SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

マグネシウムニオブ酸鉛-チタン酸鉛固溶体薄膜の特性に及ぼす残留応力の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2016-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 新井, 貴司 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00024162

静岡大学博士論文

マグネシウムニオブ酸鉛-チタン酸鉛固溶体薄膜の特性に及ぼす残留応力の影響

新井　貴司

大学院自然科学系教育部

光・ナノ物質機能専攻

2015 年 12 月

目次

第一章　緒言 1

1.1. 背景 1

1.2. 強誘電体 2

1.3. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 3

1.4. 強誘電体薄膜の物性に影響を及ぼす因子 6

1.4.1. 化学溶液堆積法による薄膜作製 6

1.4.1.1. 出発物質の選択 7

1.4.1.2. 溶液調整 8

1.4.1.3. 堆積プロセス 8

1.4.1.4. ゲル形成プロセス 9

1.4.1.5. 熱処理中の有機種の除去 9

1.4.1.6. 結晶化プロセス 10

1.4.1.7. 配向制御 11

1.4.2. 残留応力・相境界 11

1.5. 緩和型強誘電体の応用 12

1.6. 本研究の目的 13

1.7. 本論文の構成 13

第二章　$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜形成に及ぼすプロセス因子の影響 18

2.1. はじめに 18

2.2. 配向制御 20

2.3. 一軸配向 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜の電気特性に及ぼす合成条件の影響 23

2.3.1. 実験方法 23

2.3.1.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 作製方法 23

2.3.1.2. 評価方法 26

2.3.2. 仮焼温度の影響 27

2.3.3. 鉛過剰量・結晶化温度の影響 30

2.3.4. 合成条件最適化 35

2.4. まとめ 39

第三章　Si 基板上 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜のエピタキシャル成長 43

3.1. はじめに 43

3.3. Si 基板上でのエピタキシャル成長 43

3.2.1. 実験方法 43

3.2.2. 電気特性 44

3.2.3. エピタキシャル成長の確認 47

3.3. まとめ 50

第四章　$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜の結晶相境界に及ぼす残留応力の影響 52
4.1. はじめに 52
4.2. 応力制御の方法 53
4.3. 残留応力測定 55
4.3.1. XRD による応力測定方法 55
4.3.2. エピタキシャル膜の残留応力 56
4.3.3. 一軸配向膜の残留応力 58
4.3.4. 局所領域の応力状態 61
4.4. 圧電特性の評価方法 63
4.5. エピタキシャル成長膜 64
4.5.1. 構造解析 64
4.5.2. 電気特性 67
4.6. 一軸配向膜 70
4.6.1. PMN-PT/LNO/Si 70
4.6.2. PMN-PT/LSCO/LNO/Si 74
4.7. 結晶相境界 77
4.8. まとめ 78

第五章　$0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ 薄膜の電気特性に及ぼす残留応力の影響 81
5.1. はじめに 81
5.2. 強誘電特性と残留応力の関係 81
5.3. 圧電特性と残留応力の関係 83
5.4. まとめ 86

第六章　結言 89

第一章

緒言

1.1. 背景

今日の高度情報化社会においては、膨大な情報が瞬時に処理・伝達され、製造やサービスなどの産業をはじめ、さまざまな分野で役立てられている。このような情報処理や伝達の発展は、種々の電子装置を作り上げる基となるデバイス・部品によるところが大きい。代表的な能動素子であるトランジスタや発光ダイオード、太陽電池へ応用される半導体デバイスのほかにも、抵抗器やスイッチなどの受動素子、機能性を有する圧電素子、センサなど多くのデバイスが存在する。

このようなエレクトロニクスの分野では、機器の小型化、高機能化、低コスト化のために、部品の小型化・集積度の向上・複合化・実装密度の向上が求められている。特に近年、シリコン LSI 製造で培ってきた微細加工技術を駆使して形成される MEMS 分野の発展は目覚ましい。機能性材料の Si 基板上への集積技術が急速に発達し、旧来の装置・システムを一挙に小型化させ、シリコンデバイスとして置き換わってきている。ここで、更に微細化・集積化に新しい機能を有する材料を組み合わせることにより、より優れた部品・デバイスの開発が期待される。近年注目される機能性材料として、アモルファスシリコン、酸化物高温超伝導体、透明導電膜、強誘電体などが挙げられる。

この中の一つ、強誘電体の有する圧電性に関する研究は盛んに報告されている。圧電体は力や歪みを加えることにより電荷が発生する性質(圧電正効果)や、電界の印加により力や歪みを発生する性質(圧電逆効果)を有する。圧電正効果を用いた応用に圧電発電がある。発電方法の一つに圧電床があり、床に設置した圧電体の上を人が歩くことで力が加わり、発電できる。これにはセラミックスの持つ機能性だけではなく、丈夫であるという構造性が大きな価値を発揮している。圧電逆効果は、電圧により力や歪みを発生させる圧電アクチュエータへ用いられている。特に、圧電セラミックスを用いた積層圧電アクチュエータは低電圧で大きな発生力があり、応答速度に優れる特徴を有し、各種電子機器に広く利用されている。従来用いられている強誘電体セラミックスは、サイズが大きく実用性に問題があり、製造の煩雑さにより高価格となる。ここで、この機能性材料が薄膜化されると、大面積化や膜厚方向に印加する動作電圧の低減が可能となる。また、半導体素子、集積回路、MEMS 構造との一体化が可能となり、その応用範囲が一挙に広がる。つまり、単機能でしかなかった部品が高機能で小型な装置となる。このような背景を受け、高い特性を有する圧電体セラミックスの Si 基板上への薄膜化はエレクトロニクス分野の発展において急務となっている。

これまで圧電体は、高い圧電定数とキュリー点を有する PZT(ジルコン酸鉛とチタン酸鉛の固溶体)が主に研究対象とされてきた。高い特性を持たせるために、作製方法・配向・組成・微構造・結晶性・粒径・応力・ドーピング・電極など様々なアプローチがなされてきた。現在、PZT より更に高い圧電定数・誘電率を有するリラクサー型強誘電体が非常に注目を集めており、菱面体晶 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 及び $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ や、それに正方晶 $PbTiO_3$ を固溶させた $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PT)系の研究が盛んに行われている。さらにこれらの材料は履歴のない歪みと、高い電気光学効果も示す。しかし、緩和型強誘電体の薄膜化のための作製方法や電気特性について十分

な調査が行われていないため、多くの場合薄膜の誘電率や圧電定数は低い。緩和型強誘電体の薄膜化への研究が進めば、更に高い機能を持つ MEMS デバイス等への応用が期待される。

1.2. 強誘電体

導体中に電界 ***E*** を加えることによって物質内部に正負の電荷の間の相対変位が生じ、結果として物質の表面に電荷が誘起される現象を誘電現象という。絶縁体中では電子が格子点である原子核に束縛されて自由に動くことができないが、格子点の周りでわずかに変位する。このように、外部電界により絶縁体内の正負の電荷がずれる現象を誘電分極と言う。外部電界によって初めて電荷の誘電分極する誘電体を常誘電体といい、分極の大きさは外部電界の大きさに比例する。

誘電体のうち、点群 432 を除く結晶対称性のない構造は、外部からの応力印加によって結晶表面に正と負の電荷が発生する。このような材料を圧電体という。逆に、電界によっても変形を生じる。この効果を逆圧電効果と呼び、歪みを電界誘起歪みと呼ぶ。

圧電体の結晶構造によっては、外部から電界を印加しなくても正負のイオンの中心が一致していない(分極している)結晶も存在する。このような結晶は焦電体と呼ばれる。この分極が電界の印加により反転する物質を強誘電体という。誘電体の内、圧電体、焦電体、強誘電体の関係は下図のように表すことができる。つまり、強誘電体であれば誘電性、圧電性、焦電性、強誘電性の全てを応用できることになる。

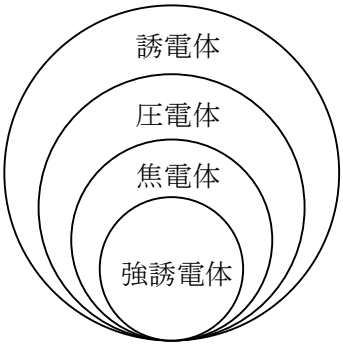


図 1-1　誘電体材料の関係

1.3. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$

圧電体材料の歴史は 1880 年に石英(SiO_2)及び Rochelle 塩(酒石酸ナトリウムカリウム; $KNaC_4H_4O_6・4H_2O$)における圧電効果を Jacques Curie と Pierre Curie が発見したことに始まる。その後 1920 年に J. Valasek によって Rochelle 塩の強誘電性が発見された[1]。1940 年代前半に Wainer と Salmon[2]、Ogawa と Waku[3]、Wul と Goldman[4]らによってチタン酸バリウム($BaTiO_3$)多結晶セラミックスの強誘電性が報告され、1950 年代に Jaffe[5]らによって PZT($PbZrO_3$-$PbTiO_3$)固溶体が見つかったことで、強誘電体材料の研究は急展開を迎えた。PZT セラミックスはアクセプタードープでハード特性を、ドナードープでソフト挙動を示すため、幅広い電気機械アプリケーションに使われている。1950 年代後半には B'を低価数カチオン、B"を高価数カチオンとする化学式 $Pb(B',B'')O_3$ の複合ペロブスカイトにおいて異常誘電挙動が報告された。この複合ペロブスカイトはのちに緩和型強誘電体と名付けられた。通常、$BaTiO_3$ などの変位型強誘電体はキュリーワイス則に従う。一方

で、緩和型強誘電体はキュリー点における散漫な誘電率カーブを示すとともに、誘電率の周波数分散を示す(図 1-2)[6]。また、電歪定数が大きく、電界に対する歪みの線形性がよいのも特徴である。

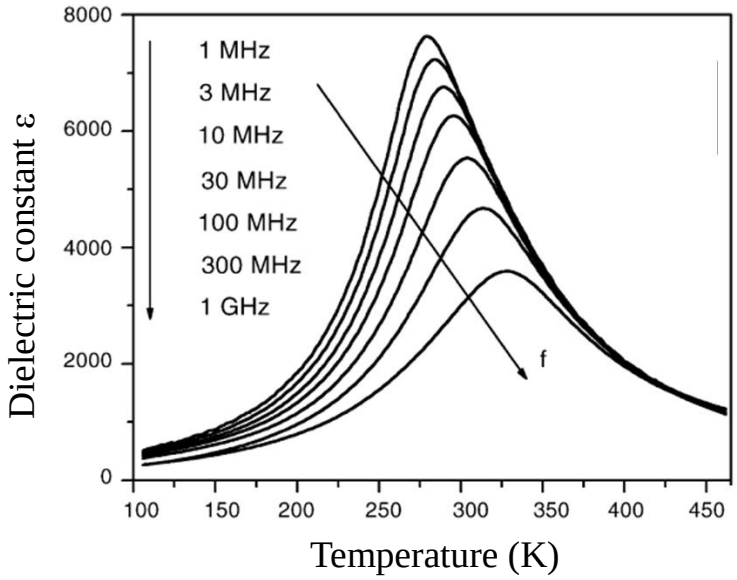


図 1-2　PMN セラミックスの誘電率の温度依存性 [6]

多くの緩和型材料の中で、マグネシウムニオビウム酸鉛 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)は $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PZN)と同様に代表的な緩和型強誘電体であり、室温で高い誘電率及び履歴のない電歪効果を示す。1970 年代後半、PMN にチタン酸鉛 $PbTiO_3$(PT)を加えることによってキュリー点と非履歴二次歪が増加することが発見された。室温では PT の割合が増加するに伴い菱面体晶から単斜晶、正方晶へと結晶構造が変化する(図 1-3) [7]。

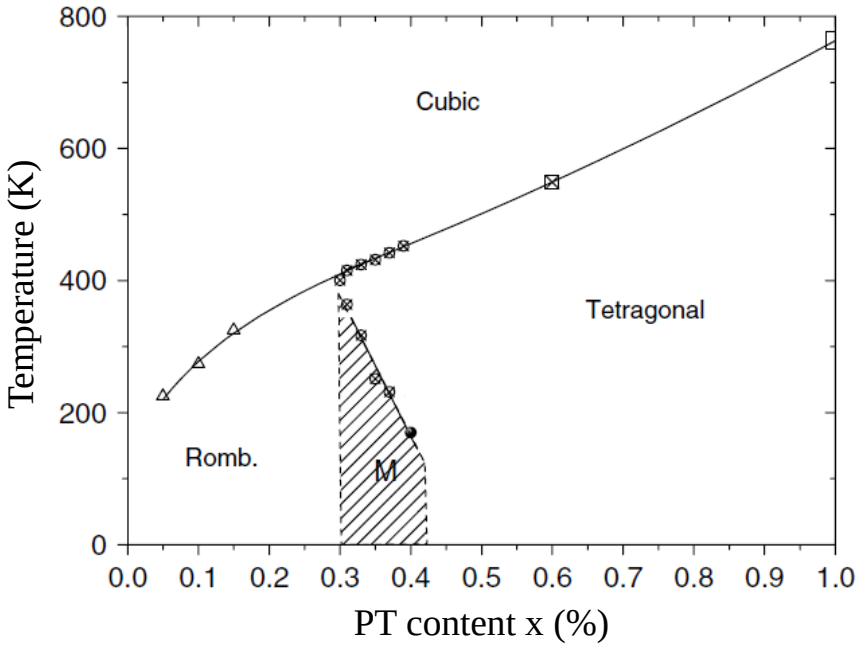


図 1-3　(1-x)PMN-xPT の状態図 [7]

PMN-PT の圧電定数 d_{33} は単斜晶領域付近で最大になりセラミックスでは 700 pC/N のオーダーに達し、単結晶では 2000 pC/N を超える(図 1-4)[8]。また、電気機械結合定数 k_{33} も高く、90%を超えると報告されている。通常圧電体材料として用いられている PZT の圧電定数 d_{33} が 500 pC/N、電気機械結合定数 k_{33} が 50-70%であることを考えると PMN-PT の圧電特性の巨大さがわかる。

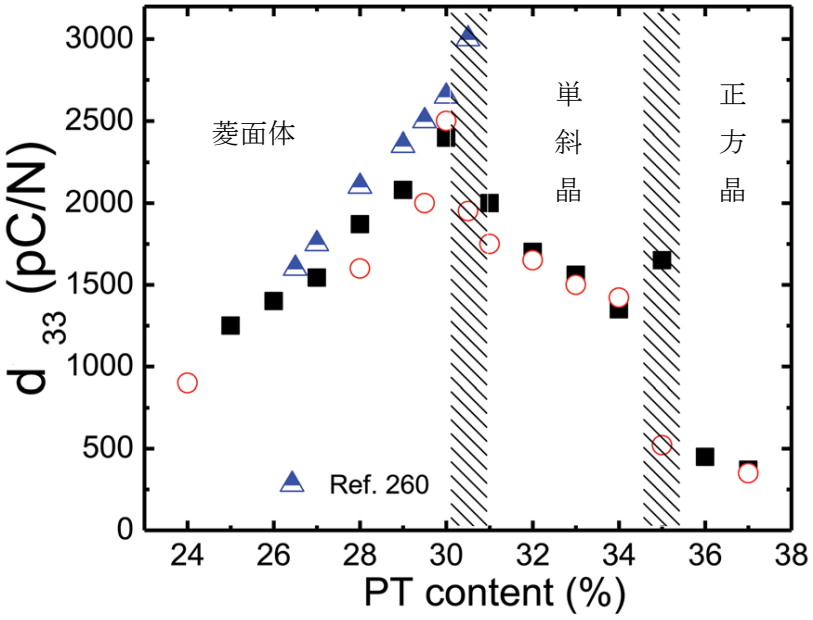


図 1-4 PMN-PT 単結晶における結晶相と圧電定数 d_{33} の組成依存性 [8]

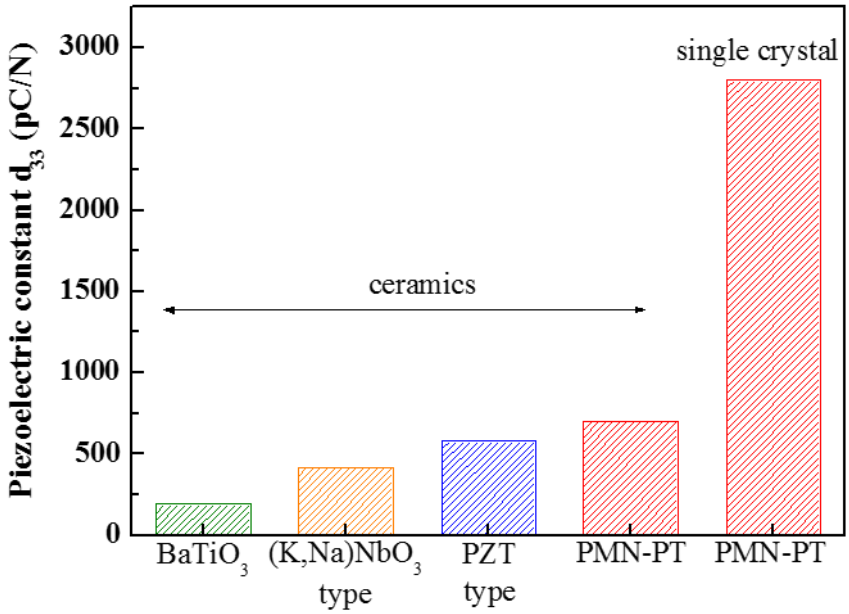


図 1-5 強誘電体セラミックスの圧電定数 d_{33} の比較 [9-13]

PMN-PT 単結晶の作製は通常フラックス法が用いられている。しかし、複雑な組成であり、PbO の高い蒸気圧のためにその作製は非常に困難である。そのため種々の合成方法の改良が行われ、結果として H. Luo らは 0.67PMN-0.33PT 単結晶で室温における圧電定数 d_{33}=1500-3000 pC/N、誘電率 $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$=3500-5500、電気機械結合定数 k_{33}=94%という非常に高い電気特性を報告している[13]。

PMN 系バルクセラミックス作製における最大の問題はパイロクロア相の生成である。パイロクロア相は $Pb_2Nb_2O_7$(単斜晶)とその変形と考えられる $Pb_3Nb_4O_{13}$(立方晶)、$Pb_3Nb_2O_8$(正方晶)などであり、ペロブスカイト構造 ABO_3 と似ていることから生成・残留しやすい。この抑制のために多くの方法が報告されている[14]。1986 年に Lejeune と Boilot は従来の酸化混合法により最適な焼成条件下で過剰な PbO を加えることでほぼペロブスカイト単相の PMN セラミックスを得たことを報告している。Guha と Anderson は同年、$Pb_3Nb_2O_8$ と MgO 間の固相反応法により PMN セラミックスを作製した。1989 年には Chaput らが sol-gel 法により PMN-PT を作製した[15]。Kang や Wang、Swartz は過剰な PbO や MgO がパイロクロア相を減少または抑制できると報告している。現在主に用いられている方法は 1982 年に Swartz と Shrout が発展させた columbite 法であり、パイロクロア相含有率の非常に低い粉末が作製できる[16]。この方法では MgO と Nb_2O_5 を仮焼して columbite $MgNb_2O_6$ を形成させた後 、PbO と反応させる。パイロクロア($Pb_2Nb_2O_7$)を生成するためには $MgNb_2O_6$ columbite 構造を壊さなくてはいけないためペロブスカイト構造になりやすいと考えられている。

薄膜の場合も単結晶やセラミックスと同様、PMN-PT が複雑な組成を有すること、PbO が蒸発しやすいこと、パイロクロア相が生成してしまうことなどが問題となる。同時に薄膜特有の基板による影響や低密度膜になりやすいため、PZT をバッファー層に用いた場合でも Y. Bastani と N. Bassiri-Gharb が 2012 年に報告した実効圧電定数 d_{33}^{eff}=210 pm/V が最大である(表 1-1)。

表 1-1 PMN-PT 薄膜の報告値

composition	substrate structure	P_r (μC/cm)	ε_r	d_{33}^{eff} (pm/V))	thickness (nm)	Growth temp. (ºC)	method	Orientation	Ref.
67.5/32.5	$LaNiO_3$/Si	7.5	2194	-	500	800	CSD	(100)	[17]
70/30	PbO/Pt/Si	-	1500	-	300	800	CSD	(100)	[18]
70/30	$PbTiO_3$/Pt/Si	3	1835	25	250-480	650	CSD	-	[19]
67/33	PZT/Pt/Si	5.8	-	-	300	750	CSD	(110)	[20]
70/30	PZT/Pt/Si	17.5	2850	210	700-950	850	CSD	(100)	[21]
65/35	Pt/r-sapphire	-	2400	-	500	840	CSD	-	[22]
65/35	$SrRuO_3$/ $SrTiO_3$	-	-	125	400	850	CSD	(100)epi	[23]
70/30	$LaNiO_3$/Pt/Si	7.44	-	65	600	450	Sputtering	(100)	[24]
68/32	PZT/PbO/Pt/Si	19	1380	-	200	600	Sputtering	(100)	[25]
67/33	$SrRuO_3$/ $SrTiO_3$	20	1000	-	-	600	Sputtering	(100)epi	[26]
65/35	$SrRuO_3$/ $SrTiO_3$	-	3500	120	2000–3000	650	CVD	(100)epi	[27]
90/10	$LaNiO_3$/MgO/Si	-	1350	-	500	580	PLD	(110)	[28]
72/28	$SrRuO_3$/ $SrTiO_3$/TiN/Si	15	1645	-	700	560	PLD	(100)epi	[29]
65/35	LSCO/CeO_2/YSZ/Si	6.34	1631	-	300	550	PLD	(100)epi	[30]
70/30	LSCO/MgO	20	700	120	500–1000	660	PLD	-	[31]
70/30	$SrRuO_3$/ $LaAlO_3$	20	1500	-	-	600	PLD	(100)epi	[32]
65/35	$LaNiO_3$/$LaAlO_3$	10.8	-	-	-	600–700	PLD	(100)epi	[33]

また、緩和型強誘電体はナノサイズの化学的秩序領域(COR:Chemically ordering region)とナノスケールの極性領域(PNR:Polar nano-region)が存在する。PMN はペロブスカイト構造(ABO_3)の A サイトに Pb^{2+}が入り、B サイトに平均価数が 4+となるよう Mg^{2+}と Nb^{5+}が 1:2 の割合で存在する。しかし、Mg^{2+}と Nb^{5+}のイオン半径は大きく異なるため、歪を最小にするために Mg^{2+}と Nb^{5+}が 1:1 で存在する領域ができる。この領域を COR と呼び、中心対称性の Fm3m を持ち自発分極を示さない。一方で PNR は非中心対称性の R3m であると考えられており、立方晶構造とみたときの<111>に自発分極を有する[34]。この PNR が強い周波数分散を有する巨大誘電応答や圧電応答の起源であるとされているが、未だ不明な点は多い。

1.4. 強誘電体薄膜の物性に影響を及ぼす因子

強誘電体薄膜の電気特性には「副相」、「微構造」、「基板界面構造」、「配向」、「欠陥」、「残留応力」、「組成」が大きな影響を与えることはよく知られている。未だにこれらの因子を包括的に検討した合成が行われていないことが PMN-PT 薄膜における低い電気特性の原因である。

1.4.1. 化学溶液堆積法による薄膜作製

複合金属酸化物薄膜の作製には、構成金属を気相または液相の蒸気・イオン・化合物などにしてから基板に搬送し、基板上で反応、酸化させることで複合金属酸化膜として成長させる。成長した酸化物中では構成金属の蒸気圧が異なるため仕込み量からずれ、化学量論的組成から外れやすい。さらに、酸素は室温で気相であるために酸化物は容易に還元され、酸素欠損を生じて電気特性を下げてしまう。これらの問題を解決するために下記のような様々な薄膜作製方法が提案されている。

(1) 物理的方法(蒸着法、スパッタリング法、PLD 法)……固体原料を蒸気にして成長させる方法
(2) 気相法……金属の化合物を気体として反応させる方法
(3) 液相法……有機金属溶液を基板上にコートし熱処理またはゾルゲル反応を利用
(4) エアロゾル法……粉末を直接高速ガスジェットで吹き付ける方法

現在主に利用されているのは、パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition; PLD)、スパッタリング法、有機金属気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)、化学溶液堆積法(Chemical solution deposition; CSD)である。これらの中で最も有望な方法は CSD 法の一つであるゾルゲル法である。本研究で用いる PMN-PT は複雑な組成を有するため、化学量論組成からのずれを PLD 法やスパッタリング法等で修正することは非常に難しい。ゾルゲル法は金属 - 酸素 - 金属 結合を有する前駆体ゾルあるいは溶液から出発するので、多成分系において原料が分子レベル、原子レベルで設計可能である。前駆体溶液を調製した時点で均質に成分の混合が起こっているため、化学量論的組成からのずれが少ない。さらに、ゲルの持つ高い自由エネルギーを利用することで低温合成が可能であること、プロセスの大部分は常温・常圧またはこれに近い条件であり、大型の装置も不要であるため安価に製造できることは工業化の面から非常に大きな利点となる。ゾルゲル法で直接作製できる物質は現在のところ酸化物に限られるが、酸化物であればほとんどすべての金属酸化物がゾルゲル法を用いて作製できる。そのため本研究ではゾルゲル法を基にした CSD 法を用いた。CSD 法については R. W. Shwarz らによってよくまとめられている[35]。

ゾルゲル型 CSD プロセスが発展したのは 20 世紀中頃の TiO_2 や SiO_2 ガラスの光学コーティングにおいてであり、1980 年代に CSD 法で最初のエレクトロニクス酸化物薄膜 PZT が Fukushima らによって有機金属分解法(metal organic decomposition; MOD)で、Budd らによってゾルゲル法で作製された。今日に至るまで多くの酸化物薄膜が CSD 法で作製されており、その代表的な合成プロセスを図 1-6 に示す。

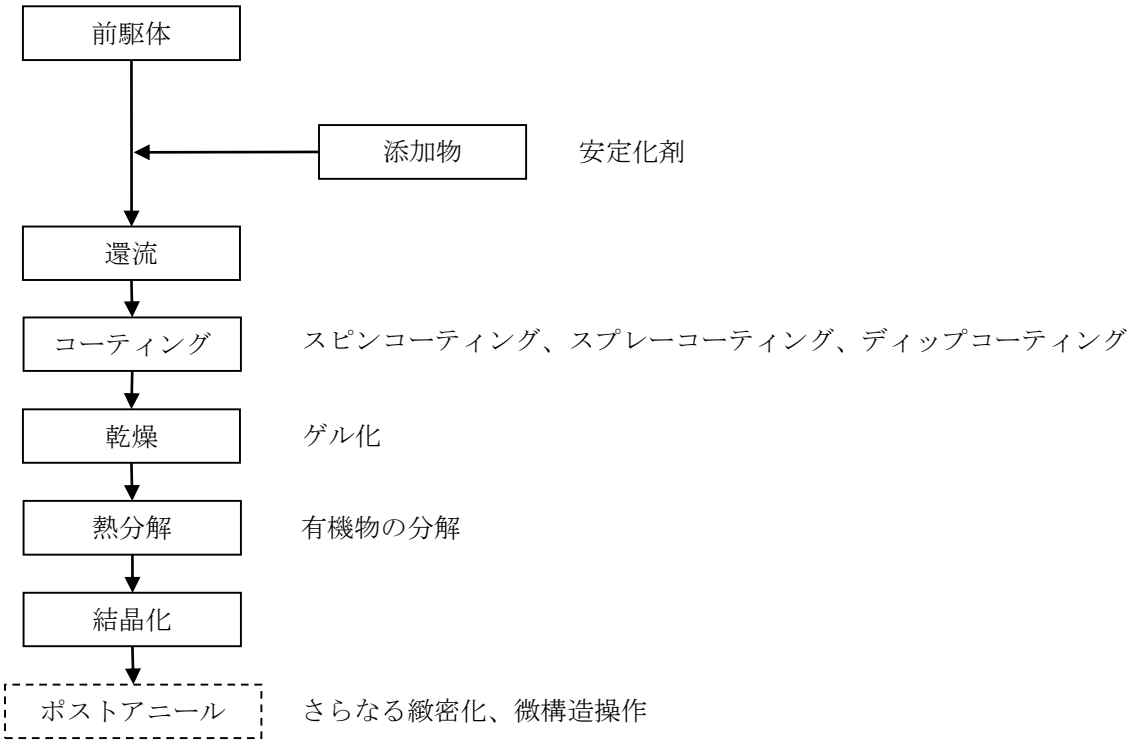


図 1-6 代表的な CSD 法プロセス

1.4.1.1 出発物質の選択

金属源の出発物質には種々の化合物が使われるが、溶液中で十分な溶解度があり、熱処理段階で金属カチオンと酸素以外の残留物のない化合物を選ぶ必要がある。そのためカルボン酸塩(R-COOH)やアルコキシド($M(OR)_x$)が多く用いられる。ここで R はアルキル基、M は金属である。カルボン酸塩は一般に自身のカルボン酸に溶け、化学的に水や酸素に対して安定である。強誘電体薄膜のプロセスにおいて低原子価のイオン性カチオン Pb^{2+}や Sr^{2+}、Ba^{2+}に対する前駆体に用いられる。アルコキシドは極性 M-O 結合のために加水分解されやすく金属水酸化物とアルコール分子を形成する。

$$M\text{-}OR \quad + \quad H_2O \quad \rightarrow \quad M\text{-}OH \quad + \quad ROH$$

加水分解とそれに続く縮合反応を適切に操作するとオリゴマーと呼ばれる短鎖重合種となる。R が大きな立体障害を持てば加水分解に対して安定化できる。

また、このような出発物質は合成中の蒸発(PbO など)や拡散(Bi など)などによる欠陥の生成抑制のために組成補正が必要になる。溶媒については出発物質が均質に溶解するものを選択する。場合によっては安定化剤も加える。溶液の劣化による膜特性の非再現性を避けるために十分な長期安定性が溶液にあることも求められる。[35]

1.4.1.2. 溶液調整

用いられるコーティング法や基板に対して調整すべきこととして反応条件の操作(アルコール交換反応、配位子修飾、合成条件(還流時間))、粘度、溶質濃度などがある。

コーティング液調製時に利用するプロセスや堆積膜のゲル化挙動、熱処理時に起こる反応により、エレクトロニクス酸化物薄膜の化学的作成手法は 1. 主として加水分解と重縮合を受けるアルコキシド前駆体を用いるゾルゲル法、2. 溶液合成時や薄膜堆積時に大きな縮合反応を受けないカルボン酸塩前駆体を用いる MOD 法、3.ペロブスカイト材料のような多成分系酸化膜を複合前駆体からつくるときに用いられる、プロセス中で縮合反応の起こるハイブリット法の 3 グループに大別される。

ゾルゲル法における前駆体種の形成を導く反応は加水分解と縮合であり、M-O-M 結合の形成が重要となる。

a) 加水分解 $M(OR)_x + H_2O \rightarrow M(OR)_{x-1}(OH) + ROH$

b) 縮合(アルコール脱離) $2M(OR)_{x-1}(OH) \rightarrow M_2(OR)_{2x-3}(OH) + ROH$

c) 縮合(脱水) $2M(OR)_{x-1}(OH) \rightarrow M_2(OR)_{2x-2} + H_2O$

d) アルコール交換 $M(OR)_x + xR'OH \rightarrow M(OR')_x + xROH$

ゾルゲル法では分子設計した前駆体の混合→還流→(蒸留→希釈)→重合促進のための加水分解→製膜のプロセスを経る。このとき、還流や触媒反応、加水分解条件を制御することによって前駆体とゲルの特質は制御され、物質の特性制御を可能にする。

MOD 法における基本的な方法は、一般的な溶液中で有機金属化合物を単に分解することであり、溶液には一般的にキシレンや混合溶液が、出発物質には長鎖カルボン酸塩やβ-ジケトン酸塩が用いられる。出発物質の水への感度が低いためオリゴマー形成挙動を示さず、溶液中の前駆体種は出発分子と類似した構造を保つ。また、非相互作用溶媒の使用が用いられるため、溶液は出発物質の単純な混合物である。そのため、溶液合成は容易である。一方で多くの制約も存在する。たとえば、膜作製中に過度の重量減少と収縮が起こるため大きな有機配位子がクラックを引き起こしやすい。また、出発物質には最低限の反応性しかないためプロセスの適応性が制限される。

ハイブリット法における多くの合成アプローチでは、過剰のカルボン酸(酢酸など)中に溶解させた短鎖カルボン酸塩 A-サイト前駆体と B-サイトアルコキシド化合物から出発する。B-サイトアルコキシドはカルボン酸と反応し、オリゴマーもしくは小さなポリマーを形成する。この反応は簡単で速い一方で、溶液調製の化学は非常に複雑である。これはキレート化、エステル化、加水分解、重合といった種々の反応が起こるためである。[35]

1.4.1.3. 堆積プロセス

前駆体溶液を作製した後、薄膜の作製には一般的にスピンコーティングもしくはスプレーコーティング、ディップコーティングが用いられる。その後、熱処理によってセラミックスが得られる。製膜過程での膜－基板間成分相互拡散の最小化、基板特性の低下の最小化が求められる。また、熱分解や結晶化中にクラックの形成や組成の非均質性がないことが求められる。実験室スケールではスピンコート法が一般に用いられる。基板は平滑な単結晶酸化物、もしくは電極を付けた Si ウェハーが一般的である。基板をスピンコーターのシャフトの一端に固定し溶液を基板上へ満たした後、

急激に数千 rpm へ加速させる。溶液粘度や溶質濃度と同時に、角速度とスピンコート時間によって膜厚を制御する。[35]

1.4.1.4. ゲル形成プロセス

堆積直後の as-depo 膜の有機物含有割合はかなり高い。ゲル形成の特徴は溶液の前駆体種と溶質の特性に大きく依存する。ゲル化は溶媒の蒸発を駆動力とし、前駆体種間に相互作用をもたらす。そして多くの場合化学的な架橋結合反応へとつながる。スピンコーティング法により作製した膜では、一般的にゲル化は堆積直後に起こる。堆積直後に重縮合を起こし、オリゴマー種間の化学結合を形成する化学ゲル膜やファンデルワールス力もしくは立体相互作用によるオリゴマーやポリマーの物理的凝集によってゲル化する物理ゲル膜、溶媒の高沸点・低揮発度のため重合しにくい非ゲル化膜などに分類される。

ゲル化挙動に影響を与える因子は他にもあり、前駆体特性がこの後の処理の間に膜の緻密化に影響を与える。また、複雑な系の挙動は修飾された B サイト前駆体種に大きく影響される。一般的に、低い反応性の前駆体や、高い熱分解温度を持つ前駆体では、より緻密な膜が得られる。ハイブリッド法では前駆体の反応性や熱分解温度は修飾させる配位子により制御される。そのため、配位子特性は膜のゲル化と緻密化において重要となる。

前駆体種に加えて、溶媒の選択も膜のゲル化とプロセス挙動にとって重要である。溶媒は特定の前駆体系に対する溶解度や安定性、劣化挙動だけでなく、ゲル化を促進する揮発速度や基板の濡れ性に影響する表面張力特性をも考慮しなくてはいけない。それゆえ、CSD 法の最適化には溶媒の選択がこれら種々の特性間の兼ね合いに影響を与える。[35]

1.4.1.5. 熱処理中の有機種の除去

有機物の残留が薄膜に多数の孔を生じさせる要因となるので、理想的な酸化物相を得るためにはゲルネットワークに結合する有機質部分を除く必要がある。熱処理による酸化物相への転換に伴い、結合の再組織化を通したゲルネットワークの再配列と、自由堆積を除去する構造的な緩和が生じる。この過程で M-O-C や M-O-H のような結合は壊され、結合した揮発性有機種が除かれ、M-O-M ネットワークが形成される。一般的な反応は以下の 4 つである。

a) 加熱分解(thermolysis)
   酸素なしで揮発性有機種を形成
b) 熱分解(pyrolysis)
   燃焼による CO や CO_2 のような揮発性有機分子の形成
c) 脱水・脱ヒドロキシル基
   ネットワークから H_2O として OH 基を除去
d) 酸化
   M-O-CO_2 炭酸塩種の形成

熱処理前の薄膜に含まれる炭素や水素の量は数 wt%から数十 wt%なので、熱処理プロセスで変化するゲルネットワークは広範囲に及ぶ。

as-depo 膜から結晶化セラミックスへの転換には一般に 1 段階プロセスと 2 段階プロセスの 2 つの方法がとられている。2 段階プロセスでは高温での結晶化前に as-depo 膜中の有機物を分解する。最

初のステップにおいて as-depo 膜の有機物を燃焼(仮焼)させ、その後結晶化させる。急速加熱焼成するとクラックを引き起こすと言われているが、2 段階プロセスではアモルファスネットワークが壊れる前に仮焼により有機成分を除去するため、クラックを最小限にできる。1 段階プロセスでは、有機物の除去が、酸化物の結晶化と同じプロセスで起こる。通常 1 段階プロセスで用いられる急速加熱焼成は結晶化温度を高温へシフトさせることによって元素に高い移動度を持たせ薄膜の緻密化・粒径増大を促進する。どちらのプロセスにしろ、as-depo 膜から結晶化セラミックスの転移では、複雑な構造再編成が有機物の除去と同時に始まる。有機物の除去の特徴と経路は前駆体化学や物質化学、昇温速度、保持温度、熱処理プロセス(1 段階プロセスなのか 2 段階プロセスなのか)によって決まる。2 段階プロセスは鉛系ペロブスカイトに、1 段階プロセスは BT やチタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$; ST)系に対して広く使われている。[35]

1.4.1.6. 結晶化プロセス

熱分解膜は一般的にアモルファスであるため、膜の結晶化は核生成と核成長プロセスによって起こる。駆動力は薄膜内での異なる場所(界面、表面、バルク)における結晶化相の核生成障壁に大きな影響を与える。結晶化させるための加熱を通じて与えられる熱エネルギーはこれらの異なる核生成障壁を乗り越えるために利用される。

結晶化駆動力は 2 つの物質の状態と結晶化温度の自由エネルギーによって定義される。アモルファス相の自由エネルギーは表面積や残留ヒドロキシル基、過剰自由堆積のために過冷却平衡液体よりも高い。通常の核生成と核成長理論から、均一または不均一核生成に対するエネルギー障壁 ΔG*は式 1-1 で表される。

$$\Delta G^*_{homo} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta Gv)^2} \quad , \quad \Delta G^*_{hetero} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta Gv)^2} f(\theta) \qquad (1\text{-}1)$$

ここで、γ は界面エネルギー、*ΔGv* は結晶化駆動力つまりアモルファスから結晶化膜への変形に関係する単位体積当たりの自由エネルギー差、f(θ)は接触角 θ によって定義された関数であり、式 1-2 で与えられる。

$$f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^2\theta}{4} \qquad (1\text{-}2)$$

