

称号及び氏名 博士（工学） 氏本 勝也

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「Control of Ferroelectric Domain Structure of BiFeO<sub>3</sub> Epitaxial Films for Piezoelectric Device Applications  
(BiFeO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の圧電デバイス応用に向けたドメイン構造の制御)」

論文審査委員 主査 藤村 紀文

副査 秋田 成司

副査 内藤 裕義

## 論文要旨

圧電効果は機械的エネルギーと電気的エネルギーを相互変換できることから、アクチュエーター、センサー、弾性表面波フィルター、超音波トランスデューサーなど様々なデバイスに応用されている。近年では、微小電気機械システム (MEMS) に圧電体薄膜を利用することで、これらのデバイスの小型化および高性能化だけでなく微小総合分析システム ( $\mu$ TAS) や振動発電素子などを開発できることから、Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> を代表とする鉛系の強誘電体薄膜の圧電特性に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、薄膜では結晶粒径が小さい、基板からの拘束歪に起因して導入される格子欠陥の密度が高い、などの原因で非 180°ドメイン壁の運動が抑制されるため、大きな圧電応答が得られないことが特性向上の妨げとなっている。

一方でリラクサー系強誘電体単結晶において、外場の印加方向への分極軸の角度の変化に起因した巨大な圧電応答が生じるエンジニアード・ドメイン構造の有用性が報告されている。複数の分極軸それぞれに対して等価な方向へ外場を印加することができる構造であることから非 180°ドメイン壁の運動を伴わないため、薄膜においても効果的であると考えられる。また、分極量の大きい材料ほど分極軸の角度が変化したときに生じる圧電応答が大きくなることが期待できる。そこで本研究では、100 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> もの巨大な自発分極量を示し、高いキュリー一点(T<sub>c</sub>;850°C)を有する非鉛強誘電体 BiFeO<sub>3</sub> に着目した。BiFeO<sub>3</sub> の結晶系は菱面体晶であり<111>方向に分極を有するため、(001)に配向させることでエンジニアード・ドメイン構造を形成することができる。BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の圧電特性については既に走査型プローブ顕微鏡を用いて微視的な逆圧電応答を評価した結果は数多く報告されているものの、薄膜では格子不整

合歪によって正方晶や単斜晶に結晶系が変化しやすく、それに伴ってドメイン構造も変化するため、鉛系強誘電体薄膜の圧電特性に匹敵するような結果はまだ得られていない。一方で、**BiFeO<sub>3</sub>**には一般的な強誘電体に比べて低い比誘電率( $\epsilon_r$ ;100)を有するという特徴がある。機械エネルギーから電気エネルギーに変換する正圧電効果においては、 $e_{31,f}$ 定数（実行横圧電応力定数）と  $\epsilon_r$ （非誘電率）を用いた $(e_{31,f})^2/\epsilon_r$ で性能指数が与えられることから、振動発電などの応用に **BiFeO<sub>3</sub>**薄膜は適した特性を有していると考えた。

このような背景を踏まえて本研究では、**BiFeO<sub>3</sub>**薄膜の正圧電特性を向上させるための結晶系およびドメイン構造の設計指針を明らかにすることを目的とした。まず、良好な強誘電特性を有するエピタキシャル薄膜を作製するために、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いた製膜において、製膜機構の改造を含め、薄膜の成長条件の検討を行った。次に、**BiFeO<sub>3</sub>**エピタキシャル薄膜の強誘電特性、ドメイン壁の運動、およびエンジニアード・ドメインが圧電応答におよぼす影響を調べた。得られた知見から、格子不整合歪を用いてドメイン構造を制御することで強誘電体薄膜の圧電特性を向上させる新しい手法を考案し、その有効性について議論した。

