

局所場に着目した緩和型強誘電体の構造秩序の解明

先端分析研究部門 木口賢紀、佐藤和久、今野豊彦

概要

本研究では、優れた誘電的・圧電的性質を示す緩和型強誘電体（リラクサー）の巨大誘電特性発現に関与していると考えられている特異なナノ組織の解明を目指す。最も代表的な複合ペロブスカイト型リラクサー材料である $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) に着目し、化学的溶液法によるペロブスカイト相単相のエピタキシャル薄膜成長条件の確立を行うと共に、バルク結晶の 1/2 程度の低温で結晶化した薄膜について、リラクサー特有の Mg/Nb 原子の秩序／無秩序構造とその形成挙動について、収差補正電子顕微鏡の特長を活かして原子分解能での解明を試みた。薄膜結晶化過程とポストアニール過程において、Facing 条件と Pb 過剰組成を利用することにより、PMN 単相のエピタキシャル薄膜を得ると共に、薄膜成長におけるこれらの条件の役割を明らかにした。また、得られた PMN エピタキシャル薄膜における化学的秩序構造 (COR) が、結晶化温度 650°C にて既に核生成し、(110) (001) 面で囲まれた 1-2nm の矩形ナノ領域として存在すること、ポストアニールによって個々の COR が成長するのではなく、更なる核生成と合一が進み秩序化が進行することが明らかになった。また、原子分解能での構造観察と組成分析により、Mg/Nb の秩序構造に関する知見が得られた。

1. 研究の背景

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 及びその関連化合物は、巨大圧電・巨大誘電応答・高い 2 次電気光学効果を示す代表的緩和型強誘電体（リラクサー）として注目されている酸化物結晶であり、MLCCS (Multi-Layer Ceramic Capacitor) や DRAM (Dynamic Random Access Memory) 用のキャパシタ材料、不揮発性メモリである FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) への応用が期待されている。また、強誘電体は圧力や温度を変化させると誘起電荷量変動する圧電効果や焦電効果が顕著であり MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) や赤外センサー等への応用も精力的に行われている [1, 2]。

PMN は図 1 に示すような複合ペロブスカイト型構造をとり、A サイトに Pb、B サイトに Mg または Nb が位置する。リラクサーと通常の強誘電体との違いは、誘電率の周波数依存性にある。図 2 に代表的な強誘電体 BaTiO_3 とリラクサー PMN の誘電率について、温度と印加電圧の周波数依存性を示す。 BaTiO_3 では周波数によらず構造相転移温度においてシャープな誘電率のピークを持つ [3]。一方、PMN では周波数に依存したブロードな誘電率ピークを示し、誘電率のピーク値も BaTiO_3 の 10 倍に達する。このような特異な誘電物性の起源としては、これまでに物性論の立場から B サイト組成変調に依存したキュリー温度の分布モデル、Super paraelectric モデル、ランダム場モデルといった種々メカニズムが提案されてきたが、未だに統一的に説明できるモデルは確立されていない [4-6]。現時点では、「Mg-O、Nb-O のランダムな結合に起因した不均一結晶場 (ランダム場) の存在によっ

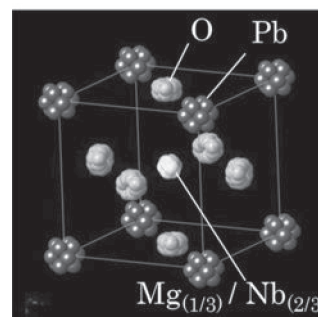


Fig.1 Model structure of perovskite structure PMN.

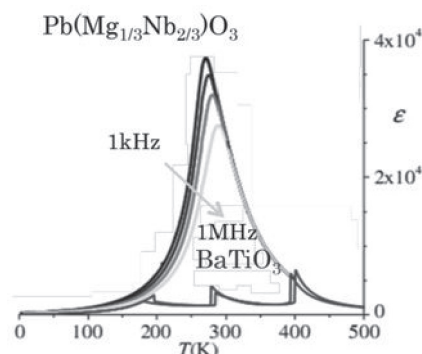


Fig.2 Temperature and frequency dependence of dielectric constant of PMN and BaTiO_3 [9].

て、極性領域に長距離秩序が存在せず強誘電体分域構造を形成することができないため、極性ナノ領域：Polar Nano Region (PNR)と呼ばれる数 nm の極性領域が非極性領域中に存在する」という考え方が注目されている[7]。一方、ナノ組織の立場からは、リラクサーには 2 種類の特異な構造を内包することが明らかになっている。つまり、B サイト原子が 1:1 に規則配列した化学的規則領域 (Chemical Order Region (COR)) と B サイト原子が不規則配列しているが分極がそろった極性ナノ領域 (PNR) である。既往の研究から、いずれも数 nm 程度の大きさであると考えられており、単結晶であっても両者が共存している。初期の研究では、初めに COR が電子顕微鏡観察によって観察され、COR と PNR が混同されるなどの誤解があったが、近年 COR と PNR は別のものであり、PNR がリラクサーの起源であることが指摘されている。また、PNR は COR の間の B サイト原子が無秩序配列したすき間領域に形成されると信じられている。従って、COR の核生成・成長の制御が PNR の発達に重要な役割を果たすと考えられる。しかし、COR がどの段階で形成されるのか理解されていないだけでなく、既往のリラクサーの組織研究は、バルク結晶に限られている。

一般に PMN バルク結晶は 1200–1300°C の高温プロセスを経る。これに対して、近年デバイス化を視野に入れた PMN 薄膜の成長が行われるようになってきた。Pb 系ペロブスカイト酸化物の薄膜成長では、600°C 付近から PbO の蒸気圧の増加が顕著になるため、一般的に 700°C 以下の基板温度で製膜が行われ、バルク結晶と比べて 1/2 程度の低温で結晶成長することになる。従って、結晶化温度における原子の拡散距離、PbO の蒸気圧、相安定性に大きな相違がある。また、PMN では 600°C 付近で Pb 欠損型の低誘電率のパイロクロア相がペロブスカイト相よりも安定性が高くなる温度域が存在するために、PbO の蒸発と共に有害なパイロクロア相の生成が問題となる。一方、ナノ組織の観点から考えた場合、プロセス温度の違いは原子の拡散距離に指数関数的な違いをもたらすはずであり、Mg と Nb の配列秩序、すなわち COR の形成挙動や間接的に PNR の形成に影響を及ぼすと考えられる。

本研究では、薄膜におけるリラクサー現象の基礎となる COR の形成解明のために、代表的なリラクサー材料のうち最も基本的かつ重要な PMN に着目し、

- (1) PMN 単相のエピタキシャル薄膜成長条件の確立、特に結晶化・ポストアニール時における PbO の蒸発とパイロクロア相生成の抑制
- (2) 電子顕微鏡を活用したリラクサーの特徴的なナノ組織、化学的秩序領域 (COR) の解明、特に低温プロセスにおける COR の形成挙動

以上 2 点について明らかになった知見について報告する。

2. 実験方法

成膜は MOD (有機金属化合物の熱分解) 法により図 3 に示す手順で行った。MOD 原料溶液には、定比組成の $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 及び Pb10at% 過剰組成の $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{P}_{1.1}\text{MN}$) の 2 種類を使用した。エタノール中で 10 min 超音波洗浄後、UV (185, 254nm) 照射によるオゾン洗浄を大気中で 10 min 行った。室温下でスピナーを用い、500rpm 5sec で MOD 原料溶液を SrTiO_3 (001) 基板上に均一に塗布した後、4000rpm, 30sec で過剰な MOD 原料溶液を吹き飛ばした。大気中 120°C 5 min で溶媒乾燥後、大気中 350°C で有機金属錯体を熱分解した後、赤外線ランプアニール炉で急速加熱による結晶化を行った。以上のスピコート～結晶化の行程を 5–10 回繰り返して積層した。最終的に大気中 700–800°C で 10min ポストアニールした。結晶化及

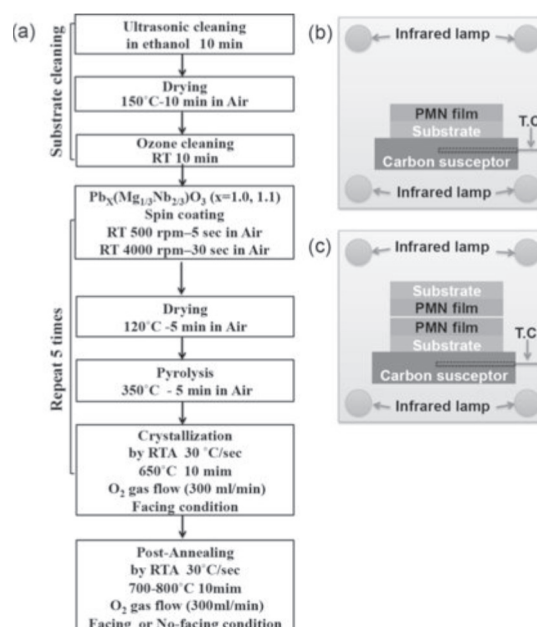


Fig. 3 Experimental conditions for thin film processing: (a) Flow chart of thin film deposition from MOD solutions, (b) the annealing thin film in the RTA furnace under the normal configuration, and (c) that under the facing configuration. T.C. means a thermocouple.

