

パルスレーザー堆積法による BiFeO_x、SrFeO_x 単層膜のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of BiFeO_x and SrFeO_x Single Layer Thin Film Fabricated by Pulsed Laser Deposition Method.

日本大学理工学部 理工学研究科 電子工学専攻
M9021 根本拓哉

Department of Electronics & Computer Science
College of Science & Technology, Nihon University
M9021, Takuya Nemoto

STO substrate treatment surface was deposited SFO or BFO single layer thin film by Pulsed Laser Deposition. As the specimen of SFO thin film, similar step-terrace structure was identified as STO substrate by DFM image. It seems Layer-by-Layer grew up. A peak shifted to the high degrees side from a result of XRD. It seems that the crystalline lattice was distorted by substrate stress. A very crystalline fine film was provided from the rocking curve of the SFO (200) peak. It is thought that possibility making epitaxial growth is very higher in the SFO film than these results. However, oxygen suffered a loss a little, and this SFO film understood that it was around SrFeO_{2.6-2.7}. To prevent the oxygen deficit by using the strong atmosphere gas of the oxidation power more in the deposition.

As for the BFO film, the form of three-dimensional island state that grew up was observed by DFM image. A peak of XRD shifter to the low corner side and understood that I was subjected to substrate stress, and crystal lattice was distorted. From a rocking curve, it was the crystalline result that was not good. I receive these results, and BFO is the board direct top, and a lattice is distorted from substrate stress, but it becomes weak, and it is thought that crystal lattice changes into bulk BFO as a film thickness thickens. In addition, in the part of the substrate direct top, possibility making epitaxial growth is thought about. Because a calculation of depositing late and film formation by RHEED control a film formation film thickness, I control a film thickness thinly and think that I may enable epitaxial growth.

I control a film thickness of BFO to maintain substrate stress to BFO more as a result of above-mentioned this time and think that possibility of the artificial superlattice laminating film manufacture may have been found by layering an SFO film on the BFO film which is in a state performing epitaxial growth.

1. 背景

半導体を基盤とするエレクトロニクスは 1947 年のトランジスタの発明以来、IC(Integrated Circuit:集積回路)、LSI(Large Scale Integrated :大規模集積)、超 LSI へとシリコンの微細化・集積化とともに発展してきた。しかし、素子寸法がナノを単位とする寸法を議論し始めるようになった現在、CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor)の動作の限界が見え始め、新しい原理に基づくデバイスに関する研究がいろいろ行われている。スピネレクトロニクスもその 1 つであり、その骨子は半導体技術で利用されてきた電荷の制御にくわえ、電子の持つ、もう 1 つの自由度であるスピンをも制御して、新しい機能をもつエレクトロニクスを創造しようというものである。なかでも MRAM(Magnetic Random Access Memory)は強磁性薄膜の磁化の反転速度が読み書き速度を決定する。

現在の機械システムにおける主メモリの

DRAM(dynamic random-access memory)は高性能・低価格である反面、電源を切ると記憶していたデータを消失してしまう欠点を備えている。このため DRAM を使った機械システムでは待機状態でも DRAM のメモリ機能を維持するために電力を消費しているのが現状であり、電子情報機器・機械システムの高性能化などにより、これらの消費電力が無視できない大きさになっている。これに対し、MRAM は電源を切っても情報が消えない不揮発性メモリは機械システムの待機電力を大幅に削減し、また小型・高性能化をもたらすキーデバイスである。

今日において従来の電界効果型による粒子性を利用したデバイスから、位相といった波動性を応用するデバイスに変わりつつあるのが電気磁気材料やマルチフェロイック材料に注目を集めている背景である。

近年、強弾性、強磁性、強誘電性などの性質を複数有するマルチフェロイック材料が精力的に研究されている^[1]。各性質は密接な関係を持ち、新規機能性酸化物デバイスの開発が注目されている。しかし、転移温度が室温

以上のマルチフェロイック材料として知られている物は強誘電体であるが反強磁性体のもののみである。本研究の最終目的は、酸化物人工超格子構造によって、強誘電性強磁性体マルチフェロイック材料を作製し、室温において電界による磁氣的性質の制御を可能にすることである。