本論文は全 6 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、PLD 法による強誘電体薄膜の製膜において重要な問題となるドロップレットの発生機構とその抑制方法について検討した。**ArF** エキシマレーザを **BiFeO<sub>3</sub>** 単相の焼結体ターゲットに照射すると **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** や **Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>** などの **Fe** 過剰の異相がターゲット上に析出し、これがターゲット表面の平坦性の低下およびドロップレットの発生に寄与していることを明らかにした。レーザの照射回数が増加するとターゲット表面にはレーザの入射方向を向いた柱状構造が形成し、その形成は **BiFeO<sub>3</sub>** が単相として結晶化する製膜条件の範囲内で、レーザエネルギー密度、ターゲットの密度および粒径には依存しなかった。そこで、様々な方向からレーザが照射するようにターゲットの駆動機構を開発した。その結果、ターゲットの表面を平坦に維持した状態で製膜することが可能となり、薄膜に存在するドロップレットの数を 0.3 個/ $\mu\text{m}^2$  まで大幅に減少させることができた。この駆動機構を用いて、(001)**SrRuO<sub>3</sub>**/(001)**SrTiO<sub>3</sub>** 基板上に **BiFeO<sub>3</sub>** を製膜したところ、結晶性および配向製は駆動機構を用いなかった場合と比べて、大きな変化がなかった。一方で電気特性においては、絶縁破壊電界が 140 から 290kV/cm に向上し、分極反転に必要な電界（抗電界）が 112 から 82kV/cm に低下した。ドロップレットの堆積に伴って生じる欠陥を減少させることで、リーク電流および抗電界を低減することができた。これらの検討によって良好な強誘電特性を示すエピタキシャル薄膜を成長させるための製膜プロセスを確立することができた。

第 3 章では、**BiFeO<sub>3</sub>** エピタキシャル薄膜の伝導機構を議論した。**BiFeO<sub>3</sub>** は Mott 絶縁体であり、典型的なバンド絶縁体と比較してリーク電流特性に問題があることが応用上の課題として指摘されている。通常のキャパシタ構造を用いた評価方法では結晶粒界やドメイン壁などの微細構造の影響が大きくなるため、導電性の原子間力顕微鏡(AFM)プローブを用いて、

単一の結晶粒およびドメインにおいて局所的な電気特性を評価することができる測定機構を構築し、 $\text{BiFeO}_3$ の本質的な伝導および強誘電特性を調べた。製膜した $\text{BiFeO}_3$ エピタキシャル薄膜の電気特性は、 $100\ \mu\text{m}\Phi$ の上部電極を用いた電気特性の評価では、オーミック伝導に支配された大きなリーク電流を示した。一方で、単一の結晶粒内部においては、強誘電性に起因した履歴を有する逆圧電応答を示し、膜と下部電極のショットキーバリアに支配された伝導機構であることがわかった。ショットキー放出伝導においてリーク電流は電圧の平方根に対数比例する。アクチュエーターのような逆圧電応答を用いる応用と異なり、振動発電応用では正圧電効果で誘起される比較的小さな電圧のみが圧電体薄膜に印加されるため、リーク電流が $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の正圧電応答におよぼす影響は小さいと考えられる。

第4章では、基板からの格子不整合歪が $\text{BiFeO}_3$ エピタキシャル薄膜の結晶系および圧電特性におよぼす影響を調べた。基板と薄膜との熱膨張係数の違いによって生じる歪の影響を除外した状態で格子不整合歪の影響を議論するために、格子不整合は基板と下部電極の間に挿入した $\text{BiFeO}_3$ バッファ層を利用して制御した。基板およびバッファ層の内面の格子間隔をX線回折逆格子空間マッピング測定によって求めた結果から、バッファ層が無い場合と有る場合に $\text{BiFeO}_3$ 薄膜に生じる格子不整合歪はそれぞれ-1.3%および0.5%であることがわかった。格子不整合歪-1.3%の試料の結晶系は「内面方向に歪が導入された単斜晶」であるのに対し、格子不整合歪0.5%の試料の結晶系は「内外方向に歪が導入された単斜晶」であった。この2つの試料の残留分極および比誘電率に大きな違いは無いものの、局所的に大きなリーク電流を示す領域の密度が格子不整合歪を小さくすることによって減少した。さらに、格子不整合歪0.5%の試料では、逆圧電応答の向上が確認された。その圧電歪定数 $d_{33}(\text{AFM})$ は、格子不整合歪-1.3%の試料の約2倍である75pm/Vであった。この圧電応答の向上は分極量や誘電率の差では説明できないため、ドメインエンジニアリングの寄与によるものであること、その寄与は面内よりも面外に歪を有する単斜晶 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜において効果的であることを明らかにした。

