研 究

層状ダブルペロブスカイト $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 薄膜の構造, 及び誘電特性

小松 寛, 治田 充貴, 菅 大介, 倉田 博基, 磯田 正二, 島川 祐一

京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄.

Structural and Dielectric Properties of Layered Double-Perovskite $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ Thin Films

Hiroshi Komatsu, Mitsutaka Haruta, Daisuke Kan, Hiroki Kurata, Seiji Isoda and Yuichi Shimakawa

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011, Japan.

Received May 8, 2008

SYNOPSIS

Epitaxial thin films of $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ have been grown on (001)-oriented SrTiO_3 substrates by a pulsed laser deposition method. The obtained films had the layered arrangement of Cu^{2+} and Sn^{4+} ions and also the 2-fold superstructure within the ab plane making a $2a \times 2a \times 2c$ tetragonal double-perovskite unit cell. Analysis of the interface between the $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ film and the SrTiO_3 substrate has revealed that the first B -site cation of the prepared $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ film is Cu. We have also succeeded in controlling the Cu/Sn ordering in the perovskite structure by changing the deposition temperature. The dielectric constant of the layered thin film is as twice as that of the random film suggesting the large anisotropic dielectric property of $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$.

KEY WORDS

 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$, double-perovskite, layered arrangement, interface, dielectric properties

1 緒 言

遷移金属酸化物の中で組成式 ABX_3 で表わされるペロブスカイト型構造化合物は, 強誘電性, 強磁性, 電気伝導性, など多彩な物性を示し, さらにその類縁構造化合物までを含めると高温超伝導をはじめ, 巨大磁気抵抗や巨大誘電率などの興味深い新しい特性をも示し, 多岐にわたる機能の宝庫となっている.

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の B サイトを2種類のカチオン B と B' で半分ずつ占有したダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ は1950年代の初めに発見され^{1,2)}, 現在に至るまでに多くの物質が発見され研究されてきた³⁻⁷⁾. ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の示す物性は主に B イオンの特性により支配されるのに対し, ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ では B と B' の2種類のイオンの特性とその相互作用が現れるため, 単純なペロブスカイト型酸化物にはない新しい機能を見出せる可能性がある.

ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ は, B と B' イオンの配列によりランダム型, NaCl 型, 層状型の3種類に分類される. 特に, 層状構造をとるダブルペロブスカイト型酸化物

では, 安定した相として得られているものは $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) しか報告がなく, 非常に珍しい⁸⁻¹¹⁾. この化合物の薄膜化は, SrTiO_3 (STO) (0 0 1), LaAlO_3 (LAO) (0 0 1), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) (0 0 1) 基板上で試みられており, 基板に対して垂直な方向に層状構造をとる薄膜が作製できることが報告されているが, 詳細な構造解析, 及び物性評価はなされていない¹²⁾.

本研究では PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて STO (0 0 1) 基板上に層状 LCSO 薄膜を作製し, その詳細な構造解析を行った. また, パルク多結晶とは異なり, LCSO 単結晶薄膜では結晶構造の大きな異方性を反映して誘電特性にも大きな異方性が現れることが期待される. 蒸着中の薄膜成長条件を制御することにより, 層状構造とランダム構造の LCSO を作り分け, 構造の異方性を反映した誘電特性の違いについても検討した.

2 試料作製, および実験方法

LCSO 薄膜は KrF によるパルスレーザーを用いた PLD 法により作製した. PLD 法とは, パルスレーザーで蒸発源を瞬間

的に加熱し基板上に薄膜を形成させる方法であるが, 適当な条件下では蒸発源であるターゲット物質と組成のずれが少ない薄膜を作製することができるため, 遷移金属氧化物薄膜を作製するには非常に有用な手法である. LCSOのターゲットは La_2O_3 , CuO , SnO_2 を化学量論比で混合し 1000°C で焼成することにより作製した. このターゲットに強度 200 mJ, 周波数 4 Hz のレーザーを照射し, 酸素分圧 100 mTorr の条件下で 670°C に設定した基板上に薄膜を蒸着した.

良質な単結晶エピタキシャル薄膜を得るためには基板表面の制御が非常に重要となる. 本研究では, 信光社(株)から購入した SrTiO_3 (STO) ステップ基板を BHF 洗浄することにより表面処理を施し, 原子レベルで平坦なテラスとステップで構成される表面を有する基板を使用した¹³⁾.

