

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05271

研究課題名(和文)電気分極の電界効果により傾斜する酸化物強誘電体のバンド構造の研究

研究課題名(英文) Skewed electronic band structure of ferroelectric oxide induced by the electric polarization

研究代表者

狩野 旬 (Kano, Jun)

岡山大学・自然科学学域・准教授

研究者番号：50375408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：放射光硬X線を用いた角度分解光電子分光実験を行うことにより、強誘電体の傾斜したバンド構造を電気分極方向をスイッチさせることで傾斜方向が変わる様子を観測することに成功した (Sci. Rep. 10, 10702 (2020), SPring-8プレスリリース2020/7/3付)。また各イオンの原子軌道のエネルギーシフト量を比較することで、強誘電性の起源となる電気分極の成り立ちについて、フォノンと電子構造の双方から議論を可能とし、新たな誘電体学理への道を切り開いた。なお、本研究は仏のグループとの共同研究により加速進展したため、R3年度国際共同研究強化(A)に申請し採択された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スマートフォンなどに用いられるコンデンサーの基幹材料である強誘電体は、電荷を蓄えられるだけでなく、ダイオードのような電気の流れ方をすることが最近わかってきた。その動作原理は、「傾斜したバンド構造」によるものと考えられてきたが、実証した例はなかった。我々は放射光を用いた実験により、初めて傾斜したバンド構造の直接観測に成功した。今回の成果により、強誘電体を用いた新しいデバイス開発の進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Angle-resolved hard x-ray photoemission spectroscopy (AR-HAXPES) has been performed on a skewed electronic structure in ferroelectric thin films. The slope of the skewed band could be changed by switching the polarization. In our experiment, an electronic structure skewed by the electric polarization of ferroelectric is revealed by the binding energy shift of atomic orbitals. All atomic orbitals show similar behaviors, but the magnitude of the energy shift is different. We attributed the electric polarization in the ion crystal to the atomic contribution. Born effective charges, which are different from nominal ionic charges, are defined by the actual amplitude of the polarization divided by the ionic displacement. We found that the magnitude of the energy shift of each atomic orbital has a good correlation with the Born effective charge. These findings lead to a better understanding of the origin of electric polarization.

研究分野：固体物理学

キーワード：強誘電体 バンド構造 角度分解光電子分光法 薄膜

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、低振動光学モードのソフト化により空間の反転対称性が破れ、構造相転移温度 T_c 以下で電気分極を自発的に形成させる。対称中心の破れは、ソフトモードを構成するイオンの相対変位、及び原子間で電子の軌道混成を伴うため、電気分極の形成により結晶格子内の電荷密度分布は大きく変化する。かつて強誘電体は典型的な絶縁体として扱われてきたが、強誘電体の電子構造の理解により、電気分極形成の機構は解明されるはずである。図 1 に示すように、強誘電体のバンド構造は電気分極が作る電場により分極配向に従い折れ曲がる

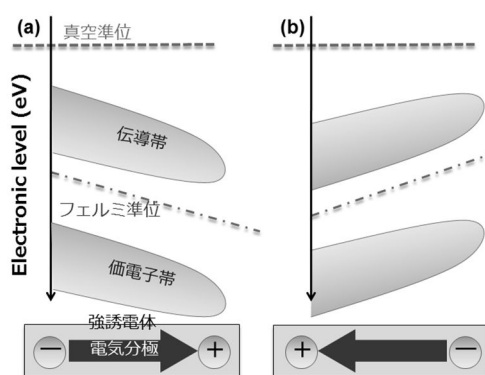


図 1: 強誘電体のバンド構造が電気分極の配向にあわせて傾斜する様子。

ことが 1970 年代に予言された (バンド傾斜)。この効果を利用した分極反転で金属-強誘電体界面付近の金属の電子構造を変え、電気抵抗値が 4 桁変わる新規デバイスが提案されている。このデバイスは高速 read/write を実現できる不揮発性メモリ (FeRAM) のプロトタイプ素子として期待され、さらに類似の構造体が高電圧な太陽電池セルとして研究が進んでいる。それにもかかわらず、強誘電体のバンド傾斜構造は未だ実証はされていない。バンド傾斜が直接観測されていないことにより、例えば電気抵抗値が制御される界面では 1 次関数型のポテンシャル形状、光起電効果の起こる界面においては 2 次関数型と異なるバンド構造が提案され対立している。また第一原理計算からのアプローチは、強誘電体内部の電子状態密度を再現するモデルが不完全なため、バンド傾斜を利用したデバイスの精密設計には至っていない。

