課題名
$SrTiO_3$(001)基板上にエピタキシャル成長させた $BaTiO_3$ 薄膜における格子緩和の評価

菅　大介　京大化研 博士課程 3 年

共同研究者　河合　正徳（京大化研）、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　2006A1745　利用ビームライン BL13XU

【緒言】
ヘテロエピタキシーの理解は結晶成長という基礎的な物理的観点からだけでなく、エピタキシャルデバイス作製という観点からも重要である。近年、酸化物エレクトロニクスが注目を集めており、酸化物のエピタキシャル成長技術は著しい発展を遂げている。しかしながら高品質な酸化物薄膜が作製可能となってきている一方で、酸化物におけるヘテロエピタキシャル成長といった観点からは十分な知見が得られていないのが現状である。特にエピタキシャル薄膜においては、基板の格子定数と薄膜の格子定数が異なる結果、基板からのストレスによって薄膜の構造が安定化される効果と薄膜自身が格子緩和する過程とが拮抗する。このような格子変調の効果が薄膜に及ぼす影響を評価することは薄膜材料の物性研究においても非常に重要である。

本実験では $SrTiO_3$(STO)(001) 基板上にエピタキシャル成長させた $BaTiO_3$(BTO)に注目した。BTO/STO において格子ミスマッチは+2.4%である。また BTO は代表的な強誘電体であり、格子緩和は BTO 薄膜の誘電特性に大きな影響を与える。そのため格子緩和した BTO 薄膜の構造を評価することは、誘電特性の理解にも必須であり、非常に重要であると考えられる。

【試料作製】
薄膜試料作製には Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を用いた。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。Atomic Force Microscope (AFM) 像から、基板表面においては 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を確認した。蒸着時の基板温度は 700 ℃とした。蒸着時には RHEED 振動(図 1)をモニターしながら蒸着を行った。蒸着速度は RHEED 振動の周期から計算した。

【結果・考察】

表 1 には本実験で用いた BTO 薄膜作製時の条件を示す。(試料のラベルである(a)-(d)は図 4,5 の(a)-(d)に対応している。) 成長初期過程においては図 1 に示すように RHEED 振動が試料(b)-(d)においては観測されたが、この振動はさらに薄膜を成長させるにつれ消滅した。よって BTO 薄膜成長の初期過程は 2D 成長(Layer by layer 成長)であるが、ある膜厚から 3D 成長(Island 成長)に遷移しており、表 1 に示した 4 種類の試料に関しては格子緩和が起こっていることがわかる。

これらの試料から得られた逆格子マッピングの測定結果を図 2 に示す。逆格子マッピングは BL13XU で測定し、入射エネルギーは 12.42 KeV とした。試料(a)では STO(303)近傍を、試料(b)-(d)では STO(301)近傍で測定を行った。全ての試料において BTO 薄膜では格子緩和が起こっていることが確認できる。注目すべきことは、図 4(b)-(d)において格子緩和した BTO 薄膜由来のピーク以外に余分の強度が H~3、L が 0.95~0.87 の領域に観測できることである。このことは図 4(b)-(d)の薄膜については格子緩和が起こっているにも関わらず基板に引きずられて格子緩和していない領域(この領域では面内の格子定数が基板の面内の格子定数に一致している)が残っていることを示している。

また STO(002)近傍の(00L)スキャン(図 3)からは緩和した BTO に由来するピーク(■)の他に肩構造(□)が観測された。肩構造の観測されない試料(a)においては逆格子マッピング(図 2(a))でも H~3 付近で余分の強度が見られないことから観測された肩構造は逆格子マッピングで観測された余分の強度に対応することがわかる。

これらの結果から考えられる構造モデルを図 4 に示す。試料(a)では BTO 薄膜全領域で格子緩和がおこっている。試料(b)-(d)においては BTO/STO の界面近傍の BTO は基板からのストレスを受けた状態のままである。そのため逆格子マッピングで H~3 の領域に回折強度が観測される。このストレスをうけた領域より上の BTO 領域で格子緩和が起こっていると考えられる。

次に表 1 で示した BTO 薄膜の作製条件から、STO(002)付近の L スキャンにおける肩構造(□)(逆格子マッピングにおける H~3 付近の余分の強度)の原因に関して考察する。用いた 4 種類の試料において大きな条件の違いは酸素圧、蒸着速度そして膜厚である。まず酸素圧に注目して見ると系統だった変化は見て取れないことがわかる。試料(a), (c)では同じ酸素圧で蒸着しているのにも関わらず格子緩和の仕方に大きな差が見られる(図 2(a), (c))。また膜厚に関しても原因であるとは考えにくい。同じ厚さの試料においても肩構造の現れ方は変化している。よって最も原因として可能性があるのは蒸着速度であると考えられる。実際図 3

では(a)から(d)に行くに従って蒸着速度が 0.14 から 0.54 Å/sec と速くなっており、それに応じて肩構造(□)が成長してくるのが見て取れる。

この仮説を確かめる為に蒸着速度以外の製膜条件を一定(基板温度 700 、酸素圧 1×10^{-3} Torr)にして蒸着速度のみを変化させて BTO 薄膜を成長し、STO(002)近傍の(00L)スキャンを行った。結果を図 6 に示す。蒸着速度が 0.18 から 0.40 Å/sec と速くなるに従って□で示したピークが成長して来るのが見て取れる。以上の結果から成長速度を変化させることで BTO/STO の界面の近傍の BTO 薄膜の構造が大きく変調されることが明らかになった。

【結論】

STO 基板上にエピタキシャル成長させた BTO 薄膜の構造評価を逆格子マッピングにより行った。蒸着速度の遅い条件で作製した場合には BTO 薄膜全領域で格子緩和が起こることがわかった。その一方で蒸着速度が速くなると BTO/STO 界面近傍の BTO においては基板からのストレスを受けたままの領域が残ったままであることが判明した。よって STO 基板上の BTO 薄膜の成長ダイナミクスにおいて蒸着速度が重要な役割を果たしていることが明らかになった。今後の課題としては観測されたエピタキシャル成長過程が BTO/STO に特有なものなのかそれとも遷移金属酸化物に普遍的であるのかを調べることである。

表 1：本実験で用いた試料の作製条件。試料のラベルである(a)-(d)は図 2,3 の(a)-(d)に対応する。

試料	蒸着時の酸素圧(Torr)	蒸着速度(Å/sec.)	膜厚(unit cell)
(a)	1×10^{-5}	0.14	50
(b)	1×10^{-5}	0.36	100
(c)	1×10^{-3}	0.39	100
(d)	5×10^{-6}	0.54	100

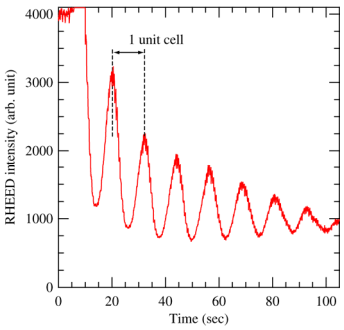

図 1 : BTO 薄膜作製時の初期過程における RHEED 振動

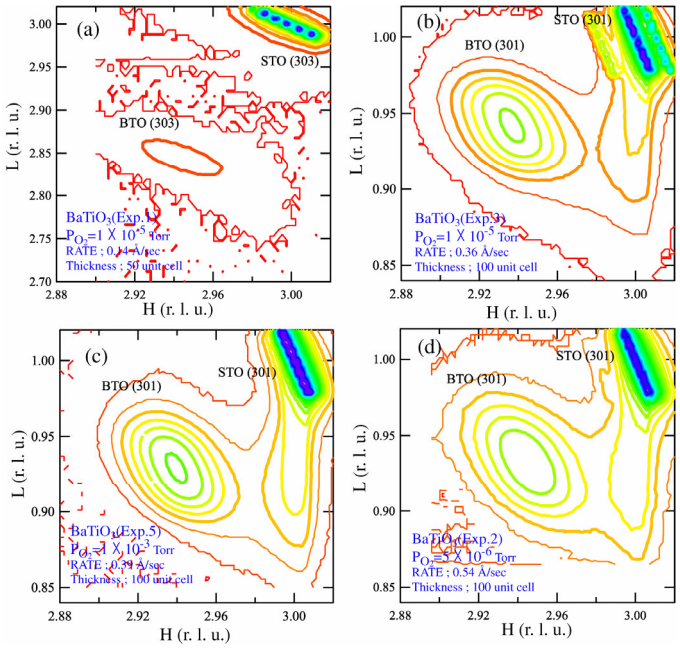

図 2 : 表 1 に挙げた試料から得られた逆格子マッピング。ラベル(a)-(d)は表 1 の試料(a)-(d)に対応。(a)STO(303)測定、(b)-(d)STO(301)近傍で測定。

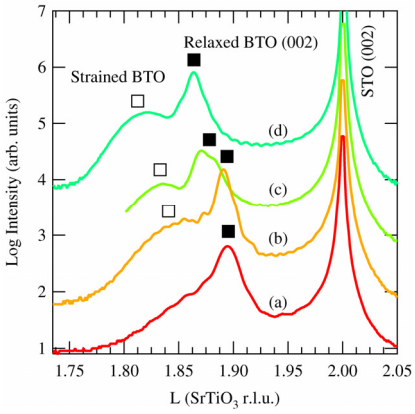

図 3 : 表 1 に挙げた試料から得られた STO(002)近傍の(00L)スキャン。ラベル(a)-(d)は表 1 の試料(a)-(d)に対応。

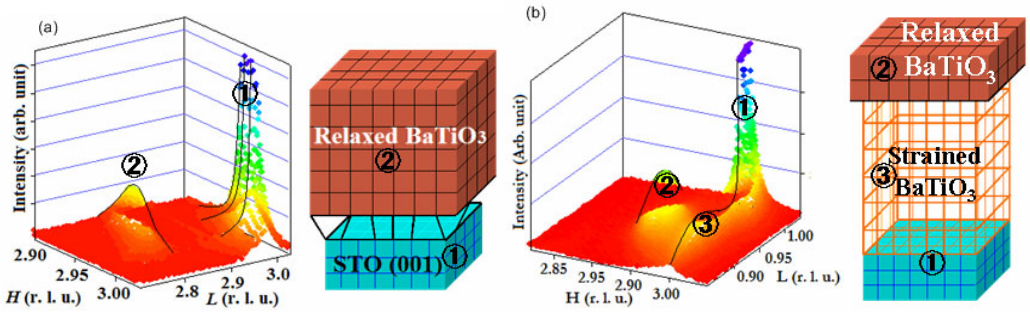

図 4 : BTO/STO 界面近傍における BTO 薄膜の構造モデル。(a)蒸着速度の遅い場合。表 1 の試料(a)に対応。(b) 蒸着速度の速い場合。表 1 の試料(b)-(d)に対応。

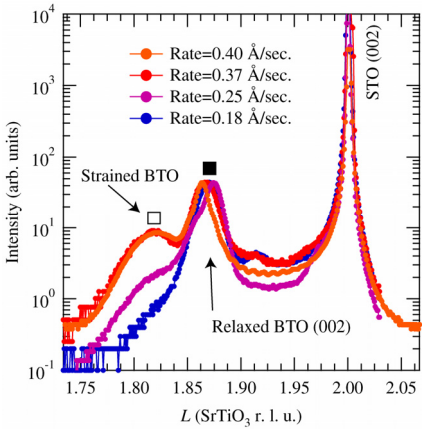

図 5 : 蒸着速度のみを変化させて作製した BTO/薄膜から得られた STO(002)周辺の(00L)スキャン。