CSD 法による xCaZrO₃-(1-x) NaNbO₃ 薄膜の作製と特性評価

Fabrication of xCaZrO₃-(1-x)NaNbO₃ thin films by CSD method and their characterization

東北大 ○白石 貴久, 鈴木 志歩, 木口 賢紀, 今野 豊彦

Tohoku Univ. °Takahisa Shiraishi, Shiho Suzuki, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno

E-mail: takahisa.shiraishi@imr.tohoku.ac.jp

【緒言】反強誘電体材料は、印加電界に対して特異な P-E ループを示すことから、蓄電デバイスや冷却デバイスへの応用が検討されている。 $NaNbO_3$ はペロブスカイト型酸化物の一つであり、環境親和性に優れた反強誘電体材料として知られている。しかし、反強誘電性に由来した P-E ループを観測した報告は殆どない。これは、電界印加により反強誘電相から強誘電相へと転移するためである。近年、 $NaNbO_3$ に少量の $CaZrO_3$ を固溶させた $xCaZrO_3$ - $(1-x)NaNbO_3$ [x=0.01-0.05] において反強誘電性が報告されたことから、新規材料として注目されており、1)薄膜化することで様々な小型デバイスへの応用が期待される。これまでに、 $xCaZrO_3$ - $(1-x)NaNbO_3$ 薄膜に関する報告は幾つか成されているが、20 膜組成と種々の物性の関係は十分に明らかにされていない。そこで、本研究では組成制御が容易な化学溶液堆積法 (CSD 法)を用いてより、エピタキシャル $xCaZrO_3$ - $(1-x)NaNbO_3$ 薄膜を作製し、その結晶構造および電気特性を評価したので報告する。

【実験方法】原料溶液として、NaNbO₃溶液および CaZrO₃溶液を所定のモル比で混合したものを用いた。(100)La:SrTiO₃基板上に原料溶液を塗布した後、4000 rpm でスピンコートした。その後、大気中おいて 140 °C, 5 min \rightarrow 470 °C, 10 min で熱処理し、酸素雰囲気中において 650 °C, 10 min で結晶化した。これを 10 回繰り返すことで膜厚 200nm のサンプルを得た。結晶構造は XRD 測定および TEM 観察により評価した。電気特性は強誘電体テスターを用いて評価した。

【結果】Fig. 1 はXRDによる 2θ 心測定の結果を示している。Fig. 1(a), 1(b)より広い組成範囲で(100)。に起因した膜ピークのみが観測され、異相や異配向は観測されなかった。また、膜のピーク位置は、x の増加に伴い低角度側へシフトしていた。さらに、バルク形態で反強誘電性が報告されている組成においてもピーク位置の組成依存を観測したことから(Fig. 1(c))、全ての膜組成でエピタキシャル xCaZrO₃-(1-x)NaNbO₃ 薄膜の作製に成功した。Fig. 2 は TEM による x = 0.02 における膜断面の観察結果である。Fig. 2(a)より、膜厚 200 nm 程度の薄膜であること、柱状成長した組織であることが分かった。Fig. 2(b)は膜の電子線回折パターンを示しており、スポットパターンが得られたことから、エピタキシャル成長していることが確認された。また、酸素八面体のチルトに起因するスポット(Open circle)に加え得て、(00l)。方向にストリークパターン(See rectangle region)が観察された。これより、反強誘電相が形成されていると推測される。当日は、種々の温度で測定した電気特性についても報告する。

【謝辞】本研究は、池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施されました。

- 1) Shimizu et al., Dalton Trans. 44, 10763 (2015).
- 2) Fujii et al., Jpn. J. App. Phys. 57, 11UF12 (2018)

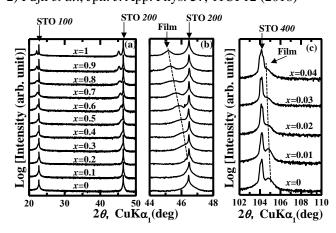


Fig. 1 XRD 2θ - ω patterns as a function of x.

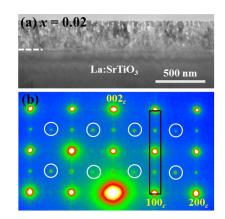


Fig. 2 (a) Cross-sectional TEM image for x = 0.02. (b) Electron diffraction pattern from the film.