

# 強誘電体薄膜の分域反転特性に関する基礎的研究

越前正洋\*・増田陽一郎\*\*

## Basic Investigation of Polarization Reversal Property of Ferroelectric Thin Film

Masahiro ECHIZEN\* and Yoichiro MASUDA\*\*

### Abstract

We studied the polarization reversal property of a ferroelectric thin film. Applying triangular wave and pulse wave voltages to specimens, we observed the rising of the coercive field and the activation field of ferroelectric thin films with increasing frequency. This shows that the polarization reversal is suppressed because of the increase in the viscosity of the ferroelectric domain wall caused by the increase in the frequency of the applied electric field. Additionally, we measured the frequency dependence of dielectric constant and found that, compared with the experimental data and the Debye model, the relaxation time of the dipole increases because the reversal of the dipole cannot follow the external electric field. As a result of these, it is found that the increase in the viscosity of ferroelectric domain wall is caused by the inability of the reversal of the dipole to follow the external electric field.

**Keywords:** ferroelectric thin film, activation field, polarization reversal, displacement current, viscosity of domain wall

### 1. はじめに

近年、高度情報化社会の進展にともなって動画伝送などの広帯域通信・記録媒体の開発が重要となってきている。記録媒体としては、不揮発性・高速動作・低電圧駆動などの特徴を持つ強誘電体不揮発性メモリー (Ferroelectric Random Access Memory: FeRAM) が注目され、IC タグおよび JR の SUICA カードなどへの実用化にむけた研究開発が活発に進められている<sup>1)</sup>。FeRAM の原理は強誘電体の分域反転現象が応用されており、その基礎的な物理機構については多くの研究が行なわれている。特に、分域反転についての実験的研究は Merz<sup>2)</sup> ら

による BaTiO<sub>3</sub> 単結晶、Haertling<sup>3)</sup>、増田<sup>4)</sup> による PLZT 透明セラミックスおよび野口<sup>5)</sup> による Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) 単結晶、分域構造および分域反転現象の解明については山本<sup>6)</sup> および長<sup>7)</sup> による精密画像解析の報告が行なわれている。分域反転の理論的な研究についてはアヴラミ<sup>8-10)</sup>・石橋<sup>11-14)</sup> モデルによる詳細な現象論が報告されている。

本研究では PLZT 薄膜に三角波および方形波を印加し、変位電流を測定した。強誘電体薄膜の分域反転現象は多くの研究報告がなされているが、同一の試料に対して三角波およびパルス波をそれぞれ印加し、活性化電界と分域壁の粘性との関連を考察することは比較的新しい研究テーマであると考えられる。活性化電界は Merz の実験式<sup>2)</sup> を用いて解析した。分域反転時間、抗電界と活性化電界および誘電率の周波数依存性の分析から、双極子の緩和時間および活

平成 17 年 12 月 16 日受理

\* 大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程・2 年

\*\* 大学院工学研究科電気電子工学専攻・教授

性化電界の増加が分域壁の粘性の増加に反映されることを明らかにした。

## 2. 試料の作成および実験方法

PLZT 薄膜は Chemical Solution Deposition (CSD) 法により合成した。Pt(111)/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 基板に 1wt%PbTiO<sub>3</sub> (115/100) 前駆体溶液 (三菱マテリアル社製) をシード層として塗布した。15wt%PLZT (120/5/60/40) 前駆体溶液 (三菱マテリアル社製) を 3,000 rpm/30 s の条件でコーティングした後, HP により 100°C/5 min で乾燥した後, 熱分解 (300°C/3 min) を行なった。続いて R.T.A により O<sub>2</sub> 雰囲気中で焼成 (700°C/2 min/1 kgf/cm<sup>2</sup>) を行ない結晶化させ, 膜厚約 300 nm の PLZT 薄膜を合成した。

