

# Si基板上エピタキシャル(K,Na)NbO<sub>3</sub>系薄膜の圧電特性

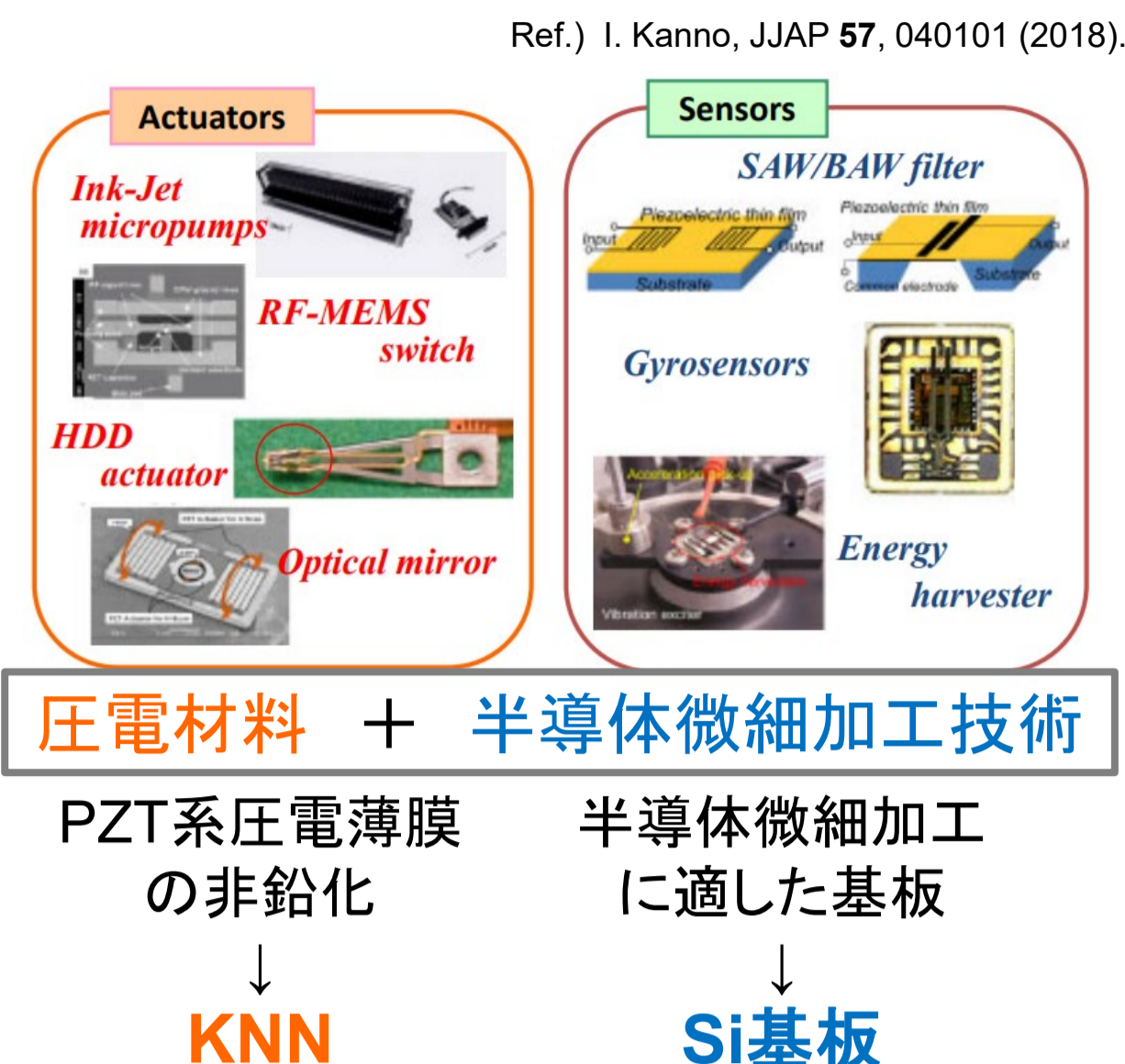
神戸大学<sup>1</sup>, 大阪公立大学<sup>2</sup>

○田中清高<sup>1</sup>, 小川 零<sup>1</sup>, 何 京璋<sup>1</sup>, 権 相暁<sup>1</sup>, 譚ゴオン<sup>2</sup>, 神野伊策<sup>1</sup>



