

ペロブスカイト型酸窒化物人工超格子薄膜 $(\text{LaTiO}_2\text{N})_n/(\text{GdTiO}_2\text{N})_n$ の

強誘電性および微視的構造の評価

Evaluation of hybrid improper ferroelectricity of perovskite oxynitride superlattices

都立大院理¹, Science Tokyo フロンティア研² ○(M2)水越 邦斗¹, 重松 圭², 岡 大地¹, 廣瀬 靖¹Tokyo Metropolitan Univ.¹, Science Tokyo², ○K. Mizukoshi¹, K. Shigematsu², D. Oka¹, Y. Hirose¹

E-mail: mizukoshi-kunito@ed.tmu.ac.jp

【背景】強誘電体の光起電力効果は、起電力の正負や大きさを外部電場によってスイッチング可能なことから、次世代の光デバイスへの応用が期待されている。ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ は、可視光応答可能な狭バンドギャップ強誘電体の候補だが、強誘電性を示す trans 型アニオン配列は熱力学的に準安定で合成が難しい^[1]。そこで、我々は、熱力学的に最安定な cis 型アニオン配列の酸窒化物で強誘電性を実現するために、 BX_6 八面体の回転角が異なるペロブスカイト型化合物 (許容因子 <1) の人工超格子で発現可能なハイブリッド間接型強誘電性^[2]に注目した。これまでに、 LaTiO_2N (LTON) と GdTiO_2N (GTON) からなる人工超格子薄膜の合成に成功したことを報告した^[3]。今回は、合成した超格子薄膜の強誘電性と微視的構造を調べたので報告する。

【実験】窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用いて、 NdGaO_3 (001) 単結晶基板上に超格子周期 = 5 u.c. の人工超格子薄膜 $(\text{LTON})_5/(\text{GTON})_5$ を合成した。試料の強誘電性は圧電応答顕微鏡 (PFM)、結晶構造は走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分散法 (STEM-EELS) で評価した。

【結果・考察】合成した超格子薄膜を PFM 測定したところ、面内方向・面直方向ともに圧電応答は観測されなかった。この原因を微視的構造の観点から評価するため、試料断面を STEM-EELS 法で観察した。高角環状暗視野 (HAADF) 像 (Fig. 1a) および EELS による組成分析 (Fig. 1b) から、 NGO 基板上に GTON 層と LTON 層が交互にエピタキシャル成長した超格子構造を確認した。さらに、HAADF 像から A サイトカチオンの $[010]_0$ 方向の変位を解析したところ (Fig. 1c)、界面最近傍の GTON 層では Gd イオンに明らかな変位が見られた。これは、基板の八面体回転がペロブスカイト酸窒化物薄膜へと伝搬可能なことを実証するもので、酸窒化物人工超格子薄膜を用いたハイブリッド間接型強誘電性の発現の可能性を支持している。一方、界面から二層目の LTON 層以降は、A サイトカチオンの変位がほとんど検出されず、八面体回転の伝搬が失われたことで強誘電性の発現には至らなかったことが示唆された。

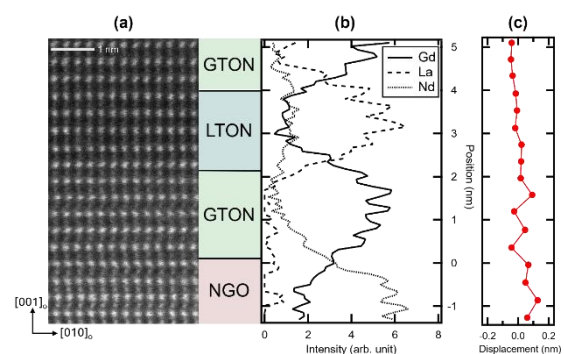


Figure 1 Cross-sectional STEM image of $(\text{LTON})_5/(\text{GTON})_5$ thin film. (a) HAADF image, (b) Depth profile of elemental abundance ratios by EELS, (c) Average displacement of A-site cations per atomic layer.

[1] D. Oka *et al.*, *ACS Nano*, **11**, 3860 (2017). [2] N. A. Benedek *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.*, **195**, 11 (2012).

[3] 水越他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会