

令和元年6月5日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13668

研究課題名（和文）チタン酸ストロンチウム薄膜を曲げて誘起される強誘電性の探求

研究課題名（英文）Investigation of ferroelectricity induced by bending in strontium titanate thinfilm

研究代表者

中島 伸夫（Nakajima, Nobuo）

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90302017

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：現在、電子デバイスで主流となっているチタン酸鉛ベースの強誘電体物質に代わるものとして、類似の結晶構造をもつチタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウムが期待されている。これらの代替物質は、通常の結晶状態では強誘電体としての特性が実用十分ではないが、元素置換や格子歪みによって、安定な強誘電性を示すことが報告されている。本研究では、チタン酸ストロンチウムを曲げて誘起される強誘電性を放射光線を用いた分光測定で調べた。その結果、自発分極の増大は明瞭に結論できたものの、それらを秩序配列を打ち消す酸素八面体の反強誘電的回転歪みも同時に生じてしまうことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質社会がもたらした環境破壊などの社会問題を受けて、物質開発において人体や環境に対する影響力を十分に留意することが大前提となっている。電子デバイスに多用されている誘電体や圧電体は鉛含有酸化物が多く、代替物質の探究は喫緊の課題である。チタン酸ストロンチウムはそれらを解決する候補物質の一つである。その結晶構造にある酸素八面体の反強誘電的回転歪みを断ち切ることができれば、チタン酸ストロンチウム薄膜の強誘電性が安定的に出現することになると期待される。

研究成果の概要（英文）：Strontium titanate (STO) is expected to be an alternative ferroelectric material for lead titanate which is popular for practical electronic devices. STO exhibits no ferroelectric properties under normal ambient conditions, however, its thin film is expected to undergo ferroelectric phase transition under bending stress. In this research, synchrotron X-ray radiation was used to observe experimental evidences of bending-induced ferroelectricity in STO by X-ray spectroscopy. Existence of local spontaneous polarization can be clearly concluded together with an enhancement of its magnitude by bending stress. At the same instant, antirotation of oxygen octahedra is also induced, which annihilates the emergence of ferroelectric order.

研究分野：放射光物性、誘電体物理

キーワード：ペロブスカイト型チタン酸化物 強誘電性、撓電性 酸素八面体 オフセンター変位 自発分極 X線吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質を曲げると電気が生じる。これはフレキソエレクトリック (flexo+electric) 効果 (以下フレキソ効果) として、液晶では一般的な現象である。硬い酸化物セラミックスではこの効果は極めて小さく、通常は検出感度以下の大きさしかないと考えられてきた。ところが、鉛を含まない誘電体材料開発の流れを受けて、10年ほど前からチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 ; 以下 STO) のフレキソ効果の研究が始まっている。理論が先行し、誘電率測定や光電子分光測定などの実験報告がネイチャー誌を含む高インパクト誌でも散見されるようになってきた。しかし、強誘電性や電気分極が生じたと結論できるような決定打に欠いている。

図1に、申請者が測定した STO 薄膜の Ti K 吸収スペクトルの一部を示す。この薄膜は薄さゆえに丸まっており、自発的に曲げ応力が加わっている。 e_g とラベルしたピークが単結晶のピークよりも著しく強度が増大していることがわかる。このピーク増大は、Ti と酸素の σ 結合 ($pd\sigma$) が強まり、STO 単位格子内に電気双極子モーメント (= 電気分極の最小単位) が生じていると解釈できることがわかっている。この e_g ピーク増大の程度は、同じ結晶構造をもつ強誘電体のチタン酸バリウム (BaTiO_3) と同程度である。このことから、丸まった STO 薄膜に電気分極が生じたと結論できる。

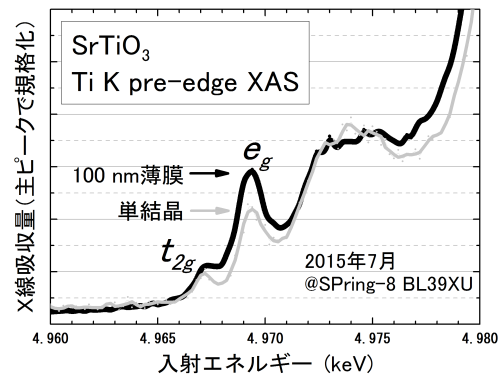


図1 SrTiO₃のTi K吸収スペクトルの一部。薄膜では e_g ピークが増大している。

2. 研究の目的

チタン酸ストロンチウムは、全温度範囲にわたって安定な常誘電体である。近年、「STO 板状結晶を曲げると強誘電性が現れる」という報告が相次いでいる。しかし、期待される電気分極は極めて小さいため、バルク単結晶での強誘電性の真偽は定かでない。

申請者は、自発的に丸まって曲げ応力が加わっている「100 nm STO / 20 μm ホウケイ酸ガラス薄膜」の X 線吸収分光測定を行ったところ、分極発現を示す明確なスペクトル変化を発見した。そこで本研究では、成膜条件 (基板・膜厚など) と曲がり具合 (曲率) を押さえながら、曲げ応力による強誘電性を明らかにする。安定な基板材料である STO に、さらに強誘電性が付加されれば、新たな物質設計の展開が期待される。