## 研究背景

非鉛圧電材料として高いキュリー温度( $T_c \sim 420^\circ\text{C}$ )と優れた圧電特性( $d_{33} \sim 160\text{pC/N}$ )を示すニオブ酸カリウムナトリウム(K,Na)NbO<sub>3</sub>(KNN)系が注目され、振動発電素子や圧電MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)への応用が期待されている。



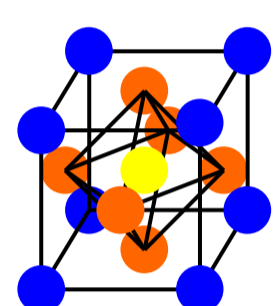
## Si基板上のKNN薄膜の報告例

研究者	成膜法	結晶性基板	膜厚	高い電特を示すNa比	圧電定数 比誘電率	文献
名工大 柿本研	ゾルゲル	多結晶薄膜(一軸配向) (111)PuTi/SiO <sub>2</sub> /Si	250nm	0.527 (Na/K=58/52)	725	K. Tanaka et al., JJAP 46, 6964 (2007).
名大 余詔研	ゾルゲル	多結晶薄膜(ランダム) (111)PuTiOx/SiO <sub>2</sub> /Si	600nm	0.55	$d_{33}=46$ (pm/V) 540	Y. Nakashima et al., JJAP 46, L311 (2007).
日立電線 (原住友化学)	スパッタ	多結晶薄膜(一軸配向) (111)PuTi/SiO <sub>2</sub> /Si エピタキシャル薄膜 (001)PuMgO	3μm	0.44	$ e_{31,f} =5.5$ (C/m <sup>2</sup> ) 598	K. Shibata et al., APEX 1, 011501 (2008).
日立電線 (原住友化学)	スパッタ	多結晶薄膜(001優先) (111)PuTi/SiO <sub>2</sub> /Si	3μm	0.55	$ e_{31,f} =14.4$ (C/m <sup>2</sup> ) 1,100	K. Shibata et al., JJAP 50, 041503 (2011).
Twente大	PLD	多結晶薄膜(100優先) (111)PuTi/SiO <sub>2</sub> /Si	750nm	0.50	$ e_{31,f} =5.6$ (C/m <sup>2</sup> )	M.D. Nguyen et al., Mater. Lett. 164, 413 (2016).
神戸大 神野研	スパッタ	エピタキシャル薄膜 (001)SrRuO <sub>3</sub> /PuZrO <sub>2</sub> /Si	1.5μm	0.53	$ e_{31,f} =6.5$ (C/m <sup>2</sup> ) 267	K. Tanaka et al., APL 121, 172901 (2022).

振動発電性能指数:FOM

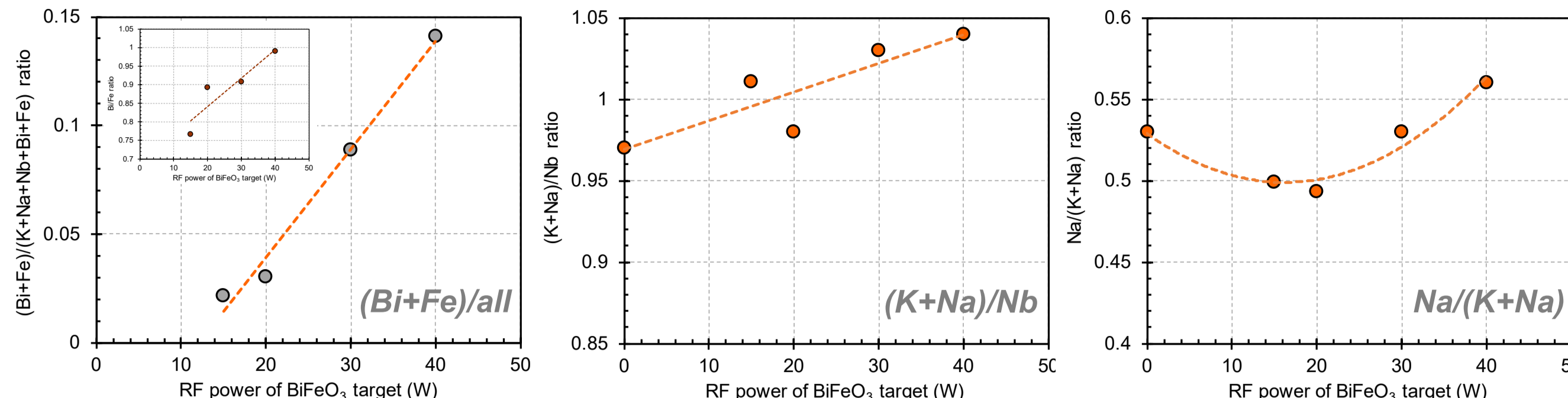
$$FOM = \frac{(e_{31,f})^2}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