PLZT 薄膜の強誘電性および電気特性を評価した。Ar ガス雰囲気中の R F スパッタリング法 (30 min: スパッタリング時間) により, 0.3-0.8 mmφPt 電極を上部電極とした。その後, 電極/強誘電体界面の密着性を向上させるため RTA により酸素雰囲気中 (1 kgf/cm<sup>2</sup>) でポストアニール (700°C/2 min) を施した。

PLZT 薄膜の比誘電率は LCR メータ (HP4284A) を用いて測定した。測定条件は印加電圧 100 mV, 周波数は 1 kHz-1 MHz である。PLZT 薄膜の漏れ電流特性は pA メータ (TR8652, ADVANTEST) を用いて測定した。I-V 特性の測定条件は昇圧電圧 0.1 V/sec および測定時間 1 秒一定とした。

図 1 に変位電流測定の様式図および測定に対応する P-E ヒステリシス曲線を示した。PLZT 薄膜の上部電極および下部電極にプローブを接触させ, 三角波および方形波を印加した。PLZT 薄膜はあらかじめ負の方向 (図 1 (b)点(a)) に分極させておいてから, 電界を印加した。PLZT 薄膜の変位電流は強誘電体テスター (TF-Analyser2000, Aixacct) によって測定した。測定条件は周波数 100 Hz~100 kHz ま

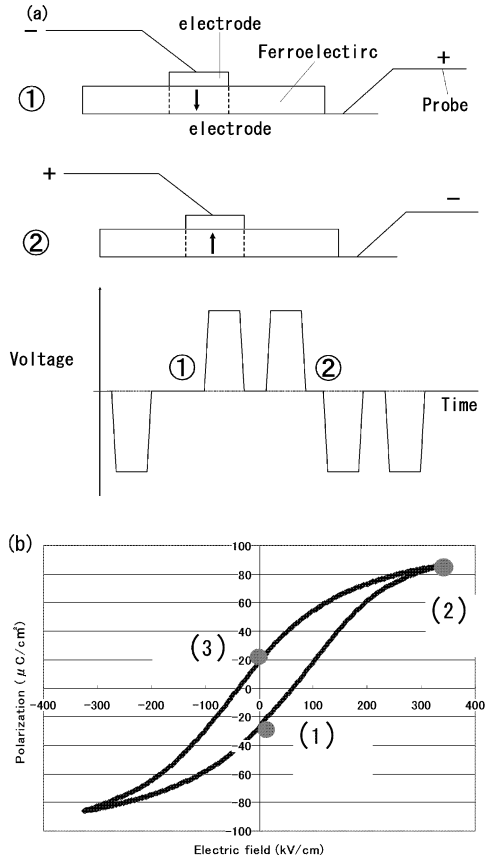


図1 変位電流測定の様式図(a), 測定に対応するP-E ヒステリシス曲線 (b)  
Fig.1 Schematic image of measurement displacement current (a) and R-E hysteresis loop correlation measurement

での三角波を最大電圧 10 V で印加し, 各周波数における変位電流を測定した。一方, 方形波はパルス幅 150 (μs) のダブルパルス電圧を 3 V から 15 V まで印加した。その後, Merz の実験公式を用いて分域反転時間および変位電流の電界依存性をフィッティングし, 活性化電界を算出した。

