

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18212

研究課題名（和文）薄膜化による歪み制御を施した四面体基強誘電体の分極反転制御

研究課題名（英文）Control of polarization switching in tetrahedral ferroelectrics by thin film forming with application of strain

研究代表者

安井 伸太郎 (YASUI, Shintaro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：40616687

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は四面体構造および四面体/八面体ハイブリット構造を有する新規強誘電体の開発およびその強誘電性を実証することを目的とした。実験および第一原理計算の結果より、ウルツァイト型の四面体基強誘電体は分極反転に0.25eVの反転エネルギーを必要とする事が分かった。またハイブリット構造においては、k-Al2O3型構造をモデルとして適応し、反転エネルギーは0.1eVで実験的に分極反転を確認することができた。

研究成果の概要（英文）：Purpose of this study is focus on development of tetrahedral and tetrahedral/octahedral hybrid type ferroelectrics and their polarization switching. From first principle calculation, activation energy of polarization switching in wurtzite tetrahedral ferroelectrics was 0.25eV. In addition, in the hybrid tetrahedral/octahedral ferroelctrics case, we have investigated k-Al2O3 type ferroelectrics as a model of hybrid structure. Activation energy of polarization switching was 0.1eV, then we could observed polarization switching experimentaly, also.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：ferroelectrics thin films epitaxial strain tetrahedral

1. 研究開始当初の背景

強誘電体メモリは、強誘電体と半導体を組み合わせたトランジスタであり、不揮発性、低消費電力、高速駆動性を実現するユニバーサルメモリとして期待されている。現在、そのメモリの心臓部とも言える強誘電体ゲート材料には、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) などの優れた強誘電特性を示すペロブスカイト型酸化物が使用されている。しかしながら、それら強誘電体酸化物と Si の反応性が高いため既存の Si 半導体プロセスに適合せず、強誘電体ゲートと半導体チャンネルの一体化が困難で、それぞれが別々の工程により作製されてきた。また、強誘電体と半導体が異種材料であるため、その積層界面に積層欠陥に由来する欠陥準位が導入され、トランジスタ特性を著しく低下させていることも知られている。そのため、これらの課題を解決する新しい材料、すなわち優れた強誘電性を示し、かつ半導体プロセスに適合し格子整合性の良好な新規強誘電体の開発が強く求められている。

新材料を開発する際に、上記に示した通り、半導体に適応できる材料が必要となるわけだが、従来の強誘電体で使用されてきたペロブスカイト型材料は鉛、ビスマスそしてナトリウムやカリウムといったアルカリ金属が含有されている。従って“脱ペロブスカイト型構造”が一つのキーワードである。ごく近年、ハフニア系材料が強誘電性を示す報告がなされた。この材料はそもそも半導体に用いられており、これが強誘電性を示すことは強誘電性メモリにとって大きな光となる。国外では、ドイツ、韓国が先駆けてゾルゲル法等により多結晶膜を作製しているが、国内では、東工大舟窪先生らにより気相法でエピタキシャル薄膜の作製に成功しており、この材料の基本的性質が理解されるのは時間の問題である。しかしながら問題点は分極値が小さいことであり、我々は高分極値を有する半導体に適した新規強誘電体の開発を目標に研究を遂行する。

優れた強誘電性を示すほとんどの強誘電体は酸素八面体構造の変位型構造を取る。その他の強誘電体には、チャージオーダーリングの電子強誘電体であったり、近年発見された1次元チェーンの回転により分極反転が起きる珪酸化合物などが上げられる。酸素八面体構造は基本的にサイト内のカチオンが中心部分、もしくは変位部分に安定化するが、これらのポテンシャルが比較的近い。従って分極反転に必要な活性化エネルギーは小さく、カチオンは電場印加によって安易にミニмумポテンシャル間を移動することが可能である(図1参照)。これはカチオン-酸素イオン間の共有結合の強度バランスが強くなく、弱くなく、バランスの取れている状態と考えることができる。このバランスが崩れると、活性化エネルギー

