

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656214

研究課題名(和文) ナノ強誘電体の自発分極とそのサイズ依存性

研究課題名(英文) Spontaneous polarization in nanosized ferroelectrics and its size dependence

研究代表者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA, Hironori)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30285340

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズの強誘電体の物性を明らかにするために、走査型プローブ顕微鏡をベースとして微小な電荷を検出できる測定系を独自に構築した。それを用いて、幅数10nm、高さ数nmのチタン酸鉛ナノ島の自発分極を測定することに初めて成功し、薄膜と同程度の自発分極を有することを明らかにした。さらに自発分極と圧電定数のサイズ依存性とそれらの相関について検討し、サイズの縮小に伴う圧電定数の減少が自発分極の減少に由来することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate physical properties of nanosized ferroelectrics, we developed a measurement system based on scanning probe microscopy (SPM), which was capable of detecting electrical charges smaller than 10 fC. By using the SPM system developed, switching charges of lead titanate nanoislands with lateral dimensions of several tens nanometers and heights of several nanometers were successfully measured. The SPM revealed that the switching charge of lead titanate nanoislands was as large as those of thin films. From the size dependence and relationship between spontaneous polarization and piezoelectric coefficient, it was found that the decrease in the spontaneous polarization with the island height was responsible for the decrease in the piezoelectric coefficient.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電気・電子材料工学

キーワード：ナノ強誘電体 自発分極 サイズ効果 圧電定数 走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ強誘電体に関する研究が国内外で盛んに進められており、強誘電体関連の国際会議においても関連セッションが設けられている。特に近年の計算機科学の発達により、単一のナノ強誘電体の物性値やそれらのサイズ依存性の予測を可能にした。一方、実験的にはナノ強誘電体の物性に関する十分な実験的データが得られているとは言い難い。特に、単一のナノ強誘電体の物性評価は電子顕微鏡による構造観察や圧電応答顕微鏡による圧電性や分極反転の観察に限られており、強誘電体の秩序変数である自発分極に関する情報はほとんど得られていない。S. Tiedke らは $200 \times 200 \text{ nm}^2$ の $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) キャパシタの自発分極の測定に成功しているが*、それよりも微小なナノ強誘電体の自発分極の測定に成功した報告例は存在しない。しかし、ナノ強誘電体の物性を理解するためには、より小さな $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 以下のナノ強誘電体の自発分極の実測値と理論計算値との比較検討が必要不可欠である。(*S. Tiedke et al., APL79(2001)3678)

このようなナノ強誘電体の自発分極の測定には、高品質なナノ強誘電体の作製技術と高感度な評価技術の双方が要求される。例えば前述の S. Tiedke らが用いた収束イオンビーム(FIB)による加工では、 $200 \times 200 \text{ nm}^2$ 以下では加工に伴って形成されるダメージ層がキャパシタの体積の大部分を占めるため、物性評価に耐える試料の形成は困難である。これに対し、申請者らは MOCVD 法による強誘電体薄膜形成過程における自己集合化現象を利用した高品質ナノ強誘電体の形成技術を確立しており、これまでに最小で幅 28 nm 、高さ 1.2 nm の PbTiO_3 ナノ島が強誘電性を有することを明らかにしてきた。一方、ナノ強誘電体の自発分極を測定するためには、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いて微小な電荷量を精度良く検出する必要がある(例えば、 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 以下のナノ強誘電体において分極反転に伴って移動する電荷量は 10 fC 以下である)。

このような背景のもと、申請者らは、先端の平坦な特殊な SPM プローブを複数(数 $10 \sim$ 数 100 個)の PbTiO_3 ナノ島に同時に接触させ、それらの分極を測定することに成功した。しかしながら単一のナノ強誘電体の分極測定を行うためには、感度が不十分である。

2. 研究の目的

ナノ強誘電体の作製と物性に関する研究は広く行われてきたにも関わらず、単一のナノ強誘電体に関して得られている実験データは圧電定数や微細構造に限られ、強誘電体を記述する秩序変数である自発分極に関する情報は存在しない。これは単一のナノ強誘電体において自発分極を決定するために検出すべき電荷が 10 fC 以下と非常に微小なため、測定系の浮遊容量のために測定が困難なことに起因する。本研究では、走査型プロ

