

パルスレーザー堆積法による LaFeO<sub>3</sub>/CaFeO<sub>3</sub> 積層膜の作製と評価Preparation and Evaluation of LaFeO<sub>3</sub>/CaFeO<sub>3</sub> Layered Films by Pulsed Laser Deposition○吉原大道<sup>1</sup>, 竹田隼<sup>2</sup>, 師岡洸太<sup>2</sup>, 若名涼<sup>2</sup>, 米澤健一<sup>2</sup>, 岩田展幸<sup>3</sup>\*Daido Yoshihara<sup>1</sup>, Hayato Takeda<sup>1</sup>, Kota Moroka<sup>1</sup>, Ryo Wakana<sup>1</sup>, Kenichi Yonezawa<sup>1</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>2</sup>

Abstract: Using the developed UHV pulsed laser deposition system, LaFeO<sub>3</sub>/CaFeO<sub>x</sub> (CFO) laminated film are deposited on SrTiO<sub>3</sub> substrates. The surface images of the films show the growth of particles with the height of 0.3~0.7nm. The LFO(002) and (004) peaks were seen from the 2θ-θ measurements.

## 1. 背景

無極性物質である SrTiO<sub>3</sub>(STO)(001)基板に、極性物質である LaAlO<sub>3</sub>(LAO)(001)を堆積させると、両物質とも常磁性絶縁体であるが、その界面にて電気伝導・超伝導・強磁性などの性質を示す。ペロブスカイト構造をとる STOは(SrO)<sup>±0</sup>層と(TiO<sub>2</sub>)<sup>±0</sup>層が交互に積層している。一方、疑似ペロブスカイト構造をとる LAOは(LaO)<sup>+1</sup>層と(AlO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>層が交互に積層している。STO基板に LAOを積層させると(LaO)<sup>+1</sup>層と(AlO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>層間に電界が生じて静電的エネルギーが上昇する。4層の LAOが成長すると LAOから STOへと電子が移動し、Tiの価数が変化することでエネルギー的に安定化する。

## 2. 目的

本研究の最終目的は、ともに反強磁性体である CaFeO<sub>3</sub>(CFO3)と LaFeO<sub>3</sub>(LFO)を用いて LFO/CFO3 積層構造を作製し、室温での電界印加による反強磁性—強磁性相転移を制御できる材料の開発ならびに電気伝導や磁気相転移の原因を解明することである。

LFO/CFO3において、LAO/STOと同様に電子移動が生じると、CFO3のFeの価数が3+に変化してヘテロ界面にてFe<sup>3+</sup>-Fe<sup>4+</sup>の強磁性結合が発生することで反強磁性—強磁性相転移が起こると考えている。しかし、このためにはCFO3のFeの価数が4+である必要がある。Fe<sup>3+</sup>はFe<sup>4+</sup>よりも化学的に安定であるため、CFO3よりもCa<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(CFO2.5)が成長しやすい。そこで、高酸素分圧下でLFO/CFO3積層膜を成膜することとした。

## 3. 実験方法

## 3.1 基板処理

STO(001)基板をアセトン5分、15分、エタノール5分で超音波洗浄した後、純水で30分超音波分散を行った。その後、バッファードフッ酸(BHF:pH~5)による

エッチングを45秒行って、950°Cで6時間大気アニールを行った。

## 3.2 パルスレーザー堆積法による成膜

成膜条件を表1に示す。基板温度670°C、20Paの酸素雰囲気中で、STO基板にCaFeO<sub>x</sub>(CFO)を成膜後、続けてLFOを成膜した。CFO成膜時間の異なった2つの試料を作製した。成膜後、酸素を1気圧チャンパー内に導入して基板温度520°Cで30分放置後、室温まで2時間かけて降温した。

表1 成膜条件

試料名	1	2
雰囲気		O <sub>2</sub>
基板温度 °C		670
レーザーエネルギー密度 J/cm <sup>2</sup>		2.0
成膜時の O <sub>2</sub> 分圧 Pa		20
CFO3 成膜時間 sec	45.6	106
LFO 成膜時間 sec	352	352

## 4. 結果・考察

## 4.1 走査型プローブ顕微鏡による表面像観察

図1にLFO成膜後の表面像を示す。試料1では約0.39nm(単位が小文字のときはひとます空ける)の高さの粒子と約0.7nmの高さの粒子が混在していた。試料2では表面に高さが約2~7nmの三次元微粒子が堆積していた。この三次元微粒子がない場所では高さが0.3~0.45nmの粒子が成長していた。どちらの試料でもステップテラス構造は確認できなかった。

## 4.2 XRDによる結晶構造解析

図2に2θ-θ測定結果を示す。どちらの積層膜でもSTO(001), (002), (003), (004)の基板ピークおよびLFO(002), (004)のピークを確認した。図2における

