

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01153

研究課題名(和文) X線分光による酸素の異方的電子状態が誘起する酸化物薄膜の新規強誘電性の解明

研究課題名(英文) X-ray spectroscopy of the novel ferroelectricity in oxide thinfilms induced by anisotropic electronic states of the oxygen

研究代表者

中島 伸夫 (Nakajima, Nobuo)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・准教授

研究者番号：90302017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではペロブスカイト構造をもつチタン酸化物を中心に研究を進めました。チタン酸ストロンチウム薄膜を異なる基板に蒸着して格子不整合により異方的な電子状態を導入したり、チタン酸バリウムに物質に電場をかけて動的に異方的な電子状態を制御したりしました。特に後者では、放射光X線を用いた元素選択的な測定と、高速信号処理が可能な半導体X線検出器を組み合わせることにより、バリウムイオンとチタンイオンの静電相互作用を実験により初めて明らかにしました。古くから知られているチタン酸バリウムは、人体に有害な鉛を使わない強誘電体として再注目されており、本研究により、この物質を使った材料開発に新たな道筋を見出しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な開発目標など、物質社会に対する人類の挑戦は始まったばかりです。本課題で研究対象とした誘電体では、人体に有害な鉛などの重元素が用いられており、これらの代替物質を探す必要に迫られております。本研究では、新たな観点からチタン酸化物誘電体の異方的な電子状態を生み出すことやそれを実験的に確かめることを進めて参りました。その結果、無害な既存の物質でも、異方的な電子状態を蒸着などにより静的に作り出したり、電場印加によって動的に制御したりすることによって、新たな誘電性が生み出されることを明らかにすることができました。

本研究による取り組みはセラミックス材料の新たな開発指針を示すものと期待しています。

研究成果の概要(英文)：Several titanates with the perovskite structure were investigated in this research. A key issue was to introduce anisotropic electronic states in these titanates, statically through the evaporation of the strontium titanate on various substrates, or dynamically through the application of the electric field on the barium titanate. Especially in the latter case, the electrostatic interaction between barium ions and titanium ions were confirmed experimentally via novel ultra-fast technique combined with the element specific synchrotron radiation X-ray spectroscopy. Understanding of the nontoxic barium titanate would take us a step closer to eliminating the remaining toxic sources of lead solution.

研究分野：固体物理学、放射光X線分光

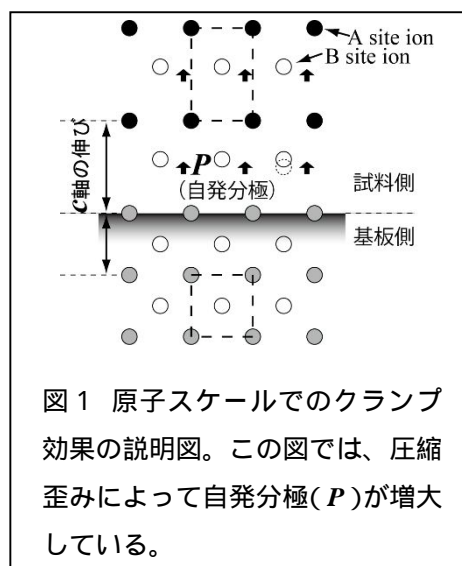
キーワード：異方的電子状態 X線分光 電場印加 時間分解X線分光

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト構造をもつチタン酸化物 (ATiO_3) や酸化ハフニウム (HfO_2) は、酸化物としての化学的安定性に加え、誘電率が高く絶縁性に優れていることからコンデンサや電界効果トランジスタのゲート絶縁膜の材料として使用されている。電子デバイスの小型化が進むにつれて、これら酸化物誘電体の薄膜特性に注目が集まっている。

薄膜化することで新たな性質が出現する。常誘電体のチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、数 10 nm の薄膜にすると室温で強誘電性を示すことが報告されている。また、 HfO_2 は二酸化ケイ素 (SiO_2) やイットリウムを微量添加して 10 nm 程度の薄膜を作製すると、実用材料に匹敵する強誘電性が現れることが最近注目されている。

薄膜における特異な物性を説明する要因として、真っ先に考えるのは、蒸着膜が基板の格子定数を引きずるクランプ効果である。図 1 は、圧縮歪みによって自発分極 (P) が誘起される様子を模式的に示したものであり、巨視的にはいわゆる圧電効果として理解されているものである。しかし、この単純な線形歪みで誘起される自発分極は小さく、またエントロピー低下による自由エネルギーの増加に打ち勝って薄膜で分極配向するメカニズムは明らかでない。

