

## 基板上に形成された強誘電体 $\text{PbTiO}_3$ ナノアイランドのサイズ効果 Size effects in $\text{PbTiO}_3$ nanoislands fabricated on substrates

清水 勝<sup>a</sup>, 藤沢浩訓<sup>a</sup>, 黒岩芳弘<sup>b</sup>, 坂田修身<sup>c</sup>, 木村 滋<sup>c</sup>  
Masaru Shimizu<sup>a</sup>, Hironori Fujisawa<sup>a</sup>, Yoshihiro Kuroiwa<sup>b</sup>, Osami Sakata<sup>c</sup>, Shigeru Kimura<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 兵庫県立大学, <sup>b</sup> 広島大学, <sup>c</sup> 高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>University of Hyogo, <sup>b</sup>Hiroshima University, <sup>c</sup>JASRI

大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を使って, 強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  ナノアイランドの格子定数の測定を行い, そのサイズ依存性を調べた. MOCVD 法により成長時間を 10 秒から 40 秒まで変化させて  $\text{Pt/SrTiO}_3(100)$  基板上に作製した平均幅が 30nm から 80nm の  $\text{PbTiO}_3(001)$  ナノプレートを試料として用いた. 面内の a 軸長は下地の Pt 薄膜に格子整合しており, サイズによらずほぼ同じ値 (~0.391nm) であった. 面外の c 軸長にも顕著なサイズ依存性は見られず, ほぼバルクと一致したが, 最も小さな平均幅 30nm のナノプレートでは長さの異なる 2 種類の c 軸が存在することが示唆された.

The size dependence of lattice parameters of  $\text{PbTiO}_3(001)$  nanoplates was investigated by X-ray diffraction measurements at BL13XU in SPring-8.  $\text{PbTiO}_3(001)$  nanoplates with average widths of 30-80nm and heights of 3-8nm were prepared by self-assembly using MOCVD. The size was changed by changing the deposition time from 10 to 40s. In-plane a-axis, 0.391nm, was the same as that of underlying Pt layers independently of the size of nanoplates. Out-of-plane c-axis agreed with 0.415nm of bulk  $\text{PbTiO}_3$  and showed no distinct size dependence. In  $\text{PbTiO}_3$  nanoplates with an average width of 30nm, two types of c-axis with different length were observed.

キーワード: 強誘電体ナノアイランド, サイズ効果

**背景と研究目的:** 強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ, アクチュエータなどの研究開発が盛んに行われているが, 高集積化や低電圧化などの実現には, 基板上的薄膜のダウンスケーリング, つまり二次元的サイズ(膜厚)や三次元的サイズ(微小化)の縮小が必要不可欠である. 強誘電体微粒子では, 強誘電特性や格子定数の粒径依存性が古くから調べられているが, 実際の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以下のナノサイズ強誘電体の物性は殆ど不明であるのが現状である.

そこで本研究では, MOCVD法による自己集合・自己組織化プロセスを用いて  $\text{Pt/SrTiO}_3(100)$  基板上に作製した平均幅30~80nm (平均高さ3~8nm) の強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  ナノプレートの格子定数の精密測定を行い, 格子定数や結晶構造のサイズ依存性を詳しく調べた.

**実験:** 実験にはBL13XU設置の多軸回折装置を標準的な方法で使用した. 波長は1Å, ビーム径は  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  である. 試料には  $\text{Pt}(30\text{nm})/\text{Ir}(0.5\text{nm})/\text{SrTiO}_3(100)$  基板上にMOCVD法により  $540^\circ\text{C}$  にて, 10~40秒堆積したサイズの異なる  $\text{PbTiO}_3(001)$  ナノプレートを用いた. セッティングパラメータを決定後, ステップスキャン法により103, 301等の逆格子点を測定し, その格子定数を正確に求めた.

**結果および考察:** Fig.1 に測定に用いた試料のAFM像を示す.  $\text{PbTiO}_3$  ナノアイランドは結晶方位によらず, (100)/(001)面がファセットとなりやすいため,  $\text{Pt/Ir/SrTiO}_3(100)$  基板上では四角いプレート状の  $\text{PbTiO}_3$  ナノアイランドが形成される<sup>1,2</sup>. これらのナノプレートの横幅と高さは, 小さいものではそれぞれ 15nm と 1.5nm, 大きいものでは 140nm と 12nm 程度であり, ア

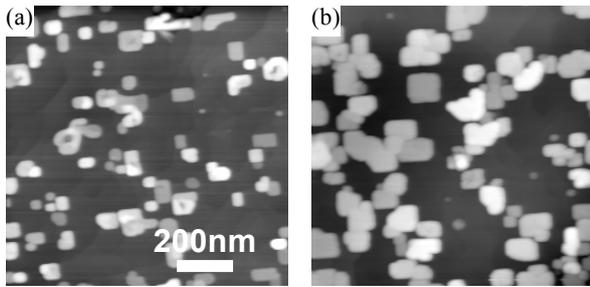


Fig.1 AFM images of  $\text{PbTiO}_3(001)$  nanoplates deposited for (a) 20s and (b) 40s.