## 3. 実験結果および考察

図 2 に PLZT 薄膜の結晶構造 (a), および表面モロロジー (b) を示した。合成した PLZT 薄

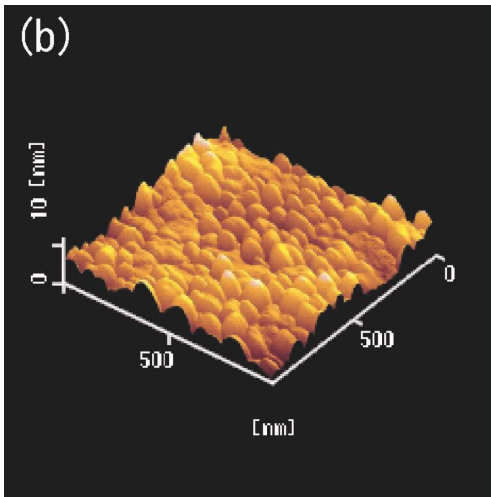
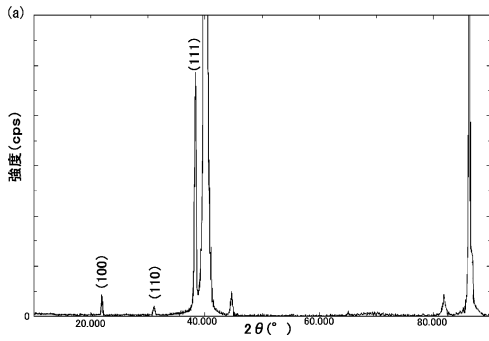


図2 PLZT 薄膜の結晶構造 (a), および AFM イメージ (b)  
Fig.2 XRD pattern of PLZT thin film (a) and AFM image (b)

膜の結晶構造は XRD (RIGAKU-RAD3C) により解析した。薄膜の表面モロロジーは AFM (SPI3800N/SPA400, Seiko Instruments) および SEM (HITACHI, s-4300) によって観察した。作製した試料の表面モロロジーは AFM および SEM で観測し、表面平坦性は 12 nm, 粒径は 50–80 nm, 結晶配向性は XRD で観測し、PLZT(111) 優先配向の膜であることを確認した。

図 3 に比誘電率の周波数特性を示した。比誘電率-周波数特性に周波数分散が確認されたので、Debye のモデルによるシミュレーションを試みた。計算結果は実線で示しており、計算値

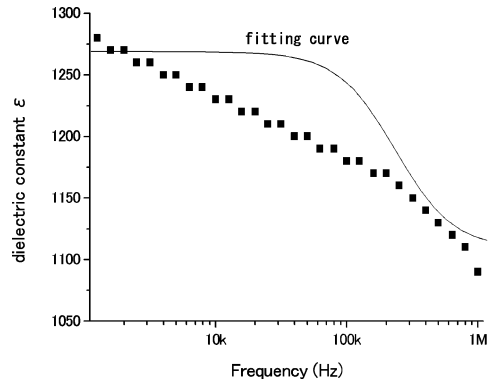


図3 比誘電率の周波数特性  
Fig.3 Frequency dependence of dielectric constant.

が測定値にフィッティングしていないことがわかる。つまり、測定値は単純な Debye のモデルでは説明できず、膜の不均一性のために双極子の緩和時間が分布していると考えられる。そこで、各周波数について緩和時間をパラメータとしてシミュレーションすると、以下のように緩和時間が算出される。計算結果は 1 kHz:  $3 \times 10^{-7}$ (s), 1 MHz:  $8 \times 10^{-7}$ (s) となる。したがって、緩和時間が分布している場合周波数が増大するとともに、印加電界に追従できなくなる双極子が増加すると考えられる。

図 4 に三角波 (100 Hz) を印加して測定した変位電流(a) とヒステリシス曲線(b) を示した。変位電流は抗電界付近でピークに到達している。スコットら<sup>15)</sup>による 1 kHz の電界を印加して測定した強誘電体単結晶の変位電流は、抗電界付近において半値幅が 0.05 ms の急峻なピークを示している。しかし、PLZT 薄膜の変位電流はスコットらの結果と比較して幅広いピークを示している。その原因は図 3 と同様に膜の不均一性によると考えられるが、図 4 の方が抗電界の分散現象として明瞭に示されている。膜の不均一性は強誘電体層の組成のずれや常誘電体層、半導体層および抵抗層が存在することにより、抗電界および緩和時間の分散現象として観測されると考えられる。強誘電体薄膜

