

C-9

パルスレーザー堆積法により成膜した

$[(\text{CaFeO}_x)_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_m$ 人工超格子及び積層膜の磁気特性

Magnetic properties of $[(\text{CaFeO}_x)_n/(\text{LaFeO}_3)_n]_m$ Superlattices and Multilayer Deposited by Pulsed Laser Deposition Method

○岡本卓也¹,平岡恭也¹,寺地勇博¹,陳曦²,齋藤凌輔²,岩田展幸³

*Takuya Okamoto¹,Kyoya Hiraoka¹,Takehiro Teraji¹ Tin Gi²,Ryousuke Saitou²,Nobuyuki Iwata³

Abstract:

Although both $\text{CaFeO}_3(\text{CFO})/\text{LaFeO}_3(\text{LFO})$ layered structure are antiferromagnetic materials, it is considered that the CFO/LFO multilayer undergo ferromagnetic transition by applying an electric field or by the thickness of the LFO layer. In this report, $\text{CaFeO}_x(\text{CFO})/\text{LFO}$ multilayer and superlattice were made, and magnetic characteristic evaluation was carried out. When 17.1 units of the multilayer film were formed, a saturation magnetization of $M_s = 16.2 \times 10^{-5} [\text{emu}/\text{cm}^2]$ was observed. In the superlattice, oxygen deficiency of the CFO layer became remarkable, and saturation magnetization by ferromagnetic coupling in the CFO layer was observed. From these results, it is concluded that the CFO ratio plays an important role in the control of the magnetic properties in both layered films and superlattices.

1. 背景・目的

$\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 基板上に成膜した $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$ 薄膜は、基板、薄膜共に非磁性体であるにもかかわらず、その一部に面内容易軸の弱強磁性を有し、電界印加により、室温において磁化反転が観測されている[1]。この分野の研究は、強磁性(FM)発現の有無も含めていまだに議論がなされている[2-4]。本研究の目的は、Ti や Al ではなく磁性原子である Fe を用いて STO/LAO 構造と類似の酸化物ヘテロ構造を作製し、室温において FM 長距離秩序を誘起し、電界印加による磁気特性制御を行う事である。

本研究では、両者とも反強磁性(AFM)絶縁体である $\text{CaFeO}_3(\text{CFO})$ 、 $\text{LaFeO}_3(\text{LFO})$ を選択した。CFO/LFO 積層膜に電界印加をすることで界面を通して電子移動を引き起こし、反強磁性-強磁性相転移を制御することが最終的な目的である。電子移動が無い状態であれば、積層膜は AFM を示す。電子移動によって界面近傍では、膜面内および面直方向に $\text{Fe}^{4+}(3d^4)-\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ の FM 的結合が発生し FM 秩序が誘起されると考えている。

STO/LAO 構造における磁性発現を説明する一つの解釈に Polar Catastrophe Model がある[5-7]。無極性の STO 基板上に極性をもつ LAO の堆積数を増加させていくと、LAO の静電的なポテンシャルエネルギーも同時に増加し、Al から Ti に電子移動することで、エネルギーが緩和される。この時、 Ti^{3+} となって $3d$ 軌道に 1 個の電子が導入する。これが FM の起源となる。同様のモデルを CFO/LFO 積層膜にも適用すると、無極性である CFO3 膜上に極性をもつ LFO の堆積数を増加させると LFO 層の Fe^{3+} から CFO3 層の Fe^{4+} に電子が移動し、FM 長距離秩序が誘起されると考えている。この FM 秩序の誘起は LFO 層の堆積数と電界によって制御できる可能性がある[8]。また、同材料で超格子構造を作成することで、巨大な電気磁気(ME)効果を期待する。STO(001)基板と CFO3、LFO の格子ミスマッチは、それぞれ-3.35%、+0.666%である。STO 基板に対してプラスマイナスの格子ミスマッチであるため、面内の平均格子定数が基板と整合し良好な積層膜が成長すると考えられる。しかしながら、 Fe^{4+} は非常に不安定であるため、一般的な薄膜作製法では $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{CaFeO}_{2.5}:\text{CFO}_{2.5})$ が成長しやすい傾向にある。STO 基板上では CFO3 が数層成長した後、CFO2.5 が成長する[9-11]。CFO3-CFO2.5 相内の $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$ と $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 間で FM 的結合が発生し、界面以外での強磁性が発生していると予想している。そのため、CFO3 の存在比が積層膜及び超格子の磁気特性に与えると考えられる。

