

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面 : 6.1 強誘電体薄膜

2024年9月17日(火) 13:00 ~ 17:45 会場 B3 (展示ホールB)

[17p-B3-1~18] 6.1 強誘電体薄膜

川江 健(金沢大)、譚 ゴオン(阪公大)

◆ 奨励賞エントリー

13:00 ~ 13:15

[17p-B3-1]

水熱法で作製した自己分極(001)配向エピタキシャル(Bi,K)TiO₃-PbTiO₃膜の結晶構造及び強誘電特性○(D)胡 雨弦¹、村下 太一¹、岡本 一輝¹、舟窪 浩¹ (1.東工大物院)

◆ 奨励賞エントリー

13:15 ~ 13:30

[17p-B3-2]

急速分極凍結によって誘起されたシアン化ビニリデン(VDCN)/酢酸ビニル(VAc)共重合体の圧電特性

○(M2)吉武 晃生¹、児玉 秀和²、中嶋 宇史¹ (1.東理大物工、2.小林理研)

13:30 ~ 13:45

[17p-B3-3]

BiFe_{1-x}Mn_xO₃エピタキシャル膜の結晶構造と電気的特性○(B)藤原 輝羅¹、Aphayvong Sengsavang¹、高城 明佳¹、高木 昂平¹、藤林 世霸音¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

13:45 ~ 14:00

[17p-B3-4]

SOI 基板上BiFe_(1-x)Mn_xO₃薄膜の作製と評価○(M1)高城 明佳¹、Aphayvong Sengsavang¹、藤林 世霸音¹、藤原 輝羅¹、村上 修一²、山根 秀勝²、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工、2.大阪技術研)

◆ 奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[17p-B3-5]

誘電率 ϵ^T と ϵ^S の差を用いた圧電薄膜の電気機械結合係数 k_{33}^2 の抽出○(M2)内田 拓希^{1,2}、浴田 航平^{1,2}、島野 耀康^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大先進理工、2.材研技術研究所)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

14:15 ~ 14:30

[17p-B3-6]

Non-destructive measurement of longitudinal piezoelectric properties for thin films

○Aphayvong Sengsavang¹, Meika Takagi¹, Yohane Fujibayashi¹, Kira Fujihara¹, Shuichi Murakami², Hidemasa Yamane², Norifumi Fujimura¹, Takeshi Yoshimura¹ (1.Osaka Metro. Univ, 2.ORIST)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[17p-B3-7]

(100)/(001)配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 膜における圧電応答の周波数依存性

○(D)中畑 美紀¹、岡本 一輝¹、石濱 圭佑²、清水 荘雄³、小金澤 智之⁴、Rosantha Kumara⁴、仲谷 友孝⁴、池田 理⁴、坂田 修身⁴、山田 智明^{5,6}、舟窪 浩¹ (1.東工大、2.東大、3.NIMS、4.JASRI、5.名古屋大、6.東工大MDX)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[17p-B3-8]

分極処理による強誘電体薄膜の焦電と電気熱量効果への効果

○宇佐美 潤¹、岡本 有貴¹、井上 悠¹、小林 健¹、山田 浩之¹ (1.産総研)

15:15 ~ 15:30

[17p-B3-9]

強相関強誘電体 YMnO_3 薄膜の電子準位と光誘起電流

○市川 颯大¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[17p-B3-10]

(Hf, Zr) O_2 バッファ層及びスピコート法を用いた強誘電体薄膜の作製

○片岡 莉咲¹、李 海寧¹、木島 健^{1,2}、山原 弘靖¹、田畑 仁¹、関 宗俊¹ (1.東大院工、2.(株)ガイアニクス)

15:45 ~ 16:00

[17p-B3-11]

強誘電体 BiFeO_3 薄膜上へのカーボンナノチューブ電極の作製

○(M1)籠林 慶己¹、中嶋 誠二¹、大坂 藍¹、藤沢 浩訓¹ (1.兵庫県大工)

◆ 奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[17p-B3-12]

エピタキシャル PbZrO_3 薄膜の分極ダイナミクスが電気光学特性に与える影響

○近藤 真矢¹、近藤 陽香¹、山田 智明²、寺西 貴志¹、岸本 昭¹ (1.岡山大、2.名大)

16:15 ~ 16:30

[17p-B3-13]

高信頼性FeRAM向けのMOCVD-PZTとスパッタPLZTの非対称二重層構造を備えた新規強誘電体キャパシタ

○王文生¹、中村 亘¹、恵下 隆¹、中林 正明¹、高井 一章¹、末沢 健吉¹、及川 光彬¹、佐藤 のぞみ¹、小澤 聡一郎¹、永井 孝一¹、三原 智¹、彦坂 幸信¹、齋藤 仁¹ (1.富士通セミコンダクターメモリソリューション)

16:30 ~ 16:45

[17p-B3-14]

水熱微粒子分散液を用いたチタン酸バリウム薄膜のインクジェット形成

○山口 正樹¹、中島 世龍¹、山本 孝² (1.芝浦工大、2.大阪公大)

16:45 ~ 17:00

[17p-B3-15]

HAFer技術開発の為の時間分解SNDM法

○長 康雄¹、山末 耕平² (1.東北大未来科学、2.東北大通研)

17:00 ~ 17:15

[17p-B3-16]

実用的強誘電体記録を目指したPZT大面積記録媒体の開発

○長 康雄¹、平永 良臣² (1.東北大未来科学、2.東北大通研)

◆ 奨励賞エントリー

17:15 ~ 17:30

[17p-B3-17]

(Ba,Sr)TiO₃薄膜を用いた強誘電体トンネル接合素子の作製と
メモリシティブ特性の評価

○(M1C)武藤 祐暉¹、Xueyou Yuan¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明¹ (1.名大工)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 注目講演

17:30 ~ 17:45

[17p-B3-18]

Single-Crystalline PbTiO₃-Based Ferroelectric Memristors for Synaptic Plasticity Emulation

○(DC)李 海寧¹、木島 健^{1,2}、片岡 莉咲¹、山原 弘靖¹、田畑 仁¹、関 宗俊¹ (1.東大院工、2. (株) ガイ
アニクス)

水熱法で作製した自己分極(001)配向エピタキシャル (Bi,K)TiO₃-PbTiO₃ 膜の結晶構造及び強誘電特性

Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Self-polarized (001)-oriented Epitaxial (Bi,K)TiO₃-PbTiO₃ films grown by Hydrothermal Method

東工大物院, ○(D) 胡 雨弦, 村下 太一, 岡本 一輝, 舟窪 浩

Tokyo Tech, ○Yuxian Hu, Taichi Murashita, Kazuki Okamoto, Hiroshi Funakubo

E-mail: hu.y.ah@m.titech.ac.jp

【緒言】 正方晶ペロブスカイト型構造を持つ強誘電体は、基礎研究はもちろん、実際のデバイス応用においても広く研究されてきた。しかし、揮発性の高い成分の組成制御が困難であるため、正方晶強誘電体材料である(Bi,K)TiO₃(BKT)の研究は少なく、特に単結晶とエピタキシャル膜の報告例が少ない。我々は水熱法を用いて 200 °C で高品質の BKT 膜の作製に成功した^[1]。本研究では、水熱法により同じ正方晶構造で高い相転移温度を持つ PbTiO₃(PT)との固溶体の BKT-PT エピタキシャル膜を作製したので報告する。

【実験】 水熱法により、(100)_cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル x BKT-(1- x)PT 膜を 200 °C で作製した。出発原料である Bi(NO₃)₃ と Pb(NO₃)₂ の投入量比率を変化させ、 $x=0-1$ の全組成範囲の膜が作製できた。

【結果と考察】 全組成範囲で分極軸の(001)方向に配向した正方晶のエピタキシャル膜が作製できた。Fig. 1(a)に作製直後の x BKT-(1- x)PT ($x=0-1$) エピタキシャル膜の室温で測定した電界-誘電分極ヒステリシス曲線を示した。すべての組成範囲で 70-90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高い残留分極値を有した角型のヒステリシスが得られた。さらに、全ての膜では 50-120 の比較的低い比誘電率が得られた。Fig. 1(b-c)に組成が $x=0, 0.39, 1$ の x BKT-(1- x)PT 膜において、室温での印加電圧を変えて測定した膜厚方向の変位を示した。この図の傾き(赤線; 圧電定数 $d_{33, \text{eff}}$)は、印加電圧が小さい時でも、分極反転が観察される大きい時でも、同じ傾きを有することがわかり、製膜直後から分極方向はすべて分極軸に沿って上方向に揃っていることを示唆する。以上より、水熱法では、分極処理が不要な自己分極した分極軸配向のエピタキシャル膜が作製可能なことが明らかになった。

【謝辞】 本研究の一部は、文部科学省データ 創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122683430 の助成を受けたものです。**【参考文献】**[1] R. Kubota, A. Tateyama, Y. Ito, Y. X. Hu, T. Shiraishi, M. Kurosawa, and H. Funakubo., *J. Mater. Sci.*, **67** (2022) 14003-14014.

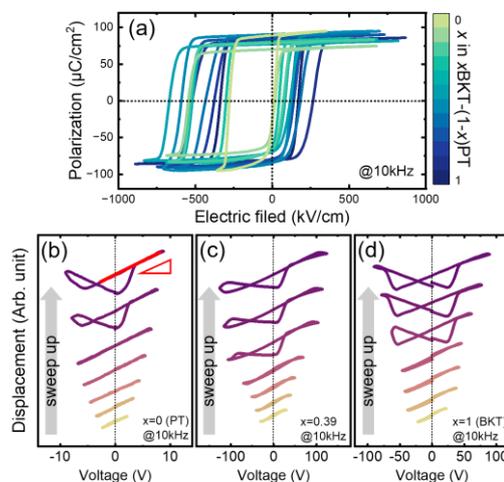


Fig.1 (a) Room temperature polarization-electric field curves measured at 10kHz for as-grown x BKT-(1- x)PT films. Room temperature voltage-displacement sweep up curves measured at 10kHz for as-grown (b) PT, (c) 0.39BKT-0.61PT, and (d)BKT films.

