

機関番号： 84502
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2008 ～ 2010
 課題番号： 20510113
 研究課題名 (和文) 放射光時分割定在波法による強誘電体超薄膜の分極反転速度の直接測定
 研究課題名 (英文) Time-resolved x-ray standing waves of ferroelectric ultra-thin film for a polarization measurement

研究代表者

坂田 修身 (SAKATA OSAMI)

財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号： 40215629

研究成果の概要 (和文)：

完全結晶に匹敵する酸化物基板からのシャープな回折プロファイルを観察でき、さらに酸化物薄膜、ナノ構造から動力的回折効果に起因する X 線定在波プロファイルを観測することに成功した。また、パルス電場によって薄膜内で誘起される原子スケールの格子歪を検出するナノ秒オーダーの時分割 X 線回折測定と電気分極の高速測定を組み合わせた物性同時測定システムを開発し、強誘電体薄膜に適用した。その薄膜のピエゾ定数と電歪係数を決定することができた。

研究成果の概要 (英文)：

We succeeded in recording very narrow profiles diffracted from oxide substrates, which means that the crystal substrates were regarded as perfect crystals. X-ray standing waves and diffracted curves caused by dynamical diffraction effects were observed from nanostructures and thin films on oxide crystals. In addition, we developed time-resolved measurements of x-ray diffraction and polarization enabled determination of the piezoelectric constants and electrostrictive coefficients of a ferroelectric film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 複合新領域

科研費の分科・細目： ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード： ナノ材料解析・評価

1. 研究開始当初の背景

原子位置に由来する電気分極を定在波の測定から明らかにしようとするアプローチは、本報告者の知る限りなかった。定在波法の適用はごく一部に制限されていたことも大きな理由と思っている。つまり非常に良質な一部の半導体結晶の基板にのみ定在波法は適

用されていたからである。

2. 研究の目的

強誘電体薄膜に対して、動力的回折現象としての定在波を観察すること。時分割測定と電気分極測定との同時測定を可能にすること。

3. 研究の方法

入射ビームの水平方向を集光させるとともに、垂直方向の発散角度を可能な限り小さくした光学系を作製して用いた。作製した光学系は、2個のシリコン004チャンネルカット結晶と水平集光型の屈折レンズから構成された。そのチャンネルカット結晶はモニスタビライザを用いて角度位置を制御した。

強誘電体超薄膜の分極反転速度の直接測定の前準備として、パルス電場によって薄膜内で誘起される原子スケールの格子歪を検出するナノ秒オーダーの時分割X線回折測定と電気分極の高速測定を組み合わせた物性同時測定システムを開発した。複合屈折レンズを用い数 μm に集光した放射光パルス単色X線をナノ秒オーダー幅のパルス電圧が印加されている薄膜試料キャパシタに入射させた。薄膜から生じる回折X線強度をナノ秒時間と逆格子位置との双方の関数として記録した。

4. 研究成果

(1) 試料はサファイア基板の上にMBE法で成膜した膜厚約1 nmのNiO超薄膜であった。集光していないビーム(0.1 mm)を当てた場合複数の回折ピークを観察したが、集光することでピークは1個に見える。集光ビームを用いた結果、より数の少ないドメインに照射した効果が現れた。

薄膜のNi原子が規則位置を占有していない場合、蛍光強度はロッキング曲線と一致する。複数の独立の網平面に対して得られた蛍光曲線はロッキング曲線とはピーク位置、形状、高さが一致しないため、Ni原子はそれぞれの網平面位置に対して規則的な位置を占有していることを示した。

この蛍光曲線の非対称性が観察できたことから、結晶完全性の劣る酸化物試料へ定在波法を適用するための新しい光学系を提案できたと考えた。

(2) 電場印加された試料薄膜の格子歪を電場の関数としてプロットした。その格子歪は電場に対して線形に増加した。その勾配は d_{33}

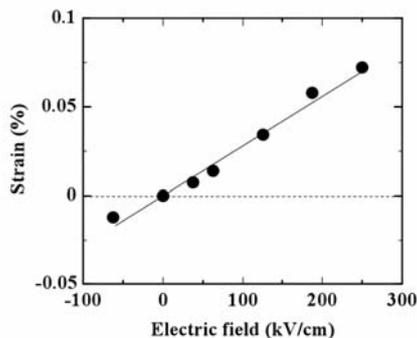


図 1

圧電定数 28 pm/V を得た (図 1)。格子歪を電気分極の 2 乗 ($P^2 - P_r^2$) 関数としてプロットした (P_r は残留分極)。その勾配から電歪係数 $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ を得ることができた (図 2)。

