

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：83906

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889078

研究課題名(和文) 透過電子顕微鏡を用いた欠陥構造と界面制御による高誘電率BaTiO₃薄膜の開発研究課題名(英文) Fabrication of high dielectric BaTiO₃ film by a control of defect structures using transmission electron microscopy

研究代表者

小林 俊介 (KOBAYASHI, Shunsuke)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・研究員

研究者番号：60714623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の対象である強誘電体BaTiO₃はコンデンサーを形成する為の主材料である。このコンデンサーの要望として高誘電率かつ高温領域まで使用できる材料開発が望まれている。本研究では、BaTiO₃薄膜に着目し、透過型電子顕微鏡を用いて欠陥構造を解析を実施、薄膜中の組成を精緻に制御することで過去に報告されてきたBaTiO₃薄膜よりも大きな誘電率(室温では2000、T_c近傍で10,000)を達成した。これらの結果は、高誘電率BaTiO₃薄膜を作製する上で重要な研究指針を示す成果であると結論付けられる。

研究成果の概要(英文)：High dielectric material is very important for technological applications. Especially, ferroelectric perovskite oxide films have been intensively investigated due to an expectation for a high dielectric constant. In this study, we aim to fabricate the high dielectric BaTiO₃ film by tuning stoichiometry in a film and forming atomically flat interface between an electrode and a film. In the present BaTiO₃ film, the dielectric constant showed $\epsilon = 11,005$ at T_c (690 K) and also over 2,000 (300 ~690 K), which is significantly higher than previously reported values.

研究分野：電子顕微鏡による材料の微細構造解析

キーワード：チタン酸バリウム 薄膜 誘電率 透過型電子顕微鏡 歪み

1. 研究開始当初の背景

(1) 誘電体はコンデンサーを形成する為の主材料であり、現代社会を支えるエレクトロニクス分野において必要不可欠な材料である。例えば、コンピュータや家電製品等に広く用いられている DRAM (Dynamic Random Access Memory) は誘電体を利用したキャパシタに電荷を蓄積することで情報を記録する。現在、DRAM 素子の小型化への要望に対して、これまで使われてきた SiO₂ 膜では十分な容量を確保することが困難となってきた。その為、代替材料として DRAM の小型化へ直結する誘電率の高いペロブスカイト酸化物誘電体に着目が集まっている。

(2) 一方で、このペロブスカイト酸化物誘電体において、次の重要な問題が存在する。それは、薄膜では単結晶と同等の誘電率を達成することができていないことである。単結晶 BaTiO₃ は相転移近傍で 10000 以上の大きな誘電率を示す材料である。しかしながら、強誘電体 BaTiO₃ 薄膜では相転移近傍でも低い誘電率($\epsilon = 1000 \sim 3000$)しか得られていない。

(3) また、BaTiO₃ 薄膜は基板の拘束により結晶に歪を与えることで、高温領域まで強誘電特性を保つことが可能であると示唆されている。すなわち、300 °C 以上の環境でも使用できるコンデンサーとしても期待されている¹。このことは BaTiO₃ 薄膜を上手く利用することで高温領域まで高誘電率材料として利用できる可能性を示している。しかしながら、実際には BaTiO₃ 薄膜においてリーク電流等の問題で高温領域までコンデンサーとして利用できていないのが現状である。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではまず低誘電率の起源として、誘電体と電極界面に形成される低誘電率層、と薄膜中の陽イオン不定比性に着目した。すなわち、陽イオン不定比性の小さい極めて結晶性の高い BaTiO₃ 薄膜を作製し、原子レベルで平坦な接合界面を形成させ低誘電率層の影響を減少させることで高誘電率を保つことが可能であると推察される。

その為の材料開発の手法として、走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) を用い本質的な側面からこれら薄膜作製条件に依存した欠陥構造を明らかにし、薄膜作製条件へフィードバックさせる。これにより、欠陥の非常に少ない高い結晶性を有した薄膜作製することで高温領域まで高誘電率を示す BaTiO₃ 薄膜を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) BaTiO₃ 薄膜はパルスレーザー堆積法により作製し、薄膜中の組成はレーザーフルエンスを制御することにより実施した。成膜基板には (110) GdScO₃ を用い、下部電極として SrRuO₃ 薄膜を用いた。

(2) 作製した BaTiO₃ 薄膜は XRD により配向性、面内の格子定数および結晶性の評価を実施した。また、STEM により、原子レベルでの欠陥および界面構造解析を実施し、薄膜作製へフィードバックすることにより、薄膜作製条件を改善した。