びポストアニールの過程においては図 1(b) (c) のように表面をむき出しにした標準アニール条件と同組成の薄膜を対向配置した対向アニール条件の 2 通りを検討した。

PMN 薄膜の結晶化の有無、結晶相の確認、配向性については 2 次元検出器を用いた X 線回折計 (XRD)、組成については EPMA 及び TEM-EDS 法によって評価した。

電子顕微鏡試料は、エポキシ樹脂で薄膜同士を接着し鏡面研磨した後、イオンミリング法により薄膜断面観察用試料を製作した。特に最終工程では 200-500V の低加速 Ar イオンビームを照射して、イオンビーム照射ダメージ層の生成を可能な限り抑制した。

組織観察は、通常の高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) に加えて、Rose-Haider 型球面収差補正装置を組み込んだ収差補正高分解能分析電子顕微鏡 (TEM) 及び収差補正透過走査顕微鏡 (STEM) を使い、原子分解能観察を行った。特に、STEM 観察は、高角度環状暗視野 (HAADF) 像の観察を行った (収束半角 23mrad, 取り込み半角 90-170mrad)。また、STEM-EDS 法による原子分解能元素分析により、B サイトにおける Mg、Nb の分布と HAADF-STEM 像との対応についても検討した。HRTEM 及び STEM 画像には、S/N 向上のため 2 次元 Wiener Filtering 処理を行った。ピークペア解析 [8] による高分解能 TEM/STEM 画像の歪み解析により局所的な歪み分布を解析した。なお、PMN は電子線照射ダメージを受けやすいためドーズ量を抑制して、像観察時のダメージの進行を抑制した。HRTEM 像の解釈には、Multislice 法による像シミュレーションを行った。

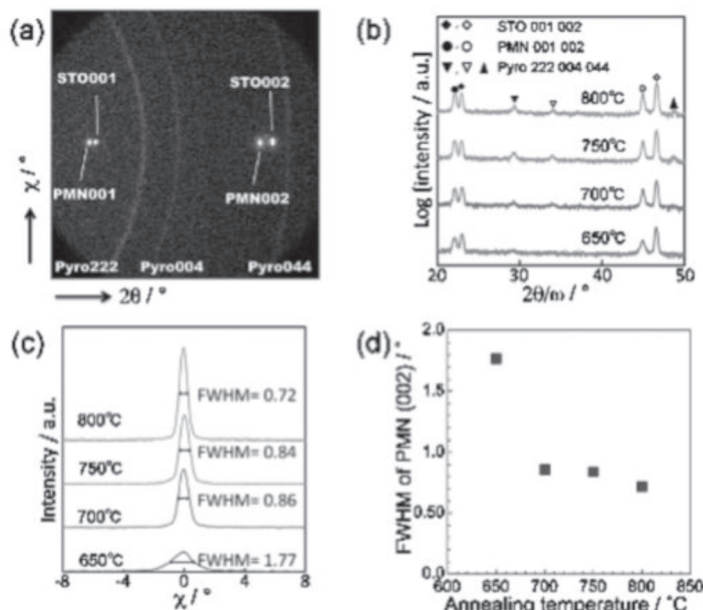


Fig. 4 (a) Typical two-dimensional XRD pattern, (b) integrated $2\theta/\omega$ profiles integrated along c-axis, (c) rocking curves of PMN002 peaks integrated along 2θ -axis, and (d) the dependence of the annealing temperature on the FWHM of the peak of PMN thin films.

3. 研究成果

3.1 PMN エピタキシャル成長条件の最適化

乾燥温度、熱分解温度、結晶化温度、結晶化時間、昇温速度、結晶化雰囲気、ポストアニール温度の各条件について組成、結晶相、配向性、微細組織の観点から最適化を行った。ここでは、顕著な影響の見られた結晶化条件とポストアニール条件について述べる。

3.1.1 標準条件での結晶化

初めに、定比組成の $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) に限定して結晶化における Facing 条件が PMN 薄膜の結晶相、組織、結晶性に及ぼす効果について検討する。図 4 に、Facing 無しの標準条件で結晶化した PMN/STO 薄膜の (a) 代表的な 2D-XRD パターン、(b) 各結晶化温度 (650, 700, 750, 800°C) における 2D-XRD パターンを χ 軸方向に積分して $2\theta/\omega$ 軸上へ投影したプロファイル、(c) 各結晶化温度 (650, 700, 750, 800°C) における PMN002 ピークを $2\theta/\omega$ 軸方向に

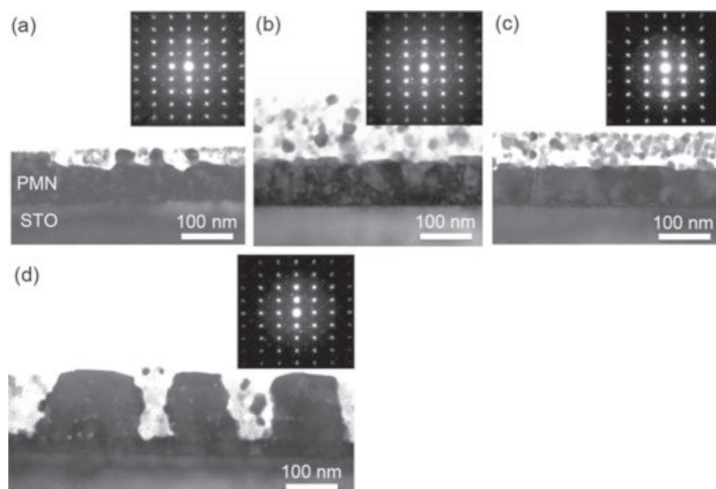


Fig. 6 Cross-sectional TEM images with SAEDp annealed at (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C under the normal condition.

積分して χ 軸上へ投影したロッキングカーブに相当するプロファイル、(d) (c) の full width of half maximum (FWHM) の結晶化温度に対する変化を示す。ロッキングカーブの FWHM より、結晶化温度 700°C を境にして FWHM の値が低下し、結晶性が向上することを示しているが、750°C 以上では更なる結晶性の向上は僅かであった。一方、 $2\theta/\omega$ プロファイルから、650°C の結晶化温度では PMN と STO の 001, 002 ピークのみが観察され、PMN 単相でかつ面外方向へ 001 配向していることを示している。しかし、750°C 以上の結晶化温度では、パイロクロア相 $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ を仮定したときの 222, 004, 044 ピークに対応したピークが観察され、(a) の様に無配向のリングパターンを形成したことから、結晶化過程において PbO の蒸発または PMN の熱分解によってペロブスカイト相とともに安定相であるパイロクロア相が生成したことを示している。図 5 に各結晶化温度における XRD ピーク強度から見積もったパイロクロア相の体積分率と EPMA による平均的な PMN の組成を示す。750°C にてパイロクロア相の体積分率が極大となり Pb の平均組成も極小値をとっている。この結果から 750°C にてパイロクロア相が最も安定に存在していることを示している。また、800°C ではパイロクロア相の生成が減少していることから、単に PbO の蒸発によってパイロクロア相形成が促進されたわけではないことを示唆している。ここで、各結晶化温度における薄膜の断面組織について検討する。図 6 に各結晶化温度における薄膜の断面 TEM 像と制限視野電子回折図形を、図 7 に代表的な制限視野電子回折図形を示す。まず電子回折図形から、ペロブスカイト相の PMN は STO 基板上に $(001)_{\text{PMN}} // (001)_{\text{STO}}$ 、 $[100]_{\text{PMN}} // [100]_{\text{STO}}$ の Cube-on-cube の配向関係でエピタキシャル成長しているのに対し、パイロクロア相は同心円状のデバイーシェラーリングパターンを示しており、無配向な多結晶体となっていることを示している。実際、図 6 の断面 TEM 像から 750°C 以下の結晶化温度では薄膜表面からペロブスカイト相の分解が進み表面に多結晶層が形成されており、薄膜表面からパイロクロア相の形成が進むことを示している。しかし、800°C での結晶化温度では局所的に薄膜内部から分解が進行したような組織を示し、750°C 以下とは異なった機構で分解が起きていると考えられる。

