

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560707
 研究課題名（和文） 中心対称変移型強誘電体における磁気秩序の発現にむけた結晶場の構築と機能素子設計
 研究課題名（英文） Material integration and device design for ferroelectric and dielectric thin films with ferromagnetic spin ordering
 研究代表者
 松井 利之（MATSUI TOSHIYUKI）
 大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20219372

研究成果の概要：

本研究は、環境にやさしい Ba 系ペロブスカイト酸化物のナノ構造を制御することによる強磁性誘電体薄膜材料の創製およびその物性起源の解明を目指し、室温強磁性を有する Ba(Fe,Zr)O₃ 単結晶誘電体薄膜の物質開発に成功した。また、その強磁性磁気秩序の起源が、基板と薄膜の格子定数の相違によるミスフィットに起因する歪場の形成に伴う Fe⁴⁺イオンの偏析にあることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学 ・ 構造・機能材料

キーワード： 磁性材料, 誘電体材料

1. 研究開始当初の背景

既存の電子デバイスの微細化の限界が喫緊に迫ってくるに至って、マルチフェロイクス材料に対しても機能素子応用を視野にした、実験面、また理論面からの精力的な取り組みが進められている。

従来研究、特に理論面からの研究成果によって、磁性についてはBサイトイオンによる超交換相互作用がもたらす強磁性秩序を利用し、誘電性についてはAサイトイオンの6s 不対電子対あるいは6p と酸素 p 軌道の共有結合性に基づく強誘電性を利用するという

マルチフェロイクス材料の開発研究に有力な指針が知られている。この材料設計指針に従えば、Pb や Bi 等の重金属イオンを含んだ材料系だけが強磁性強誘電体の候補材料となりえるものの、今日の環境破壊や WEEE & RoHS 規制等の問題を考慮すれば、それらの物質は極力使用を避けるべき対象であり、マルチフェロイクス材料の開発は暗礁に乗り上げることとなる。

そこで、この指針とは相容れないものの、重金属イオンを含まない、また強誘電性の起源が上述したものとは異なる Ba 系ペロブス

カイト化合物などの中心対称変移型強誘電体物質に強磁性を付与させることが可能であれば、それらの問題は解決に導かれる。しかしながら、この型の強誘電性には d 性 (B サイトイオンの d 電子数が 0 のときのみ強誘電性があらわれるという性質) が要求されるため、強磁性体にはなりえないという根本的に克服すべき問題が存在し、必然的に中心対称変移型強誘電体に強磁性磁気秩序を付与させようという取り組みはこれまでほとんど行われていないのが現状であった。

2. 研究の目的

以下、本報告書では Ba (Fe, Zr) $O_{3-\delta}$ 系磁性誘電体薄膜に関するこれまでの取組みに関して主として記載する。

Ba (Fe, Zr) $O_{3-\delta}$ 系磁性誘電体単結晶薄膜の磁気起源は、酸素を介した Fe の超交換相互作用にあると考えられている。過去の報告によれば、 $Fe^{4+}(d^4)-O^{2-}-Fe^{4+}(d^4)$ のカップリングは強磁性を示すことから、強磁性を得るためには酸素欠損を補償し本来の $Fe^{4+}(d^4)$ の価数状態を作る事が重要であると考えられる。これまでの研究において、Fe サイトイオンの Zr 置換により BaFe $O_{3-\delta}$ 単結晶薄膜系の絶縁性、磁気特性が著しく改善されることを報告しているが、非磁性イオンである Zr 置換により強磁性磁気秩序が増大する事については依然明らかではない。本研究では、Zr 置換による強磁性磁気秩序の増大メカニズムを明らかにし、磁性誘電体材料創成への指針を得ることを目的とし実験をすすめた。

