

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656378

研究課題名(和文) 巨大正方晶歪みを有するピスマス強誘電体の電圧印加による4つの極状態の実現

研究課題名(英文) Realization of four states in Bi-based ferroelectric materials with giant self-strain

研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, HIROSHI)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90219080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ピスマス強誘電体単結晶膜について、電圧印加によって上下の分極状態それぞれについての大小2つの歪み状態を実現することを試みた。その結果、 $[(2/3)\text{Bi}((\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]-(1/3)[\text{BiFeO}_3]$ 組成のエピタキシャル膜では、組成を変えることによって、歪の異なる2種類の正方晶の強誘電体を作製できることを明らかにした。しかしその正方晶性は温度によっては大きく変化しなかった。さらに絶縁性改善を目指して、 $\text{Bi}((\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ の薄膜の作製を行い、20%以上の大きな歪をもつ単相膜の作製はできなかったものの、約7%の歪を有する膜の作製には成功した。

研究成果の概要(英文)：Four states are tried to realize using Bi-based ferroelectric films having more than 20% self-strain. Epitaxial films having both of about 7 and 22% tetragonality were successfully grown by changing the x values in $[(2/3)\text{Bi}((\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]-(1/3)[\text{BiFeO}_3]$. However, their tetragonality did not drastically change up to 800 degree. Epitaxial $\text{Bi}((\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ films having about 22% tetragonality were also grown, but smaller one cannot be obtained.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：誘電体物質 強誘電体 エピタキシャル膜 分極状態

1. 研究開始当初の背景

(1)本研究の位置づけ

ペロブスカイト構造(ABO_3)を有する正方晶強誘電体は、電圧印加によって BO_6 の8面体が上下に歪んだ構造を有するが、歪み量が7%を超える物質では、大きな歪みのため、5面体のピラミット構造になることが知られている。

しかし電圧印加によって、実験的に分極反転が確認されたのは、約7%の $PbTiO_3$ までに限定されており、5面体に歪んだ物質では、電圧印加によっての分極反転は不可能であるという指摘もされている。

(2)本研究の着想

巨大歪みを有する物質の分極反転に成功
研究者は、正方晶の $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ - $BiFeO_3$ の薄膜作製を行い、以下の成果を得ていた。

- a) 約22%の大きな格子歪みを有する分極軸単一配向単結晶膜の作製に世界で初めて成功した。
- b) 電圧印加によって、分極反転が起きることを世界で初めて見出した。

機械的な応力および温度による歪み状態に関する文献報告

- a) 機械的応力でも、歪み量の増加によって8面体から5面体への変化が起こることが、第一原理計算で報告された。[J. Phys. Cond. Matter. 20(2008), Phys. Rev. B68 2011]
- b) 約20%歪んだ $PbTiO_3$ - $BiFeO_3$ では、温度上昇に伴って大小2つのひずみ状態が共存する温度領域が存在することが報告された。[Phys. Rev B. 84(2011)]

以上から、大きな歪みを有する強誘電体は、電圧の印加によって、大きく歪んだ5面体の状態から、小さな歪み状態の8面体の段階を経て分極反転する可能性があり、分極の上下を考慮すると、計4つの分極状態が存在するのではないかという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、申請者が世界に先駆けて見出した20%以上の大きな自発歪みを有しながら分極反転を示すピスマス強誘電体単結晶膜について、電圧印加によって上下の分極状態それぞれについての大小2つの歪み状態を実現し、4つの分極状態を観察することを目的としている。

3. 研究の方法

$[(2/3)[Bi((Zn_{1-x}Mg_x)_{1/2}Ti_{1/2})O_3]-(1/3)[BiFeO_3]]$ 組成のエピタキシャル膜は、パルスMOCVD法により作製した。

得られた膜はXRD等による結晶構造評価に加えて、電気特性および電気機械特性の評価を行った。

4. 研究成果

図1は $(100)_cSrRuO_3// (100)SrTiO_3$ 基板上に作製した、(a) $x=0$ と(b) $x=0.5$ のエピタキシャ

ル膜のXRD回折図形である。共に(001)に単一配向しているのがわかる。詳細な結晶構造解析の結果、両方の膜とも正方晶の膜が得られていることが明らかになった。 $x=0$ と0.5の膜の正方晶性はそれぞれ22.1%と7.4%であった。従って、 x の値によって大きな正方晶性と小さな正方晶性を有する膜が作り分けられることが明らかになった。

図2(a)に得られた膜のP-Eヒステリシスループを示す。 $x=0$ では1.5 MV/cmまで電界を印可したが、強誘電性は確認されなかった。一方、 $x=0.5$ では良く飽和した強誘電性が確認された[図2(b)参照]。得られた残留分極値の値は、これまでに報告されているペロブスカイト構造を有する正方晶の物質の中で最も大きい値の一つであった。

