

## 2 その場レーザー照射による高結晶性非鉛圧電薄膜の開発

泉 宏和

### 1 目的

圧電薄膜は、電子デバイス、センサー、アクチュエーターなどの幅広い製品における必須材料であり、中でもチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)はきわめて優れた圧電性を示すことから、広く用いられている。しかしながら、有害元素である鉛を約 70 重量%含んでおり、「環境整合性」に優れた代替材料の開発が望まれている。これに対しピスマス系複合酸化物、とりわけ、結晶系が菱面体晶にひずみ、良好な圧電性を示すことが期待できる  $\text{BiScO}_3\text{-BiFeO}_3$  系固溶体は、有望な PZT 代替材料候補のひとつである。しかし、実用化に対しては、高価な Sc を用いているという問題点がある。我々はこれまでに、バルク体の  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$  系固溶体が常圧で合成可能であり、 $\text{BiFeO}_3\text{-BiScO}_3$  系固溶体と同様の格子ひずみを有していることを見出している。そこで本研究では、電子デバイスやセンサー材料としての実用化を目指し、Sc を Mg と Ti に置き換えた  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$  系固溶体薄膜の作製を検討した。成膜にはパルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用い、成膜に用いるレーザー光の一部を基板に照射しながら成膜を行うこと (その場レーザー照射) による低温結晶化の可能性についても検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$ 系バルク体の作製

目的相の組成が、 $90\text{BiFeO}_3\text{-}10\text{Bi(Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  となるように原料酸化物粉末を秤量・混合し、ペレット状に成形したグリーン体を仮焼 (730、3 時間) および焼成 (875、96 時間) することで、 $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$  系バルク体を得た。

#### 2.2 $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$ 系薄膜の作製

2.1 で得たバルク体をターゲットに用いる PLD 法により薄膜を作製した。Nd:YAG 第 4 高調波 ( $\lambda=266\text{nm}$ ) を繰り返し周波数 10Hz でターゲットに照射し、Pt/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 基板上へ膜を堆積させた。成膜雰囲気は酸素 1.3Pa とし、基板温度は室温から 500 まで変化した。一部の試料については、成膜用レーザーの一部をビームスプリッターによって分け、レンズで集光して基板に照射 (その場レーザー照射) しながら成膜した。

得られた薄膜について、X 線回折による結晶性の評価、誘電特性の評価、走査型プローブ顕微鏡による表面観察を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$ 系バルク体の作製

得られた  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$  系バルク体の X 線回折結果を図 1 に示す。わずかに異相である sillenite に帰属されるピークが見られるが、主相は、比較のために作製した  $\text{BiFeO}_3$  と同じく perovskite 相であった。

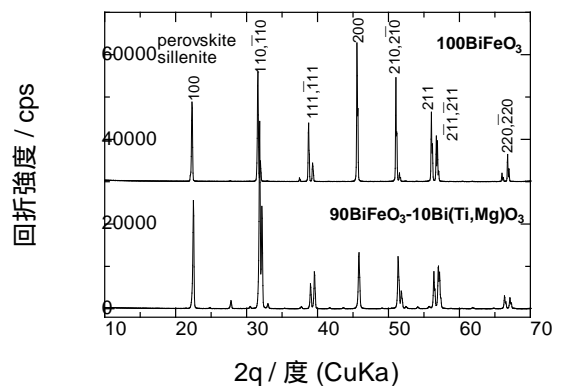


図 1 得られたバルク体の X 線回折パターン

#### 3.2 $\text{BiFeO}_3\text{-Bi(Mg,Ti)O}_3$ 系薄膜の作製

図 2 は、成膜時の基板温度を、室温から 500 まで変化したときに得られた試料の X 線回折パターンである。室温で作製した試料では回折ピークは見られず、非晶質であった。基板温度を 400 とすると異相に結晶化し、目的とする perovskite 相を得るには、450 以上の基板温度が必要であった。

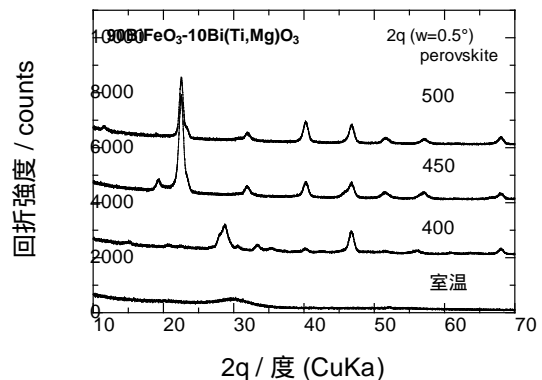


図 2 得られた薄膜の X 線回折パターン (基板温度依存性)

基板温度を 400 として得られる薄膜の結晶性に及ぼすその場レーザー照射エネルギー密度依存性を図 3 に示す。前述のように、通常の成膜では perovskite 相は得られなかったが、 $10\text{mJcm}^{-2}$  のレーザー照射を行いながら成膜すると、異相に加えて perovskite 相に帰属されるピークが出現した。さらに  $55\text{mJcm}^{-2}$  のレーザー照射を行うと、異相に基づくピークは消失し、ほぼ perovskite 単相の膜が得られた。これは、基板からの熱エネルギーだけでは十分ではない、perovskite 相に結晶化するために必要なエネルギーが、レーザー光により供給されたためと考えられる。