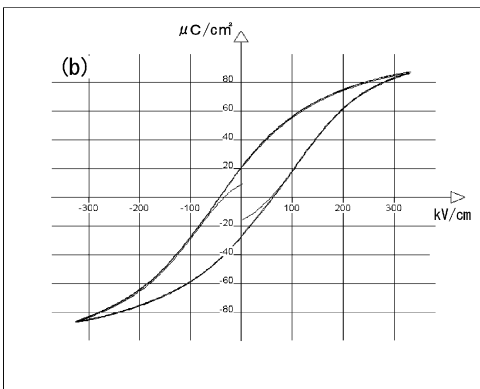
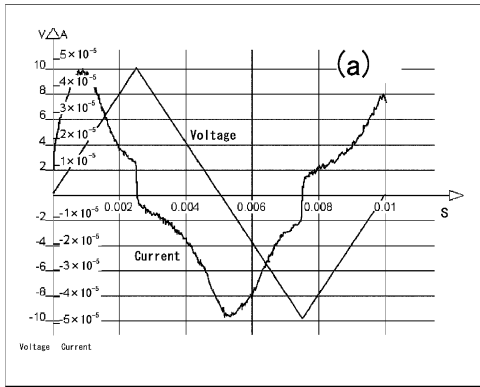


図4 三角波を印加した場合の変位電流 (a) および P-E ヒステリシス曲線 (b)

Fig.4 Displacement current (a) and hysteresis loop (b) when triangular wave voltage (100 Hz) is applied.

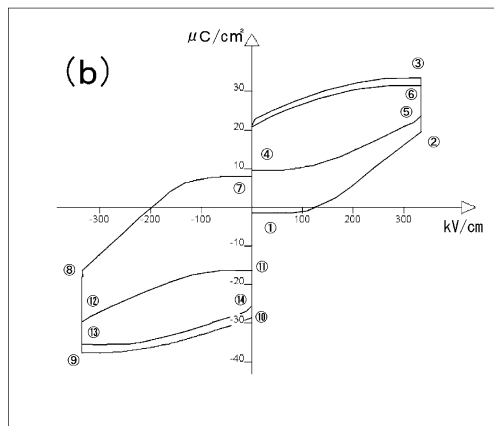
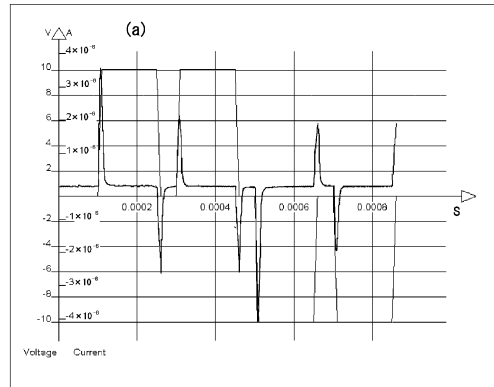


図5 方形波を印加した場合の変位電流 (a) および P-E ヒステリシス曲線 (b)

Fig.5 Displacement current (a) and hysteresis loop (b) when pulse wave voltage is applied.

中の常誘電体層については、掛本ら<sup>16)</sup>による報告があり、強誘電体成分と常誘電体成分が並列および直列に接続されたモデルによって説明することができる。PZT 薄膜の半導体層の存在については、野坂ら<sup>17)</sup>による電気伝導のメカニズムの解析の報告があり、強誘電体薄膜の界面近傍に p-型半導体層が存在することが確認されており、PLZT 薄膜でも同様の半導体層が生じると考えられる。図 (b) は標準的な P-E ヒステリシス曲線を示している。

図5 に方形波を印加した場合に測定した変位電流 (a) と P-E ヒステリシス曲線 (b) を示した。方形波の場合、変位電流はパルスの立ち上

がり近傍でピークを示している。一度目の正のパルスでは分極反転が生じるため、二度目のパルスよりも強いピークの変位電流が観測されている。P-E ヒステリシス曲線から分域反転は図5 (b) の①～⑭の順番に進行している。

図4 および図5 から明らかなように、三角波と方形波ではヒステリシス曲線が異なり、分域反転過程の違いを示唆している。また、抗電界を比較すると、三角波では 66 (kV/cm)、方形波では 130 (kV/cm) であり、約二倍程度の差が生じている。この原因は印加電界の立ち上がり時間の差が分域反転の速度に影響を与えてい

