

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25年 5月30日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360270

研究課題名（和文） 成膜時磁場印加による自発的超格子構造の生成メカニズム解明と構造誘起強誘電性の発現

研究課題名（英文） FORMATION MECHANISM OF SPONTANEOUS SUPERLATTICE BY APPLICATION OF MAGNETIC FIELD DURING DEPOSITION AND STRUCTURE INDUCED FERROELECTRICITY

研究代表者

脇谷 尚樹 (WAKIYA NAOKI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：40251623

研究成果の概要（和文）：成膜時に磁場印加が可能な PLD 装置（ダイナミックオーロラ PLD）を用いて Nb-SrTiO₃(001)単結晶上にエピタキシャル成長させた Sr 過剰組成の SrTiO₃ 薄膜には基板の垂直方向に向かって自発的に超格子構造が生成する。この現象が生じるメカニズムとしてはスピノーダル分解であることが明らかになった。また、この薄膜では強誘電性が発現するが、その原因はスピノーダル分解によって生じた、組成の異なる層の界面におけるひずみのためであると考えられた。

研究成果の概要（英文）：Spontaneous formation of superlattice is observed for homoepitaxially grown SrTiO₃ thin film with Sr-excess composition deposited on Nb-SrTiO₃(001) single crystal substrate when the film was deposited using PLD in the magnetic field. It was clarified that this phenomenon is caused by surface-directed spinodal decomposition. This film shows ferroelectricity even at room temperature. This phenomenon would be caused by the internal strain that forms at the interface of layers with different composition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：PLD、磁場印加、SrTiO₃、強誘電体、超格子

1. 研究開始当初の背景

量子常誘電体であるチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) は絶対零度付近まで強誘電相に相転移しないが、Ca²⁺のような陽イオンのドーピング、結晶構造中の ¹⁶O の ¹⁸O への置換、電界の印加、機械的な圧力の印加によって強誘電相に変化することが知られている。また、熱力学的現象論に基づき、エピタキシャル成長した SrTiO₃ 薄膜に引っ張り歪みを与えると薄膜の面内方向に、圧縮歪みを与えると面外方向に強誘電性が誘起されることが理論

的に予言されており、実際そのような薄膜では強誘電性が発現することも報告していた。

申請者らは電磁石を搭載した PLD (パルスレーザデポジション) 装置 (ダイナミックオーロラ PLD 装置) を開発しているが、これまでの研究で、成膜時に 2000G の磁場を印加しながら SrTiO₃ 薄膜を Nb ドーピングの導電性の SrTiO₃ 単結晶基板上にホモエピタキシャル成長させた際には強誘電性が発現し、X線回折図形では明瞭なサテライトピークが観察されることを見いだしている。

この薄膜の組成は Sr/Ti=1.4 と Sr 過剰組成であった。サテライトピークは超格子において観察されるものである。サテライトピークの回折角より超格子の周期を算出したところ約 26nm となった。断面 TEM 像および HAADF 像では周期的な構造が観察されたが、その周期は約 18nm と X線回折から求めた値とほぼ一致した。一方、成膜時に磁場を印加せずに成膜した場合にはサテライトピークは観察されず、強誘電性も発現しなかった。これらのことは、成膜時に磁場を印加することにより SrTiO₃ 薄膜において自発的に超格子構造が生成し、強誘電性が発現したことを示唆する。Sr 過剰の SrTiO₃ としてはペロブスカイトブロックに SrO 層が挿入された Ruddlesden-Popper (R-P)型化合物 (一般式 S_{m+1}Ti_nO_{3n+1} (n=1,2,3,4,5 および∞)) が知られている。しかしながら、R-P 型の化合物はいずれも強誘電性を示さない。また、SrTiO₃ と SrO のターゲットを用いて作製された R-P 型の人工超格子でもサテライトピークの出現は観察されるが、強誘電性は発現しない。これらのことは、ダイナミックオーロラ PLD 装置を用いて作製した SrTiO₃ 薄膜で観測された強誘電性は既往のメカニズムでは説明できないことを示唆する。また、成膜時に磁場を印加すると自発的に超格子構造が生成する理由も不明であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ダイナミックオーロラ PLD 法において、成膜時に磁場を印加することにより自発的に超格子構造が生成するメカニズムを解明すること、および、この薄膜における強誘電性の発現メカニズムを明らかにすることである。

3. 研究の方法

薄膜の作製はダイナミックオーロラ PLD 法により、Nb-SrTiO₃(001)単結晶基板上に行った。成膜時に印加する磁場の大きさは 0~2000G、標準的な基板温度は 700°C とした。成膜に使うレーザーには購入した Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (波長 355 nm) を用いた。

4. 研究成果

作製した薄膜の XRD パターンを図 1 の黒い線で示す。この図より、SrTiO₃ 薄膜の(002)ピークの 2θ は Nb-SrTiO₃ 単結晶のそれよりも 1° 以上も低角にずれていること、およびメインピークの両側に明瞭なサテライトピークを有していることから、自発的に超格子構造が生成していることが分かる。膜厚は約 300 nm であり、サテライトピークの間隔から計算した超格子の周期は約 27 nm であった。また、STEP モデルを用いて計算した超格子のシミュレーション結果を図 1 の赤線

で、基板を青線で示す。超格子のシミュレーション結果が実測値をよく再現していることから、自発的に生成した超格子は [(SrTi_{0.7}O_{2.4})₂₈(SrTi_{0.72}O_{2.44})₁₂] の構造を有していることが明らかになった。

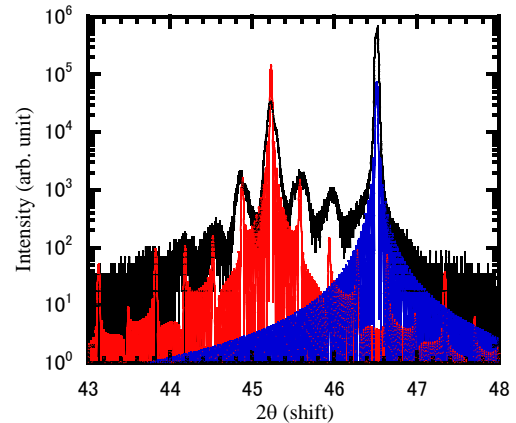


図 1 薄膜の XRD (黒) と超格子 (赤) と基板のシミュレーション (青) 結果

この薄膜の断面 TEM 写真と EDS の線分析結果をそれぞれ図 2 (a) と (b) に示す。

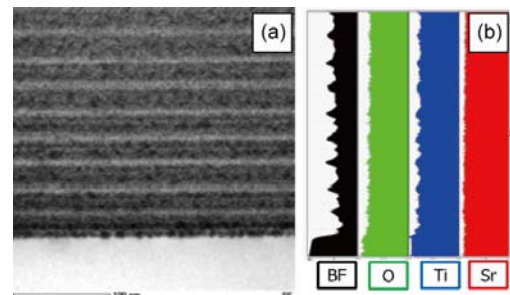


図 2 (a) 薄膜の断面 TEM 写真と (b) EDS 線分析結果

図 2 より、薄膜は膜厚方向に周期構造を有していること、および、Ti の組成が膜厚方向に沿って周期的に変調していることが明らかになった。断面 TEM 観察より得られた周期は約 30 nm であり、図 1 に示したサテライトピークから計算された周期の約 27 nm とよく一致した。また、図 2 (b) の EDS の分析結果より、Ti の組成が膜厚方向に沿って周期的に変調していることが分かる。このことも、自発的に生成した超格子が [(SrTi_{0.7}O_{2.4})₂₈(SrTi_{0.72}O_{2.44})₁₂] の構造を有しているというシミュレーション結果を支持する。このような膜厚方向における Ti の濃度の周期的な変調が生じた原因としては成膜時におけるスピノーダル分解の可能性が考えられた。エピタキシャル成長薄膜の成長過程における膜厚方向へのスピノーダル分解

