

XAFS を用いた LnZrO(Ln=ランタノイド元素)の溶液、ゲル及び固体の 局所構造解析

Investigation of Local Structures of LnZrO (Ln=Lanthanide Elements) Solutions, Gels, and Solids by Using XAFS

李 金望^a, 下野 和輝^a, 小山 浩晃^b, 下田 達也^a
Jinwang Li^a, Kazuki Shimono^a, Hiroaki Koyama^b, Tatsuya Shimoda^a

^a北陸先端科学技術大学院大学, ^b凸版印刷(株)
^aJAIST, ^bToppan Printing Co., Ltd.

溶液プロセスにより作製した LnZrO 膜の絶縁性能が Ln 種によって 1 桁以上の差がある。その構造的な原因を解明するため、様々な構造解析を行ってきた。今回、XAFS の測定により、Ln 種によって、前駆体クラスター構造中の Zr-O 距離及び配位数、そして Zr-Zr 距離を定量的に解析した。しかし、結果として、このような隣接原子の配位数及び距離は絶縁性の差と明確な相関が見えていない。絶縁特性の差は隣接原子の構造に起因していないようである。

キーワード： LnZrO、溶液、ゲル、アモルファス物質、XAFS

背景と研究目的：

我々は溶液プロセスで高性能薄膜トランジスタ向けの LnZrO(Ln = ランタノイド元素)絶縁薄膜を開発し、Ln 種により、LnZrO 膜の絶縁性能が桁以上に違うことが分かった。前回までは BL04B2 の高エネルギー XRD(HEXRD)分析及び当ビームランの XAFS 解析で溶液の調製条件による LaZrO(Ln=La の場合)の溶液や固体の短・中距離構造変化を確認した。その結果、調製条件の違いによって溶液中に存在した有機—無機ハイブリッドクラスター構造の均一性及び安定性が明らかに向上したことが分かった。今回は、XAFS の測定により Ln 種による局所構造(隣接原子までの距離およびその配位数など)の変化を把握し、前駆体クラスター及び固体構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

測定試料は有機酸金属原料および有機酸溶媒を加熱して調製した LnZrO(Ln = La, Sm, Eu, Ho, Er)溶液とその 150°C で空気中で乾燥したゲル、及び 600°C で空気中で焼成した粉末や膜であった。Ln/Zr 比率は 3/7(LZ37)であった。代表試料として絶縁特性の高い(Ln = Sm, Eu)、低い(Ln = Ho, Er)及び標準としての試料(Ln = La)を測定した。ゲル及び粉末の試料は BN で希釈してペレットにした。溶液、ゲル及び粉末試料は透過法により、薄膜は蛍光法により、それぞれ Ln K または Ln L 吸収端及び Zr K 吸収端の測定を行った。ZrO₂(Monoclinic, P2₁/c)の粉末を標準試料として測定した。解析ソフト Demeter(Athena 及び Artemis)[1]を用いてデータを処理し、隣接原子の距離及び配位数を計算した。標準試料により振幅減衰因子(S₀²)の値(1.1)を求めた。焼成後の固体は他の分析(HEXRD、TEM)結果と合わせて立方構造(Fm-3m)を用い、溶液及びゲルは文献[2]の錯体(Zr₆ 構造、Zr に配位した O 原子の数が 8)構造を参考にし、Zr の隣接酸素原子を 2 種類に分けて計算した。

結果および考察：

Ln の局所構造に差が明確に見えないので、Zr の局所構造を中心に解析した。Zr-K 吸収端の XANES スペクトルの代表的なデータを図 1 に示す。溶液とゲルのデータは一つのホワイトラインを示した。一方、粉末のホワイトラインが二つに分かれ、18025 eV にピークが観測された。この結果より、溶液及びゲルの Zr の周りの O の配位数が 7-8 であり、粉末の配位数は 6 程度であることが分かった[3]。また、焼成後の固体のデータでは 18000 eV にあるバンドがより強く、固体中の ZrO 多面体は歪んでいることが示唆された。

