

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：32621

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656022

研究課題名(和文)原子層堆積法による室温強磁性強誘電体人工超格子の成長

研究課題名(英文)Growth of RT multiferroic artificial superlattice using ALD

研究代表者

坂間 弘 (Sakama, Hiroshi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：10242017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円、(間接経費) 540,000円

研究成果の概要(和文)：ペロフスカイト遷移金属酸化物BiFeO₃の薄膜によって、環境に有害な鉛を含まない強誘電体を開発することを目的として研究を行った。特に、本研究ではALD法を製膜方法として選び、BiFeO₃の層状成長を目指した。ALD法では、低温での成長が可能であるといった点が強みになる。

最初は、金属原子を1種類だけ含むBiとFeの酸化物の薄膜を作製した。BiとFeの原料としては、低温で分解しやすいBi(Ph)₃、Fe(Cp)₂を試した結果、基板温度250～350℃において、BiとFeの酸化物の薄膜の層状成長に成功した。そして、これらの原料を組み合わせることによって目的のBiFeO₃薄膜の層状成長に成功した。

研究成果の概要(英文)：The aim of the present study is to develop ferroelectric materials without lead which is harmful to environment. In particular, this study has been carried out with the aim of layer-by-layer growth of BiFeO₃ using atomic layer deposition (ALD). One of the advantage of ALD is the ability of growth at low temperature.

At first, oxide films which include either Fe or Bi were fabricated. Using Bi(ph)₃ and Fe(Cp)₂ as Bi and Fe precursors which are easily decomposed at low temperature, oxide films of Bi and Fe were successfully formed. In addition, the combination of Bi(ph)₃ and Fe(Cp)₂ results in the layer-by-layer growth of BiFeO₃ using ALD.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：強磁性強誘電体 エピタキシャル 磁気材料 誘電体材料 超格子

1. 研究開始当初の背景

(1) 強磁性強誘電体の研究は1960年代から行われているが、近年には特に応用面での期待から非常に多くの研究がなされるようになって来た。その応用面での期待とは、高速に応答しかつ極めて消費電力の小さい誘電体・磁性体デバイスである。

(2) しかし、今まで多くの研究が行われてきたにもかかわらず、室温以上で強磁性と強誘電性を同時示す物質は見つかっていない。研究代表者らは、室温以上で安定な強誘電性を示す物質の中から適当なものを選び出してそれに強磁性を付与するというコンセプトで、室温以上で安定な強磁性強誘電体の創製を目指して来た。そして、SrTiO₃(111)基板上にBiFeO₃とBiCrO₃をPLD法を用いて交互に1原子層ずつ堆積することによって、これらの2つの物質による超格子(BiFeO₃/BiCrO₃超格子)を人工的に作製した。

(3) しかし、この室温強磁性強誘電体を実用化し各種デバイスに利用するために解決しなければならない課題が2つ浮上した。1つは、現時点において達成できている超格子が極めて薄い(2nm程度、10原子層)こと、もう1つは、理論的に予測される磁化よりも小さい磁化しか生じていないことである。

2. 研究の目的

(1) 上記の課題は、成長を10原子層程度行うと成長モードが層状から島状に変化してしまい、層状成長の制御が不可能になるために生じる。また、PLD法では成長が500以上の高温で行われるため、交互にBiFeO₃とBiCrO₃を堆積しても成長中にFe³⁺とCr³⁺が置き換わ

り、Fe³⁺とCr³⁺の規則的配列が壊れてしまい磁化が減少する。

(2) そこで、より低温において成長モードが層状でなくても単原子層成長の可能なALD法で、いままでより格段に厚い数百nmの厚みのBiFeO₃/BiCrO₃人工超格子を作製することを目指した。特に本研究では、その第一段階としてBiFeO₃の層状成長を試みた。