つまり、界面や表面、バルクにおける核生成の障壁高さは表面エネルギー項と結晶化駆動力、基板との接触角によって定義される。結晶化駆動力が増加するにつれて、バルク核生成は界面核生成と同じくらい起こりやすくなる。f(θ)項はより低い界面核生成エネルギー障壁をもたらすが、結晶化駆動力が高い場合、つまり通常の加熱状況ではすべての核生成に対してエネルギー障壁を乗り越えるのに十分なエネルギーが供給される。一方、高速焼成した場合、薄膜の緻密化と結晶化をもたらす物理プロセスは高温側へずれる。これは従来の加熱と比べて高温側に核生成を遅らせる。このような場合、結晶化は低い駆動力で起こり、また f(θ)項も関係して、低エネルギー不均一核生成が優先になる。

CSD で作製した大抵の含鉛系強誘電体である PZT 膜は柱状構造をもつ。これは基板界面でのみペロブスカイト相の核生成が起こったためである。粒子はこれらの核から中間生成物として生じたホタル石やパイロクロア相を吸収しながら膜の表面方向へ成長する。このような成長挙動によって柱

状構造となる。Speck らはこれら準安定相の中間生成が結晶化駆動力を低下させ、基板界面での不均一核生成のみを示すことを報告した。[35]

PZT 膜と対照的に、非鉛強誘電体である BT 膜は一般的に非柱状構造である。これは、界面付近での核生成に加えてバルク中でも核生成が起こっていることを示している。一方で、1 層当たり 10nm 以下の膜厚になるよう前駆体溶液濃度を調整すると柱状膜が得られることが報告されており、BT 薄膜では柱状構造膜で最も高い誘電率が得られることがわかっている[36]。

1.4.1.7. 配向制御

エピタキシャル膜や高配向膜の作製のためには、基板/膜界面の核生成を制御する必要がある。特に高温焼成もしくは高速焼成により作製された薄膜においては、物質化学や基板との格子整合(格子定数差数%以下)及び熱処理パラメータが重要である。急速加熱焼成の利点の一つは核成長を高温側へ遅らせられることである。高温での核生成は結晶化の起こる駆動力が低く、基板付近での不均一核生成となりやすい。界面での不均一核生成後、成長速度の速い方向に沿って結晶が成長し、高い配向度の膜が得られる。[35]

1.4.2. 残留応力・相境界

薄膜を基板上に作製した場合、応力が生じることは避けられない。一般に応力の種類として格子ミスマッチによる応力、熱膨張係数差による応力、相転移に伴う応力の 3 つが知られている。Choi らは Si 基板上に作製した PZT には引張応力が残留し、圧電特性 d_{33} が低下すると報告している[37]。一方で、特殊な単結晶基板を用いて圧縮応力を印加した場合 PZT の圧電特性は向上する。$BaTiO_3$ においては圧縮応力の印加によりキュリー点の上昇が見られたと報告されている[38]。

PMN-PT 単結晶に一軸応力を印加した場合の圧電定数の上昇(図 1-7)が報告されている[39]ため、PMN-PT 薄膜も応力印加により圧電定数が向上すると期待される。

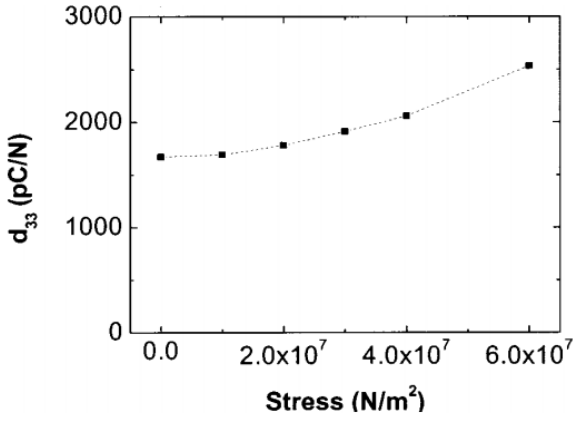


図 1-7　PMN-PT 単結晶の圧電定数 d_{33} における一軸応力依存性 [39]

また、PZN-PT 単結晶の場合応力印加により相境界がシフトする報告(図 1-8)もある [8]。薄膜においても同様に PZT や PMN-PT[40]で相境界シフトが報告されている。PMN-PT の場合単斜晶領域で最大の圧電定数が得られていることから、この相境界シフトの検討はデバイス応用のためには非常に重要になる。

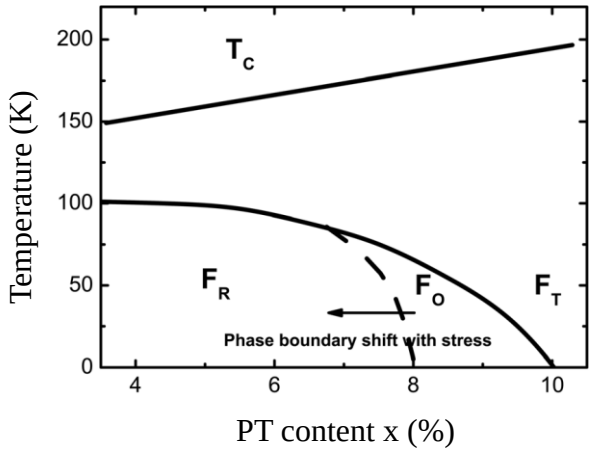


図 1-8　PZN-PT 単結晶の応力による相境界シフト[8]

このように強誘電体材料において、応力による電気特性や結晶相境界への影響は報告されているが、殊薄膜においては応力の影響は解明されていない。

1.5. 緩和型強誘電体の応用

緩和型強誘電体材料の応用として最も注目されている分野が半導体集積回路技術との融合である。その一つが MEMS 分野である。MEMS とは Micro Electromechanical Systems の略記であり、International Electrotechnical Commission (IEC)が発行した MEMS 用語集おいて、「Micro-sized electromechanical systems, in which sensors, actuators and/or electric circuits are integrated on a chip using semiconductor process」と定義されている。従来のセンサ・アクチュエータが電気機械動作可能な構造体から構成されているのに対し、MEMS の場合、半導体集積回路技術を用いることによって、それをシリコン基板上に超小型に構成している。動作原理については、従来型が電気機械動作のみに限定されるのに対し、MEMS の場合は制御回路や信号処理回路との一体動作が可能で、はるかに高度な機能が超小型に実現できる。それ故、MEMS 応用は現在非常に盛んに研究が行われている。[9, 41, 42]

MEMS は表 1-2 に示すようにそのアプリケーションによって 7 分野に分類されているが、近年の急速な進歩により次々と新しい分野が開拓されているため分類は流動的である。

表 1-2 MEMS の分類 [43]

種別	応用分野
センサ MEMS	圧力センサ、加速度センサ
アクチュエータ MEMS	静電モータ、マイクロポンプ
光 MEMS	光ファイバー通信用スイッチ、プロジェクタ用マイクロミラー
RF MEMS	マイクロ波スイッチ、フィルタ等無線通信用部品
マイクロ TAS	化学システム、分析システム
バイオ MEMS	遺伝子機能解析、タンパク質解析
パワーMEMS	発電機、燃料電池

このような応用のために材料に求められる前提となる要素は次の 3 つである。

1. 変位量が大きい　(設計自由度の向上)
2. Si 基板上への製膜　(汎用性・低コスト)
3. 低温合成　(基板回路へのダメージ低減、一般に 700ºC 以下)

1.6. 本研究の目的

強誘電体材料には誘電・焦電・圧電・強誘電性だけでなく、近年は電気光学効果を利用した応用が期待されている。この様な未来技術では、強誘電体材料を集積回路に組み込み一つのチップで多くの機能を発現するデバイスの開発が望まれる。一方、緩和型強誘電体であるマグネシウムニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$- $PbTiO_3$ (PMN-PT)は履歴のない電歪変位を示し、一般的に用いられている高性能チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)と比べても高い誘電率・圧電定数・電気機械結合定数・電気光学効果を有するために注目されている。すなわち PMN-PT の薄膜化が強く望まれている。その一方で、緩和型強誘電体薄膜の研究は非常に遅れている。緩和型強誘電体の示す巨大圧電特性や誘電性の起源は緩和型強誘電体内に存在するナノスケールの極性領域(PNR:Polar nano-region)であるとされているが、未だに学術的にも技術的にも不明な点が多い。さらに PMN-PT 薄膜においては、高品質な薄膜の作製が困難であるため巨大圧電特性の起源の議論をするに至らず、さらに誘電率や圧電定数は低い。また、集積回路へ組み込むためには Si 基板上への低温(一般に 700ºC 以下)での合成が求められている。そのため本研究ではまず、今後期待される巨大圧電応答の起源解明のための足掛かりとなる高品質な PMN-PT 薄膜を Si 基板上に低温で作製することを目的とした。さらに、薄膜では基板の影響を強く受けるため、残留応力が薄膜の電気特性に及ぼす影響を明らかにすることを目指した。

1.7. 本論文の構成

第 1 章では緒言として今回選択した強誘電体の基本特性と緩和型強誘電体やそのうちの一つで本研究で用いる PMN-PT 薄膜の現状についての説明を行った。さらに、PMN-PT 薄膜の現状を改善する方法として合成方法や残留応力、結晶相境界を挙げ、それらがどのように特性に影響を与えるのかを示した。最後に本研究の目的及び概要を示した。

第 2 章では PMN-PT 薄膜の形成に及ぼすプロセス因子の影響を調査した。CSD 法における合成条件は薄膜の特性に大きな影響を与える。本章ではまず高い電気特性を持つ PMN-PT 薄膜を Si 基板上に作製するため合成条件の最適化を行った。まず配向制御と副相の生成抑制のためのバッファー層としてペロブスカイト $LaNiO_3$ を Si 基板上に導入している。その後、CSD による合成条件を十分検討し、誘電率が最大に、誘電損失や元素の基板への拡散が最小になるよう最適化させ、最適化した膜の電気特性について述べている。

第 3 章ではエピタキシャル成長膜の形成に及ぼすプロセス因子の影響を調査した。Si 基板上にエピタキシャル成長した PMN-PT 薄膜は電気光学デバイス等に利用するため非常に注目されている。これまで CSD 法では Si 基板上にエピタキシャル成長した PMN-PT 膜の作製はなされていない。そこで本研究では、Si 基板上に PLD 法により LSCO/CeO_2/YSZ を Si 基板上に導入することで結晶性の高いエピタキシャル成長膜を CSD 法で作製した。

第 4 章では残留応力が PMN-PT 薄膜の結晶相境界に及ぼす影響について調査した。これまで PZN-PT 単結晶の結晶相境界が応力によってシフトする現象や、$SrTiO_3$ 単結晶基板上 PMN-PT 薄膜

においても結晶相境界がシフトすることが報告されている。基板上に作製される強誘電体薄膜は基板からの応力から逃れることはできず、この調査はデバイス応用のためには必須である。本章ではまず、Si 基板上に導入するバッファー層の種類や構造を変えることで PMN-PT 薄膜に残留する応力を変化させることを試みた。その後、組成を変えた PMN-PT 薄膜を作製し、残留応力が結晶相境界に与える影響を調査した。

第 5 章では PMN-PT 薄膜の電気特性に及ぼす残留応力の影響を調査した。先に述べたように薄膜の場合基板からの応力が電気特性に与える影響は大きい。特に Si 基板上では引張応力が強誘電体薄膜に残留し特性が低下する。一方で圧縮応力の残留により強誘電体薄膜の強誘電特性やキュリー点は上昇することが報告されている。しかし、PMN-PT 薄膜で残留応力が電気特性に与える影響を調査をした例はない。そこで、第 4 章で残留応力を引張から圧縮まで制御した薄膜の電気特性を調査することで残留応力の影響を明らかにする。

第 6 章では得られたデータをまとめ、それらを総括した。

参考文献

[1] Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, J. Valasek, Phys. Rev. **17** (1921) 475

[2] Wainer, E. & A. N. Salomon, Titanium Alloy Manufacturing Company Elect. Rep. **8** (1942), **9** and **10** (1943)

[3] チタン酸バリウム磁器に就いて，物性論研究 (1947) 1-27

[4] B. Wul and J.M. Goldman, C.R. Acad. Sci URSS **46** (1945) 139

[5] Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramics, B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, J. Appl. Phys. **25** (1954) 809

[6] Broad-band dielectric response of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectrics: Single crystals, ceramics and thin films, V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman, N. Setter, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 2867

[7] Lattice dynamics and low-temperature Raman spectroscopy studies of PMN-PT relaxors, J. A. Lima, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, A. G. Souza Fiho, C. W. A. Paschoal, J. Mendes Fiho, A. L. Zanin, M. H. Lente, D. Garcia, and J. A. Eiras, J. Raman Spextrosc. **40** (2009) 1144-1149

[8] High performance ferroelectric relaxor-$PbTiO_3$ single crystals: Status and perspective, S. Zhang and F. Li, J. Appl. Phys. **111** (2012) 031301

[9] 強誘電デバイス，内野研二訳，森北出版株式会社 (2005)

[10] Lead-free piezoceramics, Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Nature **432** (2004) 84

[11] Dielectric and piezoelectric enhancement due to 90° domain rotation in the tetragonal phase of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$, T. Y. Koo and S.-W. Cheong, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4207

[12] Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain $0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$- $0.33PbTiO_3$ single crystals, R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, J. Appl. Phys. **90** (2001) 3471

[13] Compositional Homogeneity and Electrical Properties of Lead Mgnesium NIobate Titanate Single Crystals Grown by a Modified Bridgman Technique, H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wang and Z. Yin, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 5581-5585

[14] PMN ceramics produced by a simplified columbite route, Y.-C. Liou and J.-H. Chen, Ceramics International 30 (2004) 17

[15] Low-temperature route to lead magnesium niobate, F. Chaput, J. P. Boilot, M. Lejuene, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1355–1357.

[16] Fabrication of perovskite lead magnesium niobate, S. L. Swartz, T. R. Shrout, Mater. Res. Bull. **17** (1982) 1245–1250

[17] Highly (100)-Oriented Thin Films of Sol-gel Derived $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.675}Ti_{0.325}]O_3$ Prepared on Textured $LaNiO_3$ Electrode, M.-J. Shyu, T.-J. Hong, T.-J. Yang, T.-B. Wu, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 3647–3653

[18] Texture Control of Sol–Gel Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Thin Films Using Seeding Layer, W. Gong, J.-F. Li, X. Chu and L. Li, J. Am. Ceram. Soc. **87** (2004) 1031

[19] Preliminary results on sol-gel processing of <100> oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films using diol-based solutions, M. L. Calzada, M. Alguero, J. Ricote and A. Santos, J. Sol-Gel Sci. Techn. **42** (2007) 331

[20] Distribution of pyrochlore phase in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films and suppression with a $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ interfacial layer, S. A. Yang, S. Y. Cho, J. S. Lim, S. D. Bu, Thin Solid Films **520** (2012) 7071-7075

[21] Processing Optimization of Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Thin fims for piezoelectric MEMS Application, Y. Bastani and N. Bassiri-Gharb, J. Am. Ceram. Soc. **95** (2012) 1269-1275

[22] Dielectric Properties of Sol-gel Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Thin Films, S. Nagakari, K. Kamigaki, S. Nambu, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4933–4935

[23] Structural properties of $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3– 0.35PbTiO_3$ relaxor ferroelectric thin films on $SrRuO_3$ conducting oxides, J. H. Lee, M. R. Choi, W. Jo, J. Y. Jang, M. Y. Kim, Ultramicroscopy **108** (2008) 1106

[24] Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes, M. Detallea, G. Wanga, D. Re´miensa, P. Ruteranab, P. Rousselc, B. Dkhil, J. Crystal Growth **305** (2007) 137

[25] Large electrocaloric effect of highly (100)-oriented $0.68PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3–0.32PbTiO_3$ thin films with a $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$/PbOx buffer layer, Z. Feng, D. Shi, R. Zeng, S. Dou, Thin Solid Films **519** (2011) 5433

[26] Perovskite phase stabilization in epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films by deposition onto vicinal (001) $SrTiO_3$ substrates, S. D. Bu, M. K. Lee, C. B. Eom, W. Tian, X. Q. Pan, S. K. Streiffer and J. J. Krajewski, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3482-3484

[27] Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films grown on $(100)_cSrRuO_3||(100)SrTiO_3$ substrates by metal-organic chemical vapor deposition, S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, J. Sakai, J. Appl. Phys. **100** (2006) 054110

[28] Growth of orientation-controlled $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films on Si(100) by using oriented MgO films as buffers, X. Y. Chen, J. Wang, K. H. Wong, C. L. Mak, G. X. Chen, J. M. Liu, M. Wang, Z. G. Liu, Appl. phys. A **81** (2005) 1145

[29] Effects of ferroelectric/metal interface on the electric properties of PMN-PT thin films epitaxially grown on Si substrates, W. Wang, Q.X. Zhu, X.M. Li, M.M. Yang, X.D. Gao, X.Q. Zhao, J Mater Sci: Mater Electron **24** (2013) 3782–3787

[30] Electrical Properties of Epitaxial $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$035PbTiO_3$ Thin Films Grown on Buffered Si substrates by Pulsed Laser Deposition, J. Jiang, S.-G. Hur, S.-G. Yoon, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **8** (2011) 1393–1399

[31] Dielectric and electromechanical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, J. M. Gregg, J. Appl. Phys. **93** (2003) 9924–9929

[32] Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–PbTiO_3$ (70/30) epitaxial thin films, J.-P. Maria, W. Hackenberger, S. Trolier-McKinstry, J. Appl. Phys. **84** (1998) 5147–5154

[33] Growth of highly orientated $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3– 0.35PbTiO_3$ films by pulsed laser deposition, X. L. Zhong, L. Lu, M. O. Lai, , Surface & Coatings Technology **198** (2005) 400–405

[34] Relaxor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: A Ferroelectric with Multiple Inhomogeneities, D. Fu, H. Taniguchi, M. Itoh, S.-y. Koshihara, N. Yamamoto, and S. Mori, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 207601

[35] Chemical solution deposition of electronic oxide films, R. W. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser, C. R. Chimie **7** (2004) 433-461

[36] Control of the Morphology of CSD-prepared $(Ba,Sr)TiO_3$ Thin Films, Susanne Hoffmann and Rainer waser, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 1339-1343

[37] Stress-controlled $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thick films by thermal expansion mismatch between substrate and $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ film, G. Han, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, D.-S. Park, C.-W. Ahn, S. Priya, and D.-Y. Jeong. J. Appl. Phys. **110** (2011) 124101

[38] Enhancement of Ferroelectricity in Strained $BaTiO_3$ Thin Films, K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, Science **306** (2004) 1005-1009

[39] Stress dependence of the electromechanical properties of <001>-oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ crystals: Performance advantages and limitations, D. Viehland, L. Ewart, J. Powers, and J. F. Li, J. Appl. Phys. **90** (2001) 2479-2483

[40] Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films grown on $(100)_cSrRuO_3||(100)SrTiO_3$ substrates by metal-organic chemical vapor deposition, S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, J. Sakai, J. Appl. Phys. **100** (2006) 054110

[41] RF MEMS 技術の応用展開, 大和田邦樹監修, シーエムシー出版 (2012)

[42] 初めての MEMS, 江刺正喜著, 森北出版株式会社 (2011)

第二章

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜形成に及ぼすプロセス因子の影響

2.1. はじめに

どのような材料においても、その作製方法は材料の特性に大きな影響を与える。第 1 章でも述べたように PMN-PT 単結晶の圧電定数 d_{33} は 2800 pC/N と報告されている一方で、PMN-PT 薄膜は PZT をバッファー層に用いた場合でも Y. Bastani と N. Bassiri-Gharb が 2012 年に報告した 200 pm/V が最大である[1]。この原因には PMN-PT 薄膜の作製が困難であることが挙げられる。強誘電体薄膜の電気特性には「副相」、「微構造」、「基板界面構造」、「配向」、「欠陥」、「残留応力」、「組成」が大きな影響を与えることはよく知られている。未だにこれらの因子を包括的に検討した合成が行われていないことが PMN-PT 薄膜における低い電気特性の原因である。

強誘電体薄膜の作製には主にスパッタリング法や PLD 法などの物理気相法(PVD)や MOCVD 法といった化学気相法(CVD)、ゾルゲル法などの液相法(CSD)法が用いられている。本研究では CSD 法を用いた。PVD 法や CVD 法で作製した強誘電体薄膜は欠陥が生成しやすいことが問題となる。欠陥の生成はデバイスの信頼性に悪影響を与えるだけでなく、特性の低下も招く。CSD 法においても、鉛欠損は生じる。前駆体に加える鉛量が化学量論組成通りでは熱処理中に鉛が蒸発するために鉛欠損が生じ、一方で鉛を過剰に加えると PbO 相の形成により電気特性が低下することがバルクにおいて報告されている[2-4]。薄膜では更に、基板方向への鉛の拡散が起こる[5]。このような CSD 法における鉛の問題は、前駆体溶液に加える鉛量の最適化により比較的容易に解決できるため、強誘電体薄膜作製には CSD 法が適しており、本研究ではこの方法により PMN-PT 薄膜を作製した。CSD 法は同時に装置が簡易かつ安価であり大気中で製膜できるため工業化に適した方法である。

さらに、集積回路に組み込む場合には回路へのダメージを防ぐために 700°C 以下という低温での結晶化が求められる。一般に強誘電体薄膜の低温合成では結晶性や配向度の低下や副相の生成が問題となる。特にリラクサー系強誘電体に共通の問題として、副相であるパイロクロア構造が生成しやすいことが挙げられる[6-21]。PMN 系強誘電体作製において問題となるパイロクロア相は、$Pb_2Nb_2O_7$(単斜晶)とその変形と考えられる $Pb_3Nb_4O_{13}$(立方晶)、$Pb_3Nb_2O_8$(正方晶)などである。パイロクロア相は結晶学的にペロブスカイト構造(ABO_3)と類似しているため生成しやすく、生成するとその結合を断ち切るのは難しい。そのためパイロクロア相は残存しやすい。これは特に Si 基板上において顕著であり、Si 基板上の非晶質自然酸化膜 SiO_x 層や格子ミスマッチの影響である。また、このパイロクロア相は低温で合成した際に生成・残存しやすいこともわかっている。一つの例として W. Gong ら[6]は Pt/Si 基板上に CSD 法により作製した PMN-PT 薄膜において、本焼温度 700°C ではパイロクロアのみが生成、750, 800°C ではペロブスカイト構造とパイロクロア構造が共存、850°C 以上でペロブスカイト単相になると報告している。このような理由から、CSD 法における既存の報告では焼成温度が比較的高温[1,6-9,22,23]となる。PMN 系バルクセラミックスにおけるパイロクロア相抑制は合成条件の検討が主な解決手段となっており、多くの方法が報告されている。現在主に用いられる方法は 1982 年に Swartz と Shrout が発展させたコランバイト法[24]であり、パイロクロア含有率の非常に低い粉末が作製できる。この方法では MgO と Nb_2O_5 を仮焼してコランバイト

$MgNb_2O_6$を形成させた後 、PbO と反応させる。一方で、PMN 系薄膜におけるパイロクロア相生成の抑制及びペロブスカイト単相膜の作製は主にシード層の導入により解決が図られている。$LaNiO_3$(LNO)や PbO、$SrRuO_3$、(La,Sr)CoO_3(LSCO) 、BT、PZT、$LaAlO_3$(LAO)、Pt などの単シード層や LNO/MgO、LSCO/CeO_2/YSZ、(La,Sr)MnO_3(LSMO)/LAO 等の積層シード層が利用されている[1,6-23,25-30]。本研究ではコランバイト法とシード層の導入を共に取り入れることでペロブスカイト単相膜の低温合成を試みている。

材料の電気特性はその密度にも大きく依存し、より緻密でリーク経路の少ない構造とする必要がある。CSD 法では前駆体溶液の調製方法や焼成条件が最適化されていないために緻密な薄膜とならず電気特性の低下を招く。よって、合成条件の最適化が不可欠となる。CSD 法で作製する場合、微構造に影響を与える因子は以下のようなものが考えられる。

・焼成温度・条件[6,21,22]
・膜厚[13,31]
・溶媒[23]

この中でも最も直接微構造に影響を与えるのは焼成温度・条件である。この焼成を制御しなくては溶媒の蒸発により亀裂や空孔の原因となる。CSD 法で薄膜を作製する場合、溶媒を揮発させるための乾燥、熱分解させるための仮焼、結晶化させるための本焼と 3 段階を経る。場合によっては結晶性向上のための後熱処理を行うこともある[32]。これらの熱処理温度や溶媒、溶媒濃度によって緻密な薄膜や多孔質構造を有する薄膜、柱状成長した薄膜など微構造を制御できる。

配向性については、強誘電体の強い異方性が知られている。変位型強誘電体は分極の方向と電界の印加方向の関係により得られる特性が大きく異なることはよく知られた現象であり、緩和型強誘電体でも同様の報告がなされている[33-35]。図 2-1 は Park らにより報告された MPB 組成 PZN-0.045PT 単結晶における電界印加方向と歪みの関係である[33]。(100)面へ電界を印加した際の歪み量が最も大きく、分極軸である[111]方向へ近づくにつれて歪み量が減少することが明らかである。

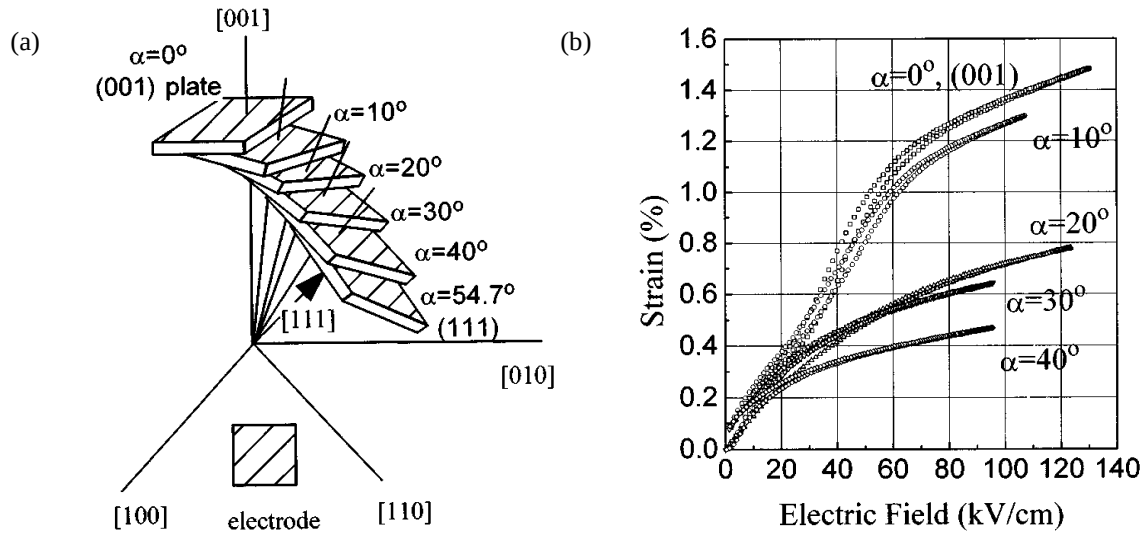


図 2-1 (a)電界を印加した結晶配向の簡易図、(b)PZN-4.5PT 単結晶の歪み-電界曲線

同様に PMN-PT においても異方性に関する報告はなされている。表 2-1 に Davis らが計算した MPB 組成における PMN-PT 単結晶の圧電定数を示す[34]。分極軸方向である[111]方向に電界を印加

した場合には d_{33} = 190 pC/N であるが、[100]方向に印加した場合には一ケタ大きな圧電定数が得られる。

表 2-1 室温における PMN-33PT 単結晶の圧電定数 d_{33}(計算値)

Direction applying electric field	[111]	[101]	[100]
d_{33} (pC/N)	190	937	2309

以上の背景を踏まえ、(100)配向したペロブスカイト単相の PMN-PT 薄膜を低温で作製するためにペロブスカイト構造を有するバッファー層を Si 基板と PMN-PT 薄膜の間に導入した。また、PMN-PT 薄膜の電気特性向上のために、前駆体溶液に加える鉛の量や仮焼・本焼温度による影響を調査した。

2.2. 配向制御

ペロブスカイト型強誘電体薄膜の配向制御は同じくペロブスカイト型であり格子定数の近い通常チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)など単結晶上で格子定数の整合を利用して行われる。しかし、通常、Si 基板上に強誘電体薄膜は配向しない。これは Si 基板上に生成する非晶質自然酸化膜 SiO_x の存在による。本研究においても Si 基板上に直接製膜した PMN-PT 薄膜はランダム配向であり、パイロクロア相や同定できないピークも観察された(図 2-2)。

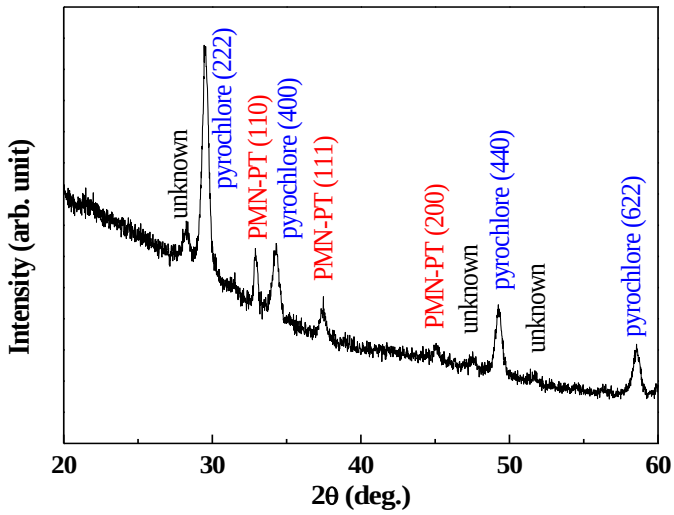


図 2-2　Si 基板上に直接製膜した PMN-PT 薄膜の XRD θ-2θ パターン

これまで本研究室では Si 基板上に CSD 法を用いて合成した PZT 薄膜の焼成過程において電圧を印加することにより(100)配向度が上昇することを見出している[36]。また、一般的には Si 基板上に様々なバッファー層を導入することで配向制御されている。一例として、電極としても用いる Pt を導入した場合 PZT は(111)配向を示す。これは Si 上の Pt は強く(111)配向し、その格子定数は PZT(111)と不整合度 4%以内と比較的良好な格子整合を示すためである。一方で PbO/Pt/Si 上に製膜した PZT は(100)配向を示す。この理由は Pt 上に正方晶 PbO が生成し、この格子定数が PZT(100)と近いためであると説明されている[36]。

近年注目されているバッファー層はペロブスカイト型 LNO 酸化物電極である。Pt 電極は強誘電体との界面に酸素空孔を生成しやすく、これが疲労特性の悪化につながるとされる。一方で酸化物電極の場合疲労特性は良好である。さらに、LNO の格子定数は 0.3861 nm と多くのペロブスカイト型強誘電体と良い格子整合を示す。さらに LNO が注目される理由はその自己配向性とも言われる特徴であり、非晶質なガラス基板上においても(100)配向した LNO 薄膜が得られている[37,38]。そのため、多くのペロブスカイト強誘電体は高い(100)配向を LNO 上で示す。本研究においても配向制御兼ペロブスカイト単相 PMN-PT 薄膜作製のために LNO バッファー層を導入した。その作製方法は以下のとおりである。

LNO は CSD 法により前駆体溶液を調製し、スピンコーティングにより Si 基板へ堆積させたのち、焼成した。表 2-2 に LNO 前駆体溶液の調製に用いた試薬を示す。

表 2-2 LNO 前駆体溶液調製に用いた出発物質

Reagent	Chemical formula	Degree of purity (wt%)	Manufacturer
lanthanum nitrate	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	関東化学(株)
nickel acetate	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	98.0	関東化学(株)
2-methoxy ethanol	$CH_3OCH_2CH_2OH$	99.0	関東化学(株)
2-aminoethanol	$H_2NCH_2CH_2OH$	99.0	関東化学(株)

LNO 薄膜の作製方法を図 2-3 に示す。

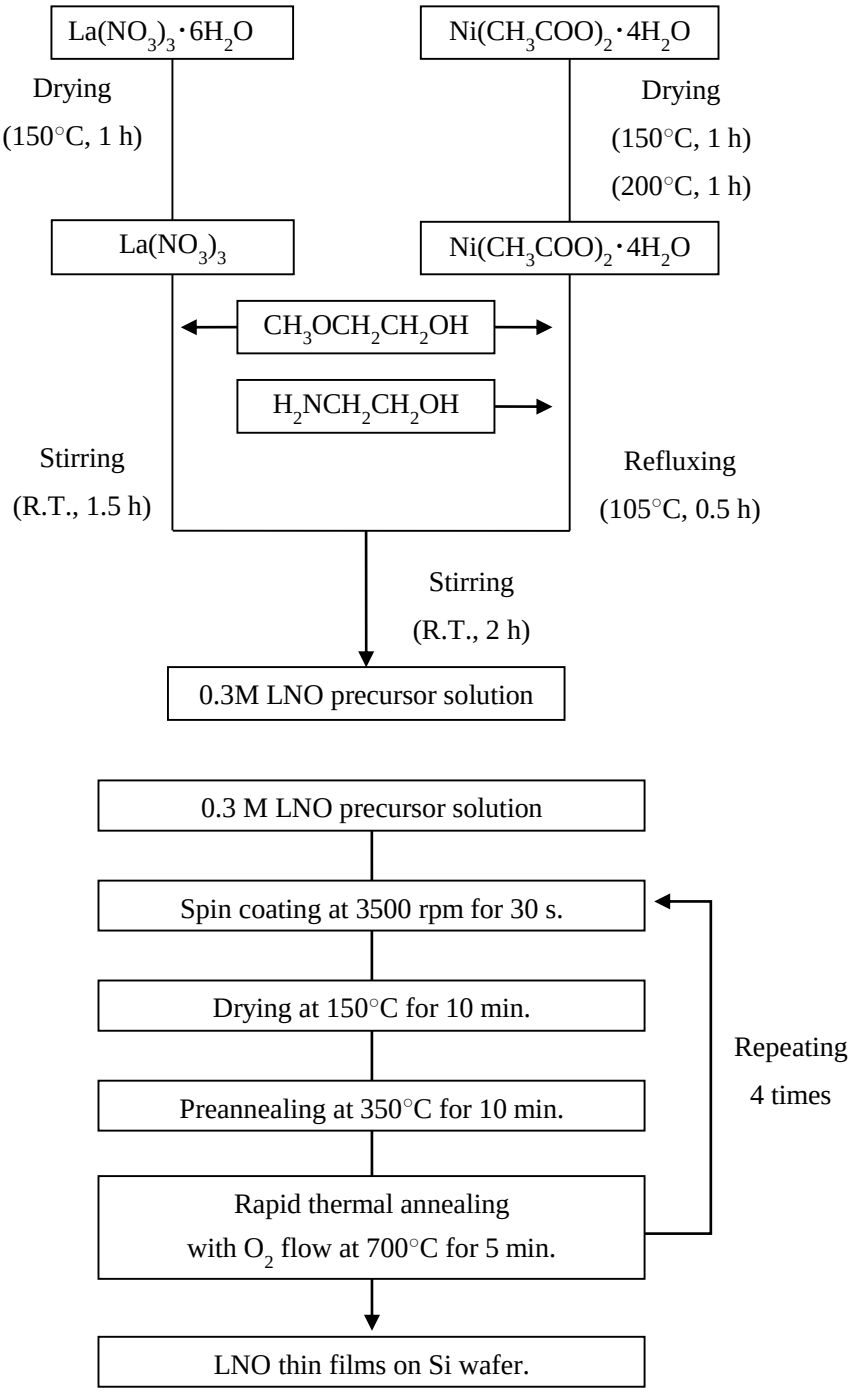


図 2-3 LNO の作製方法

得られた Si 基板上 LNO 薄膜の XRD θ-2θ パターンを図 2-4 に示す。図 2-4 より、Si 基板上で LNO シード層は(100)優先配向を示す。通常、Si 基板表面には SiO_x 非晶質相が存在するため Si 基板の配向を引き継ぐことはできないが、非晶質なガラス基板上においても(100)配向した LNO 薄膜が得られている[37,38]。この現象について S. Miyake らはエネルギー的に以下のように説明している[38]。基板下部からの急速加熱焼成によって温度勾配が生じ、基板-薄膜界面で不均一に核が生成する。最も表面エネルギーの低い面が基板に対して平行に存在するとき、核生成はエネルギー的に有利になる。ペロブスカイト型酸化物においては原子密度の高い(100)面もしくは(110)面が最も表面エ

ネルギーが低い。現象から考えれば、本研究のような急速加熱焼成(200°C /min)条件下では(100)面が最も低い表面エネルギーを持ち、通常加熱(1°C /min)の場合は(110)面が最も低い表面エネルギーを持つ[39]と考えられる。表面エネルギーは核生成の速度や核生成時の温度に依存すると推測される。すなわち、基板-薄膜界面において表面エネルギーの低い(100)面が基板に平行に不均一生成し、温度勾配に従い膜厚方向へ成長することにより(100)配向した LNO 薄膜が得られたものと考えられる。

図 2-5 には Si 基板上 LNO 薄膜の断面 TEM 画像を示す。図 2-5 より LNO の膜厚は 200 nm であり、多孔構造を持っていることが確認された。

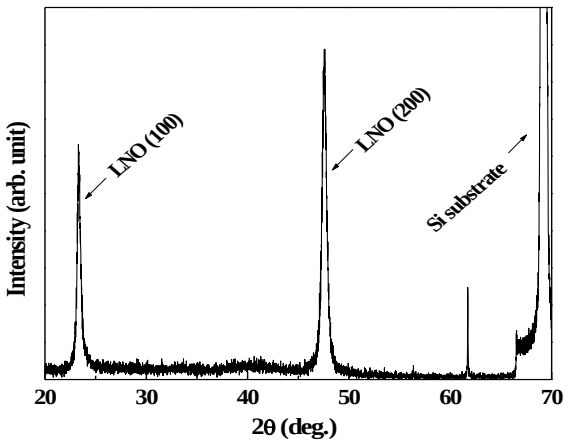


図 2-4 Si 基板上 LNO 薄膜の XRD θ-2θ パターン

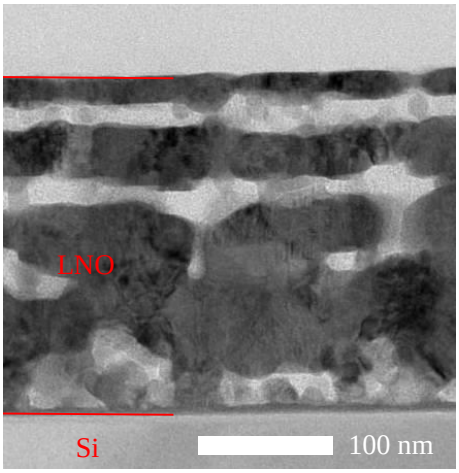


図 2-5 Si 基板上 LNO 薄膜の断面 TEM 画像

2.3. 一軸配向 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜の電気特性に及ぼす合成条件の影響

2.3.1. 実験方法

2.3.1.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 作製方法

ペロブスカイト単相のバルク材料は従来の固相法で作製することは難しい。ペロブスカイト単相バルク材料の作製には $MgNb_2O_6$(コランバイト構造)と PbO を反応させるコランバイト法が効果的であることが知られている。このコランバイト法は、ペロブスカイト形成には結晶相を形成する間の Mg と Nb との間の結合形成が重要であることを示している。さらに、PMN-PT のリラクサー特性は Nb-Mg 化学秩序ドメインに関係すると考えられている。それ故に前駆体溶液の作製においても、Mg-O-Nb 結合の制御が重要であると考えられる。このことから、前駆体溶液はペロブスカイト構造の A サイト側 Pb 前駆体溶液と、B サイト側 Mg-Nb-Ti 前駆体溶液を分けて調製し、その後混合する手法を用いた。