スペクト比（高さ／横幅）は、0.1 でほぼ一定であった。また、成長時間が10秒から40秒の $\text{PbTiO}_3$  ナノプレートの平均幅と平均高さは30nmと3nmから80nmと8nmである。これらのナノプレートの格子定数を測定した結果をFig.2に示す。面内のa軸は0.391nmとサイズによらず下地のPt薄膜にほぼ一致した。また、面外のc軸に関しては成長時間が20～60秒のものまではサイズ依存性は見られず、ほぼバルクと一致した。しかし、成長時間が10秒の試料では、Fig.3に示すように(013)回折ピークが2本観察された。これら2つのピークは、バルクとほぼ一致する長いc軸(0.415nm)と、バルクに比べ3%程度短いc軸(0.405nm)の2種類が存在することを示している。この理由としては、ナノプレートのサイズにより、応力緩和の状況がことなる2種類のナノプレートが存在することが考えられる。しかし、X線回折測定からは多数のナノプレートの平均情報しか得られないため、今後はTEMやAFM、ラマン分光法などにより、個々のナノプレートの構造について詳細に検討する必要がある。

**今後の課題：**  $\text{PbTiO}_3(001)$ ナノプレートは他の結晶方位の $\text{PbTiO}_3$ ナノアイランドに比べ圧電性が小さいことがわかっているが、今回の測定により、構造的にはバルクとほぼ同じ格子定数を持つことが明らかとなった。これは基板の拘束により逆圧電効果が妨げられていることを示唆

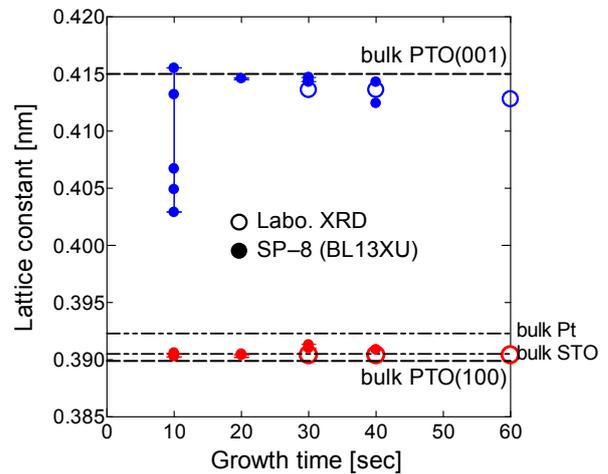


Fig.2 Lattice constants of  $\text{PbTiO}_3(001)$  nanoplates.

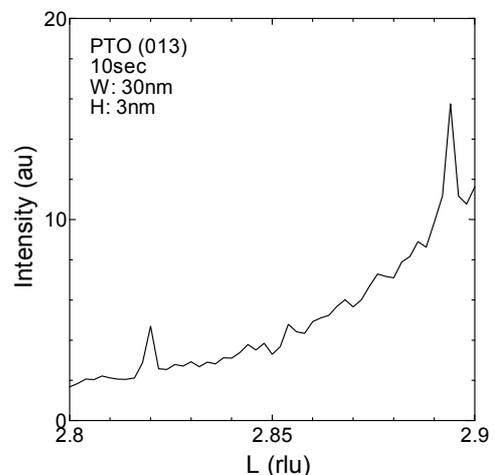


Fig.3 Out-of-plane scan of the 103 Bragg peak of  $\text{PbTiO}_3(001)$  nanoplates with an average lateral dimension of 30nm.

しており、圧電性のサイズ依存性の定量評価を行う必要がある。また、成長時間10秒の試料に関しては、電子顕微鏡や顕微ラマン分光法による測定を行い、2種類のc軸長に対応するナノプレートの違いについて検討を進める予定である。

#### 参考文献

- 1) H. Nonomura, M. Nagata, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 163106.
- 2) H. Fujisawa, M. Kume, M. Shimizu, Y. Kotaka and K. Honda, Proc. of The 16th Int. Symp. on the Application of Ferroelectrics, 29PS-A-3 (Nara, Japan, May 27-31, 2007).