

X 線回折によるペロブスカイト系酸化物薄膜の結晶構造解析

Analysis of Perovskite Oxides Thin Films using X-ray Diffraction

○岩田展幸

○Nobuyuki Iwata

Abstract: From the results of reciprocal space mapping using high resolution x-ray diffraction, the *c*-axis oriented Cr_2O_3 thin film (*c*- Cr_2O_3) showed both of $(10\bar{1}10)$ and $(1\bar{1}010)$ peaks, indicating the growth of the twin. However, *r*-oriented Cr_2O_3 thin film (*r*- Cr_2O_3) showed only $(2\bar{2}010)$ peak, indicating epitaxial growth without the twin. Both of *c*- Cr_2O_3 and *r*- Cr_2O_3 films released the stress caused by the lattice mismatch from the sapphire substrate.

1. 背景・目的

本研究の目的は、ペロブスカイト系酸化物薄膜による積層構造および人工超格子構造によって誘起される強磁性を電界によって制御することである。積層膜は、強磁性金属/*r* 面配向 Cr_2O_3 、人工超格子は $[\text{REFeO}_3/\text{AFeO}_3]$ (RE=La,Bi, A=Ca,Sr)である。

Cr_2O_3 は電界印加によって磁化が誘起される電気磁気(ME)効果を示す。一般的にその効果は非常に小さいためデバイス応用は不可能である[1-3]。一方、1957年に Meiklejohn, Bean らによって新しい磁気異方性が報告されている[4]。反強磁性体(AFM)-強磁性体(FM)界面の磁気的交換相互作用が原因でヒステリシス曲線がシフトする交換バイアス磁場(H_{EB})である。1990年代には金属積層膜において、この効果を利用した磁気抵抗効果デバイスが提案されている[5]。また、2003年に TbMnO_3 が巨大電気磁気(Giant-ME)効果(ネール温度 $T_N=41\text{K}$ 以下)を示すことが報告されて依頼急激に ME 効果に注目が集まっている[6]。近年では、ME 効果と H_{EB} を利用し、電界による磁場制御型デバイスが提案されているが、実現には至っていない[7-8]。AFM-FM 界面での磁気秩序、反強磁性ドメインを考慮していないのが原因である。

一方、両者ともバンド絶縁体である LaAlO_3 、 SrTiO_3 による人工超格子界面において、2次元電気伝導性、超伝導特性が確認され、強磁性を示唆する報告もされている[9-10]。極性/無極性界面において電氣的エネルギーが増大するため、界面を通して Ti-3d 軌道に電子移動が起こることが原因である。このように本来持ち得ない特性を超格子構造にすることで特殊な機能性を発現させることができる。特に強相関電子系酸化物である LaMnO_3 や強誘電性強磁性体の可能性を持つ BiFeO_3 (BFO) が注目を集めている[11-19]。金森-Goodenough の法則によれば、反強磁性体である

LaFeO_3 および BFO の Fe 原子にある 5 つの電子を 4 以下に減少させれば、強磁性配列が実現する可能性がある[20-21]。

本報告では、目的達成のための基本となる Cr_2O_3 、 REFeO_3 (RE=La,Bi)、 AFeO_3 (A=Ca,Sr)薄膜の結晶構造解析を中心に、高分解能 X 線回折による逆格子マップを用いて議論する。

2. 実験方法

Cr_2O_3 薄膜は DC-RF マグネトロンスパッタ法で作製した。基板は Al_2O_3 単結晶(サファイア)、ターゲットは Cr 金属を用いた。Ar: O_2 流量比を 8:2(ccm)、基板温度、スパッタ圧力を 580°C 、0.25Pa とした。 REFeO_3 、 AFeO_3 はパルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (STO)(100)基板に成膜した。ヒーター温度を 670°C 、KrF-248nm エキシマレーザーを 4Hz でセラミックターゲットに照射した。ターゲット上でのエネルギー密度は $1.9\sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ とした。成膜雰囲気は酸素分圧 13~40Pa とした。

X 線回折を Bruker, D8 Discover を用いて行った。逆格子マップ(RSM)測定は 1次元ディテクター VÅNTEC-1 を用いて 8° の 2θ を 10 s で測定した。その際、入射 X 線のスリット方向に対する傾き角を $\chi=0$ とし、面内成分を含む結晶面

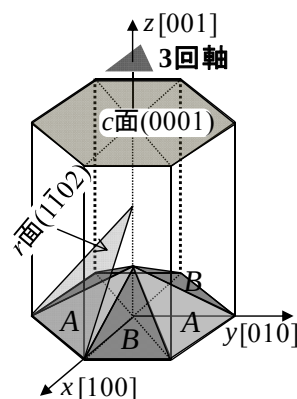


Fig.1 : コランダム構造の模式図。c 面(0001)、r 面($1\bar{1}02$) 及び、結晶面“A”, “B”を示す。z 軸に 3 回軸を持つため、等価な“A”, “B”結晶面は z 軸に対してそれぞれ 120° 回転さえるごとに観察できる。

が現れるまで ω を変化させることで薄膜の面内情報を得た。Fig.1 にサファイア、 Cr_2O_3 が属すコランダム構造(空間群: Rhombohedral, $R\bar{3}c$)の模式図を示す。c 面配向 Cr_2O_3 薄膜($c\text{-Cr}_2\text{O}_3$)の $\{10\bar{1}10\}$ 結晶面、r 面配向 Cr_2O_3 薄膜($r\text{-Cr}_2\text{O}_3$)の $\{2\bar{2}010\}$ 、 $\{20\bar{2}8\}$ について RSM 測定を行った。 $c\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に関しては z 軸方向を中心に角度 ϕ を変化させることで、図中”A”,”B”の結晶面を観察した。 $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に関しては、 r 面から結晶面”A”が Bragg 条件を満たすまで ω を傾け、 ϕ を 180° 回転させることで”B”を観察した。