2. 研究の目的

電気分極が作る電場が一様な領域で、試料深さ方向に原子軌道の準位変化を定量的に観測してやれば、強誘電体の特徴的な電子構造 (バンド傾斜) を理解することができるはずである。そのためには、分極が一方向に整列したドメインフリーな試料を用意すること、尚かつ試料深さごとの原子軌道の準位シフトが観測可能な光電子分光法を選んでやれば良い。代表者は、近年確立されたロバストな強誘電体製膜法とワンショット型角度分解光電子分光 AR-HAXPES を組み合わせれば可能だと考えた。そこで本研究は、電気分極が配向した強誘電体薄膜の深さ分解光電子分光実験を行いバンド傾斜の実証を目的とする。

3. 研究の方法

(イ) 強誘電体薄膜の合成

パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて酸化物強誘電体 BaTiO_3 (BTO) を単結晶基板の上にエピタキシャル成膜することで、分極が一方向に整列したドメインフリー状態を実現する。

(ロ) 広角対物レンズを用いた AR-HAXPES 実験

図2に示すように、広角対物レンズを組みこんだ AR-HAXPES 装置を用いることで光電子検出位置のずれを解消し、光学系を固定したまま深さ分解光電子分光実験を実現する。また、ドメイン構造より小さいビーム径が必要だが、硬X線領域の放射光光源を用いることで十分小さくすることが可能である。

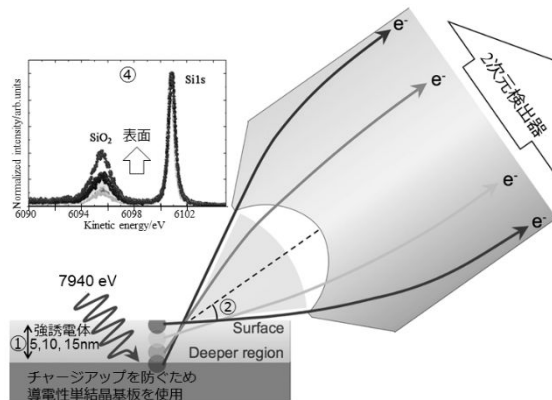


図2: 強誘電体薄膜: 光電子脱出深さを考慮し5, 10, 15 nmの3種類の膜厚を用意。広角対物レンズ: 64°の光電子取込角による深さ分解光電子分光実験の実現。本装置による観測例: Si基板の表面酸化状態。(J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 190, 180 (2013))

(ハ) バンド傾斜の直接観察による構造の理解
上記イ,ロより得られたスペクトルから試料深さごとの原子軌道エネルギーを求め、分極由来のシフト量を求めるが、以下の2点の項目に着目する。

(a) 電気分極とバンド傾斜との定量的関係

バンド傾斜の証拠となる価電子帯を含む原子軌道のエネルギーシフト量は、電気分極の大きさと相関があるはずである。また、分極反転によるバンド傾斜のスイッチングも目指す。

(b) ソフトモード構成原子の軌道由来のバンド傾斜

予備実験において、分極形成を担う原子(Ti, O)の軌道が比較的顕著なエネルギーシフト量を示すことがわかっている。ソフトモードの構成原子の軌道にバンド傾斜が顕著に現れる可能性がある。ペロブスカイト型酸化物強誘電体は、単純なイオン結晶ではなくイオン性と共有結合性が混在した系であることが知られている。共有結合性を考慮したBornの有効電荷は、ソフトモードの構成原子についてはイオン結晶で見積もる価数から大きなずれがある。イオン性と共有結合性のバランスが強誘電性の発現機構に影響を及ぼしていることは明らかであり、その効果はバンド傾斜を直接観測することで具体的に理解できるはずである。

4. 研究成果

図3aに厚さ5nmのBTOにおけるTi-2p_{3/2}軌道のAR-HAXPESスペクトルを示す。脱出深度の増加に伴い、ピークはより高い結合エネルギー領域にシフトしていることがわかる。また、価電子帯も内殻結合エネルギーのシフトと同様の挙動を示す(図3b)。BTOの価電子帯は、1つのO-2p軌道と、2つのO-2pとTi-3d軌道が混成した状態の3つの状態密度で構成されていた。観測されたスペクトルは、一般的なXPS

