

C-11 パルスレーザー堆積法による BiMO_3 ($M=\text{Fe}, \text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) 酸化物薄膜の作製と評価

Preparation and Evaluation of BiMO_3 ($M=\text{Fe}, \text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition Method

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

*Takaaki Inaba¹, Yuta Watabe², Takahiro Oikawa², Keisuke Oshima¹
Nobuyuki Iwata³, Takuya Hashimoto⁴, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: BiMO ($M=\text{Fe}, \text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$) thin films were grown by pulsed laser deposition (PLD) method on Nb doped and non-doped SrTiO_3 (STO) (100) and (110) substrates. Used targets were prepared by traditional solid solution method and Pechini method. The grains of the BFO film on Nb doped STO (110) are striped grains along the [001] direction with the height of 0.5 ~ 1.0 nm bunching steps. The thickness of BFO thin film grown on STO (100) was 62.5 nm from the XRR oscillation period. Laue oscillation was clearly observed from XRD 2 θ - θ pattern of BFO thin film grown on STO (100) around STO (001) peak. The crystal structure of the BFO film on STO (100) is monoclinic with the lattice constant of $a=0.5489\text{nm}$, $b=0.5525\text{nm}$, $c=0.4071\text{nm}$, and $\beta=89.03^\circ$, and the distortion direction was along the $\langle 110 \rangle$ of STO.

1. 背景・目的

本研究の目的は、酸化物人工超格子を作製し、強誘電性強磁性マルチフェロイック特性を室温で示す物質を作製し、その磁気特性を電界印加によって制御することである。人工超格子は異なる材料 "A", "B" を交互に積層して得られる。本発表では、材料 "A" に相当する BiFeO_3 (BFO) および $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (BFMO) 薄膜について報告する。薄膜はパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法を用いて成膜した。PLD 法で作製する薄膜の質はターゲット密度に大きく依存する。ターゲットの原料である粉末の粒径をより小さくし、超高密度にすることで高品質のターゲットを作製できる。今回、ペチーニ法という科学的手法によって作製した超高密度ターゲット、及び固相反応法を用いて作製したターゲットを薄膜作製に用いた。

2. 実験方法

2.1 ペチーニ法によるターゲット作製

ペチーニ法により BFO ターゲットを作製した。秤量した酸化ビスマス Bi_2O_3 粉末を純水にて分散させ、粉末が完全に溶解するまで硝酸を滴下した。また、硝酸鉄(III)九水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を純水で溶解させた。Bi と Fe のモル比が 1:1 となるように両者を混合し、クエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、エチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) を加えた。450°C まで加熱し水分を蒸発させ有機物を完全に除去し、室温になるまで降温した。固形状となった試料を乳鉢にて約 1 時間粉砕した。その後、600°C で 10 時間仮焼し、1 時間粉砕を 3 回繰り返した。RINT-2500 (RIGAKU) を用いて X 線回折の 2 θ - θ パターン、SALD-3000S (島津製作所(株)) を用いて粒度分布を測定した。(株)豊島製作所に依頼し、作製した粉末をホットプレス法にて本焼成しターゲットを作製した。また、同様の実験、作製手順にて BFMO ターゲットを酸化ビスマス Bi_2O_3 粉末、酸化マンガン Mn_2O_3 粉末、硝酸鉄(III)九水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いて作製した。BFO, BFMO のターゲット密度は、それぞれ 95.2%, 96.6% と高密度であった。

2.2 基板洗浄

基板は、 SrTiO_3 (STO) (100) と Nb を 0.1wt% ドープした STO (Nb-STO) (110) を使用した。成膜に使用した基板はアセトン、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, 関東化学株式会社) にて酸洗処理を行った。その後、アニール処理を STO (100) は 900°C で 4 時間、Nb-STO (110) は 1100°C で 2 時間行った。

