

PbTiO₃スパッタ膜の構造解析[†]

羽根田陽子・和佐清孝・佐藤利文*・足立秀明*・瀬恒謙太郎*

(財)地球環境産業技術研究機構 ☎ 619-02 京都府相楽郡木津町木津川台9-2

*松下電器産業(株)中央研究所 ☎ 619-02 京都府相楽郡精華町光台3-4

(1997年2月19日受付; 1997年5月6日掲載決定)

Structure Analysis of Sputtered PbTiO₃ Thin Films

Yoko HANEDA, Kiyotaka WASA, Toshifumi SATOH*, Hideaki ADACHI* and Kentaro SETUNE*

Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE), Soraku-gun, Kyoto 619-02

*Central Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Soraku-gun, Kyoto 619-02

(Received February 19, 1997; Accepted May 6, 1997)

Thin films of PbTiO₃(PT), 5-360 nm in thickness, were grown on miscut (001)SrTiO₃(ST) substrate (miscut angle of 1.7°) at 600 °C by rf planar magnetron sputtering. The sputtered PT thin films showed three-dimensional crystal orientation, and the surfaces were extremely smooth over a large area. The crystal form of bulk PT is cubic at 600 °C, but the epitaxial PT thin films on ST substrate become deformed from cubic to tetragonal form by compressive force in the *a-b* plane during film growth since the lattice parameter of ST is smaller than that of PT. The deformed crystal structure was quenched during a cooling cycle in the deposition process. The PT thin films were coherent to the substrate and tightly bonded on the surface of the substrate. The transition from tetragonal to cubic phase could not be observed even when the temperature of the PT thin films was elevated from room temperature to Curie temperature.

1. 序

ペロブスカイト構造(ABO₃)の単結晶薄膜は、強誘電性、焦電性、超伝導性、非線形光学特性などを利用したエレクトロニクス/光エレクトロニクス分野への応用だけでなく、環境触媒など環境関連への新しい応用が期待されている^{1,2}。ペロブスカイト単結晶薄膜は、スパッタリング、反応性蒸着、レーザーアブレーション、化学的気相蒸着等を用いて、MgO、サファイヤ、SrTiO₃等の異種単結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長により形成する³。しかしながら、このようにしてヘテロエピタキシャル成長した薄膜の多くは、3軸方向に配向した単結晶であるが、結晶粒界など不均質な微細構造が見られ、単ドメインの粒界のない単結晶ではない⁴。大面積の単結晶ペロブスカイト薄膜の形成は、応用研究のためだけでなく、その物理的および化学的特性の理解にも重要である。

これまでに、我々はペロブスカイト物質の基本材料の一つであるPbTiO₃ヘテロエピタキシャル薄膜の成膜条件と微細構造の関係について報告し、PbTiO₃薄膜の微細構造は、薄膜成長初期過程に大きく影響されるとともに、ミスカット基板は、薄膜成長初期過程の制御に有効であることを実験的に示した⁵。しかしながら、ミスカット基板上での薄膜の成長機構と形成された薄膜の構造についての詳細は未だ明らかではない。ここでは、高周波マグネトロンダイオードスパッタ法により、ミスカット(001)SrTiO₃単結晶基板上にPbTiO₃薄膜を形成し、薄膜微細構造と格子歪みについて検討した結果を報告する。

2. 実験方法

薄膜形成は、高周波マグネトロンダイオードスパッタで行った⁶。Table 1にスパッタ条件を示す。基板には、表面を<100>方向に1.7°傾斜させたミスカット(001)SrTiO₃(直径: 15~25 mm, 厚さ: 0.5 mm)を使用した。Fig. 1に、ミスカット基板表面の模式図を示す。ターゲットには、化学量論比組成のPbTiO₃粉末試薬