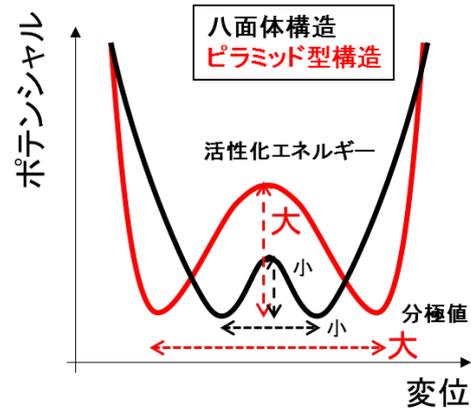


図1 ダブルミニмумポテンシャルの模式図
八面体構造は活性化エネルギーが小さく、分極反転しやすいが、分極値は小さい。ピラミッド型構造は活性化エネルギーが大きく、分極反転ににくい、分極値は大きい。

ーの大きい非中心対象性構造、言い換えるとピラミッド型となる。しかし、ピラミッド型構造は高圧下のみで安定化し、安定状態図上ではこの構造を取らない。ここで最も魅力的なのは、変位量から点電荷で計算される分極値はおおよそ $100\text{-}200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と非常に大きな値を有することである。しかしながら、この構造は不安定であるために、どのようにしてこの構造を安定化させることができるのだろうか？そこで着目した材料は酸素四面体構造である。2014年度、我々のグループは、ウルツ鉱型構造を持つ代表的な酸化物半導体が、第一原理計算より強誘電体になりえることを発見した。従来ウルツ鉱型カルコゲナイト材料は強誘電性を示さない圧電体であると理解されてきた。20世紀後半に澤田昭三先生が物理学会誌に BeO の強誘電性を報告したところ、周りから大きな反響を受け、強誘電性と表記するのをためらわざるを得ない状況であったとお聞きした。この背景からも分かるように、ウルツ鉱型カルコゲナイト材料が強誘電性を示すということは、教科書上でも考えられないことであった。しかしながら、過去に澤田先生が成功されている点、我々の第一原理計算結果からも理解できるように、我々が予想していた通り、非強誘電体状態を介した分極反転を行う。海外での強誘電体関連材料学会でこのようなトピックのセッション、もしくは講演を拝聴したことは未だない。世界中の研究者はウルツ鉱型カルコゲナイト材料は非強誘電性圧電体であると信じきっているからである。ここに新しいサイエンスが見えると我々は信じてこの研究を遂行した次第である。

加えて四面体のみならず四面体/八面体ハイブリッド構造の研究も同様に行った。これは未来の強誘電体材料を見据えた上で、新たな選択肢の一つとなり得ると信じているからである。

2. 研究の目的

本研究は、四面体基強誘電体の強誘電性を調査することである。従来は圧電体と理解されていたウルツ鉱型カルコゲナイト材料をに着目し強誘電体化を行った。第一原理計算結果より、ZnO の自発分極値は約 $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、また分極反転に必要な活性化エネルギーは 0.3eV であった。これはチタン酸鉛と同等の値である。チタン酸鉛の場合は高品質薄膜の作製により、分極反転を可能とした。同様に本研究でも高品質薄膜の作製によって分極反転可能であることを示唆する。

さらに、四面体基のみならず四面体/八面体ハイブリッド構造を有する材料の強誘電体化も試みた。着目した材料は $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型構造であり、空間群 $Pna2_1$ に帰属する。外場による分極反転を試みて真の強誘電性について調査を行った。

3. 研究の方法

(1)四面体基強誘電体の研究

PLD 法を用いて BeO 薄膜を ITO 電極付きの様々な単結晶基板上に作製した。作製した薄膜の上部に Pt ドットを成膜してキャパシタ構造を作製し、分極反転特性を測定した。また、第一原理計算によって分極反転のメカニズム、分極反転に必要なエネルギーを求めた。

(2)四面体/八面体ハイブリッド構造を有する強誘電体の研究

PLD 法を用いて $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型構造を有する MeFeO_3 ($\text{Me}=\text{Al, Fe, Ga, Sc, In}$) 薄膜を Nb:StTiO_3 単結晶基板上に作製した。作製した薄膜の上部に Pt ドットを成膜してキャパシタ構造を作製し、分極反転特性を測定した。また、第一原理計算によって分極反転のメカニズム、分極反転に必要なエネルギーを求めた。

