

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：32621

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600104

研究課題名(和文)紫外光アシストALD法による強磁性強誘電体人工超格子の成長

研究課題名(英文)Growth of multiferroic superlattices using UV-assisted 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) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：室温以上で安定な強磁性強誘電体を実現するために、ビスマス系ペロフスカイト酸化物による人工超格子の創製を目指している。達成できている超格子が極めて薄いことと理論的に予測される磁化よりもはるかに小さい磁化しか生じていないという現状の問題点を解決するために、紫外線でアシストした原子層堆積(ALD)法を開発した。それによって、成長温度の大幅な低減が実現でき、室温における磁化を増大させることに成功した。本研究で開発した方法は、他の物質系においても有用である。

研究成果の概要(英文)：A goal of the present study is the fabrication of artificial superlattices based on Bi-base perovskite oxides to realize multiferroic materials above room temperature. The principal problems for it are two. One is that the superlattices are too thin to reveal spontaneous polarization large enough to be observed. The other is that they only have by far smaller magnetization than expected from the theory. To solve these problems, the method of UV-assisted atomic layer deposition (UV-ALD) was developed. Using this method, the growth temperature of superlattices was greatly reduced and the magnetization at room temperature increased. It is likely that this method is useful for other material systems.

研究分野：薄膜

キーワード：原子層堆積 強磁性 強誘電性 紫外光 ペロフスカイト 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、より厚い超格子を作製した場合、理論的に予測される磁化よりもはるかに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原子層程度行く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。その第一段階としてALD法でBiFeO₃の層状成長を試みた。原料としては、鉄酸化物、ビスマス酸化物の成長で定評のあるFe(Cp)₂、Bi(Ph)₃とオゾンを用いたところ、BiFeO₃の成長に成功した。しかしながら、リアクター温度が260以上でのみ成長が可能で、それ以下ではBiFeO₃は成長しなかった。また、成長時のBiFeO₃はアモルファスであり、600以上でアニールして初めて結晶化した。次に、Cr(Cp)₂、Bi(Ph)₃とオゾンを用いたところBiCrO₃の成長に成功したが、こちらも280以上でしか成長しなかった。そして、Fe(Cp)₂、Cr(Cp)₂、Bi(Ph)₃、オゾンの供給を交互に切り替えて260以上でBiFeO₃/BiCrO₃人工超格子の成長を試みた。その結果、X線回折で見える限りにおいては下地SrTiO₃(111)と同じ格子定数をもつ薄膜が成長した。また、X線光電子分光法による分析によって、その薄膜はほぼFe:Cr=1:1であることがわかった。しかし、1000サイクルにおいての室温での自発磁化は理論的に予測される磁化よりも2桁小さい値しか得られなかった(0.06μ_B/イオン)。

(3) BiFeO₃/BiCrO₃人工超格子が強磁性を示す根拠はKanamori-Goodenough則(K-G則)にある。K-G則は、交互に規則正しく並ぶFe³⁺とCr³⁺のスピンの向きが一致し、超格子が全

体として強磁性化することを予言する。しかし、成長温度が 260 以上と高いために Fe^{3+} と Cr^{3+} が相互拡散によって入れ替わって原子配列が乱れ、交互の Fe^{3+} と Cr^{3+} からなる磁気秩序が破壊されるために、自発磁化が大きく減少すると考えた。人工超格子の自発磁化を、理論値に近い $3\mu_{\text{B}}$ /イオン程度にまで向上させるためには、150 程度以下での低温成長を実現させなければならない。そのために紫外光を用いることとした。低温では、金属化合物が酸化剤と反応して解離して、金属酸化物となるための熱エネルギーが不足する。それを紫外光の光エネルギーで補うことで、150 以下の低温成長を実現する。CVD 法や MOCVD 法では、光アシストは文字通り単なるアシストであるが、より低温を目指す ALD 法では本質的に足りない熱エネルギーを補う手段としてより重要な意味をもつ。ここで、波長の長い光（可視～赤外光）だと吸収して熱に変わり成長温度が上昇してしまう。したがって、金属化合物の結合を切断する波長の短い紫外光でなければならない。ただし、その光の強度は吸着した金属化合物分子が過不足なく吸収できる大きさであるべきである。過剰な強さの紫外光は、基板や成長後の超格子に吸収され、励起電子 - 正孔によるダメージにつながる恐れがある。特に、 $\text{BiFeO}_3 / \text{BiCrO}_3$ 人工超格子の場合は、紫外光照射に伴うバンド間遷移による励起電子 - 正孔の作用で原子配列が乱れ、磁気秩序が弱まるのが分かっている。

