

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620190

研究課題名(和文) アルミナを強誘電体化する

研究課題名(英文) Fabrication of ferroelectric alumina

研究代表者

伊藤 満 (ITO, 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：クラーク数1の酸素、3のアルミニウムならなる化合物である酸化アルミニウムには最終安定相であるアルミナ【コランダム】以外にも準安定相として多数の構造(多型)が知られている。この多型のうち極性構造を取るのはk'とkアルミナのみである。本研究ではこのkアルミナ構造に着目して研究を行った。kアルミナは、ギブサイト( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>)やトーダイト(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O)の昇温分解過程でのみ得られることが知られており、kアルミナの物性に関する詳細は調べられていない。本研究ではPLD法によりkアルミナ単結晶薄膜を作製してその強誘電性を評価することを目的とし、いくつかの本質的かつ重要な結果を得た。

研究成果の概要(英文)： Among the metastable alumina, Among the polymorphs of alumina, we have focused on f polar k'- and k-alumina structures. Usually, k-alumina structure is obtained in a fine powder form through the thermal decomposition process of Gibbsite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) and Tohdite (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O). Due to this reason, physical properties of k-alumina has not been known at the present time. In this study, we have tried to prepare the single crystalline k-alumina film by the PLD technique and measure the ferroelectric properties by the conventional D-E loop measurement techniques. Consequently, we could obtain k-alumina structure in almost alumina composition. First principles calculation revealed that activation energy both the polarization switching is the order of a few milli-electron volt and can be a candidate of the lead and heavy metal-free novel ferroelectric.

研究分野：無機固体科学

キーワード：アルミナ 強誘電体 k-アルミナ 極性構造

## 様式 C-19、F-19、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電性という概念が提案されて100年、BaTiO<sub>3</sub>の発見から約70年が経過して、強誘電体はエレクトロニクス用パーツとして欠くことのできない重要な役割を果たしている。基礎、応用研究とも強誘電体研究は既知物質に対する評価が研究の対象となり、極めて保守的な研究分野となりつつある。この原因は、当該分野で新物質の発見がほとんどなされず、時々見いだされ物質も既知物質を超える性能を有するものが得られていないことが指摘される。要約すれば、現在の強誘電体研究は、BaTiO<sub>3</sub>、PZTを中心とする既知物質を中心に行われており、当該分野の研究の広がりはない。

研究分野の発展には柔軟な発想を持つ若い世代の新規参入が不可欠であり、単なる既知物質の改質・性能向上では分野参入の動機とはなり得ない。本研究では、従来、研究対象になったこともない、アルミナを強誘電体化するというまさに挑戦的な研究テーマに挑んだ。

### 2. 研究の目的

実用上コンデンサー、圧電体、各種デバイスで極めて重要な役割を果たしている強誘電体研究はBaTiO<sub>3</sub>(チタバリ)とPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>の独壇場となり、他の代替物質が出現しない極めて特異な研究領域であり、関連する物質が時々出現するものの、基礎と応用分野でチタバリとPZTを凌駕する性能を有する物質が出現していない。本研究では、17の多型を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(アルミナ)のうち極性を有する $\gamma$ 、 $\kappa$ -アルミナの合成を目指し、薄膜およびバルクを合成して分極反転を試みる。これまで極性物質のうち分極反転が可能なものが強誘電体と称されてきたが、申請者による最近の計算結果では、 $\gamma$ 、 $\kappa$ -アルミナを含むいくつかの展型的極性物質も分極反転可能であることが判明した。本研究では、薄膜作製には想定されるあらゆる基板の上に薄膜を作製する手段としてPLD法、非常に大きな過冷度を実現できる無容器溶融法として静電浮遊炉とガス浮遊炉を用い核生成を制御しながら、 $\gamma$ 、 $\kappa$ -アルミナを作製して強誘電性を確かめる

