

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655192

 研究課題名（和文） 強誘電体バンド・ドメインエンジニアリングによる  
新規光応答性機能開拓

 研究課題名（英文） Exploring Novel Optical Responding Properties Through  
Ferroelectric Band- and Domain Engineering

研究代表者

伊藤 満 (Itoh Mitsuru)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：30151541

研究成果の概要（和文）：有機、金属系材料では決して得ることのできない強誘電体の絶縁性および強誘電性ドメインを利用した新しい応用分野である光応答に着目し、物質設計と物質合成を同時に行い、その有用性を評価した。各種イオンを既知の強誘電体に置換固溶させることで、バンド構造を変化させて光吸収を可視光域まで広げ、高い可視応答性を有する狭バンドギャップ強誘電体物質群を創出し、系統的な物性制御・光機能性の評価を通して、巨大な光・電気・光力学機能を持つ強誘電体材料を探索した。これらの結果をもとに、光起電力効果および光圧電効果利用した、光触媒、光アクチュエーターの開発に結びつけることができる物質探索の指針を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Optical response and high resistivity of ferroelectric materials were discussed based on the materials design and materials synthesis. By the band width tuning for the ferroelectric materials through the elemental substitution, quite many materials were subjected to the measurements of the optical conductivity and photovoltaic effects. Based on the obtained data, strategies for the development of the optical catalysts and optical actuators were discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：Aurivillius 型層状酸化物・ペロブスカイト型酸化物・強誘電性・バンドギャップ・強誘電性臨界温度・リラクサー・Sc 置換・光吸収

## 1. 研究開始当初の背景

2006 年、Rameshらにより  $\text{BiFeO}_3$  で巨大な光起電力が観測され、強誘電体の新たな応用例として着目され、強誘電体の世界ばかりでなく、触媒用材料として注目を浴びることとなった。強誘電体における巨大な光起電力効果 1970 年代から研究され、日本の研究者が精力的に研究を進めた分野であった。これが再び脚光を浴びたのは、極めて広範な分野に応用が可能であるからであり、 $\text{BiFeO}_3$  以外の物質系で同効果が確認されれば、強誘電体物質科学の分野の進展が見込まれた。強誘

電体光デバイス開発の利点は、その特性を活かしたアクチュエーターの開発であり、光照射でナノメートルオーダーでの位置決めが可能なことである。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、他の物質系では決して得ることのできない強誘電体の絶縁性および強誘電性ドメインを利用した新しい応用分野である光応答に着目し、物質設計と物質合成を同時に行い、その有用性を評価する。各種イオンを既知の強誘電体に置換固溶させ

ることで、バンド構造を変化させて光吸収を可視光域まで広げ、高い可視応答性を有する狭バンドギャップ強誘電体物質群を創出し、系統的な物性制御・光機能性の評価を通して、巨大な光・電気・光・力学的機能を有する強誘電体材料を新規開発する。最終目標は、光起電力効果および光圧電効果利用した、光触媒、光アクチュエーターの開発に結びつけることができる物質を見つけ出すことにある。

### 3. 研究の方法

本研究では、タングステン系層状ペロブスカイト、およびビスマス系安タンタル石型化合物を軸として、狭バンドギャップ強誘電体セラミックスおよび単結晶を合成と物性評価を行った。

異種イオン置換によってバンドギャップ幅・分極特性・ドメイン構造・絶縁性・焼結密度の制御を試みた。平成24年度には、合成したセラミックス及び単結晶試料において、光起電力・光電流・光誘起歪みを計測し、この知見に基づいて本研究では、層状ペロブスカイト、安タンタル石型化合物を軸として、(Bi, Sb)<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>及びBi(Ta,Nb,Sb)O<sub>4</sub>固溶体等の合成やMn, La等の異種イオン置換によってバンドギャップ幅・分極特性・ドメイン構造・絶縁性・焼結密度の制御を行った。これによって、バンドギャップ幅が2.5eV以下の狭バンドギャップ強誘電体物質群を新たに創出した。試料作製は通常の固相反応法によるセラミックス、FZ法およびフラックス法による単結晶合成を試みた。

