

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02021

研究課題名(和文) ナノ相分離強誘電体薄膜のナノ界面応力と分極自由回転現象の起源

研究課題名(英文) Nano-strained interfaces in nanocomposite ferroelectric films and the origin of their free polarization rotation

研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60302981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,600,000円

研究成果の概要(和文)：Bi層状ペロブスカイト強誘電体とスピネルフェライトナノ相分離薄膜における強誘電体相の成長温度に依存した超格子構造を明らかにするとともに、界面での応力効果を計算により見積もった。また、分極軸成分が面直方向となる配向の異なるナノ相分離膜を作製し、その分極反転特性を調査した。高効率な多元成分薄膜のPLD合成に、ガルバノ走査型PLD装置を新たに開発し、組成が膜成長方向にナノレベルで傾斜したBaTiO₃-Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃傾斜組成膜を作製し、PFMにより、分極反転に必要な電界強度を測定した結果、理論的に予測されているような薄膜中に内部電界が発生していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Temperature-dependent super structures in spinel-ferrite & Bi-layered perovskite ferroelectric films were found and its origin was clarified, while its strain field at their interfaces was calculated to show that the strain field could cover all the ferroelectric matrix regions enough to modify its ferroelectric properties. The nanocomposite films with a different polar-axis orientation were successfully obtained to show a higher polarization along the out-of-plane direction detectable by PFM. For an efficient PLD synthesis of multi-component oxide films, a galvanomirror-scanning type PLD system has been newly developed, demonstrating a quick fabrication of BaTiO₃-Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ vertical composition gradient films. Preliminary investigating their coercive fields for polarization reversal by PFM, an internal electric field in such vertical composition gradient ferroelectric films, which was theoretically predicted in the previous literatures, was suggested.

研究分野：薄膜表面・界面

キーワード：表面・界面物性 ナノ相分離薄膜 マルチフェロイクス 酸化物エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

酸化物電子材料の応力による物性制御は、従前からの重要な研究テーマである。バルク結晶材料では、数十 GPa の高圧を印加し、特に、水銀系の高圧超伝導で転移温度 T_c が 164K まで上昇した例は、インパクトある結果の 1 つである [1]。また、酸化物薄膜でも、基板との格子不整合によるエピタキシャル応力によって、同様に高圧超伝導薄膜の T_c の変調 [2] やマンガン酸化物系のモット転移制御 [3]、常誘電体である SrTiO_3 の強誘電相の出現 [4] など、これまでに多くの研究が行われてきた。

一方、最近、申請者らは、強誘電体 $\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BTFO) と強磁性体 CoFe_2O_4 (CFO) の組み合わせで、BTFO のマトリックス中に柱状の CFO が基板面に垂直に貫通しながら エピタキシャル成長したナノ相分離構造

(Vertically Aligned Nanocomposite : VAN) を新規に見出した (図 1) [*ACS Nano* 2013]。このような VAN 薄膜は、近年、例えば、強誘電性と強磁性を併せ持ち、電場 (電圧) により磁化を、磁場により電気分極を制御できるマルチフェロイクス材料として注目されている [5]。これは、VAN 薄膜では、ナノレベルで存在する相界面を介して、分極 (磁化) 応答に伴う強誘電体 (強磁性) 相の体積変化を、相界面で磁歪 (圧電) 材料である強磁性 (強誘電体) 相に伝達し、磁性 (強誘電体) 相の磁化 (電気分極) を変化させることができ、大きい電気機械結合係数が得られるものと期待されているためである。しかし、このことは、それと同時に、そのような ナノ相分離界面で互いに 3 次元的 (3D) に応力を及ぼし合っていることを意味し、その 3D ナノ界面応力により、強誘電体相、あるいは強磁性相自体の物性を制御できる可能性を示唆している。実際、申請者らは、理論計算により、 SrTiO_3 (001) (STO) 基板上に相分離成長した柱状のスピネル型 CoFe_2O_4 (CFO) から Ti, Fe 基のピスマス層状ペロブスカイト (BTFO) マトリックス中に 数 GPa もの圧縮応力 (radial stress) が作用し、BTFO バルクにはない c 軸方向に分極した強誘電相が新たに出現することを明らかにし、実際にその観測に成功した [同 *ACS Nano* 2013]。

