

学 位 論 文 の 要 旨

ペロブスカイト型酸化物におけるスパッターアニール法による
固溶限界を超えた固溶体の形成

(Formation of Solid Solutions beyond Solubility Limits
in Perovskite-type Oxides by 'Sputter-Anneal' Method)

氏 名 阿光 美歩 印

ペロブスカイト型酸化物は、誘電材料や磁性材料、触媒として広く利用されている物質系であり、実用に際しては、複数の酸化物を固溶させて物性の制御、特性の向上が図られている。しかし、多くの場合、固溶組成には限界があり、固溶限界を超えた組成領域では相分離が生じ、混合物しか得ることができない。ペロブスカイト型酸化物のスパッタリングによる低温基板上への成膜においては、アモルファス薄膜試料が生成することが知られており、アモルファス試料中では構成イオンが均一に分散していることから、その結晶化により広い組成領域で固溶体が得られる可能性がある。本研究では、 $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ および $(\text{Ba,Ca})\text{ZrO}_3$ 系において、スパッタリングによりアモルファス薄膜試料を作製し、結晶化させることにより、これらペロブスカイト型酸化物の固溶組成領域の拡大と固溶体の誘電物性の解明を目指し、以下の研究を行った。

(1) $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 系における固溶組成領域の拡大とその誘電物性に関する研究

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、室温で強誘電性、圧電性、焦電性を示す誘電材料として重要な物質であり、コンデンサや圧電素子などに利用されている材料である。実用化に際しては、 BaTiO_3 に CaTiO_3 などの添加物を固溶させ $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 固溶体を形成することにより、その物性が制御されている。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 系には固溶限界が存在し、固相反応法における固溶限界は $x \leq 0.23$ および $0.87 \leq x$ と報告されている。固溶限界付近の組成領域においては大きな電歪等の興味深い物性の発現が報告されており、固溶組成領域の拡大は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の機能材料としての可能性を広げることが期待される。そこで本研究では、スパッタリングにより $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ のアモルファス薄膜試料を作製し、アニールにより結晶化させることで、これまでに例のない Ca 組成領域での固溶体試料の形成とその誘電物性の解明を目指した。

固溶限界を超えた $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 固溶体作製のために、Ca 組成 $x = 0, 0.20, 0.35, 0.50, 0.70, 0.90, 1$ の $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{CaTiO}_3)_x$ 焼結体を合成し、これをターゲットに用いて室温の石

英ガラス基板上に rf マグネトロンスパッタを行った。スパッタ法により得られた成膜試料は、粉末 X 線回折実験によりアモルファス構造をもつことが確認された。このアモルファス薄膜試料を比較的低温の 800 °C で 3 時間アニールすることにより、試料の結晶化が進行し、相分離することなく全 Ca 組成領域で $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 固溶体の形成に成功した。本研究で開発した‘スパッター-アニール法’では、組成の均一分散が達成されたアモルファス試料を、通常の固相反応法よりも低温の 800 °C でアニールするため、構成イオンの拡散は短距離となり、従来の固溶限界を超えた Ca 組成領域で $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 固溶体の形成が可能となったと考えられる。

さらに、得られた固溶体の誘電率には、 $x \sim 0.35$ で極大を示す特異な Ca 組成依存性が観測された。この誘電率の組成依存性は、 Ba^{2+} イオンを置換した Ca^{2+} イオンの周りに生じる空隙を利用して、 Ca^{2+} および Ti^{4+} イオンの変位が増大するためと理解された。

(2) $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 系への‘スパッター-アニール法’の適用と $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 固溶体の誘電特性に関する研究

本研究では、‘スパッター-アニール法’の固溶体形成法としての有効性を検証するために、マイクロ波領域での誘電材料として利用が期待されながら、広い不溶領域を有するために検討が遅れている $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 系において、固溶体の形成を試みた。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 固溶体作製のために $(\text{BaZrO}_3)_{1-x}(\text{CaZrO}_3)_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) の焼結体を合成し、これをターゲットに用いて室温の石英ガラス基板上に rf マグネトロンスパッタを行った。スパッタ法により得られた成膜試料はアモルファス構造を有することが確認された。このアモルファス薄膜試料を比較的低温の 800 °C で 3 時間アニールすることにより試料の結晶化が進行し、全 Ca 組成領域で $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 固溶体が単相で生成した。また、得られた固溶体の誘電率は、Ca 組成の増大に伴い連続的に減少することが明らかとなった。

