

## 論文の内容の要旨

論文題目 欠陥制御によるビスマス系強誘電体単結晶の  
分極機能設計と高機能化

氏 名 北中 佑樹

強誘電体は、自発分極 ( $P_s$ ) を持ち、その  $P_s$  の向きが電界の印加により反転する機能を有する。強誘電体の分極反転機能は、不揮発性メモリーや圧電素子などの様々な電子デバイスに広く用いられている。それらのデバイスの多くには、チタン酸ジルコン酸鉛 [(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub>] に代表される鉛系強誘電体材料が独占的に使用されており、人体に有害な鉛が多量に含まれている。一方、近年の環境意識の高まりから、電子デバイスにおける鉛の使用を規制する動きが広がっており、強誘電体デバイスにおいても材料の非鉛化が急務となっている。近年、鉛を含まない強誘電体材料として、ビスマス系強誘電体材料が注目されている。主にセラミックスや薄膜において、ビスマス系強誘電体のデバイス特性向上を目指した研究が世界各国で行われているが、鉛系材料を代替しうるほどの決定的な特性向上には至っていない。特性向上のための材料開発指針を得るには、粒界や基板の影響がない単結晶における系統的な物性評価が望まれる。しかし、多くのビスマス系強誘電体単結晶において、強誘電・圧電特性の有用な報告例はほとんど無い。これは、結晶育成時に Bi の揮発に伴って生じる格子欠陥が、電界による  $P_s$  反転を妨げ、特性を劣化させるためである。格子欠陥が引き起こす特性劣化は、揮発性元素 (Pb, Bi, アルカリ金属など) を含む多くの強誘電体における共通の問題となっている。

本研究は、ビスマス系強誘電体における特性劣化のメカニズムを解明し、ビスマス系強誘電体における機能設計指針を得ることを目的としている。雰囲気の高酸素分圧 (高  $P_{O_2}$ ) 化によって、結晶育成時における欠陥の生成を抑制し、ビスマス系結晶の高機能化を図った。単結晶の育成手法として、種結晶の使用により結晶成長の制御が可能な溶液引き上げ法 [Top-Seeded Solution Growth (TSSG) 法] を採用した。フラックス法では結晶成長が困難な低温度域において結晶を育成して、欠陥の生成を抑制することにより、高品質かつ高機能なビスマス系結晶の育成に成功した。圧電応答顕微鏡 (Piezoelectric Force Microscope: PFM) 観察および第一原理計算により強誘電ドメインの微細構造解析を行い、特性劣化のメカニズムを解明した。結晶の格子欠陥濃度を大幅に低減させる高圧酸素下 TSSG 法を新規に開発し、高機能なビスマス系強誘電体結晶を得るための設計指針を確立した。

以下に、本論文の構成を示す。

第1章では、本論文の序論として、研究背景および目的を述べた。

第2章では、本研究で新たに開発した高圧酸素下TSSG法について述べた。結晶育成炉の加熱方法や炉内構造を検討し、有限体積法に基づく熱流体解析を併用して、結晶育成環境の最適化を行った。高圧酸素下における炉内の温度環境を制御する上で、熱対流の抑制が極めて重要であった。融液近傍の温度分布を最適化し、TSSG法による単結晶育成に適した結晶成長環境を構築した。

第3章では、高圧酸素下TSSG法によるチタン酸ビスマス( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : BiT)強誘電体単結晶の育成、および特性評価結果について述べた。種々の育成温度( $T_{\text{growth}} = 960\text{ }^\circ\text{C} \sim 1075\text{ }^\circ\text{C}$ )において、シードからの単核成長を達成し、BiT単結晶の引き上げに成功した。単核成長によって結晶成長を促進させることで、通常のフラックス法では結晶育成が困難な低温( $T_{\text{growth}} = 960\text{ }^\circ\text{C}$ )で、BiT結晶の育成が可能となった。高圧酸素下TSSG法により育成したBiT結晶の、 $a(b)$ 軸方向において分極特性を測定した結果、 $T_{\text{growth}} = 1075\text{ }^\circ\text{C}$ で育成した結晶は、残留分極 $P_r = 46\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 $E_c = 35\text{ kV}/\text{cm}$ を示した。一方、低い育成温度( $T_{\text{growth}} = 960\text{ }^\circ\text{C}$ )において高 $P_{\text{O}_2}$ 下TSSG法で得られた結晶は、きわめて矩形性の良いヒステリシス曲線を示し、大きな $P_r$ ( $48\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )と低い $E_c$ ( $29\text{ kV}/\text{cm}$ )を示した。大気中でフラックス法により育成したBiT単結晶の分極特性( $P_r = 38\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 38\text{ kV}/\text{cm}$ )と比べて、非常に優れた強誘電特性であった。高 $P_{\text{O}_2}$ 下の低温育成によりリーク電流密度( $J$ )が約2桁減少し、 $60\text{ kV}/\text{cm}$ の電界下において $10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$ 程度の非常に小さい $J$ が達成された。また、高 $P_{\text{O}_2}$ 下TSSG法で得られた結晶( $T_{\text{growth}} = 1075\text{ }^\circ\text{C}$ )において、世界で初めて共振・反共振法によるBiT単結晶の圧電特性評価に成功した。決定された電気機械結合定数 $k_{11}$ は37%、圧電定数 $d_{11}$ は37 pC/Nであった。

