

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22760510

研究課題名（和文）

立方晶 (Ba, Sr)TiO₃ の方位制御による歪安定電界誘起チューナブル特性の設計

研究課題名（英文）

Strain-stable electric field induced tunable property by orientation control of cubic (Ba, Sr)TiO₃

研究代表者

山田 智明 (YAMADA TOMOAKI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80509349

研究成果の概要（和文）：

電界印加で誘電率のチューナブル特性を示す立方晶の(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜について、薄膜の歪みが誘電特性に与える影響の結晶方位依存性を調べた。基板と膜の熱膨張係数差や外部応力の印加によって、配向制御薄膜へ歪みを導入し、その誘電特性を評価した。その結果、(111)配向薄膜は、(100)配向薄膜に比べて歪みに対する誘電特性の変化が小さく、歪み鈍感な結晶方位であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

We investigated the orientation dependence of the strain effect on the dielectric property of tunable (Ba,Sr)TiO₃ thin films. The strain was introduced in the differently orientated films by utilizing difference in thermal expansion coefficient between films and substrates or by applying the external stress. It was found that the dielectric property of (111) films is less sensitive to the strain as compared with that of (100) films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：強誘電体、誘電体物性、エピタキシャル、歪み・応力

1. 研究開始当初の背景

多くのペロブスカイト型強誘電体は、そのキュリー温度以上（常誘電相）で電圧の印加により材料の誘電率が大きく変化する「チューナブル特性」を示す。特にキュリー温度が室温以下の (Ba,Sr)TiO₃ を薄膜化することで、チューナブルアンテナやチューナブル共振器など、従来の大型素子を置き換える小型低消費電力素子の実現が期待できる。

しかし薄膜の場合、格子のミスマッチや、

基板との熱膨張係数差により容易に歪みが導入され、チューナブル特性（チューナビリティ・誘電率・誘電損失）に大きな影響を与えることが知られている。

最近の我々の研究で、(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の成長方位を制御すると、“同じ歪み量”でもそのチューナブル特性が大きく異なる可能性が見出された。(Ba,Sr)TiO₃ は常誘電相で立方晶格子を有するため、これまでその方位依存性はほとんど注目されなかったが、得られた

結果は立方晶格子においても歪みの影響を受けにくい特定の方位の存在を示唆している。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえ、本研究では、電界印加で誘電率のチューナブル特性を示す立方晶(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜において、歪みが特性に与える影響の方位依存性を実験的・理論的に明らかにし、方位制御により歪みに対して安定なチューナブル特性の設計を目指すものである。

これにより、大きな歪みが導入されるフレキシブル薄膜デバイスなどへの応用展開に向けた新たな可能性を開拓する。

3. 研究の方法

本研究では、歪みのチューナブル特性に与える影響の方位依存性を調べるために、熱膨張係数が異なる基板、圧電体基板、フレキシブル基板等の上に配向制御された(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の作製を試みた。

薄膜の堆積には、RFマグネトロンスパッタリング法及びパルスレーザー堆積法(PLD法)を用いた。得られた薄膜の結晶構造と格子歪みはXRD測定、電気特性はLCRメータによる静電容量測定で評価した。また、兵庫県立大学生津准教授が開発した微小一軸曲げ試験機を用いて、外部応力による歪みの導入を行った。

4. 研究成果

以下に本研究で得られた代表的成果を示す。

歪みのチューナブル特性に与える影響の方位依存性を調べるために、様々な熱膨張係数を有する基板の上に、異なる配向の(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜を成長させた。結晶性に優れた(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜をそれぞれの基板上に成長させるために、(Ba,Sr)TiO₃ と同じペロブスカイト構造を有するSrRuO₃ 電極層を含むバッファ構造を検討した。

図1に熱膨張係数が異なる4種類の基板上に成長させた(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の結果を示す。

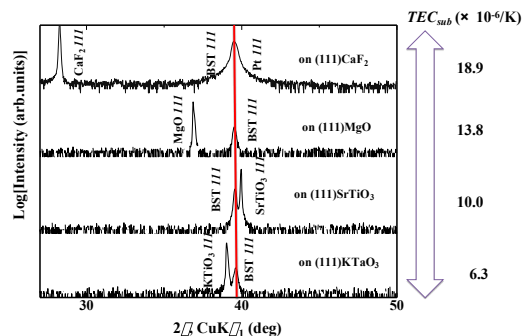


図1：熱膨張係数(TEC)の異なるCaF₂, MgO, SrTiO₃, KTaO₃ 基板上に成長した(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜のXRD 2θ-ωパターン

(111)MgO, (111)SrTiO₃, (111)KTaO₃ 基板上には(111)エピタキシャル SrRuO₃ 層を、(111)CaF₂ 基板上には(111)エピタキシャル SrRuO₃/Pt 層をバッファ層として導入することで、電極を有する(111)配向薄膜の作製に成功した。特に、(111)CaF₂ 面と(111)(Ba,Sr)TiO₃ 面は格子整合性が低く、SrRuO₃ 電極層を導入しただけでは(Ba,Sr)TiO₃ は単一配向で成長しない。本研究でバッファ層としてPtを追加した事で、図2に示すエピタキシャル関係で(Ba,Sr)TiO₃ の(111)成長が可能である事が明らかになった。

