MOCVD 法による PbTiO_3 ナノ島の作製とその強誘電性

兵庫県立大学大学院工学研究科 藤沢浩訓, 清水 勝

Hironori FUJISAWA and Masaru SHIMIZU: Fabrication of PbTiO_3 Nanoislands by MOCVD and their Ferroelectricity

PbTiO_3 nanoislands were grown on Pt-covered SiO_2/Si and SrTiO_3 substrates by self-assembly using metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Square-, triangular-prism- and pyramidal-shaped nanoislands with orderly in-plane direction were fabricated on Pt/SrTiO_3 (001), (101) and (111) substrates, respectively, demonstrating structural control using epitaxial relationships. The size dependence of crystalline and domain structures was influenced by the experience of the phase transition from paraelectric to ferroelectric phase in the cooling process after MOCVD growth of nanoislands. Piezoresponse force microscopy revealed that the piezoelectric constant was dependent on not the width but the height in PbTiO_3 (001) nanoislands with heights below 10 nm, suggesting intrinsic size effects. The minimum size of PbTiO_3 (001) nanoislands showing ferroelectricity was 1.2 nm in height and 27 nm in width.

1. はじめに

強誘電体は古くからその優れた圧電性や焦電性、誘電性、電気光学効果などを利用して、圧電素子、赤外線センサ、セラミックコンデンサ、光変調素子などへ応用されてきたが、近年、強誘電性そのもの、すなわち強誘電体の自発分極と外部電場によるその反転を利用した不揮発性強誘電体メモリ (Non-volatile ferroelectric random access memory : NV-FeRAM) に関する研究が盛んに行われ、実用化されるに至った。¹⁾ NV-FeRAM の研究開発は強誘電体薄膜の作製・評価技術の発展を加速し、強誘電体薄膜の物性に関する研究も大きく進展した。例えば、強誘電体薄膜におけるサイズ効果はその一例である。一般に強誘電体ではその物性が物理的寸法に依存して変化する、いわゆるサイズ効果が存在し、微粒子やバルクセラミックス、薄膜において粒径や膜厚の減少に伴う強誘電性の低下が古くから研究されており、数多くの報告例がある。²⁾⁻²⁵⁾ しかし、薄膜において強誘電性の存在する最小の膜厚 (臨界膜厚) は薄膜作製技術の進展により高品質な薄膜の形成が可能となったことを受けて、ここ 20 年ほどで約 2 桁減少し、現在では膜厚数 nm のチタン酸バリウム (BaTiO_3) やチタン酸鉛 (PbTiO_3) 薄膜に強誘電性が存在することが報告されている。²⁶⁾⁻³⁰⁾ 一方、デバイス応用を考えた場合、横 (面内) 方向のサイズをどこまで縮小できるかで高集積化・微細化の限界が決定されるため、薄膜のみならず、面内サイズを縮小した三次元ナノ構造・ナノ島の物性が盛んに議論されるようになってきた。³¹⁾⁻⁵⁴⁾ 例えば、微細加工により形成された強誘電体ナノ島では面内サイズの縮小に伴う圧電定数の上昇などが報告されるなど、サイズの縮小に伴

い、サイズ効果のみならず、微粒子やバルクセラミックスとは異なる新奇な物性が現れる可能性がある。³¹⁾⁻³⁴⁾ しかし、量子ドットや量子細線などの低次元構造に関する研究が進んでいる半導体と比較すると、基板上に作製した低次元のナノサイズ強誘電体の物性に関してはよくわかっていないのが現状である。特に幅 100 nm 以下の強誘電体ナノ島に関しては、その作製が困難なこともあり、報告例は非常に少ない。

本稿では、MOCVD 法による PbTiO_3 ナノ島の作製とその強誘電性に関して、われわれの研究グループの最近の進展を中心に紹介する。

2. PbTiO_3 ナノ島の作製と構造制御

強誘電体ナノ島の作製法は、微細加工技術により薄膜を加工するトップダウン法³¹⁾⁻⁴⁰⁾ と、自己集合化・組織化現象を用いたボトムアップ法⁴¹⁾⁻⁵³⁾ に大別される。トップダウン法では、サイズや形状、配置などを自由に制御できる半面、100 nm 以下の構造体を形成するのは難しく、サイズの縮小に伴う加工ダメージの増大が物性評価に際して問題となる。一方、ボトムアップ法では構造制御は困難であるが、100 nm 以下のナノ構造体を容易に作製できる。さまざまなボトムアップ法が提案されている中で、気相成長法による薄膜形成の初期に見られる自己集合化現象を利用する手法は、ダメージフリーの高品質なナノ島が形成できる点で物性評価を目的としたナノ島の形成に適した手法であり、半導体ナノ構造の形成においても広く用いられている。

