

## 自己組織化による酸化物誘電体 2次元ナノ結晶アレイの 電子状態解析と結晶欠陥物性解明

Analysis of electronic state and crystal defects in  
self-organized 2D dielectric oxide nano-crystal array

西田 貴司<sup>1)</sup> 米田 安宏<sup>2)</sup> 小西 啓之<sup>2)</sup> 浦岡 行治<sup>1,3)</sup>

<sup>1)</sup>Takashi NISHIDA <sup>2)</sup>Yasuhiro YONEDA <sup>2)</sup>Hiroyuki KONISHI <sup>1,3)</sup>Yukiharu URAOKA

<sup>1)</sup>奈良先端大 <sup>2)</sup>原子力機構 <sup>3)</sup>CREST

### (概要)

次世代メモリ材料として PbTiO<sub>3</sub> 系材料は盛んに研究されており、高品質ナノ結晶育成が期待されている。この研究では独自手法で自己組織化ナノ結晶を作製し、放射光で高精度に結晶構造を同定でき、高品質な PbTiO<sub>3</sub> 結晶が得られたことが示された。

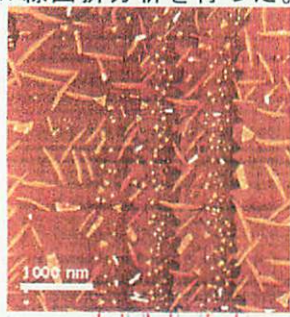
**キーワード** : PZT、強誘電体、ナノ結晶、自己組織化、原子平坦基板、XAFS

### 1. 目的

近年、電子セラミックス材料である酸化物誘電材料は著しい発展を遂げたため、セラミックスが抱える根元的な問題である結晶粒界やサイズ効果、つまり結晶欠陥や強誘電ドメインの解明期待されている。この物性評価を阻んできた理由として、nm オーダの超微細材料の評価が困難なことに加え、セラミック系材料の均質性の悪さが挙げられる。特に後者が、評価結果から現象-素因の因果関係の切り分けを難しくしている。これに対して、我々は独自の成膜手法で、極めて均一に配列した PbTiO<sub>3</sub>(PT)系ナノサイズ材料(自己組織化 2次元ナノ結晶アレイ)を得た。[1] これに加えて、ナノ結晶を最適サイズまで成長させると極めて高い結晶品質が得られる現象を見いだしたこと[2]、さらに最近、電気的特性を評価するために必要である導電基板上へナノ結晶成長させることができた。そこで、放射光を用いてこれらの現象についてさらに明らかにした。

### 2. 方法

試料は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 基板を 1000°C、3h の熱処理でステップ-テラス (off 角 0.2°, 周期 70nm, 高さ 0.22nm) を有する原子平坦表面を得た。さらに、スパッタ成膜において基板から少し浮かして (~1mm) 遮蔽板を置くことで、基板表面にスパッタ粒子を極低角で斜入射させる。すると、遮蔽板のない部分では通常のエピ膜 (膜厚 300nm) が得られ、遮蔽板の影部分ではナノ結晶が形成され、ステップに沿って配列する。このような成膜を導電体である Pt (スパッタ条件 40W, 600°C, Ar 1Pa, 5min) および PbTiO<sub>3</sub> (条件 100W, 600°C, Ar:O<sub>2</sub>=9:1, 1Pa, 60min) で行う。得られたナノ結晶は狭い領域に微量しかないので、放射光 (Spring8 BL14B1, 15keV) で X 線回折分析を行った。



針状 粒状

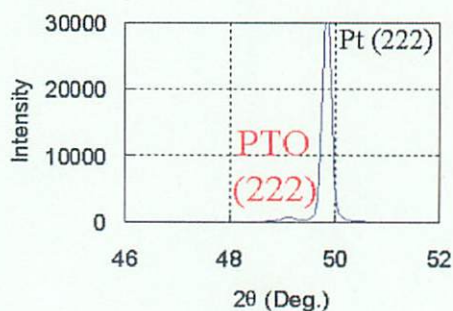


図 1. PbTiO<sub>3</sub> ナノ結晶の AFM 像 図 2. PbTiO<sub>3</sub> ナノ結晶の XRD プロファイル



### 3. 研究成果

原子平坦サファイア上に形成した PbTiO<sub>3</sub> ナノ結晶はステップに沿って配列していたが、結晶サイズがテラス周期近くになると、結晶性が大幅に向上した。これについて X 線回折で格子定数を測定したところ、格子定数が増加しており、結晶粒に応力が加わっていることと、さらに基板とのミスマッチが向上していた。隣接する結晶粒が合体して、結晶構造が連続化して起こったものと考えられる。逆にサイズが減少すると XAFS 測定において、配位数が減少しており、Pb イオンのオフセンターにシフトしていることが推測される。

一方、原子平坦サファイアに形成された Pt は極めて平坦に 2 次元成長しており、1 μm 前後のステップ-テラス構造を形成していた。さらにその上に形成された PbTiO<sub>3</sub> はナノ結晶になっており、ステップエッジ部分とテラス上では結晶の形状が異なっていた。(図 1) これにより、成長位置制御が期待できるが、原子平坦サファイア直上[2]のような完全な成長位置制御には至っていない。これは成膜条件の最適化はもとより、テラス周期が 1 μm と大きく、スパッタ粒子のマイグレーション距離を大幅に超えたため、下地 Pt 膜のテラス幅制御をする必要がある。

このような試料と、通常膜の両者にて X 線回折測定を行った。2θ-θ 測定より、ナノ結晶においても通常膜とまったく同様な回折プロファイルが得られ、ペロブスカイト PbTiO<sub>3</sub> が成長していることが明確に示された。(図 2) さらに、Pt, PbTiO<sub>3</sub> の配向度を調べたところ、両者とも 0.2° 以下であった。これは通常膜の値(1.6°)と比較して極めて高く、ナノ結晶は理想的なエピ成長をしていることがわかった。さらに、成長レートを増加させて連続膜近傍にすると、回折ピークが急増し、特異的に結晶品質が向上することが示され、Pt 上の PbTiO<sub>3</sub> においても、超高品質膜成長が期待できることが示された。

### 4. 結論・考察

今回は、導電基板上に形成した自己組織化 PbTiO<sub>3</sub> ナノアレイの結晶構造評価を行った。Spring8 放射光の高輝度測定により、微小結晶の結晶構造と配向性がはじめて高精度に確定でき、形成位置制御を行ったナノサイズ成長では極めて高配向にエピタキシャル成長が起こっていることが明らかになった。これの成長レートを最適化することで単結晶に近い品質を持った連続膜の実現が期待できる。

### 5. 引用(参照)文献等

- [1] T. Nishida et al, *Ferroelectrics* 381 (2009) p.74-79.
- [2] 西田、米田、2009A 成果報告書