[†] 第16回表面科学講演大会(1996年11月28日~11月29日)にて発表

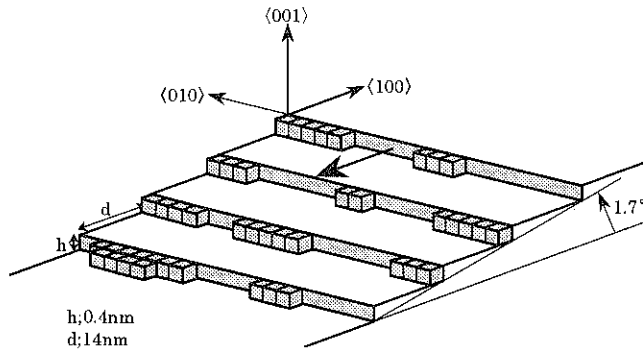
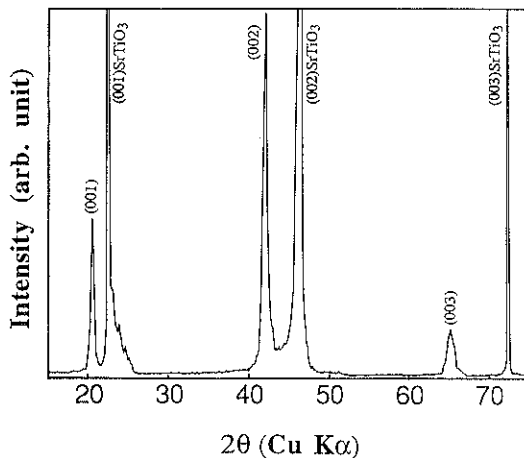
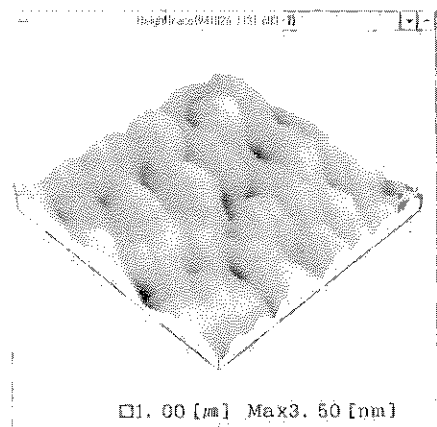
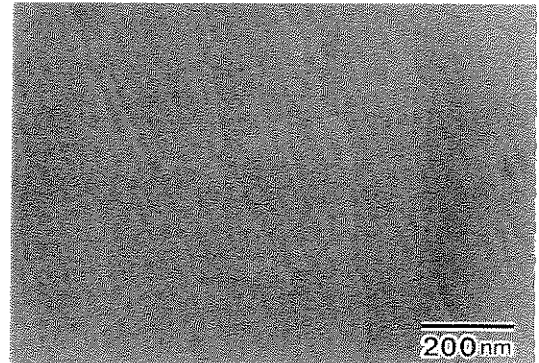
Fig. 1 Surface structure of miscut (001) SrTiO₃.

Table 1 Sputtering conditions.

Target	PbTiO ₃ powder
Target diameter	100 mm
Target-substrate spacing	30 mm
Substrate	miscut(001)SrTiO ₃
Sputtering gas	Ar/O ₂ = 20/1 (0.5Pa)
Substrate temperature	600 °C
Growth rate	3 ~ 5 nm/min

Fig. 2 Typical XRD spectrum of sputtered PbTiO₃ thin film, 100 nm thick, on miscut (001)SrTiO₃.

(3N, 300メッシュ)を直径100 mmのステンレス皿に入れた粉末ターゲットを使用し、化学量論比組成で膜厚5~360 nmの薄膜を形成した。薄膜表面構造評価にはSEM (Scanning Electron Microscope; Hitachi S-5000) およびAFM (Atomic Force Microscope; Shimadzu WET-9400) を使用した。薄膜断面微細構造評価にはTEM (Transmission Electron Microscope; Hitachi HF-2000, Topcon-EM002B) を用いた。なお、断面TEM試料は、Fig. 1に示す基板の(010)面と水平に切断して観察した。結晶構造は、XRD (X-Ray Diffraction; Rigaku RINT-2000, 2500) で評価した。

Fig. 3 Typical surface SEM and AFM images of sputtered PbTiO₃ thin film, 100 nm thick, on miscut (001)SrTiO₃.

