パルスレーザー成膜法による SrTiO₃ 薄膜の作製

大屋 誠志郎*・申 敬燮*・安 鎮庸*・三橋 雅彦*
湯浅 宏康*・唐澤 志郎*・催 勝哲**

(受理1996年12月9日, 掲載決定1997年7月5日)

Preparation of SrTiO₃ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Seishiro OHYA*, Kyung Sub SHIN*, Jin Yong AHN*, Masahiko MITSUHASHI*,
Hiroyasu YUASA*, Shiro KARASAWA* and Seung Chul CHOI**

*(Kanagawa Industrial Technology Research Institute, 705-1, Shimoimaizumi, Ebina 243-04)

** (Department of Materials Science and Engineering Ajou University, 5 Wongchon-Dong Suwon 441-749, Korea)

(Received December 9, 1996, Accepted July 5, 1997)

1. はじめに

SrTiO₃ は格子整合性と化学的安定性の観点から酸化物薄膜のための基板材料として用いられることが多い。単結晶 SrTiO₃ 基板上に SrTiO₃ 薄膜を形成する場合はホモエピタキシャル成長であるため、RHEED によるその場観察を用いて高品質な SrTiO₃ 薄膜が作製されている¹⁻³⁾。また、SrTiO₃ 基板表面を分子層レベルでのステップ制御をすることで、安定した layer by layer 成長⁴⁾ が実現されている。SrTiO₃ 基板以外への SrTiO₃ 薄膜成長^{5,6)} も試みられている。MgO 基板は SrTiO₃ 基板と同様に酸化物薄膜用基板として用いられている。しかし、機能性酸化物の格子定数に対して格子整合性が良くないので、一般的に MgO 基板上に形成した薄膜の結晶性は SrTiO₃ 基板より良くない。そこで、MgO 基板上に SrTiO₃ 薄膜をバッファ層として形成することで、格子不整合を緩和することが検討されている。バッファ層として利用する場合、結晶性と配向性を制御することが重要である。また、酸化物薄膜の作製においては酸素量が成膜時の酸素分圧により変動しやすいものが多く、真空中での成膜では酸素量が欠損しやすい。

MgO 基板上に低酸素分圧下で成長した SrTiO₃ 薄膜の格子定数が、バルクに対して大きいことは Hiratani

らによって報告^{5,6)} されている。MgO の格子定数 0.42 nm に対して SrTiO₃ は 0.39 nm であり、格子不整合が約 8 % と大きいので、界面でのストレスが原因として考えられる。

最近、SrTiO₃ 基板上に成長したホモエピタキシャル SrTiO₃ 薄膜でも、低酸素分圧下で成長した場合は格子定数が基板の値より大きいことが Tarsa らによって報告されている³⁾。しかし、ホモエピタキシャル膜の場合は、格子不整合が原因とは考えにくい。格子の歪みが酸素量の変化によるとすれば、電荷のバランスから SrTiO₃ 薄膜の電気的特性にも影響を与えている可能性が高い⁷⁾。

SrTiO₃ に Nb をドーピングすることで伝導特性を制御することが可能である⁸⁾。ホモエピタキシャル Nb: SrTiO₃ 薄膜の伝導特性については、Tomio らによって系統的な研究がされている²⁾。しかし、成膜時の酸素分圧と格子定数の関係については明らかではない。

今回我々は、成膜時における酸素分圧を変化させて、SrTiO₃ 薄膜、Nb: SrTiO₃ 薄膜の結晶性と配向性の変化を調べた。その結果、Nb: SrTiO₃ 薄膜の形成においても、SrTiO₃ 薄膜と同様に低酸素分圧下で格子定数が大きくなる傾向が見られた。

2. 実 験

成膜はエキシマレーザーアブレーション法により行っ

* 神奈川県産業技術総合研究所 (〒243-04 海老名市下今泉705-1)

た．使用した基板は単結晶 $\text{MgO}(100)$ で，ターゲットは単結晶 SrTiO_3 ，および $0.5 \text{ wt}\% \text{Nb}$ ドープ単結晶 SrTiO_3 である．このドープ量は導電性基板として最もよく用いられているものである．レーザーは KrF エキシマレーザーで，波長とパルス幅はそれぞれ 248 nm と 24 nsec である．パルスレーザー成膜法による酸化物薄膜の作製では，作製条件として基板温度，酸素分圧，ターゲット基板間距離，照射エネルギー密度，パルス周波数が重要なパラメータとなる．なかでも，酸素分圧はターゲットから脱離してきた活性粒子の平均自由行程を決定し，活性粒子の酸化の度合い，基板表面に到達後のマイグレーションや薄膜の安定相の決定等，影響が大きい．また，基板温度も基板表面でのマイグレーションや安定相の決定に大きく影響を与える．一般にパルスレーザー成膜法による薄膜の配向性は酸素分圧と基板温度によって変化する．しかし，基板温度を低下させると結晶性が劣化する可能性がある．そこで，今回は基板温度を 700°C に固定して酸素分圧の効果を調べた．ターゲットと基板間の距離は 40 mm に設定した．酸素分圧は $10^{-2} \sim 80 \text{ Pa}$ まで変化させた．レーザーエネルギー密度は $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ に設定した．パルス周波数を 1 Hz に設定し， 30 分間成膜を行った．成膜終了後に酸素ガスを 1 気圧まで導入し，ヒータ電力を切り自然放冷した．膜厚は 60 nm であった．

