

M-8

**オゾンアニールを用いた PLD 法による  $AFeO_x$  ( $A=Ca, Sr$ ) 薄膜の作製**  
**Prepared of  $AFeO_x$  ( $A=Ca, Sr$ ) Thin Films**  
**by PLD method Using Ozone Annealing**

○及川貴大<sup>1</sup>, 土屋善人<sup>2</sup>, 渡部雄太<sup>2</sup>岩田展幸<sup>3</sup>, 山本寛<sup>3</sup>\*Takahiro Oikawa<sup>1</sup>, Yoshito Tuchiya<sup>1</sup>, Yuta Watabe<sup>2</sup>Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

Abstract:  $AFeO_x$  ( $A=Ca, Sr$ ) thin films were grown by Pulsed Laser Deposition (PLD) method using ozone annealing.

Volume of  $CaFeO_x$  (CFO) thin film unit cell was  $0.057410[\text{nm}^3]$ . And that of  $SrFeO_x$  (SFO) thin film unit cell was  $0.058310[\text{nm}^3]$ .

Volume error between CFO pseudocubic and film unitcell was  $+6.87\%$ . And that of SFO was  $+2.12\%$ .

Although we used ozone has strong oxidizability, volume error still exist. Ozone is easily resolved by heat, so we will deposit at lower temperature to optimize temperature condition to use ozone annealing.

### 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の電荷移動を誘起させ、強磁性を発現させることである。これは巨大電気磁気効果と呼ばれている。

鉄系ペロブスカイト酸化物である  $BiFeO_3$  (BFO) 及び  $AFeO_3$  ( $A=Ca, Sr$ ) の超格子の、 $[Bi^{3+}/O^{2-}]^{+1}/[Fe^{4+}O_2]^{0}$  界面は極性・無極性を持つ界面になっている。この界面では  $AFeO_3$  ( $A=Ca, Sr$ ) の  $Fe^{4+}$  が不安定であることから、電荷の輸送により Kanamori-goodenough 則に則った強磁性の発現が期待できる<sup>[1][2]</sup>。しかし、AFO は鉄イオンの価数が  $Fe^{4+}$  よりも  $Fe^{3+}$  をとりやすく、ペロブスカイト構造が酸素欠損を起こしたブラウンミレライト構造を持つ  $AFO_{3-x}$  となってしまう。通常、 $AFeO_3$  を PLD 法で成膜する際は超高酸素圧下での成膜が必要である。しかし、等酸素分圧  $10^{18}$  atom を持つオゾンを用いて焼結体をアニールすることで、低圧下でも酸化物薄膜の酸素欠損量を減少させることが期待できる<sup>[3]</sup>。今回、オゾンアニールを用いた PLD 法による低圧下での  $CaFeO_x$  (CFO),  $SrFeO_x$  (SFO) 薄膜を作製したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 基板洗浄

成膜に使用した基板には  $SrTiO_3$  (STO) を用いた。アセトン、エタノールによる超音波洗浄後、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  $920^\circ\text{C}$  で 6 時間行った。洗浄条件を Table.1 に示す。

#### 2.2 PLD 法による成膜

CFO, SFO とともに、基板温度  $670^\circ\text{C}$ , 20Pa の酸素雰囲気中で、KrF エキシマレーザー ( $\lambda=248\text{nm}$ ) をエネルギー密度  $2.5\text{J}/\text{cm}^2$ , 周波数 4Hz で CFO, SFO ターゲットに 15 分間照射し成膜を行った。その後、1kPa のオゾン雰囲気下、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温まで基板温度を降温させ、アニール処理を行った。成膜条件を Table.2 に示す。

Table.2 Condition for deposition

| Atmosphere                                      | $O_2$     |
|---|-----------|
| Substrate temperature [ $^\circ\text{C}$ ]      | 670       |
| Laser frequency [Hz]                            | 4         |
| Laser energy density [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] | 2.5       |
| Pressure during deposition [Pa]                 | 20        |
| Pressure during annealing [kPa]                 | 1 (ozone) |

Table.1 substrate treatment

|            |                       |    |
|------------|-----------------------|----|
|            | Acethon [min]         | 5  |
|            | Acethon [min]         | 15 |
| Ultrasonic | Ethanol [min]         | 5  |
| Cleaning   | Deionized water [min] | 30 |
|            | BHF (pH:5.0) [s]      | 60 |

### 3. 結果

#### 3.1 CFO 薄膜

表面処理後の基板表面像と、CFO 成膜後の基板表面像をそれぞれ Fig.1(a) 及び (b) に示す。(a) ではステップテラス構造が確認できるが、(b) では粒子の堆積が確認できた。

