

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18855

研究課題名(和文)光誘電効果のメカニズム解明と新しい光機能性誘電体素子材料の創出

研究課題名(英文)Development of novel photo-dielectric materials

研究代表者

谷口 博基(Taniguchi, Hiroki)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80422525

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文): LaAlO<sub>3</sub>系およびBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系化合物において光照射によって誘電率が変化する現象(光誘電効果)を示す新材料の探索と、その発現機構の究明に取り組んだ。その結果、還元焼成LaAlO<sub>3</sub>において巨大な光誘電効果の創出に成功し、第一原理計算によって酸素欠陥が光誘電効果に主要な役割を果たすことを示唆する結果を得た。また、微量元素置換を施したBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>においては、光誘電効果が107Hz程度で誘電緩和を示すことを見出し、その振る舞いを解析することによって、複数のギャップ内準位にトラップされた光励起キャリアの外部電場に対する分極応答が光誘電効果の起源であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トランジスタや青色LEDに代表されるように、新しいデバイス素子の創出は科学技術の新展開を常に先導してきた。本研究は、光-誘電応答相関の基礎学理構築を通して、光によって誘電体の特性を自在にコントロールする、これまでに例の無い全く新しいデバイス素子の創製に取り組むものである。誘電体は、周波数フィルタやセンサなどへの応用を通して現代の電子デバイスに広く応用されており、言うなれば「エレクトロニクス技術の米」とも言うべき物質系である。したがって、本研究で実現する誘電体の光制御は、従来のエレクトロニクスから次世代のフォトエレクトロニクスへの不連続な技術革新を先導すると期待される。

研究成果の概要(英文): We have explored novel dielectric materials with the photo-dielectric effect, the dielectric permittivity of which varies with photo-irradiation, and have studied a mechanism of the photo-tunability. Through extensive investigations, we have found considerable enhancement of permittivity in reduced LaAlO<sub>3</sub> under the photo-irradiation, and have clarified that oxygen vacancies play an important role in the observed photo-dielectric effect. In the modified BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which was subjected to slight element-substitution, furthermore, we have found that the dielectric relaxation of the photo-dielectric effect around 107 Hz. By analyzing the observed dielectric relaxation, it has been clarified that the photo-dielectric effect stems from the polarization response of photo-excited carriers trapped at the multiple in-gap states.

研究分野：固体物性物理学

キーワード：誘電体 光誘起効果 光電効果 アルミネート

## 1. 研究開始当初の背景

新しいデバイス素子の創出は、これまで科学技術の新展開を常に先導してきた。例えばショックレー、バーディーン、ブラッティンによって開発されたトランジスタは、電子機器の小型化や高性能化の道を新たに切り拓き、現在の先端的エレクトロニクスの礎を築いた(1956年ノーベル物理学賞)。また、赤崎、天野、中村によって開発された青色発光ダイオードは、全固体素子による全色照明を可能にし、世の中の光源技術を一変させた(2014年ノーベル物理学賞)。それに対して本研究は、光-誘電応答関連の基礎学理構築を通して、光によって誘電体の特性を自在にコントロールする、これまでに例の無い全く新しいデバイス素子の創製に取り組むものである。誘電体は、周波数フィルタやセンサなどへの応用を通して現代の電子デバイスに広く応用されており、言うなれば「エレクトロニクス技術の米」とも言うべき物質系である。したがって、本研究で実現する誘電体の光制御は、従来のエレクトロニクスから次世代のフォトエレクトロニクスへの不連続な技術革新を先導すると期待される。

我々は最近アルミネート系化合物において、光によって物質の誘電率が顕著に変化する「光誘電効果」を見出した。この光誘電効果のメカニズムに関して研究開始当初は未解明な点が多く、光誘電効果の発現機構解明が喫緊の課題であった。本研究によって光誘電効果のメカニズムを明らかにし、それを足掛かりとした革新的機能性材料開発を縦横に展開することによって、光-誘電応答関連を司る基礎学理と応用開発に向けた物性最適化の指針が得られると見込まれる。