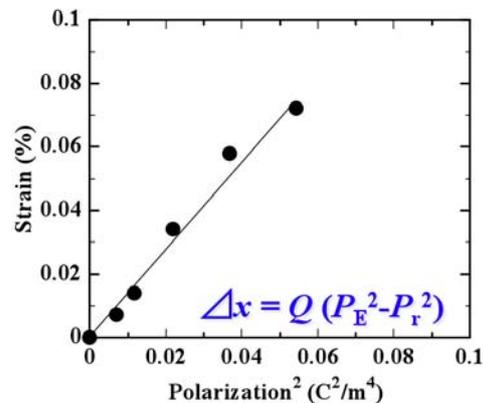


図 2

(3) DyScO₃(110) 単結晶基板に SrRuO₃ 成長させた後 PbTiO₃ をエピタキシャル成長させた試料を調べた。110、220 ブラッグ条件近傍の結果とも、Ti K α の蛍光プロファイルが回折曲線の形状とは大きく異なって観測された。動力学的回折路論に基づき次のことが分かった: バッファ層である SrRuO₃ を挟んで基板から離れた PbTiO₃ 薄膜の結晶性が高品質であること。さらに 110、220 の Ti K α のプロファイル形状が全く異なることから、バッファ層の実際の厚さ、PbTiO₃ 薄膜の厚さ、および界面におけるその薄膜の最下の原子層など原子配列の情報を有していることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

① Q. Sakata, T. Watanabe, and H. Funakubo, Application of Synchrotron-based Reciprocal-space Mapping at a Fixed Angular Position to Identification of Crystal Symmetry of Bi₄Ti₃O₁₂ epitaxial thin films, J. Appl. Cryst., 査読有、44, 385-391 (2011).

② T. Yamada, J. Wang, Q. Sakata, H. Tanaka, Y. Ehara, S. Yasui, N. Setter, and H. Funakubo, Structural Property and Electric Field Response of a Single Perovskite PbTiO₃ Nanowire using Micro X-ray Beam, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、49, 09MC09-1-4 (2010).

③ T. Yamada, J. Wang, Q. Sakata, C. S. Sandu, Z. He, T. Kamo, S. Yasui, N. Setter,

and H. Funakubo, Synchrotron X-ray Diffraction Study on a Single Nanowire of PX-phase Lead Titanate, J. Eur. Ceram. Soc. 査読有、30, 3259-3262 (2010).

④ O. Sakata, S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, and H. Funakubo, In-situ Lattice-strain Analysis of a Ferroelectric Thin Film under an Applied Pulse Electric Field, AIP conference proceedings, 査読有、1234, 151-154 (2010).

⑤ 古川修平、坂田修身、X線回折法を用いたハイブリッド型多孔性金属錯体の膜構造評価、日本放射光学会誌、査読無、22, 249-255 (2009).

⑥ 坂田修身、高輝度放射光X線回折法を用いたナノ構造解析の最近の話題、ナノ学会会報、査読無、7, 79-85 (2009).

⑦ O. Sakata and M. Nakamura, In-situ observation of a Au (1 1 1) electrode surface using the x-ray reciprocal-lattice space imaging method, Appl. Surf. Sci., 査読有、256, 1144-1147, (2009).

⑧ S. Yasui, O. Sakata, M. Nakajima, S. Utsugi, K. Yazawa, T. Yamada, and H. Funakubo, Piezoelectric properties of {100}-oriented epitaxial BiCoO₃-BiFeO₃ films measured using synchrotron x-ray diffraction, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、48, 09KD06-1-4, (2009).

⑨ O. Sakata, T. Kudo, H. Yamanaka, and Y. Imai, X-ray optics with small vertical divergence and horizontal focusing for an x-ray standing-wave measurement, Trans. MRS-J, 査読有、34, 601-604. (2009).

⑩ H. Nakaki, Y. K. Kim, S. Yokoyama, R. Ikariyama, H. Funakubo, K. Nishida, K. Saito, H. Morioka, O. Sakata, H. Han, and S. Baik, Strain-relaxed Structure in (001)/(100)-oriented Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Films Grown on (100) SrTiO₃ Substrates by Metal Organic Chemical Vapor Deposition, J. Appl. Phys., 査読有、105, 014107-1--5 (2009).

