

## マルチフェロイック人工超格子による新物性領域の開拓

## Novel Physics Field in Multiferroic Superlattices

○岩田展幸<sup>1</sup>、山本寛<sup>1</sup>、高瀬浩一<sup>1</sup>、高野良紀<sup>1</sup>\*Nobuyuki Iwata<sup>1</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>1</sup>, Koichi Takase<sup>1</sup>, Yoshinori Takano<sup>1</sup>

Abstract:  $[\text{CaBO}_3(\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}) / \text{REMO}_3 (\text{RE}=\text{La}, \text{Bi}, \text{M}=\text{Fe}, \text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)]$  superlattices are deposited by pulsed laser deposition method on  $\text{SrTiO}_3(100)$  substrates. In all superlattices, satellite peaks and Laue oscillation are observed in the XRD measurements, indicating that the superstructures are synthesized. The cubo-on-cube growth is achieved in the superlattices despite the large lattice mismatch. The sheet resistance and hall resistance show the anomaly behavior, which seem to have the strong relationship of magnetic interaction at the interface. The  $[\text{CaFeO}_x/\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3]$  superlattice exhibit weak ferromagnetic behavior with the Curie temperature of approximately 450K. Since the Bi-oxides are well known as a ferroelectric material, the results demonstrate the ferroelectric and ferromagnetic multiferroics are synthesized by the superlattices.

## 1. 背景・目的

2 つ以上の長距離秩序を有する物質・マルチフェロイック物質が数多く報告されている。しかしながらそのほとんどは、強誘電体であるが反強磁性体であったり、転移温度が室温以下であったりと、アプリケーションとして応用が困難である。本研究の目的は、特殊な構造を持った超構造を人工的に創り上げることによって、電界により磁化(スピン)を、磁界により電気分極を室温で制御できるマルチフェロイック物質群を作製し、超構造界面の磁氣的・誘電的性質を結晶構造と共に解明することである。本研究では、材料”A”群、”B”群を交互に積層させた酸化物人工超格子をパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。結晶成長、結晶構造、電気的、磁氣的性質について報告する。

## 2. 実験方法

材料”A”群として、 $\text{LaFeO}_3(\text{LFO})$ 、 $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ 、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3(\text{BFMO})$ 、材料”B”群として、 $\text{CaFeO}_3(\text{CFO})$ 、 $\text{CaMnO}_3(\text{CMO})$ 、 $\text{LaMnO}_3(\text{LMO})$ を選択した。ターゲットは固相反応法もしくはペッチーニ法にて作製した。例えば、LFO の場合、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (フルウチ化学、99.99%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (シグマアルドリッチジャパン、99.0%)をそれぞれ、希硝酸、純水に溶解した後混合し、クエン酸  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (和光薬品、98.0%)、エチレングリコール  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  (和光薬品、99.0%)を加えて  $450^\circ\text{C}$  まで昇温した。その後送風して発火させ有機物を蒸発させた。作製した粉末を粉砕し  $800^\circ\text{C}$  で仮焼きを行った後、ホットプレス(300kg/cm<sup>2</sup>、空気中)法にて本焼成を行った。本焼成温度は、LFO では  $1380^\circ\text{C}$  とした。

PLD 法にて薄膜および人工超格子を作製した。エキシマレーザー(KrF)248nm を 4Hz でターゲットに照射し、アブレーションを行った。ターゲット上エネルギー密度は  $2.4\sim 2.8\text{J}/\text{cm}^2$ 、アブレーション面積は  $1.6\sim 2.1\text{mm}^2$ 、ヒーター温度は  $670^\circ\text{C}$ 、酸素分圧は 20Pa、ターゲット-基

板間距離は 55mm とした。成膜中は反射型高速電子線回折(RHEED)を用いて評価した。成膜後直ちに酸素 1 気圧を導入し約  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で降温した。基板は  $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(100)$ を用いた。成膜前にバッファードフッ酸(BHF)によりエッチングし、 $900\sim 950^\circ\text{C}$  でアニールすることによって、 $\text{TiO}_2$  終端面のみを最表面に露出させた。