### 3. 研究の方法

準安定相アルミナを2つの典型的試料作成法であるPLD法、および浮遊溶融法で作製し、生成相の構造を通常のX線回折法、薄膜X線回折法で同定する。準安定相の生成が確認されそれが $\gamma$ -あるいは $\kappa$ -相であることが確認された場合は、電極を装着して強誘電性の確認を行う。PLD法では、準安定相のヒエラルキーに対応する成長歪みが期待できる、各種方位の基板の上にアルミナを堆積する。また、浮遊溶融法のうち比較的操作が簡単なガス浮遊炉および操作が難しいがより大きな過冷度が得られる静

電浮遊炉を用いて試料作製を行う。2つの溶融法を用いた実験は中国科学院上海珪酸塩研究所で実施した。得られたデータについては、第1原理計算を実施して各準安定相のエネルギー差を評価するとともに、分極反転に必要なエネルギーを計算することで理論との比較を行い、整合性のある議論を組み立てる。

### 4. 研究成果

本研究では、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型複酸化物薄膜をPLD法により作製した。SrTiO<sub>3</sub>(111)面上に作製したABO<sub>3</sub>(A=Al,Ga,Fe,Sc,In)の構造と強誘電性を評価した。

(1)最初に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同構造である $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との固溶体系Al<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>薄膜を作製した。その結果、 $x=2.0\sim 0.2$ の範囲で $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型構造を取ることが確認された。 $x=0.2$ 付近では薄膜X線測定でこれ以上の $x$ とは異なり急にX線の半値幅が広がることが確認された。 $x$ が小さくなるにつれてSrTiO<sub>3</sub>(111)面との格子のマッチングは改善されるものの、これに反して急速に結晶性は悪くなった。これは、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単相は用いた実験条件下では安定化できないことを意味し、今後、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単相を得るために、レーザーエネルギー、酸素分圧、ターゲットの相、および基板の種類と方位を最適化する必要がある。

(2)A=Al,Ga,Fe,Sc,In, B=Feの全ての組み合わせで $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物が得られることを確認した。

(3)上記4つの化合物全てでD-E測定を行った結果、全ての系で、室温で強誘電体特有のヒステリシスが確認できた。

(4) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は得られなかったものの、上記の通り、多くの組成で新化合物(厳密にはScとInが新化合物)が得られた。この結果は、プロセスをさらに工夫することにより $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が得られる可能性を示しており、今後、本研究を継続して行く価値が十分認められる。

(5)JFCCの森分、小西研究員による第一原理計算の結果、上記5つの組み合わせの $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型化合物の分極反転の活性化エネルギーは0.08~0.15 eVであることが判明した。これは、室温で電場印加下で分極反転をさせるのに十分小さな活性化エネルギーであり、本研究で得られた結果と完全に整合が取れることがわかった。

(6)A=Al,Ga,Sc B=Feの系で透過型電子顕微鏡により構造を観察した(東北大金研木口らと一部共同)。その結果、基板と薄膜界面で、下部相が現れるのと現れない系が存在し、これは、Feとのイオン半径の差に関係しているため、今後さらに検討してゆく必要がある。

(7)Feを含む化合物は室温でフェリ磁性を示すため、室温でマルチフェロイックであり、今後、磁化方向を面直方向に向ける

ことで電圧磁化制御が実現できる可能性がある。本研究の結果を基に、多くの研究者が本系に関心を持つ可能性を秘めており、今後、継続して本研究を進めてゆく必要がある。

(8)最後に、本研究で得られた結果の多くは論文として未発表であり、今後精力的に  $-Al_2O_3$  型化合物の電気的・磁気的特性を解明することで、強誘電体、あるいは磁性体分野で多くの関心を集めることが期待される。

最後に、本研究で実施した研究は多くの研究の種を発掘し、何本かの苗として育て上げることができた。研究終了段階で論文として発表できたのはごく一部であり、今後多くの論文を発表する予定である。