作製した CFO 薄膜の XRD  $2\theta$  パターンを Fig.2 に示す。

1. 日大理工・学部・子情 2. 日大理工・院(前) 3. 日大理工・教員・子情

薄膜である CFO のピーク位置  $\theta$  とブラッグ条件より算出した。面直の格子定数の平均値は  $0.7529[\text{nm}]$  となった。面内の格子定数いと仮定して  $0.3509[\text{nm}]$  であるとする。これらの値から算出した CFO 薄膜の単位格子の体積(Vunit)は  $0.057410[\text{nm}^3]$  となった。CaFeO<sub>3</sub> を疑似ペロブスカイト構造を持つ結晶として計算したときの Vunit が  $0.05372[\text{nm}^3]$  であることから、CaFeO<sub>3</sub> と成膜した CFO 薄膜の Vunit の誤差は+6.87%となった。

また、CFO が酸素欠損を起こして CaFeO<sub>2.5</sub> となった際に、CFO(002)と CFO(003)の間に現れるピークが見られないことから、酸素欠損が減少していることがわかった。

### 3.2 SFO 薄膜

成膜前後の基板表面像を Fig.3(a),(b)にそれぞれ示す。CFO と同様に、成膜前はステップテラス構造が確認できたが、SFO の成膜後の基板には、CFO と同様に粒子が堆積していた。

作製した SFO 薄膜の XRD2 $\theta$ - $\theta$  パターンを Fig.4 に示す。CFO と同様の計算方法から算出した面直方向の格子定数は  $0.382439[\text{nm}]$  となった。また面直の格子定数も同様に STO の格子定数である  $0.3509[\text{nm}]$  であったと仮定すると、作製した CFO 薄膜の Vunit は  $0.058318[\text{nm}^3]$  となる。立方晶を持つ SrFeO<sub>3</sub> の Vunit が  $0.05711[\text{nm}^3]$  であるので、誤差は+2.12%であることがわかった。

### 4. まとめ

オゾンアニールを用いた PLD 法により、低圧下での CFO,SFO 薄膜の作製を行った。

その後、薄膜の XRD2 $\theta$ - $\theta$  測定結果から算出した格子定数をもとに、作製した薄膜の単位格子あたりの体積を計算し、CFO・SFO をそれぞれ疑似ペロブスカイト構造に直したときの単位格子あたりの体積と比較した。その結果、CFO は+6.87%、SFO は+2.12%の誤差が生じた。この結果から、今回のオゾンアニールを含んだ成膜方法ではCaFeO<sub>3</sub>及びSrTiO<sub>3</sub>薄膜は、酸素欠損を含むCaFeO<sub>3-x</sub>、SrFeO<sub>3-x</sub>となることがわかった。しかし、CFO の XRD2 $\theta$ - $\theta$  では酸素欠損を示すピークが現れなかったためオゾンアニールによって、酸素欠損は減少していると考えられる。

### 5. 参考文献

- [1]N.Iwata,Mater.Res.Soc.Symp.Proc.(2012) in press
- [2]J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- [3]Naoaki Hayashi,Angew.chemi. **50**(2011) 12547

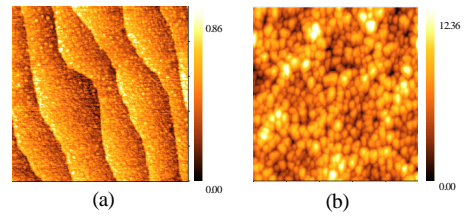


Fig.1 DFM images of CFO thin film  
(a)Before deposition (b)After deposition

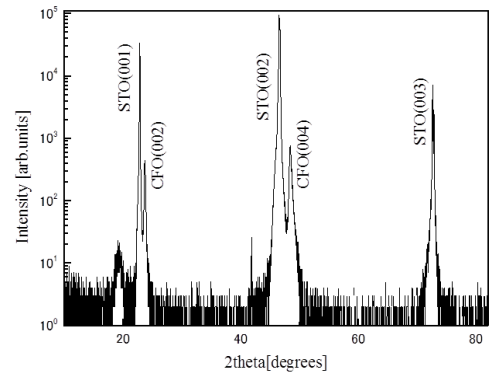


Fig.2 XRD 2theta-theta pattern of CFO thin film

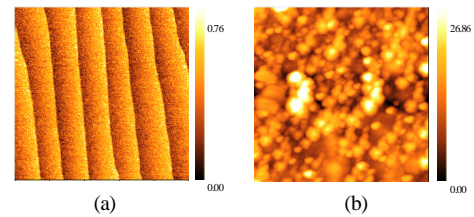


Fig.3 DFM images of SFO thin film  
(a)Before deposition (b)After Deposition

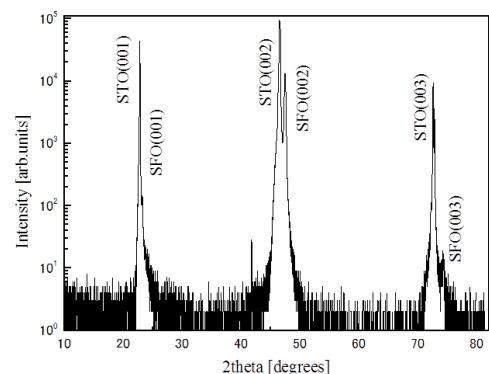


Fig.4 XRD 2theta-theta pattern of SFO thin film