

課題名

$\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) キャパシタンス構造における格子歪みの検出

菅 大介 京大化研 博士課程 3 年

共同研究者 島川祐一 (京大化研)、坂田修身(JASRI/Spring-8)、木村滋(JASRI/Spring-8)

課題番号 2005B0602 利用ビームライン BL13XU

【緒言】

強誘電体は様々なデバイスに使用されており、現在のテクノロジーの基盤を担う物質の一つであり、多くの注目を集めている[1,2]。また近年におけるデバイスの小サイズ化・集積化を考えると誘電体薄膜の膜厚を減少させて行った際の誘電特性の変化を理解することは非常に重要なことである。さらにこのことは協同的相転移現象である強誘電転移と熱揺らぎの拮抗ととらえることができ基礎物性の観点からも興味深い。特にここ最近、従来のサイズリミットと言われていた数 10 nm よりも薄い領域においても強誘電性や圧電性が代表的な強誘電体である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [3], PbTiO_3 [4], BaTiO_3 [5,6]において実験的に観測されるようになり、極薄強誘電体薄膜における格子歪みと誘電特性の相関を見いだすことは非常に重要になってきている。

本実験では代表的な強誘電体である BaTiO_3 (BTO)に注目し、極薄エピタキシャル BTO 薄膜において格子歪みが積層方向に緩和する過程の評価を試みた。このことは薄膜誘電特性の解明や強誘電体のサイズリミットとも絡んでおり非常に興味深い。測定には pulsed laser deposition(PLD) 法で作製した SrRuO_3 (SRO)/BTO/ $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (STO)キャパシタンス構造と BTO/SRO/STO の積層構造 2 つを用いた。BTO 薄膜の格子緩和が起こったとしても非常に微少であると考えられ直接検出するのは困難であると考えられる。しかしながら BTO 薄膜の格子緩和に応じて電極である SRO が感じるストレスが上部と下部で異なり、それによって上部及び下部電極で構造に違いが生じることが期待できる。そのため上部下部電極 SRO に注目して強誘電体薄膜の格子緩和の評価を試みた。

【試料作製】

薄膜試料作製には pulsed Laser deposition (PLD) 法を用いた(図 1 に装置の概略図を示す。)。PLD は気相成長法の一つである。原料には粉末を焼き固めた焼結

体(target) を用い、それに対してパルスレーザーを照射することにより target 原料を気相状にし、基板に対して原料を供給する。この方法で特徴的なことは target の組成と基板上の蒸着種の組成がほぼ一致することである。複雑な組成を有する酸化物において高品質なエピタキシャル薄膜を作製する為の有力な手段である。

基板には TiO_2 面が終端面となっている STO(001) step 基板を用いた。図 2 左図は用いた基板表面の Atomic Force Microscope (AFM) 像であり、STO の格子定数 0.3905 nm に相当する段差が観測され、基板表面は原子レベルで平坦であることがわかる。さらに蒸着前の STO 基板からは明瞭な(1×1)RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)像が観測された(図 2 右図)ことから基板表面の平坦性が確認できる。蒸着時の基板温度は 750 °C とした。上部下部電極である SRO の蒸着時には酸素圧は 0.1 Torr とし、膜厚は約 15 nm とした。また BTO については酸素圧 10^{-3} Torr にて蒸着を行った。蒸着時には RHEED 振動(図 3)をモニターしながら蒸着を行った。BTO 蒸着している際は基板表面のラフネスに対応した RHEED 強度の振動が観測された。このことから BTO 薄膜は layer by layer 成長していることがわかる。さらに振動の 1 周期は BTO の 1 原子層に対応することから膜厚を原子層ユニットセル単位で制御して堆積した。

作製した SRO/BTO/SRO/STO キャパシタ構造及び BTO/SRO/STO 積層構造からは蒸着前の RHEED 像と同様の明瞭な(1×1)RHEED 像が観測された(図 4 左図)。さらに作製した試料表面の AFM 像(図 4 右図)からは、上部電極のあるなしにかかわらず、STO 基板で観測されたのと同様の step and terrace 構造が観測された。よって作製した積層構造は原子レベルで平坦な表面及び界面を有していることがわかる。

