

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜における応力によって誘起されたドメイン構造とその圧電特性に及ぼす効果に関する研究
Title(English)	Study on domain structure induced by stress and its impact to piezoelectric property in perovskite-type ferroelectric films
著者(和文)	石濱圭佑
Author(English)	Keisuke Ishihama
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12715号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:舟窪 浩,東 正樹,川路 均,横田 紘子,松田 晃史,清水 荘雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12715号, Conferred date:2024/3/26, 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	石濱 圭佑	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	舟窪 浩		教授	松田 晃史	准教授
	審査員	東 正樹		教授	清水 荘雄	独立研究者(物質・材料研究機構)
		川路 均		教授		
		横田 紘子		教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Study on domain structure induced by stress and its impact to piezoelectric property in perovskite-type ferroelectric films (ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜における応力によって誘起されたドメイン構造とその圧電特性に及ぼす効果に関する研究)”と題して英文で書かれており、全7章で構成されている。

第1章“Introduction”では、研究の背景について説明している。特に、本論文で研究対象とした、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT)に代表されるペロブスカイト構造の強誘電体材料と、それらの圧電材料としての応用について概説し、従来 PZT において注目されてきた組成相境界 (MPB) やドメイン構造に関する既往の研究や環境に配慮した非鉛圧電体の開発の現状について述べている。また、MEMS 圧電アクチュエータ応用に向けた、ドメイン構造を介した圧電特性向上メカニズムを明らかにする本研究の意義について説明している。

第2章“Influence of composition and thickness on the crystal structure of the  $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  films”では、 $\text{SrZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  (SZTO)膜における結晶構造の組成依存性及び膜厚依存性を明らかにしている。特に、 $y=0.43$ の組成において、300 nm 以上の膜厚では面外・面内格子定数が共にバルク試料における報告値に収束するのに対し、 $y=0.7$  および  $0.9$ の組成においては、約 60nm 以上の膜厚において面外格子定数よりも面内格子定数が大きな値で飽和することを明らかにしている。この  $y=0.7$  および  $0.9$ の組成においては、臨界膜厚の計算値が 10nm 以下で非常に小さな膜厚で格子歪の緩和が始まるため、膜厚増加に伴って基板と膜の熱膨張率差に起因する熱歪がより優勢となり、面内と面外の異方性が生じた可能性がある結論付けている。

第3章“Exploring the impact of  $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  buffer layers for controlling domain structure of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films”では、約 300nm の SZTO ( $y=0.43-0.9$ ) 膜上に約 25 nm の PZT ( $x=0.35, 0.45$ )膜を作製し、SZTO バッファ層を用いた PZT 薄膜のドメイン構造制御の検討を行っている。逆格子空間マッピングによりそれらの結晶構造を調査し、PZT 膜のドメイン構造が  $y$ の増加に伴って(001)配向から(100)配向へ変化することを見出している。また、 $x=0.45$ において  $y$ の増加に伴って正方晶性が大きく低下していること、更に面外格子定数は、分極軸が[111]方向であることを仮定した際の格子定数に近づくことを明らかにしており、正方晶相の PZT 薄膜がバッファ層から印加された応力によって非正方晶相へ相転移する可能性を見出している。

第4章“Optimization of the deposition conditions in  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  films”では、これまでビスマス (Bi) およびナトリウム (Na) 元素の高い揮発性に伴い、漏れ電流の少ない膜の作製が困難であった  $(1-x)(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  (BNT-BT)膜の、特に BNT-BT ( $x=0.9, 1.0$ )において、PLD 法による高品質な膜の作製条件を最適化することを試みた。製膜圧力を 0.7Pa 以下に低下させることによって結晶性は向上し、漏れ電流が少なく明瞭なヒステリシスループを示す膜が作製できることを見出している。

第5章“Composition dependencies of crystal structure and electrical properties of epitaxial tetragonal  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  films”では、(100) $\text{SrTiO}_3$  基板上に作製したエピタキシャル正方晶 BNT-BT 膜の結晶構造と強誘電性および圧電性について系統的に調査している。まず、逆格子空間マッピングによって、作製した BNT-BT ( $x=0.06-1.0$ ) 膜には分極軸配向した(001)配向の体積分率が多く存在することを明らかにしている。また、それらの  $c$  軸の格子定数 ( $c$ ) と  $a$  軸の格子定数 ( $a$ ) の比である正方晶性 ( $c/a$  比)は基板と膜の面内格子整合に起因する格子歪によって  $0.3 < x < 0.5$  の組成範囲でバルクセラミックスの報告値よりも大きな値を示すことを見出している。更に、残留分極値 ( $P_r$ ) および抗電界 ( $E_c$ ) は  $c/a$  比が最大となる正方晶組成で最大となる一方で、圧電定数 ( $d_{33,f}$ ) は  $c/a$  比と相関を持たず、バルクの MPB 組成に近い、 $x=0.06$  の膜において最大の圧電特性を示すことを明らかにしている。

第 6 章 “Achieving high piezoelectric performance across a wide composition range in tetragonal (Bi, Na)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> films” では、Si 基板上に作製した正方晶 BNT-BT 膜のドメインスイッチングを伴う圧電特性の組成依存性を調査している。 $x=0.06-1.0$  の組成において、Si 基板に誘起された引張熱歪みによって分極軸が面内方向に揃った(100)配向の体積分率が多く存在することを明らかにしている。また、正方晶組成範囲において、約 30 atom % の非常に広い組成範囲で、電界印加によって誘起されたドメインのスイッチングによって、MPB 組成近傍の  $x=0.06$  の膜の値を上回る高い圧電特性が獲得できることを見出している。更に、Si 基板と BNT-BT 膜の間に種々の電極を挿入しそれらの結晶構造と圧電特性について評価しており、電極と BNT-BT 膜の格子整合が圧電特性に与える影響について明らかにしている。

第 7 章 “Conclusion and prospects” では、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題・展望について述べている。

以上より、本論文は典型的な強誘電体である PZT 及び有望な非鉛圧電体である BNT-BT 膜に関して、下部層から印加された応力及び電界によって誘起された結晶構造の変化を解析し、圧電特性の起源を明らかにしている。このことは圧電体膜を開発設計する上で重要であり工学的意義が大きく、博士(工学)の学位論文として価値が有るものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。