

PZT 薄膜における組成相境界近傍のドメイン構造に及ぼす弾性場の影響

Effect of elastic field on domain structure of PZT thin films in MPB composition

○東北大学院工学研究科¹, 東北大学金属材料研究所²

○(M2)清水 匠¹, 木口 賢紀², 白石 貴久², 今野 豊彦²

¹ Department of Material Science and Engineering, Tohoku University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

○Takumi Shimizu,¹ Takanori Kiguchi,² Takahisa Shiraishi,² Toyohiko Konno²

E-mail: tkiguchi@imr.tohoku.ac.jp

【背景】 $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) は最も広く使用されている圧電材料の一つであり、MEMS デバイスに使用される材料として注目を集めている。PZT は、菱面体晶相と正方晶相との間に組成相境界 (MPB) を有し、この組成域において巨大な誘電・特性を示す。組成相境界では自発分極の向きと大きさが徐々に変化する構造傾斜領域が存在し、自発分極の自由回転が巨大特性の起源と考えられている¹⁾。これまでに、演者らは SrTiO_3 (001) 単結晶基板上に成膜した $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 薄膜や PZT 薄膜において MPB 組成域がバルクより拡大すること、ミスフィット転位によって誘起される残留ひずみによりナノドメインが形成されていることを報告した³⁾⁴⁾。この結果は、PZT 薄膜において、薄膜中の歪み状態を変化させることで、MPB 組成域とドメイン構造を制御できることが示唆している。本研究は、PZT 薄膜の MPB 組成域やドメイン構造に及ぼす弾性場の影響を微細組織の観点から調べ、弾性場を利用した構造傾斜領域制御のため、格子ミスマッチの異なる基板上に成膜した PZT 薄膜の微細組織について報告する。

【実験方法】PZT 薄膜の成膜は Pb10 at% 過剰の MOD 原料溶液を用いて CSD 法により作製した。基板は KTaO_3 (KTO, $a=0.3989$ nm, 立方晶) を用い、膜厚は約 80 nm である。XRD 及び電子回折法により相同定および配向、(S)TEM 法により微細組織やドメイン構造など格子欠陥構造を調べた。STEM-EDS 法により薄膜中の Zr/Ti 組成比を評価した。微細組織の解釈は幾何位相解析 (GPA) 法による STEM 像の局所歪み解析により行った。

【結果】Fig.1 に $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ (PZT30/70) エピタキシャル薄膜の XRD $2\theta/\omega$ プロファイルを示す。パイロクロア相は観察されず、ペロブスカイト単相を有する (00L) 配向の薄膜が得られた。Fig.2 に HAADF-STEM 像と PZT30/70/KTO 界面近傍の歪みマップを示す。HAADF-STEM 像によると、PZT/KTO 界面は整合界面であった。膨張マップ (Fig.2(b)) は、体積の異なる 2 つの相が共存していることを示している。面外方向の垂直歪みマップ (Fig.2(c)) は、PZT/KTO 界面近傍に正方晶の 90° ドメインが形成されていることを示しており、さらに薄膜上部では菱面体晶相が支配的、薄膜/基板界面近傍は正方晶が支配的な 2 層構造を形成していることが分かる。したがって MPB 組成は Zr/Ti=30/70 近傍であると考えられる。演者らのこれまでの研究によると、ミスフィット転位を伴う半整合界面を有する PZT/STO の系では、正方晶の 90° ドメインはミスフィット転位で核形成していた。しかし、本研究の結果は、 90° ドメインがミスフィット転位なしに成長し得ることを示している。また、面内方向の垂直歪みマップ (Fig.2(c)) から、正方晶が 90° ドメインの端部から面外方向に成長していることが分かる。これは、 90° ドメインの端部が相境界の起点として働くことを示唆しており、相境界が、 90° ドメインの数密度を増加させることによって拡大していることを示している。したがって 90° ドメインの高密度化が、ドメイン壁と相境界という 2 種類の構造傾斜領域の拡大に寄与しており、誘電・圧電特性に対する協奏的效果を生む可能性が示唆された。

【謝辞】本研究は、科学研究費補助金 (19H02421, 19H04531, 17K18970, 17H05327)、加藤財団科学振興会の支援の下実施された。

【参考文献】1) H. Fu et al., *Nature*, **403**, 281 (2000). 2) S. Wada et al., *Bri. Cera. Trans.*, **103**, 2 (2004).

3) T. Kiguchi et al., **56**, 10PB12 (2017).

4) T. Kiguchi, T. Shimizu et al., The 66th Spring meeting of The Japan Society of Applied Physics (2019).

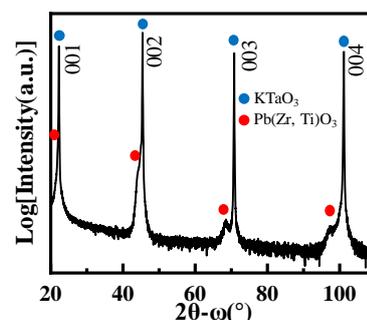


Fig.1 2θ - ω profile of PZT(Zr/Ti=30/70) epitaxial film deposited on KTO

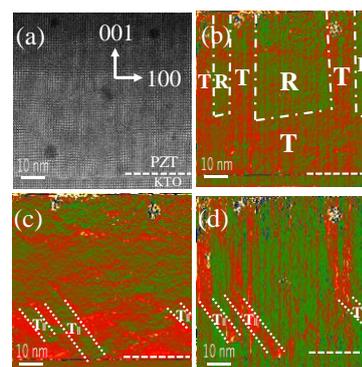


Fig.2 Cross-sectional image of PZT(Zr/Ti=30/70) thin film
(a) HAADF STEM image (b) Dilatation map
(c) normal strain map (ϵ_{yy}) (d) normal strain map (ϵ_{xx})
T: Tetragonal phase, T_{||}: 90° domain of Tetragonal phase
R: Rhombohedral phase