

研究課題別評価

1 研究課題名:欠陥エンジニアリングによる新規強誘電機能の発現

2 研究者氏名:野口 祐二

3 研究のねらい:

不揮発性メモリーや圧電アクチュエータなどの様々なデバイスに応用されている強誘電体のほとんどは、有害な鉛を含むチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)である。不法に廃棄された PZT デバイスから溶出した鉛が地球環境に深刻な被害をもたらすことが懸念されるため、非鉛強誘電体・圧電体の開発が急務であり緊急な課題となっている。固溶体の形成や金属組成の検討など、PZT で培った材料開発が非鉛系でも試みられている。しかし、PZTを凌駕する非鉛強誘電体は開発されていない。既存の材料開発の延長では限界があることから、電子・原子スケールでの局所構造に基づいた新たな材料設計指針を確立し、非鉛強誘電体を設計・開発することが強く望まれている。

本研究では、層状構造をもつ遷移金属酸化物を対象として、格子欠陥を積極的に導入・制御する「欠陥エンジニアリング」による、新規な強誘電機能の発現、および PZT を凌駕する非鉛強誘電体の開発、を目的とした。具体的には、1)欠陥制御による材料設計指針の確立、2)陽イオン欠陥エンジニアリングによる強誘電性格子歪みの増強効果、3)層状欠陥エンジニアリングによるストレス誘起強誘電性、に関する研究を行った。

4 研究成果

1)欠陥制御による材料設計指針の確立

層状構造をもつチタン酸ビスマス($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: BiT)は、比較的大きな自発分極(P_s)をもつ強誘電体であることから、不揮発性メモリーや非鉛圧電材料として期待されている。しかし、現在までに得られている多結晶体や薄膜の P_r は小さく、BiT デバイスの実用化には至っていない。本研究では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の分極特性を向上させるための材料設計指針を確立することを目的として、高温中性子回折および第一原理バンド構造計算により、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の格子欠陥の解析を行った。さらに、単結晶を用いた物性評価により、高品質 BiT デバイスのための欠陥制御について検討した。

強誘電相において、 TiO_6 八面体の回転・チルトに起因する大きな構造歪みが観察された。常誘電相(700°C)における核密度分布を解析した結果、ペロブスカイト層の中間に位置する O1 サイトにおいて、酸素の核密度分布が空間的に大きく広がっていた。この結果は、O1 サイトに多量の酸素空孔が存在し、その空孔を介して酸化物イオンが自己拡散していることを直接的に示している。BiT 結晶の a(b)軸方向における大きな酸化物イオン伝導は、O1 サイトの多量の酸素空孔に起因していることが明らかになった。

第一原理電子バンド計算により、常誘電相(正方晶: A/mmm)における空孔形成エネルギー(E_v)を計算した。酸化ビスマス層の Bi2 に比べ、ペロブスカイト A サイトに位置する Bi1 の E_v が 2eV 程度小さかった。この結果は、熱処理により Bi1 サイトに Bi 空孔が生成することを示している。

高温の常誘電状態において、Bi1 サイトにBi 空孔(負に帯電)が形成し、電荷中性条件を満足するために、最近接にある O1 サイトに酸素空孔(正に帯電)が生成する。強誘電相転移して室温に冷却される過程で、Bi 空孔は凍結されるのに対し、酸素空孔はある程度の移動度をもつ。酸素空孔は、ドメイン壁における電荷や歪み場と強く相互作用することで、ドメイン壁近傍で安定化される。この結果、酸素空孔がドメイン壁をピンングし、分極特性を劣化させる。BiT の分極特性向上には、熱処理時の Bi 空孔の生成を抑制することが重要であることを突き止めた。

BiT 結晶の a/b 軸方向のリーク電流特性を評価した結果、空気中で育成した結晶は、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{A/cm}^2$ のリーク電流を示した。酸素雰囲気での結晶育成(その後、空気中でアニール)により、リーク電流は劇的に低減し、 10^{-9}A/cm^2 オーダーのリーク電流が非常に小さい結晶が得られた。この結晶を高圧酸素($P_{O_2}=35 \text{MPa}$)でアニールした結果、リーク電流密度は一桁大きくなり、絶縁性が低下した。高圧酸素アニールにより酸素空孔が減少したにもかかわらず、リーク電流が増大した結果は、BiT 系において酸素量の最適化が必須であることを示している。

