

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360297
 研究課題名（和文） 結晶構造の歪み制御によるマルチフェロイック酸化物薄膜の創製と物性評価
 研究課題名（英文） Creation and properties evaluation of multiferroic oxide thin films by the crystal structure distortion control
 研究代表者
 坂本 渉(SAKAMOTO WATARU)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
 研究者番号：50273264

研究成果の概要：

巨大物性発現の可能性を有する多機能融合材料の薄膜を環境に優しい溶液を用いる化学的方法により作製した。その結果、ペロブスカイト結晶構造の格子歪み状態を精密な化学組成制御により最適化することで、これまで非常に困難とされてきた強誘電性と強磁性という異なる性質を同時に室温域で発現する薄膜の作製に成功した。また、望む機能を発現させるために重要な構成元素の状態解析も行い、望む物性を得るためのメカニズムの解明も行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	16,000,000	4,800,000	20,800,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：マルチフェロイック，ペロブスカイト構造，薄膜，化学溶液プロセス，強誘電性，強磁性，リーク電流特性，モルフォトロピック相境界

1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイクスとは強誘電性、強磁性、強弾性など、二つ以上のフェロイックな特性を併せ持つ材料のことを指す。マルチフェロイクスに分類される物質は、磁場による誘電特性の制御や電場による磁気特性の制御ができると考えられており、磁性・強誘電性の相関を利用した次世代メモリやセンサー、MEMS (Micro Electro Mechanical System) デバイスなどの材料としての応用が期待されている。しかしながら、強磁性と強誘電性を併せ持つ化合物の報告例は非常に少なく、通常のデバイス作動温度域でそれらの性質を安定して同

時発現させるのは、スピン構造の制御および十分な絶縁性の達成が困難なため非常に難しい。よって、これまで単結晶・多結晶体といったバルク材料において望む十分な物性を示す試料の作製はなされていなかった。しかし最近、ペロブスカイト型 BiFeO₃ 薄膜において巨大な強誘電性の発現およびその磁気的性質が報告され、新規強磁性強誘電体の設計・合成および電子デバイス化に繋がる薄膜化と物性制御に関する研究が強く求められるようになった。

2. 研究の目的

本研究では、結晶中に生じる自発分極に起因する強誘電性および自発磁化による強磁性的性質といった複数の機能を1つの物質で融合した機能融合材料薄膜の開発を目標とし、それら機能を融合した薄膜デバイスの実現の可能性を調査する。薄膜作製方法としては、化学組成の制御性に優れ、簡便かつ低コストなどの特長を有する溶液を用いる化学プロセスを採用する。ここでは、結晶学的な考察に基づいて材料設計を行い、望む機能を有する化合物合成のための化学組成および固溶体系の最適化、微構造・結晶構造（特に、結晶構造歪み）の制御を達成し、発現する基本物性との関係を明らかにすることを旨とする。特に、圧電体セラミックス材料として有名な PbZrO_3 （菱面体晶）- PbTiO_3 （正方晶）[通称：PZT]系固溶体を参考にして、モルフォトロピック相境界組成を利用した BiFeO_3 （菱面体晶）- ABO_3 （正方晶など）系固溶体を考案し、そのような組成による相境界付近で各種特性が向上する巨大物性の発現を期待する。それにより結晶格子の歪みと磁気的特性・強誘電特性との関係を明らかにし、さらに課題となる絶縁性の向上も達成して本研究の目指す物性制御を行う。

3. 研究の方法

(1) マルチフェロイック材料設計と化学溶液プロセスによる薄膜合成、その物性評価を通じた基礎検討

- ① 様々な BiFeO_3 - ABO_3 系固溶体セラミックスを作製して基本的な特性の評価を行い、マルチフェロイック酸化材料材料の設計指針を構築する。
- ② 結晶学的な考察に基づいた目的化合物の合成のため、精密に組成制御した前駆体溶液を調製し、Si系基板上に薄膜を作製する
- ③ マルチフェロイック酸化材料薄膜が発現する電気的特性および磁気的特性を明らかにする。ここでは特に、結晶相・微構造を制御した試料を作製し、結晶構造歪みの組成依存性および絶縁性向上のための構成イオンの価数制御を含めた検討を行う。