3. 実験結果と考察

3.1 PbTiO₃薄膜の結晶構造と微細構造

Fig. 2は、ミスカット(001)SrTiO₃単結晶基板上に成長させたPbTiO₃薄膜の典型的なXRDパターンである。このように、PbTiO₃薄膜は(001)に強い配向を示している。Fig. 3は、このPbTiO₃薄膜の表面SEM像およびAFM像

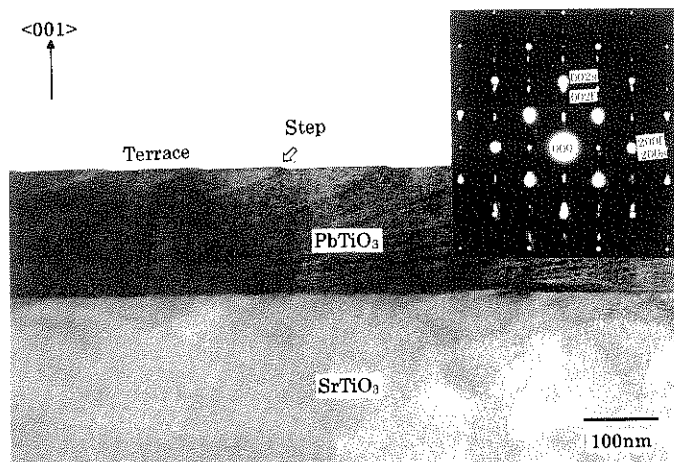


Fig. 4 Cross-sectional TEM micrograph of sputtered PbTiO_3 thin film, 160 nm thick, on miscut (001) SrTiO_3 , with a SAD pattern at the interface of PbTiO_3 thin film and SrTiO_3 substrate (f: film, s: substrate).

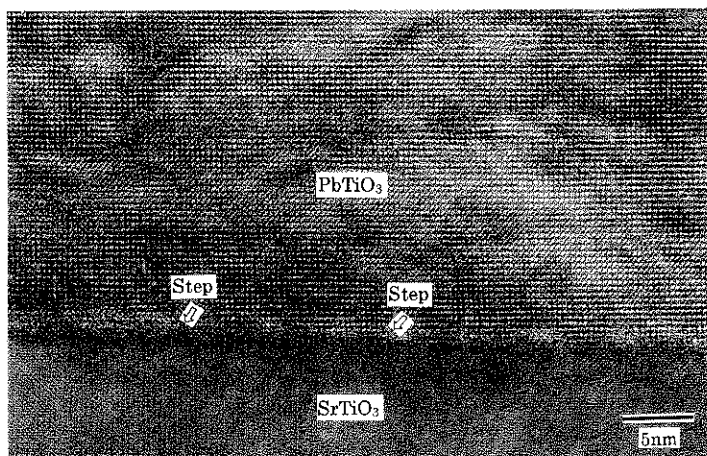


Fig. 5 Atomic TEM image of sputtered PbTiO_3 thin film, 160 nm thick, on miscut (001) SrTiO_3 ; interface of PbTiO_3 thin film and SrTiO_3 substrate.

である。SEM像とAFM像のいずれの表面にも、ミスカット基板の表面構造を反映した周期的な縞状構造が見られる。縞状パターンは100～300 nm、ステップの高さは3 nmで、膜表面の微細構造は均一で、超平滑である。

Fig. 4に PbTiO_3 薄膜の断面TEM像および薄膜と基板の界面におけるSADパターンを示す。TEM像より、膜の表面は、一定周期のテラスとステップで構成されていることがわかる。また、テラス上の核発生はまったく観測されず、この薄膜成長がステップフロー成長であることを裏付けている。また、SADパターンから、3軸配向した薄膜がエピタキシャル成長していることがわかる。

Fig. 5に界面の格子像を示す。基板表面のステップの存在が観測され、そのステップの間隔はFig. 1の模式図と同一の値、14 nmであるが、Fig. 4に示すごとく、膜表面のステップ間隔は、基板表面のステップ間隔より広く、このTEM像の範囲では、110～140 nmである。このことは、薄膜の成長中に、ステップバンチングが発生していることを示す。