るためと考えられる。

上記の分極反転機構についてより詳細に調べるため、それぞれの変位電流に Merz の実験公式を適用して解析を試みた。

式 (1) および (2) に Merz<sup>2)</sup> の変位電流および分極反転時間の実験式を示した。

$$i_{\max} = i_0 \exp(-\alpha/E) \quad (1)$$

ここで  $i_{\max}$  は変位電流の最大値、 $\alpha$  は活性化電界、 $E$  は印加電界、 $i_0$  は分極反転が完全に終了した時点での変位電流である。

$$t_s = t_0 \exp(\alpha/E) \quad (2)$$

ここで  $t_s$  は分極反転時間の実測値、 $t_0$  は電界を無限大としたとき ( $E \rightarrow \infty$ ) の分極反転時間である。分極反転時間の極限  $t_0$  は図 6 の横軸に記した時間に対応している。

図 6 に三角波 (100 kHz) を印加した場合の分極反転時間の電界依存性を示した。本実験において、分極反転時間は変位電流が最大値から 10% まで低下する時間と定めた。図に示すように、分極反転時間は抗電界 66 (kV/cm) で約 2.5 ( $\mu$ s) であり、以後の電界ではほぼ飽和している。強誘電体の変位電流は吸収電流と分極反転電流が重畳しており、抗電界以下では分極反転が生じないために吸収電流のみが観測される。

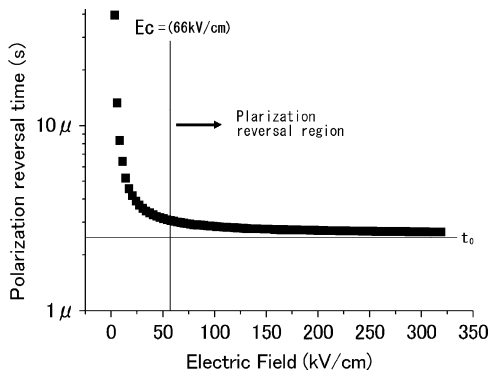


図 6 三角波 (100 kHz) を印加した場合の分極反転時間の電界依存性

Fig. 6 Electric field dependence of polarization reversal time.

る。吸収電流の原因は強誘電体が優れた常誘電体であることおよび薄膜中に存在すると考えられる常誘電体層などの影響によると考えられる。よって、抗電界以下では分極反転に関する Merz の実験公式は適用できない。そのため、図 6 の電界は抗電界以上の領域とそれ以下の領域の二つに分割することが出来る。測定した各周波数に対して、見かけ上の分極反転時間は、そ

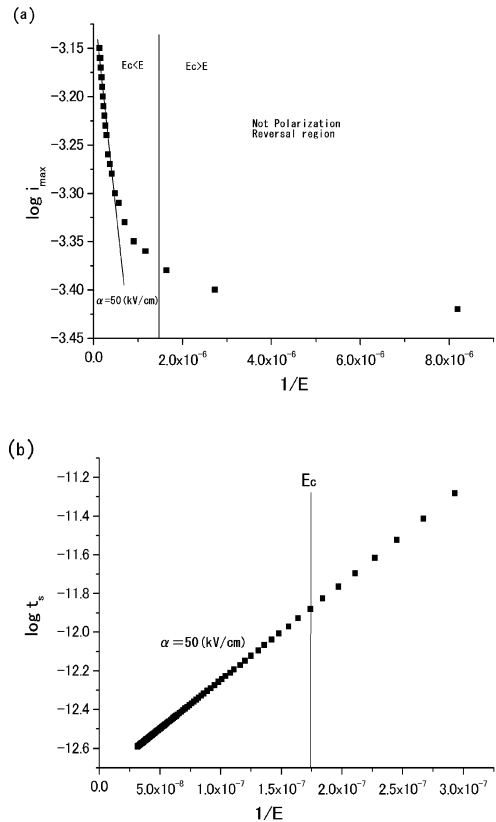


図 7 三角波 (100 kHz) を印加した場合の変位電流の最大値の対数 ( $\log i_{\max}$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (a) および分極反転時間の対数 ( $\log t_s$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (b)

Fig. 7 Logarithm of the polarization reversal time ( $\log t_s$ ) versus reciprocal of the applied electric field ( $1/E$ ) (a) and logarithm of maximum value of the displacement current ( $\log i_{\max}$ ) versus reciprocal of applied electric field ( $1/E$ ) (b) observed when a triangular wave voltage is applied at 100 kHz.

