

## CaFeO<sub>x</sub>、LaFeO<sub>3</sub> 単相膜および[CaFeO<sub>x</sub>/LaFeO<sub>3</sub>]人工超格子の 成膜条件最適化と電気的磁気的特性

### Optimization of Growth Condition and Electric/Magnetic Properties of CaFeO<sub>x</sub>, LaFeO<sub>3</sub> Films and [CaFeO<sub>x</sub>/LaFeO<sub>3</sub>] Superlattice

大島 佳祐<sup>1</sup> 渡部 雄太<sup>2</sup> 及川 貴大<sup>1</sup> 稲葉 隆哲<sup>1</sup> 王 春<sup>3</sup> Song Huaping<sup>4</sup>

永田知子<sup>5</sup> 橋本 拓也<sup>6</sup> 高瀬 浩一<sup>7</sup> 山本 寛<sup>5</sup> 岩田 展幸<sup>5</sup>

\*Keisuke Oshima<sup>1</sup>, Yuta Watabe<sup>2</sup>, Takahiro Oikawa<sup>1</sup>, Takaaki Inaba<sup>1</sup>, Song Huaping<sup>1</sup>,

Tomoko Nagata<sup>1</sup>, Takuya Hashimoto<sup>1</sup>, Kouichi Takase<sup>1</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>1</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>1</sup>,

#### Abstract:

CaFeO<sub>x</sub> (CFO) and LaFeO<sub>3</sub> (LFO) thin films were grown by pulsed laser deposition (PLD) method at different pressure, 1 Pa and 20 Pa. In the  $2\theta$ - $\theta$  diffraction pattern of CFO thin film, extra peaks were observed between film peaks. These extra peaks may suggest the growth of CFO<sub>2.5</sub> having doubly enlarged lattice constant perpendicular to the surface. The crystal quality of the thin films prepared in each pressure was estimated by the rocking curve measurement and calculation of the full width at half maximum (FWHM). As for CFO, crystal quality was much improved (40% in FWHM) by depositing in low pressure, 1 Pa. LFO crystal quality kept high quality with the changing during deposition pressure.

#### 1. 背景・目的

CaFeO<sub>x</sub> と LaFeO<sub>3</sub> はどちらも非磁性であるが、[CaFeO<sub>x</sub>/LaFeO<sub>3</sub>]人工超格子の界面で原子拡散・電子移動が起こることにより、超交換相互作用に基づいて強磁性的な相関が形成されることを期待している。超格子作製において重要な要素は、超格子界面が原子レベルで平坦なことであるため、二つ以上の異なった材料を同じ条件で成長させ、原子レベルで成膜速度を制御する必要がある。本報告では CaFeO<sub>x</sub>、LaFeO<sub>3</sub> 単相薄膜の結晶性、電気的特性から評価を行い成膜最適条件の探索および探索した最適条件下における[CaFeO<sub>x</sub>/LaFeO<sub>3</sub>]人工超格子の作製および電気的磁気的特性について報告する。

#### 2. 実験条件

##### 2.1 基板処理条件

成膜に使用した基板は SrTiO<sub>3</sub> (STO) に Nb ドープした導電性基板 Nb-STO(100) (Nb:0.1wt%)である。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)にて酸洗処理を行った。その後アニールを 920 °C、4 時間で行った。

##### 2.2 成膜条件

成膜条件を Table1 に示す。ヒーター温度は 670°C、成膜時の内圧を 0.1~20Pa の酸素雰囲気中で KrF エキシマレーザー( $i=248\text{nm}$ )をエネルギー密度 2.4J/cm<sup>2</sup>、周波数 4Hz で CFO および LFO ターゲットに照射し成膜を行った。所望の膜厚となるよう成長様式を反射型高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)を用いてモニタリングした。その後、酸素雰囲気下で室温までヒーター温度を降温させアニール処理を行った。

##### 2.3 評価方法

成膜中の表面状態、成長様式を RHEED を用いてモニタリングした。成膜後の薄膜表面を走査型プローブ顕微鏡(SPM, SII)で観察した。薄膜の膜厚評価のため、Burker D8 Discover を用いて X 線反射測定(XRR)を行った。格子定数および結晶性の評価には、Burker D8 Discover を用いた  $2\theta$ - $\theta$  スキャン、Rocking Curve、VÅNTEC-1 を用いた逆格子マップ(Reciprocal space mapping; RSM)測定を行い評価した。膜面直方向のリーク電流は 6430 型サブフェムトアンペアリモートソースメータ(KEITHLEY)を用いて測定した。磁気特性を磁気特性測定装置(MPMS3:Quantum Design)を用いて測定した。

1: 日大理工・院(前)・電子工学 2: 日大理工・院(後)・電子工学 3: 日大理工・学部・子情 4: 電子工学・その他・ポスドク

5: 日大理工・教員・電子 6: 日大理工・教員・物理 7 日大理工・教員・物理

表 1 成膜条件

雰囲気	O <sub>2</sub>
ヒーター温度 [°C]	670
レーザー周波数[Hz]	4
レーザーエネルギー密度 [J/cm <sup>2</sup> ]	2.4
成膜時の内圧 [Pa]	0.1~20