(3) 組成制御を行い作製した BaTiO₃ 薄膜はキャパシタ構造において誘電率および自発分極値の測定を実施した。

4. 研究成果

(1) XRD 測定 (図 1a) より BaTiO₃ 薄膜は GdScO₃ 基板に対して、00 l 反射のみ測定されることから、第 2 相の無い c 軸配向したエピタキシャル薄膜である。さらに、図 1b より XRD ロッキングカーブ測定の結果、0.0122° (半値全幅) という、極めて高い結晶性を有する BaTiO₃ 薄膜を作製することに成功した。これは、精緻に BaTiO₃ 薄膜中の陽イオン比 (Ba/Ti 比) 制御を実施した結果である。

(2) 作製した BaTiO₃ 薄膜の面内の格子定数は基板と一致していることを XRD 逆格子マップより確認した。また、電極に用いた SrRuO₃ 薄膜の面内格子定数も基板と一致することを確認した。すなわち、BaTiO₃ 結晶は基板との格子不整合性に起因した歪みを受けている状態である。このことは、各界面にミスフィット転位が導入されていないことを示している。

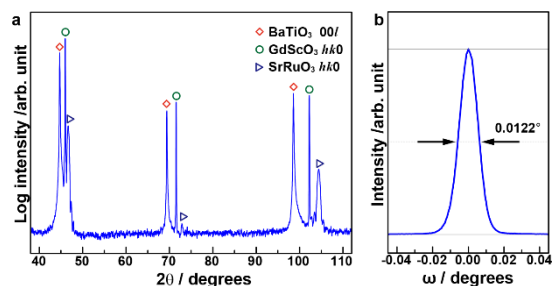


図 1 (a) BaTiO₃ 薄膜から取得した Out-of-plane XRD パターン。(b) BaTiO₃ 002 反射の XRD ロッキングカーブ。

(3) BaTiO₃ 薄膜と SrRuO₃ 電極界面は原子レベルで平坦であり、ミスフィット転位等の欠陥が無いことを HAADF STEM 観察 (図 2) より確認した。また、SrRuO₃ 電極と GdScO₃ 基板界面においても同様に、原子レベルで平坦であり、ミスフィット転位等の欠陥は存在しなかった。この観察結果は上述した逆格子マップ測定結果とも整合する。すなわち、これらの、XRD 測定から高い結晶性を有していること、逆格子マップ測定および HAADF STEM 観察の結果から面内の格子定数は基板と一致し、かつミスフィット転位等の欠陥構造が存在しないことから、本研究で作製した BaTiO₃ 薄膜は理想的な結晶性を有している

と結論付けられる。



図2 BaTiO₃ 薄膜の HAADF STEM 像。図中の矢印は BaTiO₃ 薄膜と SrRuO₃ 電極界面および SrRuO₃ 電極と GdScO₃ 基板界面を示す。

(4) BaTiO₃ 薄膜の自発分極値は 40.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と単結晶 (約 28 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) よりも大きな値を示した。これは、基板と薄膜との格子不整合性に起因した歪により自発分極が向上したと考えられる。さらに、約 690 K 近傍において自発分極の消失を確認した。すなわち、本研究で作製した BaTiO₃ 薄膜の強誘電常誘電相転移温度(T_c)は約 690 K であると考えられる。

(5) ① 図3に BaTiO₃ 薄膜から測定を行った、誘電率温度依存性の測定結果を示す。約 690 K で大きな変化が観察された。また、自発分極値測定から 690 K 以降では、自発分極が消失する。すなわち、本研究で作製した BaTiO₃ 薄膜の T_c は 690 K と結論付けられる。この T_c は単結晶で報告された約 400 K よりも高い。これは、BaTiO₃ と基板との格子不整合による拘束に起因している。また、この測定結果は高い結晶性の BaTiO₃ 薄膜を作製することにより、690 K (約 420 °C) 以上においても、測定時に問題となるリーク電流が少ないことを示している。すなわち、高温領域まで動作可能なコンデンサーとして使用できる薄膜を作製に成功した。

② T_c 近傍における誘電率は過去に報告された BaTiO₃ 薄膜 (1000~3000) と比較して非常に大きな値、すなわち単結晶と同等以上の約 11,000 を示した。この大きな誘電率達成も薄膜中の欠陥構造制御による、高い結晶性を有する BaTiO₃ 薄膜作製に成功したことに起因する。

③ さらに、これまで報告されていない 60 K、550 K 近傍において誘電率の変化が認められる。つまり、ヘテロエピタキシャル BaTiO₃ 薄膜においても 3 回の逐次相転移を示し、その相転移温度はバルク BaTiO₃ 及とは異なるこ

