

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560725

研究課題名（和文）ヘテロ界面制御による室温強磁性誘電体薄膜の擬単結晶成長と磁気電子デバイス応用

研究課題名（英文）Studies on hetero epitaxial growth of room-temperature ferromagnetic dielectric insulator films and their device application

研究代表者

松井 利之（MATSUI TOSHIYUKI）

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・教授

研究者番号：20219372

研究成果の概要（和文）：SrTiO₃(STO) 界面修飾層を持つ Si(001) 基板上に Ba(Fe_{0.2}Zr_{0.8})O_{3-δ} (BFZO) 室温強磁性誘電体薄膜を合成した。TEM 解析の結果、BFZO 薄膜は巨視的には多結晶であるものの、大きく粒成長した STO 上に BFZO 薄膜が部分的にエピタキシャル成長していることがわかった。これにより、格子歪みが導入され、Fe⁴⁺成分が増大し、結果として飽和磁化の値が Si 基板直上に製膜した多結晶 BFZO 薄膜の磁化率よりも3倍程度大きくなった。

研究成果の概要（英文）：Ba(Fe_{0.2}Zr_{0.8})O_{3-δ} (BFZO) films were synthesized on Si(001) substrates using SrTiO₃(STO) buffer layers by pulsed laser-beam deposition. According to the in-plane high resolution TEM analysis, the STO-buffered BFZO films partially grew epitaxially on the STO buffer layers with orientation relationships, such as (100)BFZO// (100)STO; [001]BFZO//[001]STO and (110)BFZO// (110)STO; [001]BFZO// [001]STO. The results of the XPS analysis using soft X-ray radiation indicated that the relative amount of the Fe⁴⁺ ions fairly increased for the STO-buffered BFZO films rather than for the BFZO films directly deposited on Si substrates. This causes the almost three times larger magnetization of the STO-buffered BFZO films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：磁性誘電体，強磁性秩序，エピタキシャル成長，界面修飾層

1. 研究開始当初の背景

スケール側に基づく半導体素子の高機能化に限界が差し迫った今日、異種機能素子の融合によるデバイス機能の多様化、またそれを実現するための材料要素技術開発が喫緊の課題となっている。そのよう背景の下、高度な機能性を持つ酸化物単結晶薄膜の物質

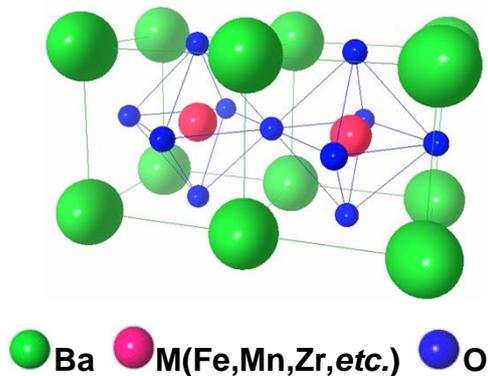
開発を進め、それを Si ベースのエレクトロニクス素子へ応用する試みが注目されている。申請者らはこれまでに、環境負荷の大きい重金属イオンを含まない、地球環境にやさしい磁性誘電体である Ba(Fe, Zr)O_{3-δ} (BFZO) や Ba(Fe, Mn)O_{3-δ} 単結晶薄膜(図1)を SrTiO₃ (STO) 単結晶基板上に合成し、それらが優

れたリーク特性と室温において比較的大きな磁気モーメントを有する室温強磁性誘電体として機能することを見出してきた。すなわち、室温で磁気スピン秩序を有する誘電体材料である本系物質は、既存のシリコンテクノロジーの絶縁膜技術に適用されれば、スピンモーメントという付加的な自由度を得て、輸送特性の変調や電子スピントラップ機能の付与など、素子の特性を飛躍的に向上させる可能性をもった物質として期待することができる。一方で、本物質に見られる強磁性磁気秩序はその物理的起源の調査研究単結晶薄膜が得られたときのみ発現する特性であり、例えばSiO₂アモルファス上に作製した多結晶試料では、そのように優れた特性が得られないとの結論を得ている。すなわちこれらの事実は、現代のエレクトロニクス技術の根幹を成しているシリコンをベースとした半導体技術に本物質のもつ特徴を直ちに应用することが困難な状況であることを意味している。

