

[[CaFeO_x]_n/(LaFeO₃)_n]_m ($n=1, 3, 5, 7, m=14$ for all of n , and $m=98, 33, 20$ for $n=1, 3, 5$) 人工超格子の
精密な膜厚制御手法の開発

Improvement of Accurate Control of Thickness of Each Layer of [[CaFeO_x]_n/(LaFeO₃)_n]_m ($n=1, 3, 5, 7, m=7$ for all of n ,
and $m=98, 33, 20$ for $n=1, 3, 5$) Artificial Superlattice

○大橋 祥平¹ 松山 裕貴¹ 大島 佳祐² 稲葉 隆哲² 王 春² 張 琦² 渡部 雄太³ 橋本 拓也⁴
宋 華平⁵ 永田 知子⁶ 山本 寛⁶ 岩田 展幸⁶

*Shohei Ohashi¹, Hiroataka Matuyama¹, Keisuke Oshima², Takaaki Inaba², Chun Wang², Chang Ki², Yuta Watabe³,
Kouichi Takase⁴, Takuya Hashimoto⁵, Song Huaping⁶, Tomoko Nagata⁷, Hiroshi Yamamoto⁷, Nobuyuki Iwata⁷

Abstract: [(CaFeO_x)_n/(LaFeO₃)_n]_m ($n=1, 3, 5, 7$) superlattice (SL) are deposited by pulsed laser deposition (PLD) method. We deposited two kinds of SLs. One is a SL with different number of interface with same thickness to [7units/7units]14cycles ([7/7]14) ($n=7, m=14$, approximately 75 nm). They are [5/5]20 and [3/3]33. We were able to control the film thickness of them so that the error is within 0.5 units. The other is a SL with different thickness and with same number of interface. They are [5/5]14 and [3/3]14. We were not able to control the film thickness of them so that the error is within 0.5 units. In these result, I guess changing film thickness affect controlling growth of SL with deposition of unit level.

1. 背景・目的

我々の最終目的は [(CaFeO_x)_n/(LaFeO₃)_n]_m人工超格子を作製し、室温において強磁性および強誘電性を同時に発現させることである。そのためには、原子レベルでの成長制御が必要である。

本研究の目的は unit 数 n および cycle 数 m を変えた人工超格子[(CaFeO_x)_n/(LaFeO₃)_n]_m($n=1, 3, 5, 7, m=14$ for all of n and 98,33,20 for $n=1,3,5$)を作製し、超格子薄膜の成長過程を比較すること、および膜厚の精密な制御手法を開発することである。

2. 実験方法

2.1 基板処理条件

成膜に使用した基板は SrTiO₃(STO)および STO に Nb をドーピングした Nb-SrTiO₃(NSTO)(Nb : 0.1wt%, 0.5wt%) である。STO および NSTO とともに、アセトン 5min、15min エタノール 5min で超音波洗浄後、純水 30 分、BHF にて酸洗処理を行った。BHF の時間は STO は 20sec、NSTO は 40sec にて行った。

2.2 成膜条件

成膜はパルスレーザー堆積(Pulsed Lazer Deposition : PLD)法により行った。

基板表面で、より良質なステップテラス構造を得るため、超格子の成膜の前に、使用する基板と同様の材料(STO、NSTO)をバッファー層として 7 層成膜した。

成膜条件を Table 1 に示す。

Table 1 成膜条件

雰囲気	O ₂
ヒータ温度[°C]	670
レーザー周波数[Hz]	4
レーザーエネルギー密度[J/cm ²]	2.7
成膜時の内圧[Pa]	20

20Pa の酸素雰囲気中において、ヒータ温度を 670 °C、とし、KrF エキシマレーザーをエネルギー密度 2.7[J/cm²]、周波数 4[Hz] で CaFeO_x(CFO) および LaFeO₃(LFO)ターゲットに照射し成膜を行った。成膜中は反射型高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)を用いて反射強度および RHEED パターンをモニタリングしながら、レーザーパルス数を確認した。

2.3 パルス数の決定

本実験では、CFO および LFO の成長を所望の unit 数成長させるために必要なパルス数を、直前に作製した超格子の X 線反射率測定(X-ray Reflectionj : XRR)の結果をフィッティングすることに求めた。直前に成膜した超格子の XRR 結果より得られた超格子 1unit あたりの膜厚および、次に成膜する超格子のバッファー層 7units 成膜に必要な総パルス数から、CFO および LFO それぞれの成膜に必要なパルス数を計算した。

2.4 評価方法

成膜中の表面状態および成長様式は RHEED を用いてモニタリングした。成膜後の薄膜の表面像は原子間

力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM, DIMENSION iCON, Bruker)を用いて観察した。薄膜の膜厚評価およびフィッティングによる膜厚計算のために X'Pert³ Powder(PANalytical)を用いて XRR、 2θ - θ スキャンを行った。

3. 実験結果

$n = 7, m = 14$ の [7units/7units]14cycles : [7/7]14(界面の数は 13)に対して、膜厚不変で界面の数を変化させたもの([1/1]98, [3/3]33, [5/5]20)の 3 通り、界面の数不変で膜厚を変化させたもの([3/3]14, [5/5]14)の 2 通りを作製した。