前駆体溶液の調製方法を図 2-6 に示す。溶媒はエタノールを選択し、ペロブスカイト構造 B サイト側(Mg、Nb、Ti)の原料にはアルコキシドを用いた。炭素数の小さいエタノールを選択した理由はアルコキシドを有機溶媒に溶解させた際アルコール交換反応(式 2-1)により反応性の高いエトキシドが得られるためである。

$$M(OR)_n + nR'OH \rightarrow M(OR')_n + nROH \qquad (2\text{-}1)$$

エタノールに含まれる水(H_2O)は、酸化カルシウム(CaO)と反応させ、エタノールに不溶な水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)として取り除いた。ペロブスカイト構造 A サイト側(鉛)原料には酢酸鉛を用い

た。酢酸鉛はエタノールに不溶であるため攪拌中にアンモニア(気体)を流入させ、アンモニア交換反応(式 2-2)によりアルコキシド化させることで反応性を高めた。

$Pb(OCOCH_3)_2 + 2NH_3 + 2CH_3CH_2OH \rightarrow 2CH_3COONH_4 + Pb(OCH_2CH_3)_2$ (2-2)

鉛は大気中への蒸発と基板中への拡散が起こることが考えられるため、前駆体溶液へ加える鉛量を化学量論組成から 30 mol%過剰まで変化させ、その影響を調査した。

(1-x)PMN-xPT の組成は x = 0.35 のバルクセラミックスにおける MPB 組成とした。また、Pb 及び Mg-Nb-Ti 前駆体溶液を混合した後、PMN-PT 前駆体溶液を安定化させるため 2-アミノエタノールを加えている。

本研究で用いた PMN-PT は CSD 法によりその前駆体を調製した。表 2-3 に PMN-PT 前駆体溶液調製に用いた試薬を示す。

表 2-3 PMN-PT 前駆体溶液調整に用いた試薬

Reagent	Chemical formula	Degree of purity (wt%)	Manufacturer
lead acetate	$Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 3H_2O$	99.5	関東化学(株)
magnesium ethoxide	$Mg(OCH_2CH_3)_2$	99.9	高純度化学研究所(株)
niobium ethoxide	$Nb(OCH_2CH_3)_5$	99.99	高純度化学研究所(株)
titanium isopropoxide	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	97.0	関東化学(株)
ethanol	CH_3CH_2OH	99.5	関東化学(株)
2-aminoethanol	$H_2NCH_2CH_2OH$	99.0	関東化学(株)

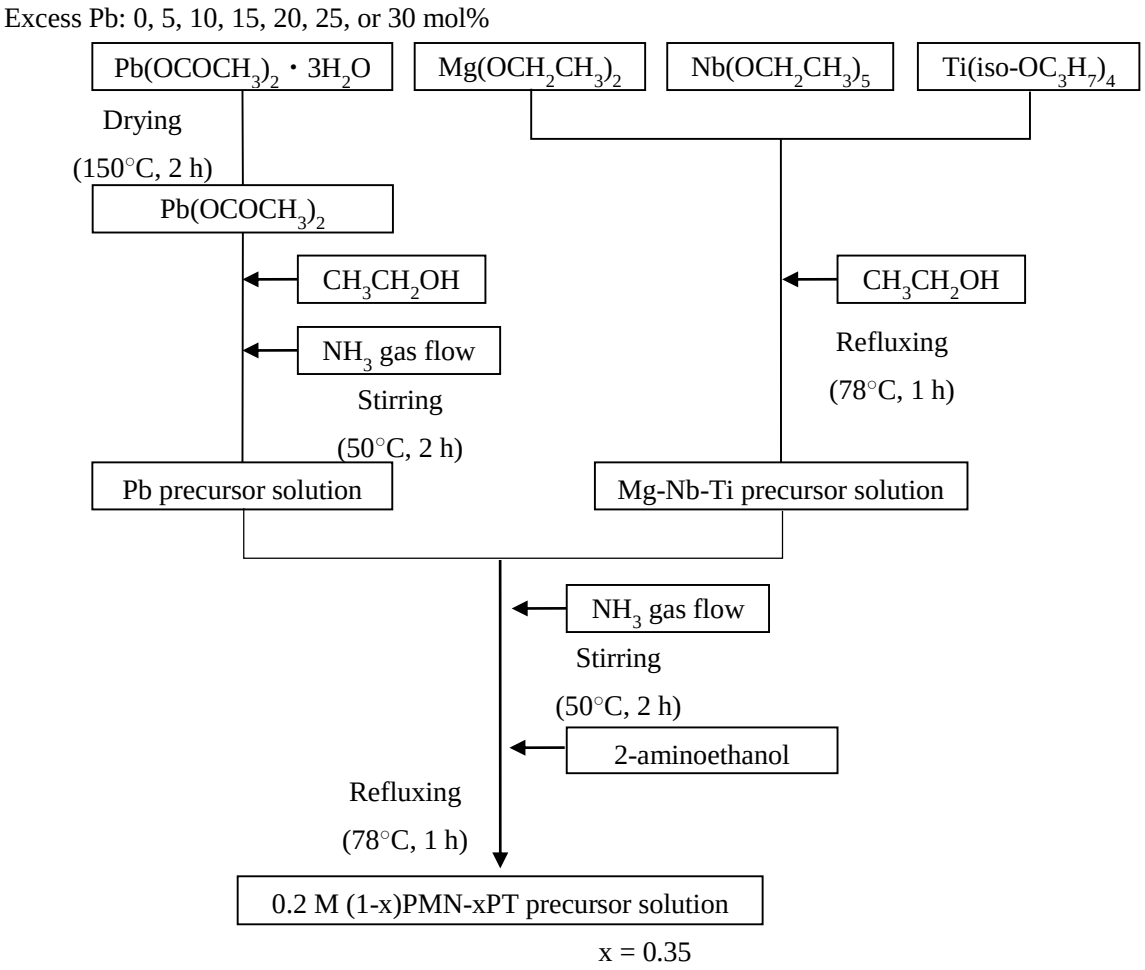


図 2-6 0.65PMN-0.35PT 前駆体溶液の調製

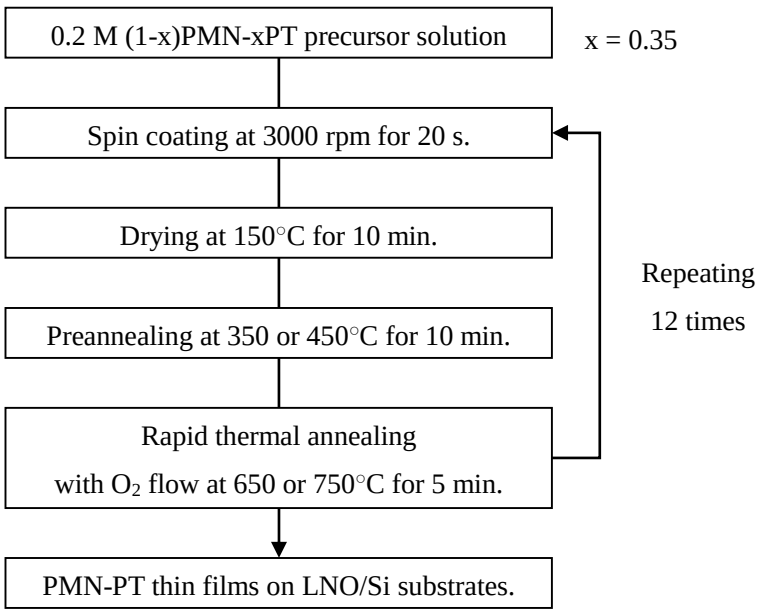


図 2-7 0.65PMN-0.35PT の製膜条件

2.3.1.2. 評価装置

(1) 示差熱・熱重量分析

[測定装置] 示差熱・熱重量分析装置

(Thermogravimetry and Differiental Thermal Analysis; TG-DTA)

機種：Thermo plus TG8120　(株式会社リガク)

[測定条件] 試料容器：Pt パン

標準試料：α-アルミナ

昇温速度：10°C /min

(2)X 線構造解析

θ-2θ スキャン

[測定装置]X 線回折分析装置 (x-ray diffraction; XRD)

機種：Bruker D8 Advance　(Bruker AXS)

[測定条件]X 線源：CuKα

印加電圧：40 kV

電流：40 mA

極点図、ω スキャン

[測定装置]X 線回折分析装置 (x-ray diffraction; XRD)

機種：advanced thin film X-ray system-Grazing　(Rigaku Corp.)

[測定条件]X 線源：CuKα

印加電圧：50 kV

電流：300 mA

(3)微構造・膜厚

[測定装置] 電界放射走査顕微鏡 (field-emission scanning electron microscopy; FE-SEM)

機種：JSM-7001F　(JEOL)

[測定条件]加速電圧：15 kV

(4)誘電率・誘電損失

[測定装置] IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER

機種：HP 4194A　(Hewlett-Packard Company)

(5)P-E ヒステリシスループ

[測定装置] 強誘電特性評価装置

機種：6252 Rev. C　(Toyo)

(6)表面圧電マッピング

[測定装置] 原子間力顕微鏡　(Atomic Force microscope; AFM)

機種：Asylum Research, Molecular Force Probe 3D, Santa Barbara, CA

カンチレバー：Ti/Ir コート Si (Asyelec, AtomicForce F&E GmbH, Mannheim)

[測定条件] 電圧条件：80 V, 259.23 kHz

走査面積：5 ×5 μm

2.3.2. 仮焼温度の影響

通常、CSD 法により作製される薄膜は、前駆体溶液を基板上へスピンコート法で堆積させたのち、有機溶媒の蒸発のための乾燥、熱分解のための仮焼、そして結晶化の 3 段階の熱処理が行われる。有機溶媒は、その沸点よりも高い温度で加熱することで蒸発するため、乾燥温度は 150°C とした。一方で、金属に配位した側鎖基が残存する状態で結晶化させた場合、結晶化とともに有機側鎖が分解するため薄膜の亀裂や孔生成の原因となり、電気特性の低下を招く。そのため仮焼段階で有機側鎖を完全に分解させる必要がある。この仮焼温度を決定するため、示差熱・熱重量分析(TG-DTA)を行った。TG-DTA には 150°C で乾燥させた後の粉末を用いた。

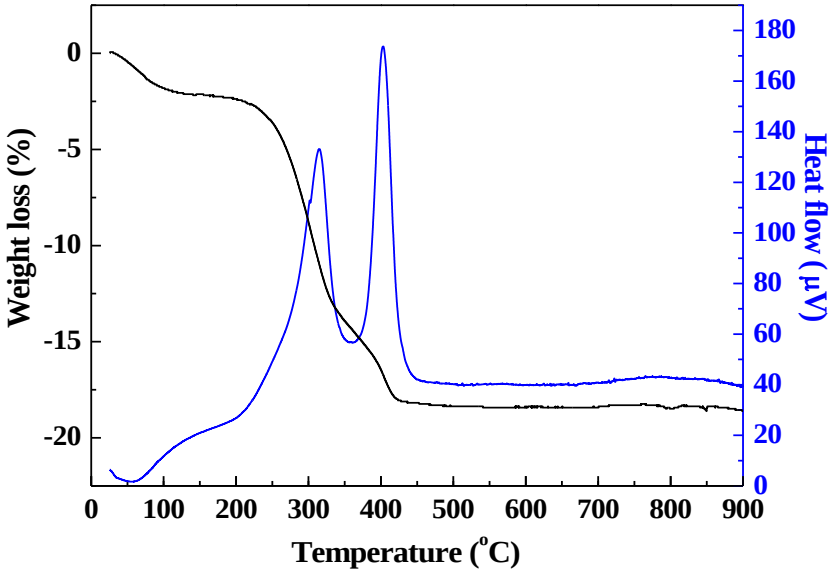


図 2-8 PMN-PT 前駆体溶液を 150°C で乾燥させた粉末の TG-DT 分析

図 2-8 において試料の発熱及び重量減少が 315°C と 403°C の 2 か所にある。発熱かつ重量減少は有機物の燃焼に由来する。それぞれの発熱及び重量減少よりも高い 350°C 及び 450°C を仮焼温度として、仮焼温度が電気特性に与える影響を調査した。本焼温度は LNO が十分導電率を保つ 750°C とした。昇温速度は 200°C /min とし、焼成温度で保持後は自然冷却した。基板は Si 基板上に多孔質 LNO を積層させたものを用いた。同時に、仮焼温度 450°C においては積層数(膜厚)を変化させ、その影響を調査した。

図 2-9 は得られた薄膜の XRD θ-2θ パターンである。LNO/Si 基板上へ製膜された薄膜はパイロクロア相の見られない PMN-PT ペロブスカイト単相であり、(100)優先配向した。LNO は Si 基板上で(100)優先配向しており、LNO と PMN-PT の格子定数は近いため PMN-PT も面外(100)優先配向した

と考えられる。また、LNO は PMN-PT 同様にペロブスカイト構造であるため、パイロクロアの生成しやすい PMN-PT 薄膜にあってもペロブスカイト単相膜となったと考えられる。

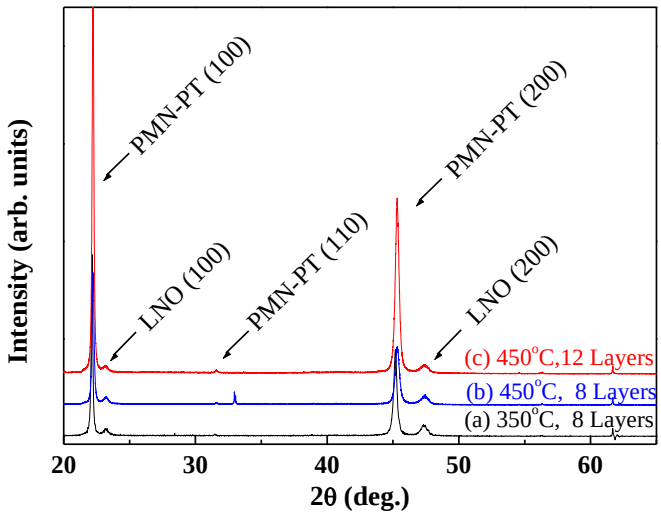


図 2-9 LNO/Si 構造上で焼成温度と膜厚を変化させた PMN-PT 薄膜の XRD θ-2θ パターン

得られた PMN-PT 薄膜の残留分極値を図 2-10 に、誘電率を図 2-11 に示す。また、表面 SEM 画像を図 2-12 に示す。

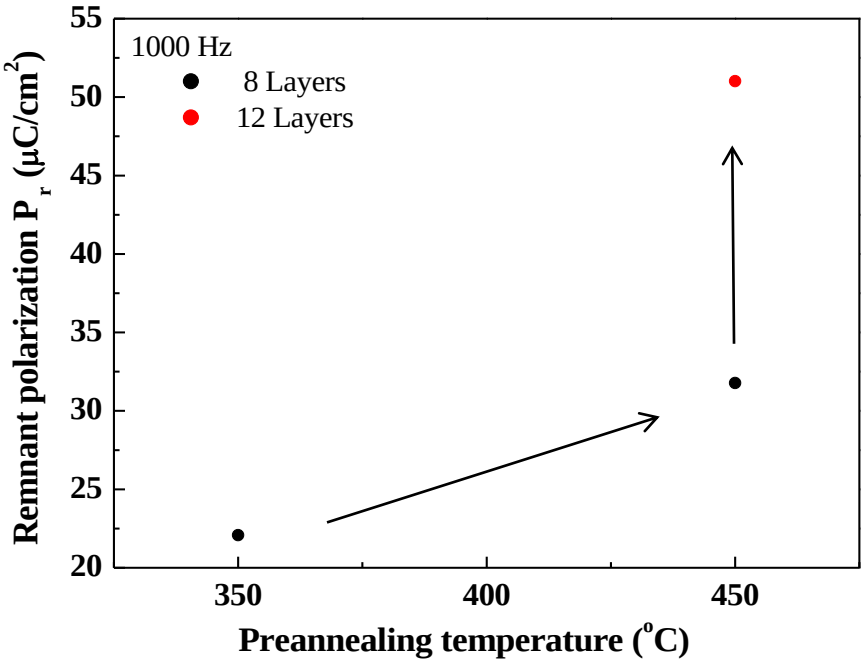


図 2-10 LNO/Si 基板上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の残留分極値(P_r)

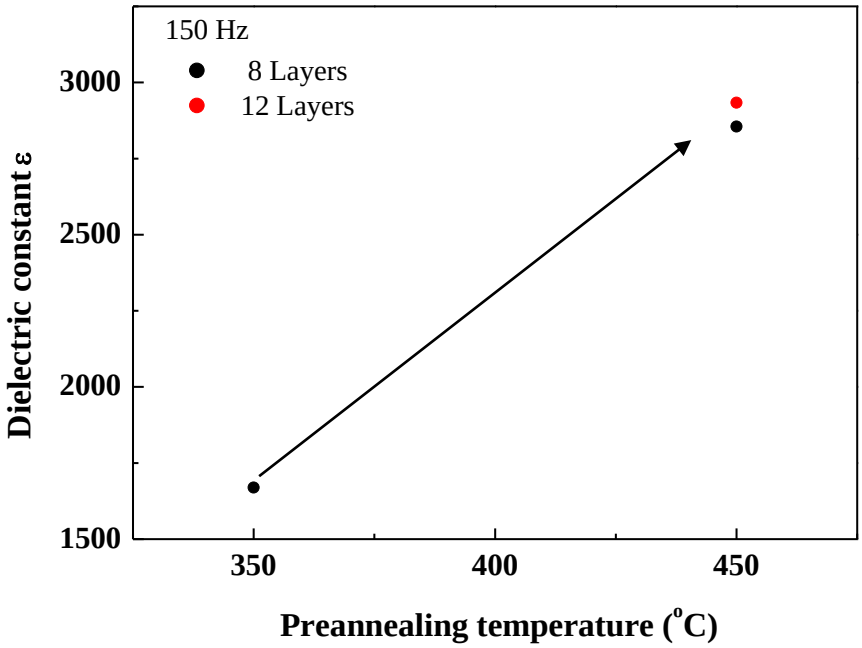


図 2-11 LNO/Si 基板上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の誘電率

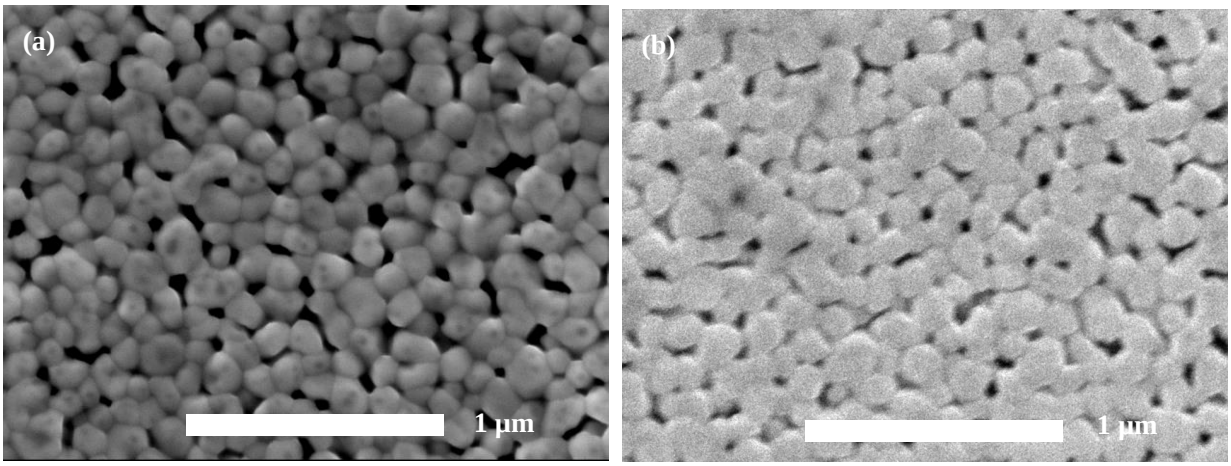


図 2-12 LNO/Si 基板上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の表面 FE-SEM 画像
(a) 仮焼温度 350°C、(b)仮焼温度 450°C

仮焼温度 450°C の方が 350°C よりも残留分極値、誘電特性共に高い値が得られた。同時に、表面 SEM 画像からも仮焼温度の上昇により緻密になったことが確認される。これは結晶化段階において、金属に配位して残留する側鎖基が仮焼温度の高温化で減少したためである。先に示した TG-DTA の結果(図 2-8)から、450°C 以上では重量減少が見られず、残留物の蒸発が 450°C で終わったと言える。膜厚は、厚い試料の強誘電特性が増加したが、誘電率は微増したのみである。これは、膜厚が増加することによりリークが減少したため強誘電特性が増加した一方で、誘電率は密度が同じであれば膜厚には依存しないため、誘電率の変化はほぼなかったと考えられる。以上のことから仮焼温度 450°C、膜厚 12 層が適していると確認された。

12 層積層させた際の断面 SEM 画像を図 2-13 に示す。得られた薄膜の粒子は柱状に成長していた。膜厚は 600 nm であり、これより 1 層あたり 50 nm 積層できたことがわかった。

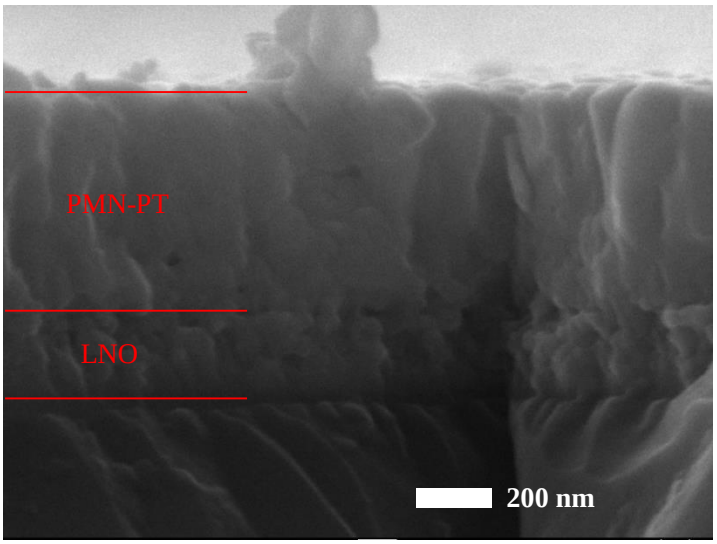


図 2-13 450°C で仮焼し 750°C で結晶化させた LNO/Si 上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の表面 FE-SEM 画像

2.3.3. 鉛過剰量・結晶化温度の影響

次いで、本焼温度と前駆体溶液に加える鉛量の検討を行った。鉛は大気中への蒸発量と基板への拡散量が焼成温度及び時間に依存するため、前駆体溶液に加える最適な鉛量とその焼成温度を同時に決定する必要がある。仮焼温度、積層数は 450ºC、12 層とした。前駆体溶液の鉛量は化学量論組成の場合を 0 mol%過剰と表記し、30 mol%過剰まで変化させた。本焼温度は 650 ºC または 750 ºC とした。

得られた薄膜の XRD パターンを図 2-14 に示す。鉛の過剰量及び本焼温度を変化させた全ての試料においてパイロクロア相は確認されず、ペロブスカイト単相であった。

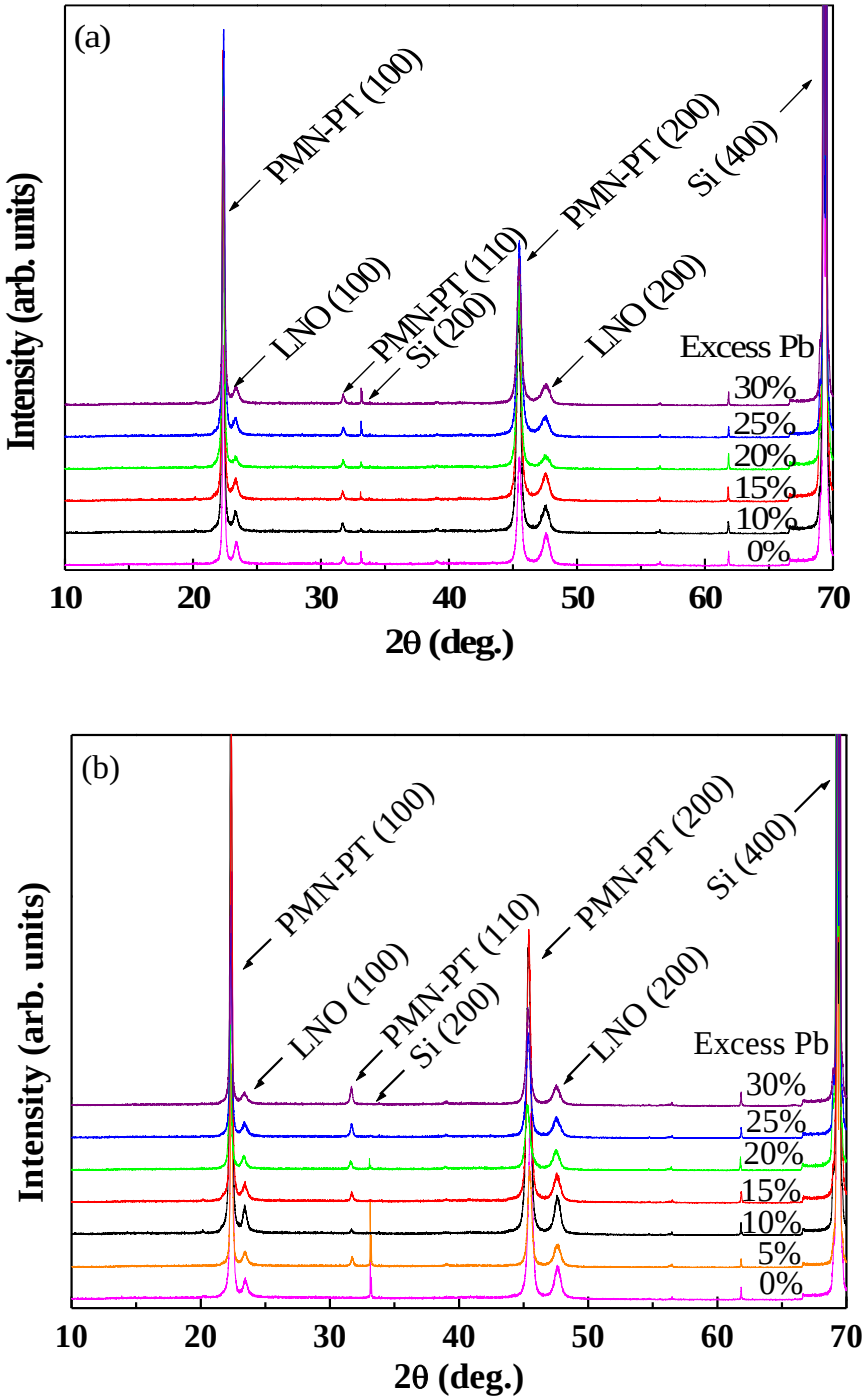


図 2-14 LNO/Si 構造上に鉛量を変化させて作製した 0.65PMN-0.35PT 薄膜の XRD θ-2θ パターン
(a)本焼温度 750°C、(b)本焼温度 650°C

鉛過剰量 0 mol%で作製した薄膜の強誘電特性を図 2-15 に示す。鉛が化学量論組成通りに加えられた場合、図 2-15 に示した P-E ヒステリシスループから、リークが激しいことが確認された。特に 750 ºC で焼成した薄膜で顕著であることから、鉛の不足による欠陥によるものであると考えられる。一方で、鉛を 5 mol%以上過剰に加えた試料では良好なヒステリシスループを描いた。このため、鉛過剰量が 0 mol%の場合の試料は以降の議論からは除外することとした。

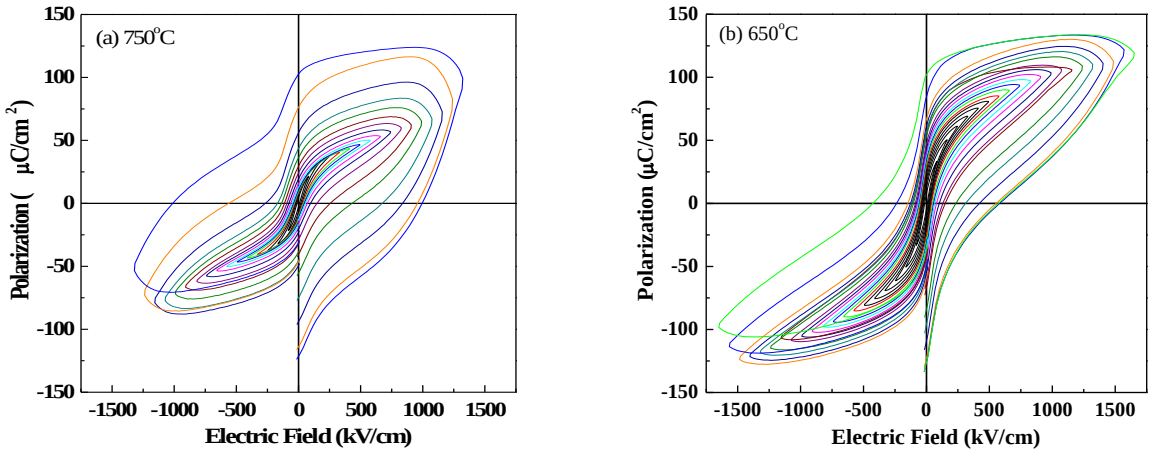


図 2-15 LNO/Si 構造上で化学量論組成の鉛を加えた 0.65PMN-0.35PT 薄膜の P-E ヒステリシスループ
(a)本焼温度 750°C、(b)本焼温度 650°C

得られた薄膜の誘電特性を図 2-16 に、誘電損失を図 2-17 に示す。また、図 2-18 に鉛過剰 20 mol%における表面 SEM 画像を焼成温度 750°C 及び 650°C について示した。図 2-19 には 650°C で本焼した薄膜の断面 SEM 画像を示す。750°C で本焼した薄膜の断面 SEM 画像については図 2-13 に既に示した。

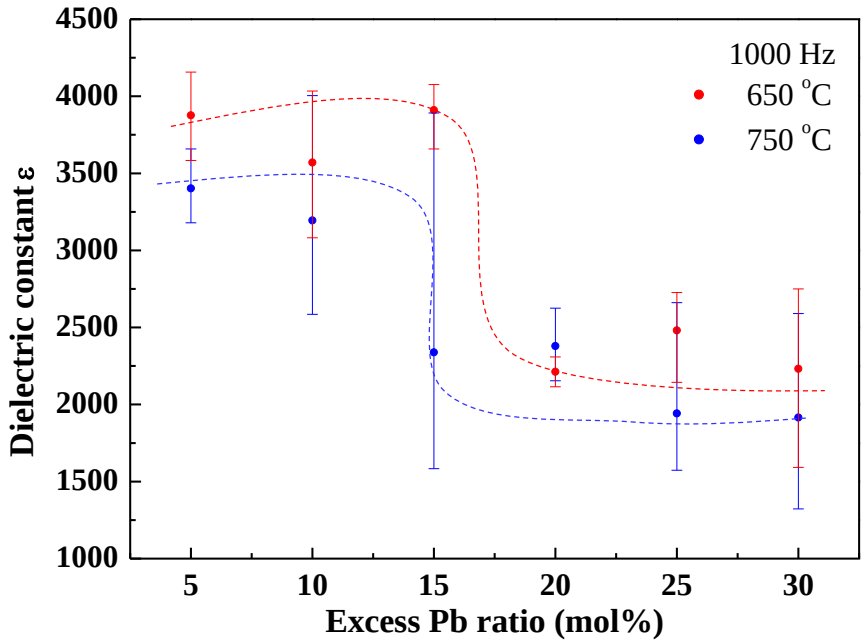


図 2-16 LNO/Si 構造上に焼成温度と鉛量を変化させて作製した 0.65PMN-0.35PT 薄膜の誘電率

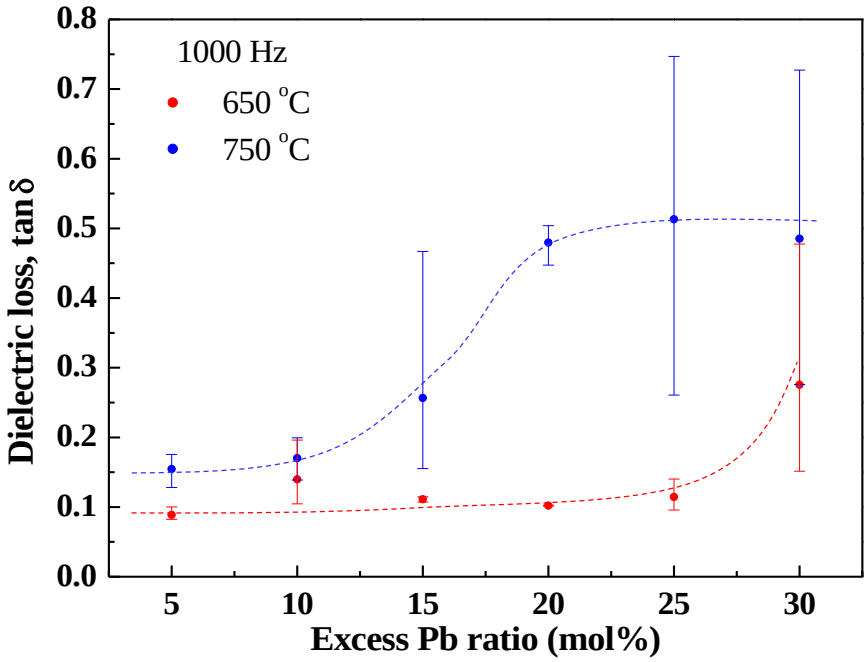


図 2-17 LNO/Si 構造上に焼成温度と鉛量を変化させて作製した 0.65PMN-0.35PT 薄膜の誘電損失

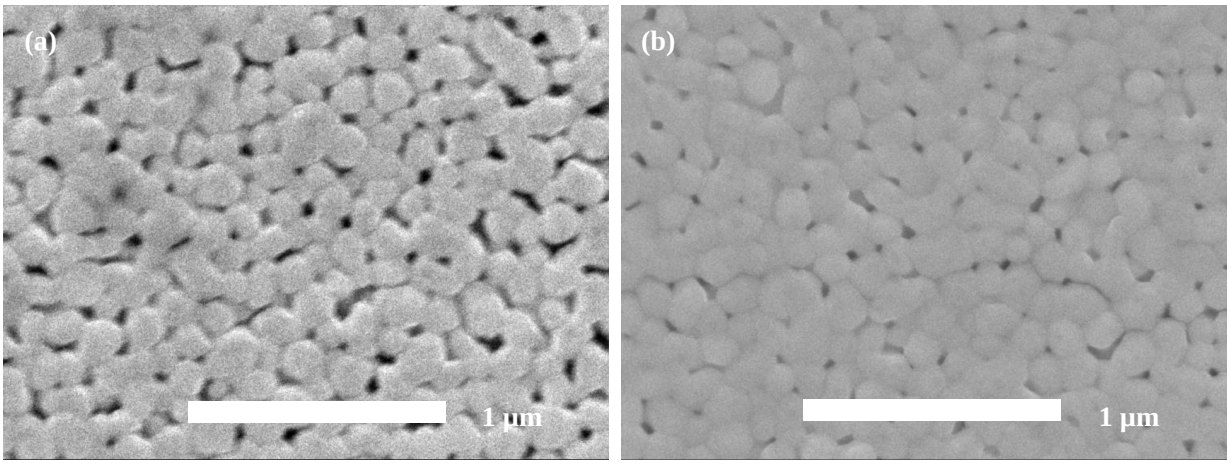


図 2-18 LNO/Si 構造上に鉛過剰量 20 mol%で作製した 0.65PMN-0.35PT 薄膜の表面 FE-SEM 画像
(a)本焼温度 750°C、(b)本焼温度 650°C

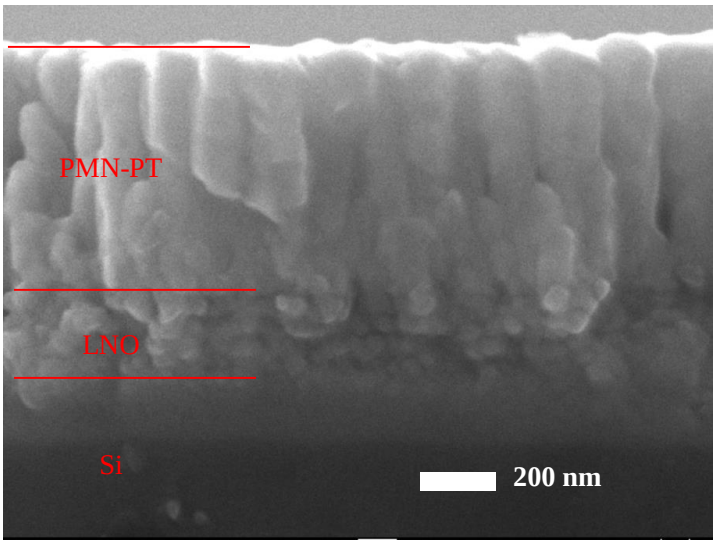


図 2-19 LNO/Si 構造上に鉛過剰量 20 mol%、本焼温度 650°C で作製した 0.65PMN-0.35PT 薄膜の断面 FE-SEM 画像

図 2-16 より、誘電率は本焼温度 650°C、鉛過剰量 15 mol%で最大になることが確認された。図 2-17 からは、750°C より 650°C 本焼膜の方が誘電損失は低く、鉛の過剰量を増やすにつれて誘電損失が増加していることがわかる。図 2-18 より、本焼温度 650°C の方が 750°C よりも表面が緻密であった。図 2-19 から、得られた薄膜は柱状に成長していることが確認された。