ブ顕微鏡(SPM)をベースとして、面内サイズが $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 以下のナノ強誘電体の自発分極を測定可能な独自の測定系を構築し、強誘電性を示す極限まで縮小されたナノ強誘電体の自発分極を測定するとともに、そのサイズ依存性を明らかにすることを研究目的とする。

3. 研究の方法

単一のナノ強誘電体の自発分極とそのサイズ依存性を明らかにするために、H24 年度は主に測定技術の確立に注力し、H25 年度にナノ強誘電体の自発分極の測定・評価を行った。

(1)SPM による自発分極測定技術の確立

・測定系の浮遊容量低減(カンチレバー型探針の作製、試料/回路の形状・構成の最適化)増幅回路のノイズ低減、データの解析手法の確立などを行い、 10 fC の分極反転電荷を精度良く検出し、ナノ強誘電体の自発分極を精度良く測定できる技術を確立する。

(2)ナノ強誘電体の自発分極とそのサイズ依存性の測定・検討

・ナノ強誘電体の自発分極とそのサイズ依存性の測定を行い、理論計算等との比較検討を行い、ナノ領域での強誘電体の振る舞いを明らかにする。

4. 研究成果

(1)測定系の浮遊容量の低減

従来の測定系の浮遊容量は 200 fF 弱であり、その大部分は、カンチレバー型の導電性探針のカンチレバー - 下部電極間で構成される容量による。この浮遊容量を低減するために、従来の両面基板に変えて4層基板を用いて電荷検出アンプを作製し、カンチレバー側をグランド面とすることで、浮遊容量を 100 fF まで減少させた。さらに試料側の浮遊容量に寄与する面積を減少させるため、観察領域以外を金属箔で覆う構造とした。試料-探針間距離を変えながら測定した浮遊容量を図1に示す。上記の対策により、浮遊容量を 20 fF 以下まで減少させることができた。

一方、試料-探針間距離を大きくするために、金属線を用いた探針の作製を電解研磨法に

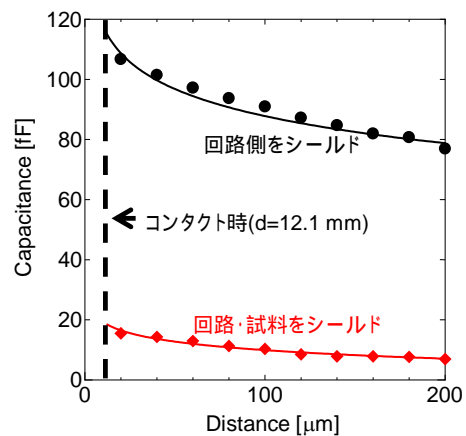


図1 回路基板および試料をシールドすることによる寄生容量の変化

より行った．金属線として，タングステン，白金，銅線を用いて探針高さが数百 μm かつ先端の曲率半径が数 10 nm 以下の探針を得ることに成功した．実際にこれらの探針を用いた測定も行ったが，探針高さの増大に伴うたわみとねじれが増大し，安定した機械的／電気的接触を再現性よく得ることができなかった．

(2)測定データの解析

繰り返し測定と平均化処理の組み合わせによる高精度化を検討したが，測定ごとのリーク電流成分のばらつきが大きかったため，適当ではなかった．そこで，個々の電荷応答波形においてリーク電流の大きさを評価し，分極反転時と分極非反転時のリーク電流による移動電荷がほぼ同程度（4 fC 以下）のデータを抽出することで，妥当な評価が可能であることを見いだした．

(3)PbTiO₃ ナノ島の自発分極の測定

上述したように，従来の AFM と電荷検出アンプを用いた測定系に比べ，浮遊容量を大きく低減することができたため，これらを用いて PbTiO₃ ナノ島の分極反転電荷を測定した．従来の測定系とあらたに開発した測定系での電荷応答波形の一例を図 2 に示す．従来の測定系では浮遊容量に充放電される電荷は 200 fC であり，分極反転に伴い移動する電荷の数 fC に比べ，2 桁ほど大きかったのに対し，新たに開発した測定系では浮遊容量へ充放電される電荷は 50 fC 以下にとどまっており，数 fC の分極反転電荷を検出するのに十分な精度が得られた．