3.1.2 Facing 条件での結晶化

次に、PbO の蒸発抑制を狙って Pb 定比組成のまま Facing 条件で結晶化した場合について検討する。図 8 に Facing 条件で結晶化した PMN/STO 薄膜の (a) 各結晶化温度 (650, 700, 750, 800°C) における 2D-XRD パターンを χ 軸方向に積分して $2\theta/\omega$ 軸上へ投影したプロファイル、(b) 各結晶化温度 (650, 700, 750, 800°C) における PMN002 ピークを $2\theta/\omega$ 軸方向に積分して χ 軸上へ投影したロッキングカーブに相当するプロファイル、(c) (b) の FWHM の結晶化温度に対する変化を示す。標準条件 (図 4) と比較すると、650°C での結晶性が 1.77° から 0.84° へ向上し、700°C 以上での結晶化温度では顕著な結晶性向上は見られなかった。また、650°C での結晶化ではパイロク

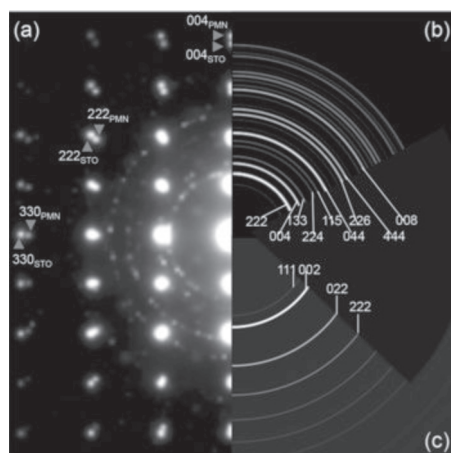


Fig. 7 (a) A typical SAEDp of PMN thin film in Fig. 4 (c) (left side) with kinematically simulated ring pattern (right side) for (b) pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ and for MgO. Only principal ring patterns are indexed. The perovskite PMN phase has cube-on-cube epitaxial relationship with STO substrate. Most of the ring pattern can be identified as the pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ and as MgO.

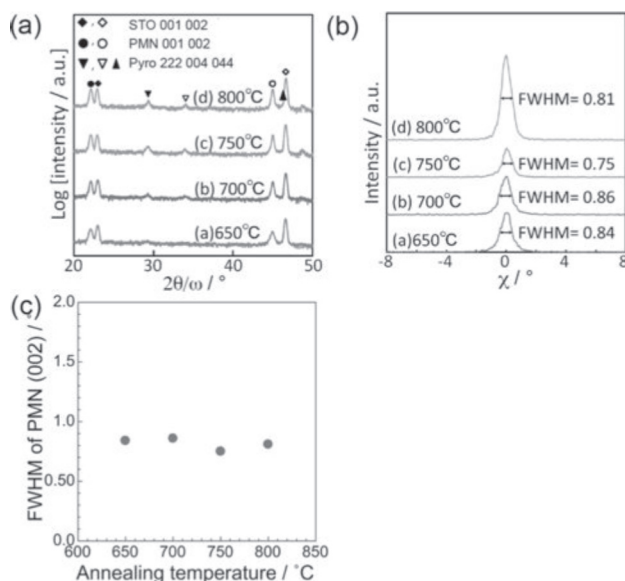


Fig. 8 (a) Integrated $2\theta/\omega$ profiles, (b) integrated rocking curves, and (c) dependence of the annealing temperature on the FWHM of PMN002 peak of normally annealed PMN thin films.

ロア相の回折ピークは観察されないのに対し、700℃以上では標準条件同様に 222、004、044 ピークに対応したピークが観察された。図 9 に各結晶化温度における XRD ピーク強度から見積もったパイロクロア相の体積分率と EPMA による平均的な PMN の組成を示す。標準条件の図 5 同様に 750℃にてパイロクロア相の体積分率が極大となり Pb の平均組成も極小値をとっている。この結果から 750℃にてパイロクロア相が最も安定に存在していることを示している。また、800℃ではパイロクロア相の生成が減少していることから、標準条件と同様の挙動を示している。ここで、各結晶化温度における薄膜の断面組織について検討する。図 10 に各結晶化温度における薄膜の断面 TEM 像と制限視野電子回折図形を示す。標準条件の図 6 と比較すると最もパイロクロア相の生成量の多い 750℃でも、表面からではなく薄膜内部から分解が進んでいることを示している。従って、Facing 条件の効果は、結晶性向上の点では結晶化温度 650℃においてのみ有効であり、700℃以上ではパイロクロア相の生成を抑制できず均一な組織を形成できないが、ペロブスカイト相の分解挙動が異なることが明らかになった。以上の結果から、PMN の結晶化は、650℃ Facing 条件下で行うことが有効であることが明らかになった。

3.1.3 Pb 過剰組成による結晶化の検討

次に、Pb 欠損の抑制と結晶性向上の同時実現を狙って、Pb10at%過剰の MOD 溶液を用いて Facing 条件 650℃で低温結晶化を行い、ポストアニールにおける Facing 条件の有無について検討した。図 11 に 650℃結晶化した状態の (a) 定比組成の PMN 薄膜と (b) Pb10at% 過剰 $P_{1.1}$ MN 薄膜、標準条件 700℃でポストアニールした (c) PMN 薄膜と (d) $P_{1.1}$ MN 薄膜の XRD プロファイル、図 12 に図 11 の各条件での PMN002 ピークのロッピングカーブを示す。いずれの条件でも、パイロクロア相は検出されずペロブスカイト相単相の PMN 薄膜が得られた。700℃でのポストアニールにより、定比組成 PMN 薄膜では結晶性の向上は殆ど見られなかったのに対し、Pb10%過剰 $P_{1.1}$ MN 薄膜では 650℃での結晶化だけでも定比の場合よりロッピングカーブの FWHM が 0.5° 小さく、ポストアニールによって 1.0° まで向上できた。薄膜の組織については、図 13 の断面 TEM 像に示すように、ポストアニール後もペロブスカイト相の熱分解による組織変化が見られず、均一な組織を形成することが分かった。

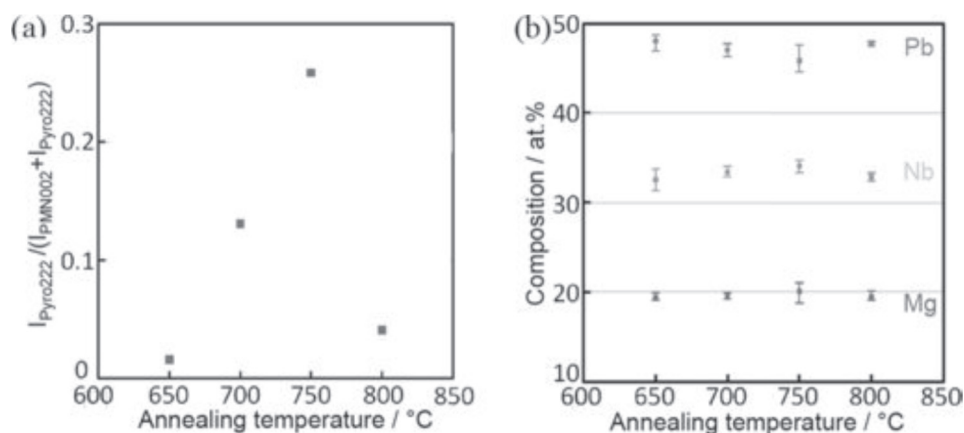


Fig. 9 Dependence of the annealing temperature on (a) the ratio of the pyrochlore phase and (b) the average composition of PMN layer.

