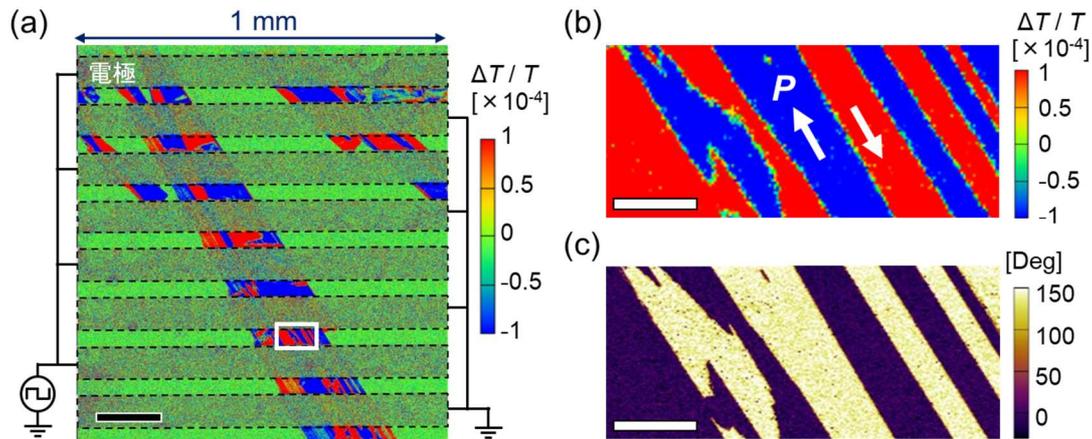


図 2.5 Hdppz-Hca 単結晶薄膜の FFMI 測定と PFM 測定。

(a) 複数の電極をまたぐ Hdppz-Hca 薄膜について測定した FFMI 像。赤と青の領域はそれぞれ  $\Delta T/T$  が正と負の領域。電極の間で信号が検出されている。(b) FFMI 像(a)の一部を拡大した像。白矢印は自発分極の面内方位を表す。(c) (b)と同じ領域を面内 PFM で測定した位相像。FFMI と同様のドメイン構造が得られている。スケールバー: (a) 200  $\mu\text{m}$  , (b, c) 20  $\mu\text{m}$ 。

## 2.2.4 Hdppz-Hca 薄膜の電場変調スペクトル測定

Hdppz-Hca 薄膜における光学特性の電場応答についてさらに調べるために、電場変調吸収スペクトルの測定を行った。また、そのスペクトルをもとに FFMI 信号の起源を考える。図 2.6 に測定の模式図を示す。Xe ランプの白色光から分光器 (CT-25GT; JASCO) で単色光を取り出し、絞りをういて単一ドメインの領域に照射した。透過光をフォトダイオード (SMR05/M; THORLABS) で検出しながら電極間に周波数  $f$  の方形波電圧を印加し、印加電圧と同期した周波数  $f$  の方形波を参照信号として透過光強度の変調をロックインアンプ (LI 5640; エヌエフ回路設計ブロック) で測定した。これにより正電圧状態の透過率 ( $T_+$ ) と負電圧状態の透過率 ( $T_-$ ) の差  $\Delta T$  を検出し、プローブ光の波長を走査することで  $-\Delta T/T$  のスペクトルを測定した。ロックイン測定を行うことで、信号に含まれる様々な周波数成分うち周波数  $f$  の成分のみを取り出し、低ノイズで変調信号を検出することができる。FFMI 測定と同様に周波数  $f$  は 45 Hz、変調電圧の振幅は 20 V<sub>p-p</sub> を用いた。また、電場を印加していない状態の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計 (UV-2450; Shimadzu) を用いて測定した。

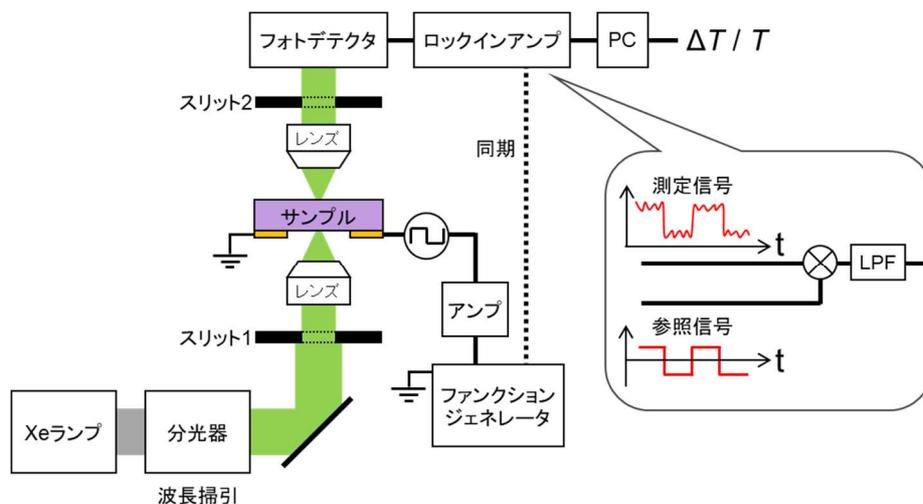


図 2.6 電場変調スペクトル測定の様式図。

分光器を通した単色光をサンプルに照射し、透過光強度をフォトデテクタで測定する。サンプルに変調電圧を印加し、変調と同じ周波数成分をロックイン測定する。これにより、電圧の一次に比例した光透過率変化が検出される。

図 2.7(a)青線は Hdppz-Hca 薄膜の単一ドメイン (図 2.7(b)上図) について測定した電場変調吸収スペクトルである。破線で示した吸収スペクトルと比較すると、波長依存性が互いに一致することから、外部電場の印加により吸収率の大きさが増減していることが明らかとなった。また、このとき吸光度の変化率は  $2 \text{ kV/cm}$  の電場に対して約  $0.01\%$  程度である。さらに電界印加により自発分極を反転させて変調スペクトルを測定したところ (図 2.7(a)赤線、(b)下図)、スペクトルの形状は同様で符号が反転することが観測された。このことから、吸収率の増減が自発分極と外部電場の相対方位に依存することがわかる。また、図 2.7(a)黒丸は、プローブ光の波長を変えて測定した FFMI で得られた信号強度であり、電場変調吸収スペクトルと一致することが確かめられた。

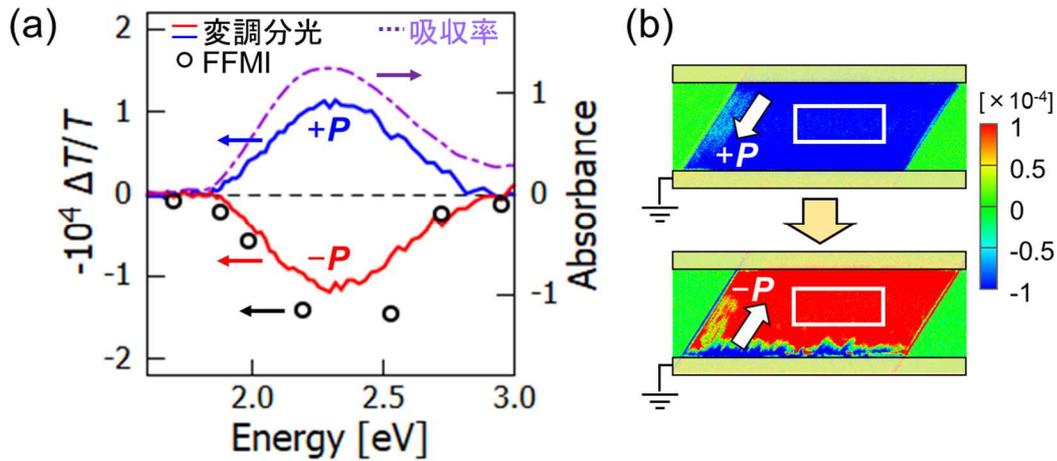


図 2.7 Hdppz-Hca 単結晶薄膜の電場変調スペクトル。  
 (a, b) Hdppz-Hca 薄膜の吸収スペクトル (紫破線) と電場変調吸収スペクトル (青, 赤実線) の比較。青と赤の変調スペクトルはそれぞれ自発分極が  $180^\circ$  逆向きのドメインで測定したもの (それぞれ 図(b)の上図と下図)。黒丸はプローブ光の波長を変えて測定した FFMI の信号強度。

一方、溶液中で測定された Hdppz-Hca 構成分子の吸収スペクトルからプロトン化 (または脱プロトン化) によって吸収率が変化することが報告されている。図 2.8 はアセトニトリル溶液中の中性  $\text{H}_2\text{ca}$ 、イオン性  $\text{Hca}^-$ 、2 価の  $\text{ca}^{2-}$  のモル吸光スペクトルであり、 $\text{Hca}^-$  イオンが  $\text{H}_2\text{ca}$  と  $\text{ca}^{2-}$  に比べて可視域で大きな吸光度をもつことがわかる [64]。この結果から、Hdppz-Hca における  $\text{Hca}^-$  イオンの光吸収は分子間におけるプロトン移動の程度に依存することが示唆される。なお、 $\text{Hdppz}^+$  の吸収は約  $4.35 \text{ eV}$  で紫外域にのみ現れるため可視光域における Hdppz-Hca の吸収特性には関与しない [130]。

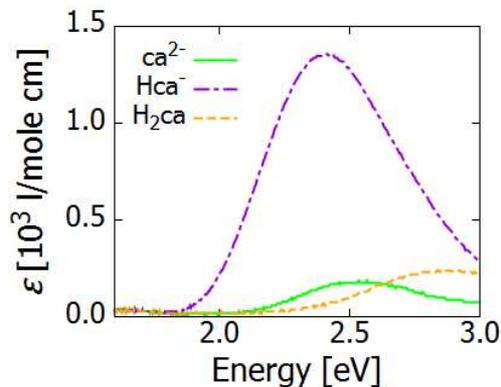


図 2.8 アセトニトリル溶液中の中性  $\text{H}_2\text{ca}$ 、イオン性  $\text{Hca}^-$ 、2 価の  $\text{ca}^{2-}$  のモル吸光スペクトル。 [64]より引用。

以上の結果から、FFMI 信号の起源は以下のように考えられる。Hdppz-Hca 単結晶では Hdppz<sup>+</sup> と Hca<sup>-</sup> の間で水素結合を形成しており、プロトンが秩序化することで自発分極をもつ。結晶に抗電場以下の外部電場  $E_{\text{ext}}$  を印加すると、電荷をもつプロトンがわずかに変位すると考えられる (図 2.9)。このとき、外部電場が自発分極  $P_s$  と同じ向きの場合 ( $E_{\text{ext}} \cdot P_s > 0$ ) はプロトンが  $ca^{2-}$  イオンに近づく方向に変位し、それに伴って吸収率が增加する (透過率が減少する)。一方、電場が自発分極と逆向きの場合 ( $E_{\text{ext}} \cdot P_s < 0$ ) はプロトンが  $ca^{2-}$  から遠ざかる方向に変位し、吸収率が減少する (透過率が增加する)。そのため、自発分極が逆向きのドメインでは電場印加による透過率変化  $\Delta T$  の符号が反転する。この応答を CMOS エリアセンサで空間分布として測定することで FFMI 法によりドメインが可視化される。

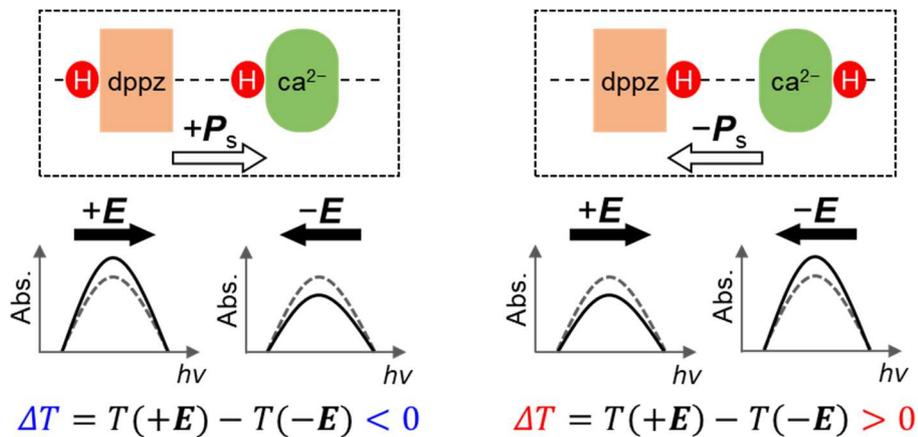


図 2.9 Hdppz-Hca における外部電場によるプロトン摂動の模式図。

自発分極が外部電場と同じ方向の場合、プロトンが  $ca^{2-}$  に近づく方向に変位し吸収率が增加する (透過率が減少する)。一方、分極と電場が逆向きの場合はプロトンが  $ca^{2-}$  から遠ざかる方向に変位し吸収率が減少する (透過率が增加する)。

## 2.2.5 分子の置換基と電場変調スペクトル

さらに分子構造と変調スペクトルの関係を調べるために、分子中のハロゲン元素が異なる 2 種の材料 Hdppz-Hxa (図 2.10(a)) について比較を行った。X = Cl のとき Hdppz-Hca、X = Br のとき Hdppz-Hba である。両者は同様の結晶構造 (空間群:  $Cc$  (#9)) であるが、X = Br のとき Hdppz と Hxa 間の水素結合距離  $d_{\text{NO}}$  が増加することが報告されている (表 2.1) [66]。これは Br の原子半径が Cl に比べて大きく分子間の立体障害として働くためだと考えられる。また、それに伴い自発分極  $P_r$  と抗電場  $E_c$  が増加し、相転移温度  $T_c$  が上昇する (表 2.1)。

図 2.10(b, c) はそれぞれ Hdppz-Hca, Hdppz-Hba の単結晶薄膜について測定した吸収スペクトルと電場変調スペクトルである。変調スペクトル測定における印加電圧はそれぞれ 20 V<sub>pp</sub>, 60 V<sub>pp</sub> である。吸収スペクトルはいずれも同様の波長依存性を示すが、変調スペクトルを比

較すると  $X = \text{Br}$  は  $X = \text{Cl}$  に比べて変調信号 ( $-\Delta T/T$ ) が小さく、2 eV 付近で負のピークをもつことがわかる。薄膜の光吸収がランベルト・ベールの法則に従うと仮定し、光路長 (膜厚)  $L$ 、吸収係数  $\alpha$  とすると、透過率は  $T = \exp(-\alpha L)$  であるから、外部電圧  $V$  による変調は下記の(2.1)式のように表される。なお膜厚は電場によって変化しないと仮定している。

$$-\frac{\Delta T}{T} = \frac{\partial \alpha}{\partial V} VL \quad (2.1)$$

材料間の比較を行うために、吸光度  $A = -\log T = \log(e)\alpha L$  を用いて、下記の通り膜厚と印加電圧を規格化した吸収係数の変化率を考える。

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial V} = \log e \left( -\frac{\Delta T}{T} \right) \frac{1}{AV} \quad (2.2)$$

スペクトル測定で得られた  $-\Delta T/T$ ,  $A$  と印加電圧  $V$  を用いて  $(\alpha)^{-1} \partial \alpha / \partial V$  を算出したところ、2.3eV においてそれぞれ Hdppz-Hca;  $1.83 \times 10^{-6} [\text{V}^{-1}]$ , Hdppz-Hba;  $0.58 \times 10^{-6} [\text{V}^{-1}]$  であることがわかった。つまり  $X = \text{Br}$  に置換することで  $X = \text{Cl}$  に比べて吸収係数の電場応答が小さくなることがわかった。置換基の立体障害による水素結合距離の伸長によって分子間のポテンシャル障壁が増大し、プロトンがより分子に束縛されることで、電場によるプロトン移動が生じにくくなると考えられる。また、このことが抗電場の増大や相転移温度の上昇の原因であると考えられる。

また、Hdppz-Hba において観測された変調スペクトルの負のピークは、電圧印加によって吸収スペクトルがエネルギーシフトすることを示している。いま  $\mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{P}_s > 0$  と  $\mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{P}_s < 0$  の差分を測定しているので 1 次のシュタルクシフトであり、双極子と電場の相互作用による基底準位および励起準位の変化によるものと考えられる。Hdppz-Hca においても同様のエネルギーシフトが生じるはずであるが、プロトン位置の摂動による吸収率変化に比べて小さいためスペクトルに負のピークが現れないと考えられる。

以上のように、電場変調スペクトルおよび FFMI 測定においてはミクロな分子構造やその動的挙動を反映した信号が得られる。

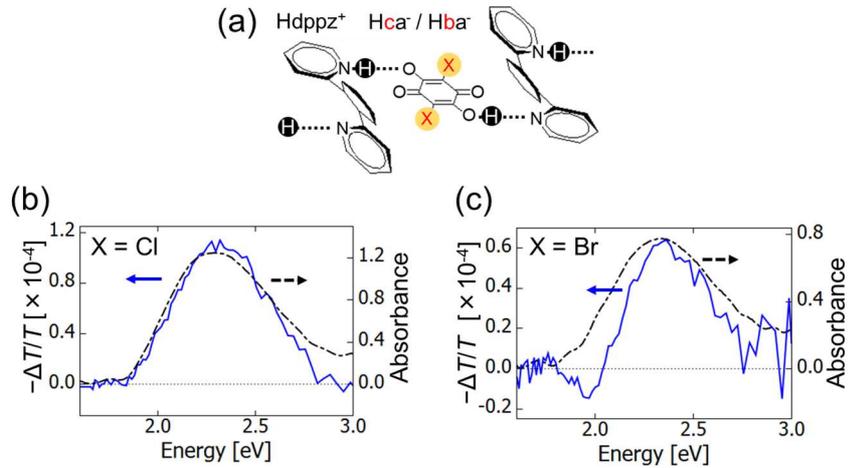


図 2.10 Hdppz-Hxa における電場変調スペクトル。

(a) Hdppz-Hxa の構造。X = Cl; Hdppz-Hca、X = Br; Hdppz-Hba。 (b, c) それぞれ Hdppz-Hca と Hdppz-Hba の単結晶薄膜について測定した吸収スペクトル（黒破線）と電場変調スペクトル（青線）。 Hdppz-Hca は 20 V<sub>pp</sub>, Hdppz-Hba は 60 V<sub>pp</sub> で測定。

	Hdppz-Hca (X = Cl)	Hdppz-Hba (X = Br)
$d_{NO}$	2.749	2.765
$P_r$ [ $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ]	2.7	4.0
$E_c$ [ $\text{kVcm}^{-1}$ ]	0.7	4.0
$T_c$ [K]	402	$\gg 402$
$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial V}$ [ $10^{-6}\text{V}^{-1}$ ]	1.83	0.58

表 2.1 Hdppz-Hxa (X = Cl, Br) の比較 ( $P_r$ ,  $E_c$ ,  $T_c$ ,  $d_{NO}$  は [66] から引用)

## 2.3 Hdppz-Hca 薄膜の強誘電ドメイン構造

前節までに、FFMI 法を用いて Hdppz-Hca 薄膜の強誘電ドメインを可視化することが可能となった。そこで本節では FFMI を用いて強誘電ドメインの構造およびその運動性を観察する。特に、透過光を測定する FFMI 像が膜厚方向の情報をもつことに注目し、ドメイン壁の 3 次元的な方位と結晶構造との対応を考察する。

### 2.3.1 ドメイン運動の観察

電場印加によるドメイン構造の変化と FFMI 測定を交互に繰り返すことで強誘電ドメインのダイナミクスを測定した。距離  $50\ \mu\text{m}$  の電極間について、 $100\ \text{V}$  ( $20\ \text{kV/cm}$ ) の静電圧によりドメイン壁の駆動を行い、ドメイン観察の際は静電圧をオフにして  $20\ \text{V}_{\text{p-p}}$  ( $\pm 2\ \text{kV/cm}$ ) の変調電圧で FFMI 測定を行った。図 2.11(a)は、外部電場による分極反転の過程を FFMI で測定した結果である。単一ドメインの初期状態から、ドメイン壁の運動を介して逆方向のドメインが拡大していき、最終的に全体の分極が反転する様子が観測された。しかし、完全に分極が反転するまでに 90 分以上の時間を要した。バルク結晶では  $1\ \text{kHz}$  以上の周波数で分極が反転することから[66]、バルク結晶に比べて薄膜では分極反転がはるかに遅くなること明らかとなった。また、バルク結晶の抗電場 ( $< 2\ \text{kV/cm}$ ) よりも大きな  $5\ \text{kV/cm}$  の静電界を印加しても、ドメイン構造がほぼ変化しないことがわかった (図 2.11(b))。これらの結果は、単結晶薄膜の抗電場がバルク結晶の抗電場より大きいことを示している。原因としては、2.3.4 節で後述する通り、薄膜/基板界面や薄膜/外気界面におけるドメイン壁のピン留め等が考えられる。

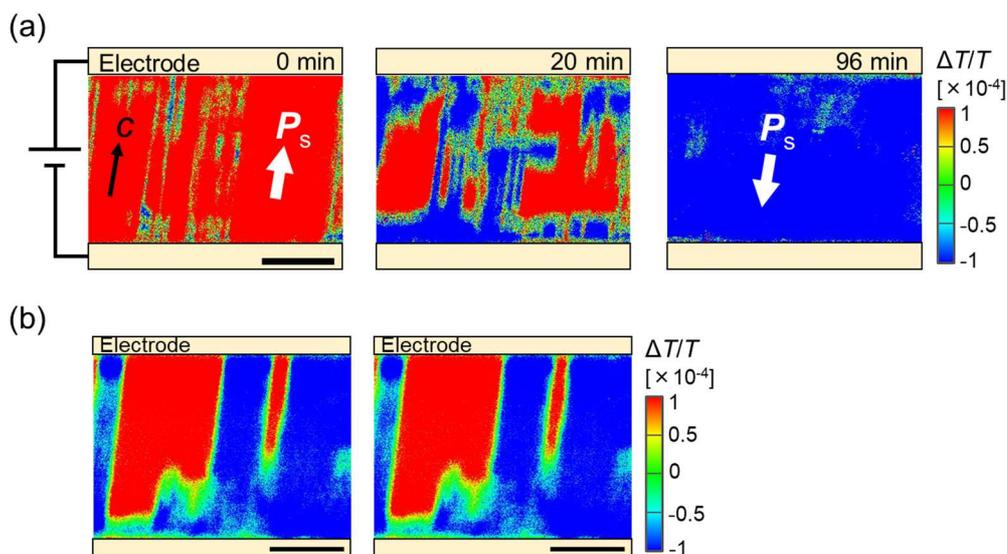


図 2.11 Hdpz-Hca 単結晶薄膜におけるドメイン運動の観察。

(a) 初期状態 (左) から  $20\ \text{kV/cm}$  の電場を  $20\ \text{min}$  印加した状態 (中央) および  $96\ \text{min}$  印加した状態 (右) の FFMI 像。黒矢印は結晶  $c$  軸の面内成分、白矢印は自発分極の面内成分を表す。(b) 初期状態 (左) に対して  $25\ \text{V}$  ( $5\ \text{kV/cm}$ ) の電圧を  $6\ \text{分間}$  印加したときのドメイン構造の変化 (右)。ドメインがほぼ変化しないことがわかる。スケールバー:  $20\ \mu\text{m}$ 。

### 2.3.2 ドメインの3次元構造

分極反転の過程で得られた FFMI 像 (図 2.11(a)中央) において、ドメイン境界付近で FFMI 信号の強度が連続的に変化していることがわかる (緑色の領域)。また、この緩やかな変化の幅は、ドメイン壁の方位に依存していることがわかる。そこで FFMI 信号の強度分布に注目して解析を行った。図 2.12(a)は、電場印加で青色ドメインを白点線矢印の方向に成長させた状態について、ドメイン壁周辺を FFMI 測定した結果である。 $c$  軸に平行 (水素結合鎖に平行) なドメイン境界では弱信号の領域がほぼみられないのに対し、 $c$  軸を横切り  $b$  軸に平行なドメイン境界では弱信号の領域が幅広く観察されている。ここでは前者のドメイン壁を DW1、後者のドメイン壁を DW2 と呼ぶ。

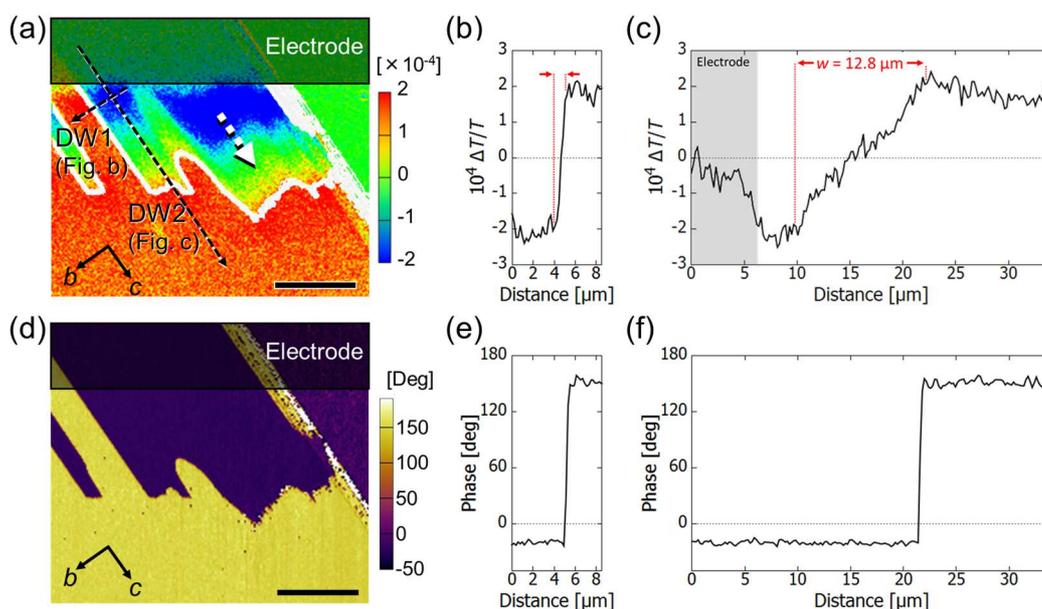


図 2.12 ドメイン壁における FFMI 像と PFM 像の比較。

(a) ドメイン壁付近で測定した Hdpz-Hca 単結晶薄膜の FFMI 像。電場印加で青色ドメインを白点線矢印の方向に成長させた状態。画像中の白曲線は面内 PFM の位相像(d)で観測されたドメイン境界を表す。(b, c) (b) DW1 ( $x||b$ )および(c) DW2 ( $x||c$ ) について、(a)の黒破線矢印に沿った距離の関数として FFMI 信号をプロットしたグラフ。(d) (a)と同じ領域で測定した面内 PFM の位相像。(e, f) (b), (c)と同じ線分上の位置に対して PFM の位相をプロットしたグラフ。スケールバー:  $10 \mu\text{m}$ 。

図 2.12(b)と(c)は、それぞれ DW1 および DW2 についてドメイン壁に直交した線分（図 2.12(a)黒破線矢印）に沿って面内座標と FFMI 信号の関係をプロットしたグラフである。DW1 においては FFMI 信号が  $1.5 \mu\text{m}$  程度の範囲で負から正に変化するのに対し、DW2 においては約  $14 \mu\text{m}$  の長距離にわたって緩やかに変化している。また、膜厚が異なる複数のサンプルに対して同様の解析を行った結果、図 2.13(a)に示すように、DW1 の幅は膜厚によらず一定であるのに対し、DW2 の幅は膜厚に比例することがわかった。この結果は、DW2 における FFMI 信号の分布が膜厚方向のドメイン構造に由来することを表している。すなわち、DW2 が基板に対して垂直な面ではなく、傾いた方位をもつことが示唆される。

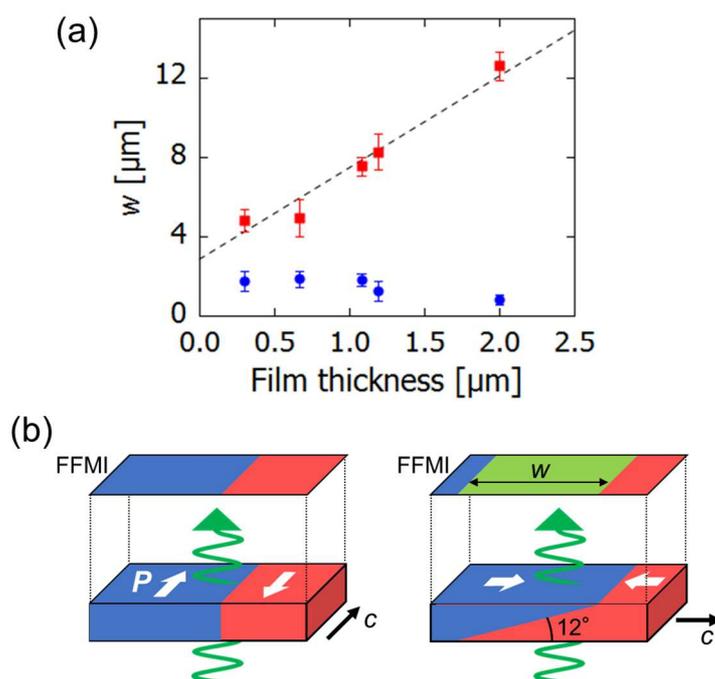


図 2.13 FFMI 像のドメイン壁の幅と膜厚の関係。

(a) DW1 (青丸) と DW2 (赤四角) における連続的な FFMI 信号変化の幅 ( $w$ ) と膜厚の関係。破線は DW2 のデータに対する線形フィッティング。(b) Hdpz-Hca 薄膜における DW1(左)と DW2(右)の模式図。白矢印は自発分極の面内成分を表す。

一方、図 2.12(a)と同じ領域で測定した面内 PFM の位相像を図 2.12(d)に示す。FFMI 像とは対照的に、PFM 像は各ドメインを表す 2 種類の信号のみで構成されドメイン境界における信号強度の連続的な変化はみられない。図 2.12(e, f)は図 2.12(b, c)と同じ線分上でプロットした DW1, DW2 における PFM の位相であり、いずれもドメイン境界で急峻に位相が変化している。また、FFMI と PFM の比較のために、PFM 像で観測されたドメイン境界を図 2.12(a)の FFMI 像に白い曲線で示した。この比較から PFM 像で観測された DW2 の境界は、FFMI における広がったドメイン境界の端に一致することがわかった。

以上のような FFMI と PFM の違いは、膜厚方向のドメイン構造を反映するか否かの違いによると考えられる。透過光を検出する FFMI では深さ方向に平均化された信号が得られるため、FFMI 信号の強度は膜厚方向におけるドメインの分率を反映すると考えられる。一方、PFM 測定で印加される電界は探針の直下に集中し、深さ方向に対して急激に減衰するため [131]、結晶表面のドメイン構造が可視化されていると考えられる。特に、本研究では電極を測定領域の側面に配置しており、電極が底面にある場合に比べて深さ方向の圧電応答を受けにくいと考えられる。

以上の結果から、DW2 における FFMI 信号の緩やかな変化は、図 2.13(b) 右図に示すように、DW2 が膜面に垂直な軸に対して傾いていることを示すと考えられる。すなわち、DW2 では分極が逆向きのドメインが膜厚方向に重なり、FFMI 信号が打ち消し合うことにより連続的な強度変化が観測される。これに対して、DW1 は膜面に対してほぼ垂直な面であり (図 2.13(b) 左図)、膜厚方向におけるドメインの重なりがないと考えられる。さらに図 2.13(a) のプロットを直線でフィッティングした傾きから、DW2 は基板面から約  $12^\circ$  の傾斜角を持つことが明らかとなった。

### 2.3.3 ドメイン壁の方位と結晶構造の関係

近年報告された第一原理計算によると、Hdppz-Hca における自発分極の方位は  $(a, b, c^*) = (0.08, 0, 7.51)$  であり、 $ac$  面内で  $c$  軸から  $10.6^\circ$  傾いていると予測される [67]。つまり自発分極は水素結合方向からずれた方位であり、薄膜の分極方向は基板面に対して面直方向に傾いていると考えられる。実際に、面直 PFM 測定を行った結果、面内 PFM と同様のドメイン構造が観測され、自発分極が面直成分をもつことが確かめられた (図 2.14)。Hdppz-Hca の (100) 薄膜は結晶  $b$  軸と  $c$  軸が基板に平行であり、 $a$  軸は基板に垂直な軸から傾いた方位をもつ (図 2.15(a))。このとき  $a$  軸と  $c$  軸の角度は  $101^\circ$  である。なお、Hdppz-Hca では分極反転による格子変形は起こらず、分極方向が逆向きのドメインにおいて  $a$  軸の方向は共通である。

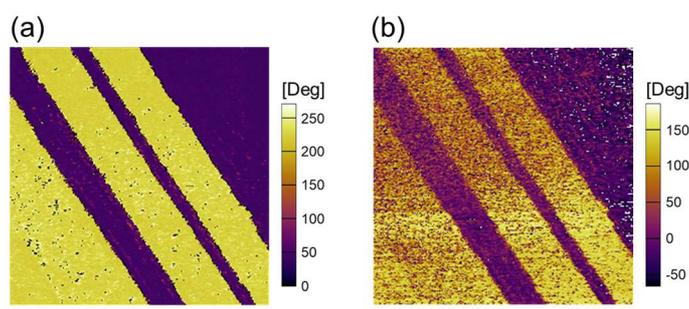


図 2.14 Hdppz-Hca 薄膜の面内および面直 PFM 測定

(a, b) (a) Hdppz-Hca 薄膜における面内 PFM の位相像と、(b) 面直 PFM の位相増。面内と面直で一致する像が得られており、分極が面内成分と面直成分を両方もつことがわかる。スケールバー:  $5 \mu\text{m}$ 。

