

SrTiO₃ 基板上への FeTiO₃-Fe₂O₃ エピタキシャル薄膜の作製

京都大学 ○中尾隆志 渡邊正治 藤田晃司 村井俊介 田中勝久

Epitaxial Growth of FeTiO₃-Fe₂O₃ Thin Films on SrTiO₃ Substrates

Takashi NAKAO, Masaharu WATANABE, Koji FUJITA, Shunsuke MURAI, and Katsuhisa TANAKA

1 緒言

半導体エレクトロニクスにおける集積回路の性能は、ムーアの法則に従い指数関数的に増加してきた。しかし、微細化の物理的限界や、それに伴う特性のばらつき、消費電力の増加などの問題が起きている。これを打破する一つの方法として、電子のスピンを新しい状態変数として用いるスピントロニクスが挙げられる。

室温以上のキュリー温度 (T_C) をもつ酸化物磁性半導体は有望なスピントロニクス材料として注目されている。その候補物質の一つにイルメナイト (FeTiO₃) とヘマタイト (Fe₂O₃) の固溶体 [x FeTiO₃ · (1 - x) Fe₂O₃] があり、組成によっては室温以上の T_C をもつフェリ磁性半導体 ($x > 0.5$) であることが知られている¹⁾。これまでの研究では、固溶体薄膜はサファイア (α -Al₂O₃) 基板上に作製されており^{2,3,4)}、基板の絶縁性によりトンネル磁気抵抗効果 (TMR) などのデバイス特性の評価は困難であった。これに対して、SrTiO₃ は還元処理や Nb ドープにより導電性が現れるため、これを薄膜成長用基板として用いることでデバイス特性の評価が可能となる。

本研究では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて SrTiO₃ 基板上に FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体薄膜を作製し、最適な成膜条件を調べた。また、スピントロニクスデバイス作製に向けたステップとして、SrTiO₃ 基板/FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体薄膜 / アモルファスアルミナ (AlO_x) 絶縁体層からなる積層構造を作製した。

2 実験

2.1 基板処理 SrTiO₃(111)単結晶基板を使用した。SrTiO₃(111)単結晶基板は 40 °C 程度のアセトン、エタノール、純水中でそれぞれ5分間超音波洗浄し、Buffered HF に2分間浸け、アセトンで洗浄した後、1000 °C で2時間熱処理を施した⁵⁾。処理した基板は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面形状を観察した。

2.2 PLD ターゲットの作製 Fe₂O₃ と TiO₂ を FeTiO₃ : Fe₂O₃ = 6 : 4 (モル比) となるように混合、成型し、1200 °C で24時間焼結したものを PLD ターゲットとして用いた。

2.3 成膜 2.2 で作製したターゲットに KrF エキシマレーザー (波長 248 nm, 2Hz) を照射し、2.1 で処理した基板上に FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体薄膜を成膜した。成膜条件は、酸素分圧を 2×10^{-3} Pa で固定し、基板温度を 670 ~ 730 °C の範囲で変化させた。また一部の試料について、大気暴露せずに PLD 法を用いてアモルファス AlO_x を堆積させ、多層構造を作製した。

FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体薄膜に対して、高分解能薄膜 X 線回折 (XRD) 測定による構造解析、ラザフォード後方散乱 (RBS) による組成分析、超伝導量子干渉計による磁化測定を行った。また、多層構造を作製した薄膜については透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を行った。

3 結果と考察

3.1 基板の表面形状 AFM の観察結果を Fig. 1 に示す。SrTiO₃(111)基板に明確なステップテラス構造が観察された。またステップ高さは 2.33 Å であり、格子定数から計算した(111) 面間隔 2.25 Å に近い値であった。

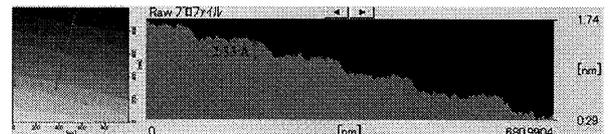


Fig. 1 Surface profile (left) and cross-section view (right) of the SrTiO₃(111) substrate.

3.2 FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体薄膜の構造と物性 RBS による組成分析の結果を Fig. 2 に示す。解析の結果から、得られた薄膜の組成は FeTiO₃ : Fe₂O₃ = 6.4 : 3.6 であった。

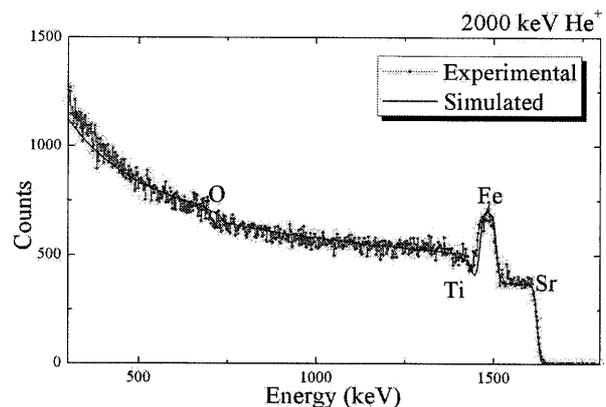


Fig. 2 RBS spectrum of the FeTiO₃-Fe₂O₃ thin film

Fig. 3 に面外測定 of XRD パターンを示す。FeTiO₃-Fe₂O₃ (0003)とその倍角の回折ピークが見られる。(0003) と(0009)の回折ピークは FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体秩序相のみ見られるピークであり、得られた薄膜は FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体秩序相であることが分かった。(0006)ピークからこの薄膜の格子定数を求めると、13.886 Å であり、文献