Figure 1 に所望の unit 数に対して、実際に作製した超格子から得られた unit 数との比を超格子の種類別に分けたグラフを示す。

[7/7]14 に対して膜厚不変で界面の数を変化させた、[5/5]20 では CFO および LFO で $5\text{units} \pm 0.5\text{units}$ 以内の unit 数の差があった。[3/3]33 では、LFO においては $3\text{units} + 0.15\text{units}$ 程度であった。対して CFO においては、 $3\text{units} - 0.38\text{units}$ ほど小さかった。これらから、膜厚不変で界面の数を変化させる場合には 0.5units 以内での制御ができたと考える。界面の数を不変で膜厚を変化させた、[5/5]14 において、LFO は $5\text{units} \pm 0.13\text{units}$ 以内であった。CFO では $5\text{units} - 1\text{unit}$ の差があった。[3/3]14 においては、LFO で最大 $3\text{units} + 0.6\text{units}$ 、CFO でも $3\text{units} - 0.6\text{units}$ であり、共に 0.6units 程ズレていた。これらの結果より、誤差 0.5units 以下での成長制御には、超格子の膜厚の影響が大きく、界面の数からの影響は少ないと考えている。

Figure 2 は Figure 1 を横軸左側を成膜日早い超格子薄膜として並べ替えたグラフである。赤い折れ線と青い折れ線はそれぞれ CFO および LFO を所望の unit 数成長させるために必要な総パルス数を示している。

$n = 5$ においてはサイクル数 m に関係なく、 $n = 5$ 一定で超格子を続けて成膜することで、CFO および LFO それぞれの所望の unit 数と実際に成膜された超格子の unit 数との差が小さくなることが確認できる。 $n = 3$ でも同様なことが言えると考えている。同時に、unit 数 n を変えた直後の結果では予定の unit 数から大きく外れている。これらの結果より、直前に成膜した超格子が、次の成膜に影響していると考えている。

その他の結果の詳細については当日報告する。

4. まとめ

PLD 法によって unit 数およびサイクル数の異なる [(CFO) n /(LFO) n] m 人工超格子を作製した。Figure 1 か

ら膜厚不変で界面の数を変化させた[5/5]20、[3/3]33 では 0.5units レベルでの成長制御ができ、界面の数不変で膜厚を変化させた場合には成長制御はできていないと考える。以上より誤差 0.5units 以下での成長制御には、超格子の膜厚の影響が大きく、界面の数からの影響は少ないと考えている。Figure 2 より、 n の値を一定下で超格子を続けて成膜することで、CFO および LFO それぞれの所望の unit 数と実際に成膜された超格子の unit 数との差が小さくなることが確認できる。unit 数 n を変えた直後の結果では予定の unit 数から大きく外れている。これらの結果より、直前に成膜した超格子が、次の成膜に影響していると考えている。

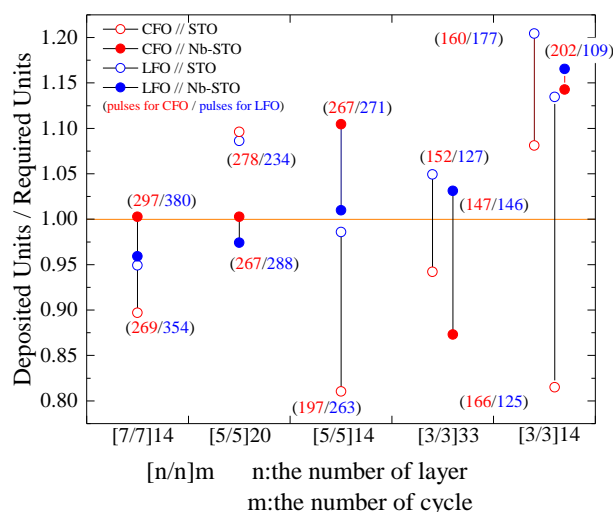


Figure 1 超格子の種類別の unit 数の比較
膜厚不変で界面の数を変化させた[5/5]20、[3/3]33 では 0.5units レベルでの成長制御ができた。しかし界面の数不変で膜厚を変化させた場合には成長制御はできていなかった。

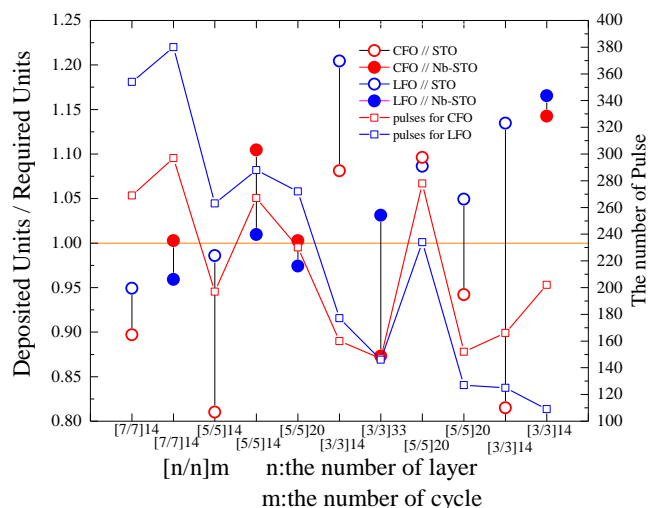


Figure 2 成膜順に並べた unit 数の比較
 n の値を一定下で超格子を続けて成膜することで、CFO および LFO それぞれの所望の unit 数と実際に成膜された超格子の unit 数との差が小さくなることが確認できる。