⑪ O. Sakata, W. Yashiro, K. Sakamoto, and K. Miki, X-ray Reciprocal-lattice Space Imaging Method for Quick Analysis of Buried Crystalline Nanostructure -A Diffraction Method Fixed at an Angular Position, Trans. MRS-J, 査読有、33, 625-628 (2008).

⑫ O. Sakata, J. M. Soon, A. Matsuda, Y. Akita, and M. Yoshimoto, Transformation from an Atomically Stepped NiO Thin Film to a Nanotape Structure: A Kinetic Study using X-ray Diffraction, Appl. Phys. Lett.,

査読有、93(24), 241904-1--3 (2008).

[学会発表] (計 13 件)

① 坂田修身、工藤統吾、今井康彦、酸化物薄膜や金属電極の埋もれた界面構造解析のための硬X線定在波測定用光学系、口頭発表、日本放射光学会、つくば国際会議場、2011年1月9日

② 坂田修身、渡邊隆之、舟窪浩、Identification of crystal symmetry of Bi₄Ti₃O₁₂ epitaxial thin films by a modified synchrotron reciprocal-space mapping、口頭発表、日本結晶学会、2010年12月5日、大阪大学コンベンションセンター

③ O. Sakata, T. Yamada, M. Nakamura, and H. Funakubo, Current Status of In-situ Structural Studies of Thin Films and Electrode Surfaces at BL13XU, SPring-8, The Eleventh International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering SXNS-11, 2010年7月15日, Northwestern University Evanston, IL, USA

④ 坂田修身、高輝度放射光X線回折による固液界面の研究の現状、招待講演、春季第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、東海大学(神奈川県)

⑤ 坂田修身、山田智明、安井伸太郎、中嶋誠二、清水勝、舟窪浩、電場印加下でのその場X線回折用温度制御試料チャンバ、口頭発表、第23回日本放射光学会年会、2010年1月8日、イーグレひめじ(兵庫県)。

⑥ 坂田修身、安井伸太郎、山田智明、舟窪浩、強誘電体薄膜の電歪決定法: ナノ秒オーダーの時分割シンクロトロン回折と電気分極のその場測定、口頭発表、日本結晶学会年会、2009年12月5日、関西学院大学上ヶ原キャンパス(兵庫県)

⑦ O. Sakata, S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, and H. Funakubo, In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field, 口頭発表、The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation SRI09, Sep. 30, 2009, Melbourne, Australia (the Melbourne Convention and Exhibition Centre)

⑧ O. Sakata, Recent structural studies of surfaces, interfaces, and thin films at BL13XU, 招待講演、Workshop on "The Application of x-ray scattering on epitaxial growth and nanostructures, Sep. 22, 2009, Hsinchu, Taiwan (National Synchrotron Radiation Research Center)

⑨ 坂田修身、BL13XUの最近の現状、招待講演、埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ2009、2009年7月14日、つ

くば大学東京キャンパス

⑩ 坂田修身、高輝度放射光による埋もれた界面の研究の最前線、招待講演、第 56 回応用物理学会関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、つくば大学

⑪ 坂田修身、矢橋牧名、春木理恵、木村滋、安井伸太郎、舟窪浩、強誘電体薄膜の電歪決定のためのナノ秒時分割 X 線回折、口頭発表、第 22 回放射光学会年会、2009 年 1 月 9 日、東京大学、本郷キャンパス

⑫ 坂田修身、安井伸太郎、藤澤隆志、加茂嵩史、中嶋誠二、奥山雅則、舟窪浩、ナノ秒オーダーパルス電場下の強誘電体薄膜からの格子歪解析のためのシンクロトロン X 線回折法の開発、依頼講演、社) 日本セラミックス協会 第 21 回秋期シンポジウム、口頭発表 2008 年 9 月 17 日、北九州国際会議場(西日本総合展示場)

⑬ O. Sakata, W. Yashiro, B.R. David, K. Sakamoto, K. Miki, M. Nakamura, and H. Funakubo, Observation of 1D and 2D nanostructures using the X-ray reciprocal-lattice space imaging method, ポスター発表、IUCr2008, 2008 年 8 月 26-27 日、大阪

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂田 修身 (SAKATA OSAMI)

財団法人 高輝度光科学研究センター・
利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：40215629

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：