

組成相境界近傍の PZT エピタキシャル薄膜における微細構造

Microstructure of PZT Epitaxial Thin Films around Morphotropic Phase Boundary

東北大 ○木口賢紀, (M1)清水匠, 白石貴久, 今野豊彦

Tohoku Univ. ○Takanori Kiguchi, Takumi Shimizu, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno

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

【背景】PZT は強誘電体の中でも特に圧電特性の優れた材料であり、MEMS デバイスに用いられる圧電材料として注目されている。PZT は、Rhombohedral 相と Tetragonal 相を隔てる組成相境界 (MPB) を有し、この組成領域で巨大な誘電・圧電特性を呈する。これはドメイン境界や相境界における対称性の破れに起因する歪傾斜領域における、自発分極の自由回転がその起源と考えられている¹⁾。薄膜においては、基板の弾性的拘束によって MPB 組成域がシフトすることが知られている²⁾。演者らは、これまでに PMN-PT エピタキシャル薄膜において、ナノサイズのドメイン構造や残留歪みによって誘起される相安定性の変化が MPB のシフトの要因であることを微細組織の観点から報告した³⁾。PMN-PT 薄膜における結果を踏まえ、本研究では代表的な強誘電体である PZT 薄膜において、基板の弾性的拘束がドメイン構造や MPB のシフトに及ぼす影響を微細組織の観点から調べ、PZT 薄膜においてバルク結晶で報告されているような歪傾斜領域の高密度化が可能であるか検討した。

【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。組成は 10 at%刻みで全組成範囲で作製した。膜厚は約 100 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 は PZT エピタキシャル薄膜における XRD $2\theta/\omega$ プロファイルである。全組成においてパイロクロア相は観測されずペロブスカイト相単相の 00L 配向膜が得られたことを示している。また、組成比 Zr/Ti=20/80 においてピークのスプリットが観測され、巨視的な評価における Rhombohedral 相と Tetragonal 相からなる 2 相共存領域は Zr/Ti=20/80 付近にあることを示している。これは基板と膜との格子ミスフィットに起因する弾性場の影響で、PZT バルク結晶と比べて MPB 組成域が PT 高濃度側へシフトしていることを示している。Fig.2 に同組成比の PZT/STO 界面近傍の歪みマップを示す。(a)に示した膨張マップから、体積が異なる相の 2 相共存組織が形成されていることが明らかになった。また、(b)の剛体回転マップから、基板/薄膜界面のミスフィット転位を起点とし $\langle 101 \rangle \times \langle 101 \rangle$ 方向に成長したナノサイズのドメインが高密度に分布している。以上より、MPB 組成では Tetragonal 相と Rhombohedral 相の 2 相がナノスケールで共存するとともにナノサイズのドメイン構造が形成されていることが明らかになった。

【文献】

- 1) H. Fu et al., Nature, **403**, 281 (2000).
- 2) S. Yokoyama et al., J. Appl. Phys. **100**, 054110 (2006).
- 3) T. Kiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 10PB12 (2017).

【謝辞】本研究は、科学研究費補助金 (15H04118, 17H05327, 17K18970)、フジクラ財団、加藤科学振興会の支援の下で実施された。

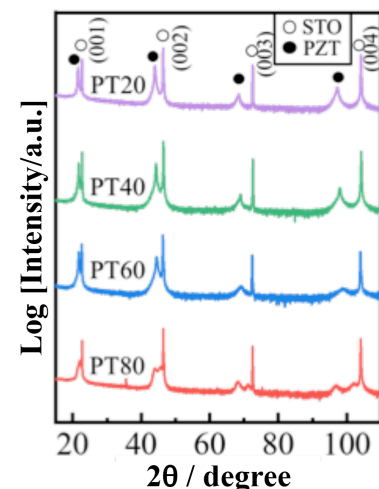


Fig.1 XRD profiles of PZT films.

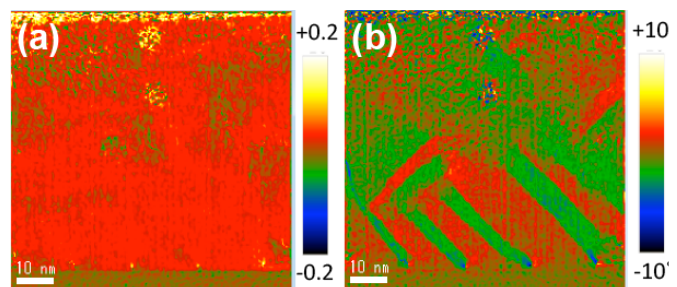


Fig.2 Strain maps of PZT20/80 thin film
(a) Dilatation (b) Rigid rotation.