空気中で育成した結晶の $P_r(a \text{ 軸方向})$ は $37 \cdot \text{C/cm}^2$ であった。酸素雰囲気中で育成した結晶は、大きな $P_r(48 \cdot \text{C/cm}^2)$ を示した。結晶育成時の酸素分圧の増加により Bi 空孔(Bi1 サイト)の生成が抑制され、さらに酸素空孔(O1 サイト)量を最適化することで、高い絶縁性と大きな P_r が得られた。本研究により、ビスマス層状構造強誘電体の欠陥制御による材料設計指針: ①高酸素圧下における焼成により Bi 空孔の生成を抑制する; ②アニールにより酸素量を最適化する、が確立された。

2)陽イオン欠陥エンジニアリングによる強誘電性格子歪みの増強効果

ビスマス層状構造強誘電体に属する $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) は、抗電界(E_c)が小さく、電極に Pt を使用した場合にも耐久性にすぐれていることから、低電圧動作のメモリー材料として期待されている。しかし、残留分極(P_r)が小さいことが課題となり、その実用化は進展していない。本研究では、陽イオン欠陥を多量に含む SBT 単結晶の育成に世界に先駆けて成功し、陽イオン欠陥導入による強誘電性格子歪みの増強効果を実証した。この成果により、次世代の強誘電体メモリーに要求される $20 \cdot \text{C/cm}^2$ の残留分極を欠陥制御 SBT でクリアできることを示した。

定比組成 SBT の P_r は $18 \cdot \text{C/cm}^2$ であった。約 8% の Sr 空孔導入(ペロブスカイト A サイトの組成: $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.12}\square_{0.08}$)により、 P_r は 1.5 倍の $28 \cdot \text{C/cm}^2$ にまで飛躍的に向上した(Pb 系薄膜と同程度の P_r)。中性子構造解析の結果、欠陥導入による P_r の向上は、 Bi_2O_2 層とペロブスカイト層の相対変位の増大、および $a-b$ 面内における TaO_6 八面体回転角の増大に起因していることが明らかになった。放射光 XRD の精密構造解析により得られた電子密度分布において、 $a-b$ 面内において、欠陥導入により A サイトイオンと酸化物イオン間において、共有結合に起因する電子密度の増大が、分極方向(a 軸方向)にのみ確認された。バンド計算の結果、陽イオン欠陥導入による強誘電性イオン変位の増強は、①陽イオン空孔に起因する局所歪み、②A サイトの Bi6p 軌道と最近接酸素の 2p 軌道の混成、により発現することが明らかになった。陽イオン欠陥エンジニアリングが、強誘電性イオン変位の増強をもたらし、 P_r の飛躍的な向上に有効であることを、単結晶を用いた研究により実証した。

3) 層状欠陥エンジニアリングによる巨大分極の発現

ビスマス層状構造強誘電体は、一般式(Bi_2O_2) ($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)で表され、酸化ビスマス層(Bi_2O_2)とペロブスカイト層($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)が交互に積み重なった層状構造をもつ。ここで m は酸化ビスマス層に挟まれた BO_6 八面体の数を表す。本研究では、BiT ($m=3$) 結晶に積層欠陥として BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBTi, $m=4$) 層を導入する層状欠陥エンジニアリングにより、非鉛ペロブスカイト結晶で世界最高の P_r が得られ、PZT を凌駕する分極特性を達成した。

BiT-BBTi 単結晶の(00/)面の X 線回折図形において、 $m=3-4$ の超格子構造に起因する 00/ 回折線が確認された。透過型電子顕微鏡写真において、 $m=3-4$ からなる積層欠陥が高密度に導入されていることを確認した。