われわれは、MOCVD 法による強誘電体 PbTiO_3 薄膜の形成において、その成長様式を下地材料によって制御できることを見出した。⁴⁷⁾⁻⁴⁸⁾ PbTiO_3 と同じペロブスカイト構造

図1 Pt(111)/ SiO_2 /Si 基板上に作製した PbTiO_3 ナノ島の AFM 像. 成長時間 = (a) 30 秒, (b) 1 分, (c) 5 分. 図 (c) のスケールが (a), (b) とは異なることに注意. (AFM images of PbTiO_3 nanoslands grown on Pt(111)/ SiO_2 /Si substrate. Deposition times were (a) 30 s, (b) 1 min and (c) 5 min. Note that the scale in Fig. (c) is different from those in Figs. (a), (b).)

図2 結晶方位の異なる Pt/ SrTiO_3 基板上に作製した PbTiO_3 ナノ島の AFM 像, (a) (001), (b) (101), (c) (111). (AFM images of PbTiO_3 nanoslands grown on Pt/ SrTiO_3 substrates with different orientations, (a) (001), (b) (101) and (c) (111).)

をもつ SrTiO_3 や SrRuO_3 上には, 二次元層状成長後に三次元島状成長する Stranski-Krastanov (S-K) モードで成長させることができ, 面心立方構造の Pt や Ir 上には成長初期から三次元島状成長する Volmer-Weber (V-W) モードで成長させることができる.^{18),42)-44),47)-53)} Pt(111)/ SiO_2 /Si 基板上における V-W モードでの PbTiO_3 薄膜の成長例を図1に示す. 成長初期には三角形の PbTiO_3 ナノ島が自己集合的に形成され, 成長時間の増加に伴い, それらが成長・合体して連続膜を形成する様子がわかる. 図1aで見られるナノ島の平均の横幅と高さはそれぞれ 36 および 15 nm であり, V-W モードにおける自己集合化現象を利用することで 100 nm 以下のナノ島を容易に作製できることを示

している. また, 図1に見られるように, 成長時間により島のサイズはある程度制御可能である.

図1bに挿入した AFM 断面プロファイルからはナノ島の表面の結晶面が基板表面に対して $50 \sim 60^\circ$ の角度をもつことがわかる. これはバルクの格子定数を用いて計算した $\{111\}$ 面と $\{100/001\}$ 面のなす角 (53.9° もしくは 56.4°) にほぼ等しく, PbTiO_3 ナノ島の表面が $\{100/001\}$ 面であることに対応する. 透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy : TEM) による断面観察および電子線回折からは PbTiO_3 ナノ島が下地の Pt(111) 薄膜にエピタキシャル成長した単結晶であることがわかっていて⁴²⁾⁻⁴⁴⁾ これらの結果から, ナノ島の表面は最も表面エネルギーが低い最

低指数面の $\{100/001\}$ 面で構成され、かつ、下地の Pt(111) 薄膜にエピタキシャル成長するために、(111) 面の 3 回対称性を反映した三角ピラミッド型のナノ島が形成されることが考えられる。これらの性質を利用して、SrTiO₃ 単結晶上にエピタキシャルさせた配向の異なる Pt 薄膜を用いることで、図 2 に示すように、PbTiO₃ ナノ島の形状を制御することが可能となる。^{48),51)} Pt(001), (101), (111) 薄膜上では、それぞれ平板プレート、三角プリズム、三角ピラミッド型の PbTiO₃ ナノ島を得ることができ、かつその面内方位も揃えることができる。

このように、自己集合化現象により基板上に形成されたナノ島はナノサイズ単結晶であり物性評価に好都合ばかりではなく、ナノデバイスへの応用も期待できる。デバイス応用の観点からは、ここで示した形状や面内方位、サイズの制御に加え、配置制御の実現が必要不可欠であるため、半導体ナノ構造で報告されている S-K モードを利用した配置制御の検討を現在進めている。