(2) 物性および微構造評価データを薄膜作製プロセスへ効果的にフィードバックし、目的化合物薄膜作製のための制御因子を明らかにする。

(3) 作製した機能融合材料薄膜の物性発現機構の解明

- ① 作製したフェロイック材料薄膜における基板からの応力効果および低温物性を含めた諸物性に影響を及ぼす種々の因子について

検討する。

- ② 薄膜中に存在するイオンの結合状態・価数状態、ナノ微細構造について各種分光学的な手法などにより調べる。
- ③ 薄膜試料の圧電性（電界に対する応答、歪み挙動）を評価する。

(4) 薄膜の発現する物性をもとに、マルチフェロイック酸化材料薄膜の実際の応用への可能性、問題点および解決策を明らかにする。

4. 研究成果

(1) BiFeO_3 - ABO_3 系固溶体セラミックスの作製と基本的な特性の評価

BiFeO_3 - ABO_3 系固溶体は、ペロブスカイト BiFeO_3 構造の安定性を増す手段として注目されている。ここでは、様々な BiFeO_3 - ABO_3 系固溶体について、固相反応法により作製したセラミック試料について異種元素（Mn など）のドーピング効果を含めた基礎的な物性データ（電気的特性および磁気的特性）を蓄積し、薄膜作製へ繋げるための材料指針を構築した。

代表的な成果として、 BiFeO_3 - BaTiO_3 系における構造安定化効果、反強磁性体的な性質から強磁性的性質へ変化する挙動、Mn 元素のドーピングによる電気絶縁性の向上および結晶中でのドーピング元素の存在状態について明らかにすることができた。強誘電特性および電界誘起歪み特性の評価にも成功し、強磁性・強誘電体としての性質を明らかにした。

(2) 化学溶液法による BiFeO_3 - PbTiO_3 (BF-PT) および BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 系強磁性・強誘電体薄膜の作製

(1)における基礎検討結果をもとに、薄膜については様々なペロブスカイト ABO_3 の中でも、 BaTiO_3 および PbTiO_3 （いずれも正方晶歪みを有する強誘電体）を選択して BiFeO_3 - PbTiO_3 (BF-PT) および BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 系について検討を行った。その結果、研究代表者が提案した化学的に制御された溶液から薄膜を作製する化学溶液法により、いずれの系の薄膜においても、薄膜の化学組成および作製プロセスを最適化することにより、これまで非常に困難とされてきた強誘電体としての性質と強磁性体としての性質を同時に室温域で示すマルチフェロイック薄膜の作製に成功した。

作製した薄膜の強誘電性および磁気的特性の評価結果より、特に BiFeO_3 - PbTiO_3 (BF-PT) 系において優れた特性が得られたため、この研究成果については、次節より詳しく述べる。

(3) マルチフェロイック BiFeO₃-PbTiO₃ (BF-PT)系薄膜における特性向上のためのアプローチ

① BiFeO₃-PbTiO₃ (BF-PT)系について

PbTiO₃ は 490°C のキュリー温度を有する強誘電性ペロブスカイト酸化物であり、BiFeO₃-PbTiO₃系は、幅広い組成範囲において強誘電体から常誘電体へ、強磁性から常磁性の状態へ変化するキュリー温度が高いことで知られている。このような事実は BiFeO₃-PbTiO₃ 固溶体系が、強誘電性、圧電性、新しいマルチフェロイック薄膜デバイスのような、優れた温度安定特性を必要とする応用への魅力的な候補であることを示唆している。ここでは特に、圧電セラミックス材料として有名なペロブスカイト型 PbZrO₃ (菱面体晶) - PbTiO₃ (正方晶) [通称: PZT] 系固溶体を参考にして、組成による相境界 (モルフォトロピック相境界、下図 1 参照) を利用した BiFeO₃ (菱面体晶) - PbTiO₃ (正方晶) 系固溶体を考え、そのような組成による相境界付近での各種特性の向上効果も期待して研究を行った。

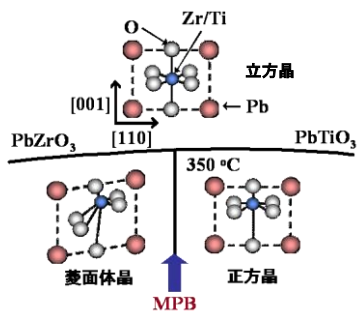


図1 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)系におけるモルフォトロピック相境界 [Morphotropic phase boundary (MPB)組成: Zr/Ti = 53/47]

