
誘電性の光制御を可能にする新しい機能性物質の創出

Development of New Functional Materials with Optically Tunable Dielectric Response

H29助自64

代表研究者 谷口博基 名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻(物理系) 准教授
Hiroki Taniguchi Associate Professor, Department of Physics, Nagoya University

共同研究者 桑原彰英 ファインセラミックスセンター 主任研究員
Akihide Kuwabara Japan Fine Ceramics Center

A dielectric response is the one of important materials properties to establish modern electronics in association with an electric conduction. Optical control of dielectric response and electric conduction therefore serves as fundamental technologies to develop next-generation photo-electronics. The optical control of electric conduction has already been achieved in practical applications by, for instance, photo-resistors and photo-transistors. The optical control of dielectric response however has not been realized yet.

Our group has recently discovered an intrinsic change of dielectric permittivity under photo-irradiation (a photo-dielectric effect) in Zn:LaAlO₃, in which the Al³⁺ of LaAlO₃ is partially substituted by Zn²⁺. Based on this discovery, we have explored new materials with the photo-dielectric effect (photo-dielectric materials) and have investigated a mechanism of the photo-dielectric effect in the present study.

As a result of materials designing with our own strategy, we have successfully found the new photo-dielectric material, R-LaAlO₃, that was synthesized in weakly reducing condition of N₂-environment. The permittivity of R-LaAlO₃ becomes doubled under photo-irradiation, whereas that of Zn:LaAlO₃ increases only by 7% by the photo-irradiation. The first principles calculations have clarified that the photoexcited electrons strongly localized in deep in-gap states play a role in the giant photo-dielectric effect of R-LaAlO₃. Furthermore, we have also discovered the photo-dielectric effect in Zn:BaAl₂O₄. The optically enhanced permittivity in Zn:BaAl₂O₄ is found to survive after switch-off photo-irradiation in contrast to the cases for Zn:LaAlO₃ and R-LaAlO₃, whose photo-dielectric effects are immediately quenched when photo-irradiation ceases. These instantaneous and persistent photo-dielectric effects would be counterparts of instantaneous and persistent photo-conductions.

研究目的

誘電性は、電気伝導性と並んで現代のエレクトロニクスを支える重要な物質特性である。誘電性や電気伝導性を光によって自在に操る技術は、光と電気の相互制御による次世代の

フォトエレクトロニクス創出のための重要な要素技術となると考えられる。電気伝導性の光制御を用いたデバイス素子としては、フォトレジスタやフォトトランジスタなどが既に実用化に至っている。しかしながら一方で、誘電性の光制御を用いたデバイス素子は未だに実現し

ていない。

それに対して我々のグループは最近、 LaAlO_3 中の Al^{3+} を微量の異価数元素 Zn^{2+} で置換した Zn:LaAlO_3 において、光照射によって誘電率が変化する現象(光誘電効果)を初めて見出した。この発見に基づいて本研究では、光誘電効果を示す新しい物質系(光応答性誘電体)を創製する。さらにそれと並行して、光誘電効果の発現機構の解明にも取り組む。それによって、光誘電効果の基礎学理と光応答性誘電体の設計原理を追求し、最終的には次世代の光エレクトロニクス技術を支える光-誘電機能性材料の新規開発を目指す。

概 要

光誘電効果とは、光照射によって物質の誘電率が変化する現象を指す。光照射による電気伝導率の変化が光伝導効果として基礎学術的にも確立し、フォトレジスタ等の光応答性デバイス素子として実用化に至っている一方で、光誘電効果に関してはこれまでに殆ど報告例がない。数少ない報告例についても、そのほぼ全てが光伝導による見掛け上の効果であると結論されているか、あるいは精度の低い実験による信頼性の乏しいデータに基づくものである。それに対して我々は最近、 Al^{3+} の一部を異価数の Zn^{2+} で置換した LaAlO_3 において、光照射下で有意な誘電率の増加を示す本質的な光誘電効果を発見した。本研究は、その発見に基づいて立案されたものであり、光誘電効果の発現機構の解明と光誘電効果を示す新しい物質系の創出を目的として、申請時の研究計画に沿って次の5つの課題に取り組んだ。

①光誘電効果の起源となる分極機構の解明に向けた、光応答性誘電体の光照射下での広帯域誘電測定。

②光-誘電機能性材料としての応用に向けた、光応答性誘電体の化学組成および焼成条件の最適化。

③希土類アルミネート、および充填アルミネートゼオライトを軸とした、新しい光応答性誘電体の探索。

④第一原理計算の援用による、光誘電効果の起源となる欠陥構造の解明。

⑤光誘電効果の微視的なメカニズム解明に向けた、光応答性誘電体の光照射下での精密電子密度分布解析。

課題①では、固相反応法によって焼成した Zn:LaAlO_3 多結晶試料において暗状態および光照射下の分光エリプソメトリを実施し、 $10^{12}\text{Hz} \sim 10^{14}\text{Hz}$ の高周波数領域では光照射による誘電率変化が生じないことを明らかにした。この結果とLCRメータによる低周波数領域($10^2\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$)の光誘電効果測定の結果を組み合わせ考察することで、 Zn:LaAlO_3 における光誘電効果のメカニズムとして光誘起双極子の生成を提案するに至った。

課題②では、 Zn:LaAlO_3 多結晶試料を様々な条件下で固相反応法によって合成することで、最適焼成条件の探索を実施した。その結果、 Zn:LaAlO_3 における光誘電効果の発見当初は10%にも至らなかった誘電率の増加率を、最終的には約30%にまで増強することに成功した。

課題③では、新しい光応答性誘電体の創製にむけて、希土類アルミネートおよび充填アルミネートゼオライトを軸とした系統的な物質探索を実施した。その結果、弱還元条件下で合成した LaAlO_3 である R-LaAlO_3 および BaAl_2O_4 の Al^{3+} を部分的に Zn^{2+} で置換した $\text{Zn:BaAl}_2\text{O}_4$ において、誘電率の増加率が約120%にも及ぶ巨大な光誘電効果、そして光照射を止めた後も誘電率が増加した状態が消失せずに長時間

にわたって持続する永続的光誘電効果をそれぞれ見出した。

課題④では、本研究で採用した固相反応法による焼成条件下において LaAlO_3 中に生成する可能性のある全ての欠陥に関して、その光学遷移エネルギーおよび欠陥生成エネルギーを第一原理計算によって求めた。その結果、La欠損とO欠損のペアが最も安定に生成される欠陥であることを突き止めた。さらに LaAlO_3 系における光誘電効果が、酸素欠陥準位に強く束縛された光励起電子と、それと同時に生成される光誘起正孔によって形成される電気双極子の応答である可能性を示した。

課題⑤では、大型放射光施設SPring-8において、光照射前後における $\text{Zn:BaAl}_2\text{O}_4$ の粉末X線回折パターンの精密計測を実施することで、構造物性の観点より光誘電効果の起源の解明に取り組んだ。その結果、原子座標及び電子密度分布の解析にまでは至っていないものの、光照射による有意な格子定数の変化を捉えることに成功した。また、 Zn:LaAlO_3 に関しては、英国の大型放射光施設DIAMONDにおいて光照射下のX線吸収スペクトル測定を実施した。その結果、光照射によってX線吸収スペクトルが変化することを捉えつつあるが、これに関しては現在詳細なデータ解析が進行中である。

－以下割愛－