

平成22年 5月 31日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860036
 研究課題名（和文）熱応力によるチタン酸ストロンチウム単結晶膜の強誘電性誘起とその発現機構の解明
 研究課題名（英文）Ferroelectricity in single crystal strontium titanate films induced by thermal stress and clarification of its mechanism
 研究代表者
 山田 智明（YAMADA TOMOAKI）
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・特任助教
 研究者番号：80509349

研究成果の概要（和文）：

歪みより強誘電性を示すチタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）について、基板と薄膜の熱膨張係数のミスマッチ、すなわち熱応力を利用して、薄膜における強誘電性の発現とその機構解明を試みた。 SrTiO_3 の約2倍の熱膨張係数をもつフッ化カルシウムを基板として用いることで、約0.7%の面内圧縮歪みを有した SrTiO_3 膜が成長した。面内圧縮歪みにより、強誘電相転移温度が上昇し、また、酸素8面体の微小回転を伴う構造相転移温度も上昇する事が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

By utilizing the difference in thermal expansion coefficient for the film and the substrate (i.e., thermal stress), the ferroelectricity induced in strontium titanate (SrTiO_3) films was investigated. Using CaF_2 substrates having about twice larger thermal expansion coefficient than that of SrTiO_3 , the SrTiO_3 films with 0.7% in-plane compressive strain have been achieved. The in-plane compressive strain in SrTiO_3 films increased not only the ferroelectric phase transition temperature but also the temperature for structural phase transition with oxygen octahedron rotation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：強誘電体薄膜、誘電体物性、エピタキシャル・単結晶成長、歪み・応力

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、鉛やビスマスなどの有害元素を含まない環境調和型の強誘電体材料の研究が盛んに行われている。しかし、強誘電性を

もたらず歪んだ格子構造を安定化する鉛やビスマスといった孤立電子対を持つイオンの代替には限りがある。

(2) 一方で、基板上に成長した薄膜の場合には、基板の拘束によって薄膜を歪ませることができる。従って、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) のような本来強誘電性を示さない材料においても強誘電性の発現が可能となり、環境調和型の強誘電体として使用できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では以上の背景を受けて、基板と薄膜の熱膨張係数のミスマッチ、すなわち熱応力を利用して、 SrTiO_3 薄膜における強誘電性の発現とその機構解明を試みた。下記の2つを明らかにすることを研究目的とした。

(1) フッ化カルシウム (CaF_2) 基板上に歪み SrTiO_3 薄膜を成長させ、熱応力による SrTiO_3 の強誘電性発現を目指す。

(2) 歪みによる強誘電性の発現機構を明らかにし、それに伴う諸特性への影響を調査する。

3. 研究の方法

(1) 熱応力を利用した歪み単結晶 SrTiO_3 膜の合成

熱応力による歪みを実現するには、転位や粒界における歪みの緩和を防ぐ必要があり、高品質な単結晶膜の成長が不可欠である。そこで本研究では、 SrTiO_3 の約2倍の熱膨張係数をもつ CaF_2 基板上に、レーザー堆積法 (一部はスパッタリング法) を用いて SrTiO_3 膜をエピタキシャル成長させた。電気特性評価に必要な下部電極層 (SrRuO_3) の作製にあたり、 SrTiO_3 中間層の導入も検討した。

(2) 歪み単結晶 SrTiO_3 膜の特性評価

得られた歪み単結晶 SrTiO_3 膜は、XRD, TEM による構造特性評価、および、LCR メーター、UV ラマン分光による誘電特性評価を行った。

また、 SrTiO_3 膜の歪み量から、Landau 理論に基づいた強誘電相転移温度の予測を行い、温度に対する格子定数の変化と比較・検討した。

(3) 酸素 8 面体の微小回転を伴う構造相転移の評価

酸素 8 面体の微小回転を伴う構造相転移を調べるために、シンクロトロン XRD および TEM 回折像における超格子反射の観測を行った。

(4) 他組成への展開

SrTiO_3 と異なる組成 (Ba, Sr) TiO_3 の薄膜を成長させ、歪みが強誘電性へ与える影響を調

べた。

4. 研究成果

(1) 熱応力を利用した歪み単結晶 SrTiO_3 膜の合成

CaF_2 基板上における高品質な SrTiO_3 薄膜の作製を目指した。その結果、電気特性評価に必要な下部電極層 (SrRuO_3) を用いる場合には、 SrTiO_3 中間層を導入して SrTiO_3 薄膜/ SrRuO_3 電極層/ SrTiO_3 中間層/ CaF_2 基板という積層構造にすることで、高品質な (100) 単結晶 SrTiO_3 薄膜が成長する事が明らかになった。これは、 SrTiO_3 中間層により SrRuO_3 電極層と CaF_2 基板との界面整合性が向上したためと考えられる。(図1)