図3に図1に示した膜の(a)格子定数および(b)正方晶性の温度依存性を示した。約800まで、大きな正方晶性の温度依存性は確認できなかった。またこれより高温では、結晶構造が分解することが明らかになった。このことから、膜の正方晶性は、温度によっては大きく変化しないことが明らかになった。

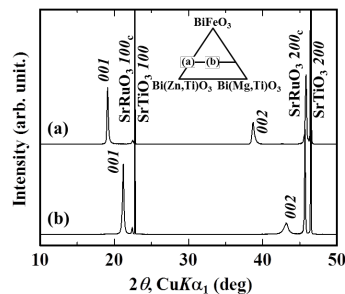


図1 $(100)_cSrRuO_3// (100)SrTiO_3$ 基板上に作製した、(a) $x=0$ と(b) $x=0.5$ の膜のXRD回折図形

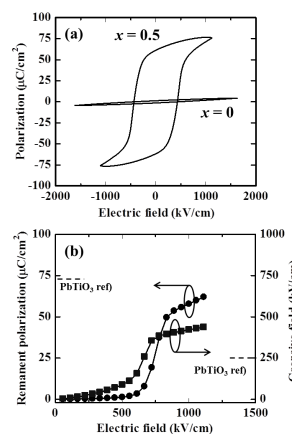


図2 図1に示した膜の(a)P-Eヒステリシス曲線と、(b)残留分極値および抗電界の飽和特性

4値を有する膜を実現するための一つの方法として、大きな正方晶性を有する膜について、絶縁性を高めることが考えられる。そ

ここでさらなる絶縁性の向上のため、イオンの価数の安定性の低い BiFeO_3 を含有しない $\text{Bi}((\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ の薄膜の作製を行った。

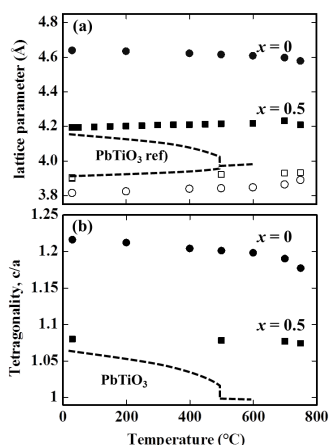


図3 図1に示した膜の(a)格子定数および(b)正方晶性の温度依存性

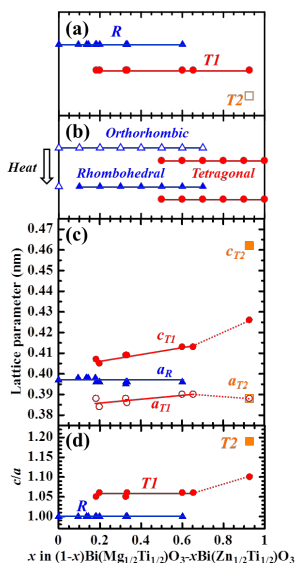


図4 $\text{Bi}((\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ における(a)膜の構成相、(b)高圧合成粉末で報告されている構成相 (A. V. Pushkarev, N. M. Olekhnovich, and Yu. V. Radyush, Inorg. Mater. 47, 1116 (2011)) および(c)膜の構成相の格子定数および(d)正方晶性の組成依存性

図4に(111)_cSrRuO₃//(111)SrTiO₃基板上に作製した、エピタキシャル膜の構成相およびその格子定数および正方晶性の組成依存性をまとめて示した。ここで、膜は(111)配向を作製した。これは、基板からの歪みの効果が

少ないことが分かっている。

図4(a)は、得られた膜の構成相の組成による変化を示している。図4(b)には、報告されている高圧合成粉末のデータを比較のために記載したが、今回のエピタキシャル膜の結果より、正方晶相の領域がより広がっているのがわかる。図4(c)および(d)には格子定数および正方晶性の組成依存性を示した。 $x=0.65$ で約7%の正方晶性を有する膜の単相が得られたものの、さらに大きな正方晶性を有する単相膜の作製はできなかった。また、両方の膜とも*P-E*特性において、強誘電性を確認することはできなかった。一つの可能性として、蒸気圧の高いZnの膜内の欠損が考えられ、今後更なる検討を行う予定である。

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9件)

安井伸太郎, 舟窪 浩, “巨大正方晶強誘電体薄膜” 工業製品技術協会(株式会社テクノプラザ)セラミックスデータブック 2013/14 工業と製品, 査読無, 41(95), 2013, 153-157.

Mari Hayashi, Shintaro Yasui, Hiroshi Funakubo, and Hiroshi Uchida, “Fabrication of BiFeO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Solid Solution Thin Films Using Perovskite-Type Oxide Interface Layer”, Key. Eng. Mater., 査読有, 566, 2013, 163-166.

Shintaro Yasui, Keisuke Yazawa, Masaaki Matsushima, Tomoaki Yamada, Hiroshi Funakubo, Hitoshi Morioka, Hiroshi Uchida, Takashi Iijima, Lu You, and Junling Wang, “Unusual 90° domain structure in $(2/3)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1/3)\text{BiFeO}_3$ epitaxial films with giant 22% tetragonal distortion”, Appl. Phys. Lett., 査読有, 103, 2013, 042904-1-5.