自発分極の方位とドメイン構造の関係を明らかにするために、薄膜の結晶方位を薄膜 X 線回折測定により決定しドメイン壁の方位と比較した。図 2.15(b)は、 $c$  軸が図中の左向きであり  $a$  軸が右に傾いた薄膜について測定した FFMI 像と面内 PFM 位相像である。電場を印加することにより DW2 を形成して測定を行った。電極間の中心付近に位置する一対の DW2 (図 2.15(b)で「A」と表記) について、FFMI 像と PFM 像で得られたドメイン境界の位置を比較した結果、結晶表面のドメイン境界は FFMI 像の DW2 に見られる遷移領域の左端に位置していることがわかった (白曲線)。この結果から、DW2 は右下がりに傾斜していることがわかる。また、その傾斜角が  $12^\circ$  であるから、DW2 は  $a$  軸に対してほぼ垂直であり、 $bc^*$  面にほぼ平行であることが明らかとなった (図 2.15(a))。また、他の複数の薄膜において DW2 と結晶軸の方位が同様の関係であることを確認している。

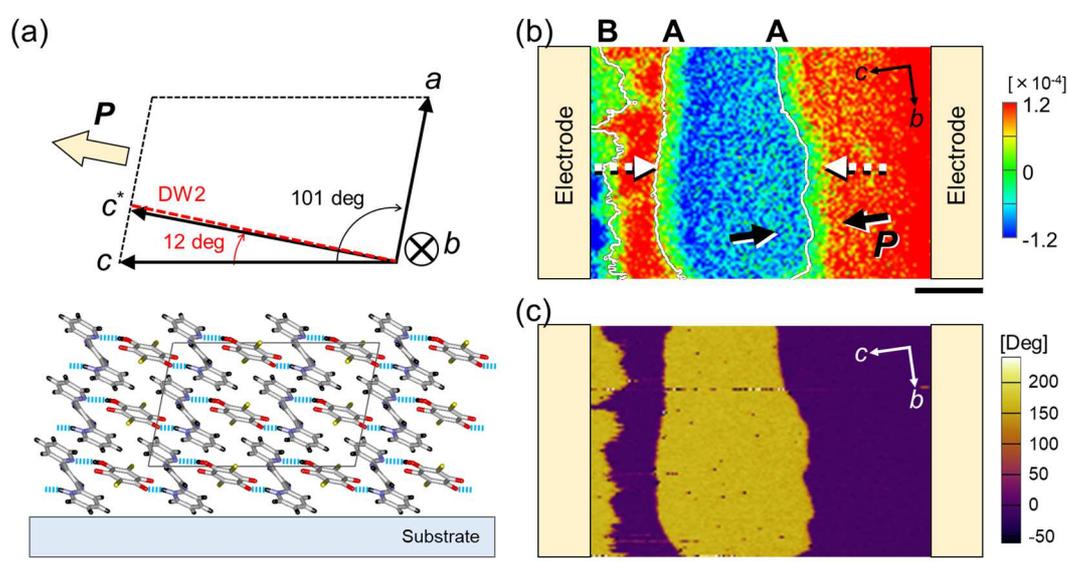


図 2.15 Hdpz-Hca 薄膜におけるドメイン壁の方位と結晶軸の関係

(a) 基板上的 Hdpz-Hca 単結晶膜の結晶方位。(b, c) Hdpz-Hca 単結晶膜の同一領域で測定した FFMI 像と、(c) 面内 PFM の位相像。(b)の白曲線は、(c)で観察されたドメイン境界を示している。観察したドメイン壁は、電場印加で(b)白点線矢印の方向に運動させたあとの状態である。黒矢印は自発分極の面内成分を示している。スケールバー:  $10\ \mu\text{m}$ 。

以上の結果から、DW1 は  $ac$  面に平行であり、DW2 は  $bc^*$  面にほぼ平行であることがわかった。自発分極がほぼ  $c^*$  方向であることから、DW1, DW2 はいずれも自発分極に平行な中性ドメイン壁であることが明らかになった。この結果は、当初 PFM 測定から DW2 が荷電ドメイン壁だと考えられたことと対照的である。DW2 が基板に対して  $12^\circ$  の傾きをもつことにより垂直な場合に比べて面積が約 5 倍に増加するため、界面エネルギーは増加するはずである。一方、ドメイン壁両側の自発分極が反平行になることにより、束縛電荷による静

電エネルギーが最小化されている。面積の増加に対して静電エネルギーの寄与が十分大きいためにこのような傾いた方位が安定であると考えられる。なお、DW1 は面積と静電エネルギーがともに最小となる方位である。以上のことから、格子変形を伴わない水素結合型有機強誘電体においては、ドメイン壁の静電エネルギーを最小化する方位にドメイン壁が形成されることが明らかとなった。

また、電極付近の領域ではドメイン壁の方位が異なる様子が観察されている。例えば、図 2.15(b)の「B」と表記したドメイン壁は「A」の DW2 とは逆に左下がりで傾いており、荷電ドメイン壁である。電極の端付近では電場が集中しており、それがドメイン壁の方位に異常をもたらす可能性があると考えられる。この特徴は、ドメイン壁の方位が外因的な効果に影響を受ける可能性を示唆している。

### 2.3.4 結晶方位が異なる薄膜のドメイン運動

本節ではドメインの運動についてさらに検討した結果を述べる。2.3.1 節のドメイン運動観察の結果から、Hdppz-Hca 薄膜ではバルク結晶に比べて分極反転が遅くなることが明らかとなっている。そこで、薄膜／基板界面の影響を調べるために(100)面と(1 $\bar{1}$ 0)面の薄膜 (図 2.16(a)) についてドメイン運動の比較を行った。図 2.16(b)は(100)面と(1 $\bar{1}$ 0)面が隣接したサンプルについて測定した FFMI 像である (白破線 : (100)面と(1 $\bar{1}$ 0)面の境界)。初期状態 (上段) から電極間に電圧を印加してドメイン構造を変化させ (下段) た結果、いずれの面方位においても針状ドメインが成長しているが、(100)面に比べて(1 $\bar{1}$ 0)面はドメインの成長が速いことがわかる。ドメイン壁の運動速度が面方位に依存することから、薄膜／基板界面にドメイン壁のピン止め要因が存在し、薄膜における分極反転速度の低下に影響していると考えられる。

また、成長したドメインの構造を比較すると、(100)面では  $c$  軸に沿ってドメイン壁が形成されるのに対して、(1 $\bar{1}$ 0)面では  $c$  軸からおおよそ  $8^\circ$  ずれた方位にドメイン壁が形成されることがわかった。ここで、自発分極が  $c^*$  方向であることを考慮すると、図 2.16(a)に模式的に示すように、(1 $\bar{1}$ 0)面における分極を面内成分は  $c$  軸からずれており、 $c$  軸との相対角度は約  $8.2^\circ$  である。このことから、(1 $\bar{1}$ 0)面についても(100)面と同様に自発分極に平行なドメイン壁が形成されることが明らかとなった。

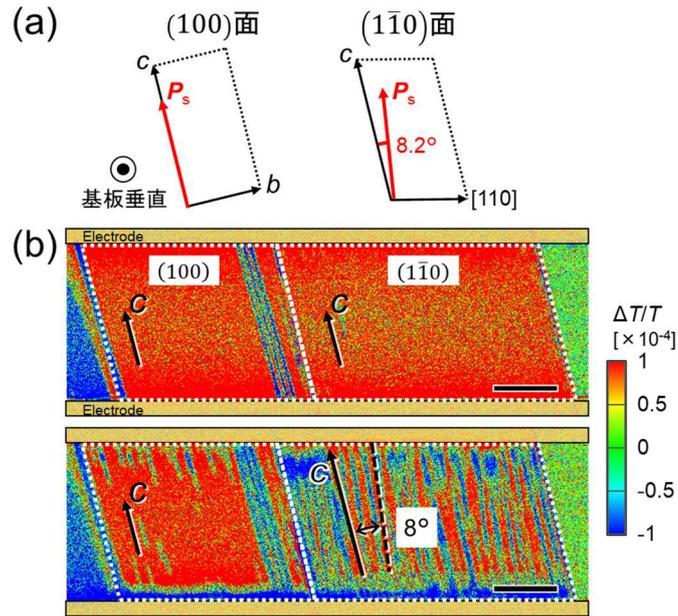


図 2.16 結晶面が異なる Hdpz-Hca 薄膜のドメイン運動

(a) (100)面 (左) と(1 $\bar{1}$ 0)面 (右) の Hdpz-Hca 薄膜の結晶軸を基板面に投影した模式図。赤矢印は自発分極を基板面に投影したときの面内成分。(b) (100)面と(1 $\bar{1}$ 0)面の薄膜が隣接したサンプルの FFMI 像。白点線で囲われた領域のうち、左が(100)面、右が(1 $\bar{1}$ 0)面。初期状態 (上段) から、電極間に電圧を印加してドメイン構造を変化させた (下段)。スケールバー: 20  $\mu\text{m}$ 。

## 2.4 温度制御下の強誘電ドメイン観察

ここまでは室温における強誘電ドメインの構造やその運動性について理解を進めてきたが、強誘電ドメインの挙動を理解するためにはその温度依存性を知ることも重要である。例えば、ドメイン成長における核形成のサイズや外場によるドメイン壁の運動速度が温度に依存することが知られている[132]。また、常誘電相から強誘電相に相転移しドメイン構造を生じる際、相転移温度に近いほどドメインが大きく成長し単一ドメインに近い構造となる[133]。このように温度は重要なパラメータであるにもかかわらず、ドメインの挙動について温度依存性を直接観測した例は少ない[133, 134]。その理由としては、PFM 等サンプルに接触する手法は、多くの場合温度制御の範囲や精度が制限され、相転移点が室温に近い物質しか測定できないことが挙げられる。そこで、FFMI が非接触な測定手法であることに注目し、温度制御用の密閉容器にサンプルを封入することにより、広範囲・高精度な温度制御下でドメイン観察を行った。

図 2.17 に温度制御 FFMI 測定の装置構成と、温度制御装置（顕微鏡観察用冷却加熱ステージ 10002L; LINKAM）の構造を示す。FFMI は顕微鏡観察に基づいた単純な装置構成であるため、通常の FFMI 測定からほぼ変更を必要とせず、容易に温度制御装置を導入可能である。温度制御は基板下部のヒーター加熱と液体窒素の流量を調整することにより行われ、 $N_2$  ガス雰囲気において測定を行った。

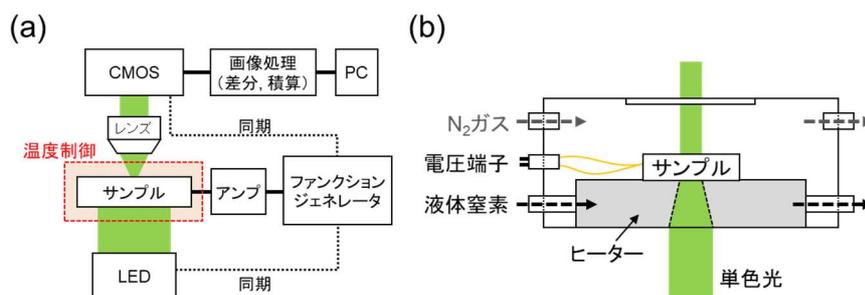


図 2.17 温度制御 FFMI 測定

(a) 温度制御 FFMI における装置構成の模式図。 (b) 顕微鏡観察用冷却加熱ステージの模式図。

## 2.4.1 相転移の FFMI 測定

(100)面の  $Hdppz-Hca$  薄膜について、室温から相転移温度 ( $T_c=402\text{ K}$  [66]) 以上の温度範囲 (298 K–413 K) における単一ドメインの FFMI 測定を行った。測定は昇温過程について行い、3 K/min で昇温した後、10 分間温度を保持してから測定を行った。図 2.18(a)は温度を掃引した FFMI 測定の結果であり、温度に依存して信号強度が変化の様子が観測されている。各温度の信号強度をプロットしたものが図 2.18(b)である。FFMI 信号が 298 – 373 K にかけて増大した後、373 – 403 K の範囲で減少し、403 K 以上でゼロになる様子が観測された。403 K 以上における FFMI 信号の消失は常誘電相への転移による自発分極の消失によると考えられる。温度上昇により自発分極の大きさは単調に減少するのに対し、外部電場に対する自発分極の変化率（プロトンの運動性）は高温ほど向上するため、298 – 373 K にかけて信号強度の増大が起こると考えられる。以上のように、温度制御 FFMI によって強誘電相から常誘電相への相転移を直接観測することに成功し、これにより薄膜の相転移温度がバルク結晶の相転移温度とほぼ一致することが明らかとなった。

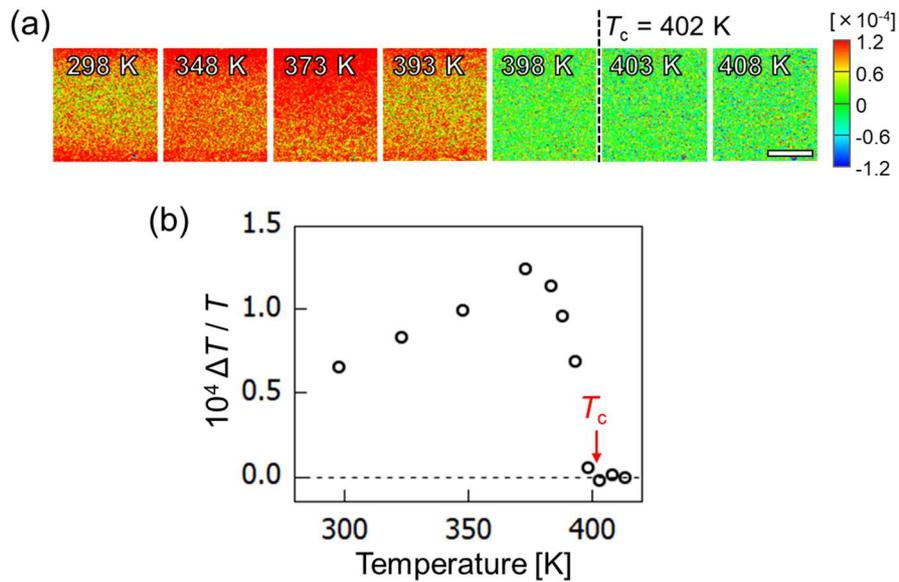


図 2.18 温度制御 FFMI による相転移の観察。

(a) 298, 348, 373, 393, 398, 403, 408 K における Hdppz-Hca 薄膜の FFMI 像。 (b) (a)で測定された FFMI 信号強度の温度依存。スケールバー: 20  $\mu\text{m}$ 。

## 2.4.2 ドメイン運動の温度依存性

次に 2 つの温度について分極反転におけるドメインの運動を比較した。図 2.19(a1–5), (b1–5)はそれぞれ、298 K と 348 K における Hdppz-Hca 薄膜のドメイン運動を温度制御 FFMI により観察した結果である。初期状態として電圧印加により単一ドメインを作製した後 (図 2.19 (a1, b1))、100 V の直流電圧を印加することで逆向きのドメインを成長させ、電圧印加時間 2, 5, 10, 20 分の状態を FFMI で測定した。電圧印加 20 分後の状態を比較すると (図 2.19 (a5, b5))、298 K は電極付近の分極がわずかに反転しているに対し、348 K は大部分の領域で分極が反転しており、高温ほどドメインの運動が速いことがわかる。また、ドメインの成長過程も大きく異なっている。298 K では電極付近でドメインが発生し、直線的なドメイン壁が電極から遠ざかる方向に進行するのに対し、348 K では電極付近における分極反転に加えて、電極から離れた位置においてもドメインの核形成がみられる (図 2.19(b2))。また、進行するドメイン壁は電極に平行ではなく、針状のドメインが多数みられている。以上の結果は、昇温によるドメイン壁の界面エネルギーの減少や水素結合中におけるプロトン移動の活性化を反映していると考えられる。

以上のように、非接触手法である FFMI 法を用いることにより温度制御下のドメイン観察も可能であることが示された。

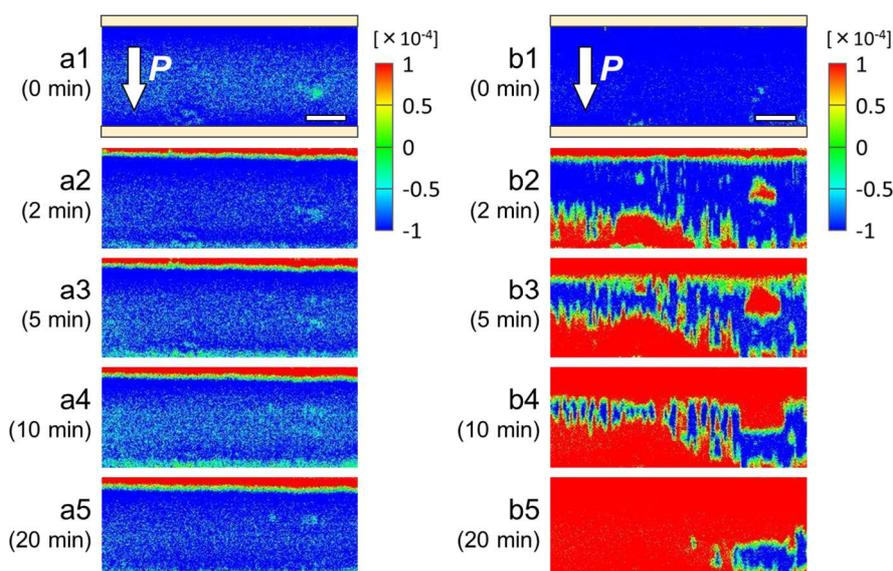


図 2.19 ドメイン運動の温度依存。

(a1-5, b1-5) 298 K (a1-5)と、348 K (b1-5)におけるドメイン運動の FFMI 測定。初期状態(a1, b1)から電極間に 100 V の直流電圧を 2, 5, 10, 20 分間印加した状態の FFMI 像。白矢印は初期状態における自発分極の方位を表す。スケールバー: 20  $\mu\text{m}$ 。

## 2.5 本章のまとめ

新たな強誘電ドメイン可視化手法 (FFMI) を開発し、水素結合型有機強誘電体の Hdppz-Hca 単結晶膜における強誘電ドメイン構造とその運動を可視化することに成功した。FFMI は CMOS エリアイメージセンサを用いた差分画像プロセスにより、電界印加による光透過率の微小変化を高感度、一括、高速で検出することが可能である。また、電場変調スペクトル測定により、FFMI 信号によるドメイン可視化の起源が外部電場による水素結合中のプロトン位置の摂動であることを明らかにした。また、その信号強度は電場に対するプロトンの運動性を反映し、置換基の立体障害と相関することが明らかとなった。

透過光を測定する FFMI と、表面敏感な PFM 測定を組み合わせることにより、深さ方向も含めた 3 次元的なドメイン構造を明らかにした。解析の結果、 $ac$  面に平行なドメイン壁 (DW1) と、 $bc^*$ 面に平行なドメイン壁 (DW2) の 2 種類が存在することが判明した。結晶構造と比較したところ、いずれのドメイン壁も自発分極に対して平行であり、電気的に中性なドメイン壁であることが明らかとなった。また、結晶方位が異なる薄膜においても中性ドメイン壁が形成されることを観測した。格子変形を伴わない一軸性の Hdppz-Hca においては、静電エネルギーを最小化する方位にドメイン壁が形成されると考えられる。また、ドメインの運動を FFMI 測定により観察した結果、薄膜はバルク結晶に比べて分極反転が遅いこ

とが判明した。ドメイン壁の運動速度が薄膜の結晶方位に依存することから、ドメイン壁の運動を阻害する要因が薄膜の界面に存在することが示唆された。

FFMI が非接触な光学手法であることを活用し、サンプルを密閉容器内で温度制御しながらドメインを観察した。その結果、昇温により Hdppz-Hca 薄膜が強誘電相から常誘電相へ転移する様子を直接観察することに成功した。また、ドメインの運動を2つの温度で測定し比較した結果、高温ほどドメイン壁が速く運動する様子が観察された。低温では電極に平行な直線的なドメイン壁が形成されるのに対して、降温では針状のドメイン壁やドメインの核形成が観測された。

以上のように、本章で開発した FFMI 法は薄膜における強誘電ドメインの形成機構や運動機構を理解するために有効な手法であり、分子性強誘電体における物性の理解を促進すると期待される。



## 第3章

# 複屈折を用いた FFMI 法の発展

### 3.1 背景と目的

無機強誘電体や有機強誘電体の多くは可視光を吸収せず、透明な結晶である。この特徴は、材料のバンドギャップエネルギーが大きいことに起因しており、絶縁体として様々なデバイスに応用するうえで有用である。透明な強誘電体における一部のドメイン壁は屈折率の急激な変化を伴い光散乱が生じるため、この性質を利用して光学顕微鏡によるドメイン観察が行われてきた[8]。また、隣接するドメインの自発分極が互いに反平行（または互いに90°）でない場合には、各ドメインの光学軸が相対的に傾いた方位であるため、クロスニコル顕微鏡でドメイン構造を観察することができる[135]。すなわち、一方の光学軸に平行な直線偏光を入射することでそのドメインは暗状態となり、もう一方のドメインは光学軸と入射偏光が不一致であるため明状態となる。このような単純な光学顕微鏡観察は、強誘電体のドメイン壁および関連する現象の観測に有益であるが、薄膜の場合は光路長が短いため、ドメインの可視化は困難になる。さらに、強誘電体において重要であり、かつ頻繁に形成される180°ドメイン壁は、ドメイン壁両側のドメインの屈折率が等しいため、上記の方法で観察することはできない。

一方、2章で開発した「強誘電体電界変調イメージング (FFMI)」は、通常の顕微鏡観察とは異なり、電界印加による光学像の変調を検出する手法である。すなわち、電界印加による光吸収率のわずかな変化を利用して、分極方向が異なる強誘電ドメイン間に光学顕微鏡像のコントラストを誘起する。外場を加えることにより、本来同じ光学特性をもつ180°ドメインにも差異が生じ、観察することが可能となった。また、CMOS エリアイメージセンサの差分画像処理を用いることにより、光学像の微小変化を大面積かつ高感度で一括検出することが可能である。しかし、ドメインの観測には可視域における光吸収の変調が必要であるため、透明な強誘電体には適用できなかった。

そこで本章では、強誘電体を示す複屈折およびその一次電気光学効果（ポッケルス効果）に着目して FFMI 法を発展させることにより、透明強誘電体にも適用可能な手法を開発した（複屈折 FFMI 法）。まず、複屈折 FFMI 法の原理を、透過光の偏光状態とその電場応答の観点から説明する。次に、本手法を用いて透明な水素結合型有機強誘電体である MBI (2-methylbenzimidazole)[70]の180°ドメインを可視化できることを実証する。また、変調信号の波長依存性から、複屈折の電場応答について議論する。さらに、MBI 薄膜におけるドメイン壁の3次元的な方位についても議論する。

## 3.2 複屈折 FFMI 法の開発

本節では FFMI 法に基づいた透明材料にも適用可能なドメイン可視化手法の開発について述べる。まず、測定原理として、異方的な屈折率をもつ強誘電体を透過する光の偏光状態と、ポッケルス効果による偏光状態の変化について述べる。次に、その原理を利用した複屈折 FFMI 法の装置構成と測定方法について述べる。

### 3.2.1 測定原理

図 3.1(a) は複屈折 FFMI 測定の模式図を示しており、入射光側の偏光板(偏光子と呼ぶ)、 $180^\circ$ ドメイン壁を含む強誘電体薄膜、試料後の偏光板(検光子と呼ぶ)から構成されている。2 章の FFMI 法との違いとしては、試料前後にそれぞれ偏光板を追加している。ここでは、図 3.1(b, c)に示すように、 $z$  軸が光路に平行(膜面に垂直)な方向で、 $y$  軸が強誘電体の自発分極に平行な座標系を考える。 $x$  軸と  $y$  軸に沿った入射光の電場成分 ( $\mathbf{E}_x$  と  $\mathbf{E}_y$ ) の位相が同じになるように、偏光子の角度を  $x$  軸から  $45^\circ$  の角度に配置した。

強誘電体の複屈折性により、 $\mathbf{E}_x$ ,  $\mathbf{E}_y$  はそれぞれ異なる屈折率  $n_x$ ,  $n_y$  に応じて進行し、 $\mathbf{E}_x$  と  $\mathbf{E}_y$  に位相差  $\phi$  が生じる。これにより薄膜から透過する光は楕円偏光になり、その楕円率は位相差  $\phi$  の大ききで決まる。ここで、位相差  $\phi$  は強誘電体の膜厚  $d$  と光の波長  $\lambda$  に依存し、次のように表される。

$$\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_y - n_x) \quad (3.1)$$

さらに検光子を透過した光の偏光状態を考える。検光子を偏光子に対して平行に配置した場合と直交して配置した場合に透過する直線偏光の電場をそれぞれ  $\mathbf{E}_\parallel$ ,  $\mathbf{E}_\perp$  と定義する。 $\mathbf{E}_\parallel$  と  $\mathbf{E}_\perp$  は図 3.1(c)に示すように、楕円偏光の主軸の長さに対応する。偏光子と検光子が平行配置の場合の透過率 ( $T_\parallel = |\mathbf{E}_\parallel|^2 / (|\mathbf{E}_x|^2 + |\mathbf{E}_y|^2)$ ) と、直交配置の場合の透過率 ( $T_\perp = |\mathbf{E}_\perp|^2 / (|\mathbf{E}_x|^2 + |\mathbf{E}_y|^2)$ ) は、 $\phi$  の関数として次のように表される。

$$T_\parallel = \cos^2\left(\frac{\phi}{2}\right), \quad (3.2)$$

$$T_\perp = \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) = 1 - T_\parallel \quad (3.3)$$

ここでは簡単のために界面での反射を無視している。

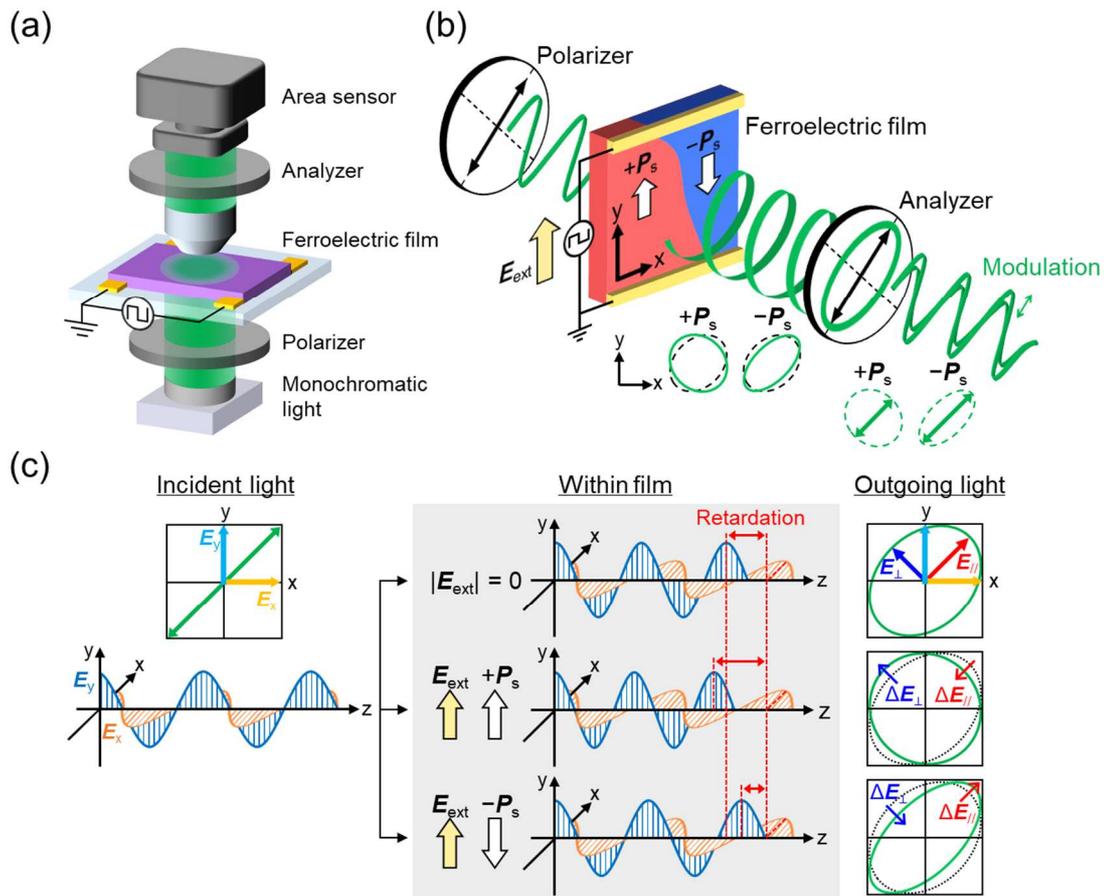


図 3.1 複屈折 FFMI 測定

(a) 複屈折 FFMI 測定の模式図。(b) 偏光板、強誘電体薄膜、検光子を透過した光の偏光状態の模式図。光の電場を緑曲線で示す。下部の緑色の楕円は、それぞれの強誘電ドメインから透過する楕円偏光の外部電場による変化を表す。点線の黒い楕円は外部電場がない場合の楕円偏光を示し、楕円内の緑矢印は検光子を透過する直線偏光の振幅を示す。(c)  $+P_s$  もしくは  $-P_s$  のドメインを透過した光（上段）と、 $+P_s$  のドメインに  $E_{\text{ext}}$  を印加した状態（中段）、および  $-P_s$  のドメインに  $E_{\text{ext}}$  を印加した状態（下段）において透過した光の偏光状態。電場を印加することで、反平行のドメインを透過する楕円偏光の楕円度に差が生じる。楕円の主軸は  $T_{\perp}$  と  $T_{\parallel}$  の振幅を表している。

反平行な自発分極 ( $+P_s, -P_s$ ) をもつ強誘電ドメインを考えると、両者は互いに同じ屈折率  $n_x, n_y$  をもつため、位相差  $\phi$  は共通であり、透過光は全く同じ楕円率をもつ。そのため、各ドメインの  $T_{\perp}$  ( $T_{\parallel}$ ) には差が現れず、通常のコロスニコル観察では  $180^\circ$  ドメイン壁を可視化することができない。そこでさらに、外部電場の印加による屈折率の変調を考える。外部電場  $E_{\text{ext}}$  が  $y$  軸に沿って印加され、一次電気光学効果（ポッケルス効果）によって屈折率  $n_x, n_y$  がそれぞれ変調されることを考える。 $n_x, n_y$  が変化することにより、外部電場の印加で位

相差  $\phi$  が変化することになる。このとき、一次電気光学効果は  $\mathbf{P}_s$  と  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  の相対角度に依存するため、反平行なドメインのうち一方のドメインを透過する光は  $\phi$  が増加し、もう一方のドメインを透過する光は  $\phi$  が減少する。すなわち、両ドメインを透過する楕円偏光の形状がそれぞれ変形し、互いに異なる形状になる。ただし、 $\phi$  の変化によって  $\mathbf{E}_x, \mathbf{E}_y$  は変化しないため、楕円偏光の強度 ( $= |\mathbf{E}_x|^2 + |\mathbf{E}_y|^2$ ) は外部電場の印加で変化しない。そのため無偏光顕微鏡では、 $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  を印加しても  $180^\circ$  ドメイン壁は可視化されない。一方、検光子を通した透過率  $T_{\parallel}, T_{\perp}$  は楕円偏光の楕円率を反映するため、 $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  の印加によって変調を受け、各ドメインに差が生じる。強誘電体に交流電圧を印加したとき、正電圧状態の  $T_{\parallel}$  (または  $T_{\perp}$ ) と負電圧状態の  $T_{\parallel}$  ( $T_{\perp}$ ) の差をそれぞれ  $\Delta T_{\parallel}, \Delta T_{\perp}$  と定義すると、 $\Delta T_{\parallel}$  と  $\Delta T_{\perp}$  は複屈折 ( $n_y - n_x$ ) の変化  $\Delta n$  を用いて下記の通り表される。

$$\Delta T_{\parallel} = \cos^2\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\pi d}{\lambda} \Delta n\right) - \cos^2\left(\frac{\phi}{2} - \frac{\pi d}{\lambda} \Delta n\right), \quad (3.4)$$

$$\Delta T_{\perp} = -\Delta T_{\parallel} \quad (3.5)$$

なお、 $\Delta n$  は下記の通りである。

$$\Delta n = \frac{\partial(n_y - n_x)}{\partial E_{\text{ext}}} E_{\text{ext}} \quad (3.6)$$

自発分極が逆向きのドメインは  $\Delta n$  の符号が逆であるため、各ドメインにおける  $T_{\parallel}$  ( $T_{\perp}$ ) の符号も逆になる。このように、外部電場  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  を印加することにより、反平行な分極をもつドメインに顕微鏡像のコントラストが生じ、 $180^\circ$  ドメイン壁の観察が可能となる。

