

C-12

ペロブスカイト系鉄酸化物人工超格子の原子層レベルでの成長制御
Growth Control at Atomic Layer of Perovskite Iron Based Oxide Superlattices

日大理工¹ ○渡部 雄太¹, 野呂田 健人², 土屋 善人²,
岩田 展幸³, 山本 寛³,
○Yuta Watabe¹, Kento Norota¹, Yoshito Tuchiya¹,
Nobuyuki Iwata¹, Hiroshi Yamamoto¹

Abstract : The superlattices of [7units-CaFeO₃(CFO)/5units-BiFeO₃(BFO)]₁₄ and [7units-CaFeO₃/7units-LaFeO₃(LFO)]₁₄ were grown using the pulsed laser deposition (PLD) method with high pressure RHEED equipment. The targets, prepared by the Pechini method, with the density more than 95% were used for the growth of LFO and CFO. The thickness could be controlled less than 2%. The [7units-CFO/5units-BFO]₁₄ superlattice showed the satellite peaks from -4 to +4 caused by the presence of superlattice, and Laue oscillation around those peaks in XRD measurement, indicating the excellent growth of superlattice. The lattice spacing of [7units-CFO/5units-BFO] and average lattice constant were estimated at 4.75 nm and 0.385 nm. The grown units were 6.94 and 5.32. Those values were almost same to what we expected.

1.背景・目的

本研究の目的は、酸化物人工超格子を作製し、電界印加によって超格子界面で電子移動を誘起させ、強磁性を発現させることである。これを巨大電気磁気効果と呼ぶ。そのためには、界面が原子レベルで平坦であることが必須条件である。今回、パルスレーザー堆積(Pulsed laser deposition : PLD)法により、LaFeO₃(LFO)、BiFeO₃(BFO)、CaFeO₃(CFO)単層膜及び[CFO_n/BFO_m]_L、[CFO_n/LFO_m]_L人工超格子を作製した。本実験で使用した PLD 装置には、高酸素圧下でも動作可能な反射型高速電子線回折(Reflection high energy electron diffraction : RHEED)装置が取り付けられており、電子線の反射強度をモニタリングすることで原子レベル成長が可能となる。PLD 法で作製する薄膜の質はターゲットの質に大きく依存する。原料となる粉末粒径を小さくし超高密度とすることで、質の良いターゲットを作製できる。単結晶ターゲットが最も有効であるが、現実的に不可能な場合が多い。今回、ペチーニ法という化学的手法により、各ターゲットを95%以上の超高密度で作製することに成功した。これらターゲットを用いた PLD 成膜において約50nmの薄膜を作製し、LFO では1.5%、CFO では0.8%以下の精度で膜厚を制御することができた。このように PLD 法による原子レベル成膜の環境を整備し、人工超格子を作製したので報告する。

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、LaFeO₃ ターゲットを作製した。秤量した酸化ランタン La₂O₃ 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、Fe(NO₃)₃・9H₂O を純水に溶解させた。両者を La と Fe のモル比が 1:1 になるように混合し、クエン酸 (C₆H₈O₇)、エチレングリコール(C₂H₄(OH)₂)を加えた。450°C まで加熱し水分を蒸発させた後、送風し発火させて有機物を除去し、固形状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時間粉碎し、500~900°C まで温度条件を100°C ずつ変化させて24時間仮焼を行った。粒度分布をSALD-3000S(島津製作所(株))を用いて測定した。(株)豊島製作所に依頼し、800°C で仮焼した粉末をホットプレス法にて1380°C で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CFOターゲットを硝酸カルシウムCa(NO₃)₂・4H₂O粉末、硝酸鉄(III)九水和物Fe(NO₃)₃・9H₂Oを用い、仮焼温度850°C、本焼温度1225°Cでホットプレス法にて作製した。BFOターゲットのみ固相反応法によって作製した。LFO、CFO、BFOのターゲット密度は、それぞれ98.5%、96.4%、98.8%と非常に高密度であった。

2.2 PLD 法による成膜

SrTiO₃(STO)基板をアセトン、エタノールで超音波洗浄後、バッファードフッ酸(BHF, pH=5.0)にて基板表面処理を行った。アニールを920°C、6時間行った。PLD法にてLFO単層膜、BFO単層膜、CFO単層膜、[CFO_n/BFO_m]_L、[CFO_n/LFO_m]_L

1 : 日大理工・学部 電子情報工学科 2 : 日大理工・院 (前) 電子情報工学科 3 : 日大理工・教員 電子情報工学科

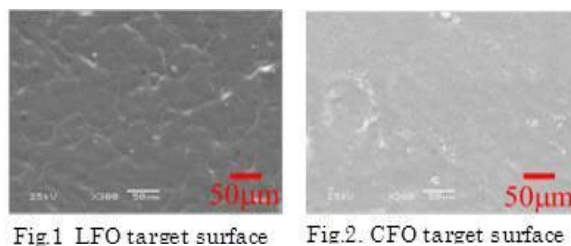
表1 成膜条件

成膜雰囲気	酸素
基板温度[°C]	670
レーザー周波数[Hz]	4
レーザーエネルギー密度[J/cm ²]	2.5
成膜時圧力[Pa]	20
ターゲット-基板間 距離[mm]	50