4. 研究成果

(1)四面体基強誘電体の研究

PLD 法にて BeO 薄膜を ITO 電極を作製した YSZ, c-sapphire, SrTiO_3 単結晶基板上に作製した。平滑な薄膜を作製するために PLD の成膜条件を変更して薄膜を作製した結果、ナノピラーライクから平坦な薄膜まで非常に様々な形状を有する膜を得られた。作製したすべての薄膜においてウルツ鉱型構造の 001 に配向した薄膜が得られた。作製した薄膜の電気特性を測定した。図 2 に比誘電率および誘電損失とその周波数の関係を示すが、BeO 薄膜は非常に小さな 10 をいう値を示した。また分極反転挙動を確認するために電場に対する電荷を測定したが、反転は確認できなかった。この理由は反転に必要な活性化エネルギーまで電圧を印加できなかったことにある。その活性化エネルギーを低減させるために測定温度を上昇させながら測定を行った結果、リーク電流の上昇がみられ、こちらも分極反転は確認できなかった。

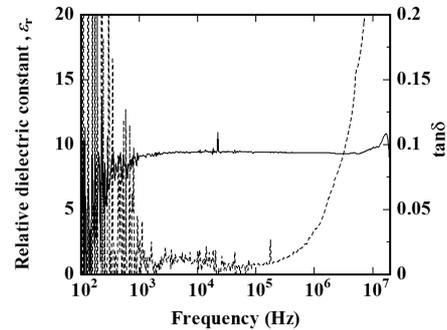


図2 BeO薄膜における比誘電率および誘電損失の周波数特性

ウルツアイト型構造の強誘電体の分極反転に関する反転メカニズムを明確化するために第一原理計算を行った。分極反転は polar な構造の $P6_3mc$ から中心対称構造の $P6_3/mmc$ を経て $P6_3mc$ に変化する。この際に必要な反転エネルギーは ZnO においておよそ 0.27eV であり、一般的な強誘電体の反転エネルギーに比べ 2 倍程度大きい。分極反転をアシストするために分極方向に対して垂直引っぱり歪みを印加して計算すると、5%の歪みを与えた際にはその反転エネルギーは 0.05eV まで低下する(図 3)。

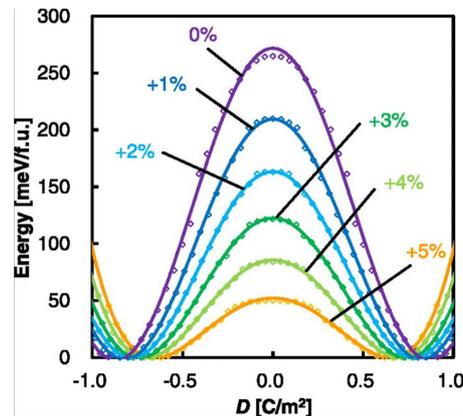


図3 ZnO薄膜における反転エネルギーの引っぱり歪み依存性

(2)四面体/八面体ハイブリッド構造を有する強誘電体の研究

薄膜は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合セラミックターゲットを用いて PLD 法にて作製された。基板には実績のある (111) SrTiO_3 および (111) Nb:SrTiO_3 を用いた。Al および Fe の比率はセラミックターゲットの仕込み組成を変化させたものを用いた。先ず始めに、図 4 に作製した $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 薄膜の高分解能 X 線 $\theta\text{-}2\theta$ 回折パターンを示す。作製したすべての組成の薄膜は $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型構造の 001 方向に配向しており、単相の薄膜であった。薄膜内の Al 量 x の増加に従って、001 に由来するピークは高角度側へシフトすることが分かった。次に面内配向を調べるために (201) ピークにおける phi スキャンを行った結果、薄膜は SrTiO_3 の 11-2 方向に沿って 3 種のドメインを形成していることが分かった。面内の格子