第4章では、高圧酸素下TSSG法によるチタン酸ビスマナトリウム( $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ : BNT)強誘電体単結晶の育成、および特性評価結果について述べた。高圧酸素下TSSG法により、種結晶からの単核成長に成功し、 $(100)_{\text{cubic}}$ 面が明瞭に現れた $6 \times 6 \times 3\text{ mm}^3$ 程度のBNT単結晶が得られた。フラックス組成の最適化により、従来の育成法と比べて $150\text{ }^\circ\text{C}$ 程度低い $T_{\text{growth}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ の低温で、結晶の育成に成功した。得られたBNT単結晶の $\langle 100 \rangle_{\text{cubic}}$ 方向における分極特性を評価した結果、 $P_r$ は $33\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c$ は $19\text{ kV}/\text{cm}$ であった。大気中育成(フラックス法)により得られた結晶( $P_r = 18\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 36\text{ kV}/\text{cm}$ )と比べて、非常に大きな $P_r$ および低い $E_c$ を示した。結晶の $J$ についても、高圧酸素下TSSG法育成により、1桁程度低減した。以上の結果から、BiTと同様に、BNTにおいても高 $P_{\text{O}_2}$ 下TSSG法が結晶の高機能化に有効であることを示した。

第5章では、高圧酸素下TSSG法による結晶高品質化のメカニズムを考察するため、強誘電体単結晶中に形成される強誘電ドメインの微細構造を、PFMにより観察した。BiTは結晶の $a$ 軸方向および $c$ 軸方向にそれぞれ反転可能な $P_s$ 成分( $P_{s(a)}$ ,  $P_{s(c)}$ )を持ち、複雑なドメイン構造を形成することが知られている。BiT単結晶の $a$ - $b$ 面および $a(b)$ - $c$ 面においてPFM観察を行うことで、BiTの $P_{s(a)}$ と $P_{s(c)}$ により形成されるドメイン構造の観察を達成した。BiTの $a(b)$ 軸方向に電界を印加した際の分極反転( $P_{s(a)}$ 反転)に伴うドメインダイナミクスをPFM観察によ

り解析した結果、BiTの分極反転は180°ドメインの生成・成長により達成されること、および $P_s$ 反転が阻害(クランプ)された90°ドメインが結晶中に残留することで、分極特性が劣化することが示された。高 $P_{O_2}$ 下TSSG法で育成した高機能BiT結晶においては、90°ドメインはほとんど観察されず、ほぼ結晶全域において $P_s$ が電界印加方向を向いていた。この結果は、高機能結晶ではほぼ全域で $P_s$ が反転していることを示している。結晶において測定される $P_r$ の値は、電界印加により $P_s$ が反転した領域の体積分率に比例する。高 $P_{O_2}$ 下で育成したBiT結晶において、反転がクランプされた90°ドメインが減少し、結晶のほぼ全域で $P_s$ が反転した結果、特性向上が達成されたことが明らかとなった。

第6章では、 $P_s$ 反転挙動に及ぼす格子欠陥の影響についての知見を得るために、 $PbTiO_3$ (正方晶系ペロブスカイト)の強弾性(90°)ドメインと格子欠陥の相互作用を、第一原理計算により評価した。酸素空孔およびAサイト空孔の安定サイトを評価した結果、最安定サイトはいずれもドメイン壁近傍に存在することが判明した。格子欠陥の最安定サイトが90°ドメイン壁近傍に存在する理由は以下のように考察される。バルク領域と比べて、強弾性ドメイン壁近傍において、ドメイン壁に対し垂直方向の $P_s$ 成分が減少する。この結果は、ドメイン壁に電位障壁が生じ、電界(反電場)が発生することを示している。電荷を帯びた格子欠陥は、反電場によってドメイン壁近傍の安定サイトに蓄積して、ドメイン壁が格子欠陥位置で安定化され、電界によるドメイン壁の移動がクランプされる。酸素空孔が90°ドメイン壁に対してより大きな安定化効果を示したこと、および酸素空孔がAサイト空孔と比べて大きな移動度を持つことから、ビスマス系結晶におけるクランプされた強弾性ドメインは、ドメイン壁の移動が酸素空孔の蓄積により妨げられて、 $P_s$ 反転が阻害されたために形成されたと結論した。

最後に第7章で、本研究で得られた結果を総括した。育成雰囲気の高 $P_{O_2}$ 化および結晶育成の低温化により、格子欠陥濃度を大幅に低減させることが可能な高 $P_{O_2}$ 下TSSG法を新規に開発し、従来にない高特性を示すビスマス系強誘電体結晶の育成に成功した。PFM観察および第一原理計算により、結晶育成時に生成する酸素空孔が、強弾性ドメイン壁の移動をクランプすることによって、特性劣化を引き起こすことが明らかになった。育成時の高 $P_{O_2}$ 化および結晶育成の低温化が酸素空孔の生成を抑制した結果、欠陥の影響が極めて小さい、高特性を示す単結晶が得られた。本研究で提案する高 $P_{O_2}$ 下TSSG法が、ビスマス系強誘電体単結晶の高機能化に有効な手法であることを示し、欠陥制御による $P_s$ 反転挙動の制御が、分極機能設計に重要であることを実証した。