さらに、申請者らは、BTFO-CFO VAN 薄膜では、面内の分極が自由回転することを発見し、走査型圧電応答顕微鏡 (PFM) を用いて、面内の任意軸方向への分極の書き込みと読み出しに成功した [*Nat. Comm.* 2014]。しかし、その発現のメカニズムは、理論的にも、実験的にも未だ解明されていない。

2. 研究の目的

そこで、本研究課題では、ナノ相分離界面での 3D 応力効果の観点から、

(1) BTFO-CFO VAN 薄膜内の応力分布を明ら

かにする。

(2) 応力分布と分極自由回転状態の相関の有無、およびその関係を明らかにする。

(3) (1), (2) より、BTFO-CFO VAN 薄膜での分極自由回転状態の発現機構を解明する。

<引用文献>

[1] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, *Nature* 365 (1993) 323;

[2] Locquet, JP; Perret, J; Fompeyrine, J; et al. *Nature* 394 (1998) 453.

[3] Xiang, Ping-Hua; Asanuma, Shutaro; Yamada, Hiroyuki; et al. *Adv. Mater.* 23 (2011) 5822.

[4] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, D. G. Schlom; et al. *Nature* 430 (2004) 758.

[5] F. Zavaliche., H. Zheng, R. Ramesh et al, *Nano Lett.* 5 (2005) 1793.

[6] O. I. Lebedev, J. Verbeeck, K. Samwer et al, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 104421.

[7] G. Catalan, A. Lubk, D. H. A. Blank, B. Noheda et al, *Nat. Mater.* 10 (2011) 963.

3. 研究の方法

同時蒸着が可能な VAN 薄膜の作製に特化したパルスレーザー堆積 (PLD) 装置を開発し、相分離状態を精密に制御した BTFO-CFO 薄膜を作製する。XRD や SEM, AFM を用いた薄膜の相同定、相分離を確認した後、断面 TEM による BTFO-CFO 界面の微視的観察、特に GPA による応力分布解析を行い、理論計算と比較する。得られた薄膜のナノスケールでの強誘電特性や磁性は、PFM や MFM を用いて調べ、LGD 理論により、得られた結果の解釈を試みる。BTFO-CFO 界面の電気特性には、ピコ電流測定マップ法を、界面欠陥や誘電率などのマクロな物性評価には、電気化学等価回路インピーダンス法を用いる。また、電気化学分極反転法による分極ドメインの制御も試みる。海外の研究協力者と密に連携することで、実験と理論の両面から分極の自由回転状態の発現機構を解明する。具体的な研究計画は、以下のとおりである。

計画 1 : 同時蒸着が可能な VAN 薄膜の作製に特化した PLD 装置の開発と薄膜作製

計画 2 : 3D 応力分布と強誘電体に及ぼす応力効果の理論解析

計画 3 : VAN 薄膜の構造・応力の精密解析

計画 4 : 強誘電性、強磁性のナノ物性評価

4. 研究成果

(1) ガルパノ走査型 PLD 装置の開発

VAN 薄膜の 3D 応力効果の解明には、相分離状態、例えば混合比や分離サイズを精密に制御した薄膜を再現性よく、高効率に作製する必要がある。従来のパルスレーザー堆積 (PLD) 法では、相分離する 2 つの酸化物を予め混合した 1 つのターゲットを、あるいは、それぞれのターゲットをパルス数で打ち分けてアブレーションする方法が用いられてきた。前者は、簡便だが 2 つの酸化物

の混合比を容易に変更できない、一方、後者は、混合比はパルス数で容易に変更できる。しかし、時間がかかる後者の方法は、相分離現象が速度論的な影響を大きく受けやすいことから、相分離の形態を制御する観点から不向きである。

この課題を解決するために、ガルバノミラーを用いて、レーザーのパルス毎に msec レベルで異なるターゲットにレーザーを高速に振り分ける機構を備えた新しい PLD 装置を開発した (図 1)。