3. PbTiO₃ ナノ島の結晶異方性

斜入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction : GIXD) 法による面内回折測定を行い、図 1 に示した PbTiO₃ ナノ島の結晶異方性を調べた。通常の面外 XRD (X-ray Diffraction) では PbTiO₃ ナノ島からの回折ピークを得ることはできなかったが、面内 GIXD では図 3 に示すように明瞭な回折ピークを得ることができた。⁵⁵⁾ 得られた回折ピークはすべて、PbTiO₃ ナノ島が面外で (111) 配向していることと対応した。2 θ = 32° 付近の (110)/(101) 回折ピークに着目すると、サイズの減少とともに結晶異方性が低下し、幅 70 nm 以下の PbTiO₃ ナノ島は強誘電相の正方晶ではなく、常誘電相の立方晶であることがわかった。ただし、XRD ではサイズの異なる多数の島からの回折の平均値を観察しているため、正方晶から立方晶に変化する臨界サイズを明確に決定することは難しい。そこで、正方晶 PbTiO₃ では $\{101\}$ 面を双晶面とする双晶が形成されることに着目して、断面の TEM 写真における双晶の有無から個々のナノ島の大きさと結晶異方性の関係を調べた (図 4)。⁴²⁾ なお、PbTiO₃ ではこの双晶面を境に分極の方向が 90° 変化するため、 $\{101\}$ 双晶面は 90° ドメインウォールでもある。幅 40 nm 以上のナノ島ではすべてのナノ島において双晶の存在が確認できたが、40 nm 以下では双晶が観察されないナノ島が存在した。双晶の観察された最小サイズは、幅 15 nm、高さ 10 nm であったが、TEM 観察試料作製時の破断面は任意であるため、本来のサイズよりも見かけ上小さく見えている可能性があることを考慮すると、幅 40 nm が正方晶が維持される臨界サイズであると言える。

このような PbTiO₃ ナノ島において結晶異方性のサイズ依存性が生じる原因は次のように考えられる。PbTiO₃ ナノ

図 3 サイズの異なる PbTiO₃ ナノ島の面内 GIXD プロファイル。(In-plane GIXD profiles of PbTiO₃ nanoislands with different sizes.)

図 4 PbTiO₃ ナノ島内部の双晶の有無とサイズとの関係。(Relationship between the size of PbTiO₃ islands and the existence of twins.)

島の成長温度 (560 °C) はバルクの相転移温度 (490 °C) よりも高温であるため、PbTiO₃ は常誘電相である立方晶で成長し、その後の降温過程で正方晶へ相転移する。しかし、正方晶 PbTiO₃ よりも立方晶 PbTiO₃ のほうが下地の Pt との格子整合性が良好であること、さらに正方晶 PbTiO₃ では多分域構造となる必要があることから、正方晶へ相転移するにはナノ島に蓄積される弾性エネルギーがある臨界値を超える、すなわち島のサイズがある程度大きくなる必要がある。したがって、ナノ島の幅が 40 nm 以下では立方晶のほうが、幅 40 nm 以上では多分域構造 (= 双晶) をもつ正方晶のほうが安定になると考えられる。

これらの結果は、相転移温度よりも高温で形成されたナ

図5 400℃で作製した PbTiO_3 ナノ島の面内GIXDパターン。(In-plane GIXD patterns of PbTiO_3 nanoislands grown at 400℃.)

ノ島では、基板の拘束により成膜後の降温過程で生じるはずの相転移が妨げられ、室温まで相転移が生じない場合があることを示している。一方、相転移温度以下の400℃前後で成長させた場合、立方晶から正方晶への相転移を経る必要がないため、島のサイズが小さい場合にも正方晶 PbTiO_3 が得られる。図5に400℃で $\text{Pt/SiO}_2/\text{Si}$ 基板上へ形成したドーム型の PbTiO_3 ナノ島(平均幅35 nm, 平均高さ1.9および3.6 nm)の面内GIXDパターンを示す。バルクと同じ回折角度に(100), (110), (200)回折ピークが観察され、(001), (101), (002)回折ピークは見られない。このことは、低温で形成したナノ島は、高温で形成した PbTiO_3 (111)ナノ島よりもはるかに小さいにもかかわらず、正方晶かつその分極軸であるc軸が基板表面に垂直な(001)配向であることを示している。^{52),55)}

このように、基板上に形成された PbTiO_3 ナノ島の結晶異方性は、成長後の相転移の有無や基板からの拘束に大きく依存する。次節では走査型プローブ顕微鏡を利用してこれら2種類の PbTiO_3 ナノ島の強誘電性を評価した結果について述べる。