人工超格子を作製した。基板温度は 670°C, 成膜雰囲気は O₂, 20Pa とした。ターゲット上のエネルギー密度を 2.5 J/cm² として KrF エキシマレーザーを 4Hz で照射した。RHEED の反射光強度をモニタリングしながら原子層レベルの成長制御を行った。PLD 成膜では、同じセッティングであっても成膜ごとに成長速度に数%の誤差がある。そのため、LFO の成膜速度を基準として、その他薄膜の成長速度を微調整した。[CFO_n/BFO_m]_L においては(n, m) = (7, 5), [CFO_n/LFO_m]_L においては(n, m) = (7, 7)とし、L=14 回繰り返して成膜した。超格子作製直前に LFO を 7 ユニット成長させ成膜速度を確認し、CFO, BFO に対して所望のユニット数が成長するように照射パルス数を算出した。

3.結果

ペッチーニ法により作製した CFO, LFO ターゲットをパルスレーザー(2.5 J/cm²)にて 50 パルス照射した後の SEM 像を Fig.1, Fig.2 にそれぞれ示す。いずれもターゲット表面は非常に平坦であることがわかった。同じ表面像が得られることを 5 J/cm² まで確認した。成膜が進行しても表面は変化せず同量の原料を基板に供給出来ていることがわかる。



LFO 単層膜成膜時の RHEED 強度振動を Fig.3 に示す。明瞭な RHEED 振動が確認でき Layer-by-Layer 成長していることがわかった。振動のピーク間隔を右縦軸に示す。1 ユニット成長時間は 15.03±0.40 sec であり、±2.7%の誤差であった。ピーク間隔から 133 ユニット成長させるための照射パルス数を計算し成膜させた結果、135.4 ユニット成長していることを X 線回折の低角反射振動の周期から確認した。誤差は 1.8%であった。CFO では、誤差は 0.5%であった。非常に精度の高い成膜が行えていることを確認した。

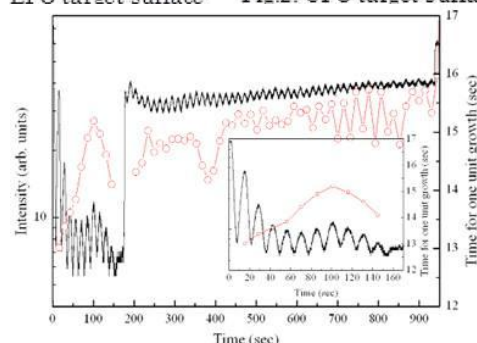


Fig.3 The RHEED oscillation during the LFO growth was clearly observed, indicating the growth of layer-by-layer.

LFO を 7 ユニット成膜し成長速度を確認した後、[CFO₇/BFO₅]₁₄ を成膜した。STO(001)周辺の XRD 像を Fig.4 に示す。基板ピーク周辺に-4 ~+4 のサテライトピーク、その周りに Laue 振動が明瞭に現れた。これらは[CFO₇/BFO₅]格子が膜全体に均一に成長していること、超格子が基板面全体に均一に成長していることを示している。Laue 振動から [CFO₇/BFO₅]格子の膜厚が 4.75 nm, 平均格子定数が 0.385 nm であることが分かった。また、ロックンカーブの半値幅は 0.073° と非常に結晶性が高いことがわかった。

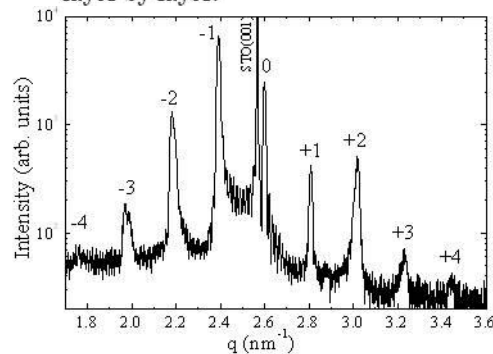


Fig.4 Satellite peaks and Laue oscillations are clearly observed around STO(001) substrate peak, indicating the almost perfect growth of superlattice.

Fig.5 に底角で測定した XRD 像を示す。この結果より、CFO, BFO の膜厚は 2.56 nm (6.94 ユニット), 2.17 nm (5.32 ユニット)と見積もれた。併せて 4.73 nm, 平均格子定数は 0.386nm となり、Laue 振動から見積もった値、サテライトピーク間隔から見積もった値とほぼ一致した。BFO 成膜においては誤差が約 6%とやや大きい、CFO は 0.9%以下の精度で成膜が行えた。

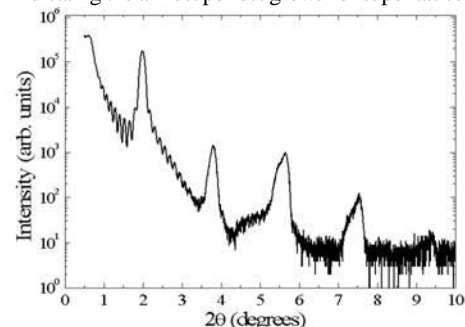


Fig.5 Reflection oscillation caused by thickness of the superlattice and [CFO/BFO] unit, measured by low angle XRD.

4.まとめ

PLD 法により、[CFO₇/BFO₅]₁₄ の人工超格子を作製した。CFO はペッチーニ法により作製した高密度のターゲットを使用した。その結果、X 線回折によりサテライトピーク、Laue 振動が確認できた。Laue 振動から算出した膜厚、平均格子定数と、低角で測定した膜厚の XRD 測定結果と比較すると CFO は 0.9%以下、BFO は約 6%の誤差であった。高い精度で成膜が行えたことを確認した。

5.謝辞

本研究は N.プロジェクト研究, 理工学部プロジェクト研究, および科研費若手(B)(21760013)の助成を受けて行われた。