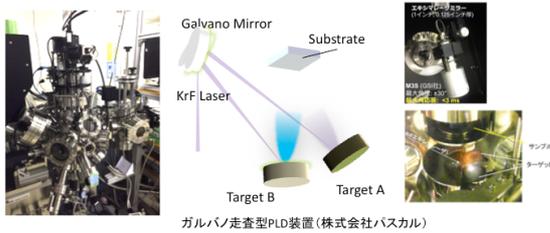


図 1:ガルバノ走査型 PLD 装置の原理

仕様:

- 200Hz まで打ち分け可能
- 13°傾斜したターゲット回転機構
- ガルバの操作のプログラム制御が可能

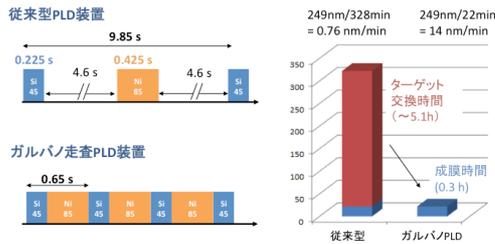


図 2: 製膜時間の比較

これにより、VAN のような PLD の打ち分けによる製膜時間を従来のそれと比較して、10 倍以上の製膜時間の短縮が可能となった (図 2)。

(2) BTFO-スピネルナノ相分離系における BTFO 超周期構造の解明

研究開始当初、Ti, Fe 基のビスマス層状ペロブスカイト (BTFO) の 1 つである $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ (BTFO15: ターゲット組成) と CFO とのナノ相分離構造において、温度傾斜法 (図 3(a)) を用いて製膜温度が及ばず相分離のスケールを調査していたところ、製膜温度によって BTFO 相由来の複雑な XRD パターンが観察された (図 3(c))。この現象は、BTFO15 単相製膜では確認できず、調べた温度範囲ではすべて BTFO15 相が得られる (図 3(b) 黄色マーカー)。また、スピネル相に Co を Ni に置換した NFO を CFO の代わりに用いると、同様にナノ相分離構造は得られるが、温度に依存した BTFO 相由来の XRD パターンは、CFO とのものとは異なることが分かった (図 3(d))。例えば、BTFO15 相生成の最適温度を見ても、CFO-BTFO 系では 680°C、NFO-BTFO 系では ~600°C と異なっているの

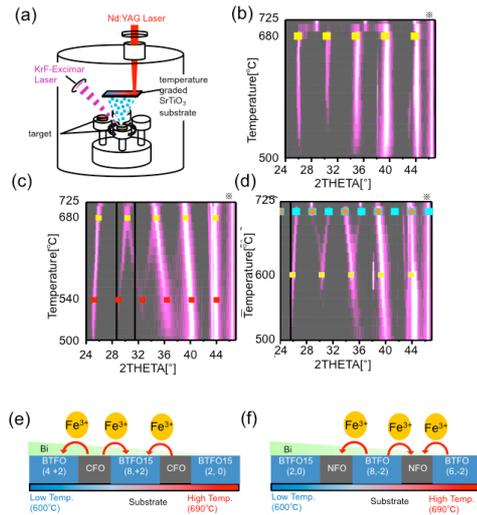


図 3: 温度傾斜法による BTFO 相の XRD パターンの成長温度依存性と物質輸送モデル

が分かる。また、CFO-BTFO 系では、製膜温度が低温になるにつれて、ピークが連続的にシフトし、540°C では、Ti, Fe 基のビスマス層状ペロブスカイト (BTFO) の組成が異なる $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (BTFO18) 相が、また NFO-BTFO 系では高温の ~720°C では、intergrowth 構造で知られる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)-BTFO15 相が得られることが分かった。これらのことから、スピネルとの相分離系では、明らかに BTFO 相の組成が温度に依存しており、共に、製膜温度が低下すると、Bi-rich 相の BTFO 相が生成している。これらの相が形成されるためには、CFO との相分離系では、低温では不足の B サイトの金属がスピネル系から供給され (図 3(e))、NFO との相分離系では、高温で過剰の B サイトの金属がスピネル系に吸収され、組成が自己組織化的に制御されていると推測される (図 3(f))。