### 3.2.2 測定手法

ポッケルス効果に基づいた上記の原理を FFMI 測定に応用するために、偏光顕微鏡と CMOS エリアイメージセンサ (pco. Edge 5.5; National Instruments) により構成された測定系を使用した。光源としては、LED (M660L4; THORLABS) または Xe ランプの白色光を回折格子 (M25-GT; 分光計器) に通した単色光を用い、サンプルを透過した光を測定した。また、サンプルの前後にそれぞれ偏光板を挿入した。クロスニコル観察で強誘電体の光学軸の方位を確認し、入射側の偏光板 (偏光子) を光学軸から  $45^\circ$  方向の方位に配置した。出射側の偏光板 (検光子) は偏光子と平行または直交する方位に配置した。電極間に周波数  $f$  の方形波で正電圧と負電圧を交互に印加することにより、面内方向の外部電場  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  を印加した。変調電圧と同期して周波数  $2f$  でエリアイメージセンサの撮像を行い、正電圧状態と負電圧状態の像をそれぞれ取得した。これら 2 種類の光学像の各画素について、差分 ( $\Delta T_{\parallel}$  または

$\Delta T_{\perp}$ ) と平均 ( $T_{\parallel}$  または  $T_{\perp}$ ) を算出することにより、 $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  または  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  の空間分布を取得した。さらに、変調電圧の 1 周期ごとに  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  ( $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$ ) 像を取得し、16,384 回の積算を行うことによりノイズを低減した。本章で用いた周波数  $f$  は 10–40 Hz、変調電圧の振幅は 100 V<sub>p-p</sub> である。

### 3.3 透明強誘電体の強誘電ドメイン観察

本節では複屈折 FFMI 法を用いた透明強誘電体のドメイン観察について述べる。まず透明強誘電体 MBI の物性と薄膜作製について述べた後、複屈折 FFMI と PFM による強誘電ドメインの可視化について述べる。次に、MBI が示す電気光学応答の特異な波長依存性についてのスペクトル解析について述べ、最後に MBI 薄膜の 3 次元的なドメイン構造解析について述べる。

#### 3.3.1 MBI 薄膜の作製

本章では、複屈折 FFMI の測定対象として、水素結合型有機強誘電体の一種であり可視光に吸収をもたない MBI (2-methylbenzimidazole) を用いた [70]。MBI の結晶構造を図 3.2(a, b) に示す。MBI の部分構造であるイミダゾールがプロトン受容性とプロトン供与性の両方を示し、分子間に N–H…N 水素結合が形成される。このとき、プロトンを除いた MBI 骨格を考えると正方晶系に属し、 $P4_2/n$  (#86) の擬対称性をもつが、プロトンの秩序により対称性は単斜晶系の  $Pn$  (#7) まで低下する。ここでは、結晶構造を表す軸方位として擬正方晶の軸を用い、“tetra” の添え字をつけて表記する。結晶中においては一次元的な水素結合鎖が  $[110]_{\text{tetra}}$  および  $[1\bar{1}0]_{\text{tetra}}$  方向に形成され、それぞれ  $(001)_{\text{tetra}}$  面に平行な分子層を形成する。さらに  $[110]_{\text{tetra}}$  方向の水素結合鎖をもつ分子層および  $[1\bar{1}0]_{\text{tetra}}$  方向の水素結合鎖をもつ分子層が交互に積層することにより結晶が形成される。それぞれの分子層の水素結合鎖におけるプロトンの非対称な秩序により、結晶全体として  $[100]_{\text{tetra}}$  または  $[010]_{\text{tetra}}$  方向に沿った 2 軸の自発分極をもつ。電界印加による分極反転においては、分子間のプロトン移動により N–H…N 結合が N…H–N 結合に変化し、同時に分子内における  $\pi$  結合の切り換えが起こる。相転移温度  $T_c$  は 400 K 以上 であり、 $\mathbf{E} \parallel [110]_{\text{tetra}}$  の  $P$ - $E$  ヒステリシス測定 (周波数 0.2 Hz) において室温の残留分極  $P_r = 5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電場  $E_c = 11 \text{ kV}/\text{cm}$  が報告されている [70]。また、基板上に作製された MBI 単結晶薄膜は、 $[110]_{\text{tetra}}$  および  $[001]_{\text{tetra}}$  方向が基板に対して平行となることが報告されている [5]。よって MBI 薄膜は基板に対して  $\pm 45^\circ$  傾いた分極軸をもち、面直、面内方向の両方に分極成分をもつ (図 3.2 (a))。

複屈折 FFMI 測定においては、入射光の偏光方向を  $[001]_{\text{tetra}}$  方向から  $45^\circ$  の方向に固定し、 $[110]_{\text{tetra}}$  方向に沿って外部電場を印加する。ここでは、 $[001]_{\text{tetra}}$  方向の屈折率を  $n_x$ 、 $[110]_{\text{tetra}}$  方向の屈折率を  $n_y$  とする。

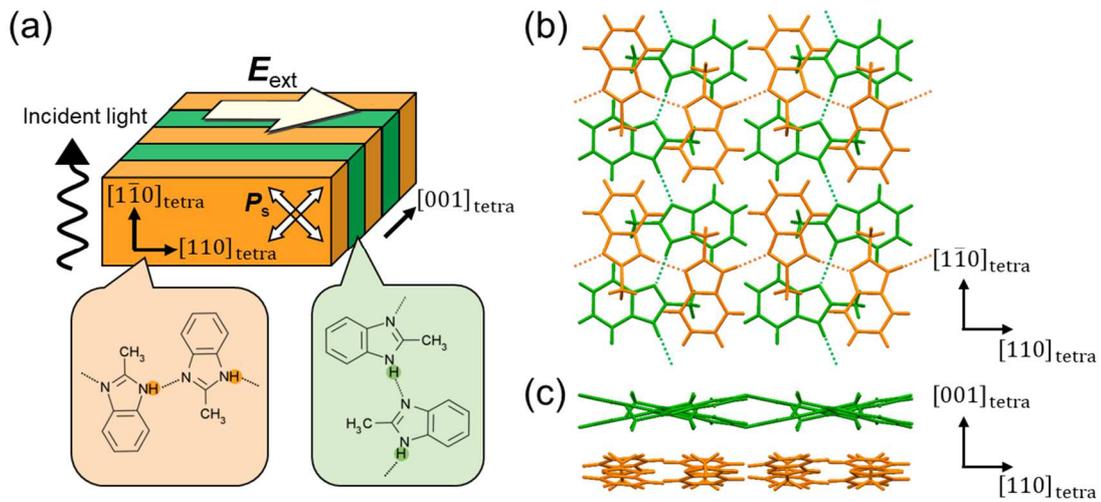


図 3.2 MBI 単結晶薄膜の結晶構造

(a) MBI 単結晶薄膜の結晶方位。 $[110]_{\text{tetra}}$  および  $[001]_{\text{tetra}}$  方向が基板に対して平行。  
 (b,c) (b)  $[001]_{\text{tetra}}$  方向、(c)  $[110]_{\text{tetra}}$  方向から見た MBI の結晶構造。分子間の点線は水素結合を表す。

MBI 単結晶薄膜は 2 章の Hdppz-Hca と同様に挟み込み法で作製した。予め金電極を蒸着したガラス基板と表面を疎水処理したガラス基板の間に MBI 溶液（溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド）を挟み、溶媒を蒸発させることで電極をまたぐ単結晶薄膜を成長させた（図 3.3）。電極の線幅と間隔は  $L/S=50/50 \mu\text{m}$  であり、電極の厚さは  $32 \text{ nm}$ （Cr :  $2 \text{ nm}$ , Au :  $30 \text{ nm}$ ）である。溶液の濃度は  $15 \text{ wt}\%$  である。得られた MBI 薄膜の膜厚は  $500 \sim 1,500 \text{ nm}$  である。

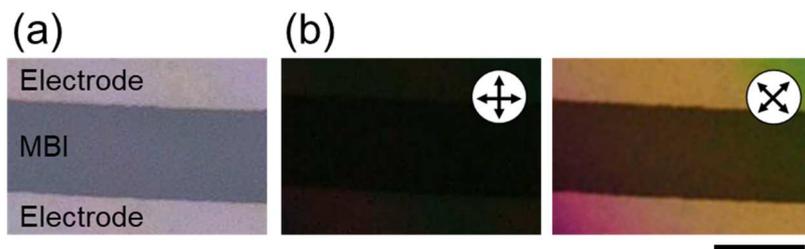


図 3.3 MBI 単結晶薄膜の顕微鏡像

(a) 電極上に作製した MBI 単結晶薄膜の顕微鏡像。(b) MBI 薄膜のクロスニコル像。右図は偏光を  $45^\circ$  回転させた像。スケールバー:  $50 \mu\text{m}$ 。

### 3.3.2 MBI 薄膜のドメイン観察

図 3.4(a)は、偏光子と検光子を平行 ( $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ ) および直交 ( $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$ ) に配置した場合の複屈折 FFMI 像である。いずれの結果においても、赤(正の信号)と青(負の信号)の明確なコントラストが観測され、 $[110]_{\text{tetra}}$  方向に沿って数  $\mu\text{m}$  の幅を持つストライプ状のドメインが伸びていることがわかる。なお、赤色領域と青色領域は符号を除けば同じ信号強度である。一方、 $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  像においては、 $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  像と逆符号の信号が観測されている。検光子の方位による変調信号の符号の変化は、図 3.1(c)及び(3.5)式に示した通り、外部電場  $E_{\text{ext}}$  による楕円偏光の変調を考えると妥当である。

一方、複屈折 FFMI 測定と同じ領域について PFM (Cypher ; Oxford instruments) 測定も行った。図 3.4(b)は自発分極の面直成分および面内成分をそれぞれ測定した位相像である。図 3.4(a)と図 3.4(b)の比較から、複屈折 FFMI 測定により得られた像は PFM 測定により得られたドメイン構造と一致することが確かめられた。また、面直、面内 PFM のいずれにおいても隣接するドメインの位相が変化していることから、自発分極の面外、面内成分の両方が反転しており、観測されたドメイン構造は $[100]_{\text{tetra}}$  方向または $[010]_{\text{tetra}}$  方向に沿った反平行な自発分極により構成されていることが明らかになった。すなわち、本来 2 軸の分極方位をもつにもかかわらず、 $90^{\circ}$ ドメイン壁は観測されていない。これは以前の報告と一致する結果である [5]。以上の結果から、複屈折 FFMI 法により反平行の強誘電ドメインが可視化されることが示された。また、図 3.4(c)は $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ の強度と変調電圧の関係を測定した結果である。 $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ は印加された変調電圧に比例しており、反転対称性の欠如に由来する一次電気光学効果 (ポッケルス効果) が $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ の起源であるという予想を裏付けている。

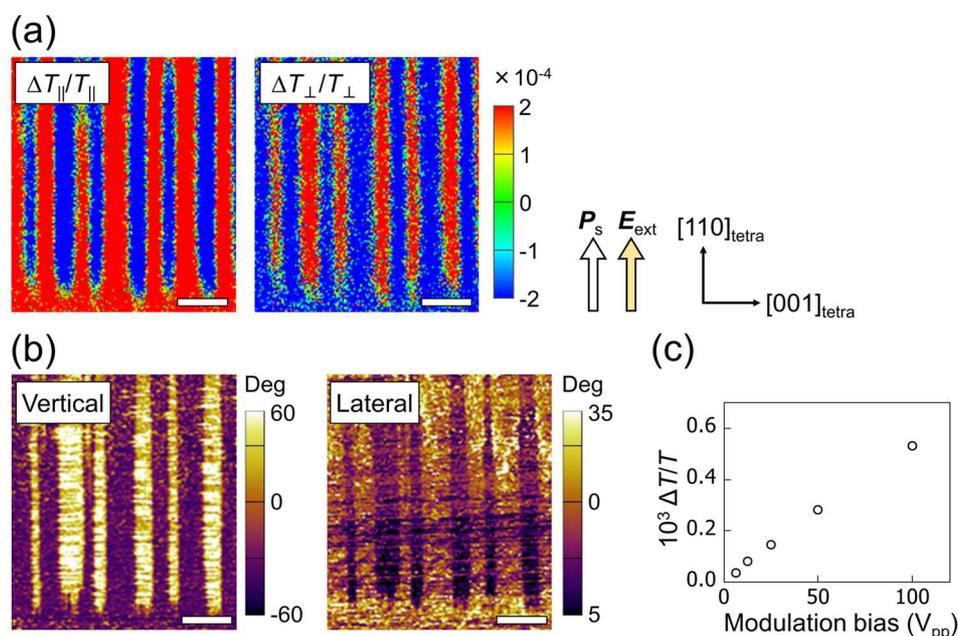


図 3.4 MBI 単結晶薄膜の複屈折 FFMI 測定と PFM 測定。

(a) MBI 単結晶薄膜について測定した複屈折 FFMI 像。左右の像はそれぞれ  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  (左図) と  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  (右図) の結果。白矢印とオレンジ矢印はそれぞれ自発分極の面内成分 ( $\mathbf{P}_s$ ) と印加電場 ( $\mathbf{E}_{\text{ext}}$ ) の方向を表す。(b) (a) と同じ領域で測定した面直 (左図) および面内 (右図) PFM 像。それぞれ自発分極の面直成分と面内成分を示す。(c) 変調電圧の大きさに対する  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  の依存性。スケールバー:  $2 \mu\text{m}$ 。

### 3.3.3 複屈折 FFMI 信号の波長依存性

MBI 薄膜の光学特性およびその電気光学応答を調べるために、吸収率、 $T_{\parallel}$  ( $T_{\perp}$ )、および  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  ( $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$ ) についてスペクトル解析を行った。まず、図 3.5(a) に示すように、分光光度計 (MSV-5200; JASCO) を用いて  $[110]_{\text{tetra}}$  方向の偏光と、 $[001]_{\text{tetra}}$  方向の偏光についてそれぞれ吸収スペクトルを測定した。縦軸は吸光度と膜厚から計算した吸収係数である。得られたスペクトルからわかる通り、MBI は可視光域に吸収がなく透明な結晶である。また、283 nm 付近の吸収ピークは MBI 分子の  $\pi-\pi^*$  遷移による吸収であり、 $[110]_{\text{tetra}}$  偏光の吸収係数は  $[001]_{\text{tetra}}$  偏光の吸収係数よりもはるかに大きいことがわかった。

そこで、MBI の分子軌道を時間依存 DFT (密度汎関数理論) により計算した (B3LYP/6-31+G (d, p))。得られた HOMO と LUMO の分子軌道はいずれも分子平面に対して対称であり (図 3.5(b))、遷移双極子モーメントは分子平面に対して平行であることがわかった (図 3.5(c))。結晶において MBI 分子は  $(001)_{\text{tetra}}$  面にほぼ平行であることから (図 3.2)、遷移双極子モーメントも  $(001)_{\text{tetra}}$  面にほぼ平行となり、吸収係数に大きな異方性が現れたと考えられる。

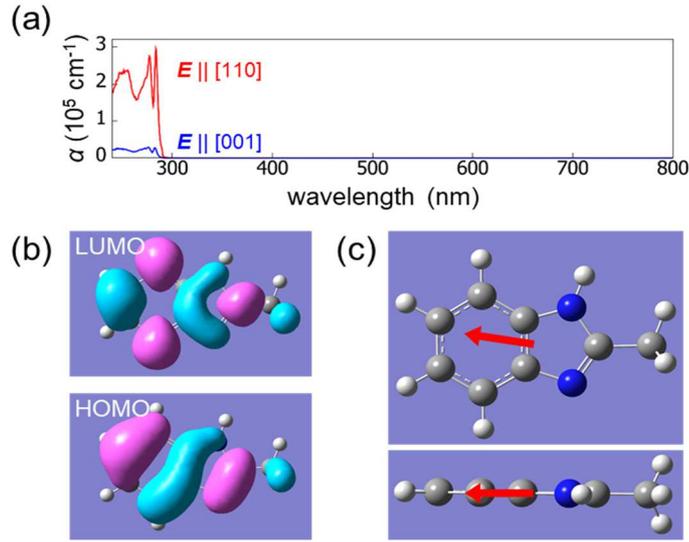


図 3.5 MBI 単結晶薄膜の吸収スペクトルと MBI の分子軌道。

(a)  $[110]_{\text{tetra}}$  (赤) と  $[001]_{\text{tetra}}$  (青) 方向の偏光で測定した MBI 薄膜の吸収スペクトル。縦軸は吸光度と膜厚から計算した吸収係数。(b) DFT 計算で求めた MBI 分子 HOMO 軌道 (下図) と LUMO 軌道 (上図)。(c) MBI 分子における基底状態から第一遷移状態への遷移双極子モーメント (赤矢印)。

図 3.6(a)は膜厚 1,440 nm の MBI 単結晶薄膜について可視光域で測定した  $T_{\parallel}$  と  $T_{\perp}$  のスペクトルであり、吸収がない可視光域において  $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$  が波長に依存して増減を繰り返すことが観測された。 $T_{\parallel}$  と  $T_{\perp}$  スペクトルの振動は、図 3.6(a)の上部に模式的に示したように、結晶を透過する楕円偏光の楕円率が波長に依存して変化する様子を表している。このとき、 $T_{\parallel}$  と  $T_{\perp}$  は  $\mathbf{E}_x$  と  $\mathbf{E}_y$  の位相差  $\phi$  に依存し、(3.2, 3.3)式で表される。MBI 薄膜の複屈折を見積もるために、下記の通り  $n_y - n_x$  がセルマイヤーの分散式に従うと仮定して補正した理論式を用いて、 $T_{\parallel}$  ( $T_{\perp}$ ) スペクトルのフィッティングを行った (図 3.6(a)破線)。

$$n_y - n_x = \sqrt{A + B \left( \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \right)} \quad (3.7)$$

$$T_{\parallel} = C + D \cos^2 \left( \frac{\pi d}{\lambda} (n_y - n_x) \right) \quad (3.8)$$

$$T_{\perp} = C + D \sin^2 \left( \frac{\pi d}{\lambda} (n_y - n_x) \right) \quad (3.9)$$

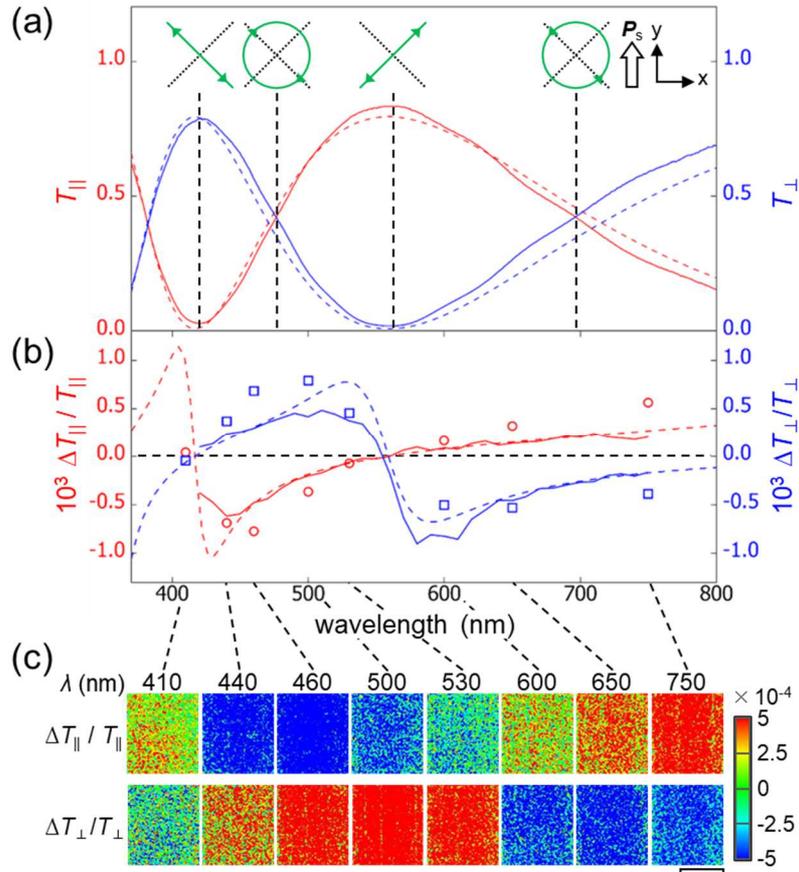


図 3.6 MBI 単結晶薄膜の電場変調スペクトル。

(a)  $T_{\parallel}$  (赤線) と  $T_{\perp}$  (青線) の波長依存性。(b) 複屈折 FFMI (赤丸, 青四角) と電界変調分光法 (赤実線, 青実線) で測定した  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  と  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  の波長依存性。青破線と赤破線はそれぞれ  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  と  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  を理論曲線でフィッティングしたもの。(c) 複屈折 FFMI 測定において波長を変化させて測定した  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  像と  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  像。スケールバー: 10  $\mu\text{m}$ 。

(3.7-9)式の  $A, B, C, D$  はフィッティングパラメータである。また、 $\lambda_0$  は共鳴波長 (定数) であり、吸収スペクトル (図 3.5(a)) のピーク波長をもとに、 $\lambda_0 = 283 \text{ nm}$  を用いた。フィッティング結果から  $A = 0.125, B = 0.074, C = 0.008, D = 0.785$  が得られ、この値を用いて  $\lambda = 600 \text{ nm}$  における MBI の複屈折  $n_y - n_x$  を算出すると 0.39 であることがわかった。また、 $[110]_{\text{tetra}}$  偏光と  $[001]_{\text{tetra}}$  偏光を用いて観測された干渉スペクトル (図 3.7) と膜厚 (2,550 nm) の関係から屈折率を大まかに見積もったところ (付録 C)、 $\lambda = 600 \text{ nm}$  における屈折率はそれぞれ  $n_y = 2.11, n_x = 1.65$  と見積もられた。以上の結果から、MBI の複屈折は、代表的な非線形光学材料である  $\text{LiNbO}_3$  の複屈折 ( $< 0.1$ ) [136]等と比較してはるかに大きいことが明らかになった。MBI における大きな屈折率異方性は、平面状の  $\pi$  共役分子が互いにほぼ平行に積層した、分子性結晶に特徴的な構造に由来すると考えられる。

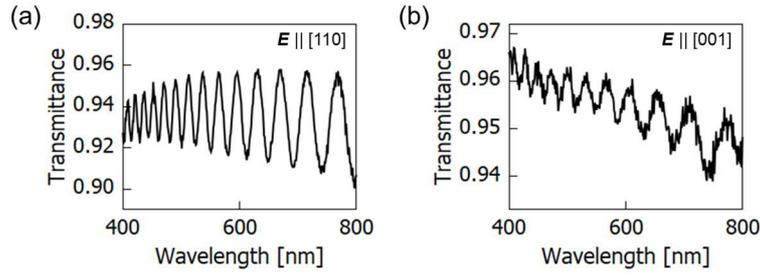


図 3.7 MBI 単結晶薄膜の干渉スペクトル。

(a, b) (a)  $[110]_{\text{tetra}}$  偏光と、(b)  $[001]_{\text{tetra}}$  偏光を入射して測定した MBI 単結晶薄膜の透過率スペクトル。スペクトルの振動は MBI/基板界面および MBI/大気界面で反射する光の干渉であり、振動周期が小さいほど屈折率が高いことを示す (付録 C)。

さらに、分光器 (M25-GT; 分光計器) とロックインアンプ (LI 5640; エヌエフ回路設計ブロック) を用いて変調分光測定を行い、 $T_{\parallel}$  と  $T_{\perp}$  の電場応答 ( $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ ,  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$ ) の波長依存スペクトルを測定した。変調分光測定の方法は 2 章に記載した通りであり、本章では偏光子と検光子を追加した。また、複屈折 FFMI 測定 of 波長を掃引することにより、 $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  像と  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  像の波長依存性を測定した。

図 3.6(b) は電場変調スペクトルの結果である。楕円偏光の変形に伴い  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ ,  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  はいずれも波長に強く依存し、560 nm 付近において  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  ( $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$ ) の符号が負 (正) から正 (負) へ変化する様子が観測されている。また、複数の波長で複屈折 FFMI 測定を行った結果 (図 3.6(c))、複屈折 FFMI 像から検出された  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$  および  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  の波長依存性は、電場変調分光測定で得られた  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ ,  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  スペクトルと同様の傾向を示すことがわかった (図 3.6(b) 赤丸と青四角)。また、 $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$  スペクトルのフィッティングで得られたパラメータ ( $A, B, C, D$ ) を用いて、(3.4) 式に従って  $\Delta T_{\parallel}/T_{\parallel}$ ,  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  スペクトルをフィッティングすることができた (図 3.6(b) 破線)。この結果から電気光学係数  $\partial(n_y - n_x)/\partial E_{\text{ext}}$  は、 $\lambda = 600 \text{ nm}$  で約 10 pm/V と見積もられた。

MBI における電気光学応答の特徴を明らかにするために、複屈折の大きさが異なる MBI と  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) について透過スペクトルおよび変調スペクトルの比較を行った。図 3.8(a) は (3.3) 式に基づいて計算した MBI と LNO の  $T_{\perp}$  スペクトルである。また、 $T_{\perp}$  スペクトルのフィッティング結果 (図 3.6(a)) と (3.4) 式に基づいて計算した  $\Delta T_{\perp}$  スペクトルと  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  スペクトルを図 3.8(b, c) に示す。パラメータとしては、MBI は  $(n_y - n_x) = 0.39$ ,  $\partial(n_y - n_x)/\partial E_{\text{ext}} = 10 \text{ pm/V}$ 、LNO は  $(n_y - n_x) = n_o - n_e = -0.09$ ,  $\partial(n_y - n_x)/\partial E_{\text{ext}} = (1/2)(r_{33}n_e^3 - r_{13}n_o^3) = 106 \text{ pm/V}$  を用いた。また、外部電場  $E_{\text{ext}}$  は測定と同じく  $E_{\text{ext}} = 10 \text{ kV/cm}$  とした。MBI の値は実験結果から推定し、LNO については文献値 [137] を用いた。MBI と LNO のスペクトルを比較すると、大きな複屈折をもつ MBI は LNO に比べて  $T_{\perp}$  スペクトルが強い波長依存性を示し、それに伴い  $\Delta T_{\perp}$  スペクトルと  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  スペクトルに符号の変化が生じることがわかる。よって MBI 薄膜の複屈折

FFMI で観測された強い波長依存性は、MBI の大きな複屈折に起因することがわかった。つまり、分子性結晶に特有の異方的な結晶構造によって電気光学効果が特異な波長依存性を示すことが明らかになった。

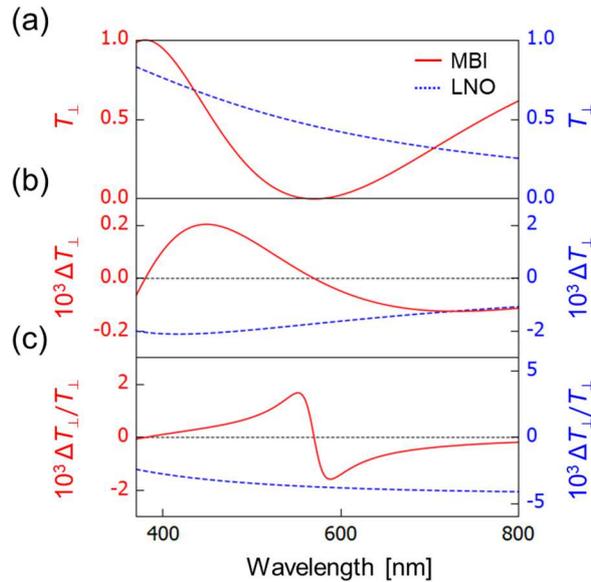


図 3.8 MBI と LiNbO<sub>3</sub> の電場変調スペクトルの比較。

(a, b, c) MBI および LiNbO<sub>3</sub> について計算された、(a)  $T_{\perp}$ 、(b)  $\Delta T_{\perp}$ 、(c)  $\Delta T_{\perp}/T_{\perp}$  の波長依存スペクトル。

### 3.3.4 ドメイン壁の 3 次元方位

MBI 薄膜のドメイン構造をみると (図 3.4)、 $[110]_{\text{tetra}}$  に沿って形成されるドメイン壁 (DW1) は、 $[001]_{\text{tetra}}$  に沿って形成されるドメイン壁 (DW2) よりも直線的で、長いことがわかる。そこで、これら特徴が異なる 2 種類のドメイン壁に注目し、DW1 と DW2 を横断する線分上における複屈折 FFMI 信号の分布を解析した (図 3.9(a))。この結果から、DW2 における FFMI 信号は  $1.4 \mu\text{m}$  の距離にわたり緩やかに変化するのに対し、DW1 では  $0.5 \mu\text{m}$  未満の短距離で急峻な信号変化を示すことがわかった。2 章の議論と同様に、透過光を利用する複屈折 FFMI の信号強度は深さ方向のドメイン構造を反映すると考えられる。すなわち、逆向きのドメインが深さ方向に重なっている場合 (ドメイン壁が基板面の法線に対して傾斜している場合)、各ドメインの電気光学応答が打ち消されるため、ドメイン境界において比較的弱い信号が検出される。したがって、MBI 薄膜の DW2 で観測された弱い信号の領域は、ドメイン壁の傾きを反映していると考えられる。膜厚が異なる薄膜について、ドメイン壁における FFMI 信号の遷移領域の幅 ( $w$ ) を比較した結果、DW2 の幅  $w$  は膜厚に比例し、

その傾きは約  $48.3 \pm 4.9^\circ$  であることがわかった (図 3.9(b))。MBI 薄膜中の自発分極  $P_s$  は  $(001)_{\text{tetra}}$  面内において基板から  $\pm 45^\circ$  傾いた 2 軸の方位をもつことから (図 3.2)、DW2 は 2 軸の分極軸のいずれかに平行であると考えられる。このとき  $P_s$  に平行または垂直の 2 つの可能性が存在するが、電気的中性を保つために、DW2 は  $P_s$  に平行であると考えられる。一方、DW1 の幅  $w$  は光の回折限界にほぼ等しく、膜厚に依存しないことがわかる。このことから、DW1 は基板に対して垂直であり、 $P_s$  に平行な  $(001)_{\text{tetra}}$  面であると考えられる。したがって、DW1 と DW2 はいずれも  $P_s$  に平行な中性ドメイン壁であり、MBI 薄膜ではドメイン壁の静電エネルギーを最小化するドメイン構造が形成されることが明らかになった (図 3.9(c))。また、これにより MBI は 2 軸の自発分極をもつが、2 章で扱った 1 軸性の Hdppz-Hca と同様のドメイン構造を形成することが明らかとなった。一方、観測されたドメイン構造は  $[110]_{\text{tetra}}$  方向に (DW1 に沿って) 伸びたストライプ状であることから、DW2 の界面エネルギーは DW1 よりも大きいことが示唆される。DW2 は  $[110]_{\text{tetra}}$  と  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{tetra}}$  方向に形成された一次元水素結合鎖を横断するため、DW2 の周辺では水素結合中のプロトンが不安定な状態にあると考えられる。

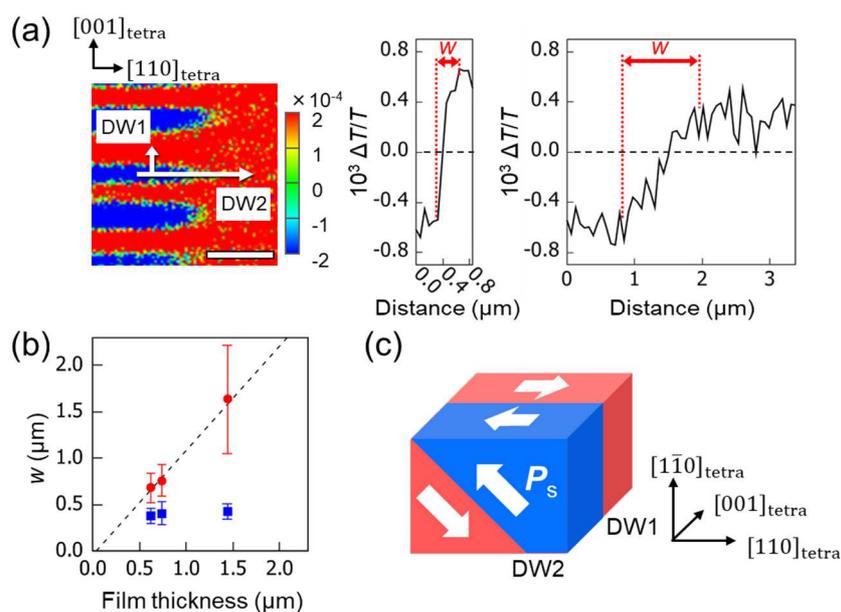


図 3.9 MBI 単結晶薄膜におけるドメイン壁の 3 次元方位

(a) MBI 薄膜の複屈折 FFMI 像 (左)、および DW1 (中央) と DW2 (右) を横断する線分上の FFMI 信号プロファイル。FFMI 像の白矢印は、信号強度をプロットした線分を表す。(b) ドメイン壁における FFMI 信号の遷移領域の幅 ( $w$ ) の膜厚依存。DW1 (青四角) と DW2 (赤丸) についてそれぞれプロットした。破線は DW2 の結果を線形フィットしたもの。(c) MBI 薄膜における強誘電ドメイン構造の模式図。スケールバー:  $2 \mu\text{m}$

### 3.4 本章のまとめ

本章では偏光顕微鏡観察に基づいて透明強誘電体の薄膜における強誘電ドメイン構造を可視化する複屈折 FFMI 法を開発した。この手法は、強誘電体の一次電気光学効果（ポッケルス効果）に基づき、電界印加により異なるドメインを透過する光に生じる楕円度の差を測定する。順電界と逆電界を印加することによる偏光状態の微小な変化を CMOS エリアイメージセンサの差分画像処理を用いて高感度に一括検出することに成功した。本手法は 2 章で開発した可視光を吸収する材料にのみ適用可能な FFMI とは異なり、透明な無機強誘電体や多くの分子性強誘電体を含めて一般の強誘電体に適用可能である。