3.2 PbTiO_3 薄膜の格子定数とその温度変化

3.2.1 格子歪み

ヘテロエピタキシャル薄膜の微細構造と格子歪みは、基板と薄膜の格子長や熱膨張率のミスマッチ、冷却速度等により変化すると考えられる。この場合、薄膜の格子

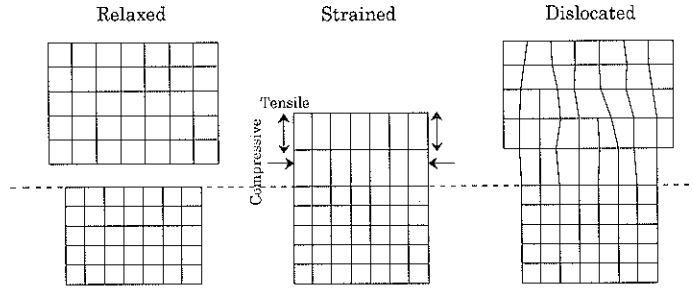
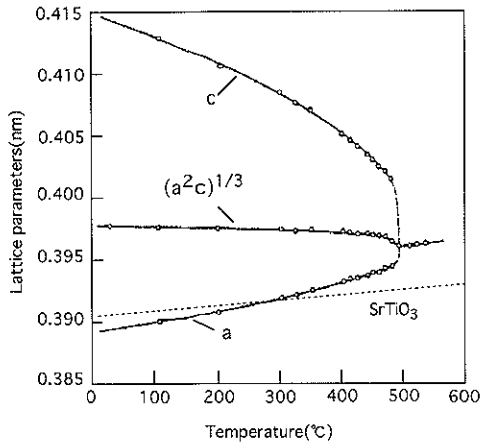
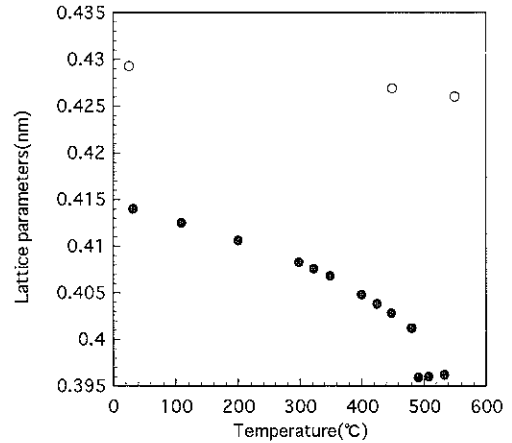


Fig. 6 Lattice deformation of heteroepitaxial thin films.

Fig. 7 Temperature dependence of lattice parameters for bulk PbTiO_3 (solid line)⁹⁾ and SrTiO_3 (dashed line)¹⁰⁾.

変形の状況が、薄膜の微細構造や格子歪みと密接な関係がある。ヘテロエピタキシャル成長の場合、薄膜は Fig. 6 に示す格子変形のいずれかを示す⁹⁾。膜厚が厚いときは、リラックスもしくは欠陥構造を示すが、Fig. 5 の格子像に見られるように、膜厚が薄い場合、歪み変形が主だと思われる。Fig. 7 に、これまでに報告されているバルクの PbTiO_3 ⁹⁾ と SrTiO_3 ¹⁰⁾ の格子定数の温度変化を示す。同図に示されるごとく、600 °C の成長温度では、バルクの PbTiO_3 は立方晶で、格子定数 (0.397 nm) は、 SrTiO_3 の格子定数 (0.393 nm) より長い。したがって、 SrTiO_3 基板上的 PbTiO_3 薄膜は a - b 軸方向 (薄膜面内) に圧縮応力を受け、 c 軸方向に伸長した正方晶の形でエピタキシャル成長すると考えられる。この場合の c 軸の伸長の度合いは体積を一定とすると $c/a = 1.03$ となる。このようにしてできた薄膜を室温に冷却すると、 PbTiO_3 と SrTiO_3 の熱膨張率の違いから、 PbTiO_3 の格子定数は SrTiO_3 より短くなり、今度は逆に膜は a - b 軸方向に引っ張り応力を受け、 c 軸が縮むと思われる。しかし実際は、 PbTiO_3 薄膜の c 軸格子定数はバルクの値より異常に長くなり、例

Fig. 8 Temperature dependence of c -lattice parameter for (○) sputtered PbTiO_3 thin film, 360 nm thick, on miscut (001) SrTiO_3 and (●) bulk PbTiO_3 .

えば、 PbTiO_3 薄膜の膜厚が 10 nm では $c = 0.428$ nm, $c/a = 1.075$ となる。これは、実験での冷却が、徐冷ではなく急冷状態であり、薄膜形成時の c 軸の伸長した膜構造が凍結されるとともに、冷却時、 PbTiO_3 固有の立方晶から正方晶への相転移による格子変形も影響し、異常な c 軸の伸長が見られたと考えられる。この場合、Fig. 4 の断面 TEM 像が示すごとく、 PbTiO_3 薄膜構造によく見られる 90° ドメインは見られず、単一ドメインの様相を示す¹¹⁾。ただ、表面ステップ付近から、線状の構造が基板との界面に向かっていて、この線状の詳細は明らかではない。一方、Fig. 5 の界面の格子像から、薄膜の a 軸の格子は歪みがないが、基板に垂直な c 軸方向は部分的に乱れている。