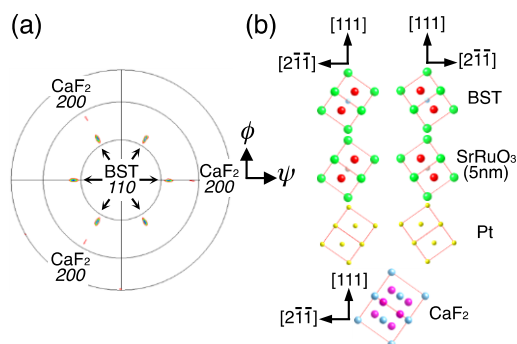


図2：(111)SrRuO₃/(111)Pt/(111)CaF₂ 上に成長した(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜のXRD 極点図形(a)とそのエピタキシャル関係(b)

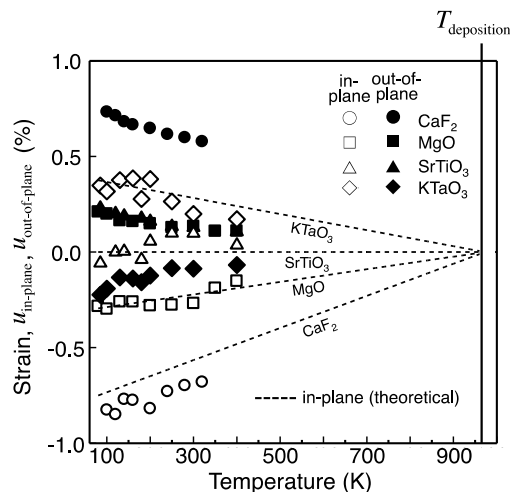


図3：熱膨張係数の異なる基板上に作製した(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の面外および面内格子歪みの温度依存性。点線は基板と膜の熱膨張係数差で導入される面内格子歪みの理論予測値を示す。

得られた(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の格子歪みの温度依存性を図3に示す。熱膨張係数の大きな基板上の膜ほど、室温では面内に圧縮、面外に引張りの歪みが導入されることが分かった。また、格子歪みは面内・面外方向によらず、温度の増加とともに堆積温度($T_{deposition}$)に向かって減少することが明らかとなった。本実験の結果は、 $T_{deposition}$ での格子歪みをゼロとした場合に基板と膜の熱膨張係数の差から見積もられる歪み量の理論予測値とほぼ一致する。従って、基板と膜の熱膨張係数差を利用する事で、効果的に(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の格子歪み量を制御できる事が示された。

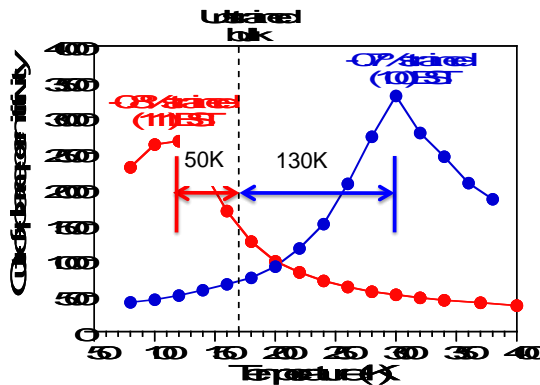


図4：面内圧縮歪みを有する(100)および(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の誘電率の温度依存性

図4に面内圧縮歪みを有する(100)および(111)配向(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の誘電率の温度依存性を示す。ここで、誘電率の最大温度は、強誘電相転移温度に一致する。図から明らかのように、(100)、(111)配向薄膜ともに、歪みの無いバルクの相転移温度から変化したが、その向きが配向によって異なる事が明らかになった。更に、(111)配向薄膜は(100)配向薄膜に比べて歪みに対する相転移温度の変化が少ない、すなわち“歪みに鈍感である”事が示唆された。

得られた歪みと誘電率の関係をより系統的に明らかにする目的で、SrTiO₃ 基板上に作製した(111)配向薄膜と(100)配向薄膜に外部から1軸応力を印加し、動的に歪みを導入させ、そのときの誘電特性の変化を観察した。導入した歪みと誘電率の関係を図5に示す。図から分かるように、(111)配向薄膜は(100)配向薄膜に比べ、歪みに対する誘電率の変化が小さかった。

本実験で1つのサンプルに対して歪みを導入し誘電特性を評価することで、サンプル毎の特性のばらつきや、基板/膜界面での相互拡散や格子不整合に起因する欠陥密度の違いが膜の誘電特性に与える影響を排除する事が可能になった。本実験結果も、(111)配向薄膜は(100)配向薄膜に比べて、歪みに対して

