

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パルスレーザー堆積法による準安定構造を持つ鉄基酸化物薄膜の作製
Title(English)	Growth of iron-based oxide thin films with metastable structures by pulsed laser deposition
著者(和文)	濱寄容丞
Author(English)	Yosuke Hamasaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10335号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊藤 満,谷山 智康,平松 秀典,東 正樹,舟窪 浩
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10335号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料物理科学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	濱 崙 丞		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	伊藤 満	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	谷山 智康	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

準安定構造は、体積変化や表面積の制御によって出現する。これらのパラメータは、合成方法によって制御することができ、例えば体積変化は高压合成法によって制御できる。近年、薄膜作製によって準安定構造の出現がたびたび報告されており、準安定構造の安定化の手法の一つとして着目されている。特に巨大な自発分極を持つ直方晶 BiFeO₃や YmO₃型 ReFeO₃ 薄膜は、強磁性（反強磁性）と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック材料として多くの関心を集めている。ABO₃ 鉄基酸化物薄膜において、大きなイオン半径を持つ希土類元素との複合鉄酸化物は多くの報告例があるが、イオン半径の小さな元素との複合鉄酸化物での探索例は少ない。そこで、本論文ではイオン半径の小さな元素を含んだ鉄基酸化物に着目し、パルスレーザ堆積法(PLD)を用いて準安定相探索および物性評価を行った。

二章では、ScFeO₃ 薄膜を様々な基板に作製し結晶構造の制御をおこなった。Sc と Fe はイオン半径の大きさが近く、二つのサイトが秩序化した ABO₃ の結晶構造と無秩序化した A₂O₃ の結晶構造の出現が期待されるが、これまでに Bixbyite 型と LiNbO₃型 ScFeO₃のみ報告されている。本章では Bixbyite 型、Spinel 型、Corundum 型、 κ -Al₂O₃ 型、YmO₃型、LiNbO₃型構造の 6 つの構造に着目し、結晶構造や格子ミスマッチを考慮し基板選択を行った。得られた薄膜は、X 線回折と透過電子顕微鏡を用いて結晶構造を評価した。6 つの結晶構造のうち LiNbO₃型構造を除く 5 つの結晶構造を得ることに成功した。そのうち、4 つの結晶構造（Spinel 型、Corundum 型、 κ -Al₂O₃ 型、YmO₃ 型）は、これまでに合成報告例はない。 κ -Al₂O₃ 型構造は、組成分析の結果 Sc と Fe の比率が 1:1 ではなく、3:1 と鉄過剰の組成となっており、組成がずれることによって κ -Al₂O₃ 型構造が出現していることがわかった。Spinel 型、Corundum 型構造は、結晶構造の類似性を考慮し MgAl₂O₄ 基板、Al₂O₃ 基板にそれぞれ製膜したが目的の結晶構造は得られなかった。そこで、格子ミスマッチの小さな中間層を導入することによってそれぞれの結晶構造を得ることに成功した。この結果は、薄膜技術が新規材料探索の強力な手段となることを示した。

二章で得られた結晶構造のうち κ -Al₂O₃ 型構造は、極性構造を有し強誘電性が期待される。これまでの無機酸化物強誘電体は、擬 Jahn-Teller 効果による原子変位が生じる d⁰ 陽イオン（Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺）や孤立電子対をもつ陽イオン（Pb²⁺, Bi³⁺）を使用することによって設計が行われてきた。一方、 κ -Al₂O₃ 型構造化合物は上記の条件を満たしておらず、主に Fe や Al といったクラーク数上位の元素で構成されており、強誘電体、元素戦略の観点から非常に興味深い結晶構造である。 κ -Al₂O₃ 型化合物の強誘電性は、バルクにおいて報告されているがリーク電流により明瞭でない。また、 κ -Al₂O₃ 型化合物は GaFeO₃ のみ安定相で、他の κ -Al₂O₃ 型化合物はナノ粒子でのみ作製され、強誘電性の報告例はない。そこで、三章から五章では、 κ -Al₂O₃ 型 Me_xFe_{2-x}O₃ (Me=Al, In, Sc) エピタキシャル薄膜を作製し、系統的な強誘電性の調査を行った。