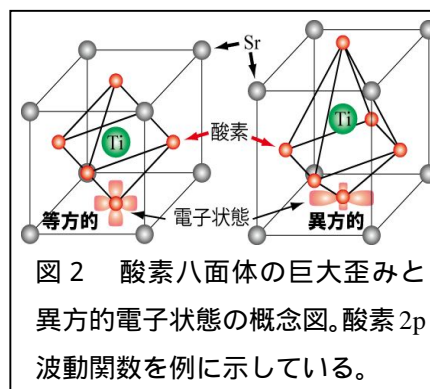


最近、製膜過程で取り込まれる格子欠陥を制御することで、厚さ 150 nm のチタン酸バリウム (BaTiO_3) 薄膜のキュリー温度が、バルクの 130 から 800 まで上昇することが報告されている。「欠陥分極」の配向が強誘電性の安定につながっているとの考察がなされているが、その“正体”など詳細は不明である。

2. 研究の目的

クランプ効果によって蒸着膜に生じる構造歪みを、結合状態を無視して図 1 の剛体球モデルに基づく線形歪みで考察しても、その効果は小さく、報告されている薄膜の強誘電性は説明できない。また、薄膜では大きな反電場効果によって面直方向の外場応答は打ち消されてしまう。それらに打ち勝って強誘電性が安定化するためには、大きな構造歪みを安定化させる異方的な結合状態 (電子状態) が、実現しているはずである (図 2)。

そこで、放射光 X 線の偏光特性を活用して「酸化物薄膜の新規強誘電性を支える異方的な電子状態を元素選択的に明らかにすること」を本研究の目的とした。そのため、二つの測定手法を新たに導入した。一つは、X 線を入射した試料から二次過程により放出される蛍光 X 線を再び分光し、発光過程を特定した蛍光 X 線収量法を用いることで、エネルギー分解能の高い X 線吸収スペクトル XAS (高分解能 XAS) を用いることで、わずかな電子状態変化にも敏感な測定を目指した。もう一つは、蛍光 X 線を検出する半導体検出器の時間分解特性を利

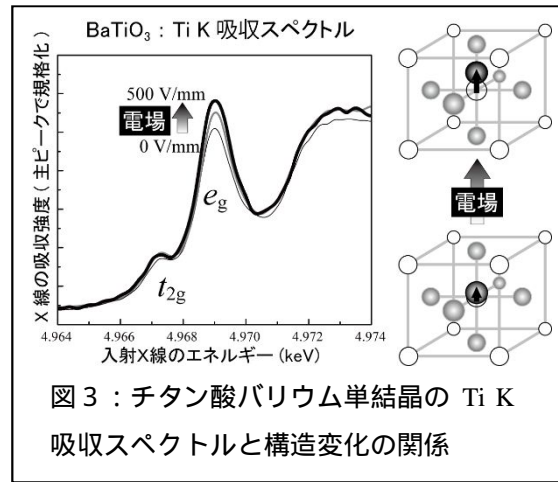


も敏感な測定を目指した。もう一つは、蛍光 X 線を検出する半導体検出器の時間分解特性を利

用して、印加する外部電場に追従した時間応答スペクトルを測定する方法である。本研究では、後者に関して目覚ましい成果が得られた。

3. 研究の方法

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。本研究で捕えようとする異方的電子状態を簡便に捉えられる例を図3に示す。チタン酸バリウムのTi K吸収端に現れる構造のうち、静電場を印加した際に e_g ピークと呼ばれるピークが強度増大することが我々の研究から明らかになっている。これは、入射する直線偏光X線の偏光ベクトルが静電場と平行な場合にみられる変化であり、偏光ベクトルと静電場が直交しているときには見られない。この特徴的なスペクトル変化を判断基準として、