### 3. 実験結果

図 1 に成膜時の内圧 1Pa および 20Pa で STO 基板上に成膜した CFO 薄膜の XRD 2θ-θ パターンの測定結果を示す。どちらの成膜条件で成膜した場合でも、基板ピークおよびその高角側に薄膜のピークを確認した。また薄膜ピーク間に 1/2 周期でエキストラピークを確認した。これは CFO<sub>3</sub> が酸素欠損を起こし面直方向への格子周期性が CFO<sub>2.5</sub> が成長したことが原因であると考えている<sup>[1][2]</sup>。最もピーク強度の高い CFO(002)<sub>pc</sub> 付近で Rocking Curve 測定を行った。ここで添え字の PC は pseudo cubic での指数を表す。ピーク強度に対する半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)を比較すると成膜時の内圧 1Pa の場合の FWHM は 0.070°, 成膜時の内圧 20Pa の場合の FWHM は 0.122° であり、40%の差が生じた。成膜時の圧力を下げることで結晶性が向上することがわかった。

図 2 に成膜時の内圧 20Pa および 1Pa で成膜した LFO 薄膜の XRD 2θ-θ パターンの測定結果を示す。どちらの成膜条件で成膜した場合でも、基板ピークおよびその低角側に薄膜のピークを確認した。最もピーク強度の高い LFO(002)<sub>pc</sub> 付近で Rocking Curve 測定を行った。ピーク強度に対する半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)を比較すると成膜時の内圧 1Pa の場合、FWHM は 0.071°、成膜時の内圧 20Pa の場合 FWHM は 0.081° となり、成膜時の内圧を上げた場合でも高い結晶性を保っていた。

さらに細かい成膜条件探索結果、および最適条件における CFO,LFO 単相薄膜、[CFO/LFO]人工超格子の作製、特性評価の結果については当日報告する

### 4. まとめ

成膜中の内圧を変化させ、CFO および LFO 単相薄膜の成膜条件の最適化を行った。CFO 薄膜において、XRD 2θ-θ 測定結果より酸素欠損を起こした CFO<sub>2.5</sub> が成長していると考えている。

図 3 に作製した薄膜の Rocking Curve 測定による半値幅の変化を示す。CFO 薄膜作製において、成膜時の内圧を 20Pa から 1Pa へ下げることで Rocking Curve の FWHM が 40%減少し、結晶性が向上していることが分かった。また LFO 薄膜は成膜時の内圧を変化させた場合においても高い結晶性を保っていた。

### 5.参考文献

[1] H.D. Zhou, J.B. Goodenough: Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3679–3685

[2] Satoru Inoue, Masanori Kawai, Noriya Ichikawa, Hiroshi Kageyama, Werner Paulus & Yuichi Shimakawa : Nature Chemistry 2, (2010) 213

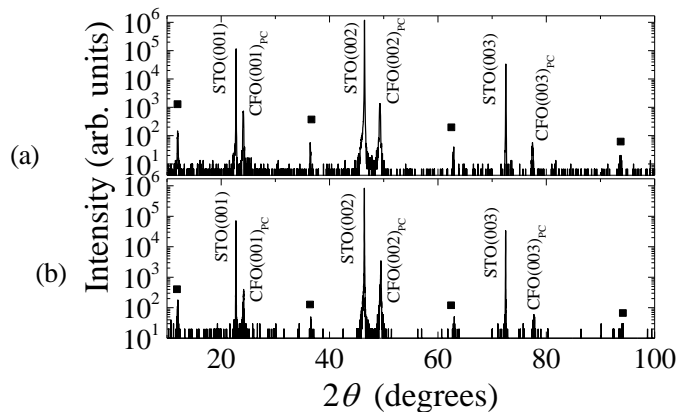


図 1 成膜時の内圧 20Pa, 1Pa で成膜した CFO 薄膜の XRD 2θ-θ パターンの測定結果

(a)成膜時内圧 20Pa (b)成膜時内圧 1Pa

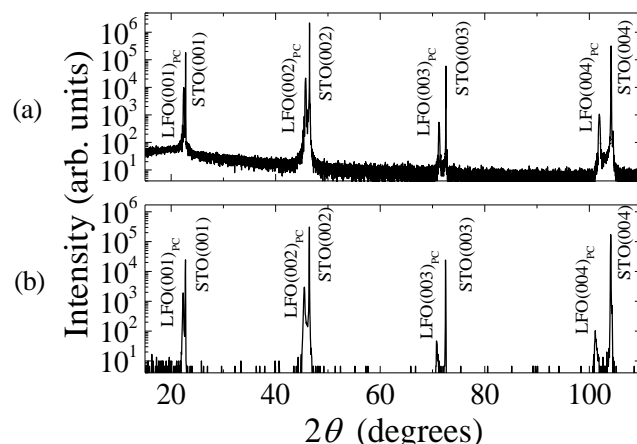


図 2 成膜時の内圧 20Pa, 1Pa で成膜した LFO 薄膜の XRD 2θ-θ パターンの測定結果

(a)成膜時内圧 20Pa (b)成膜時内圧 1Pa

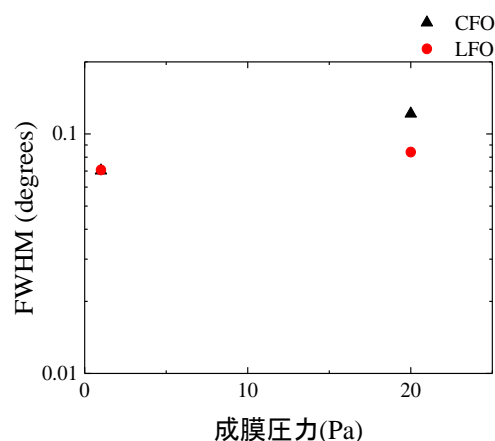


図 3 成膜時の内圧 20Pa, 1Pa で成膜した CFO,LFO 薄膜の FWHM

(a)成膜時内圧 20Pa (b)成膜時内圧 1Pa