【結果・考察】

SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造と BTO/SRO/STO 積層構造の 2 つの試料に対して(ともに BTO の膜厚は 10 ユニットセルとした。)、BTO 薄膜の格子緩和を検出するわけであるが、その値は非常に小さいと予想される。そのため SPring-8 の放射光を用いた X 線回折及び逆格子マッピングにより評価をおこなった。放射光を用いることで、極小薄膜における微弱な格子歪みも検出可能になる。

測定は SPring-8 BL13XU にて行い、入射エネルギーは 11.9 KeV とした。図 5 に STO(002)及び(004)付近の 2θ - θ スキャンの結果を示す。SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造の場合には SRO(002)及び(004)ピークが 2 つに分離しているのがわかる。その一方で BTO/SRO/STO の場合には SRO(002)及び(004)ピークは 1 本のみ観測された。これらの SRO ピークの分裂が BTO 薄膜の格子緩和に由来し

ているのであれば面内方向においても格子緩和が検出されるはずである。よって STO(301)付近の逆格子マッピングを測定することで面内方向における格子緩和の評価を行った。図6に示すようにSTO(301)付近の逆格子マッピングからは、SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造と BTO/SRO/STO 積層構造のどちらの試料においても面内での格子定数のずれは観測できず、SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造の面内格子定数は基板のそれと一致していた。よって作製した積層構造では格子整合が維持されていることがわかる。図 5 に示した SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造における SRO(002)ピークの分裂は、上部及び下部電極の SRO 層間に BTO 薄膜が挿入されている為に 上部、下部 SRO 層で回折した X 線の位相がずれ、その結果干渉した為であると考えられる。このことを確かめるためにモデル計算を行った。薄膜の面内の格子定数は基板の面内の格子定数と一致していたことから BTO、SRO に対しては正方晶ペロブスカイト構造を仮定した。BTO の膜厚は 10 unit cell として計算を行った。結果を図 7 に示す。SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造と BTO/SRO/STO 積層構造のどちらにおいても SRO 及び BTO の格子定数をそれぞれ 3.96 Å, 4.26 Å とすることで測定データと良い一致を示す計算結果が得られた。特に SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造においては上部及び下部 SRO の格子定数が一致している場合においても SRO(002)ピークの分裂が再現できたことから、観測されたピークの分裂は上部及び下部 SRO 層で回折した X 線の位相に起因することが明らかとなった。

【結論】

PLD で作製した SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造と BTO/SRO/STO 積層構造において X 線回折により構造評価を行った。どちらの試料においても格子緩和は観測されず、薄膜領域での面内の格子定数は基板の面内格子定数と一致していることが明らかとなった。また SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造においては上部・下部 SRO 層で回折した X 線の位相がずれることによる SRO(002)ピークの分裂を観測した。今後は BTO 薄膜の膜厚を変化させた場合における格子緩和並びに構造と誘電特性の相関に注目しながら実験を進める予定である。

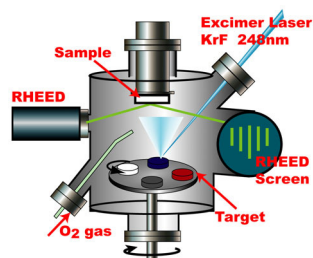


図 1 : PLD chamber の概略図

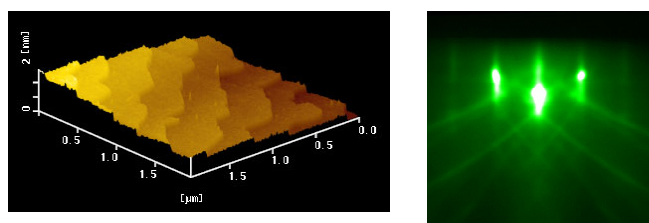


図 2 : TiO_2 面を終端面とする $\text{STO}(001)$ 基板の AFM 像($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)と RHEED 像。電子線は(100)方向に平行に入射している。

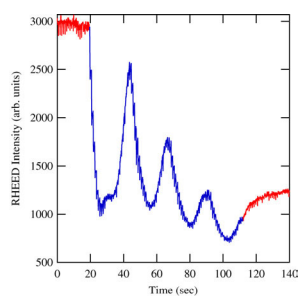


図 3 : BTO 薄膜蒸着時における RHEED 強度の振動。青線が蒸着中である。

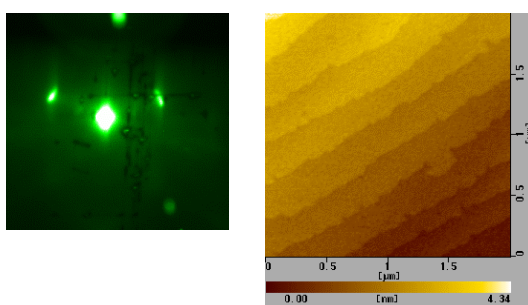


図 4 : SRO/BTO/ SRO/STO キャパシタンス構造における RHEED 像(電子線は(100)方向に平行に入射している)及び AFM 像($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