代表的なマルチフェロイック材料である BiFeO₃(BFO)の Fe の価数は 3+、アルカリ土類金属を A サイトに持つペロブスカイト系酸化物 SrFeO₃(SFO)は Fe に 4+ の価数を持つ。我々は、BFO と SFO との人工超格子構造を作製し、界面に位置する Fe³⁺ と Fe⁴⁺ のイオン間で電界印加によって電子を移動させ、バルク BFO の磁気構造を制御しようと考えた。

このような電子移動による界面物性の変化は、両者とも絶縁体の超格子構造(LaAlO₃/SrTiO₃)界面に発現している。界面での 2 次元伝導性を示し、低温では超伝導にさえなることが報告されている。^[2]

SrTiO₃(STO)(100)基板、BFO(疑似ペロブスカイト構造)、及び SFO の格子定数は、それぞれ 0.3905 nm、0.398 nm、0.3851 nm である。STO 基板に対し、SFO 及び BFO は、-1.38%、+1.92%の格子不整合であり、非常に不整合は小さいことから、積層による超格子構造は大いに期待される。STO、SFO、BFO、それぞれの格子のモデルを図 1、図 2、図 3 に示す。

転移温度が室温以上のマルチフェロイック材料は強誘電体であるが反強磁性体である。代表的なマルチフェロイック材料である BFO の Fe の価数は 3+、アルカリ土類金属を A サイトに持つペロブスカイト構造の酸化物は Fe に 4+ の価数を持つ。Fe⁴⁺は不安定で結晶に酸素欠損を伴い 3+になることがある。我々は、BFO と SFO との積層構造を作製することで、Fe³⁺ と Fe⁴⁺ のイオン間で電子の移動を起こさせ、BFO の磁気構造を制御できるのではないかと考えた。このような電子移動による界面物性の制御は絶縁体を積層した LaAlO₃/SrTiO₃ の界面が伝導性を示し低温では超伝導にさえなることから期待できる。

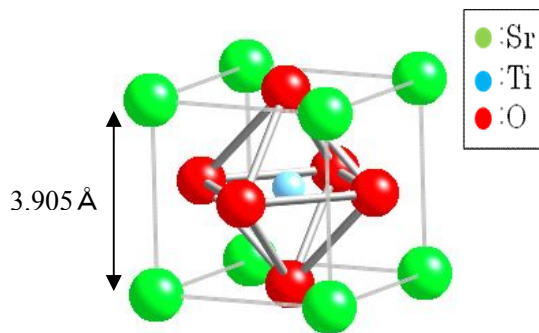


図1 STOの結晶格子

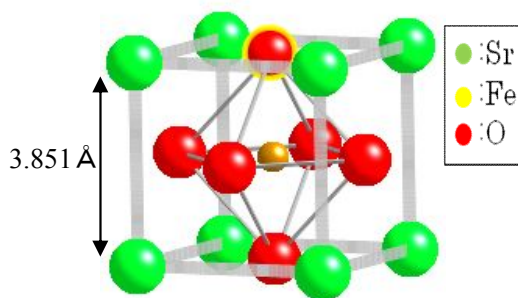


図2 SFOの結晶格子

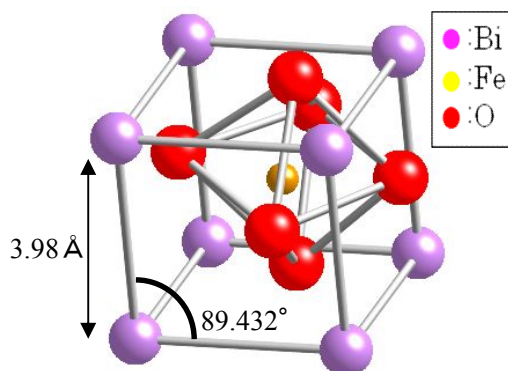


図3 BFOの結晶格子

2. 目的

また、SrFeO₃は単層膜でも比較的酸素欠損が起こりにくく、SrTiO₃、BiFeO₃とも格子整合性は良い。SrTiO₃(STO)(100)基板、BFO(疑似ペロブスカイト構造)、及びSFOの格子定数は、それぞれ0.3905 nm、0.398 nm、0.3851 nmである。STO基板に対し、SFO及びBFOは、-1.38%、+1.92%の格子不整合を持つ。

パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition : PLD)によるBFO、SFO単層膜の成膜条件最適化を行った後、[BFO/SFO]人工超格子積層膜作製のための指針を得ることを目的とした。

3. 実験方法・条件

本実験ではSTO(100)基板を用いた。STO基板は5mm×10mmにカットし、その後表面の油成分と微細な付着物の除去、及び酸化膜の除去のために、セミコクリン15分、アセトン15分、エタノール5分の順番で超音波洗浄を行った。これらのプロセスにおいて、その都度終了するごとに光学顕微鏡を用いて基板表面を観察し、付着物等の汚染の有無を慎重に確認した。次に、緩衝フッ酸溶液(BHF)を用いた表面のエッチング処理を行った。BHF処理の前に、純水中において30分超音波洗浄を行った。BHFによるエッチングプロセスの条件は、HF、NH₄F混合溶液(pH=5.5)を用いて30秒間超音波洗浄を行った。その後、純水で数回リンスしたのち、窒素ブロウにて乾

燥させ、エッチングを終了とした。BHFでの洗浄処理後、電気マuffle炉で大気中、920°C、6時間のアニール処理を施した。

PLD法による成膜条件を表1に示す。KrFのエキシマレーザーをターゲットに照射し成膜した。成膜はターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : TMP)を使用し、一旦10⁻⁵Paオーダーまで真空状態にし、その後酸素雰囲気を用いる。基板温度、成膜中の雰囲気酸素圧力、レーザーエネルギー密度は、それぞれ、670°C、20Pa、2.1J/cm²である。その他成膜条件は以下に示す通りである。成膜時のターゲットの回転数は8rpmである。また、プレアブレーションとして、10Hz、10分間、シャッターを閉めたままアブレーションを行った。成膜後はヒーターを切らずに、排気しているバルブをすべて閉まっていることを確認し、チャンバー内を大気圧までO₂で満たし、その後ヒーターの電源を切り、基板温度が室温に下がるまで放置した。これにより試料作製を完了とした。

表1 PLD成膜条件

ターゲット	SFO/BFO
基板温度[°C]	670
使用レーザー	KrF
レーザー波長[nm]	248
レーザー周波数[Hz]	4
レーザーエネルギー密度	
[J/cm ²]	2.1
雰囲気	O ₂
圧力[Pa]	20
流量[ccm]	20
成膜時間[min]	15

4. 評価方法・条件

基板表面及び薄膜の表面形状像を、原子間力顕微鏡(AFM)(SII社製SPA400筐体、ワークステーションSPI3800N)のダイナミックフォースモード(DFM)で行った。

結晶成長の配向評価としてX線回折(XRD)を行った。管電圧40kV、管電流30mA。θ-2θ測定時はDSスリット1/2°、測定ステップサイズ0.002degs.、スキャンスピード2degs./mins.で測定を行った。ロッキングカーブ測定時はDSスリットは0.05mm、ステップサイズ0.01degs.、スキャンスピード0.6degs./mins.で測定を行った。

5. 結果 図4(a)(b)にSTO基板表面像、SFO薄膜試料のDFM像を示す。このDFM像は2μm×2μmである。(a)ではステップテラス構造が確認できた。(b)においてもSTO基板表面と同様な、ステップ-テラス構造が確認できる。図5にSFO薄膜試料のXRD(θ-2θ)の結果を示す。STOのピークとSFOのピークがはっきり分かれていることが観察された。図6に、SFO(200)ピーク付近を拡大した図を示す。図中の赤い線はバルクSFO(200)のピークである。バルクSFO(200)ピークと比較してSFO薄膜試料(200)ピークが高角側にシフトしていることが観察された。ブラッグの条件は以下の式であらわされる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