図 3 に印加電圧を変化させたときの分極反転電荷の変化を示す．約 1 V までは分極反転電荷はほぼゼロであるが，1 V を越えると急

激に増大した．これは，抗電界を越えたところで初めて分極反転が生じるという強誘電体の特性に対応しており，正しく分極反転電荷が検出できたことを示している．さらに分極反転電荷は 1.5 V 以上では $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に飽和しており，これも正しく分極反転に伴い，移動する電荷が検出できたことを示す．図 3 の例では分極反転電荷は $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり，エピタキシャル薄膜の $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とよく一致した．これらの結果から，本研究で開発した測定系を用いてナノサイズ強誘電体の分極反転に伴う電荷移動を正しく検出できることが実証できた．そこで次に PbTiO₃ ナノ島の自発分極のサイズ依存性について検討した．

(3)PbTiO₃ ナノ島の自発分極と圧電定数のサイズ依存性

図 4 に同一の PbTiO₃ ナノ島で測定した圧電定数と分極反転電荷のサイズ依存性を示す．高さ 5 nm までは，分極反転電荷は $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，圧電定数は 20 pm/V であったが，高さ 5 nm 以下ではいずれも急激に減少した．一方，ナノ島の幅に対する依存性も調べたが，幅の変化は 40-80 nm と比較的狭い範囲にとどまっていることもあって，自発分極や圧電定数の明確な幅依存性は見られなかった．

圧電定数の変化に関しては，基板上的強誘電体では基板による拘束がアスペクト比によって変化することが影響する可能性が考えられる．そこで PbTiO₃ ナノ島に対して Nagarajan らの検討に沿ってアスペクト比の変化が上述の圧電定数に及ぼす影響を検討した．まず，膜厚 100 nm の PbTiO₃ 薄膜に関して，基板拘束の影響を考慮したところ，バルクの $d_{33} = 79.1 \text{ pm}/\text{V}$ に対して $d_{33} = 46 \text{ pm}/\text{V}$

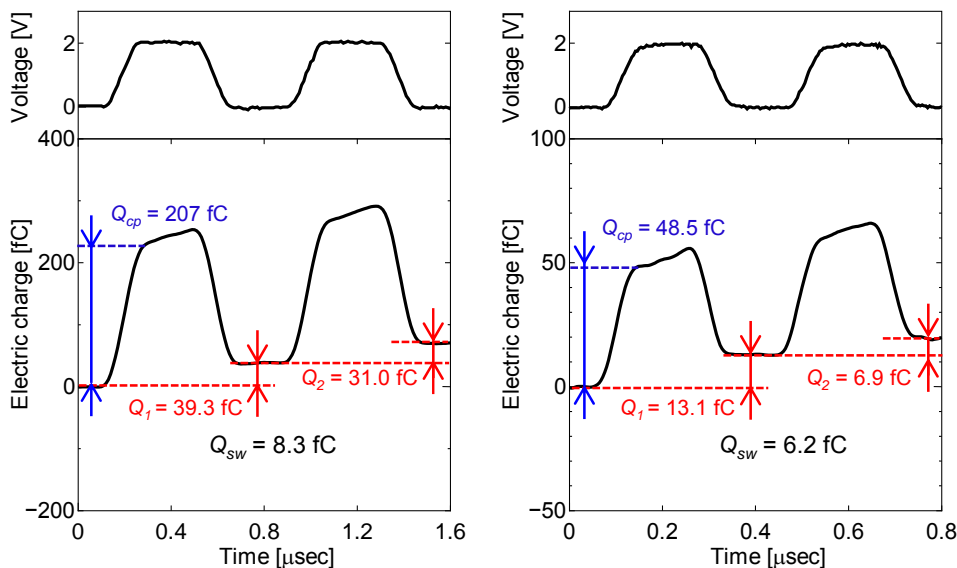


図 2 電荷応答波形の一例．左図：回路基板のみをシールドした場合，右図：回路基板・試料をシールドした場合．浮遊容量への充放電電荷は試料のシールドにより 50 fC 以下まで減少し，6.2 fC という微小な分極反転電荷 $Q_{sw} = Q_1 - Q_2$ を明確に区別できる．