値⁶13.9139 Åよりも若干小さい値となった。

磁化の温度依存性と磁場依存性の結果をそれぞれ Fig. 4、Fig. 5 に示す。磁化測定の結果より、 T_C が室温以上であることが示され、また室温 (300 K) での磁化ヒステリシスが確認された。

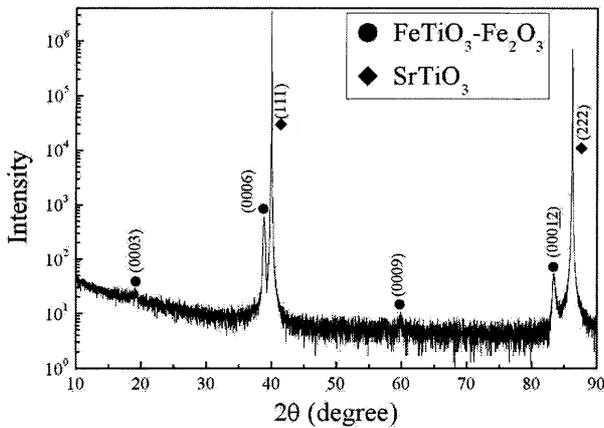


Fig. 3 Out-of-plane XRD pattern of the $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film on a SrTiO_3 substrate.

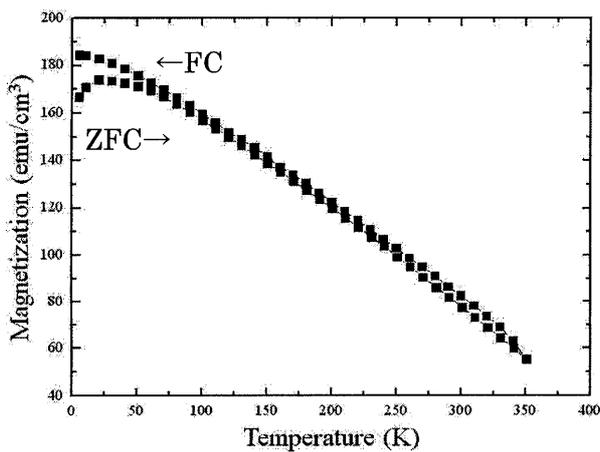


Fig. 4 Magnetization as a function of temperature at 8500 Oe.

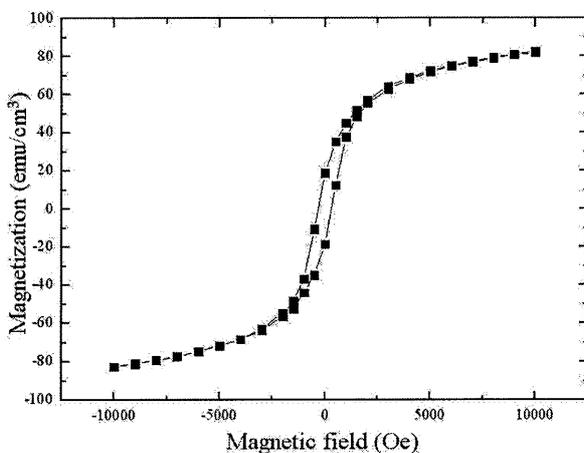


Fig. 5 Magnetization as a function of magnetic field at 300 K.

3.3 多層構造の TEM 像 SrTiO_3 基板 / $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜 / AlO_x 絶縁体層の TEM 像を Fig. 6 に示す。 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の厚さは約 80 nm、 AlO_x 絶縁体層の厚さは約 2 nm だった。また、基板との界面付近に乱れはあるものの、 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜が基板の $\langle 111 \rangle$ へエピタキシャル成長している様子も観測された。

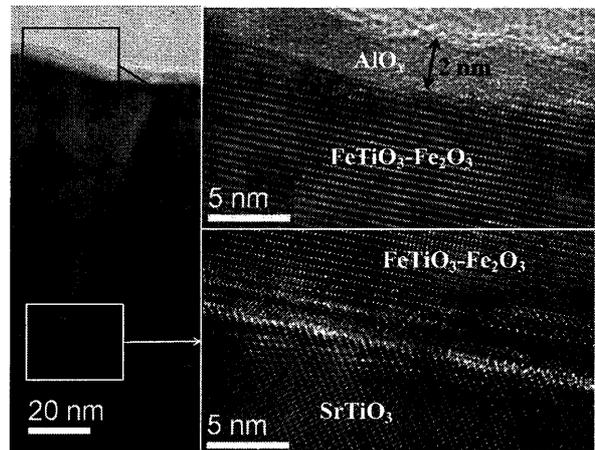


Fig. 6 Cross-section TEM image of multi-layer thin films.

4 結言

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板に対する成長条件を用いることにより、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上へ $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体の秩序相薄膜を作製した。この薄膜は室温以上のキュリー温度を示した。また、 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の上にアモルファス AlO_x を堆積させることで、2層構造を作製した。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa, and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 10 (1957).
- 2) H. Hojo *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2105 (2007).
- 3) H. Hojo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 142503 (2006).
- 4) H. Hojo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 082509 (2006).
- 5) J. H. Suh, Y. S. Lee, C. G. Park, *Adv. Mater. Res.* **26-28**, 1203-1206 (2007).
- 6) R. J. Harrison, and S. A. T. Redfern, *Phys. Chem. Miner.* **28**, 399-412 (2001).