膜表面を走査型プローブ顕微鏡(SPM)(SII および Veeco)を用いて行った。PLD 成膜後のターゲット表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL)で行った。X 線回折(XRD)は Rigaku, RAD-C System、および 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 VANTEC-1 を用いて行った。ホール効果測定、シート抵抗測定は van der Pauw 法によって行った。磁化特性は SQUID 磁束計を用いた。

## 3. 結果・考察

## 3. 1 単相膜

図 1 に材料”A”群、”B”群に属するすべての単相膜に関する結晶構造解析結果を、面内、面直格子定数、および基板との格子ミスマッチ(%)を用いて示す。白抜き□、△がそれぞれバルクの面内、面直方向の疑似ペロブスカイト構造時での値を示す。STO は Cubic ペロブスカイト構造であって、STO 基板との格子ミスマッチを右軸に示す。■は面内[100]、◆は面内[110]、▲は面直方向の薄膜格子定数を示す。LFO は基板と面内で格子整合し Tetragonal で成長した。BFO は  $2\theta$ - $\theta$ 、RSM 測定結果から  $\langle 110 \rangle$  方向に傾いた monoclinic ( $a=0.5489\text{ nm}$ ,  $b=0.5525\text{ nm}$ ,  $c=0.4071\text{ nm}$ , and  $\beta=89.03^\circ$ )であることがわかった。BFMO は結晶面が基板面から約  $2^\circ$  傾いた Orthorhombic、もしくは Rhombohedral であった。CFO は、面内[100]に基板格子とマッチした双晶構造であった。また、初期 3~4units は、 $\text{CaFeO}_3$  であったが、その後面直方向に周期性が 2 倍の  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  となって成長し

た。CMO は格子ミスマッチが大きいので、完全に格子緩和した CMO 薄膜が成長した。格子歪みは残留していたが表面はステップ-テラス構造を示した。LMO はブラッグピークが現れず結晶構造の同定は出来なかったが、ステップ-テラス構造を示したことから Tetragonal 成長していると予想している。

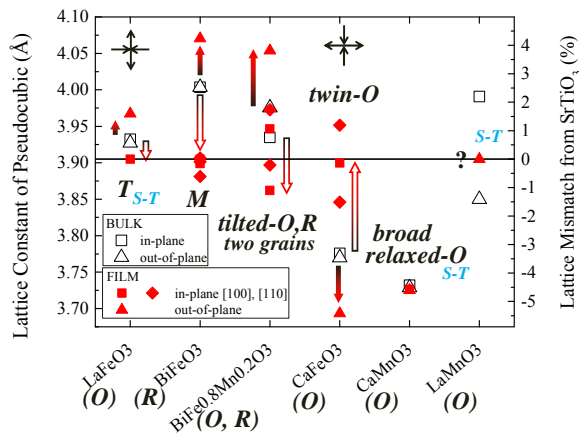


図 1: 材料”A”、”B”群の結晶構造まとめ。白抜きがバルクの疑似ペロブスカイト構造としての格子定数、塗りつぶした記号は薄膜格子定数である。矢印はバルクが薄膜になったときの変化の方向を示している。「S-T」は薄膜表面がステップ-テラス構造を示した記号である。

図 2 にペッチーニ法で作製したターゲット(95.48%の超高密度)を用いて成膜した LFO 薄膜の(a)左軸)RHEED 反射強度、(右軸)RHEED 反射強度振動間隔から計算した膜の成長速度。(b)5×5μm<sup>2</sup>の表面像、(c)成膜後のターゲット表面像(SEM 像)を示す。RHEED 反射強度振動は成膜終了時(135units)まで観測でき、成膜速度のばらつきは 3.98%と非常に均一であった。(b)表面像はステップ-テラス構造を示し、RHEED 強度振動と併せて Layer-by-Layer 成長していることがわかった。これらは(c)で示したように、ターゲット表面が成膜中常に平坦でアブレ-ションごとに等量の原料を基板に供給していた事が原因であった。