本研究の目的は、以上のような紫外光を照射して ALD 成長を低温化することにある。

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。紫外光をリアクターに導入できるように、蓋を改造して合成石英の窓を設けた。紫外光源としては、波長 365nm の UV-LED を用いた。紫外光照射のタイミングを制御するため、窓と光源の間にシャッターを挟み、PC で開閉のタイミングを制御することとした。最初は、金属原子を 1 種類だけ含む Bi か Fe か Cr 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、Cr 原料、Bi 原料、酸化剤を交互に注入することで、Bi と Fe あるいは Bi と Cr の酸化物を作製した。Fe 原料として $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、Cr 原料として $\text{Cr}(\text{Cp})_2$ 、Bi 原料として $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ 、酸化剤としてオゾンを用いた。オゾンはオゾンジェネレーターによって発生させた。 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{Cp})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ 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。紫外光は、原料のバージ時のみに照射した。原料供給時にこれを行うと、原料が気相中で分解して多層成長が起こってしまうためである。そして、紫外線照射を、すべての原料のバージ時に行う場合とそれぞれの原料のバージ時のみに行う場合に対して行った。紫外線照射時間も変えた。それ以外に変えたパラメーターは、リアクター (基板) 温度、シリンダーの温度、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バージ時間、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) まず予備実験として 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 秒とした。Si(100)基板上に紫外光照射なし&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、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の多結晶相が生成したことが確認された。一方、紫外光を Fe(Cp)₂ パージ時とオゾンパージ時に照射したとき、200 でも鉄酸化物の薄膜が成長した。やはり膜はアモルファスであり、500 以上でアニールすることで $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の多結晶相が現れた。すなわち、紫外光照射で 50 以上薄膜の成長温度が低下した。

(2) 次に、予備実験として Cr の酸化物の薄膜を作製した。オゾンパルス時間、Cr(Cp)₂ のパルス時間はそれぞれ 1 秒、10 秒とした。Si(100)基板上に紫外光照射なし&リアクター温度 260 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 700 以上でアニールすることで初めて結晶化した。ピーク位置から Cr_2O_3 の多結晶相が生成したことが確認された。一方、紫外光を Cr(Cp)₂ パージ時とオゾンパージ時に照射したとき、200 でもクロム酸化物の薄膜が成長した。膜はアモルファスであり、500 以上でアニールすることで Cr_2O_3 の多結晶相が現れた。すなわち、紫外光照射で 60 以上薄膜の成長温度が低下した。

(3) さらに Bi の酸化物薄膜を作製した。Bi(Ph)₃ の温度は 150 である。オゾンパルス時間、Bi(Ph)₃ のパルス時間はそれぞれ 1 秒、30 秒とした。SrTiO₃(100)基板上に紫外光照射なし&リアクター温度 280 で成膜した場合、膜はアモルファスである。その膜を 600 以上でアニールすることで $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の多結晶相が生成した。紫外光を Bi(Ph)₃ パージ時とオゾンパージ時に照射したとき、200 以下でもビスマス酸化物の薄膜が成長した。膜はアモルファスであり、600 以上でアニールすることで $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の多結晶相が現れた。すなわち、紫外光照射で 80 以上薄膜の成長温度が低下した。

(4) 以上の結果を踏まえて、次に BiFeO₃ の成長を試みた。基板は SrTiO₃(111)である。基板上に Fe(Cp)₂、オゾン、Bi(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 280 に設定した。Fe(Cp)₂、Bi(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。紫外光照射の有無に拘らず、この条件で BiFeO₃ の成長に成功した。すなわち、成長直後はアモルファス相であるが、成長後のアニールにより XRD スペクトルに BiFeO₃ のピークが現れた。

そこで、リアクター温度を変化させて紫外光を照射したときとしないときで、成長速度を比較した(図 1)。図に示すように、両者での成長速度は 280 以上ではほとんど違いがない。しかし、紫外線を照射しないとき、リアクター温度を 280 以下にすると急激に成長速度は減少し、250 以下でほとんど 0 とな

る(成長しない)。一方、紫外線を照射すると、リアクター温度 280 以下で若干成長速度は低下するもののその傾向は顕著でない。そして、150 においても成長が可能となった。Bi6f と Fe2p の XPS スペクトル強度から算出した薄膜の組成では、紫外光を照射したときは、150 以上においてほぼ Bi:Fe=1:1 となり、原料である Fe(Cp)₂、Bi(Ph)₃ がともに完全に分解していることが示唆される。