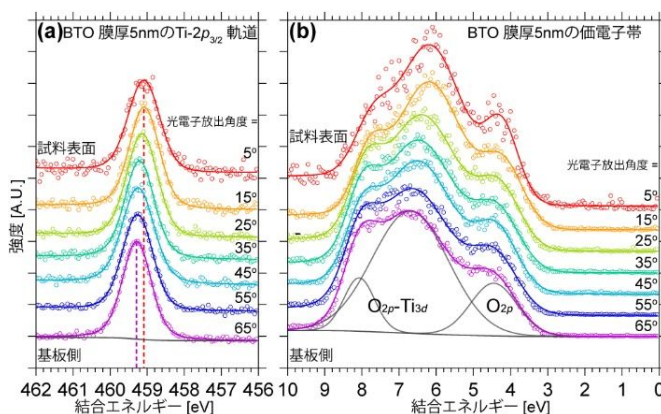


図3: BTO膜厚5nmのAR-HAXPESスペクトル。(a)内殻のTi-2p_{3/2}軌道、(b)価電子帯。

解析と同様の手法で行った。その結果を図4に示すが、試料表面から奥にわたり傾斜している様子が確認された。なお図4a, bに示すように、上部電極のない厚さ5nmのBTOにおいて、光電子放出角度15°と45°で結合エネルギーの変曲点を持つ。15°と45°の間では、BTOの深さが増すにつれて、結合エネルギーが単調に増加することがわかった。このエネルギーシフトのベクトルは、電気分極が薄膜を成膜させた単結晶基板に向けた場合のバンド傾斜と一致し、実際に圧