誘電特性が鈍感である事を支持しており、前述の結果と矛盾しない。また、これらの結果がランダウ理論をベースとしたモデルで説明できることが示された。

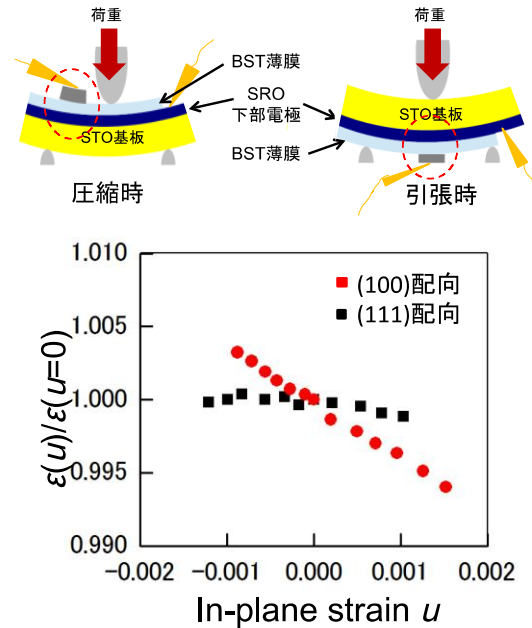


図5：1軸応力印加による面内歪みと誘電率との関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① M.Nakajima, T.Yamada, S.Okaura, and H.Funakubo, Effects of A-Site Occupancy of Bismuth Ions on the Dielectric Tunable Properties of Pyrochlore Bismuth Zinc Niobate Films, Japanese Journal of Applied Physics 51, 09LA10 (2012) 査読有。

② T.Yamada, T.Kamo, H.Funakubo, D.Su, and T.Iijima, Strong Growth Orientation Dependence of Strain Relaxation in Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Films and The Resulting Dielectric Properties, Journal of Applied Physics 109, 091605 (2011) 査読有。

③ T.Yamada, Structural and Dielectric Properties of Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Films on c-Al₂O₃ with Ultra-thin TiN Sacrificial Template, Journal of the Ceramic Society of Japan 119, 261-265 (2011) 査読有。

④ D.Su, T.Yamada, R.Gysel, A.K.Tagantsev, P.Murali, N.Setter, and N.Jiang, Growth-mode Induced Defects in Epitaxial SrTiO₃ Thin Films Grown on Single Crystal LaAlO₃ by a Two-step

PLD Process, Journal of Materials Research 26, 770 (2011) 査読有.

〔学会発表〕(計9件)

① 山田智明, 格子定数と熱膨張係数のミスマッチを利用した歪み(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の作製とその誘電特性, 東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究 卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ(目黒区 東京工業大学) 2012年10月20日.

② 中島光雅, 碓山理究, 加茂崇史, 舟窪浩, 山田智明, 無秩序構造を有するBi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ 薄膜のチューナブル特性の研究, 第29回強誘電体応用会議(京都市, コーポイン京都) 2012年5月23-26日.

③ 山田智明, 多久和至, 舟窪浩, A.Kvasov, A.Tagantsev, 吉野正人, 長崎正雅, 引張り歪みを有する(111)エピタキシャル(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の面内および面外の誘電応答, 第59回応用物理学関連連合講演会(新宿区 早稲田大学) 2012年3月15-18日.

④ 山田智明, 中村健太郎, 吉野正人, 長崎正雅, 田中秀典, 舟窪浩, PLD法を用いた強誘電体ナノロッド集合体の成長とその非線形特性, 日本金属学会2011年秋期(第149回)大会(宜野湾市 沖縄コンベンションセンター・カルチャーリゾートフェストーネ) 2011年11月7-9日.

⑤ 山田智明, 多久和至, 加茂嵩史, 飯島高志, 長崎正雅, 舟窪浩, 歪み(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の相転移温度に与えるBa/Sr組成比の影響, 第58回応用物理学関連連合講演会(東日本大震災のため講演会中止、CD-ROM発行) 2011年3月.

⑥ 山田智明, 多久和至, 加茂嵩史, 飯島高志, N.Setter, 舟窪浩, 長崎正雅, ボトムアップ手法によるペロブスカイト型薄膜成長と誘電特性設計, 日本セラミックス協会2011年年会(浜松市 静岡大学) 2011年3月16-18日.

⑦ T.Yamada, I.Takuwa, T.Kamo, O.Sakata, A.K.Tagantsev, T.Kiguchi, T.Iijima, D.Su,

N.Setter, and H.Funakubo, Strain Manipulation for Differently Oriented SrTiO₃ and (Ba,Sr)TiO₃ Films, and the Impact on Phase Transition Behavior, XIX International Materials Research Congress 2010 (IMRC2010) (Cancún, Mexico) Aug 15-19. 2010.

⑧ I.Takuwa, T.Yamada, T.Iijima, and H.Funakubo, Large contrast of strain sensitivity in dielectric properties for (100)- and (111)-oriented epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ films, 4th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC4) (Yokohama, Japan) Jun 21-23. 2010.

⑨ T.Yamada, I.Takuwa, T.Kamo, T.Iijima, D.Su, and H.Funakubo, Dissimilar Influence of Biaxial Strain on Phase Transition in Differently Oriented Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Films, International Symposium on Integrated Functionalities 2010 (ISIF2010) (Puerto Rico, USA) Jun 13-16. 2010.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://enemat.nucl.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 智明 (YAMADA TOMOAKI)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 80509349

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし