

格子緩和を制御した強誘電体 BaTiO₃ 薄膜の格子歪み評価 Structural characterization of strain-engineered BaTiO₃ thin film

菅 大介^a、河合正徳^a、島川祐一^a、坂田修身^b、木村 滋^b

Daisuke Kan^a, Masanori Kawai^a, Yuichi Shimakawa^a, Osami Sakata^b, Shigeru Kimura^b

^a 京都大学化学研究所、^b 高輝度光科学研究センター

^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University, ^bJASRI

SrTiO₃(001) 基板の上にエピタキシャル成長させた BaTiO₃ 薄膜における格子緩和を (301) 回折付近の逆格子マッピングから評価した。膜厚が 40 unit cell の薄膜においては RHEED から 3D 成長であること、さらに逆格子マッピングから格子緩和が起きていることを確認した。さらに逆格子マッピングからは $H\sim 3$ の領域にも薄膜からの回折強度が観測されることを見出した。つまり格子緩和が起こった場合でも界面近傍に基板からのひずみを受けたままの領域が残っていることが明らかになった。

Crystal structures of lattice-relaxed BaTiO₃ thin films, which were grown on SrTiO₃ (001) substrates were investigated by x-ray reciprocal-lattice mappings around (301) diffraction. 3D growth and the resultant lattice relaxation of the 40-unit-cell thick thin film were confirmed by *in-situ* RHEED and reciprocal-lattice mappings, respectively. The reciprocal-lattice mappings also revealed that the lattice-relaxed film showed additional diffraction intensity at the reciprocal-lattice region of $H\sim 3$. This indicates that the film-substrate interface region of the lattice-relaxed film is under compressive strain.

背景と研究目的

近年、極薄強誘電体膜の構造と物性が非常に注目されている。これは強誘電体メモリ (FeRAM) の高集積化に向けた重要な基礎データに位置することに加え、強誘電体のサイズリミットの検証という物理的な観点からも非常に重要であるためである¹⁾⁴⁾。特にエピタキシャル薄膜においては、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ことで安定化する過程とが拮抗している為、強誘電体薄膜の構造評価が重要になるだけでなく、通常の強誘

電体サイズリミットとは異なる誘電特性が観測される可能性がある。

本実験では SrTiO₃(STO)(001) 基板の上にエピタキシャル成長させた BaTiO₃(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ると考えられる。そこで BTO/STO における格子緩和に伴う格子歪みを X 線逆格子マッピングから評価した。

実験

薄膜試料作製には PLD(Pulsed Laser Deposition) を用い、基板には STO(001) 基板を使用した。基板温度は 700°C とし、蒸着時の酸素圧は 1×10^{-5} Torr とした。薄膜成長時には RHEED をモニターし、成長モードを観察した。RHEED 振動の 1 周期から見積もられる蒸着速度は 0.34 Å/sec であった。測定に用いた試料は Layer by layer 成長させた薄膜(膜厚は 10unit cell に相当)と膜厚を臨界膜厚以上にすることで格子緩和を誘起させた試料(膜厚は 40unit cell に相当)である。これらの試料に対して (301) 回折付近の逆格子マッピングを行い、格子緩和に伴う格子歪みを評価した。逆格子マッピングは BL13XU で測定し、入射エネルギーは 11.9 KeV とした。

結果、および、考察

作製した 2 つの試料はともにエピタキシャル成長していることを $2\theta-\theta$ スキャンから確認した。Fig. 1 には膜厚が 10unit cell の BTO 薄膜の (301) 付近の逆格子マッピングを示す。薄膜成長時には RHEED 振動が観測され layer

by layer 成長した薄膜である。BTO 薄膜からの回折ピークは $H \sim 3$ の領域に現れており、BTO 薄膜全領域の面内の格子定数は STO 基板に lock されていることがわかる。

Fig. 2 は膜厚が 40unit cell の薄膜の (301) 付近の逆格子マッピングである。この試料の場合には薄膜成長の初期過程では RHEED 振動が観測できたが、薄膜を堆積するに従って、RHEED 振動は観測できなくなった。このことから layer by layer 成長から 3D 成長に転移したことを確認した。逆格子マッピング (Fig. 2) からは BTO 薄膜の回折強度が $H \sim 2.95$ の領域に観測でき、BTO 薄膜は格子緩和していることが確認できる。ここで注目すべきことは BTO 薄膜が格子緩和した場合でも $H \sim 3$ の位置に回折強度が観測できることであり、BTO/STO 界面近傍には基板に lock された領域が存在していることを意味している。

以上の結果から極薄膜 (~ 10 unit cell) の領域では BTO 薄膜全体が基板に lock された状態となっているが、ある一定以上の厚さ領域(臨界膜厚以上)になると格子緩和が生じることがわかる。また BTO 薄膜に格子緩和が

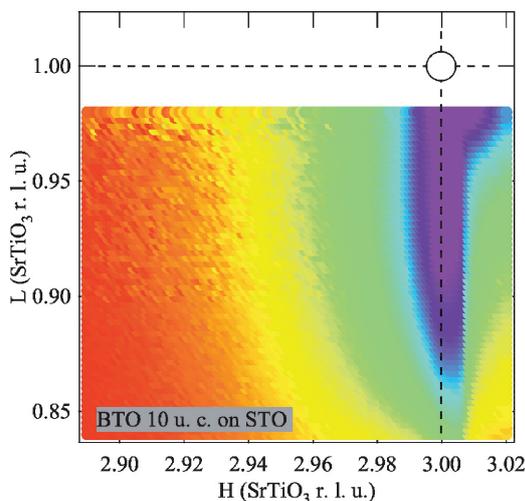


Fig. 1. Reciprocal-lattice mapping around (301) of 10-unit-cell thick BTO thin film. The white circle indicates the peak position of Bragg reflection from the STO substrate.

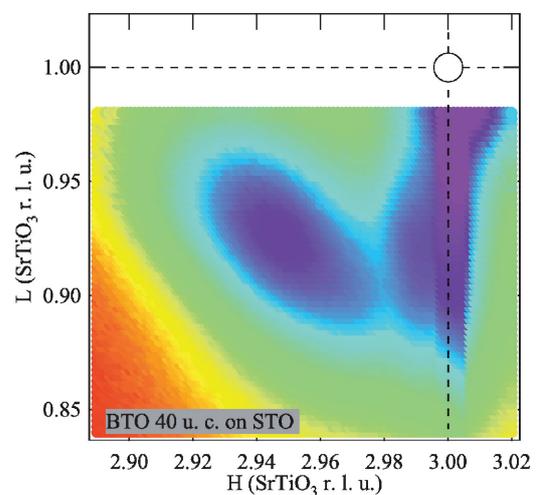


Fig. 2. Reciprocal-lattice mapping around (301) of 40-unit-cell thick BTO thin film. The white circle indicates for the position of Bragg reflection from the STO substrate.

生じた状態においても BTO/STO 界面近傍には基板に lock された領域が存在することもわかった。

今後の課題

BTO は強誘電体であり、格子緩和は BTO 薄膜の誘電特性に大きな影響を与えると考えられる。そこで今回の実験で得られた格子緩和の知見と格子緩和した BTO 薄膜の誘電特性の相関を探索する。

参考文献

- 1) T. Tybell, C. H. Ahn, and J. -M. Triscone, Appl. Phys. Lett. **75**, 856 (1999).
- 2) D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, and C. Thompson, Science **304**, 1650 (2004).
- 3) N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima, and T. Kawakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5305 (1999).
- 4) 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).