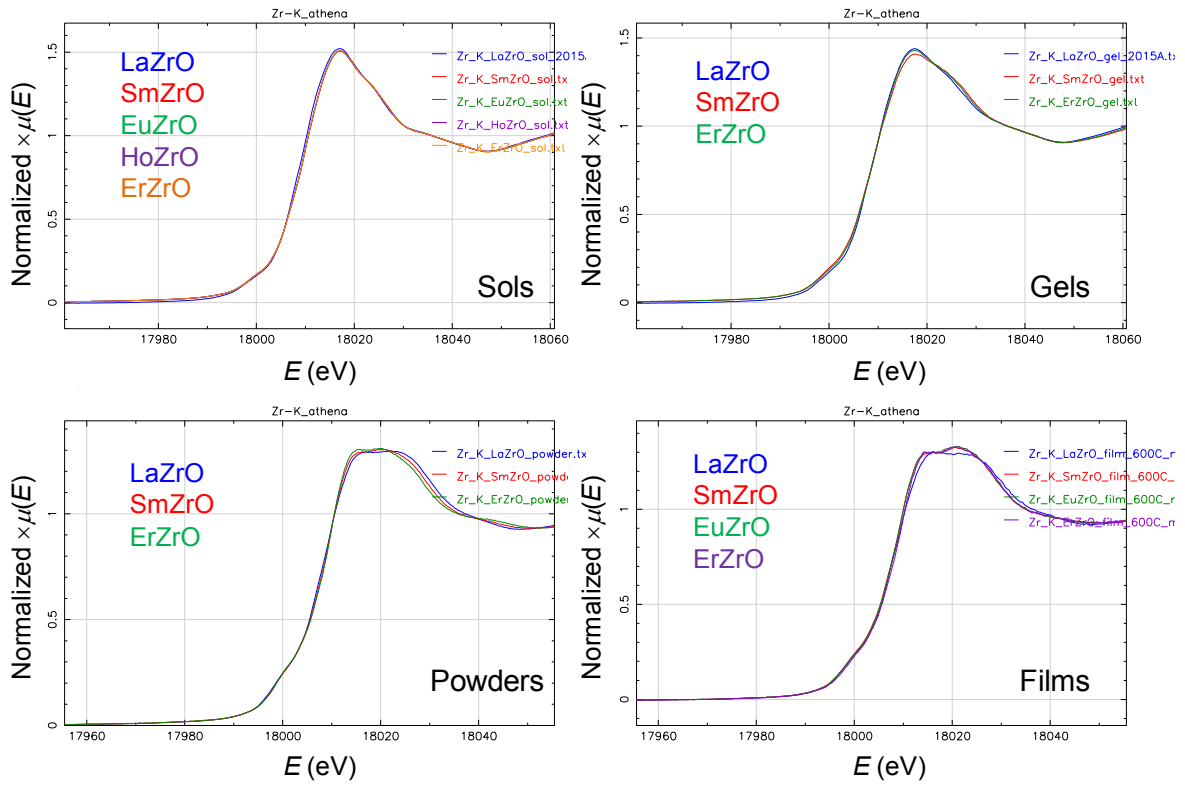


図 1. 溶液(左上)、ゲル(右上)、粉末(左下)及び膜(右下)の Zr-K 吸収端の XANES スペクトル

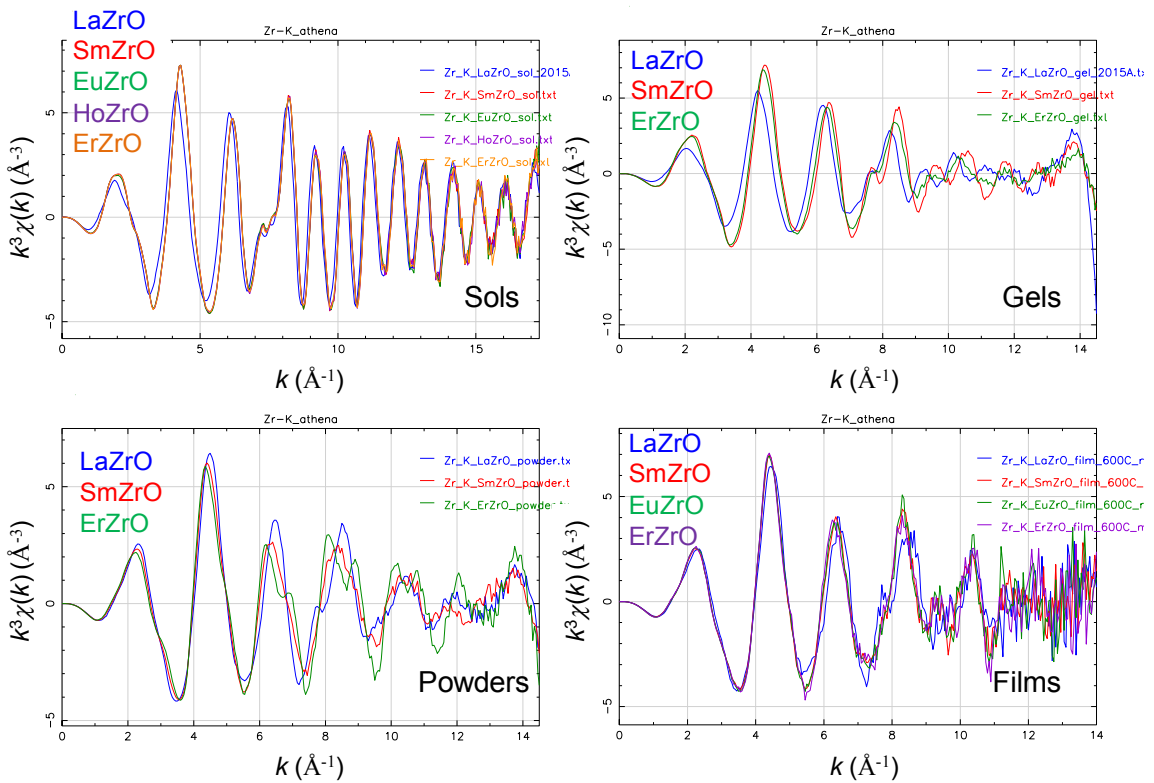


図 2. 溶液(左上)、ゲル(右上)、粉末(左下)及び膜(右下)の Zr-K 吸収端の $k^3\chi(k)$ スペクトル

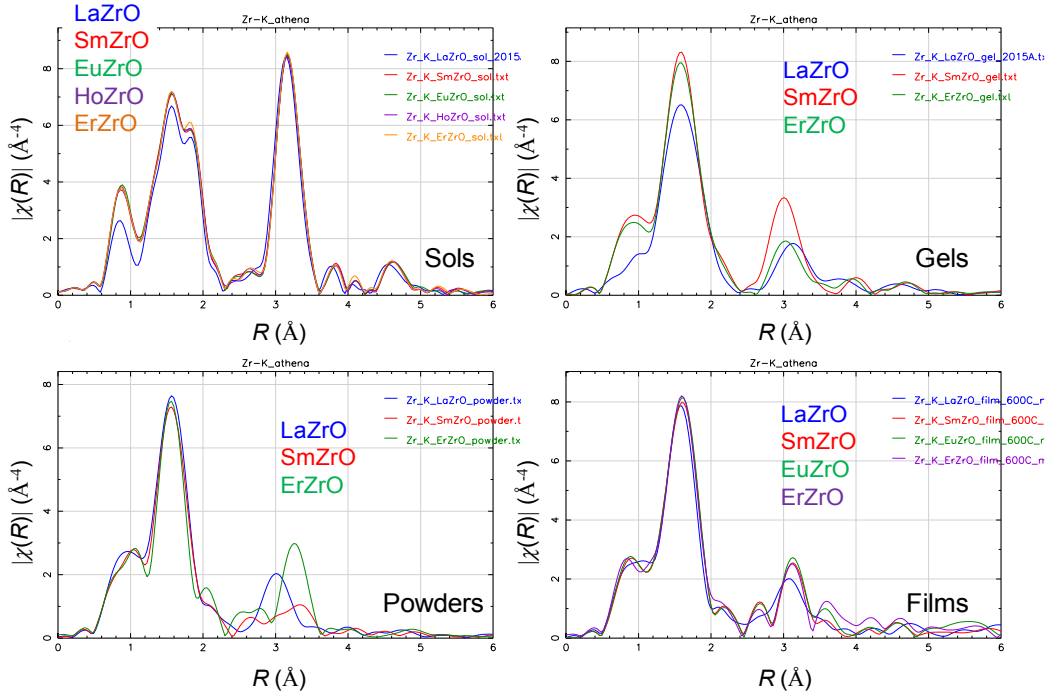


図3. 溶液(左上)、ゲル(右上)、粉末(左下)及び膜(右下)の Zr-K 吸収端の FT-XAFS スペクトル