3. 研究の方法

700 °C に加熱した (100) SrTiO $_3$ (STO) 基板に、KrF エキシマレーザを用いた PLD 法により、5 mTorr O_2/O_3 酸化雰囲気にて、設計膜厚を 100 nm とし Ba (Fe $_{1-x}$ Zr $_x$) $O_{3-\delta}$ (BFZO) 単結晶薄膜を合成した。ターゲットには Fe : Zr 比が 1-x : x ($x = 0.5-0.9$) となるように Zr を B サイト置換した BFZO 焼結体を用いた。作成した薄膜に対し、反射電子線回折 (RHEED)、4 軸 X 線回折 (XRD) による構造評価ならびに X 線光電子分光 (XPS) による電子状態の評価を行った。磁気特性評価として SQUID 磁力計による M-H、M-T 測定を行った。Fe イオンの状態評価については、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-27A を用いた軟 X 線光電子分光装置を利用し、入射エネルギーを 2.1-3.1 keV とし光電子スペクトルの測定を行った。

4. 研究成果

① 薄膜の構造評価

Fig. 1 に BFZO ($x=0.5$) 薄膜の XRD $2\theta-\omega$ 回折図形を示す。図からわかるように、SrTiO $_3$ 基板面に整合して表れる BFZO 薄膜ピークの

みが観測された。次に、Fig. 2 に STO の (011) 面に隣接する BFZO ($x=0.5$) 薄膜の ϕ スキャン結果を示す。図より、薄膜の結晶面は基板と同じ 4 回の回転対称性を持つことを確認した。これらのことから作製した BFZO 薄膜は、STO 基板上に擬立方晶としてエピタキシャル成長していることがわかった。また他の組成を持つ BFZO 薄膜においても、同様の実験結果が観察され、それらのエピタキシャル成長が確認できた。さらに、4 軸 X 線回折装置を使った、詳細な構造解析の結果、Zr イオンの添加に伴う規則構造の出現は観察されておらず、Fe, Zr イオンともランダムに B サイトを占有しているものと考えられる。

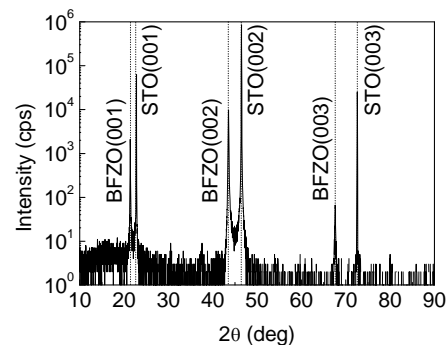


Fig. 1 XRD 0-2 θ scan for the BFZO ($x = 0.5$) sample

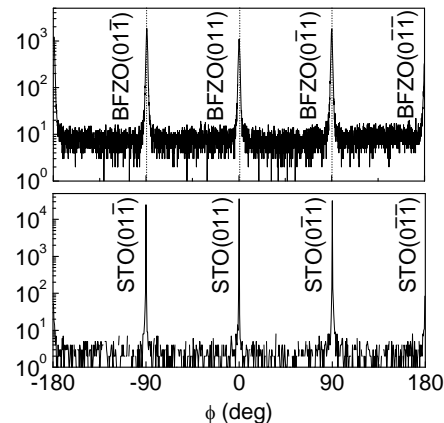


Fig. 2 XRD ϕ scan for the BFZO ($x = 0.5$) sample

② 磁気特性評価

Fig. 3 に BFZO ($x = 0.5-0.9$) および BFZO ($x = 0.0$) の 5 K における飽和磁化の値をプロットした図を示す。図より、置換率 x が 0.5 を超えるにつれ飽和磁化は増大し $x = 0.7$ で最大となる。また、Fe イオンあたりの磁化は、 $x = 0.9$ に至るまで置換率の増加と共に増大する事がわかる。

③ Fe イオン状態評価

磁気秩序状態に多大な影響を及ぼす Fe イオ

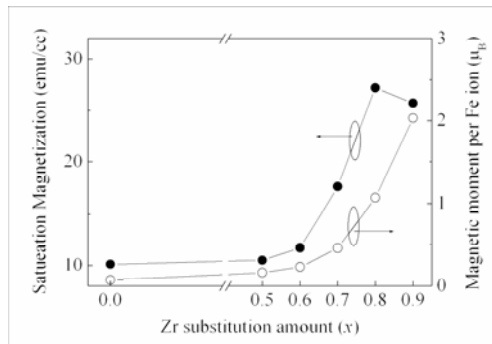


Fig. 3 Zr content dependence of the saturation magnetization at 5K of the BFZO films.