急速分極凍結によって誘起されたシアン化ビニリデン (VDCN) /酢酸ビニル (VAc) 共重合体の圧電特性

Piezoelectric properties of polyvinylidene cyanide (VDCN) / vinyl acetate (VAc)
copolymer induced by rapid polarization freezing

東理大物工¹, 小林理研²,[○](M2)吉武晃生¹, 児玉秀和², 中嶋宇史¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Kobayasi Inst.²,[○]Kosei Yoshitake¹, Hidekazu Kodama², Takashi Nakajima¹

E-mail: 8423552@ed.tus.ac.jp

【緒言】シアン化ビニリデン酢酸ビニル(VDCN/VAc)共重合体は、ガラス転移近傍で高い誘電率を示し、高電場を印加しながら冷却することで分極が凍結され、大きな圧電性を示す極性高分子である¹⁾。また、非晶性であるため柔軟性や成形加工性に優れ、圧電性を利用した応用も期待される。一方で、より大きな電場を印加し、分極凍結をすることが圧電性向上の鍵となる。そこで本研究では、高電場を印加しながら急速冷却する手法を開発し、VDCN/VAc 共重合体の圧電特性を評価したので、その結果について報告する。

【結果および考察】VDCN/VAc 共重合体の分極処理に関しては、誘電率が極大となる 165~170℃ 近傍でパルス電界を印加し、その後室温以下まで急冷し、分極凍結を行った。分極凍結後の特性評価については、複素誘電スペクトロスコピーを用いて行い、観測される圧電共鳴を解析することで、誘電、機械、圧電の全テンソル成分を決定した。ここで、分極軸方向を 3 軸、フィルム面内方向を 1 軸と定義している。Fig.1 に示すように、電気機械結合係数 k_{33} は印加電場 E_p との大きさに比例して増大し、代表的な強誘電性高分子である PVDF と同程度となる 0.176 が得られることを確認した。また、室温における圧電テンソルをまとめたものが Table.1 である。33 方向の圧電が支配的であることが明らかになった。分極凍結は長期にわたって維持されており、優れた圧電特性が発現可能であることから、VDCN/VAc 共重合体は高分子圧電材料として有望であると言える。

1) I. Seo, *Ferroelectrics*, **17** (1995) 45.

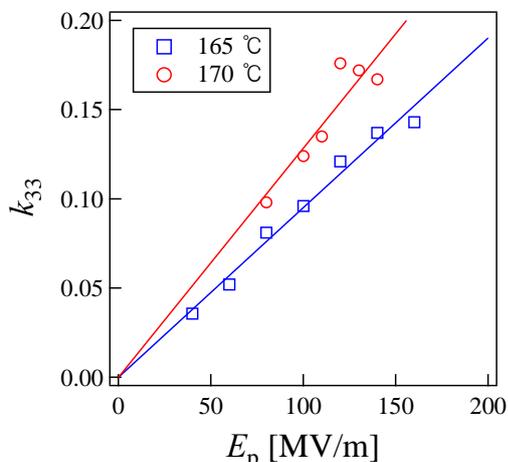


Fig.1 Dependence of electromechanical coupling k_{33} on poling electric field E_p .

Table.1 Piezoelectric and mechanical tensor components for VDCN/VAc copolymer.

k_{31} [-]	0.051
k_{33} [-]	0.18
d_{31} [pC/N]	3.0
d_{33} [pC/N]	-11
e_{31} [mC/m ²]	7.7
e_{33} [mC/m ²]	-80

BiFe_{1-x}Mn_xO₃ エピタキシャル膜の結晶構造と電気的特性

Crystal structure and electrical properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ epitaxial films

阪大工, °藤原 輝羅, Sengsavang Aphayvong, 高城 明佳, 高木 昂平, 藤林 世覇音,
藤村 紀文, 吉村 武

Osaka Metro. Univ., °K. Fujihara, S. Aphayvong, M. Takagi, K. Takaki, Y. Fujibayashi,
N. Fujimura, T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】近年、IoT 社会の実現に向けてエネルギーハーベスティング技術が注目されており、簡易な構造で高い変換効率が期待できる圧電振動発電に関する研究が活発に行われている。我々は大きい自発分極と低い誘電率を有し、高い振動発電性能指数を示す BiFeO₃ に着目している[1]。本研究では、リーク電流の低減や強誘電特性の向上が報告されている BiFe_{1-x}Mn_xO₃(BFMO)のエピタキシャル薄膜を Si 基板上に作製し、その結晶構造や電気的特性を調べた。

【実験方法及び結果】薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタ法を用いた。(100)Si ウエハ上にエピタキシャルバッファ層として TiN、下部電極兼バリア層として Pt、続いてシード層として LaNiO₃ を製膜した。BFMO を製膜する際は基板面内に 400 ~ 500°Cの温度傾斜を付けるコンビナトリアル法[3]を採用した。最後に Pt を製膜、ドライエッチングすることで上部電極を形成した。EPMA で測定した膜の組成はおよそ BiFe_{0.975}Mn_{0.025}O₃であった。X 線回折 2θ-ωスキャンおよびφスキャンの結果、(100)Si 上に BFMO が cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長していることが確認できた。また逆格子空間マッピングの結果から、基板温度が低温になるにつれて面内格子定数に対する面外格子定数の比(c/a)が大きくなることが示された。同条件で作製された BFO エピタキシャル膜と比較すると、どの基板温度においても BFMO の方が c/a が大きい値であった。格子体積については基板温度に対してほとんど変化しなかったが、BFO と比べると大きくなっていった。

異なる基板温度で作製した BFMO エピタキシャル膜の分極-電界特性を Fig. 1 に示す。残留分極量はリーク電流の影響が見られる 400°C付近を除くと高温の方が大きい値となり、BFO と比較してもかなり大きい値となっていた。また、比誘電率や誘電損失(tanδ)は周波数が大きくなるほど小さく、低温になるほど大きくなることが確認された。以上の結果から BFO は Mn ドープにより格子体積が大きくなり、強誘電特性も向上するが、基板温度が低いとリーク電流が増加するため、BFO よりも高い温度域での製膜が適していることが分かった。講演では上記の内容に加えて他の電気特性や X 線回折、圧電特性の測定結果についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Aramaki et al., *Sens. Actuators A*. 291167 (2019)
- [2] Y. Liu et al., *J. Mater Sci: Mater Electron*. **27**, 3095 (2016)
- [3] M. Murase et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SPPC05 (2020)

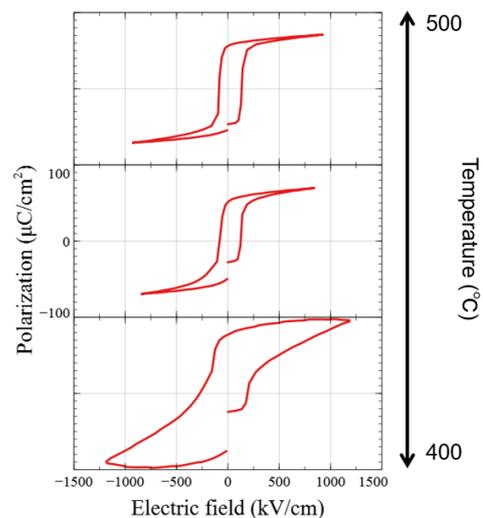


Fig. 1 Polarization-electric field hysteresis loops of BFMO films deposited at various temperature.

SOI 基板上 $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製と評価

Fabrication and evaluation of $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin film on SOI substrate

阪公大工¹, 大阪技術研² ◯(M1)高城 明佳¹, Sengsavang Aphayvong¹, 藤林 世覇音¹,
藤原 輝羅¹, 村上 修一², 山根 秀勝², 藤村 紀文¹, 吉村 武¹

Osaka Metro. Univ.¹, ORIST.², ◯M. Takagi¹, S. Aphayvong¹, Y. Fujibayashi¹, K. Fujihara¹,
S. Murakami², H. Yamane², N. Fujimura¹, T. Yoshimura¹

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】高い電気機械結合定数を持つ PZT は、圧電 MEMS デバイスで広く用いられている。しかし近年、環境保護の観点から代替となる非鉛の材料が模索されており、我々は大きな自発分極と低い比誘電率を持つ BiFeO_3 に注目している[1]。これまでスパッタ法のみを用いて(100)Si 基板上に BiFeO_3 エピタキシャル膜を形成できることを報告してきた[2]。本研究では、MEMS デバイスの作製に向けて、(100)SOI 基板上への成長やウェットエッチングによるパターニングなどの検討を行った。

【実験方法と結果】製膜は RF マグネトロンスパッタ法により作製した。33mm 角の(100)SOI 基板上に(100)Pt/TiN エピタキシャル下部電極を成長させ、続いて LaNiO_3 シード層を形成した。また BiFeO_3 薄膜のリーク電流特性の改善が報告されている[3]Feの一部を Mn で置換した $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (BFMO)薄膜を作製した。BFMO 膜の膜厚は約 700nm であった。最後に室温で Pt 上部電極を形成した。得られた試料に対して X 線解析を行った結果、BFMO は下部電極上に cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長していること、各層において(100)以外の異配向はほとんど見られないことが確認できた。

ドライエッチングで Pt 上部電極をパターニングした後、BFMO/ LaNiO_3 層のパターニングでは、40°C に加熱した 10%HCl を用いてウェットエッチングを行った。パターニング後の試料表面の顕微鏡写真(Fig.1)から、所望の形状にパターニングできていることを確認した。パターニング前後において測定した分極-電界曲線を Fig.2 に示す。作製した SOI 基板上 BFMO 薄膜が強誘電性を有すること、ウェットエッチングによるパターニング後においても顕著な劣化等が生じていないことがわかる。電流電圧特性を測定したところ、300 kV/cm の電界におけるリーク電流密度は 10^{-3} A/cm² オーダーであった。先行研究での報告例[3]と比較すると 1 桁ほど大きい値であったが、本試料と同一条件で製膜した Si 基板上 (100)エピタキシャル BiFeO_3 薄膜[2]と比較すると約 1 桁の改善があった。

【参考文献】

[1] M. Aramaki et al, *Sens. and Actuators., A* 191 167-173 (2019)

[2] 高城ら、第 71 回春季応物, 23a-12H-7

[3] S. K. Singh et al, *Appl. Phys. Lett.* 88, 262908 (2006)

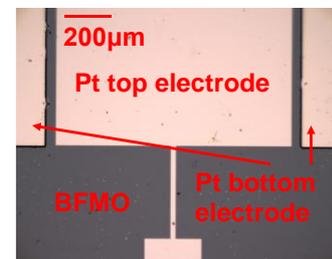


Fig.1 Optical micrograph of the sample after patterning of BFMO/LNO.

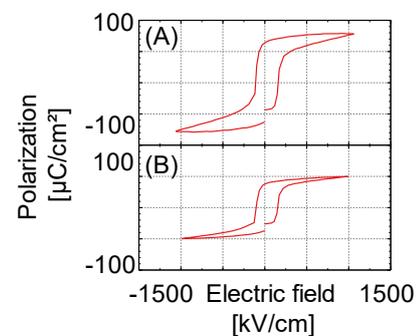


Fig.2 Polarization hysteresis loops (a) before and (b) after the patterning.