3. 研究の方法

(1) ALD装置としては、Cambridge Nanotech社製の装置(Savannah-100)を用いた。最初は、金属原子を1種類だけ含むBiかFeの酸化物の薄膜を作製した。その場合の条件をもとに、Fe原料、Bi原料、酸化剤を交互に注入することで、BiとFeの酸化物を作製した。Fe原料としてFe(Cp)₂等、Bi原料としてBi(Ph)₃等、酸化剤として水またはオゾンを用いた。オゾンはオゾンジェネレーターによって発生させた。Fe(Cp)₂、Bi(Ph)₃はいずれも常温で固体原料であるため、原料の入っているシリンダーの温度を上昇させることで蒸気圧を高め、リアクター内に導入した。シリンダーの温度は重要なパラメーターである。それ以外に変えたパラメーターは、リアクター(基板)温度、Fe原料とBi原料、酸化剤を注入するパルス時間、残留原料を除去するページ時間、およびサイクル数である。

(2) できた薄膜の結晶構造および結晶性は、粉末X線回折(XRD)によって調べた。薄膜の組成および成分元素の価数、ならびに電子状態をX線光電子分光法(XPS)により調べた。さらに、薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)により

調べた。

4. 研究成果

(1) まず Fe の酸化物の薄膜を作製した。Fe(Cp)₂ の温度は最適値である 80 に固定した。また、オゾンパルス時間、Fe(Cp)₂ のパルス時間はそれぞれ 1 秒、5 秒である。Si(100) 基板の上にリアクター温度 250 で成膜した場合、XRD スペクトルにピークは現れないため、膜はアモルファスである。その膜を 500 以上でアニールすることで結晶化した。ピーク位置から、-Fe₂O₃ の多結晶相が生成したことが確認された。

(2) 次に、Si(100) 基板の上の成長においてリアクター温度、成膜サイクルの回数を変え、膜厚と自乗平均粗さを SEM と AFM で調べた。サイクル数と膜厚の結果を図 1 に示す。

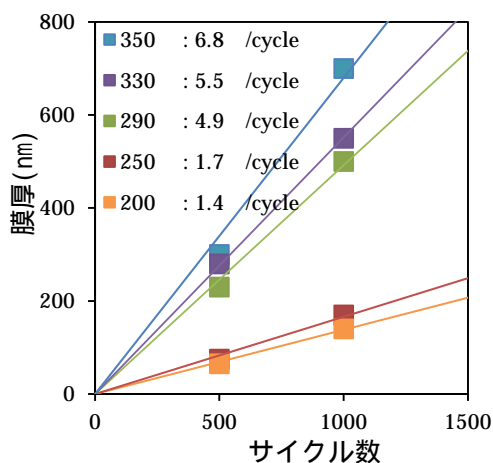


図 1 サイクル数と膜厚の関係

すべての温度で、膜厚はサイクル数に比例する。また、高温のとき成膜速度と粗さはともに大きく、低温のとき成膜速度と粗さはともに小さかった。そして、250 と 290 の間で成膜の様相が変化した。すなわち、成膜速度と自乗平均粗さは不連続に変化した。した

がって、250 以下では単層成長をしているが、290 以上では多層成長をしていると考えられる。

(3) 次に、基板を変えて同様に成膜を試みた。MgAl₂O₄(100) 基板の上においては、-Fe₂O₃(100) の成長が確認された。これは、MgAl₂O₄(100) と -Fe₂O₃(100) の格子ミスマッチが 3% と十分小さいため、-Fe₂O₃(100) が選択的に成長したと考えることができる。しかし、リアクター温度が上昇すると -Fe₂O₃ ピークは増大するが、290 を超えると減少する。これは、300 以上で熱力学的に -Fe₂O₃ が安定相であるために、300 以上で -Fe₂O₃ が不安定になるためであると考えられる。さらに 550 のアニールで XRD スペクトルにおいて -Fe₂O₃ 以外のピークも完全に消失した。これは、一旦 -Fe₂O₃ ができたあとに、膜全体で安定相である -Fe₂O₃ に変化するのには困難であることを意味する。

(4) YSZ(100) 基板の上においては、-Fe₂O₃(100) の成長が確認された。これも、-Fe₂O₃ と YSZ(100) の格子ミスマッチが 2% と十分小さいためであると思われる。また、XPS で Fe 3p の内殻準位からの光電子ピークを測定した結果、作製したすべての膜では Fe は Fe⁺³ になっていることがわかった。すなわち、今回 Fe₃O₄ の成長は認められなかった。