それぞれ 100 Hz で 2.5 ms, 1 kHz で 250  $\mu$ s, 10 kHz で 50  $\mu$ s および 100 kHz で 2.5  $\mu$ s である。

図 7 に三角波 (100 kHz) を印加した場合の変位電流の最大値の対数 ( $\log i_{\max}$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (a), 分極反転時間の対数 ( $\log t_s$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (b) を示した。三角波はフーリエ変換した場合の各周波数の分布に基づき, パルス波が連続的に積み重なったものと考えられるので, Merz による実験式を適用して活性化電界を求めた。

図 (a) に示すように, Merz の実験公式は抗電界以上で実測値とフィッティングするが, 抗電界以下では図 6 で議論した通りフィッティングしないことがわかった。抗電界以上の領域で傾きから活性化電界を求めると約 50 (kV/cm) となった。式 (1) より, フィッティングすると活性化電界  $\alpha$  は約 50 (kV/cm),  $i_0$  は 46 (mA) と求められた。傾きから求めた活性化電界とフィッティングから求めた活性化電界はほぼ等しい値である。

図 (b) に示すように, 傾きから求めた活性化電界は約 50 (kV/cm) である。式 (2) から活性化電界  $\alpha$  は約 50 (kV/cm), と求められた。傾きから求めた活性化電界とフィッティングから求めた活性化電界はほぼ等しい値となる。

図 7(a) および (b) で得た活性化電界を比較した結果, 抗電界以上では Merz の実験式 (1) および (2) のどちらを用いても同程度の活性化電界が得られた。抗電界以下の領域では, 吸収電流のみが観測されるため Merz の実験式と実測値にはずれが生じると考えられる。

図 8 に, 方形波を印加した場合の変位電流の最大値の対数 ( $\log i_{\max}$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (a), 分極反転時間の対数 ( $\log t_s$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (b) を示した。変位電流は抗電界以上と以下で大きく異なっている。そこで, 二つの領域で活性化電界を解析した。その結果, この傾きから, 抗電界以下の領域では, 活性化電界  $\alpha$  は 280 (kV/cm), 抗電界