LCSO 薄膜の構造解析には X 線回折, 反射高速電子線回折 (RHEED), 高角度円環暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いた. 誘電特性の評価は LCR メーター (Agilent 4284A) を用い, プローバーを用いて測定した. 誘電特性は, 上部下部電極を持つキャパシタ構造を作製して測定した. 下部電極は導電性 SrRuO_3 (SRO) を PLD 法により $200\text{ \AA}$ の厚さで STO 基板上に蒸着した¹⁴⁾. この時の条件は, 基板温度 730°C , 酸素分圧 100 mTorr, レーザー強度 200 mJ, 周波数は 4 Hz である. 下部電極蒸着後は真空を破らずに基板温度を 670°C に設定し, 続いて LCSO を $200\text{ \AA}$ 蒸着した. 上部電極はステンレス製のマスクを用いて, スパッタリング法を用いて $\phi 0.4\text{ mm}$ の金のパッドを作製した.

3 実験結果, および考察

2θ - θ スキャンによる X 線回折の結果を Fig.1 に示す. STO 基板のペロブスカイト型構造の周期に対応した (001) 及び (002) 反射が観測され, これらのピークのやや低角側に LCSO 薄膜の単純ペロブスカイト型構造に相当する周期による (001) 及び (002) 反射が観測された. これらの反射に加えて, $2\theta \sim 31^\circ$ 付近に CuO_6 八面体と SnO_6 八面体が層状に並んだことによる $(003/2)$ 反射の超格子ピークが明確に見られる. この結果は, LCSO 薄膜が STO 基板上で c 軸方向に積層した層状構造をとっていることを示している. LCSO 薄膜の (002)

ピーク位置から計算した格子定数は $4.262\text{ \AA}$ となり, バルク結晶の $4.255\text{ \AA}$ よりもやや大きな値となった. これは, バルクの a 軸長 ($3.909\text{ \AA}$) と b 軸長 ($3.908\text{ \AA}$) がそれぞれ STO 基板 ($a=b=3.905\text{ \AA}$) に格子整合しようと面内方向に縮み, その結果 c 軸方向に伸びたためと考えられる.

Fig.2 に (103) 反射付近の X 線逆格子マッピングの結果を示す. ここで, 逆格子空間における H, L 指数は基板の立方晶 STO ($a=3.905\text{ \AA}$) を基準としている. STO (103) ピークと同じ H 指数の位置で L の小さい領域に LCSO (103) ピークが観測された. さらに, この LCSO (103) ピークの ϕ スキャンを行ったところ, Fig.3 に示すように, 90° おきに 4 本のピークが見られた. これらの結果は, LCSO 薄膜が STO 基板上に格子を整合させてエピタキシャルに成長していることを示している.

LCSO 薄膜の面内構造は RHEED により観察した. Fig.4 は電子線を $[100]$ 方向から入射したときの RHEED 像を示しているが, LCSO 薄膜の単純ペロブスカイト型構造の周期に対応する $(00), (10), (-10)$ 反射に加えて, これらのピークの間際に $(1/20), (-1/20)$ 超格子反射のピークが明確に見られた. このことは, LCSO 薄膜は面内方向にも 2 倍の超周期構造が

Fig.2 Logarithmic intensity map around the (103) Bragg reflection in the reciprocal lattice space of LCSO thin film grown on STO substrate.

Fig.1 2θ - θ XRD pattern of LCSO thin film grown on STO (001) substrate.

Fig.3 ϕ -scan of the (103) reflection of LCSO thin film grown on STO (001) substrate.

Fig.4 RHEED pattern and its integrated intensity of LCSO thin film with the [100] beam incidence.

あることを示している。面内の超周期構造による回折は非常に弱い、大型放射光実験施設 SPring-8 の放射光 X 線を用いた逆格子マッピングでも $(5/2\ 0\ 1)$ 超格子反射を明確に確認できた。同様の結果は、面内 90° の方向でも見られたことから、LCSO 薄膜は面内 a, b 軸方向に 2 倍の超周期構造を有していることが確認できる。この結果は、 d^p の電子構造をもつ Cu^{2+} イオンが Jahn-Teller 効果により大きく歪んだ CuO_6 八面体を形成し、この CuO_6 八面体が Fig.5 に示すようにバックリングを起こしていることに起因するものと考えられる。同様のバックリングはバルク結晶の LCSO でも起こっているが、作製した LCSO 薄膜では基板からの格子整合を受け、 $2a \times 2a \times 2c$ の正方晶構造のエピタキシャル単結晶となっている。