誘電率 ϵ^T と ϵ^S の差を用いた圧電薄膜の電気機械結合係数 k_{33}^2 の抽出

Intrinsic k_t^2 Evaluation Method from HBAR without Substrate Removal

Using the Difference between dielectric constant ϵ^T and ϵ^S

早大先進理工¹, 材研技術研究所²,

○(M2)内田拓希^{1,2}, (M2)浴田航平^{1,2}, (M2)島野耀康^{1,2}, 柳谷隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN², ○Hiroki Uchida^{1,2}, Kohei Ekida^{1,2}, Yokkoh Shimano^{1,2}, Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: hiroki.uchida@fuji.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

圧電デバイスの性能を評価するうえで、電気機械結合係数 k_t^2 は重要な指標である。 k_t^2 の評価では、一般的に、自立薄膜構造 (FBAR) が用いられる [1]。一方、基板が付いた状態の薄膜共振器 (HBAR) での k_t^2 の評価法も多数報告されている [2-5]。

本報告では、基板を除去せずに、電気機械結合係数 k_{33}^2 を測定する新手法を提案する。本手法では、RLC 電気共振を利用し、 k_{33}^2 を抽出する。まず、本提案と同じ手順をシミュレーション上で行い、算出した k_{33}^2 値がモデルに代入した k_{33}^2 値に一致するか調べた。実測データにおいても、本手法で HBAR から抽出した k_{33}^2 値と、従来の変換損失法で推定した k_t^2 値を比較した。

2. 本報告手法

電気機械結合係数 k_{33}^2 は、音波の基本共振周波数より低周波数での誘電率 ϵ^T と高周波数での誘電率 ϵ^S の差を利用して $k_{33}^2 = (\epsilon^T - \epsilon^S) / \epsilon^T = (C^T - C^S) / C^T$ より算出できる。さらに、圧電体の膜厚や電極面積を考慮すると、誘電率をキャパシタンスとしても問題ない。今回、 C^T は低周波極限でのアドミタンスの傾きを用いて算出した。一方で、高周波帯では電極抵抗の影響により、 C^S を同様に算出できない。そこで、寄生インダクタンス L_S を計算上で挿入して、生じた RLC 共振を用いることで電極抵抗の影響を避けて C^S を算出し、 k_{33}^2 を算出した。

3. 検証

Mason モデルの検証には、Au/ ScAlN/ Ti/ 石英ガラス基板 (共振周波数 $f_s = 550$ MHz) の定数を用いた。Fig.1 に示すように、RLC 共振より算出した C^S より求めた k_{33}^2 は RLC 共振周波数に対して振動する。RLC 共振周波数を音波励振 (青色) の影響がない周波数に合わせると、算出した k_{33}^2 値が入力

値 ($k_{33}^2 = 10\%$) に一致することがわかる。

4. 実験結果

実際の HBAR (基板付き共振器) Au/ Mg_{0.05}Zn_{0.95}O/ Ti/ 石英ガラス基板 (共振周波数 $f_s = 320$ MHz) に対して本手法を用いて圧電層の k_{33}^2 を抽出した結果 ($k_{33}^2 = 8.85\%$) を Fig.2 に示す。また、変換損失法で推定した k_t^2 値は 7.2% と推定され、本手法で抽出した k_{33}^2 値はおよそ妥当な値が得られた。

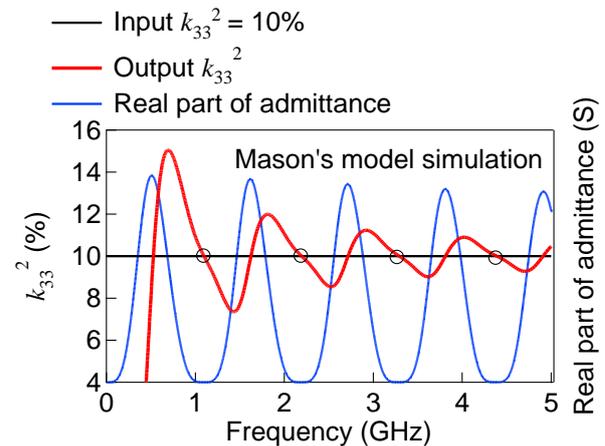


Fig.1 RLC resonance frequency dependence of k_{33}^2 in Mason's model simulation

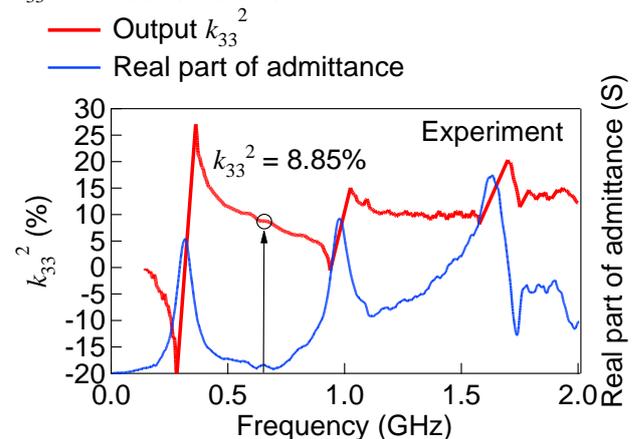


Fig.2 RLC resonance frequency dependence of k_{33}^2 in actual measurement

参考文献

- [1] "IEEE Standard on Piezoelectricity," *IEEE TUFFC* 43, 719 (1996).
- [2] T. Yanagitani, et. al., *JAP* 102, 024110 (2007).
- [3] Y. Zhang, et. al., *IEEE TUFFC* (2003).
- [4] 戸塚誠, 他, 圧電材料・デバイスシンポジウム (2018).
- [5] 島野耀康, 他, 圧電材料・デバイスシンポジウム (2023).

Non-destructive measurement of longitudinal piezoelectric properties for thin films

Osaka Metro. Univ.¹, ORIST²

°(D) S. Aphayvong¹, M. Takagi¹, Y. Fujibayashi¹, K. Fujihara¹, S. Murakami², H. Yamane²,
N. Fujimura¹, T. Yoshimura¹

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

[Introduction] Piezoelectric MEMS devices, provide a versatile platform for high-performance sensors, actuators, energy harvesters and filters, for Internet of Things (IoT) society. To develop piezoelectric MEMS devices, piezoelectric properties of thin films are commonly characterized in terms of the transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$, which is effective to account for the constraint of the film and substrate [1]. However, the measurement of the $e_{31,f}$ constants is a destructive test, e.g. by cutting the sample into a cantilevered beam shape [2]. Methods for measuring in wafer shape have also been reported, but it is difficult to measure the entire wafer surface [3,4]. In this study, the possibility of measuring the d_{33} coefficient by a quasi-static method using the direct piezoelectric effect as a non-destructive piezoelectric evaluation method is investigated.

[Experiment and Results] The epitaxial (100)BiFeO₃ films epitaxially growth on (100)Si substrate was used as a sample. The films were fabricated by combinatorial rf sputtering method. Epitaxially grown (100)Pt bottom electrodes were uniformly prepared on (100)Si substrate with a TiN buffer layer. Then, LaNiO₃ was uniformly deposited as a seed layer, and 800 nm-thick BFO film was fabricated with composition and temperature gradient. The composition ratio was various by using BiFeO₃ with 10% and 30% excess Bi targets, the substrate temperature is inclined perpendicularly to direction to the composition gradient. The XRD results confirm high quality epitaxial (100)BFO film in all of the condition on wafer. The d_{33} coefficient was measured by applying dynamic force on each point of the wafer. The sphere head contact probe with 3 mm diameter was used. A static preload of 1 N was applied to fix the sample, and 0.3 N (RMS) force was applied by an AC loading shaker with frequency of 40Hz to the sample. After poling treatment using pulse voltage, d_{33} was determined using the generated current. The distribution of the d_{33} on the combinatorial fabricated film is shown in Fig.1. As can be seen, d_{33} shows higher value in low temperature areas. This result is roughly consistent with the previous, in which $|e_{31,f}|$ of ~ 6 C/m² are obtained only at 440°C region, and unable to be measured at higher temperature region [5]. Further analysis in piezoelectric properties of thin film by d_{33} coefficient and the relationship with $e_{31,f}$ and will be discussed.

[References] [1] P. Muralt et al, Sens. Actuators A: Phys. 53, 398 (1996). [2] I. Kanno et al, Sens. Actuators A: Phys. 107, 68 (2003). [3] J.F. Shepard Jr. et al., Sensors and Actuators A, 11, 133 (1998). [4] K. Takada et al, Appl. Phys. Lett. 119 (3), 032902 (2021). [5] S. Aphayvong et al, the 71st JSAP Sprint Meeting, 23a-12H-8 (2024).

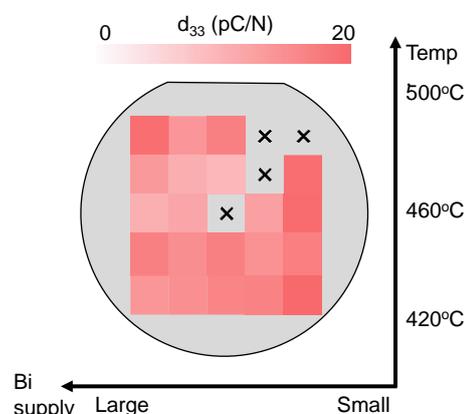


Fig.1. Distribution of d_{33} coefficient on combinatorial fabricated BFO film wafer.

