

S1-6

ペロブスカイト系酸化物薄膜および人工超格子の電氣的・磁氣的特性 光・電気・磁気制御による超高速応答材料実現を目指して

Electric and Magnetic Properties of Perovskite Related Oxides Films and Suprlattices

For Fabrication of Novel Materials Controlled Optically, Electrically and Magnetically in an Ultra-High Speed

岩田展幸

Nobuyuki Iwata

Abstract: Superlattices of $[\text{CaFeO}_x (\text{CFO}) / \text{BiFeO}_3 (\text{BFO})]$, $[\text{CFO} / \text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3 (\text{BFMO})]$, and $[\text{CaMnO}_3 (\text{CMO}) / \text{BFMO}]$ are synthesized on $\text{SrTiO}_3(110)$ and/or $\text{STO}(001)$ substrates using pulsed laser deposition method. All of superlattices show ferromagnetic interaction above room temperature even though bulk BFO has antiferromagnetic material. The Curie temperatures are estimated at 620K, 450K, and 390K, respectively.

1. はじめに

本研究の目的および課題は、光・電気・磁気制御による超高速応答材料を作製し、その応答速度限界およびメカニズムを解明することである。強誘電性(FE)および磁性の長距離秩序がカップルした材料系において、超短パルス光を照射した場合、FE および磁性がどのような時間応答性を示すかを明らかにする。用いる材料は、ペロブスカイト系酸化物の単相薄膜、積層膜および人工超格子(ヘテロ構造)である。しかし、FE および強磁性(FM)を室温以上で同時に示す酸化物はほとんど無く、原子レベルでデザインした特殊な材料設計と作製手法が要求される。第一原理計算によって材料設計を行い、電子分布、スピン配列を明らかにする。同時に、金森-Goodenough の法則に従って、FE および FM を室温以上で同時に示す材料群を予想し、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて原子レベルで制御したヘテロ構造を作製する。これらヘテロ構造には FE と FM が別個にオーダーしただけの系ではなく、それぞれに大きな相関がある巨大電気磁気(Giant-ME)効果を示す系を探索する。また、ヘテロ構造には予想した FE、FM とは異なる秩序が観測されるため、*in-situ* 光電子分光(PES)法によって、2次元電子分布(角度分解光電子分光: AR-PES)およびスピン分極(スピン偏極光電子分光: SR-PES)を、得にヘテロ構造界面において明らかにする。マクロな FE、FM 特性および精密な結晶構造解析と併せてヘテロ構造材料群の特性とミクロな立場からその原因を明らかにする。これらを基本とし、超短パルス光による超高速応答デバイス作製だけでなく、光によって励起された信号を伝搬させ、電氣的に取り出す超高速・超低消費電力デバイスの開発も視野に入

れて検討する。

数多くあるヘテロ構造の中で、本発表では、Bi 系ペロブスカイト構造を含む人工超格子の電氣的・磁氣的性質について報告する。BiFeO₃ (BFO)は 6s 軌道の電子が酸素との共有結合成分を含み FE の起源となるが、反強磁性(AFM)秩序をもつマルチフェロイックである。一方、BFO と CaBO₃ (B=Fe, Mn)との人工超格子においては、酸素を媒介として、 $3d^5-3d^4$ の FM 的超交換相互作用が働くと考えられる。また、電氣的極性/非極性界面の存在および Fe⁴⁺($3d^4$)の不安定性によって、電界印加による界面を通じたキャリア移動によって $3d^5-3d^4$ の FM 的相互作用を制御(Giant-ME 効果)できる可能性がある。

2. 実験方法

STO(001)、(110)基板をアセトン、エタノールで超音波洗浄を行った後、純水に 30 分間浸漬し超音波を印加した。続いて、緩衝フッ酸溶液(BHF: pH=5.0)に浸し、45 秒間、超音波を印加した。BHF での洗浄処理後、基板によって、920°C、6h、もしくは 1100°C、2h アニール処理を行った。成膜には KrF エキシマレーザーを使用したパルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition: PLD)法を用いた。基板は基板ホルダーに Ag ペーストを用いて固定した。ターゲットと基板間の距離は 55mm とした。レーザーアブレーションによって発生したプルームの中央が基板と当たるようにレーザー位置、ターゲット位置を調整した。基板温度、アブレーション繰り返し周波数、ターゲット上レーザーエネルギー密度、成膜中酸素圧力は、670°C、4Hz、 $2.5 \pm 0.2 \text{ J/cm}^2$ 、20Pa とし、成膜後 1 気圧の酸素を直ちに導入し

10°C/min で降温した。人工超格子はすべて、各相を 7 ユニット交互に 14 回積層して作製した。LaFeO₃ (LFO)、CaFeO_x (CFO)については、ペッチーニ法によって準備した粉末を用いて作製したターゲット、その他は、固相反応法およびペッチーニ法を用いた。