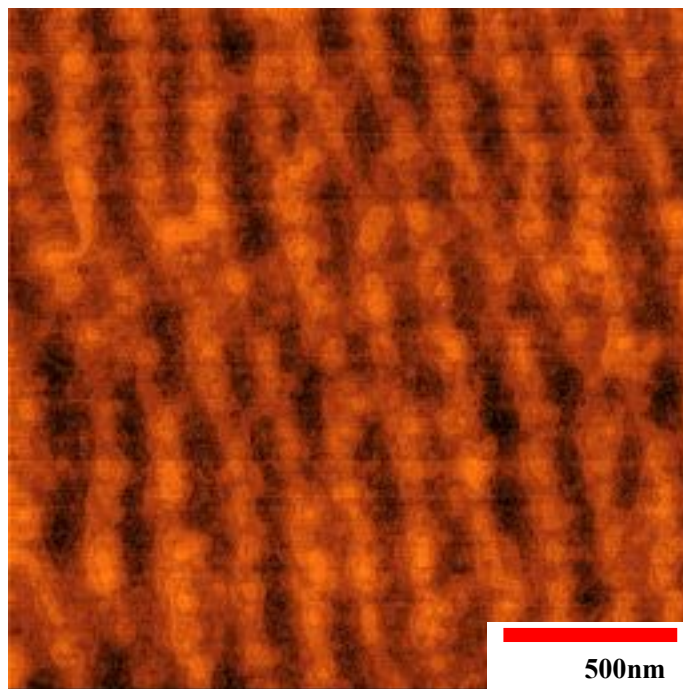
(1)式よりSFO薄膜試料の(200)ピークからdを算出したと

ころ、 $d=0.19145\text{nm}$ であった。これより、SFOの面直方向の格子間隔は 0.38190nm と分かった。これを用いて、SFOがSTOと超格子を形成していると仮定して、バルクSFOの単位格子あたりの体積と今回作製したSFO薄膜試料の単位格子あたりの体積を比較すると、

$$\begin{aligned} (\text{バルク SFO の単位格子あたりの体積}) &= 5.711 \times 10^{-2} \text{nm}^3 \\ (\text{SFO 薄膜試料の単位格子あたりの体積}) &= 5.829 \times 10^{-2} \text{nm}^3 \end{aligned}$$

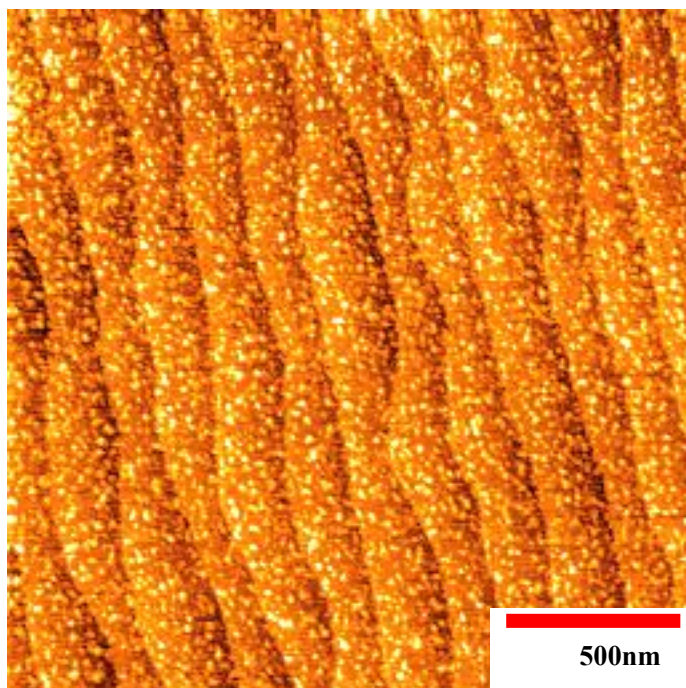
となり、SFO薄膜試料の単位格子あたりの体積はバルクSFOのそれと比較して面直方向に膨張していることが分かった。この体積からSFOの酸化数を予想すると $\text{SrFeO}_{2.6-2.7}$ 程度であると予想された。^[3] 図7にSFO薄膜試料の(200)ピークのロッキングカーブを示す。半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)は 0.0579degs. であった。

図8(a)(b)にSTO基板表面像、BFO薄膜試料のDFM像を示す。このDFM像は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ である。(a)ではステップ-テラス構造が確認できた。(b)においてはステップテラス構造が確認できず、L字のグレインが成長した3次元島状成長が観察された。図9にBFO薄膜試料のXRD($\theta-2\theta$)の結果を示す。STOのピークとBFOのピークがはっきり分かれていることが観察された。図10に、BFO(020)ピーク付近を拡大した図を示す。図中の赤い線はバルクBFO(020)のピークである。バルクBFO(020)ピークと比較してBFO薄膜試料(020)ピークが低角側にシフトしていることが観察された。図11にBFO(010)ピークのロッキングカーブを示す。FWHMは 0.518degs. であった。