## 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) **Epitaxial Growth of Metastable Multiferroic  $AlFeO_3$  Film on  $SrTiO_3$  (111) Substrate**, Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, Shintaro Yasui, and Mitsuru Itoh, Applied Physics Letters, vol.104, No.8 (2014), pp082906 1-5.
- (2) **Hierarchical Dielectric Orders in Layered Ferroelectrics  $Bi_2SiO_5$** , Younghun Kim, Jungeun Kim, Akihiko Fujiwara, Hiroki Taniguchi, Sungwng Kim, Hiroshi Tanaka, Kuniyoshi Sugimoto, Kenichi Kato, Mitsuru Itoh, Hideo Hosono, and Masaki Takata, IUCrJ, vol.1, part3(2014), pp.160-164.
- (3) **Ferroelectricity in Wurtzite Structure Simple Chalcogenide**, Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Koji Fujimura, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, and Mitsuru Itoh, Applied Physics Letters, vol.104, No.24 (2014), pp242909 1-3.
- (4) **Strong Anisotropy of Ferroelectricity in Lead-Free Bismuth Silicate**, Daehee Seol, Hiroki Taniguchi, Jae-Yeol Hwang, Mitsuru Itoh, Hyunjung Shin, Sung Wng Kim, and Yunseok Kim, Nanoscale, vol.7 (2015), pp11561-11565.
- (5) **Electric-Field-Temperature Phase Diagram of Mn-doped  $Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO_3$  Ceramics**, Yoshitaka Ehara, Nikola Novak, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, and Kyle G. Webber, Applied Physics Letters, vol.107, No.26 (2015), pp.262903 1-5.

[学会発表] (計26件)

(1)日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム(鹿児島市・鹿児島大学)

2015/9/9 **PLD法を用いて作製した準安定相  $In_{2-x}FeO_3$  薄膜の結晶構造制御** (Poster) 濱寄 容丞, 清水 荘雄, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満

(2)第75回応用物理学会秋季学術講演会(札幌市・北海道大学)2015/9/17

**$GaFeO_3$ 型  $In_{0.25}Fe_{1.75}O_3$  マルチフェロイック薄膜の作製と特性評価** (Poster) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満

(3)2014年度セラミックス総合研究会(宮城郡松島町)2015/11/13 **新規マルチフェロイックス構造の開拓** (Oral) 伊藤 満, 谷山 智康, 安井伸太郎

(4) The 8th International Conference on the Science Technology for Advanced Ceramics (STAC8)(Yokohama, Japan) 2015/9/30

**Stabilization of Metastable  $GaFeO_3$ -type  $Al_{2-x}Fe_xO_3(001)$  Thin Films on a  $SrTiO_3(111)$  Substrates by Pulsed Laser Deposition** (Poster) Y. Hamasaki, T. Shimizu, S. Yasui, T. Taniyama, and M. Itoh

(5) 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity(RCBJSF-2014)(Riga, Latvia) 2015/9/30 **Strategy for the New Ferroelectric Materials in Tetrahedral System** (Oral) Mitsuru Itoh

(6) AMF-AMEC-2014(Shanghai, China) 2015/10/28 **Growth and Magnetic Properties of Metastable  $GaFeO_3$ -type  $In_{0.25}Fe_{1.75}O_3$  Films on  $SrTiO_3$  (111)** (Poster) Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh

(7) AMF-AMEC-2014(Shanghai, China) 2015/10/29 **Perovskite Engineering: Now and Future** (Oral) Mitsuru Itoh

(8) 第62回応用物理学会春季学術講演会(平塚市・東海大)2015/3/14  **$AlFeO_3$  エピタキシャル薄膜における抵抗スイッチング特性および負性抵抗現象** (Oral) 韓 業飛, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満

(9) 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)2015/9/18 **新規  $ScFeO_3$  薄膜の作製とその強誘電性** (Oral) 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 谷山 智康, 伊藤 満