本研究の着想は本物質系薄膜における強磁性磁気秩序の発現機構が、単結晶成長による格子歪場に基づくイオン価数状態とイオン配列状態の特殊性に起因するという事を見出したことに端を発しており、後に述べるように界面修飾層の導入による格子歪場の制御のみによってもかかる特性の付与が可能であるとの考察に基づいたものである。

2. 研究の目的

本研究は、著者らが近年開発した地球環境



Mⁿ⁺-O²⁻-Mⁿ⁺ 180° Bonding

擬似単結晶成長薄膜

**擬似的格子歪を利用したイオン価数制御
とイオンサイト制御による磁気秩序付与
(超交換相互作用項制御)
高絶縁化(モット型、アンダーソン型)**

図1 強磁性誘電体の結晶構造模式図

にやさしい室温強磁性誘電体 (Ba 系ペロブスカイト単結晶化合物, など) について、Si 基板最表面上に界面修飾層を導入すること、および結晶成長条件を精緻に制御することによって、Si 基板上へ擬似単結晶成長させるプロセス技術を開発し、スピンと電荷の分極という複数の自由度を持つ新規な動作原理をもつ素子の開発に関する要素技術 (例えばスピン依存輸送特性の磁界制御による多値記憶メモリ素子の開発など) の検討を行う事を目的としている。本稿では機能性酸化物誘電体薄膜 (BFZO 薄膜) を界面修飾層 (STO 層) を導入することによって Si 基板上に擬似単結晶成長させるためのプロセス技術開発の検討結果について述べる。

3. 研究の方法

ウェットプロセスにより SiO₂ 層を除去し水素終端化処理した (001) Si 単結晶基板上に、PLD 法により BFZO 薄膜および界面修飾層である STO 層の作製を行った。STO 層はレーザーエネルギー 275 mJ, 基板温度 400°C, 真空雰囲気下にて行ない、製膜後 550°C にて 30 分間熱処理を行なった。その後、KrF エキシマレーザを用いたパルスレーザ蒸着法 (PLD 法) により膜厚 30-170 nm の BFZO 薄膜の作製を行った。BFZO の製膜はレーザーエネルギーを 230-300 mJ, 基板温度 700°C, 製膜中の O₂ 分圧を 5 mTorr にして行なった。作製した試料の模式図を図 2 に示す。作製した薄膜は X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により構造を評価した。また、Fe イオンの価数状態評価を高エネルギー加速器研究機構フオトンファクトリー (KEK-PF) のビームライン BL-27A における軟 X 線光電子分光により行った。試料の磁気特性については SQUID 磁力計をもちい、5K-300K において評価した。

4. 研究成果

(1) XRD による構造評価と磁化率

Si 基板上の STO, BFZO は共に多結晶化していることが XRD の結果より明らかになった。しかしながら、その飽和磁化は、Si 基板直上に製膜した BFZO 薄膜の磁化率よりも 3 倍程度大きくなっていることが確認された。STO をバッファ層に用いた BFZO 薄膜, STO 基板上に単結晶成長した BFZO 薄膜 (60 nm), Si 基板直上に製膜した BFZO 薄膜, バルク BFZO の室温における磁化曲線を図 3 に示す。