(b)SFO 薄膜

図4 DFM 像($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)



(a)STO 基板

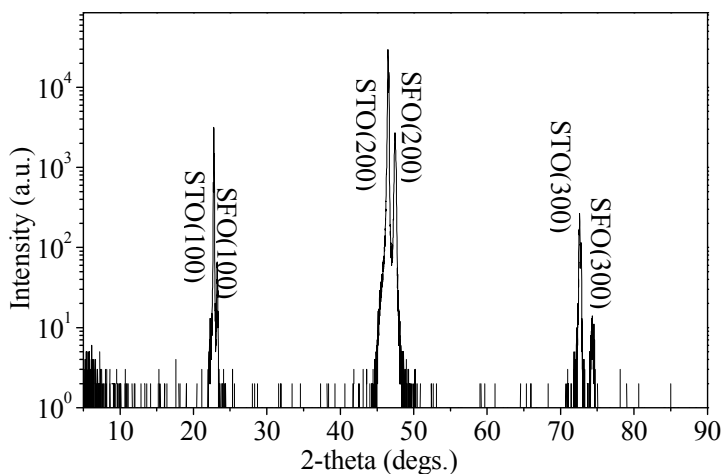


図5 SFO 薄膜試料のXRD($\theta-2\theta$)

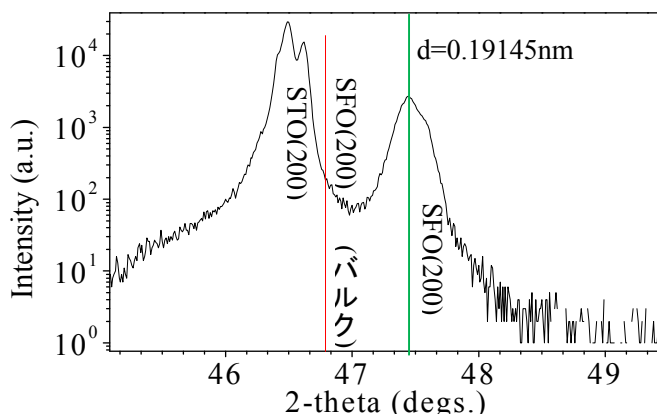


図6 SFO(200)ピーク付近の拡大

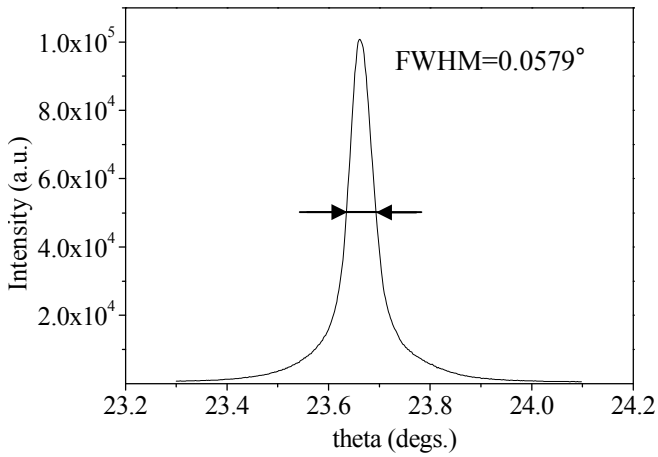