(100)/(001)配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 膜における圧電応答の周波数依存性

Frequency dependence of piezoelectric response for (100)/(001)-oriented tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films

東工大¹, 東大², NIMS³, JASRI⁴, 名古屋大⁵, 東工大 MDX⁶ ○(D)中畑 美紀¹, 岡本 一輝¹,
石濱 圭佑², 清水 荘雄³, 小金澤 智之⁴, Rosantha Kumara⁴, 仲谷 友孝⁴, 池田 理⁴,
坂田 修身⁴, 山田 智明^{5,6}, 舟窪 浩¹

Tokyo Tech.¹, Univ. Tokyo,² NIMS³, JASRI⁴, Nagoya Univ.⁵, MDX Tokyo Tech.⁶ ○M. Nakahata¹,
K. Okamoto¹, K. Ishihama², T. Shimizu³, T. Koganezawa⁴, R. Kumara⁴, T. Nakatani⁴,
O. Ikeda⁴, O. Sakata⁴, T. Yamada^{5,6}, H. Funakubo¹ E-mail: nakahata.m.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)薄膜は圧電 MEMS 応用で広く使用されている^[1]。我々は組成相境界を用いない、正方晶の(100)/(001)膜のドメインスイッチングによる圧電性向上を提案してきた^[2-3]。(100)/(001)配向のようなマルチドメイン構造を持つ系の場合には、ドメイン間の相互作用により複雑な挙動を示すと考えられるが、これまで結晶構造の詳細な解析は十分に検討されていない^[4]。例えば、基板拘束のある膜においては、電界印加時に面外方向の格子収縮が確認されているが^[5,6]、その機構は未だ不明である。本研究では、(100)/(001)配向した正方晶 PZT エピタキシャル膜の圧電応答を電界下 X 線回折(XRD)により評価した。電界印加下でのドメインの面外格子定数およびドメインの体積分率の変化の観察を行い、内因的・外因的圧電応答について周波数を変えて解析を行った。

【実験方法】パルスレーザー堆積法により膜厚 1400 nm の(100)/(001)配向した正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を(100)_cSrRuO₃/(100)Pt/(100)ZrO₂/(100)Si 基板上に作製した。得られた PZT 膜上に直径 200 μm の Pt 上部電極を作製し、レーザー干渉計を用いて巨視的な圧電応答の測定を行った。また、DC および 10 kHz のパルス波を用いて電界印加中の XRD 測定を行い、電界印加中の面外および面内の格子定数の解析を含めた結晶構造評価を行った。

【結果と考察】膜厚 1400 nm の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 膜について、印加電界による(001)配向ドメイン(c-ドメイン)および(100)配向ドメイン(a-ドメイン)の面外および面内格子定数の変化率を Figure1 に示す。面外方向の c-および a-ドメインの格子定数は共に電界印加中に収縮していることが確認できた。一方、面内方向の格子定数は電界印加中にすべて伸長していた。この膜では、電界印加時に a-ドメインから c-ドメインへのドメインスイッチングが観察され、スイッチングによって発生する膜全体の面内方向の歪みを、面内格子伸長によって緩和している可能性が示唆された。さらに、電界印加方向に分極軸をもつ c-ドメインの格子変形には、周波数依存性があることが明らかとなった。

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省データ 創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122683430 の助成を受けたものです。放射光実験は SPring-8 一般研究課題 2023B1892, 2024A1778 で行われました。

【参考文献】

- [1] P. Muralt, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1385 (2008). [2] M. Nakajima *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 1908 (2020).
[3] T. Shimizu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 57532 (2021).
[4] E.P. Houwman, *et al.*, *Correlated Functional Oxides*, (Springer, Berlin 2017), p. 29.
[5] Y. Ehara *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 9641 (2017). [6] Lyndsey M. Denis-Rotella *et al.*, *IEEE T-UFFC* **68**, NO. 2 (2021).

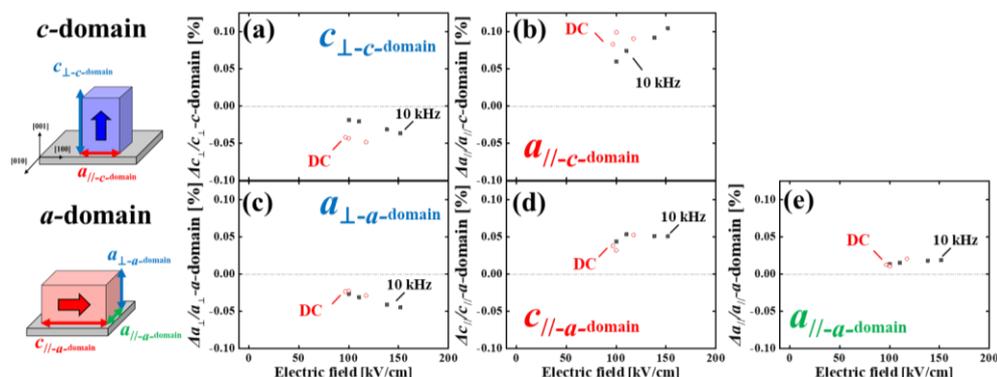


Fig. 1 Change in (a)out-of-plane lattice parameter of c-domain, (b)in-plane lattice parameters of c-domain, (c)out-of-plane lattice parameter of a-domain and (d)(e)in-plane lattice parameters of a-domain as a function of applied electric field with DC and 10 kHz pulse wave.

分極処理による強誘電体薄膜の焦電と電気熱量効果への効果

Poling Effect on Pyroelectric and Electrocaloric Effects of Ferroelectric Thin-Films

産総研 [○]宇佐美 潤, 岡本 有貴, 井上 悠, 小林 健, 山田 浩之AIST, [○]Jun Usami, Yuki Okamoto, Hisashi Inoue, Takeshi Kobayashi, Hiroyuki Yamada

E-mail: j-usami@aist.go.jp

強誘電体薄膜はメモリ、圧電センサやアクチュエータと幅広く応用される。また、焦電効果や電気熱量効果についても大きな係数が報告され、赤外線センサ、エナジーハーベストや冷却といった応用が期待されている。残留分極、圧電係数を向上させるために DC やパルス電圧を印加する分極処理が用いられる。分極処理時の電圧増加に伴う焦電係数の増加は報告されている[1]ものの、圧電係数や残留分極値に比べて焦電や電気熱量効果の分極処理による影響の研究の例は少なく、残留分極を増加させることで焦電係数が必ず大きくなるかすらわかっていない[2]。そこで我々は焦電、電気熱量効果といったスコープで分極処理が与える影響を調べている。焦電流測定では強誘電体に電場を印加せずに測定ができ、測定による分極への影響をほとんど与えずに分極に関する情報を得ることができる。

本研究では、強誘電体薄膜試料に対し、最近開発した局所加熱・温度計測による焦電・電気熱量効果の直接測定を行っている。予備測定として、ゾルゲル法で作成したモルフォトロピック相境界 (MPB) 組成のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に DC 電圧を印加し、焦電流 (I_p) と残留分極 ($2P_r$) を調べた。焦電流は PZT 上に成膜した Pt 薄膜ヒーターを用いた 220 Hz の局所加熱によって測定し、残留分極は 1 kHz の三角波を印加し測定を行った。焦電流と残留分極の DC 電圧の印加時間依存性の結果を図に示す。印加時間の増大に伴い、焦電流、残留分極のいずれも増大する様子が見られ、poling が進んでいることがわかる。一方、その増加率は残留分極に比べて焦電流の方が大きく、およそ 2 倍程度である。しかし、poling の過程では aging 現象などが起こる可能性があることから、真に増加率が一致していないかは明らかではない。当日はこれらを考慮した最新の測定の現状と考察について議論する。

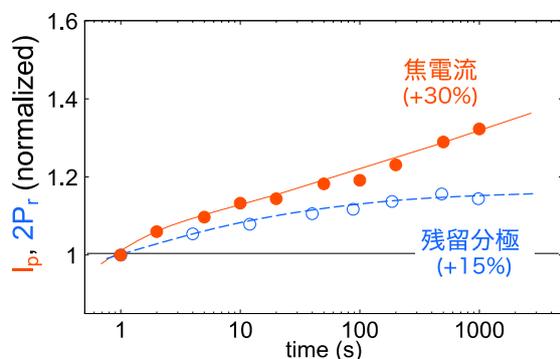


図 : PZT 試料に DC 電圧を印加時の、印加時間に対する、焦電流、残留分極値。1 s の値で規格化している。

参考文献

- [1] L. L. Sun *et al.*, Infrared Phys. Technol. 44, 177 (2003).
 [2] S. W. Smith *et al.*, Appl. Phys. Lett. 113, 182904 (2018).

強相関強誘電体 YMnO_3 薄膜の電子準位と光誘起電流

The electronic state of correlated ferroelectric YMnO_3 thin films and the photo-induced current

大阪公立大工¹ ○市川 颯大¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, *S. Ichikawa¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail : fujim@omu.ac.jp

【はじめに】強誘電体のような空間反転対称性が破れた物質にバンド端以上のエネルギーを有する光を照射すると、バンドギャップ以上の光起電力が発生する[1]ことや、強誘電性分極反転による光誘起電流のスイッチング、さらに光誘起電流の偏光角依存性[2]が生じることが報告されている。このような従来の pn 接合型とは異なる機構の光誘起現象の起源としてシフト電流がよく用いられる。しかしながら、これらの報告のほとんどはバンドギャップ以上の光を使用しており、バンドギャップ内での電子遷移に起因した光誘起電流に関する議論はほとんどない。強相関強誘電体は複雑な電子準位を有することにより軌道間の遷移に起因する光吸収を生じることが報告されている[3]。六方晶系 RMnO_3 ($R = \text{希土類元素}$) の一つである $h\text{-YMnO}_3$ は c 軸方向に強誘電性、低温下で ab 面内に反強磁性を有するマルチフェロイックな強相関強誘電体として知られており、本研究室はこれまでに、 YMnO_3 エピタキシャル薄膜を用いてその電子構造を明らかにしてきた[3]。今回は、 YMnO_3 エピタキシャル薄膜のバンドギャップ内の電子遷移に由来する光誘起電流の起源について検討した結果を報告する。

【実験方法及び結果】 PLD 法を用いて、(111) Pt/(111) STO 上に(000 l) YbMnO_3 エピタキシャル薄膜を作製した。この薄膜の上部電極として、Pt をスパッタリング法で形成した。試料を導電性エポキシで配線した後にクライオスタットに固定し、光誘起電流の測定を行った。レーザー源には、 YMnO_3 の $\text{O } 2p$ と $\text{Mn } 3d e_g$ の混成軌道から $\text{Mn } 3d a_{1g}$ の光学遷移に対応する 726 nm (1.71 eV) の赤色レーザーを用いた。測定した電流は上部から下部へと流れる向きを正とした。Figure 1 に、室温での光誘起電流の測定結果を示す。光照射時に正方向への明確な電流が生じている。この要因として、 P - E 測定から、この試料には正バイアス方向へのインプリントが生じており、ゼロバイアス下でも上向きの分極を保持していることが考えられる。Figure 2 に温度を 293 K から 143 K まで変化させて測定した I - V 特性から算出した $\ln(\sigma T) - 1/T$ を示す。傾きから求まる活性化エネルギーは光照射有り無しでそれぞれ 92 meV, 45 meV であった。当日は、分極状態や励起波長が光電流に及ぼす影響についても議論を行う。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 19H05618 の助成を受けたものである。

【参考文献】 [1] A. Zenkevich, et al., Phys. Rev. B 90, 161409(R) (2014)

[2] S. Yunwei, et al., Phys. Rev. B 104, 184116 (2021)

[3] K. Miura, et al., AIP Advances 11, 075112 (2021)

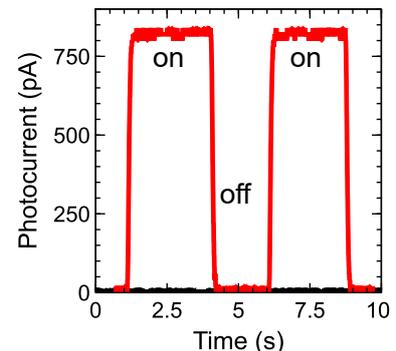


Figure 1 Photocurrent of Pt/ YMnO_3 /Pt measured by lock-in amplifier at R.T.

