

基板上に作製したナノサイズ強誘電体の結晶構造とサイズ効果 Crystalline structure and size effects of nano-sized ferroelectrics on substrates

清水 勝^a, 藤沢浩訓^a, 黒岩芳弘^b, スーンジャメイ^c, 坂田修身^c, 木村 滋^c
Masaru Shimizu^a, Hironori Fujisawa^a, Yoshihiro Kuroiwa^b, Soon JiaMei^c, 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 法により作製した強誘電体 PbTiO_3 極薄膜及びナノプレートに関して, 大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を使って, 格子定数の測定を行い, そのサイズ (膜厚及び高さ) 依存性を調べた. STO(100)基板上に作製した膜厚 0.5~5nm の PbTiO_3 極薄膜及び Pt/Ir/SrTiO₃(100)基板上に作製した平均高さが 4nm から 8nm の $\text{PbTiO}_3(001)$ ナノプレートを試料として用いた. 面外の c 軸長は PbTiO_3 ナノプレートではその高さによらずほぼバルク値と一致したが, 極薄膜では膜厚 2nm 以下で減少する傾向が見られた.

The lattice parameters of PbTiO_3 ultrathin films and nano-plates grown by MOCVD were investigated as functions of their sizes (thickness or height) at BL13XU in SPring-8. Ultrathin PbTiO_3 films with thicknesses from 0.5 to 5nm grown on SrTiO₃(100) and SrRuO₃/SrTiO₃(100) and PbTiO_3 nano-plates with average heights from 4 to 8nm on Pt/Ir/SrTiO₃(100) were used as specimens. The c-axis of ultrathin films decreased with thicknesses below 2nm while that of nano-plates was roughly the same as that of bulk independently of the height.

キーワード: 強誘電体, 極薄膜, ナノプレート, サイズ効果

背景と研究目的: 強誘電体薄膜を用いた揮発性メモリ, 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, 基板上の薄膜のダウンスケール, 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 Pt/SrTiO₃(100)基板上に作製した平均幅 30~80nm (平均高さ4~8nm) の強誘電体 PbTiO_3 ナノプレートと同程度の膜厚の PbTiO_3 一様膜

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と次元構造の違いが及ぼす影響について調べた.

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100×100 μm^2 である. 試料には SrTiO₃(100)基板上にMOCVD法により540℃にて, 堆積した膜厚及びサイズの異なる $\text{PbTiO}_3(001)$ 極薄膜及び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等の逆格子点もしくはSTO(002), (003)近傍のCTR散乱を測定し, その格子定数を正確に求めた.

結果と考察: 図1に PbTiO_3 極薄膜のCTR散乱プロファイルの例を示す. STO基板上の PbTiO_3 極薄膜では, シミレーションフィッティングにより, その膜厚と格子定数を決定す

ることができた. 一方, $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上の PbTiO_3 極薄膜に関しては, 現時点では SrRuO_3 薄膜の膜厚フリンジの影響を完全に排除することができず, PbTiO_3 極薄膜の膜厚と格子定数を決定するまでには至っていないため, 引き続き解析を進めている. SrTiO_3 基板上の PbTiO_3 極薄膜の格子定数の膜厚依存性をFig.2に示す. $\text{PbTiO}_3(001)$ ナノプレートの格子定数の高さ依存性もあわせて示した. ナノプレートに関しては, 現在作製に成功している中では最小の平均高さ(4nm)をもつ試料の測定を行ったが, c軸長には高さ依存性は見られず, バルクとほぼ同じ値であった. これ

に対し, 極薄膜では膜厚4nm程度まではナノプレートと同様にバルクとほぼ同じc軸長であったが, 膜厚2nm以下では格子定数が減少する傾向が観察された.

これらのナノプレートと極薄膜におけるc軸長の高さ(膜厚)依存性の違いは, 次元構造の違い, すなわち, 面内のサイズが高さに比べて有限とみなせるかどうかを反映している可能性があり, 本課題で初めて得られた成果の一つである. ただし, ナノプレートに関しては今回の測定では多数のナノプレートの平均値を観察しているため, 今後, ナノビームにより単一のナノプレートの格子定数を測定することができれば, 高さと幅に対する依存性をより明確にできると考えている. さらに次元構造以外にも電氣的終端条件の影響についても検討する必要がある.

参考文献

- 1) H. Nonomura, M. Nagata, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, APL, **86** (2005) 163106.
- 2) H. Fujisawa, H. Nonomura, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, APL **86** (2005) 012903.

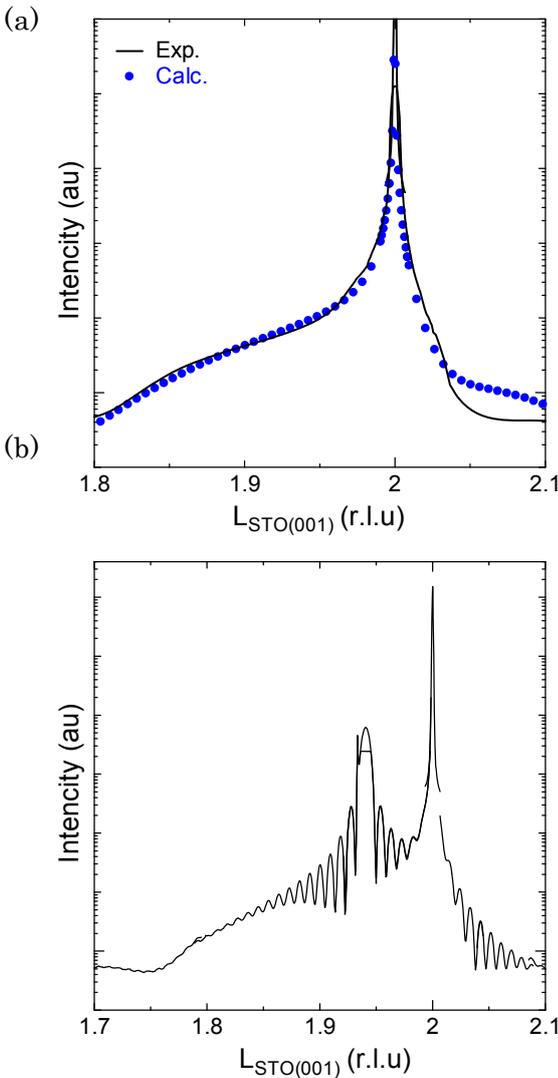


Fig.1 CTR profiles of ultrathin PbTiO_3 films on (a) $\text{SrTiO}_3(100)$ and (b) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$.

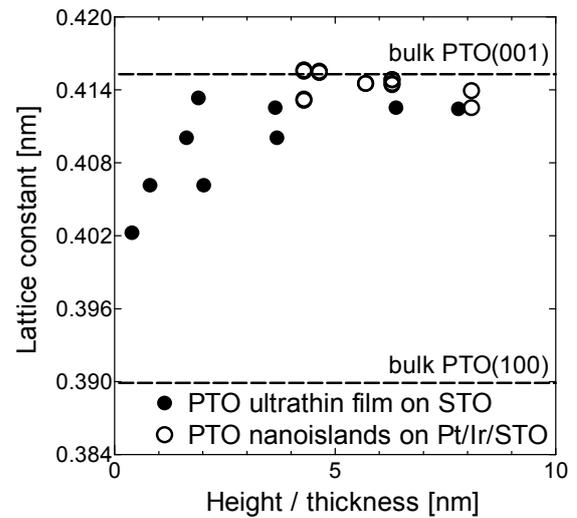


Fig.2 Dependence of c-axis of PbTiO_3 ultrathin films and nano-plates on the height.