図7 SFO 薄膜試料(200)ピークのロックンクカーブ

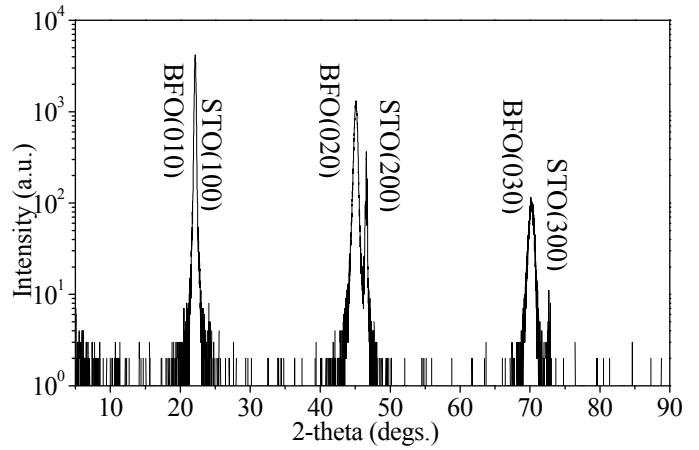
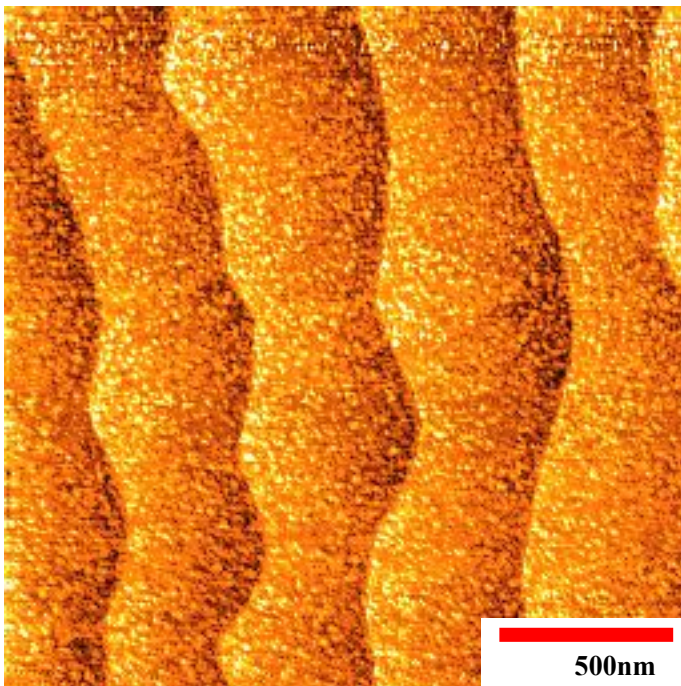
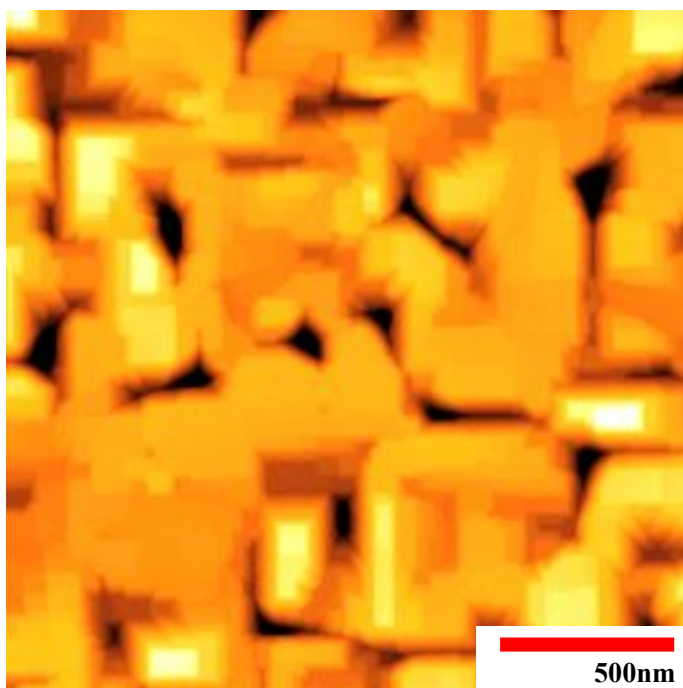


図9 BFO 薄膜試料のXRD(θ -2 θ)



(a)STO 基板



(b)BFO 薄膜試料

図8 DFM 像(2 μ m \times 2 μ m)

