

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	BiFeO <sub>3</sub> 系薄膜の圧電およびマルチフェロイック特性
Title(English)	Piezoelectric and multiferroic properties of BiFeO <sub>3</sub> -based thin films
著者(和文)	清水啓佑
Author(English)	Keisuke Shimizu
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10745号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,舟窪 浩,吉本 護,谷山 智康,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10745号, Conferred date:2018/3/26, 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）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（理学）
学生氏名： Student's Name	清水 啓佑		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	教授 東 正樹	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	教授 舟窪 浩	

### 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

ペロブスカイト酸化物  $\text{BiFeO}_3$  は  $\text{Bi}^{3+}$ 由来の強誘電性と  $\text{Fe}^{3+}$ 由来の反強磁性を室温で併せ持っており、非鉛圧電体や室温マルチフェロイック物質として近年注目を集めている。本研究では  $\text{Bi}$ 系ペロブスカイト酸化物の機能性材料としての可能性を広げることを目的とし、元素置換した  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の圧電およびマルチフェロイック特性に関して研究を行った。

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT)は、優れた圧電特性と非常に高い動作温度を有することから、現在、圧電体として最も広く用いられている。環境や人体に悪影響な  $\text{Pb}$  元素を含むという懸念から、近年、PZT を代替する非鉛の圧電体の開発が求められている。 $\text{Pb}$  系材料と同様、 $6s2$  孤立電子対の働きで圧電特性が発現する  $\text{Bi}$  系ペロブスカイトは、代替材料として期待されているものの、その圧電応答が小さいことが課題である。PZT の優れた圧電特性の起源は、多相相境界(MPB)近傍の単斜晶相における、外場印加による分極回転であるとされる。そこで本研究では、 $\text{Bi}$  系ペロブスカイト材料における圧電応答向上のキーワードとして単斜晶相における分極回転に着目した。 $\text{Co}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  は、単斜晶 PZT と同じ空間群( $Cm$ )を持ち、組成と温度変化により[111]と[001]方向の間で分極の回転が確認されたことから、分極回転による圧電応答向上が期待できる。 $(001)_{\text{pc}}$  配向  $\text{LaAlO}_3$  基板上に薄膜を作製したところ、 $\text{Co}$  置換量  $x=0-0.15$  では巨大な  $ca$  比を有する  $\text{BiFeO}_3$  に由来する  $M_C$  相の単斜晶相が、 $x=0.15-0.30$  ではバルク粉末試料と同じ  $M_A$  相の単斜晶相が、そして  $x=0.50$  では  $\text{BiCoO}_3$  に由来する正方晶相が得られた。圧電特性評価を行ったところ、分極回転が可能な  $M_A$  の単斜晶相において圧電応答が向上するという結果が得られた。

$\text{Ga}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  は  $\text{Co}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  と同様の  $M_A$  の単斜晶相を有することが粉末試料において報告されている。そのため、この物質においても、分極回転による圧電応答の向上が期待できる。 $(001)_{\text{pc}}$  配向  $\text{LaAlO}_3$  基板上に薄膜を作製したところ、 $\text{Ga}$  置換量増大に伴い、 $\text{Co}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  と同様の構造相転移が確認された。圧電特性評価を行ったところ、 $\text{Co}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  と同様に分極回転が可能な  $M_A$  の単斜晶相で圧電応答向上が見られた。さらなる圧電応答向上の鍵として、分極回転可能な単斜晶相の配向制御に着目した。単斜晶相  $\text{Co}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  では、 $c$  軸長よりも  $a, b$  軸長の方が、分極回転に対してより敏感に変化すると報告されている。そのため、 $(001)_{\text{pc}}$  配向の薄膜試料よりも、これらの軸を含んだ $(101)$ や $(110)$ 、 $(100)$ 等の配向はより大きな応答を示すと期待される。 $(110)_{\text{pc}}$  配向の  $\text{LaAlO}_3$  基板上に作製した $(101)_{\text{pc}}$  配向の  $\text{Ga}$  置換  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の圧電特性を評価した結果、従来の $(001)$ 配向を1.6倍程度も上回る圧電応答が発現することが確認された。

これらの結果より、 $\text{Bi}$  系ペロブスカイト圧電体は分極回転が可能な  $M_A$  の単斜晶相の実現により、圧電応答の向上が可能であるということが初めて明らかとなった。また、分極回転に対して敏感な軸方向への配向制御が  $\text{Bi}$  系ペロブスカイトの圧電応答向上に有効であることも明らかとなった。

