

収差補正 TEM による ZrO_2 超薄膜における構造遷移層の解明

東北大学金属材料研究所 木口賢紀 今野豊彦
 静岡大学工学部 脇谷尚樹
 東京工業大学大学院理工学研究科 篠崎和夫

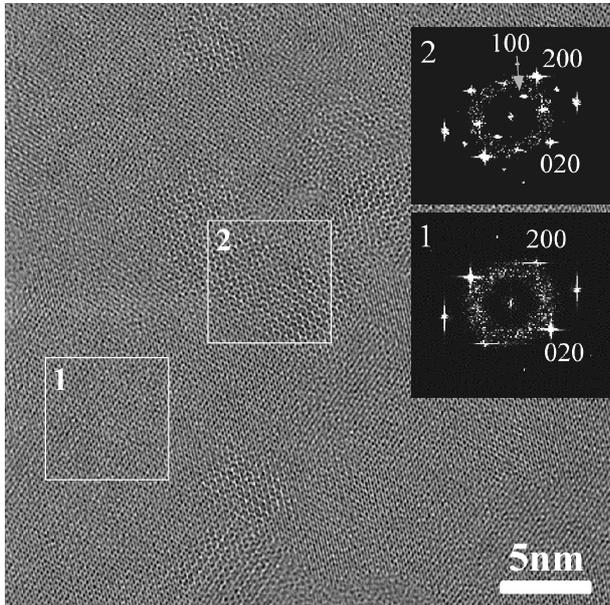


Fig. 1 ZrO_2 超薄膜の Plan-view 像と各領域のディフラクトグラム.

試料は (001)Si 基板上に PLD 法 1027 K で 001 エピタキシャル成長したアンドープ ZrO_2 超薄膜である⁽¹⁾.

Fig. 1 は [001] 方向から観察した球面収差補正 TEM (Plan-view) 像と画像の各領域のディフラクトグラムを示す. 領域 1 (マトリックス) には 100 回折スポットが現れていないのに対し, 領域 2 (析出相) には 100 回折スポットが出現していることから, それぞれ正方相, 単斜相である. Fig. 1 の正方-単斜相境界面近傍を **Fig. 2(a)** に示す. マルチスライス法による像シミュレーションから, Fig. 2(a) におけるより黒いコントラストの点が Zr 原子コラム, 灰色のコントラストの点が酸素原子コラム対応している. また, 両相間の構造変化を評価するパラメータとして [001] 方向から投影した [010] 方向の Zr-Zr 原子間距離を考え, [100] 方向の原子カラムに対してプロットしたグラフを Fig. 2(b) に示す. これらの結果より, 両相間の原子変位量の変化から界面に沿って単斜相 3.5 単位格子 (約 1.8 nm) の厚さの構造遷移層が存在することが明らかになった. また, 酸素原子についても同様の原子変位挙動が観察された. 構造遷移層の成因としては,

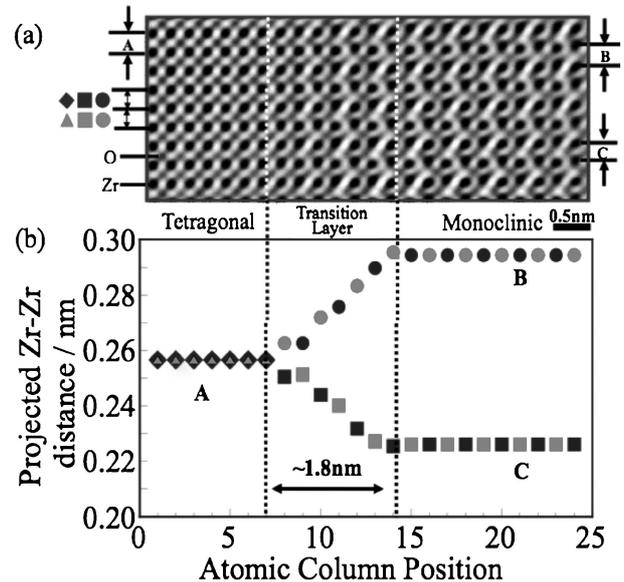


Fig. 2 正方-単斜相境界面における構造遷移層の (a) Plan-view 像, (b) 各原子コラムごとの Zr-Zr 投影原子間距離.

マルテンサイト変態である正方-単斜相転移に伴って発生する約 4% の体積膨張が挙げられる. 転位を導入せず整合界面のままこの歪みを緩和するために約 3.5 単位格子の幅を持つ構造遷移層を形成したと考えられる. その内部では [010] (b 軸) 方向に徐々に格子が膨張し, 単斜相では 1.4% に達する. この値はバルクにおける b 軸の格子定数変化とよく一致する. また, 構造遷移層内部における Zr 原子の徐々に交互逆向き変位は, 正方相の Brillouin zone Γ 点の E_g^+ + E_g^- モードに対応していることから, 正方-単斜相転移におけるソフトモードの凍結過程を反映していると解釈できる⁽²⁾. この様に, 球面収差補正電子顕微鏡により相境界面における個々の原子の変位が明確になり, 相転移挙動の定量的解析が可能になったと言える.

文 献

- (1) T. Kiguchi, N. Wakiya, J. Tanaka and K. Shinozaki: Mater. Sci. Eng. B, **148** (2008), 30.
- (2) K. Negita and H. Takao: J. Phys. Chem. Solids, **50** (1989), 325.

(2009年7月22日受理)

Transition Layer in ZrO_2 Ultra-Thin Film by Aberration-corrected TEM; Takanori Kiguchi*, Toyohiko J. Konno*, Naoki Wakiya**, Kazuo Shinozaki*** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science and Chemical Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu. ***Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: ZrO_2 , phase transition, transition layer

TEM utilized: FEI, TITAN80-300 (300 kV) with CEOS, CETCOR (image corrector)

TEM specimen preparation: Ion milling (Gatan, PIPS model 691, Final condition: 0.5 keV Ar^+ ion beam, irradiated angle: 2-4°)