図2 作製した試料の模式図

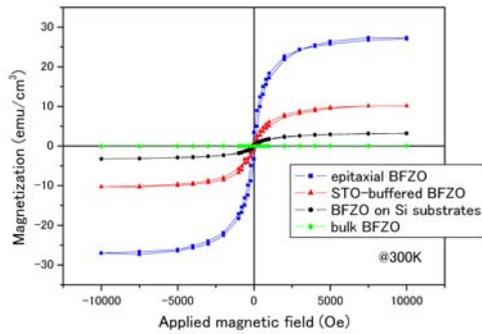


図3 作製したBFZO薄膜およびバルクBFZOの室温磁化曲線

(2) TEMによる微細構造観察

著者らによる従来の研究成果によって、磁化の増加にはエピタキシャル成長による歪み構造が必要であることが分かっている。そこで、微細構造を調べるため面内および断面のTEM観察を行なった。

STOをバッファ層に用いたBFZO薄膜の膜面のTEM像を図4に示す。図の右上の低倍率の像にはバンドコンターのような歪みコントラストが見られる。この部分に対し高分解能観察を行なうと、この領域が1つの大きなグレインになっており、STOとBFZOが(100)BFZO// (100)STOの方位関係を持って部分的にエピタキシャル成長している様子が確認された。また、別の領域では(110)BFZO// (110)STOの方位関係でエピタキシャル成長している部分が観察された。該当する領域から撮影された、高分解能断面TEM像を図5に示す。作製したSTO界面修飾層とBFZO膜が格子整合した状態で、結晶成長している様子が観察できる。

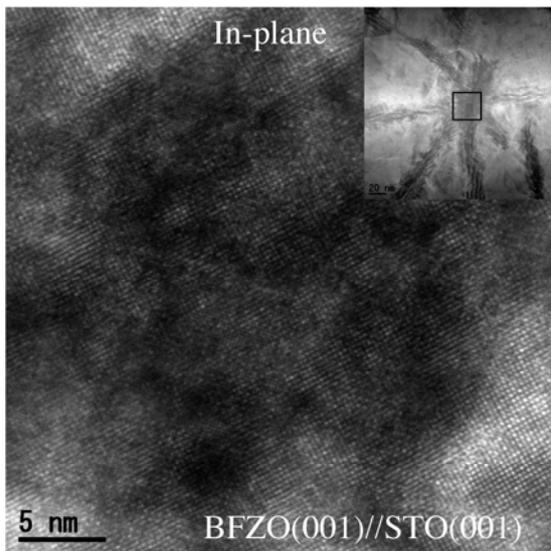


図4 STO界面修飾層を持つBFZO薄膜の面内高分解能TEM像

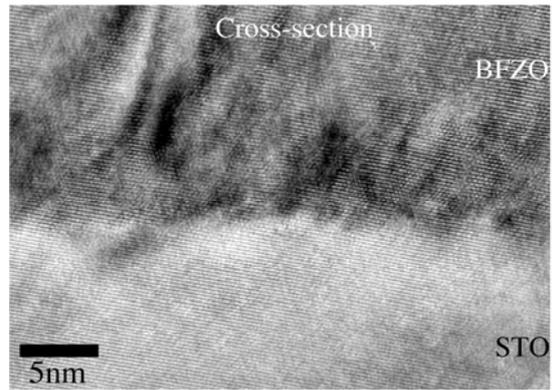


図5 STO界面修飾層を持つBFZO薄膜の断面高分解能TEM像

(3) 軟X線光電子分光によるFeの価数評価

このように歪みが導入された部分では Fe^{4+} が増加していることが予想できる。そこで、先と同様にXPSを用いてFeイオン価数状態を評価した。STO基板上にエピタキシャル成長したBFZO薄膜(60nm)、STOをバッファ層に用いて合成したBFZO薄膜、Si基板直上に製膜したBFZO薄膜の $Fe 2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ のスペクトルと、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ のピークに対するフィッティング曲線を図6に示す。 Fe^{4+} の増加によって高エネルギー側へピークシフトが生じることが報告されている。そこでピークシフト量を求めた結果、STOをバッファ層に用いたBFZO薄膜は、エピタキシャル成長したBFZO薄膜には及ばないが、Si直上に多結晶成長したBFZO薄膜より0.2 eV高エネルギー側にシフトしており Fe^{4+} 成分が多いことが明らかとなった。すなわち Fe^{4+} の増大に伴う強磁性的超交換結合成分の増大が、飽和磁化の増加の原因であると考察される。