振動発電素子の高性能化  
高い圧電特性  
低い比誘電率



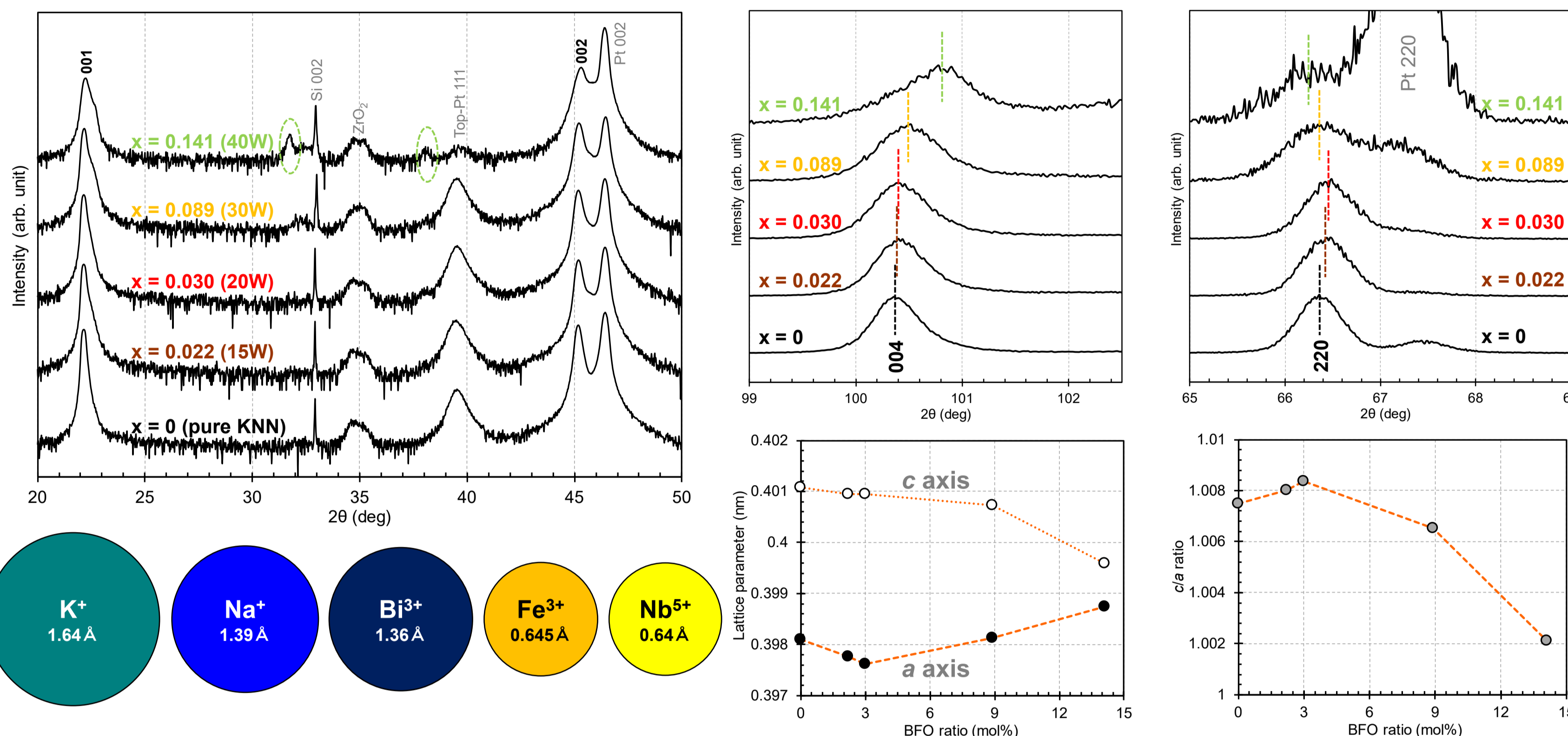
我々はスパッタ法でSi基板上に作製したエピタキシャルKNN薄膜を作製し、その誘電・圧電特性をこれまで報告してきた。