‘スパッター-アニール法’の適用により固溶限界が極めて狭い $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ 系においても広い組成領域で固溶体の形成に成功したことは、本手法のペロブスカイト型酸化物系の固溶体形成に対する有効性を示している。

本研究において開発した‘スパッター-アニール法’は、その簡便性から様々な酸化物系の固溶体形成に適用可能であり、本手法を用いることで、他の酸化物系においても新たな固溶体形成が可能となると考えられる。これにより、固溶体の物性の組成依存性に関する理解が進み、固溶体のより精密な物性制御が可能となるものと期待される。

学 位 論 文 の 要 旨

Formation of Solid Solutions beyond Solubility Limits
in Perovskite-type Oxides by ‘Sputter–Anneal’ Method
(ペロブスカイト型酸化物におけるスパッタ–アニール法による
固溶限界を超えた固溶体の形成)

氏 名 阿光 美歩 印

Perovskite-type oxides are important materials as dielectric substances, catalysts, and so on, and their physical and chemical properties are often controlled and optimized by varying compositions. The extension of the solubility limit must bring information of value to understand the dependence of their properties on the compositions and open new possibilities for them as functional materials. Sputtering is a convenient way to prepare film samples of oxides, and formed samples on to substrates at low temperatures usually have amorphous structures. In the amorphous film sample, the constituent ions are uniformly dispersed so that it can crystallize only by short-range diffusion of the ions during annealing. Thus the sputtering and subsequent annealing can be a potential method to produce solid solutions of oxides avoiding phase separations. In this study, I tried to expand the solubility limit in perovskite-type oxide systems of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ by developing the ‘sputter–anneal’ method, and investigated the composition dependence of the permittivity in the solid solutions.

(1) Formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions without miscibility gap and their dielectric properties

Barium titanate (BaTiO_3) is an important dielectric material, and its dielectric properties are controlled by combined with additives such as CaTiO_3 in actual applications. The solubility limit of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ system has been reported to be $x \leq 0.23$ and $0.87 \leq x$ in the conventional solid-state reaction, and $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions with the compositions close to the solubility limit exhibit interesting properties such as large electrostriction. Thus, the extension of the solubility limit would make possible the investigation about the origin of those properties and also open new applications of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ as a functional material.

To produce $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions beyond the solubility limit, film sample formation was performed by rf magnetron sputtering using the targets of $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{CaTiO}_3)_x$ with the compositions x from 0 to 1 on to quartz glass substrates without heating the substrates. The as-prepared film samples by the sputtering were found to have amorphous structures by X-ray powder diffraction experiments. By annealing the as-prepared amorphous film samples at the rather low temperature of 800 °C for 3 h, crystallization proceeded in the samples, and $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions were obtained successfully in whole the Ca composition range without phase separation.

The permittivity of the formed solid solutions exhibited a peculiar Ca composition dependence. The dependence was well explained by the formation of extra space around Ca^{2+} ions substituted for Ba^{2+} ions.

(2) Application of ‘sputter–anneal’ method to $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ system and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ solid solutions

To examine the effectiveness of the ‘sputter–anneal’ method for the formation of solid solutions, the method was applied to $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ system, which has been actively studied as an attractive candidate for use in microwave applications and reported to have a quite narrow solubility limit in a conventional solid-state reaction. Film samples of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) having amorphous structures were prepared with the help of rf magnetron sputtering and then annealed at the moderate temperature condition of 800 °C for 3 h. By the procedure, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ solid solutions were successfully formed over the entire Ca composition range, and Ca composition dependence of the permittivity was revealed in the solid-solution system. The formation of solid solutions despite the narrow solubility limit demonstrates the usefulness and validity of the ‘sputter–anneal’ method for the formation of solid solutions in perovskite-type oxides.

The ‘sputter–anneal’ method developed in this study would produce new solid-solution materials in perovskite-type oxide systems and possibly in some other kinds of oxide systems. The method is expected to open a more precise understanding of the property dependences of oxide solid solutions on the compositions, which might allow detailed controlling of the properties more efficiently.