Ichiro Fujii, Atsushi Shimamura, Kouichi Nakashima, Nobuhiro Kumada, Hiroshi Funakubo, Yoshihiro Kuroiwa, and Satoshi Wada, “Preparation of Bismuth – Based Perovskites with Non-integer A and B Site Valence and Their Properties.”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 8[1], 2013, 49-52.

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Koji Ishii, Yoshitaka Ehara, Hisato Yabuta, Takeshi Kobayashi, Tetsuro Fukui, Kaoru Miura, and Hiroshi Funakubo,

“Growth of (111) One-Axis-Oriented Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Films on (100)Si Substrates”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52, 2013, 04CH09-1-4.

Mohamed-Tahar Chentir, Satoru Utsugi, Takashi Fujisawa, Yoshitaka Ehara, Mutsuo Ishikawa, Hitoshi Morioka, Tomoaki Yamada, Masaaki Matsushima, and Hiroshi Funakubo, “Small-strain (100) / (001)-oriented Epitaxial PbTiO₃ Films with Film Thickness Ranging From Nano to Micrometer Order Grown on (100)CaF₂ Substrates by Metal Organic Chemical Vapor Deposition.”, J. Mater. Res., 査読有, 28(5), 2013, 696-701.

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Hisato Yabuta, Yoshitaka Ehara, Tetsuro Fukui, and Hiroshi Funakubo, “Film Thickness Dependence of Ferroelectric Properties of (111)-Oriented Epitaxial Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Films”, Jpn. J. App. Phys., 査読有, 51, 2012, 9LA04-1-4.

Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Satoru Utsugi, Mitsumasa Nakajima, Hiroshi Funakubo, and Alexei Gruverman, “Complex Domain Structure in Relaxed PbTiO₃ Thick Films Grown on (100)_cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ Substrates.”, J. Appl. Phys., 査読有, 2012, 052001-1-5

Hidenori Tanaka, M.T. Chentir, Tomoaki Yamada, Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Keisuke Yamato, Yuta Kashiwagi, Chua Ngeah Theng, Junling Wang, Soichiro Okamura, Hiroshi Uchida, Takashi Iijima, Satoshi Wada, and Hiroshi Funakubo, “Growth of (111)-oriented BaTiO₃ - Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Epitaxial Films and Their Crystal Structure and Electrical Property Characterizations”, J. Appl. Phys., 査読有, 111, 2012, 084108.

〔学会発表〕(計7件)

S. Yasui, Y. Ehara, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Itoh, Y. Imai, H. Tajiri, O. Sakata, I. Takeuchi, “Piezoresponse behavior at a Morphotropic Phase Boundary in (Bi,Sm)FeO₃ Films”, Electronic Materials and Applications 2014, January 22-24, 2014, Double Tree by Hilton Orland at Sea World, Orland, FL., USA

Takahiro Oikawa, Shintaro Yasui, Takayuki Watanabe, Hisato Yabuta, Kaoru Miura, Takeshi Kobayashi, and Hiroshi Funakubo, “Characterizations of Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ - Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Solid Solution Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, September 16-20, 2013, Doshisha University, Kyoto, Japan

及川貴弘, 安井伸太郎, 真鍋直人, 渡邊

隆之, 藪田久人, 三浦薫, 小林健, 舟窪浩, “PLD 法による Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 基固溶体膜の作製と評価”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日 ~ 30 日, 神奈川工科大学

真鍋直人, 安井伸太郎, 坂口智可, 岡研吾, 東正樹, 舟窪浩, “高圧合成法で作製した Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ - Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ - BiFeO₃ 系における単斜晶相の特徴”, 第 32 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2012 年 10 月 26 日 ~ 27 日, 東京工業大学大岡山キャンパス

T. Oikawa, S. Yasui, T. Watanabe, H. Yabuta, T. Fukui, and H. Funakubo, “Characterization of Lead-free Piezoelectric Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Films”, IUMRS-International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), September 23-28, 2012, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan

及川貴弘, 安井伸太郎, 真鍋直人, 小林健, 渡邊隆之, 藪田久人, 三浦薫, 舟窪浩, “シリコン基板上に作製したピスマス基圧電体膜の特性評価”, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日 ~ 14 日, 松山大学文京キャンパス

及川貴弘, 安井伸太郎, 渡邊隆之, 藪田久人, 福井哲朗, 舟窪浩, “PLD 法で作製した Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 膜の評価”, 第 29 回強誘電体応用会議 (FMA29), 2012 年 5 月 23 日 ~ 26 日, コープイン京都

〔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://f-lab.iem.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO HIROSHI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：90219080

(2)研究分担者

木口 賢紀 (KIGUCHI TAKANORI)

東北大学 金属材料研究所・准教授

研究者番号：70311660

(3)連携研究者

なし