本焼温度 750°C の膜の方が本焼温度 650°C の膜よりも各鉛過剰量において誘電率が低い理由は膜の密度によるものであると考えられる。一方で本焼温度 650°C の膜方が 750°C の膜よりも表面が緻密である理由は明らかではない。750°C 本焼膜は高温であることから、粒界に液相で酸化鉛相が残りにくかった一方で、650°C で焼成した膜の粒界には液相酸化鉛が残留し、界面における溶解・拡散・再析出が起こりやすかったために緻密になりやすかったことが一つの可能性として挙げられる。750°C 本焼膜のほうが誘電損失が高い理由は、高温焼成では基板方向へ鉛の拡散しやすいこと及び下部電極(本研究の場合 LNO)と反応しやすいことが考えられる。また、過剰な鉛が多いと拡散量も増加し、同時に温度にも依存するため、誘電損失の上昇は 650°C では鉛 25 mol%過剰以降で見られるのに対し、750°C では 15 mol%以降で見られる。誘電率が鉛過剰量 15 mol%以降で急激に減少している理由は酸化鉛相の生成によるものであると考えられる。XRD パターンでは酸化鉛相は確認されていないが、少量の多結晶体であったために検出できなかったと思われる。鉛過剰量が増えると鉛の基板方向への拡散量が増えることは STEM-EDS による薄膜断面の元素マッピングから確認される。図 2-20 は異なる鉛過剰量で作製した薄膜の膜厚方向の鉛分布である。20 mol%過剰に鉛を加えた場合には Si 基板中に鉛が拡散していることが確認される一方で、LNO 中には鉛の分布は見られない。このことから、熱処理中に拡散した鉛は Si 基板表面に Pb-Si 層を形成したことが考えられる。15 mol%過剰に鉛を加えた場合でも鉛と Si の合金層は Si 基板表面に見られるが、その範囲は 20%過剰試料よりも小さい。PMN-PT 中でペロブスカイト格子を形成した残りの鉛が基板方向へ拡散すると予想されることから、15 mol%過剰試料では大気中に揮発したあと PMN-PT 中に残留する鉛の量が化学量論組成に近いものと推測される。以上より、650°C で焼成した薄膜で最適な鉛量は 15 mol%であると結論付けられる。

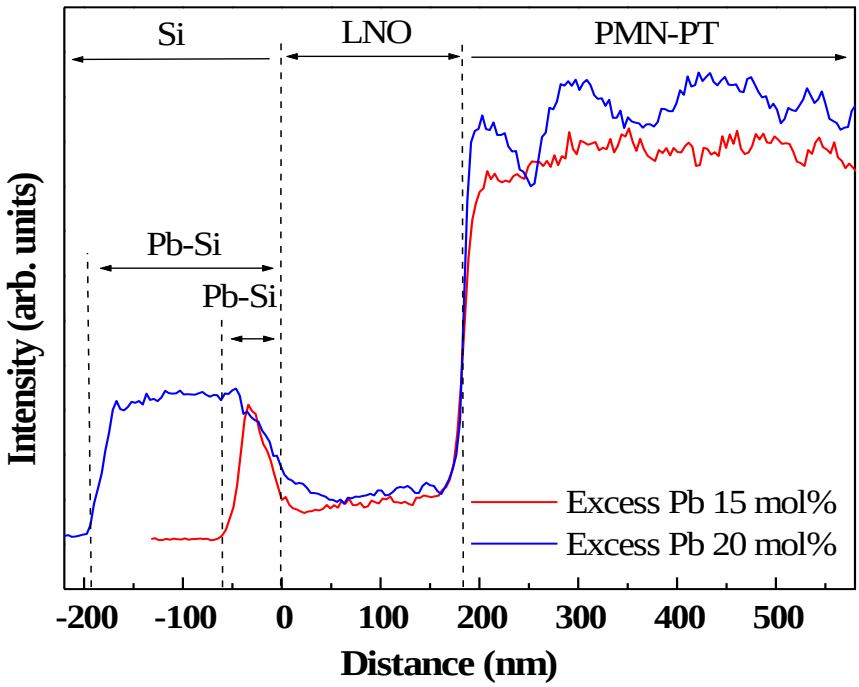


図 2-20　異なる鉛過剰量で作製した PMN-PT/LNO/Si の膜厚方向の鉛分布

2.3.4.　合成条件最適化

本項では合成条件を最適化して作製した 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の特性をまとめて記す。まず配向性、結晶性について記す。面外配向は最も圧電定数 d_{33} が高くなると期待される(100)・(001)・(010)優先配向であった。また、パイロクロア等の副相は見られず、ペロブスカイト構造の PMN-PT 単相膜であったことは図 2-14 からすでに述べたとおりである。面内格子については PMN-PT(101)・(011)・(110)面に対して極点図から確認した(図 2-21)。45°付近に円形に強度が出ていることから格子は面内に回転しており特定の配向を持たないことが確認された。バッファー層の LNO も面内回転した構造であるため、その構造を引き継いだためだと考えられる。

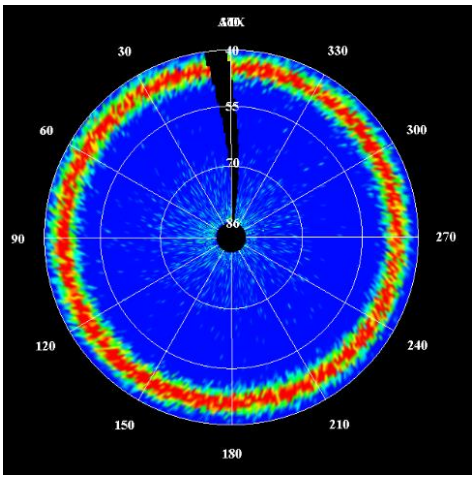


図 2-21　0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の PMN-PT(101)・(011)・(110)面の極点図

図 2-22 は PMN-PT(200)・(002)・(020)に対する XRD ω スキャンで得たロッキングカーブである。半値全幅(FWHM：Full width at half maximum)は 3.8°であった。一軸配向膜としては比較的高い結晶性を有する。

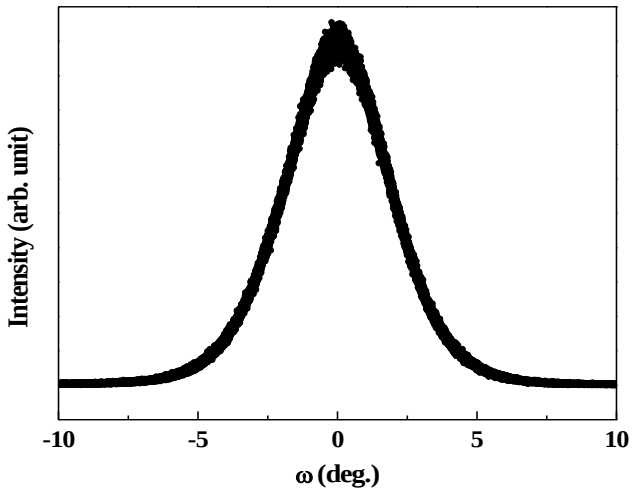


図 2-22 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の PMN-PT(200)・(002)・(020)に対する XRD ω スキャン

次いで電気特性を示す。図 2-23 は PMN-PT 薄膜の誘電率の周波数依存性である。先に示したように、1 kHz における誘電率の平均は 4000、誘電損失は 10%であった。図 2-24 より、10^4 Hz までは誘電率の大きな減少は見られず、誘電損失も 10%程度で一定である。周波数が 10^5 Hz を超えると誘電損失は急速に増加し、誘電率は減少する。これは LNO の導電率が 10^2 S/cm オーダーと導電体としては低いためである。LNO と Si 基板の間に白金電極を導入することで誘電特性の周波数依存性を改善できることが我々の研究室における BT 薄膜の研究で明らかになっている。一方で、強誘電体薄膜の電極に白金を用いる場合、Pt と強誘電体間の酸素空孔生成により疲労特性が低下する。そのため周波数依存性向上のために Pt 電極を導入する場合には疲労特性の低下に注意する必要がある。

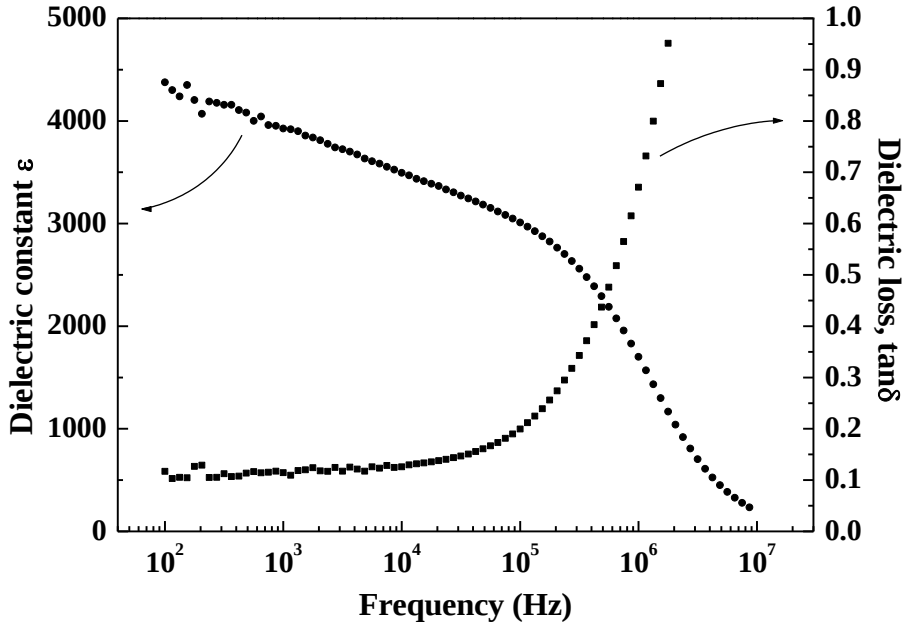
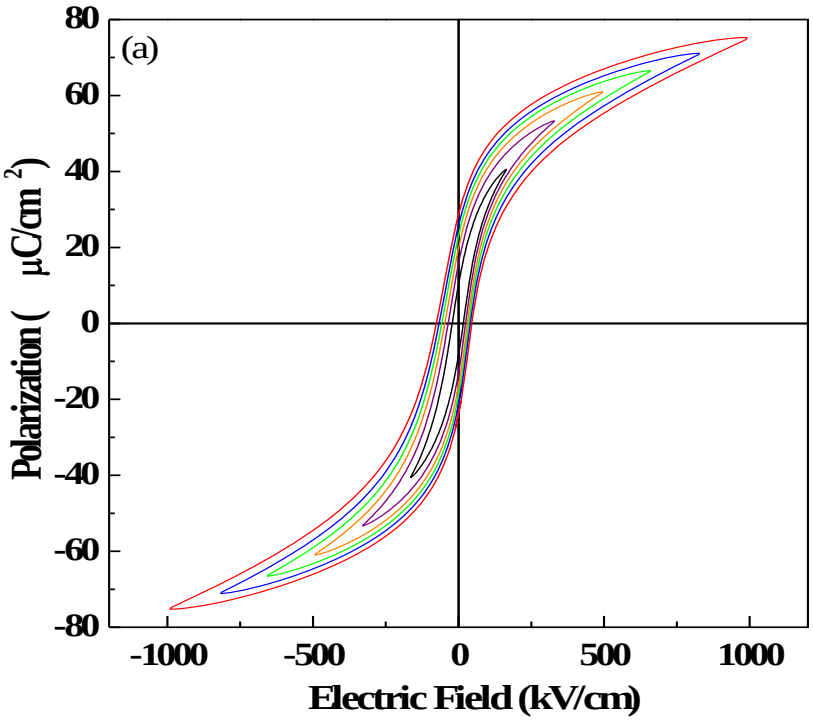


図 2-23 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si 構造における誘電率の周波数依存性

図 2-24(a)は 1 kHz で測定した PMN-PT 薄膜の P-E ヒステリシスループ、(b) 残留分極値 P_r の電界依存性、(c)は抗電界 E_c の電界依存性のグラフである。1000 kV/cm まで良好なヒステリシスループを描いていることから、高い耐電圧性があることがわかる。これも合成条件を最適化した結果だと言える。残留分極値 P_r の平均は 1000 kV/cm の電界下で 25 μC/cm^2 であった。図 2-24(b)において 250 kV/cm の前後で残留分極値の増加する傾きが変わっている。一般的に、250 kV/cm までは電界印加に伴う電荷の相対的なズレとドメインの移動により残留分極値は電界に対して大きく増加しており、250 kV/cm 以降は格子の伸長による成分が観測されているためであると説明される。図 2-24(c)では-E_C と+E_C の絶対値を比べた際、-E_C＞E_C となっている。このような現象は一般に、上部電極に白金、下部電極に LNO と異なる材料を用いたことで各電極-強誘電体間の仕事関数が異なるため、内蔵電位が生じた結果であると説明される。



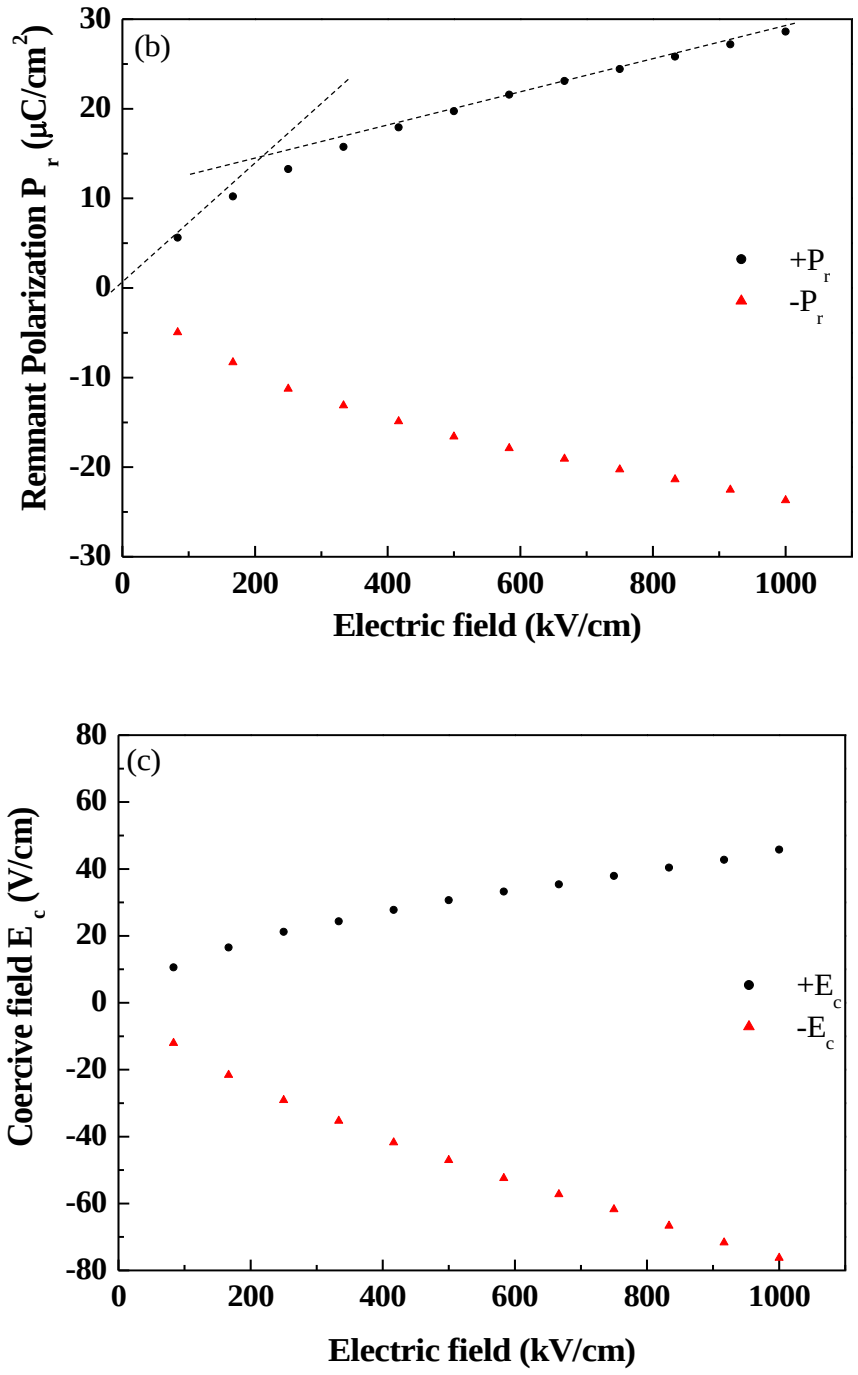


図 2-24 LNO/Si 上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の(a)1 kHz で測定した P-E ヒステリシスループ、(b)残留分極値 P_r の電界依存性、(c)抗電界 E_c の電界依存性

最後に、AFM により測定した圧電マッピングの結果を図に示す。図 2-25(a)は形状像、(b)は圧電応答像である。機器とカンチレバー及び試料を含めた系全体の共鳴周波数(310 kHz)を避けた 259.23 kHz で測定している(Single Frequency mode)。形状像(a)から求めた表面粗さ RMS は 2.6 nm と平滑であった。圧電応答像(b)からは形状像に見られる粒子に対応した圧電応答を示すことが確認された。一方で、図 2-25 (b)のスケールバーは最大 290 pm と 80 V 印加しているにも関わらず小さい。これは測定周波数が 259.23 kHz と非常に大きいためにカンチレバーが圧電応答に追随できていない可能性

ある。または、誘電率の周波数依存性のグラフ(図 2-23)で 100 kHz 以上で誘電率の低下及び誘電損失の増大が見られる影響だと考えられる。

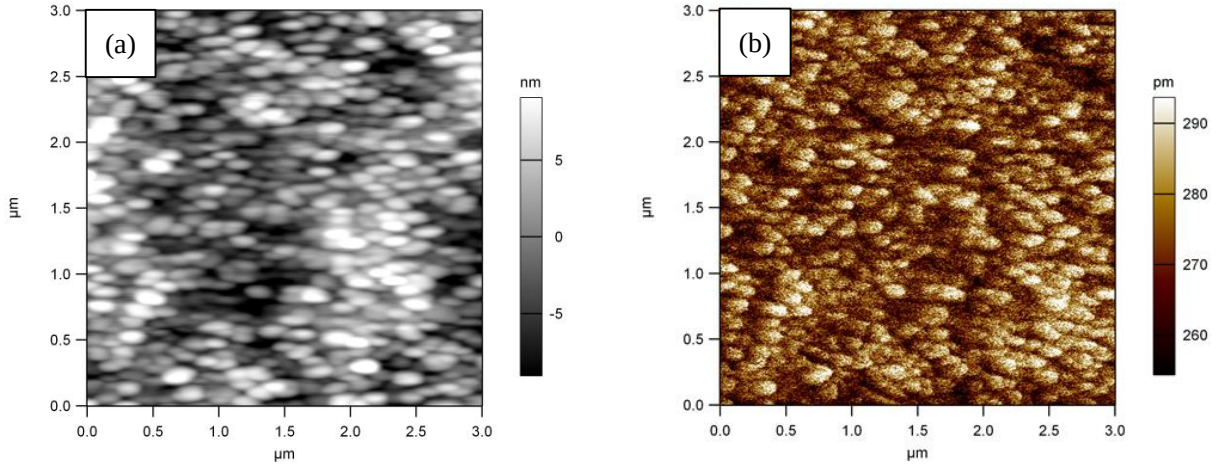


図 2-25　LNO/Si 基板上 PMN-PT 薄膜の(a)表面形状像と(b)圧電応答像

2.4. まとめ

本章では溶液法における合成条件が LNO/Si 構造上 PMN-PT 薄膜に与える影響を調査し、それらを最適化することで高い特性を有する薄膜の作製を目指した。結果として、仮焼条件は薄膜の緻密性に寄与し、本焼温度や前駆体に加える鉛量は最終生成物に残留する欠陥や鉛過剰相の量、基板方向に拡散する鉛量に大きな影響を与えることを明らかにした。さらに、前駆体溶液の調製方法でコランバイト法を参考にし、(100)優先配向した LNO バッファー層を利用することで PMN-PT 薄膜を(100)・(001)・(010)優先配向させ、ペロブスカイト単相構造とすることに成功した。結果として、比較的高い結晶性を有し、良好な電気特性を有する PMN-PT 薄膜の作製に成功した。良好な特性を有する PMN-PT 薄膜の作製には、溶液調製方法やバッファー層、仮焼・本焼温度、鉛過剰量などが大きく影響することを明らかにした。表 2-4 に得られた PMN-PT 薄膜の特性をまとめる。

表 2-4 LNO/Si 上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の特性まとめ

	特性	測定条件
面外配向	(100)・(001)・(010)	XRD θ-2θ スキャン
面内配向	ランダム	XRD Φ スキャン
半値全幅　FWHM	3.8°	XRD ω スキャン
残留分極値 P_r	25 μC/cm^2	室温、1 kHz、1000 kV/cm
比誘電率 ε	4000	室温、1 kHz
誘電損失 tanδ	10%	室温、1 kHz

参考文献

[1] Processing Optimization of Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Thin fims for piezoelectric MEMS Application, Y. Bastani, N. Bassiri-Gharb, J. Am. Ceram. Soc. **95** (2012) 1269-1275

[2] Effect of excess Pb on microstructures and electrical properties of $0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–0.33 $PbTiO_3$ ceramics, Y. C. Zhang, Z. Z. Yang, W. N. Ye, C. J. Lu, L. H. Xia, Mater Electron **22** (2011) 309

[3] Effect of excess Pb on formation of perovskite-type $0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.33PbTiO_3$ powders synthesized through a sol–gel process, Y. C. Zhang, W. N. Ye, Z. Z. Yang, C. J. Lu, L. H. Xia, J Mater Sci: Mater Electron **22** (2011) 91

[4] Effect of excess Pb on crystallinity and ferroelectric properties of PZT(40/60) films on LaNiO3 coated Si substrates by MOD technique, J. H. Ma, X. J. Meng, J. L. Sun, T. Lin, F. W. Shi, G. S. Wang, J. H. Chu, Applied Surface Science **240** (2005) 275

[5] Chemical solution-deposited $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ on $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$. SIMS investigation of the effect of different precursor additives on the layer structure, C. Pollak, B. Malic, M. Kosec, S. Javoric, H. Hutter, Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 608-613

[6] Texture Control of Sol–Gel Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Thin Films Using Seeding Layer, W. Gong, J.-F. Li, X. Chu, L. Li, J. Am. Ceram. Soc. **87** (2004) 1031

[7] Preliminary results on sol-gel processing of <100> oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films using diol-based solutions, M. L. Calzada, M. Alguero, J. Ricote, A. Santos, J. Sol-Gel Sci. Techn. **42** (2007) 331

[8] Structural properties of $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$– $0.35PbTiO_3$ relaxor ferroelectric thin films on $SrRuO_3$ conducting oxides, J. H. Lee, M. R. Choi, W. Jo, J. Y. Jang, M. Y. Kim, Ultramicroscopy **108** (2008) 1106

[9] Distribution of pyrochlore phase in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films and suppression with a $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ interfacial layer, S. A. Yang, S. Y. Cho, J. S. Lim, S. D. Bu, Thin Solid Films **520** (2012) 7071

[10] Perovskite phase stabilization in epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films by deposition onto vicinal (001) $SrTiO_3$ substrates, S. D. Bu, M. K. Lee, C. B. Eom, W. Tian, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, J. J. Krajewski, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3482

[11] Dielectric and electromechanical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, J. M. Gregg, J. Appl. Phys. **93** (2003) 9924

[12] Growth of highly orientated $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$– $0.35PbTiO_3$ films by pulsed laser deposition, X. L. Zhong, L. Lu, M. O. Lai, Surf. Coat. Technol. **198** (2005) 400

[13] Microstructural and electrical properties of $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$– $0.35PbTiO_3$ (PMN–PT) epitaxial films grown on Si substrates, J. Jianga, H.-H. Hwangb, W.-J. Leec, S.-G. Yoona, Sens. Actuators B **155** (2011) 854

[14] Stabilization of perovskite $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin film by a thin $BaTiO_3$ buffer layer on $Pt/Ti/SiO_2/Si$, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Thin Solid Films **409** (2002) 248

[15] Infuence of PZT template layer on pulsed laser deposited $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin flms, P. Verardi, M. Dinescu, F. Craciun, R. Dinu, I. Vrejoiu, Appl. Surf. Sci. **168** (2000) 340

[16] Pulsed laser deposition of PMN thin films, F. Craciun a, P. Verardi, D. Brodoceanu, M. Morar, C. Galassi,

C. Grigoriu, M. Dinescu, Mater. Sci. Semicond. Process. **5** (2003) 227–232

[17] Highly (1 1 1)-oriented and pyrochlore-free PMN–PT thin films derived from a modified sol–gel process, M. Feng, W. Wang, H. Ke, J.C. Rao, Y. Zhou, J. Alloy. Compd. **495** (2010) 154

[18] Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the Synthesis and Decomposition of Sol-Gel-Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), N. Wakiya, J. Shiihara, K. Shinozaki, N. Mizutani, J. Solid State Chem. **142** (1999) 344

[19] Low-Temperature Processing of High-Performance $0.74Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–0.26PbTiO_3$ Thin Films on La0.6Sr0.4CoO3-Buffered Si Substrates for Pyroelectric Arrays Applications, Y. Tang, D. Zhou, Y. Tian, X. Li, F. Wang, D. Sun, W. Shi, L. Tian, J. Sun, X. Meng, J. Chu, J. Am. Ceram. Soc. **95** (2012) 1367

[20] Valence-EELS analysis of local electronic and optical properties of PMN–PT epitaxial film, T. Kiguchi, N. Wakiya, K. Shinozaki, T. J. Konno, Mater. Sci. Eng. B **161** (2009) 160–165

[21] Low temperature processing of alkoxide-derived PMN thin films, T. Ohno, Y. Gotoh, N. Sakamoto, N. Wakiya, T. Kiguchi, T. Matsuda, H. Suzuki, Mater. Sci. Eng. **30** (2012) 012002

[22] Highly (100)-Oriented Thin Films of Sol-Gel Derived $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.675}Ti_{0.325}]O_3$ Prepared on Textured $LaNiO_3$ Electrode, M.-J. Shyu, T.-J. Hong, T.-J. Yang, T.-B. Wu, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 3647

[23] Dielectric Properties of Sol-Gel Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Thin Films, S. Nagakari, K. Kamigaki, S. Nambu, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4933

[24] Fabrication of perovskite lead magnesium niobate, S.L. Swartz, T.R. Shrout, Mater. Res. Bull. **17** (1982) 1245–1250.

[25] Effects of ferroelectric/metal interface on the electric properties of PMN-PT thin films epitaxially grown on Si substrates, W. Wang, Q. X. Zhu, X. M. Li, M. M. Yang, X. D. Gao, X. Q. Zhao, J Mater Sci: Mater Electron **24** (2013) 3782

[26] Growth and characterization of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–PbTiO_3$ thin films using solid source MOCVD techniques, S. Y. Lee, M. C. C. Custodio, H.-J. Lim, R. S. Feigelson, J.-P. Maria, S. Trolier-McKinstry, J. Crys. Growth **226** (2001) 247

[27] Epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films synthesized by metal-organic chemical vapor deposition, G. R. Bai, S. K. Streiffer, P. K. Baumann, O. Auciello, K. Ghosh, S. Stemmer, A. Munkholm, Carol Thompson, R. A. Rao, C. B. Eom, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3106

[28] Preparation of heteroepitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin film by pulsed laser deposition on Si(001) substrate using $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LSCO)/CeO_2/YSZ triple buffer, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Thin Solid Films **384** (2001) 189

[29] Ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films by PLD at varying oxygen pressures, X. S. Gao, J. M. Xue, J. Li, C. K. Ong, J. Wang, Microelectronic Engineering **66** (2003) 926

[30] Effect of facing annealing on crystallization and decomposition of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films prepared by CSD technique using MOD solution, T. Kiguchi, Y. Misaka, M. Nishijima, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Konno, J. ceram. Soc. Jpn. **121** (2013) 236

[31] Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes, M. Detallea, G. Wanga, D. Re´miensa, P. Ruteranab, P. Rousselc, B. Dkhil, J. Crys. Growth **305** (2007) 137

[32] Chemical solution deposition of electronic oxide films, Robert W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, Comptes Rendus Chimie **7** (2004) 433-461

[33] Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals, S.-E. Park, T. R. Shrout, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1804

[34] Domain engineering of the transverse piezoelectric coefficient in perovskite, M. Davis, D. Damjanovic, D. Hayem, N. Setter, J. Appl. Phys. **98** (2005) 014102

[35] Effects of Oxide Seeding Layers on Electrical Properties of Chemical Solution Deposition-Derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ Relaxor Thin Films, T. Arai, Y. Goto, H. Yanagida, N. Sakamoto, T. Ohno, T. Matsuda, N. Wakiya, H. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 09KA07

[36] 中山洋, CSD法による強誘電体薄膜の特性に及ぼす電界印加焼成の効果に関する研究, 静岡大学博士論文 (2006)

[37] Characteristics of oriented $LaNiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method, S. Miyake, S. Fujihara, T. Kimura, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 1525

[38] (100)-orientation of Pseudocubic Perovskite-Type Thin Films on Glass Substrates via the Sol-Gel Process, S. Miyake, K. Yamamoto, S. Fujihara, T. Kimura, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 992

[39] Influence of substrate orientation on the morphology and orientation of $LaNiO_3$ thin films, M. Pocuca, Z. Brankovic, G. Brankovic, D. Vasiljevic-Radovic, J. Microscopy **232** (2008) 585

第三章

Si 基板上 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜のエピタキシャル成長

3.1. はじめに

前章では Si 基板上に CSD 法を用いて一軸配向膜を作製し、高い特性が得られることを示した。一方で、集積回路へ組み込むためにはデバイスの高い信頼性と特性の安定性も求められる。エピタキシャル成長膜は一般に粒界が少なく均質な薄膜となり、信頼性・安定性の向上が期待される。また、それゆえ一軸配向膜より広い応用も可能になる。たとえば、現在注目されている応用に高速光通信デバイスがある。これは PMN-PT 等の緩和型強誘電体の持つ大きな電気光学効果を利用する。その際光損失を低減させるために粒子界面や欠陥の少ない構造、つまりエピタキシャル膜が望まれている。しかし Si 基板表面には数オングストロームの非晶質酸化膜 SiO_x 層が形成されているために Si 基板の情報を引き継いだエピタキシャル膜の作製は難しい。強誘電体薄膜を Si 基板上へエピタキシャル成長させる研究は盛んに行われており、いくつか報告されている。それらの報告では PLD 法や MBE 法でエピタキシャル成長させた(La,Sr)CoO_3/CeO_2/YSZ[1]、$SrRuO_3$/$SrTiO_3$[2]、$SrRuO_3$/$SrTiO_3$/TiN[3]、MgO/TiN[4]、(La,Sr)CoO_3/$SrTiO_3$[5]、$MgAl_2O_4$[6]などのバッファー層を Si 基板上へ導入している。これまでのところ、エピタキシャル成長した PMN-PT 強誘電体膜の作製には PLD やスパッタリング法が主に用いられているが、物理堆積法では欠陥生成や PMN-PT が複雑な組成を有することから組成制御と再現性が難しい。そのため PMN-PT 薄膜の作製には組成制御が容易で溶液中での分子設計により欠陥や微構造を制御できる CSD 法が適していると考えられるが、これまでのところ Si 基板上へ CSD 法を用いてエピタキシャル成長させた PMN-PT 薄膜とその電気特性の報告はない。また、PLD 法を用いて Si 基板上へエピタキシャル成長させた PMN-PT の基本的な電気特性についての報告もわずかしかなく、特に圧電定数 d_{33} については報告がない。

本章では PLD 法で作製した LSCO/CeO_2/YSZ バッファー層を導入した Si 基板上に PMN-PT 薄膜を作製し、その配向を調査した。

3.2. Si 基板上でのエピタキシャル成長

3.2.1. 実験方法

LSCO/CeO_2/YSZ は PLD 法を用いて YSZ、CeO_2、LSCO の順に Si 基板上へ作製した。PLD 用ターゲットの原料と作製条件は表 3-1、PLD による製膜条件は表 3- 2 に示す。

表 3-1 PLD 用 YSZ 及び CeO_2、(La,Sr)CoO_3 ターゲットの原料と作製条件

ターゲット	原料	純度	会社	仮焼温度(°C)	焼成温度(°C)
YSZ	$Y_{0.15}Zr_{0.88}O_{1.93}$		東ソー(株)		1400
CeO_2	CeO_2		添川理化学(株)		1500
	La_2O_3	4N	関東化学(株)		
(La,Sr)CoO_3	$SrCO_3$	3N	和光純薬工業(株)	1000	1300
	Co_3O_4	99.7%	(株)高純度化学研究所		

表 3-2 YSZ 及び CeO_2、$(La,Sr)CoO_3$ バッファー層の PLD 法による製膜条件

		YSZ	CeO_2	LSCO
Target-Substrate Distance (mm)		55	55	55
Laser	Type	excimer	excimer	excimer
	Fluence (J/cm^2)	1.1	1.1	1.1
	Frequency (Hz)	7	7	7
Substrate temperature (^oC)		800	800	550
Oxygen pressure (10^{-4}Torr)		5.5	5.5	5.5

得られた薄膜の XRD φ スキャン結果が図 3-1(a)、AFM による表面像が図 3-1(b)である。(a)の φ スキャンは面外方向に Si 及び LSCO の(100)が向いていると仮定したときの(101)に対してスキャンした。LSCO には 4 本のピークが見られることから、面内格子はそろっている。また、Si(202)に対して 45°回転した位置にピークがあるため、Si(100)に対して 45°回転して LSCO がエピタキシャル成長していることが確認された。この結果は Wakiya らの報告[1]と一致する。(b)より LSCO の自乗平均表面粗さは 2.7 nm であり、平滑なバッファー層が得られている。

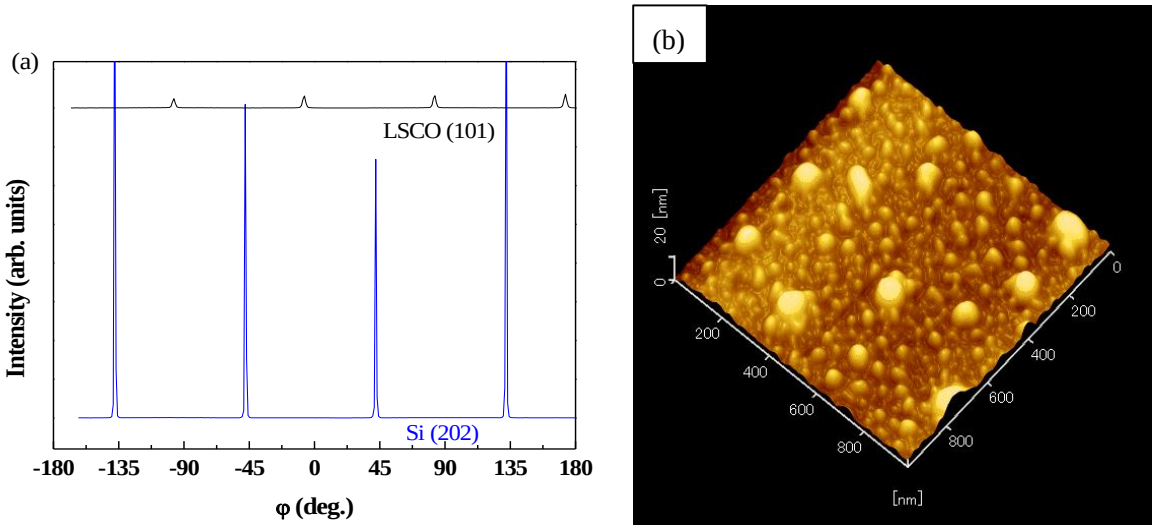


図 3-1　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 構造の(a)XRD φ スキャン結果、(b)AFM による表面像

PMN-PT 膜作製のための前駆体溶液調整条件は第 2 章で示した一軸配向膜と同一とした。ただし、前駆体溶液の濃度は 0.1 M、積層数は 6 層とした。得られた薄膜の膜厚は 170 nm であった。同時に前駆体溶液に過剰に加える鉛の影響も検討した。本実験で用いるバッファー層は PLD 法で作製しているため緻密であり、基板方向への拡散は起こりにくい。そのため拡散した鉛が電気特性に影響を与えることはないと考えられ、多孔質 LNO をバッファー層に用いた場合とは最適な鉛量が異なると予想される。

3.2.2. 電気特性

図 3-2 は鉛過剰量を変化させた際の誘電率及び誘電損失を示している。同時に、図 3-3 に強誘電 P-E ヒステリシスループも示す。どちらの測定も室温、1 k Hz で行った。

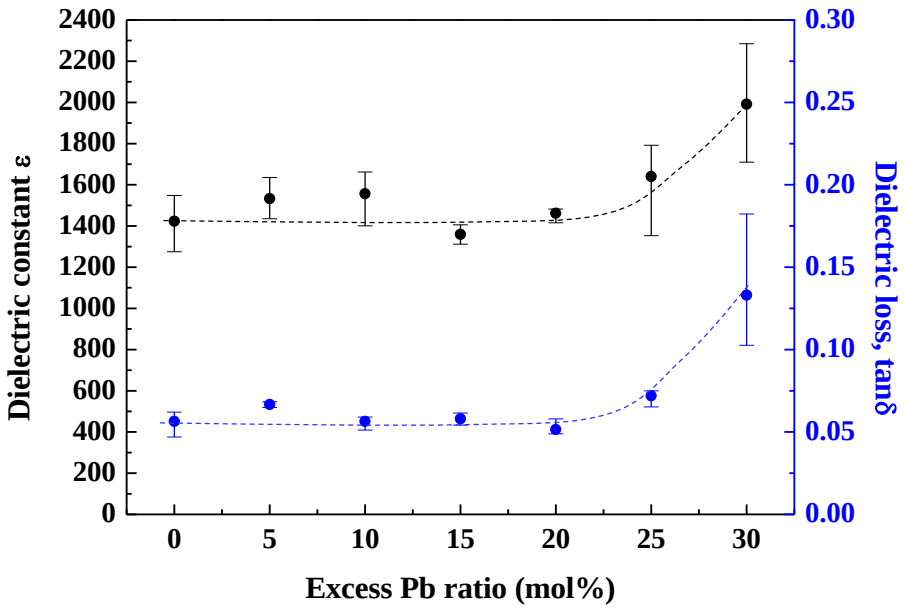


図 3-2　鉛過剰量を変化させて作製した PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の 誘電率及び誘電損失