3.2.2 格子定数の温度変化

膜厚 360 nm の c 軸配向の単結晶 PbTiO_3 薄膜の c 軸の格子定数の温度変化を、室温から 550 °C まで測定した結果を Fig. 8 に示す。なお、 c 軸の格子定数は (003) を用いて求めた。比較のため、バルクの PbTiO_3 の c 軸の格子定数

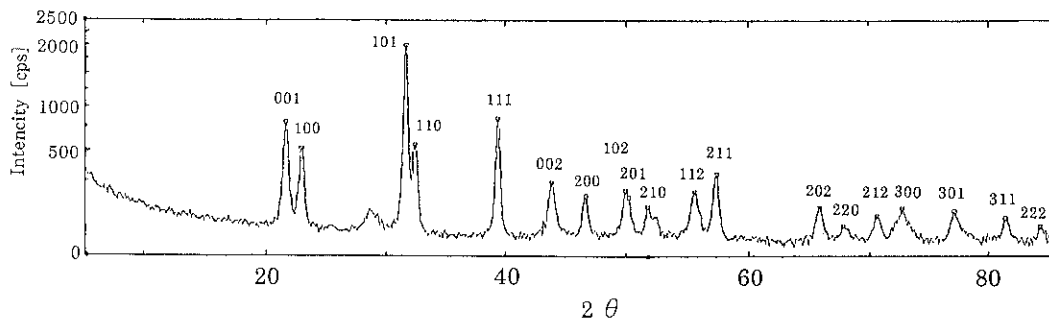


Fig. 9 XRD spectrum of sputtered PbTiO₃ thin film, 360 nm thick, on miscut (001)SrTiO₃ after annealing at 600 °C.

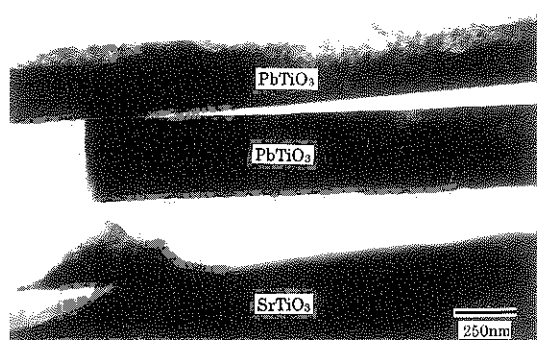


Fig. 10 Typical cross-sectional TEM image of sputtered PbTiO₃ thin film, 360 nm thick, on miscut (001)SrTiO₃ after annealing at 600 °C.

の温度変化も同図に示す。同図が示すように、バルクのようなキュリー点付近での c 軸格子定数の急激な減少は見られず、キュリー点以上でも大きく変化しない。これは、基板と膜の界面がFig. 5の格子像に見られるように、タイトでコヒーレントでリラックスできないために、バルクのような正方晶から立方晶への構造変化ができなかったためだと思われる。しかし、600 °Cで測定すると、 c 軸配向が見られなくなっていた。Fig. 9は、600 °C昇温後の薄膜の室温でのXRDパターンである。このように、配向がほとんど見られない状態で、単結晶エピタキシャル膜が多結晶膜に変化したように見える。しかしながら、昇温後の薄膜の断面TEM像を観察すると、Fig. 10に示すように、膜は基板からはがれ、剥離した薄膜結晶粒同士が重なった状態になっており、多結晶化は膜の微細構造変化ではなく、剥離による膜の破壊に起因していることがわかる。SADパターンから、この剥離した薄膜結晶粒は単結晶であることがわかった。ところで、昇温後の膜は部分破壊により、膜の歪みは緩和され、 c 軸の格子定数はバルクとほぼ同一の値、 $c = 0.4135$ nm となっ

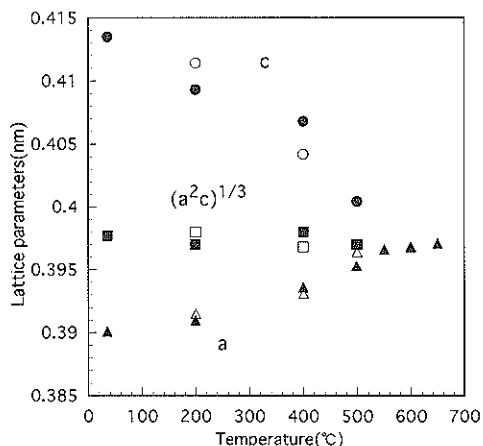


Fig. 11 Temperature dependence of lattice parameters for PbTiO₃ thin film, 360 nm thick, on miscut (001)SrTiO₃ after annealing at 600 °C (empty circle: heating cycle, solid circle: cooling cycle).