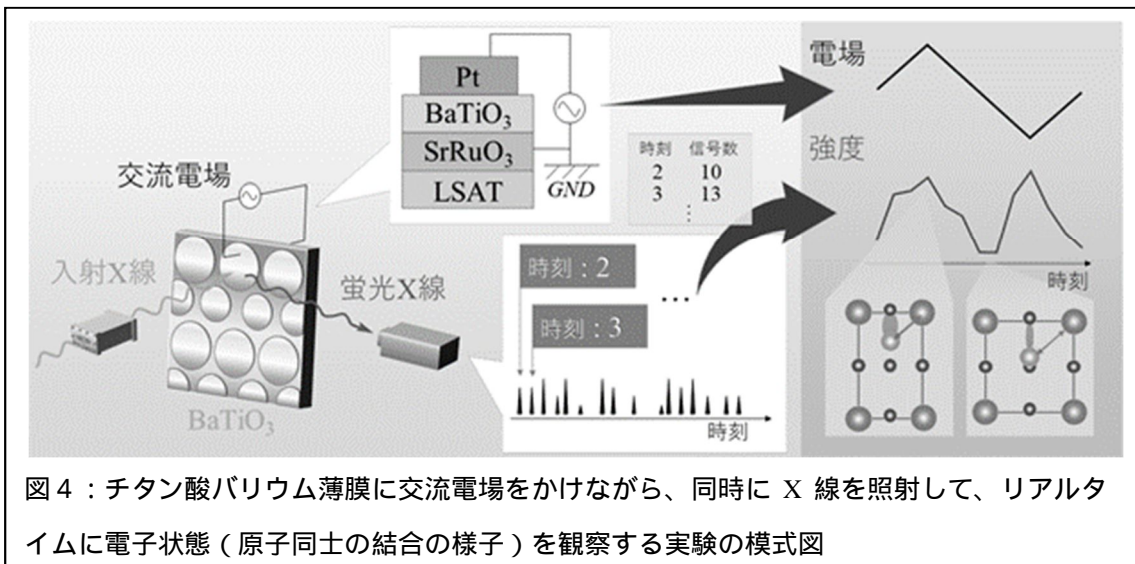


1. 異なる格子定数をもつ基板の上に蒸着したチタン酸ストロンチウム薄膜
2. 三角波電場を印加したチタン酸バリウム薄膜 (図4)

のそれぞれに対し、 e_g ピーク強度の変化を中心にスペクトル測定を行った。

4. 研究成果

チタン酸バリウムは、チタン (陽イオン) と酸素 (陰イオン) の原子位置が結晶格子の中で相対的に変位することで電気を蓄える特異な性質 (強誘電性) を示す。一方、チタンと同じ陽イオンであるバリウムがその性質にどのように寄与しているのか、必ずしも十分に理解されておらず、特に外部から加えた速い電圧変化に対して、元素間の結合状態がどのように追従し強誘電性として現れているのか未解明であった。本研究では、放射光 X 線の元素選択制を活かし、マイクロ秒以下の信号処理回路を備えた半導体 X 線検出器を用いて Ti K 吸収スペクトル測定を行った (図4)。その結果、まず強誘電性の主役であるチタンと酸素の共有結合の強度変