(4) まとめ

STOをバッファ層に用いたSi基板上的BFZO薄膜は、巨視的には多結晶であるが大きく粒成長したSTO上にBFZO薄膜が部分的にエピタキシャル成長することによって格

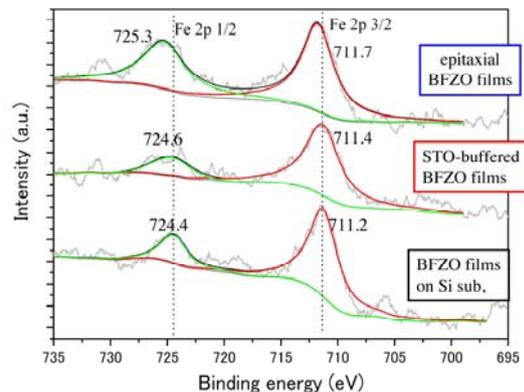


図6 作製したBFZO膜に対するFe2pコアレベルの軟X線光電子分光スペクトル

子歪みが導入され結果的に Fe^{4+} が増加し磁化率が増加した。(他の研究成果については発表論文を参照.)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① H. Kanatani, T. Matsui, N. Hirao, H. Yamamoto, Y. Baba, H. Kume and A. Iwase, Effect of Film Thickness on Structural and Magnetic Properties of Single Crystalline $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films on (001)SrTiO₃ Substrates, Journal of Applied Physics, (査読有), vol. 107, pp. 09E312-1-3 (2010).
- ② H. Kanatani, H. Kume, and T. Matsui, Magnetic properties of SrTiO₃-buffered $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ films on Si(001) substrates, Journal of Applied Physics, (査読有), vol. 105, pp. 07D907-1-3 (2009).
- ③ 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 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ epitaxial thin films, Journal of Applied Physics, (査読有), vol. 105, pp. 07D904-1-3 (2009).

〔学会発表〕(計8件)

- ① T. Matsui, H. Tsuda and A. Kakitsuji, Synthesis and novel application of nano- or mezo-scale porous β -SiC by Si carbonization technique, 36th International Conference Advanced Ceramics and Composites (Invited), 2012.1.25, Daytona Beach, USA.
- ② 篠田遼一, 岩瀬彰宏, 松井利之, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜の電気磁気特性評価, 日本金属学会 2011 年秋季大会, 2011.11.8, 那覇
- ③ 松井利之, 量子ビームを利用した無機材料の磁性改質とその評価, 第 45 回放射線科学研究会(招待講演), 2011.7.22, 大阪
- ④ R. Shinoda, T. Matsui, N. Ishikawa and A. Iwase, Effect of swift heavy ion irradiation on structural and electromagnetic properties for epitaxial $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ thin films, 第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2010.12.21, 横浜
- ⑤ R. Shinoda, T. Matsui, N. Ishikawa and A. Iwase, Control of oxygen deficiency by swift heavy ion irradiation and its effect on structural and magnetic properties for epitaxial $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ thin films, 55th Magnetism and Magnetic Materials

Conference, 2010.11.15, Atlanta, USA.

- ⑥ 篠田遼一, 石川法人, 松井利之, 岩瀬彰宏, 高エネルギーイオン照射が $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ 単結晶薄膜の磁気特性に及ぼす影響, 日本金属学会 2010 年秋季大会, 2010.9.27, 札幌
- ⑦ H. Kanatani, T. Matsui and A. Iwase, Effect of film thickness on structural and magnetic properties of single crystalline $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ thin films on (001)STO substrates, 54th Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2010.1.21, Washington DC, USA.
- ⑧ 金谷日出和, 松井利之, Pt/(001)SrTiO₃ 基板上の $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜の電気・磁気特性, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.9.9, 富山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 利之 (MATSUI TOSHIYUKI)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・教授
研究者番号: 20219372