

MPB 組成における PZT 薄膜の組織と結合状態に及ぼす基板種の影響

Effect of substrate type on microstructure and bonding state of PZT thin films in MPB

東北大学 ○木口賢紀, (M2)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】 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)は代表的な圧電材料の1つである。Zrリッチ組成側の菱面体晶相とTiリッチ組成側の正方晶相との間に形成される組成相境界(MPB)組成域およびその組織は、基板の弾力的な拘束によりバルク結晶と異なったものに変化することが、関連するペロブスカイト型強誘電体材料を含めて報告されている¹⁻⁷⁾。演者らは SrTiO_3 (STO)(001)単結晶基板上に成膜したPZT薄膜において、熱応力に起因する引っ張り歪みがMPB組成域をバルクより PbTiO_3 高濃度側へ拡大させること、ミスフィット転位によって誘起される歪みによりナノドメインが形成され、転位間に存在する局所的な面内圧縮応力が薄膜/基板界面近傍で正方晶を安定化させることを明らかにした^{2,3)}。本研究では、収差補正電子顕微鏡によりPZTに対する格子ミスマッチの異なる基板の弾性場がPZT薄膜の組織や結合状態に及ぼす影響を調べた。

【実験方法】PZT薄膜の成膜はPb10 at%過剰の PbTiO_3 および PbZrO_3 のMOD原料溶液を混合し、CSD法により作製した⁷⁾。基板には KTaO_3 (KTO, $a=0.3989$ nm), SrTiO_3 (STO, $a=0.3905$ nm), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT, $a=0.3868$ nm), LaAlO_3 (LAO, $a_{pc}=0.3790$ nm (擬立方晶))を用い、各基板上へPZT薄膜を成膜した。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。微細組織の解釈は幾何位相解析(GPA)法による局所歪み解析、STEM-EELSによる結合状態解析により行った。

【結果】Fig. 1に $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ 薄膜のXRD $2\theta/\omega$ プロファイルを示す。ペロブスカイト単相を有する(00L)配向の薄膜が得られた。また、基板の面間隔の減少に伴って広角側にピークシフトが見られ、基板とのミスマッチの影響を反映している。電子回折図形と併せて、いずれの薄膜も基板に対してCube-on-cubeのエピタキシャル成長している。Fig. 2は、 $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ 薄膜と各種基板界面近傍のHAADF-STEM像からGPA解析した格子回転マップを示す。KTO>STO>LSATの順に基板の格子定数の減少にともなってミスフィット転位の密度が増加し、PZT層は2相共存状態のまま正方晶層の 90° ドメインの密度が増加した。これは格子ミスマッチの増加による界面構造の変化に由来し、ミスフィット転位が 90° ドメインの核生成サイトとして作用することを示している。一方、LAO基板上では上記3種の基板より粗大な 90° ドメインが膜厚方向全域に伸びており、正方晶単相、すなわちMPB組成域からはずれている。また、ドメイン構造とミスフィット転位の1対1対応がなくなり、 90° ドメイン核生成の間隔に下限があることを示している。当日は、 BO_6 八面体配位構造の結晶場やB-O間の結合状態の変化についても述べる予定である。

【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で実施された。文献1) S. Yokoyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42 5922 (2003). 2) 木口ほか, 応用物理学会第66回春期講演会(2019). 3) 清水ほか, 日本セラミックス協会2019年年会(2019). 4) 清水ほか, 応用物理学会第80回秋季講演会(2019). 5) 清水ほか, 電子材料討論会(2019). 6) T. Kiguchi et al., MRS Fall Meeting (2019). 6) T. Kiguchi et al., 56,10PB12 (2017).

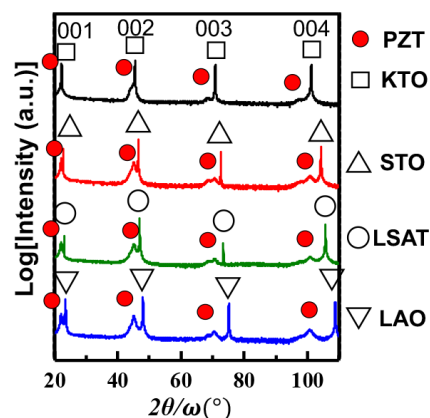


Fig. 1 XRD profiles of PZT thin films on various substrates: KTO, STO, LSAT and LAO.

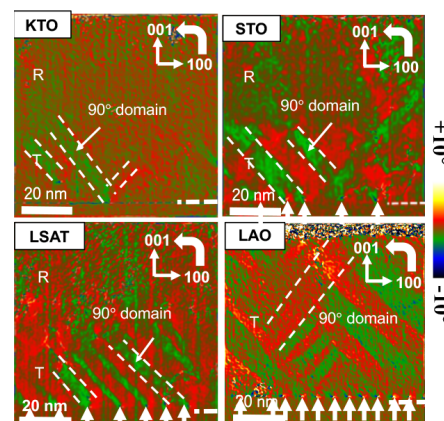


Fig. 2 Rigid rotation maps of PZT thin films on various substrates.