② ペロブスカイト (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ (BF-100_xPT) の結晶化と磁気特性

BF-PT 薄膜の作製を行う前に、薄膜作製用に化学的な制御を行うことにより調製した前駆体溶液から BF-PT 前駆体を採取し、その熱処理過程での結晶化について種々の PbTiO₃ 固溶量に対し調査した。BiFeO₃ 相は菱面体晶のペロブスカイト型構造となることが報告されており、 $x = 0$ および $x = 0.1$ (BF および BF-10PT) の組成では、前駆体が加熱処理により菱面体晶ペロブスカイト相に結晶化することが確かめられた。 $x = 0.3$ (BF-30PT) の組成では、少量の正方晶相の BF-PT 相が観察されたので、正方晶および菱面体晶の BF-PT 相の二相共存状態で結晶化することがわかった。BF-PT 固溶体系における結晶学的な構造変化およびモルフォトロピック相境界 ($x = 0.3$ 組成近傍) は、BF-PT 組成を変化させたセラ

ミックス試料のドメイン構造観察からも明らかにされている。よって、ここでの結果は、化学的に合成した BF-PT におけるモルフォトロピック相境界もまた $x = 0.3$ 組成近傍に位置していることを示している。さらに、 $x = 0.5$ より x の値が大きな組成では、主に正方晶の BF-PT となることがわかった。

調製した結晶性 BF-PT 試料の磁気的特性は、試料振動型磁力計 (VSM) により評価した。一般に BiFeO₃ 単結晶は、室温域では直線に近い (つまり自発磁化が極めて小さい) 磁化 (M -磁場 (H) ヒステリシスループを示す (通常が多結晶 BiFeO₃ 試料も非常に小さい磁化を示す) ことが既に明らかにされている。しかし、 $x = 0.1$ から $x = 0.5$ の組成範囲では、強磁性に特徴的な M - H ヒステリシスループが観察された。これらの結果より、ここで調製した BF-PT は、BiFeO₃ 単結晶とは異なり、残留磁化を示す強磁性の状態になっていることが明らかになった。一方、BF-70PT ($x = 0.7$) は低い BiFeO₃ 含有量のために、磁化および残留磁化は非常に小さい値となった。

ここで、PbTiO₃ との固溶体化が強磁性の発現につながる自発磁化を増加させたことは非常に興味深い。本化合物系の弱い強磁性は、結晶格子の歪みに依存しており、BF-PT 中の酸素八面体の構造によるものである。よって、その構造の対称性が高くなれば、自発磁化は観察されなくなることになる。一方、結晶格子歪みの他にも結晶構造中の八面体サイトの Fe³⁺ および Ti⁴⁺ イオンの統計的な分布もまた磁化値と強磁性に影響を及ぼしているとも考えられる。以上の結果をもとに、自発磁化を有するペロブスカイト BF-PT 強誘電体薄膜を合成するために (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 組成を選択した。

③ Si 系基板上への強磁性・強誘電体 (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ (BF-100_xPT) 薄膜の作製と評価

様々な PbTiO₃ 固溶量の BF-PT 薄膜を作製したところ、PbTiO₃ の固溶量が 20 mol% 以上の組成においてペロブスカイト単相 (ランダム配向) 薄膜が 600°C での加熱処理により作製できた。いずれの薄膜も X 線回折データ的には擬立方晶の薄膜であったが、 $x = 0.3$ 以上の組成においては、600°C 以上の幅広い温度範囲でペロブスカイト単相 BF-PT 薄膜に結晶化することがわかった。これは、PbTiO₃ との固溶体の形成によるペロブスカイト BF-PT 相の安定化のためである。一方、BiFeO₃ 成分の多い BF-10PT 薄膜は、第二相である Bi₂Fe₄O₉ 相をわずかながら含む混相状態でペロブスカイ

ト BF-PT に結晶化した。これは BF-PT 系におけるペロブスカイト相の安定性が PbTiO_3 組成の増加とともに増加することを意味しており、本研究のねらいが正しいことが確かめられた。

図 2 に作製したペロブスカイト単相 BF-PT 薄膜のリーク電流特性 (膜厚は 500 nm, 室温にて測定) を示す。一般に BiFeO_3 薄膜においては、 Fe^{3+} と還元された Fe^{2+} との間のホッピング伝導が生じてリーク電流が大きくなり絶縁性の高い薄膜を得るのが難しい。しかし、 PbTiO_3 を固溶することにより、図 2 に示すようにリーク電流密度はその固溶量の増加とともに減少する傾向が見られた。