以上の実験結果から、LCSO 薄膜は基板に垂直な c 軸方向に層状構造をとっていることが明らかとなったが、原子レベルで平坦なステップとテラス構造を持った STO 基板上での LCSO 薄膜の成長とその界面構造は非常に興味深い。そこで、LCSO/STO 界面付近の構造について、HAADF-STEM 法を用いた電子顕微鏡観察を行った。STO 基板の最表面は TiO_2 面となっており、LCSO 薄膜の界面第一層は A サイトの原子が蒸着されることになる。実際、Fig.6 の界面付近のコントラストから LCSO 薄膜の界面第一層は LaO 面となっていることがわかる。さらに、 LaO 面の層に着目すると、Fig.6 の円で示した領域において LaO 面が c 軸方向へずれた欠陥が観察された。

Fig.5 Schematic drawing of layered LCSO thin film grown on STO substrate.

Fig.6 HAADF-STEM image at interface between LCSO thin film and STO substrate.

これは、STO 基板のステップに対応して LCSO 薄膜が成長したためと考えられる。このステップエッジを起点にして図の左側では明瞭な層状構造となっているが、右側ではややコントラストが異なる像が観察された。この領域の構造解析については今後もう少し詳細に検討する必要がある。

Fig.7 (a) には高倍率で観察した LCSO/STO 界面付近の像を示す。B サイトの界面第一層は所々 Sn が混入しているが、ほとんどの領域で Cu であることが確認された。しかしながら、Fig.7 (b) に示す B サイトに沿った強度プロファイルより、 CuO_6 八面体が二層続いて積層している箇所も観察された。これは、STO 基板のステップエッジでの不連続性を解消するために、局所的に CuO_6 八面体が二層積層したことによると推測される。

Fig.7 (a) Magnified view of HAADF-STEM image at interface between LCSO thin film and STO substrate. (b) Intensity profile of B-site cation line shown in (a).

LCSO 薄膜はその蒸着条件を制御することにより、層状構造とランダム構造を作り分けられることが出来ることも明らかになった。蒸着中の酸素分圧、照射するレーザーの強度と周波数を一定として、基板温度を 600°C 程度と低くした場合には、得られた薄膜の X 線回折には、層状構造に特徴的な $(0\ 0\ 3/2)$ 超格子反射のピークが見られなかった (Fig.8)。ペロブスカイト型構造の周期に対応する $(0\ 0\ 1)$ 及び $(0\ 0\ 2)$ 反射は観測されたことから、ペロブスカイト型構造とはなっているが、 CuO_6 八面体と SnO_6 八面体の配置がランダムとなっていることが示唆される。 $(1\ 0\ 3)$ 反射付近における X 線逆格子マッピングでは、層状構造にオーダーした LCSO 薄膜と同じように $H=1.0$ の位置に回折ピークが見られ、さらに、 $(1\ 0\ 3)$ ピークの ϕ スキャンでも 90° おきに 4 本のピークが確認できたことから、 CuO_6 八面体と SnO_6 八面体がランダムになった LCSO 薄膜でも STO 基板に格子整合しながらペロブスカイト構造がエピタキシャルに成長していることがわかる。 2θ - θ スキャンの $(0\ 0\ 2)$ ピーク位置から求めたランダム構造薄膜の格子定数は $4.190\ \text{\AA}$ となり、層状構造にオーダーした薄膜の $4.262\ \text{\AA}$ よりも小さな値となった。これは、ランダムな構造をとる場合、

Fig.8 2θ - θ XRD pattern of random LCSO film grown on STO (001) substrate.

Fig.9 Frequency dependence of dielectric constant (solid line) and dielectric loss ($\tan\delta$, dashed line) for layered ordered (black line) and random (gray line) LCSO thin films.