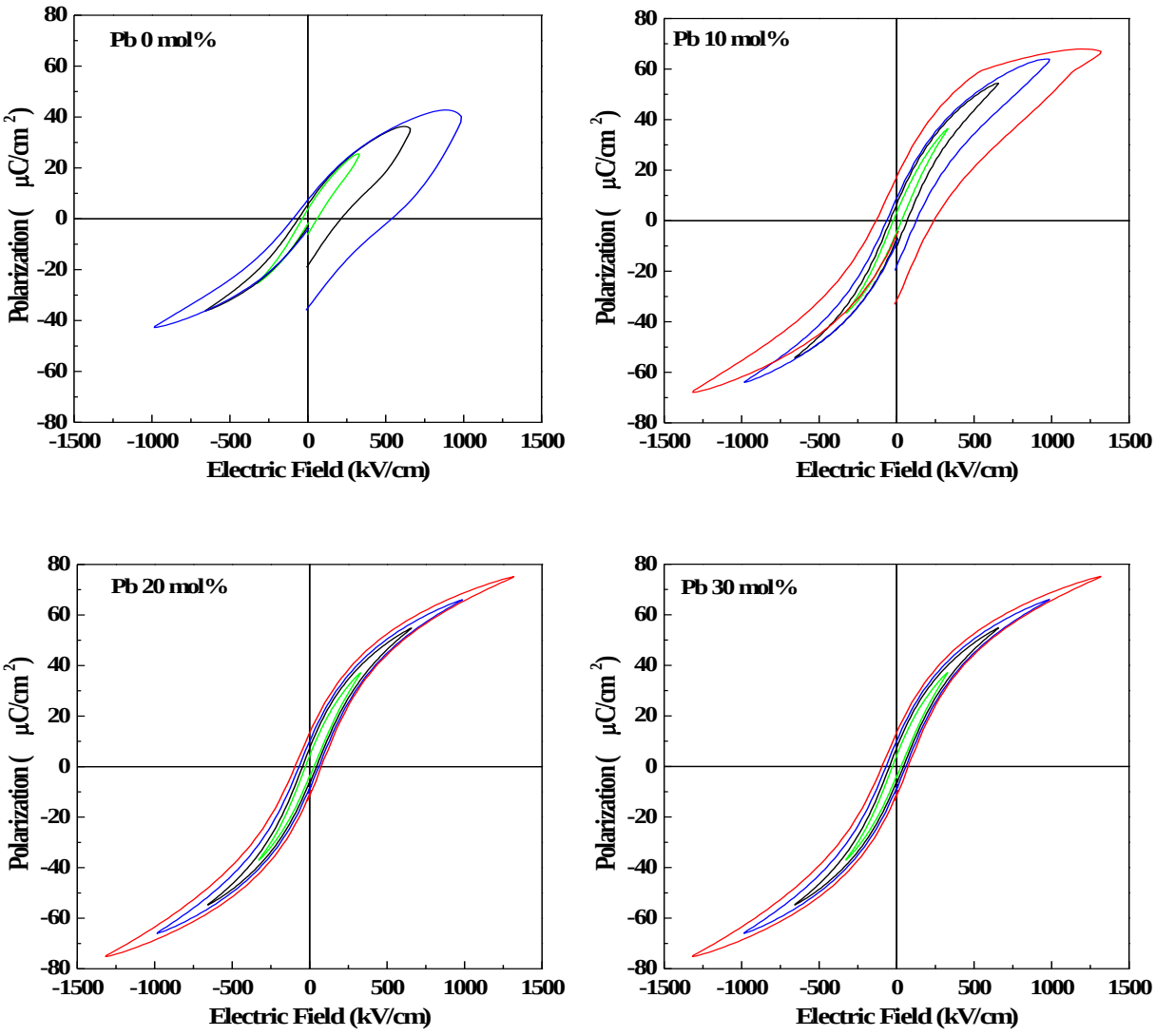


図 3-3　鉛過剰量を変化させて作製した PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の P-E ヒステリシスループ

誘電率は鉛を 20 mol%過剰に加えると上昇する一方で、誘電損失も同時に増加している。これは過剰に加えた鉛が残留し鉛過剰の相が形成されたり電極と反応したりした影響であると考えられる。一方で、P-E ループは、10 mol%までは膨らんだループになっているのに対し、20 mol%以上では一般的な強誘電体バルクで見られる良好なループとなっている。これは、20 mol%までは焼成中に鉛が蒸発し膜中に鉛欠損を生成する一方で、20 mol%以上加えた場合には鉛が蒸発しても十分な量の鉛が膜中に残留するため、鉛欠損が生成しにくかったためである。

以上を踏まえ、鉛の欠損及び過剰残留の影響のない最適な鉛量は 15-20 mol%であると結論付けられた。

図 3-4 は STEM-EDS による膜断面の元素マッピングの結果である。これより、鉛は基板方向へ拡散していないことが確認された。堆積させた層とは異なる層に強度の見られる元素も見られるが、これはエネルギーがオーバーラップしているためである(図 3-5)。

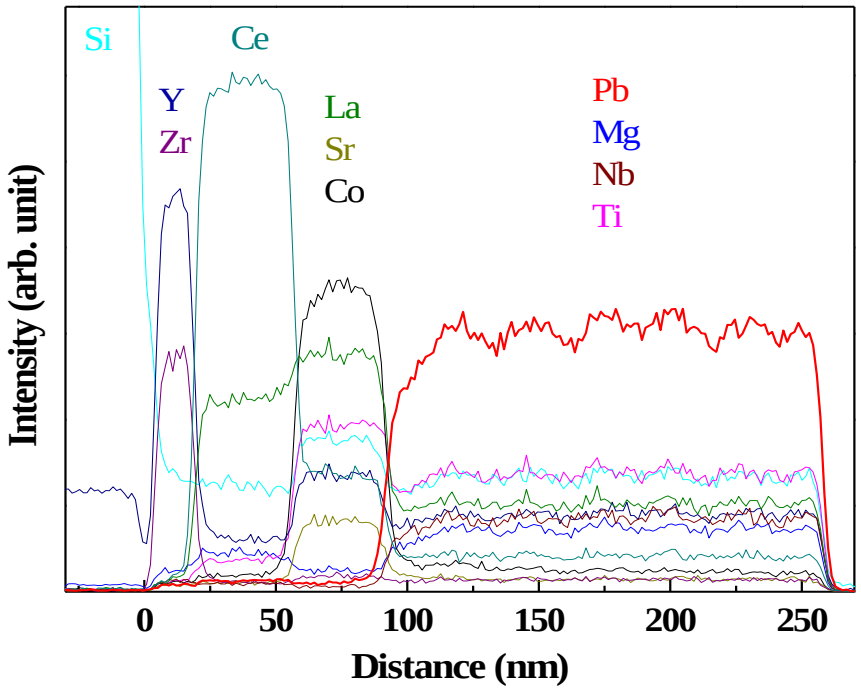


図 3-4　鉛過剰量 15 mol%で作製した PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si 断面の元素分布

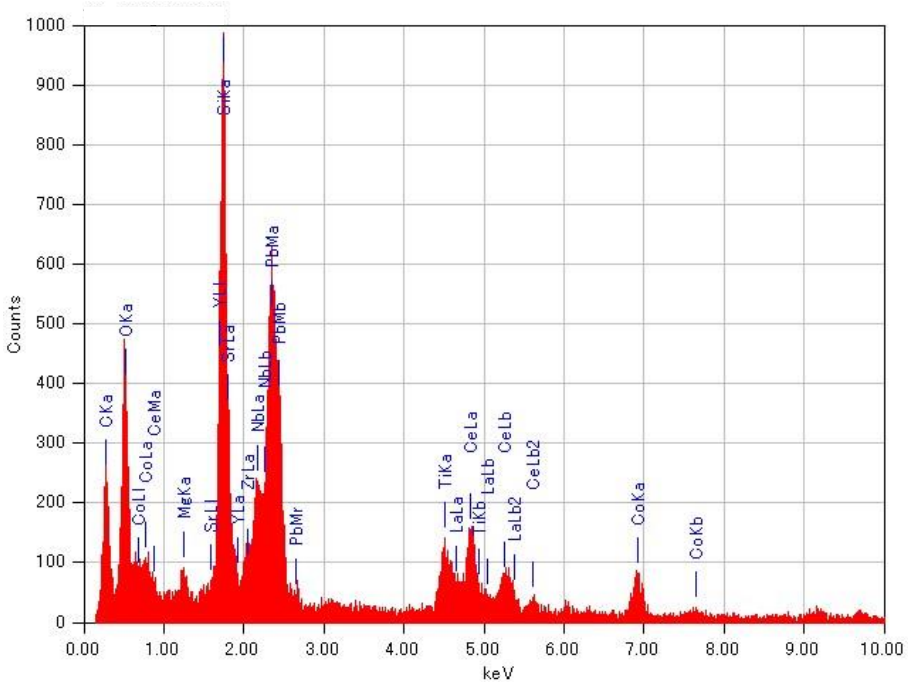


図 3-5　鉛過剰量 15 mol%で作製した PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si 断面の元素分布で得られたスペクトル

3.2.3.　エピタキシャル成長の確認

図 3-6 に鉛過剰量を変化させた際の XRD θ-2θ スキャン及び φ スキャンの結果を示す。φ スキャンは Si 基板の(202)面、LSCO 及び PMN-PT の(101)面に対して測定した。

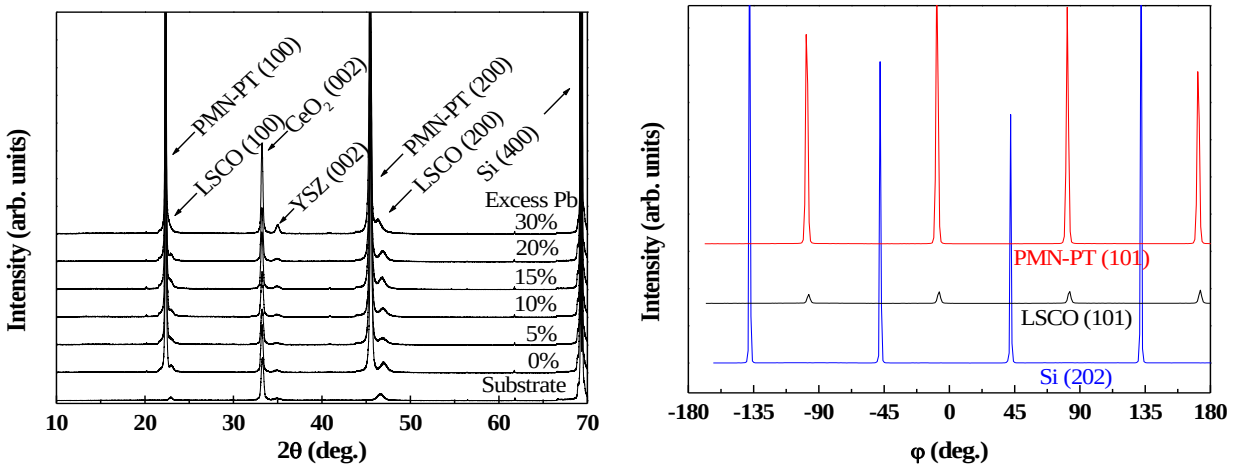


図 3-6　PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の XRD (a)θ-2θ スキャンと(b) φ スキャン

2θ スキャン結果からは、面外方向へ PMN-PT 薄膜は(100)配向していることが確認され、パイロクロア相は生成していない。φ スキャン結果からは、LSCO 上に PMN-PT が cube-on-cube の関係でヘテロエピタキシャル成長していることが確認された。これは LSCO(100)と PMN-PT(100)の格子不整合が 5%程度でありコヒーレント成長したためである。また、LSCO はペロブスカイト構造を有することから、ペロブスカイト PMN-PT の形成に有利に働いたと考えられる。XRD の結果は、CSD

法により Si 基板上へ PMN-PT 薄膜をエピタキシャル成長させることに初めて成功したことを示している。

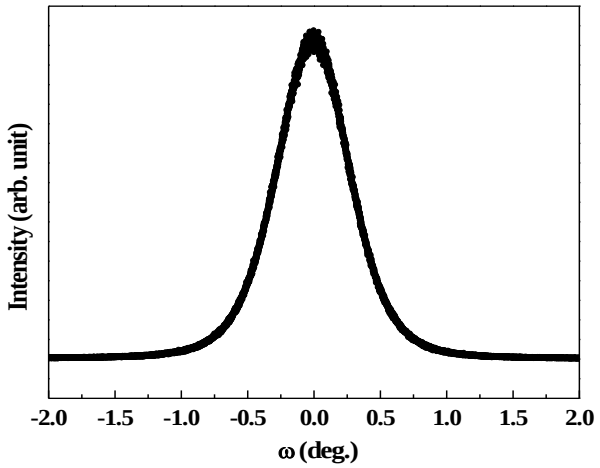


図 3-7　PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の XRD ω スキャン

図 3-7 は PMN-PT 薄膜の(200)ピークに対して行ったロッキングカーブ(ω スキャン)測定結果である。図 3-7 から求めた半値全幅(FWHM：Full width at half maximum)は 0.57°であり、エピタキシャル成長 PMN-PT 薄膜は他の報告[7-10]と比較しても高い結晶性を有する。

図 3-8(a)は明視野像、(b)は(a)の領域から取得した制限視野回折像、(c)は(b)の 200 を用いて得た暗視野像、(d)は(b)の 002 を用いて得た暗視野像である。図 3-8(a)から、平滑な PMN-PT が作製されていることが確認できる。しかし、PMN-PT 薄膜中で、繰り返し堆積させた層ごとの界面にコントラストの違いがみられる。特に LSCO バッファー層と PMN-PT 界面で顕著である。これは孔の存在を示している可能性もある。孔が残留する原因として、製膜中の有機物の蒸発もしくは TEM 観察用に加工する際用いたイオンエッチングによる界面の選択的エッチングであると考えられる。製膜中に導入された孔であるならば、さらなる合成条件の検討が必要となってくる。(b)において、PMN-PT に由来するスポットは、面外方向に 001 系スポット、面内方向に 100 系スポットのみである。また、面内方向では PMN-PT 002 と Si 220 が一致している。これらのことから、電子回折像からも PMN-PT が Si 基板上に 45°回転してエピタキシャル成長していることが確認された。YSZ と CeO_2 は Si 基板と、LSCO は PMN-PT と格子定数が近いためそれぞれ同一の場所にスポットが出ている。図 3-8(c)及び(d)の撮影条件ではそれぞれ PMN-PT 002、200 の回折条件を満たす部分が白く明るくなる。PMN-PT と LSCO に対応する部分が白く見えており、また PMN-PT はバッファー層との界面から最表面まで回折条件を満たした格子が存在することが確認される。そのため、LSCO 上に cube-on-cube の関係でコヒーレント成長した PMN-PT は、最表面までその情報を引き継ぎエピタキシャル成長していることが確認された。

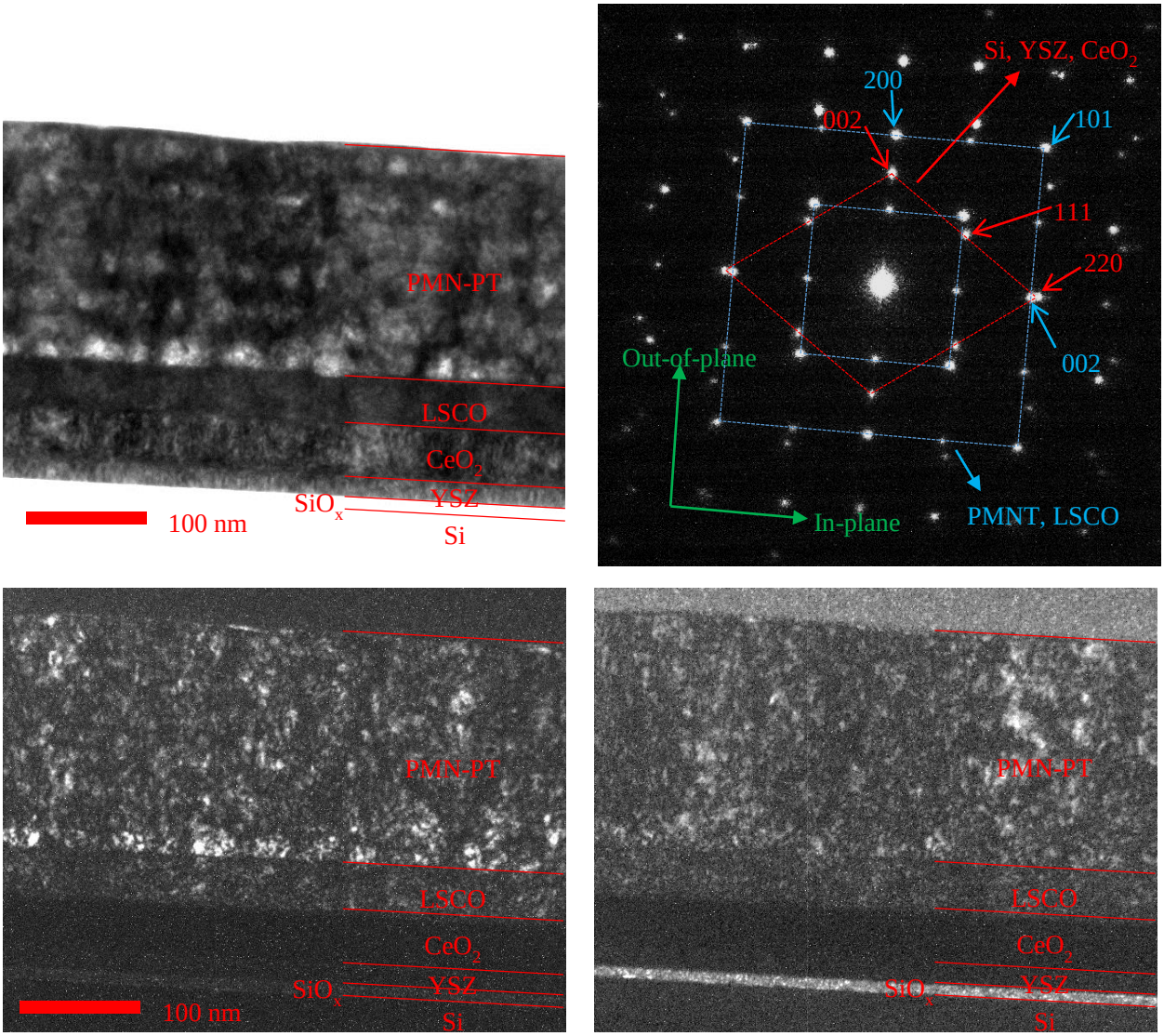


図 3-8 TEM を用いて撮影した PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si 構造の
(a)明視野像、(b)制限視野回折像、(c) 200 を用いて得た暗視野像、(d) 002 を用いて得た暗視野像

AFM による表面観察(図 3-9)より PMN-PT 薄膜の平均自乗表面粗さは 1.2-2.6 nm であった。本研究と同様の下部構造 LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上へ PLD 法で作製された PMN-PT 表面の平均自乗表面粗さは 6.1 nm[8]と報告されており、PLD 膜と同等またはそれ以上に平滑な薄膜が CSD 法で作製できている。

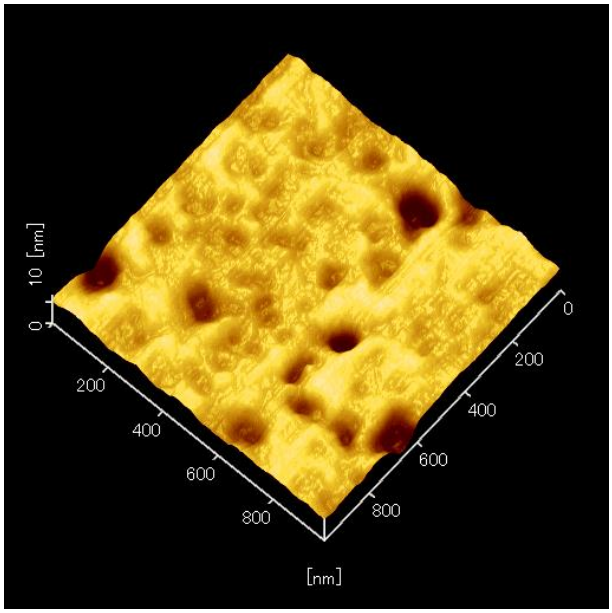


図 3-9 PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si 構造の表面 AFM 像

3.3. まとめ

本章では CSD 法で作製した PMN-PT 薄膜が Si 基板上にエピタキシャル成長させることを目的としていた。PLD 法で LSCO/CeO_2/YSZ バッファー層を導入し、前駆体溶液の調整方法を検討することにより PMN-PT エピタキシャル成長膜を作製することに成功した。CSD 法で作製したエピタキシャル成長膜の結晶性は高く、平滑であり、鉛の基板方向への拡散も見られない高い品質を有していた。以上のことから、シード層を変えることで CSD 法を用いて高速光通信デバイス等へ応用可能なエピタキシャル成長膜の作製に成功したと言える。

参考文献

[1] Preparation of heteroepitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) thin film by pulsed laser deposition on Si(001) substrate using $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO)/CeO_2/YSZ triple buffer, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Thin Solid Films **384** (2001) 189–194

[2] Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS, S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, C. B. Eom, Science **334** (2011) 958–961

[3] Effects of ferroelectric/metal interface on the electric properties of PMN-PT thin films epitaxially grown on Si substrates, W. Wang, Q. X. Zhu, X. M. Li, M. M. Yang, X. D. Gao, X. Q. Zhao, J. Mater. Sci: Mater Electron **24** (2013) 3782–3787

[4] Spectroscopic ellipsometry study of epitaxially grown $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$/MgO/TiN/Si heterostructures, W. S. Tsang, K. Y. Chan, C. L. Mak, K. H. Wong, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1599–1601

[5] Epitaxial growth of $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ on Si and its nanoscale piezoelectric properties, A. Lin, X. Hong, V. Wood, A. A. Verevkin, C. H. Ahn, R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2034–2036.

[6] Epitaxial Growth of $PbTiO_3$ on $MgAl_2O_4$/Si Substrates, S. Matsubara, N. Shohata, M. Mikami, Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 10–12

[7] Dielectric and piezoelectric properties of sol–gel derived lead magnesium niobium titanate films with different textures, J. Hwan Park, F. Xu, S. Trolier-McKinstry, J. Appl. Phys. **89** (2001) 568–574

[8] Electrical Properties of Epitaxial $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$035PbTiO_3$ Thin Films Grown on Buffered Si substrates by Pulsed Laser Deposition, J. Jiang, S.-G. Hur, S.-G. Yoon, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **8** (2011) 1393–1399

[9] Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (70/30) epitaxial thin films, J.-P. Maria, W. Hackenberger, S. Trolier-McKinstry, J. Appl. Phys. **84** (1998) 5147–5154

[10] Growth of highly orientated $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$– $0.35PbTiO_3$ films by pulsed laser deposition, X. L. Zhong, L. Lu, M. O. Lai, Surf. Coat. Technol. **198** (2005) 400–405

第四章

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ 薄膜の結晶相境界に及ぼす残留応力の影響

4.1. はじめに

強誘電体薄膜の場合、基板などの影響によりバルクとは異なる性質を示すことはよく知られている。その一つに組成に対する結晶相境界のシフトがある。PMN-PT の場合、PMN のみであると菱面体晶であるが、$PbTiO_3$ の割合が増えるにつれ、菱面体晶から単斜晶を経て正方晶まで変化する。図 4-1 に A. K. Singh と D. Pandey らが報告した PMN-PT セラミックにおける PT の割合に対する組成と誘電率を示す[1]。単斜晶領域は x=26-35 にあり、その組成付近で誘電率が最大となる。圧電定数 d_{33} も同様に単斜晶領域付近で最大となると報告されている。

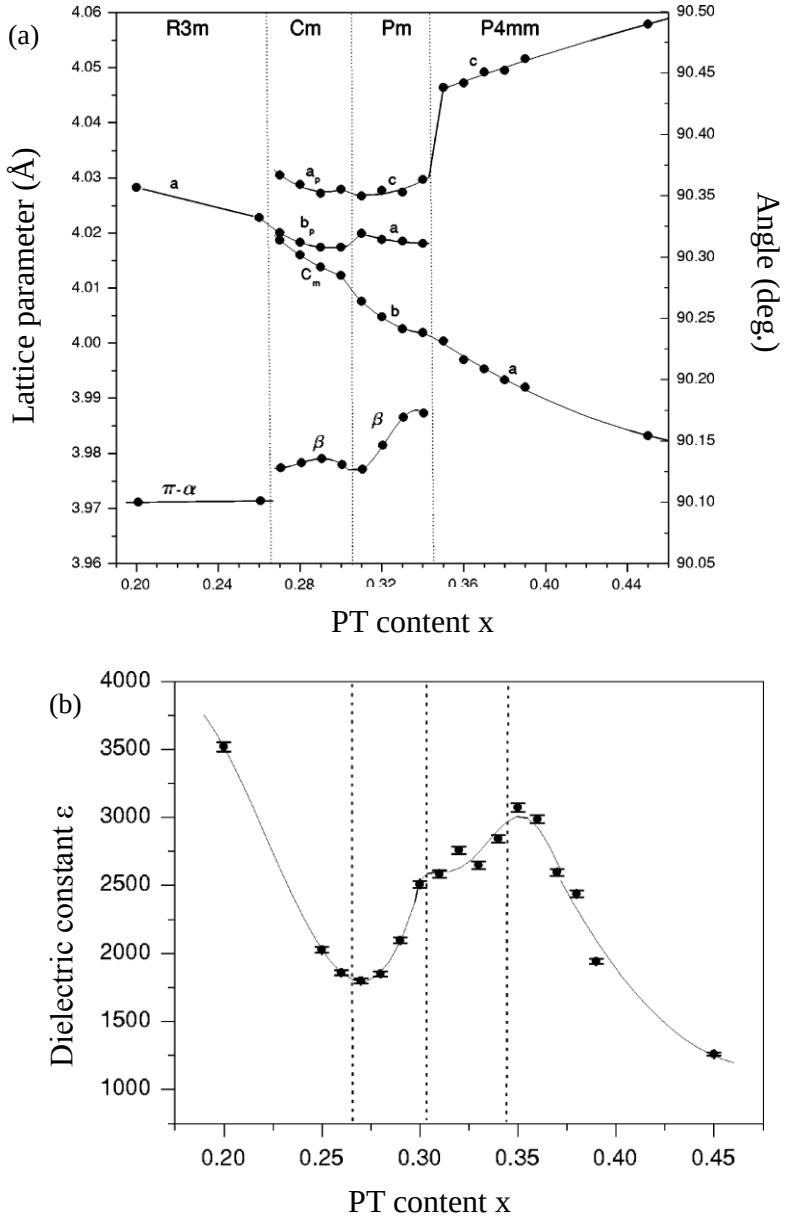


図 4-1 PMN-PT セラミックスの組成に対する(a)格子定数と(b)誘電率

我々は先行研究において PZT 薄膜における菱面体晶相と正方晶相の相境界(MPB)組成のシフトを報告している[2]。PZT($PbZrO_3$- $PbTiO_3$)の場合、圧縮応力の増加に伴い室温における MPB 組成が $PbTiO_3$(正方晶)の少ない組成へシフトする。この理由について圧縮応力により正方晶成分が安定化するためであると説明している。PMN-PT 薄膜については、H. Ursic らが同様に圧縮応力の印加により単斜晶相と正方晶相の相境界が $PbTiO_3$ の少ない組成へシフトすると報告している[3]。一方で、Yokoyama らは $SrTiO_3$ 単結晶上に作製されたエピタキシャル成長 PMN-PT 膜における単斜晶と正方晶の相境界は $PbTiO_3$ の多い組成側へシフトするとしている[4]。$SrTiO_3$ と PMN-PT の熱膨張係数差を考えると Yokoyama らの膜にも圧縮応力が印加されていると推測される。そのため PMN-PT 薄膜における相境界シフト現象は応力以外の因子も影響していると考えられる。

本章では Si 基板上でシード層のみを変えることで PMN-PT 薄膜に残留する応力を制御し、PMN-PT 薄膜の組成を変化さることで、主に圧電定数 d_{33}^{eff} から相境界のシフトを観察した。また、すべての薄膜で同じ調整方法(第 2,3 章で最適化した条件)の溶液を用いて製膜することで、応力と薄膜構造以外の因子が電気特性に影響しないよう注意した。

4.2. 応力制御の方法

基板上に作製された強誘電体薄膜には次の 3 つの要因により残留応力が生じる。

・エピタキシャル膜における格子ミスマッチによる応力

・基板と薄膜との熱膨張係数差による応力

・相転移に伴い生じる応力

本研究ではそのうち熱膨張係数差を利用した応力制御を試みた。溶液法により堆積させた as-depo 膜は乾燥・仮焼段階では有機物の蒸発、熱分解による重合度の上昇により堆積膜は収縮し引張応力が印加される[5]。さらなる加熱過程では熱膨張係数差のみに起因して応力は直線的に増加する[6]。その後結晶化による再配列によって加熱過程の応力は緩和され、冷却過程で印加される熱応力が最終的に残留する[7]。この冷却過程で残留する熱膨張係数差に起因する応力 α_T は式 4-1 で計算される。

$$\sigma_T = \int \frac{E_f}{1-\nu_f} \left(\alpha_s - \alpha_f\right) dT \qquad (4\text{-}1)$$

ここで、E_f、ν_f は誘電体膜のヤング率及びポアソン比、α_s、α_f はそれぞれ基板と誘電体膜の熱膨張係数である。T は温度であり、結晶化温度から室温までの冷却過程を積分している。一般に α_s、α_f は温度によって変化するが、ここでは簡単のために室温における値のみを考慮する。

通常、Si 基板上(熱膨張係数 2.8 ppm/K)では強誘電体膜には引張応力が印加される。PMN-PT(熱膨張係数 6.3 ppm/K)も同様であり、式 4-1 に従うと+0.25 GPa の引張応力の残留が予想される。この引張応力を効率よく残留させるために、本研究ではエピタキシャル成長したシード層 LSCO/CeO_2/YSZ を用いた。一方で、第 3 章で示したように、LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上に作製した PMN-PT 薄膜は Si 基板上にエピタキシャル成長していることから、格子ミスマッチによる応力 σ_{epi} も考慮する必要がある。その応力の大きさは式 4-2 で与えられる。

$$\sigma_{epi} = \frac{E_f}{1-\nu_f}\frac{a_s - a_f}{a_s} \qquad (4\text{-}2)$$

ここで、a_s、a_fはそれぞれ基板と堆積膜の格子定数である。格子定数は Si(001)が 0.5392 nm、PMN-PT(001)が 0.4004 nm である。Si(001)に対して PMN-PT(001)は 45°回転して成長しているので$\sqrt{2}$倍の 0.5657 nm が a_f となる。式 4-2 から算出される残留応力は-5.3 GPa の圧縮方向である。しかし、格子ミスマッチによる応力は転位等によって膜厚の増加に伴って急速に緩和することがわかっている。エピタキシャル膜において転位の導入される臨界膜厚は Mathews の式や People・Bean の式が知られ、Mathews の臨界膜厚 h_c は次のように計算される[8]。

$$h_c = \frac{b}{2\pi f}\frac{1-\nu_f cos^2\alpha}{(1+\nu_f)\cos\lambda}\left(\ln\frac{h_c}{b}+1\right) \qquad (4\text{-}3)$$

ここで、f は格子不整合度、b はバーガースベクトル、α 及び λ は転位の角度である。通常のミスフィット転位の場合 α=90°、λ=0°であり、すべり面を(110)とした場合、Si 基板(もしくは LSCO)上にエピタキシャル成長した PMN-PT の格子不整合度 f は 5%、臨界膜厚 h_c は 2 nm と計算される。基板界面から 2 nm で入りはじめる転位によりミスフィット応力は急速に減少するため、100 nm を超える本膜では無視できる。以上のことから Si 基板上にエピタキシャル成長膜には引張応力が印加されると予想される。

一方、BT や PZT では圧縮応力によって強誘電性や圧電性が向上したと報告されている。PMN-PT 薄膜でも圧縮応力による特性の向上が期待されることから、Si 基板上で圧縮応力を印加する必要がある。先に説明したように、Si 基板上に作製した膜には熱膨張係数差から引張応力が残留する。本研究では Si 基板による引張応力緩和効果をバッファー層に持たせた。これまでの我々のグループによる研究で、多孔質 LNO を導入することで PZT 薄膜に圧縮応力を印加できることが確認されている[9]。これは、LNO の多孔構造が Si 基板からの熱応力を緩和しているためであると考えられる。同時に、LNO は高い熱膨張係数(12.9 ppm/K)を有することから、LNO 表層の緻密面により PZT に圧縮応力を残留させている。また、LNO の膜厚 150 nm で PZT に印加される圧縮応力は飽和することから、150 nm 以上の膜厚を LNO に持たせれば十分であることが示唆される。そこで、3 章で作製した PMN-PT/LNO(200 nm)/Si 構造により PMN-PT 薄膜への圧縮応力印加を試みた。LNO と PMN-PT との熱膨張係数差により PMN-PT 薄膜に残留すると予想される熱応力は圧縮方向－0.44 GPa である。

さらに、より大きな圧縮応力による電気特性への影響を調査するため、PMN-PT/LSCO/LNO/Si 構造を作製した。Si 直上の多孔質 LNO で Si 基板からの引張応力を緩和させ、LNO より熱膨張係数の大きな LSCO(熱膨張係数 20.0 ppm/K)により圧縮応力を PMN-PT へ印加させる。PMN-PT と LSCO の熱膨張係数差により PMN-PT 薄膜には－1.0 GPa の圧縮応力が残留すると予想される。

上述した 3 つの応力状態を狙った構造を図 4-2 にまとめた。面外配向は(001)・(100)・(010)のいずれかもしくはそれらの混合であり、配向性の違いが特性に与える影響は無視できる。

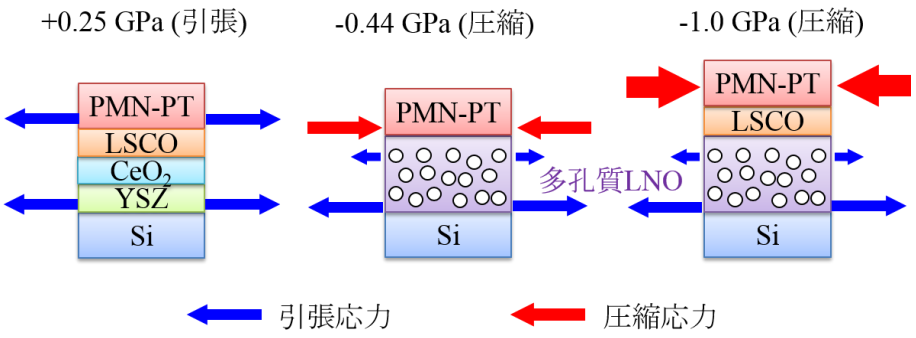


図 4-2　Si 基板上での応力制御

本章の計算で用いる $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ 及び $LaNiO_3$、$(La_{0.5}Sr_{0.5})CoO_3$、Si の論文値を表 4-1 にまとめた。

表 4-1　$0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ 及び $LaNiO_3$, $(La_{0.5}Sr_{0.5})CoO_3$, Si の物性値

		$0.65\ Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -$0.35\ PbTiO_3$	$LaNiO_3$	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	Si
systems		Tetragonal [1]	Cubic [13]		Cubic [16]
Lattice constants	*a* (nm)	0.40004 [1]	0.38610 [13]	0.3835 [12]	0.5392 [16]
	c (nm)	0.40464 [1]			
Thermal expansion coefficients ($\times10^{-6}$/K)		6.3 [10]	12.9 [14]	22.3 [15]	2.6 [12]
Young's modulus Y (GPa)		75 [11]	180 [14]		179 [17]
Poisson's ratio ν (-)		0.3 [12]	0.3 [14]		0.22 [18]

4.3.　残留応力測定

4.3.1.　XRD による応力測定方法　[19]

結晶材料の特定の格子面に注目すると、歪がない場合の格子面の面間隔は格子定数によって定まる。ここで、材料に応力が作用すると結晶格子が歪むため、格子面間隔が変化する。この歪量を XRD により測定することで応力状態を算出することができる。

薄膜の場合、試料表面近傍に水平方向の応力が作用している(平面応力状態)と考えることができる。特定の格子面の法線と試料表面法線のなす角度を Ψ とすると、Ψ=0°の状態では水平方向の引張応力によるポアソン歪によって垂直方向には収縮し、格子面間隔 d_1 は無歪状態での間隔より小さくなる。この状態で Ψ を大きくしていくと格子面法線方向と引張応力方向の角度が小さくなるため、格子面の間隔は Ψ とともに増加する($d_1<d_2<d_3$)。(図 4-3)

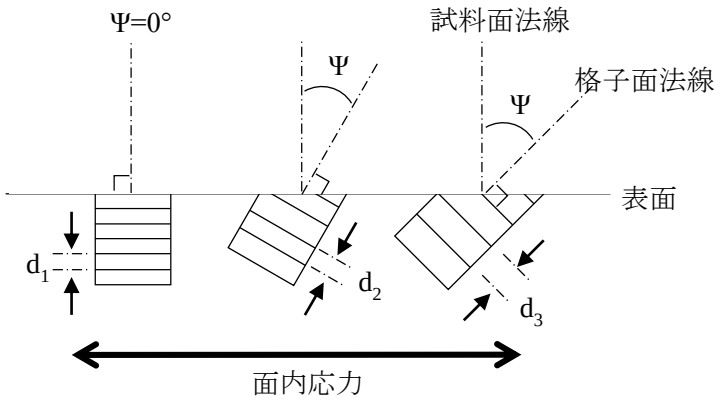


図 4-3　XRD による応力測定方法の模式図

このとき X 線の波長 λ は一定であるため引張応力が作用している場合にはブラッグの式 4-4 より Ψ 角の増加とともに回折角が小さくなる。圧縮応力状態では反対の傾向を示す。

$$\lambda = 2d\sin\theta \qquad (4\text{-}4)$$

回折角 2θ と $\sin^2\Psi$ の間には式 4-5 の関係がある。

$$2\theta = -\frac{2(1+\nu)}{E}\tan\theta_0 \cdot \sigma_x \sin^2\Psi + \frac{2\nu}{E}\tan\theta_0 \cdot (\sigma_x + \sigma_y) + 2\theta_0 \qquad (4\text{-}5)$$

ここで E 及び ν はヤング率及びポアソン比であり、回折面に依存するため X 線的弾性定数と言われる。本研究では X 線的弾性定数にはバルクの値で代用している。式 4-5 からわかるように回折角 2θ と $\sin^2\Psi$ は直線関係にある。いくつかの Ψ に対して測定した 2θ を $\sin^2\Psi$ に対してプロットし、回帰直線の傾きから式 4-6 によって応力 σ_x が求められる。

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)}\frac{\pi}{180}\cot\theta_0 \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\Psi)} \qquad (4\text{-}6)$$

4.3.2.　エピタキシャル膜の残留応力

図 4-4 に Ψ 角を 0°から 10°まで傾けて測定した 0.65PMN-0.35PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の XRD θ-2θ 測定結果を示す。黒線は XRD パターン、赤線は voigt 関数によりフィッティングした結果である。フィッティングにおいて、本構造の 0.65PMN-0.35PT 薄膜は菱面体晶であり、面外には(200)のみが向いていると仮定した。この仮定の妥当性は 4.5 にて議論する。ピーク強度は Ψ 角が大きくなるにつれ急速に減少し、10°以降はピークが消滅した。これは基板法線方向から傾いて成長している格子が少ないことを意味し、結晶性のよい薄膜であることが裏付けられた。