4. PbTiO_3 ナノ島の強誘電性

ナノ島の強誘電性・圧電性の評価には、圧電応答顕微鏡(Piezoresponse force microscopy : PFM)を用いた。⁵⁶⁾⁻⁶⁰⁾ PFMは従来の手法では不可能であったナノスケールでのドメイン構造や分極反転の観察を可能にしたことから、強誘電体薄膜の分野では圧電性・強誘電性を評価するための強力なツールとして使われるようになった。ほかの走査型プローブ顕微鏡と同様に、二次元走査のみならず、探針を任意の位置に固定して測定を行えるため、個々のナノ島の圧電性・強誘電性を評価することが可能である。PFMの概略図を図6に示す。圧電性を有する試料に導電性探針を上部電極として交流電界を印加すると、試料の表面には

図6 圧電応答顕微鏡の概略図。(A schematic diagram of piezoresponse force microscopy.)

図7 挿入図に示される幅45 nm, 高さ16 nmの PbTiO_3 ナノ島で測定した圧電ヒステリシスループ。(A piezoelectric hysteresis loop observed for the PbTiO_3 nanoisland encircled in the inserted AFM image.)

逆圧電効果により交流電界に同期したpmオーダの変位(圧電応答)が生じる。この圧電応答を原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy : AFM)を用いて検出することで、その振幅や位相から圧電定数や自発分極の向きに関する情報を得ることができる。

導電性探針をナノ島上に固定して交流電界と同時に直流電界を印加・掃引することで測定した圧電ヒステリシスループの一例を図7に示す。このようなヒステリシス測定を高温で作製した PbTiO_3 (111)ナノ島に対して行ったところ、強誘電性の存在が確認できた最小の PbTiO_3 島のサイズは幅32 nm, 高さ11 nmであった。この最小サイズは前述したTEM観察において90°ドメインの有無から求めた最小サイズである幅40 nmとはほぼ一致する。したがって、 PbTiO_3 (111)ナノ島では、結晶異方性と強誘電性の双方から示される臨界サイズがおおよそ幅30~40 nm, 高さ10 nmで一致することがわかる。また、この臨界サイズは PbTiO_3 微粒子で報告されている臨界粒子径の10 nmに比べ数倍大きく、^{4),5)} 基板上のナノ島では基板からの拘束により、より大きなサイズで強誘電性が失われることが

図8 400 °Cで作製したPbTiO₃(001) ナノ島の圧電応答の島の高さに対する依存性.⁵²⁾ (Dependence of piezoresponse on the island height in PbTiO₃ nanoislands grown at 400 °C.)

あることを示している。

また、PbTiO₃(111) ナノ島に関して圧電定数のサイズ依存性も調べたが、明確な相関は見られなかった。これは(111)島が三角ピラミッド型であるために、SPM探針を安定して接触させることが難しく、ナノ島の圧電変位を正しく検出できていないことが原因である。一方、図2aに示したプレート状のPbTiO₃(001) ナノ島では表面が平坦で安定した接触状態を確保することができるため、その圧電定数のサイズ依存性を定量的に評価することができる。その結果、プレート状のナノ島では、高さ10 nm以上の場合には連続膜とほぼ同じ圧電定数を示すのに対し、10 nm以下では島の高さが減少するにつれ、圧電定数が減少するということが最近わかってきた。⁶¹⁾ 図8に示すように同様のサイズ依存性は前述したPt(111)/SiO₂/Si基板上に400 °C前後で形成したPbTiO₃(001) ナノ島においても観察されている。⁵²⁾ これらのPbTiO₃(001) ナノ島で見られる圧電定数のサイズ依存性は、今のところ、われわれが作製した幅が100 nm以下で、かつアスペクト比(高さ/幅)が1以下のPbTiO₃ナノ島に特有の現象であり、トップダウン法で作製したナノ構造で見られる面内サイズの減少に伴う見かけの圧電定数の増大とは異なり、微粒子で観察されるのと同じ本質的なサイズ効果の一例ではないかと考えている。

また、400 °Cという低温で作製したPbTiO₃(001) 島で強誘電性が観察された最小のサイズは、幅27 nm、高さ1.2 nm、体積740 nm³であった。⁵²⁾ これは、PbTiO₃(111) ナノ島の臨界サイズに比べるとはるかに小さく、微粒子とほぼ同程度まで強誘電性の存在を確認できたと言える。

