

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00314

研究課題名（和文）2元化合物強誘電体の分極反転機構

研究課題名（英文）Domain switching mechanism in binary ferroelectric

研究代表者

伊藤 満 (Itoh, Mitsuru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・招聘研究員

研究者番号：30151541

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、強誘電体設計に関するこれまでの経験を活かし、物質合成を行い、窒化物薄膜の合成を試みた。これまで展開してきたウルツァイト型、 $\gamma$ -アルミナ型化合物の単結晶薄膜の強誘電性を実験的・計算科学的に詳らかにし、2つの一軸性強誘電体グループにおいて外部電場で分極反転を可能にする分極反転のメカニズムを元素置換の効果と絡めながら、詳細を議論し最適な物質選択により実験を行った。気相成長により、母体となるAlN、GaNのマトリックスおよびScドープ材料の原子平坦性に優れた高品質薄膜の実現を図り、結晶性、表面平坦性、断面構造の詳細を探索した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陽性、陰性の2元素からなる化合物強誘電体（ウルツァイト型）の分極反転メカニズムについて、実験と計算を通して普遍的な物質体系を構築し、2元化合物強誘電体の潜在能力を詳らかにすることにより、新規強誘電体の設計指針を世界に提案し展開する。得られた結果と既知の強誘電体の分極反転メカニズムを比較し、3元以上の強誘電体で第3の元素が化学結合で果たす役割を明確することで未知の強誘電体構造を設計・探索する際の戦略を得る。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have attempted to synthesize nitride thin films by material synthesis based on our previous experience in ferroelectric design. The ferroelectricity of single-crystal thin films of wurtzite-type and  $\gamma$ -alumina-type compounds, which have been developed so far, was clarified experimentally and computationally, and the mechanism of polarization inversion in two uniaxial ferroelectric groups, which enables polarization inversion under an external electric field, was discussed in detail in connection with the effect of elemental substitution, and the optimum material selection and Experiments were conducted. We have explored the details of crystallinity, surface flatness, and cross-sectional structure of AlN and GaN matrices and Sc-doped materials by vapor-phase growth to realize high-quality thin films with excellent atomic flatness.

研究分野：無機固体化学

キーワード：強誘電性 ウルツァイト型 分極反転 2元化合物強誘電体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ウルツァイト型 BeO 単結晶の分極反転は、世界に先駆けて沢田らにより単結晶を用いた実験が計画され実際に *D-E* ループが測定された。その後 2014 年に我々のグループにより理論的に検証され、その分極値が  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  を超えることを報告した。これに基づいて独国キール大学のグループが (Al,Sc)N 系で強誘電性を初めて測定した (Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.* 125(2019), p114103)。その後、活発に研究がなされ現在に至っている。

### 2. 研究の目的

本研究では構造が単純な一軸性強誘電体の分極反転機構を解析し、新規変位型強誘電体探索のための戦略を立てることを主目的とする。この目的達成のためにはまず、既知化合物に元素添加あるいは置換を施して多元素化により構造を修飾することで局所的な化学結合を調整しながら新規強誘電体を組み上げてゆく従来の手法から離れ、これとは逆の方向、つまり構成元素と構造を単純化しながら、構造に内在する本質的な結晶の極性発現の原因を探り、同時に、分極反転をもたらす原因をエネルギー的観点から詳らかにする。

### 3. 研究の方法

研究対象を 2 元化合物極性結晶に絞り込み、これらに外部電場を加えた際の極性(分極)反転時の原子の変位の挙動を透過型電子顕微鏡と計算科学的手法を組み合わせ解析し、極性と強誘電性の差を決定づける構造的・化学結合的要素を抽出する。つまり有限の外部電場で極性結晶の分極が反転するか否かの決定要因を分極反転遷移領域(ドメイン壁)内の原子配列と構造に求め、定量的な解釈を与えることで、普遍的な材料設計指針を構築する。2 元化合物極性結晶における分極反転は一般的に一軸性(軸性)となりやすいため、本研究ではウルツァイト型結晶を対象とし、これら構造をもつ窒化物の高品質薄膜を作製して分極反転メカニズムをドメイン壁構造と関連させて解析を進める。本研究では以下の項目について述べる。

- (1) 薄膜の作製と構造および強誘電性評価
- (2) 第一原理計算
- (3) まとめ

### 4. 研究成果

- (1) 薄膜の作製と構造および強誘電性評価

RF マグネトロンスパッタ法を用い Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si や石英基板などの基板上に AlScN 薄膜を成膜した。ターゲット材料は 1 インチサイズのストイキオメトリーな AlScN または AlSc を使用し、基板温度はランプ加熱により室温 ~ 900 間で、スパッタ圧は 0.5 ~ 20Pa の間で、Ar/N ガス混合雰囲気、投入電力は 80W 以下の条件で反応性スパッタリングによる成膜により結晶化を行った。XRD による結晶性の評価、AFM による表面構造の評価、IP 加工後の断面 SEM 像、結晶性等の評価で得られた強誘電性との相関を検討した。AlScN ターゲットを用いて、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に基板温度 550、窒素ガス圧 10Pa、投入 50W で成膜した。XRD 測定の結果、明確に AlScN の (002) ピークを確認した。この結果、単一相の薄膜を得ることに成功した。その時の AFM 像を図 1 に示す。(a)の図面からパーティクル成長に支配され、1 粒子はおよそ 10nm であることが分かる。また、(b)の図面から、薄膜表面の凹凸は少なく平坦性に優れていることが分かる。IP

