

非化学量論組成 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜における欠陥構造の製膜条件依存性Defect structures of off-stoichiometric SrTiO<sub>3</sub> films with change of growth conditions

JFCC<sup>1</sup>, 東大新領域<sup>2</sup>, 東大総研<sup>3</sup>, 名大工<sup>4</sup> °小林俊介<sup>1,2</sup>, 加藤丈晴<sup>1</sup>, 平山司<sup>1</sup>, 幾原雄一<sup>1,3</sup>, 山本剛久<sup>1,2,4</sup> JFCC<sup>1</sup>, Univ. Tokyo<sup>2</sup>, Univ. Tokyo<sup>3</sup>, Nagoya Univ.<sup>4</sup> °S. Kobayashi<sup>1,2</sup>, T. Kato<sup>1</sup>, T. Hirayama<sup>1</sup>, Y. Ikuhara<sup>1,3</sup> and T. Yamamoto<sup>1,2,3</sup> E-mail: s\_kobayashi@jfcc.or.jp

**【緒言】** パルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) は、代表的な薄膜作製手法の一つとして、広く利用されている。この PLD 法において SrTiO<sub>3</sub> 単結晶をターゲットに用いても、得られる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の陽イオン比 (Sr/Ti 比) は、レーザーフルーエンスに依存して変化し、また、この組成変化に伴って格子定数が膨張する [1,2]。また、不定比性に起因した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜中における欠陥構造に関して透過型電子顕微鏡による観察報告がなされてきている[3,4]。一方で、不定比性に起因する欠陥構造は、成膜温度及び雰囲気依存して変化し、それぞれの製膜条件により薄膜中に含まれる欠陥構造が変化する。その為、SrTiO<sub>3</sub> 薄膜中に形成される、不定比性に起因した欠陥構造に対する統一的な見解は得られていない。そこで、本研究では、非化学量論組成 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜に着目し、各製膜条件において形成される欠陥構造に関して系統的な知見を得ることを目的とした。

**【実験方法】** SrTiO<sub>3</sub> (001) 基板上に PLD 法により、成膜温度及び成膜雰囲気を变化させ系統的に Sr 過剰から Ti 過剰までのホモエピタキシャル SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の作製を行った。SrTiO<sub>3</sub> 薄膜中の組成はレーザーフルーエンスを制御することにより調整を行った。格子定数は XRD にて測定し、STEM を用いて欠陥構造の解析を行った。

**【結果・考察】** 図 1(a)-(c) に各成膜温度にて、Sr 過剰から Ti 過剰までレーザーフルーエンスにより組成制御を行い成膜した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の Out-of-plane XRD パターンを示す。また、図 1(d) に c 軸方向の格子膨張のレーザーフルーエンス依存性を示す。レーザーフルーエンスが減少するにつれ、格子定数が減少し、約 0.3 J/cm<sup>2</sup> 付近において格子定数が最小となり、それよりも低いレーザーフルーエンスでは、格子が膨張する。また、成膜温度に依存して、格子定数の減少が確認された。この結果は、例え同じレーザーフルーエンスを用いて成膜を行ったとしても、薄膜中に形成される欠陥構造が変化していることを示している。これらの薄膜中の欠陥構造の変化を明らかにする為、STEM 法の観察手法の一つである LAADF 法を用いて観察を行った。その結果、薄膜中に形成される欠陥構造は成膜温度に大きく依存し、変化することが確認された。具体的には、Sr 過剰薄膜では、薄膜中に形成される Ruddlesden-popper 型の積層欠陥(SrO 層)の成長方向が変化し、Ti 過剰薄膜中では Sr 空孔クラスターの形状が変化する。さらに、成膜雰囲気を变化させることで、Ti 過剰薄膜中で形成される Sr 空孔クラスターサイズが大きく変化することが見出された。各成膜温度及び成膜雰囲気による欠陥構造の変化挙動を考慮すると、製膜時の薄膜中に含まれる酸素欠損量に依存した Sr 空孔量と薄膜中に導入される欠陥構造は密接に関係していると結論づけられる。

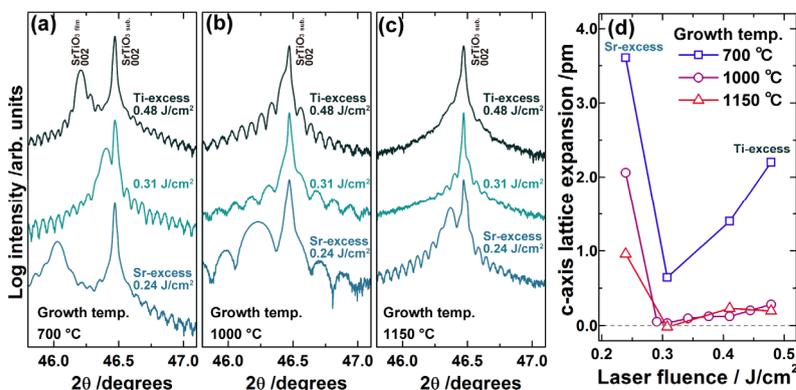


図 1 (a)700 °C、(b)1000 °C 及び(c)1150 °C において成膜を行った Sr 過剰、化学量論組成及び Ti 過剰 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の Out-of-plane XRD パターン。また、成膜時のレーザーフルーエンスをそれぞれ示す。(d)各成膜温度で成膜を行った非化学量論組成 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜における格子膨張変化。

**【参考文献】** [1] T. Ohnishi *et al.*, *Applied Physics Letters* **87**, 241919 (2005). [2] T. Ohnishi *et al.*, *Journal of Applied Physics* **103**,103703 (2008). [3] Y. Tokuda *et al.*, *Applied Physics Letters* **99**, 033110 (2011). [4] Y. Tokuda *et al.*, *Applied Physics Letters* **99**, 173109 (2011).