基板および薄膜表面評価に走査型プローブ顕微鏡 (SPM, SII : SPA400)、結晶構造解析には、低角入射による X 線反射測定(XRR)、 2θ - θ 測定、ロッキングカーブ測定、 2θ - ω による逆格子マップ(Reciprocal Space Map: RSM)描画 (BRUKER AXS D8 DISCOVER)を行った。膜面直方向のリーク電流を 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。磁気特性に磁気特性測定装置 (MPMS3:Quantum Design)を用いた。

3. 実験結果・考察^[1-2]

Fig.1 に STO(110)基板上に作製した[CFO/BFO]人工超格子の 350K における磁気特性を示す。常磁性成分、反強磁性成分、反磁性成分はあらかじめ減算した。室温以上の高温においても自発磁気モーメントを観測した。自発磁気モーメントの温度変化を Fig.2 に示す。また、ブリルアン関数を用いて、全角運動量 $J=5/2$ と仮定し、強磁性キュリー温度を見積もったところ、620K と大幅に室温を超える値を得た。STO(100)上の[CFO / BiFe_xMn_{1-x}O₃ (BFMO)], [CaMnO₃ (CMO) / BFMO]人工超格子においては、450K、390K と同様に室温以上となった。BFO バルクは反強磁性体であるが、BFO を含む人工超格子が強磁性成分を示し、そのキュリー温度が室温より遙かに高いことは、界面における強磁性的結合が起因すると考えている。その他の人工超格子および電気特性の詳細な結果・議論は当日報告する。

4. まとめ

光・電気・磁気制御による超高速応答材料を作製し、応答速度限界およびメカニズムを解明するために本研究はスタートした。本発表では基本となる Bi 系ペロブスカイト酸化物を含む人工超格子の磁気的特性について報告した。STO(110)基板上に作製した[CFO/BFO]人工超格子のキュリー温度は 620K と室温より遙かに高い温度を示した。同様に、STO(100)上の[CFO / BiFe_xMn_{1-x}O₃ (BFMO)], [CaMnO₃ (CMO) / BFMO]人工超格子においては、450K、390K と同様に

5. 参考文献

- [1] Nobuyuki Iwata, Yuta Watabe, Takahiro Oikawa, Kouichi Takase, Mark Huijben, Takaaki Inaba, Keisuke Oshima, Guus Rijnders, and Hiroshi Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 05FB20.
- [2] Yuta Watabe, Nobuyuki Iwata, Takahiro Oikawa, Takuya Hashimoto, Mark Huijben, Guus Rijnders and Hiroshi Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 05FB12

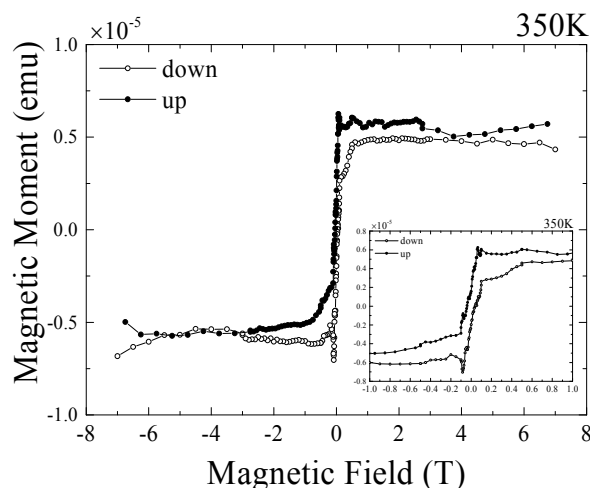


Figure 1 : [CFO/BFO]人工超格子の 350K における磁気モーメントの磁場依存性。磁場は面内に印加した。黒丸は磁場を上昇させたときに測定した。白丸は磁場を減少させたときに測定した値を示す。

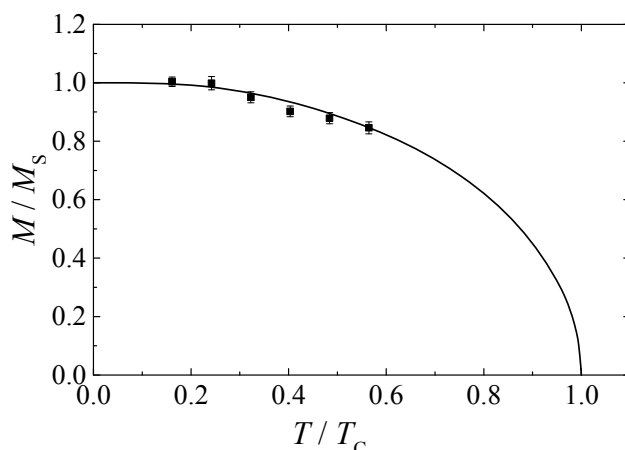


Figure 2 : [CFO/BFO]人工超格子の飽和磁気モーメントの温度依存性。 M_S は 0K での飽和磁気モーメント、 T_C は予想した強磁性キュリー温度である。各軸は M_S 、 T_C で規格化した値である。ブリルアン関数を用いて、全各運動量 $J=5/2$ と仮定して T_C を見積もった。