この複屈折 FFMI 法を用いて、透明な水素結合型有機強誘電体である MBI の単結晶薄膜におけるストライプ状のドメイン構造を可視化することに成功した。また、PFM による面直および面内成分の測定により、MBI は 2 軸の自発分極をもつが、ドメイン構造はそのうちの 1 軸の分極で構成されることを明らかにした。また、波長を掃引したところ、複屈折 FFMI 信号は波長に対して強い依存性を示し、同様の波長依存性が変調分光スペクトルからも得られた。2 枚の偏光子が直交（または平行）状態の透過率スペクトルから MBI の複屈折の大きさを測定した結果、0.39 という大きな値をもつことがわかり、これが複屈折 FFMI 信号の波長依存性の起源であることを明らかにした。MBI は平面状の分子形状をもち、それが互いにほぼ平行に積層する異方的な結晶構造であるために大きな複屈折性をもつと考えられる。また、本手法は透過光を用いることにより深さ方向のドメイン構造も解析可能であり、MBI 薄膜において膜面に垂直なドメイン壁と、膜面垂直方向から傾いたドメイン壁の 2 種類が存在することを明らかにした。さらにドメイン壁の傾き角と結晶構造を比較したところ、ドメイン壁は自発分極の軸に対して平行に形成されることを明らかにした。これは 2 章で扱った 1 軸性の水素結合型強誘電体と同様の傾向である。

複屈折 FFMI 法は LED 等の非コヒーレント光を用いる偏光顕微鏡に基づいた単純な測定手法である。また、エリアイメージセンサにより電気光学応答の空間分布を高感度・高分解能で一括測定する手法であり、強誘電体に限らず電気光学応答を示す物質群に汎用的に利用可能である。実際に、フェロアキシシャル物質と呼ばれる新しいフェロイック物質が示す電気旋光効果を複屈折 FFMI 法を用いて測定し、物質中の時計回りと反時計回りのドメイン構造を可視化することに成功している[138]。このように本手法は強誘電体を含めた様々なフェロイック物質における電気光学効果やドメイン構造を理解するための有効な手法であると期待される。

## 第4章

# 水素結合型強誘電体を用いた FeFET の作製

### 4.1 背景と目的

エレクトロニクスの発展に不可欠な素子の一つが、情報の記録・読み出しを行うメモリ素子である。強誘電体は分極方向が異なる2つ以上の状態をもつことから、各状態をデジタルデータの1と0に対応させることでメモリ素子に応用される。また、それぞれの分極状態が自発的に保持されるため、データの保存に電力供給を必要としない不揮発メモリを作製することができる。これまでに、強誘電体を利用した不揮発メモリとして、強誘電体ランダムアクセスメモリ (FeRAM)、強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET)、強誘電体トンネル接合 (FTJ) [14-17]など複数の構造が開発されている。FeRAMは、極板間に強誘電体を用いたキャパシタとトランジスタを組み合わせた構造である。キャパシタに電圧を印加した際の変位電流の有無により分極方向を検出するが、その際に分極が反転するため、読み出しと同時に再書き込みが必要となる。一方、FeFETは電界効果トランジスタの絶縁層に強誘電体を用いる素子であり、チャンネル電流の大きさにより分極方向を検出できるため、分極状態を非破壊で読み出すことができる。また、トランジスタ構造のみで成立するため高集積化が可能である。

FeRAMとFeFETはいずれも強誘電体の残留分極による表面電荷を利用した動作原理であるため、薄膜において面直方向の分極をもつ必要がある。しかし、自発分極の大きさについては必要な条件が異なる。FeRAMの場合は大きな変位電流を得るためになるべく大きな残留分極が求められるが、FeFETの場合はチャンネル形成に必要な電荷密度を半導体層に誘起できればよく、 $1\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の分極で動作する。むしろ、FeFETは残留分極が過大になると強誘電体の  $P$ - $E$  ヒステリシスループが飽和せず、メモリウィンドウの減少や分極保持特性の劣化につながるということが指摘されている[139]。そのため、PZTなど残留分極が $30\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える無機材料の場合は、この問題を解消するためにチャンネルとゲート電極の面積比を調整するなど素子構造の複雑化が必要になる[140]。一方、分子性強誘電体は数 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の残留分極をもつ材料が多いため、FeFETへの応用に適すると考えられる。しかし、低分子で構成される強誘電体は溶媒や熱で容易に損傷するため、溶液プロセスや蒸着プロセスを用いて他材料と積層化することが困難であり、これまでFeFETの検討は高分子強誘電体を中心に行われてきた[141, 142]。

そこで本研究では、近年開発された半導体薄膜および金属電極の転写手法を応用することにより、低分子強誘電体に損傷を与えずにFeFETを構築することを目指した。強誘電体

としては、水素結合型有機強誘電体の一種であり薄膜において面直方向の残留分極 ( $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) をもつ MBI (2-methylbenzimidazole) [70]を用いた。本章ではまず背景として FeFET の動作機構と薄膜転写手法について述べる。次に、有機半導体の転写によるボトムゲート FeFET 構造の作製と、金属電極の転写によるトップゲート FeFET 構造の作製について議論する。

#### 4.1.1 強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET)

図 4.1(a)に示すように、FeFET はゲート電極、強誘電体、半導体、ソースおよびドレイン電極を積層した構造であり、強誘電体層における自発分極  $P_s$  の方向によってソースドレイン間の電流 ( $I_D$ ) をスイッチングするデバイスである。半導体層に p 型を用いる場合、強誘電体層の自発分極  $P_s$  が下向きの場合には半導体 / 強誘電体界面にキャリアが誘起されるため  $I_D$  が流れ (オン状態)、 $P_s$  が上向きの場合にはキャリアが誘起されず  $I_D$  が流れない (オフ状態)。オン状態とオフ状態の切り替えは、ソースゲート間に電圧 ( $V_G$ ) を印加し  $P_s$  を反転することにより行われる。また、強誘電体の  $P_s$  は  $V_G$  がゼロでも保持されるため、電力を消費せずにオン (オフ) 状態を保持することができる。そのため、FeFET の  $I_D$ - $V_G$  特性は図 4.1(b)に示す通りヒステリシスを描き、 $V_G=0$  において  $I_D$  がオン、オフの 2 つの状態をもつ。このとき、オン状態とオフ状態の電流の比はオン/オフ比と呼ばれ、分極反転に必要な電圧 (抗電圧  $V_c$ ) の 2 倍がメモリウィンドウと呼ばれる。本研究では分子性強誘電体と有機半導体を組み合わせて FeFET の構築を行う。

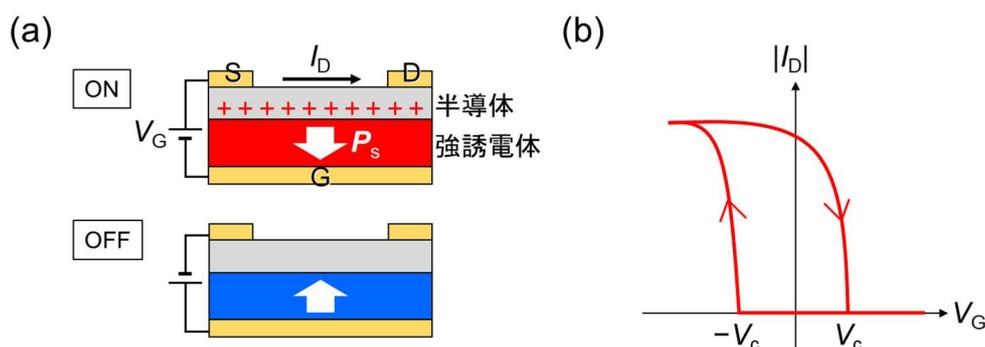


図 4.1 強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) の構造と特性。

(a) FeFET の模式図。ゲート電極 (G)、強誘電体、半導体、ソース (S) およびドレイン電極 (D) が積層した構造である。強誘電体の自発分極 ( $P_s$ ) の方向によって、オン状態 (上図) とオフ状態 (下図) の 2 つの状態をもつ。(b) FeFET の電気特性の模式図。ゲート電圧を掃引することで、強誘電体層の自発分極が反転し、オン状態とオフ状態が切り替わる。

## 4.1.2 有機半導体転写手法および金属電極転写手法

FeFET などの電子デバイスを作製するためには、機能が異なる複数の材料について薄膜を積層化させる必要がある。しかし、分子間の結合が弱い低分子材料は積層化プロセスにおいて下地材料が損傷を受けやすい。そのため、分子性材料の物性をデバイス動作に活用するためには、材料開発に加えて作製プロセスの開発が不可欠である。近年、有機半導体薄膜や金属電極を他材料の上にダメージフリーで転写する新しい手法を東京大学の牧田らが報告している[143, 144]。これらの転写手法により、これまで積層化が困難だった材料を薄膜デバイスに組み込むことが可能になり、デバイス構築における材料やデバイス構造の選択肢が大きく広がった。

有機半導体薄膜の転写手法について模式図を図 4.2(a)に示す。表面が超親水性を示す基板上に有機半導体の単結晶薄膜を塗布したものを、転写先基板の表面に接するように設置する。二つの基板の接点に水を滴下すると、高撥水性表面を有する半導体膜と超親水性基板の表面エネルギー差により、半導体膜と基板の界面に水が浸入し、半導体膜がもう一方の基板に転写される。

金属電極の転写手法について模式図を図 4.2(b)に示す。予め剥離層を形成した基板上に電極を真空蒸着等で形成した後、厚さ 100 nm 程度の高分子薄膜を製膜する。さらに、ハンドリングを容易にするために厚さ 20-30  $\mu\text{m}$  程度の水溶性高分子厚膜を塗布する。これらを基板から剥離することで、電極が埋め込まれ、平滑な表面をもつ多層膜を得ることができる。作製した電極付き多層膜を転写先基板の上に載せ、加温しながら押し付けることにより多層膜が柔軟になり転写先に接着する。さらに上から水を滴下して水溶性高分子層を溶解させ、電極が埋め込まれた高分子薄膜が静電気力によって付着した構造を得る。

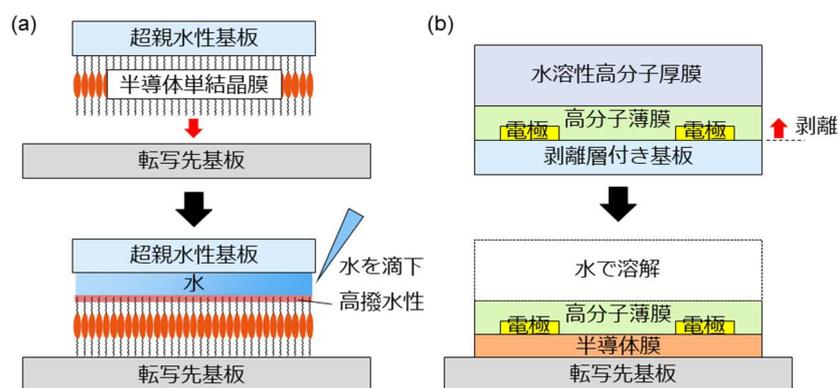


図 4.2 半導体および電極の転写手法

(a) 有機半導体単結晶膜の転写手法。 (b) 電極の転写手法。

## 4.2 ボトムゲート FeFET の試作

まず MBI 単結晶薄膜の上に有機半導体単結晶薄膜を転写することにより、ボトムゲート FeFET の作製を試みた。

ドーパされた導電性 Si 基板と撥水処理したガラス板の間に MBI の N,N-ジメチルホルムアミド溶液(0.75 wt%)を挟み、自然乾燥させることで MBI 単結晶薄膜を作製した。一方、有機半導体薄膜は下記の通り別基板に作製したものを転写した。表面を UV/O<sub>3</sub> 処理により親水化したガラス基板上に、DNBDT 誘導体[145]の一つである低分子有機半導体 C9-DNBDT-NW (図 4.3 (a)) の単結晶薄膜を連続エッジキャスト法[146]により製膜した。連続エッジキャスト法は、図 4.3 (b)に示すように、ブレードに半導体溶液を供給しつつ基板を移動させることで半導体結晶を連続的に成長させる手法であり、単結晶薄膜を大面積に塗布可能な手法である。さらに 4.1.2 節で述べた半導体膜転写手法を用いて、C9-DNBDT-NW 単結晶薄膜を MBI 単結晶上に積層した。得られた MBI 薄膜の膜厚は 550 nm、C9-DNBDT-NW 薄膜の膜厚は 12 nm である。なお半導体層の作製および転写は東京大学竹谷研究室の牧田龍幸氏が行った。

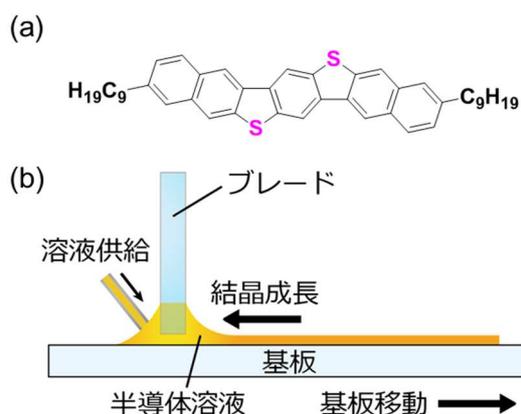


図 4.3 有機半導体薄膜の製膜手法

(a) MBI, (b) C9-DNBDT-NW の化学構造式。 (c) 連続エッジキャスト法の模式図。

図 4.4 に、MBI 単結晶薄膜の顕微鏡像と、さらに C9-DNBDT-NW 単結晶薄膜を転写後の顕微鏡像を示す。作製された MBI 薄膜の単結晶性がクロスニコール観察より確かめられている (図 4.4 (a, b))。また、C9-DNBDT-NW の転写後についても顕微鏡観察およびクロスニコール観察 (図 4.4 (c, d)) において MBI 薄膜に変化がみられないことから、下地の MBI 層に損傷を与えずに C9-DNBDT-NW 単結晶薄膜が転写されたことがわかった。

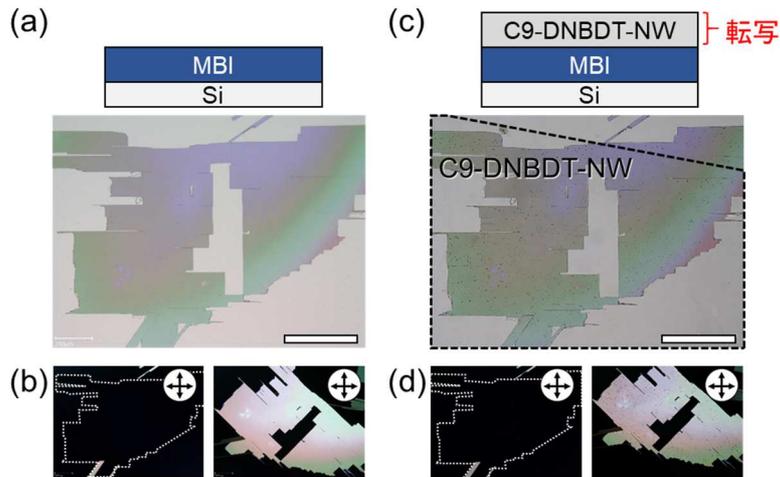


図 4.4 ボトムゲート素子の作製プロセス。  
 (a, b) Si 基板上に製膜した MBI 単結晶薄膜の顕微鏡像(a)とクロスニコール観察(b)。  
 (c, d) C9-DNBDT-NW 転写後の顕微鏡像(c)とクロスニコール観察(d)。C9-DNBDT-NW  
 は黒破線枠内。スケールバー：400  $\mu\text{m}$ 。

MBI 薄膜および半導体転写後の積層膜の電気特性を調べるために、面直方向の電界を印加することにより分極反転電流を測定した。MBI 薄膜は真空蒸着等のプロセスで損傷するため、上部電極としては液体金属である共晶 Ga-In (EGaIn)の液滴を接触させた。図 4.5(a)は MBI 単結晶薄膜について Si 基板-EGaIn 間に電圧を印加して測定した電流特性である。EGaIn の接触面積は不確かであるため、分極には変換せず電流値をそのままプロットしている。 $\pm 3 \text{ V}$  付近 ( $-3.1 \text{ V}$ ,  $+3.4 \text{ V}$ ) において MBI の分極反転に伴う電流のピークが観測されている。図 4.5(b)は C9-DNBDT-NW 薄膜を転写後に同様の方法で測定した変位電流である。測定の際は、MBI 結晶の内周に沿って半導体層をトリミングすることにより、MBI 結晶の外側（半導体が Si 基板上に直接積層する領域）の影響を除いている。積層膜においても MBI の分極反転に伴う電流のピークが観測され、半導体層の転写後も MBI 層の強誘電性が失われないことが確認された。また、ピークが観測された電圧 ( $-3.2 \text{ V}$ ,  $+3.2 \text{ V}$ ) は半導体層の転写前とほぼ一致することがわかった。半導体層 (12 nm) が強誘電体層 (550 nm) に比べて極めて薄いため、印加した電圧の大部分が強誘電体層にかかると考えられる。なお、半導体層の転写前後で電流値が異なることは EGaIn 液滴の接触面積が異なるためであると考えられる。

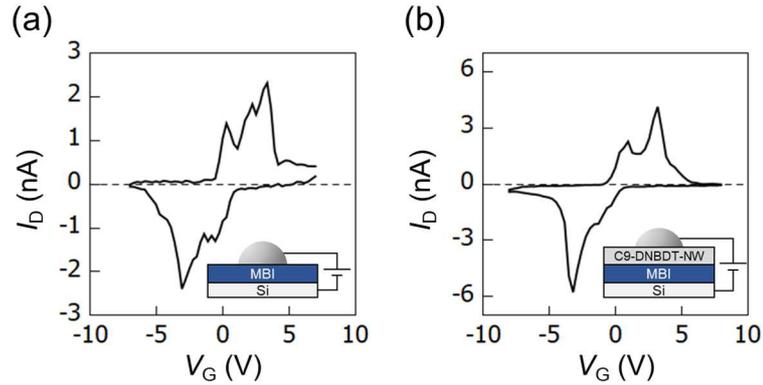


図 4.5 MBI 薄膜の分極反転電流測定

(a, b) (a) MBI 単結晶薄膜および、(b) MBI / C9-DNBDT-NW 積層膜の変位電流。膜の表面に共晶 Ga-In の液滴を接触させ、面直方向の電界を印加して測定した。

さらに、MBI / C9-DNBDT-NW 積層構造について、半導体層の表面に EGaIn 液滴を 2 つ接触させたものをそれぞれソース、ゲート電極とし、Si 基板をゲート電極として  $I_D - V_G$  特性の測定を試みた (図 4.6(a))。しかし、ドレイン電流を観測することはできなかった。キャパシタ構造におけるヒステリシス測定の結果 (図 4.5) から、電極直下において分極が反転することが示されているため、ソースドレイン電極間におけるキャリア伝導に課題があると考えられる。半導体薄膜を転写前の MBI 単結晶の表面を AFM (原子間力顕微鏡) で観察すると数 nm 程度の凹凸が観測されることから (図 4.6(b))、MBI / C9-DNBDT-NW 界面のラフネスによってキャリア伝導が阻害されていると考えられる。また、EGaIn の仕事関数 (4.2 eV) と C9-DNBDT-NW の HOMO 準位 (5.2 eV) [145] の差が大きいためキャリアが注入されにくいことも考えられる。

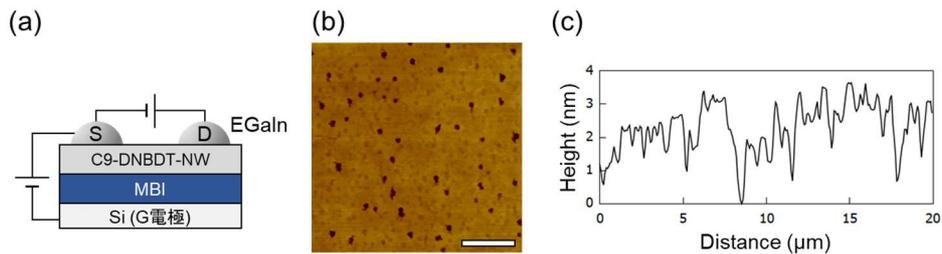


図 4.6 ボトムゲート FeFET の模式図と MBI 単結晶薄膜の表面状態

(a) MBI / C9-DNBDT-NW 積層構造を有するボトムゲート FeFET の模式図。半導体層の表面に EGaIn 液滴を接触させ、ソースおよびドレイン電極とした。(b) MBI 単結晶薄膜の表面における AFM 像。(c) AFM 測定(b)の 1 次元プロファイル。スケールバー: 5  $\mu\text{m}$ 。

### 4.3 トップゲート FeFET の試作

次に、ポリマー半導体薄膜を下地層とし、上から MBI の多結晶薄膜を製膜することによりトップゲート構造の FeFET を作製した。ポリマー半導体の薄膜は MBI 単結晶に比べて平滑な表面を得られるため、ボトムゲート型に比べて強誘電体/半導体界面において良好なキャリア伝導が期待される。

#### 多結晶 MBI 薄膜

図 4.7(a)に Si 基板上に製膜した MBI 多結晶薄膜のクロスニコル像を示す。数 100  $\mu\text{m}$  サイズの結晶グレインで構成されており、各結晶グレインにおいて入射偏光に沿った方向および直交した方向に暗い領域がみられる。このことから、それぞれのグレインは光学軸が放射状に配向した球晶であることがわかる。また、MBI 多結晶薄膜においては $(110)_{\text{tetra}}$ 面が基板に平行であると報告されていることから[147]、単結晶薄膜と同様に $[001]_{\text{tetra}}$ 方向が基板に平行であり、分子が基板に対して垂直に配向した構造が形成される。よって MBI 多結晶薄膜における自発分極は基板に対して  $45^\circ$ 傾いた方向であり、面直方向にも分極成分をもつ (図 4.7(b)) と考えられる。

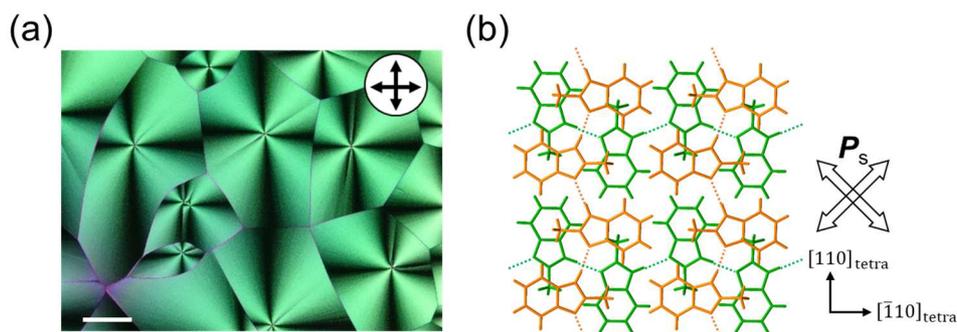


図 4.7 MBI 多結晶薄膜のクロスニコル像と結晶構造。

(a) Si 基板上に作製した MBI 多結晶薄膜のクロスニコル像。各結晶グレインにおいて入射偏光に沿った方向および直交した方向に暗い領域がみられることから、それぞれのグレインが球晶であることがわかる。(b) MBI の結晶構造。 $[100]_{\text{tetra}}$ または $[010]_{\text{tetra}}$ 方向に沿った 2 軸の自発分極をもつ (白矢印)。スケールバー: 200  $\mu\text{m}$ 。

#### トップゲート構造の作製

トップゲート FeFET は以下の手順で作製した (図 4.8(a))。まず真空蒸着法によりソースおよびドレイン電極をガラス基板上に作製し、その上にスピコート法でポリマー有機半導体 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [148]を製膜した (図 4.8(b))。溶媒としてクロロベンゼ

ンを用い (0.4 wt%)、回転数 2,000 RPM でスピコートを行った。ソース、ドレイン電極のまわりに沿って P3HT 薄膜をトリミングし、MBI 溶液をスピコート法で塗布することにより P3HT 薄膜上に MBI 多結晶薄膜を積層させた (図 4.8(c))。MBI 薄膜の塗布はエタノール溶液 (15 wt%) を用い、回転数 1,000 RPM でスピコートを行った。表面張力により MBI 溶液は P3HT 表面に濡れ広がりにくい、P3HT のトリミングにより溝を形成し溶液を保持することにより MBI のスピコート製膜が可能である。また、P3HT 薄膜のトリミングはチャンネル領域外からの電流の回り込みを防ぐ役割も果たす。MBI 層の上部に下記の通り別基板に作製したゲート電極を転写して積層させた。パターンニング用のガラス基板に剥離層として Decyltrimethoxysilane (DTS) の自己組織化単分子膜を気相法によって形成した。その上に Au 電極を真空蒸着し、ポジ型フォトリソ AZ 5214E (MicroChemicals) を用いたフォトリソグラフィによりゲート電極のパターンニングを行った。厚さ 100 nm 程度の Poly(methyl methacrylate) (PMMA) 薄膜を、酢酸ブチル溶液 (5 wt%) を用いて 2,000 RPM でスピコート法により製膜し、80 °C で 30 分間乾燥させた。さらに、Poly(vinyl alcohol) (PVA) 水溶液 (5 wt%) の塗布により、厚さ 20 – 30 μm 程度のハンドリング層を形成し、50 °C で 2 時間乾燥させた。その後 DTS 処理されたガラス基板から剥離することで、ゲート電極 / PMMA / PVA の積層フィルムを得た。作製したフィルムを 60 °C に加温しながら MBI 多結晶薄膜上に貼り付け、PVA 層を水に溶解させ、さらに 30 °C で 2 時間水中に浸漬することで PVA を完全に除去することにより、MBI 上にゲート電極 / PMMA が積層した構造を得た (図 4.8(d))。ソースおよびドレイン電極の厚さは 32 nm (Cr: 2 nm, Au: 30 nm)、P3HT の膜厚は 14 nm、MBI の膜厚は 1,500 nm、ゲート電極の厚さは 40 nm である。なおゲート電極の作製および転写は東京大学竹谷研究室の牧田龍幸氏が行った。

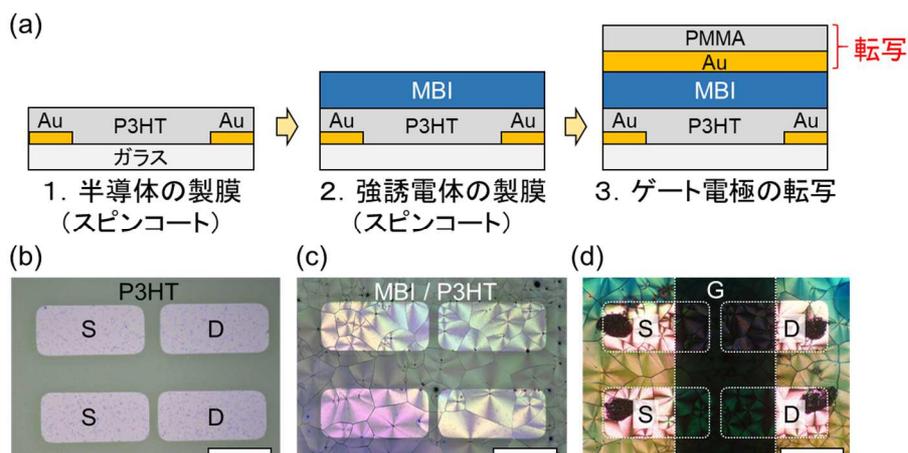


図 4.8 トップゲート素子の作製プロセス。  
 (a) 素子作製プロセスの模式図。 (b – d) 素子作製の各ステップにおける顕微鏡像。 (b) ソース、ドレイン電極を蒸着したガラス基板上に P3HT を製膜した状態。 (c) P3HT 薄膜上に MBI の多結晶薄膜を作製した状態。 (d) MBI 上にゲート電極を転写した状態。スケールバー：400 μm。

### トップゲート FeFET の評価

図 4.8(d)に示す通り、上記の簡易な溶液プロセスおよび転写プロセスにより FeFET 構造を構築することに成功した。また、ゲート電極の転写により MBI に損傷がないことが顕微鏡観察から確認され、転写手法を用いることにより MBI と金属電極の積層化が可能であることが示された。作製したトップゲート型 FeFET の  $I_D$ - $V_G$  特性を測定した結果、図 4.9(a)に示すようなヒステリシスが得られ、MBI の分極反転によるメモリ動作を観測することに成功した。これは水素結合型有機強誘電体で初めての観測である。また、 $I_G$ - $V_G$  特性 (図 4.9(b)) において変位電流によるピークが見られることから MBI の自発分極が反転していることが示されている。変位電流を積分し、ゲート電極の面積 ( $340 \times 680 \mu\text{m}^2$ ) を用いて電荷密度  $\sigma$  をプロットしたところ (図 4.9(b))、約  $3.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  に相当する分極が反転していることがわかった。これは単結晶 MBI で観測された残留分極 ( $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [70]に近い値であり、ゲート電圧の印加により MBI 層の分極が十分に反転していることを示している。

作製した FeFET において MBI は  $1.5 \mu\text{m}$  の厚膜であるが  $\pm 15 \text{V}$  の低電圧でメモリ動作が得られている。この結果から、MBI の膜厚を約  $400 \text{nm}$  に低減することで  $\pm 5 \text{V}$  のデバイス駆動が可能であると見積もられる (MBI と P3HT の比誘電率を 40, 4 として計算)。一方、強誘電体層にポリマー材料の P(VDF-TrFE)を用いた先行研究において、本研究と同様に半導体層が P3HT のトップゲート構造の場合、P(VDF-TrFE)の膜厚が  $700 \text{nm}$  のとき  $\pm 80 \text{V}$  のゲート電圧が必要であると報告されている[141]。また、P(VDF-TrFE)層の厚さを  $3.3 \text{nm}$  まで薄くすることによりボトムゲート構造の FeFET を  $\pm 5 \text{V}$  以下で動作可能であると報告されている[142]。ただし、この場合は P(VDF-TrFE)層の絶縁性が十分でないため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層をゲート電極と P(VDF-TrFE)層の間に挟む必要がある。以上のように、ポリマー材料は低電圧駆動と高い絶縁性の両立が難しいのに対し、小さな抗電場をもつ MBI は絶縁性を損なわない膜厚を用いて低電圧駆動が可能であり、印刷手法による FeFET の低電圧駆動を実現する有望な材料であると考えられる。

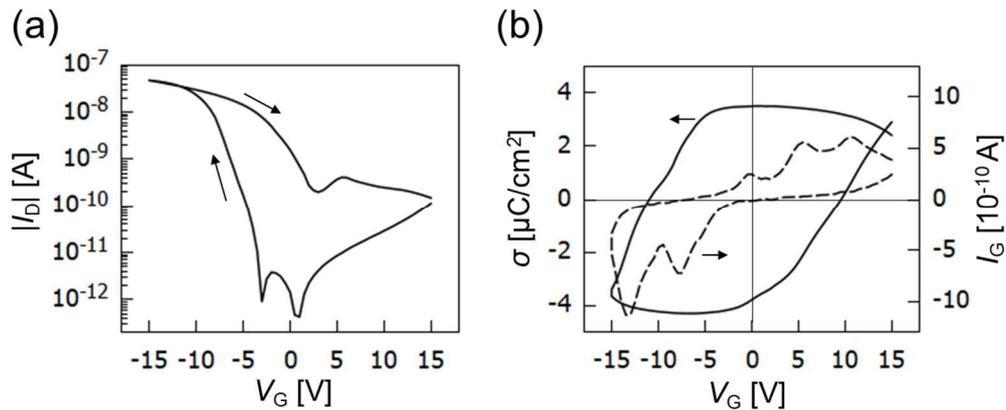


図 4.9 トップゲート素子の FeFET 特性。  
 (a) MBI を用いたトップゲート FeFET の  $I_D$ - $V_G$  特性。 (b)  $I_G$ - $V_G$  特性 (点線) と、 $I_G$  を積分して求めた電荷密度  $\sigma$  (実線)。  $V_D = -5 \text{ V}$ ,  $L = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $W = 340 \text{ }\mu\text{m}$ 。

## 4.4 本章のまとめ

本章では、小さな抗電場をもつ水素結合型有機強誘電体である MBI に注目し、メモリ素子の一種である FeFET の試作を行った。MBI は溶媒や熱で損傷を受けるためこれまで他材料との積層が困難でありデバイスの構築が行われてこなかったが、本研究では近年開発された有機半導体および金属電極の転写プロセスを用いることにより積層構造の構築に成功した。まず低分子有機半導体の単結晶薄膜を MBI 単結晶薄膜にダメージフリーで転写可能であることを示した。次に、高分子半導体薄膜の上に MBI 多結晶薄膜を積層可能であること、および MBI 薄膜上に金属電極を転写可能であることを実証し、これによりトップゲート構造の FeFET を構築することに成功した。また、MBI 層が  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$  の場合に  $\pm 15 \text{ V}$  で FeFET のメモリ動作が観測された。これらの結果より、薄膜転写手法によりこれまで困難であった低分子強誘電体を用いた積層デバイスの構築が可能であることを示した。今後は、MBI 層の膜厚を薄くすることにより、さらに低電圧の駆動が可能であると期待される。また、分極状態の保持時間や分極反転に対する疲労耐性などの基本的な特性を評価していくことが課題である。