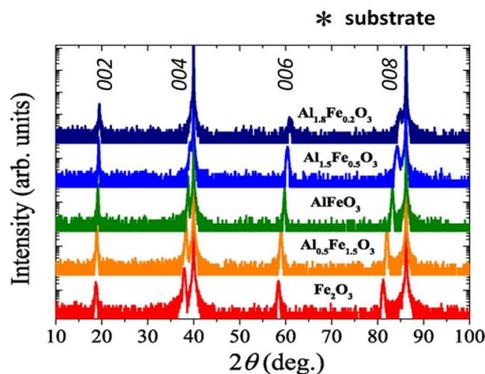


図4 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 薄膜のXRDパターン

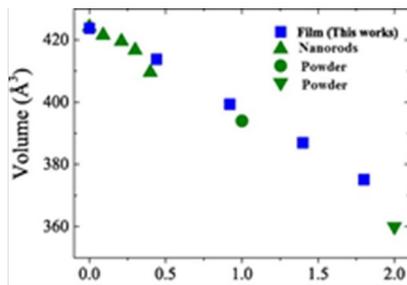


図5 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 薄膜の単位包体積の組成依存性

定数を in-plane X 線回折法にて測定して、得られた結果より薄膜の単位胞体積を求め、組成に対してプロットした結果を図 5 に示す。またすでに報告されているナノパウダーの結果も併せて示した。この結果より、薄膜の単位胞体積は組成に対して直線的に減少することが分かった。またナノパウダーと同様の体積を有することも分かった。本研究で作製した AlFeO_3 薄膜はベガード則に準じて変化しているために、 $x = 0-1.8$ の範囲において固溶体を形成することが理解できる。

AlFeO_3 薄膜の断面 LAADF-STEM および HAADF-STEM 像を観察した結果、LAADF 像より AlFeO_3 薄膜は非常に細かい柱状を形成して成長していることが分かる。その柱状構造を HAADF 像にて確認すると XRD で示されたドメイン構造の並びであることが分かった。また、基板と膜の界面にて $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型構造とは異なる相(bottom layer)の存在を確認した。現在、なぜこの bottom layer が存在するか議論中で今後の課題とする。

図 6 に AlFeO_3 薄膜の 80K における分極-電場ヒステリシス曲線を示す。非常に角型の良いヒステリシスが得られ、強誘電体であることが理解できる。しかしながら、残留分極値はおおよそ $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と非常に小さく、計算値の約 1/10 であった。この原因は 3 つ考えられ、1 つ目は非常に小さい柱状のナノドメイン構造を形成していることによって巨大な内部電場が発生し、分極反転を行えないドメインがあること、2 つ目は bottom layer の存在が分極反転を阻害している可能性があること、3 つ目はそもそもの材料の特性であること、が考えられる。今後 1 つ目および 2 つ目の原因について調査を行う予定である。

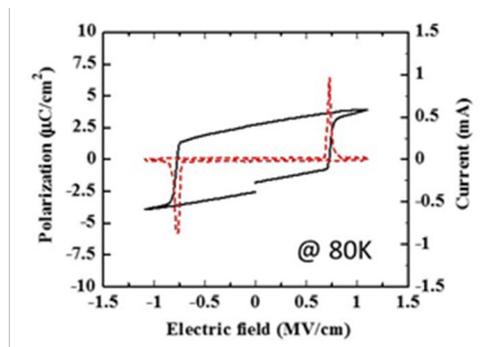


図6 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 薄膜の強誘電ヒステリシス曲線

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

- (1) Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, and Hiroki Moriwake, "Mechanism of Polarization Switching in Wurtzite-Structured Zinc Oxide Thin Films" Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 102903. 査読有. DOI: /10.1063/1.4962440
- (2) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, "Evidence of Ferroelectricity in Ferrimagnetic $\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type $\text{In}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$ Films" Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 162901. 査読有. DOI: 10.1063/1.4964826
- (3) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Osami Sakata, and Mitsuru Itoh, "Crystal isomers in ScFeO_3 " Cryst. Growth. Des. 16 (2016) 5214-5222. 査読有. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00770
- (4) Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, and Mitsuru Itoh, "Control of Crystal-domain Orientation in Multiferroic $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ Epitaxial Thin Films" Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 212905. 査読有. DOI: 10.1063/1.4984211
- (5) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Takahisa Shiraishi, Akihiro Akama, Takanori Kiguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, "Crystal Structure and Magnetism in $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ Films on $\text{SrTiO}_3(111)$ " J. Appl. Phys., (2017) accepted. 査読有.