の生成は化合物半導体の系では報告例が多いが、酸化物のセラミックス薄膜においては報告例がほとんど無い。

スピノーダル分解は周期的な組成勾配が生じる方向に **up-hill** 拡散が生じる【拡散過程】である。したがって、成膜時の流束が大きいときには拡散距離が短くなって超格子の周期は短くなるはずである。ダイナミックオーロラ PLD では成膜時に印加する磁場の強度を大きくすると成膜速度が増加する。これは磁場の印加によってターゲットから飛び出したイオンに求心力方向にローレンツ力が作用するためにブルーム（プラズマ）が基板方向に収束するためである。すなわち、成膜時に印加する磁場の強度を大きくすると超格子の周期は小さくなっていくはずである。ところが、実際にはその逆、すなわち、磁場強度の増加（＝成膜速度の増加）に伴って超格子の周期は大きくなっていった（図3）。

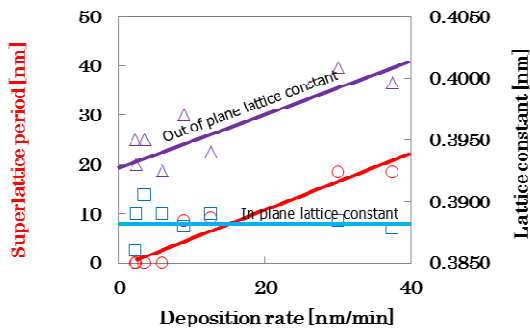


図3 成膜速度と超格子周期および、面内と面外の格子定数の関係

この原因を明らかにするために、我々は **ion impingement-enhanced diffusion** という考え方に注目した。これは、スパッタリング法で TiC 薄膜を作製した際に、基板に向かって Ar^+ イオンを衝突させた際に超格子ライクな構造が生じたという現象である。ダイナミックオーロラ PLD 法では磁場の印加に伴いイオンの基板への衝突が生じるため、**ion impingement-enhanced diffusion** が誘起される可能性がある。

次に、超格子の周期に及ぼす成膜温度の影響を検討し、アレニウスプロットした。この検討はまず、薄膜の組成が $\text{Sr/Ti}=1.46\pm 0.02$ の試料について行った。結果を図4に示す。図4より求めた超格子周期に対する見かけの活性化エネルギーは **0.50 eV** だった。 SrTiO_3 単結晶中における Ti の拡散の活性化エネルギーは **4.90 eV** であるので、この見かけの活性化エネルギーは非常に小さい値となっている。このことからこの薄膜においてイオン衝突によってエネルギーが与えられ、活性化エネルギーが低下していると考えら

れた。すなわち、ダイナミックオーロラ PLD 法で自発的に生成する超格子の周期 N は以下の式で与えられると考えられた。

$$N \propto \sqrt{\frac{D_0}{F}} \exp\left[-\frac{E_d - \alpha I}{2k_B T}\right]$$

ここで、 D_0 は拡散係数、 F は成膜速度、 E_d は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 I はイオンの流束、 α は正の比例定数である。

相分離過程がスピノーダル分解であると決定したので、薄膜の組成と温度を変化させることでスピノーダル曲線を描くことが出来る。スピノーダル曲線を決定する為には各組成に対するスピノーダル温度 T_s を求める必要がある。スピノーダル温度は成膜温度とその温度で一定となる周期の関係から求めることが出来る。一定の組成を有する薄膜に対するスピノーダル温度は、優先波数 β_m (スピノーダル分解が最も起きやすい波数) と成膜温度の関係プロットすることにより求めることができる。この方法で組成が $\text{Sr/Ti}=1.46\pm 0.02$ 、 $\text{Sr/Ti}=1.20\pm 0.02$ および $\text{Sr/Ti}=1.34\pm 0.02$ の薄膜に対して T_s を求めた結果をそれぞれ図4～6に示す。