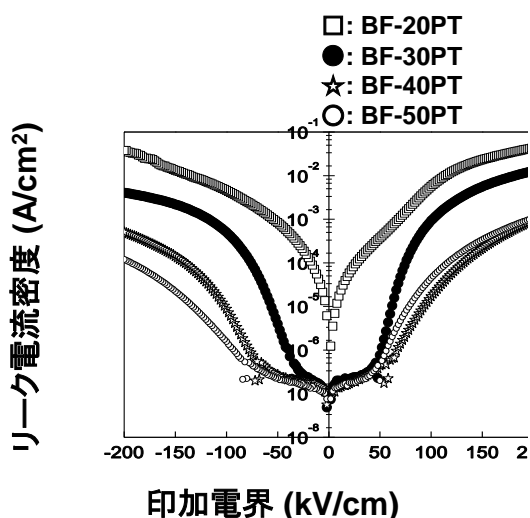


図2 BF-PT薄膜のリーク電流特性

さらに図 3 に示す強誘電ヒステリシスループの測定結果からは、上記リーク電流の挙動を反映した結果が得られた。すなわち、 PbTiO_3 固溶量の大きい BF-PT 薄膜ほど、リーク電流成分による影響の少ないヒステリシスループが得られることがわかった。ここで作製した BF-PT 薄膜は、全て強誘電ヒステリシスループを示したが、作製した薄膜の室温での絶縁抵抗が不十分であったため、 $P-E$ カーブの形状は良好なものではなかった。 BiFeO_3 系薄膜の重大な問題は低い絶縁抵抗であり、それは室温域での強誘電特性に多大な影響を及ぼす。この主な原因として、Bi および Pb 元素の揮発による損失を補償するために生成した酸素空孔および結晶格子中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の原子価変動が考えられている。各組成の BF-PT 薄膜の強誘電性を比較するために、リーク電流の影響が小さくなり薄膜の絶縁性も十分に高くなる低温域 (-190°C) での測定も行った。これらの薄膜は、室温で測定したものと比較

してかなり形状のよい強誘電ヒステリシスループを示した。この結果より、モルフォトロピック相境界組成付近の BF-30PT ($x = 0.3$) 薄膜が最も大きな強誘電性を示すことがわかり、印加電場 800 kV/cm 時の残留分極値は約 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。この値は、MPB 近傍組成の BF-PT セラミックスよりも高い値であった。しかし、強磁性・強誘電体薄膜実現のためには、室温付近の温度での強誘電特性の改善が必要であることがわかった。

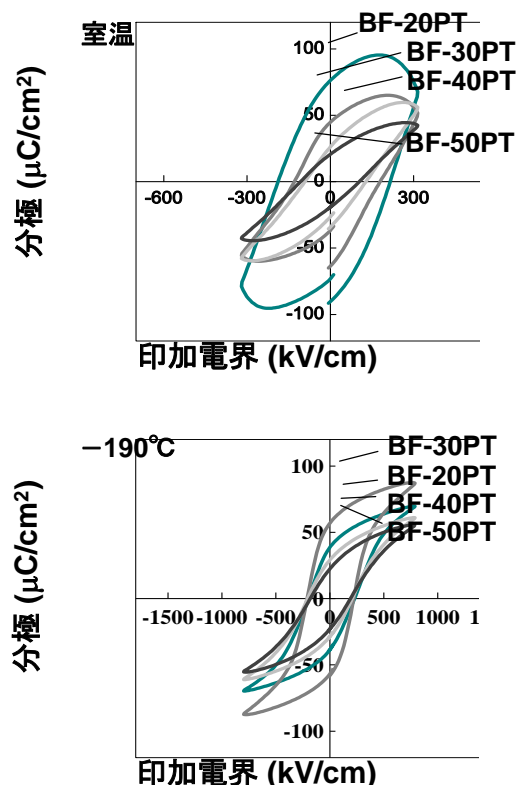


図3 BF-PT薄膜の強誘電特性

④ペロブスカイト BF-PT 薄膜の強誘電特性の改善

室温域での薄膜の絶縁性を向上させて強誘電性を改善するために BF-PT 薄膜への Mn ドープを試みた。Mn をドープした $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ セラミックスにおいて、Mn イオン自身が 2 価になることによりアクセプタとしての働きをして Fe^{2+} イオンへの Fe^{3+} の部分的な還元を抑制し、Fe の価数を 3 価に保つ (Mn イオンのドープによる Fe イオンの価数変動の補償) ことが軟 X 線吸収分光解析より明らかになっている。ここでは、③において最も大きな強誘電性が観察された BF-30PT 薄膜中の Fe 量に対して 5 mol% の Mn ドープを行った (化学組成は