加工後の断面 SEM 像を図 2 に示す。基板上にまず初期成長として平坦性の高い薄膜が約 50nm 成長し、その後、幅 50nm 前後の柱状成長が支配的になっていることが分かった。また、STEM-EDS マップの測定を行った。基板の界面近傍を含め、薄膜と基板間でのインターディフュージョンは観測されず、目的組成の薄膜が成長していることが確認できた。室温で強誘電特性の評価を行った。その結果、分極値は数 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であることを確認した。近年は分極値が 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  を超える膜が報告されている (S. Yasuoka *et al.*, *J. Appl. Phys.* 128(2020), p114103) が、それらの値が得られるには至っていない。しかしながら、成膜条件の最適化を図ったところ、窒素ガス雰囲気 5 Pa、投入電力 50w、成膜温度 550 で高い分極値が得られることを確認した。さらに、基板として、スパッタ直前に Pt 膜を成膜することで高い分極値が得られることが分かった。新鮮な Pt 膜上部に成膜することが望ましい。分極値が 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  を超える薄膜は、多くの場合、Al と Sc のデュアルターゲットのスパッタで成膜を行っている。本研究では、単純で簡便な手法により高品質な AlScN 薄膜を作製し、高い分極値、チャンピオンデータを得ることを目指した。簡便な手法であるシングルターゲットで、高品質膜の得られる条件を見出し、チャンピオンデータには至らなかった。そのため、外部電場を加えた際の極性(分極)反転時の原子の変位の挙動を透過型電子顕微鏡で観察するに至らなかった。作製条件の詳細や最適な基板の利用方法を明らかにし高い分極値を実現したことは意義があると思う。