5. おわりに

MOCVD法による自己集合化を利用した強誘電体

PbTiO₃ナノ島の作製とその強誘電性について述べた。基板上に形成された強誘電体ナノ島におけるサイズ効果や強誘電性を示す最小(臨界)サイズは、成長温度や相転移の有無、結晶配向性などに依存することを示した。言い換えれば、基板上に作製したナノサイズ強誘電体では、基板をうまく利用することによって強誘電性を制御できることを示唆している。今後は、自己集合化により作製したナノサイズ強誘電体の強誘電体ナノデバイスへの応用・展開に向けて研究を進めていきたいと考えている。

謝 辞

TEM観察にご協力いただきました本田耕一郎氏(榎富士通研究所)に感謝いたします。

本研究の一部は文部科学省科学研究費・若手研究(B)(18760238, 20760202)、および住友財団・基礎科学研究助成のもとに行われた。

文 献

- 1) J. F. Scott and C. A. Araujo: *Science* **246**, 1400 (1989).
- 2) 井川博行: セラミックス **27**, 701 (1992).
- 3) 渡辺行男: 固体物理 **38**, 95 (2003).
- 4) K. Ishikawa, K. Yoshikawa and N. Okada: *Phys. Rev. B* **37**, 5852 (1988).
- 5) W. L. Zhong, B. Jiang, P. L. Zhang, J. M. Mat, H. M. Cheng, Z. H. Yang and L. X. Li: *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2619 (1993).
- 6) K. Torii, T. Kaga, K. Kushida, H. Takeuchi and E. Takeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3562 (1991).
- 7) Y. Sakashita and H. Segawa, K. Tominaga and M. Okada: *J. Appl. Phys.* **73**, 7857 (1993).
- 8) M. H. Frey and D. A. Payne: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2753 (1993).
- 9) P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor and P. J. van Veldhoven: *J. Appl. Phys.* **76**, 2405 (1994).
- 10) K. R. Udayakumar, P. J. Schuele, J. Chen, S. B. Krupanidhi and L. E. Cross: *J. Appl. Phys.* **77**, 3981 (1995).
- 11) C. M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P. M. Baldo, L. E. Rehn, G. R. Bai, D. Guo, H. You and K. L. Merkle: *J. Appl. Phys.* **78**, 2607 (1995).
- 12) L. Sun, Y. F. Chen, W. H. Ma, L. W. Wang, T. Yu, M. S. Zhang and N. B. Ming: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3728 (1996).
- 13) J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins and R. M. Wolf: *J. Appl. Phys.* **81**, 2777 (1997).
- 14) C. Zhou and D. M. Newns: *J. Appl. Phys.* **82**, 3081 (1997).
- 15) A. K. Tagantsev: *Integr. Ferroelectr.* **16**, 237 (1997).
- 16) O. G. Vendik, S. P. Zubko and L. T. Ter-Martirosyan: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 37 (1998).
- 17) M. Hamada, H. Tabata and T. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5174 (1998).
- 18) H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4913 (1996).
- 19) H. Okino, T. Nishikawa, M. Shimizu, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5388 (1999).
- 20) P. Ghosez and K. M. Rabe: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2767 (2000).
- 21) I. Stolichev, A. Tagantsev, E. Colla, S. Gentil, S. Hiboux, J. Baborowski, P. Murali and N. Setter: *J. Appl. Phys.* **88**, 2154 (2000).
- 22) L. Baudry and J. Tournier: *J. Appl. Phys.* **90**, 1442 (2001).
- 23) C. H. Lin, P. A. Friddle, C. H. Ma, A. Daga and H. Chen: *J.*

