

基板上で形状制御された強誘電体 PbTiO_3 ナノアイランドの
結晶構造とサイズ効果
**Crystalline Structure of Shape-Controlled Ferroelectric PbTiO_3
Nanoislands on Substrates and Their Size Effects**

清水 勝^a、藤沢浩訓^a、黒岩芳弘^b、坂田修身^c、木村 滋^c

Masaru Shimizu^a, Hironori Fujisawa^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Osami Sakata^c, Shigeru Kimura^c

^a 兵庫県立大学、^b 広島大学、^c 高輝度光科学研究センター

^aUniversity of Hyogo, ^bHiroshima University, ^cJASRI

MOCVD 法により $\text{Pt/SrTiO}_3(111)$ 基板上にエピタキシャル成長した強誘電体 PbTiO_3 ナノ島（アイランド）の結晶構造およびそのサイズ依存性（サイズ効果）を調べる目的で、サイズが 100nm 以下の PbTiO_3 アイランドの格子定数の精密な測定を行った。その結果、強誘電体三次元 PbTiO_3 ナノアイランドは、サイズが小さくなるにつれて結晶構造が正方晶系から立方晶系に変化するサイズ効果を示すことが明らかになった。

In order to investigate the size effect on crystal structure in ferroelectric PbTiO_3 nanoislands epitaxially grown on Pt/SrTiO_3 by MOCVD, lattice constants of PbTiO_3 nanoislands with lateral sizes less than 100nm were measured. Structural change in PbTiO_3 nanoislands from tetragonal to cubic structure with decreasing island size (Size effect) was observed.

背景及び研究目的

強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ、圧電アクチュエータ、センサーデバイスなどの今後の高集積化、低電圧駆動化、微細化に対応するには、薄膜の結晶構造因子（結晶構造、配向、グレイン、組成等）だけでなく膜厚（二次元的）や三次元的サイズ（微小化）が強誘電物性に及ぼす影響、いわゆるサイズ効果の理解が重要になってくる。とりわけ三次元的サイズや膜厚は強誘電性を示す微小限界サイズや限界膜厚と密接な関係にあり、非常に重要な構造因子である。

一般に、強誘電体微粒子では結晶サイズがナノサイズになると強誘電性を示さなくなると言うサイズ効果が知られており、多くの研究例が報告されている^{1,2)}。しかし、応用上最も重要な形態である基板上に形成されたサイズ 100nm 以下の三次元強誘電体ナノ構造体の物性やサイズ効果に関しては殆ど研究されておらず、応用のみならず基礎強誘電物性の観点からも解明が待たれている。

そこで本研究では、結晶構造に関するサイズ効果を調べることを目的とし、MOCVD 法により Pt/SrTiO_3 基板上に形成された 100nm 以

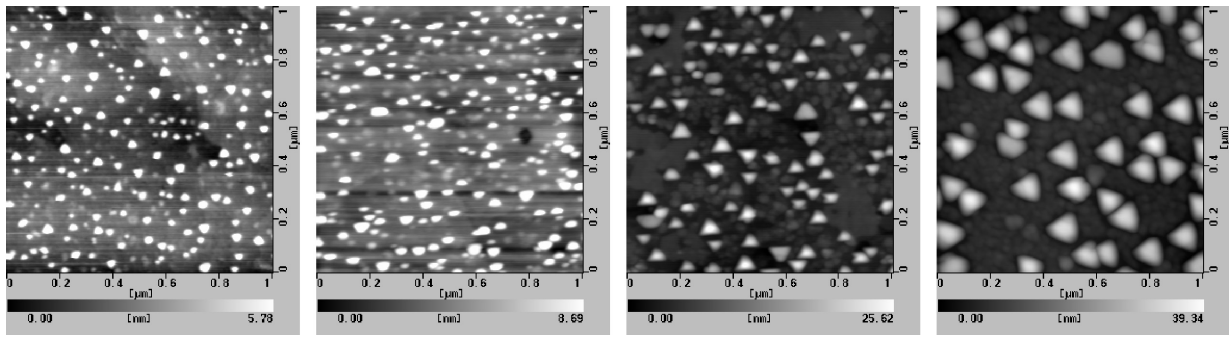


Fig. 1 AFM images of PbTiO_3 deposited on $\text{Pt/SrTiO}_3(111)$ by MOCVD for a) 10 sec, b) 15 sec, c) 30 sec and d) 1 min.

下のサイズのエピタキシャル強誘電体 PbTiO_3 ナノアイランドの格子定数の精密測定を行った。

実験方法

PbTiO_3 ナノ構造は MOCVD 法により $\text{Pt/SrTiO}_3(111)$ 基板上に作製した³⁾。MOCVD 原料には $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 及び O_2 を用いた。Fig. 1 に PbTiO_3 を $10\text{sec}^{-1}\text{min}$ 間成長させたときの原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) 像を示す。成長初期にナノサイズの島 (アイランド) 構造が形成され、成長が進むにつれてそれらが合体し、最終的には基板全体が覆われ、いわゆる Volmer-Weber(V-W) 型成長モードで薄膜が形成される様子が分かる。本研究では、成長時間 5sec から 1min (平均サイズは 30nm から 80nm 程度) の PbTiO_3 ナノアイランドの格子定数を測定した。実験には BL13XU の精密多軸回折装置を用い、標準的な方法で使用した。まずセッティングパラメータを決定後、逆格子マップを測定し、格子定数を決定した。