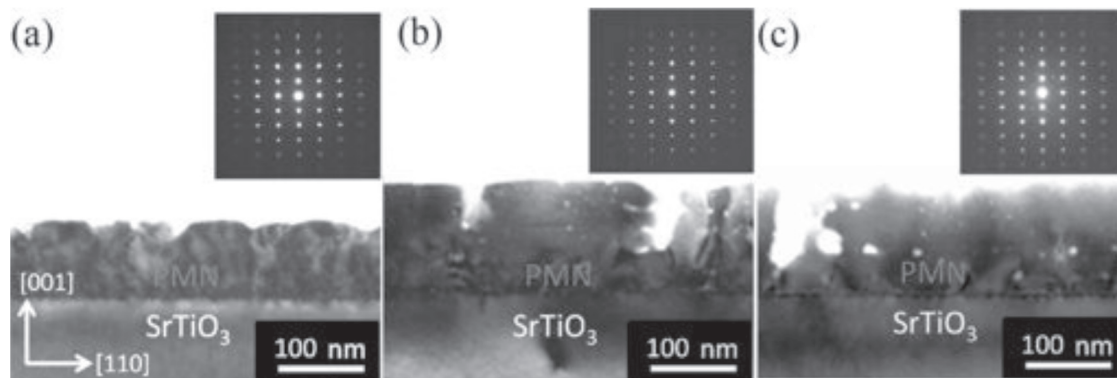


Fig. 10 Cross sectional TEM images with SAED annealed at (a) 650 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C under the facing condition.

さらに、Facing 条件でのポストアニールについて検討する。図 14 に (a) 結晶化のみ、(b) 標準条件 700℃、(c) Facing 条件 700℃での各条件で作製した Pb10at%過剰 P_{1.1}MN 薄膜の PMN002 ピークのロッギングカーブを示す。Facing 条件による結晶性向上の効果は 0.2° と顕著な効果は見られなかった。これらの試料の断面 TEM 像と SAEDp を図 15 に示す。Facing の有無により薄膜内部の組織に大きな違いは見られない。しかし、Facing アニールを行った場合、薄膜表面に 10nm オーダーのナノ粒子の存在が認められる。図 16 は Facing アニールを行った PMN 薄膜のナノ粒子近傍を観察した HRTEM 像である。ナノ粒子は PMN 薄膜に対して特定の方位関係を持たず、粒界近傍に多数観察された。この粒子は薄膜表面にのみ観察されることから PbO の蒸発と関係があると推察される。特に、低次の晶帯軸が電子線入射方位を向いた粒子に注目し、表 2 に示す結晶構造をモデル構造として、表 1 のパラメータを用いて Multislice 法による HRTEM 像シミュレーションを行った。計算結果のうち、図 17 に示す様にデフォーカス量-40nm、投影方向への厚さ 3.8nm (PbO)、45.8nm (PMN) のとき、観察結果に最も近い像を再現できた。従って、PMN 薄膜表面には斜方晶 PbO ナノ粒子が薄膜内部から析出したものと考えられる。ここで、ポストアニール後の PMN 薄膜及び P_{1.1}MN 薄膜内部の平均組成は Pb/(Pb+Nb) 比で共に 0.61 であり、いずれもほぼ定比組成になっていることを示している。従って、PbO 過剰分は薄膜内部や格子内部に取り込まれることなく、粒界などの拡散パスを経由して薄膜表面に移動し、ナノ粒子状に析出したものと考えられる。

3.1.4 Pb 過剰組成によるパイロクロア相の抑制機構

では、なぜ過剰な PbO が薄膜に取り込まれないにもかかわらずペロブスカイト相の熱分解抑制しているのか、この点について考える。873K 以上の温度範囲においては、PMN が以下のような熱分解を起こすことが報告されている [9]。

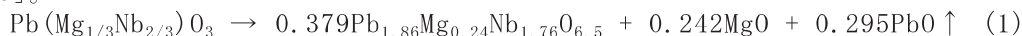


図 7 より、この反応式は本研究にも当てはまる。ここで、同じ鉛系酸化物薄膜の Pb(Zr, Ti)O₃ において、遊離した PbO の蒸気圧は、ペロブスカイト格子中から直接蒸発す

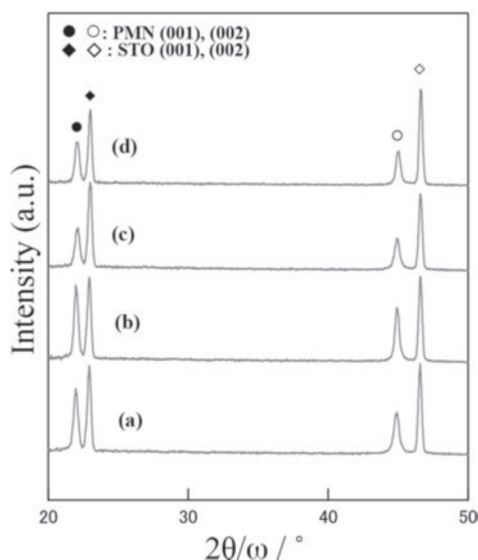


Fig. 11 Integrated $2\theta/\omega$ profiles integrated along c-axis: (a) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as-crystallized, (b) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as-crystallized, (c) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C, and (d) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C.

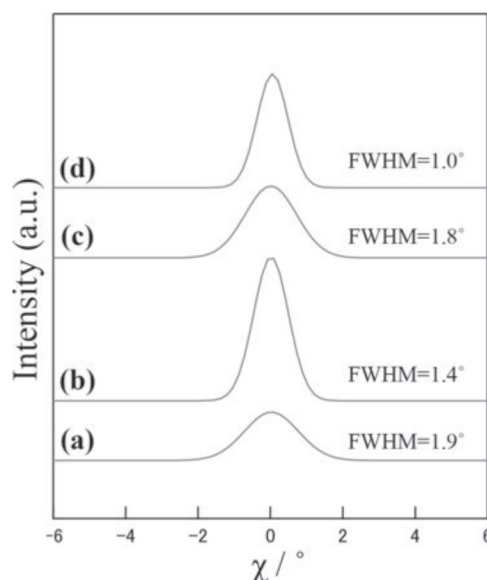


Fig. 12 XRD rocking curves of PMN002 peaks integrated along 2θ -axis: (a) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, as-crystallized, (b) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as-crystallized, (c) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C, and (d) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C.

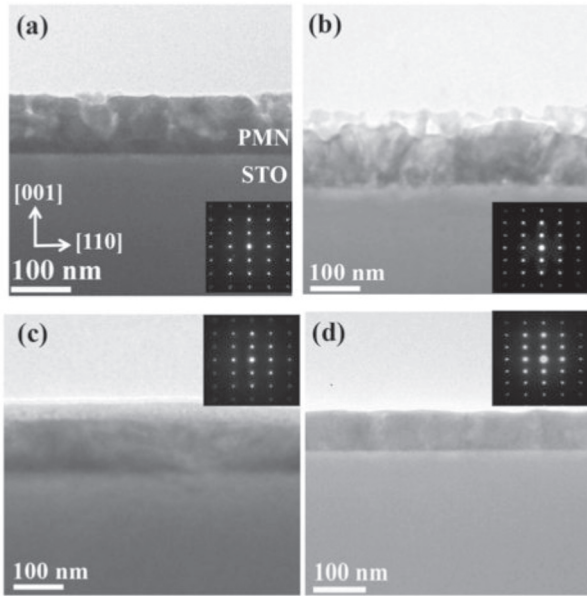


Fig. 13 Cross-sectional TEM images of PMN/STO thin films: (a) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, as-crystallized, (b) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, as-crystallized, (c) $\text{Pb}_{1.0}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C , and (d) $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ post-annealed at 700°C . The projected direction is along the zone axis $[110]$.