次に、XRD パターンの連続的な変化に対し、断面 TEM 観察により詳細な構造を調べた。図 4(a) は、CFO-BTFO 系の製膜温度 580°C の試料箇所 BTFO 相の断面 TEM 像とその相分布解析の結果である。この温度範囲では、BTFO 相由来の XRD ピークが徐々にシフト

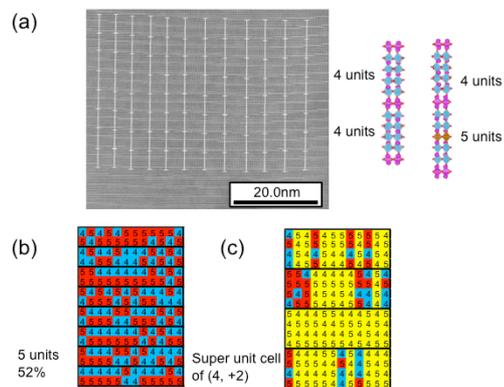


図 4: 580°C における BTFO-CFO 相分離膜の断面 TEM 観察と構造模式図

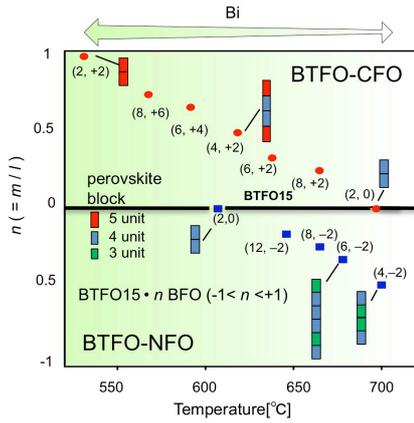


図 5: CFO, NFO-BTFO 系の製膜温度に依存した BTFO 相の超周期構造。超周期構造のユニットセル内のペロブスカイトブロックの総数を整数 l , 5 層, あるいは 3 層ペロブスカイトの数を m とする。

しているが, TEM 観察から, 4 層と 5 層のペロブスカイトブロックが共存していることがわかる (図 4(b))。図 4(c)では, 4 つのペロブスカイトブロックを一まとまりとし, そこに 4 層と 5 層を 2 つずつ含んでいるユニットを黄色で塗りつぶした。この結果から, ほとんどがこのユニットで整理され, このユニットの長さが主となる超周期構造となることがわかる。図 3(c)のような複雑な XRD ピークのシフトは, 4 層と 5 層のペロブスカイトブロックの割合の変化に伴う超周期の変化を表している。

同様に, NFO-BTFO 系では, CFO-BTFO 系とは異なり, 4 層と 3 層のペロブスカイトブロックが共存し, 図 3(d)のような複雑な XRD パターンは, 4 層と 3 層のペロブスカイトブロックの割合の変化に伴う超周期の変化を表す。図 5 に, CFO, あるいは NFO と BTFO のナノ相分離膜での製膜温度に依存した超周期構造をまとめた。このように, スピネル相が BTFO 相の B サイト金属の組成を調整するバッファーとなり, 製膜温度によって異なる Bi の化学ポテンシャルが, 異なるペロブスカイトブロック層を含む一連の BTFO 相が生成することを明らかにした。

(3)STO(110)基板上的 BTFO-CFO ナノ相分離膜の構造と強誘電性特性

これまでの STO(001)基板上的での BTFO-CFO ナノ相分離膜では, 分極の主軸 (a,b 軸) が薄膜面内のため, メモリー等のデバイス応用には, 分極の主軸が面直に配向させる必要がある。そこで, 基板の配向面を変えたときに, 類似の相分離構造が得られるか, またその強誘電性特性がどうなるか検討を行った。

STO(110)基板に, BTFO15-CFO のコンポジット膜を作製すると, (001)基板と同様にナノ相分離することが確認された。BTFO15 相が得られる最適温度では, BTFO 相が(110)配向, CFO 相が(110)配向のエピタキシャル膜であった。また, 製膜温度に依存して, 同様の超周期構造に由来する XRD ピークのシフト