ンの価数状態評価を光電子分光法により調べた。一般に、ペロブスカイト構造酸化物の表面構造は極めて環境に敏感でありまた容易にダメージを受けるため、試料最表面の情報を集める研究室レベルのXPS装置では、その電子構造の本質を理解することは極めて困難である。一方で光電子の脱出深さは光電子の運動エネルギーの関数であり、放射光のようなエネルギー可変の励起源を用いることにより、その平均自由行程を変化させることが可能となる。これにより、電子構造の変化を深さ方向に対して定量的に把握することが可能となる。そこで、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーBL27Aの軟X線光電子分光装置を利用し、入射エネルギーを2.1-3.1 keVとし光電子スペクトルの測定を行った。

Fig. 4は $x=0.8$ 試料のチャージアップによる束縛エネルギーシフトの補正を行った後の $Fe2p_{3/2}$, $Fe2p_{1/2}$ の光電子スペクトルである。図よりX線入射エネルギーが高い3.1 keVのスペクトルは2.1 keVで測定したスペクトルに比べ、明らかにピークが高エネルギー側にシフトしており、これはすなわち薄膜の極表面を除く領域については、Feの価数状態が明らかに高い状態にある事を示唆しており、すなわちZr置換に伴い Fe^{4+} 価イオンが生成している事を示唆するものであるといえる。この試料における、鉄3価イオンに対する4価イオンの存在比は、バルク材料に比べて極めて大きく、また置換率 x の増加につれて大きくなる傾向を示した。

④ナノ構造評価

Fig. 5(a)にはBFZO($x=0.7$)試料の膜面のHR-TEM像を示す。面内組織には、矢印で示したようなコントラストが多数確認された。この部分を詳細に観察した結果をFig. 5(b)に示す。Fig. 5(c)はFig. 5(b)の高速フーリエ変換(FFT)像であり、Fig. 5(d)-(f)はその逆フーリエ変換像である。これらの逆フーリエ変換像には、多数のミスフィット転位が存在することが分かり、Fig. 5(a)に見られ

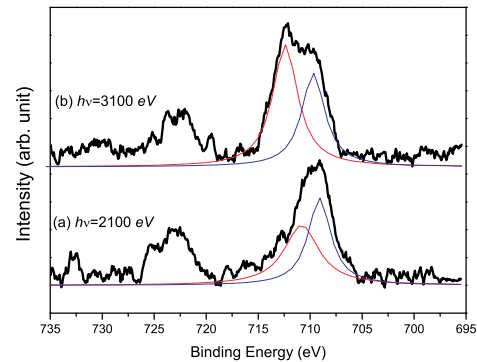


Fig. 4 Fe 2p core-level XPS spectra using a soft-X-ray radiation of $h\nu=2100$ (a) and 3100 eV (b) for the $x=0.2$ samples.

たコントラストは転位に起因する歪コントラストであると考えられる。

次にFig. 6(a)に $x=0.8$ の試料のSTEM像を、Fig. 6(b)にはFeのEDS面分析結果を示す。FeのEDS面分析結果からは、矢印位置の部分に膜面の垂直方向に明るいコントラストが観察されることがわかる。これはすなわちFeイオンが相対的に多く存在することを示唆しており、これは線分析結果にも明瞭に現れている。さらにこの部分についてFig. 6(a)中のA-B方向に沿った線分析の結果をFig. 6(c)に示す。図中赤線部が面分析結果の矢印部に相当するが、この領域で、Feイオンの濃度の増大と、Zrイオンの濃度の低下が検出されており、Bサイトを占めるFeの割合がこの部分だけ高いことを示唆している。また、