(10) 2015年セラミックス総合研究会(鹿児島市・鹿児島大)2015/11/12  **$ABO_3$  酸化物の薄膜化による相制御と物性測定** (Oral) 伊藤 満, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 清水 荘雄, 谷山 智康

(11) 2015 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA) 2015/4/8 **Unipolar and Threshold Resistive Switching Behaviors in  $AlFeO_3$  Thin Films** (Poster) Yefei Han, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh

(12) 14th Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2015) (Toledo, Spain) 2015/6/24 **Strategy for the Design of New**

**Ferroelectric Materials: from Conventional Octahedral System to Novel Tetrahedral System** (Oral) Mitsuru Itoh, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Hiroki Taniguchi (13) NIMS Conference 2015 (Tsukuba, Japan) 2015/7/15 **Stabilization of Hexagonal ReFeO<sub>3</sub> (Re=Sc,In) Films** (Poster) Y. Hamasaki, S. Yasui, T. Taniyama, and M. Itoh (14) The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9)(Tsukuba, Japan) 2015/10/21 **Threshold and Memristive Switching Characteristics in AlFeO<sub>3</sub> Thin Films** (Oral) Yefei Han, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh (15) 2015 MRS Fall Meeting (Boston, USA) 2015/11/30 **Novel Multiferroic ScFeO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films** (Oral) Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Ayako Konishi, Hiroki Moriwake, and Mitsuru Itoh (16) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM) (Hawaii, USA) **Design of New Tetrahedral Ferroelectric System** (Oral) Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Ayako Konishi, and Hiroki Moriwake (17) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM) (Hawaii, USA) **Ferroelectric Orthorhombic Me<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> (Me=Al, Sc, In) Thin Films** (Oral) Yosuke Hamasaki, Ayako Konishi, Hiroki Moriwake, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, and Tomoyasu Taniyama (18) 2016 年強制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) 2016/1/4 **準安定相マルチフェロイック鉄系酸化物薄膜の作製** (Oral) 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 谷山 智康, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満 (19) 日本セラミックス協会 2016 年年会 (東京・早稲田大) 2016/3/16 **第一原理計算による GaFeO<sub>3</sub> 型強誘電体の分極反転経路解析** (Oral) 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 (20) 日本セラミックス協会 2016 年年会 (東京・早稲田大) 2016/3/16 **k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型酸化物薄膜の分極反転と強誘電性(I)** (Oral) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, 清水 荘雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴史, 赤間 章裕, 木口 賢紀 (21) 日本セラミックス協会 2016 年年会 (東京・早稲田大) 2016/3/16 **k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型酸化物薄膜の分極反転と強誘電性(II)** (Oral)

濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, 清水 荘雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴史, 赤間 章裕, 木口 賢紀 (22) 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) 2016/3/21 **k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型 Me<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の構造と強誘電性(I)** (Oral) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 荘雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 木口 賢紀, 伊藤 満 (23) 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) 2016/3/21 **k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型 Me<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の構造と強誘電性(II)** (Oral) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 荘雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 木口 賢紀, 伊藤 満 (24) 東大物性研究所短期研究会「第 1 回固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の現在と未来」(柏市・東大) 2016/6/14 **準安定 ABO<sub>3</sub> の相制御と電気・磁気特性** (Oral) 伊藤 満 (25) Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2016 (Ferro 2016) (Washington D.C., USA) 2016/2/3 **Shearing-mediated Ferroelectricity: Polarization Switching Caused by the Bond Recombination of Cations** (Oral) Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Akiko Ito, Tomoyasu Taniyama, Takao Shimizu, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, and Hiroki Moriwake (26) EMN Collaborative Conference on Crystal Growth (EMN 3CG 2016) (San Sebastian, Spain) 2016/9/6 **Oxide Isomers: Phase Control of Oxide Thin Films by PLD** (Oral) Mitsuru Itoh

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

<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