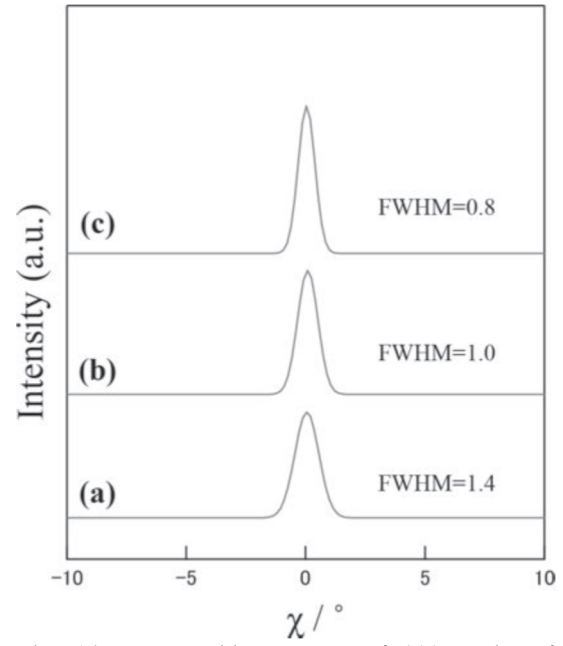


Fig. 14 XRD rocking curves of 002 peaks of $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ films: (a) as-crystallized, (b) annealed at 700°C without facing treatment, (c) annealed at 700°C with facing treatment.

る PbO の蒸気圧と比較して 100 倍程度高いという報告がなされている[10]。この点から本研究結果について考えると、過剰の PbO は遊離 PbO として薄膜表面から蒸発し、薄膜表面に PbO の高い蒸気圧を作ることから、上記反応式(1)の平衡が左側に移動する。つまり、PMN の熱分解が抑制されることを示している。特に、Facing 条件下では、薄膜表面付近に PbO ナノ粒子が残留していることから、 PbO 蒸気が長時間維持されるため、PMN の熱分解抑制効果が高いと考えられる。また、定比組成の場合、遊離状態の PbO が殆ど無いため、反応式(1)の平衡が右側に移動し、PMN の熱分解が促進されるものと考えられる。この様に、 PbO の蒸発には、遊離状態の PbO (過剰組成) による寄与とペロブスカイト相の熱分解による寄与の 2 種類があり、本研究の結果から過剰な Pb 組成は遊離状態の PbO による高い蒸気圧を薄膜表面領域に作り出すために、PMN 単相の薄膜成長に有効であることが明らかになった。

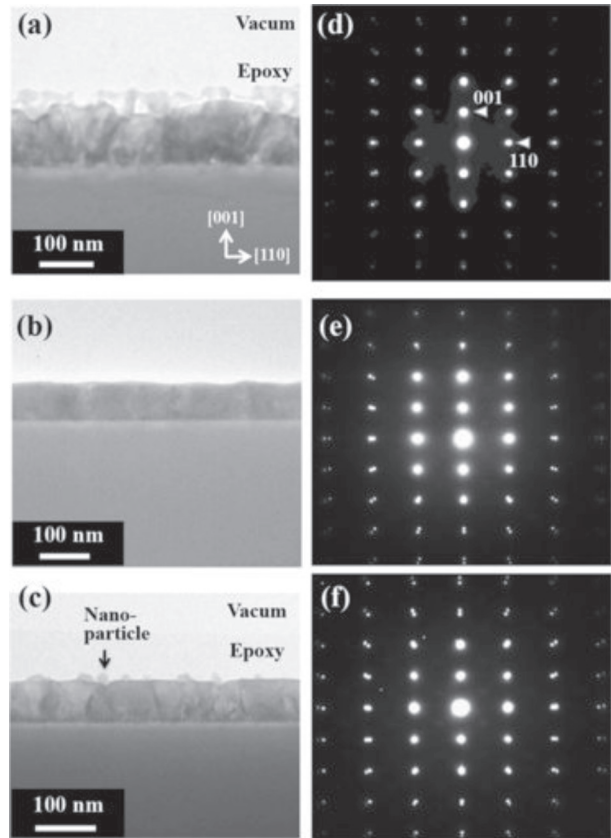


Fig. 15 TEM images of $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ films: (a) as-crystallized, (b) post-annealed at 973K without facing treatment, (c) post-annealed at 973K with facing treatment. The projected direction is along the zone axis $[-110]$. (d)-(f) are selected area electron diffraction patterns for (a)-(c), respectively.

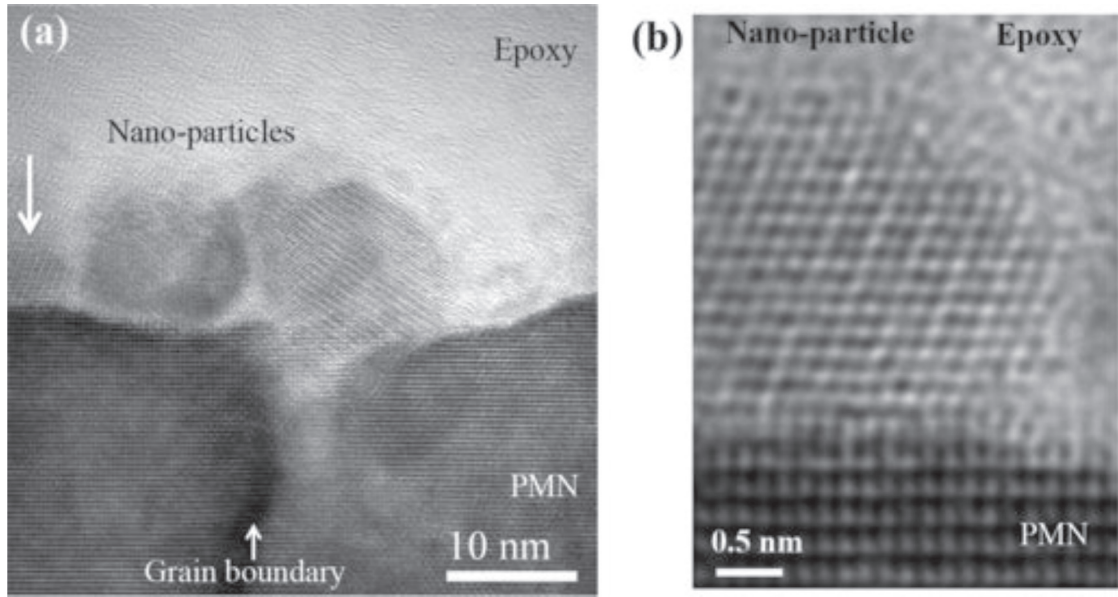


Fig. 16 (a) HREM image of the surface region of $\text{Pb}_{1.1}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ films annealed at 973K with facing treatment. (b) shows the expanded image at arrowed region in (a).

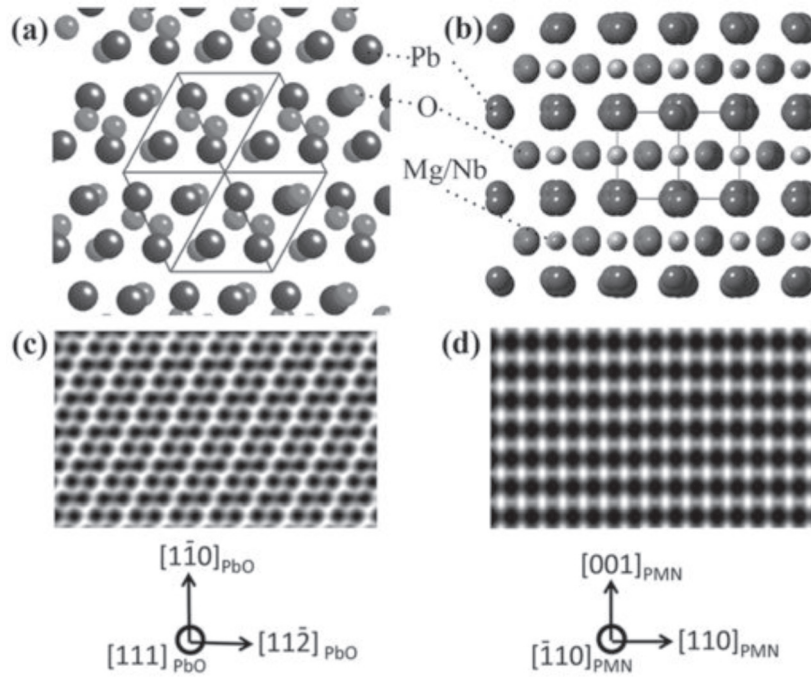


Fig. 17 (a) model structure of an orthorhombic phase PbO projected along $[111]$ direction and (b) that of a PMN projected along $[-110]$. (c) multislice simulated image for the orthorhombic phase PbO under the defocus of -40.0 nm and the thickness of 3.8 nm, and (d) that for the PMN under the defocus of -40.0 nm and the thickness of 45.8 nm.