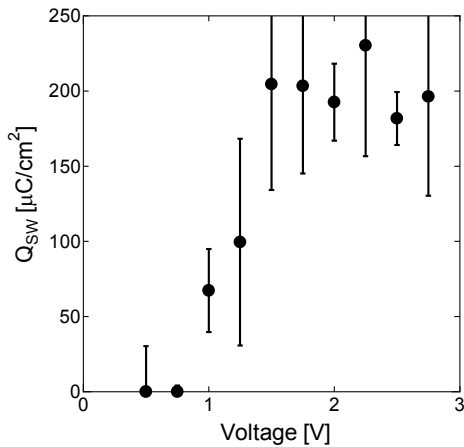


図3 分極反転電荷の印加電圧依存性

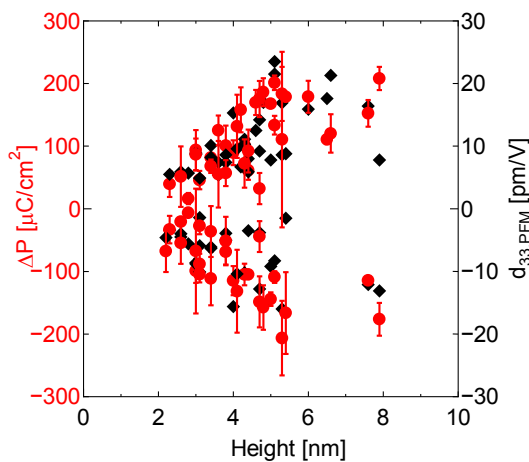


図4 PbTiO₃ ナノ島の分極反転電荷と圧電定数の高さ依存性

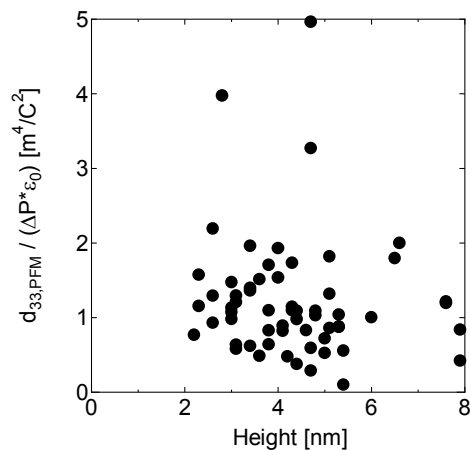


図5 PbTiO₃ ナノ島の ϵ_{33} と Q_{11} の積の高さ依存性

まで低下することが明らかになった。これは我々の作製した PbTiO₃ 薄膜の実測値 40 pm/V とよく一致しており、連続膜は基板に強く拘束されていることが明らかになった。面内方向のサイズ縮小に伴い、基板拘束の影響は減少し、ナノ構造体では圧電定数は上昇するこ

とが予想されているが、本研究ではそのような傾向は見られなかった。また、PbTiO₃ ナノ島のアスペクト比は約 5~30 であり、これらのアスペクト比では基板による拘束は圧電定数に大きな変化をもたらさないことがわかった。そこで、(1)式で表される圧電定数 d_{33} と自発分極 P_s の関係に着目した。

$$d_{33} = 2Q_{11}\epsilon_0\epsilon_{33}P_s \quad (1)$$

ここで ϵ_0 は真空の比誘電率、 ϵ_{33} は比誘電率、 Q_{11} は電歪定数である。この式にしたがえば、 d_{33} は P_s に比例し、その比例係数は比誘電率と電歪定数の積に対応する。そこで、図4をもとに比誘電率と電歪定数の積を求めた結果を図5に示す。PbTiO₃ 単結晶の 6.0 m⁴/C² と比較すると数分の一の値であり、ナノ島の高さには大きな依存性は示さなかった。したがって、圧電定数のサイズ依存性は、自発分極のサイズ依存性によって決定されているといえる。一方で、 $\epsilon_{33}Q_{11}$ は単結晶よりも小さく、サイズ依存性を示さないことから、これらに基板拘束の影響が含まれているものと考えられる。

さらに、これらの高さ数 nm、幅数 10nm のナノサイズ強誘電体が薄膜と同等の自発分極を有することは、強誘電体メモリにおいても強誘電体キャパシタを同程度まで縮小可能であり、その超高集積化が可能であることを実証したものと見える。

これらのナノ強誘電体の自発分極に関する情報は、国内外を見ても初めて得られたものであり、ナノ強誘電体の物性理解と応用に大きなインパクトを持つと考えられる。今後は、本研究で開発した測定技術をもとに、比誘電率やヒステリシスの測定を実現したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Size Dependence of Ferroelectric Polarization in PbTiO₃ Nanoislands, Hironori Fujisawa, Kosei Yamada, Masashi Igawa, Seiji Nakashima, and Masaru Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. (査読有) 51 (2012) 09LA07.