## 第5章

# 柔粘性強誘電体のドメイン観察

### 5.1 背景と目的

強誘電体を用いたデバイスの動作においては、薄膜における自発分極の方向を制御することが重要となる。特に、不揮発メモリや各種センサなどにおいては薄膜面に対して面直方向の分極成分をもつことが求められる。しかし、強誘電体が一軸の自発分極をもつ場合には、薄膜の結晶方位によって分極方向が一意に定まるため、バルク結晶で優れた特性が観測されたとしても、薄膜においてその特性を利用できない場合がある。一方、強誘電体が多軸の自発分極をもつ場合には、外部電場に最も近い分極軸に沿ってポーリングされるため、どのような結晶配向においてもある程度の分極を利用することができる。例えば、単結晶における分極の最大値を1とすると、ランダムに配向した多結晶がもつ分極量は、正方晶系、三方晶系の場合に、それぞれ0.83, 0.87と見積もられる[149]。そのため、多軸性強誘電体は結晶配向の緻密な制御が必要なく、簡易なプロセスによるデバイス構築が可能である。

球状分子によって構成される結晶は、分子が並進位置を保持したまま自由回転する柔粘性を示し、相転移温度以下においては分子の回転が凍結することが知られている。近年、この柔粘性相転移に基づいて、球状の極性カチオン分子とアニオン分子で構成される多軸性強誘電体が多数見出され注目されている[3, 6, 79-81]。これらの強誘電体は高温相において柔粘性を示し、加圧により伸び広がる展延性をもつため、フィルムやペレットを簡易に作製可能である。一方、低温相においては分子の回転が凍結することにより極性分子の向きに由来した自発分極をもつ。このとき、等価な複数の軸のいずれかに沿って分子が凍結するため、自発分極は多軸性を示し、多結晶ペレットにおいても強誘電性を発現する。このような特性から、柔粘性強誘電体はデバイス製造に適した材料であると期待されている。しかし、柔粘性強誘電体がどのような強誘電ドメイン構造を形成するかは未解明であり、物性の理解・制御に向けた課題となっている。

本研究では、柔粘性強誘電体の一種である[AH][ReO<sub>4</sub>] (1-azabicyclo[2.2.1]heptanium perrhenate) [81]の結晶性薄膜を溶液プロセスで作製した。まず、薄膜における強誘電特性を*P-E* ヒステリシスをもとに評価し、小さな抗電場 (4 kV/cm) に由来して低電圧・高周波数による分極反転が可能であることを示す。さらに複屈折 FFMI 法および PFM によるドメイン観察を行い、薄膜におけるドメイン構造の形成機構を議論する。

## 5.2 柔粘性強誘電体[AH][ReO<sub>4</sub>]の製膜と特性評価

本研究では柔粘性強誘電体の一種である[AH][ReO<sub>4</sub>] (1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタンと過レニウム酸のイオン結晶) を用いた [81]。1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタニウムは極性をもつ球状のカチオン分子であり、過レニウム酸イオン (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) は極性をもたない四面体構造のアニオンである (図 5.1(a))。[AH][ReO<sub>4</sub>]は 199 K, 322 K において相転移を示す。322 K 以上 (高温相) は両イオンが等方的に回転する柔粘性結晶相であり、塩化セシウム型構造を形成する (図 5.1(b))。すなわち、アニオンが単純立方格子を形成し、その格子内に 1 つのカチオンが収まる構造をとる。柔粘性結晶相における晶系は立方晶 ( $Pm\bar{3}m$ ) であり、結晶は反転対称性をもつ。一方、199–322 K (中間相) は立方晶の 3 回回転軸に沿ってわずかに変形した三方晶 ( $R\bar{3}m$ ) となり、3 回軸に平行な水素結合がカチオン–アニオン間に形成されることにより、カチオンの双極子が[111]方向を向く (図 5.1(c))。このとき、柔粘性結晶相に比べてカチオンの回転自由度が低下し、結晶の 3 回軸 (分子の双極子) まわりに回転した状態となる。このカチオンの方位が長距離にわたって揃うことにより、結晶全体として[111]方向の自発分極をもつ。高温相から中間相に転移する際、高温相がもつ 4 本の等価な 3 回軸のいずれかに沿って自発分極を生じることから、中間相は 4 軸 (符号を含めて 8 方向) の自発分極をもつ。また、外部電場の印加によりカチオンの方位が変化し、8 方向のいずれかに沿って 3 次元的に分極方向が切り替わる。なお、低温相 (< 199 K) における構造は明らかになっていない。室温 (中間相) における多結晶ペレットの  $P$ - $E$  ヒステリシス測定により、自発分極  $P_s = 4.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 抗電場  $E_c = 2 - 4 \text{ kV}/\text{cm}$  が観測されている[81]。

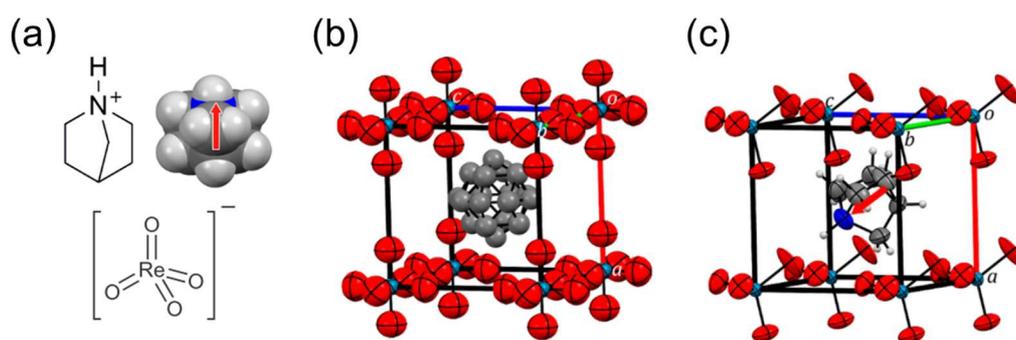


図 5.1 [AH][ReO<sub>4</sub>]の結晶構造。

(a) 1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタニウム(上)と過レニウム酸イオン(下)の構造。(b, c) 中間相(b)と高温相(c)における[AH][ReO<sub>4</sub>]の結晶構造。(a, c)の赤矢印は 1-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタニウムの永久双極子を表す。[81]から引用。

[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の特性を評価するため、下部電極と上部電極のキャパシタ構造をもつ薄膜を以下の手順で作製した (図 5.2(a))。あらかじめストライプ構造の下部電極を真空蒸着で

作製したガラス基板に、343 K に加熱しながら[AH][ReO<sub>4</sub>]水溶液 (4.0 wt%) を滴下し、溶媒を蒸発させることで[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜を得た。下部電極の線幅と間隔は L/S=500/100 μm、厚さは 32 nm (Cr : 2 nm, Au : 30 nm) である。薄膜の外周部に析出した結晶粒を削り取り、下部電極と直交する方向にストライプ状の上部電極を真空蒸着した。上部電極の線幅と間隔は L/S=200/100 μm、厚さは 30 nm (Au : 130 nm) である。これにより、上部電極と下部電極が重なる領域 (500×200 μm) にキャパシタ構造を形成した (図 5.2(b))。得られた[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜はキャパシタ領域において結晶配向が均一な単結晶性薄膜である。

作製した[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜について、下部電極と上部電極に電圧を印加し、面直方向の電場による分極反転特性を室温で測定した。測定には既製の強誘電体評価システム (FCE-1A; Toyo Corp) を用いた。図 5.2(c, d) は膜厚 1.1 μm の[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜について複数の周波数で測定した *P-V* ヒステリシスである。図 5.2(c) に示す通り、10 Hz – 1 kHz の周波数範囲において、5 V 未満の低電圧による分極反転に成功した (10 Hz のとき 1.7 V)。また、10 Hz において  $P_s = 7.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  が観測されており、多結晶ペレット ( $P_s = 4.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) に比べて大きな分極が得られた。単結晶性の薄膜は多結晶ペレットに比べて緻密な膜構造が形成されているためであると考えられる。さらに高周波数の測定を行った結果、装置の測定限界である 100 kHz においても分極反転が観測された (図 5.2(d))。これにより、小さな抗電場をもつ [AH][ReO<sub>4</sub>] が低電圧駆動の電子デバイス応用に適した材料であることが示された。

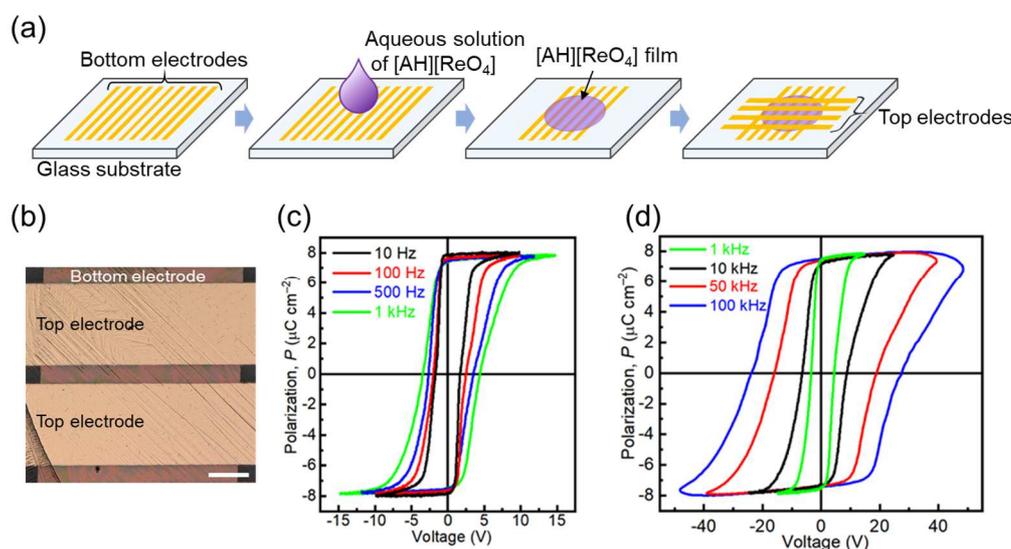


図 5.2 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の作製と特性評価。

(a) [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の作製プロセス。(b) [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の顕微鏡像。(c, d) 様々な周波数で測定した[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の *P-V* ヒステリシス。(c): 10 Hz – 1 kHz, (d): 1 kHz – 100 kHz。上部電極と下部電極の間に電圧を印加 (面直方向の電場を印加)。スケールバー: 100 μm。

## 5.3 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の結晶方位

[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜における強誘電ドメインの形成機構を明らかにするために、結晶方位の測定および強誘電ドメイン構造の可視化を行い、結晶構造とドメイン構造の比較を行った。本節ではまず X 線回折測定により薄膜の結晶方位を調べた結果について述べる。

X 線回折測定は、薄膜 X 線回折装置 (SmartLab; Rigaku) を用い、面外の回折を 2 次元ディテクタ (HyPix-3000; Rigaku) により測定した (図 5.3(a))。面内のサンプル角度 ( $\phi$ ) が  $0^\circ$  と  $90^\circ$  についてそれぞれ測定を行い、得られた回折点から薄膜の結晶方位を決定した。サンプルとしてはストライプ状の下部電極 (L/S=100/100  $\mu\text{m}$ ) 付きガラス基板に製膜したもの、または無処理のガラス基板に製膜したものを用いた。いずれの場合も製膜直後は多結晶薄膜であるが、X 線回折測定の際には 1 つの単結晶部分を切り出して測定を行った。

異なる 3 つの [AH][ReO<sub>4</sub>] 薄膜についての測定結果を図 5.3(b-d) に示す (測定した全データは付録 D に記載する)。 $2\theta$  方向の距離は格子面間隔に対応し、回折点の中線からのずれ角  $\beta$  (図 5.3(b)) は入射 X 線の方向 (y 軸) まわりの格子面の傾きに対応する。観測された回折点の  $2\theta$  および  $\beta$  をもとに結晶の方位を解析した結果、少なくとも 3 種類の結晶方位が得られることがわかった。すなわち、擬立方晶の (100) 面が基板に対して  $15-20^\circ$  傾いた方位 (図 5.3(b))、(110) 面が基板面に対して約  $15^\circ$  傾いた方位 (図 5.3(c))、(110) 面が基板にほぼ平行な方位 (図 5.3(d)) の 3 種である。ここでは、これらの面方位をもつ薄膜をそれぞれ type-A, type-B, type-C と呼ぶ。6 サンプルのうち type-A が 3 サンプル、type-B が 2 サンプル、type-C が 1 サンプルであった。また、図 5.3(b-d) の通りいずれも明瞭な回折点を得られており、単結晶性の薄膜であることが確認された。ただし回折点がアーク状の広がりをもつため、測定した薄膜内で結晶方位がある程度の不均一性をもつと考えられる。無機強誘電体の場合はエピタキシャル製膜により基板の格子に整合した特定の面方位を得られるが、溶液プロセスによる [AH][ReO<sub>4</sub>] の製膜においては基板との格子整合は存在しない。そのため、溶液中の核形成やその成長過程に由来して複数の結晶方位が同一プロセスで得られたと考えられる。

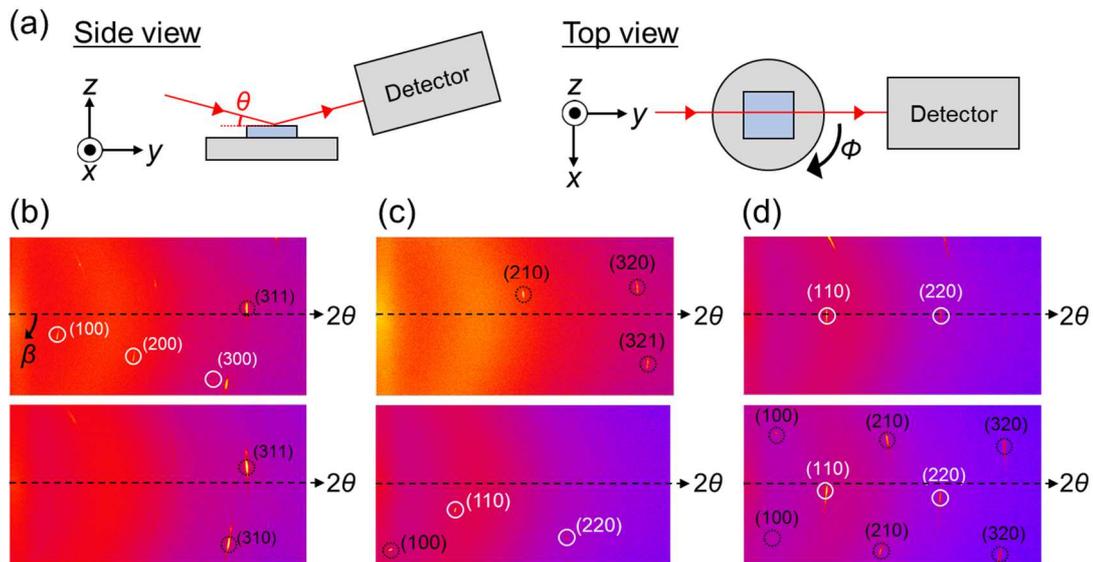


図 5.3 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の結晶方位。

(a) 面外 X 線回折測定の様式図。 $\theta$  は基板面に対する面直方向の X 線入射角、 $\phi$  は面内のサンプル角度。(b, c, d) それぞれ、type-A, type-B, type-C の薄膜における面外 X 線回折像。上段は  $\phi = 0^\circ$  の結果、下段は  $\phi = 90^\circ$  の結果。面外角度  $2\theta$  の掃引範囲は  $5 - 60^\circ$ 。

## 5.4 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の強誘電ドメイン観察

得られた各結晶方位の薄膜について強誘電ドメイン構造を可視化し、結晶方位との比較を行った。はじめに type-B の測定について詳細を述べ、その後 type-A と type-C について述べる。[AH][ReO<sub>4</sub>]は三方晶の 3 回回転軸に沿って 4 軸の自発分極をもつため、1 章で述べた通り  $180^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $71^\circ$  の 3 種類のドメイン壁をもつと予想される。そこで、まずは格子変形を伴わない  $180^\circ$  ドメイン壁の観察を行い、その後  $109^\circ$ ,  $71^\circ$  壁を含むドメイン構造の観察を行った。

### 5.4.1 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の複屈折 FFMI 測定

本節では type-B 薄膜における  $180^\circ$  ドメイン壁の観察について述べる。3 種類のドメイン壁のうち光学軸の方位が変化する  $109^\circ$  と  $71^\circ$  ドメイン壁は簡便なクロスニコル観察により可視化することが可能であるが、 $180^\circ$  壁は光学軸の方位が共通であるため、クロスニコル観察で可視化することはできない。そこで、外部電場の変調を用いる FFMI 法により  $180^\circ$  ドメイン壁の観察を行った。なお、[AH][ReO<sub>4</sub>]は可視光に吸収をもたないため、透明物質にも適

用可能な複屈折 FFMI 法 (3 章) を用いた。

複屈折 FFMI 測定は、3 章と同様に偏光顕微鏡と CMOS エリアイメージセンサ (pco. Edge 5.5; National Instruments) による測定系を用いた (図 5.4(a))。光源としては、LED (M660L4; THORLABS) を用い、サンプルの前後にそれぞれ偏光子と検光子を挿入した。まずクロスニコル観察により光学軸 (分極軸) の方位を確認し、偏光子を光学軸から  $45^\circ$  方向の方位で配置した。また、検光子は偏光子と直交する方位で配置した。電極間に周波数  $f$  の方形波電圧を印加しながら、それと同期して周波数  $2f$  でエリアイメージセンサの撮像を行い、正電圧状態と負電圧状態の像をそれぞれ取得した。これら 2 種類の光学像の各画素について差分 ( $\Delta T$ ) と平均 ( $T$ ) を算出することにより、 $\Delta T/T$  の空間分布を取得した。さらに、変調電圧の 1 周期ごとに  $\Delta T/T$  像を取得し、16,384 回の積算を行うことによりノイズを低減した。本章で用いた周波数  $f$  は 10–20 Hz、変調電圧の振幅は  $10 V_{p-p}$  である。

type-B 薄膜について、クロスニコル観察で明るさが一様な ( $180^\circ$  ドメイン壁のみで構成される) 領域において複屈折 FFMI 測定を行った。その結果、図 5.4(b) に示す通り  $\Delta T/T$  の正負の分布 (それぞれ赤と青の領域) によりドメイン構造を可視化することに成功した。本手法が水素結合型に限らず一般の強誘電体に適用可能であることを示す結果である。また、ドメインの形状に注目すると、直線的なドメイン壁が一定の方位に形成され、ストライプ状のドメイン構造が形成されていることがわかる。そこで、ドメイン壁の方位と結晶方位の対応を考える。図 5.4(c) は X 線回折測定で求めた結晶方位について、単位格子を面直方向から描画した様子である。一方、図 5.4(b) 中の 2 本の白矢印はクロスニコル観察において最も透過光強度が小さくなる偏光方位であり、いずれかが薄膜の光学軸 (分極軸) に対応する。これらの比較から、4 軸の分極方位のうち図 5.4(c) に示した分極軸がクロスニコル観察の結果と一致することがわかる。よって、これら 2 つの分極がドメインを形成しており、観測されたドメイン壁は自発分極に平行であることがわかった。また、4 軸の分極方位のうち、もっとも面内に近い分極方位が発現していることがわかる。

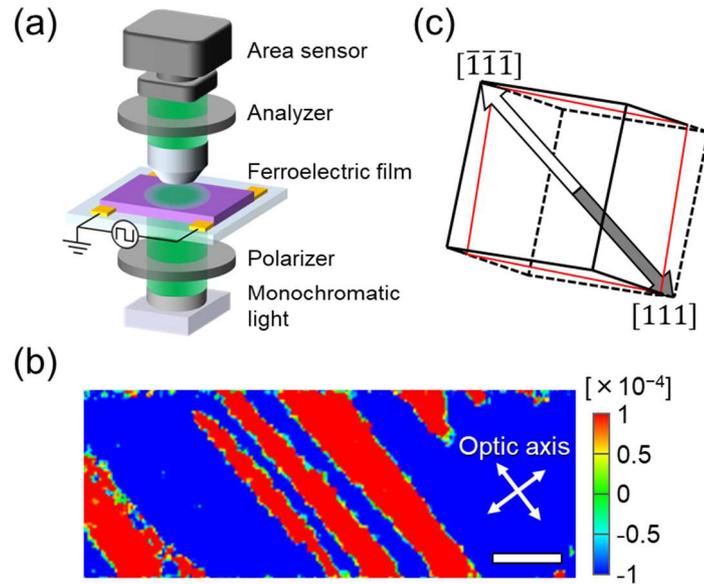


図 5.4 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の複屈折 FFMI。

(a) 複屈折 FFMI の模式図。(b) type-B 薄膜の複屈折 FFMI 像。右上の 2 本の白矢印はクロスニコル観察における消光方位を表す。(c) X 線回折測定の結果をもとに単位格子を模式的に表したものであり、擬立方晶の指数 $[hkl]$ を記載している。赤線は単位格子の重心を通り基板面に平行な平面を表し、黒実線と黒点線はそれぞれ基板面よりも上側と下側の部分を表す。矢印は自発分極を表し、白色は面直成分が正の分極、黒色は面直成分が負の分極である。スケールバー: 20  $\mu\text{m}$ 。

いま薄膜は絶縁体（大気、ガラス基板）と接しているため、自発分極によって誘起された界面電荷が大きさ  $P/\epsilon$  の電界（脱分極電界）を作り、膜内の自発分極を不安定化させる。 $P$  は自発分極の面直成分、 $\epsilon$  は誘電率である。そのため、界面の電荷密度が最も小さくなる面内方向に近い分極をもつドメインが形成されたと考えられる。また、面直成分の符号が異なるドメインが交互に並ぶことにより脱分極電界がさらに低減されることが知られている。これにより、絶縁界面をもつ強誘電体薄膜が面直方向の自発分極  $P_s$  をもつとき、平衡状態におけるドメインの幅  $L$  (図 5.5(a)) は膜厚  $d$  の 1/2 乗に比例し、その比例係数  $K$  は  $P_s$  に反比例する ((5.1, 5.2)式) [84]。なお  $\epsilon_a, \epsilon_c$  は面内および面直方向の誘電率である。

$$L = K\sqrt{d} \quad (5.1)$$

$$K \propto P_s^{-1}(1 + \sqrt{\epsilon_a \epsilon_c})^{1/2} \quad (5.2)$$

さらに、ドメイン壁の幅  $\delta$  が広いほど比例係数  $K$  が大きくなることが経験的に知られてお

り、 $K^2/\delta$  が強誘電体や強磁性体を含めたフェロイック物質に共通した値を持つというスケーリング則が提案されている[150-152]。実際に、ドメイン壁の幅が 1 nm 程度のペロブスカイト型強誘電体においては  $K^2 = L^2/d \sim 10$  [nm] であるのに対し、スピン間相互作用により 20 nm 以上のドメイン壁をもつ強磁性体では  $K^2 \sim 300$  [nm] であることが報告されている (図 5.5(b)) [153-161]。そこで同様の解析を図 5.4(b) のドメイン構造について行い、[AH][ReO<sub>4</sub>] 薄膜におけるドメイン壁の幅を考える。ただし、自発分極が面直方向に対して傾き  $\theta$  をもつ場合、自発分極の実効的な面直成分は  $P_s \cos \theta$  であるため、ここでは分極の傾きを補正した  $K'^2 = (K \cos \theta)^2$  を考える。図 5.4(b) で観測されたドメインの幅  $L$  を解析すると  $8.45 \pm 3.64 \mu\text{m}$  であり、膜厚  $d = 5.20 \mu\text{m}$  および自発分極の傾き  $\theta = 82.4^\circ$  より、 $K'^2 = 241 \pm 146$  [nm] と算出される。なお、実際は自発分極の傾きとともに面直方向の誘電率  $\epsilon_c$  が減少するはずであり、 $K'$  は過小評価となっている。よって [AH][ReO<sub>4</sub>] における  $K'$  の値はペロブスカイト型強誘電体に比べて非常に大きく、強磁性体に近いことがわかった (図 5.5(b))。なお図 5.5(b) において [AH][ReO<sub>4</sub>] は自発分極の傾きを補正した  $L \cos \theta (= K' \sqrt{d})$  をプロットしている。この結果は、スケーリング則が成り立つと仮定すると、[AH][ReO<sub>4</sub>] 薄膜におけるドメイン壁の幅  $\delta$  が 20 nm 程度の広がりをもつことを示唆している。ドメイン壁の内部において、無機強誘電体の場合は分極軸に沿ってイオンが変位する (分極の大きさが変化する) のに対し、柔粘性強誘電体では極性分子の方位が回転する。このとき、双極子の回転により交換エネルギーが生じるため、柔粘性強誘電体は無機強誘電体に比べて幅広いドメイン壁をもつと考えられる。

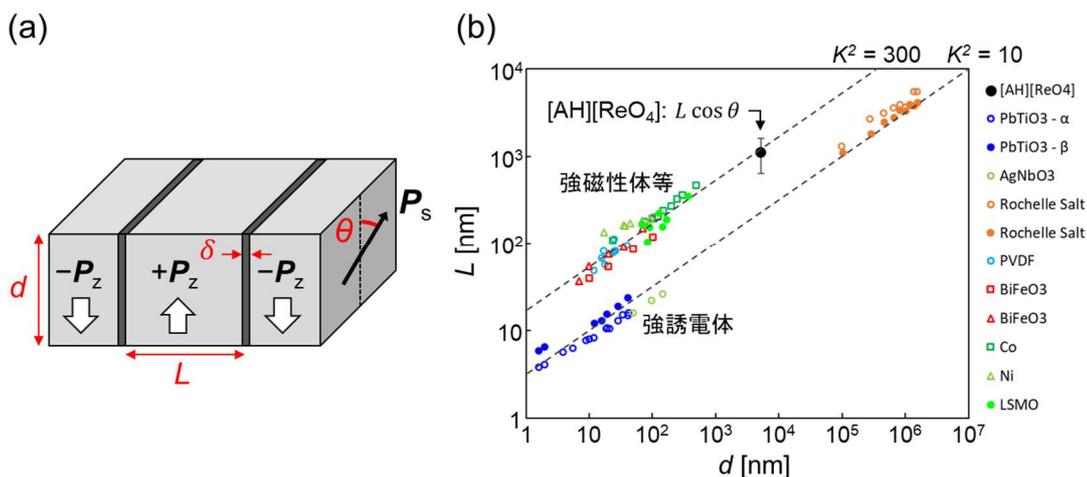


図 5.5 ドメインサイズと膜厚の関係。

(a) 周期的な 180°ドメイン構造の模式図。正面の矢印は自発分極の面直成分を表す。(b) [AH][ReO<sub>4</sub>] およびその他いくつかの強誘電体、強磁性体における膜厚とドメインサイズの関係。[AH][ReO<sub>4</sub>] は自発分極の傾きを補正した  $L \cos \theta$  をプロット。[AH][ReO<sub>4</sub>] 以外は文献値をプロット[153-161]。

また、[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の複屈折性を3章と同様に光学スペクトルにより評価した(図5.6)。図5.6(a)は膜厚2.8 μmの[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜について、偏光子と検光子が平行な場合の透過率( $T_{\parallel} = |E_{\parallel}|^2 / (|E_x|^2 + |E_y|^2)$ )と直交する場合の透過率( $T_{\perp} = |E_{\perp}|^2 / (|E_x|^2 + |E_y|^2)$ )を分光光度計(MSV-5200; JASCO)を用いて測定した結果である。 $T_{\parallel}$ に比べて $T_{\perp}$ が小さく(波長600 nmにおいて $T_{\parallel} / T_{\perp} = 0.02$ )、波長依存性が小さいことから、透過光の偏光状態は入射した直線偏光からほぼ変化していないことがわかる。水素結合型強誘電体であるMBI薄膜では透過光の偏光状態が波長に強く依存する結果が得られており(3章)、[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜は対照的な結果となっている。また、 $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$ スペクトルを(3.2, 3.3)式でフィッティングした結果、[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の複屈折は約0.012であり、MBIの0.39に比べて1桁以上小さいことがわかった。MBIは平面状分子が積層する異方的な結晶構造に由来して大きな複屈折をもつが、[AH][ReO<sub>4</sub>]は球状分子で構成された立方晶に近い結晶構造であるために小さな複屈折をもつと考えられる。また、この小さな複屈折により、結晶を透過する際に偏光状態がほぼ変化しないと考えられる。

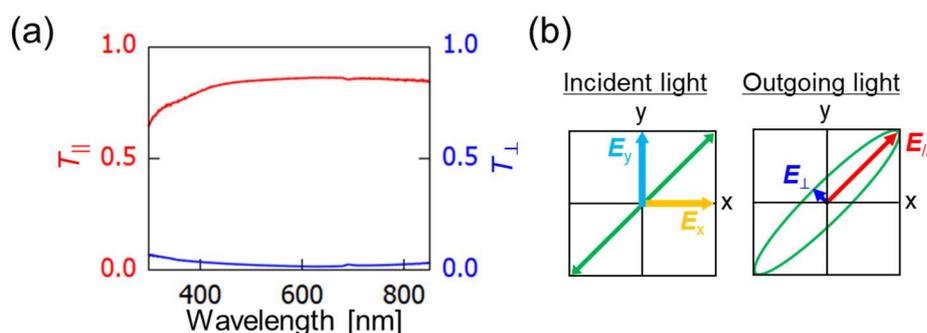


図5.6 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の光学特性。

(a) [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜における、偏光子と検光子が平行な場合( $T_{\parallel}$ )と直交する場合( $T_{\perp}$ )の透過率スペクトル。(b) 入射光(直線偏光)と透過光(楕円偏光)の模式図。緑線が光の電場を表す。

## 5.4.2 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のPFM測定

次に、180°ドメイン壁以外を含むドメイン構造について述べる。3次元的な多軸のドメイン構造を理解するために、クロスニコル観察による分極軸方位の解析、PFM測定による自発分極の面直・面内成分の可視化、X線による結晶方位の測定を組み合わせる解析を行った。

### クロスニコル観察

まずは薄膜のクロスニコル観察を行った。前節とは別の **type-B** 薄膜において、図 5.7(a)のように透過光強度が異なる領域がストライプ状の構造を形成し、偏光方位に対してそれぞれ異なる依存性を示すことが観測された。各領域 (図 5.7(a)中の(i), (ii)) について入射偏光の方位 ( $\theta$ ) と透過光強度 ( $I$ ) の関係をプロットしたものが図 5.7(b)である。それぞれ異なる方位において透過光強度が最小となることがわかる。よって、これら 2つの領域は光学軸 (分極軸) の方位が異なり、その境界は  $71^\circ$ 壁または  $109^\circ$ ドメイン壁に対応すると考えられる。そこで  $I$  と  $\theta$  の関係を以下の理論曲線でフィッティングし、それぞれの領域における消光方位 ( $\phi$ ) を決定した。

$$I = I_0 \sin^2(\theta - \phi) \quad (5.3)$$

$I_0$  は定数である。また、クロスニコル像で観察されたドメイン壁に対して入射偏光が直交するときを  $\theta = 0$  とした。フィッティングの結果、領域 A:  $\phi = +37^\circ$ , 領域 B:  $\phi = -35^\circ$  と算出され、各領域における消光方位は図 5.7(c)のようになることがわかった。各領域の 2つの消光方位のうち、いずれかが光学軸 (分極軸) の面内方位と対応する。

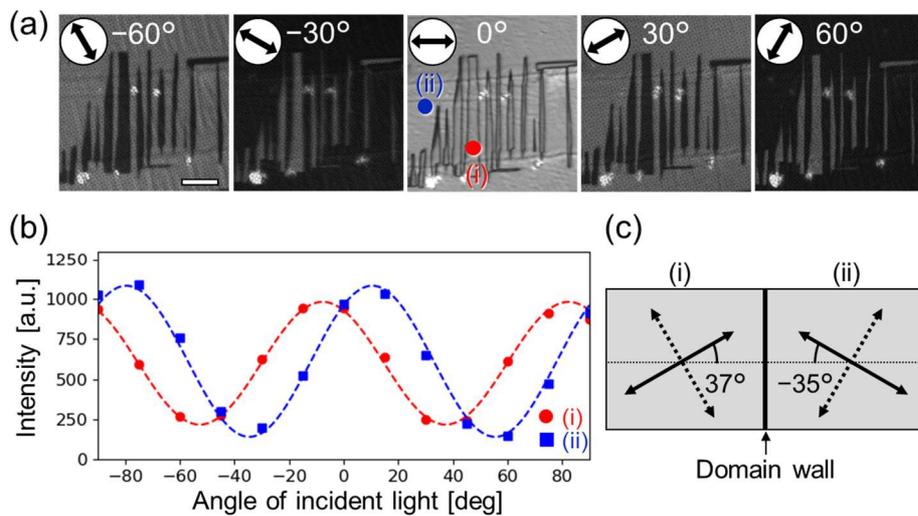


図 5.7 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のクロスニコル観察。

(a) 異なる方位の入射偏光における **type-B** 薄膜のクロスニコル像。矢印が入射偏光の方位を表す。(b) 偏光角度に対する透過光強度の依存性。赤丸と青四角はそれぞれクロスニコル観察の消光方位が異なる 2つの領域 (図(a)の(i), (ii)) の測定結果。点線は(5.3)式によるフィッティング曲線。(c) 領域(i), (ii)における消光方位の模式図。スケールバー:  $10 \mu\text{m}$ 。