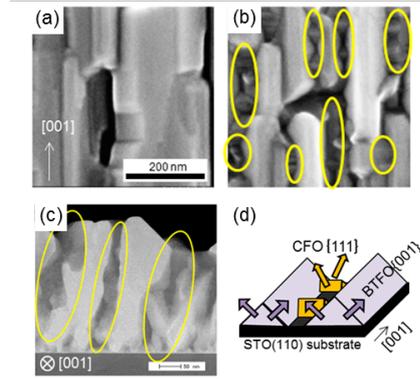


図 6: STO(110)基板上的 CFO-BTFO15 ナノ相分離膜の表面 SEM 像, および断面 TEM 像と成長モデル。

が確認された。図 6 に STO(110)基板上的 CFO-BTFO15 ナノ相分離膜の表面 SEM 像 (a)(b), および断面 TEM 像(c)を示す。SEM 像の黄色で囲った部分が CFO の領域で, TEM 像から, (001)基板と同様, CFO はピラー状に成長していることがわかる。図 6(d)は, CFO が<111>方向, BTFO が<001>方向に成長しやすいことを考慮した成長機構による表面形状をモデル化したもので, 表面 SEM 像の形状を良く説明する。

次に, 異なる CFO 組成の CFO-BTFO15 領域の圧電応答顕微鏡 (PFM) による面直分極反転特性を調べた。その結果を図 7 に示す。CFO の組成が増大すると, 分極反転が起こりにくいことがわかる。これは, CFO:0%と 30%の挿入図の AFM による電流マッピング像に示すように, CFO の組成割合が増大すると, BTFO-CFO 界面でのリーク電流 (輝点) が増大し, 反転させる電界がかかりにくくなるためと推測される。実際, 反転させる印可電圧を $\pm 8V$ にすると, CFO: 30%でも部分的に反転させることができた。

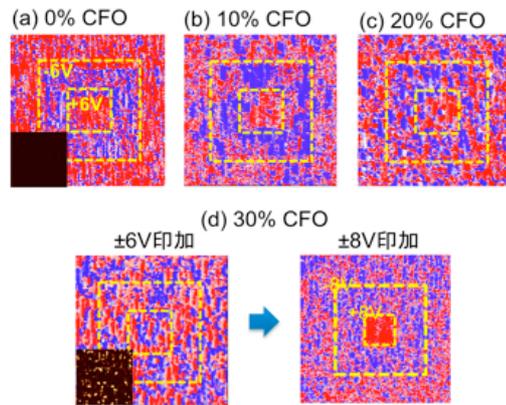


図 7: STO(110)基板上的 CFO-BTFO15 ナノ相分離膜の PFM 分極反転像 ($5\mu\text{m}$ 口)。挿入図: AFM による電流マッピング像。

(4) BTFO-CFO ナノ相分離膜中のストレイン解析

BTFO マトリックス中の CFO ピラーの密度を変化させて, CFO から BTFO 相に及ぼす応力分布を理論計算により調査した。その結果を

図 8 に示す。実験系のピラー密度では、ピラー間の BTFO 相は双方からの応力を受け、界面付近だけでなくから内部にまで、ほぼ BTFO マトリックス全体が応力効果の影響を受けることが分かった。この結果は、PFM 実験で BTFO マトリックス全体で c 分極ドメインが観察されたことと矛盾しない。

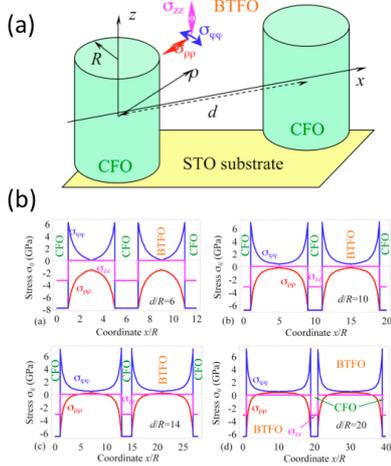


図 8: BTFO マトリックス中の CFO ピラーの密度を変化させたときの CFO から BTFO 相に及ぼす応力分布。(a)モデル, (b)応力分布の計算結果