薄膜の評価として，X 線回折により結晶配向性，格子定数，結晶性を調べた．

3. 結果と考察

3.1 SrTiO_3 薄膜

基板温度 700°C で作製した SrTiO_3 薄膜の配向性は， (100) 配向と (110) 配向が混在したものであった．酸素分圧により配向度は変化するが，どれも (100) 単一配向膜ではなかった．

SrTiO_3 は酸素欠損がないと誘電体であるが，酸素欠損により半導体化することが知られている⁷⁾．酸素量に変動があれば，格子定数も変化する可能性がある． (100) 面の X 線回折ピークから格子定数を求め，成膜時の酸素分圧との関係を Fig. 1 に示す．酸素分圧 1.33 Pa で作製した薄膜の格子定数は，かなり大きくなっており，酸素欠損が大きいことが推測できる．酸素分圧が高くなるに従って，格子定数はバルクの値， 0.390 nm に近づいている．しかし，酸素分圧 79.8 Pa であっても，まだバルクの値にはなっていない．これは， MgO の格子定数 0.42 nm に対して SrTiO_3 は 0.39 nm であり，格子不整合が約 8% と大きいため，界面でのストレスが原因として考えられる．

Fig. 1 Dependence of the lattice parameter of SrTiO_3 thin film on the oxygen pressure.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for Nb:SrTiO_3 films grown at several oxygen pressures.

3.2 Nb ドープ SrTiO_3 薄膜

基板温度 700°C で作製した Nb ドープ SrTiO_3 薄膜の X 線回折図を Fig. 2 に示す．配向性は， (100) 配向と (110) 配向と (111) 配向が混在したものであった． SrTiO_3 薄膜の (100) 面からの X 線回折ピーク強度を $I(100)$ ， (110) 面からのピーク強度を $I(110)$ ， (111) 面からのピーク強度を $I(111)$ として，バッファ層として有望な (100) 配向の割合を表すため， $I(100)/\{I(100) + I(110) + I(111)\}$ を用いて配向度の指標とした．各酸素分圧における配向度を Fig. 3 に示す．酸素分圧により配向度は変化するが，どれも (100) 単一配向膜ではなかった．

Fig. 3 Dependence of the orientation of Nb:SrTiO₃ thin film on the oxygen pressure.

Fig. 4 Dependence of the lattice parameter of Nb:SrTiO₃ thin film on the oxygen pressure.

(100)ピークより格子定数を計算し、成膜時の酸素分圧による変化をまとめたものを Fig. 4 に示す。数 Pa 付近を境に格子定数が変化している。この結果に対して比較のため、Tarsa ら³⁾のホモエピタキシャル Non doped SrTiO₃ 薄膜の結果と、先に述べた我々の Non doped SrTiO₃ 薄膜の結果を併せてプロットしたものを Fig. 5 に示す。どれも、数 Pa を境に格子定数が変化しており、100 Pa に近くなるとバルクの格子定数に近づいている。しかし、Fig. 3 の(100)配向度は最も小さくなっている。バッファ層として用いる場合は、バッファ層上に形成させる薄膜の結晶性が重要であるから、低酸素分圧下で形成した(100)配向度が高い薄膜が望ましい。

我々が用いた0.5 wt%Nb ドープ SrTiO₃ ターゲットは1 mol%に相当している。Tomio ら²⁾はバルクの Nb 固溶限界1 mol%を越えて100 mol%までの広範囲で Nb:SrTiO₃ 薄膜の伝導特性を報告している。Nb ドープ量1 mol%の SrTiO₃ 薄膜の格子定数については、10⁻³ Pa で

Fig. 5 Comparison of the dependence of the lattice parameter on the oxygen pressure.

作製した薄膜についてのみ、0.392 nm と報告されている。この値は、我々の1 Pa 以下で作製した試料の0.395 nm と比較するとバルクの格子定数0.390 nm に近く、酸素欠損が少ないと思われる。この違いは、我々が用いた基板 MgO に対して SrTiO₃ 基板を用いているため、基板とのミスマッチの問題がないこと、および、基板温度が我々の条件700°Cに対して770°Cと高いことが原因として考えられる。

4. ま と め

パルスレーザー成膜法により SrTiO₃ 薄膜と Nb:SrTiO₃ 薄膜を作製し、成膜時の酸素分圧依存性について調べた。酸素分圧数 Pa を境に、SrTiO₃ 薄膜と Nb:SrTiO₃ 薄膜とも格子定数が変化し、低酸素分圧条件下で格子定数が大きくなる傾向が見られた。

〔文 献〕

- 1) M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey and T. M. Shaw: J. Vac. Sci. Technol. **A** 11, 637 (1993).
- 2) T. Tomio, H. Miki, T. Tabata, T. Kawai and S. Kawai: J. Appl. Phys., **76**, 5886 (1994).
- 3) E. J. Tarsa, E. A. Hachfeld, F. T. Quinlan, J. S. Speck and M. Eddy: Appl. Phys. Lett., **68**, 490 (1996).
- 4) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Science, **266**, 1540 (1994).
- 5) M. Hiratani, Y. Tarutani, T. Fukazawa, M. Okamoto and K. Takagi: Thin Solid Films, **227**, 100 (1993).
- 6) M. Hiratani, K. Imagawa and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 254 (1995).
- 7) J. Gerblinger and H. Meixner: J. Appl. Phys., **67**, 7453 (1990).
- 8) O. N. Tufte and P. W. Chapman: Phys. Rev., **155**, 796 (1967).