## 表面組成比(EDS)



- BFOターゲットの出力制御によって、BFO量が0.022~0.141に変化
- (K+Na)/Nb比は0.97~1.04
- Na/(K+Na)比は0.49~0.56

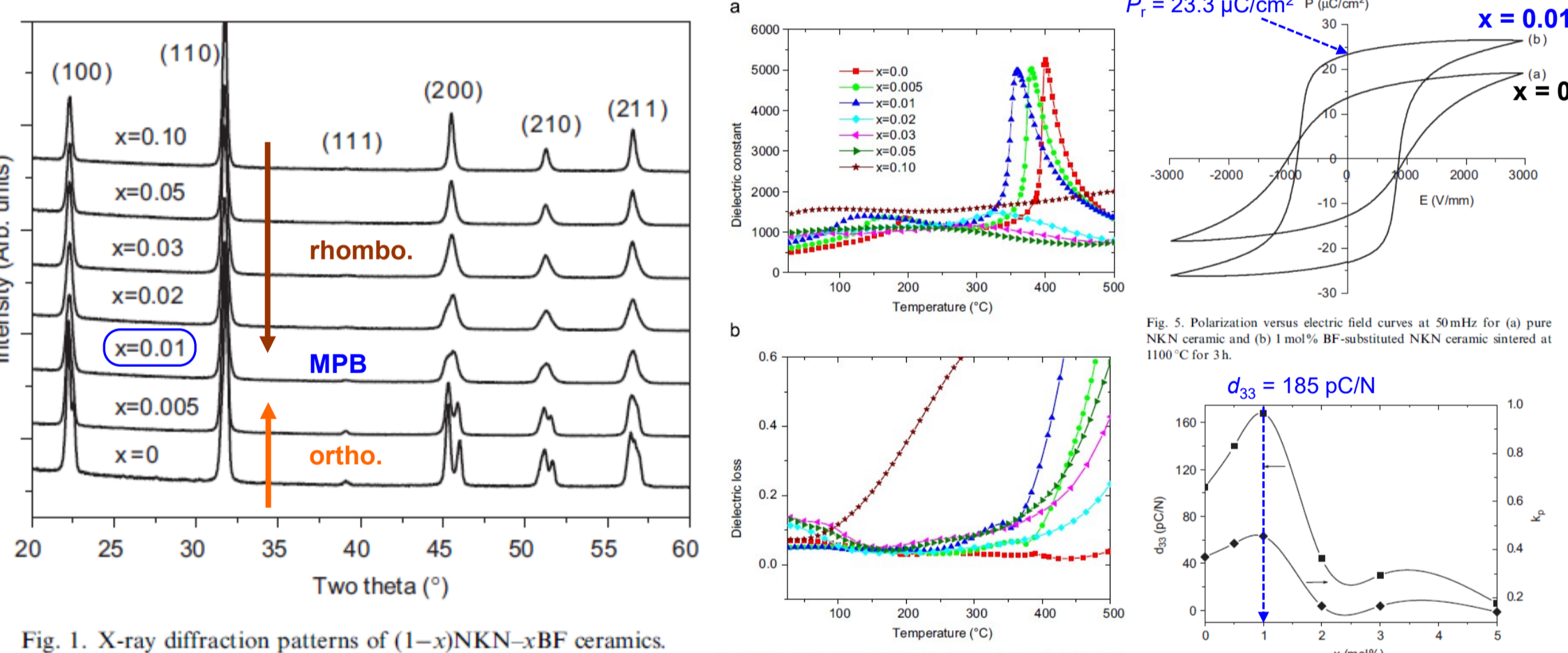
## XRD



- バッファ層付きSi基板上にKNN-BFO薄膜がエピタキシャル成長
- $x=0.141(40W)$ で二次相が存在  $\Rightarrow x=0.089(30W)$ までBiとFeがKNNに固溶
- BFO量の増加に対して、  
Out of planeの004ピークが高角側にシフト  $\Rightarrow c$ 軸が減少  
In-planeの220ピークが $x=0.030(20W)$ まで高角側にシフトし、その後低角側にシフト  $\Rightarrow a$ 軸が $x=0.030$ まで減少し、その後増加
- 面外/面内格子定数比 $c/a$ は $x=0.030$ でピークを示す( $c/a=1.0084$ )

## KNN薄膜の特性向上のために...

- ① Na/(K+Na)比の最適化 K. Shibata et al., JJAP 50, 041503 (2011).
- ② ポストアニール K. Tanaka et al., APL 121, 172901 (2022).
- ③ バッファ層の導入 田中ら, 春季応用物理学会, 17p-PA06-8 (2023).
- ④ 他元素との固溶体 R. Zuo et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 230 (2008).