(5) 次に Fe 原料を Fe(acac)₂ に変えて同様の成膜を試みた。しかし、装置的に可能な最大の原料温度 200 においても成膜に十分な蒸気圧を得ることができなかった。これは Fe(acac)₂ が、Fe(Cp)₂ と比べて融点が高く、したがって同じ温度での蒸気圧が低い

ためであると考えられ、ALD の原料として適当ではないことがわかった。そこで、これ以降の実験では Fe 原料は $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ に絞った。

(6) さらに、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ と水またはオゾンを用いて Bi 酸化物の成長を試みた。基板は $\text{Si}(100)$ または $\text{SrTiO}_3(100)$ である。 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ の温度は最適値である 150 に固定した。オゾンと水のパルス時間、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ のパルス時間はそれぞれ 1 秒、10 秒である。基板上にリアクター温度 250 あるいは 350 で成膜した場合、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(100)$ いずれにおいても、Fe と同様に XRD スペクトルにピークは現れないため、膜はアモルファスであると考えられる。 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上の場合、その膜を 500 以上でアニールすることで結晶化した。XRD スペクトルのピーク位置から、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相が生成したことが確認された(図2)。 $\text{Si}(100)$ 上に成膜した場合、500 以上でも結晶化されなかった。また、いずれの場合でも 250 以下で単層成長していることがわかった。

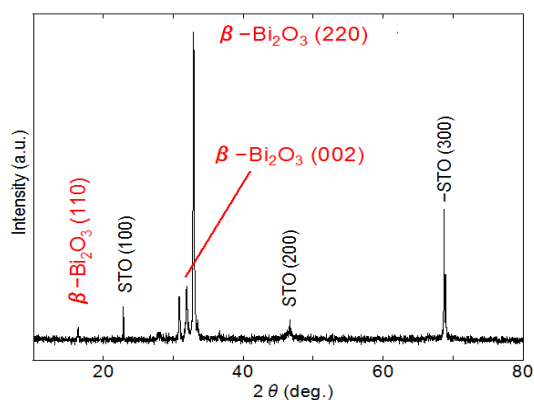


図2 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上の $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相からの XRD スペクトル

(7) 次に、今までの実験で得られた最適条件を使って、 BiFeO_3 の成長を試みた。基板の上に $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、オゾン、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ 、オゾンをこの

順番に供給し、これを 1 サイクルとして一定回数繰り返すことで成膜を行った。リアクター温度は、Fe、Bi いずれにおいても単層成長する 250 または 350 に設定した。 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ とオゾンのパルス時間は、Fe 酸化物と Bi 酸化物の成長の場合と同様である。その結果、 BiFeO_3 の成長に成功した。ただし、リアクター温度 250 または 350 の場合は XRD スペクトルに基板以外のピークは現れない。成膜後 500 以上でアニールすることで結晶性の BiFeO_3 が生成した。図3に XRD スペクトルを示す。

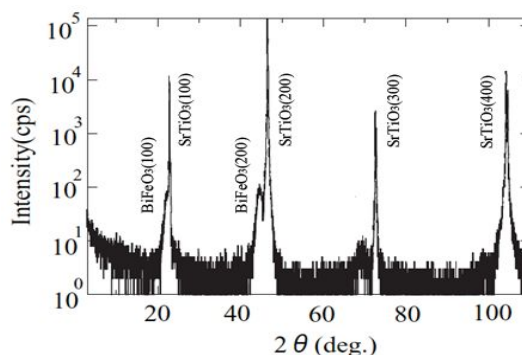


図3 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上の BiFeO_3 相からの XRD スペクトル

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

田中優、田沼格、坂間弘、原子層成長法による酸化鉄の成長、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月18日、青山学院大学相模原キャンパス

江森万里、田沼格、干場光、荒井拓郎、徳安良太、坂間弘、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 上の SrRuO_3 薄膜の成長、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、早稲田大学早稲田キャンパス

[その他]

ホームページ

<http://www.ph.sophia.ac.jp/~saka-ken/research/multiferro/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

坂間 弘 (SAKAMA, Hiroshi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号 : 1 0 2 4 2 0 1 7