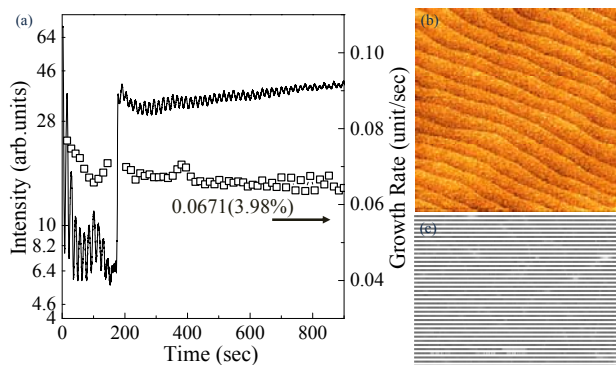


図 2:LFO の(a,左軸)RHEED 反射強度振動、(a,右軸)成長速度、(b)LFO 薄膜表面像、(c)成膜終了後のターゲット SEM 層。

上記 LFO の均一な成長速度を活かし、超格子作製のキャリブレーションレイヤーとして利用した。通常、超格子作製時には、RHEED 反射強度が振動し、1層ごとに異なった材料を堆積させることは非常に困難である。超格子作製時には、超格子の各材料と LFO との成長速度比をあらかじめ算出しておく。7units の LFO を成膜し、そのパルス数から超格子各材料のパルス数を成長速度比から計算して超格子を作製する。

### 3. 2 酸化物人工超格子

図 3 に LMO シリーズの超格子に関する表面像(上段)および RHEED パターン(下段)を示す。(a)ではステップ-テラス構造が明瞭に確認できた。(b)、(c)でもステップ-テラス構造を確認できたものの、ファセット面が多く現れた。特に(c)では長周期と考えられるような長方形のグレインがステップ端に観測できた。RHEED パターンからは、(10)、(00)、(-10)間に強度の弱い二つのストリークが観測され、長周期構造が存在していることを示していた。RSM 測定では、超格子回折が基板の面内ピークと一致し Cubu-on-Cube 成長していることを確認した。また、サテライトピークも確認したことから超構造が形成されていることがわかった。

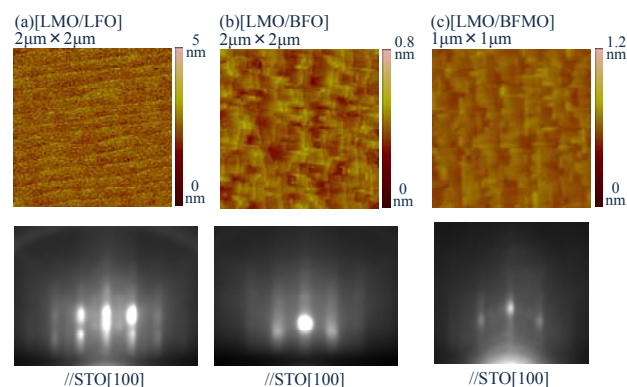


図 3:(a)[LMO/LFO]、(b)[LMO/BFO]、(c)[LMO/BFMO]超格子の表面像(上段)と RHEED パターン(下段)。低角 X 線反射(XRR)振動が明瞭に確認出来なかったため、膜厚に関する情報を取得できなかった。

図 4 に CMO シリーズの超格子に関する表面像(上段)および RHEED パターン(下段)を示す。すべての超格子においてステップ-テラス構造を確認できたが、同時に微粒子も析出していた。RHEED パターンもステップ-テラス構造を反映したストリークと微粒子による 3 次元的なスポット回折が現れた。この微粒子が何であるかは現在不明である。

図 5 に CMO シリーズの 2θ-θ パターン(上段)、XRR パターン(下段)を示す。2θ-θ パターンには、サテライトピーク、ラウエ振動が明瞭に現れた。XRR においても超格子全体の膜厚に起因する周期が短い振動と超構造に起因する周期の長い振動を重畳して観測した。非常に結晶性の良い超格子が作製されている