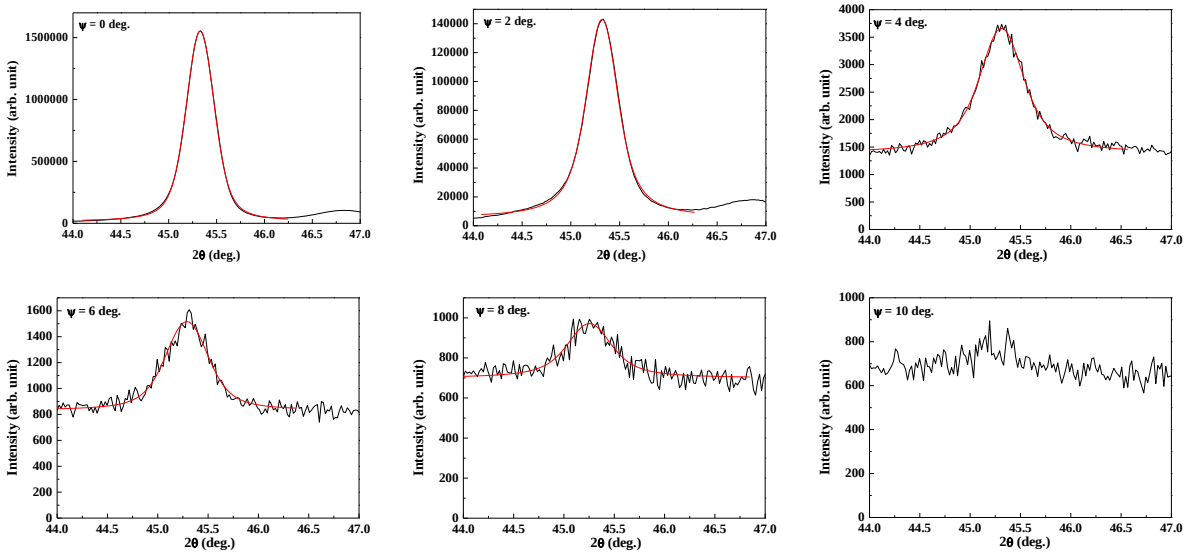


図 4-4　Ψ 角を傾けて測定した 0.65PMN-0.35PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の XRD θ-2θ

図 4-4 の voigt 関数によるフィッティングによって求められたピークトップの 2θ を $\sin^2\Psi$ に対してプロットした 2θ-$\sin^2\Psi$ グラフを図 4-5 に示す。2θ が $\sin^2\Psi$ に対して直線的に変化していることから、$\sin^2\Psi$ 法による本薄膜の応力測定は正確に行われている。傾向として $\sin^2\Psi$ が増加するにつれて 2θ は減少していることから引張応力が残留していることが確認される。残留応力はこの傾きと切片を用いて式 4-6 から算出されるが、エピタキシャル膜については適用できないため、図 4-5 からは応力の傾向が引張であるということのみ確認した。

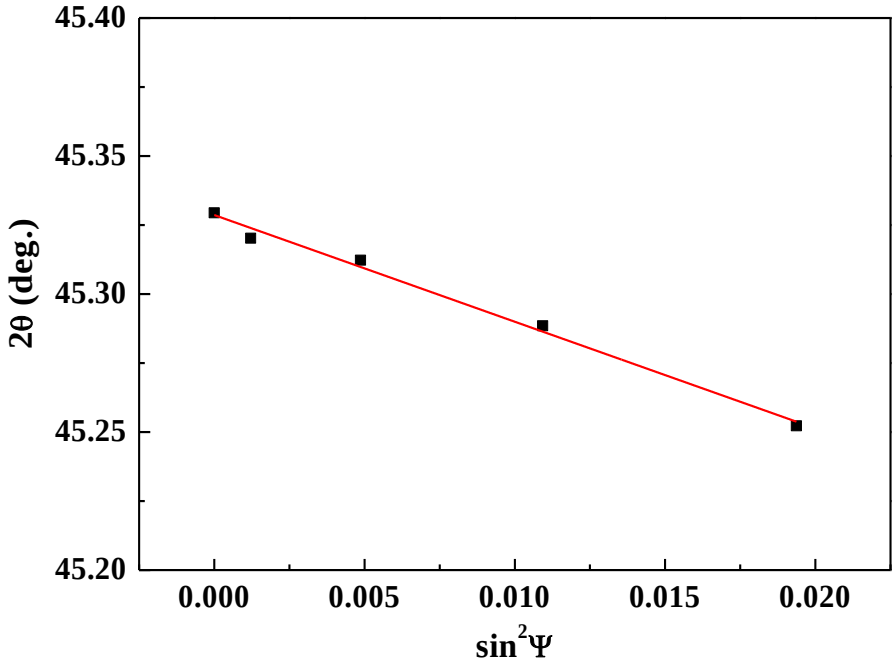


図 4-5　$\sin^2\Psi$ 法による 0.65PMN-0.35PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si の解析結果

実際の応力値 σ は以下の式から算出した。

$$\sigma = E_f \cdot \varepsilon \qquad (4\text{-}7)$$

$$\varepsilon = \frac{d_0 - d_f}{d_0} \qquad (4\text{-}8)$$

ここで、d_0 はバルクセラミックスの格子定数、d_f は得られた薄膜の格子定数、E_f は PMN-PT のヤング率である。d_0 には本薄膜と同組成の 0.65PMN-0.35PT における格子定数を用いた。d_f には XRD 測定した薄膜の(200)ピークからブラックの式で算出した面間隔を、E_f にはバルクの値を代用した。結果として+0.17 GPa の引張応力が印加されていた。しかし、PMN-PT 薄膜の組成に対する結晶相・格子定数はバルクとは異なることが知られており、実際に本章で我々もその傾向を確認している。そのためここで用いた d_0 は本薄膜の結晶相に正確に対応するバルクの格子定数ではない。しかし、$2\theta\text{-}\sin^2\Psi$ から求めた傾向及び熱膨張係数差から予想される応力値(+0.25 GPa)と近いことから大きな差はないと考えている。また、4.5.で確認できるように本薄膜の組成に対応する結晶相は菱面体晶であると考えられ、そのバルクにおける格子定数は 0.65PMN-0.35PT のものより大きい。そのため、実際に残留している応力は予想値により近づくと予想される。

4.3.3. 一軸配向膜の残留応力

図 4-6 は 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si、図 4-7 は 0.65PMN-0.35PT/LSCO/LNO/Si 試料に対して Ψ 角を 0 から 20°まで傾けて測定した XRD θ-2θ 測定結果である。黒線は XRD パターン、赤線は voigt 関数でのフィッティング、緑線は XRD パターンを 3 つのピークに分離した結果である。フィッティングにおいて、本構造の 0.65PMN-0.35PT 薄膜は単斜晶であり、面外には(200)、(002)、(020)の 3 面が向いていると仮定した。一軸配向膜であるため、Ψ 角を 20°まで傾けると 0°のピークと比べて LNO 上では 0.25%、LSCO 上では 0.033%まで強度が落ちている。これは 0.65PMN-0.35PT/LSCO/LNO/Si 構造のほうが高い配向性を有していることを示している。LSCO、LNO はともに格子定数は近いことから、配向性の差は下部構造の緻密さもしくは応力に起因していると考えられる。

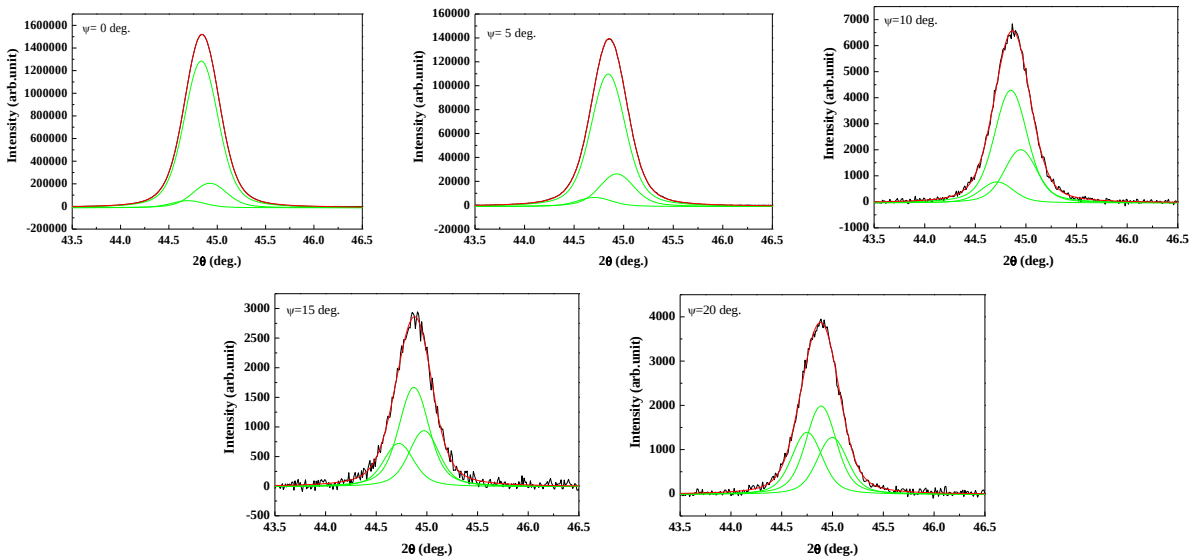


図 4-6　Ψ 角を傾けて測定した 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の XRD θ-2θ

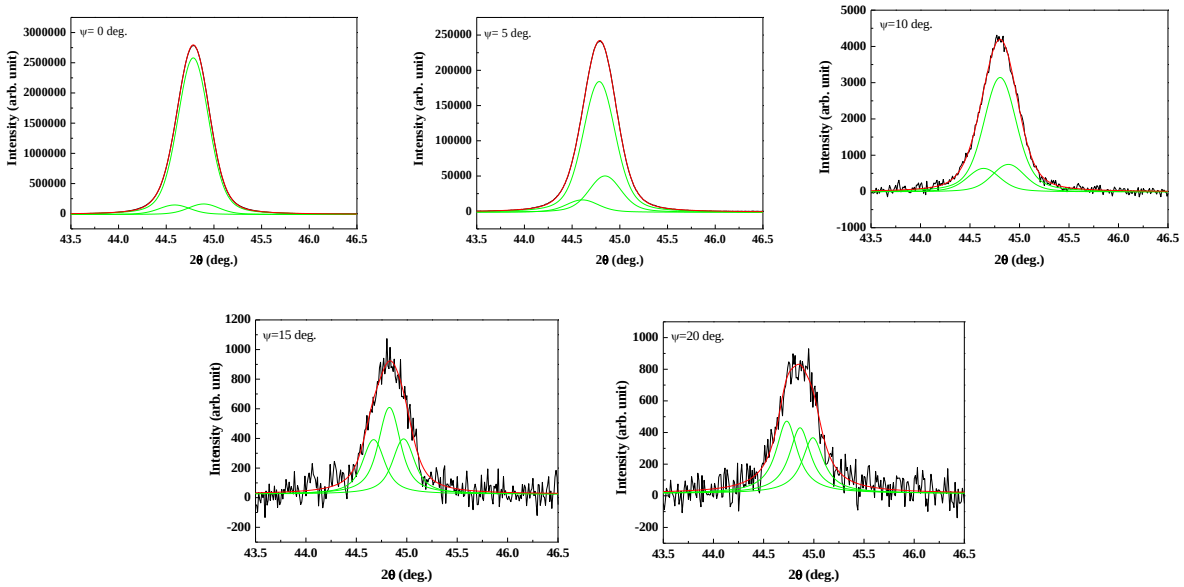


図 4-7　Ψ 角を傾けて測定した 0.65PMN-0.35PT/LSCO/LNO/Si の XRD θ-2θ

$\sin^2\Psi$ 法により測定した一軸配向膜の 2θ-$\sin^2\Psi$ グラフを図 4-8 及び図 4-9 に示す。2θ が $\sin^2\Psi$ に対して直線的に変化していること、また、ピーク分離させた 3 つの面間隔はそれぞれほぼ同様の傾きで $\sin^2\Psi$ に対して変化していることから、$\sin^2\Psi$ 法による本薄膜の応力測定は正確に行われていると言える。図 4-8 及び 4-9 ともに、右肩上がりのグラフであることから圧縮応力が印加されていることが確認される。このグラフの傾きと切片から式 4-6 により求めた応力値は LNO/Si 上 PMN-PT 膜で-0.60 GPa、LSCO/LNO/Si 上 PMN-PT 膜で－1.3 GPa であった。シード層と PMN-PT(バルク)との熱膨張係数差から予想される応力値は LNO 上で－0.44 GPa、LSCO 上で－1.0 GPa である。実測値と予想値はおおむね近く、差として考えられる要因は、バルクの熱膨張係数やヤング率を用いていること、熱膨張係数は室温の値のみしか考慮していない点、またはエピタキシャル応力・相転移による応力に起因するものと考えられる。

通常 Si 基板上では熱膨張係数差から引張応力が残留すると予想され、4.3.2 でエピタキシャル成長膜において確認されている。しかしながら多孔質 LNO を導入することで Si 基板上においても PMN-PT 薄膜に圧縮応力を残留させることに成功し、より熱膨張係数の大きな LSCO を導入することでさらに大きな圧縮応力を残留させられることが明らかとなった。また、本膜において熱応力が支配的であることが確認され、熱膨張係数差に基づいたバッファー層設計の有用性が示された。

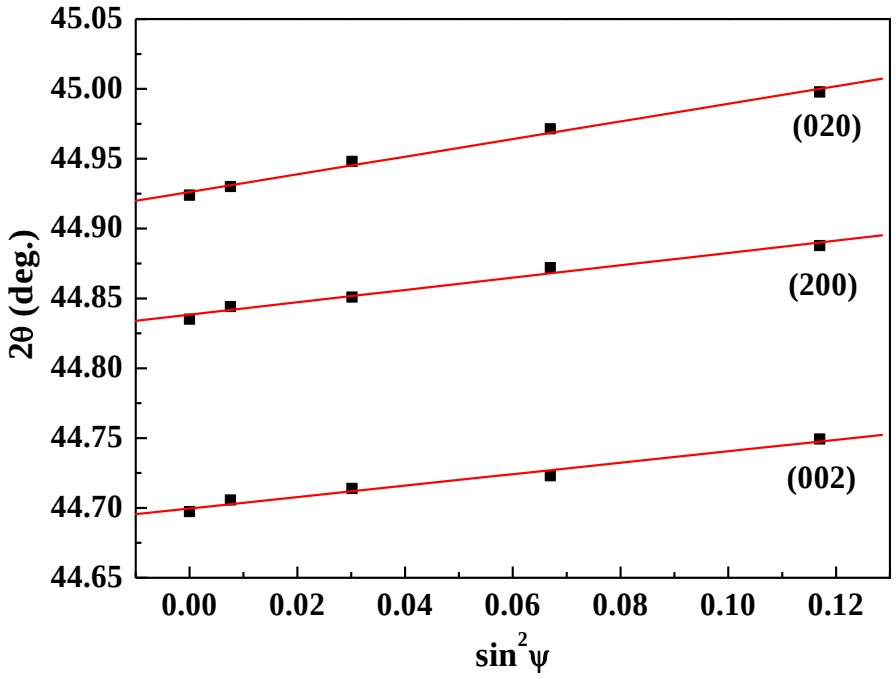


図 4-8　sin²Ψ 法による 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の解析結果

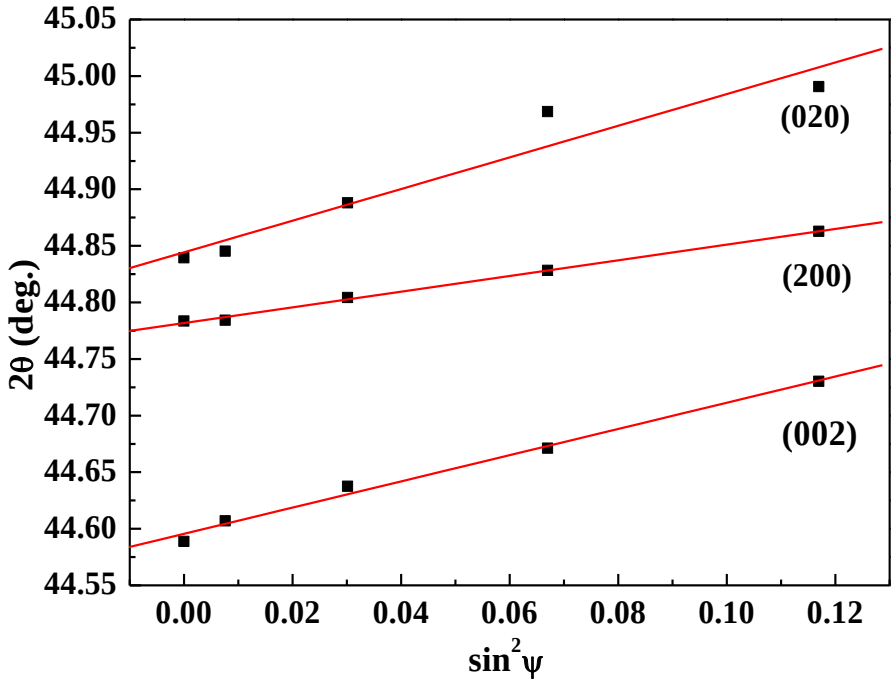


図 4-9　sin²Ψ 法による 0.65PMN-0.35PT/LSCO/LNO/Si の解析結果

表 4-2 にそれぞれの構造上で PMN-PT 薄膜に残留する応力の実測値及び熱膨張係数差から求めた予想値をまとめた。

表 4-2　PMN-PT 薄膜に残留する応力の実測値及び予想値

積層構造	実測応力値 (GPa)	予想応力値 (GPa)	
PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si	+0.17	+0.25	引張応力
PMN-PT/LNO/Si	−0.60	−0.44	圧縮応力
PMN-PT/LSCO/LNO/Si	−1.3	−1.0	圧縮応力

以上より、Si基板上においてもバッファー層を変えることでPMN-PTに残留する応力を制御できることが示された。また、Si基板上でのストレスエンジニアリングにおいて熱膨張係数差に基づく応力が支配的になることが明らかとなった。

4.3.4. 局所領域の応力状態

4.3.3 で、$\sin^2\Psi$ 法により Si 基板上においても多孔質 LNO を導入することで圧縮応力の残留が確認された。一方で、$\sin^2\Psi$ 法は XRD による薄膜全体の解析であるため、局所的な応力状態の確認は TEM により行った。図 4-10(a)は TEM により撮影した 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si 断面暗視野像である。図 4-10 (b)は(a)から得た電子回折像の内、面外方向の 002、200、020 スポットを選択した暗視野像である。図 4-10 (b)からは PMN-PT が面外方向へ柱状に成長していることが確認できる。鉛系強誘電体薄膜は一般に柱状成長しやすいことが Robert W. Schwartz らによって報告されている[20]。薄膜形状が $BaTiO_3$ 膜の誘電率に与える影響は S. Hoffmann らによって報告され、粒状膜よりも柱状成長膜のほうが高い誘電率を示す[21]。これはサイズ効果による可能性もあるが、高密度膜になりやすいことが大きな要因であると思われる。PMN-PT 膜でも同様に柱状粒子は電気特性に正の効果をもたらすと期待される。図 4-11 は、4-10 (b)に見られる一つの柱に沿って、LNO との界面から膜表面までの制限視野回折像である。直径 100 nm の制限視野絞りを用いて撮影し、左上の数字は図 4-10 (b)の赤丸と番号に対応している。図 4-11 は全て同じパターンを示していることから、柱の中で格子は回転していない。LNO から柱の部分は局所的にエピタキシャル成長している可能性も示唆された。

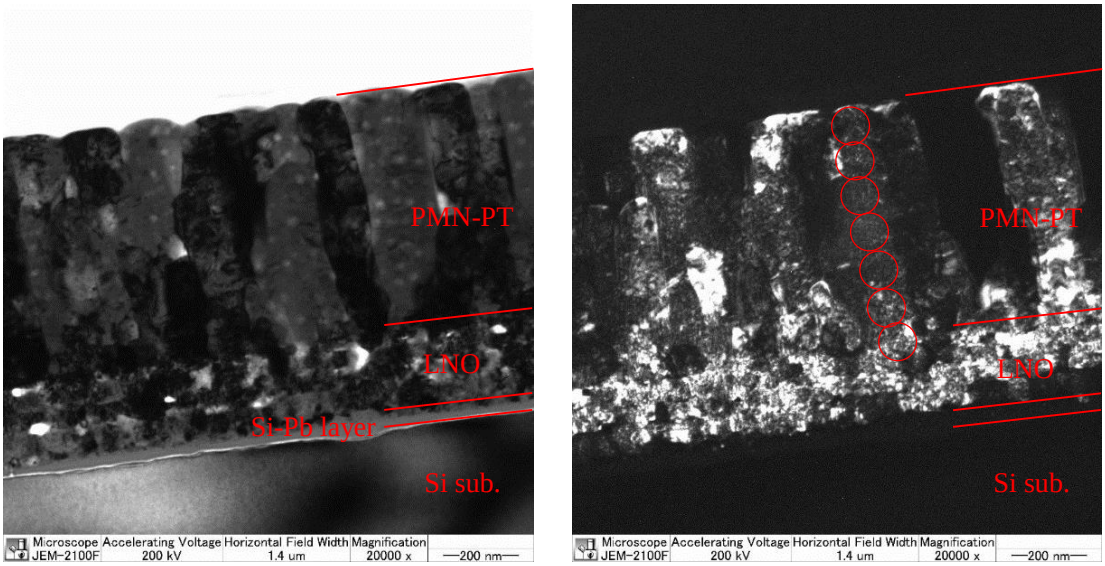


図 4-10　TEM で観察した 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si 断面構造の
(a)明視野像と(b) 面外 002・200・020 スポットを励起させた暗視野像

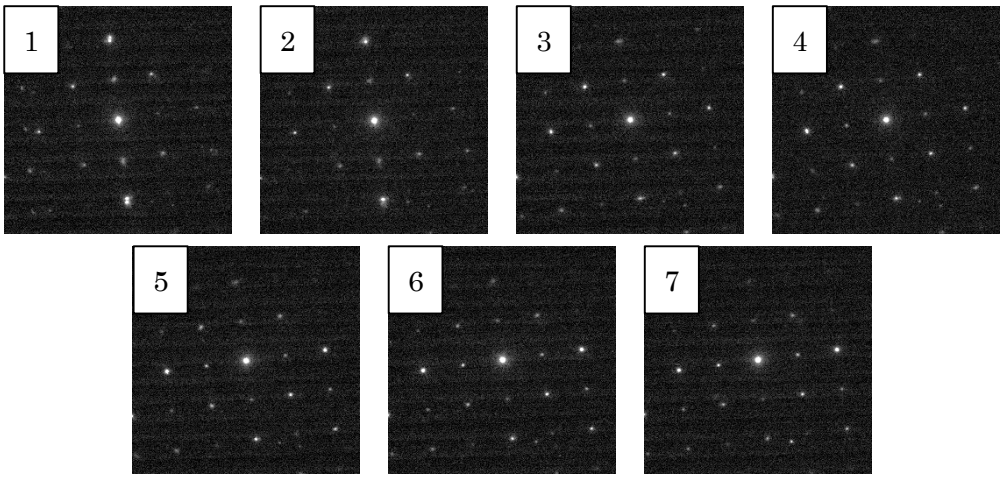


図 4-11　直径 100 nm の制限視野絞りを用いて TEM で撮影した 0.65PMN-0.35PT/LNO/Si の制限視野回折像

図 4-11 の面外 002 スポット及び面内 200 スポットより格子定数を算出し、画像取得位置に対してプロットしたグラフを図 4-12 に示す。電子回折像から面間隔を算出する際、金の多結晶の電子回折像により求めたカメラ長で補正している。本薄膜の結晶系は単斜晶と考えられ、バルクにおける PMN-PT 単斜晶格子の β 角は 90.17°[1]と 90°に近く、本薄膜でも同様であると考えられる。そのため、面外(002)及び面内(200)の面間隔の 2 倍を格子定数とした。結果として、LNO との界面で、バルクの単斜晶(001)の格子定数[1]より PMN-PT 薄膜の面外格子定数は伸長し、バルクの単斜晶(100)の格子定数[1]より面内格子定数は収縮していた。これは LNO との界面で大きな圧縮応力が PMN-PT 薄膜に印加されていることを意味する。面外及び面内の格子定数がともに膜厚の増加とともにバルクの格子定数に近づいていくことから、多孔質 LNO により印加された圧縮応力は膜厚の増加に伴い緩和していくことも確認された。

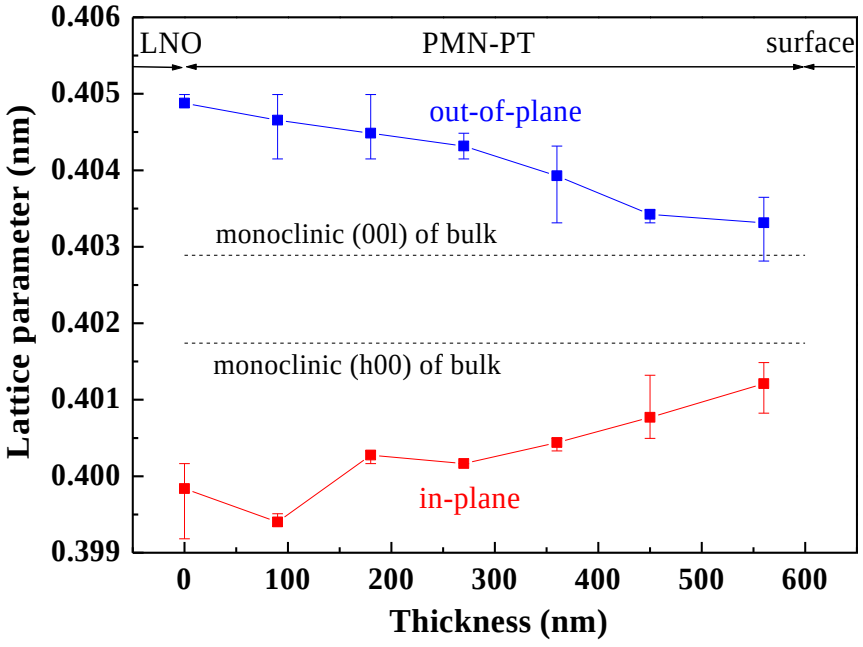


図 4-12　LNO/Si 上 0.65PMN-0.35PT 薄膜の格子定数の膜厚依存性

TEM 解析の結果、多孔質 LNO との界面で PMN-PT 薄膜に大きな圧縮応力が印加されることが確認された。

4.4. 圧電特性の評価方法

AFM での圧電測定時に注意すべきは基板の bending 効果[22-25]である。上部電極に電圧を印加した場合、圧電体の d_{31} 成分により基板が初期状態より反ることで見かけの圧電定数 d_{33} が大きく計測される。基板の bending 効果による変位量 ΔL_b は次の式で計算される[22]。

$$\Delta L_b = \frac{1}{4}\,\kappa\, L^2 \qquad (4\text{-}9)$$

$$\kappa = \frac{3AB(1+B)}{A^2B^2+2A(2B+3B^2+2B^3)+1}\, d_{31}\, \frac{V}{t_f^2} \qquad (4\text{-}10)$$

ここで、κ は曲率、L は電極サイズに依存する関数、A は Y_s/Y_f、B は t_s/t_f、Y_s は 基板のヤング率、Y_f は圧電体膜のヤング率、t_s は基板の厚さ、t_f は圧電体の膜厚、d_{31} は横方向の圧電定数、V は印加電圧である。L は電極直径 1.5 μm のとき 5 程度が現実的であるとされているため、電極直径を D とすると、L=3.3×D と見積もられる。この関係から、圧電定数 200 pm/V、印加電圧 20 V としたときの電極直径に対する bending による変位量が寄与する割合は図 4-13 の通りである。計算には 0.65PMN-0.35PT 単結晶の値を用いた。実際には L はより小さな値をとることから bending の寄与もより小さくなるため、図 4-13 は bending が寄与する最大値と考えてよい。図 4-13 より電極直径が小さい場合、bending 効果による変位は無視できるほど小さくなり、電極直径が 50 μm の場合最大で 2%未満の変位しか与えない。本研究では、直径 50 μm の白金上部電極を用いて測定することで bending 効果を無視できるほど小さくしている。

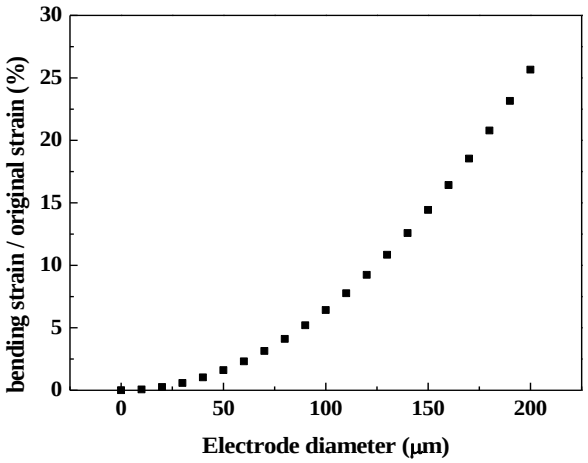


図 4-13　bending 効果による変位割合の電極直径依存性

本研究では、膜厚方向に電界を印加し、同じ膜厚方向への歪みを下記の装置で観測した。このとき求められた実行圧電定数を d_{33}^{eff} と表記する。

[測定装置] 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)

機種：SPI3800N/SPA400　(Seiko)

測定周波数：5 Hz

[測定装置] 強誘電特性評価装置

機種：6252 Rev. C　(Toyo)

測定周波数：1000 Hz

4.5. エピタキシャル成長膜

4.5.1. 構造解析

エピタキシャル成長膜に対する組成の影響を調査した。$(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ における x を変化させている。ここで x は百分率表記とした。$0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ の場合は x=35 または 65/35 と表記している。

図 4-14(a)は作製した薄膜の XRD θ-2θ パターンである。すべての組成において(100)面外配向ペロブスカイト PMN-PT が得られている。図 4-14 (b)は(200)ピークの拡大図である。$PbTiO_3$ の割合が増えるにつれてピークは高角側へシフトしている。$PbTiO_3$ の割合が増えると正方晶性が大きくなるため、ピークの分離が大きくなる場合が多いが、本膜では見られない。一方で、全ての組成で主ピークから同じ割合で高角側にずれた位置に肩が見られる。これは X 線 $K\alpha_2$ によるピークである。X 線 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ により回折したピークの半値全幅は同一であると仮定してローレンツ関数でフィッティングすることで $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ を分離した。図 4-15(a)から分離した X 線 $K\alpha_2$ によるピーク位置が X 線 $K\alpha_1$ から理論的に計算される X 線 $K\alpha_2$ によるピーク位置と一致し、図 4-15 (b)では $K\alpha_1$ によるピーク強度と $K\alpha_2$ による強度の比が 2:1 と理論通りになっているため、正確に分離されていることが確認できる。一方で、重要なことは各組成における X 線 $K\alpha_1$ によるピークの半値全幅を示した図 4-15 (c)である。20/80 の組成を除く全ての組成の FWHM が 0.15°程度で一定である。x=30-60 まで振っているため$(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ のバルクの相図からは菱面体晶-単斜晶または単斜晶-正方晶のいずれかの境界を越えて変化していると考えられる。菱面体晶-単斜晶では菱面体晶では面外に向く面は(200)のみであるが、単斜晶であれば(200)・(002)・(020)の 3 つの可能性がある。正方晶の場合は(200)・(002)である。しかし、x=0.30-0.60 まで FWHM が変わらない傾向から、面外に向いている面はどの組成においても 1 面のみであると考えられる。つまり、菱面体晶では(200)、単斜晶であれば(200)もしくは(002)あるいは(020)のいずれか、正方晶の場合は(200)もしくは(002)のどちらか一方のみが面外に向いていると思われる。これはフィッティングカーブが 1 本のピークを仮定した場合にきれいに一致していることからも支持される。

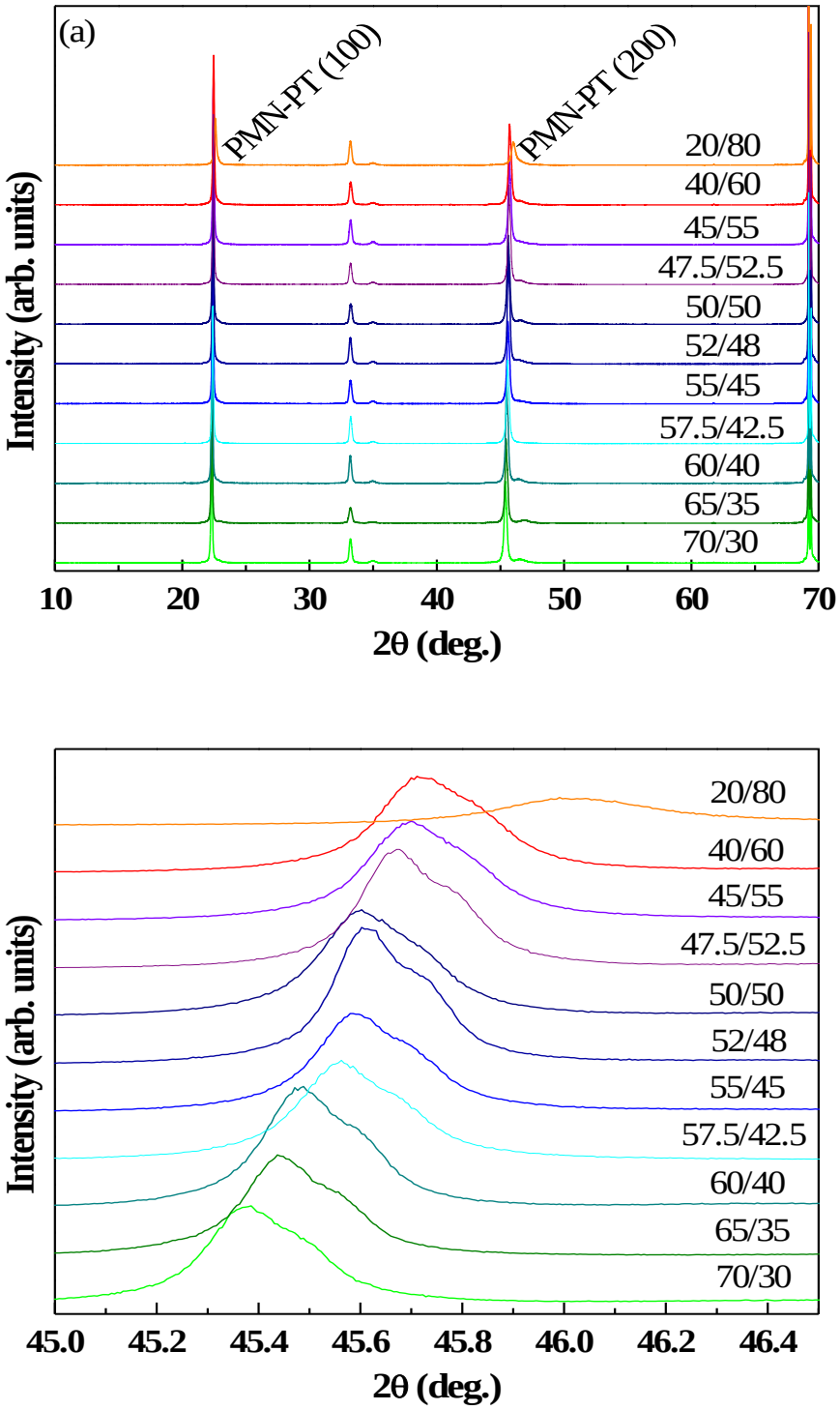


図 4-14　作製した薄膜の XRD θ-2θ パターンの(a)全体図と(b)拡大図

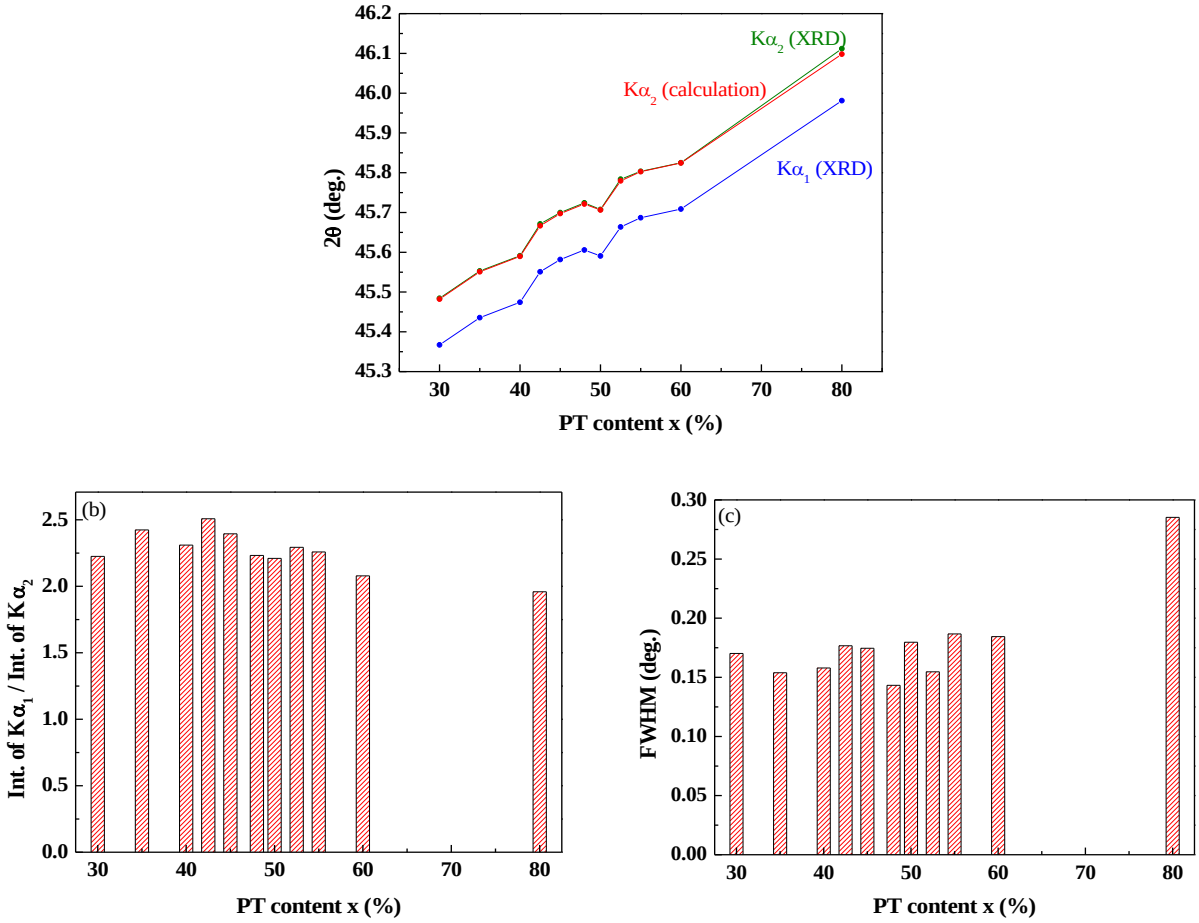


図 4-15　PMN-PT 薄膜に対する XRD θ-2θ スキャンで得られた(200)ピークから求めた X 線 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による (a) それぞれの回折角 2θ と(b) 2θ の強度比及び(c)半値幅の組成依存性