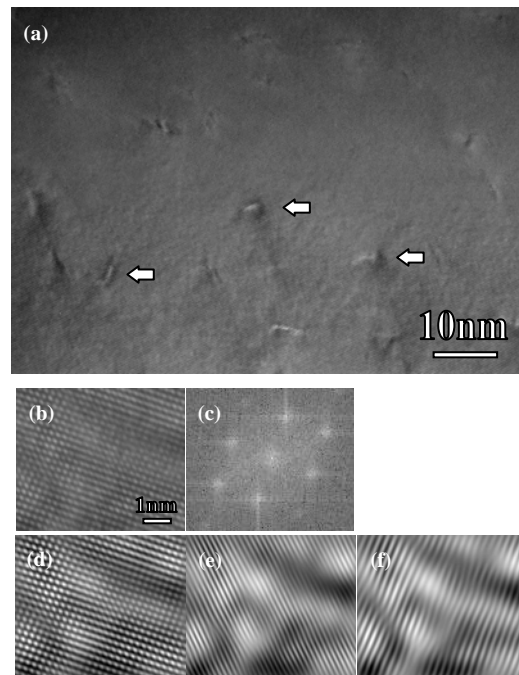


Fig. 5. (a), (b) HR-TEM images for the BFZO($x=0.7$) thin film; (c) FFT image of (b); (d)-(f) Fourier filtered images of (b).

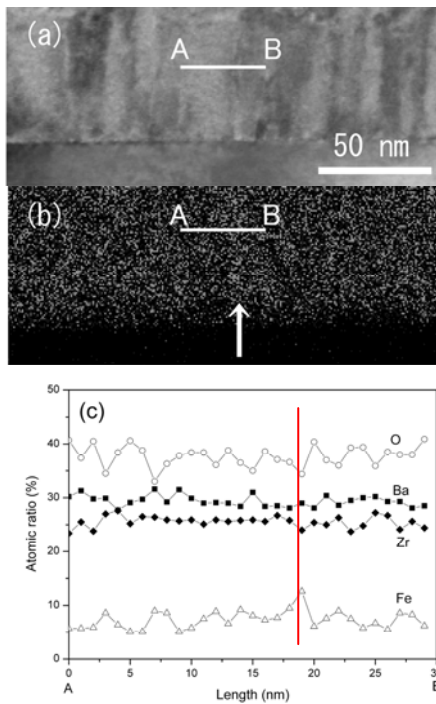


Fig. 6. Cross sectional STEM image (a) and FeK α X-ray mapping pattern (b) for the $x=0.8$ sample. The brighter dots in figure (b) denote that the larger amount of the Fe ions is included in the film. The line profiling of the molar composition analyzed by EDS at the position of A-B in the STEM image (c).

この局所領域の定量分析の結果から、B サイトを占める Fe の割合、すなわち $Fe/(Fe+Zr)$ は 0.34 であり、膜中全領域の平均値であるの $Fe/(Fe+Zr)=0.22$ より明らかに大きいことが分かった。

⑤まとめ

Fe サイトイオンの Zr 置換による $BaFeO_{3-\delta}$ 単結晶薄膜系の絶縁性、磁気特性の改善を試み、その物性起源を検討した。作製した $Ba(Fe_xZr_{1-x})O_{3-\delta}$ エピタキシャル薄膜は擬立方晶構造を有し、極めて優れた絶縁性と比較的高い誘電性を持った。また、70-80%Zr 置換を行った試料では、磁化の顕著な増大が見られた。これらの主たる原因は Zr による Fe サイトの置換に伴う酸素欠損の補償、またそれによる Fe のイオン価数の変化に起因していると考えられる。観察された磁化の起源はこの Fe の価数変化および、ミスフィット歪領域の形成に伴う局所的に Fe 濃度が高い領域の存在による強磁性的 180° 超交換結合の増加によるものである。これらの結果は、Zr 置換した $BaFeO_3$ エピタキシャル薄膜が磁性誘電体薄膜として応用される可能性を示唆するものである。

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 7件)