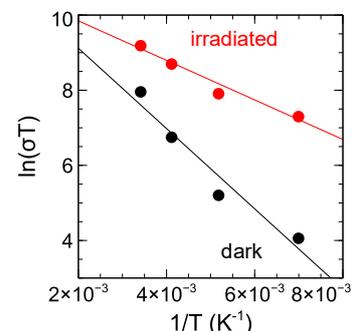


Figure 2 Mobility-Temperature characteristics calculated from I - V curves.

(Hf, Zr)O₂ バッファ層及びスピコート法を用いた強誘電体薄膜の作製 Fabrication of Ferroelectric Thin Films Using (Hf, Zr)O₂ Buffer Layers and Spin-Coating Technique

東大院工¹, (株)ガイアニクス², °(M2) 片岡 莉咲¹, (D) 李 海寧¹, 木島 健^{1,2},
山原 弘靖¹, 田畑 仁¹, 関 宗俊¹

Univ. of Tokyo¹, Gaianixx Inc.², °(M2) Risa Kataoka¹, (D) Haining Li¹, Takeshi Kijima^{1,2},
Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹, Munetoshi Seki¹

E-mail: kataoka@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

強誘電体材料は、強誘電性だけでなく圧電性や電気光学効果などの多彩な物性を示すことから、不揮発性メモリや光スイッチ等の様々な素子に応用がなされている^[1]。強誘電体薄膜の作製方法としては、スパッタリング法が最も多く用いられているが、ターゲットと薄膜の組成ずれが無視できないこと、薄膜のサイズに限界があること等が課題である。これに対して、スピコート法では常温常圧で大面積の素子や薄膜試料が比較的簡易に作製であり、応用上有望な薄膜作製手法と期待されている。しかしながら、スピコート膜は一般的に結晶性が悪く、特性もスパッタ膜に比較すると劣ることが多い。そこで本研究では、(Hf, Zr)O₂ 膜をバッファ層として用いた^[2]スピコート法により、高品質な強誘電体薄膜の作製を試み、その特性を調べた。実験では、PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃(PZT)薄膜(膜厚約 150 nm)を、SrRuO₃(100)/Pt(200)/Hf_{0.25}Zr_{0.75}O₂(110)/Si(100)基板上に6回スピコートすることにより作製した(図 1(a))。成長した PZT 薄膜のアニール(700°C、30 分)前後の XRD パターンを図 1(b)に示す。PZT 薄膜は(001) 方向に配向して

おり、逆格子マッピングによってエピタキシャル成長が確認された。PZT 薄膜の強誘電性を評価するために、分極電圧(P - V)曲線を 100 Hz の下、異なる最大電圧で測定したところ、25 V で残留分極 $2P_r = 48.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られた。また、波長 340 nm の光照射($\approx 170 \text{ mW}/\text{cm}^2$)下における J - V 特性の測定では、ポーリングにより短絡電流密度に差が現れることが分かった(図 1(c))。ポーリング印加による光起電力特性の向上は、薄膜に内在する自発分極による光起電力効果を示唆している。

本研究は Beyond AI 連携事業による共同研究費、JST CREST の課題番号 JPMJCR22O2、日本 AMED の課題番号 JP22zf0127006、JSPS 科研費 JP20H05651、JP22K18804、JP23H04099、JP22H01952、JP23KJ0418、JP23K23220 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] M. Tian, L. Xu, Y. Yang, *Adv. Electron. Mater.* **2022**, *8*, 2101409.
[2] H. Park, T. Kijima, H. Tabata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2021**, *60*, SFFB14.

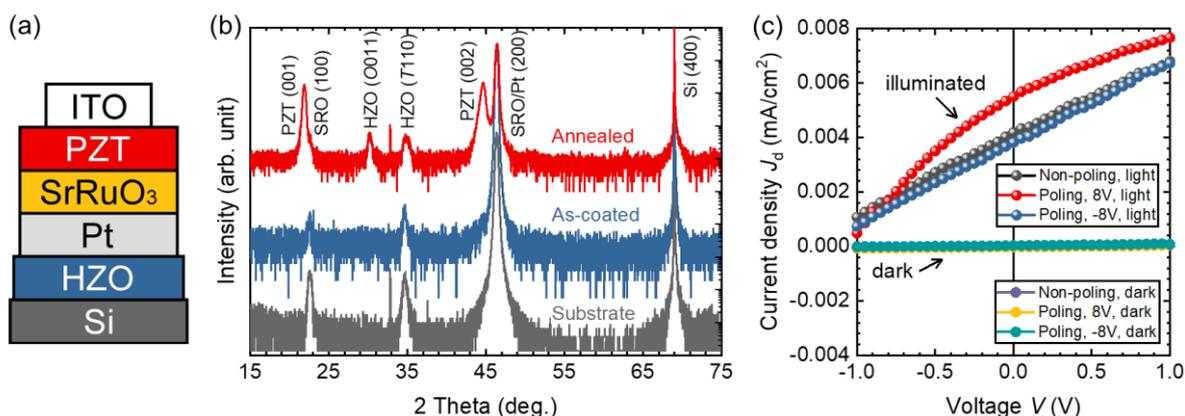


Fig. 1. (a) Schematic and (b) XRD patterns of PZT/SRO/Pt/HZO/Si heterostructure. (c) J - V curves under UV-light irradiation ($170 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

強誘電体 BiFeO₃ 薄膜上へのカーボンナノチューブ電極の作製

Fabrication of carbon nanotube electrodes on ferroelectric BiFeO₃ thin films

兵庫県大工 ○籠林慶己, 中嶋誠二, 大坂藍, 藤沢浩訓

Univ. Hyogo °Y. Kagobayashi, S. Nakashima, A.I. Osaka, and H. Fujisawa

E-mail: ei24b006@guh.u-hyogo.ac.jp

はじめに

BiFeO₃ (BFO)はバンドギャップが2.5~2.8 eV と報告されており、波長 443 ~496 nm 以下の可視光を吸収する¹⁾。我々は、可視光照射下の BFO 薄膜のバルク光起電力効果 (BPV)により、従来の Si 太陽電池の発生電圧 0.5 V の約 1700 倍に相当する高電圧の発生が可能なることを報告したが、取り出せる電流が少ないという問題点がある²⁾。本研究では、透明電極として金属的な電気伝導を示すカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、CNT/BFO 構造を作製し、BPV を評価したので報告する。

実験方法

基板には(001)面が<110>方向に4°微傾斜した SrTiO₃ 基板を用い、BHF で表面処理してからアニールし、SrRuO₃ 下部電極、強誘電体 BFO 薄膜 (膜厚 100nm) を RF マグネトロンスパッタ法で積層した。上部電極には Pt を使用した。CNT 電極は、酸素プラズマ処理を施した BFO 薄膜上に CNT 分散液を滴下・乾燥し、フォトリソグラフィによりパターンングすることで作製した。CNT 電極の概略図を Fig.1 に示す。CNT 電極上から波長 405 nm の青紫色レーザー光を照射し、電流-電圧 (*I*-*V*)特性を測定した。レーザー光の偏光は 1/2 波長板を用いて回転させ、短絡電流 *I*_{sc} と開放端電圧 *V*_{oc} の偏光角 ϕ 依存性を測定した。

結果および考察

BFO 薄膜は単一ドメインであることを PFM により確認した。Fig.2 に Pt 電極、CNT 電極を用いて測定した短絡電流 *I*_{sc} の偏向角依存性を示す。偏向角依存性が見られることからバルク光起電力効果由来の電流値であると言える。Fig.2(a)と Fig.2(b)を比較すると、CNT 電極を用いた場合には *I*_{sc} の最大値が 220 pA から 4.2 nA に増加していることがわかる。これは、CNT の高い透光性に加え、電極/BFO 界面の違いによるものと考えられる。

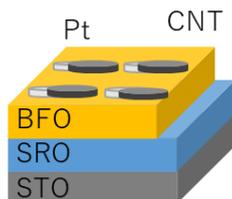


Fig.1 Schematic of the structure of a

CNT/Pt/BFO/SRO/STO.

[参考文献]

- 1) S. K. Clark and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 132903.
- 2) S. Nakashima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2002) SN1004.

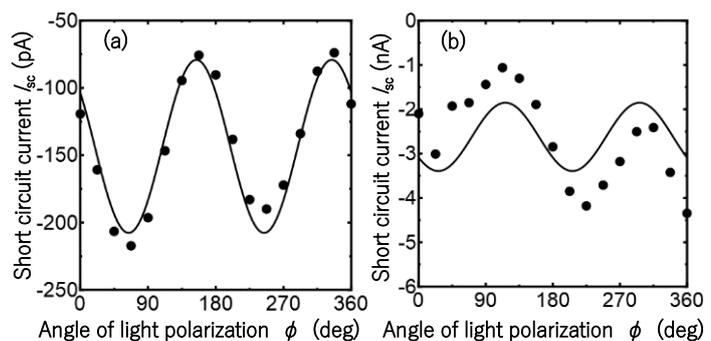


Fig.2 *I*_{sc}- ϕ characteristic of BFO (a) without CNT and (b)with CNT.