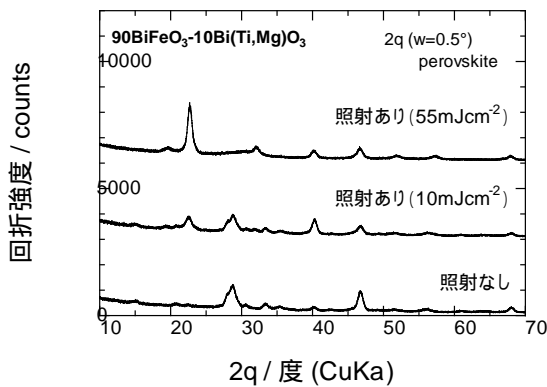


図 3 得られた薄膜の X 線回折パターン (その場レーザー照射のエネルギー密度依存性)

また、得られた薄膜の誘電特性を評価したところ、その場レーザー照射を行わなかったために perovskite 相に結晶化していなかった試料では、絶縁性が悪く誘電率の測定を行うことができなかった。これに対し、 $55\text{mJcm}^{-2}$  のレーザー照射を行いながら作製した試料では絶縁性が改善され (図 4)、比誘電率の電場依存性は強誘電体的にふるまうことが確認できた。

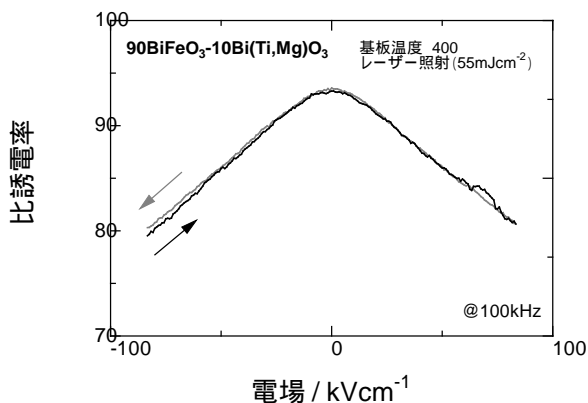


図 4 得られた薄膜の比誘電率 (基板温度 400、その場レーザー照射  $55\text{mJcm}^{-2}$ )

図 5 に、得られた薄膜表面の走査プローブ顕微鏡による観察結果を示す。その場レーザー照射を行わなかった場合(a)は、膜表面が粗く、結晶粒も粒径 100nm 以上と粗大であった。これに対して、その場レーザー照射を行った場合(b)は、膜表面が平滑になり、結晶粒も粒径数十 nm 程度であった。これらのことから、その場レーザー照射を行った試料では、結晶性および表面平坦性が改善された結果、リーク電流が小さくなり、比誘電率の測定が可能になったものと考えられる。

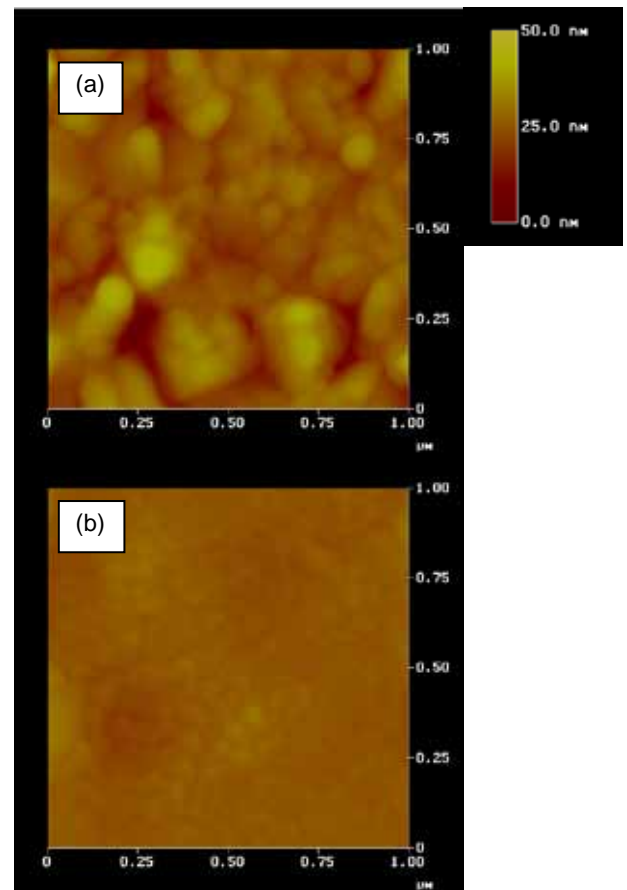


図 5 得られた薄膜の表面形態観察結果 (その場レーザー照射が(a)ない場合、(b)ある場合)

#### 4 結論

PLD 法による  $\text{BiFeO}_3-\text{Bi}(\text{Mg},\text{Ti})\text{O}_3$  系薄膜の作製において、その場レーザー照射が結晶化に及ぼす影響について検討した。通常の成膜ではペロブスカイト単相膜が得られない低温基板においても、その場レーザー照射を行うことで、表面平坦性と絶縁性が改善された  $\text{BiFeO}_3-\text{Bi}(\text{Mg},\text{Ti})\text{O}_3$  系の単相薄膜を得ることができた。

(文責 泉 宏和)

(校閲 柏井茂雄)