## PFM 測定

次に、クロスニコル観察でストライプ構造が観察された領域に (図 5.8(a)) について PFM 測定を行い、強誘電ドメイン構造の観察を行った。ここで、直交座標系  $x, y, z$  軸を図 5.8(a)の通り  $z$  軸を面直方向として定義する。[AH][ReO<sub>4</sub>]は 3 次元的な多軸分極をもつため、面直 PFM 測定に加えて 2 方向の面内測定を行い、自発分極の  $x, y, z$  成分をそれぞれ測定した (図 5.8(b-d))。PFM 像において位相が異なる領域は、分極ベクトルの各成分の符号が異なることを表している。数  $\mu\text{m}$  程度のサイズの複雑なドメイン構造が形成されており、 $x, y, z$  成分の測定において異なる像が得られたことから、2 軸以上の分極方位が含まれていることがわかる。また、クロスニコル像 (図 5.8(a)) で観察されないドメイン境界も PFM 像に現れており、これらは光学軸の方位が変化しない  $180^\circ$  ドメイン壁であると考えられる。なお、図 5.8(a)における白と黒の領域はそれぞれ図 5.7(a)の領域(i), (ii)に対応する。

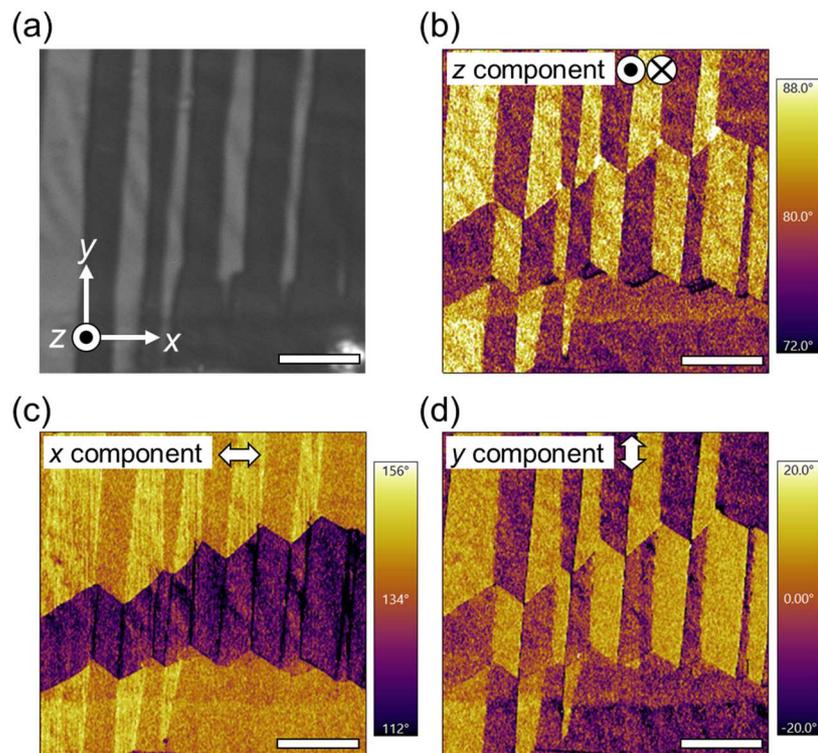


図 5.8 [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の PFM 測定。

(a) PFM 測定を行った範囲における type-B 薄膜のクロスニコル像。(b, c, d) PFM 測定の位相像。それぞれ、自発分極の  $z$  成分、 $x$  成分、 $y$  成分を測定した結果。

スケールバー:  $5 \mu\text{m}$ 。

## ドメイン構造の解析

PFM 測定により得られた  $x, y, z$  成分の符号と、クロスニコル観察で得られた分極軸の面内方位を組み合わせて、type-B 薄膜におけるドメイン構造の解析を行った。このとき、X 線回折測定により求めた結晶方位から、後述する通り、図 5.7(c)の消光方位のうち実線で示した方位が分極軸に対応することがわかるため、以下ではこの分極軸を用いた解析結果について述べる。

ドメイン構造の解析結果を図 5.9(a)に示す。矢印の向きが分極の面内方位を表し、矢印の色（白，黒）が面直成分を表す。また、色が異なる（白色、灰色）領域は自発分極の軸方位が異なる領域（クロスニコル観察の領域(i), (ii)）を表す。ただし、PFM 位相像は隣接ドメイン間の相対的な関係を示すものであり、図 5.9(a)のすべての分極ベクトルが真逆を向いている場合を区別できない。いずれの場合でも以下の議論に影響しないため、代表して図 5.9(a)の分極方位を示している。また、X 線回折測定（付録 D）から求めた結晶方位を図 5.9(b-d)に示す。なお、擬立方晶における指数を記載している。図 5.7(c)との比較から、擬立方晶の 3 回軸に沿った 4 本の分極軸のうち、 $[111]$ と $[1\bar{1}\bar{1}]$ に沿った軸がクロスニコル観察における消光方位と整合することがわかる。

得られたドメイン構造は、異なる軸方位の分極が head-to-tail で接するドメイン壁（赤）と、同じ軸方位の分極が反平行に接するドメイン壁（青）の 2 種類によって形成されている。また、ドメイン構造と結晶方位の比較から、赤で示したドメイン壁は $[111]$ と $[1\bar{1}\bar{1}]$ （または $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ と $[\bar{1}\bar{1}1]$ ）方向の分極が接する  $71^\circ$ ドメイン壁（図 5.9(b)）であり、青で示したドメイン壁は $[111]$ と $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ （または $[11\bar{1}]$ と $[\bar{1}\bar{1}1]$ ）方向の分極が接する  $180^\circ$ ドメイン壁（図 5.9(d)）であることがわかる。よって、本来 4 本ある分極軸のうち、2 軸のみがドメイン構造に寄与していることがわかった。任意の 2 本の分極軸は擬立方晶の 6 つの $\{110\}$ 面のいずれかに含まれるが、観測された 2 軸を含む $(1\bar{1}0)$ 面はそのうち最も基板面に近い方位である。また、面直成分の符号が変化する  $71^\circ$ と  $180^\circ$ ドメイン壁が交互に並ぶ構造となっており、面直成分が変化しない  $109^\circ$ ドメイン壁（ $[111]$ と $[\bar{1}\bar{1}1]$ または $[11\bar{1}]$ と $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の組み）はほぼ形成されていない（図 5.9(a)緑線，図 5.9(c)）。以上の傾向は、前節の  $180^\circ$ ドメインと同様に、薄膜界面の束縛電荷による脱分極電界を低減するようにドメイン構造が形成されることを示唆している。

また、観測された 2 軸の自発分極の場合、 $71^\circ$ ドメイン壁が $(110)$ 面（図 5.9(b)青平面）であるときに格子歪みの整合条件と分極電荷の整合条件を満たすことが対称性からわかる（1 章 1.4.2 節）。 $(110)$ 面と基板面の交線は図 5.9(b)赤点線の通りであり、観測された  $71^\circ$ ドメイン壁の方位と整合していることがわかる。 $180^\circ$ ドメイン壁についても、自発分極と平行であることから電荷の中性条件を満たしている。一方、分極の整合条件を満たさない荷電ドメイン壁はほぼ観測されていない。以上の結果から、 $[\text{AH}][\text{ReO}_4]$ 薄膜においても、無機強誘電体と同様に、ドメイン壁における格子歪みと分極電荷の整合条件がドメイン構造の形成において支配的な役割を果たしていることが明らかになった。

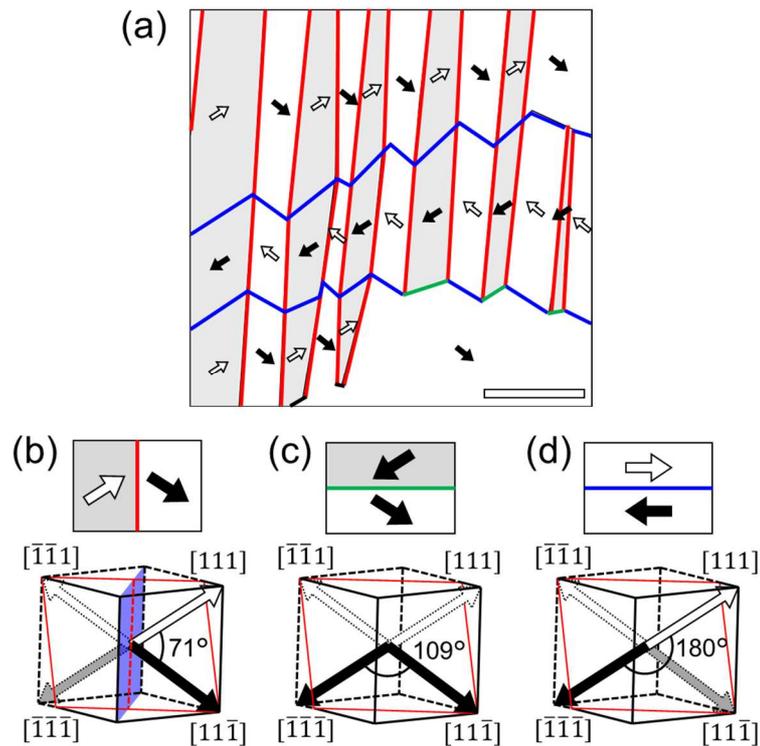


図 5.9 type-B 薄膜の強誘電ドメイン構造。

(a) PFM 測定とクロスニコル観察の結果をもとに模式的に表した type-B 薄膜のドメイン構造。矢印は各ドメインの自発分極ベクトルの面内方向を表し、矢印の色は面直成分の符号を表す。ドメイン壁の色はドメイン壁の種類を表し、それぞれ、赤: 71°ドメイン壁、緑: 109°ドメイン壁、青: 180°ドメイン壁である。(b, c, d) 71°ドメイン壁(b)、109°ドメイン壁(c)、180°ドメイン壁(d)における結晶方位と分極方位。下段は X 線回折測定の結果をもとに単位格子を模式的に表したものであり、擬立方晶の指数 $[hkl]$ を記載している。赤線は単位格子の重心を通り基板面に平行な平面を表し、実線と破線はそれぞれ基板面より上側と下側の部分を表す。矢印は自発分極を表し、面直成分が正の分極は白色、負の分極は黒または灰色で表している。図(b)の青色領域は(110)面であり、赤点線は(110)面と基板面の交線である。スケールバー: 5  $\mu\text{m}$ 。

### 結晶方位とドメイン構造の関係

さらに type-A, type-C の薄膜について、type-B と同様にクロスニコル観察、PFM 測定、X 線回折測定を組み合わせ、ドメイン構造の解析を行った。クロスニコル像と PFM 像は付録 E に記載し、ここでは解析結果のみを示す。

図 5.10 は type-A 薄膜のドメイン構造(a)と結晶方位(b-d)である。ドメイン構造は、type-B と同様に、擬立方晶の 4 つの 3 回軸のうち 2 軸 ( $[111]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) に沿った 4 つの分極方位によって構成されている。一方、type-B とは異なり、ドメイン壁の大部分は  $[111]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  方向の分極が隣接する  $109^\circ$  ドメイン壁 (緑) であり、部分的に  $71^\circ$  ドメイン壁 (赤) と  $180^\circ$  ドメイン壁 (青) が存在している。この薄膜の結晶方位では  $109^\circ$  ドメイン壁において分極の面直成分が変化し、 $71^\circ$  ドメイン壁においては変化しないため、脱分極電界を低減する  $109^\circ$  ドメイン壁が支配的に形成されたと考えられる。また、 $109^\circ$  ドメイン壁において自発分極は head-to-tail で接しており、その方位は格子歪みと分極電荷の整合条件から推定されるドメイン壁の方位 ( $(010)$  面) と一致していることがわかる (図 5.10(c))。また、 $180^\circ$  ドメイン壁も自発分極に対して平行に形成されており電気的な中性が保たれている。

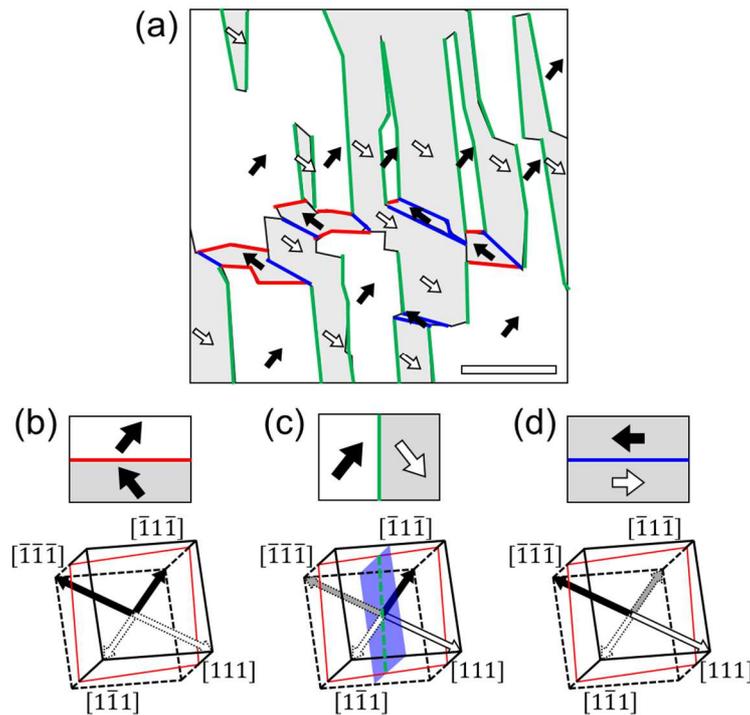


図 5.10 type-A 薄膜の強誘電ドメイン構造。

(a) PFM 測定とクロスニコル観察の結果をもとに模式的に表した type-A 薄膜のドメイン構造。ドメイン壁の色は、赤:  $71^\circ$  ドメイン壁、緑:  $109^\circ$  ドメイン壁、青:  $180^\circ$  ドメイン壁。(b, c, d)  $71^\circ$  ドメイン壁(b)、 $109^\circ$  ドメイン壁(c)、 $180^\circ$  ドメイン壁(d)における結晶方位と分極方位の関係。図(c)の青色領域は  $(010)$  面であり、緑点線は  $(010)$  面と基板面の交線である。スケールバー:  $5 \mu\text{m}$ 。

type-C 薄膜についても同様に測定・解析を行った。ただし、後述の通り自発分極がほぼ完全に面内方向であり面直 PFM 測定が困難であったため、面直成分は結晶方位をもとに推定している。図 5.11 にドメイン構造(a)と結晶方位(b-d)を示す。ドメイン構造は、擬立方晶の  $[111]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  の 2 軸に沿った 4 つの分極方位によって構成されており、これらの分極は基板面にはほぼ平行な  $(1\bar{1}0)$  面に含まれている。また、ドメイン壁の大部分は  $[11\bar{1}]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  方向の分極が隣接する  $109^\circ$  ドメイン壁 (緑) であり、部分的に  $71^\circ$  ドメイン壁 (赤) と  $180^\circ$  ドメイン壁 (青) が形成されている。 $109^\circ$  ドメイン壁において自発分極の面直成分が変化するため、脱分極電界の低減に寄与し、 $71^\circ$  ドメイン壁よりも優先的に形成されたと考えられる。 $109^\circ$  ドメイン壁と  $71^\circ$  ドメイン壁はいずれも head-to-tail で分極が接続しており、それらの方位は格子歪みの整合条件から推定される方位 (それぞれ  $(001)$  面,  $(110)$  面) と一致していることがわかる (図 5.11(b, c))。また、 $180^\circ$  ドメイン壁は自発分極に平行であり、電荷の中性条件を満たしている。

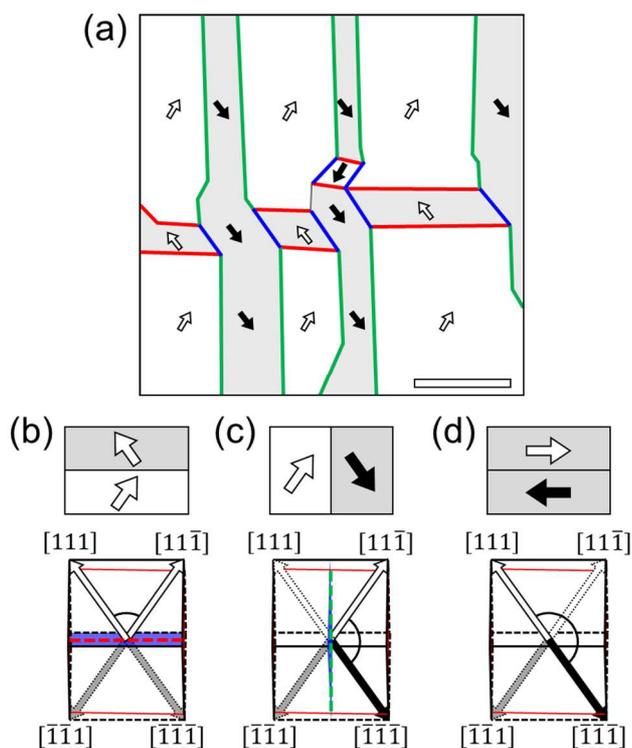


図 5.11 type-C 薄膜の強誘電ドメイン構造。

(a) PFM 測定とクロスニコル観察の結果をもとに模式的に表した type-C 薄膜のドメイン構造。ドメイン壁の色は、赤:  $71^\circ$  ドメイン壁、緑:  $109^\circ$  ドメイン壁、青:  $180^\circ$  ドメイン壁である。(b, c, d)  $71^\circ$  ドメイン壁(b)、 $109^\circ$  ドメイン壁(c)、 $180^\circ$  ドメイン壁(d)における結晶方位と分極方位の関係。図(b, c)の青色領域はそれぞれ  $(110)$  面,  $(001)$  面であり、赤と緑点線はそれぞれ  $(110)$  面,  $(001)$  面と基板面の交線である。スケールバー:  $5 \mu\text{m}$ 。

## 強誘電ドメイン構造の形成機構

異なる結晶方位をもつ[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜について強誘電ドメイン構造を比較した結果から、以下の条件が共通することが見出された。

- I. 擬立方晶の6つの{110}面のうち、基板面に近い1つの{110}面に含まれる2軸（符号を含めて4方位）の自発分極によってドメインが構成される。
- II. 自発分極の面直成分の符号が異なるドメインが交互に配列する。これにより、結晶方位に依存して type-B 薄膜は 71°ドメイン壁、type-A, C 薄膜は 109°ドメイン壁が大きな割合を占める。
- III. 71°ドメイン壁と 109°ドメイン壁において自発分極は head-to-tail で接続し、その方位は結晶の対称性から推定される方位と一致する。これにより分極電荷と格子歪みの整合条件を満たす。格子変形を伴わない 180°ドメイン壁は自発分極に対して平行に形成され、分極電荷の整合条件を満たす。

一般にマルチドメイン構造が形成されるのは、単一ドメイン状態に比べてマルチドメイン状態がエネルギー利得をもち、その利得がドメイン壁のエネルギーよりも大きい場合である。格子変形を伴う 71°ドメイン壁と 109°ドメイン壁は弾性場の緩和に寄与し、特に薄膜では面内の弾性場を緩和するようにドメイン壁が形成されると考えられる（条件 I）。また、薄膜が絶縁層と接する今回の場合は、面直成分の符号が交互に入れ替わるドメイン構造により脱分極電界が低減されると考えられる（条件 II）。さらにドメイン壁における弾性エネルギーと静電エネルギーが最小化されることにより（条件 III）、ドメイン構造が形成されたと考えられる。以上のように、[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜における強誘電ドメイン構造の形成においては、無機強誘電体と同様に分極電荷と格子歪みの双方が支配的な役割を果たすことが明らかとなった。

## 5.5 本章のまとめ

本章では多軸性強誘電体である柔粘性イオン結晶[AH][ReO<sub>4</sub>]について、薄膜における物性評価およびドメイン構造の観察を行った。まず、簡易な溶液プロセスにより緻密な結晶性薄膜を作製することに成功し、面直方向の *P-E* ヒステリシス測定により低電圧（1 kHz において 5V 未満）、高周波数（最大 100 kHz）の分極反転を観測した。この結果は [AH][ReO<sub>4</sub>]を用いて低電圧駆動デバイスを溶液プロセスで実現可能であることを示すものである。

次に、薄膜の結晶方位とドメイン構造の関係を検討した。[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の結晶方位を X 線回折測定により調べたところ、(100)面が基板に対して 15–20°傾いた type-A、(110)面が基板面に対して約 15°傾いた type-B、(110)面が基板にほぼ平行な type-C の 3 種の方位が確認された。type-B 薄膜について複屈折 FFMI 測定を行った結果、180°ドメインの可視化に成功

し、複屈折 FFMI が幅広い強誘電体材料に適用可能であることが示された。ドメインのサイズと膜厚の関係から、[AH][ReO<sub>4</sub>]のドメイン壁が無機強誘電体に比べて広い幅をもつことが示唆された。また、[AH][ReO<sub>4</sub>]は球状分子が立方晶に近い構造で配列することから、小さな複屈折 (0.012) をもつことがわかった。さらに 71°ドメイン壁と 109°ドメイン壁を含むドメイン構造を type-A, B, C それぞれの薄膜について PFM 測定により観察した。その結果、いずれの場合も基板面に近い 2 軸の分極方位がドメインの形成に寄与し、ドメイン壁の方位は格子歪みおよび分極の整合条件を満たすことが明らかになった。

以上の結果は新規な物質群である柔粘性強誘電体の薄膜におけるドメイン形成機構および分極反転機構の解明に向けた基礎的かつ重要な成果である。今後は製膜プロセスによる結晶方位の制御や、外場に対するドメイン運動の観察等が課題であると考えられる。



## 第6章 総括

本研究では、近年開発が進む分子性強誘電体に着目し、薄膜における強誘電ドメインおよびドメイン壁の形成機構を明らかにすることを目的として研究を行った。以下にその成果をまとめる。

### 強誘電ドメイン可視化手法の開発

2章ではまず、ある種の分子性強誘電体が可視光を吸収することに注目し、電界印加による吸収率変化（電界吸収効果）に基づいて強誘電ドメインを可視化する新たな光学手法「強誘電体電界変調イメージング（FFMI）」を開発した。FFMIは、外部電場の印加によって分極方位が異なるドメインの透過率にわずかな差が生じる応答を、CMOS エリアイメージセンサの差分画像処理および積算により高感度で検出する手法である。電界吸収効果は従来ロックイン測定によるスペクトル解析が中心に行われてきたが、本手法ではエリアイメージセンサを用いることにより空間分布の一括測定を可能にした。FFMIは広範囲のドメイン構造を短時間で観察可能であり、さらに透過光を測定することにより膜厚方向のドメイン構造を反映した像が得られる。これによりドメイン構造を3次元的に解析することが可能である。また、非接触手法であるため雰囲気や温度を制御しながらドメイン観察を行うことができる。実際に水素結合型有機強誘電体の Hdppz-Hca 薄膜において温度制御 FFMI 測定に成功し、常誘電/強誘電相転移や、ドメイン壁運動の温度依存性を直接観察することに成功した。

しかし、絶縁体である強誘電体はその多くが可視光域で透明であるのに対し、FFMIは可視光を吸収する材料にのみ適用可能であり、透明材料を測定できないことが課題であった。そこで3章では、複屈折の一次電気光学効果（ポッケルス効果）を利用してFFMIを発展させることにより、透明材料にも適用可能な複屈折FFMI法を開発した。複屈折FFMIは偏光顕微鏡観察に基づき、ポッケルス効果によって分極方位が異なるドメインを透過する光に生じる楕円度の差を測定する手法である。これにより、透明な無機強誘電体や多くの分子性強誘電体を含めて一般の強誘電体のドメイン構造を観察することが可能となった。

FFMI法および複屈折FFMI法は光源としてハロゲンランプやLED等の非コヒーレント光を用いた単純な手法であり、波長選択の自由度が高い。また、エリアイメージセンサにより電気光学応答の空間分布を高感度・高分解能で一括測定する原理から、強誘電体に限らず電気光学応答を示す物質群に汎用的に適用可能である。このように、本手法は強誘電体を含めた様々なフェロイック物質における電気光学効果やドメイン構造の解明において幅広く利用されることが期待される。

## 水素結合型有機強誘電体の強誘電ドメイン観察

2章では、水素結合型有機強誘電体であり1軸の分極をもつHdppz-Hcaについて、単結晶薄膜におけるドメイン構造の観察を行った。FFMI測定により外部電場によるドメイン壁の運動を観察した結果、薄膜はバルク結晶に比べて分極反転が遅いことが判明した。また、ドメイン壁の運動速度が薄膜の結晶方位に依存することから、ドメイン壁の運動を阻害する要因が薄膜の界面に存在することが示唆された。

透過光を測定するFFMI測定と表面敏感なPFM測定を用いて3次元的なドメイン構造を解析した結果、Hdppz-Hca薄膜中に方位が異なる2種類のドメイン壁が存在し、一方は膜面に垂直な面であり、もう一方は垂直方向から大きく傾いた面であることを明らかにした。さらにドメイン壁の方位と結晶構造を比較し、いずれのドメイン壁も自発分極に平行であり分極方位の整合条件を満たす中性ドメイン壁であることを明らかにした。また、結晶方位が異なる薄膜においても同様に中性ドメイン壁が形成されることを確認した。格子変形を伴わない一軸性のドメイン構造であるため、ドメイン壁における静電エネルギーを最小化する方位にドメイン壁が形成されたと考えられる。

3章では、2軸の分極をもつ透明なMBI単結晶薄膜について、複屈折FFMI法とPFM測定によるドメイン構造の観察を行った。分子層に平行なストライプ状のドメインが観測され、面直および面内PFM測定の結果から、2軸の分極方位のうち1軸に沿った分極によりドメインが構成されていることを明らかにした。また、複屈折FFMIによる深さ方向のドメイン構造解析から、膜面に垂直なドメイン壁と、膜面垂直方向から傾いたドメイン壁の2種類が存在することを明らかにした。さらにドメイン壁の傾き角と結晶構造を比較したところ、いずれのドメイン壁も自発分極の軸に対して平行な方位であることが判明した。つまり1軸性のHdppz-Hcaと2軸性のMBIが同様のドメイン構造を有することが明らかになった。

また、MBI薄膜における複屈折FFMI信号は波長に対して強い依存性を示すことがわかり、同様の波長依存性が変調分光スペクトルからも得られた。直交(平行)ニコル状態の透過率スペクトル測定から、MBIは0.39という大きな複屈折性をもち、これが複屈折FFMI信号の波長依存性の起源であることを明らかにした。MBIは平面状の分子形状をもち、それが互いにほぼ平行に積層する異方的な結晶構造であるために屈折率が大きな異方性をもつと考えられる。

## 水素結合型有機強誘電体を用いた不揮発メモリの試作

4章では、小さな抗電場をもち面直方向の分極成分を有するMBIに注目し、メモリ素子の一種であるFeFETの試作を行った。MBIは溶媒や熱で損傷を受けるため、これまで半導体や金属との積層化が困難であったが、本研究では近年開発された薄膜転写プロセスを用いることにより下地にダメージを与えずに積層構造の構築を行った。高分子半導体/MBI多結晶薄膜の積層構造を塗布プロセスにより作製し、その上から金属電極を転写することによりトップゲート構造のFeFETを構築することに成功した。また、MBI層が1.5 $\mu\text{m}$ の場

合にゲート電圧 $\pm 15$  V の範囲において FeFET のメモリ動作が観測された。この結果から、これまで困難であった低分子強誘電体の積層デバイスへの応用が薄膜転写手法によって可能となり、水素結合型有機強誘電体の小さな抗電場由来して低電圧駆動が実現可能であることが示された。

### 柔粘性強誘電体の強誘電ドメイン観察

5章では、柔粘性強誘電体の一種で4軸の分極をもつ[AH][ReO<sub>4</sub>]について、薄膜における分極反転特性の評価およびドメイン構造の観察を行った。溶液プロセスによる結晶性薄膜の作製に成功し、面直方向の*P-E*ヒステリシス測定において低電圧 (< 5V @ 1 kHz)、高周波数 (最大 100 kHz) の分極反転を観測した。この結果は[AH][ReO<sub>4</sub>]が印刷手法による低電圧駆動デバイスの実現に適した材料であることを示すものである。

次に単結晶薄膜における強誘電ドメイン観察を行った。まず複屈折 FFMI 測定を行った結果、180°ドメインの可視化に成功し、複屈折 FFMI が柔粘性強誘電体にも適用可能であることが示された。ドメインサイズと膜厚の関係から[AH][ReO<sub>4</sub>]は 20 nm 程度の比較的広いドメイン壁をもつことが示唆された。また、[AH][ReO<sub>4</sub>]は球状分子が立方晶に近い構造で配列することから、小さな複屈折 (0.012) をもつことがわかった。

[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の結晶方位を X 線回折測定により調べたところ、結晶方位が異なる薄膜が少なくとも3種類存在することがわかった。得られた3種の薄膜について、71°ドメイン壁と109°ドメイン壁を含むドメイン構造を PFM 測定と偏光顕微鏡観察を組み合わせで解析した。その結果、いずれの場合も4軸の分極方位のうち基板面に近い2軸に沿った分極がドメインの形成に寄与することがわかった。また、ドメイン壁における分極方位の関係は、71°壁と109°壁では head-to-tail、180°壁では反平行であり、いずれも中性ドメイン壁であることがわかった。さらに、観測されたドメイン壁の方位は格子歪みの整合条件から推測される方位と一致し、[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のドメイン壁は無機強誘電体と同様に分極電荷および格子歪みの整合条件を満たすことが明らかとなった。

### まとめ

本研究では、強誘電ドメインの可視化手法の開発と薄膜におけるドメイン観察を通して、分子性強誘電体の薄膜における強誘電ドメイン形成機構について研究を行った。開発した FFMI 法および複屈折 FFMI 法は電気光学応答の空間分布をエリアイメージセンサにより一括測定する手法であり、強誘電ドメインの可視化のみならず様々なフェロイック物質の物性研究に応用されると期待される。また、水素結合型有機強誘電体および柔粘性強誘電体について強誘電ドメイン構造と結晶方位の対応を明らかにし、分子性強誘電体の薄膜におけるドメイン形成機構の解明に向けた基礎的かつ重要な知見が得られた。以上の結果をもとに、今後はさらにダイナミックな分極反転機構の理解が進み、高性能な電子・光学デバイスの実現につながると期待している。

## 発表論文

### 【筆頭】

1. Y. Uemura, S. Arai, J. Tsutsumi, S. Matsuoka, H. Yamada, R. Kumai, S. Horiuchi, A. Sawa, and T. Hasegawa, Field-Modulation Imaging of Ferroelectric Domains in Molecular Single-Crystal Films. *Phys. Rev. Applied* **11**, 014046 (2019).
2. Y. Uemura, S. Arai, J. Tsutsumi, S. Matsuoka, H. Yamada, R. Kumai, S. Horiuchi, A. Sawa, and T. Hasegawa, Ferroelectrics field modulation imaging: A useful technique for domain and domain-wall observations. *Ferroelectrics* **556**, 37–43 (2020).
3. Y. Uemura, S. Matsuoka, J. Tsutsumi, S. Horiuchi, S. Arai, and T. Hasegawa, Birefringent Field-Modulation Imaging of Transparent Ferroelectrics. *Phys. Rev. Applied* **14**, 024060 (2020).

### 【非筆頭】

1. J. Harada, Y. Kawamura, Y. Takahashi, Y. Uemura, T. Hasegawa, H. Taniguchi, and K. Maruyama, Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms. *J. Am. Chem. Soc.* **141** (23), 9349–9357 (2019).
2. T. Hayashida, Y. Uemura, K. Kimura, S. Matsuoka, D. Morikawa, S. Hirose, K. Tsuda, T. Hasegawa and T. Kimura, Visualization of ferroaxial domains in an order-disorder type ferroaxial crystal. *Nat. Commun.* **11**, 4582 (2020).
3. Y. Kinoshita, M. Sotome, T. Miyamoto, Y. Uemura, S. Arai, S. Horiuchi, T. Hasegawa, H. Okamoto, and N. Kida, Observation of the three-dimensional polarization vector in films of organic molecular ferroelectrics using terahertz radiation emission. *Phys. Rev. Applied* **14**, 054002 (2020).