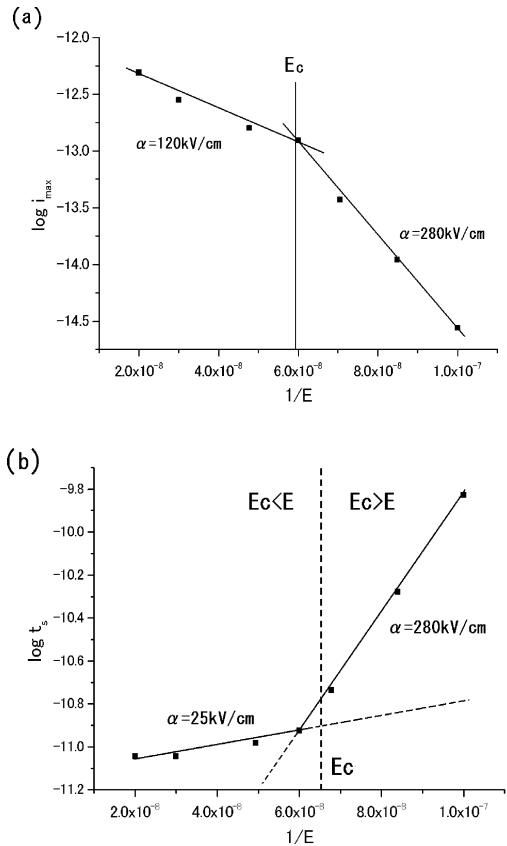


図 8 方形波を印加した場合の変位電流の最大値の対数 ( $\log i_{\max}$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (a) 分極反転時間の対数 ( $\log t_s$ ) と印加電界の逆数 ( $1/E$ ) の関係 (b)  
 Fig. 8  $\log t_s$  versus  $1/E$  when the pulse wave voltage is applied (a) and  $\log i_{\max}$  versus  $1/E$  (b) when the pulse wave voltage is applied.

以上では 120 (kV/cm) と求められた。式 (1) より, 活性化電界を求めると, 抗電界以下の領域では活性化電界  $\alpha$  は約 280 (kV/cm), 抗電界以上では約 120 (kV/cm) と求められた。傾きから求めた活性化電界とフィッティングから求めた活性化電界はそれぞれの領域においてほぼ等しい。この結果より, 活性化電界は印加電界が抗電界を越えると, 約二分の一の値となることが示された。活性化電界  $\alpha$  を, Scott 等が PZT 薄膜で報告している活性化電界<sup>18)</sup> 200 (kV/cm)

と比較すると、抗電界以下の値は妥当な値であると考えられる。

図 (b) に示すように、分域反転時間は抗電界以上と以下で大きく異なっているため、二つの領域に分割して活性化電界を解析した。図の傾きから、抗電界以下の領域において、活性化電界  $\alpha$  は 280 (kV/cm)、抗電界以上では 25 (kV/cm) と求められた。式 (2) より、活性化電界を求めると、抗電界以下の領域では活性化電界  $\alpha$  は約 280 (kV/cm)、抗電界以上では約 25 (kV/cm) と求められた。傾きから求めた活性化電界とフィッティングから求めた活性化電界はそれぞれの領域においてほぼ等しい。したがって、活性化電界は印加電界が抗電界の値を越えたときに、約十分の一の値となることが示された。その理由は分極反転現象のほとんどは抗電界以下の電界で生じ、この領域では反転に必要なエネルギーが大きいため、活性化電界が大きくなると考えられる。一方、抗電界以上の領域では分極反転がほとんど完了しているため、活性化電界は急激に減少すると考えられる。

図 8(a) および (b) に示したように抗電界付近で活性化電界が大きく変化する。これらの結果から、分域壁の粘性は抗電界を境界として大幅に変化していると考えられる。また、活性化電界を比較すると、抗電界以下の活性化電界はほぼ等しい値となり、妥当な値を示していると考えられる。つまり、抗電界以下では Merz の実験式 (1) および (2) のどちらを用いても同程度の活性化電界が得られることがわかり、分極反転の Merz のモデルは妥当性を持つと考えられる。しかし、抗電界以上ではほとんどの分域が反転し終えているため、分域反転現象が Merz のモデルから若干ずれ、活性化電界に差が生じたと考えられる。

図 9 に抗電界と活性化電界の周波数依存性を示した。活性化電界  $\alpha$  は式 (1) より求めた。これらの値はそれぞれ、100 Hz で 10 (kV/cm)、1 kHz で 10 (kV/cm)、10 kHz で 8 (kV/cm) および 100 kHz で 50 (kV/cm) と推定される。図

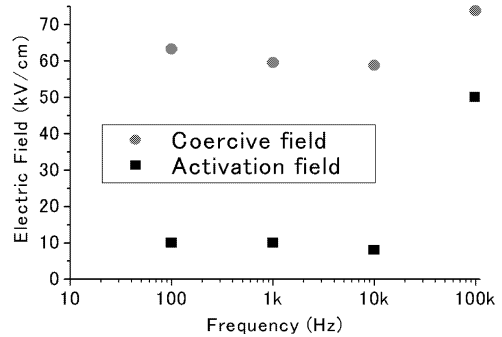


図9 抗電界と活性化電界の周波数依存性  
Fig.9 Frequency dependence of coercive field and activation field.