0.7Bi(Mn_{0.05}Fe_{0.95})O₃-0.3PbTiO₃)。MnをドーブしたBF-30PT薄膜もドーブ無しのものと同様にペロブスカイト単相に結晶化した。また、リーク電流挙動は図4に示すように大きく変化した。特に高電界領域でのリーク電流密度が小さくなり、薄膜への印加電界方向による非対称性も改善された。

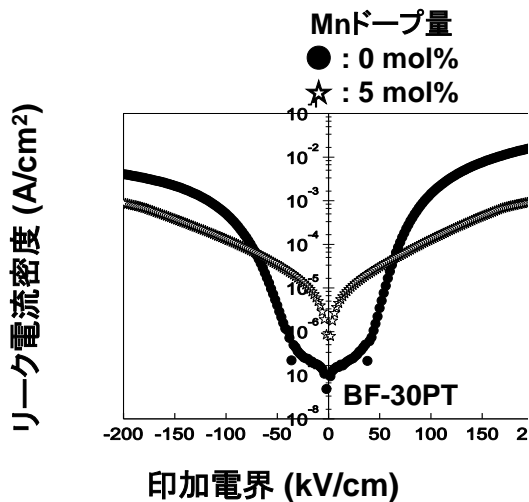


図4 MnドーブがBF-30PT薄膜のリーク電流特性に及ぼす影響

図5に5 mol%のMnをドーブしたBF-30PT薄膜の*P-E*ヒステリシス曲線と*M-H*ヒステリシス曲線を示す。*P-E*ヒステリシスループの形状は、ドーブ無しのBF-PT薄膜と比較して大きく改善された。この薄膜は、室温でおよそ45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の*P_r*値を示した。-190°Cで測定したこのMnドーブBF-30PT薄膜の*P_r*値は、約90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ までに達した。また、Mnドーブによる絶縁性向上に成功したため、このような薄膜における電界誘起歪み現象も観察されるようになった。

ここで、薄膜中にドーブされたMnイオンは、Mn²⁺として存在していると予想され、BF-PT薄膜中でのFe³⁺の価数変動を抑制するはたらきをしていると考えられる。一方、磁性については、超伝導磁束量子干渉計(SQUID)による評価を行った。その結果、Mnドーブしていない試料の値よりも大きな磁化が得られた。これはMnドーブによる磁気構造の変化が主な原因と考えられる。以上のことより、室温域において優れた強誘電性と強磁性の両方の性質を発現する薄膜の作製に成功した。今後、磁気電気効果等、磁性と誘電性の間の関係について調べる必要がある。