## 2. 研究の目的

本研究は、誘電体の応答物性に光制御特性を新たに付与することによって、これまでに例の無い全く新しいデバイス素子材料の創出に取り組むものである。誘電体は、導電体や半導体と並んで現代のエレクトロニクス技術を支える重要な物質系である。しかしながら、導電体や半導体が、フォトレジスタやフォトトランジスタなどによって既に光制御を実現しているにも関わらず、誘電体物性の光制御を用いたデバイス素子は未だに実現していない。誘電体は、コンデンサや周波数フィルタ、センサなどへの応用を通して、エレクトロニクスデバイスに広く実装されており、したがって、もし誘電体物性の光制御が実現すれば、フォトエレクトロニクス技術の新しいフロンティアが拓けることは疑いもない。

我々が最近新たに光誘電効果を見出したアルミネート化合物群は、光照射によって増強された誘電率が光照射後に直ちに暗状態の値に戻ったり、あるいは光照射後も長時間残存したりと、物質によって多様な振る舞いを示す。本研究ではこの部室系に着目し、 $10^1$  -  $10^{14}$  Hz にわたる広帯域誘電測定と第一原理計算を相補的に駆使することによって、光誘電効果において主要な役割を担う分極成分を欠陥状態との関連から明らかにする。それによって、光-誘電物性関連の基礎学理を構築し、光で誘電特性を自在に制御する新しいデバイス素子の実現に向けた新材料開発に取り組む。

## 3. 研究の方法

これまでの予備的な研究によって見出した、即時的光誘電効果を示す  $\text{LaAlO}_3$  系化合物と永続的光誘電効果を示す  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  系化合物を対象物質として研究を実施する。まず、それぞれの物質を固相反応法によって合成し、粉末線回折によって不純物等の析出がないことを随時評価する。合成した試料において LED ランプおよびキセノン分光光源を用いた光照射の下で  $10^1$  -  $10^{14}$  Hz の広帯域にわたる誘電測定を実施する。誘電測定においては、測定周波数領域に応じて LCR メータ、ネットワークアナライザ、分光エリプソメトリを使い分ける。特に、光照射に起因する試料表面の温度上昇を赤外線温度計によって常にモニタリングして適切に補正し、光誘電効果の精密な計測を実現する。以上の測定によって光誘電効果が消失する周波数を明らかにし、光誘電効果に主要な役割を担う分極成分に関する情報を得る。

上記の実験的研究と並行して、第一原理計算によって物質中に生成する最安定欠陥種を求める。それによって得られる結果と広帯域誘電測定の結果より光誘電効果の起源となる分極成分を同定し、光誘電効果のメカニズムに関する知見を得る。

## 4 . 研究成果

### LaAlO<sub>3</sub>系化合物

還元焼成によって酸素欠損を意図的に導入した LaAlO<sub>3</sub> の多結晶及び単結晶の合成と光誘電効果の検証を実施した。さらに、第一原理計算によって、還元焼成 LaAlO<sub>3</sub> 中に生じる欠陥の同定に取り組んだ。その結果、還元焼成 LaAlO<sub>3</sub> 多結晶において誘電率変化 120%にも及ぶ巨大な光誘電効果の創出に成功した。また第一原理計算によって、本研究で採用した合成条件下では La 欠陥と酸素欠陥の対が最も安定に生じる欠陥であり、そのうち酸素欠陥が光誘電効果に主要な役割を果たすことを示唆する結果を得た。一方、還元焼成 LaAlO<sub>3</sub> 単結晶では光誘電効果を観測されなかった。これに関しては、多結晶と合成する条件が違うため生成する欠陥種が異なる可能性が考えられる。

### BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系化合物

Zn 置換率 5%の Ba(Al<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.05) 多結晶試料において、誘電率変化 30%の比較的大きな光誘電効果を得ることに成功した。また、分光エリプソメトリによる光誘電効果測定によって、LCR メータによる通常誘電測定で少なくとも 10<sup>6</sup>Hz まで観測される光誘電効果が、10<sup>12</sup>Hz 以上の周波数領域では観測されないことを明らかにした。この結果は、光誘電効果の起源として 10<sup>7</sup> - 10<sup>9</sup>Hz の周波数帯域に緩和周波数を有する光誘起電気双極子の可能性を提起している。この結果に基づき、より高周波数帯域まで光照射下の誘電測定を実施可能なシステムの構築と、測定可能周波数帯域内で光照射下の誘電緩和を示す新規光応答性誘電体の探索、これら二つの相補的なアプローチによって光誘電効果の起源に関するより詳細な実験的知見の収集に取り組んだ。その結果、これまでに見出した光応答性誘電体 Ba(Al<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Al の一部を Ga で置換した Ba[(Al<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>)<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> において光照射下の誘電緩和を観測することに成功し、本系の光誘電効果の応答周波数が 10<sup>7</sup> Hz 程度であることを明らかにした。続いて Ba[(Al<sub>0.99</sub>Ga<sub>0.01</sub>)<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に着目し、暗状態および光照射状態における誘電率を、室温から 750K の広い温度範囲において 10<sup>2</sup>Hz ~ 10<sup>7</sup>Hz の広い周波数帯域に亘って測定した。それによって得られた結果を解析することによって、複数のギャップ内準位にトラップされた光励起キャリアの外部電場に対する分極応答が光誘電効果において重要な役割を果たしていること、そしてギャップ内準位にトラップされた光励起キャリアは昇温と共に逐次的に緩和して約 700K で永続的光誘電効果が完全に消失することを明らかにした。これらの結果は、適切な元素置換を施すことによって Ba[(Al<sub>0.99</sub>Ga<sub>0.01</sub>)<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における光誘電効果の時定数を制御することで、光誘電レシーバや光誘電スイッチ、光誘電メモリ等の新たな光素子の自在なデザインの可能性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Nagai, A. Kuwabara, Y. Kumagai, I. Terasaki, and H. Taniguchi	4. 巻 101
2. 論文標題 Optical enhancement of dielectric permittivity in reduced lanthanum aluminate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.184114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nagai, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi	4. 巻 113
2. 論文標題 Systematic tuning of the photo-dielectric effect in Ba(Al <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 212902(1-4)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5036982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 永井隆之、谷口博基	4. 巻 53
2. 論文標題 光誘電効果～フォトチューナブル誘電体の創製にむけた新機能性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 252-255
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 谷口博基
2. 発表標題 複合欠陥制御による高誘電率誘電体の新規開発
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会、オンライン（招待講演）
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 T. Nagai, A. Kuwabara, Y. Kumagai, I. Terasaki, and H. Taniguchi
2 . 発表標題 Optical control of dielectric permittivity in wide-gap aluminates
3 . 学会等名 E-MRS Spring Meeting, Nice, France ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Taniguchi, T. Nagai, and I. Terasaki
2 . 発表標題 The Photo-dielectric Effects in Wide Bandgap Aluminates
3 . 学会等名 ICMAT2019, Singapore ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Nagai, A. Kuwabara, Y. Kumagai, Y. Yamada, I. Terasaki, and H. Taniguchi
2 . 発表標題 Unconventional Photo-Dielectric Effect in Wide-Gap Aluminates
3 . 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, Hiroshima ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Taniguchi
2 . 発表標題 Optical Control of Dielectric Response in Reduced LaAlO <sub>3</sub>
3 . 学会等名 5th TYC Energy Materials Workshop, London ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 村上太基、中埜彰俊、寺崎一郎、谷口博基
2. 発表標題 Ba[(Al <sub>0.99</sub> Ga <sub>0.01</sub> ) <sub>0.97</sub> Zn <sub>0.03</sub> ]204における光誘電効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会、明治大学、2020年3月18~20日（現地開催中止）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Murakami, A. Nakano, I. Terasaki, and H. Taniguchi
2. 発表標題 The Photo-Dielectric Effect in Ba[(Al <sub>0.95</sub> Ga <sub>0.05</sub> ) <sub>0.97</sub> Zn <sub>0.03</sub> ]204
3. 学会等名 PACRIM13, Okinawa, Japan October 27-November 1, 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口博基
2. 発表標題 アルミネート系化合物における新規機能性誘電体の開発
3. 学会等名 第6回 大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用シンポジウム、秋葉原UDX、2019年9月17日（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口博基
2. 発表標題 ワイドギャップアルミネートにおける誘電率の光制御
3. 学会等名 6大学連携プロジェクト公開討論会、東京工業大学（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口博基
2. 発表標題 Unique Ferroelectric and Dielectric Functionalities in Aluminates
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on modern ferroelectrics 2018、理研（和光）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永井隆之，寺崎一郎，谷口博基
2. 発表標題 Al酸化物における誘電率の光制御
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会、同志社大学
4. 発表年 2018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

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