2.3 PLD 法による成膜

成膜条件を Table1 に示す。ヒータ温度 670°C, 20Pa の酸素雰囲気中で行った。ターゲット上のエネルギー密度を 2.5~2.7 J/cm²

Table1 Deposit condition

Atmosphere	O ₂
Pressure during deposition [Pa]	20
Heater temperature [°C]	670
Laser frequency [Hz]	4
Laser energy density [J/cm ²]	2.5~2.7
Target-substrate distance [mm]	55

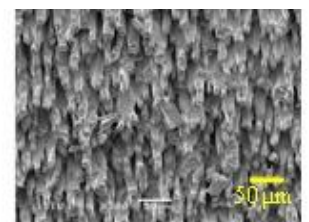
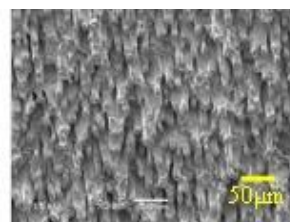


Fig.1 BFO target surface

Fig.2 BFMO target surface

1:日大理工・学部 電子情報工学科 2:日大理工・院 (前) 電子工学 3:日大理工・教員 電子情報工学科 4:日大文理・教員 物理学科

として KrF エキシマレーザを周波数 4Hz で、およそ 70nm を成長させるのに必要なパルス数を照射して成膜を行った。

3. 結果

3.1 走査型電子顕微鏡 Scanning Electron Microscope(SEM)によるターゲット表面像観察

ペッチーニ法により作製した BFO, BFMO ターゲットの成膜後の表面像を Fig.1, Fig.2 に示す。どちらも表面がピラー状に形成されていることが確認できた。

3.2 走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope : SPM)による表面像観察

STO(100)基板上に成膜した BFO と Nb-STO(110)基板上に成膜した BFO の表面像を Fig.3 に示す。STO(100)基板上に成膜した BFO は、0.5~1.5nm の高さで長方形のグレインが成長していることがわかった。Nb-STO(110)基板上に成膜した BFO 薄膜は、STO[001]に沿ってストライプ状にグレインが成長していることがわかった。また、グレインの表面にステップテラス構造が確認でき、ステップ高さが、0.5~1nm とバンチングしていることがわかった。

3.3 X 線回折(X-ray diffraction : XRD)測定

STO(100)基板上に成膜した BFO 薄膜の STO(001)周辺の XRD 2θ パターンを Fig.4 に示す。BFO のピークが、基板のピークより低角にあることがわかる。また、Nelson-Riley 関数から BFO 薄膜の面直方向の格子定数は 0.4071nm と算出できた。Laue 振動も確認でき、これは薄膜全体が均一に成長していることを示している。XRR から見積もった膜厚は 62.5nm であった。

STO(100)基板上に成膜した BFO 薄膜の Reciprocal Space Map (RSM)像(a)STO(003)周辺、(b)STO(113)周辺を Fig.5 に示す。STO(003)周辺のピークは、BFO(003)由来のピークである。STO(113)周辺に 3つのピークが確認できた。ここから BFO の格子定数が $a=0.5489\text{nm}$, $b=0.5525\text{nm}$, $c=0.4071\text{nm}$, $\beta = 89.03^\circ$ であり、STO<110>方向に歪んでいることがわかる。STO の結晶軸に合わせるように BFO が成長したため、バルクでは rhombohedral である BFO が、STO(100)のストレスを受けて $\gamma=90^\circ$ となっている。このことにより β に由来する歪みが生じて STO(100)上に成長させた BFO 薄膜は、monoclinic の結晶構造をもつと考えられる。

4. まとめ

ペッチーニ法にて作製した成膜後の BFO, BFMO ターゲットの表面像から、どちらのターゲット表面もピラー状に形成されていることがわかった。

PLD 法を用いて、STO 基板上に BMO 薄膜を成膜した。SPM 表面像から、STO(100)上にはグレインに成長しており、Nb-STO(110)上には、STO[001]に沿ってストライプ状に成長していることがわかった。STO(100)上に成膜した BFO の XRD 2θ パターンから、薄膜全体が均一に成長しており、その面直方向の格子定数は、0.4071nm となっていることがわかった。XRR から見積もった膜厚は 62.5nm であり、想定した膜厚(70nm)と比べると 10.7%の誤差であることがわかった。STO(100)上に成膜した BFO の RSM 像から、BFO は monoclinic の結晶構造で格子定数が $a=0.5489\text{nm}$, $b=0.5525\text{nm}$, $c=0.4071\text{nm}$, $\beta = 89.03^\circ$ で STO<110>に歪んでいることがわかった。