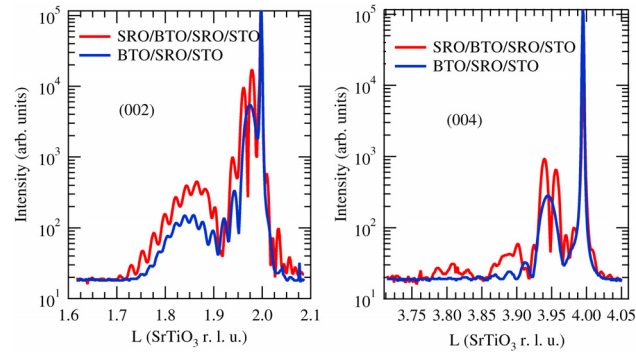


図 5 : STO(002)及び(004)付近の 2θ - θ スキャン。左図 : SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造。右図 : BTO/SRO/STO の積層構造

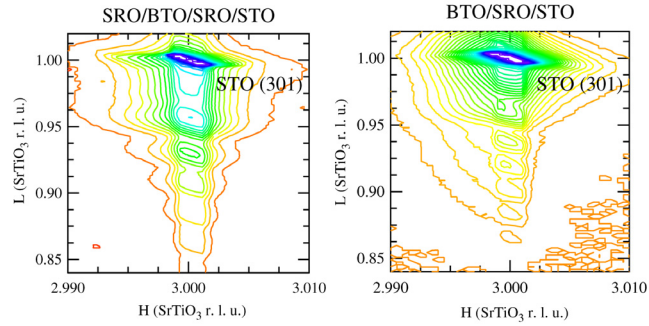
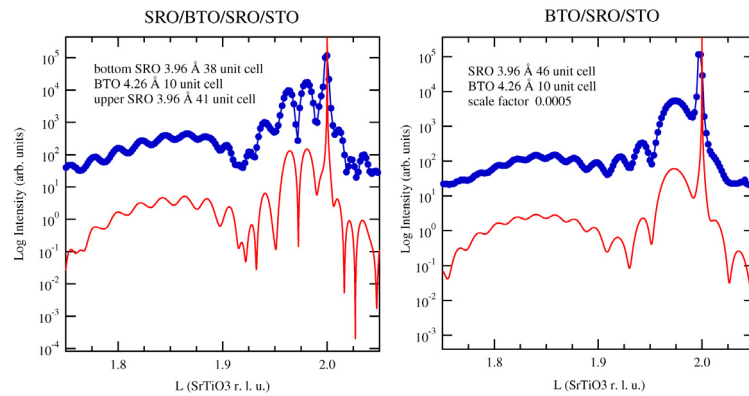


図 6 : STO(301)付近の逆格子マッピング。左図 : SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造。右図 : BTO/SRO/STO の積層構造



7 : STO(002) 付近の 2θ - θ スキャンモデル計算結果 (赤線)。左図 : SRO/BTO/SRO/STO キャパシタンス構造。下部 (上部) SRO では格子定数を 3.96 Å (3.96 Å) 膜厚を 38 (41) unit cell, BTO では格子定数を 4.26 Å 膜厚を 10 unit cell として計算した。右図 : BTO/SRO/STO の積層構造。SRO では格子定数を 3.96 Å、膜厚を 46 unit cell, BTO では格子定数を 4.26 Å、膜厚を 10 unit cell として計算した。

参考文献

- [1]M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott Rev. Mod. Phys., 77, 1083 (2005).
- [2]C. H. Ahn, K. M. Rabe, nad J.-M. Triscone, Science, 303 488 (2003).
- [3]T. Tybell, C. H. Ahn, and J. –M. Triscone, Appl. Phys. Lett. 75 856 (1999).
- [4]D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, and C. Thompson, Science 304, 1650 (2004).
- [5]N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima, and T. Kawakubo, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5305 (1999).
- [6]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, J.-S. Chung, Appl. Phys. Lett. 86, 102907 (2005).