### 4. 研究成果

これまでに系統的に研究されていた結晶構造中に酸素八面体を含むペロブスカイト関連化合物、Aurivillius型層状酸化物、Dion-Jacobson型層状化合物を探索の中心とした。これらの探索のうち、強誘電体であると同時に可視応答性の光機能を付与するため、元素選択として、前記3つの化合物群に対してAサイトにBi, Ag, Sb, BサイトにFe, W, Nb, Sb, Taを100%あるいは若干量固溶するA<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>およびBi<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>を含む候補物質分を選定し、合成を試みた。これらのサンプルの光吸収スペクトルの測定から光学バンドギャップを見積ると同時に、強誘電性臨界温度(T<sub>c</sub>)を測定した。まず、Aurivillius型層状酸化物(1)Bi<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, (2)Bi<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1-2x</sub>Ta<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>9</sub>(x=0.05, 0.10), (3)Bi<sub>2.15</sub>-La<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ta<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>O<sub>9</sub>, (4)Bi<sub>2+2x</sub>Sr<sub>1-2x</sub>Nb<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>9</sub>, (5)Bi<sub>2</sub>La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.75</sub>Sc<sub>0.25</sub>O<sub>9</sub>を合成した。後半の4つの系は新化合物であり、強誘電性およびリラクサー特性を示すことを確認した。(2)(3)(4)の系は、B-サイトにd<sub>0</sub>カチオンであるScを置換することで、T<sub>c</sub>が200°C程度上昇し、しかも、P<sub>s</sub>も増加することが判明し、電気絶

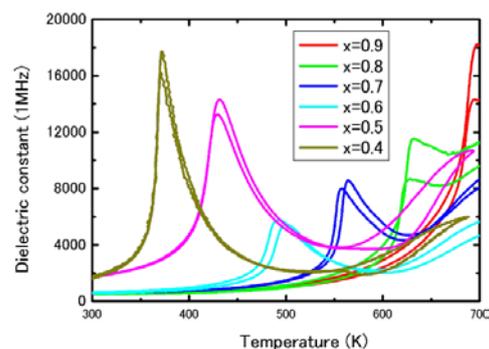


図1 (1-x)Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3-x</sub>PT 固溶体の誘電率の温度依存性

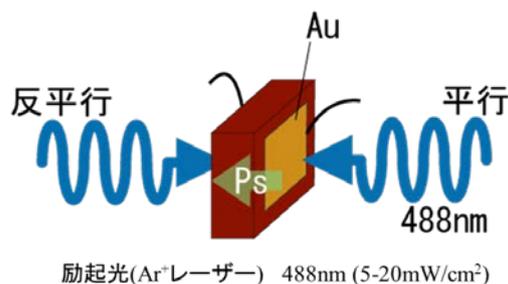


図2 光起電力測定法

縁性の高いこれらの系が、実用上・応用上さらに、存在理由が高くなることが判明した(一部は学会発表、論文発表済み)。(5)の化合物はAurivillius型層状酸化物ではまれなリラクサー挙動を示すことがわかった。(1)から(5)に加えて、室温以上でT<sub>c</sub>を持ち、かつ可視光域で光吸収が大きいPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)TiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>系単結晶を作製し、光起電力測定用試料とした。

ペロブスカイト系、タングステン系層状ペロブスカイト、及びビスマス系安タンタル石型化合物をはじめとするいくつかの狭バンドギャップ強誘電体セラミックス及び単結晶を設計・合成し光応答材料としてのポテンシャルを探った。これらのマトリクス化合物に対してイオン置換を行いバンドギャップチューニング・分極特性・ドメイン構造・絶縁性・焼結密度の制御の結果をもとに合成したセラミックス及び単結晶試料において、光起電力・光電流・光誘起歪みを計測し光誘起効果とバンドギャップ幅・分極特性・ドメイン構造・絶縁性・粒界状態との相関を系統的に評価した。

報告されているPLZT系における異常光起電力効果と、BFOの可視光による巨大光起電力効果を参考に、狭バンドギャップ強誘電体の一つであるPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>とPTとの固溶体に着目して伝導性を制御した強誘電体の光

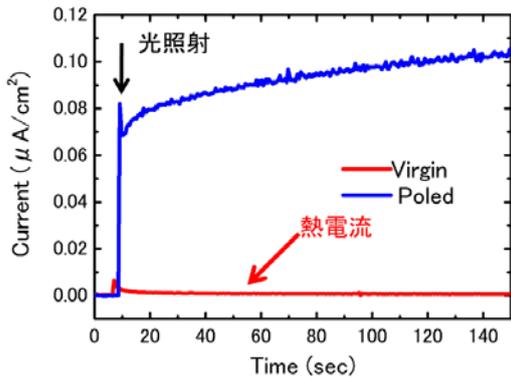


図3 光電流の測定例

起電力および光電流の変化を調べた。ポーリングしたPT60%の固溶体で488nmの光を照射したところ、数百V/cmの光起電力が測定されるとともに、従来の強誘電体に比べて大きな光電流が得られた。なお、強誘電体から、キャリアドープで半導体に変化するにつれ電極との界面でショットキーバリアが形成され、その影響が無視できなくなった。得られた知見を物質設計にフィードバックすることによって、狭バンドギャップ強誘電体における革新的な光-電気・光-力学機能性の創出に対するヒントが得られた。最終的にはこれ