3. 研究の方法

STO 蒸着膜

柔軟性の乏しい酸化物セラミックスを曲げて得られる物性量の変化は小さい。適度な強度と柔軟性を併せ持つ材料を蒸着基板に用いることで図1の結果を得た。図2に、その時に用いた試料の写真と模式図を示す。特殊研磨加工を施した薄さ 50 μm の単結晶でも、このような大きな曲りは到底無理であった。一方で、ハンドリングが難しいため、この蒸着膜の曲がり具合 (曲率)



図2 : 試験測定 (図1) に用いた SrTiO₃ 蒸着膜の写真と模式図

や基板との格子不整合による格子歪みなどは十分に評価できていない。吸着力を制御できる吸引ピンセットを用いて慎重に試料のハンドリングを行い、X線回折測定や画像解析による試料の曲がり具合評価などから、蒸着膜の歪みとスペクトルの対応を解き明かす。

Ti K 吸収スペクトルによる構造評価

X線吸収スペクトルの変化は、電子状態の変化として理解されることがほとんどであり、理論計算の助けなしに実空間の構造変化として理解できることは稀である。STOのスペクトル変化(図1)は、

- 1 .Ti オフセンター変位による分極増加、
- 2 .入射偏光ベクトルに沿った分極変化と、直感的に理解できるところが便利である。図3のBaTiO₃の例が理解の助けになる。

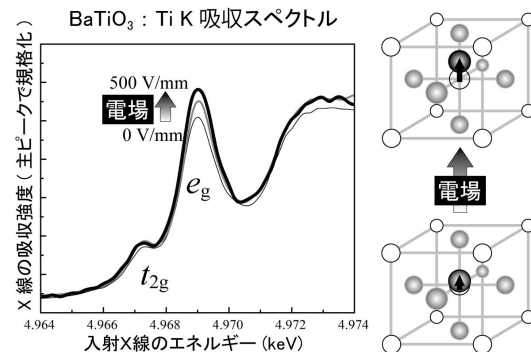


図3：BaTiO₃単結晶のTi K吸収スペクトルと構造変化の関係

4 . 研究成果

曲げ応力に先立って、STO単結晶試料を用いて一軸応力を印加する測定を行った。その結果、応力印加に従って e_g ピークが増大する傾向が明らかになった。このことから、応力によってSTOに局所的な分極、すなわち自発分極が誘起されることが明らかになった。一方、入射X線の偏光を1) 応力に平行、2) 応力に垂直に入射して測定した偏光X線吸収スペクトルには顕著な差はないことから、チタンを取り囲む酸素八面体が応力の影響を最小限にするように、図4のような回転歪みを生じていることが結論できた。この傾向は、X線により励起された自由電子の多重散乱理論に基づく理論計算からも裏付けられた。

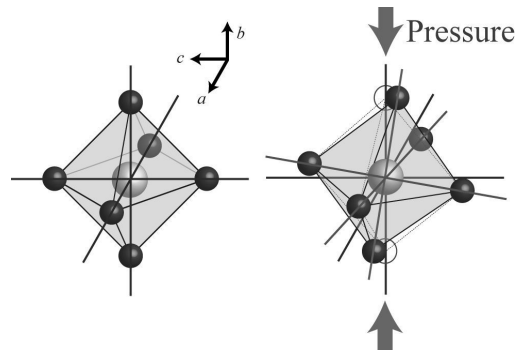


図4：応力によってTiを取り囲む酸素八面体が回転する様子

曲げ応力測定は、通常のSTO単結晶とホウケイ酸ガラス状に蒸着したSTO薄膜の二種類で行った。薄膜では、X線吸収分光により自発分極の増大は観測できたものの、やはり偏光依存性は見られなかったことから、強誘電的な秩序配列を打ち消す酸素八面体の反強的な回転歪みも同時に生じてしまうことが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. Isotropic shrinkage of the oxygen octahedron in SrTiO₃ under uniaxial pressure; C. Lu, C. Temba, N. Nakajima, S. Kawakami, N. Ishimatsu, and H. Maruyama; J. Phys: Condens. Matter 29, 395502 (2017) [5 pages][査読有]
2. Observation of the flexoelectricity of a SrTiO₃ single crystal by x-ray absorption and emission spectroscopies;

C. Lu, N. Nakajima, and H. Maruyama;

J. Phys.: Condens. Matter, 29, 045702 (2017) [5 pages] [査読有]

〔学会発表〕(計20件)