LFO(004)の薄膜ピークの  $2\theta$  の値から求めた面直方向の格子定数を表2に示す. 同時に, 面内格子定数を STO と同じ  $0.3905\text{nm}$  として求めた LFO 1unit の体積を示す. 計算はすべて疑似ペロブスカイト構造として行った. 計算で求めた LFO の面直格子定数は試料1が  $0.397\text{nm}$ , 試料2が  $0.398\text{nm}$  であった. バルクの LFO の1辺の長さを求めると,  $0.393\text{nm}$  である. 1, 2 の LFO の面直格子定数はバルク LFO より大きいことが分かった. LFO の格子定数は STO の格子定数よりも大きいため, LFO は面内に圧縮応力を受ける. そのため, LFO の面直格子定数はバルク値よりも大きくなると考えられ, これは実験結果と一致する. また, 面内格子定数を STO と同じ  $0.3905\text{nm}$  として求めた LFO 1unit の体積は試料1が  $0.0605\text{nm}^2$ , 試料2が  $0.0607\text{nm}^2$  であった. これはバルク LFO の 1unit の体積  $0.0609\text{nm}^2$  とほぼ一致した. 本来であれば, CFO3 の酸素欠損した LFO/CFO 積層膜の体積は LFO/CFO の平均体積と一致する. この矛盾は  $50\text{nm}$  程度の LFO, CFO 膜を作製し, XRD  $2\theta - \theta$  および逆格子マップにより面内の精密な格子定数を知る必要がある.

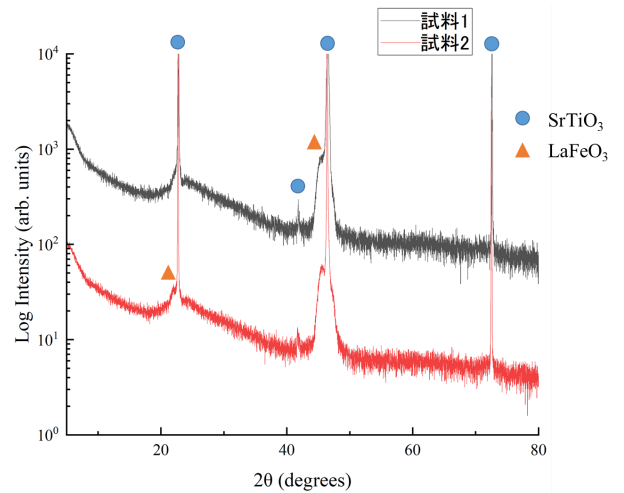


図2  $2\theta-\theta$  測定結果

表2 試料1, 2の面直方向の格子定数と LFO 1 unit の体積の算出結果

試料名	面直方向の格子定数 [nm]	1 unit の体積 [nm <sup>3</sup> ]
1	0.397	0.0605
2	0.398	0.0607

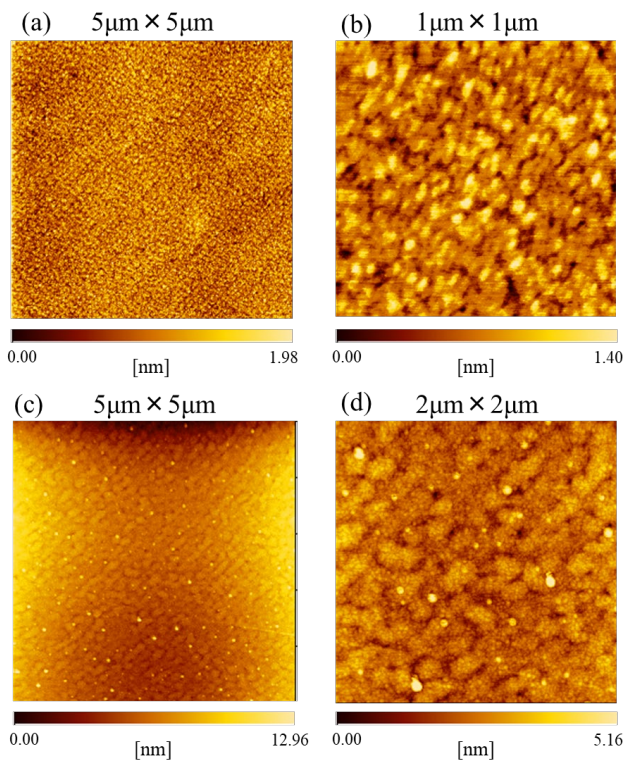


図1 (a), (b)は試料1の表面像 (c), (d)は試料2の表面像

## 5. まとめ

CFO の成膜時間を変えて LFO/CFO//STO 積層膜を作製した. 薄膜表面には  $0.3\sim 7\text{nm}$  の粒子が堆積しており, ステップテラス構造は確認できなかった.  $2\theta-\theta$  測定結果より, 面直方向に格子が伸びた LFO が成長していることが分かった.

## 6. 参考文献

- [1] Feng Bi, *et al*, Nature communications, **5**, 5019(2014)
- [2] Nobuyuki Iwata, Yuta Watabe, Takahiro Oikawa, Kouichi Takase, Mark Huijben, Takaaki Inaba, Keisuke Oshima, Guus Rijnders and Hioshi Yamamoto, Jpn J. Appl. Phys. **53**, 05FB20, (2014).