その他の物性や BFMO 薄膜については当日報告する。

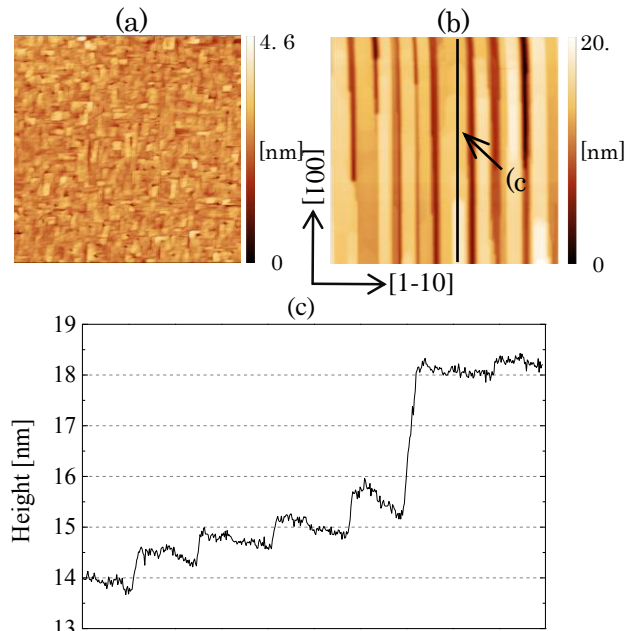


Fig.3 Surface images of BFO thin films
(a)Grown on STO(100) ($5\times 5\mu\text{m}^2$)
(b)Grown on Nb doped STO(110) ($1\times 1\mu\text{m}^2$)
(c)Raw profile of BFO thin film Grown on Nb doped STO(110)

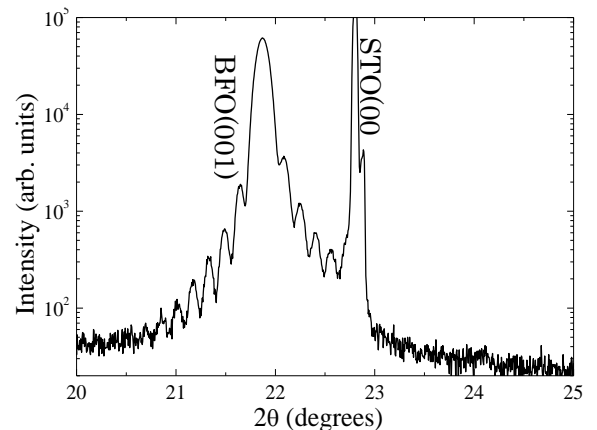


Fig.4 XRD 2θ pattern of BFO thin film grown on STO(100) around STO(001) peak

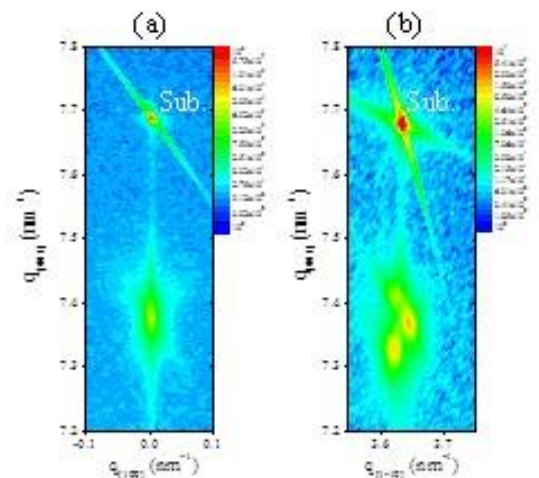


Fig.5 RSM of BFO thin film grown on STO(100)
(a) around STO(003), (b) around STO(113)