

STEM-EELS 法による CSD 法による Pb(Zr,Ti)O₃ エピタキシャル成長メカニズムの解明

STEM-EELS analysis on epitaxial growth mechanism of PZT thin films by CSD method

東北大金研¹, 東工大² ○木口賢紀¹, (M2)栗飯原雅矢¹, (M1)渋谷直生¹, 白石貴久^{1,2}, 今野豊彦¹Tohoku Univ.¹, Tokyo Tech² ○Takanori Kiguchi¹, Masaya Aihara¹, Naoki Shibuya¹,Takahisa Shiraishi^{1,2}, Toyohiko J. Konno¹

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

【背景】PbZr_{1-x}Ti_xO₃(PZT)は最も広く使用されている圧電材料の1つであり、薄膜化することによってMEMSなど様々なデバイスへの応用が可能である。一般に、基板表面における核生成が薄膜のエピタキシャル成長において重要な役割を担っている。特に、化学溶液堆積(CSD)法による薄膜成長では、基板上への有機金属錯体溶液のコーティング、溶媒の乾燥、有機金属錯体の熱分解による非晶質前駆体の生成、基板表面における結晶の核生成・成長という固相エピタキシーによって結晶化が起こることから、基板上に堆積された前駆体薄膜が基板側から結晶化する必要がある。しかし、気相法と異なり基板表面全面に多量の堆積物質が付着した濃厚環境における核生成となることから、薄膜の表面や内部ではなく基板との界面から核生成・成長が起こらなければならない。本講演では、CSD 法による PZT 薄膜成長において、非晶質前駆体が STO 基板上から成長しエピタキシャル成長するメカニズムについて、薄膜基板界面の構造と前駆体の短距離秩序構造の観点から得られた知見について報告する¹⁾。

【実験方法】PZT 薄膜の成膜は Pb10 at%過剰の Pb_{1.1}Zr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) ($x = 0.3$)となるように 2-エチルヘキサン酸鉛、テトラ n-ブトキシチタン、テトラ n-ブトキシジルコニウム(溶媒: 2-エチルヘキサン酸と 1-メキシ-2-プロパノールの混合液)の各の MOD 原料溶液を混合し、CSD 法で作製した¹⁻³⁾。Pb_{1.1}Zr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) ($x = 0.3$)の組成を選択した。SrTiO₃ (001) (STO)上に 1 層スピコートして、溶媒を乾燥した後、ホットプレート上大気中 350 °C で熱分解し、前駆体薄膜を作製した。比較のためのエピタキシャル薄膜作製は、赤外線炉を用いて酸素雰囲気中 650 °C で前駆体薄膜の急速加熱(RTA)処理により行った。走査透過型電子顕微鏡(STEM)法により微細組織や界面構造を、電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)法により前駆体薄膜中の結合状態を調べた^{1,4)}。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により行った¹⁻⁴⁾。

【結果】Fig.1 に熱分解した薄膜断面の高分解能 HAADF-STEM 像と面内、面外方向の垂直歪みマップを示す。HAADF-STEM 像より、薄膜内部は非晶質と考えられる不均質なコントラストを示しているが、非晶質前駆体と単結晶基板との界面に約1原子層分の厚みで Cube-on-cube の方位関係をもって層状にエピタキシャル成長した PZT 層が観察された。その上には第2層目の成長も観察されているが、Z コントラストが弱いことから、1 層目の上に島状的に2層目が成長した状態であると推察される。また、歪みマップより面外方向の面間隔が STO と比較して 10%程度伸張したコヒーレントな界面層が形成され、臨界膜厚未満であっても界面の拘束によって正方晶相の歪みを持った構造が形成されている。このように 350 °C という低温での熱分解において、既に基板界面での核生成・成長が始まっていることが分かった。Ti-L₂₃ ELNES の解析から、前駆体の状態でも結晶化した薄膜と同様に O_h 対称の配位子場の存在つまり BO₆ 八面体配位構造による短距離秩序が形成されていた。界面層は非晶質相と比べて FWHM つまり dz², dx²-y² 軌道の分裂が大きく、基板による弾性的拘束を受けて BO₆ 八面体が歪んでいることが示唆された。以上の様に、CSD 法において熱分解の段階で非晶質前駆体と単結晶基板との界面に1原子層レベルでエピタキシャル成長が起こり、自己組織化したシード層として前駆体薄膜の結晶化に寄与するものと考えられる¹⁾。

【謝辞】研究は、科学研究費補助金(19H02421, 19H04531, 17K18970)、池谷科学技術振興財団、村田学術振興財団、岩谷直治記念財団、御器谷科学技術財団の支援の下実施された。

文献 1) T. Kiguchi et al., JCSJ, **128**, 501 (2020), 2) T. Shimizu, T. Kiguchi et al., JCSJ, **128**, 492 (2020), 3) T. Kiguchi et al., JJAP, **56**, 10PB12 (2017), 4) T. Kiguchi et al., JJAP, **57** (2019)。

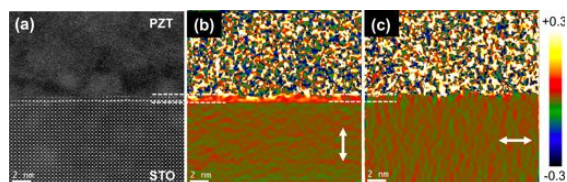


Fig.1 Cross-sectional (a) HAADF-STEM image, strain maps of (b) the normal strain map along the out-of-plane direction, (c) the normal strain map along the in-plane direction¹⁾。