

氏名	顔景丹 YAN JINGDAN
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第903号
学位授与の日付	平成25年9月4日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Structure and Ferroelectric Properties of BiFeO ₃ -Based Thin Films (BiFeO ₃ をベースとした薄膜の構造と強誘電的性質)
論文審査委員	主査 教授 五味 學 教授 柿本 健一 准教授 早川 知克 教授 Huaihe Song (北京化工大学)

論文内容の要旨

The BiFeO₃-based thin films are prepared by simple chemical solution deposition (CSD) method in this study. Based on the research of excess Bi and chemical substitution induced property evolution, we get a clear understanding of the relationship between strain and polarization properties. The outline of each chapter is described below.

In Chapter 1, structure, phase transition and ferroelectric properties of BiFeO₃ are generally introduced. Moreover, the introduction of chemical solution deposition method and objects of this work are presented.

In Chapter 2, polycrystalline BiFeO₃ thin films with overdosed Bi up to 15 mol% are prepared. All the films crystallize in R3c structure after annealing at 550 °C for 5h by normal furnace. The structure analysis by the out-of-plane and the in-plane X-ray diffraction show that the film with 5 mol% excess Bi has the smallest lattice parameters indicative of the low ion vacancies and is strongly strained. Moreover, long-time annealing is benefit for crystallization and building up stress, which will further enhance polarization. It is found that the value of saturation polarization is strongly

correlated with the crystal deformation induced by in-plane tensile stress. These indicate that the excess Bi greatly influences the polarization properties of BiFeO₃ thin films via enhancement of lattice deformation induced by in-plane stress.

In Chapter 3, the influence of LaNiO₃ bottom electrodes on the structure and polarization properties of top BiFeO₃ films are detected. 650 °C-annealed LaNiO₃ layer shows better crystallinity, offering a potential for growing high quality BiFeO₃ film on it. 500 °C-Tube 5h annealed films, which are deposited on 650 °C-annealed LaNiO₃, show larger Pr value, attributed to the high in-plane strain achieved by long-time and low-temperature annealing.

In Chapter 4, doping of Al on Fe-site is carried out. BiFe_{1-x}Al_xO₃ thin films are fabricated by CSD method and crystallize in R3c, Cm or T phase depending on annealing temperature. The T phase is formed under high temperature (900 °C) and high Al concentration (x=0.2-0.4). While the Cm phase is likely to appear in the region of low temperature (500-550 °C) and high Al concentration (x=0.2-0.4). There is an obvious co-existence region for R3c and Cm phase (x=0.2), which is known as the pleomorphic phase boundary (PPB), similar as morphotropic phase boundary (MPB). The large Pr value of 145 μC cm⁻² is observed at PPB.

In Chapter 5, doping of Ga on Fe-site is carried out. BiFe_{1-x}Ga_xO₃ thin films are fabricated by CSD method and crystallize in R3c and/or Cm phases. The coexistence of R3c-Cm phases is observed at x=0.1-0.2, which is the PPB. It is found that the polarization can be greatly enhanced around PPB, with Pr value of 230 μC cm⁻². The Pr value of 230 μC cm⁻² observed in BiFe_{1-x}Ga_xO₃ films is the highest value ever been measured in ferroelectric. These results suggest that modification of Fe-site for BFO induces phase instability and provides a possibility for formation of PPB. The change of polarization switching paths around PPB between R3c and Cm phase may be responsible for the appearance of the huge polarization.

In Chapter 6, the conclusions for the total research are summarized.

So far the presence of MPB in PZT-based piezoelectric ceramics is confirmed to be the most important region where very large piezoelectric responds can be obtained. In our study, MPB-like PPB can be achieved at low temperature and normal atmosphere by simple CSD method in BiFeO₃-based films. Bi is nontoxic in its oxide forms, and BiFeO₃-based system is considered to be a good alternative to Pb-based system. It opens a new path to research the lead-free electric devices.

論文審査結果の要旨

磁気的および誘電的秩序を同時に持ったマルチフェロイック材料は電界および磁界により独立にその機能性制御が可能のため期待される材料である。本論文は、その有望な材料であるペロブスカイト構造を持つ BiFeO_3 薄膜における欠陥および結晶構造の強誘電性に及ぼす影響について基礎的な立場より詳細に論じたものである。

第1章では、 BiFeO_3 の構造と物性を概観し、従来の研究と課題を述べた上で、本研究で用いる薄膜形成手法および本研究の目的について述べている。

第2章では、過剰 Bi 添加が BiFeO_3 多結晶薄膜の構造および強誘電性に与える影響について詳細に検討している。多結晶薄膜の面内 X 線構造解析およびラマン分光測定から、薄膜には Bi 過剰量に依存して大きな面内歪が入り、格子の変形を介して強誘電分極に影響すること、および蒸発した Bi の補償により欠損の最も少ない薄膜で最大の分極量が得られることを明らかにし、従来の問題となっていた多結晶膜における低分極値は過剰添加により補償された Bi 欠損量の変動に起因していることを指摘している。

第3章では、電気特性測定に用いる下地電極 LaNiO_3 層の結晶配向性が BiFeO_3 薄膜の構造とその電気特性に及ぼす影響について調べている。電極層の熱処理温度と BiFeO_3 薄膜の結晶性および強誘電分極特性の検討から、結晶性の高い電極層上には、正方晶対称性を持つ BiFeO_3 に対し予測された $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に近い大きな分極が観測されることを見出している。

第4章では、Al を B サイトに置換した BiFeO_3 の構造転移と電気的性質について検討している。B サイトの他イオンによる置換はペロブスカイト構造のトレランスファクターに関連して構造安定性と係るため興味を持たれるが、10~30mol% Al 置換した薄膜では、従来、高温高压相として知られていた Cm 相が大気圧下 500~600°C の領域で得られることを初めて明らかにしている。また、この Cm 相と通常の $R3c$ 相のモルフォトロピック相境界付近で $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に近い大きな分極が観測されることを見出している。

第5章では、Ga を B サイトに置換した BiFeO_3 の構造転移と電気的性質について検討している。Al 置換と同様、10~30mol% Ga 置換した薄膜に対し、大気圧下 500~600°C の領域で明確な Cm 相の存在を初めて明らかにしている。また、この Cm 相と $R3c$ 相の相境界付近で世界で初めて $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の巨大な強誘電分極が観測されることを見出し、相境界での構造不安定性が寄与している可能性を指摘している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上のように、本論文は、マルチフェロイック BiFeO_3 薄膜における Bi 過剰の効果や B サイト置換による高温高压相の低温常圧合成およびその相境界における巨大な強誘電分極の発見など重要な知見が得られており、学術的に極めて高い価値を有している。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。