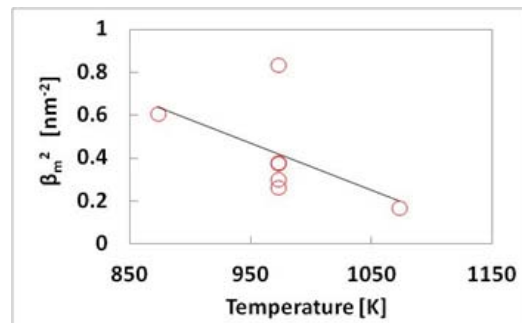


図4 $\text{Sr/Ti}=1.46\pm 0.02$ に対するプロット

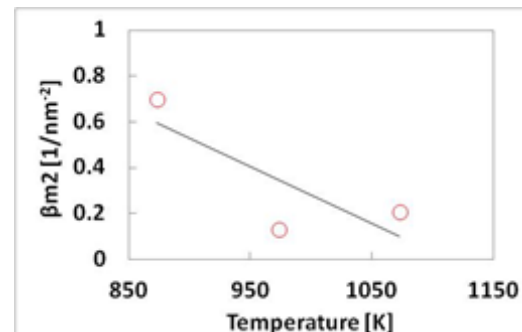


図5 $\text{Sr/Ti}=1.20\pm 0.02$ に対するプロット

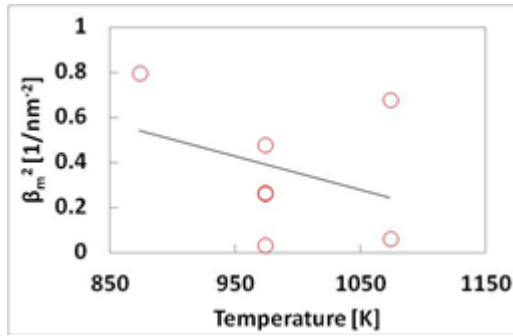


図6 Sr/Ti=1.34±0.02 に対するプロット

図4よりこの組成のスピノーダル温度は1161K(888°C)と決定することが出来る。同様に図5と図6より Sr/Ti=1.20±0.02 と Sr/Ti=1.34±0.02 組成におけるスピノーダル温度はそれぞれ 1100K(827 °C)と 1220K(947°C)と決定することが出来る。これらの値からスピノーダル曲線を決定すると図7のようになる。

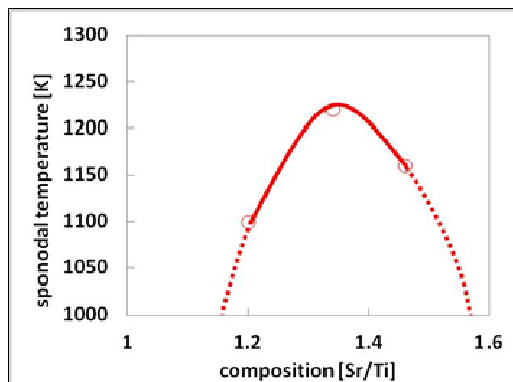


図7 SrO-TiO₂ 系薄膜状態図におけるスピノーダル曲線の一部

図7より Nb-SrTiO₃(001)基板上に作製された Sr 過剰組成を有する SrTiO₃ 薄膜のスピノーダル曲線を描くことが出来た。この薄膜にはエピタキシャル成長をしているために薄膜と基板の界面には整合ひずみが生じている。このため、このスピノーダル曲線は整合スピノーダル曲線である。よって基板を変えることで弾性歪みエネルギーを変化させることができ、その際には整合スピノーダル曲線は上昇あるいは低下する。薄膜の成膜時に生じたスピノーダル分解に対して状態図を作成できたのは本研究が初めてである。

このように、ダイナミックオーロラ PLD法で作製した、自発的に超格子構造が生成した SrTiO₃ 薄膜では基板と薄膜の界面に歪みが生じているが、up-hill 拡散によって組成の異なる欠陥ペロブスカイト構造の薄膜が交互に積層した構造が膜厚方向に生じている。このことは、組成の異なる層の界面において