2. 実験方法

2. 1 基板処理条件

基板は、Nb ドープした $\text{STO}(\text{Nb-STO})(001)$ を使用した。成膜に使用した Nb-STO 基板はアセトン、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)にてエッチングを行った。その後、アニール処理を 920°C で 4 時間行った。

2. 2 パルスレーザー堆積法による成膜

KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)を用いて、パルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition:PLD)法により成膜を行った。ヒータ温度 670°C 、酸素雰囲気 20Pa、エネルギー密度 1.5 または 2.1 J/cm^2 、周波数 4Hz とした。Fig1.に成膜した薄膜の模式図を示す。積層膜においては CFO の堆積ユニット数は 3 と固定し、LFO の堆積ユニット数は 3 から 15 まで変化させた。超格子構造においては CFO,LFO の堆積数は 3,5,7 ユニットで変化させ、堆積サイクル数は 14,20,33 サイクルと変化させた。堆積したユニット数は、反射型高速電子線回折(RHEED)の反射強度の挙動を観察して確定した。

3. 評価方法

3. 1 X 線反射(X-Ray Reflectivity : XRR)測定

XRR(2θ が $1\sim 8^\circ$ 程度の低角度 $2\theta-\theta$ 測定)測定結果は、膜の平坦性、界面の清浄性、膜厚、周期性等の情報を含んでいる。CFO/LFO 積層膜の構造をモデリングして、XRR 測定結果をフィッティングすることにより、成

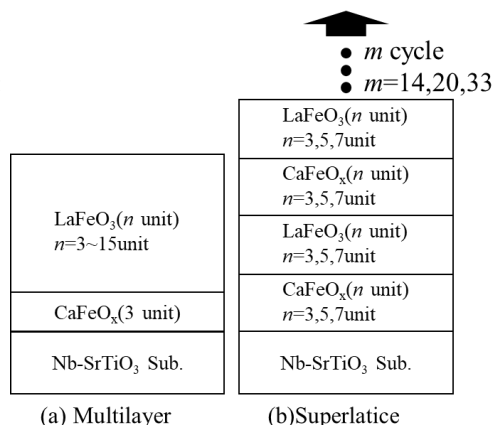


Fig.1 Film design of $\text{CaFeO}_x/\text{LaFeO}_3$ Films

膜された CFO/LFO 層の膜厚を算出した。CFO 層内は酸素欠損による CFO2.5 の成長を考慮し解析を行い、CFO 層内の CFO3 の存在比率を算出した。また、超格子構造においては、XRR 測定の結果を成膜結果へとフィードバックし、高度な成長制御を可能とした。

3. 2磁化測定

SQUID (超伝導量子干渉素子) を使用した VSM 測定は均一磁界中においた試料を一定周波数、一定振幅で振動させ装置内の検出コイルに誘起される誘導起電力を元に試料の磁化を決定することができる。測定磁場範囲を $-7T \sim 7T$ の範囲内、温度を $5 \sim 300K$ の範囲内で測定した。測定磁場はサンプル表面に対して垂直な方向に印加した。

4. 結果及び考察

4. 1 $\text{CaFeO}_x/\text{LaFeO}_3$ 積層膜の膜厚に対する磁気特性

Figure 2 に $\text{CaFeO}_x/\text{LaFeO}_3$ 積層膜の XRR 測定結果から算出した LFO 層の膜厚に対する単位面積当たりの飽和磁化 M_{st} を示す。積層膜において LFO の膜厚が 17.1 ユニットの積層膜において $M_{st} = 16.2 \times 10^{-5} [\text{emu}/\text{cm}^2]$ の大きな磁化が観測された。LFO の膜厚を増大させていくと、静電的エネルギーが増加し LFO のユニット数が $11.6 \sim 17.1$ ユニットの間に界面を通して電子移動を行い、CFO/LFO 間で強磁性的な結合を誘起したものであると考える。