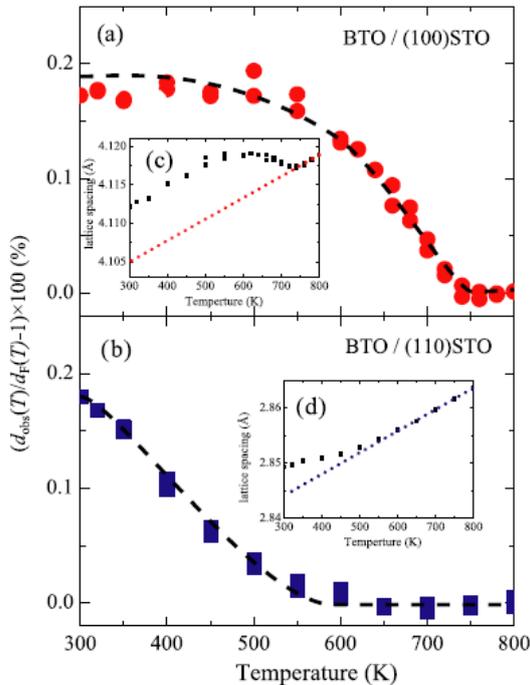


図4 方位の異なる基板上へ堆積したBT薄膜の相転移による異常熱膨張

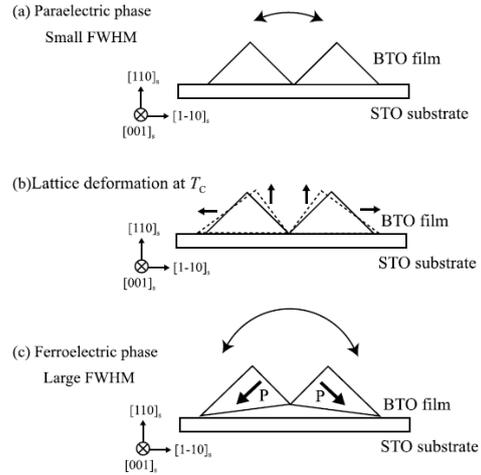


図5 (110)基板上でのBT薄膜のドメイン配向の模式図

らの効果をさらに増強することで、強誘電体光触媒、光アクチュエータの開発に必要な材料に関する知見を得た。

また、デバイス作製で問題となる、強誘電体のドメイン制御に関して、定量的な考察を行うため、最も素性が明らかになっている強誘電体の1つである、チタン酸バリウム(BT)単結晶薄膜をチタン酸ストロンチウム基板に上に堆積して基板方位の違いによる、ドメイン成長の様子を詳細に検討した。チタン酸ストロンチウム(STO)(100)基板上では、BTがエピタキシャル成長し、STO(110)基板上でもエピタキシャル成長するが、図4に示すとおり、強誘電相転移温度  $T_c$  が異なり、STO(100)上では約750 K、STO(110)上では約550 KとバルクのBTよりも高いことを確認した。ピエゾ顕微鏡によるドメイン観察の結果、STO(110)基板上では固有のドメインパターンが確認された。図5に示すとおり、基板方位によって、堆積されるBTの方位が異なり、(110)基板上では、基板の原子配列の異方性に起因する基板-薄膜間の応力の異方性から、(100)基板上とは異なるドメインパターンが現れることが明らかになった。

酸化物強誘電体の光起電力測定では、物質のバンドギャップと同程度にドメインパターンが重要であり、ドメイン境界を流れる電流が全体の電流特性を支配する場合がある。物質そのものの性質に加えて、強誘電ドメインの制御も同程度に重要であることも、本研究実施の結果、明らかになった重要な結果である。過去数十年に渉る強誘電体薄膜の研究で、BTに関してはかなりのデータが集積されているにもかかわらず本研究では基礎分野および応用分野でかなり重要な知見が得