誘電率の温度依存性を評価した結果、BiT-BBTi 結晶のキュリー温度 (T_c) は約 540°C であった。BiT 結晶の T_c が約 675°C、BBTi 結晶の T_c が約 410°C であり、BiT-BBTi の T_c がこれらの値の間に位置していた。BiT-BBTi 結晶の a 軸方向における強誘電ヒステリシスループを測定した結果、非常に大きな $P_r=50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が観測された。ここで BiT-BBTi を構成する単体の BiT および BBTi 結晶における P_r はそれぞれ約 $48\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、および $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。この大きな P_r は、超格子構造において、酸化ビスマス層の Bi イオン変位が自発分極の増大に寄与していることを示唆している。BiT と BBTi のペロブスカイト層は格子長が異なるため、そのサイズミスマッチから構造的ストレスが生じる。これを緩和するために Bi イオンが a 軸方向に変位し、BiT-BBTi が大きな P_r を示したものと考えられる。本来は常誘電相として働く酸化ビスマス層において、層状欠陥エンジニアリングにより強誘電性イオン変位(ストレス誘起強誘電性)が誘起され、巨大な分極特性が発現することが明らかになった。

さらに、2) で示した陽イオン欠陥エンジニアリングと層状欠陥エンジニアリングの複合効果を検証した。Ba 欠損 Bi 過剰 BiT-BBTi 結晶において、巨大な分極特性 ($P_r=61\mu\text{C}/\text{cm}^2$) の発現に成功した。この $61\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という大きな P_r は、非鉛ペロブスカイト結晶で最も大きいだけでなく、PZT をも凌駕する。陽イオン欠陥導入に伴う強誘電性歪みの増強効果、および層状欠陥導入によるストレス誘起強誘電性の複合効果により、巨大な P_r が得られたと推察される。現在、電子顕微鏡による局所構造の解析により、この結晶における大きな P_r の起源の解明を行っている。

5 自己評価

本研究では、三種類の格子欠陥(陽イオン欠陥、酸素空孔、層状欠陥)を積極的に導入・制御する欠陥エンジニアリングにより、新規な強誘電機能の発現と強誘電性の飛躍的な向上を目指した。従来、格子欠陥は強誘電特性に悪影響を及ぼすと考えられ、格子欠陥を除去する材料開発が主流であった。本研究において、格子欠陥により誘起される「強誘電性格子歪みの増強効果」および「ストレス誘起強誘電性」を見いだすことができた。また、層状欠陥エンジニアリングを 3D 構造のペロブスカイト型強誘電体に展開した結果、残留分極が飛躍的に向上し、PZT セラミックスをはるかに凌駕する 0.8%もの電界誘起歪みが得られた。当初は意図していなかったこの成果は、さきがけ研究で支えて頂いた基盤研究が、層状系(二次元)だけでなくペロブスカイト系(三次元)で実

を結んだ結果である。

一方、スタート時に研究目的として掲げた強誘電性・強磁性融合機能による新機能の発現を目指した研究は、層状結晶における磁性元素の固溶量があまりにも微量であるため、残念ながら頓挫しているのが現状である。結晶のフレキシビリティをもたらず欠陥制御により、磁性元素を多量に含有する強誘電体も作製可能であると考えている。また、初期の目的として掲げた層状強誘電体特有のドメイン構造を利用した高密度記録デバイスの作製も、現状では強誘電ドメインの二次元成長を確認したに留まっている。層状強誘電体の欠陥エンジニアリングによりドメイン壁の二次元移動度を制御することで、ペロブスカイト構造やイルメナイト構造の強誘電体では達成できない超高密度記録媒体を作製できると期待している

陽イオン欠陥・層状欠陥複合効果により発現する巨大な分極の起源にも不明な点が数多く残されている。これらの課題は、さきがけ発展研究課題(SORST)で克服し、さらなる高機能性強誘電体を開発できるよう、研究を進めていきたい。そして、最終的には、様々な格子欠陥を系統的に包括する学問体系「欠陥工学」の構築に貢献したいと考えている。