Table 1 Structure models for multislice simulation

		PbO	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
Space group		Pbcm	Pm $\bar{3}$ m
Lattice Parameter / nm	a	0.58952(2)	4.0441(6)
	b	0.54930(2)	4.0441(6)
	c	0.47544(1)	4.0441(6)
	α	90	90
	β	90	90
	γ	90	90
Atomic Coordinate x,y,z	Pb	0.2288, 0.9884, 0.25	0.027, 0.027, 0.0697
	Mg	-	0.523, 0.5, 0.5
	Nb	-	0.523, 0.5, 0.5
	O	0.8654, 0.0935, 0.25	0.54, 0.5, 0

3rd order Cs / mm	0.4
Convergence angle / mrad	0.5
Focal spread / nm	4.0
Accelerating Voltage / kV	200
Objective aperture radius / nm ⁻¹	7.0

3.2 PMN 薄膜における化学的秩序構造の形成

次に、3.1 で得られた PMN 薄膜に対して収差補正 HRTEM/STEM による原子分解能観察を行い、バルク結晶と比較して 1/2 程度の温度で作製された PMN エピタキシャル薄膜における特異な原子変位場、及び B サイト原子 (Mg/Nb) の短距離秩序の発達について明らかになった知見について述べる。

図 18 に [1-10] 方向から投影した制限視野電子回折図形を示す。650°C で結晶化した状態でも既に微弱な $[h/2 \ k/2 \ 1/2]$ 超格子反射が現れており、結晶化の段階で $\langle 111 \rangle$ 方向に 2 倍周期の秩序構造が形成されていることを示している。アニール温度の増加によって超格

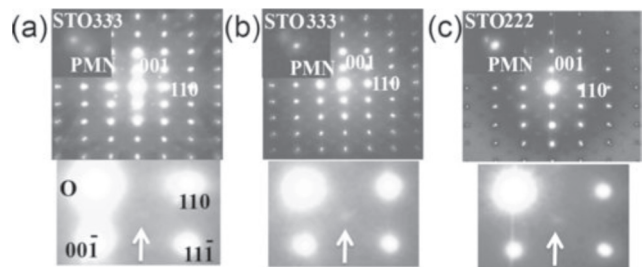


Fig. 18 Selected area diffraction patterns of (a) as-crystallized at 650°C, annealed at (b) 700°C and (c) 800°C.

子反射の強度は増加しているが、薄膜断面を見ているため強度そのものが微弱であり詳細な解析は困難である。そこで、HAADF-STEM法を使用して原子分解能観察により秩序構造の解析を行った。

図19に代表的なHAADF-STEM像と各原子カラムのHAADF-STEM像と(a)-(c)の原子カラム上の強度プロファイルを示す。ここで、HAADF-STEM像のコントラストは一般的にビーム位置における平均の原子番号 Z の二乗に比例するため Z^2 コントラストと呼ばれ、HRTEMと異なって像の直観的解釈が可能である。また、本研究では、収差補正STEMを使用しているため、一般的なSTEMと比較して電子ビームを大角度に収束できるため、空間分解能が向上する。更に、電子ビームの収束角の2乗に反比例して焦点深度が浅くなる特徴を持つ。本研究では、23mradの収束角を使用したため焦点深度は5nm未満と推定される。従って、試料の厚さが5nm以上合った場合でも、像コントラストに寄与するのは表面から5nm未満の領域から来ると考えられる。つまり、5nm程度厚さに入る構造を見ていることになる。図19の(a)Pb-O原子カラム上では一定の Z^2 コントラストを示すのに対し、Bサイト上の(b)(c)では秩序化に応じて周期的な強度変調が確認できる。本研究では、特に(b)に見られる強い強度変調の箇所を化学的秩序領域(COR)として扱う。

図20に(a)650℃で結晶化したPMN薄膜と(b)800℃でポストアニールしたPMN薄膜のHAADF-STEM像とそのディフракトグラム(Fourier スペクトル)を示す。結晶化の段階で既に(110)面と(001)面で囲まれた1-2nm角のサイズでCORが形成されており、図18と整合する。ただし、CORの数が少なくディフракトグラムではブロードで弱い超格子反射しか現れていない。これに対し、800℃でポストアニールすると、個々のCORの大きさはほぼ同じであるが、数が大きく増加していることが分かる。一部のCORは隣接するCORと重なるか、合一して $\langle 110 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ 方向へ繋がったような組織を形成する。これに応じてディフракトグラムでは高次まで明瞭な超格子反射が現れている。この様に800℃程度でのアニールではCORの成長よりも核生成が起こることを示している。この原因として、PMN特有の構造フラストレーションに起因していると考えられる。すなわち、PMNでは、Bサイト原子のMgとNbの間でイオン半径差だけでなく電荷の大きな差が存在する。両原子が100%イオン化したと仮定すると、6配位状態での Mg^{2+} と Nb^{5+} のイオン半径はそれぞれ0.072nm、0.064nmとなる[11]。従って、(111)面上にMg:Nb=1:1で秩序化することで局所的な歪みエネルギーを極小化する。しかし、電荷中性条件の観点からMg:Nb=1:2で秩序化することで平均的に4+となることで局所的な静電エネルギーを極小化する。両者のフラストレーションによっ

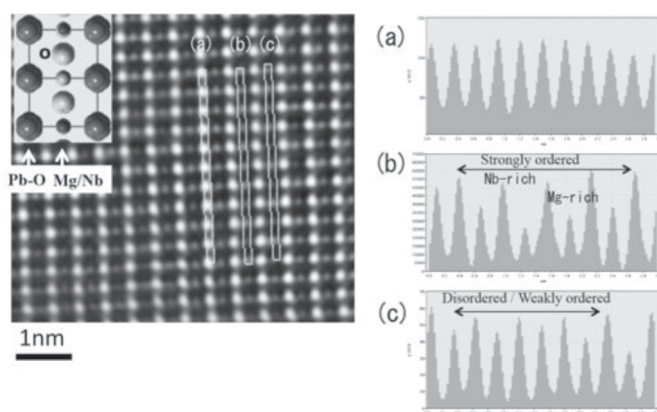


Fig.19 HAADF-STEM image of a typical PMN and line profiles along (a)-(c).

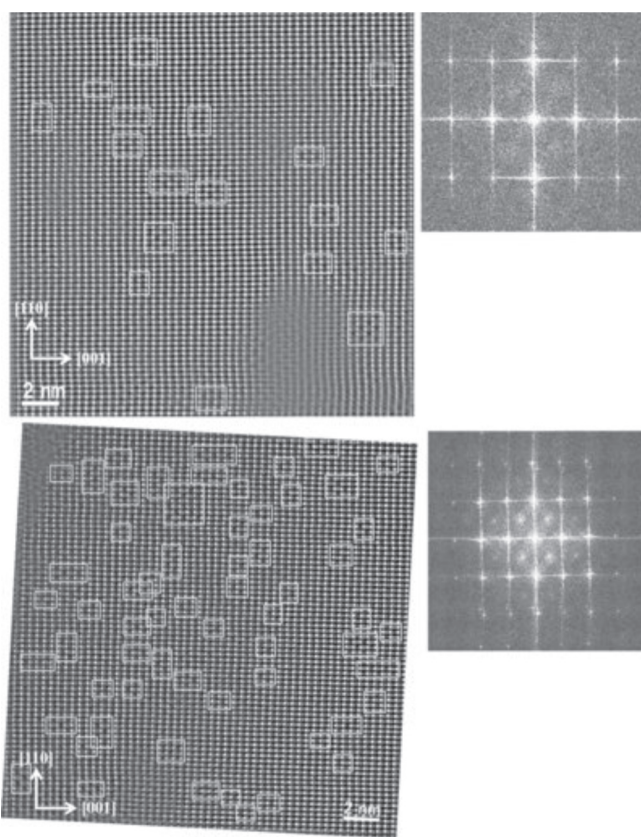


Fig.20 HAADF-STEM images with diffractograms of (a) as-crystallized and (b) annealed at 800℃. Rectangular region in images show strongly B-site ordered regions.