## 付録 A 格子歪みの整合条件

ここでは、1.4 節で述べた立方晶 ( $m\bar{3}m$ ) から正方晶 ( $4mm$ ) へ転移する場合における格子変形とドメイン壁の方位の関係について補足する。図 1.8 に示した通り、相転移によって 4 種の格子変形  $r_i$  と、格子変形に結合した 8 つの分極方位  $P_i^+, P_i^-$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) が生じる。このとき、各  $r_i$  における自発歪み  $S_i$  と  $P_i^+, P_i^-$  は下記の通りに表記される。

$$S_1 = \begin{pmatrix} 0 & d & d \\ & 0 & d \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad P_1^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}P_s(1, 1, 1), \quad P_1^- = -P_1^+ \quad (\text{A1})$$

$$S_2 = \begin{pmatrix} 0 & -d & -d \\ & 0 & d \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad P_2^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}P_s(-1, 1, 1), \quad P_2^- = -P_2^+ \quad (\text{A2})$$

$$S_3 = \begin{pmatrix} 0 & d & -d \\ & 0 & -d \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad P_3^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}P_s(-1, -1, 1), \quad P_3^- = -P_3^+ \quad (\text{A3})$$

$$S_4 = \begin{pmatrix} 0 & -d & d \\ & 0 & -d \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad P_4^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}P_s(1, -1, 1), \quad P_4^- = -P_4^+ \quad (\text{A4})$$

なお、 $d$  は自発歪みの大きさ、 $P_s$  は自発分極の大きさである。これらを用いて格子歪みの整合条件 ((1.9)式) を考えると、4 種の格子変形の組み合わせに対してそれぞれ以下のような解が得られる。

- $S_1$  と  $S_2$  の組:  $x = 0, y = -z$
- $S_2$  と  $S_3$  の組:  $y = 0, z = x$
- $S_3$  と  $S_4$  の組:  $x = 0, y = z$
- $S_4$  と  $S_1$  の組:  $y = 0, z = -x$
- $S_1$  と  $S_3$  の組:  $z = 0, x = -y$
- $S_2$  と  $S_4$  の組:  $z = 0, x = y$

よっていずれの場合も  $\{100\}$  に平行なドメイン壁と  $\{110\}$  に平行なドメイン壁の 2 種類が格子歪みの整合条件を満たす。

## 付録 B 強誘電ドメイン可視化手法

ここでは数多く考案されている強誘電ドメイン可視化手法のうち、その一部を簡単に紹介する。

### エッチング法

強誘電体表面の酸による溶解速度は自発分極の符号と大きさに依存するため、酸によるエッチング処理によりドメイン構造に対応した凹凸が生じる。その構造を顕微鏡観察や原子間力顕微鏡 (AFM) で観察することにより、強誘電ドメイン構造を可視化することができる (図 B1) [99]。この手法はバルク結晶に対して用いられるが、破壊測定であるため電界印加によるドメイン壁の運動などを観察するには適していない。エッチングは結晶表面を研磨した後に行われ、凹凸の大きさは酸の pH やエッチング時間により制御することが可能である。

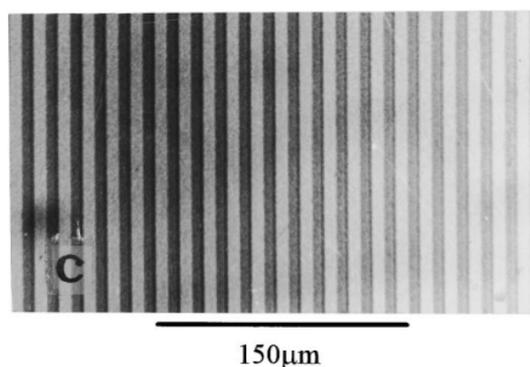


図 B1 エッチング法による強誘電ドメイン観察。

周期ドメイン構造をもつ  $\text{LiNbO}_3$  結晶を酸でエッチングした後の光学顕微鏡像。  
[99]から引用。

### 帯電粒子法

自発分極が結晶表面に対して垂直な成分をもつとき、結晶表面に束縛電荷を生じ、逆向きのドメインは逆符号の表面電荷をもつ。このような結晶表面に帯電したポリスチレン (PS) 微粒子などが接触すると、微粒子と逆符号の電荷をもつ結晶表面と微粒子の間に引力が働く。これにより、一方のドメインにのみ選択的に微粒子が付着し、その様子を光学顕微鏡などで観察することによりドメイン構造を観察することができる (図 B2) [100]。

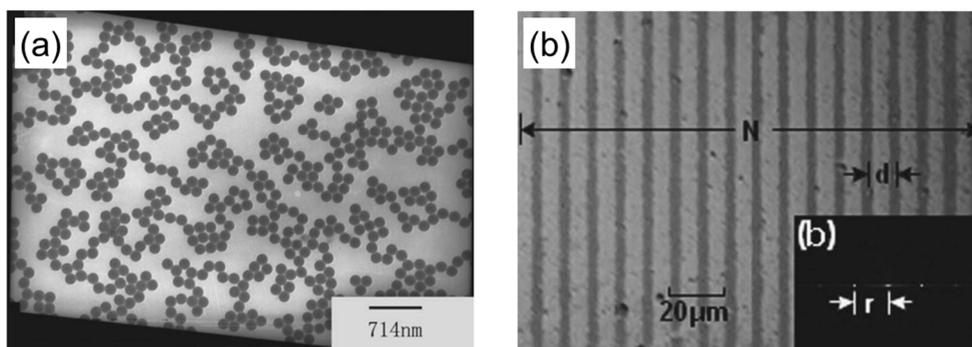


図 B2 帯電粒子法による強誘電ドメイン観察。

(a) LiNbO<sub>3</sub> 結晶の表面に負に帯電したポリスチレン粒子を修飾した状態の TEM 像。 (b) 周期ドメイン構造をもつ LiNbO<sub>3</sub> 結晶にポリスチレン粒子を修飾した状態の光学顕微鏡像。[100]から引用。

### 走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM)

物質に電場を印加したとき、電場の高次項に比例した非線形な分極が誘起される ((1.3) 式)。すなわち、誘電率が電場に依存して変化する。特に反転対称性をもたない強誘電体においては 2 次の非線形分極が生じるため、これは誘電率が電場の 1 次に対して逆符号の誘電率変化を生じる。よって電場に比例する誘電率の変化をマッピングすることにより強誘電ドメインを可視化することができる。この原理を用いて強誘電ドメインを可視化する手法が、走査プローブ顕微鏡の一種である走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) である。

図 B3(a)は SNDM 測定の様式図である[107]。探針とその周りを囲むリング状の電極をもつことが特徴である。探針から強誘電体内部を通りリング電極に達する電気力線を考えると、この部分はキャパシタとみなすことができる。リング電極 (グラウンド) とサンプル下部の電極に電圧を印加すると、強誘電体の非線形誘電率が変化し、キャパシタンスの容量が変化する。このキャパシタを含む共振回路が外部に形成されており、強誘電体の誘電率変化を回路の共振周波数の変化として検出することができる。また、その共振周波数の変化と回路定数をもとに非線形誘電率を見積もることができる。探針を走査しながら各点における非線形誘電率を測定することにより、強誘電ドメインが可視化される (図 B3(b))。

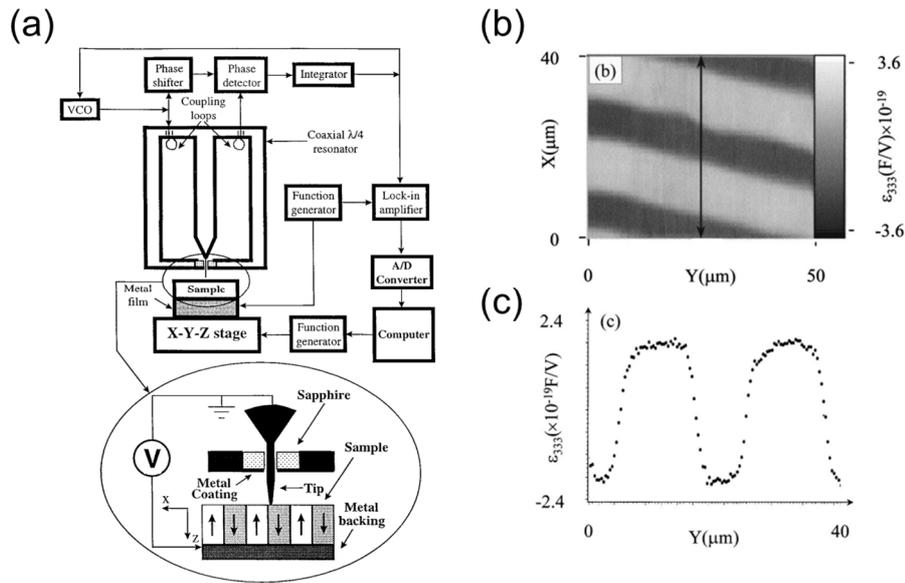


図 B3 SNDM による強誘電ドメイン観察。

(a) SNDM 測定の様式図。(b, c) 周期ドメイン構造をもつ LiNbO<sub>3</sub> 結晶における SNDM 像(b)と、その断面プロファイル(c)。[107]から引用。

### 偏光顕微鏡

偏光顕微鏡（クロスニコル観察）は強誘電ドメイン研究の初期から利用されている。光学軸の相対角度が 90°, 180°以外の関係のドメインは偏光顕微鏡観察で異なる明るさに観測されるため、簡単に観察することができる。また、90°ドメイン壁は光散乱が生じるため図 B4(a)のように観察することができる[8]。一方、180°ドメインは光学軸の方位が共通でドメイン壁における散乱も生じないため通常の偏光顕微鏡観察では観察することができない。しかし、結晶に応力を印加しながら観察することにより、180°ドメインにも明暗のコントラストを生じさせることができる（図 B4(b)）。

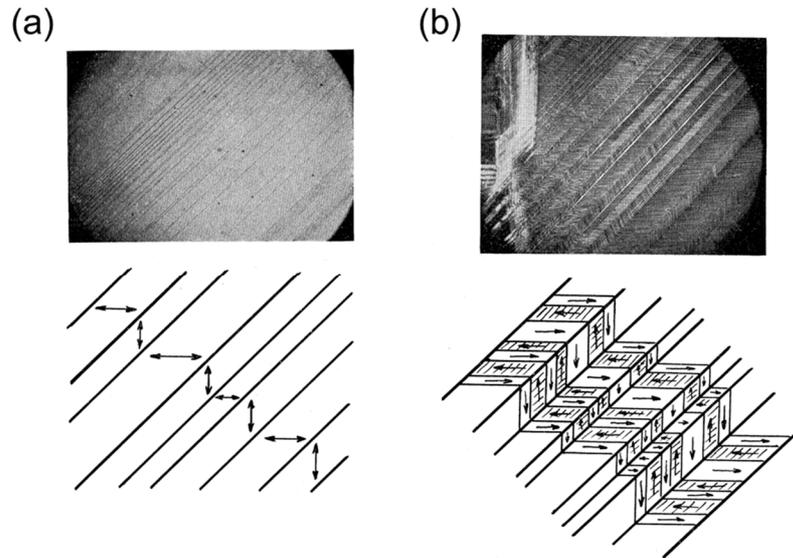


図 B4 偏光顕微鏡による強誘電ドメイン観察。

(a) 偏光顕微鏡による  $\text{BaTiO}_3$  の  $90^\circ$ ドメイン壁の観察。(b) 結晶に応力を印加しながら観察した偏光顕微鏡像。 $90^\circ$ ドメイン壁に加えて  $180^\circ$ ドメイン壁が観察されている。[8]から引用。

#### テラヘルツ波発生イメージング法

強誘電体のように反転対称性をもたず 2 次の非線形光学係数をもつ物質にフェムト秒パルスレーザーを入射すると、差周波発生過程によりテラヘルツ波が発生する。例えばパルス幅 100 fs (スペクトル幅 10 THz) のポンプ光を照射すると、パルス内部の差周波発生過程により、周波数 1 THz 程度の電磁波が発生する。このとき発生するテラヘルツ波の振幅と位相は自発分極の方位に依存し、反平行な自発分極をもつ 2 つのドメインから発生するテラヘルツ波は互いに位相差  $\pi$  をもつ。テラヘルツ波はその電場波形を観測することが可能であり、図 B5(a)のように逆向きのドメインから発生するテラヘルツ波の電場が逆位相の波形であることを観測されている[115]。特に遅延時間 0 ps における電場振幅  $E_{\text{THz}}(0)$  に注目し、レーザーの照射位置を走査しながら各点で  $E_{\text{THz}}(0)$  を測定することにより、強誘電ドメインを可視化することができる。このような手法はテラヘルツ波発生イメージング法と呼ばれ、水素結合型有機強誘電体のバルク単結晶において実証されている (図 B5(b, c))。

テラヘルツ波発生イメージング法は発生する電磁波の振幅だけでなく位相も含めた測定であるため、自発分極の軸方位だけでなくその符号を検出することができる。また、入射光の偏光を変化させることにより各点における分極ベクトルの解析が可能である (図 B5(d))。空間分解能はビームのスポット径で決まり、約 20  $\mu\text{m}$  である。

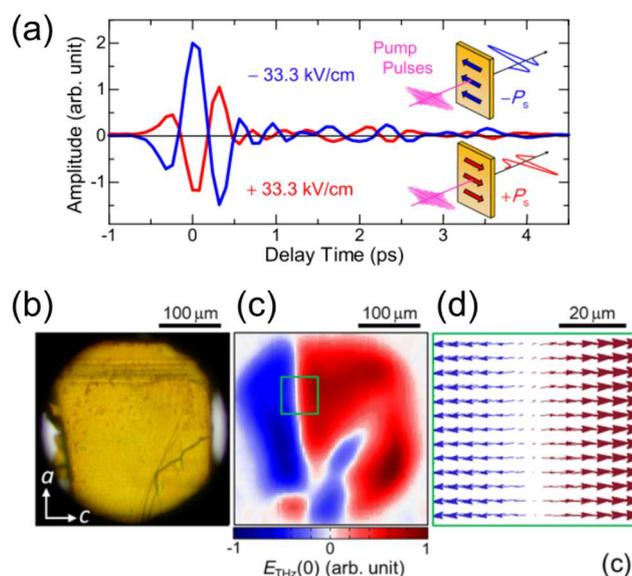


図 B5 テラヘルツ波発生イメージングによる強誘電ドメイン観察。

(a) 水素結合型有機強誘電体であるクロコロン酸のバルク結晶においてフェムト秒パルスレーザーの照射で発生したテラヘルツ波の電場波形。赤線と青線は自発分極の方位が逆向きの条件の測定結果。(b, c) クロコロン酸結晶の光学像(b)とテラヘルツ波発生イメージング像(c)。(c)の赤と青の領域はそれぞれ  $E_{\text{THz}}(0)$  が正と負の領域。(d) 偏光子を用いた分極のベクトル解析。[115]から引用。

### 走査電子顕微鏡 (SEM)

1章で述べた通り透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて強誘電ドメインを観察可能であるが、電子を透過させるために約  $100 \text{ nm}$  以下の薄いサンプルを用意する必要がある。一方、非弾性散乱により放出される2次電子を検出する走査電子顕微鏡 (SEM) は表面敏感であり、バルク結晶にも適用することができる。結晶の表面電位が低いほど2次電子の発生強度は大きくなるため、自発分極の負側が表面に露出したドメインは逆向きのドメインに比べて SEM 像において高強度で観察される (図 B6) [120]。

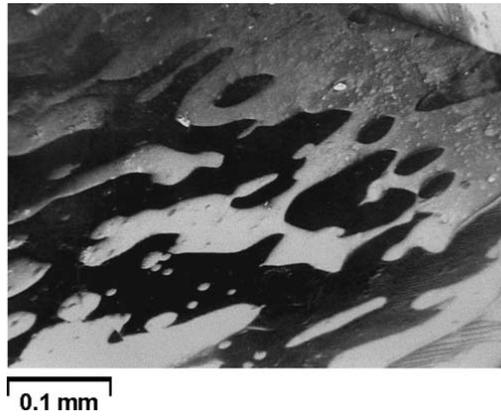


図 B6 SEM による強誘電ドメイン観察。  
硫酸トリグリシンにおける SEM 像。 [120]から引用。

## 付録 C 干渉波形による屈折率の見積もり

膜厚が光路長よりも長い薄膜に光を入射すると、薄膜の界面で反射した光が干渉し、透過率（反射率）スペクトルに一定周期で振動する波形が生じる。この周期は薄膜の屈折率と膜厚に依存するため、そのうち一方が既知であれば干渉波形をもとにもう一方を見積もることができる。膜厚が既知の場合、干渉波形と屈折率の関係は(C1)式のように書き表せる。

$$n = \frac{N \lambda_1 \lambda_2}{2d \lambda_1 - \lambda_2} \quad (C1)$$

なお、 $d$ は膜厚、 $\lambda_1, \lambda_2$ は干渉波形が極値をとる任意の2つの波長 ( $\lambda_1 > \lambda_2$ )、 $N$ は $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の間に含まれる振動波形の周期の数である。すなわち、干渉波形の周期が小さいほど屈折率が大きいことに対応する。ただし、離散的な2つの波長を用いた見積もりであるため精度は低く、特に $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の間で屈折率が変化する場合には誤差が生じるため注意が必要である。

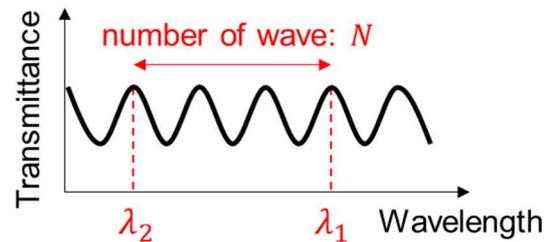


図 C1 薄膜の透過率スペクトルに現れる干渉波形の模式図。 $\lambda_1, \lambda_2$ は干渉波形が極値をとる波長、 $N$ は $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の間に含まれる振動周期。

## 付録 D [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の X 線回折測定

[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の面外 X 線回折実験の結果とその顕微鏡像を、測定した全 6 サンプルについて記載する。結晶方位の分類ごとにまとめており、図 D1: type-A, 図 D2: type-B, 図 D3: type-C である。サンプル角度( $\Phi$ )が 90°異なる 2 つの条件で測定した結果を載せており、図中の指数( $hkl$ )は擬立方晶をもとに記している。

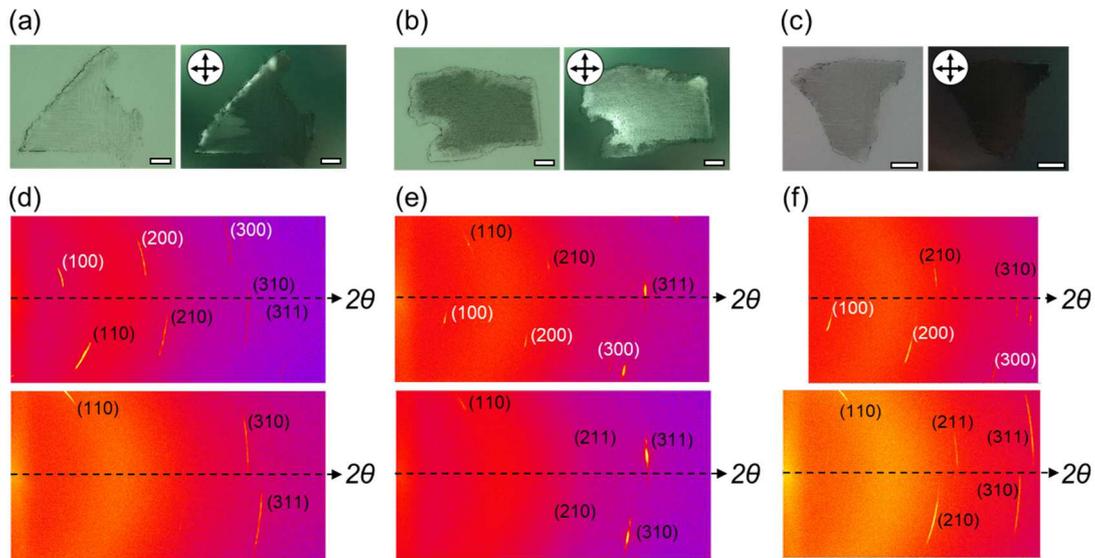


図 D1 type-A [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の X 線回折測定。

(a, b, c) type-A [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の顕微鏡像 (左) とクロスニコル像 (右)。(d, e, f) それぞれ(a), (b), (c)の薄膜における面外 X 線回折測定。上段と下段は面内のサンプル角度( $\Phi$ )が 90°異なる条件の結果。面外角度  $2\theta$  の掃引範囲は、(d, e): 5 – 60°, (f): 上段が 10 – 50°, 下段が 5 – 50°。スケールバー: 200  $\mu\text{m}$ 。

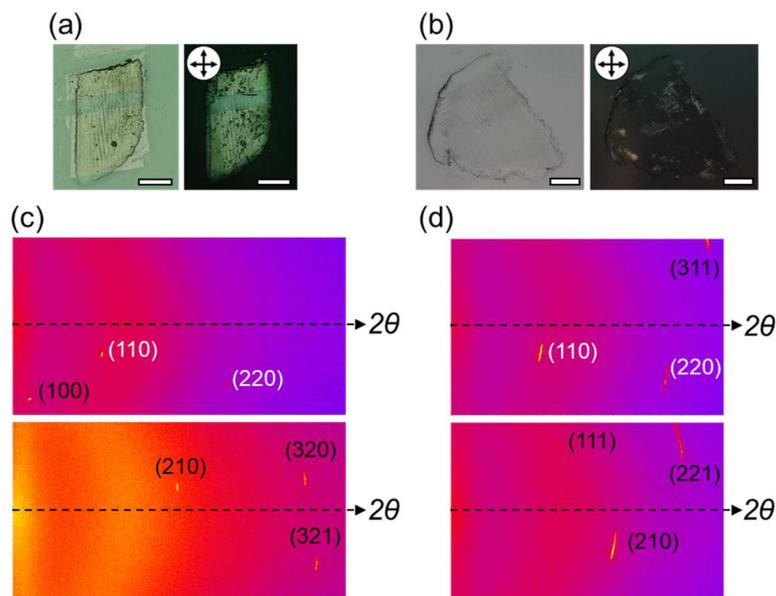


図 D2 type-B [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の X 線回折測定。

(a, b) type-B [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の顕微鏡像 (左) とクロスニコル像 (右)。(c, d) それぞれ(a), (b)の薄膜における面外 X 線回折測定。上段と下段は面内のサンプル角度( $\phi$ )が  $90^\circ$ 異なる条件の結果。面外角度  $2\theta$  の掃引範囲は、(c):  $5 - 60^\circ$ , (d):  $5 - 50^\circ$ 。スケールバー: (a)  $100 \mu\text{m}$ , (b)  $200 \mu\text{m}$ 。

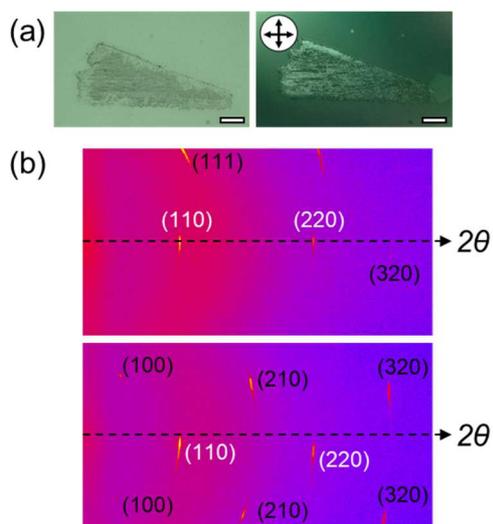


図 D3 type-C [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の X 線回折測定。

(a) type-C [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の顕微鏡像 (左) とクロスニコル像 (右)。(b) (a)の薄膜における面外 X 線回折測定。上段と下段は面内のサンプル角度( $\phi$ )が  $90^\circ$ 異なる条件の結果。面外角度  $2\theta$  の掃引範囲は  $5 - 60^\circ$ 。スケールバー:  $200 \mu\text{m}$ 。

## 付録 E [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のクロスニコル観察と PFM 測定

結晶方位が type-A と type-C の[AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜について、クロスニコル像、 $x, y, z$  成分の PFM 像、クロスニコル観察における偏光角度と透過光強度の関係を記載する (図 E1: type-A, 図 E2: type-C)。なお、type-C 薄膜については分極がほぼ完全に面内方向であり面直 PFM 測定が困難であったため、 $x$  成分と  $y$  成分のみ記載している。図 E1 を解析した結果が本文の図 5.10 であり、図 E2 を解析した結果が本文の図 5.11 である。

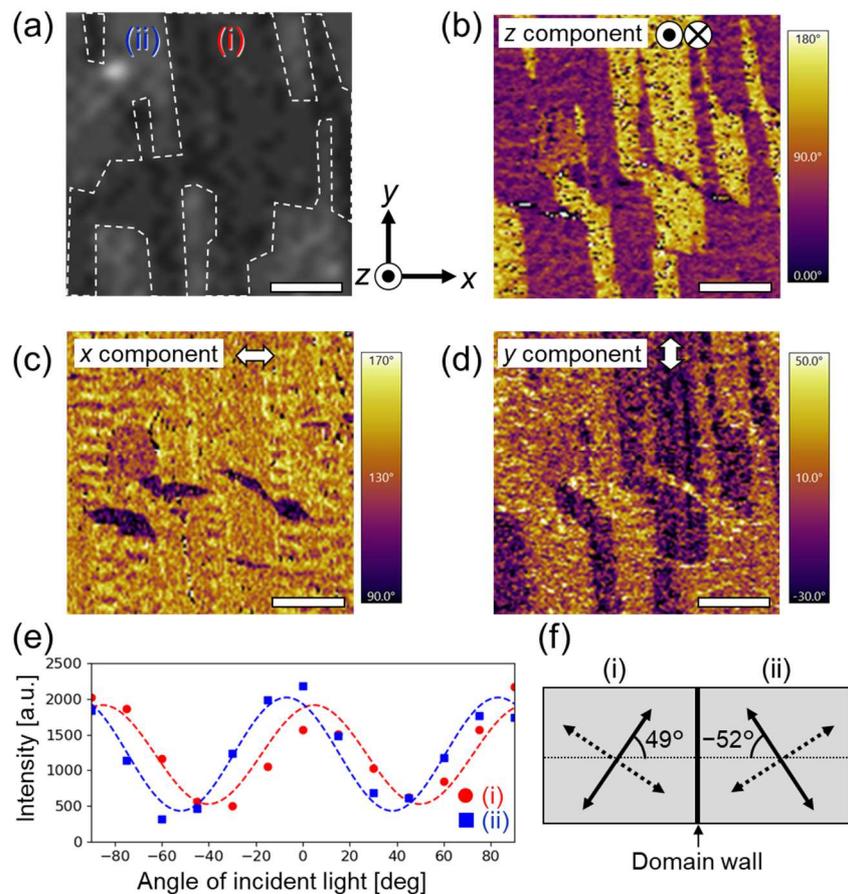


図 E1 type-A [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の PFM 測定とクロスニコル観察。

(a) type-A [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のクロスニコル像。(b, c, d) それぞれ  $z, x, y$  成分の PFM 位相像。(e) クロスニコル観察における、入射偏光と透過光強度の依存性。図(a)中の 2 つの領域(i), (ii)についてそれぞれ測定したもの。破線は理論曲線によるフィッティング結果。(f) クロスニコル観察における消光方位の模式図。左右の領域はそれぞれ図(a)の領域(i), (ii)に対応。スケールバー: 5  $\mu\text{m}$ 。

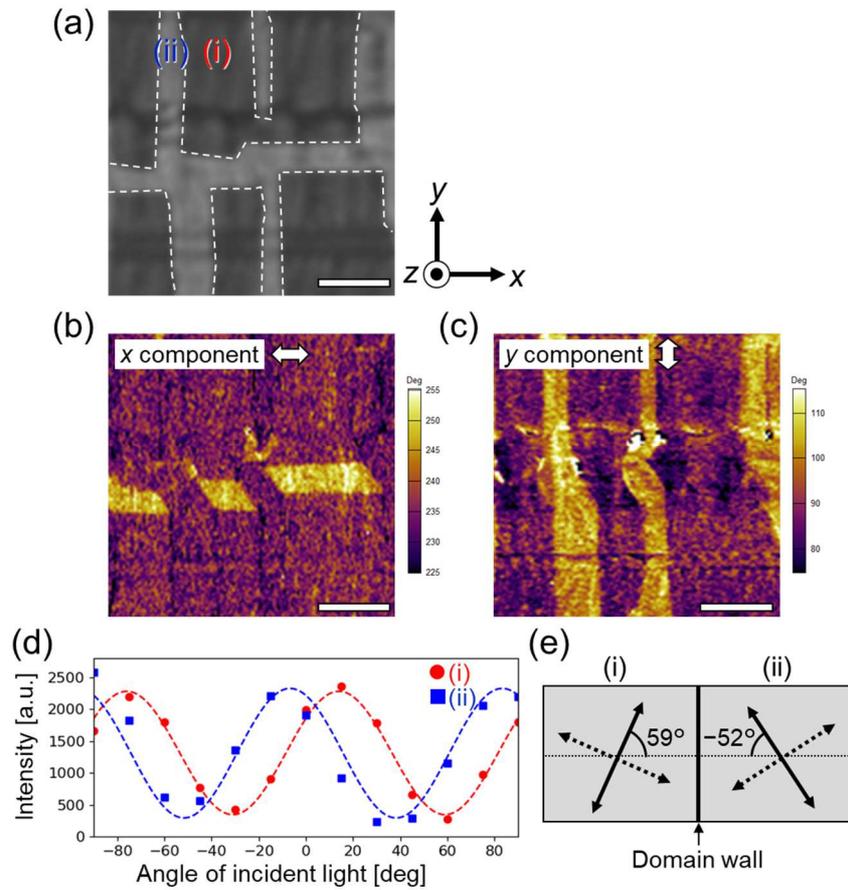


図 E2 type-C [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜の PFM 測定とクロスニコル観察。

(a) type-A [AH][ReO<sub>4</sub>]薄膜のクロスニコル像。(b, c) それぞれ  $x$ ,  $y$  成分の PFM 位相像。分極が面内方向であるため  $z$  成分は測定が困難であった。(d) クロスニコル観察における、入射偏光と透過光強度の依存性。図(a)中の2つの領域(i), (ii)についてそれぞれ測定したもの。破線は理論曲線によるフィッティング結果。(e) クロスニコル観察における消光方位の模式図。左右の領域はそれぞれ図(a)の領域(i), (ii)に対応。スケールバー: 5  $\mu\text{m}$ 。

## 参考文献

- [1] S. Horiuchi and S. Ishibashi, Hydrogen-Bonded Small-Molecular Crystals Yielding Strong Ferroelectric and Antiferroelectric Polarizations. *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051009 (2020).
- [2] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, Proton tautomerism for strong polarization switching. *Nat. Commun.* **8**, 14426 (2017).
- [3] J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules. *Nat. Chem.* **8**, 946–952 (2016).
- [4] Y.-Y. Tang, P.-F. Li, P.-P. Shi, W.-Y. Zhang, Z.-X. Wang, Y.-M. You, H.-Y. Ye, T. Nakamura, and R.-G. Xiong, Visualization of Room-Temperature Ferroelectricity and Polarization Rotation in the Thin Film of Quinuclidinium Perrhenate. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 207602 (2017).
- [5] Y. Noda, T. Yamada, K. Kobayashi, R. Kumai, S. Horiuchi, F. Kagawa, and T. Hasegawa, Few-volt operation of printed organic ferroelectric capacitor. *Adv. Mater.* **27**, 6475–6481 (2015).
- [6] Y.-M. You, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, H.-Y. Zhang, W.-Y. Zhang, Y. Zhang, H.-Y. Ye, T. Nakamura, R.G. Xiong, Quinuclidinium salt ferroelectric thin-film with duodecuple-rotational polarization-directions. *Nat. Commun.* **8**, 14934 (2017).
- [7] Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, and S. C. B. Mannsfeld, Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2145–2159 (2014).
- [8] W. J. Merz, Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Phys. Rev.* **95**, 690–698 (1954).
- [9] D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1267–1324 (1998).
- [10] G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott, Domain wall nanoelectronics. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 119 (2012).
- [11] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, and J. S. Speck, Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films. *J. Appl. Phys.* **74**, 6012–6019 (1993).
- [12] S. K. Streiffer and C. B. Parker, Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments. *J. Appl. Phys.* **83**, 2742–2753 (1998).
- [13] F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, Polarization switching ability dependent on multidomain topology in a uniaxial organic ferroelectric. *Nano Lett.* **14**, 239–243 (2014).
- [14] T. Mikolajick, U. Schroeder, and S. Slesazeck, The Past, the Present, and the Future of Ferroelectric Memories. *IEEE Trans. Electron. Devices* **67**, 1434–1443 (2020).