三章では Al_xFe_{2-x}O₃ 薄膜を作製し、 $x=0-1.8$ と広い組成領域で κ -Al₂O₃ 型構造が得られたが、低温でのみ強誘電性ヒステリシスループを得ることができた。四、五章では、 κ -Al₂O₃ 型 Sc_xFe_{2-x}O₃ と In_xFe_{2-x}O₃ 薄膜作製を行った。これら二つの系では、 κ -Al₂O₃ 型構造は Al_xFe_{2-x}O₃ 薄膜と比べ少ない固溶領域であったが、室温で明瞭な強誘電性ヒステリシスループを得ることに初めて成功した。Appendix では、第一原理計算による κ -Al₂O₃ 型化合物の分極反転機構の検証を行った。空間群 *Pbcn* の中心対称性構造を通り、酸素最密充填層のせん断的な動きによって分極反転が起こることが明らかとなった。この分極反転機構は、主に陰イオンの動きが分極反転を起こし、従来の材料と大きく異なる機構である。

本論文では、PLD 法を用いて準安定相探索を行い、一つのターゲットを使用して 5 種類の結晶構造を得ることに成功した。さらに、 κ -Al₂O₃ 型 Me_xFe_{2-x}O₃ (Me=Al, In, Sc) エピタキシャル薄膜を作製することで、系統的な強誘電性の調査を行い、Sc_xFe_{2-x}O₃ と In_xFe_{2-x}O₃ 薄膜において室温で強誘電性ヒステリシスループを得ることに成功した。 κ -Al₂O₃ 型構造の分極反転機構は酸素最密充填層のせん断的な動きによって起き、この結果は新規強誘電体の設計指針になると考えられる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	材料物理科学	専攻	申請学位（専攻分野）：	博士	（工学）
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	濱 寄 容 丞		指導教員（主）：	伊藤 満	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員（副）：	谷山 智康	
			Academic Advisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words）

In inorganic compounds, metastable phases are obtained by various processing techniques. Formation of the metastable phase depends on the processing, allowing the hierarchy of the Gibbs free energy to be controlled in a phase at a given temperature. Film fabrication technique also allows a stabilization of metastable phase. Using technique, materials tailoring was conducted.

In chapter 2, five crystal structure (bixbyite-, spinel-, corundum-, YMnO_3 - and $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type) of ScFeO_3 were stabilized by selecting appropriate substrates and using buffer layers. Lattice mismatch plays an important role for stabilization of metastable phase. Four of these structures (all except the bixbyite structure) have not been reported by other processing techniques. These results suggest that the thin film growth technique is a strong tool for exploring novel functional materials and metastable phases.

In chapters 3, 4 and 5, ferroelectricity in $\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{In}$ and Sc) with polar $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type structure was targeted and investigated. Reports of ferroelectricity in $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type compounds are few because of a finite electronic conductivity and too small particle size. As a result, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type $\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{In}$ and Sc) was successfully stabilized in epitaxial film form on $\text{SrTiO}_3(111)$ substrates. From the changes of unit cell volume and magnetic property, formation of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type solid solution films was confirmed. Especially, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type $\text{Sc}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ and $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ films clearly showed ferroelectric hysteresis loops measured by conventional ferroelectric measurement technique at room temperature. Indeed, first principal calculation revealed that shearing closed-packed oxygen layers induce polarization switching in $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -type compounds through the centrosymmetric structure with space group $Pbcn$. Moving of anions is found to trigger the polarization switching, which is different from the conventional mechanism mainly induced by the displacement of cations. This research provides perspective for the design of new ferroelectric materials derived from the ubiquitous-metal oxides such as Al_2O_3 and Fe_2O_3 .

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).