に、800℃でポストアニールすると、個々のCORの大きさはほぼ同じであるが、数が大きく増加していることが分かる。一部のCORは隣接するCORと重なるか、合一して $\langle 110 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ 方向へ繋がったような組織を形成する。これに応じてディフракトグラムでは高次まで明瞭な超格子反射が現れている。この様に800℃程度でのアニールではCORの成長よりも核生成が起こることを示している。この原因として、PMN特有の構造フラストレーションに起因していると考えられる。すなわち、PMNでは、Bサイト原子のMgとNbの間でイオン半径差だけでなく電荷の大きな差が存在する。両原子が100%イオン化したと仮定すると、6配位状態での Mg^{2+} と Nb^{5+} のイオン半径はそれぞれ0.072nm、0.064nmとなる[11]。従って、(111)面上にMg:Nb=1:1で秩序化することで局所的な歪みエネルギーを極小化する。しかし、電荷中性条件の観点からMg:Nb=1:2で秩序化することで平均的に4+となることで局所的な静電エネルギーを極小化する。両者のフラストレーションによっ

て 1:1 型の秩序化が起こるが大きく成長できないと考えられる。Yan らは COR が大きく成長するよう A サイトの Pb の 25% を La で置換した PMN において Charge-balanced random-layered model ($\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}$):Nb=1:1 による秩序構造モデルを提唱している[12]。しかし、本研究のような無ドーブの PMN において、僅か 1-2nm 程度の微小な COR においてもこのモデルが成り立つのか分かっていない。

そこで、原子分解能で B サイト原子カラムの組成分析を試みた。図 21 は 800°C でポストアニールして COR を増加させた PMN 薄膜の (a) HAADF-STEM 像と (b) 点線上の Mg-K 線及び Nb-L 線の特徴 X 線強度 (EDS) のラインプロファイルである。Mg-K 線の強度はノイズであるが、HAADF-STEM 像の中心付近の B 原子カラム上の輝度の弱い原子カラム位置において、Mg-K 線の強度が両隣の原子カラムと比べてピークを持ち Nb-L 線の強度が両隣の原子カラムよりも低下していることから、秩序化した領域に対応すると考えられる。一方、右側の領域では Nb-L 線と Mg-K 線が少し強度を持っており原子カラム間での大きな強度変化が見られないため、Mg/Nb が無秩序配列した領域に対応していると考えられる。ここで、秩序化したと考えられる領域でも Nb-L 線は相応の強度を持っている。これは、Nb の方が Mg よりも特性 X 線の励起確率が高いだけでなく、秩序化した COR の領域でも全ての B サイトに Nb が存在すること、つまり Mg の秩序化した (111) 面上にも Nb が存在することを示唆している。

次に、エピタキシャル薄膜特有の格子ミスマッチやミスフィット転位による局所的な弾性場の効果を検討する。図 22 は PMN/STO 界面近傍の COR を観察した HAADF-STEM 像である。界面近傍にミスフィット転位の転位芯近傍の歪みが界面方向に約 10nm 間隔で存在している。しかし、COR に起因した歪み場は観察されないこと、またミスフィット転位と COR との間に位置の相関関係はないことから、両者の間には引力/斥力的な相互作用は無いように見える。図 23 に HAADF-STEM 像のピークペア解析により算出した歪みマップのうち面内/面外方向の垂直歪み成分を示す。基準は STO 基板にとった。いずれもノイズによる僅かな変動は見られるが、COR に対応した歪みは観察されない。よって、COR はその内部や無秩序マトリックスとの境界に歪みを伴わないことを示している。このため、界面やミスフィット転位と相互作用を示さなかったものと考えられる。従って、1:1 型のイオン半径差による局所歪みを緩和するように 1:1

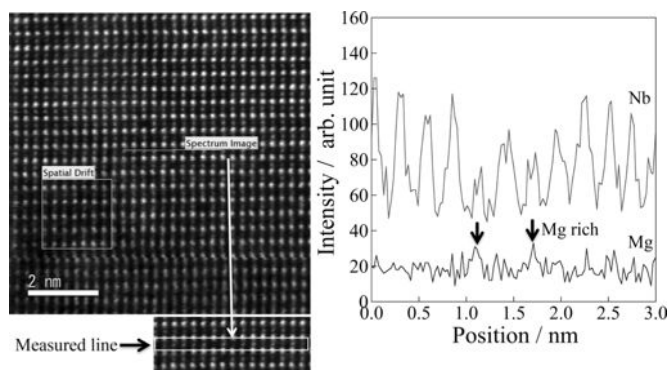


Fig.21 HAADF-STEM image of PMN thin film annealed at 800°C, and line profiles of characteristic X-ray of Mg-K and Nb-L along the broken line in (a).

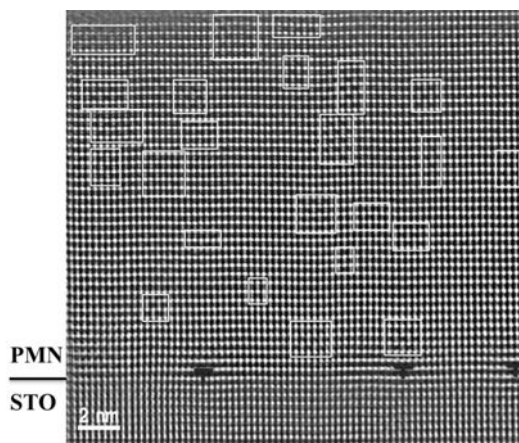


Fig.22 HAADF-STEM image around PMN/STO interface.

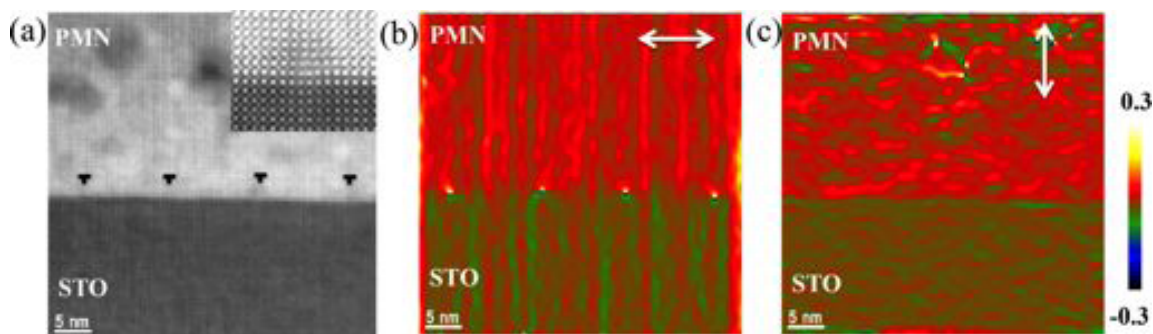


Fig.23 (a) HAADF-STEM image of PMN/STO thin film and (b,c) its strain maps calculated by peak-pair analysis of the image: (b) in-plane normal and (c) out-of plane normal strain.

