

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Bi(Mg <sub>1/2</sub> Ti <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> 基強誘電体薄膜の結晶構造と電気特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	及川貴弘
Author(English)	Takahiro OIKAWA
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9497号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:舟窪 浩,東 正樹,細田 秀樹,坂田 修身,北本 仁孝
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9497号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	及川 貴弘	
		氏名	職名		
論文審査 審査員	主査	舟窪 浩	教授	審査員	北本 仁孝
		東 正樹	教授		
		細田 秀樹	教授		
		坂田 修身	教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  基強誘電体薄膜の結晶構造と電気特性に関する研究」と題して日本語で書かれ、全 5 章で構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景として、広く使用されている強誘電体材料、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  を紹介した後、特定有害物質の規制、RoHS 指令の公布・施行に伴う、Pb を含まない (鉛フリー) 強誘電体材料開発の必要性および戦略を述べ、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章「 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  薄膜の電気特性の組成および結晶方位依存」では、大型で良質な単結晶の作製が困難なため、特性の結晶異方性が解明されていなかった  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  のエピタキシャル薄膜を、結晶方位の異なる  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  基板上に組成 ( $x$ ) を変えて作製し、その電気特性の組成および結晶方位の依存性を明らかにしている。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  焼結体における室温での組成相境界は  $x = 0.52$  であり、この近傍で比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) が極大を示すことが報告されているが、エピタキシャル  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  薄膜でも同様に、室温での  $\epsilon_r$  は  $x \approx 0.5$  で最大を示し、また  $x$  によらず、 $\{111\}$  配向薄膜の  $\epsilon_r$  が他の配向薄膜より常に大きいことを明らかにしている。一方、室温での分極反転特性は、 $x \approx 0.5$  で明確な結晶方位依存を示し、 $\{100\}$  および  $\{110\}$  配向薄膜の飽和分極 ( $P_{\text{sat}}$ ) は  $x \approx 0.5$  で最小を、 $\{111\}$  配向薄膜では逆に最大を示すことを明らかにしている。 $\{111\}$  配向薄膜は基板からの歪みを緩和しやすく、薄膜中の残留歪みが小さいことから、 $\{111\}$  配向エピタキシャル  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  薄膜は  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  焼結体と同様の挙動、すなわち  $x \approx 0.5$  で  $\epsilon_r$  が最大を示すことを示唆している。強誘電体薄膜の材料開発において、組成相境界と同様に、結晶方位、特に  $\{111\}$  配向を活かすことの有効性を明らかにしている。

第 3 章「 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜の結晶構造および電気特性」では、はじめに、Bi 基ペロブスカイト構造酸化物薄膜に関するこれまでの研究報告から、 $\text{BiFeO}_3$  に代わる非正方晶材料の必要性を述べている。中でも、B サイトイオンの電子配置が閉殻構造で絶縁特性に優れ、薄膜では斜方晶または菱面体晶になると予想される  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  に注目している。まず、結晶方位の異なる  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  基板上に作製した、膜厚 100 nm の  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜の分極反転特性を室温で評価し、明確な結晶方位依存を明らかにしている。結晶構造は、X 線逆格子空間マッピング測定結果に、室温での分極反転特性および圧電応答顕微鏡 (PFM) 観察結果を合わせて解析することで、 $\{100\}$  配向薄膜は正方晶、 $\{111\}$  配向薄膜は菱面体晶と同定している。次に、膜厚を 100 nm よりも増加させた  $\{111\}$  配向エピタキシャル  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜を作製し、室温でのそれらの格子定数および  $P_{\text{sat}}$  が、膜厚に対しほとんど変化しないことから、 $\{111\}$  配向エピタキシャル  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜は膜厚 100~800 nm において菱面体晶であることを確認している。最後に、ペロブスカイト構造の  $\text{SrRuO}_3$  をバッファ層とする  $(111)_c\text{SrRuO}_3/(111)_p\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)_s\text{Si}$  基板を用いることで、Si 基板上においても、ペロブスカイト単相で  $\{111\}$  に一軸配向した  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜が作製可能であることを明らかにしている。室温での PFM 観察により、Si 基板上の  $\{111\}$  一軸配向  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜も菱面体晶であること、また X 線回折パターンおよび  $\epsilon_r$  の温度変化を調査し、 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜のキュリー温度が 350 °C よりも高いことを確認している。以上より、 $\{111\}$  配向  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜は菱面体晶で、Si 基板上にも作製可能な、 $\text{BiFeO}_3$  の代替材料であることを明らかにしている。

第 4 章「 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  固溶体薄膜の作製と評価」では、第 3 章で明らかにした、菱面体晶の  $\{111\}$  配向  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  薄膜を活かした、組成相境界の創製を試みている。正方晶材料として、 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  と同様に絶縁特性に優れると予想される  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  を選択し、 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  固溶体薄膜を作製している。ペロブスカイト単相の固溶体薄膜は  $0 \leq x \leq 0.93$  で得られ、狙い通り組成相境界は存在し、菱面体晶相と正方晶相の共存を  $0.18 \leq x \leq 0.60$  で確認している。室温での  $\epsilon_r$  は  $x = 0.14$  で最大を示す一方で、強誘電ヒステリシス曲線は  $0 \leq x \leq 0.33$  において室温でも観察され、残留分極は  $x = 0$ 、すなわち  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  を最大として、 $x$  の増加に伴い減少の傾向を示すことを明らかにしている。 $x$  の増加に伴い固溶体薄膜中の正方晶相の体積分率が相対的に増加しているため、正方晶相は分極反転していない可能性を指摘している。

第 5 章「結論」では、本研究の結論と今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は強誘電体薄膜の材料開発において結晶方位  $\{111\}$  の活用の有効性を明らかにした点において工学的意義が大きく、博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。