

(課程博士・様式7) (Doctoral qualification by coursework, Form 7)

学位論文要旨

Abstract of Doctoral Thesis

専攻：光・ナノ物質機能専攻 氏名：新井貴司

Course: Department of Optoelectronics and Nanostructure Science Name: Arai Takashi

論文題目：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

Title of Thesis: Effects of residual stress on electrical properties of lead magnesium niobate titanate thin films

論文要旨：

Abstract：

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。このような未来技術では、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 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 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っていない。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。

本研究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 基板上に化学溶液法(CSD)を用いて PMN-PT 薄膜を作製した。強誘電体薄膜の高品質化のためには化学溶液法によるケミカルプロセスの設計と最適化が不可欠である。前駆体溶液調製時の分子設計やその後の熱処理方法に至るまで、多くの因子が強誘電体薄膜の特性に影響を与える。本研究ではまず合成条件が 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。すなわち、Si 基板上で(100)配向する LaNiO_3 バッファ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。さらに、PLD 法で Si 基板上に $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ バッファ層をエピタキシャル成長させることで、PMN-PT 薄膜のエピタキシャル成長にも成功した。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。

このような高品質な薄膜を用いて、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。

通常、Si 基板上では熱膨張係数差に基づく引張応力が強誘電体薄膜中に残留してその電気特性は低下する。一方、圧縮応力が印加された薄膜の強誘電特性やキュリー点は向上することが報告されているが圧電性に関する報告はない。また、残留応力は結晶相境界 (MPB) のシフトも引き起こすとされている。PMN-PT の場合、PT の割合が増えるにつれて菱面体晶から正方晶、単斜晶と結晶系が変化していく。PMN-PT の場合、単斜晶領域付近で最大の誘電性と圧電性を示すため、残留応力の影響を明らかにすることはデバイス応用のために必須である。しかし残留応力が PMN-PT 薄膜の特性に及ぼす影響を調査した研究はこれまでにない。本研究では、Si 基板上でバッファ層に多孔質 LaNiO_3 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 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ を LaNiO_3/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。その結果、これらの薄膜の残留分極値と実効圧電定数 d_{33}^{eff} が圧縮応力の増加に伴い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、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。また、大きな圧縮応力の印加に成功した $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}$ 基板の $0.63\text{PMN}-0.37\text{PT}$ 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 $d_{33}^{\text{eff}}=600 \text{ pm/V}$ を実現した。

以上の様に本研究では、化学溶液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。