(5) 傾斜組成膜作製の試み

最後に、ガルバノ走査型 PLD 装置を用いた傾斜組成薄膜の作製を試み、その有効性を検討した。図 9 に示すように、A と B のターゲットの打ち分けをコンピュータプログラムにより、堆積開始から終了まで、その打ち分け比をナノレベルで変化させながら薄膜を堆積すると、基板直上の組成 A100%の膜から薄膜最表面の B100%の膜まで、薄膜成長方向に対し組成を傾斜させることができる。これを傾斜組成膜と呼ぶ。

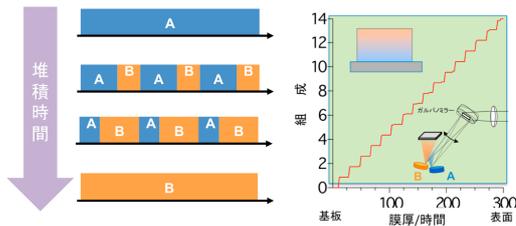


図 9: 傾斜組成膜作製の原理

図 10 に BaTiO_3 に Sr を 30% 含む $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BSTO) の傾斜組成膜 (膜厚 100nm) の作製例を示す。この実験では、Sr の成長方向の組成変化は、およそ $1\%/3.6\text{ nm}$ である。基板から薄膜表面に向かって BSTO \rightarrow BTO を "Up-graded" 膜, その逆を "Down-graded" 膜と定義する。SIMS 測定から、ほぼ設計通りに組成が変化していることがわかる。また、これらの薄膜の XRD 逆格子マッピングを測定すると、各領域での Sr 組成の違いによる格子定数の変化を反映したブロードなパターンを示す。Up-graded 膜

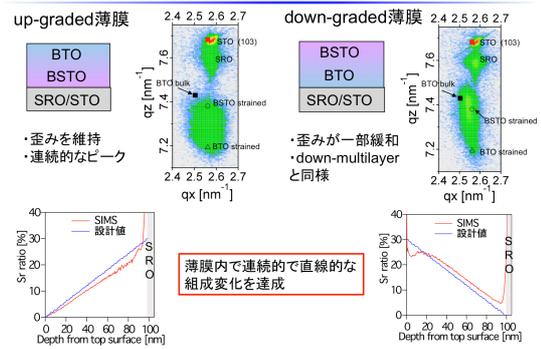


図 10: $\text{SrRuO}_3/\text{STO}(001)$ 上に作製した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BSTO)傾斜組成薄膜の SIMS と XRD 逆格子マッピング。Up-graded 膜: BSTO \rightarrow BTO, Down-graded 膜: BTO \rightarrow BSTO。

では、格子定数が基板と近い BSTO から成長し、徐々に Sr の濃度が減少していくため、歪みをおよそ維持しながら成長する。これに対し、Down-graded 膜では、BTO から成長するため、成長初期に一部歪みが緩和する。

最後に、この 2 つ BSTO の傾斜組成膜の PFM による分極反転特性の予備検討結果を示す (図 11)。この実験では、分極反転の書き込みをするときに、段階的に印加する電圧を変化させ、その直後のドメイン観察で、分極反転が起こった電圧を、分極反転に必要な抗電界と定義する。相対的な分極反転に必要な電圧 (抗電界) が up-graded 膜とくらべ down-graded 膜で正方向にシフトし、従来から強誘電体の分極傾斜膜で指摘されている内部電界効果の可能性が示唆された。

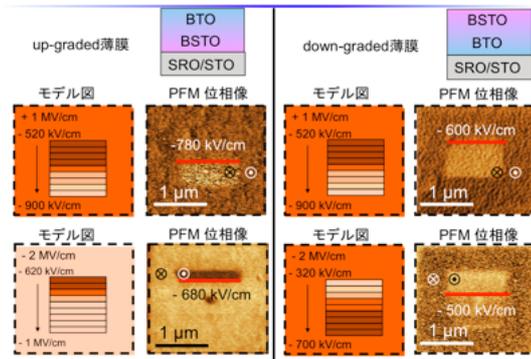


図 11: $\text{SrRuO}_3/\text{STO}(001)$ 上に作製した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BSTO)傾斜組成薄膜の PFM による分極反転特性。