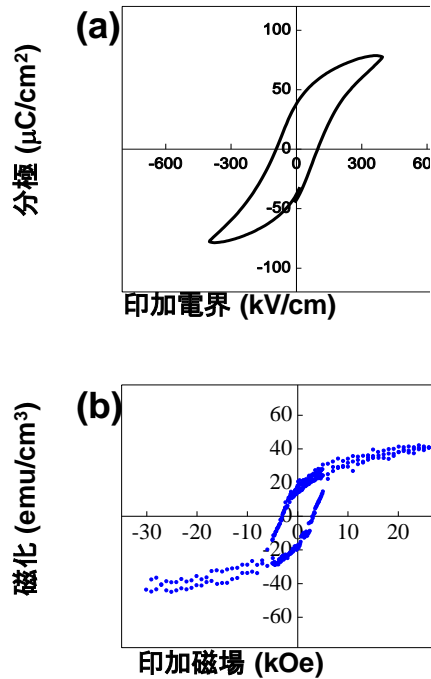


図5 Mnドーブ(5 mol%)したBF-30PT薄膜の (a) 分極-電界ヒステリシス曲線および (b) 磁化-磁場ヒステリシス曲線

(4) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望

ここでは、目的化合物の組成制御が容易な溶液を用いる化学的手法を採用し、BiFeO₃にPbTiO₃を固溶させる材料設計を行い、さらに結晶構造中のFeサイトへのMnドーブを組み合わせるにより、室温域で強磁性と強誘電性を同時に発現するペロブスカイトBiFeO₃-PbTiO₃系薄膜の作製に世界で初めて成功した。しかし、X線回折では擬立方晶であった各組成の薄膜の詳細な結晶構造解析、各種特性のさらなる改善につながるリーク電流挙動など様々な現象のメカニズム解明、薄膜中にドーブしたMn元素に関する状態解析、発現する特性を向上するための配向結晶化制御、電気的特性と磁気的特性の相互作用の評価など今後に残された課題は多い。これらの課題を克服してより実際のデバイス応用にふさわしいマルチフェロイック材料薄膜を目指す研究に興味をもたられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9件)

1. Wataru Sakamoto, Asaki Iwata, Makoto Moriya and Toshinobu Yogo, “Electrical and Magnetic Properties of Mn-doped 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ Thin Films Prepared under Various Heating Atmospheres”, *Material Chemistry and Physics*, 査読有,

2009年, 印刷中.

2. Tohru Higuchi, Wataru Sakamoto, Naoyuki Itoh, Tetsuo Shimura, Takeshi Hattori and Toshinobu Yogo, “Valence State of Mn-Doped BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Probed by Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, Applied Physics Express, 査読有, 1 巻, pp.011502-1-3, 2008年.

3. Tohru Higuchi, Yi-Sheng Liu, Peng Yao, Per-Anders Glans, Jinghua Guo, Chinglin Chang, Ziyu Wu, Wataru Sakamoto, Naoyuki Itoh, Tetsuo Shimura, Toshinobu Yogo and Takeshi Hattori, “Electronic Structure of Multiferroic BiFeO₃ by Resonant Soft X-ray Emission Spectroscopy”, Physical Review B, 査読有, 78 巻, 2008年, pp.0855106-1-5.

4. Wataru Sakamoto, Asaki Iwata and Toshinobu Yogo, “Ferroelectric Properties of Chemically Synthesized Perovskite BiFeO₃-PbTiO₃ Thin Films”, Journal of Applied Physics, 査読有, 104 巻, 2008年, pp.104106-1-8.

5. 坂本 渉, “結晶格子歪みを利用した強磁性・強誘電体薄膜の作製と評価”, Ceramic Data Book 2008, 査読無, 36 巻, 2008年, pp.41-45.

6. Naoyuki Itoh, Tetsuo Shimura, Wataru Sakamoto and Toshinobu Yogo, “Fabrication and Characterization of BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics by Solid State Reaction”, Ferroelectrics, 査読有, 356 巻, pp.19-23, 2007年.

その他 3件

[学会発表] (計 11 件)

1. 坂本 渉, 岩田 麻希, 守谷 誠, 余語 利信, “化学溶液法により作製したBiFeO₃-PbTiO₃系薄膜のリーク電流特性”, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学 (つくば市)

2. 伊藤 裕矢, 守谷 誠, 坂本 渉, 余語 利信, “マルチフェロイックBiFeO₃-BaTiO₃薄膜の特性改善へのアプローチ”, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月8日, 大阪国際会議場 (大阪市)

3. Y. Ito, M. Moriya, W. Sakamoto, T. Yogo, “Fabrication and Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ Thin Films by Chemical Solution Deposition”, The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6), 2008年10月22日, 物質材料研究機

構 (つくば市)

4. 伊藤 裕矢, 守谷 誠, 坂本 渉, 余語 利信, “化学溶液法によるBiFeO₃-BaTiO₃薄膜の調製と評価”, 日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム, 2008年9月17日, 北九州国際会議場 (北九州市)

5. 古橋 貢至, 守谷 誠, 坂本 渉, 余語 利信, “BiFeO₃-(K, Na)NbO₃系セラミックスの作製とその特性”, 日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム, 2008年9月17日, 北九州国際会議場 (北九州市)

6. W. Sakamoto, A. Iwata, M. Moriya, T. Yogo, “Electrical Properties of Multiferroic 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition”, Electroceramics XI, 2008年9月3日, マンチェスター大学 (マンチェスター市, イギリス)

その他 4件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 渉 (SAKAMOTO WATARU)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号: 50273264

(2) 研究分担者

余語 利信 (YOGO TOSHINOBU)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号: 00135310