

## 格子緩和を制御した強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の格子歪み評価 Structural characterization of strain-engineered BaTiO<sub>3</sub> thin film

河合正徳<sup>a</sup>、小松寛<sup>a</sup>、井上暁<sup>a</sup>、島川祐一<sup>a</sup>、坂田修身<sup>b</sup>、木村滋<sup>b</sup>  
Masanori Kawai<sup>a</sup>, Hiroshi Komatsu<sup>a</sup>, Satoru Inoue<sup>a</sup>, Yuichi Shimakawa<sup>a</sup>, Osami Sakata<sup>b</sup>, Shigeru Kimura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学化学研究所、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, <sup>b</sup>JASRI

SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に蒸着速度を変えてエピタキシャル成長させた BaTiO<sub>3</sub> 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。蒸着速度 0.01 nm/sec.で成長させた薄膜においては(301)Bragg 反射のみが観測され、格子が完全に緩和しているのに対し、0.04 nm/sec.で成長させたものでは、Bragg 反射に加え  $H = 3.0$  の領域にも薄膜からの回折強度が観測され、界面付近の格子が基板による格子歪みを受けていることがわかった。つまり、SrTiO<sub>3</sub> 基板上における BaTiO<sub>3</sub> 薄膜のエピタキシャル成長の過程は成長速度に大きく依存することが明らかになった。

BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) epitaxial thin films were prepared at various growth rates by pulsed laser deposition, and their structures were evaluated by synchrotron X-ray reciprocal space mappings around (301) diffraction. In a film grown at a low deposition rate (0.01 nm/sec.), only (301) Bragg reflection from the BTO thin film was seen. This indicates that the BTO lattice is fully relaxed. In a film grown at a high deposition rate (0.04 nm/sec.), on the other hand, there was a peak at  $H = 3.0$ , in addition to the (301) main Bragg reflection from BTO which indicates that the BTO thin film consists of strained and relaxed BaTiO<sub>3</sub> lattices. Our results showed that the epitaxial-growth process of BaTiO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub>(001) substrate depends on the deposition rate strongly.

**背景と研究目的：** 近年、歪み制御技術「Strain-engineering」が注目を浴びている。これは、薄膜に歪みを加え、その構造・電子状態の変化を通して物理特性の向上を図るというものである。その一つに、エピタキシャル薄膜が受ける基板からの格子歪みを導入するというものがある<sup>1),2)</sup>。しかしエピタキシャル成長においては、基板によるストレスによって歪んだ構造が安定化される効果と、格子緩和することで安定化する過程とが拮抗しており、これらを制御する技術はまだ確立途中である。

本実験では、成長速度というパラメータに注目し、SrTiO<sub>3</sub>(STO)(001)基板上に異なる成長速度で BaTiO<sub>3</sub>(BTO)薄膜をエピタキシャル成長させ、その格子緩和の成長速度依存性を調べた。BTO/STO における格子ミスマッチは約+2.4%である。また、BTO は代表的な強誘電体であり、格子緩和が BTO 薄膜の誘電特性に大きな影響を与えるため、Strain-engineering の観点からもこの系での評価は非常に重要であるといえる。今回の実験では、BTO/STO の格子緩和の成長速度依存性を 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 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板を

使用した。蒸着温度は 700°C、蒸着時の酸素圧は  $1 \times 10^{-5}$  Torr とした。LASER の入射強度及び周波数をコントロールし、蒸着速度を変えて試料を作製した。In-situ で RHEED の強度をモニターし、その強度振動の 1 周期から蒸着速度を計算した。測定に使用した試料は蒸着速度が 0.01 nm/sec.と 0.04 nm/sec.の 2 種類で、膜厚は共に約 50nm である。これらの試料に対して(301)逆格子マッピングを行い、薄膜の格子緩和を評価した。逆格子マッピングは BL13XU で測定し、入射エネルギーは 12.4 keV とした。

**結果及び考察：** 作製した 2 つの試料は共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 に蒸着速度 0.01 nm/sec.で成長させた BTO 薄膜の(301)逆格子マッピングを示す。各逆格子指数は SrTiO<sub>3</sub> 基板の格子定数 0.39 nm を基準に表記してある。 $H \sim 2.93$ 、 $L \sim 0.96$  に BTO 薄膜からの Bragg 反射のみが観測されており、これは BTO 薄膜全体の面内格子定数が STO 基板のそれよりも大きい、つまり BTO 格子は基板による格子歪みを受けず完全に格子緩和していることがわかる。Fig.2 は蒸着速度 0.04 nm/sec.で成長させた BTO 薄膜の(301)逆格子マッピングである。この試料では  $H \sim 2.94$ 、 $L \sim$

0.935に見られる Bragg 反射に加え、 $H=3.0$  の領域にブロードなピークが観測された。これは面内格子定数が基板と同じ BTO 薄膜、つまり格子歪みを受けた BTO 薄膜が存在していることを示している。

また、これらの試料については界面付近の HAADF-STEM 観察も行っており、蒸着速度 0.01 nm/sec. で成長させた BTO 薄膜では BTO/STO 界面付近にミスフィット転位が多く存在し、そこで格子緩和していたのに対し、0.04 nm/sec. で成長させた BTO 薄膜では BTO/STO 界面からある程度離れた領域に転位が多く見られた。これらの結果から、STO(001)基板上における BTO 薄膜のエピタキシャル成長は成長速度に大きく依存し、蒸着速度が速いほど基板の格子歪みを保持したまま成長しやすいということがわかった。

**今後の課題：** BTO は強誘電体であり、格子緩和は BTO の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 BTO 薄膜の誘電特性の相関を検討する。

**参考文献**

- 1) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, *Science* **306** 1005 (2004).
- 2) H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **65** 1970 (1994).

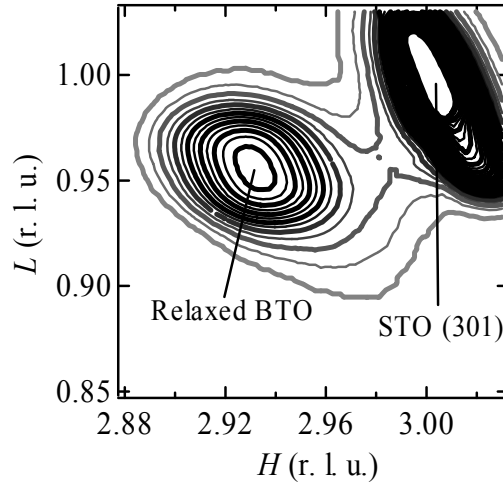


Fig.1 Reciprocal space mapping around (301) of BTO/STO epitaxial thin film grown at a low deposition rate (0.01 nm/sec.).

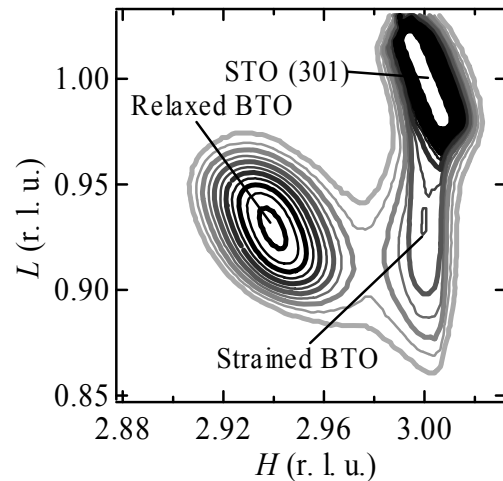


Fig.2 Reciprocal space mapping around (301) of BTO/STO epitaxial thin film grown at a high deposition rate (0.04 nm/sec.).