本研究で開発されたガルバノ走査型 PLD 装置は、このようなナノレベルでの傾斜組成膜を作製するのに強力なツールとなり得る。強誘電体のような傾斜組成構造を電子材料に応用した研究例は、世界的にもその報告例はほんのわずかである。今後、新機能の開拓を目指し、色んな薄膜材料の傾斜組成膜の研究は、酸化物エレクトロニクスの新しい研究分野となることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

[1] Shingo Maruyama, Osamu Kubokawa, Kohei Nanbu, Kenjiro Fujimoto, and Yuji Matsumoto, Combinatorial Synthesis of Epitaxial LiCoO₂ Thin Films on SrTiO₃(001) via On-Substrate Sintering of Li₂CO₃ and CoO by Pulsed Laser Deposition ACS Comb. Sci. 査読有り, vol.18, 2016, 343–348.

DOI:10.1021/acscombsic.6b00027

[2] R. Tanaka, R. Takahashi, S. Takata, M. Lippmaa, Y. Mastumoto, Photoelectrochemical epitaxy of silver oxide clathrate Ag₇O₈M (M = NO₃, HSO₄) on rutile-type Nb-doped TiO₂ single crystals,

CrystEngComm, 査読有り,

vol.17, 2015, 3701-3707.

DOI:10.1039/C5CE00329F

[学会発表] (計 14 件)

[1] 池田竜大, Bi₄Ti₃O₁₂-NiFe₂O₄ ナノ相分離薄膜のフラックスエピタキシー, 強的秩序とその操作に関わる第 6 回研究会, 2018.

[2] 穴田柚冬, 傾斜組成 Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ 薄膜の結晶構造とドメイン形状, 強的秩序とその操作に関わる第 6 回研究会, 2018

[3] R. Harada, Structural Variation of Bismuth Layered Perovskite in Epitaxial Pillar-Matrix Nanocomposite Films with Different Spinel Ferrites, The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10), 2017.

[4] 原田龍馬, ガルバノ走査型 PLD による傾斜組成 Bi_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜の作製, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.

[5] 原田龍馬, PFM を用いた傾斜組成 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜における分極反転特性, 夏の学校 2017, 2017.

[6] 穴田柚冬, ガルバノ走査型 PLD による傾斜組成 Bi_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜の作製と構造, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.

[7] 穴田柚冬, ガルバノ走査型 PLD による傾斜組成 Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ 薄膜の作製と構造, 夏の学校 2017, 2017.

[8] 池田竜大, Bi₄Ti₃O₁₂-NiFe₂O₄ ナノ相分離薄膜の作製とその構造制御, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.

[9] 池田竜大, Bi₄Ti₃O₁₂-NiFe₂O₄ ナノ相分離薄膜のフラックスエピタキシー, 夏の学校 2017, 2017.

[10] 川平祐太, Bi 層状強誘電体エピタキシャル相分離膜におけるナノ構造の配向依存

性, 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第 4 回研究会, 2017.

[11] Y. Kawahira, Crystal Orientation dependence of Bi-layered ferroelectric nanostructures in epitaxial pillar-matrix nanocomposite films, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), 2016.

[12] Y. Kawahira, Intergrowth of BLSFs in pillar matrix Bi₅Ti₃FeO₁₅-CoFe₂O₄ epitaxial films, International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science & Engineering (IMSE 2016), 2016.

[13] Y. Kawahira, Super lattice of Bi₅Ti₃FeO₁₅ and Bi₆Ti₃FeO₁₈ in vertically aligned Bi_{4+m}Ti₃-Fe_mO_{12+3m}-CoFe₂O₄ film nanocomposites, The Ninth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) 2015.

[14] 川平祐太, Bi₅Ti₃FeO₁₅-CoFe₂O₄ 相分離薄膜におけるナノ構造の成長温度依存性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015

[図書] (計 1 件)

[1] 松本祐司 (分担執筆), 出版社 NTS, 表面・界面技術ハンドブック 無機材料と表面・界面技術の進歩 第 2 編, 第 2 節 172-179, 初版 2016

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO Yuji)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60302981

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

丸山 伸伍 (MARUYAMA Shingo)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80732362

(4) 研究協力者

()