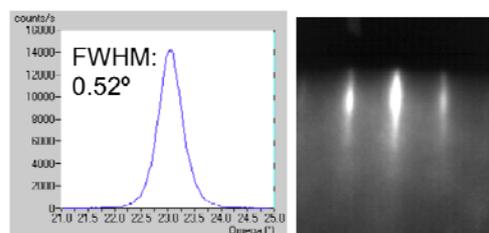


図1: CaF_2 上に成長した SrTiO_3 の XRD ロッキングカーブ (左図)、RHEED 像 (右図)

XRD 逆格子空間マッピング測定により、得られた単結晶 SrTiO_3 薄膜は、膜厚によらず約 0.7% の面内圧縮歪みを有していることが明らかになった。この結果は、歪みの導入が、基板と膜の格子定数のミスマッチではなく熱膨張のミスマッチによることを示している。また得られた歪み量から、約 100K 以下で強誘電性が誘起されると見積もられた。

(2) 歪み単結晶 SrTiO_3 膜の特性評価

より多くの歪み状態を実現するために、 CaF_2 基板に加え、種々の基板 (SrTiO_3 , LaAlO_3 , (La, Sr) $(\text{Al, Ta})\text{O}_3$ [LSAT]) 上にも SrTiO_3 膜を作製した。XRD 逆格子空間マッピングから、 SrTiO_3 基板の上の膜は歪み無し、 LaAlO_3 基板の上の厚み約 30nm, 100nm の膜では 1.1%, 0.7% の圧縮歪み、LSAT 基板の上の厚み約 50nm の膜では 0.9% の圧縮歪みであった。

一例として、4K~600K における LSAT 基板の上の SrTiO_3 膜の面外方位の格子定数の変化を図2に示す。360K 付近および 140K 付近で大きな格子定数の変化が観測され、前者は酸素 8 面体微小回転を伴う構造相転移、後者は強誘電相転移を示唆している。また、Landau 理論から予測される強誘電相転移温度と観察結果はほぼ一致し、歪みによる強誘電性の発現が理論的にも説明できることが示された。

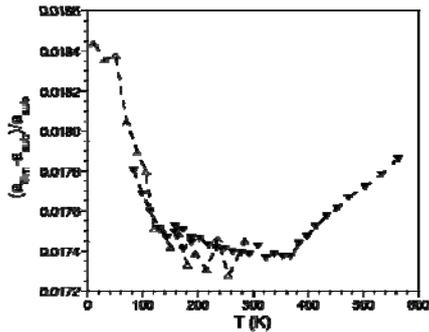


図2:0.9%の面内圧縮歪みを有するSrTiO₃膜(LSAT基板上)の面外方位の格子定数の温度依存性。140K付近、360K付近で大きな格子定数の変化が見られる。

(3) 酸素8面体の微小回転を伴う構造相転移の評価

上記(2)で示唆された、酸素8面体微小回転に伴う構造相転移を確認するために、TEM観察(図3)を行った。室温で構造相転移に起因する超格子反射が観測された。

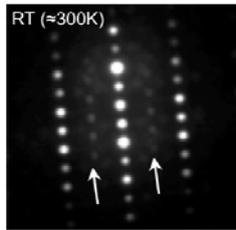


図3:図2の歪みSrTiO₃膜(LSAT基板上)の室温(約300K)におけるTEM回折像。

より詳細を調べるために、シンクロトロンXRD(SPring8, BL13XU)で(1/2 3/2 5/2)超格子反射の温度依存性を調べた。結果の一例として、LaAlO₃基板上の膜の結果を図4に示す。図に示されるようにSrTiO₃薄膜の構造相転移温度は室温よりも高く、これは、歪みのない単結晶の構造相転移温度(105K)よりも大幅に高い。このことから、強誘電相転移のみならず、構造相転移も膜の歪みに大きく影響を受ける事が明らかになった。

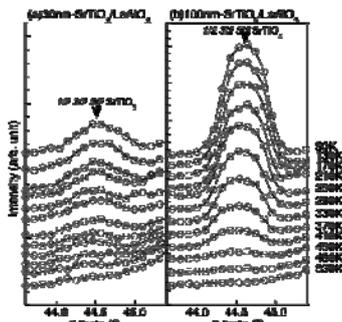


図4:歪みSrTiO₃膜(LaAlO₃基板上)のシンクロトロンXRDによる(1/2 3/2 5/2)超格子反射の温度依存性。(a)30nm-SrTiO₃膜、(b)100nm-SrTiO₃膜