- Appl. Phys.* **90**, 1509 (2001).
- 24) N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima and T. Kawakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5305 (1999).
 - 25) J. Hong, H. W. Song, S. Hong, H. Shin and K. No: *J. Appl. Phys.* **92**, 7434 (2002).
 - 26) H. Kohlstedt, N. A. Pertsev and R. Waser: *Mater. Res. Soc. Proc.* **688**, C6.5 (2002).
 - 27) T. Tybell, C. H. Ahn and J. M. Triscone: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 856 (1999).
 - 28) D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss and C. Thompson: *Science* **304**, 1650 (2004).
 - 29) V. Nagarajan, S. Prasertchoung, T. Zhao, H. Zheng, J. Ouyang, R. Ramesh, W. Tian, X. Q. Pan, D. M. Kim, C. B. Eom, H. Kohlstedt and R. Waser: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5225 (2004).
 - 30) Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Chang, T. W. Noh, J. H. Kong, K. Char, Y. D. Park, S. D. Bu, J.-G. Yoon and J.-S. Chung: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 102907 (2005).
 - 31) V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello and R. Ramesh: *Nature Mater.* **2**, 43 (2003).
 - 32) S. Buhlmann, B. Dwir, J. Baborowski and P. Muralt: *Appl. Phys. Lett.* **17**, 3195 (2002).
 - 33) K. Lee, K. Kim, S.-J. Kwon and S. Baik: *Appl. Phys. Lett.* **20**, 4711 (2004).
 - 34) V. Nagarajan: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 242905 (2005).
 - 35) S. Okamura, Y. Yagi, S. Ando, T. Tsukamoto and K. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 6579 (1996).
 - 36) M. Alex, C. Harnagea, D. Hesse and U. Gosele: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1793 (1999).
 - 37) C. S. Ganpule, A. Stanishevsky, S. Aggarwal, J. Melngailis, E. Williams and S. Ramesh: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3874 (1999).
 - 38) C. Harnagea, M. Alexe, J. Schilling, J. Choi, R. B. Wehrspohn, D. Hesse and U. Gosele: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1817 (2003).
 - 39) S. K. Lee, D. Hesse, M. Alexe, W. Lee, K. Nielsch and U. Gosele: *J. Appl. Phys.* **98**, 124302 (2005).
 - 40) H.-J. Shin, J. H. Choi, H. J. Yang, Y. D. Park, Y. Kuk and C.-J. Kang: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 113114 (2005).
 - 41) M. Alexe, J. F. Scott, C. Curran, N. D. Zakharov, D. Hesse and A. Pignolet: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1592 (1998).
 - 42) H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **596**, 321 (2000).
 - 43) H. Fujisawa, K. Morimoto, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5446 (2000).
 - 44) H. Fujisawa, K. Morimoto, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **655**, CC10.4.1 (2001).
 - 45) A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot and R. Waser: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5231 (2002).
 - 46) I. Szafraniak, C. Harnagea, R. Scholz, S. Bhattacharyya, D. Hesse and M. Alexe: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2211 (2003).
 - 47) M. Shimizu, H. Fujisawa, H. Niu and K. Honda: *J. Cryst. Growth* **237-239**, 448 (2002).
 - 48) M. Shimizu, H. Nonomura, H. Fujisawa, H. Niu and K. Honda: *J. Cryst. Growth* **275**, e2433 (2005).
 - 49) H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5918 (2003).
 - 50) H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6539 (2004).
 - 51) H. Nonomura, M. Nagata, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 163106 (2005).
 - 52) M. Okaniwa, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6891 (2005).
 - 53) 清水 勝: セラミックス **42**, 152 (2007).
 - 54) J. F. Scott: *Science* **315**, 954 (2007).
 - 55) H. Fujisawa, M. Okaniwa, H. Nonomura, M. Shimizu and H. Niu: *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1641 (2004).
 - 56) T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, M. Shimizu, T. Shiosaki, L. A. Wills, R. Hiskes, S. A. Dicarolis and J. Amano: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2358 (1996).
 - 57) A. Gruverman, O. Auciello and H. Tokumoto: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3191 (1996).
 - 58) C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse and A. Pignolet: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 338 (2003).
 - 59) H. Okino, J. Sakamoto and T. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6209 (2003).
 - 60) 清水 勝, 藤沢浩訓: セラミックス **38**, 791 (2003).
 - 61) H. Fujisawa, Y. Seioh, M. Kume and M. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) (in press).

プロフィール

藤沢浩訓 Hironori FUJISAWA
 兵庫県立大学大学院工学研究科
 Graduate School of Engineering, University of Hyogo
 〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167
 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201
 e-mail: fujisawa@eng.u-hyogo.ac.jp
 最終学歴: 1996年京都大学大学院工学研究科電子工学専攻修了(博士(工学))
 専門分野: 電子デバイス
 現在の研究テーマ: ナノサイズ強誘電体の作製とその物性評価

清水 勝 Masaru SHIMIZU
 兵庫県立大学大学院工学研究科
 Graduate School of Engineering, University of Hyogo
 〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167
 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201
 e-mail: mshimizu@eng.u-hyogo.ac.jp
 最終学歴: 1982年京都大学大学院博士後期課程認定退学(工学博士)
 専門分野: 強誘電体薄膜の成長と物性
 現在の研究テーマ: 強誘電体極薄膜とナノ構造の物性