6 研究総括の見解：

格子欠陥を積極的に導入して制御することで新規な強誘電機能の発現と強誘電性の飛躍的な向上を目指した研究で、非鉛強誘電体として産業界の関心が高い課題である。高温中性子回折と第一原理バンド構造計算をもとに、チタン酸ビスマスの特性向上には熱処理時のBi空孔制御が重要であることを明らかにし、次世代の強誘電体メモリーの要求を満たすような陽イオン欠陥を多量に含む単結晶を世界で始めて育成し、欠陥導入による強誘電性格子歪みの増強効果を実証した。また、ビスマス層状構造強誘電体結晶に積層欠陥を導入して、非鉛ペロブスカイト結晶では世界最高の残留分極を達成し、層状欠陥による巨大分極の発現を示すなど、注目に値する成果を得ている。一方、強誘電性と強磁性を融合した新機能の追求については、層状結晶への磁性元素固溶量の問題で、残念ながら実現していない。結晶構造へのフレキシビリティ付与や固溶量増大をもたらず欠陥の役割をさきがけ発展研究課題(SORST)で追求することで、更なる展開を期待したい。

7 主な論文等：

発表論文(45 件)

1. Yuji Noguchi, Takanori Matsumoto and Masaru Miyayama, “Impact of Defect Control on the Polarization Properties in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Single Crystals”, *Japanese Journal of Applied Physics (Express Letters)*, **44**(19), L570–572 (2005).
2. Tomo Kobayashi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Enhanced spontaneous polarization in superlattice-structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ single crystals”, *Applied Physics Letters*, **86** (1), 012907 (2005).
3. Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Kenichi Oikawa, and Takashi Kamiyama, “Cation-vacancy-induced low coercive field in La-modified $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ”,

Journal of Applied Physics, **95** (8), 4261–4266 (2004).

4. Masayuki Soga, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Domain structure and polarization properties of lanthanum-substituted bismuth titanate single crystals”,
Applied Physics Letters, **84**(1), 100–102 (2004).
5. Yuji Noguchi, Atsushi Kitamura, Lee-C. Woo, Masaru Miyayama, Kenichi Oikawa and Takashi Kamiyama, “Praseodymium-Modified $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ with Improved Polarization Properties at Low Electric Field”,
Journal of Applied Physics, **94**(10), 6749–6752, (2003).

特許(1 件)

1. 特願 2004-019132, 野口祐二、宮山 勝、「ビスマス層状構造強誘電体結晶およびその製造方法ならびにそれを用いた電子デバイス」(2004)

受賞(2 件)

1. 2003 年 3 月 日本セラミックス協会第 28 回学術写真賞, 優秀賞, 「強誘電マイクロドメイン」
2. 2003 年 5 月 第 57 回(平成 14 年度)日本セラミックス協会, 進歩賞「ビスマス層状構造強誘電体の構造と強誘電物性に関する研究」

招待講演(7 件)

1. Y. Noguchi, T. Kobayashi and M. Miyayama, “Large Spontaneous Polarization in Superlattice-Structured Bismuth Layered Ferroelectric Crystals”, 107th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society (2005.4) AM-S17-4-2005.
2. Y. Noguchi, T. Kobayashi and M. Miyayama, “Defect engineering for large remanent polarization in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric single crystals”, 4th Asian Meeting on Electroceramics (2005.6) I-024.
3. Y. Noguchi, M. Soga, M. Miyayama, H. Okino and T. Yamamoto, “DOMAIN STRUCTURE OF BISMUTH-TITANATE-BASED SINGLE CRYSTALS OBSERVED WITH PIEZOELECTRIC-FORCE MICROSCOPY”, The 8-th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (2004.8) S02-Tup10.
4. Y. Noguchi, K. Murata and M. Miyayama, “Defect-Engineering Approach to Bismuth-Layer Structured Ferroelectrics”, 106th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society (2004.4) AM-S18-28-2004.
5. Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Osada, M. Kakihana, “Defect Engineering for Control of Polarization Properties in Bismuth Layer-structured Ferroelectrics”, International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics (2002.5) 30D-FU2-1IN.

取材(1 件)

1. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 第 94 号, 「有害な鉛を含まない新規強誘電体の開発」(2005).

得られた研究成果の科学技術に対する貢献(2 件)

1. 1T 型強誘電体メモリー用新材料を開発, 実用化に弾み(2003).
2. 非鉛ペロブスカイト結晶で世界最高の残留分極値を達成, 新材料として期待(2005).

外国の研究機関との交流

1. Prof. Chaojing Lu, Hubei University, China.
2. Prof. Zhi-Xun Shen, Stanford University, USA.