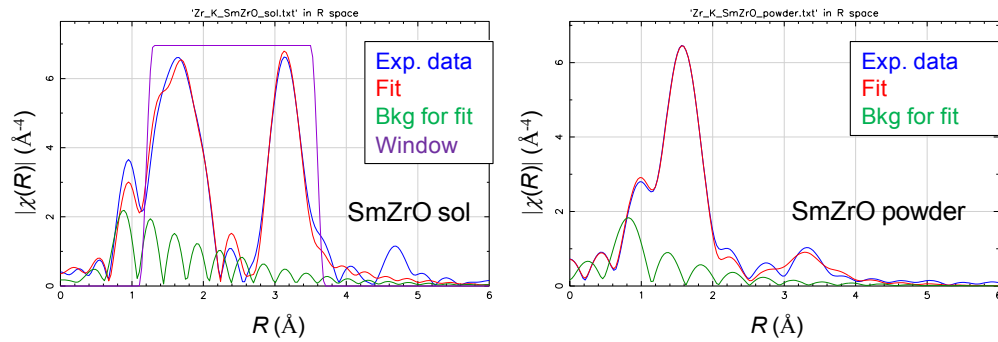


図4. Zr-K 吸収端の XAFS データのフィッティング例。青は測定データ、赤はフィッティング結果、緑はバンクグラウンド。(左)SmZrO 溶液、(右)SmZrO 粉末

表1. XAFS データによる計算結果

Sample	Abs-Bs	N(Bs)	N(O1+O2)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R-factor (%)
LaZr-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
SmZr-sol	Zr-O1	3.2 ± 0.5	7.7	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
EuZr-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
HoZr-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
ErZr-sol	Zr-O1	3.2 ± 0.5	7.7	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		