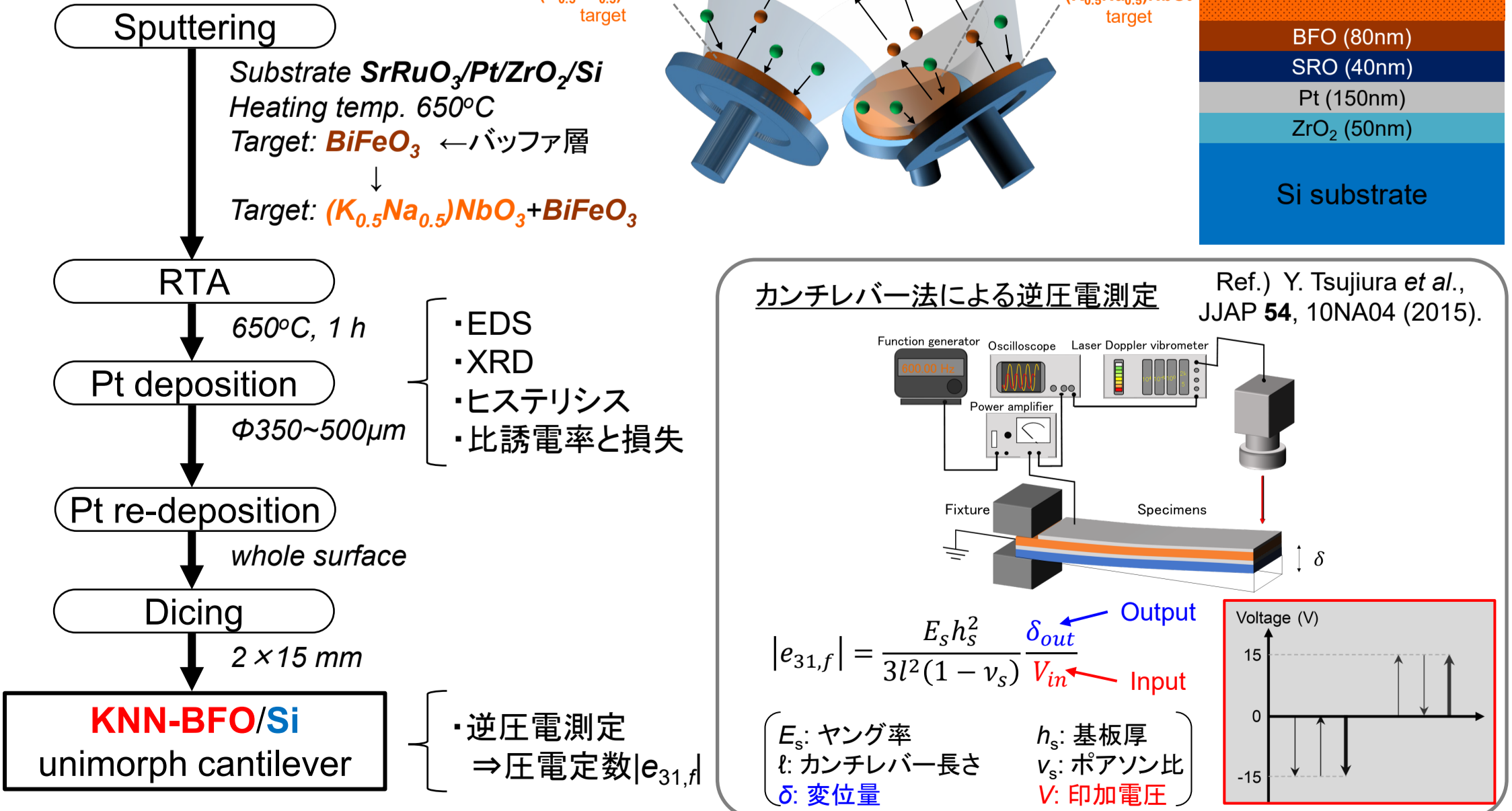


- $(1-x)(\text{K,Na})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$  (以下KNN-BFO)のセラミックスでは、 $x=0.01$ で圧電定数 $d_{33}$ が185(pC/N)まで増加。
- 斜方晶系KNNと菱面体晶系BFOによるMPB組成(morphotropic phase boundary)が存在すると報告。