最終的に、面外(200)ピークの 2θ から Si 基板で補正しブラッグの式から算出した面間隔を格子定数とした(図 4-16)。

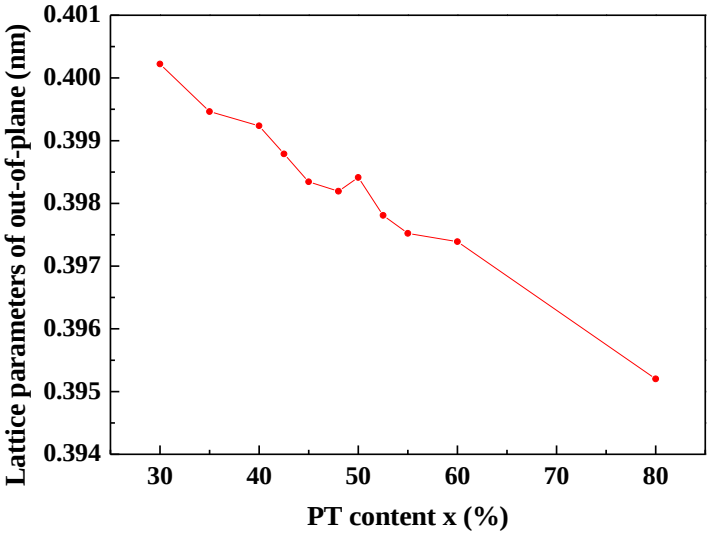


図 4-16　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上 PMN-PT 薄膜の面外格子定数

図 4-16 の x=40-60 における傾向はセラミックスの x=26-35 における最も格子定数の小さな格子の傾向と似ている。上述したように、本薄膜は面外方向に特定の面間隔しか持たないと予想され、本膜には引張応力が残留していることがわかっている。引張応力により面内方向に長軸が向き、面外方向には短軸のみが向いたと考えると、セラミックスの格子定数の傾向との一致は説明できる。格子定数がセラミックスに比べて小さいのは引張応力による影響である。一方で、セラミックスで単斜晶領域は x=26-35 であるが、本薄膜でその領域の傾向に一致する組成は x=40-60 である。セラミックスと比べると単斜晶領域組成が 2 倍増え、$PbTiO_3$ 過剰側へシフトしている。Yokoyama らも PMN-PT 薄膜の場合セラミックスと比較して菱面体晶・正方晶混合領域が拡大し $PbTiO_3$ 過剰側へシフトすると報告しているが[4]、理由は未だ明らかではない。

結果として、エピタキシャル成長膜ではセラミックスと比べて単斜晶領域が拡大し、$PbTiO_3$ 過剰側へシフトする傾向が明らかとなった。また、本薄膜は面外方向に短軸のみが配向している可能性が示唆された。

4.5.2.電気特性

図 4-17 は各組成に対する誘電率・残留分極値・圧電定数をプロットしたグラフである。誘電率は 45/55 の組成で最大値をとっている。一方で、残留分極値は 45/55 で極大値をとるが、20/80 で最大値をとる。PMN-PT セラミックスの電気特性は単斜晶領域で極大値をとることから、45/55 で誘電率・残留分極値ともに極大値をとる結果は、本薄膜における単斜晶領域が x=40-60 であるとの XRD による面外格子定数からの予想と一致する。一方で、残留分極値の最大値は 20/80 にある。$PbTiO_3$ の割合が増え正方晶性が高くなったために残留分極値の増加は起こっていると考えられる。実効圧電定数 d_{33}^{eff} は 50/50 のときに極大かつ最大値をとっている。この組成は誘電率・残留分極値の最大値をとる組成と一致はしないが、単斜晶であると予想される組成領域内にある。

上述のように、XRD、誘電率、残留分極値、実行圧電定数から、LSCO/CeO_2/YSZ/Si 構造上にエピタキシャル成長した PMN-PT 薄膜は x=40-60 に単斜晶領域があると予想される。セラミックスにおける単斜晶領域が x=26-35 にあると報告されている。これと比べると Si 基板上のエピタキシャル膜の単斜晶領域は $PbTiO_3$ 過剰側へ大きくシフトし、その領域も拡大していると思われる。

Yokoyama らは $SrTiO_3$ 基板上にエピタキシャル成長した PMN-PT 薄膜の菱面体晶・正方晶混合領域は x=40-55 にあると報告している[4]。我々はこの菱面体晶・正方晶混合領域をバルクの報告から単斜晶領域とみなしている。我々の報告は Yokoyama らの報告と一致する。また、残留分極値や誘電率の極大値が圧電定数の極大値よりわずかに $PbTiO_3$ 過剰側にある点、単斜晶領域での極大値を除いて残留分極値は $PbTiO_3$ の割合が増えるにつれ増加する傾向があることも一致する。

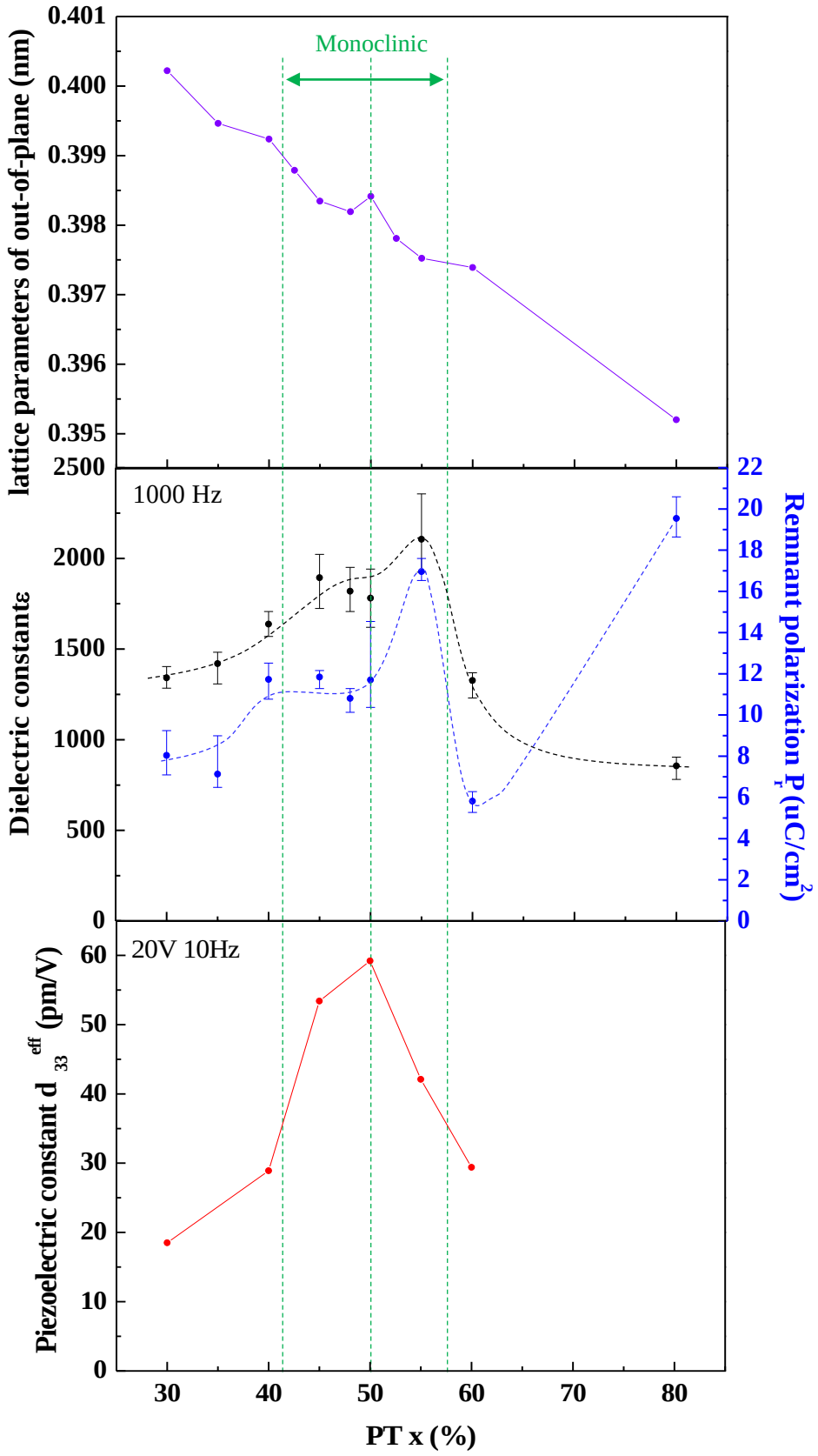


図 4-17　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上 PMN-PT 薄膜の組成に対する格子定数、誘電率、残留分極値 P_r 及び圧電定数 d_{33}^{eff}

図 4-18 に代表的な組成における圧電測定結果を、図 4-19 に P-E ヒステリシスループを示す。

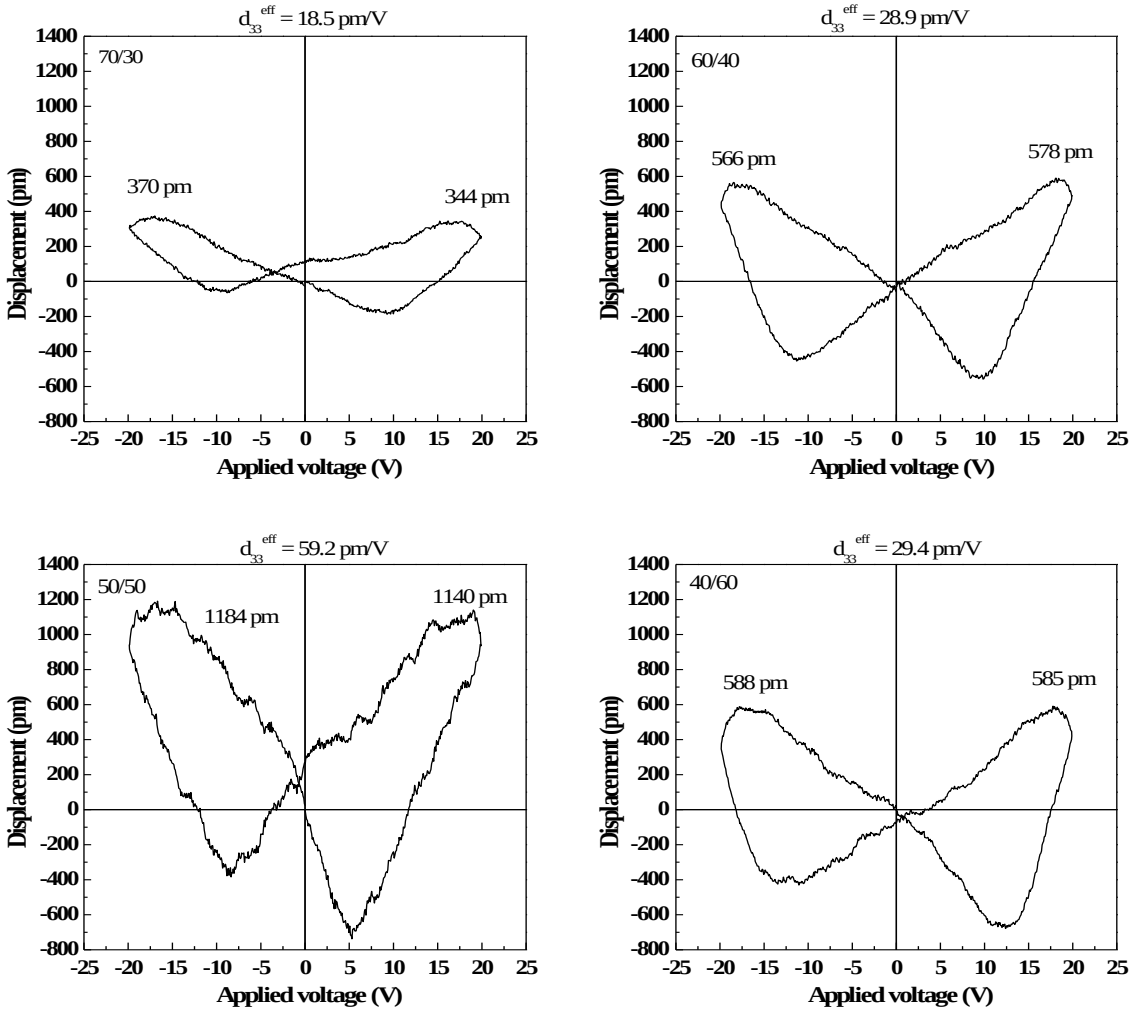


図 4-18　　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上 PMN-PT 薄膜の圧電測定結果

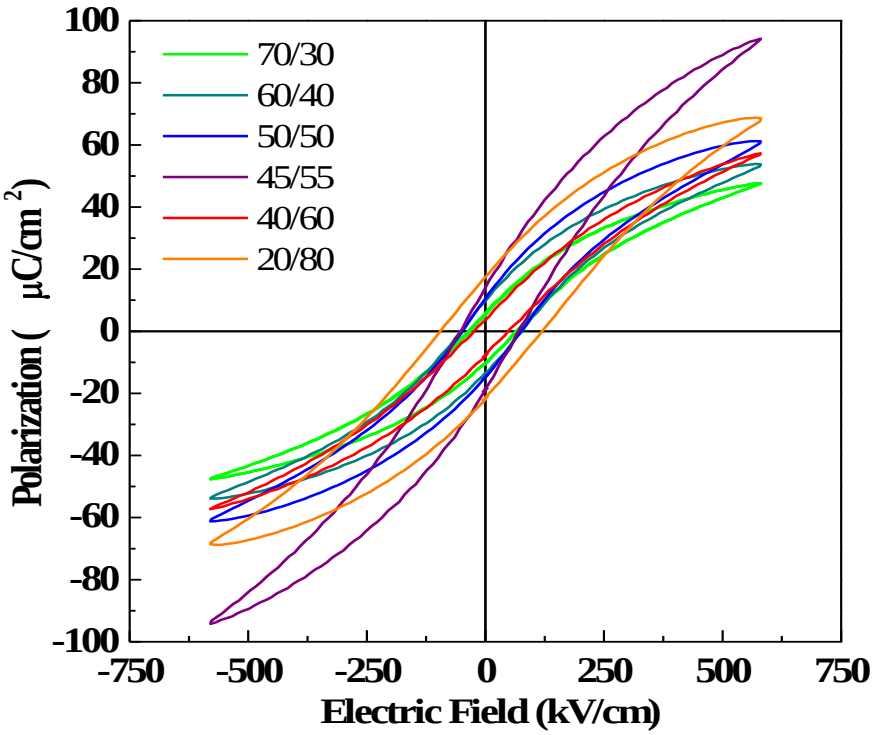


図 4-19　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 上 PMN-PT 薄膜の P-E ヒステリシスカーブ(1000Hz)

4.6. 一軸配向膜

4.6.1. PMN-PT/LNO/Si

合成条件は 3 章において最も高い電気特性が得られた条件を用い、PMN と PT の比を変えた試料を作製した。下部電極には LNO シード層を、基板には Si 基板を用いた。

得られた薄膜の XRD パターンを図 4-20 に示す。全ての組成において PMN-PT 薄膜は(100)優先配向を示している。また、パイロクロア相は見られず、ペロブスカイト単相であった。

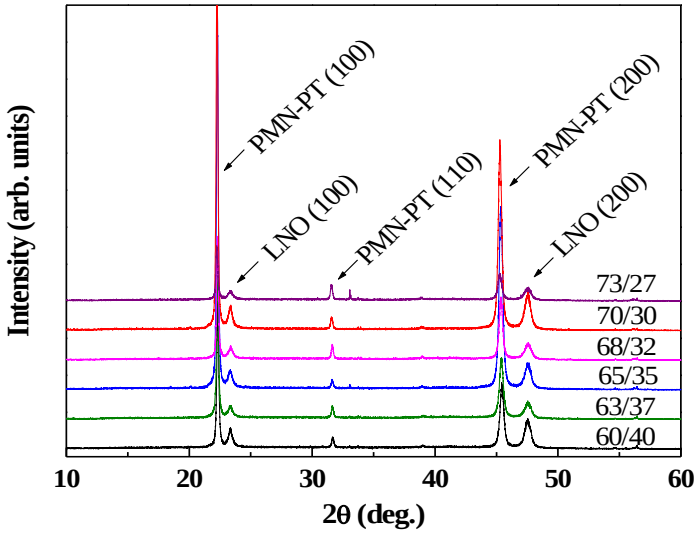


図 4-20　PMN-PT/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した XRD θ-2θ パターン

得られた誘電率、残留分極値 P_r、圧電定数 d_{33}^{eff} をそれぞれ図 4-21 に示す。残留分極値、誘電率、圧電定数ともに x=30 において最大値を示したことから、x=30 前後に単斜晶領域が存在すると予想される。

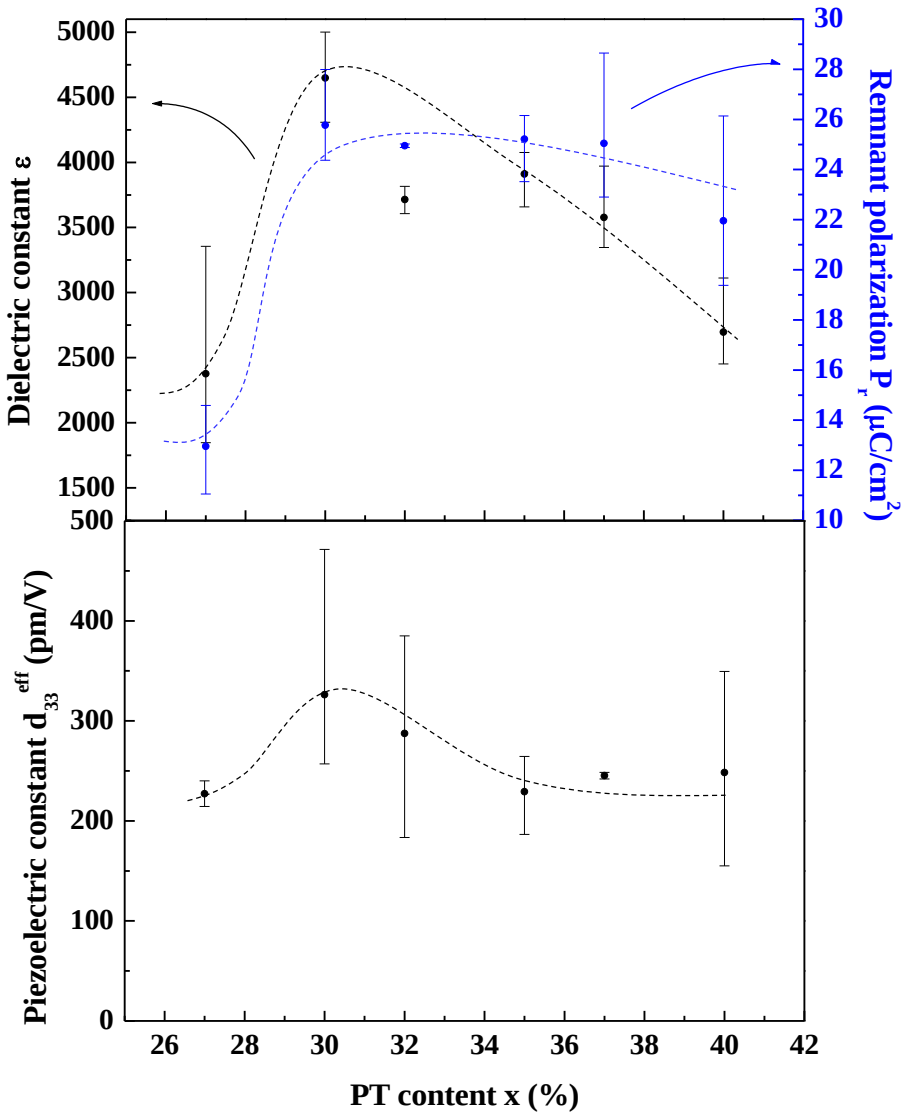


図 4-21　PMN-PT/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した誘電率、残留分極値 P_r、圧電定数 d_{33}^{eff}

図 4-22 に圧電測定結果を、図 4-23 に P-E ヒステリシスループを示す。

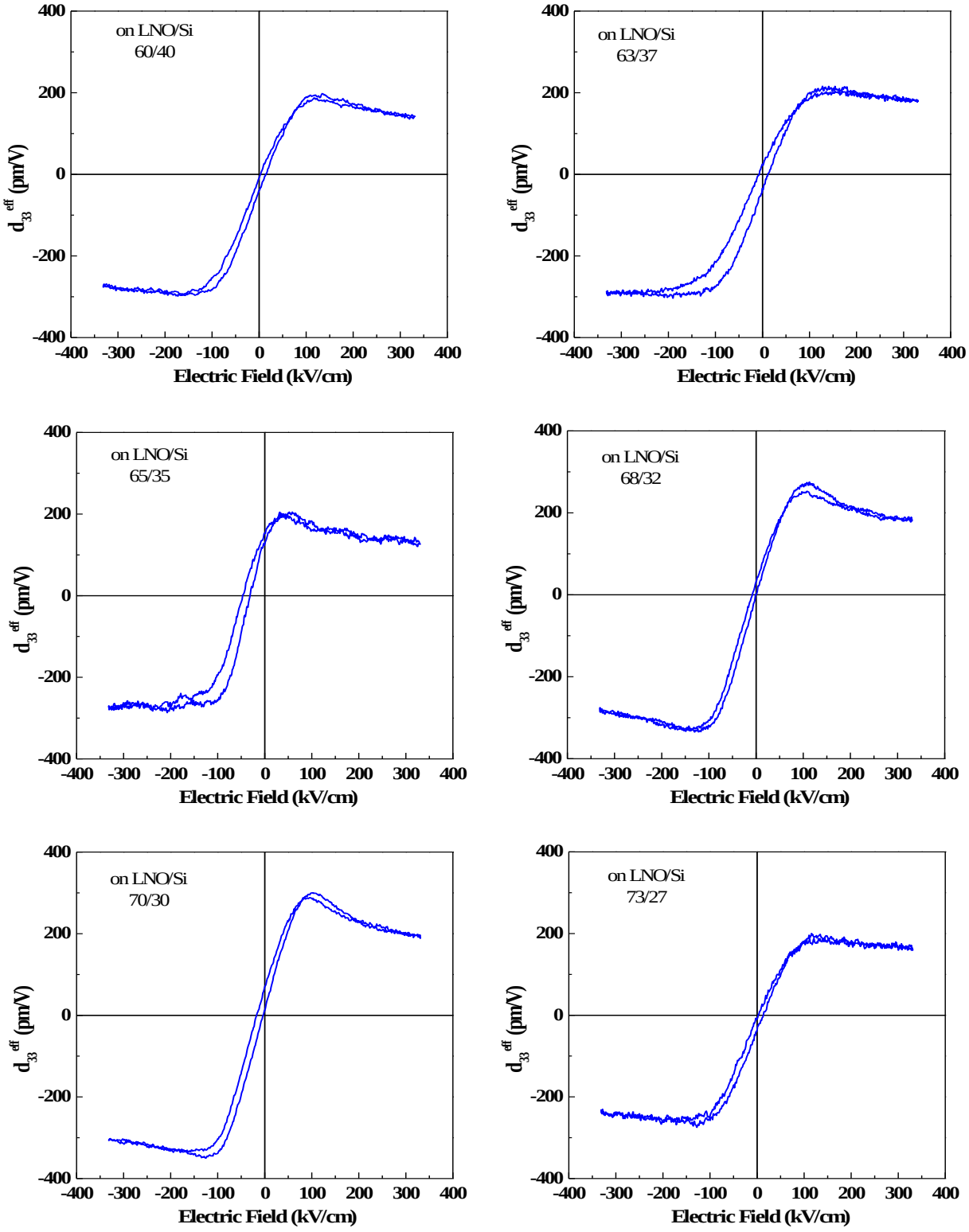


図 4-22　LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の圧電測定結果

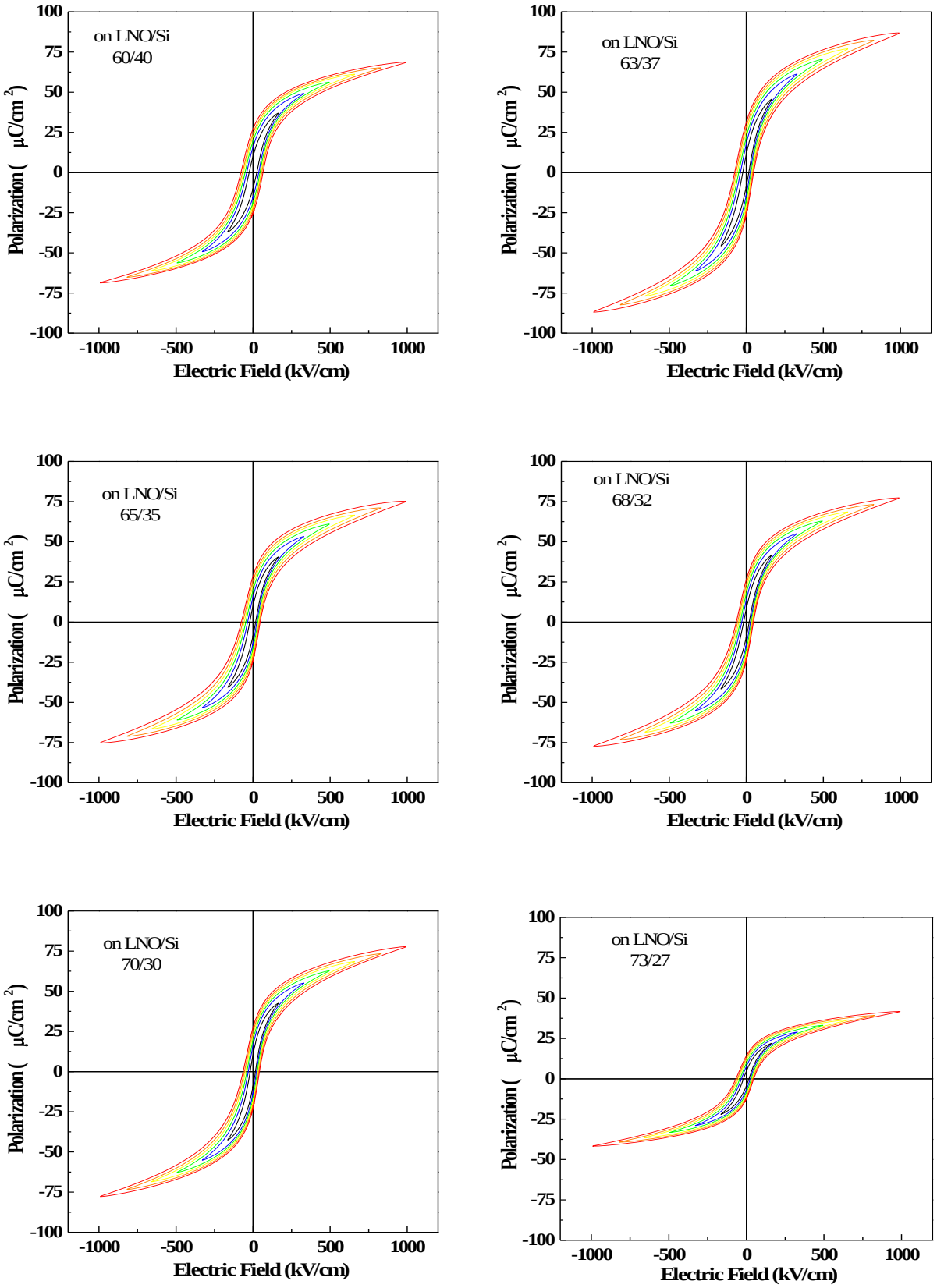


図 4-23　LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の P-E ヒステリシスループ

4.6.2. PMN-PT/LSCO/LNO/Si

合成条件は 3 章において最も高い電気特性が得られた条件を用い、PMN と PT の比を変えた試料を作製した。下部電極には LSCO/LNO シード層を、基板には Si 基板を用いた。

得られた薄膜の XRD パターンを図 4-24 に示す。全ての組成において PMN-PT 薄膜は(100)優先配向を示している。また、パイロクロア相は見られず、ペロブスカイト単相であった。

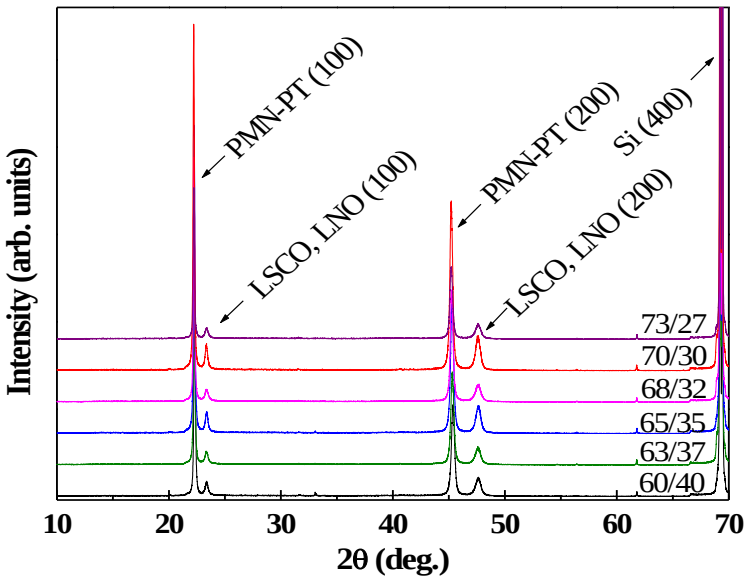


図 4-24　PMN-PT/LSCO/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した XRD θ-2θ パターン

図 4-25 は $PbTiO_3$ の割合を変えて作製した試料の圧電定数である。x=37 において最大値を示したことから、x=37 前後に単斜晶領域が存在すると予想される。

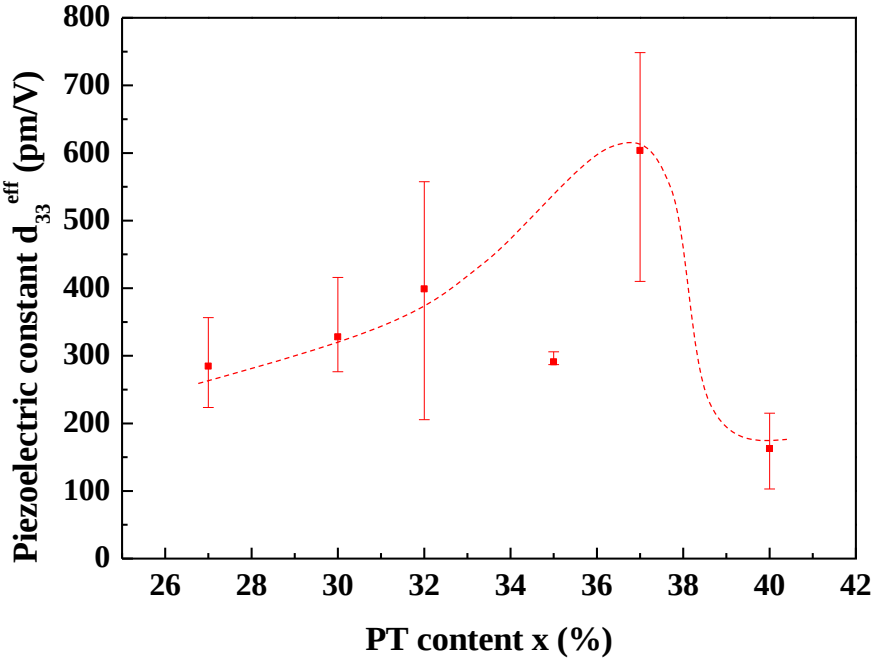


図 4-25 PMN-PT/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した圧電定数 d_{33}^{eff}

図 4-26 に圧電測定結果を、図 4-27 に P-E ヒステリシスループを示す。

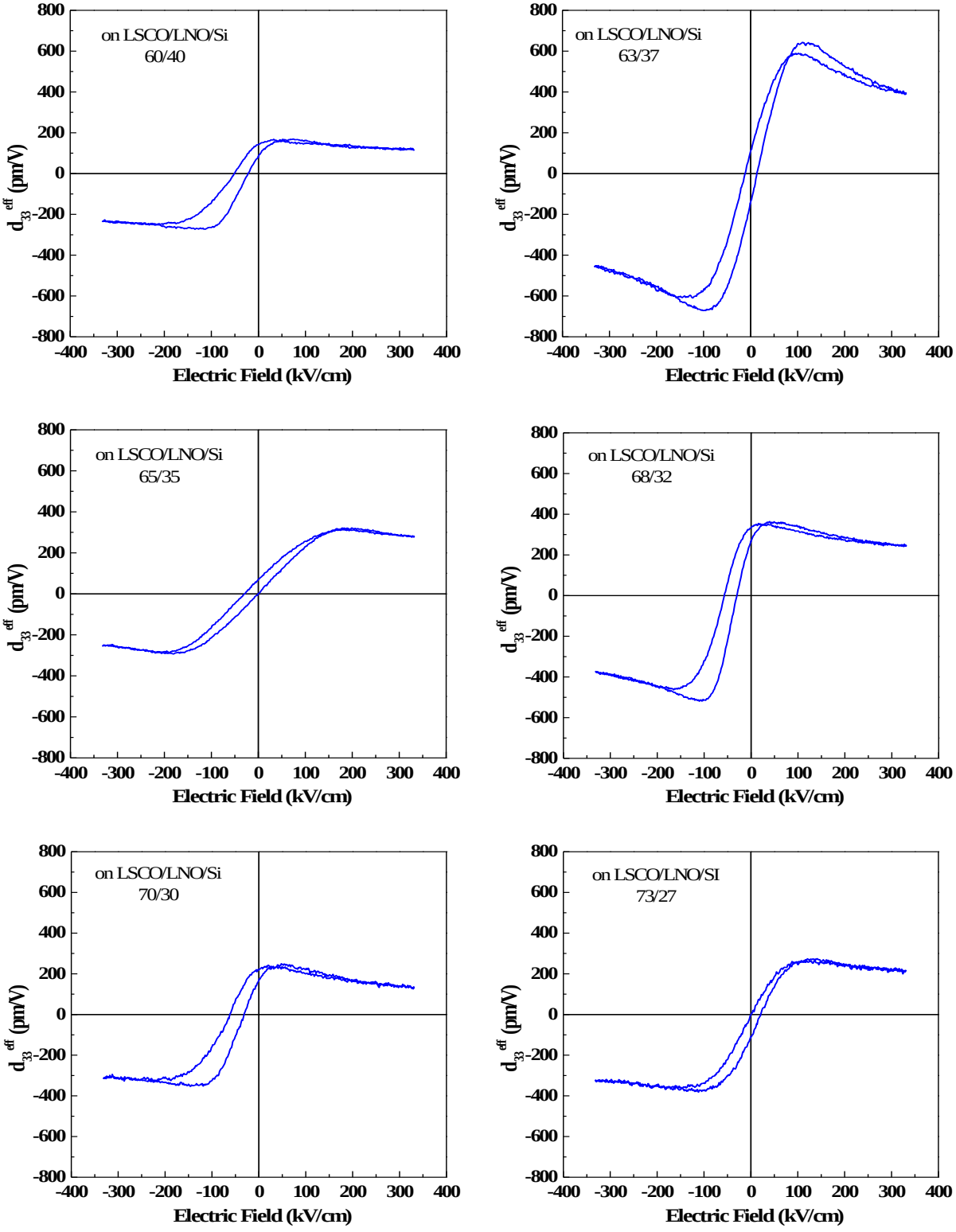


図 4-26　LSCO/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の圧電測定結果

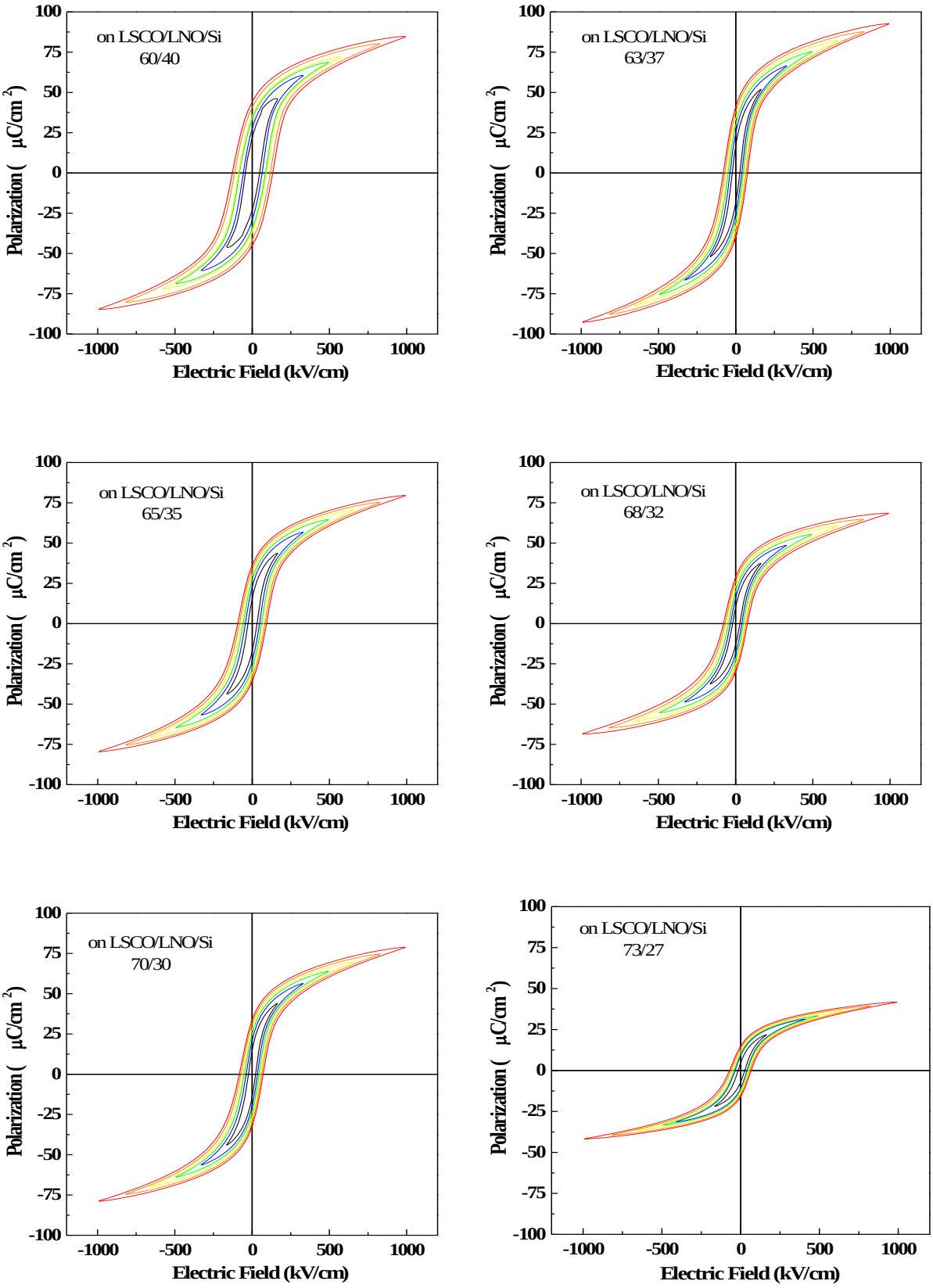


図 4-27　LSCO/LNO/Si 上 PMN-PT 薄膜の P-E ヒステリシスループ

4.7. 結晶相境界

図 4-28 は組成に対する LNO/Si、LSCO/LNO/Si、LSCO/CeO_2/YSZ/Si 構造上に作製した PMN-PT 薄膜の実効圧電定数を規格化してプロットしたグラフである。面外配向は全ての膜で同一である。PZT 薄膜における MPB 組成のシフトは残留応力が原因であるとされている。我々は圧縮応力の増大に伴い PZT 薄膜の MPB 組成は $PbTiO_3$ 不足側へシフトすると報告している。しかし、PMN-PT 薄膜では PZT 薄膜とは異なる現象が見られる。まず、単結晶 PMN-PT の圧電定数 d_{33} の最大値は x=30 のときである。図 4-22 からは、一軸配向膜については圧縮応力の増加に伴い圧電定数の極大値が $PbTiO_3$ 過大側へシフトしていることがわかる。また、Yokoyama らが報告した $SrTiO_3$ 単結晶基板上 PMN-PT 薄膜の圧電定数の最大値は x=40 であり[4]、本研究で作製した一軸配向膜より圧縮応力は小さいと見積もられるにもかかわらず、より $PbTiO_3$ 過剰側に存在する。また、+0.17 GPa と比較的小さな引張応力が残留する Si 上エピタキシャル PMN-PT 薄膜の実効圧電定数の最大値は x=50 程度のときである。これらは残留応力だけでは説明できず、薄膜の構造も影響を与えていると考えられる。