られた。このような研究の機会を頂きました  
JSPS に感謝の意を表します。

#### 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 50 件)

- (1) Takao Shimizu, Dai Suwama, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, **Comparative Study of Phase Transition in BaTiO<sub>3</sub> Thin Film Grown on (001)- and (110)-Oriented SrTiO<sub>3</sub> Substrate**, Journal of Physics: Condensed Matter, vol.25, pp132001 1-5, 2013, 査読有.
- (2) Takao Shimizu, Dai Suwama, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, **Structural Modification and Domain Structure in a BaTiO<sub>3</sub> Film on (110) SrTiO<sub>3</sub>**, Applied Physics Express, vol.6, pp015803 1-3, 2013, 査読有.
- (3) G. Venkataiah, Y. Shirahata, I. Suzuki, M. Itoh, and T. Taniyama, **Strain-induced Reversible and Irreversible Magnetization Switching in Fe/BaTiO<sub>3</sub> Heterostructures**, Journal of Applied Physics, vol.111, pp033921 1-5, 2012, 査読有.
- (4) Takao Shimizu, Desheng Fu, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, **Origin of the Dielectric Response in Ba<sub>0.767</sub>Ca<sub>0.233</sub>TiO<sub>3</sub>**, Applied Physics Letters, vol.100, pp102908 1-4, 2012, 査読有.
- (5) K. Seko, Y. Okimoto, M. Kurashima, R. Fukaya, T. Egawa, T. Ishikawa, K. Onda, S.-Y. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh, **Photoinduced Phase Transition in Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Studied by Sequential Pulse Excitations**, Acta Physica Polonica A, vol. 121, pp369-371, 2012, 査読有.
- (6) Yoko Takeyama, Shingo Maruyama, Hiroki Taniguchi, Mitsuru Itoh, Keiji Ueno and Yuji Matsumoto, **Ionic Liquid-mediated Epitaxy of High-quality C<sub>60</sub> Crystallites in a Vacuum**, CrystEngComm, vol.14, pp4939-4945, 2012, 査読有.
- (7) S. K. Singh, C. V. Tomy, T. Era, M. Itoh, and H. Ishiwara, **Improved Multiferroic Properties in Sm-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Deposited using Chemical Solution Deposition Method**, Journal of Applied Physics, vol.111, pp102801 1-4, 2012, 査読有.
- (8) K. Osada, H. Taniguchi, T. Taniyama, and M. Itoh, **Growth of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Single Crystal with an Artificial Isotope Gradient**, Physical Review Letters, vol.109, pp197601 1-5, 2012, 査読有.

- (9) Takao Shimizu, Desheng Fu, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, **Origin of the Dielectric Response in Ba<sub>0.767</sub>Ca<sub>0.233</sub>TiO<sub>3</sub>**, Applied Physics Letters, vol.100, pp102908 1-4, 2012, 査読有.
- (10) Thathan Sivakumar and Mitsuru Itoh, **Ferroelectric Phase Transitions in New Aurivillius Oxides: Bi<sub>2+2x</sub>Sr<sub>1-2x</sub>Nb<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>9</sub>**, Journal of Materials Chemistry, vol.21, pp10865-10870, 2011, 査読有.
- (11) Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh, **Acceleration of Domain Wall Movement by Photoirradiation in Perovskite-type Cobaltite**, Physical Review B, vol.83, pp161101 1-4, 2011, 査読有.

[学会発表] (計 99 件)

- (1) 清水 莊雄, 諏訪間 大, 谷口 博基, 谷山 智康, 伊藤 満, **SrTiO<sub>3</sub>(110)基板上に堆積した BaTiO<sub>3</sub>薄膜における擬正方晶構造**, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013/3/17, 東京.
- (2) 濱寄 容丞, 清水 莊雄, 谷口 博基, 谷山 智康, 伊藤 満, **鉄・アルミ系複酸化物準安定相薄膜の作製と磁性・強誘電性**, 日本化学会第 93 回春季年会(2013), 2013/3/22, 草津.
- (3) 濱寄 容丞, 清水 莊雄, 谷口 博基, 谷山 智康, 伊藤 満, **スピネル型 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体薄膜の作製および物性評価**, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013/3/17, 東京.
- (4) 濱寄 容丞, 清水 莊雄, 谷口 博基, 谷山 智康, 伊藤 満, **イルメナイト型 MgTiO<sub>3</sub> 薄膜の蛍光特性**, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012/3/19, 京都.
- (5) 木口 雅英, 谷山 智康, 伊藤 満, **白色 LED 用赤色蛍光体 LaCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>4</sub>:Eu における蛍光特性**, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011/9/2, 山形.

[図書] (計 3 件)

- (1) Desheng Fu and Mitsuru Itoh, **Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides (分担)**, "Ferroelectrics - Material Aspects", InTech, pp413-442, 2011.

[その他]

ホームページ

タイトル: 伊藤・谷山研究室ホームページ  
<http://www.msl.titech.ac.jp/~itohlab/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

伊藤 満 (Itoh Mitsuru)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号: 30151541