ことを示した。ロッキングカーブの半値幅は、それぞれ(a)0.0974°、(b)0.0736°、(c)0.0749° であって、非常に結晶性が良いことを示していた。

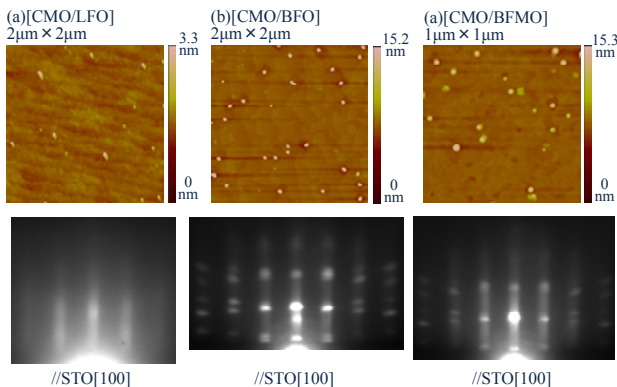


図 4 : (a)[CMO/LFO]、(b)[CMO/BFO]、(c)[CMO/BFMO]超格子の表面像(上段)と RHEED パターン(下段)。微粒子を除けば清浄なステップ-テラス構造を示していることがわかった。RHEED パターンは、その平坦性と微粒子による回折を反映していた。

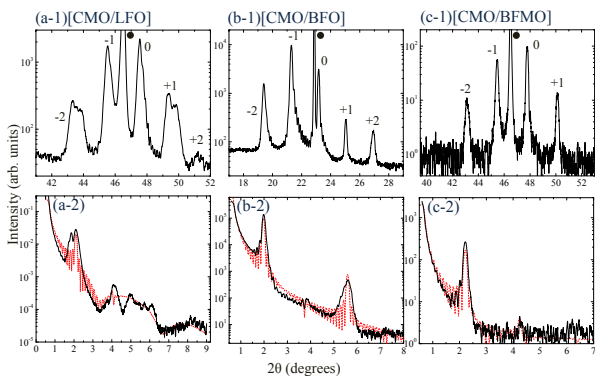


図 5 : (a)[CMO/LFO]、(b)[CMO/BFO]、(c)[CMO/BFMO]超格子の 20-θ パターン(上段)と XRR パターン(下段)。●は基板ピークである。XRR 内の点線はフィッティングデータである。

XRR データからフィッティングして求めた各相の成長ユニット数を表 1 に示す。各相とも 7units 成長させるパルス数を成長時には照射した。LFO をキャリアレーションレイヤーとしても大きな誤差があることがわかった。

表 1 : XRR 測定から算出した各相のユニット数

	[CMO/LFO]	[CMO/BFO]	[CMO /BFMO]
CMO ユニット数	5.37	6.33	5.48
REMO ユニット数 (RE=La,Bi, M=Fe, Fe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )	6.14	5.93	5.25

図 6 に [CMO/BFMO] 超格子の (a)STO(003)、(b)STO(103)、(c)STO(113)周辺の RSMs を示す。図 5(a-b,c-1)と同様サテライトピークが明瞭に確認でき

た。また面内格子定数は基板とは一致しておらず、0.382 nm であった。単相膜やバルク値の値 0.3732 nm より約 2.4%大きな値をとり歪みを感じていることがわかった。面内格子定数は異なったが Cubu-on-Cube 成長していることがわかった。[CMO/LFO, BFO]でも同様な結果を得た。