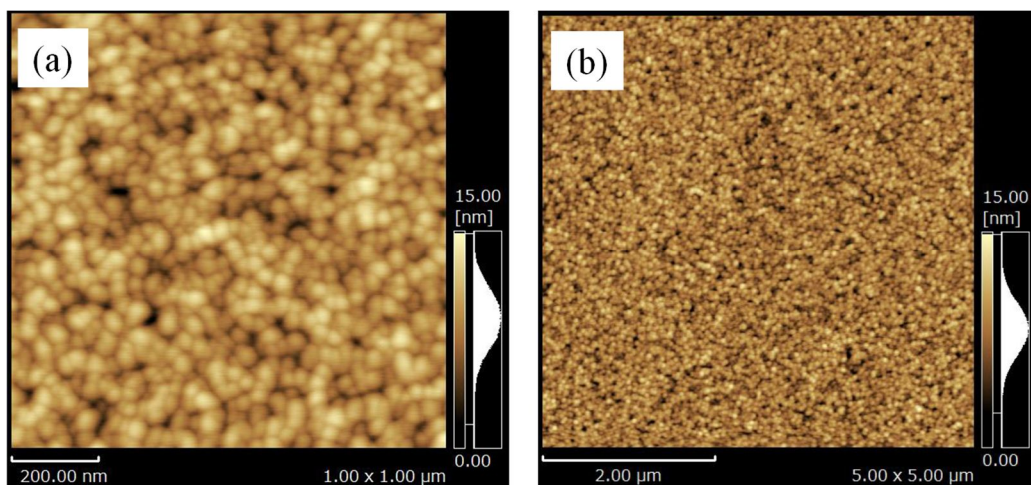


図 1 AlScN 薄膜の AFM 像

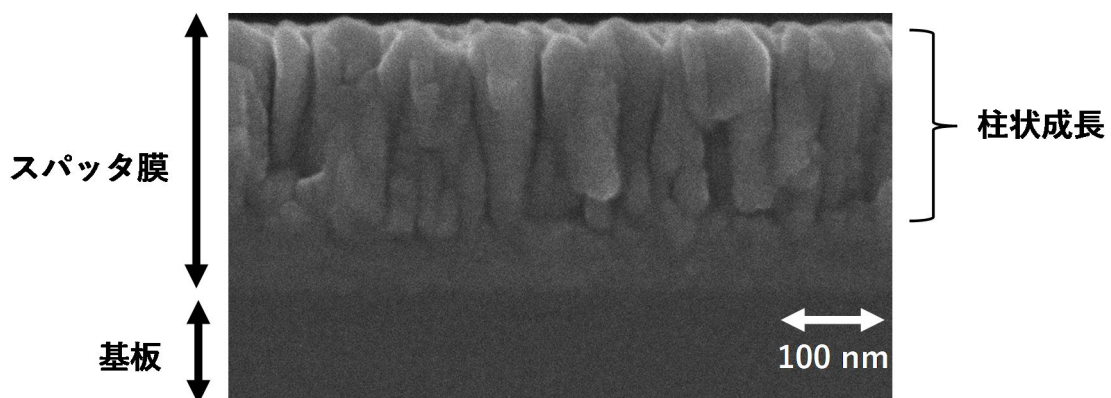


図 2 AlScN 薄膜の断面 SEM 像

## (2)第一原理計算

第一原理計算によるウルツ鉱型化合物の強誘電性予測以来、ウルツ鉱型構造の AlScN 薄膜において強誘電性が観測された。しかし、この薄膜は従来のペロブスカイト型酸化物の強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  よりもはるかに高い保磁力 (3MV/cm) を示したため、薄膜の極性を切り替えることが困難である。そこで、保磁力が低い四面体強誘電体を同定するため、第一原理計算を用いて、ハロゲン化物からカルコゲナイドなど、候補となる二元化合物の幅広い探索を行った。例えば、CuCl のスイッチング障壁は 0.17eV/f.u.、AgI は 0.22eV/f.u. で、 $\text{PbTiO}_3$  (0.20eV/f.u.) のそれと同じ程度の大きさであることが分かった。また、基底面にエピタキシャルな引っぱりひずみを加えることで、ポテンシャル障壁をさらに下げることができ、AgI と CuCl の障壁は、面内で 5% 拡大すると 0.04eV/f.u. まで減少する。この結果は、適度な保磁力 (100kV/cm 以下) を持つ四面体強誘電体の実現できることを示唆している。

## (3)まとめ

本研究では、高品質な AlScN 薄膜の作製と構造および強誘電性評価を行い、その詳細を調べた。さらにハロゲン化物やカルコゲナイドなど、候補となる二元化合物の幅広い探索を行った。研究対象を二元化合物極性結晶に絞り込み、高品質薄膜作製を試みたが、現状の高い分極値、チャンピオンデータを得るには至らなかった。一方で、作製条件の詳細や最適な基板の利用方法を明らかにし高い分極値を実現したことは意義があると考えられる。さらに多くの科学的に意義深い結果を得ることができた。今後、これらの結果をもとに多くの研究が進展することを確信している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Itoh Mitsuru, Hamasaki Yosuke, Takashima Hiroshi, Yokoi Rie, Taguchi Ayako, Moriwake Hiroki	4. 巻 51
2. 論文標題 Chemical design of a new displacive-type ferroelectric	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2610 ~ 2630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03693A	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 Oshime Norihiro, Ueda Kazushige, Takashima Hiroshi	4. 巻 21
2. 論文標題 Host Lattice-Excitation-Enhanced Photoluminescence in Eu <sup>3+</sup> Doped LaInO <sub>3</sub> Epitaxial Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2663 ~ 2667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01531	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 Hamasaki Yosuke, Yasui Shintaro, Katayama Tsukasa, Kiguchi Takanori, Sawai Shinya, Itoh Mitsuru	4. 巻 119
2. 論文標題 Ferroelectric and magnetic properties in $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ epitaxial film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 182904 ~ 182904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0063021	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 Kawahira Y., Harada R., Maruyama S., Koganezawa T., Yasui S., Itoh M., Matsumoto Y.	4. 巻 130
2. 論文標題 Epitaxial pillar matrix nanocomposite thin films of Bi-Ti-Fe-O and CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> grown on SrTiO <sub>3</sub> (110)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 084101 ~ 084101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0060610	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 Zhang Yang, Wang Hui, Tachiyama Koki, Katayama Tsukasa, Zhu Yinghao, Wu Si, Li Hai-Feng, Fang Jinghong, Li Qin, Shi Yun, Wang Ling, Fu Zhengqian, Xu Fangfang, Yu Jianding, Yasui Shintaro, Itoh Mitsuru	4. 巻 21
2. 論文標題 Single-Crystal Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Type Oxides Exhibiting Room-Temperature Ferrimagnetism and Ferroelectric Polarization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4904 ~ 4908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00310	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 Moriwake Hiroki, Yokoi Rie, Taguchi Ayako, Ogawa Takafumi, Fisher Craig A. J., Kuwabara Akihide, Sato Yukio, Shimizu Takao, Hamasaki Yosuke, Takashima Hiroshi, Itoh Mitsuru	4. 巻 8
2. 論文標題 A computational search for wurtzite-structured ferroelectrics with low coercive voltages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 121102 ~ 121102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0023626	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 Kyomen Toru, Takashima Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Role of $\text{Pr}^{3+}$ ions as hole-trapping centers for the electroluminescence of $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 092005 ~ 092005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb033	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 Oshime Norihiro, Hakuta Yukiya, Takashima Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Electroluminescence in perovskite oxide nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065131 ~ 065131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0009539	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0件

〔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	高島 浩  (TAKASHIMA HIROSHI)  (10357353)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員   (82626)	
研究分担者	森分 博紀  (MORIWAKE HIROKI)  (40450853)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主席研究員   (83906)	
研究分担者	佐藤 幸生  (SATO YUKIO)  (80581991)	九州大学・工学研究院・准教授   (17102)	

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
---------	---------