

論文内容の要旨

博士論文題目 Study on fatigue behavior of La and Nd substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films
(La および Nd 置換した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の分極反転疲労挙動に関する研究)

氏名 Zhong Ni

(論文内容の要旨)

現在広く不揮発性メモリとして使われているフラッシュメモリやEEPROMは、低消費電力化や動作速度の高速化が困難、書き換え回数が 10^5 回程度と限定される、などの問題あった。これらの問題を解決するために、強誘電体の分極反転を利用して記憶を高速に低消費電力で行なう不揮発性の強誘電体メモリ (NVFRAM) が提案され、その実用化が進められている。しかしながら、強誘電体には分極反転を繰り返すと分極が低下してしまう疲労特性という問題があり、書き換え回数に制限があることが NVFRAM 普及の妨げになっている。

そこで本論文では NVFRAM で広く用いられ疲労現象が少ないとされる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) 薄膜について、異元素置換や酸素中アニールなどにより薄膜中の欠陥を制御することで疲労特性の改善を図り、疲労発生メカニズムを明らかにすることを目的としている。

第1章では、NVFRAMの現状と課題について述べたあと、疲労特性について現在明らかにされている現象やメカニズムについて述べた。

第2章では、本研究で用いる試料の作製方法ならびに評価方法について概説した。

第3章では、La 置換した BiT ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BLT)) について、異なる温度ならびに雰囲気下で焼成を行い、誘電特性の温度並びに周波数依存性を調べた。その結果、誘電特性の温度依存性に見られる 250°C 、 400°C 、 500°C 付近の誘電異常はそれぞれ異なる結晶欠陥に起因していることを明らかにし、さらにその欠陥種の特定を行った。

第4章では、Nd 置換した BiT ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BNT)) において、Nd の置換量の増加に伴いグレインサイズが小さくなり飽和分極量が低下する一方で、

疲労耐性が向上し、特に $x=0.8$ の置換量では疲労が見られなくなることを明らかにした。また、分極疲労測定時において疲労サイクルが $1\sim 10^6$ 回では分極量が増加するが、 $10^7\sim 10^9$ 回では低下する現象が見られ、それらが異なる機構により発現することを見出した。

第 5 章では、La 置換した BiT ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BLT)) の疲労挙動を調べ、BNT の場合と同様に La 置換の増加により疲労耐性が向上することを明らかにした。また La 置換量が少ない場合、疲労サイクル $1\sim 10^6$ 回の間で分極量が増加するとともに、疲労サイクルが 10^7 回以上の領域で比誘電率が低下することを見出した。これらの現象は La 置換により酸素欠陥などの結晶欠陥を抑制すること、および強誘電体／電極界面に常誘電体層が形成されることによるものと推定した。

第 6 章では、組成や作製条件の異なる種々の試料について、疲労挙動を測定した結果をもとに、それらを総合的に説明可能な新たなモデルを構築しその妥当性について検証した。

第 7 章では、得られた成果をまとめ本論文の結論とすると共に、今後の課題と展望について述べた。

以上のように、本論文では、強誘電体薄膜の疲労挙動について、種々の試料について詳細な検討を行ない、それらの挙動を総合的に説明できる新たなモデルを構築しており、今後の疲労特性の改善に必要な新たな知見を示している。

(論文審査結果の要旨)

近年の IT 化社会の急速な進展に伴い電源を切ってもメモリ内容が消えないという特徴を持つ不揮発性メモリの需要は年々増加している。そのため、近年強誘電体の分極反転を利用して記憶を行なう不揮発性強誘電体メモリ (NVFRAM) の実用化が進められているが、強誘電体には分極反転を繰り返すと分極が低下する疲労現象という問題があり、広く普及するまでには至っていない。

そこで本論文では NVFRAM で広く用いられ、疲労現象が少ないとされる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) 薄膜について、異元素置換や酸素中アニールなどにより薄膜中の欠陥を制御することで疲労挙動の改善を図り、疲労発生のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

本論文では、まず、NVFRAM の現状と課題について述べたあと異元素置換ならびに焼成条件制御により結晶欠陥の制御を行い、疲労特性の改善とそれらを総合的に説明できる新たなモデルを提案することという研究方針を明らかにした。

まず、La 置換した BiT ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BLT)) について、異なる焼成温度並びに雰囲気下で焼成を行って、誘電特性の温度並びに周波数依存性を調べ、 250°C 、 400°C 、 500°C 付近に見られる誘電異常はそれぞれ異なる結晶欠陥に起因していることを明らかとし、その欠陥種の特定制を行った。

次に、Nd 置換した BiT ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BNT)) について、Nd の置換量の増加に伴いグレインサイズが小さくなり飽和分極量が低下する一方で、疲労耐性が向上し、特に $x=0.8$ の置換量では疲労が見られなくなることを見出した。また、分極疲労測定時において疲労サイクルが $1\sim 10^6$ 回では分極量が増加するが、 $10^7\sim 10^9$ 回では低下する現象が見られ、それらが異なる機構により発現することを明らかにした。

次に、La 置換した BiT ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BLT)) の疲労挙動を調べ、BNT の場合と同様に La 置換の増加により疲労耐性が向上することを示した。また La 置換量が少ない場合、疲労サイクル $1\sim 10^6$ 回の間で分極量が増加するとともに、疲労サイクルが 10^7 回以上の領域で比誘電率が低下することを見出した。これらの現象は La 置換により酸素欠陥などの結晶欠陥を抑制すること、および強誘電体/電極界面に常誘電体層が形成されることによるものと推定した。

最後に、本研究で得られた実験結果を総合し、それらを統一的に説明できる新たなモデルを提案した。

以上のように、本論文では、NVFRAM の解決課題の一つである疲労挙動について詳細な検討を行ない、耐疲労特性が改善する条件を明らかにするとともに新たな疲労発生のモデルを提案しており、応用上ならびに理論上大変有益な成果を得ている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。