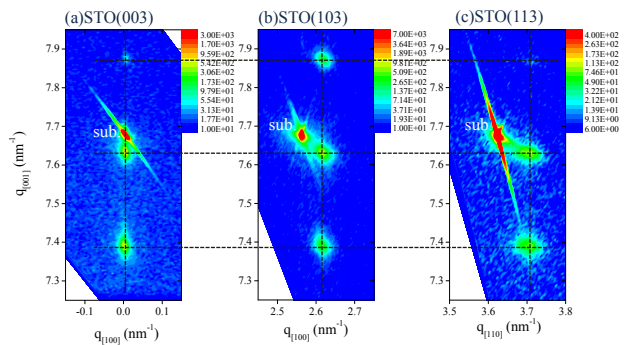


図 6 : [CMO/BFMO]の(a)STO(003)、(b)STO(103)、(c)STO(113)周辺の RSMs。(b)および(c)から計算した[100]方向の格子定数はほぼ一致したため、Cubu-on-Cube 成長していると考えられる。

図 7 に LMO シリーズ、CMO シリーズ超格子のシート抵抗を示す。また、CFO シリーズ超格子の抵抗は装置の測定限界以上の高抵抗であった。いずれも半導体的挙動を示しており、それぞれのギャップエネルギーを図中に示した。CMO シリーズ超格子のシート抵抗が小さな値を示した。REMO(RE=La,Bi, M=Fe, Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)の違いより、LMO、CMO の違いによってシート抵抗の大きさが大きく依存した。LMO、CMO 単相膜のギャップエネルギーは、0.17 eV、0.076 eV であった。図中矢印の温度でギャップエネルギーが変化していた。

i) REMO は絶縁体もしくは強誘電体であること、ii) 単相膜と超格子のギャップエネルギーが同程度であること、iii) LMO シリーズ、CMO シリーズ超格子によってシート抵抗が大きく変化すること、iv) LMO、CMO は少しのキャリアドーピングで電気抵抗が大きく減少することを考慮すると、図 7 に示したシート抵抗は主に LMO、CMO の抵抗温度依存を示していると考えて良い。しかしながら、界面での磁氣的相互作用の影響で、ギャップエネルギーが変化しているとも考えている。

図 8 にシート抵抗、ホール効果測定により算出したキャリア密度(左軸)、移動度(右軸)を示す。キャリア密度は、電気伝導が界面のみで起こっていると仮定して算出した。また、その数値は、単位格子当たりのキャリア密度である。白抜きデータがキャリア密度、塗りつぶした記号が移動度である。シート抵抗、ホール抵抗に異常が見られた温度をそれぞれ矢印で示した。すべての超格子において、温度低下とともにキャリア密度は減少した。特にギャップエネ

ルギーが変化した温度で急激な減少を示した。一方、移動度は温度低下と共に減少した。

CMO は 120K にネール温度があるものの、その温度とは関係なく異常が見られた温度が発現した。また、通常温度低下と共に移動度は上昇するが、本超格子は減少し逆の挙動をしめした。これら通常では見られない挙動に関しては、磁化測定、強誘電性特性の温度依存性を測定し議論する必要がある。

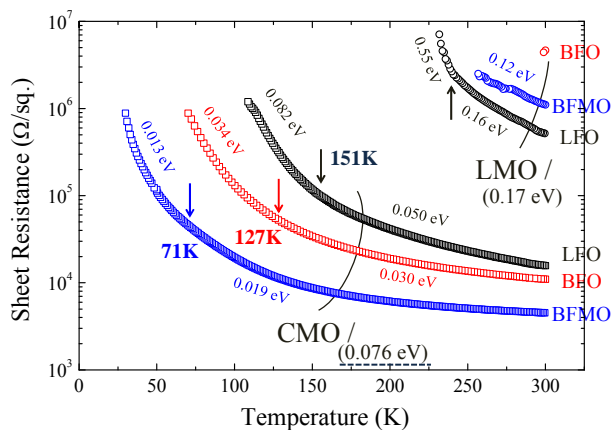


図 7: LMO シリーズ、CMO シリーズ超格子のシート抵抗温度依存性。LMO シリーズ超格子の方が大きな抵抗を示した。REMO の材料の違いより、LMO、CMO の違いによってシート抵抗は大きな違いを示した。矢印で示した温度でギャップエネルギーが変化した。[LMO/LFO]超格子では約 241K、CMO シリーズ超格子 LFO、BFO、BFMO では、それぞれ約 151K、127K、71K であった。