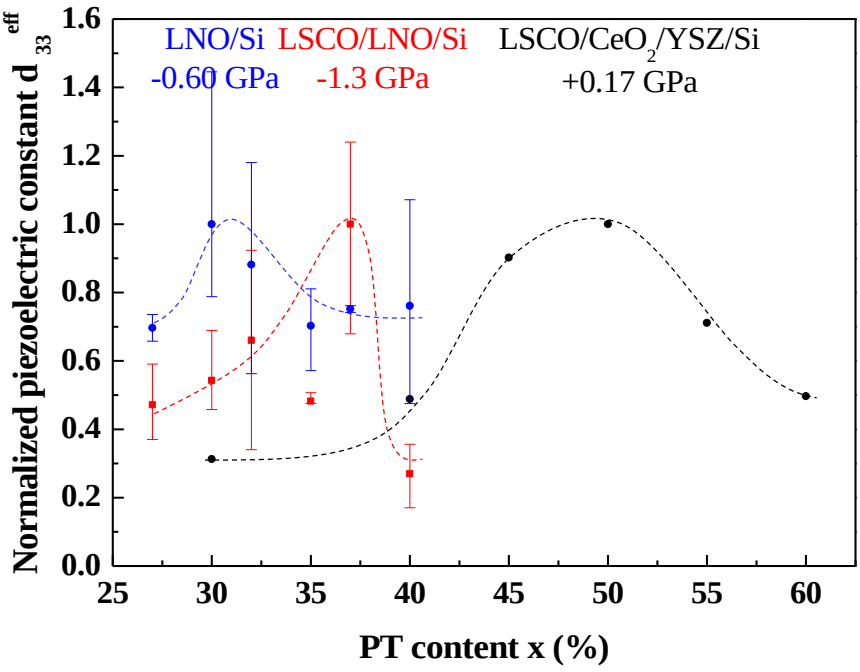


図 4-28 種々の構造上に作製した PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した圧電定数 d_{33}^{eff}

4.8. まとめ

本研究では、リラクサー型 PMN-PT 薄膜における残留応力が圧電定数や残留分極値に与える影響を調査した。バッファー層の種類を変えることで、Si 基板上においても+0.17 GPa から－1.3 GPa まで残留応力を変化させることに成功した。これらの値は基板またはバッファー層と PMN-PT との間の熱膨張係数差から予想される応力値とおおむね一致し、熱膨張係数差を利用した応力制御の有効性が示された。さらに、応力状態と面内配向状態の異なる PMN-PT 薄膜の結晶相境界について調査した。結果として、応力状態(引張・圧縮)にかかわらずバルクセラミックスと比べて $PbTiO_3$ 過剰側へ単斜晶と正方晶の相境界がシフトし、かつ単斜晶領域組成が広くなることを明らかにした。この傾向はエピタキシャル成長膜で顕著であった。この理由については明らかではないが、一軸配向膜とエピタキシャル成長膜で明らかな差があるため残留応力だけでなく膜の構造も影響を与えていると考えられる。

參考文獻

[1] Evidence for M_B and M_C phases in the morphotropic phase boundary region of (1-x) [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-x $PbTiO_3$: A Rietveld study, A. K. Singh, D. Pandey. Phys. Rev. B **67** (2003) 064102

[2] Stress engineering for the design of morphotropic phase boundary in piezoelectric material, T. Ohono, H. Yanagida, K. Maekawa, T. Arai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, S. Satoh, T. Matsuda, Thin Solid Films **585** (2015) 91-94

[3] Influence of the substrate on the phase composition and electrical properties of 0.65PMN–0.35PT thick films, H. Uršič, M. Hrovat, J. Holc, J. Tellier, S. Drnovšek, N. Guiblin, B. Dkhil, M. Kosec, J. Eur. Ceram. Soc. **30** (2010) 2081

[4] Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films grown on $(100)_cSrRuO_3||(100)SrTiO_3$ substrates by metal-organic chemical vapor deposition, S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, J. Sakai, J. Appl. Phys. **100** (2006) 054110

[5] Stress evolution on gel-to-ceramic thin film conversion, H. Kozuka, J. Sol-Gel Sci. Technol. **40** (2006) 287-297

[6] Origins and evolution of stress development n sol-gel derived thin layers and multideposited coatings of lead titanate, S.S. Sengupta, S. M. Park, D. A. Payne, L. H. Allen, J. Appl. Phys. **83** (1998) 2201-2296

[7] CHEMICALLY PREPARED $Pb(Zr,Ti)O_3$ THIN FILMS: THE EFFECTS OF ORIENTATION AND STRESS, B. A. Tuttle, J. A. Voigh, T. J. Garino, D. C. Goodnow, R. W. Schwartz, D. L. Lamppa, T. J. Headley, M. O. Eatough, IEEE 8th International Symposium on Applied Ferroelectrics (1992) 344-348

[8] Defects in epitaxial multilayers, J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27** (1974) 118-125

[9] Stress engineering of the alkoxide derived ferroelectric thin film on Si wafer, T.Ohno, B. Mlic, H. Fukazawa, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Matsuda, Marija Kosec, Jpn. J. Ceram. Soc. **117** (2009) 1089-1094

[10] The influence of thermal stresses on the phase composition of 0.65$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$– 0.35$PbTiO_3$ thick films, Hana Uršič, Marina Santo Zarnik, Jenny Tellier, Marko Hrovat, Janez Holc, Marija Kosec, J. Appl. Phys. **109** (2011) 014101

[11] Young's modulus and hysteretic losses of 0.7$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ –0.3$PbTiO_3$: single versus polycrystalline forms, D. Viehland, J.-F. Li, J. Appl. Phys. **94** (2003) 7719-7722

[12] Effect of thermal expansion mismatch on the dielectric peak temperature of thin film relaxors, G. Catalan, M. H. Corbett, R. M. Bowman, J. M. Gregg, J. Appl. Phys. **91** (2002) 2295

[13] ICDD number 00-033-0710

[14] Stress engineering of the alkoxide derived ferroelectric thin film on Si wafer, Tomoya OHNO, B. Malič, H. Fukazawa, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Matsuda, M. Kosec, J. Ceram. Soc.**117** (2009) 1089

[15] Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, H. Ullmanna , N. Trofimenkoa, F. Tietzb, D. Stöverb, A. Ahmad-Khanloub, Solid State Ionics **138** (2000) 79

[16] ICDD number 01-080-0018

[17] Micromechanical and tribological characterization of doped single-crystal silicon and polysilicon films for microelectromechanical systems devices, B. Bhushan, X. Li , J. Mater. Research **12** (1997) 54

[18] Modelling and finite element analysis of ultra-microhardness indentation of thin films, L. Gan, B. Ben-Nissan, A. Ben-David, Mechanics of Materials, **23** (1996) 314

[19] 残留応力の X 線評価-基礎と応用-, 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 養賢堂 (2006)

[20] Chemical solution deposition of electronic oxide films, Robert W. Schwartz, T. Schneller, R. waser, Comptes Rendus Chimie **7** (2004) 433-461

[21] Control of the Morphology of CSD-prepared (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films, Susanne Hoffmann, Rainer waser, Journal of the European Ceramic Society **19** (1999) 1339-1343

[22] Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films, A.L. Kholkin, Ch. Wutchrich, D.V. Taylor, N. Setter, Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 1935-1941

[23] Accurate measurement of the piezoelectric coefficient of thin films by eliminating the substrate bending effect using spatial scanning laser vibrometry, G. J. T. Leighton, Z. Huang, Smart Mater. Struct. **19** (2010) 065011

[24] Effects of the top-electrode size on the piezoelectric properties (d_{33} and S) of lead zirconate titanate thin films, P. Gerber, A. Roelofs, C. Kügeler, U. Böttger, R. Waser, K. Prume, J. Appl. Phys. **96** (2004) 2800

[25] Electrode size dependence of piezoelectric response of lead zirconate titanate thin films measured by double beam laser interferometry, S. Sivaramakrishnan, P. Mardilovich, A. Mason, A. Roelofs, T. Schmitz-Kempen, S. Tiedke, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 132904

第五章

$0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ 薄膜の電気特性に及ぼす残留応力の影響

5.1. はじめに

Choi らは $GdSc_3$ や $DyScO_3$ 単結晶上に作製した $BaTiO_3$ 薄膜の強誘電特性やキュリー点が上昇することを見出した[1]。これは圧縮応力の効果だと考えられている。PZT 薄膜については Han らが Si 基板上に作製した PZT には引張応力が、サファイヤや YSZ 単結晶上では圧縮応力が残留し、圧縮応力が大きくなるほど残留分極値や圧電定数 d_{33} が大きくなると報告している[2]。これらの応力の起源は基板と薄膜間の熱膨張係数差である。また、ある応力状態における圧電定数 d_S は次の式で計算できるとされている。

$$d_s = d_0 + \alpha\sigma_{sub} \qquad (5\text{-}1)$$

ここで d_0 は応力フリーの状態の圧電定数、σ_{sub} は残留応力の大きさ α は比例定数である。つまり、観測される圧縮応力は残留応力伴い直線的に変位するとされる。Han らによる PZT 薄膜の実験では d_0=64 pC/N、$\alpha = -1.159\times10^{-7}$ m^2pCN^{-2} と報告されている。これらの研究から、PMN-PT 薄膜においても圧縮応力の印加が電気特性の向上に寄与すると予想される。

本研究では、リラクサー型 PMN-PT 薄膜における残留応力が圧電定数や残留分極値に与える影響を調査した。リラクサー型薄膜における応力と電気特性の関係を調査した報告はこれまでにない。残留応力については既に第 4 章に示している。また、組成は全ての PMN-PT において x=35 として特性を比較した。

5.2. 強誘電特性と残留応力の関係

図 5-1 は LSCO/CeO_2/YSZ/Si 及び LNO/Si、LSCO/LNO/Si 上に作製された 0.65PMN-0.35PT 薄膜の Polarization-Electric field (P-E)ヒステリシスカーブである。エピタキシャル膜と LNO 上膜の抗電界は一致している一方で、LSCO 上膜の抗電界が大きくなっていることから、大きな圧縮応力の影響で分極反転しづらくなっている可能性がある。

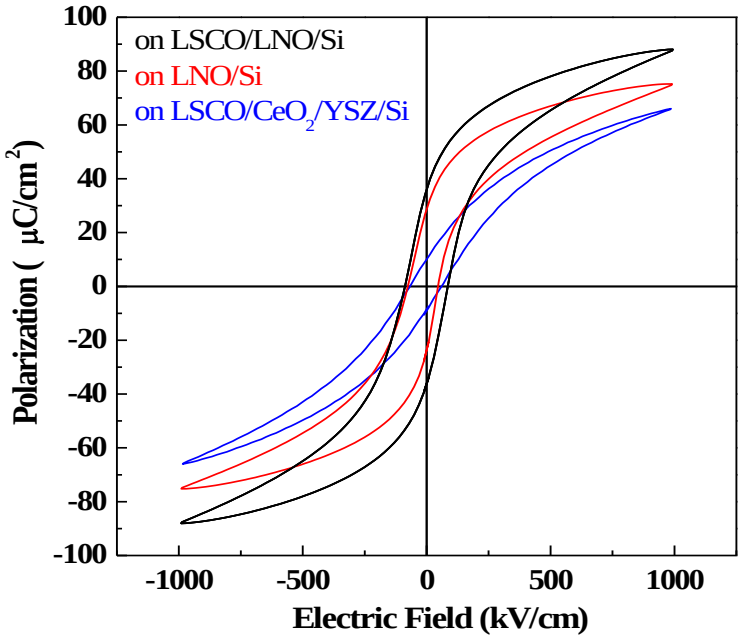


図 5-1　LSCO/CeO_2/YSZ/Si 及び LNO/Si、LSCO/LNO/Si 上に作製された 0.65PMN-0.35PT 薄膜の Polarization-Electric field ヒステリシスカーブ

図 5-1 の残留分極値 P_r を残留応力に対してプロットしたグラフが図 5-2 である。残留応力の増加に伴い残留分極値も増加しており、$BaTiO_3$[1]や PZT[2,3]薄膜で報告されている傾向と一致する。これは面内引張応力により面外方向へ分極しづらく、面内圧縮応力により面外へ分極しやすくなっているためであると考えられる。これまでも述べてきたように、PMN-PT 薄膜の組成に対する結晶相・格子定数はバルクとは異なることが知られており、また薄膜構造によっても異なることが第 4 章で確認されていることから、この残留分極値の差は結晶相の違いに起因する可能性もある。しかし、第 4 章における研究で多くの組成において P_r は PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si < PMN-PT/LNO/Si < PMN-PT/LSCO/LNO/Si となっていることから、圧縮応力が PMN-PT 薄膜の残留分極値を増加させることは明らかである。また、結晶相の相違を含めたバルク MPB 組成における残留分極値向上効果が圧縮応力にあるとも言える。

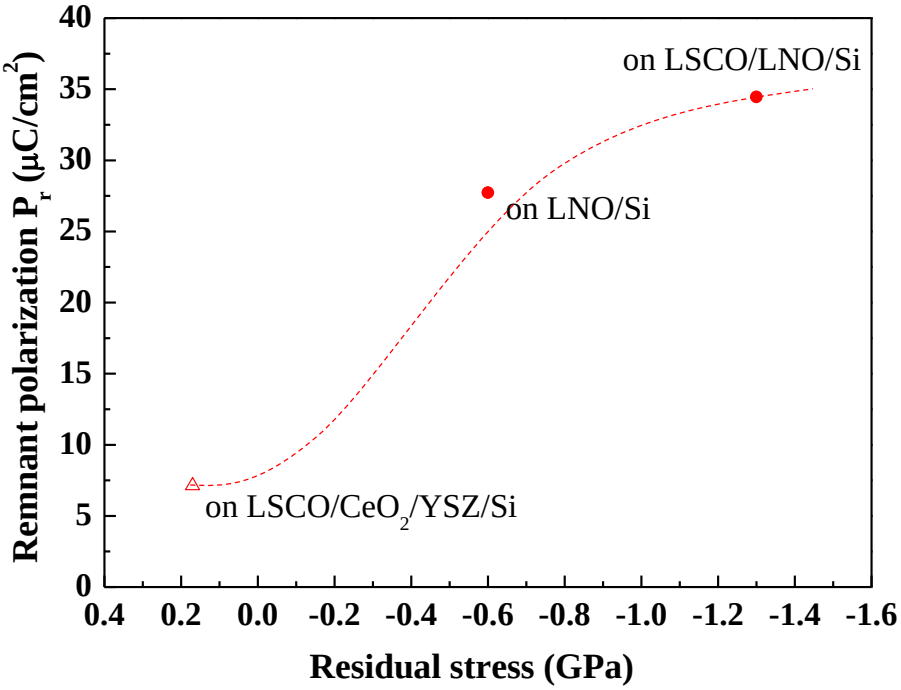


図 5-2　0.65PMN-0.35PT 薄膜の残留応力に対する残留分極値

5.3.　圧電特性と残留応力の関係

図 5-3(a)はエピタキシャル膜の PFM 測定結果である。エピタキシャル膜の変位量は非常に小さいため、Z スキャナのフィードバック電圧を変位量に変換した。図 5-3 (b)は一軸配向膜の PFM 結果であり、一軸配向膜に関しては、三角波で電圧を印加しながらカンチレバーに乗せた sin 波で変位量の傾きを検出させ、電圧に対する d_{33} をプロットさせている。また、得られる変位は純粋な圧電変位(結晶格子の歪)だけでなく、非 180°ドメイン壁の移動(ドメインスイッチング)による変位も含まれている。

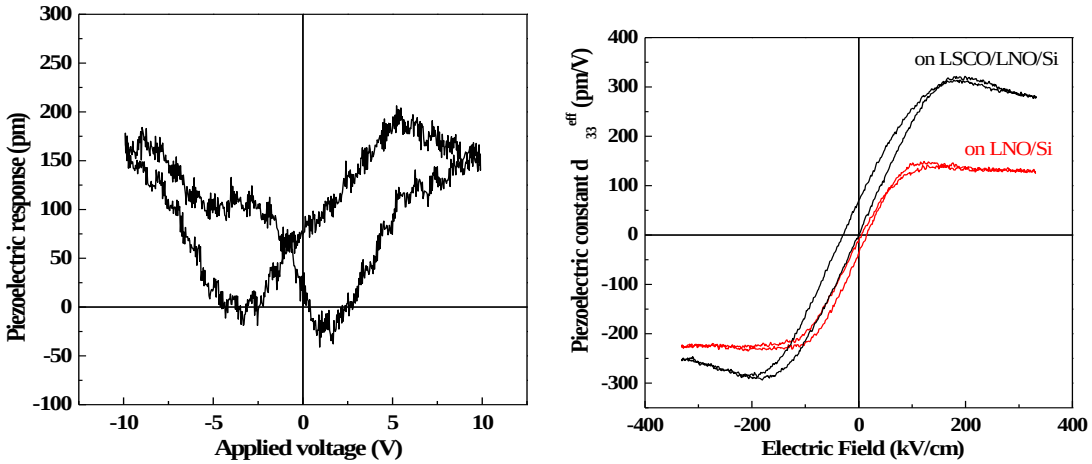


図 5-3　PFM 測定結果　(a)0.65PMN-0.35PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si、
(b)0.65PMN-0.35PT/LNO/Si 及び 0.65PMN-0.35PT/LSCO/LNO/Si

図 5-3 (a)に関しては最大印加電圧で最大変位量を割った値を実行圧電定数 d_{33}^{eff} とし、図 5-3 (b)に関しては圧電ループの最大値を d_{33}^{eff} とした。これらの値を残留応力に対してプロットし

たグラフが図 5-4 である。同時に、これまで報告されている 65/35 組成(100)配向をもつ PMN-PT 薄膜の d_{33}^{eff} [4-7 も同時にプロットした。これらの薄膜の残留応力は測定されていないため、基板と熱膨張係数差から予想される残留応力を用いた。そのため、実測値ではないが、我々の膜においては熱膨張係数差に基づく応力が支配的であり、実測値と予想値に大きな差はないことから、これらのプロットが実際と大きく異なることはないと思われる。

結果として、圧縮方向の応力が増加するにつれて実行圧電定数も増加していることが確認できた。この傾向から、圧縮応力の印加により PMN-PT 格子が面外方向へ歪みやすくなっていることが明らかとなった。気を付けなくてはいけないことは、強誘電体薄膜の圧電特性は膜厚依存性[8-11]があり、また、PMN-PT 薄膜の場合基板の種類により MPB 組成がシフトする[7,12,13]ことである。しかし、これまでに報告されている圧電定数の膜厚依存性は小さいことが多く、また、MPB 組成がシフトしていても薄膜の圧電性に与える影響は弱い応力下では小さい[7]と考えられる。また、第 4 章で示したように多くの組成領域で d_{33}^{eff} は PMN-PT/LSCO/CeO_2/YSZ/Si < PMN-PT/LNO/Si < PMN-PT/LSCO/LNO/Si となっていることからも、圧縮応力が圧電定数 d_{33} を向上させることは明らかである。PZT 薄膜においては Han らが基板を変えることで PZT 膜に残留する応力を変え、圧縮応力を印加することで圧電定数 d_{33} が上昇することを報告している[2]。しかし、残留応力は+0.1 GPa から－0.33 GPa と小さな変化であり、圧電定数も 50-100 pC/N と様々な因子で変化しうる範囲であった。本研究では汎用性の高い Si 基板上で残留応力を変えられた点及び、その残留応力の範囲が+0.17 GPa から－1.3 GPa と大きい点、実行圧電定数の変化が 20-300 pm/V と大きな変化をとったことに特徴がある。また Han らは PZT 薄膜では式 5-1 における d_0=64 pC/N、$\alpha=1.159\times10^{-7}$ m^2pCN^{-2} を報告している[5]。図 5-4 は曲線でフィッティングしているが、2 次関数で近似できると仮定すると、d_0=82.6 pC/N(=pm/V)、$\alpha=1.77\times10^{-7}$ m^2pCN^{-2} である。ストレスフリー状態の圧電定数 d_0 が PZT 薄膜よりも大きい理由として、PMN-PT がリラクサー型であり、セラミックスにおける圧電定数も PMN-PT の方が大きいことから説明できる。応力に対する比例定数 α が大きい理由は PMN-PT のヤング率が PZT よりも小さいことから、より小さな応力でより大きく変位できるためだと思われる。

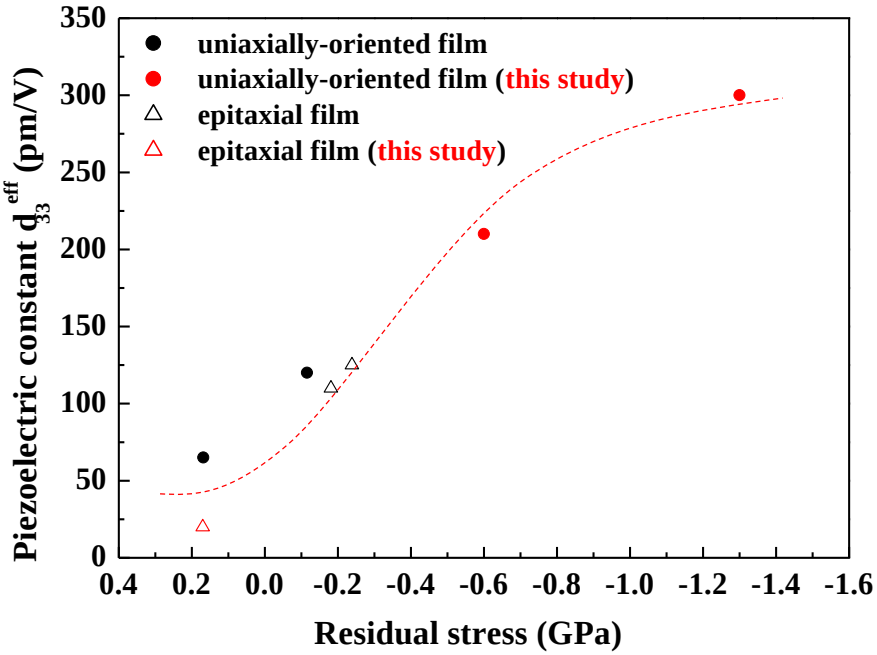


図 5-4　実行圧電定数 d_{33}^{eff} の残留応力依存性

しかし、一方で、圧縮応力が印加されたとしても単結晶やバルクの値には大きく及ばない。最適な圧電挙動は圧電単結晶・セラミックスの全ての軸が拘束されていないときに観測されるが、薄膜の場合、基板により一面が固定(クランピング)される。このクランピングは、力または電界を印加した際に伸長もしくは収縮する圧電体の挙動を制限する。これにより圧電定数が低下する[11,14-16]。理論的にこの圧電定数のクランピングによる減少は計算でき、基板に固定された圧電体に電圧を印加した際の変位量から求める実効圧電定数d_{33}^{eff}は次の式となる。

$$d_{33}^{eff} = d_{33} - 2d_{31}\frac{s_{13}^{E}}{s_{11}^{E}+s_{12}^{E}} \qquad (5\text{-}2)$$

このとき、d_{33}及びd_{31}は圧電定数、 s_{11}^{E}，s_{12}^{E}，s_{13}^{E}は定電界における弾性コンプライアンスである。ここに、MPB 組成の PMN-PT 単結晶を Si 基板上へ固定した際の実効圧電定数 d_{33}^{eff} を求めると 260 pm/V 程度である。セラミックスではより低くなる。計算に用いた物性値は表 5-1 にまとめた。

表 5-1　PMN-PT 単結晶の物性値[17]

Piezoelectric constants (pC/N)		Elastic compliances (pm^2/N)		
d_{33}	d_{31}	s_{11}^{E}	s_{12}^{E}	s_{13}^{E}
2820	−1330	69	−11.1	−55.7

−1.3 GPa の圧縮応力が印加された薄膜の d_{33}^{eff} は 300 pm/V と単結晶を基板上へ固定した値よりも高い。このことから、薄膜に印加される圧縮応力または多孔質 LNO バッファー層は基板のクランピングを軽減する効果があることが示された。

圧縮応力の増加に伴いほぼすべての組成における実行圧電定数が増加することも明らかとなった。そして圧縮応力の効果として、－1.3 GPa の応力が残留した PMN-PT 薄膜では結晶相境界付近の組成にすることにより 600 pm/V の圧電定数 d_{33}^{eff} が測定された(図 5-5)。これはこれまでの圧電体薄膜の報告の中では最大である。

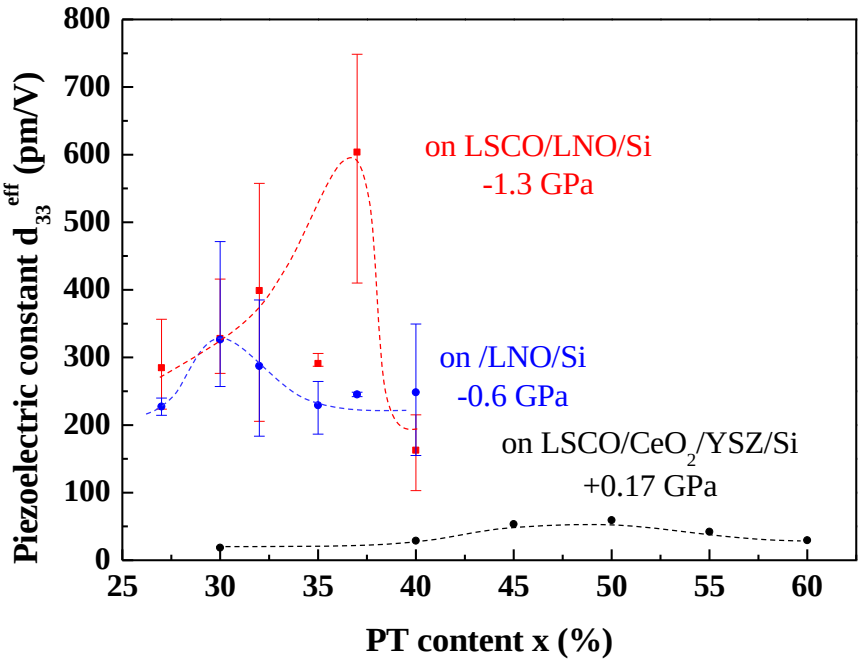


図 5-5　残留応力の異なる PMN-PT 薄膜の組成を変えて測定した圧電定数 d_{33}^{eff}

このような結果から、圧電定数 d_{33}^{eff} の向上には Si 基板上に導入するバッファー層による残留応力制御、すなわちストレスエンジニアリングが有用であることが示された。

5.4　まとめ

圧縮応力の向上に伴い残留分極値及び圧電定数 d_{33}^{eff} が向上することが明らかとなった。この結果は圧縮応力の残留により PMN-PT 格子が面外方向へ歪みやすくなったためであると考えられる。以上より Si 基板上でのストレスエンジニアリングが PMN-PT 薄膜の圧電定数の向上に寄与するという新しい知見が得られた。さらに、大きな圧縮応力の印加されていた LSCO/LNO/Si 上 0.63PMN-0.37PT 薄膜において d_{33}^{eff}=600 pm/V というこれまでの圧電体薄膜の報告の中では最大の圧電定数を得た。

参考文献

[1] Enhancement of Ferroelectricity in Strained $BaTiO_3$ Thin Films, K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, Science **306** (2004) 1005-1009

[2] Stress-controlled $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thick films by thermal expansion mismatch between substrate and $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ film, G. Han, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, D.-S. Park, C.-W. Ahn, S. Priya, D.-Y. Jeong. J. Appl. Phys. **110** (2011) 124101

[3] Strain-Induced Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films on a Si wafer with Controlled Oxide Electrode Structure, Tomoya Ohno, Masaaki Ishiduka, Takashi Arai, Hiroaki Yanagida, Takeshi Matsuda, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 09La13

[4] Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes, M. Detallea, G. Wanga, D. Re´miensa, P. Ruteranab, P. Rousselc, B. Dkhil, J. Crystal Growth **305** (2007) 13

[5] Structural properties of $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–0.35PbTiO_3$ relaxor ferroelectric thin films on $SrRuO_3$ conducting oxides, J. H. Lee, M. R. Choi, W. Jo, J. Y. Jang, M. Y. Kim, Ultramicroscopy **108** (2008) 1106

[6] Dielectric and electromechanical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, J. M. Gregg, J. Appl. Phys. **93** (2003) 9924

[7] Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ films grown on $(100)_cSrRuO_3||(100)SrTiO_3$ substrates by metal-organic chemical vapor deposition, S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, J. Sakai, J. Appl. Phys. **100** (2006) 054110.

[8] Thickness dependence of piezoelectric property of ultrathin $BiFeO_3$ films, J.L. Zhao, H.X. Lu, J.R. Sun, B.G. Shen, Physica B **407** (2012) 2258

[9] Thickness dependence of submicron thick $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ films on piezoelectric properties, D.-J. Kim, J.-H. Park, D. Shen, J. W. Lee, A. I. Kingon, Y. S. Yoon, S.-H. Kim, Ceramics International **34** (2008) 1909-1915

[10] Effects of Thickness on Piezoelectric Properties of Highly Oriented Lead Zirconate Titanate Films, G.-T. Park, C.-S. Park, J.-J. Choi, J.-W. Lee, H.-E. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 2314–2316

[11] PZT thick films on different ceramic substrates; piezoelectric measurements, H. Uršič, M. Lowe, M. Stewart, M. Hrovat, D. Belavič, J. Holc, M. S. Zarnik, M. Kosec, M. Cain, J. Electroceram **20** (2008) 11

[12] The influence of thermal stresses on the phase composition of $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3– 0.35PbTiO_3$ thick films, Hana Uršič, Marina Santo Zarnik, Jenny Tellier, Marko Hrovat, Janez Holc, Marija Kosec, J. Appl. Phys. **109** (2011) 014101

[13] Influence of the substrate on the phase composition and electrical properties of 0.65PMN–0.35PT thick films, H. Uršič, M. Hrovat, J. Holc, J. Tellier, S. Drnovˇsek, N. Guiblin, B. Dkhil, M. Kosec, J. Eur. Ceram. Soc. **30** (2010) 2081

[14] Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films, K. Lefki and G. J. M. Dormans, J. Appl. Phys. **76** (1994) 1764

[15] Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, J. Appl. Phys. **100** (2006) 051606

[16] Experimental investigation into the effect of substrate clamping on the piezoelectric behaviour of the thick-film PZT elements, R. N. Torah, S. P. Beeby, N. M. White, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 1

[17] Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain $0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$- $0.33PbTiO_3$ single crystals, R. Zhang, B. Jiang, W. Cao, J. Appl. Phys. **90** (2001) 3471

第六章

結言

本研究では、今後期待される巨大圧電応答の起源解明のための足掛かりとなる高品質な PMN-PT 薄膜の作製を目的とした。さらに、薄膜では基板の影響を強く受けるため、残留応力が薄膜の電気特性に及ぼす影響を明らかにすることを目指した。

第 2 章では、半導体技術への応用を最終目標として比較的安価な Si 基板上に CSD を用いて PMN-PT 薄膜を形成した場合に大きな影響を与えるプロセス因子の影響を調査した。本章では前駆体溶液調製時の分子設計やその後の熱処理方法が PMN-PT の特性に大きな影響を与えることを明らかにした。結果として、Si 基板上で(100)配向する LNO バッファー層の導入や熱処理条件の最適化により、薄膜としては大きな比誘電率 4000 を示す (100)一軸配向した PMN-PT 単相薄膜の作製に成功した。

第 3 章では Si 基板上に CSD により PMN-PT エピタキシャル成長膜の作製を試みた。結果として PLD 法で LSCO/CeO_2/YSZ バッファー層を導入し、均質な PMN-PT 前駆体溶液を作製することで、溶液法を用いても Si 基板上にエピタキシャル成長膜が作製できることを示した。CSD で Si 基板上に PMN-PT 薄膜を作製した例は初めてであり、このエピタキシャル成長膜は半値全幅 FWHM が 0.57°と結晶性が非常に高く、一軸配向膜と比べて面内に界面が少ないことから、近年注目の集まっている高速光通信デバイスへの応用が期待される。

第 4 章では PMN-PT 薄膜の結晶相境界に及ぼす残留応力の影響について調査した。まずバッファー層構造を変えることで Si 基板上での応力制御を試みた。結果として Si 基板上でバッファー層に多孔質 LNO 層を用いることで Si 基板からの引張応力を緩和し、PMN-PT 薄膜に熱膨張係数差に基づく圧縮応力を印加することに成功した。さらに、より緻密で熱膨張係数の大きな LSCO を LNO/Si 上に導入することで、−1.3 GPa と非常に大きな圧縮応力を PMN-PT 薄膜中に残留させた。一方 Si 基板上にエピタキシャル成長した膜には理論通り引張応力が残留することも確認できた。また、このように残留応力を変えた PMN-PT 薄膜の圧電定数の最大値はバルクのそれと比べて PT 過剰側へシフトしていた。一軸配向膜とエピタキシャル成長膜ではそのシフトの様子が異なり、エピタキシャル成長膜の圧電定数の最大値は一軸配向膜と比べて大きく PT 過剰側へシフトすることが明らかとなった。一軸配向膜については、圧縮応力が大きい方がシフトの幅が大きかった。これらの結果から、MPB あるいは圧電定数の最大値をとる組成は、残留応力だけでなく、薄膜構造の影響も受けることが示唆された。

第 5 章では PMN-PT 薄膜の電気特性に及ぼす残留応力の影響について調査した。結果として、圧縮応力の増加に伴い PMN-PT 薄膜の残留分極値 P_r 及び実行圧電定数 d_{33}^{eff} が増加することを明らかにした。これは面内圧縮応力により膜厚方向へ PMN-PT 格子が歪みやすくなったためであり、圧電性に対する応力誘起効果が初めて示された。また、大きな圧縮応力の印加に成功した LSCO/LNO/Si 基板上の 0.63PMN-0.37PT 薄膜において、これまでの報告の中で最大の実効圧電定数 d_{33}^{eff}=600 pm/V を実現した。

以上の様に本研究では、CSD 法におけるプロセッシングの最適化と、Si 基板上における残留応力制御及び MPB 組成の探索をした結果、緩和型強誘電体 PMN-PT 薄膜における残留応力の影響を明らかにした。そして、これまでにない高い圧電定数を示す PMN-PT 薄膜や高速光通信デバイスへ応用が期待されるエピタキシャル成長薄膜の作製に成功した。これらの研究は、緩和型強誘電体の今後の科学と技術に対して非常に大きな貢献が期待される。

今後の展望

本研究では緩和型強誘電体 PMN-PT 薄膜の特性向上を目指し、結果として薄膜としては最大の圧電・誘電特性が得られた。これらの特性は圧電アクチュエータやキャパシタとしての応用には十分である。さらに、高品質なエピタキシャル成長膜も作製できたことから電気光学効果を利用した光通信デバイス等への応用も期待される。一方で、緩和型強誘電体のキュリー点や強誘電相転移温度は PZT と比べると低い。温度安定性や長期間利用信頼性はデバイス応用には重要となってくる。さらに、高電界も小さいことから作動条件や保管条件における分極安定性が低い。そのため分極保持のために dc バイアスが必要となり、結果としてデバイスの複雑さやコストの増加につながる。また、圧電体薄膜にはその他にも数多くの応用が期待されている。たとえばハイパワートランスデューサやトランスフォーマなどの共振デバイスがある。しかし、機械的品質係数が小さいことからこれらの応用には限界がある。これらの問題点の解決が、本研究で得られた高圧電定数を有する PMN-PT 薄膜の応用の幅を広げる。緩和型強誘電体薄膜における今後の展望は、単結晶における特性の改善の歴史に学ぶことができる。

単結晶では第一世代として代表的な緩和型強誘電体とチタン酸鉛の固溶体である PMN-PT や PZN-PT の高品質化が研究されてきた。その後第二世代として高い電気機械特性を有したまま広い温度領域での応用に広げるための試みがなされてきた。3 成分系 PIN-PMN-PT や PMN-PZT でキュリー点は 200ºC 程度まで向上した。第三世代として、PZT の場合と同様に、ドーパントの添加が試みられてきた。たとえば、Mn ドープにより PIN-PMN-PT や PMN-PZT の機械的品質係数が 5 倍以上向上している。

緩和型強誘電体薄膜においても PZT 等との固溶体作製によりキュリー点の劇的な向上が期待され、応用の幅が広がると予想される。その後、ドープ等により種々のデバイスに適した性能に調整することが可能となる。同時に、本研究で解明された残留応力が物性に与える影響や、その制御方法を組み合わせることで、集積回路と一体動作するデバイスの高性能化が可能となると期待される。