

C-23

パルスレーザー堆積法によって成膜した[CaFeOx/LaFeO₃]人工超格子の X 線回折評価
X-ray Diffraction of [CaFeOx/LaFeO₃] Superlattices Grown by Pulsed Laser Deposition

○松山裕貴¹, 大橋祥平¹, 大島佳祐², 稲葉隆哲², 王春², Song Huaping⁴,
渡部雄太³, 永田知子⁵, 山本寛⁵, 岩田展幸⁵
*Hiroataka Matsuyama¹, Syohei Ohashi¹, Keisuke Oshima², Takaaki Inaba², Chun Wang²
Yuta Watabe³, Song Huaping⁴, Tomoko Nagata⁵, Hiroshi Yamamoto⁵, Nobuyuki Iwata⁵

Abstract:

The [(CaFeOx)*n*/(LaFeO₃)*n*]_L superlattices are fabricated with *n*=1, 3, 5, 7 and *L*=98 for *n*=1, 33 for *n*=3, 20 for *n*=5 and 14 for all of *n*. The superlattices are grown on SrTiO₃(001) and Nb doped SrTiO₃(001) substrates. The thin films were grown by pulsed laser deposition (PLD). The thickness from XRR and lattice constant from XRD was calculated by Leptos. The film thickness was equal mostly, but the ratio of CFO,LFO was error of about 0.5% to 5%. The lattice constant number of the average was about 0.3815±0.0015 nm. The big difference at STO (100) and Nb - STO (100) wasn't seen in XRD.

1. 背景・目的

本研究の目的は、酸化物人工超格子を作製し、強誘電性強磁性マルチフェロイック特性を室温で示す物質を作製し、その磁気特性を電界印加によって制御することである。CaFeOx(CFO)、LaFeO₃(LFO)はどちらも反強磁性絶縁体であるが、[CaFeOx/LaFeO₃]人工超格子の界面で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、界面が原子レベルで平坦であることである。薄膜はパルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition : PLD)法を用いて成膜した。本実験で使用した PLD 装置には、高酸素圧下でも動作可能な反射型高速電子線回折(Reflection high energy electron diffraction : RHEED)装置が取り付けられており、電子線の反射強度をモニタリングすることで原子レベル成長が可能となる。本報告では、作製した人工超格子に対して X 線反射(XRR)、X 線回折(XRD)を行い、フィッティングすることで超格子構造を詳細に把握したので報告する。

2. 実験方法

2.1 基板洗浄

成膜に使用した基板は SrTiO₃(STO)(001)、(STO)(001)に Nb ドープした導電性基板 Nb-STO(100)(Nb:0.5wt%)、Nb-STO(100)(Nb:0.1wt%)を用いた。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にて酸洗処理を行った。その後アニールを STO(100)は 920°C で 4 時間、Nb-STO(110)は 900°C で 4 時間行った。

2.2 PLD 法による成膜

成膜条件を表 1 に示す。PLD 法にて[CaFeOx/LaFeO₃]人工超格子を作製した。ヒーター温度は 670°C、成膜時の内圧を 20Pa の酸素雰囲気中で KrF エキシマレーザー(λ=248nm)をエネルギー密度 2.4J/cm²、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。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。作製した超格子 [(CaFeOx)*n*/(LaFeO₃)*n*]_Lは *n*=1, 3, 5, 7 で、膜厚を一定とするために *L*=98 (*n*=1), 33 (*n*=3), 20 (*n*=5), 14 (*n*=7)とした。

表 1 成膜条件

雰囲気	O ₂
成膜時の内圧[Pa]	20
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 ²]	2.7

1:日大理工・学部 電子情報工学科 2:日大理工・院(前) 電子工学 3:日大理工・院(後) 電子工学

4:電子工学・その他・ポスドク 5:日大理工・教員 電子情報工学科 6:日大文理・教員 物理学科

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, Dimension Icon) で観察した。薄膜の膜厚評価のため X 線反射測定 (XRR)、X 線回折測定 (XRD) (Philips, X'Pert Powder) を行った。基板上には、 $[\text{LaFeO}_3/\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaFeO}_3]$ 超格子が成長していると仮定しフィッティングを行った。フィッティングは BRUKER LEPTOS7 を用いた。

