

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	Bi(Mg _{1/2} Ti _{1/2})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
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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	及川 貴弘		指導教員 (主)： 舟窪 浩 教授 Academic Advisor(main)
			指導教員 (副)： 東 正樹 教授 Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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 (Restriction of Hazardous Substances) 指令の公布・施行に伴う、Pbを含まない (Pb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 (ϵ_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 ϵ_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 ϵ_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_{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 ϵ_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、 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一している。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_{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 SrRuO_3 をバッファ層とする (111) $_c\text{SrRuO}_3/(111)\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ 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 ϵ_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、 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 ϵ_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。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	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	及川 貴弘		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	舟窪 浩 教授	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	東 正樹 教授	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled "Study on the crystal structure and electrical properties of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -based ferroelectric thin films" is written in Japanese and composed of 5 chapters.

First of all, after the introduction of the most famous and widely used ferroelectric material, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, the needs and strategies for the development of Pb-free ferroelectric materials are described, and the objective is clarified in chapter 1.

In chapter 2, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films with various x values are epitaxially grown on $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ substrates, and their composition and crystal orientation dependences of the electrical properties are characterized. $\{111\}$ -oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films show superior ferroelectric and dielectric properties similar behavior to $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ sintered body, because of the low residual stress in thin film. Therefore, it is important for the development of the ferroelectric thin films to utilize $\{111\}$ orientation as same as the morphotropic phase boundary.

In chapter 3, $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films are studied as a nontetragonal material such as BiFeO_3 , which is the most famous and widely investigated rhombohedral material in Bi-based ferroelectrics. It is obvious that (111) -oriented epitaxial $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films grown on $(111)_c\text{SrRuO}_3/(111)\text{SrTiO}_3$ substrates show rhombohedral symmetry in the thickness range of 100–800 nm and good ferroelectric and piezoelectric properties. Moreover, (111) one-axis-oriented $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films with a perovskite single-phase are successfully prepared on Si substrates covered with perovskite-structured SrRuO_3 layer and show rhombohedral symmetry. Therefore, $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin film is a promising candidate as alternative BiFeO_3 .

In chapter 4, it is tried to prepare new solid solution thin films utilizing (111) -oriented rhombohedral $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films. $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ is selected as a tetragonal material. $\{111\}$ -oriented epitaxial $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ solid solution films with a perovskite single-phase are successfully grown in the x range of 0–0.93. The coexistence region of rhombohedral and tetragonal phases is observed in the x range of 0.18–0.60. The apparent piezoelectric constant is maximum at approximately $x = 0.14$, which is the edge of the rhombohedral single-phase region.

Finally, the conclusions and future work of this thesis are described in chapter 5.

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 1 copy of 800 Words (English).