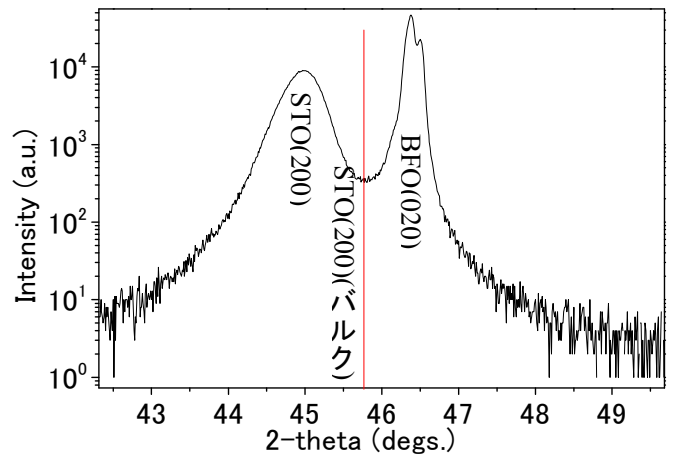


図10 BFO (020)ピーク付近の拡大

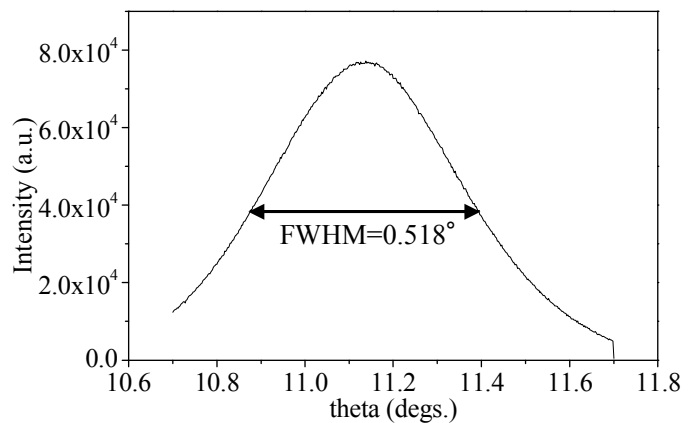


図11 BFO 薄膜試料(010)ピークのロックンクカーブ

6. 考察

SFOについては、図4(a)(b)から、成膜前に見えていたステップ-テラス構造と同様なステップ-テラス構造を成膜後のSFO薄膜で見ることができる。これはLayer-by-Layerしているといつてよい。図5、図6のXRDからSFOのピークがバルクSFOと比較して高角側へシフトしていた。これは基板からのストレスを受け、格子が歪んでいると考えられる。図7のロックンクカーブの結果から、非常に結晶性の良いSFO薄膜が得られていると考えられる。面内方向の配向を評価したデータが無いが、これらの結果から、このSFO薄膜がエピタキシャル成長している可能性は非常に高いと考える。また、SFO薄膜の酸化数の評価から、SFOは $\text{SrFeO}_{2.6\sim 2.7}$ 程度と予想された。これは、バルクSFOの単位格子あたりの体積とSFO

薄膜の単位格子あたりの体積の比較において、SFO 薄膜の単位格子あたり体積が増加していることから分かる。酸素欠損が起こると、チャージバランスが崩れることから、格子定数が増加する。今回は、STO 基板上に SFO 薄膜が超格子構造を形成しているとの仮定で行っていることから、面内方向の格子状数は STO と同値として扱っているため、面直方向へ膨張していると考えられる。SFO は酸化数により電氣的・磁氣的特性が大きく変化するため、酸化度には非常に注意しなければならない。^[4]

図 8(a)(b)から成膜前の STO 基板はステップ-テラス構造が確認された。しかし、成膜後の BFO 薄膜においてはステップ-テラス構造ではなく、L 字型のグレインが成長していることが見える 3 次元島状成長であることが観察された。図 9、図 10 の XRD 結果からは基板ストレスを受け、結晶格子が歪んでいることが観察された。図 11 の ロッキングカーブからは結晶性が悪いことが分かった。これらの結果より、基板直上の BFO 格子はストレスを受けて格子が歪んでいるが、膜厚が厚くなるにつれて基板から受ける格子のストレスが弱くなり、結晶格子がバルク BFO の結晶構造である菱面体晶へと変化していることが考えられる。それは XRD(θ - 2θ)からはピークシフトが観察されたこと、DFM 像から Layer-by-Layer 成長が確認されなかったこと、ロッキングカーブから結晶性が悪かったことを合わせて推測される。また、立方晶ペロブスカイト構造を基準とした菱面体晶の歪みの軸は(111)方向であり、それは 4 方向考えられるため、L 字型のグレインが成長したのではないかと考える。これらの結果より、基板直上の部分においてはエピタキシャル成長している可能性があり、膜厚を薄く制御することにより、エピタキシャル成長した BFO 薄膜が得られるのではないかと考える。