3. 結果

3.1 X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 測定

STO(001) 基板, Nb-STO(100) 基板上に成膜した $[(\text{CaFeOx})_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_L$ ($n=1, 3, 5, 7, L=98$ ($n=1$), 33 ($n=3$), 20 ($n=5$), 14 ($n=7$)) 超格子の STO(002) 周辺の XRR パターンを図 1 に示す。図中 $[1/1]*98$ とあるが、1 ユニット CFO、1 ユニット LFO を成膜し、それを 98 回繰り返したという意味である。周期の短い振動が見られた。これは膜厚に起因し、すべての超格子で同程度周期性が得られていることがわかった。膜厚は約 75nm である。また、周期の大きなピークは、超格子由来のピークであり、超格子構造が形成されていることがわかる。超格子ピークによって、超格子の 1 ユニット長が判別できる。 n 値が大きくなるにつれ、 $2\theta=4^\circ$ ($n=3$) から約 1.8° ($n=7$) に低角度側にシフトしているのがわかった。同じ超格子においては短い周期構造、超格子由来の長周期ピークは同 2θ にピークが現れるはずであるが、結果は異なっていた。精密に堆積量を調整して超格子を作製できなかった。また、 $[1/1]*98$ においては、短周期、長周期ともピークを観測できなかった。CFO 層と LFO 層が 1 層ごとに成膜された Layer-by-Layer 構造ではないことがわかった。図 2 に 2θ - θ パターンを示す。全てのパターンにサテライトピークを確認することができた。47°C 付近の超構造由来の平均格子定数の位置もほぼ等しく、膜厚自体はほぼ一定になっていることもわかった。Laue 振動も確認でき、これは薄膜全体が均一に成長していることを示している。しかし、CFO, LFO の比率が誤差 0.5%~5% 程度となった。また平均の格子定数は $0.3815 \pm 0.0015\text{nm}$ 程度であった。STO(100) と Nb-STO(100) で大きな違いは見られなかった。その他の物性については当日報告する。

4. まとめ

STO(100) 基板、Nb-STO(100) 基板を用いて $[(\text{CaFeOx})_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_L$ ($n=1, 3, 5, 7, L=98$ ($n=1$), 33 ($n=3$), 20 ($n=5$), 14 ($n=7$)) を超格子を成膜した。すべての超格子で同程度周期性が得られていることがわかった。全てのパターンにサテライトピークを確認することができた。47°C 付近の超構造由来の平均格子定数の位置もほぼ等しく、膜厚自体はほぼ一定になっていることもわかった。また平均の格子定数は $0.3815 \pm 0.0015\text{nm}$ 程度であった。CFO, LFO の比率が誤差 0.5%~5% 程度となった。STO(100) と Nb-STO(100) で大きな違いは見られなかった。

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

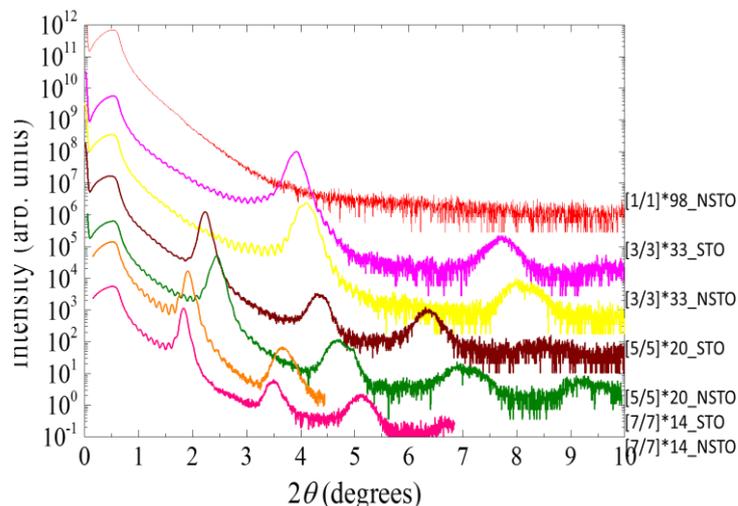


図 1 $[(\text{CaFeOx})_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_L$ ($n=1, 3, 5, 7, L=98$ ($n=1$), 33 ($n=3$), 20 ($n=5$), 14 ($n=7$)) 超格子の XRD XRR の測定結果の比較

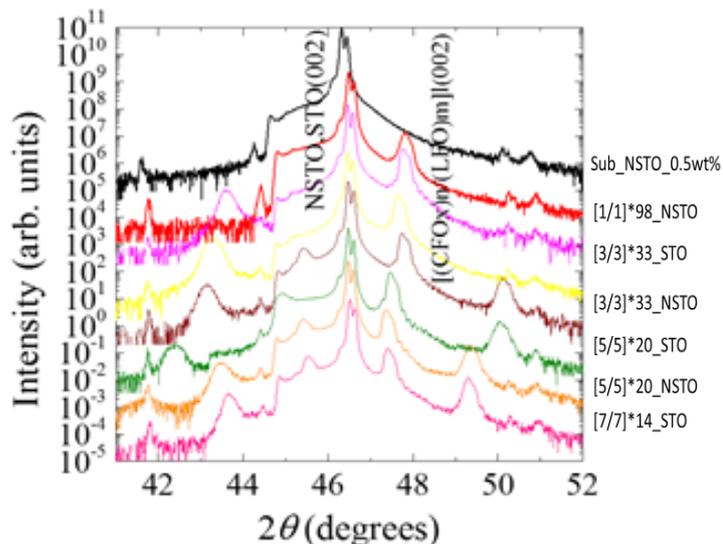


図 2 $[(\text{CaFeOx})_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_L$ ($n=1, 3, 5, 7, L=98$ ($n=1$), 33 ($n=3$), 20 ($n=5$), 14 ($n=7$)) 超格子の XRD 2θ パターンの測定結果の比較