

C-10

Nb-SrTiO₃(100)および Nb-SrTiO₃(110)基板上に作製した CaBO₃(B=Fe,Mn)薄膜の成長と評価 Growth and Evaluation of CaBO₃(B=Fe,Mn) Thin Films Grown on SrTiO₃ (100) and (110) substrates

○大島 佳祐¹, 渡部雄太², 及川貴大², 稲葉隆哲¹,
岩田展幸³, 橋本拓也⁴, 山本寛³

*Keisuke Oshima¹, Yuta Watabe¹, Takahiro Oikawa¹, Takaaki Inaba¹,
Nobuyuki Iwata¹, Takuya Hashimoto², Hiroshi Yamamoto¹,

Abstract: CaBO_x (B=Fe, Mn) thin films were grown by Pulsed Laser Deposition (PLD) method. Targets were prepared by Pechini method. Surface of after depositions is rough by particles. We observed the specular RHEED intensity and the time for unit growth as a function of time for the CFO films grown on Nb-STO (100) and Nb-STO (110) substrates. On the Nb-STO (100) substrates, initial 5 layers grew with approximately 6.7 sec. per one layer. After 6 layers growth the period was roughly doubled to be 15.2 sec. The same result was obtained in the CFO film grown on Nb-STO (110). We evaluated X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Reflection (XRR). We expect the doubled period derived from the oxygen deficiency, but it is not clear about the too much difference of growth rate.

1. 目的・背景

本研究の目的は、酸化物人工超格子を作製し、室温において強磁性強誘電体マルチフェロイック材料を作製すること、さらに磁性を電界で制御できる巨大電気磁気効果を発現させることである。人工超格子は、二つの以上の異なった材料を交互に積層する。本報告では、超格子の一つの材料である CaFeO₃(CFO)および CaMnO₃(CMO)薄膜について報告する。超格子作製において重要な要素は、二つ以上の異なった材料を同じ条件で成長させ、原子レベルの成膜速度制御および超格子界面が原子レベルで平坦なことである。高精度の成膜速度を得るために、SrTiO₃(STO)薄膜をキャリブレーションレイヤーとして用い、STO に対する CFO、CMO 薄膜の成膜速度比を求めた。さらに、CFO、CMO 単相膜の結晶成長について報告する。

2. 実験条件

2.1 基板洗浄

成膜に使用した基板は Nb ドープした導電性基板 Nb-STO(100) (Nb:0.1wt%)、Nb-STO(110) (Nb:0.5wt%)を用いた。アセトン、エタノール、による超音波洗浄後、純水、バッファードフッ酸(BHF;pH=5.0)にて酸洗処理を行った。その後アニールを Nb-STO(100)は 900°C で 4 時間、Nb-STO(110)は 1100°C で 2 時間行った。

2.2 成膜条件

成膜条件を Table1 に示す。ヒーター温度は 670°C, 20Pa の酸素雰囲気中で KrF エキシマレーザー(λ=248nm)をエネルギー密度 2.7J/cm², 周波数 4Hz で CFO ターゲットに 19 分間照射し成膜を行った。その後、酸素雰囲気下で室温までヒーター温度を降温させアニール処理を行った。STO をキャリブレーションレイヤーとして成膜を行った際の条件はヒーター温度は 850°C, 2Pa 酸素雰囲気にした。

3. 結果

Nb-STO(100)基板上への成膜中の RHEED (Reflection high energy electron Diffraction: 反射型高速電子線回折)の強度振動を Figure1 に示す。STO を 7 層積層させた。一層当たりの Puls 数は 11.57±0.53 であった。一層積層させるごとに Intensity が回復するまでインターバルを挟んだ。ある 1 層が完全に成長し終える前に次の層が成長し始め、表面が荒れることを防ぐために行った。

Table 1 Deposit Condition

Atmosphere	O ₂
Heater Temperature [°C]	670
Laser frequency [Hz]	4
Laser Energy density [J/cm ²]	2.7
Pressure during deposition [Pa]	20