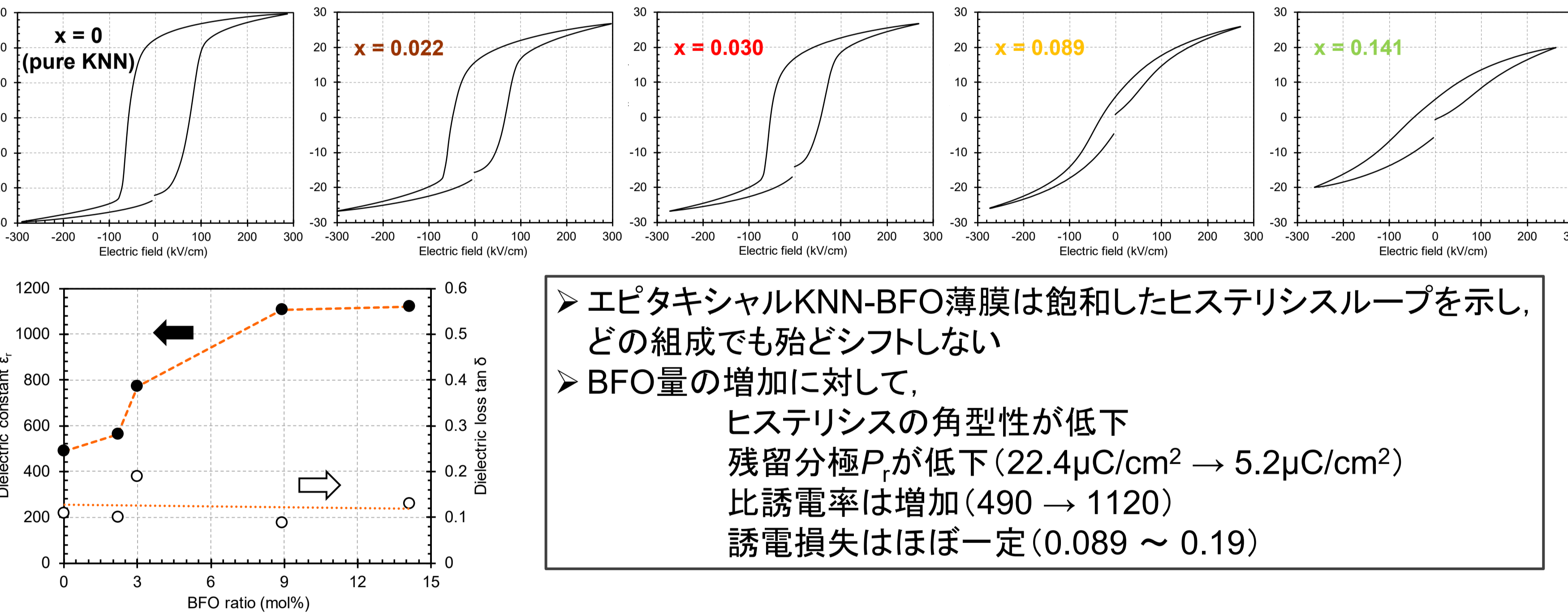
## 研究目的

圧電特性の向上を目指し、膜厚1.5~2μmのエピタキシャル(1-x)KNN-xBFO薄膜をスパッタ法でSi基板上に作製し、結晶構造や誘電・圧電特性の組成依存性を検証する。