7. 課題と解決方法

現時点では、XRD を用いて面直方向の配向の評価を行うことはできても、面内配向を評価することはできない。そこで RHEED を用いることにより、回転対称を評価することにより、面内配向の評価が行えると考える。また RHEED による成膜時の in-situ RHEED 振動観察を行うことにより、成膜を 1 ユニットセル単位で制御が行えると考える。これによって Layer-by-Layer 成長をより細かく制御することができ、平坦性も大きく向上することが考えられる。本研究は後に SFO、BFO を人工超格子として積層させるためには、RHEED による in-situ での成膜制御は非常に重要であると考えられる。

SFO については今回、結晶性の非常に良い膜が得られたが、酸素欠損が起きやすく、酸素欠損によって電氣的・時期的性質の変化してしまう。これは、我々が意図している人工超格子構造を形成しマルチフェロイックを発現させる事において弊害をもたらすであろう。成膜は酸素雰囲気に行っているがこれ以上の酸化数を求めるためには、雰囲気を O_2 からさらにラジカルである O_3 へと転換させなくてはならないと考える。 O_3 の酸化力を用いれば、理想である $SrFeO_3$ や $BiFeO_3$ 薄膜が作製できるのではないかと考える。

BFO については、今回の実験では結晶性の悪い、3 次元島状成長であった。しかし、考察で述べたように基板直上においてエピタキシャル成長している可能性は十分にある。そのため、膜厚を薄く制御させるために RHEED の使用が重要である。また、SEM 等を使用し、BFO だけではなく、SFO を含めたターゲットそれぞれのデポジションレートの理解は重要であると考えられる。

8. まとめ

表面処理を施した STO 基板上に SFO、BFO をそれぞれパルスレーザー堆積法によって成膜した。

SFO 薄膜は DFM 像から STO 基板と同様なステップ-テラス構造が確認され、Layer-by-Layer 成長していることが分かった。XRD の結果からピークが高角側へシフトしており、基板ストレスの影響を受けて結晶格子が歪んでいるということが分かった。SFO(200)ピークのロッキングカーブから非常に結晶性のよい膜が得られた。これらの結果より、SFO 薄膜はエピタキシャル成長している可能性が非常に高いと考えられる。しかし、酸素がやや欠損しており、今回の SFO 薄膜は $SrFeO_{2.6\sim 2.7}$ 程度であることが分かった。

BFO 薄膜は DFM 像から 3 次元島状成長している様子が観察された。XRD のピークが低角側へシフトしており、基板ストレスを受けて結晶格子が歪んでいることが分かった。ロッキングカーブからは、結晶性の良くない結果であった。これらの結果を受けて、BFO は基板直上では、基板ストレスから格子が歪んでいるが、膜厚が厚くなるにつれ、基板ストレスが弱くなり、バルク BFO へと結晶格子が変化していると考えられる。また、基板直上の部分では、エピタキシャル成長している可能性が考えられる。成膜膜厚をデポジションレートの計算、及び RHEED による成膜制御をすることにより、膜厚を薄く制御し、エピタキシャル成長を可能にできるのではないかと考える。

以上の今回の結果より、BFO への基板ストレスを維持するために、BFO の膜厚を制御し、エピタキシャル成長している状態の BFO 薄膜上に SFO 薄膜を成膜することにより、人工超格子積層膜作製の可能性が見出されたのではないかと考えている。

9. 参考文献

- [1] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, et al, *SCIENCE*, **299**, 1719 (2003)
- [2] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature*, **427**, 423 (2004)
- [3] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, *J Chem Phys*, **43**, (1965) 1907
- [4] James J. Tunney and Michael L. Post, *Journal of Electroceramics*, **5**, 1, (2000) 63
- [5] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, et al, *SCIENCE*, **299**, 5613 (2003) 1719