化を、電場に追隨した eg ピーク強度の時間変化としてとらえることに成功した。それに加え、陽イオン同士であるバリウムとチタンの中に働く静電相互作用の存在とその強度変化も、実験的に初めて明らかにすることができた。これまで、陽イオンであるバリウムは陰イオンの酸素と電子軌道が混成すると理解されていたが、本研究により陽イオン同士のバリウムとチタンの間にも電子相関があることが初めて明らかになった。本研究の成果は、材料学で権威のある雑誌 *Acta Materialia* に 1 月 21 日付でオンライン掲載され、国内外の各方面に報道発表も行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kato S., Nakajima N., Yasui S., Yasuhara S., Fu D., Adachi J., Nitani H., Takeichi Y., Anspoks A.	4. 巻 207
2. 論文標題 Dielectric response of BaTiO ₃ electronic states under AC fields via microsecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 116681 ~ 116681
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.actamat.2021.116681	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Fan Dongxiao, Nakajima Nobuo, Kato Seiya	4. 巻 32
2. 論文標題 Photoluminescence mechanism of self-activated titanate phosphors investigated by x-ray absorption spectroscopy under UV irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 355503 ~ 355503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ab8cdd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nobuo Nakajima
2. 発表標題 Electric field response of the electronic states of BTO studied by time resolved X Ray absorption spectroscopy utilizing SDD time stamps
3. 学会等名 The 11th China and Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (CJFMA11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Fan and N. Nakajima
2. 発表標題 Photoluminescence mechanism of self activated titanates with non centrosymmetric TiO ₅ polyhedra
3. 学会等名 The 11th China and Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (CJFMA11)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷学人, 中島伸夫, 藤井康裕, 安井伸太郎
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウム薄膜の格子歪みによる強誘電性の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 時間分解XAFSを用いた交流電場下におけるBaTiO ₃ の誘電応答
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島伸夫, 水野志歩, 清水荘雄
2. 発表標題 X線分光法による酸化ハフニウム薄膜の電子状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤 盛也, ○中島 伸夫, 足立 純一, 仁谷 浩明, 武市 泰男, 安井 伸太郎
2. 発表標題 SDDタイムスタンプを利用した時間分解 線吸収分光法によるチタン酸バリウム薄膜の電子状態の電場応答
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島伸夫、Dongxiao Fan
2. 発表標題 X線吸収分光による自己付活型チタン酸蛍光体の発光機構の研究
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関する第9回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷学人, 中島伸夫, 安井伸太郎
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウム薄膜の格子歪みによる強誘電性の研究
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関する第9回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤盛也, 中島伸夫, 廣森慧太, 石本賢太郎, 安井伸太郎, 足立純一, 仁谷浩明, 武市泰男
2. 発表標題 交流電場と同期した時間分解X線吸収分光法によるBaTiO ₃ 薄膜の誘電応答
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 時間分解X線吸収分光法による交流電場下でのBaTiO ₃ の誘電応答
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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、大沢仁志、加藤和男、Andris Anspoks
2. 発表標題 時間分解XAFSによる強誘電体BaTiO ₃ の交流電場応答
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石松直樹、岩崎駿、甲佐美宇、加藤盛也、中島伸夫、河村直己、水牧仁一朗、野村龍一、柿澤翔、角谷均、入船徹男、北村尚斗
2. 発表標題 EXAFSと逆モンテカルロ法によるFe-Ni インパー合金の合金構造とその圧力変化の精密解析
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣森慧太、中島伸夫、小澤健一
2. 発表標題 アナターゼ型二酸化チタン単結晶表面の価電子バンド構造と光触媒活性の相関：テラス領域とエッジ領域の比較
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手塚泰久、上出晴輝、任皓駿、渡辺孝夫、中島伸夫、八方直久、木村耕治、林好一、細川伸也
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによるAサイト秩序型ペロブスカイトCaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ の局所構造研究III
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手塚泰久, 高橋瑞樹, 浅利真人, 加藤梨紗, 野澤俊介, 中島伸夫, 岩住俊明
2. 発表標題 共鳴X線ラマン散乱による遷移金属酸化物の非占有電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石松直樹, 岩崎駿, 甲佐美宇, 加藤盛也, 中島伸夫, 北村尚斗, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 角谷均, 入舩徹男
2. 発表標題 Fe-Ni インパー合金の圧力下EXAFSとXRDを用いたRMC法による合金構造解析
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋瑞樹, 浅利真人, 加藤梨紗, 野澤俊介, 中島伸夫, 岩住俊明, 手塚泰久
2. 発表標題 共鳴 X 線ラマン散乱による Ti 酸化物の電子構造の研究
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣森慧太, 小澤健一, 相浦義弘, 間瀬一彦, 中島伸夫
2. 発表標題 アナターゼ TiO ₂ 単結晶表面におけるテラス領域とエッジ近傍での価電子バンド構造 と光触媒活性の相関
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤健一、相浦義弘、廣森慧太、中島伸夫、間瀬一彦
2. 発表標題 顕微光電子分光測定による TiO ₂ 結晶表面の物性評価
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島伸夫、熊谷学人、安井伸太郎
2. 発表標題 X 線吸収分光法によるチタン酸ストロンチウム薄膜の歪み誘起強誘電性の研究
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ・第38回PFシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤梨紗、高橋瑞樹、浅利真人、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊明、手塚泰久
2. 発表標題 共鳴 X 線ラマン散乱による遷移金属酸化物の非占有電子構造の研究
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ・第38回PFシンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	手塚 泰久 (Tezuka Yasuhisa) (20236970)	弘前大学・理工学研究科・准教授 (11101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	安井 伸太郎 (Yasui Shintaro) (40616687)	東京工業大学・科学技術創成研究院・助教 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ラトビア	ISSP, University of Latvia		