型の短距離秩序構造を持つと考えるのが妥当である。

以上のように、PMN 薄膜における COR は、バルク結晶と異なって高温プロセスを経ないため、結晶化温度が低いほど核生成が抑制され COR の体積分率を低下させることが可能である。また、局所的な弾性場を持たないため、COR 間での相互作用や、強誘電体分域構造のように、転位の弾性場によって核生成が促進されることがないことが明らかになった。また、秩序構造については、原子分解能での像観察と組成分析の両面から、Charge-balanced random-layered model のような 1:1 型の秩序構造を持つことを組成の観点からも実証した。これらの結果から、バルクと比較して低温プロセスで作製される PMN 薄膜においては、COR の核生成を抑制できるため、PNR が成長できる無秩序領域が広くとれるため、ナノ組織設計による誘電特性の向上に貢献できるのではないかと推察される。

4. まとめ

本研究では、PMN リラクサー薄膜の化学的溶液法によるエピタキシャル成長条件について、Facing 条件や Pb 過剰組成の観点から検討し、以下の知見を得た。

- (1) 薄膜中の過剰な Pb は、PbO として粒界等を拡散し薄膜表面にナノ粒子の形で析出・蒸発する。
 - (2) Pb 過剰の仕込み組成の原料溶液を使用することや高温プロセスにおける Facing 条件により、PbO が優先的に蒸気となることで薄膜表面の PbO 蒸気圧を増加させ、ペロブスカイト相 PMN の熱分解を速度論的に抑制できる。
 - (3) Pb 過剰の仕込み組成と Facing 条件を併用することで、800℃までのアニールを行ってもペロブスカイト相単相の PMN エピタキシャル薄膜が得られる。
- また、成膜した PMN 薄膜の収差補正 HAADF-STEM 観察により、リラクサー特有の化学的秩序構造 (COR) について以下の知見を得た。
- (4) COR は結晶化温度 650℃で既に核生成し、(110) (001) 面を晶壁面とする 1-2nm のクラスターを形成する。
 - (5) 個々の Mg/Nb 原子の原子分解能組成分析から、Charge-balanced random-layered model のような秩序構造が妥当であると考えられる。
 - (6) 800℃までのアニールによって、既存の COR の成長よりも新たな COR の核生成が優先的に起こる。また、 $\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ $\langle 112 \rangle$ 方向へ COR クラスターが接合しネットワークを形成する。
 - (7) COR の成長に対して転位・熱歪みなど弾性的な影響は小さい。
 - (8) 成膜プロセスの低温下は COR の体積分率を低下させ、PNR の発達、誘電特性の向上に効果があると推察される。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所 低炭素社会基板材料融合研究センターの支援により実施されました。研究遂行にあたり、CSD 法による成膜実験においては、鈴木久男 教授 (静岡大学創造科学技術大学院)、脇谷尚樹 教授 (静岡大学工学部、電子工学研究所)、坂元尚紀 助教 (静岡大学工学部、電子工学研究所)、内田寛 准教授 (上智大学理工学部) に有益なディスカッションを頂きました。XRD 測定においては宇佐美徳隆 准教授 (現名古屋大学大学院工学研究科 教授)、電子顕微鏡使用においては伊藤俊氏 (本所分析コア電子顕微鏡室)、青柳英二氏、早坂祐一郎氏 (本学百万ボルト電子顕微鏡室)、小林恒誠博士 (本学大学院工学研究科)、安原聡氏 (日本電子株式会社)、EPMA 分析においては本所附属新素材共同研究開発センター村上義弘氏、成田一生氏、電気特性測定においては、舟窪浩 教授 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)、山田智明 准教授 (名古屋大学大学院工学研究科) にご支援頂きました。心から謝意を表します。

参考文献

- [1] 石原宏 監修、強誘電体メモリーの新展開、シーエムシー出版(2004)
- [2] J. F. Scotto: 強誘電体メモリ, シュプリンガー・フェアラーク東京(2004)
- [3] D. Fu, H. Taniguchi, M. Itoh, S. Koshihara, N. Yamamoto, and S. Mori, Phys. Rev. Lett. **103**, 207601 (2009).
- [4] G.A. Smolenskii, and V.A. Isupov, Zh. Tech. Fiz. **24**, 1375 (1954).
- [5] G.A. Smolenskii, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, Suppl. 26 (1970).

- [6] L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [7] W.Kleeman, *J.Non-cryst.Sol.* 307-310, **66** (2002).
- [8] P.L. Galindo, S. Kret, A.M. Sanchez, J.-Y. Laval, A. Yáñez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben, S.I. Molina: *Ultramicroscopy*, **107**, 1186 (2007).
- [9] N. Wakiya A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani, *Mater. Res Bull.* **28**, 137 (1993).
- [10] K.H. Härtl and H. Rau, *Solid State Commun.* **7**, 41 (1969).
- [11] R.D. Shanon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [12] Y. Yan, S. J. Pennycook, Z. Xu, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3145 (1998).

発表論文

- 1) **T. Kiguchi**, K. Aoyagi, Y. Ehara, H. Funakubo, T. Yamada, N. Usami, and T.J. Konno, "Configuration and Local Elastic Interaction of Ferroelectric Domains and Misfit Dislocation in $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Epitaxial Thin Films", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034413 (9 pages) (2011).
- 2) K. Aoyagi, **T. Kiguchi**, Y. Ehara, T. Yamada, H. Funakubo, and T.J. Konno, "Diffraction Contrast Analysis of 90° and 180° Ferroelectric Domain Structures of PbTiO_3 Thin Films", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034403 (6 pages) (2011).
- 3) K. Aoyagi, **T. Kiguchi**, Y. Ehara, H. Funakubo, and T.J. Konno, "TEM Observation on Ferroelectric Domain Structures of PbTiO_3 Epitaxial Films", *Key Eng. Mater.* **485**, 179-182 (2011).
- 4) K. Aoyagi, Y. Kodama, **T. Kiguchi**, Y. Ehara, H. Funakubo, and T.J. Konno, "Stacking Faults in an Epitaxially Grown PbTiO_3 Thick Film and Their Size Distribution", *Mater. Sci. Eng. B*, **177**, 528-531 (2012).
- 5) T. Nishimatsu, K. Aoyagi, **T. Kiguchi**, T.J. Konno, Y. Kawazoe, H. Funakubo, A. Kumar, and U.V. Waghmare, "Molecular Dynamics Simulation of 90° Ferroelectric Domains in PbTiO_3 ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 124702 (5 pages) (2012).
- 6) **T. Kiguchi**, K. Aoyagi, Y. Ehara, H. Funakubo, T. Yamada, N. Usami, T.J. Konno, "Nano-structure around 90° Domain Wall and Elastic Interaction with Misfit Dislocation in PbTiO_3 Thin Film", *Key Eng. Mater.* **566**, 167-170 (2013).
- 7) K. Aoyagi, **T. Kiguchi**, Y. Ehara, H. Funakub, and T. J. Konno, "Analysis of Lattice Defects in an Epitaxial PbTiO_3 Thick Film by Transmission Electron Microscopy ", *Key Eng. Mater.* **566**, 171-174 (2013).
- 8) **T. Kiguchi**, Y. Misaka, M. Nishijima, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, and T.J. Konno, "Effect of Facing Annealing on Crystallization and Decomposition of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by CSD Technique Using MOD Solution", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 236-241 (2013).
- 9) **T. Kiguchi**, T. Tsukamoto, C. Fan, M. Nishijima, and T.J. Konno, "Effect of Excess Pb on Epitaxial Growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Process", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 638-643 (2013).
- 10) Y. Minemura, K. Nagasaka, **T. Kiguchi**, T.J. Konno, H. Funakubo, and H. Uchida, "Fabrication and Evaluation of One-axis Oriented Lead Zirconate Titanate Films using Metal-oxide Nanosheet Interface Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09KA04 (7 pages) (2013).
- 11) Y. Misaka, **T. Kiguchi**, K. Sato, T. Nishimatsu, T. Yamada, N. Usami, and T.J. Konno, "TEM analysis of the nanostructure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films by MOD method", *Key Eng. Mater.* **582**, 19-22 (2014).
- 12) **T. Kiguchi**, T.J. Konno, Y. Ehara, T. Yamada, and H. Funakubo, "Direct Observation of Atomic Arrangement around 90° Domain Wall in Lead Titanate Thin Film.", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1515**, mrsf12-1515-ii13-03 (6pages)(2013).

1)Title

Analysis of nanostructure of relaxor ferroelectric thin films

2)Name

Takanori Kiguchi, Kazuhisa Sato, and Toyohiko J. Konno

3)Abstract

This study examined that the processing condition of epitaxial growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) thin films using chemical solution deposition technique, and that the formation behavior of chemically ordered regions (CORs) in PMN thin film. The facing and the excess Pb made it possible to grow perovskite single phase PMN epitaxial thin films. CORs nucleated at the crystallization temperature of 650°C , which was as half as the processing temperature for bulk PMN crystals. CORs were newly nucleated by post annealing treatments at 700 or 800°C , and they contacted each other. An atomic resolution compositional analysis was attempted to directly detect Mg/Nb atomic arrangements in the PMN lattice.