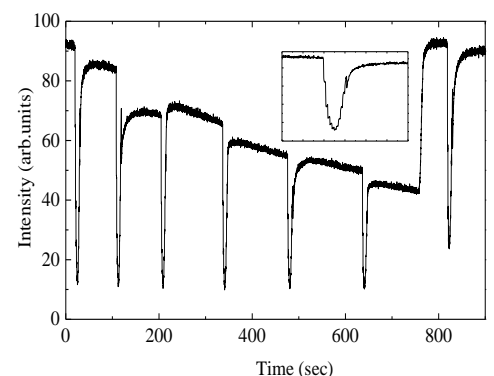


Figure 1 STO Calibration layer during deposition
The RHEED Oscillation of intensity of specular spot (solid line) in left vertical axis

Nb-STO(100)基板上へ CFO を成膜した時の RHEED 強度振動を Figure2 に示す。図の左軸は電子線の反射強度を示す。また右軸は 1 層当たりの成長時間を示している。Figure 2 の初期成長の 5 層までは、1 層当たり平均 6.7 秒で成長していた。しかし、6 層目以降は平均 15.2 秒であった。5 層目までの成長時間の約 2 倍となっていた。

Nb-STO(110)上へ CFO を成膜した時の RHEED 強度振動を Figure3 示す。CFO が 5 層まで成膜できていること確認することができた。6 層目以降は薄膜が layer-by-layer で成長していないため RHEED 強度振動が確認できなかったと考えられる。1 層あたりの成長時間は平均 5.37 秒であった。

Nb-STO(110)基板上に成膜した場合も、一層当たりの成長時間は増加していた。Nb-STO(100)を基準に成長速度比を計算すると 1.24 であった。また Nb-STO(100)、Nb-STO(110)どちら場合でも RHEED 強度振動の振幅が時間が経つにつれて下がっていた。これはある 1 層が完全に成長し終える前に次の層が成長し始めたことが原因と考えられる。

Nb-STO(100)上に CFO を成膜後の XRD を Figure4 に示す。基板ピークの高角側に CFO の薄膜ピークが確認できた。2θ - θ の回折パターンとブラッグの回折条件を用いて算出した面直の格子定数は 0.3694nm であった。CFO(002) と CFO(003)の間にピークが確認できた。これは成膜の途中で CaFeO₃ が酸素欠損を起こし Fe の価数が 3+ の Ca₂Fe₂O₅ が成長したことが原因と考えられる。CaFeO₃ と比べ Ca₂Fe₂O₅ の格子定数は 2 倍なので逆格子空間では 1/2 間隔でピークが確認できた。また 1 層あたりの成長時間が倍になった原因も CFO に比べ 2 倍の格子周期性をもつ Ca₂Fe₂O₅ の成長が原因と考えられる。

Nb-STO(100)基板上に CFO を成膜後の XRR を Figure5 に示す。Nb-STO(100)基板上に成膜した CFO 薄膜の膜厚は 23.47nm という結果が得られた。XRD から算出した格子定数と XRR から算出した膜厚よりユニット数を算出すると 63.54 層実際に成長していることが分かった。また、Nb-STO(100)のキャリブレーション結果から 1 層あたりの成長に必要な Pulse 数は 13Pulses であった。Nb-STO1 層あたりの成長に必要な Pulse 数を基準とし CFO 薄膜 1 層あたりの堆積速度比を算出すると 2.61 となった。