DOI: 10.1143/JJAP.51.09LA07

〔学会発表〕(計13件)

Evaluation of switching charge density of PbTiO₃ nanoislands by atomic force microscopy, Masashi Igawa, Seiji Nakashima, Hironori Fujisawa, and Masaru Shimizu, Abs. of The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09) P-39, (University of Ulsan, August 7-10, 2012)

Polarization Measurements of PbTiO₃ Nanoislands by Atomic Force Microscopy, H. Fujisawa, M. Igawa, K. Yamada, S. Nakashima and M. Shimizu, Abs. IUMRS-Int. Conf. Electronic Materials, C-3-O24-002 (Sep. 23-28 2012, Pacifico Yokohama, Japan)

Switchable Polarization in a Single PbTiO₃

Nanoisland, Hironori Fujisawa, Masahi Igawa, Seiji Nakashima, Masaru Shimizu, Abs. of Mater. Res. Soc. 2012 Fall Meeting, (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.26 - 31, 2012) AA9.09.

藤沢浩訓, 山田耕生, 井川将志, 中嶋誠二, 清水 勝:「原子間力顕微鏡による単一 PbTiO₃ ナノ島の分極測定」,第 29 回強誘電体応用会議講演予稿集, 24-T-10, pp.67-68. (2012, 5/23-5/26, コープイン京都)

瀬戸翔太, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝:「PFM を用いた強誘電体薄膜の圧電変位量の定量評価」,平成 24 年(2012)秋季第 73 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 論文 No. 14p-C10-4. (2012, 9/11-14, 愛媛大学)

井川将志, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝:「AFM を用いた PbTiO₃ ナノ島の分極量の評価(II)」,平成 24 年(2012)秋季第 73 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 論文 No. 14p-C10-7. (2012, 9/11-14, 愛媛大学)

藤沢浩訓, 中嶋誠二, 清水勝:「MOCVD 法によるナノサイズ強誘電体の作製とその物性」,第 53 回真空に関する連合講演会, 15Aa-6 (2012, 11/14/16, 甲南大学ポートアイランドキャンパス)(招待講演)

瀬戸翔太, 高田祐介, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝,「PFM を用いた強誘電体薄膜の面内および鉛直方向の圧電性評価」,平成 25 年(2013)春季第 60 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 論文 No. 28p-D3-17 (2013, 3/27-3/30, 神奈川工業大学)

Size Dependence of Spontaneous Polarization in Nanosized Lead Titanate, H. Fujisawa, M. Igawa, S. Nakashima and M. Shimizu, The 13th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-13) No.0095, (Jagiellonian University - Auditorium Maximum, Kraków, Poland, Sep.1-6, 2013).

井川将志, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝:「AFM による PbTiO₃ ナノ島の分極量評価」,平成 25 年(2013)第 74 回応用物理学学会秋季学術講演会講演予稿集, 論文 No. 19a-D1-6. (2013, 9/16-9/20, 同志社大学京田辺キャンパス)

藤沢浩訓, 井川将志, 中嶋誠二, 清水勝, PbTiO₃ ナノ島の強誘電分極のサイズ依存性,第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 講演予稿集 F-P9-019, 2013 (2013, 12/9-12/13, 波止場会館).

井川将志, 山下貴大, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝:「AFM による PbTiO₃ ナノ島の分極量評価()」,平成 26 年(2014)第 61 回応用物理学学会春季学術講演会講演予稿集, 論文 No. 19a-D10-6. (2014, 3/17-3/20, 青山学院大学相模原キャンパス)

Size dependence of ferroelectric polarization and piezoelectric coefficient in PbTiO₃ nanoislands, H. Fujisawa, M. Igawa, S. Nakashima and M. Shimizu, The 15th IUMRS-International Conference in Asia

(IUMRS-ICA 2014), (Fukuoka University, Fukuoka, Aug.24-30, 2014). (発表確定)

藤沢浩訓, 中嶋誠二, 清水勝:「低次元強誘電体の作製とその物性」,平成 26 年(2014)秋季第 75 回応用物理学学会学術講演会 (2014, 9/17-20, 北海道大学)(発表確定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA, Hironori)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30285340

(3) 連携研究者

清水 勝 (SHIMIZU, Masaru)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30154305

中嶋 誠二 (NAKASHIMA, Seiji)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80552702