

Title	Natural-Superlattice Thin Films of Bismuth-Layer-Structured Ferroelectrics
Author(s)	澁谷, 明
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45949
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	しげやあきら 澁谷 明
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19573 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Natural-Superlattice Thin Films of Bismuth-Layer-Structured Ferroelectrics (自然超格子構造を有するビスマス層状構造強誘電体薄膜の創製)
論文審査委員	(主査) 教授 奥山 雅則 (副査) 教授 糸崎 秀夫 教授 岡本 博明 助教授 野田 実

論文内容の要旨

本研究の目的は、環境に有害である鉛が使われておらず、耐疲労特性の良好なビスマス層状構造強誘電体薄膜の残留分極値を今後の FeRAM の高集積化にむけて増大させた材料を新規に開発することである。本研究では、鉛フリーであるビスマス層状構造強誘電体 (BLSF) 薄膜の特性を $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の有する特性以上へ向上させるのが目的である。上記の目的を達成するために本研究においては、酸化ビスマス層の上下に存在する酸化物八面体の数 (m 数) を上下で異なったものを積層させた超格子構造を自然に形成し酸化ビスマス層にストレスを与える手法を用いた。本研究での薄膜の作製方法は、まず自然超格子構造を有するセラミックターゲットを固溶法により作製し、そのターゲットを用いてレーザーアブレーション法により薄膜を形成した。本研究で得られた新規自然超格子 BLSF 薄膜は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 3\text{-}4$) と $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 2\text{-}3$)、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 1\text{-}2$)、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 1\text{-}3$) の 4 種類の異なった結晶構造を有するものが得られた。いずれの自然超格子 BLSF 薄膜も通常の BLSF 構造薄膜と比べて大きく強誘電性が改善されており、中でも $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 2\text{-}3$) 薄膜において $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ が 2 ユニットと $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が 1 ユニットからなる 2-1 自然超格子構造を有した薄膜が得られ $2P_r = 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きな残留分極値が得られた。この薄膜に希土類元素 (La/Nd) を置換することにさらなる強誘電性の増加が見られた ($2P_r = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)。これらの結果は、今後の超高集積 FeRAM に用いられる強誘電体薄膜の材料設計において大きく貢献するものと思われる。

論文審査の結果の要旨

本論文は Bi 層状構造強誘電体の自然超格子構造を有する薄膜をレーザーアブレーション法により作製し、結晶性、誘電性、絶縁性等の基礎的評価をしたものを包括的にまとめたものである。

Bi 層状構造強誘電体はペロブスカイト構造内の酸化物八面体を m 個積み重ねた層を Bi_2O_2 層で挟み込んだ層状構造をしており面内に大きな分極を有している。この薄膜は分極反転の繰り返しに対し強誘電性の劣化は少なく、また

従来の強誘電体材料で主要素となる鉛を含有しないことから、強誘電体メモリ用薄膜として期待されている。しかし分極量がおよそ $10 \mu \text{C}/\text{cm}^2$ 以下と比較的小さいことからその増大が切望されていた。申請者はこの点に注目し超格子構造により各ペロブスカイト構造の格子定数の違いで生ずる歪みにより酸化物八面体の面内回転や面に垂直方向の傾きの変化により強誘電性が改善されることを予測し、2種類の Bi 層状構造強誘電体を混合したセラミックスをターゲットとしてレーザーアブレーション法により薄膜を作製した。まず酸化物八面体数 m が1つ異なる材料として $m=3$ の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $m=4$ の $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の混合ターゲットから交互に積層された超格子構造薄膜が形成されることを発見した。これらの構造はX線回折の逆格子マッピング、透過型電子顕微鏡、電子回折像を駆使して証明された。さらに分極ヒステリシスより残留分極が $16 \mu \text{C}/\text{cm}^2$ と単独の薄膜の値よりもはるかに大きく強誘電性が高くなることを示した。さらに $m=2$ の $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ と $m=3$ の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の場合は交互に積み重なる 1-1 超格子の他に作製条件を制御することにより1格子と2格子を積み重ねた 1-2 超格子を見出した。 $m=1$ の Bi_2MoO_6 と $m=2$ の $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の場合は、1-2 超格子の他 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ と Bi_2MoO_6 が合わせて50格子積み重なった長周期超格子を見出した。さらに m 数が2異なる $m=1$ の Bi_2MoO_6 と $m=3$ の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の超格子を見出した。加えて、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の 2-1 超格子薄膜に希土類元素である Nd と La をドーピングすることによりイオン半径の違いや欠陥制御によりそれぞれ残留分極の増大と抗電界の減少することに成功した。

以上述べたように、本論文は Bi 層状構造の超格子構造を有する強誘電体薄膜の作製と評価を行い、材料科学と応用デバイスへの実用化に対し重要な成果を得ており、博士（工学）論文の価値あるものと認める。