も歪みが生じていることを示唆する。ダイナミックオーロラ PLD 法で作製した SrTiO₃ 薄膜は成膜条件により図8に示したように強誘電性を示す場合がある。

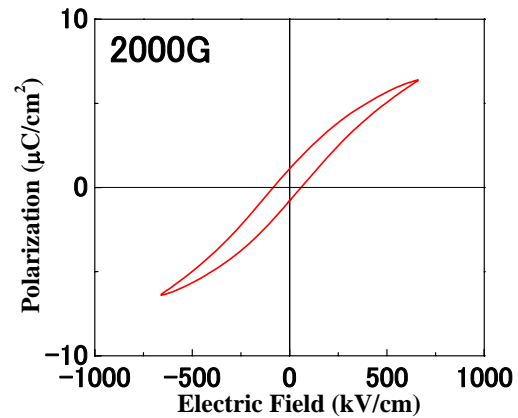


図8 作製した薄膜の P-E 曲線

しかし、強誘電性を必ずしも示さない薄膜も存在したことから、超格子構造の生成と強誘電性の発現の間には今後定量的な解析が必要であることが明らかになった。

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 1 1 件)

(1) Dai Suzuki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Magnetic field effects during deposition on crystal structure and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ thin films prepared using PLD in the magnetic field (Dynamic aurora PLD)", J. Ceram. Soc. Jpn, 査読有, 121 [1] (2013) 45-48.

DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.45>

(2) Takanori Nunome, Hiroshi Irie, Naonori Sakamoto, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Magnetic and photocatalytic properties of n- and p-type ZnFe₂O₄ particles synthesized using ultrasonic spray pyrolysis", J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 [1] (2013) 26-30.

DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.26>

(3) Kohei Murakoshi, Kohei Fukamachi, Naonori Sakamoto, Tomoya Ohno, Takanori Kiguchi, Takeshi Matsuda, Toyohiko Konno, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, "Stress state analysis of stress engineered BaTiO₃ thin film by LaNiO₃ bottom electrode", J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 (2013) [3]

273-277.

(4) Tomoya Ohno, Masaaki Ishiduka, Takashi Arai, Hiroaki Yanagida, Takeshi Matsuda, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, "Strain-Induced Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films on a Si wafer with Controlled Oxide Electrode Structure", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 [9] (2012) 09LA13/1-3.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.09LA13>

(5) Takayoshi Kubo, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Magnetic Properties of Epitaxial NiFe₂O₄ Thin Films prepared using Dynamic Aurora PLD in a Magnetic Field", Key Engineering Mater., 査読有, 485 (2011) 221-224.

DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.485.221](http://www.scientific.net/KEM.485.221)

(6) Kiyotaka Yamashita, Yoshihiro Sakamaki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Ferroelectricity of SrTiO₃ Thin Films prepared by Dynamic-Aurora pulsed laser deposition", Key Engineering Mater., 査読有, 485 (2011) 11-14.

DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.485.11](http://www.scientific.net/KEM.485.11)

(7) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shigeki Sawamura, Desheng Fu, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, "Preparation of heteroepitaxial SrRuO₃ thin film on Si substrate and microstructure of BaTiO₃-NiFe₂O₄ epitaxial composite thin film deposited on the SrRuO₃ bottom electrode using PLD", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1308 (2011) dd07-12.

DOI: [10.1557/opl.2011.631](http://www.mrs.org/publications/proceedings/1308/1308-07-12)

(8) Takeshi Misu, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Nobuyasu Adachi, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Magnetic and optical properties of MgAl₂O₄-(Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ thin films prepared by pulsed laser deposition", Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 12 (2011) 034408/1-4.

DOI: [10.1088/1468-6996/12/3/034408](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566538711000344)

(9) Ryo Usami, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Fabrication of two-dimensional close-packed shell structure in ceramic thin films", Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 12 (2011) 034406/1-6.