3. 実験結果・考察

Fig.2 に $c\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の(a)($10\bar{1}10$)、(b)($1\bar{1}010$)に関する RSM を示す。(a) ”B”に関しては、基板、膜のピークを、(b) ”A”に関しては、膜のピークを確認した。膜の面内格子間隔は基板と一致しておらず、格子ミスマッチ(約 4%)は緩和されていた。

コランダム構造は 3 回軸を z 軸に持つため、本来”A”ではピークは現れない。双晶が成長していることを示している。

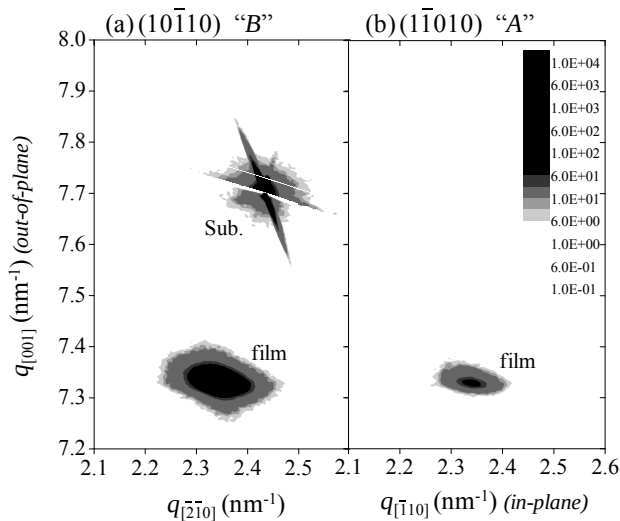


Fig.2 : $c\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の(a)($10\bar{1}10$)、(b)($1\bar{1}010$)に関する RSM。
(a)では基板と膜、(b)では膜のみのピークを確認した。

Fig.3 に $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の(a)($2\bar{2}010$)、(b)($20\bar{2}8$)に関する RSM を示す。(a) ”A”では、基板と膜のピークを確認したが、(b) ”B”ではピークは現れなかった。

$r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に関しては、 $c\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と異なり双晶が成長していないことがわかった。

REFeO_3 、 AFeO_3 の RSM 観察による結晶成長に関しては当日報告する。

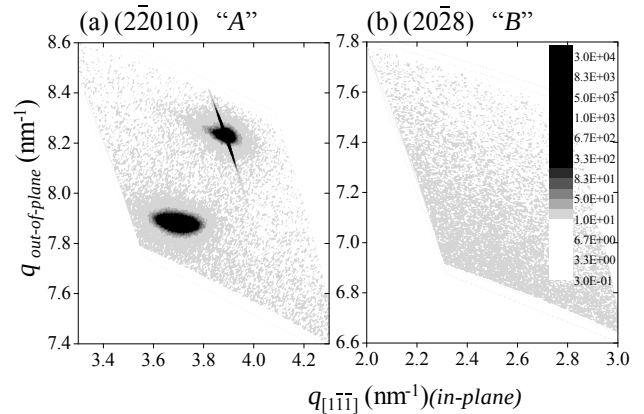


Fig.3 : $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の(a)($2\bar{2}010$)、(b)($20\bar{2}8$)に関する RSM。(a)では基板と膜、(b)では膜のみのピークを確認した。

4. まとめ

DC-RF マグネトロンスパッタ法によりサファイア基板上に Cr_2O_3 薄膜を成長させた。高分解能 XRD 回折による RSM 観察により $c\text{-Cr}_2\text{O}_3$ では双晶の成長、 $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に関しては双晶が成長せずエピタキシャル成長していることを確認した。

5. 参考文献

- [1] D.N.Astrov, J. Exptl. Theoret. Phys. 40 (1961) 1035.
- [2] E. Kita, *et al.*, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7748.
- [3] H. Wiegmann, *et al.*, Ferroelectrics 162 (1994) 141.
- [4] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (1957) 904.
- [5] S. Soeya, *et al.*, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6297.
- [6] T.Kimura, *et al.*, Nature 426 (2003) 55.
- [7] X. Chen, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 202508.
- [8] S.-H. Lim, *et al.*, J. Mag. Mag. Mater. 321 (2009) 1955.
- [9] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, Nature 427 (2004) 423.
- [10] M. Huijben, *et al.*, Adv. Mater. 21 (2009) 1665.
- [11] E. Dagotto and Y. Tokura, MRS Bulletin 33 (2008) 1037.
- [12] B. R. K. Nanda and S. Satpathy, Phys. Rev. B 78 (2008) 054427.
- [13] G. Srinivasan, *et al.*, Phys. Rev. B 65 (2002) 134402.
- [14] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nature Mater. 6 (2007) 21.
- [15] N. A. Spaldin and M. Fiebig, Science 309 (2005) 391.
- [16] M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R123.
- [17] N. A. Spaldin and R. Ramesh, MRS Bulletin 33 (2008) 1047.
- [18] Y. Tokura and S. Seki, Adv. Mater. 22 (2010) 1554.
- [19] J. Wang, *et al.*, Science 299 (2003) 1719.
- [20] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87.
- [21] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100 (1955) 564.