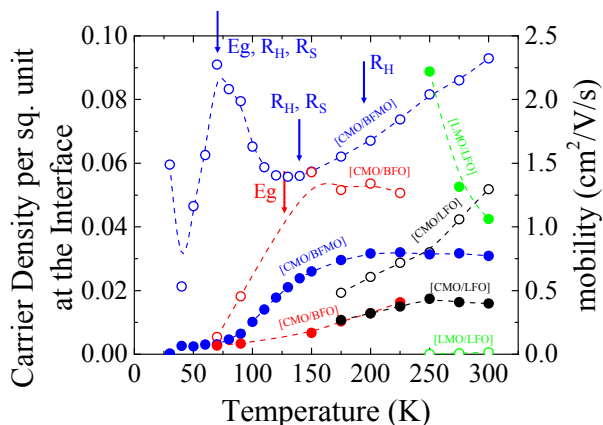


図 8: LMO シリーズ、CMO シリーズ超格子のキャリア密度、移動度の温度依存性。R<sub>H</sub>、R<sub>S</sub> はホール抵抗、シート抵抗に異常が見られた温度である。

CFO シリーズ超格子も同様に超構造が成長している結果を得ている。図 9 に[CFO/BFMO]超格子に関する磁性原子 1 個あたりの飽和磁化の温度依存性を示す。図中には 300K で測定した磁化曲線を示す。これらの結果より、弱強磁性が発現していることが

わかった。またそのキュリー温度は約 450K と推定した。

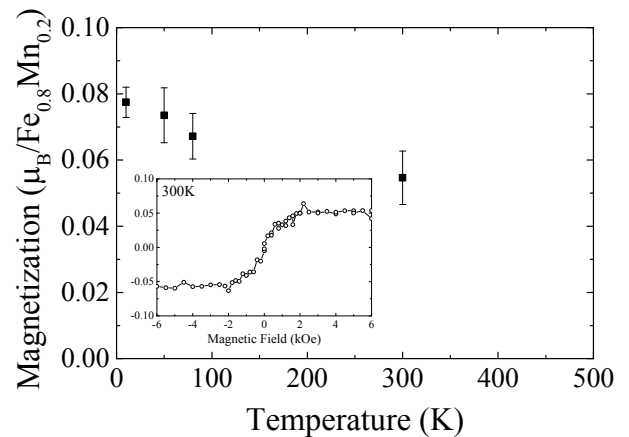


図 9: [CFO/BFMO]超格子の飽和磁化の温度依存性、および 300K における磁化曲線。

#### 4. まとめ

本研究の目的は、酸化物人工超格子を作製することで、室温で強誘電性強磁性を示すマルチフェロイック材料を作製すること。さらにその磁気特性を電界で制御できる巨大電気磁気効果を示す事である。材料”A”群として、LFO、BFO、BFMO、材料”B”群として、CFO、CMO、LMO を選択し、それぞれ PLD 方によって交互積層させ超格子を作製した。すべての超格子でサテライトピーク、ラウエ振動を観測し、良質な超構造が形成されていることを確認した。CMO シリーズ超格子においては、界面での磁氣的交換相互作用に起因すると考えられるシート抵抗、ホール抵抗の異常を観測した。[CFO/BFMO]超格子においては弱強磁性を観測し、キュリー温度は約 450K と推定した。Bi 系酸化物が強誘電性を示すことを考慮すると、強誘電性強磁性マルチフェロイック材料を作製できたと言える。

#### 5. 参考文献

- [1] A. Ohtomo, and H. Y. Hwang: Nature 427 (2004) 423-426.
- [2] M. Huijben, et al., Adv. Mater. 21 (2009) 1665-1677.
- [3] N. Iwata, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 11PG12.
- [4] N. Iwata, et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1454 (2012) 161.
- [5] N. Iwata, et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 37 (2012) 381.