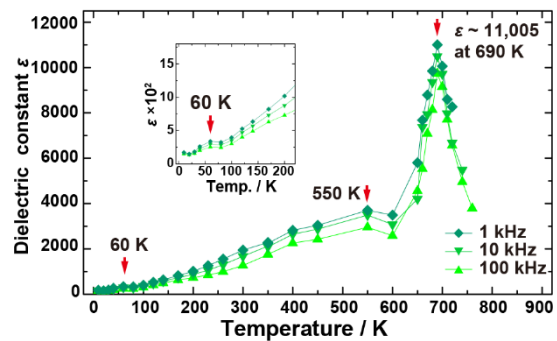


図3 BaTiO₃ 薄膜の誘電率温度依存性。

とが明らかとなった。バルク BaTiO₃ の場合、393 K では立方晶 (常誘電) ↔ 正方晶 (強誘電)、278 K では正方晶 ↔ 斜方晶、183 K では斜方晶 ↔ 菱面体晶と相転移することが知られている。今回作製した BaTiO₃ 薄膜では、690 K では立方晶 (常誘電) ↔ 正方晶 (強誘電)、550 K では正方晶 ↔ 斜方晶、60 K では斜方晶 ↔ 菱面体晶に対応した相転移挙動を示している。この薄膜とバルクによる相転移挙動の大きな変化は成膜に用いた基板と密接に関係しているものと推察される。

(6) ここで、BaTiO₃ 単結晶の場合、誘電率は方位依存性が存在する。すなわち、室温近傍では c 軸方向の誘電率は非常に小さく 500 以下の値しか示さない。一方で、本研究で作製した BaTiO₃ 薄膜は c 軸配向しているにもかかわらず、誘電率は約 2000 と大きな値を示している。これは、成膜に使用した GdScO₃ 基板による歪と密接に関係している。GdScO₃ 基板は斜方晶系の結晶である。この斜方晶系基板上に BaTiO₃ 薄膜を成膜することにより、BaTiO₃ の結晶は異なる面内の格子定数、すなわち、歪み場を形成する。つまり、BaTiO₃ 薄膜の結晶は斜方晶となる。このことは、バルク BaTiO₃ と対応する斜方晶の温度領域が 60 ~ 550 K と広範囲となっていることから確認できる。さらに、室温近傍において GdScO₃ 基板上に作製した BaTiO₃ 薄膜の分極軸は c 軸方向ではなく、面内方向を向いていること示していることも STEM 観察より確認することに成功した。これらの結果から、室温付近においても大きな誘電率を達成している要因として、BaTiO₃ 薄膜が斜方晶となり、分極軸が面内を向いているためであると結論付けられる。

(7) 本研究では当初の達成目標で高温領域まで動作可能な BaTiO₃ 薄膜のコンデンサーへの展開可能性を示すことに成功した。さらに、 T_c 近傍で 10,000 以上の誘電率を達成するとともに、室温から 690 K (400 °C) 付近においても、十分に大きな誘電率 (2000 以上) をもつ薄膜であることも同時に示すことに成功した。この大きな誘電率は、成膜に用いた斜方晶系の基板による影響が大きい。すなわち、異なる面内の格子定数を有する基板をもちいるこ

とにより、さらに大きな誘電率を達成する可能性を示唆した成果であると結論付けられる。

<引用文献>

①K. J. Choi *et al.*, *Science* **306**, 2004, 1005

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 1 件)

①S. Kobayashi, Y. Mizumukai, T. Ohnishi, N. Shibata, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, High Electron Mobility of Nb-Doped SrTiO₃ Films Stemming from Rod-Type Sr Vacancy Clusters. *ACS Nano* **9**, 10769-10777 (2015). 査読有、DOI: 10.1021/acsnano.5b05720

[学会発表] (計 3 件)

①小林俊介 他, 走査型透過電子顕微鏡を用いた BaTiO₃ 薄膜の界面構造解析. 日本顕微鏡学会 第 71 回記念学術講演会

②小林俊介 他, 斜方晶系 GdScO₃ 基板に成膜した BaTiO₃ 薄膜の相転移挙動. 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会

③小林俊介 他, 走査型透過電子顕微鏡を用いた BaTiO₃ 薄膜のナノドメイン構造解析. 第 63 回応用物理学会春季学術講演会

[その他]

ホームページ等

①<http://www.jfcc.or.jp/>

②第 41 回日本セラミックス協会学術写真賞 最優秀賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 俊介 (KOBAYASHI, Shunsuke)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・研究員
研究者番号: 60714623