(4) 他組成への展開

SrTiO₃とは異なる組成として(Ba, Sr)TiO₃の薄膜をCaF₂基板上に成長させた。その結果、SrTiO₃膜と同様に、面内に大きく圧縮歪みを有する膜が成長した。このことから、熱応力を利用することによって、格子定数の大小に関係なく、有効に歪みを印加できることを確認した。歪みが強誘電性へ与える影響は、SrTiO₃のそれと類似であった。

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2件)

① T. Yamada, T. Kiguchi, A. K. Tagantsev, H. Morioka, T. Iijima, H. Ohsumi, S. Kimura, M. Osada, N. Setter, and H. Funakubo, "Antiferrodistortive Structural Phase Transition in Compressively-strained Epitaxial SrTiO₃ Film Grown on (La, Sr)(Al, Ta)O₃ Substrate", Integrated Ferroelectrics, 査読有, 印刷中

② T. Yamada, T. Kamo, D. Su, T. Iijima, and H. Funakubo, "Influence of Epitaxial Growth Orientation on Residual Strain and Dielectric Properties of (Ba_{0.3}Sr_{0.7})TiO₃ Films Grown on In-plane Compressive Substrates", Ferroelectrics, 査読有, 印刷中

[学会発表] (計9件)

① 山田智明, 多久和至, 加茂嵩史, 飯島高志, 舟窪浩, 「歪みエピタキシャル(Ba, Sr)TiO₃薄膜の強誘電相転移温度の配向依存性」, 日本セラミックス協会2010年年会, 2010年3月23日, 小金井市 東京農工大学

② 山田智明, 多久和至, 加茂嵩史, 飯島高志, 舟窪浩, 「歪みエピタキシャル(Ba, Sr)TiO₃薄膜における誘電特性の配向依存性」, 第57回応用物理学関連連合講演会, 2010年3月18日, 平塚市 東海大学

③ T. Yamada, T. Kamo, A. K. Tagantsev, I. Takuwa, T. Kiguchi, T. Iijima, M. Osada, O. Sakata, D. Su, N. Setter, and H. Funakubo, "Strain-Controlled Epitaxial Perovskite Films For The Induced Ferroelectricity", International Conference on Electroceramics 2009 (ICE2009), 2009年12月17日, New Delhi, India

④山田智明, A. K. Tagantsev, 木口賢紀, 飯島高志, 長田実, J. Trodahl, 森岡仁, N. Setter, 舟窪浩, 「面内圧縮歪みチタン酸ストロンチウム薄膜における Antiferrodistortive 相転移と強誘電相転移」, 日本物理学会領域 10 誘電体分科 第 1 回誘電体若手秋の学校, 2009 年 10 月 11 日, 熱海市 熱海研修センター

⑤ T. Yamada, A. K. Tagantsev, T. Kiguchi, T. Iijima, M. Osada, J. Trodahl, H. Morioka, N. Setter, and H. Funakubo, 「Impact of Strain Modulation on Two Instabilities in (100)-Epitaxial SrTiO₃ Thin Films」, Joint meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IMF-ISAF-2009), 2009 年 8 月 26 日, Xian, China

⑥ T. Yamada, T. Kamo, D. Su, T. Iijima, and H. Funakubo, 「Strong Orientation Dependence of Strain Relaxation in Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Films and the Resulting Dielectric Properties」, Joint meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IMF-ISAF-2009), 2009 年 8 月 24 日, Xian, China

⑦山田智明, A. K. Tagantsev, 木口賢紀, 大隅寛幸, 木村滋, 飯島高志, 森岡仁, 舟窪浩, 「面内圧縮歪みチタン酸ストロンチウム薄膜における AFD 相転移と強誘電相転移」, 第 56 回応用物理学関連連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, つくば市 筑波大学

⑧ T. Yamada, A. K. Tagantsev, H. Ohsumi, S. Kimura, T. Kamo, H. Morioka, K. Shinozaki, N. Setter, H. Funakubo, 「Antiferrodistortive/Ferroelectric Phase Transitions and Correlated Properties in Compressively-strained Epitaxial SrTiO₃ Films」, 2008 年 12 月 3 日, Boston MA, USA

⑨山田智明, 舟窪浩, 木村滋, 大隅寛幸, 「歪みチタン酸ストロンチウム薄膜の強誘電相転移と誘電特性」, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 2008 年 9 月 17 日, 北九州市 北九州国際会議場

[その他]

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 智明 (YAMADA TOMOAKI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
特任助教

研究者番号：80509349

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし