

斜方晶系 GdScO_3 基板に成膜した BaTiO_3 薄膜の相転移挙動

Phase transition behavior of BaTiO_3 film grown on orthorhombic GdScO_3 substrate

○小林俊介¹, 加藤丈晴¹, 平山司¹, 幾原雄一^{1,2}, 山本剛久^{1,3} (1. JFCC, 2. 東大総研, 3. 名大工)

○S. Kobayashi¹, T. Kato¹, T. Hirayama¹, Y. Ikuhara^{1,2} and T. Yamamoto^{1,3}

(1. JFCC, 2. Univ. Tokyo, 3. Nagoya Univ.)

E-mail: s_kobayashi@jfcc.or.jp

【緒言】B サイト変位型強誘電体である BaTiO_3 は 403 K (130 °C : 立方晶 $\leftrightarrow$ 正方晶), 278 K (5 °C : 正方晶 $\leftrightarrow$ 斜方晶), 183 K (-90 °C : 斜方晶 $\leftrightarrow$ 菱面体晶)において逐次相転移をする。ここで、基板との格子不整合性を利用し、結晶に圧縮歪みを加える事で BaTiO_3 薄膜では T_c (キュリー温度)が 403 K から 690 K 以上へ上昇する[1]。歪みによる相転移温度変化に関して理論的な側面からの研究報告[1,2]はなされてきているが、実験的な側面からの報告は少なく、本質的な BaTiO_3 薄膜の相転移挙動に関して、よく理解されていないのが現状である。本研究では、不明瞭であった BaTiO_3 薄膜における基板との格子不整合性に起因した歪みによる相転移温度変化を物性測定と XRD 及び STEM を用いた構造解析と組み合わせ明らかにすることにより、基板の結晶系が相転移挙動に大きな影響を与えること明らかにした。

【実験方法】 BaTiO_3 薄膜はパルスドレーザー堆積法により作製した。成膜基板には(110) GdScO_3 を用い、下部電極として SrRuO_3 薄膜を用いた。誘電率と自発分極温度依存性、XRD による各温度における構造解析及び STEM による Ti 原子変位の直接観察を実施した。

【結果・考察】XRD 測定 (図.1)より BaTiO_3 薄膜の膜厚は 189 nm であり面内の格子定数は基板と一致し、各界面は原子レベルで平坦であることを STEM 観察 (図.2)より確認した。また、誘電率及び自発分極の測定結果より約 690 K (T_c)で強誘電性が消失した。さらに、これまで報告されていない 60 K, 550 K 近傍において誘電率及び自発分極値がバルク BaTiO_3 と同様に変化することを確認した。つまり、ヘテロエピタキシャル BaTiO_3 薄膜においても 3 回の逐次相転移を示し、その相転移温度はバルク BaTiO_3 及び理論的な予測とは異なることが明らかとなった。着目すべき点は、バルク BaTiO_3 と対応する斜方晶の温度領域が 60 ~ 550 K と広範囲であることである。これは、基板に用いている GdScO_3 基板が斜方晶系であることに起因していると推察される。さらに、室温近傍において GdScO_3 基板上に作製した BaTiO_3 薄膜の分極軸は c 軸方向ではなく、面内方向を向いていること示している。実際に STEM を用いて Ti 原子変位の直接観察を実施した結果、Ti 原子は確かに面内方向へシフトしていることを確認した。本研究結果はこれまで理論的に予測された相転移挙動モデルとは異なること示している。これは、理論的に用いているモデルでは基板の対称性を考慮していないことに起因していると考えられる。すなわち、基板の結晶系が BaTiO_3 薄膜の相転移温度に大きく影響しており、歪み量だけではなく、様々な結晶系の基板上に成膜することで強誘電特性を制御しうる可能性を示していると結論づけられる。

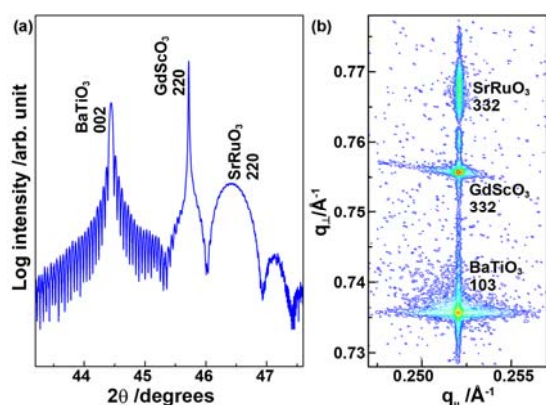


図.1 (a) GdScO_3 基板 220 反射近傍で取得した BaTiO_3 薄膜の Out-of-plane XRD パターン。(b) GdScO_3 基板 332 反射近傍で取得した逆格子マップ。



図.2 BaTiO_3 薄膜界面の HAADF-STEM 像。図中の矢印はそれぞれ、 $\text{SrRuO}_3/\text{GdScO}_3$ 界面、 $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面を示す。

- 【参考文献】[1] K. J. Choi *et al.*, *Science* **306**, 1005 (2004). [2] O. Diéguez *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 212101 (2004). [3] Y. L. Li and L. Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072905 (2006).