- ① K. Katsube, T. Matsui, H. Yamamoto, Y. Baba, N. Hirao and A. Iwase, Effect of oxygen partial pressure on the structural and magnetic properties of $Ba(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ epitaxial thin films, Journal of Applied Physics, vol. 105, No. 7, pp. 07D904-1-3 (2009) 査読有.
- ② H. Kanatani, H. Kume, and T. Matsui, Magnetic properties of $SrTiO_3$ -buffered $Ba(Fe_{0.2}Zr_{0.8})O_{3-\delta}$ films on Si(001) substrates, Journal of Applied Physics, vol. 105, No. 7, pp. 07D907-1-3 (2009) 査読有.
- ③ 松井利之, 磁性誘電体薄膜物質開発とナノ構造評価, ニューセラミックレター, vol. 38, pp. 26-37 (2008) 査読無.
- ④ T. Matsui, A. Iwase, H. Yamamoto, N. Hirao and Y. Baba, Magnetic origin in $Ba(Fe_{1-x}Zr_x)O_{3-\delta}$ single-crystal films on $SrTiO_3$ substrates, Photon Factory Activity Report 2007, vol. 25B, pp. 142-142 (2008) 査読無.
- ⑤ T. Matsui, R. Sato and H. Tsuda, Valence state and spatial distribution of Fe ions in ferromagnetic $Ba(Fe_{1-x}Zr_x)O_{3-\delta}$ single-crystal films on $SrTiO_3$ substrates, Journal of Applied Physics, vol. 103, No. 7, pp. 07E304-1-3 (2008) 査読有.
- ⑥ T. Matsui, E. Taketani, R. Sato and K. Morii, Origin of the leakage current in Zr-substituted magneto-dielectric $BaFeO_{3-\delta}$ single-crystal films on (001) $SrTiO_3$ substrates, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 40, No. 19, pp. 6066-6070 (2007) 査読有.
- ⑦ T. Matsui, S. Daido, N. Fujimura, T. Yoshimura, H. Tsuda and K. Morii, Effect of Bi substitution on the magnetic and dielectric properties of epitaxially grown $BaFe_{0.3}Zr_{0.7}O_{3-\delta}$ thin films on $SrTiO_3$ substrates, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 68, No. 8, pp. 1515-1521 (2007) 査読有.

[学会発表] (計 9件)

- ① K. Katsube, T. Matsui, H. Yamamoto, Y. Baba, N. Hirao and A. Iwase, Effect of oxygen partial pressure on the structural and magnetic properties of $Ba(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ epitaxial thin films, 53rd Magnetism and Magnetic Materials

- Conference, 2008. 11. 11, Austin TX USA.
- ② H. Kanatani, H. Kume, and T. Matsui, Magnetic properties of SrTiO₃-buffered Ba(Fe_{0.2}Zr_{0.8})O_{3-δ} films on Si(001) substrates, 53rd Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2008. 11. 11, Austin TX USA.
- ③ 勝部浩次, 松井利之, Ba(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-δ} 単結晶薄膜におけるFe, Mn の価数状態と電磁気特性, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008. 9. 24, 熊本.
- ④ 金谷日出和, 松井利之, SrTiO₃ をバッファ層に用いた Si(001) 基板上の Ba(Fe_{0.2}Zr_{0.8})O_{3-δ} 薄膜の磁性及び誘電性評価日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008. 9. 24, 熊本.
- ⑤ 松井利之, 磁性誘電体薄膜物質開発とナノ構造評価, ニューセラミックス懇話会第 183 回研究会, 2008. 8. 29, 大阪.
- ⑥ 金谷日出和, 松井利之, Si(001) 基板上への磁性誘電体薄膜Ba(Fe_{1-x}Zr_x)O_{3-δ} の単結晶成長を目指した界面修飾層の検討, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会, 2008. 3. 26, 東京.
- ⑦ T. Matsui, R. Sato and H. Tsuda, Valence state and spatial distribution of Fe ions in ferromagnetic Ba(Fe_{1-x}Zr_x)O_{3-δ} single-crystal films on SrTiO₃ substrates, 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2007. 11. 7, Tampa FL USA.
- ⑧ 松井利之, 佐藤里奈, 津田大, Ba(Fe_{1-x}Zr_x)O_{3-δ} エピタキシャル磁性誘電体薄膜の構造及び電磁気特性評価, 日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会, 2007. 9. 19, 岐阜.
- ⑨ 勝部浩次, 松井利之, ペロブスカイト酸化物Ba(Fe_{1-x}Mn_x)O_{3-δ} 単結晶薄膜の合成と電磁気特性, 日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会, 2007. 9. 19, 岐阜.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 利之 (MATSUI TOSHIYUKI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20219372

(2) 研究分担者

津田 大 (TSUDA HIROSHI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80217322