

報告番号	甲 第 13148 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 強誘電体エピタキシャル薄膜の成長とその電気光学特性に関する研究  
(Study on growth and electro-optic properties of epitaxial ferroelectric thin films)

氏 名 近藤 真矢

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年の情報通信システムの発展に伴い、電気光学（以下、EO）デバイスの大幅な小型化と省エネルギー化が求められており、強誘電体薄膜を用いた新規のデバイス構造が期待されている。しかし、(1)薄膜の EO 特性は多くの場合バルクとは異なることが報告されている。また、このようなデバイスを実現するためには、(2)表面粗さや結晶性などの観点でより高品質な薄膜を作製する必要がある。そこで本研究では、まず基礎研究として(1)の課題に対しては、「歪みが EO 効果に及ぼす影響」に着目し、新たな EO 特性の制御手法の検討を行った。(2)の課題に対しては、MgO 基板上強誘電体薄膜の「エピタキシャル成長技術の開発」を行い以下、研究結果の詳細を示す。

強誘電体(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響 (第 2 章) ;

強誘電体薄膜のエピタキシャル成長は、平坦でかつ高い結晶性の膜を実現する上で有用であるが、基板と膜の熱膨張係数差、それに加え格子定数のミスマッチにより、薄膜に歪みをもたらす。そこで、強誘電体薄膜の歪みが EO 特性に与える影響を明らかにするために、*c* ドメイン(001)配向のエピタキシャル BST 薄膜を例として、歪みが EO 特性に与える影響の理論予測と実験検証を行った。

まず、基板拘束された薄膜において光学周波数における誘電率と分極の関係から、内因的 EO 効果と光弾性効果の寄与を考慮した現象論モデルを構築し、広範囲の温度・歪みに対して EO 係数 $r_{333}$ を計算した。その結果、EO 効果の大きさは、温度と歪みによって変化した常

誘電・強誘電相転移温度の差分で決まることが明らかになった。また、基板拘束のある薄膜においても EO 効果を最大化させるためには、光弾性効果の寄与も無視できないことが分かった。本手法は第一原理計算がコスト的に難しい他の固溶体系にも適用することができ、今後のさらなる発展が期待できる。

この理論予測を実験的に検証するために、SRO/STO(001)基板上で歪みを変化させた BST 薄膜を作製し、歪みの異なる BST 薄膜の EO 効果を測定した。その結果、(001)配向 BST 薄膜の EO 係数が、歪みによって変化した常誘電・強誘電相転移温度に向かって増大することが明らかになった。以上のことから、強誘電体薄膜の歪み制御、すなわちストレインエンジニアリングが、薄膜の EO 特性を制御する手法として有用であることを示した。

強誘電体  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  薄膜の強弾性ドメインが電気光学効果に及ぼす影響 (第 3 章) ;

第 2 章の結果はシングルドメイン構造の薄膜に関するものであったが、歪みによってマルチドメイン (強弾性ドメイン) 構造が安定化する場合もある。そこで、第 2 章の歪み制御の考えをさらに発展させ、歪みによって安定化した強弾性ドメインが EO 特性に与える影響を調べた。対象材料としては、ドメイン構造について先行研究の豊富な PZT を選択し、基板垂直方向の分極成分が等価なドメインを有する(001)配向 PZT 薄膜と等価でないドメインを有する(111)配向 PZT 薄膜を作製し、その EO 特性を調べた。その結果、(111)配向 PZT 膜においては、(001)配向 PZT 膜とは異なり、印加する電界の大きさによって EO 応答が大きく異なり、動的なドメイン割合の変化が起こる電界で最大の EO 効果を示した。これは電場によるドメイン構造の変化に伴い、膜全体の屈折率が動的に変化したことを示唆しており、新たな EO 効果の制御手法として期待できる。

MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製I: 第一原子層制御によるエピタキシャルバッファ層の導入と  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜の成長 (第 4 章) ;

MgO 基板上に平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を作製する手法として、第一原子層制御した STO/ $\text{TiO}_2$  バッファ層の導入を提案した。MgO 上に  $\text{TiO}_2$  を 1 ML 程度蒸着することで、STO の初期成長面を制御し、結晶性が高く、平滑な STO/ $\text{TiO}_2$  バッファ層を作製した。この STO/ $\text{TiO}_2$  バッファ層上に、ペロブスカイト構造を有する下部電極 SRO 及び強誘電体層  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST) の 2 次元的なエピタキシャル成長が可能であることから、バッファ層を用いずに MgO 直上で作製した場合に比べて、高い結晶性かつ原子層レベルで平滑な BST/SRO エピタキシャル薄膜の作製に成功した。また、結晶性が向上したことで誘電率は 1000 以上の値を示した。この STO/ $\text{TiO}_2$  バッファ層は他の強誘電体材料組成にも適用することができることから、本成長技術は様々な EO デバイスに適用できる可能性がある。

MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製II: 2 段階成膜法による  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  基薄膜の島

状成長の抑制 (第 5 章) ;

薄膜 EO デバイスへの応用が期待されている La ドープ PZT (PLZT) の島状成長を抑制し、平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を実現するために、低温で極薄い緩和層を挿入し、その後、高温でエピタキシャル成膜を行う 2 段階成膜法を提案した。MgO(001)単結晶基板および比較として SrTiO<sub>3</sub> (STO)(001)基板上に、1 段階と 2 段階で PLZT 薄膜を成長させた。2 段階成膜によるエピタキシーや結晶性の低下は観測されず、かつ通常の 1 段階成膜に比べて島状成長が抑制され、平滑な表面を形成できることが明らかになった。ただし、STO 基板では 0.36 nm まで減少した表面粗さは、MgO 基板上においては膜と基板の結晶構造が異なるために 3.74 nm までしか減少せず、完全な島状成長の抑制には至らなかった。このように、2 段階成膜法は EO デバイスに応用するために有用な方法であるが、実用基板である MgO において光学応用の要求を満たすためにはさらに別のアプローチを開発する必要があることが示された。

以上の研究により、MgO 基板上で平滑かつ高い結晶性の強誘電体薄膜の作製技術を確立し、強誘電体薄膜の歪みやドメインが EO 特性に与える影響を明らかにした。本研究で確立した「第一原子層制御によるエピタキシャルバッファ層の導入」と「2 段階成膜法」は他の強誘電体材料組成にも適用することができ、光学応用だけでなく、他の目的にも応用することが可能である。また、強誘電体薄膜の「歪みやドメイン」によって次世代の EO デバイスで重要な低膜厚領域で EO 特性を制御・向上可能なことが明らかになったことで、薄膜 EO デバイスの開発がさらに進展することが期待できる。