4. 2 $\text{CaFeO}_x(\text{CFO})$ 層の酸素欠損が磁気特性に与える影響

Figure 3 に XRR 測定結果よりフィッティングを行い算出した CFO 層内の CFO3 の存在比率に対する M_{st} のグラフを示す。積層膜に対して超格子は CFO 層内の CFO3 の存在比率が少なく、酸素欠損が多い。Fe⁴⁺ の不安定性により超格子においては CFO3 の成長制御が難しいことがわかる。CFO、LFO ともに反強磁性体であるため、本来であれば磁化を持たないが、CFO3 の存在比率が $40 \sim 60\%$ 付近で $M_{st} = 1 \sim 8.4 \times 10^{-5} [\text{emu}/\text{cm}^2]$ の飽和磁化が観測されている。これは、CFO3/CFO2.5 間の強磁性的な結合に起因するものであると考えている。CFO3 の存在比率が 60% 以上の試料では、CFO 層内の CFO3 が支配的であり LFO との界面での結合がなければ磁性を示さない。同様に CFO3 の存在比率が 40% 以下の試料では、CFO2.5 が支配的であり強磁性的な結合に要する対となる原子が存在せず、磁性を示さないと考える。しかし、超格子において $20 \sim 40\%$ 付近の 3 点で $M_{st} = 4 \sim 8.5 \times 10^{-5} [\text{emu}/\text{cm}^2]$ の飽和磁化が観測されている、CFO の膜厚が 3 ユニットの薄い膜であること、酸素欠損による粗い界面で CFO3 と LFO の拡散による混合層が形成されていることが磁化起源になっているのではないかと考えられる。

4.まとめ

Nb-SrTiO₃ 基板上に CFO/LFO 積層膜及び超格子を成膜した。積層膜、超格子ともに XRR 測定によるフィッティングを行い、膜厚、CFO3 の存在比率を算出した。超格子は成膜に XRR の結果をフィードバックし、成膜条件の最適化を行った。作成した試料を SQUID-VSM にて $-7T \sim 7T$ の範囲で磁気測定を行い、CFO3 の存在比率と LFO の膜厚に対して評価した。結果より LFO の膜厚に依存して、飽和磁化が増大し、反強磁性-強磁性転移が誘起されたと期待している、また CFO3 の存在比率が $40 \sim 60\%$ 付近で、CFO3/CFO2.5 間の強磁性結合と見られる磁化の増大が観測された。このことから CFO/LFO 積層膜及び超格子における磁気特性制御には CFO3 の成長制御並びに膜厚に依存した強磁性転移の制御が重要であると言える。

5.参考文献

- [1] Feng Bi, *et al*, Nature communications, **5**, 5019(2014).[2] Fitzsimmons, M.R. *et al*. Phys. Rev. Lett. **107**, 217201 (2011).[3] Z. Gao *et al.*, Adv. Mater. Interfaces, **5**, 1701565 (2018).[4] M. Yang, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 9774 (2018).[5] A. Ohtomo and H.Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).[6] J. Mannhart, *et al.*, MRS Bulletin **33**, 1027 (2008).[7] N. Nakagawa *et al.*, Nat. Mater. **5**, 204 (2006).[8] S. Thiel, *et al.*, Science **313**, 1942 (2006).[9] N. Iwata, *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1292**, 125 (2011).[10] Y. Watabe, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FB12 (2014).[11] N. Iwata, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FB20 (2014).

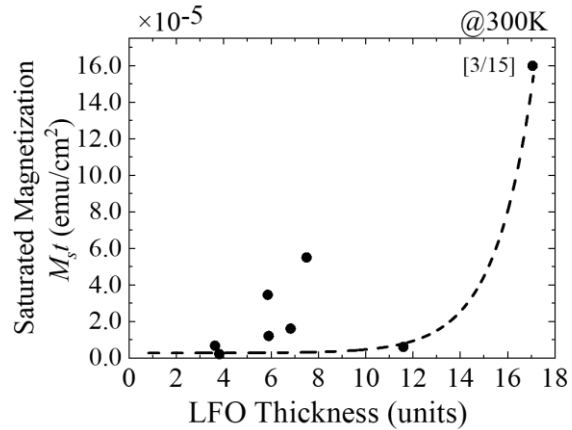


Fig.2 Saturated Magnetization versus LFO thickness

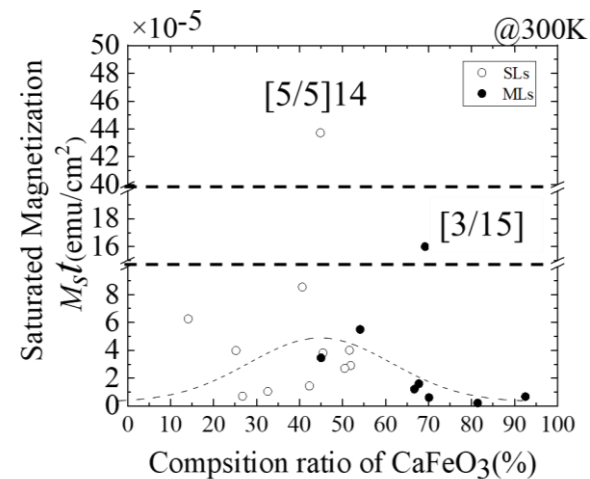


Fig.3 Saturated Magnetization versus composition ratio of CFO3 in CFO layer