CuO_6 八面体と SnO_6 八面体のバックリングが共に大きくなり、その結果として c 軸方向の格子定数が小さくなったためと考えられる。

Fig.9 に成長条件を制御して作成した層状構造とランダム構造の LCSO 薄膜の基板面に対して垂直方向の誘電率、及び誘電損失の周波数依存性を示す。測定した全ての周波数領域において、層状構造の薄膜の誘電率はランダム構造の薄膜に比べて大きく、 $0.1\ \text{kHz}$ での誘電率は約 2 倍であった。誘電損失には両者でほとんど差がなかったことから、この二つの薄膜での誘電率の違いは、その異方性を反映していると考えることが出来る。つまり、結晶構造の異方性を反映して、層状構造の面内の誘電率に対して層状方向の誘電率が大きくなっていることが示唆される。

4 ま と め

PLD 法を用いて、 SrTiO_3 $(0\ 0\ 1)$ 基板上に c 軸方向に積層した層状構造 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。作製した薄膜は、Jahn-Teller 効果により

歪んだCuO₆八面体がバックリングをすることにより, 面内の *a*, *b* 軸方向にも2倍の超格子反射を示し, $2a \times 2a \times 2c$ の正方晶構造である. また, La₂CuSnO₆/SrTiO₃ 界面付近の詳細な観察から, La₂CuSnO₆ 薄膜が成長するときの *B* サイト界面第一層はCuであり, SrTiO₃ 基板のステップエッジが関与して, CuO₆八面体が二層続いて積層している箇所も存在することが示された. 一方, 薄膜成長時の基板温度を制御することで, CuO₆八面体とSnO₆八面体がランダムな構造となる薄膜を作製することにも成功した. 誘電率は層状構造の薄膜の方がランダムな構造の薄膜に比べて大きく, 結晶構造の異方性を反映して, 誘電率も異方性を持つことが明らかとなった.

謝 辞

本研究を進めるにあたり有益な議論をいただきました, 京都大学化学研究所, 東正樹氏, 河合正徳氏に感謝します. また, 放射光X線回折実験はJASRI/SPRING-8の坂田修身氏, 木村滋氏にご協力いただきました.

文 献

- 1) R. Roy: "Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice", J. Amer. Ceram. Soc., **37**(1954)581-588.
- 2) E. G. Steward and H. P. Rooksby: "Pseudo-cubic Alkaline-earth Tungstates and Molybdates of the R_3MX_6 Type", Acta Crystallogr., **4**(1951)503-507.
- 3) F. Galasso, L. Katz, and R. Ward: "Substitution in the Octahedrally Coordinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type", J. Am. Chem. Soc., **81**(1959)820-823.
- 4) E. J. Friesa, L. Katz, and R. Ward: "Cation Substitution in Perovskite-like Phases", J. Am. Chem. Soc., **81**(1959)4783-4785.
- 5) A. W. Sleight and R. Ward: "Compounds of Heptavalent Rhenium with the Perovskite Structure", J. Am. Chem. Soc., **83**(1961)1088-1090.
- 6) J. Longo and R. Ward: "Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure", J. Am. Chem. Soc., **83**(1961)2816-2818.
- 7) F. Galasso and W. Darby: "Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds", Inorg. Chem., **4**(1)(1965)71-73.
- 8) M. T. Anderson and K. R. Poeppelmeier: "Lanthanum Copper Tin Oxide (La₂CuSnO₆): A New Perovskite-related Compound with an Unusual Arrangement of *B* Cations", Chem. Mater., **3**(1991)476-482.
- 9) M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier: "*B*-cation Arrangements in Double Perovskites", Prog. Solid State Chem., **22**(1993)197-233.
- 10) D. L. Novikov, A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, and V. P. Zhukov: "Electronic Structure of Perovskite Related La₂CuSnO₆", Physica C., **252**(1995)7-12.
- 11) M. Azuma, S. Kaimori, and M. Takano: "High-Pressure Synthesis and Magnetic Properties of Layered Double Perovskites Ln₂CuMO₆ (Ln=La, Pr, Nd, and Sm; M=Sn and Zr)", Chem. Mater., **10**(1998)3124-3130.
- 12) A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, and Y. Shimakawa: "Epitaxial Growth and *B*-site Cation Ordering in Layered Double Perovskite La₂CuSnO₆ Thin Films", Appl. Phys. Lett., **89**(2006)211913.
- 13) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma: "Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface", Science, **266**(1994)1540.
- 14) K. C. Park and J. H. Cho: "Electric Field Dependence of Ferroelectric Phase Transition in Epitaxial SrTiO₃ Films on SrRuO₃ and La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃", Appl. Phys. Lett., **77**(2000)37.