CMO 薄膜の結果については当日発表する。

4. まとめ

Nb-STO(100)基板上に PLD を用いて CFO 薄膜の作製を行った。成膜中の RHEED 強度振動から 1 層あたりの成長時間を求めた。

XRD 2θ - θ パターンより CFO の 1/2 周期でピークが確認できることから Ca₂Fe₂O₅ が成長したと推測している。XRD から格子定数、XRR から膜厚を算出した。それぞれ値は 0.3694nm, 23.468nm となった。この 2 つの値から 1 層成長させるのに必要な Pulse 数を算出すると 33.99Pulses という結果が得られた。また、STO のキャリブレーション結果から 1 層あたりの成長に必要な Pulse 数は 13Pulses であった。求めた STO1 層あたりの成長に必要な Pulse 数を基準として CFO 薄膜の 1 層あたりの堆積速度比を求めると 2.614 となった。

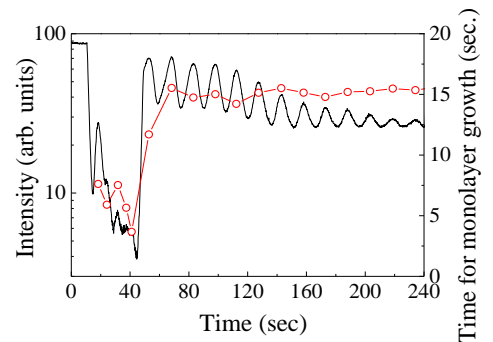


Figure 2 CFO grown on Nb-STO (100) substrate. RHEED intensity of specular spot (solid line) in left vertical axis, and time for one unit growth (open circle +solid line) in right vertical axis.

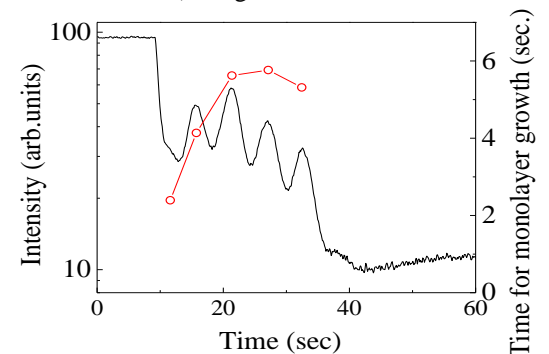


Figure 3 CFO grown on STO(110) substrate. RHEED intensity of specular spot (solid line) in left vertical axis, and time for one unit growth (open circle +solid line) in right vertical axis.

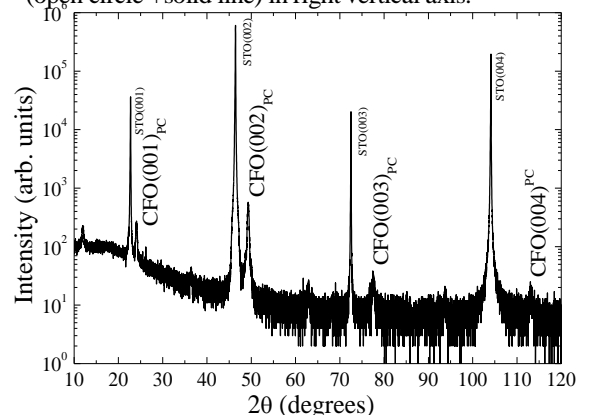


Figure 4 X-ray Diffraction of CFO on Nb-STO . Intensity of X-ray in left vertical axis.

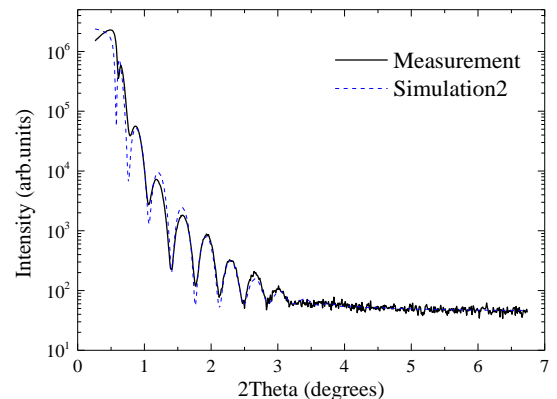


Figure 5 X-ray Reflection of CFO on Nb-STO Intensity of X-ray in left vertical axis