エピタキシャル PbZrO₃ 薄膜の分極ダイナミクスが電気光学特性に与える影響 Effect of dynamic polarization on electro-optic properties in epitaxial PbZrO₃ thin films

岡山大¹, 名大工² ◦近藤 真矢¹, 近藤 陽香¹, 山田 智明², 寺西 貴志¹, 岸本 昭¹

Okayama Univ.¹, Nagoya Univ.²

◦Shinya Kondo¹, Haruka Kondo¹, Tomoaki Yamada², Takashi Teranishi¹, Akira Kishimoto¹

E-mail: s-kondo@okayama-u.ac.jp

【緒言】 広帯域で低損失な動作が可能な強誘電体材料は、高速光通信における光変調器や脳型コンピューティングに向けた光メモリスタへの応用にも期待されている。これまでの研究でシングルドメイン Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) 薄膜の電気光学 (EO) 係数やマルチドメイン PZT 薄膜の非 180° 強弾性ドメインのスイッチングが EO 特性に大きな影響を及ぼすことを報告している[1]。PZT 系においては、Zr-rich 組成 (PbZrO₃ (PZO)) において反強誘電性を示すが、これまで PZO の 1 次の EO 係数は報告されていない[2]。一方で、近年エピタキシャル薄膜において無電界の状態では非線形光学応答が報告されており、PZO は完全な非極性の中心対称な構造ではなく、局所的な分極クラスターの存在が明らかになっている[3]。PZO では電界誘起相転移によって、強誘電体 PZT で見られた動的な強弾性ドメインのスイッチングと同様に印加電界によって分極の状態が大きく変化するため、EO 効果に対する印加電界の影響が大きいことが予想される。そこで本研究では、化学溶液堆積 (CSD) 法を用いて反強誘電体 PZO エピタキシャル薄膜を作製し、PZO の内因的な EO 効果及び電界印加時の分極のダイナミクスが EO 効果に与える影響について報告する。

【実験方法】 CSD 法を用いて、SrRuO₃ (SRO)/SrTiO₃ (STO)(001)及び SRO/STO(111)基板上に配向と膜厚の異なる PZO 薄膜を作製した。前駆体溶液は濃度 10 wt%、Pb 過剰量 15 mol% の PZT 薄膜形成剤 (三菱マテリアル製、E1) を用いて、溶液の塗布から結晶化までの一連の操作を目的の膜厚まで繰り返し、膜厚 50–800 nm の PZO 薄膜を作製した。下部電極の SRO 層はパルスレーザー堆積法を用いて、上部電極は直径 100/200 μm、厚さ 10 nm の円形 Pt 電極を電子ビーム蒸着法を用いて作製した。PZO 膜の評価は、X 線回折、走査型電子顕微鏡、LCR メーター及び強誘電体テストを用いて行った。また、EO 特性の評価は透過配置の電界変調型エリプソメータを用いて[3]、周波数 1 kHz、振幅 $V_{p-p} = 0.3 \text{ V} \sim 12 \text{ V}$ の正弦波を $V_{DC} = 0 \text{ V}$ 、 $1/2V_{p-p}$ 及び薄膜の相転移電圧付近の DC 電界 ($V_{FE \rightarrow AFE}$) をオフセット電界として印加しながら測定を行った。

【実験結果】 PZO 薄膜はエピタキシャル成長しており、(001)基板上で (120)_o/(001)_o 配向、(111)基板上では (111)_i 配向のマルチドメイン構造であることが分かった。また、リーク電流が大きく電気特性の評価が困難であった試料を除いて、*P-E* ループはいずれの薄膜も典型的な反強誘電性を示唆するダブルループを示し、(111)_i 配向膜でより急峻なスイッチング応答を示した。Fig.1 に膜厚 200 nm の PZO 薄膜の EO 係数の AC 電界依存性を示す。EO 係数はいずれの配向においても電界に対して一定ではないが、(001)基板上では電界に対する変化が小さいのに対して、(111)基板上では最大 4 倍程度の増強を示した。(111)_i 配向膜でのみ顕著な EO 係数の増強が見られたのは、分極軸が電場方向に向いており、電界の印加に対して急峻な分極量の変化が起こるためだと考えられる。

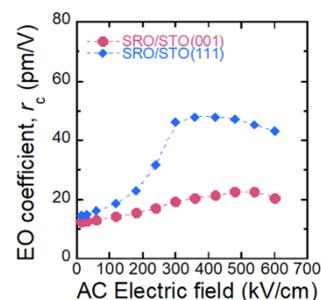


Fig. 1. AC electric field dependences of the EO coefficients with the offset DC fields for the 200 nm-thick PZO films on SRO/STO(001) and SRO/STO(111) substrates.

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費 (23K13545), (公財) 泉科学技術振興財団, (公財) 池谷科学技術振興財団, (公財) 村田学術振興財団の助成を受けて行われました。

【参考文献】 [1] S. Kondo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 102902 (2021). [2] R.W. Whatmore *et al.*, *J. Phys. C* **12**, 1505 (2001). [3] Y. Si *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 51096 (2022).

高信頼性 FeRAM 向けの MOCVD-PZT とスパッタ PLZT の非対称 二重層構造を備えた新規強誘電体キャパシタ

A novel ferroelectric capacitor with asymmetric double layer structure of MOCVD-PZT and sputtered PLZT for high-reliability FeRAM

富士通セミコンダクターメモリソリューション ○王 文生, 中村 亘, 恵下 隆, 中林 正明, 高井 一章,
末沢 健吉, 及川 光彬, 佐藤 のぞみ, 小澤 聡一郎, 永井 孝一, 三原 智, 彦坂 幸信, 齋藤 仁,

Fujitsu Semiconductor Memory Solution Ltd., °Wensheng Wang, Ko Nakamura, Takashi Eshita, Masaaki Nakabayashi, Kazuaki Takai,
Kenji Suezawa, Mitsuki Oikawa, Nozomi Sato, Soichiro Ozawa, Kouichi Nagai, Satoru Mihara, Yukinobu Hikosaka, and Hitoshi Saito

E-mail: wangws@jp.fujitsu.com

近年、データ通信の高速化、AI（人工知能）を搭載した端末の拡大によって IoT（Internet of Things）のエッジコンピューティングが進んで、低電圧動作、低消費電力、高速書き換え等の特徴を備えている不揮発性メモリ製品を要求されている。これまでは、スパッタ法を用いて強誘電体膜 PLZT（ $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）の結晶性を向上させ、電極と強誘電体膜の界面制御を行い、20 年以上の量産実績がある高信頼性 FeRAM（Ferroelectric Random Access Memory）はその要求を満たしている。我々は、PLZT 層を 2 層化し、Bi 添加 SrRuO_3 （B-SRO）を IrO_x 上部電極・PLZT 間に挿入することで、FeRAM の動作電圧を従来の 3V から 1.8 V とすることができたことを報告してきた^[1]。しかし、微細化の観点から強誘電体キャパシタの単位面積あたりの反転分極量を大きくする必要がある。そこで、La などの添加物を含む PLZT を用いたキャパシタより、大きな反転分極量を得ることが期待できる Metal Organic Chemical Vapor Deposition（MOCVD）法で成膜した PZT（MOCVD-PZT）を我々の開発したキャパシタ構造に適用することを試みた。今回 MOCVD-PZT を適用したキャパシタを異なる面積のマスクパターンを用いてパターンニングし、単位面積あたりの反転電荷量が実際に増加するかを調べることを目的とした。図 1 に、従来のキャパシタ構造と今回開発したキャパシタの断面構造を示す。今回、Ir/TiAlN/TiN の上に、MOCVD 法により PZT 膜を形成し、その上に PZT 膜より薄いアモルファス PLZT をスパッタ法により成膜した。次に、上部電極 $\text{IrO}_2/\text{IrO}_x/\text{B-SRO}$ を形成し、パターンニングにより強誘電体キャパシタを形成し、5 層配線を行った。図 2 に単位面積あたりの反転電荷量に対するマスクパターン面積の依存性を示す。従来のスパッタ PLZT のみで作製したキャパシタより今回作製したキャパシタの単位面積あたりの反転電荷量が大きいことがわかる。スパッタ成膜による PLZT のみを用いたキャパシタより、MOCVD-PZT を用いた今回開発したキャパシタの方が微細化に適することがわかった。

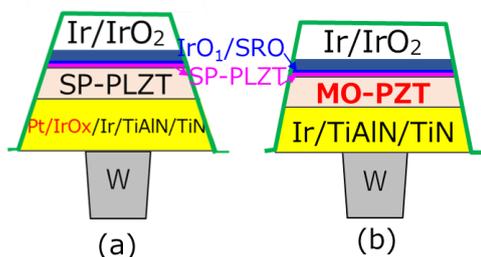


Fig.1. The cross-section image of (a) Sputter PLZT capacitor and (b) MOCVD-PZT capacitor.

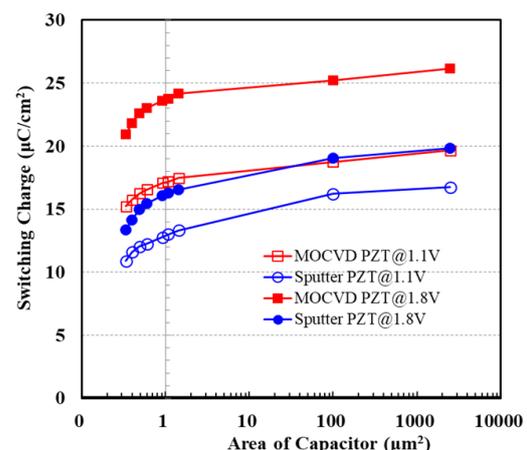


Fig.2. Switching charge of various capacitor sizes at applied voltages of 1.1 V and 1.8 V.

References : [1] W. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. 120, 102901 (2022), W. Wang, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SN1013 (2022), W. Wang et al., 22nd International Symposium INFOTEH-JAHORINA (INFOTEH) 2023.

水熱微粒子分散液を用いたチタン酸バリウム薄膜のインクジェット形成

Preparation of BaTiO₃ Thin Films by IJP Using Fine Particle Dispersion Liquid

芝浦工業大学, *大阪公立大

○山口 正樹, 中島 世龍, 山本 孝*

Shibaura Inst. of Tech., *Osaka Met. Univ.

○Masaki YAMAGUCHI, Seryu NAKAJIMA and Takashi YAMAMOTO*

E-mail: yamag@sic.shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

インクジェット成膜を含む印刷法は, 任意形状膜形成に適している. 未だ有機材料が中心ではあるものの, 濡れ性制御をしながら, 导体だけではなく多様な材料を用い, 電界効果トランジスタなどの素子が直接描画できるようになってきた. [1]

チタン酸バリウム (BaTiO₃) ナノ粒子集積体の示す優れた特性については, 三村らによる詳しい報告がある. 我々は BaTiO₃ ナノ粒子分散液を用いたインクジェット成膜により, フレキシブル基板への強誘電体・圧電体材料の任意パターン直接成膜を目指している. [2, 3]

そこで本研究では, 分散液に使用する BaTiO₃ ナノ粒子の分離と, Si 基板へのインクジェット吐出実験の結果について報告する.

2. 実験方法

本研究では, 水酸化バリウム水溶液, チタン乳酸錯体 (TALH), 水酸化ナトリウム水溶液を用いた水熱合成法により, 分散液として使用するための BaTiO₃ 単結晶ナノ粒子を得た. 既報のとおり, 水酸化バリウム水溶液濃度は 0.1 mol/L とし, 反応促進剤ならびに表面修飾剤として微量の脂肪酸アミンならびにオレイン酸を添加した. なお, 合成微粒子は洗浄し, 形状などを透過電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100) により評価した. [2] また分散液の吐出実験には, ノズル径 25 μm のシングルノズル・インクジェットヘッド (Cluster Technology, PulseInjector) を使用した.