1. “The 2018 Japan-Korea Student Workshop”, 2018.11.15-16, Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan.
 - i. X-Ray Absorption Spectroscopy of Titanate Phosphors
D. Fan
2. 2018年 強的秩序とその操作に関する第7回研究会 -若手夏の学校- (2018.9.21-22, ホテル深翠苑, 名古屋市)
 - i. 格子歪みが誘起する SrTiO₃ 薄膜の強誘電性のX線分光学による考察
中島伸夫, 加藤盛也, 熊谷学人
 - ii. BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の電場印可下における時間分解 XAS 測定
加藤盛也, 中島伸夫, 安井伸太郎, 足立純一, 仁谷浩明, 武市泰男
3. 日本物理学会 2018年秋季大会 (2018.9.9-12, 同志社大学 京田辺キャンパス, 京田辺市)
 - i. Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の圧電動作下における時分割 XAFS 測定
加藤盛也, 倉持慶太郎, 中島伸夫, 安井伸太郎, 足立純一, 仁谷浩明, 武市泰男
4. 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS2018) (2018.7.22-27, Krakow, Poland)
 - i. Local structure and electronic states of hybrid multiferroic BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions
N. Nakajima, S. Kato, and D. Fan
 - ii. Dielectric properties of BaTiO₃ under AC electric field studied by time-resolved X-ray absorption spectroscopy
S. Kato, S. Ono, N. Nakajima, J. Adachi, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, S. Yasui, A. Anspoks, and A. Kuzmin
 - iii. X-Ray absorption spectroscopy of titanate phosphors
D. Fan, S. Ono, N. Nakajima, and K. Ohshiro
5. The 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference (2018.5.27-6.1, International Conference Center, Hiroshima, Japan)
 - i. Dielectric Properties of BaTiO₃ under AC Electric Field Studied Bytime-resolved X-ray Absorption Spectroscopy
S. Kato, S. Ono, N. Nakajima, J. Adachi, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, and S. Yasui
 - ii. Local Structure and Electronic States of BiFeO₃-BaTiO₃ Solid Solutions
N. Nakajima, S. Kato and D. Fan
6. 日本物理学会 第73回年次大会 (2018.3.1-4, 東理大・野田キャンパス, 千葉県野田市)
 - i. SDD タイムスタンプを利用したサブマイクロ秒時分割 XAFS の試み
加藤盛也, 小野颯太, 中島伸夫, 足立純一, 仁谷浩明, 丹羽尉博, 武市泰男, 安井伸太郎
7. 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第6回研究会 (2018.1.4, 東大, 本郷キャンパス, 東京都)
 - i. マルチフェロイック物質 BiFeO₃-BaTiO₃ 混晶系の局所構造と電子状態
中島伸夫, 加藤盛也
 - ii. SDD タイムスタンプを利用したサブマイクロ秒時分割 XAFS の試み

- 加藤盛也、小野颯太、中島伸夫、足立純一、仁谷浩明、丹羽耐博、武市康男、安井伸太郎
8. 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第 5 回研究会 (2017.9.8-9, スコーレ若宮、福岡県宮若市)
 - i. 時間分解 X 線吸収スペクトルによる交流電場下におけるチタン酸バリウム薄膜の誘電応答
小野颯太、芦聡、加藤盛也、中島伸夫、足立純一、丹羽耐博、安井伸太郎
 - ii. SrTiO₃ の格子歪み誘起強誘電性の X 線分光法による探求
中島伸夫、芦聡
 - iii. BaTiO₃ の Ti-K 吸収スペクトルにおける肩構造の起源の研究
加藤盛也、中島伸夫、小野颯太、Andris Anspoks
 9. 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017.9.5-8, 福岡国際会議場、福岡市)
 - i. 時間分解 X 線吸収スペクトルによる交流電場下におけるチタン酸バリウム薄膜の誘電応答
小野颯太、芦聡、加藤盛也、中島伸夫、足立純一、丹羽耐博、安井伸太郎
 10. 強的秩序とその操作に関する第 4 回研究会 (2017.1.4, 東京大学, 本郷キャンパス, 東京都文京区)
 - i. BaTiO₃ 薄膜のヒステリシス特性と時分割 Ti K 吸収スペクトルの双対性
小野颯太、中島伸夫、芦聡、大城佳祐、安井伸太郎
 11. 2016 Japan-Korea Student Workshop (2016.11.24-11.26, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan)
 - i. Pulsed Electric Field Response of Electronic States in BaTiO₃ Thin Film
Sota Ono, Nobuo Nakajima, and Hiroshi Maruyama
 - ii. Observation of the Flexoelectricity of a SrTiO₃ Single Crystal by X-ray Absorption Spectroscopy
Cong Lu, Nobuo Nakajima, and Hiroshi Maruyama
 12. The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA8)(2016.9.29-10.2, Epochal Tsukuba, Ibaraki, Japan)
 - i. Investigation of Strain Effects on the Paraelectric SrTiO₃ by XAFS measurements
Cong Lu, Nobuo Nakajima, Sota Ono, and Hiroshi Maruyama

〔図書〕(計 1 件)

1. Investigation of Local Ferroelectric Order in Strontium Titanate by using X-ray Spectroscopy;
C. Lu;
Ph.D. Thesis, Hiroshima University, 2017, 118 頁