より、抗電界および活性化電界も 10 kHz まではほぼ一定であるが、以後周波数の増加とともに上昇する傾向を示す。したがって、双極子の回転が外部電界に対して追従できなくなることから、活性化電界が増加し、分域壁の粘性が増加していると考えられる。図 3 で考察した通り、印加電界が高周波になるにつれて双極子の緩和時間が増加することにも対応している。本研究での実験結果から、分域壁の粘性<sup>19)</sup>と活性化電界との関係についてのメカニズムを提供できると考えられる。

#### 4. ま と め

PLZT 強誘電体薄膜に三角波電界および方形波電界を印加し、変位電流を観測した。変位電流は三角波と方形波の場合で異なり、分域反転プロセスの違いが観測された。三角波を印加した場合のヒステリシス曲線は広がりをもつピークを示し、PLZT 強誘電体薄膜の抗電界が分布していることを示唆している。両者の活性化電界の違いは約 5~20 倍程度の差となり、印加電界の立ち上がり時間の差が影響していることがわかった。方形波を印加した場合、活性化電界は抗電界以上と抗電界以下の領域において大きく変化することが分かった。このことから、抗電界近傍で分域反転に必要なエネルギーが大

大きく変化することが示唆される。その原因は、抗電界付近において分域反転現象がほとんど終わり、分域反転に必要な活性化電界が減少するため双極子の回転が容易となるからであると考えられる。これらのエネルギーの変化は分域壁が移動するさいに受ける抵抗と関連していると考えられ、活性化電界、抗電界および双極子の緩和時間に依存し、これらの相互効果によるものと考えられるが、正確な物理的定数としては定義できていない。

本実験は、強誘電体の分域反転を利用したデバイスの開発を進展させるための基礎的な研究であり、分域反転メカニズムの解明に貢献することができた。

これらの結果については強誘電体応用会議 fma-21, 12<sup>th</sup> Us-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics および電気関連学会学会東北支部大会で発表した内容をまとめたものである。

## 5. 謝 辞

本研究を進めるにあたって、分極反転現象の解析については奈良先端科学技術大学院大学の西田貴司先生、変位電流の測定についてはヤーマン株式会社の高島啓氏に有益な議論と援助をいただきました、ここに厚く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) J.F. Scott : Science 246 (1989) 1400.
- 2) W.J. Merz : J. Appl. Phys. 27 (1956) 938.
- 3) C.E. LAND, P.D. Thacher, G.H. Haertling : Electro optic Ceramics 138.
- 4) Y. Masuda : Ferroelectrics 109 (1990) 143.
- 5) T. Kobayashi, Y. Noguchi and M. Miyayama : J.J.A.P. 43(9B), (2004) 6653.
- 6) H. Okino, J. Sakamoto and T. Yamamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 43, (2004)
- 7) T. Sugihara, H. Odagawa and Y. Cho : Jpn. J. Appl. Phys. 44, No. 6B (2005)
- 8) M. Avrami : J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
- 9) M. Avrami : J. Chem. Phys. 8 (1940) 177.
- 10) M. Avrami : J. Chem. Phys. 9 (1941) 212.
- 11) Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Jpn. 31 (1971) 506.
- 12) Y. Ishibashi : A monthly publication of The Japan Society of Applied Physics 67 (1998) 1249.
- 13) Y. Ishibashi : Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 126.
- 14) Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 4148.
- 15) J.F. Scott : Ferroelectric Memories, Springer, (2000) 123.
- 16) H. Kakimoto, K. Kakimoto, A. Baba, S. Fujita and Y. Masuda : J. Cera. Soc. Jpn. 109 (2001) 651.
- 17) Yoichiro Masuda, Takashi Nozaka : Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 5941.
- 18) J.F. Scott : Ferroelectric Memories, Springer, (2000) 130.
- 19) J.F. Scott : Ferroelectric Memories, Springer, (2000) 145.