結果と考察

種々の平均サイズを持つ PbTiO_3 ナノアイランドの格子定数を測定した結果を、Fig. 2

に示す。横軸は堆積時間であり、堆積時間が 60sec のときアイランドの平均サイズは約 80nm である。アイランドの平均サイズが減少しても a 軸の長さが殆ど変化しないのに対し、c 軸長はアイランドの平均サイズが 80nm 以下になると急激に減少し、a 軸長に近づく。この結果は、アイランドのサイズが小さくなるにつれて結晶構造が正方晶から立方晶へと変化する事象を意味しており、基板上に形成された PbTiO_3 ナノ構造体が、強誘電体微粒子で観察されると同じような結晶構造に関するサイズ効果を示すことが初めて明らかになった。既に、ラマン測定から PbTiO_3 ナノアイ

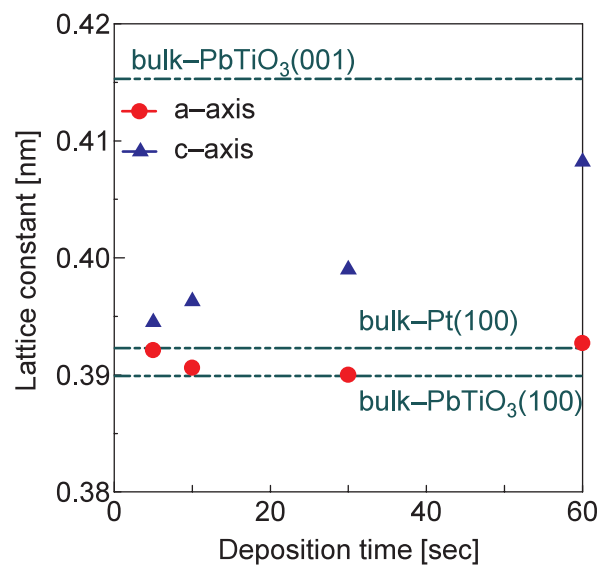


Fig. 2 Dependence of lattice constant of PbTiO_3 nanoislands on the deposition time.

ランドの相転移温度がサイズ減少に伴い低下する結果を得ているが、それは今回ここで観察されたサイズ縮小による結晶構造変化を支持する結果である。

まとめと今後の課題

SPring-8 (BL13XU) を用いた結晶構造解析により、基板上に形成された強誘電体 PbTiO_3 三次元ナノ構造体がサイズ縮小に伴い結晶構造の転移 (正方晶 \rightarrow 立方晶) を示すこと (サイズ効果) を初めて明らかにした。強誘電体微粒子では微粒子サイズの縮小に伴う結晶構造の変化は知られていたが、基板上での強誘電体ナノ構造体において結晶構造に関する明確なサイズ効果が観察された初めての例である。

さらに、形状の異なる三角柱状やプレート状のナノ構造に関する測定を行うと同時に、圧電定数のサイズ依存性などと併せて議論することにより、微小限界やサイズ効果の本質に迫ることが今後の課題である。

参考文献

- 1) K. Ishikawa, K. Yoshikawa and N. Okada, Phys. Rev. B, **37**, 5852 (1988).
- 2) S. Aoyagi, K. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji and T. Ataka, J. Ther. Anal. And Cal., **81**, 627 (2005).
- 3) H. Nonomura, M. nagata, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, Appl. Phys. Lett., **86**, 163106 (2005).

論文発表状況

- 1) M. Shimizu, M. Nagata, Y. Takashima, T. Horii, H. Fujisawa, K. Honda, M. Osada, Y. Kuroiwa and O. Sakata, "Self-Assembled PbTiO_3 Nanoislands

Fabricated by MOCVD and Their Piezo- and Ferroelectric Properties" Materials Science and Technology 2006 (Oct. 15-19, Cincinnati, Ohio, U.S.A., 2006) (Invited Talk).

- 2) 清水 勝、「MOCVD 法による強誘電体極薄膜及びナノ構造の作製と物性評価」第 47 回真空に関する連合講演会講演予稿集、7Bp-1、p.12 (2006 年 11 月 7 日 -9 日、大阪大学コンベンションセンター) (特別講演).
- 3) 清水 勝、藤沢浩訓、「MOCVD 法による強誘電体ナノ構造の作製と物性」応用電子物性分科会研究例会 (2006 年 12 月 19 日、大阪大学) (口頭発表) (同分科会誌、第 12 巻、第 5 号、pp.175-180、2006).
- 4) 藤沢浩訓、清水 勝、長田 実、黒岩芳弘、坂田修身、木村 滋、「 $\text{PbTiO}_3(111)$ 自己集合島の格子定数のサイズ依存性」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007 年 3 月 27 -30 日、青山学院大学) (口頭発表予定).
- 5) M. Shimizu, H. Fujisawa, K. Honda, M. Osada, Y. Kuroiwa, S. Sakata and S. Kimura, "Size Effect on Crystal Structure in Epitaxial PbTiO_3 Nanoislands Fabricated by MOCVD" The 19th International Symposium on Integrated Ferroelectrics May 8-12, Bordeaux, France, 2007) (口頭発表予定).