DOI: [10.1088/1468-6996/12/3/034406](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566538711000344)

(10) Takanori Kiguchi, Toyohiko Konno, Naoki Wakiya, Hitoshi Morioka, Keisuke Saito and Kazuo Shinozaki, "Nanostructure and strain analysis of CeO₂/YSZ strained superlattice", Mater. Sci. Eng. B, 査読有, 173 (2010) 220-228

DOI: [10.1016/j.mseb.2010.02.013](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566538710002013)

(11) Shigeki Sawamura, Naonori Sakamoto, Desheng Fu, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Comparison of thermal stability of epitaxially grown (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃ and (La_{0.6}Sr_{0.4})MnO₃ thin films deposited on Si substrate", Key Engineering Mater., 査読有, 445 (2010) 160-163

DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.445.160](http://www.scientific.net/KEM.445.160)

[学会発表] (計 11 件)

① 石井隼人、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法で作製した Nb-SrTiO₃ 薄膜における自発的に生成した超格子薄膜の周期に対する時効効果』、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17 日～19 日、東京工業大学 (東京都)

② Dai Suzuki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, "Formation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films with spontaneous superlattice structure by pulsed laser deposition", The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2012 年 11 月 21 日～24 日、EXCO in Daegu (Korea)

③ 榊原利真、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法で作製したホモエピタキシャル成長 SrTiO₃ 薄膜における自発的超格子構造の生成と STEP 基板の影響』、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19 日～21 日、名古屋大学 (愛知県)

④ 鈴木大幾、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『パルスレーザー堆積法により作製した自発的超格子構造を有する La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜』、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19 日～21 日、名古屋大学 (愛知県)

⑤ 石井隼人、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法による Nb-SrTiO₃ 薄膜における自発的超格子の生成と熱電特性』、第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2012 年 8 月 8 日～9 日、静岡大学 (静岡県)

⑥ Naoki Wakiya, "Spontaneous Formation of Superlattice Structure in Strontium Titanate Thin Film Prepared by Dynamic Aurora PLD", Autumn Conference of Korean Ceramic Society (招待講演), 2011 年 10 月 24 日, 光州国際会議場 (韓国)

⑦ 榊原利真、坂元尚紀、符徳勝、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法で作製したホモエピタキシャル成長 SrTiO₃ 薄膜における自発的人工超格子構造の生成と超格子周期の制御』、第 27 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2011 年 9 月 29 日、千葉大学 (千葉県)

育成拠点・特認准教授

研究者番号：30422546

⑧ Naoki Wakiya, Kazuki Tanemura, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, "Preparation and phase stability of $ZnIn_2O_4$ thin film with spinel family", ISFM2011 (招待講演), 2011年8月5日, 東北大学 (宮城県)

⑨ Naoki Wakiya, "In-situ magnetic field induced functional oxide thin film by PLD", PacRim9 (招待講演), 2011年7月12日, ケアンズ国際会議場 (オーストラリア)

⑩ 山下清隆、坂元尚紀、符徳勝、木口賢紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法による磁場印加成膜したホモエピタキシャル成長 $SrTiO_3$ 薄膜の応力誘起強誘電性』、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 16 日～18 日、静岡大学 (静岡県)

⑪ 山下清隆、坂元尚紀、符徳勝、木口賢紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹、『ダイナミックオーロラ PLD 法で作製したホモエピタキシャル成長 $SrTiO_3$ 薄膜の結晶構造と物性に及ぼす成膜時の磁場印加効果』、日本セラミックス協会電子材料部会 第 30 回エレクトロセラミックス研究討論会、2010 年 10 月 29 日～30 日、東京理科大学 (東京都)

[図書] (計 1 件)

① 脇谷尚樹、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、(株) エヌ・ティー・エス、セラミックス機能化ハンドブック：強誘電性・強磁性の複合機能薄膜、2011、209-218.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tnsakam/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

脇谷 尚樹 (WAKIYA NAOKI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：40251623

(2) 研究分担者

鈴木 久男 (SUZUKI HISAO)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：70154573

坂元 尚紀 (SAKAMOTO NAONORI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：80451996

(3) 連携研究者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI KAZUO)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00196388

符 徳勝 (FU DESHENG)

静岡大学・若手グローバル研究リーダー