た。この部分破壊したPbTiO₃薄膜の格子定数の温度変化をFig. 11に示す。なお、これらの格子定数は(112)と(211)を用いて求めた。同図に示すごとく、バルクと類似の500 °C付近での正方晶から立方晶への転移が見られる。

本実験と同様、キュリー点以上でも格子定数の温度による変化がほとんど見られない結果がBaTiO₃薄膜で報告されている¹²⁾。しかし、PbTiO₃薄膜の格子定数が温度によって変化する結果が、正規カット基板上に形成した薄膜で得られている¹³⁾。このように、格子定数が温度によって変化する膜と変化しない膜が存在するが、これは薄膜の微細構造および基板と膜の界面構造に起因していると考えられる。正規カット上の薄膜は、2次元核成長に基づいて成長し、薄膜構造に結晶粒の析出、粒界あるいは90°ドメインの存在が見られ、その膜と基板の界面はリラックスしている。一方、ミスカット基板上の薄膜は単一ドメインで、粒界や90°ドメインは薄膜に見られず、

また、基板との界面がタイトで、基板との接合力が大きいのであろう。ただ、ミスカット基板を用いても、ミスカットの角度が 0.3° 程度と小さく、基板上的テラス長が80 nm程度の長さになると、本実験では正規カット基板と同様に、2次元核成長が主体となり、ミスカット基板の特徴は見られなかった。

4. ま と め

ミスカット(001) SrTiO_3 基板上に、表面に一定周期のステップとテラスを持つ、きわめて平坦な単一ドメインの PbTiO_3 単結晶薄膜を形成することができた。その薄膜の結晶構造は、バルクの時よりもさらにc軸方向に伸長した正方晶であり、室温からキュリー一点以上に温度を上げても、c軸の格子定数はほとんど変化せず、薄膜構造と基板との界面構造が非常にタイトな膜であることがわかった。

謝 辞

本研究のAFM像は島津製作所粉川良平博士の協力で得られた。薄膜のXRD測定と微細構造の討論は、ペンシルバニア州立大学Dr. Darrell G. Schlom, Dr. Susan McKinstry, 松下テクノロジーサーチ松永利之博士の協力で進められた。ここに深く謝意を表する。本研究の一部は、NEDO環境調和型触媒プロジェクト研究の一環として行われた。

文 献

- 1) K. Wasa, T. Satoh, H. Adachi, K. Setsune, S. Trolier-McKinstry and Darrell G. Schlom: *Mat. Res. Symp. Proc.* **401**, 151 (1996).
- 2) K. Wasa, H. Adachi and M. Kitabatake: *Ferroelectrics* **151**, 1 (1994).
- 3) K. Sreenivas: "Ferroelectric Ceramics", ed. by N. Setter and E.L. Colla (Birkhauser, Berlin, 1993) p.213.
- 4) K. Wasa, T. Satoh, H. Adachi, K. Setsune and S. Trolier-McKinstry: *Proc. of the 3rd ISSP (Tokyo, 1995)* p.83.
- 5) 佐藤利文, 和佐清孝, 羽根田陽子, 田畑研二, 足立秀明, 市川 洋, 瀬恒謙太郎: *表面科学* **16**, 410 (1995).
- 6) R.K. Waits: "Thin Film Process", ed. by J.L. Vossen and W. Kern (Academic Press, New York, 1978) p.131.
- 7) F.C. Frank: *Proc. of Int. Conf. on Crystal Growth (New York, 1958)* p.411.
- 8) 菊池哲夫: 日本材料学会 第102回X線材料強度部門委員会 研究討論会資料 (1992) p.44.
- 9) G. Shirane and S. Hoshino: *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 265 (1951).
- 10) Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani and H. Terauchi: *J. Appl. Phys.* **76**, 7833 (1994).
- 11) J.S. Speck and W. Pompe: *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
- 12) H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani, K. Kamigaki, Y. Yano, T. Takahito and Y. Bando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2194 (1992).
- 13) T. Yamamoto and H. Matsuoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5317 (1994).