3. 結果および考察

元素分布分析の結果から, 分散液に使用する洗浄後の水熱合成 BaTiO₃ 微粒子はオレイン酸ナトリウムに覆われている. このオレイン酸ナトリウムは, 35°C 程度で溶解するがミセル化し, 粒子分離を妨げる要因となる. 図(a)に示す洗浄液の表面張力測定結果より, 液温によらず臨界ミセル濃度は 1mmol/L 付近にある. 併せて示す TEM 像からも, 臨界ミセル濃度未満の溶液濃度での分離に

より, 各粒子が分離されることがわかる. このようにして得た微粒子分散液を用いた, Si 基板上へのインクジェット描画パターンの一例を図(b)に示す. ここから, BaTiO₃ ナノ粒子を用いたパターン描画ができることがわかる.

謝辞

本研究の一部は, 芝浦工業大学テクノプラザの支援を受けて行われました. 微粒子の評価にご協力いただいた関宏範 特任准教授ならびに金子守 氏に感謝申し上げます.

参考文献

- 1) Microel. Rel., **129**, 114473 (2022), npj 2D Mater. Appl., **6**, 64 (2022), J. Mater. Sci.: Mater. El., **35**, 184, (2024).
- 2) 三村ほか, 例えば応物春季講演会, 29a-D3-5 (2013), 13a-A21-6 (2015), 応物秋季講演会, 19p-D1-1 (2013).
- 3) 山崎ほか, 例えば日本電子材料技術協会秋期大会, A12 (2020), II-A2 (2021), 強誘電体会議, 02pm-12 (2021), 02-pm-04 (2022), 25am-08 (2023), 14pm-01 (2024).

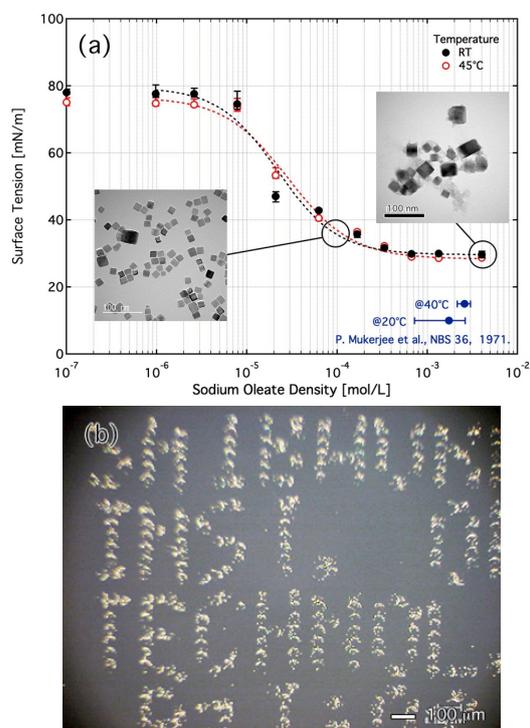


Fig. Changes in surface tension due to the concentration of cleaning fluid, and an example of inkjet printing.

HAFeR 技術開発の為の時間分解 SNDM 法

Time-resolved SNDM method for HAFeR technology development

東北大未来科学¹, 東北大通研² ○長 康雄¹, 山末 耕平²Tohoku Univ. NICHe¹, Tohoku Univ. RIEC², °Yasuo Cho¹, Kohei Yamasue²

E-mail: yasuocho@riec.tohoku.ac.jp

著者らは走査型非線形誘電率顕微鏡法 (SNDM) を用いた次世代超高密度強誘電体 HDD の研究開発を行っており, 最近その再生速度を飛躍的に高める方式として熱アシスト強誘電体記録読取り方式(Heat Assisted Ferroelectric Reading: HAFeR)を提案している[1][2]. 本方法が真に証明され実用化されるには Fig. 1 (a) に示すようなミリ波技術を導入した Millimeter wave SNDM 法を実現しなければならないが, 近年 Beyond 5G, 6G 通信方式を目指して開発が急ピッチに進むミリ波技術の導入によりそれも夢物語では無くなってきている. しかしながら現段階で直ぐにミリ波技術を SNDM 法に導入することは現実的に容易では無く, 今しばらくの時間的猶予が必要である事も事実である. そこでその前段階としてミリ波技術を導入せずとも HAFeR 技術を用いれば Gbps オーダの高速再生が可能である事を証明する必要があると著者らは考え Fig.1(b)に示すような時間分解 SNDM (Tr-SNDM) を用いた高速再生実証実験用計測系の構築の検討に入った. この計測系に必要なのは HAFeR に特化した Tr-SNDM 法の確立とナノ秒光パルス照射系であるが, まず前者の Tr-SNDM for HAFeR を今回開発した. その動作確認結果の一例として光パルス照射下での線形誘電率と非線形誘電率の時間応答波形を Fig.2 に示す. これから光照射による線形誘電率及び非線形誘電率の時間発展波形が明確に観測できている事が分かる. 今回開発した Tr-SNDM 法は強誘電体記録への応用に限らず, 誘電材料の熱特性の時間依発展等を計測する強力な手段にもなりうると考えられ物性研究にも寄与することができると考えられる.

[1]長他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A307-9 (2023).

[2] Y.Cho et al., ISAF2023 (27, July, 2023).

[3]Y. Yamagishi et al., Appl. Phys. Lett. 163103, (2017).

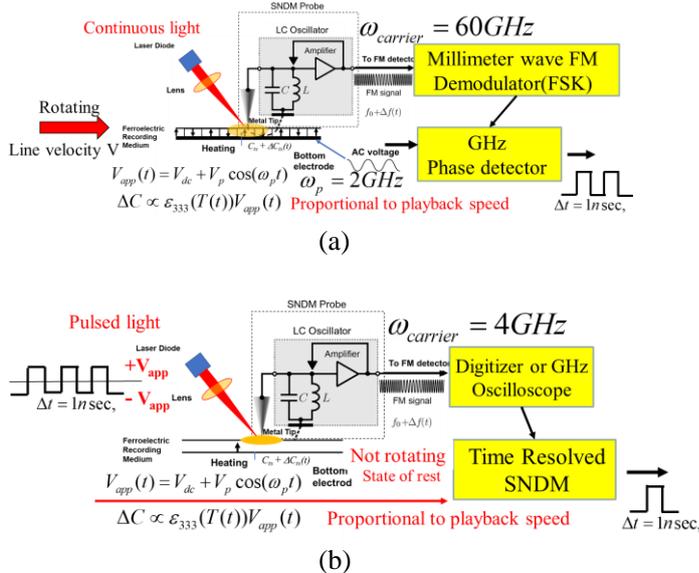


Fig. 1 (a) Final device configuration to be achieved using millimeter wave SNDM in the future. (b) High-speed playback Proof-of-Possibility Experiment using Tr-SNDM.

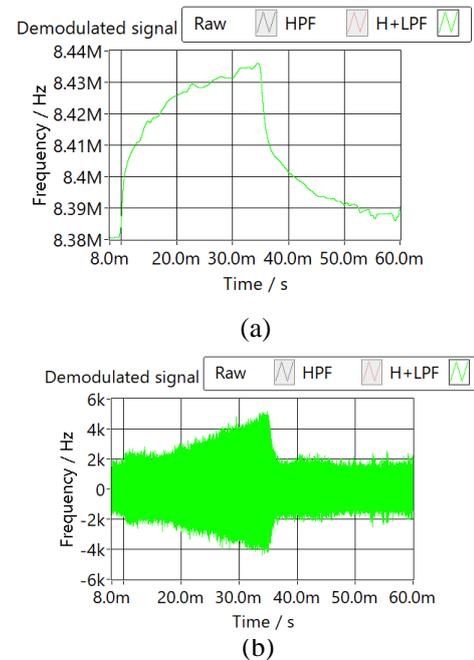


Fig. 2 Tr-SNDM output signals under light pulse irradiation. (a) Linear dielectric response. (b) Nonlinear dielectric response.

実用的強誘電体記録を目指した PZT 大面積記録媒体の開発

Development of PZT large-area recording media for practical ferroelectric recording

東北大未来科学¹, 東北大通研² ○長 康雄¹, 平永 良臣²

Tohoku Univ. NICHe¹, Tohoku Univ. RIEC², °Yasuo Cho¹, Yoshiomi Hiranaga²,

E-mail: yasuocho@riec.tohoku.ac.jp

著者らは走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) を用いた次世代超高密度強誘電体記録の研究開発を行っており, 4 Tbit/inch² の記録密度をもつ実情報記録[1], 3 nm ϕ の単一ナノドメインドットの形成[2], 超高密度強誘電体ハードディスクドライブ (HDD) のデモンストレーション[3]等多数の報告を行っている. しかしながらこれらの基礎データを取得する際に用いた記録媒体は薄片化した LiTaO₃ 単結晶であり, 面積も小さく極めて高価であるため実用化には適さないという指摘もされてきた. 実用的な記録媒体に要求される仕様は, ①大面積, ②安価, ③高品質でかつ④大量生産可能というように要約される. 常識的ではあるが①に関しては薄膜媒体, ②に関しては STO 基板等の高価な酸化物単結晶基板ではなく安価で大口径基板が容易に入手可能な Si 基板上に成膜, ③に関しては単結晶に近い薄膜媒体そして④に関してはスパッタ法での成膜が可能という事がこれらの解となると考えられる. そこで本研究では Fe-HDD 用として十分な大きさの 8 インチ Si 単結晶基板上にスパッタ法で単結晶ライクな正方晶 PZT 薄膜を成長させその分極反転特性を調べた. 膜構造は正方晶 PZT/SRO/Pt/ZrO₂ on Si(100)であり総てスパッタ法にて成膜を行っている. 今回は第一回目の試みとして, 中心部の見込み膜厚で 100nm, 50nm, 30nm の三種類の PZT 大面積薄膜を成長させた. 評価結果の一例として 30nm 厚の膜の全体写真と断面 SEM 像を Fig.1 に, 更にその媒体の中心部での分極反転特性を SNDM を用いて評価した結果を Fig.2 に示す. 膜の表面モロロジーの改善や分極反転特性の 2 次元的バラツキの抑制など今後改良すべき点も多く判明したが, ファーストトライアルとしてはほぼ満足いく結果がえられたと結論づけられ, 今後改良を加える事により更に実用に適した HDD 用強誘電体記録媒体を開発して行く予定である.

[1] K. Tanaka, et al., Appl. Phys. Lett., 092901, (2010).

[2] K. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 47, 3311, (2008).

[3] T. Aoki, et al., J. Appl. Phys., 184101, (2016).