- [15] A. I. Khan, A. Keshavarzi, and S. Datta, The future of ferroelectric field-effect transistor technology. *Nat. Electron.* **3**, 588–597 (2020).
- [16] T. Mikolajick, S. Slesazeck, M. H. Park, and U. Schroeder, Ferroelectric hafnium oxide for ferroelectric random-access memories and ferroelectric field-effect transistors. *MRS Bulletin* **43**, 340–346 (2018).
- [17] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, J. Allibe, B. Dlubak, J. Grollier, S. Xavier, C. Deranlot, A. Moshar, R. Proksch, N. D. Mathur, M. Bibes, and A. Barthelémy, Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 101–104 (2012).
- [18] M.H. Lee, R. Guo, and A.S. Bhalla, Pyroelectric Sensors. *J. Electroceram.* **2**, 229–242 (1998).
- [19] S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, and L. W. Martin, Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films. *Nat. Mater.* **17**, 432–438 (2018).
- [20] P. Muralt, Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review. *J. Micromech. Microeng.* **10**, 136–146 (2000).
- [21] Z. Yang, S. Zhou, J. Zu, and D. Inman, High-Performance Piezoelectric Energy Harvesters and Their Applications. *Joule* **2**, 642–697 (2018).
- [22] H. Ishizuki and T. Taira, High-energy quasi-phase-matched optical parametric oscillation in a periodically poled MgO:LiNbO<sub>3</sub> device with a 5 mm×5 mm aperture. *Opt. Lett.* **30**, 2918–2920 (2005).
- [23] S. Wang, V. Pasiskevicius, F. Laurell, and H. Karlsson, Ultraviolet generation by first-order frequency doubling in periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>. *Opt. Lett.* **23**, 1883–1885 (1998).
- [24] D. Janner, D. Tulli, M. G. Granda, M. Belmonte, and V. Pruneri, Micro-structured integrated electro-optic LiNbO<sub>3</sub> modulators. *Laser & Photon. Rev.* **3**, 301–313 (2009).
- [25] B. Xu, J. Iniguez, and L. Bellaiche, Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage. *Nat. Commun.* **8**, 15682 (2017).
- [26] H. Cheng, J. Ouyang, Y.-X. Zhang, D. Ascenzo, Y. Li, Y.-Y. Zhao, and Y. Ren, Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films. *Nat. Commun.* **8**, 19999 (2017).
- [27] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>. *Science* **311**, 1270–1271 (2006).
- [28] Bret Neese, Baojin Chu, Sheng-Guo Lu, Yong Wang, E. Furman, and Q. M. Zhang, Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature. *Science* **321**, 821–823 (2008).
- [29] S. Y. Yang, J. Seidel, S. J. Byrnes, P. Shafer, C.-H. Yang, M. D. Rossell, P. Yu, Y.-H. Chu, J. F. Scott, J. W. Ager, L. W. Martin, and R. Ramesh, Above-bandgap voltages from ferroelectric

- photovoltaic devices. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 143–147 (2010).
- [30] R. Inoue, S. Ishikawa, R. Imura, Y. Kitanaka, T. Oguchi, Y. Noguchi, and M. Miyayama, Giant photovoltaic effect of ferroelectric domain walls in perovskite single crystals. *Sci. Rep.* **5**, 14741 (2015).
- [31] M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura, and M. Kawasaki, Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex. *Nat. Commun.* **8**, 281 (2017).
- [32] J. Valasek, Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **17**, 475–481 (1921).
- [33] G. Busch and P. Scherrer, Eine neue seignette-elektrische Substanz. *Naturwissenschaften* **23**, 737 (1935).
- [34] J. C. Slater, Theory of the Transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . *J. Chem. Phys.* **9**, 16–33 (1941).
- [35] B. T. Matthias, C. E. Miller, and J. P. Remeika, Ferroelectricity of Glycine Sulfate. *Phys. Rev.* **104**, 849–850 (1956).
- [36] S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, and R. Pepinsky, Dielectric and Thermal Study of Tri-Glycine Sulfate and Tri-Glycine Fluoberyllate. *Phys. Rev.* **107**, 1255–1258 (1957).
- [37] Allen L. Solomon, Thiourea, a New Ferroelectric. *Phys. Rev.* **104**, 1191 (1956).
- [38] G. J. Goldsmith and J. G. White, Ferroelectric Behavior of Thiourea. *J. Chem. Phys.* **31**, 1175–1187 (1959).
- [39] A. Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, High dielectric constant ceramics. *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097–1109 (1946).
- [40] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, Dielectric Properties of Lead Zirconate. *Phys. Rev.* **84**, 476–481 (1951).
- [41] T. Furukawa, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Trans.* **18**, 143–211 (1989).
- [42] R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity. *Adv. Mater.* **22**, 933–945 (2010).
- [43] K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Mater. Struct.* **23**, 033001 (2014).
- [44] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, K.G. Neoh, Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008).
- [45] A. Katrusiak, and M. Szafran´ski, Ferroelectricity in  $\text{NH}\cdots\text{N}$  Hydrogen Bonded Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 576–579 (1999).
- [46] M. Szafran´ski, A. Katrusiak, and G. J. McIntyre, Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 215507 (2002).
- [47] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura,

- and T. Nakamura, Ferroelectricity and polarity control in solid-state flip-flop supramolecular rotators. *Nat. Mater.* **8**, 342–347 (2009).
- [48] Y. Shishido, H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura, and T. Akutagawa, Molecular Assembly and Ferroelectric Response of Benzenecarboxamides Bearing Multiple –CONHC<sub>14</sub>H<sub>29</sub> Chains. *J. Phys. Chem. C* **118**, 21204–21214 (2014).
- [49] H. Anetai, Y. Wada, T. Takeda, N. Hoshino, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Takenobu, and T. Akutagawa, Fluorescent Ferroelectrics of Hydrogen-Bonded Pyrene Derivatives. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813–1818 (2015).
- [50] D. Miyajima, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, Ferroelectric Columnar Liquid Crystal Featuring Confined Polar Groups Within Core–Shell Architecture. *Science* **336**, 209–213 (2012).
- [51] D.-W Fu, H.-L Cai, Y. Liu, Q. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, X.-Y Chen, G. Giovannetti, M. Capone, J. Li, and R.-G. Xiong, Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal. *Science* **339**, 425–428 (2013).
- [52] X.-N. Hua, W.-Q. Liao, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, P.-P. Shi, D. Zhao, and R.-G Xiong, A Room-Temperature Hybrid Lead Iodide Perovskite Ferroelectric. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12296–12302 (2018).
- [53] H.-Y. Ye, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, J.-X. Gao, X.-N Hua, H. Cai, P.-P Shi, Y.-M. You, and R.-G Xiong, Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics. *Science* **361**, 151–155 (2018).
- [54] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, and G. Saito, Anomalous dielectric response in tetrathiafulvalene-p-chloranil as observed in temperature- and pressure-induced neutral-to-ionic phase transition. *Phys. Rev. B* **43**, 8224–8232 (1991).
- [55] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [56] S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, Ionic versus Electronic Ferroelectricity in Donor–Acceptor Molecular Sequences. *Chem. Lett.* **43**, 26–35 (2014).
- [57] E. Matsushita, T. Matsubara, Theory of Phase Transitions in Mixed Crystals Rb<sub>1-x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Prog. Theor. Phys.* **71**, 235–245 (1984).
- [58] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules. *Nat. Mater.* **4**, 163–166 (2005).
- [59] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, Room-Temperature Ferroelectricity and Gigantic Dielectric Susceptibility on a Supramolecular Architecture of Phenazine and Deuterated Chloranilic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5010–5011 (2005).

- [60] K. Saito, M. Amano, Y. Yamamura, T. Tojo, and T. Atake, Low-Temperature Phase Transitions of an Organic Ferroelectrics, Phenazine–Chloranilic Acid. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 033601 (2006).
- [61] R. Kumai, S. Horiuchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y. Noda, and Y. Tokura, Structural Assignment of Polarization in Hydrogen-Bonded Supramolecular Ferroelectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12920–12921 (2007).
- [62] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, Proton-displacive ferroelectricity in neutral cocrystals of anilic acids with phenazine. *J. Mater. Chem.* **19**, 4421–4434 (2009).
- [63] R. Kumai, S. Horiuchi, J. Fujioka, and Y. Tokura, Ferroelectricity and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid–Base Supramolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1036–1046 (2012).
- [64] R. Kumai, S. Horiuchi, and Y. Okimoto, Large dielectric susceptibility associated with proton transfer in a supramolecular structure of chloranilic acid and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. *J. Chem. Phys.* **125**, 084715 (2006).
- [65] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, A Supramolecular Ferroelectric Realized by Collective Proton Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497–3501 (2007).
- [66] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4492–4500 (2013).
- [67] K. Kobayashi, S. Horiuchi, S. Ishibashi, F. Kagawa, Y. Murakami, and R. Kumai, Structure–Property Relationship of Supramolecular Ferroelectric [H-66dmbp][Hca] Accompanied by High Polarization, Competing Structural Phases, and Polymorphs. *Chem. Eur. J.* **20**, 17515–17522 (2014).
- [68] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal. *Nature* **463**, 789–792 (2010).
- [69] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, Hydrogen-Bonding Molecular Chains for High-Temperature Ferroelectricity. *Adv. Mater.* **23**, 2098–2103 (2011).
- [70] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles. *Nat. Commun.* **3**, 1308 (2012).
- [71] S. Horiuchi, J. Tsutsumi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, Piezoelectricity of strongly polarized ferroelectrics in prototropic organic crystals. *J. Mater. Chem. C* **6**, 4714–4719 (2018).
- [72] P. F. Damasceno, M. Engel, and S. C. Glotzer, Predictive Self-Assembly of Polyhedra into Complex Structures. *Science* **337**, 453–457 (2012).
- [73] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>. *Nature*

- 353**, 147–149 (1991).
- [74] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., and A. B. Smith, Orientational Ordering Transition in Solid C<sub>60</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911–2914 (1991).
- [75] Y. Jin, A. Xenopoulos, J. Cheng, W. Chen, B. Wunderlich, M. Diack, C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton, and G. Guiochon, Thermodynamic Characterization of the Plastic Crystal and Non-Plastic Crystal Phases of C<sub>70</sub>. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **257**, 235–250 (1994).
- [76] S. Pekker, É. Kováts, G. Oszlányi, G. Bényei, G. Klupp, G. Bortel, I. Jalsovszky, E. Jakab, F. Borondics, K. Kamarás, M. Bokor, G. Kriza, K. Tompa, and G. Faigel, Rotor–stator molecular crystals of fullerenes with cubane. *Nat. Mater.* **4**, 764–767 (2005).
- [77] N. M. Nemes, M. García-Hernández, G. Bortel, É. Kováts, B. J. Nagy, I. Jalsovszky, and S. Pekker, Orientational Ordering and Low-Temperature Libration in the Rotor–Stator Cocrystals of Fullerenes and Cubane. *J. Phys. Chem. B* **113**, 2042–2049 (2009).
- [78] D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. *Nature* **402**, 792–794 (1999).
- [79] J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe, Ferroelectricity and Piezoelectricity in Free-Standing Polycrystalline Films of Plastic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 346–354 (2018).
- [80] Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, P.-P. Shi, Y.-M. You, and R.-G. Xiong, Multiaxial Molecular Ferroelectric Thin Films Bring Light to Practical Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 8051–8059 (2018).
- [81] J. Harada, Y. Kawamura, Y. Takahashi, Y. Uemura, T. Hasegawa, H. Taniguchi, and K. Maruyama, Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 9349–9357 (2019).
- [82] S. Wada, S. Suzuki, T. Noma, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, S.-E. Park, L. E. Cross, and T. R. Shroud, Enhanced Piezoelectric Property of Barium Titanate Single Crystals with Engineered Domain Configurations. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5505–5511 (1999).
- [83] S. Wada, K. Yako, K. Yokoo, H. Kakemoto, T. Tsurumi, Domain Wall Engineering in Barium Titanate Single Crystals for Enhanced Piezoelectric Properties. *Ferroelectrics* **334**, 17–27 (2006).
- [84] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. *Springer* (2010).
- [85] K. Aizu, Possible Species of “Ferroelastic” Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 387–396 (1969).
- [86] R. S. Weis, and T. K. Gaylord, Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal

- structure. *Appl. Phys. A* **37**, 191–203 (1985).
- [87] R. Hsu, E. N. Maslen, D. du Boulay, and N. Ishizawa, Synchrotron X-ray Studies of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Acta Cryst.* **B53**, 420–428 (1997).
- [88] A. I. Lobov, V. Ya. Shur, I. S. Baturin, E. I. Shishkin, D. K. Kuznetsov, A. G. Shur, M. A. Dolbilov, and K. Gallo, Field Induced Evolution of Regular and Random 2D Domain Structures and Shape of Isolated Domains in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Ferroelectrics* **341**, 109–116 (2006).
- [89] V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V. Nikolaeva, and E. I. Shishkin, Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3636–3638 (2000).
- [90] C. L. Jia, and K. Urban, Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. *Science* **303**, 2001–2004 (2004).
- [91] C. L. Jia, S. B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, and D. Hesse, Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. *Nat. Mater.* **7**, 57–61 (2008).
- [92] A. K. Yadav, C. T. Nelson, S. L. Hsu, Z. Hong, J. D. Clarkson, C. M. Schlepütz, A. R. Damodaran, P. Shafer, E. Arenholz, L. R. Dedon, D. Chen, A. Vishwanath, A. M. Minor, L. Q. Chen, J. F. Scott, L. W. Martin, and R. Ramesh, Observation of polar vortices in oxide superlattices. *Nature*. **534**, 198–201 (2016).
- [93] S. Das, Y. L. Tang, Z. Hong, M. A. P. Gonçalves, M. R. McCarter, C. Klewe, K. X. Nguyen, F. Gómez-Ortiz, P. Shafer, E. Arenholz, V. A. Stoica, S. L. Hsu, B. Wang, C. Ophus, J. F. Liu, C. T. Nelson, S. Saremi, B. Prasad, A. B. Mei, D. G. Schlom, J. Íñiguez, P. García-Fernández, D. A. Muller, L. Q. Chen, J. Junquera, L. W. Martin, and R. Ramesh, Observation of room-temperature polar skyrmions. *Nature*. **568**, 368–372 (2019).
- [94] A. K. Yadav, K. X. Nguyen, Z. Hong, P. García-Fernández, P. Aguado-Puente, C. T. Nelson, S. Das, B. Prasad, D. Kwon, S. Cheema, A. I. Khan, C. Hu, J. Íñiguez, J. Junquera, L. Q. Chen, D. A. Muller, R. Ramesh, and S. Salahuddin, Spatially resolved steady-state negative capacitance. *Nature*. **565**, 468–471 (2019).
- [95] X. Chai, J. Jiang, Q. Zhang, X. Hou, F. Meng, J. Wang, L. Gu, D. W. Zhang, and A. Q. Jiang, Nonvolatile ferroelectric field-effect transistors. *Nat. Commun.* **11**, 1762 (2020).
- [96] L. He and D. Vanderbilt, First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in  $\text{PbTiO}_3$ . *Phys. Rev. B* **68**, 134103 (2003).
- [97] W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, R. W. Schwartz, P. J. Clews, and D. C. McIntyre, Polarization suppression in  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films. *J. Appl. Phys.* **77**, 6695–6702 (1995).
- [98] T. J. Yang, V. Gopalan, P. J. Swart, U. Mohideen, Direct observation of pinning and bowing of a single ferroelectric domain wall. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4106–4109 (1999).
- [99] Y. L. Lu, Y. Q. Lu, X. F. Cheng, C. C. Xue, and N. B. Ming, Growth of optical superlattice

- LiNbO<sub>3</sub> with different modulating periods and its applications in second-harmonic generation. *Appl. Phys. Lett.* **2781**, 2781–2783 (1995).
- [100] C. Ke, X. Wang, X. P. Hu, S. N. Zhu, and M. Qi, Nanoparticle decoration of ferroelectric domain patterns in LiNbO<sub>3</sub> crystal. *J. Appl. Phys.* **101**, 064107 (2007).
- [101] A. Gruverman and S. V. Kalinin, Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics. *J. Mater. Sci.* **41**, 107–116 (2006).
- [102] E. Soergel, Piezoresponse force microscopy (PFM). *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**, 46 (2011).
- [103] S. Kalinin and A. Gruverman, Scanning Probe Microscopy Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale. *Springer* (2007).
- [104] G. Tian, W. Yang, X. Song, D. Zheng, L. Zhang, C. Chen, P. Li, H. Fan, J. Yao, D. Chen, Z. Fan, Z. Hou, Z. Zhang, S. Wu, M. Zeng, X. Gao, and J. M. Liu, Manipulation of Conductive Domain Walls in Confined Ferroelectric Nanoislands. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1807276 (2019).
- [105] R. Nath, Y. H. Chu, N. A. Polomoff, R. Ramesh, and B. D. Huey, High speed piezoresponse force microscopy: <1 frame per second nanoscale imaging. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 072905 (2008).
- [106] Y. Cho, A. Kirihaara, and T. Saeki, Scanning nonlinear dielectric microscope. *Review of Scientific Instruments* **67**, 2297 (1996).
- [107] C. Gao, F. Duerwer, Y. Lu, and X.-D. Xiang, Quantitative nonlinear dielectric microscopy of periodically polarized ferroelectric domains. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1146 (1998).
- [108] E. Nasr, X. Liu, and J. Li, Imaging ferroelectric domains via charge gradient microscopy enhanced by principal component analysis. *J Mater.* **3**, 280–285 (2017).
- [109] A. Gomez, M. Gich, T. Puig, and X. Obradors, Piezo-generated charge mapping revealed through direct piezoelectric force microscopy. *Nat. Commun.* **8**, 1113 (2017).
- [110] S. A. Denev, T. T. A. Lummen, E. Barnes, A. Kumar, and V. Gopalan, Probing ferroelectrics using optical second harmonic generation. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2699–2727 (2011).
- [111] Y. Uesu, S. Kurimura, and Y. Yamamoto, Optical second harmonic images of 90° domain structure in BaTiO<sub>3</sub> and periodically inverted antiparallel domains in LiTaO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2165 (1995).
- [112] J. Kaneshiro, S. Kawado, H. Yokota, Y. Uesu, and T. Fukui, Three-dimensional observations of polar domain structures using a confocal second-harmonic generation interference microscope. *J. Appl. Phys.* **104**, 054112 (2008).
- [113] J. Kaneshiro, Y. Uesu, Domain structure analysis of Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-9%PbTiO<sub>3</sub> single crystals using optical second harmonic generation microscopy. *Phys. Rev. B* **82**, 184116 (2010).
- [114] S. C-Hertel, H. Bulou, R. Hertel, G. Taupier, K. D. H. Dorkenoo, C. Andreas, J. Guyonnet, I. Gaponenko, K. Gallo, and P. Paruch, Non-Ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy. *Nat. Commun.* **8**, 15768 (2017).
- [115] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, Visualization of ferroelectric domains in a

- hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014).
- [116] M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, Terahertz Radiation Imaging of Ferroelectric Domain Topography in Room-Temperature Hydrogen-Bonded Supramolecular Ferroelectrics. *ACS Photonics* **2**, 1373–1383 (2015).
- [117] M. Müller, E. Soergel, and K. Buse, Visualization of ferroelectric domains with coherent light. *Opt. Lett.* **28**, 2515–2517 (2003).
- [118] H. Simons, A. B. Haugen, A. C. Jakobsen, S. Schmidt, F. Stöhr, M. Majkut, C. Detlefs, J. E. Daniels, D. Damjanovic, and H. F. Poulsen, Long-range symmetry breaking in embedded ferroelectrics. *Nat. Mater.* **17**, 814–819 (2018).
- [119] H. Tsukasaki, A. Tateishi, Y. Koyama, Features of the ferroelectric tetragonal state in the simple-perovskite mixed-oxide system  $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . *J. Ceram. Soc. Japan.* **126**, 170–177 (2018).
- [120] N. Nakatani, Observation of ferroelectric domain structure in TGS. *Ferroelectrics* **413**, 238–265 (2011).
- [121] H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, and H. Okamoto, Ferroelectric nature and real-space observations of domain motions in the organic charge-transfer compound tetrathiafulvalene-*p*-chloranil. *Phys. Rev. B* **80**, 205201 (2009).
- [122] H. Bücher, J. Wiegand, B. B. Snavely, K. H. Beck, and H. Kuhn, Electric field induced changes in the optical absorption of a merocyanine dye. *Chem. Phys. Lett.* **3**, 508–511 (1969).
- [123] Y. Tokura, A. Kurita, and T. Koda, electro-optic effect, *Phys. Rev. B* **31**, 2588–2590 (1985).
- [124] S. Haas, H. Matsui, and T. Hasegawa, Field-modulation spectroscopy of pentacene thin films using field-effect devices: Reconsideration of the excitonic structure. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 161301 (2010).
- [125] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, and J. L. Bernstein, An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline. *J. Appl. Phys.* **50**, 2523–2527 (1979).
- [126] S. J. Lalama and A. F. Garito, Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Phys. Rev. A* **20**, 1179–1194 (1979).
- [127] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, T. Yamada, and T. Hasegawa, Gate-modulation imaging of organic thin-film transistor arrays: Visualization of distributed mobility and dead pixels. *Org. Electron.* **25**, 289–294 (2015).
- [128] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, T. Kamata, and T. Hasegawa, Fast optical inspection of operations of large-area active-matrix backplane by gate modulation imaging. *Org. Electron.* **55**, 187–193 (2018).
- [129] S. Matsuoka, J. Tsutsumi, T. Kamata, and T. Hasegawa, Microscopic gate-modulation imaging

- of charge and field distribution in polycrystalline organic transistors. *J. Appl. Phys.* **123**, 135301 (2018).
- [130] M. K. Nazeeruddin and K. Kalyanasundaram, Acid-base behavior in the ground and excited states of ruthenium (II) complexes containing tetraamines or dicarboxybipyridines as protonatable ligands. *Inorg. Chem.* **28**, 4251-4259 (1989).
- [131] T. Jungk, Á. Hoffmann, and E. Soergel, Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy. *New. J. Phys.* **10**, 013019 (2008).
- [132] Y. H. Shin, I. Grinberg, I. W. Chen, and A. M. Rappe, Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion. *Nature.* **449**, 881–884 (2007).
- [133] V. Likodimos, M. Labardi, X. K. Orlik, L. Pardi, M. Allegrini, S. Emonin, and O. Marti, Thermally activated ferroelectric domain growth due to random defects. *Phys. Rev. B.* **63**, 064104 (2001).
- [134] H. Lu, T. Li, S. Poddar, O. Goit, A. Lipatov, A. Sinitskii, S. Ducharme, and A. Gruverman, Statics and Dynamics of Ferroelectric Domains in Diisopropylammonium Bromide. *Adv. Mater.* **27**, 7832–7838 (2015).
- [135] S.E. Cummins and T.E. Luke, A new method of optically reading domains in Bismuth Titanate for display and memory applications. *IEEE Trans. Electron Devices* **18**, 761–768 (1971).
- [136] D.S. Smith, H.D. Riccius, and R.P. Edwin Refractive indices of lithium niobite. *Opt. Commun.* **17**, 332–335 (1976).
- [137] M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, and C. Carabatos-Nedelec Influence of the temperature-dependent spontaneous birefringence in the electro-optic measurements of LiNbO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **65**, 2406 (1989).
- [138] T. Hayashida, Y. Uemura, K. Kimura, S. Matsuoka, D. Morikawa, S. Hirose, K. Tsuda, T. Hasegawa, and T. Kimura, Visualization of ferroaxial domains in an order-disorder type ferroaxial crystal. *Nat. Commun.* **11**, 4582 (2020).
- [139] E. Tokumitsu, G. Fujii, and H. Ishiwara, Electrical Properties of Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor (MFIS)- and Metal-Ferroelectric-Metal-Insulator-Semiconductor (MFMIS)-FETs Using Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Film and SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/SiON Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2125–2130 (2000).
- [140] E. Tokumitsu, G. Fujii, and H. Ishiwara, Nonvolatile ferroelectric-gate field-effect transistors using SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt/SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/SiON/Si structures. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 575 (1999).
- [141] S. K. Hwang, I. Bae, R. H. Kim, and C. Park, Flexible non-volatile ferroelectric polymer memory with gate-controlled multilevel operation. *Adv. Mater.* **24**, 5910–5914 (2012).
- [142] M. Pei, J. Qian, S. Jiang, J. Guo, C. Yang, D. Pan, Q. Wang, X. Wang, Y. Shi, and Y. Li, PJ-Level Energy-Consuming, Low-Voltage Ferroelectric Organic Field-Effect Transistor Memories. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2335–2340 (2019).

- [143] T. Makita, S. Kumagai, A. Kumamoto, M. Mitani, J. Tsurumi, R. Hakamatani, M. Sasaki, T. Okamoto, Y. Ikuhara, S. Watanabe, and J. Takeya, High-performance, semiconducting membrane composed of ultrathin, single-crystal organic semiconductors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 80–85 (2020).
- [144] T. Makita, A. Yamamura, J. Tsurumi, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, M. Sasaki, S. Watanabe, and J. Takeya, Damage-free Metal Electrode Transfer to Monolayer Organic Single Crystalline Thin Films. *Sci. Rep.* **10**, 4702 (2020).
- [145] C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and J. Takeya, High-performance solution-processable N-shaped organic semiconducting materials with stabilized crystal phase. *Adv. Mater.* **26**, 4546–4551 (2014).
- [146] J. Soeda, T. Uemura, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, and J. Takeya, Inch-size solution-processed single-crystalline films of high-mobility organic semiconductors. *Appl. Phys. Express.* **6**, 076503 (2013).
- [147] E. V Balashova, B. B. Krichevtsov, F. B. Svinarev, N. V. Zaitseva, and G. A. Pankova, Structural and dielectric properties of organic ferroelectric 2-methylbenzimidazole. *J. Surf. Investig.* **12**, 233–239 (2018).
- [148] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108–4110 (1996).
- [149] N. Uchida and T. Ikeda, Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 1079–1088 (1967).
- [150] A. Schilling, T. B. Adams, R. M. Bowman, J. M. Gregg, G. Catalan, and J. F. Scott, Scaling of domain periodicity with thickness measured in BaTiO<sub>3</sub> single crystal lamellae and comparison with other ferroics. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 024115 (2006).
- [151] G. Catalan, J. F. Scott, A. Schilling, and J. M. Gregg, Wall thickness dependence of the scaling law for ferroic stripe domains. *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 022201 (2007).
- [152] G. Catalan, I. Lukyanchuk, A. Schilling, J. M. Gregg, and J. F. Scott, Effect of wall thickness on the ferroelastic domain size of BaTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci.* **44**, 5307–5311 (2009).
- [153] T. Mitsui and J. Furuichi, Domain structure of rochelle salt and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Phys. Rev.* **90**, 193–202 (1953).
- [154] Y. Wu, Y. Matsushita, and Y. Suzuki, Nanoscale magnetic-domain structure in colossal magnetoresistance islands. *Phys. Rev. B* **64**, 220404 (2001).
- [155] S. K. Streiffer, J. A. Eastman, D. D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. V. Ramana Murty, O. Auciello, G. R. Bai, and G. B. Stephenson, Observation of Nanoscale 180° Stripe Domains in Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 067601 (2002).

- [156] P. D. Sparks, N. P. Stern, D. S. Snowden, B. A. Kappus, J. G. Checkelsky, S. S. Harberger, A. M. Fusello, and J. C. Eckert, Stripe domains and magnetoresistance in thermally deposited nickel films. *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1339–1340 (2004).
- [157] F. Dumas-Bouchiat, H. S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, and A. Catherinot, Magnetic domains in Co-cluster assembled films deposited by LECBD. *Appl. Surf. Sci.* **247**, 76–82 (2005).
- [158] P. Sharma, T. Reece, D. Wu, V. M. Fridkin, S. Ducharme, and A. Gruverman, Nanoscale domain patterns in ultrathin polymer ferroelectric films. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 485902 (2009).
- [159] V. Shelke, D. Mazumdar, S. Jesse, S. Kalinin, A. Baddorf, and A. Gupta, Ferroelectric domain scaling and switching in ultrathin BiFeO<sub>3</sub> films deposited on vicinal substrates. *New J. Phys.* **14**, 053040 (2012).
- [160] Y. Ahn, J. Seo, J. Yeog Son, and J. Jang, Ferroelectric domain structures and thickness scaling of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Mater. Lett.* **154**, 25–28 (2015).
- [161] Y. Ahn, J. Seo, K. J. Lee, and J. Y. Son, Ferroelectric domain of epitaxial AgNbO<sub>3</sub> thin film. *J. Cryst. Growth.* **437**, 10–13 (2016).

# 謝辞

本論文は、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻で行った研究成果を博士論文としてまとめたものです。研究の遂行にあたり多くの方々からご指導・ご協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

指導教員である長谷川達生教授には学部4年から6年間にわたりご指導いただきました。有意義な研究のために妥協しない姿勢とあふれ出るエネルギーに後押しされて研究を前進させることができました。また、整った環境でのびのびと研究できたことは非常にありがたいことであると感じています。投稿論文を執筆する際に何度も時間を割いて議論していただき、最終的に納得がいく論文を仕上げられたことも誠に感謝しております。研究室の教員・学生が優れた研究成果を生み出すことができるのは長谷川先生のご尽力の賜物であると実感致しました。

荒井俊人講師には学部4年から研究全般についてご指導いただき、何もわからない筆者に実験方法や研究の進め方、学会発表、書類作成まで手取り足取りご教授いただきました。相談に伺うといつも真摯に応じていただき大変助かりました。研究生活の中で筆者が少しでも成長できたとすれば荒井さんの存在が非常に大きいと思います。また、冗談を言い合えるほど仲良く接していただき、明るく過ごすことができたことを心から感謝しております。

松岡悟志助教には産総研に所属されていた頃からお世話になっており、特に光学イメージングやスペクトル測定についてご教授いただきました。また、研究室移転の際、松岡さんのご尽力により光学系を立ち上げられたことで本研究を進めることができました。他の装置についてもわからないことやトラブルがあったときに何度も助けていただき、歳が近いこともあり兄貴分のような頼りになる存在です。

井上悟特任研究員には化学の知識から企業における研究開発など様々なことをお教えいただきました。また、合成実験室へ訪ねていくと有機合成の様子を解説付きで見学させていただき大変勉強になりました。研究以外の雑談にもお付き合いいただきありがとうございます。

井川光弘特任研究員にはデバイス作製プロセスなど筆者があまり触れてこなかった知識をお教えいただきました。また、異色の経歴に基づく幅広いお話をお聞かせいただいたことが印象に残っております。いつも気さくに話しかけていただきありがとうございます。

秘書の山内圭子さんには会計処理や出張の手続きなどで大変お世話になりました。常に学生のことを気にかけてくださり、研究に専念できる環境を整えていただいたこと感謝致します。たまに雑談することも息抜きになり有難かったです。

卒業された浜井貴将博士には、研究室に入ったのが同時期にも関わらず頼れる先輩として有機半導体やデバイスについて教えていただきました。趣味で共通することも多く、雑談

にも付き合ってくださいました。また旅行しましょう。

修士を卒業された青島圭佑さんには、特に筆者が B4 の頃に装置の使い方などを丁寧にお教えいただきました。1 年だけ先輩とは思えないほどの落ち着きと貫禄でした。青島さん主演のミュージカルを観に行ったのはいい思い出です。

同期の北原暁さんには、友人兼ライバルとして大変お世話になりました。博士課程において仲の良い同期がいたことは得難い幸運であったと思います。くだらない話にもまじめな研究の話にも付き合ってください心より感謝しております。

学部を卒業された森田楓さんには同期として仲良くしていただきました。底抜けに明るい性格は研究室にとって貴重な存在であったと思います。また、卒業後も気軽に訪問していただきありがとうございます。

学部を卒業し修士から研究室を移られた村瀬秀明さんには、水素結合型強誘電体のドメインイメージングでご協力いただきました。また、開発していただいた解析用のソフトウェアは使い勝手がよく、今でも使わせていただいております。

学部を卒業された木村智貴さんには、柔粘性強誘電体のドメイン観察を進めていただきました。膨大な実験データを集めていただいたおかげでこの材料についての理解が促進されたと思います。

卒業された平川友也さん、柴田智博さん、太向弘明さん、山田詩乃さん、中村亮太さん、吉永翼さんや、現在在籍している林太一さん、二階堂圭さん、宮田稜さん、小山奏汰さん、小川和馬さん、村田啓人さんにおかれましても、研究だけでなく日常生活の雑談などで仲良くしていただきました。後輩の皆様が研究に邁進する姿をみると、筆者も負けられないと奮起することができました。

また、本研究を進めるにあたり研究室外の方々からも多大なご支援をいただきました。

産総研フレキシブル材料基盤チーム（現メゾスコピック材料グループ）の堀内佐智雄上級主任研究員には、水素結合型有機強誘電体を数多くご提供いただき、材料に関する知識をご教授いただきました。また、論文執筆の際には有意義なご指摘をいただき、大変助かりました。知識量と頭の回転の速さ、研究に対する真摯な姿勢など、筆者の目標となる大きな存在でした。

堤潤也主任研究員には、変調イメージング測定において大変お世話になりました。装置をお借りしただけでなく、その原理や測定方法を丁寧にご教授いただき、質問や相談にも手間をいとわず対応していただきました。接しやすい人柄で、いつも明るくお話していただきありがとうございます。

米谷慎上級主任研究員、峯廻洋美主任研究員、東野寿樹研究員、鎌田文典さん、小野志保さんにおかれましても、ディスカッションや装置の管理、事務手続き等でお世話になりました。迷惑をおかけすることもあったかと思いますが、辛抱強く見守っていただいたこと、感謝申し上げます。

産総研強相関エレクトロニクスグループの澤彰仁研究企画室室長、山田浩之グループ長、渋谷圭介主任研究員には、強誘電体の専門家として多くの知識と技術をご教授いただきました。特に山田博士には圧電応答力顕微鏡をお借りし、使い方もお教えいただいたこと感謝致します。

高エネルギー加速器研究機構の熊井玲児教授には、単結晶薄膜の X 線回折測定でお世話になりました。得られた結晶方位の情報をもとに考察を深めることができました。

北海道大学理学研究院の原田潤准教授には、柔粘性強誘電体をご提供いただきました。また、薄膜の特性評価の際には複数回にわたり有意義なディスカッションしていただき大変助かりました。

東京大学新領域創成科学研究科博士課程 3 年の牧田龍幸さんには、FeFET の作製にご協力いただきました。何度も相談させていただき、実験の試行錯誤にも気長にお付き合いいただき誠にありがとうございます。牧田さんの技術がなければデバイス動作の測定までたどり着けなかったです。

東京大学新領域創成科学研究科の木村剛教授、林田健志さん（修士 2 年）には、フェロアキシシャル物質に本研究で開発した FFMI 法を適用していただきました。学会でお声がけした後すぐに応じていただきありがとうございます。本手法の幅を広げることができました。

川崎雅司教授、賀川史敬准教授、貴田徳明准教授、澤彰仁研究企画室室長には、お忙しい中、本博士論文の審査に時間と労を割いていただいたこと感謝致します。皆様のご指摘により本論文の質を向上させることができたと感じております。川崎教授には MERIT プログラムの副指導教員として定期的に鋭いコメントをいただき大変参考になりました。

また、リーディング大学院 MERIT プログラムから経済的支援と学生間の交流の場を提供いただきましたこと感謝申し上げます。

島谷紗弥子さんには、研究生生活を精神的に支えていただきました。深く感謝致します。

最後に、母と亡き父に、成長を見守り自由な道を歩ませていただいたこと、心より感謝申し上げます。焼肉屋の経営計画はお断りして大学に進学しましたが、両親のこれまでの教えのおかげで長い学生生活を無事に過ごすことができました。誠にありがとうございます。