## 実験方法

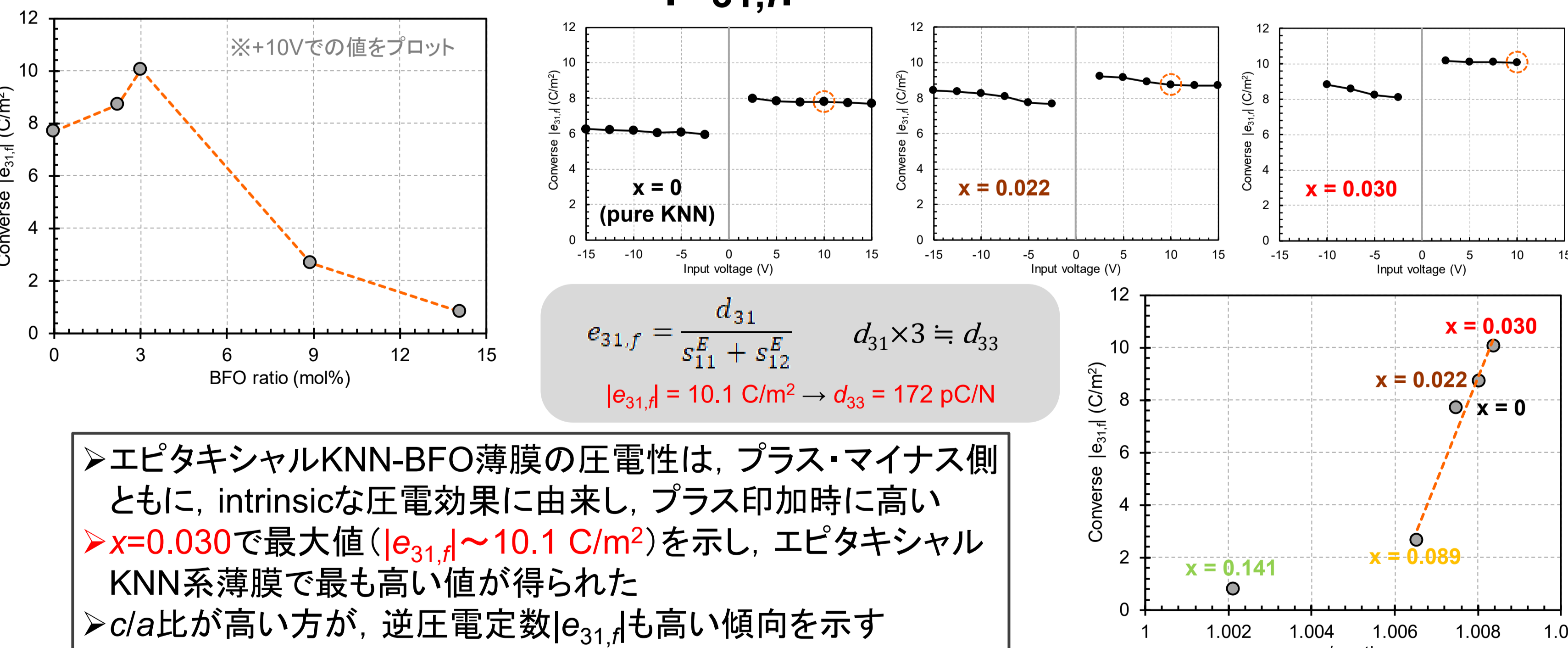


## P-Eヒステリシスループ(10kHz)と誘電特性



- エピタキシャルKNN-BFO薄膜は飽和したヒステリシスループを示し、どの組成でも殆どシフトしない
- BFO量の増加に対して、ヒステリシスの角型性が低下  
残留分極 $P_r$ が低下( $22.4\mu\text{C}/\text{cm}^2 \rightarrow 5.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )  
比誘電率は増加( $490 \rightarrow 1120$ )  
誘電損失はほぼ一定( $0.089 \sim 0.19$ )

## カンチレバーの圧電特性: $|e_{31,f}|$



- エピタキシャルKNN-BFO薄膜の圧電性は、プラス・マイナス側ともに、intrinsicな圧電効果に由来し、プラス印加時に高い
- $x=0.030$ で最大値( $|e_{31,f}| \sim 10.1\text{ C}/\text{m}^2$ )を示し、エピタキシャルKNN系薄膜で最も高い値が得られた
- $c/a$ 比が高い方が、逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ も高い傾向を示す

## まとめ

- スパッタによりSi基板上にエピタキシャル(1-x)KNN-xBFO固溶薄膜を作製し、誘電・圧電特性を評価した。
- 逆圧電効果による圧電定数 $|e_{31,f}|$ は、 $x=0.030$ の時に最大10.1 C/m<sup>2</sup>を示した。現時点でこの値はSi基板上エピタキシャルKNN系薄膜で最も高い。
- $|e_{31,f}|$ は結晶構造の面外/面内格子定数の比率である $c/a$ に依存し、 $c/a$ 比が更に大きなKNN-BFO薄膜が得られれば、 $|e_{31,f}|$ の更なる向上が期待できる。