マルチフェロイック物質による電場印加磁化反転は、低消費電力磁気メモリへの応用が期待されるものの、室温で明確に実現した例はこれまでに存在しない。 $\text{BiFeO}_3$  は室温反強磁性強誘電体であるが、 $\text{Fe}$  サイトの一部を  $\text{Co}$  で置換することで室温強弱磁性強誘電体へと転移する。近年、理論計算によって、分極反転による磁化反転が可能であることが示唆された。これまでに、単結晶試料において電場印加によるマクロな磁気異方性の変化は確認されているが、ミクロな視点での電場印加磁化反転の直接観察は行われておらず、また、詳細な反転メカニズムも明らかになっていない。本研究では、室温で強磁性の発現が期待される  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$  (BFCO)薄膜を $(110)_{\text{pc}}$ 配向の  $\text{GdScO}_3$  基板上に作製し、電場印加磁化反転の直接観察を試みた。作製した BFCO 薄膜は格子歪みの少ない結晶性に優れた試料であり、メスbauer分光測定によるスピン構造解析と SQUID 磁束計を用いた残留磁化測定の結果より、室温で面直の磁化成分を有することが確認された。圧電応答顕微鏡(PFM)と磁気力顕微鏡(MFM)を用いることで、強誘電および磁気ドメインの直接観察に成功した。磁気ドメインが強誘電ドメインに特有なストライプ状のドメイン構造を持つことから、両者は相関を持つと明らかとなった。電場印加によって電気分極の面直成分を反転させたところ、ドメイン形状を維持する  $71^\circ$ 分極反転が起きた箇所では、面直磁化成分が反転することが確認された。この結果から、室温強弱磁性強誘電体 BFCO は電場による磁化制御が可能であると明らかになり、将来的な低消費電力磁気メモリへ応用にも期待が持てる。

以上の結果より、 $\text{Bi}$  系ペロブスカイトは圧電材料および、室温マルチフェロイック材料として大きな可能性を秘めていることが明らかとなった。

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 : 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	( 理学 )
学生氏名 : Student's Name	清水 啓佑		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	教授 東 正樹	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	教授 舟窪 浩	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

In this thesis, piezoelectric and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub>-based thin films were studied. The objective of this thesis is to reveal a capability of Bi-containing perovskite oxide as advanced functional electric materials.

Firstly, monoclinic BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0-0.50$ ) epitaxial thin films with a giant  $c/a$  ratio were fabricated and their piezoelectric response was evaluated. Three different phases were successfully obtained: a M<sub>C</sub>-type monoclinic ( $x = 0-0.15$ ) one, a M<sub>A</sub>-type monoclinic ( $x = 0.15-0.30$ ) one, and a tetragonal ( $x = 0.50$ ) one. The M<sub>A</sub> phase is essentially the same as that found in bulk BFCO where polarization rotation has been found. The enhanced piezoelectric responses were shown in the M<sub>A</sub> and M<sub>C</sub> type monoclinic phases, especially in the M<sub>A</sub> phase.

Secondary, BiFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0-0.40$ ) thin films were prepared on (001)<sub>pc</sub> and (110)<sub>pc</sub>-oriented (LAO) substrates and their piezoelectric properties were investigated. The enhanced piezoelectric response due to polarization rotation was successfully observed in the (001)<sub>pc</sub>-oriented M<sub>A</sub> phase BFGO thin films. The piezoelectric response of the (101)<sub>pc</sub>-oriented monoclinic BFGO thin films with a giant  $c/a$  ratio is 1.6 times as large as that in (001)<sub>pc</sub>-oriented one.

From above results, it is proposed that a realization of the M<sub>A</sub>-type monoclinic phase with polarization rotation is a promising concept for development of a superior Bi-based piezoelectric perovskite: Furthermore, an orientation control of the monoclinic thin film with polarization rotation has a great potential to enhance the piezoelectric response in the Bi-containing perovskite.

Thirdly, a ferromagnetic ferroelectric BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin film was prepared on (110)<sub>o</sub>-oriented GSO substrate and a magnetization switching mechanism of BiFeO<sub>3</sub>-based multiferroic materials was elucidated through a direct observation of magnetization reversal by electric field. The thin film with a moderate tensile strain had an out-of-plane magnetization component confirmed by Mössbauer spectroscopy and SQUID magnetometry. It was demonstrated that the 71° polarization switching by applying electric field without ferroelectric domain reconstruction was crucial to reverse the out-of-plane magnetization.

The conclusion of this thesis is that Bi-containing piezoelectric perovskite has a great potential for the piezoelectric and room temperature magnetoelectric applications.

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).