第5章では、異なるドメイン構造を有する $\text{BiFeO}_3$ エピタキシャル薄膜の正圧電特性を評価し、エンジニアード・ドメインの効果、内因的寄与および外因的寄与を議論した。製膜温度を低く、膜厚を薄くするほど、大きな正方晶歪を有する小さな結晶粒が成長し、ドメイン壁密度が高くなることを明らかにした。作製した膜に対して、絶縁破壊および空間電荷による電界のスクリーニングが生じないように、パルス幅20 $\mu\text{s}$ のパルス電圧によって処理を行うことで、 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の正圧電特性を初めて評価することができた。また、 $\text{BiFeO}_3$ の正圧電応答においてもドメインエンジニアリングが効果的であり、これによって圧電応答が約2.7倍増加した。さらに、この正圧電特性の向上に対する自発分極量、比誘電率、ドメイン壁の運動および格子歪の寄与は無視できるほど小さいことが明らかになった。一方で、71°ドメイン壁密度が高くなるほど圧電応答は増加していることから、ドメイン壁自体の圧電応答の大きさが薄膜全体の圧電応答に大きく寄与していると考えられる。最終的に、2%の正方晶歪を有し、71°ドメイン壁密度がもっとも高い試料において $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜で報告されている最大値(21.9GPa)に匹敵する20.9GPaの発電性能指数を得ることができた。内面歪の増大や結晶

粒の微細化によって  $71^\circ$ ドメイン壁密度を増加させることで、鉛系材料を超える圧電特性の発見が期待できると総括できる。これらの結果は、薄厚や粒径を増加させることでドメイン壁の運動を促進させる従来の方法とは逆の材料設計がエンジニアード・ドメイン構造を有する  $\text{BiFeO}_3$  薄膜において効果的であることを示唆している。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は振動発電素子への応用を目指して、 $\text{BiFeO}_3$  薄膜の正圧電特性を向上させるための結晶系およびドメイン構造の設計指針を明らかにすることを目的とした研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) パルスレーザ堆積法による製膜において、レーザの照射によってターゲットの表面平坦性が低下することに伴うドロップレットの発生を抑制するターゲットの駆動機構を開発し、良好な強誘電特性を示すエピタキシャル薄膜を成長させる製膜プロセスを確立した。
- (2)  $\text{BiFeO}_3$  薄膜はリーク電流が応用上の課題として指摘されている。そこで、結晶粒界やドメイン壁の影響を除外した  $\text{BiFeO}_3$  の本質的な電気特性を評価できるシステムを構築し、微視的な電気伝導を解析した。ショットキー放出伝導が支配的であることを明らかにし、圧電効果を利用した発電におよぼす影響は小さいということを明らかにした。
- (3) 基板と下部電極の間に  $\text{BaTiO}_3$  をバッファ層として導入することで格子不整合歪を制御し、 $\text{BiFeO}_3$  薄膜の結晶系の制御に成功した。表面体晶  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の圧電歪定数  $d_{33}(\text{AFM})$  は、正方晶  $\text{BiFeO}_3$  の約 2 倍に向上し、 $\text{BiFeO}_3$  薄膜の圧電性の向上に関してドメインエンジニアリングが有効であることを明らかにした。
- (4) エピタキシャル歪を用いて  $71^\circ$ ドメイン壁密度を増加させることによって、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  薄膜で報告されている最大値( $21.9\text{GPa}$ )に匹敵する  $20.9\text{GPa}$  の発電性能指数を得ることができた。基板からの歪を緩和し、ドメイン壁の運動を促進させる従来の方法とは逆の材料設計が  $\text{BiFeO}_3$  薄膜において効果的であることを見出した。

以上の諸成果は、高いエネルギー変換効率を有する振動発電素子の実現に向けて新規に考案した強誘電体薄膜の材料設計の手法の有効性を示すものであり、本分野の物質科学および産業的な発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。