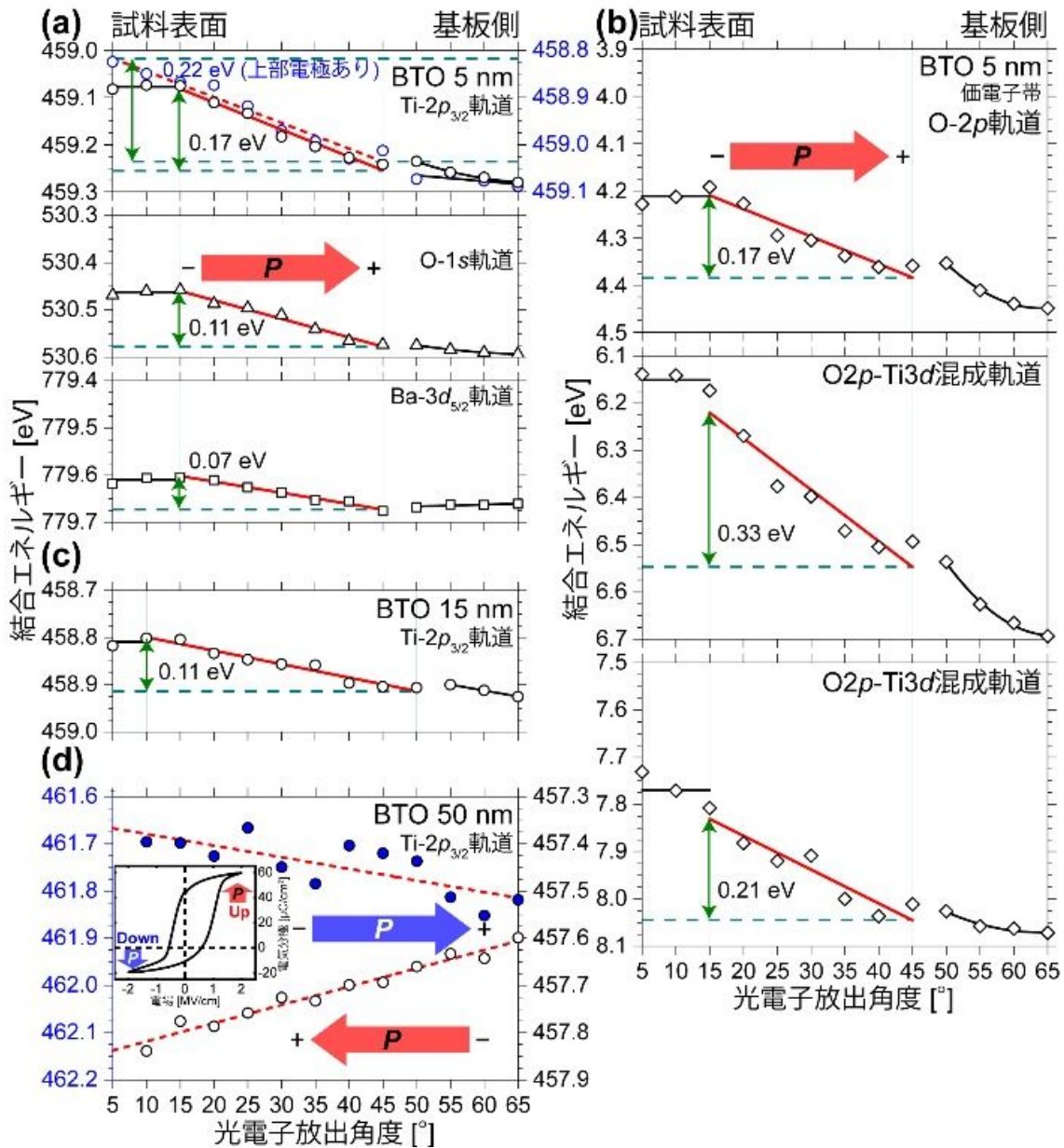


図 4: AR-HAXPES スペクトルから解析し得られた各原子軌道のエネルギーシフトの光電子放出角度依存性(a-c)。小さい角度域が表面層で、角度が大きくなるにつれて試料奥側になる。(d) 分極反転させたときのエネルギーシフトの変化。挿入図は、同じ試料で測定したヒステリシスループ曲線。

電応答顕微鏡(PFM)で観測された分極配向と一致する。したがってこの傾きは、電気分極によって誘起されたバンド傾斜が結晶内部層に現れていると考えることができる。次にバンド傾斜の厚さ依存性を調べた。厚さ 5nm と 15nm の BTO における Ti-2p_{3/2} 軌道のエネルギーシフトは、それぞれ 0.17eV と 0.11eV であった(図 4a, c)。残留分極値の膜厚依存性と比較すると、エネルギーシフト量が膜厚に準じて変化していることがわかり、内部層の傾きはバンド傾斜であると結論づけた。しかしながら表面(光電子放出角度 5° ~ 15° に相当)では、エネルギーシフトが抑制されていた。この振舞いは、形成された分極配向が単結晶基板による格子ミスフィットによる歪みによって維持されているにもかかわらず、表面緩和による分極の減少が起きていることを示唆している。上部電極がない表面層ではフラットなポテンシャル状態が現れバンド傾斜とは異なる挙動を示した。強誘電体表面に電極を載せてやることで、表面分極を十分に遮蔽・安定化させることができ、フラットな状態がなくなりバンド傾斜が表面層にまで伸び、その結果エネルギーシフトが大きくなった(図 4a の赤点線)。また、BTO 薄膜と単結晶基板界面と思われる光

電子放出角度 45° と 50° の間に二つ目の変曲点が見えた。45° ~ 65° に対応する BT0 の深い領域では、エネルギーシフトの傾きが、結晶内部層のバンド傾斜が線形に対して非線形になっている。これは界面で発生した格子不整合によって強い歪みが生じたためと考えられる。これにより、強誘電体膜と単結晶基板の界面で小さなエネルギーシフトが発生する。これらの振舞いは内殻準位の原子軌道だけでなく、価電子帯についても同様であった (図 4b)。

電気分極由来のバンド傾斜ならば、分極配向によってバンド傾斜の方向スイッチングが可能はずである。図 4d に 50nm 膜厚の BT0 に対し、電場印加させて分極反転によりバンド傾斜方向がスイッチする様子を AR-HAXPES で測定した結果を示す。これにより、AR-HAXPES で観測された BT0 薄膜の傾斜したバンド構造が電気分極由来であることを実証でき、第一原理計算結果による予測と一致していた。なお、厚さ 50nm の BT0 のエネルギーシフトは、5nm および 15nm の薄いサンプルで測定したものよりも大きい。これは、下部電極と基板の違いによるものである。

金属 - 強誘電体界面での遮蔽効果は、強誘電体薄膜における電気分極安定性の理解や電子デバイス開発において重要な役割を果たす。AR-HAXPES より求められた傾斜バンドのエネルギーシフト量を用いて有効遮蔽長と反電場を算出した。一般に強誘電体薄膜の反電場は、膜厚が薄くなるにつれて大きくなり、小さな有効遮蔽長は強誘電体薄膜表面に存在する電気分極由来の電荷がよりよく遮蔽され安定化していることを意味する。AR-HAXPES より求められた有効遮蔽長と反電場の値 (表 1) は、第一原理計算の結果とよく一致しており、膜厚 5nm と 15nm の試料間においては、妥当な膜厚依存性を示していた。