[学会発表](計 29 件)

- (1) 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 谷山 智康, 伊藤 満 "新規 ScFeO_3 薄膜の作製とその強誘電性" 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山市・富山大, 2015 年, 9 月 18 日
- (2) 伊藤 満, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 清

水 莊雄, 谷山 智康 “ ABO_3 酸化物の薄膜化による相制御と物性測定 ”, 2015 年セラミックス総合研究会, 鹿児島市・鹿児島大, 2015 年 11 月 12 日

(3) 安井 伸太郎, 伊藤 満, 高橋 龍太, Mikk Lippmaa, 小西 綾子, 森分 博紀, “ 強誘電体になりうるウルツァイト型構造薄膜の作製 ” 第 6 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会, 仙台市・東北大, 2015 年 11 月 20 日

(4) Shintaro Yasui, Ryota Takahashi, Mikk Lippmaa, Ayako Konishi, Hiroki Moriwake, and Mitsuru Itoh, “ Growth of Ferroelectric Wurtzite Thin Films ” 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMD1-6), Waseda Univ, Japan, (2015), June 9.

(5) Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Ayako Konishi, Hiroki Moriwake, and Mitsuru Itoh, “ Novel Multiferroic $ScFeO_3$ Epitaxial Thin Films ” 2015 MRS Fall Meeting, Boston, USA, (2015) Nov. 30.

(6) Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Ayako Konishi, and Hiroki Moriwake “ Design of New Tetrahedral Ferroelectric System ” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM), Hawaii, USA, (2015) Dec. 19.

(7) Yosuke Hamasaki, Ayako Konishi, Hiroki Moriwake, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, and Tomoyasu Taniyama “ Ferroelectric Orthorhombic $Me_xFe_{2-x}O_3$ ($Me=Al, Sc, In$) Thin Films ” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM), Hawaii, USA, (2015) Dec. 19.

(8) 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 谷山 智康, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満, “ 準安定相マルチフェロイック鉄系酸化物薄膜の作製 ” 2016 年強的秩序とその操作に関する第一回研究会, 東工大・田町キャンパス, (2016)1 月 4 日.

(9) 小西 綾子, 小川 貴史, Fisher Craig A. J., 桑原 彰秀, 森分 博紀, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 伊藤 満, “ 第一原理計算による $GaFeO_3$ 型強誘電体の分極反転経路解析 ” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京・早稲田大, 2016 年 3 月 16 日.

(10) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴史, 赤間 章裕, 木口 賢紀, “ $k-Al_2O_3$ 型酸化物薄膜の分極反転と強誘電性(I) ” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京・早稲田大, 2016 年 3 月 16 日.

(11) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康,

伊藤 満, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴史, 赤間 章裕, 木口 賢紀, “ $k-Al_2O_3$ 型酸化物薄膜の分極反転と強誘電性(II) ” 日本セラミックス協会 2016 年年会, 東京・早稲田大, 2016 年 3 月 16 日.

(12) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 木口 賢紀, 伊藤 満, “ $k-Al_2O_3$ 型 $Me_xFe_{2-x}O_3$ エピタキシャル薄膜の構造と強誘電性(I) ” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大・大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 21 日

(13) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 木口 賢紀, 伊藤 満, “ $k-Al_2O_3$ 型 $Me_xFe_{2-x}O_3$ エピタキシャル薄膜の構造と強誘電性(II) ” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大・大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 21 日

(14) 濱寄 容丞, 清水 莊雄, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, “ $ScFeO_3$ アイソマー ” 日本化学会第 96 春季年会 (2016) 京田辺市・同志社大, 2016 年 3 月 25 日

(15) 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 伊藤 満, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 木口 賢紀, “ $k-Al_2O_3$ 型構造強誘電体の作製 ” 「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製 共同研究プロジェクト」(六研連携プロジェクト)キックオフ公開討論会, 名古屋市・名古屋大, 2016 年 7 月 8 日.

(16) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満, “ $k-Al_2O_3$ 型酸化物の強誘電性 ” 誘電体・磁性体若手 夏の学校~強的秩序材料のマルチプローブ計測に関わる最先端技術~, 山形市, 2016 年 8 月 26 日.

(17) 安井 伸太郎, 高橋 龍太, リップマック, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満, “ 四面体型強誘電体薄膜の作製と分極反転の可能性 ” 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 東広島市・広島大, 2016 年 9 月 7 日.

(18) 片山 司, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 伊藤 満, “ マルチフェロイック $Ga_xFe_{2-x}O_3$ 薄膜の磁気誘電特性 ” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市・朱鷺メッセ, 2016 年 9 月 14 日.

など他 11 件

〔その他〕

ホームページ

<http://www.msl.titech.ac.jp/~itohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 伸太郎 (YASUI, Shintaro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号 : 40616687