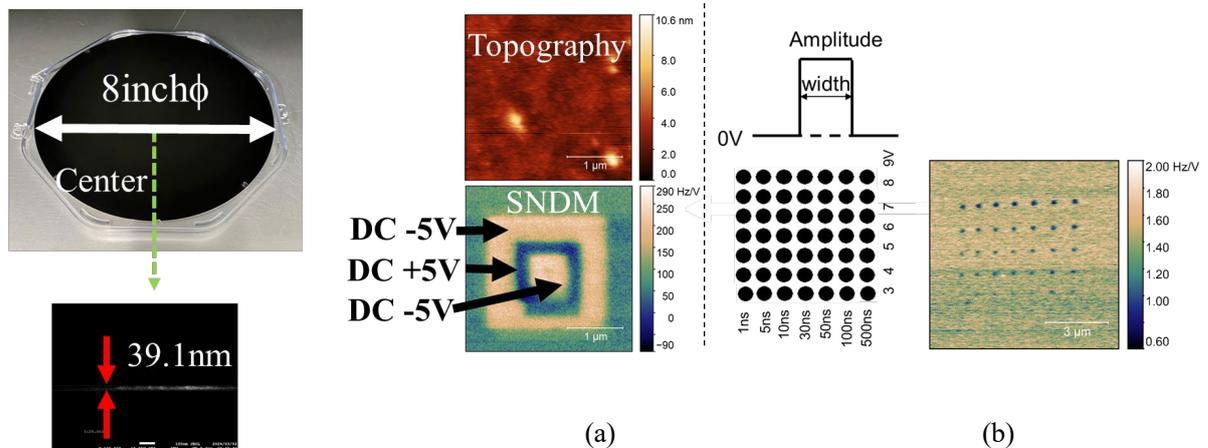


Fig.1 30nm thick PZT thin film recording medium deposited on the 8 inch ϕ Si wafer by sputtering method for HDD type ferroelectric data storage.

Fig.2 Domain reversal pattern on 30nm thick single crystal like PZT thin film. (a) DC polarization reversal. (b) Nano-domain formation by pulse voltage application.

(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜を用いた強誘電体トンネル接合素子の作製と メモリシティブ特性の評価



Fabrication of ferroelectric tunnel junctions using (Ba,Sr)TiO₃ thin films
and characterization of their memristive properties

名大工¹ °(M1C)武藤 祐暉¹, Xueyou Yuan¹, 吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明¹

Nagoya Univ.¹, °(M1C)Yuki Muto¹, Xueyou Yuan¹, Masahito Yoshino¹,

Takanori Nagasaki¹, Tomoaki Yamada¹

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

メモリスタは脳型コンピュータに適用可能な素子として期待されている。高性能なメモリスタを作製するうえで、我々は、電界印加で分極方向が変化し、過去の履歴に基づいた抵抗変調が可能な強誘電体トンネル接合素子(FTJ)に注目した。FTJは金属/強誘電体薄膜/金属(半導体)の積層構造からなる。これまでに、強誘電層に BaTiO₃ (BTO) 薄膜、半導体に Nb:SrTiO₃ (Nb:STO) を用いた FTJ が大きな ON/OFF 比を示すことが報告されている。^[1] 我々は強誘電層に (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 薄膜を用いることで、より低電圧で動作するメモリスタができると考え、その作製とメモリシティブ特性の評価を行った。

2. 実験

パルスレーザー堆積法を用いて Nb:SrTiO₃(001) 基板上に、Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜 ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 1.0$) を堆積させ、その上に電子ビーム蒸着法で直径 100 μm の白金電極を作製した。構造解析として X 線回折で結晶性及び格子定数を、反射高速電子回折で薄膜の配向と表面の平滑性を、圧電応答顕微鏡でドメイン構造の評価を行った。最後に電気特性評価としてソースメータを使用して性能指標である ON/OFF 比を測定した。ON/OFF 比の測定では電圧パルス V_{write} を印加したのち V_{read} で電流値を計測した。(図 1 参照)

3. 結果および考察

ON/OFF 比の測定結果から、BST 薄膜を用いた FTJ で、先行研究の BTO 薄膜を用いた FTJ と同様の安定したヒステリシスループが観測され、BST 薄膜を用いた FTJ の作製が可能であることが示された。特に $x = 0.3$ の BST を用いた FTJ では、ON/OFF 比が 42000 と高い値を記録した。(図 2 参照) これは BTO を用いた FTJ の ON/OFF 比より高い値である。また、BST のいずれの組成 x においても、膜厚が 3 nm より 4 nm および 5 nm の方が ON/OFF 比が 1 桁程度高い傾向が見られた。これらの結果は、強誘電体のサイズ効果が ON/OFF 比に影響を及ぼす可能性を示唆している。一方、BST を用いた FTJ において自発分極は $|V_{write}| > 1.0$ V で反転し、BTO を用いた FTJ と大きな違いはなかった。

4. 参考文献

[1] Vi Garcia *et al.*, *Nature* **5**, 4289 (2014).

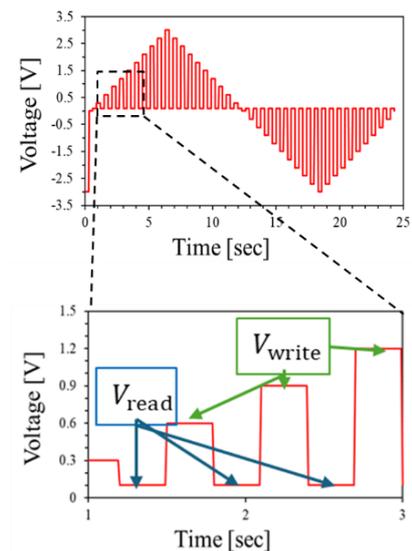


Fig.1. Voltage profile for characterization of ON/OFF ratio.

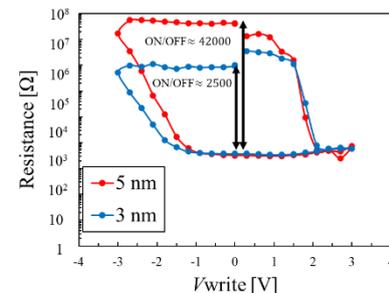


Fig.2. ON/OFF property of FTJ fabricated using BST ($x=0.3$) films.

Single-Crystalline PbTiO₃-Based Ferroelectric Memristors for Synaptic Plasticity Emulation

Univ. of Tokyo¹, Gaianixx Inc.², (D) Haining Li¹, Takeshi Kijima^{1,2},
(M2) Risa Kataoka¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹, Munetoshi Seki¹
E-mail: li@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

In recent years, considerable focus has been directed towards leveraging ferroelectric perovskite thin films to actualize memristors¹⁻² as the fundamental units of neuron networks, which can process data at the location where it is stored. Herein, memristors using ferroelectric PbTiO₃-based thin films are experimentally developed, with a reservoir of oxygen vacancies induced during the fabrication process, i.e. pulsed laser deposition or spin-coating. The single-crystalline growth and epitaxial growth have been confirmed by X-ray diffraction ϕ -scan and reciprocal space mapping, respectively. In Fig. 1(a), the current-voltage (I - V) characteristics reveal stable resistive switching behaviors even after 100 sweeping cycles, indicating highly repetitive resistive switching. Their resistive switching behaviors are also confirmed under different maximum voltages and various voltage step widths. The conduction mechanisms are studied by fitting different conducting models. With tunable resistances, several phenomena of analog switching, single-pulse facilitation, paired-pulse facilitation, short-term memory (STM), long-term memory (LTM), and spike-timing-dependent plasticity (STDP)³ in response to pulse training can be experimentally mimicked in PbTiO₃-based memristors. As shown in Fig. 1(b), the dynamic transitions from STM to LTM can be observed under different training pulses, where each cycle of training contains 30 and 100 pulses, respectively. During a cycle of

pulse training, the resistance undergoes a potentiation process under pulse stimuli and then decreases after the stimuli are removed. These pulse trainings clearly reveal the learning and forgetting processes. The memory level increases with the number of pulse stimuli, and these characteristics are analogous to human memory in the brain. A pronounced transition from STM to LTM is observable after repeated rehearsal of training. As shown in Fig. 1(c), the functionality of STDP is achieved, indicating the capability of PbTiO₃-based memristors as practical artificial synapses. The STDP characteristics under varying spike amplitudes and durations have been explored. The exponential decay results show the typical Hebbian learning rule of a neuromorphic learning system, exhibiting long-term potentiation (positive $\Delta G/G_0$) when $\Delta t > 0$ and long-term depression (negative $\Delta G/G_0$) when $\Delta t < 0$.

This research was supported by the Institute for AI and Beyond of The University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan AMED under Grant Number JP22zf0127006, and JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099, JP22H01952, JP23KJ0418, and JP23K23220.

References

- 1 N. Zheng, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 2316473.
- 2 Y. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 120, 203501.
- 3 N. Caporale, et al., *Annu. Rev. Neurosci.* **2008**, 31, 25.

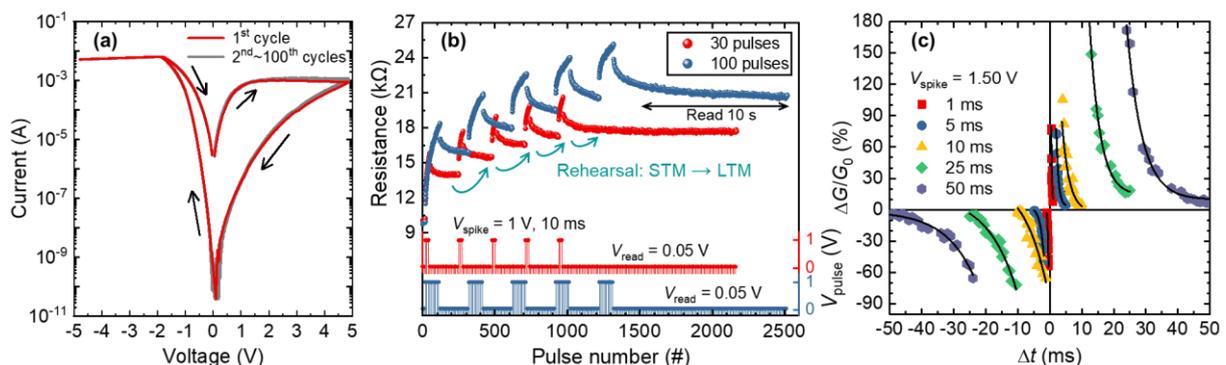


Fig. 1(a) I - V characteristics for the PbTiO₃ thin film, with the direction of voltage scanning indicated by black arrows. The resistive switching for 100 continuous sweeping cycles is also shown. (b) Experimental demonstration of the memory model in the memristive PbTiO₃ synapse, indicating the conversion from STM to LTM. The pulse sequences consist of 30 and 100 pulses for each cycle, respectively. (c) Asymmetric STDP characteristics demonstrating Hebbian learning.