さらにバンド傾斜量はイオン種によって異なり、この違いがボルンの有効電荷に対応することがわかった。内殻原子軌道と価電子帯のうち、共有結合性が強いイオン由来のものは、結合エネルギーのシフト量が非共有結合性のイオンものよりも大きくシフトする。この振舞いはソフトモードの構成イオンとの相関に起因するものであり、AR-HAXPES 実験より電気分極形成の起源を理解することができた。

	エネルギーシフト (eV)	電気分極 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	有効遮蔽長 (Å)	反電場 (V/cm)
5 nm	0.17	12	0.13	-6.80×10^5
15 nm	0.11	26	0.04	-1.47×10^5
50 nm	0.24	43	0.05	-0.96×10^5

表 1: Ti $2p_{3/2}$ 軌道のエネルギーシフトから求めた有効遮蔽長と反電場。なお電気分極の値は P-E ループ測定から求めている。5, 15nm の分極は文献値を参照にした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Oshime Norihiro, Kano Jun, Ikenaga Eiji, Yasui Shintaro, Hamasaki Yosuke, Yasuhara Sou, Hinokuma Satoshi, Ikeda Naoshi, Janolin Pierre-Eymeric, Kiat Jean-Michel, Itoh Mitsuru, Yokoya Takayoshi, Fujii Tatsuo, Yasui Akira, Osawa Hitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Skewed electronic band structure induced by electric polarization in ferroelectric BaTiO3	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-67651-w	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 Fujii Saya, Kano Jun, Oshime Norihiro, Higuchi Tohru, Nishina Yuta, Fujii Tatsuo, Ikeda Naoshi, Ota Hiromi	4. 巻 129
2. 論文標題 Light reflectance and photoelectron yield spectroscopy enable acceptor level measurement in p-type Ba1-xTiO3 semiconductor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 084105 ~ 084105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0033761	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 Takada Tomoasa, Fujita Takeshi, Imagawa Takehiro, Yamamoto Emi, Kano Jun, Shiga Daisuke, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Higuchi Tohru	4. 巻 90
2. 論文標題 Surface Electron-Ion Mixed Conduction of BaTiO3- Thin Film with Oxygen Vacancies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 014707 ~ 014707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.014707	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 Yoshida Tasuku, Kano Jun, Mizumaki Masaichiro, Tamenori Yusuke, Nitta Kiyofumi, Kato Kazuo, Hinokuma Satoshi, Oshime Norihiro, Hirose Satoshi, Mikami Hitoshi, Ikeda Naoshi, Fujii Tatsuo, Nishina Yuta, Okubo Tomoko	4. 巻 119
2. 論文標題 High valence states of Pd supported on ferroelectric BaTiO3 driven by electric polarization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 092904 ~ 092904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0066289	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 狩野 旬 , 押目 典宏 , 池永 英司 , 安井 伸太郎 , 日隈 聡士 , 保井 晃	4. 巻 58
2. 論文標題 強誘電体の電子構造 反電場効果により傾斜するバンド構造	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 463-466
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 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 押目典宏 , 狩野旬	4. 巻 34
2. 論文標題 強誘電体チタン酸バリウムの電気分極に誘起された バンド傾斜構造の観測	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 放射光	6. 最初と最後の頁 225-234
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 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 Jun Kano, Norihiro Oshime	4. 巻 2020
2. 論文標題 Skewing of electronic band along the direction of electric polarization in ferroelectrics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2020	6. 最初と最後の頁 58-59
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 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2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Jun Kano, Norihiro Oshime, Eiji Ikenaga, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Sou Yasuhara, Satoshi Hinokuma, Naoshi Ikeda, Pierre-Eymeric Janolin, Jean-Michel Kiat, Mitsuru Itoh, Takayoshi Yokoya, Tatsuo Fujii, Akira Yasui, and Hitoshi Osawa
2. 発表標題 Skewed core level atomic orbitals in ferroelectric BaTiO3 induced by electric polarization
3. 学会等名 HAXPES2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Kano, Norihiro Oshime, Eiji Ikenaga, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Sou Yasuhara, Satoshi Hinokuma, Naoshi Ikeda, Pierre-Eymeric Janolin, Jean-Michel Kiat, Mitsuru Itoh, Takayoshi Yokoya, Tatsuo Fujii, Akira Yasui, and Hitoshi Osawa
2. 発表標題 Skewed Electronic Band Structure of Ferroelectric BaTiO3 Studied by Angle-resolved Hard X-ray Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名 The international workshop for synergetic collaboration between material and synchrotron science through IMR-MAX IV joint research (IMR+MAX IV 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------	---------