	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
LaZr-gel	Zr-O1	2.9 ± 0.6	5.8	2.13 ± 0.02	0.002 ± 0.003	0.03
	Zr-O2	2.9 ± 0.6		2.28 ± 0.02		
	Zr-Zr1	2.6 ± 2.4		3.52 ± 0.03	0.011 ± 0.006	
SmZr-gel	Zr-O1	3.1 ± 0.5	5.7	2.12 ± 0.01	0.0004 ± 0.002	0.009
	Zr-O2	2.6 ± 0.3		2.28 ± 0.01		
	Zr-Zr1	5.8 ± 2.4		3.41 ± 0.02	0.013 ± 0.004	
ErZr-gel	Zr-O1	3.1 ± 0.6	5.9	2.12 ± 0.02	0.0007 ± 0.002	0.02
	Zr-O2	2.8 ± 0.5		2.28 ± 0.02		
	Zr-Zr1	6.1 ± 4.9		3.44 ± 0.03	0.018 ± 0.006	
LaZr-powder 600C	Zr-O1	7.4 ± 1.4		2.12 ± 0.01	0.012 ± 0.002	0.03
	Zr-Zr1	9.8 ± 6.2		3.38 ± 0.03	0.022 ± 0.006	
SmZr-powder 600C	Zr-O1	6.9 ± 1.1		2.12 ± 0.01	0.012 ± 0.002	0.02
	Zr-Zr1	33 ± 30		3.60 ± 0.09	0.046 ± 0.019	
ErZr-powder 600C	Zr-O1	5.7 ± 1.8		2.11 ± 0.02	0.010 ± 0.003	0.65
	Zr-Zr1	8.2 ± 8.7		3.85 ± 0.06	0.014 ± 0.007	
LaZr-film 600C	Zr-O1	6.3 ± 1.3		2.15 ± 0.02	0.011 ± 0.002	0.1
	Zr-Zr1	7.5 ± 6.6		3.36 ± 0.03	0.019 ± 0.08	
SmZr-film 600C	Zr-O1	6.3 ± 1.7		2.17 ± 0.02	0.010 ± 0.004	0.2
	Zr-Zr1	3.3 ± 5.6		3.52 ± 0.07	0.012 ± 0.014	
EuZr-film 600C	Zr-O1	6.3 ± 1.7		2.17 ± 0.02	0.010 ± 0.004	0.2
	Zr-Zr1	3.1 ± 5.5		3.50 ± 0.07	0.011 ± 0.014	
ErZr-film 600C	Zr-O1	6.4 ± 1.2		2.17 ± 0.01	0.010 ± 0.003	0.1
	Zr-Zr1	19 ± 15		3.51 ± 0.05	0.03 ± 0.01	

Abs = X-ray absorbing atom. Bs = backscatterer. N = coordination number. R = interatomic distance
Abs-Bs. σ^2 = Debye-Waller factor. R-factor = quality of fit.

Zr-K 吸収端の $k^3\chi(k)$ スペクトル及びそのフーリエ変換(FT)後のスペクトルの代表的なデータを図 2, 3 に示す。溶液において Ln 種による異なりが確認できない。ゲル及び焼成後の固体は Ln 種により Zr-Zr 実空間の距離が異なることが確認できた。

配位距離及び配位原子の数を定量的に分析するため、XAFS データのフィッティングを試みた。図 4 にフィッティングの一例を、フィッティング結果を表 1 に示す。ただし、焼成後の固体において、Zr-Zr 配位数がうまく計算が出来なかった。Zr-Zr の秩序が低いであるためと考える。表 1 より、溶液において、Zr-O 及び Zr-Zr の構造に差がなかった。ゲル及び固体においては、Zr-Zr 距離に差が見えた(Zr-Zr 距離：溶液は全て 3.52 Å；ゲルは La 3.52 Å, Sm 3.41 Å, Er 3.44 Å；粉末は La 3.38 Å, Sm 3.60 Å, Er 3.85 Å；膜は La 3.36 Å, Sm 3.52 Å, Eu 3.50 Å, Er 3.51 Å)。LaZrO は固体化により Zr-Zr 距離が短くなった。ほかの LnZrO はゲル中では短くなって、焼成後の固体中では溶液中と同等に或いそのより長くなった。しかし、このような Zr-Zr 距離の差は絶縁特性との相関が明確に見えない(絶縁特性は Sm ≈ Eu > La > Ho ≈ Er)。表 1 に示す構造にほかの有意な差が確認できない。

従って、絶縁特性の差は隣接原子の構造に起因していないようである。実は、HEXRD により特性と相関するような nm オーダーの中距離構造が見えた。

謝辞：

XAFS の実験において、ご協力を頂いた、公益財団法人高輝度光科学研究センターの大淵博宣博士に深く感謝いたします。

参考文献：

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
- [2] M. Puchberger et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3283.
- [3] C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids* **147&148**, 1 (1992).