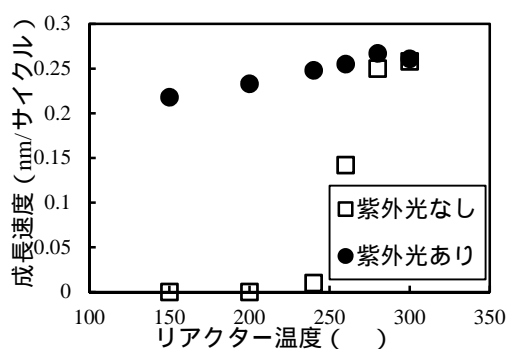


図1 リアクター温度と成長速度の関係

一方、膜中の炭素量(原子%)をXPSのC1sピーク強度から求めた結果を図2に示す。紫外光ありの場合は、280 以下において温度低下とともに炭素量は微増するが、その割合はわずかである。しかし、紫外光なしの場合は、280 以上では紫外光ありの場合と大差はないが、成長速度が顕著に減少する260 以下において膜中の炭素量が急増する。図1の結果とあわせて考えると、紫外光ありの場合は、150 以上において原料が十分に分解し薄膜がほぼ理想的に成長していると考えられるのに対し、紫外光なしの場合は、280 以上では正常な成長が起こっているものの260 以下では原料の分解が不十分であるため成長速度も著しく低下し、また分解しきれていない有機物が膜中に取り込まれてしまっていると予

想できる。すなわち、紫外光の照射によって、130 以上の成長温度の低下が達成できたとと言える。また、紫外光の照射をすべての原料のパージ時に行うときとオゾンのパージ時のみに行うときのいずれの場合でも図に示すような効果が得られたが、Fe(Cp)₂、Bi(Ph)₃ のパージ時に照射した場合はほとんど効果がないことがわかった。つまり、紫外光の照射は、主にオゾンの活性化に寄与していることが示唆された。

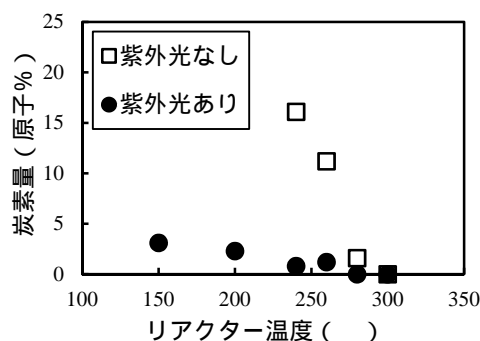


図2 リアクター温度と炭素量の関係

図3はX線回折パターンである。紫外線照射を行って150 で成長したあと600 でアニールした場合は、基板のピークの低角側に新たなピークが出現した。これはアニールによって結晶化したBiFeO₃からのものである。一方、紫外線照射しないで260 で成長したのちに700 でアニールした場合は、基板のピークのみが得られた。これは、原料の分解が不十分で膜中に高濃度の炭素が含まれているために、アニールしたにも拘らずBiFeO₃ができなかったことを意味する。この結果は、図1と図2から得られた結論と一致する。

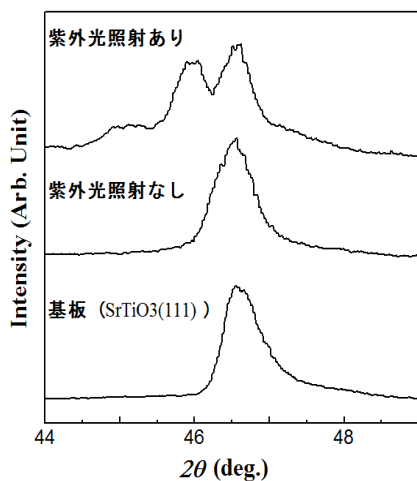


図3 X線回折パターン

同様の傾向は、 $\text{Cr}(\text{Cp})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ を用いて作製した BiCrO_3 においても見られた。

(5)そこで、上記の条件を踏まえて、150において紫外光を当てながら $\text{BiFeO}_3/\text{BiCrO}_3$ 超格子の作製を試みた。なお、 BiFeO_3 と BiCrO_3 いずれにおいても、1原子層/1サイクルの単原子層成長は達成できていないので、超格子の作製にあたり、約1原子層の成長が可能になるまで同じ原料の供給を繰り返した。ただし、 Fe^{3+} と Cr^{3+} が相互拡散によって入れ替わってしまうことを防ぐため、アニールは行わなかった。従って、XRDでの結晶構造ならびに結晶性の評価は行わなかった。しかし、アニールすると BiFeO_3 と BiCrO_3 のピーク位置にピークが出てくるので、アニールせずともアモルファスの $\text{BiFeO}_3/\text{BiCrO}_3$ 超格子ができていたものと予想できる。

この人工超格子に対して室温における磁化を測定した結果、 $0.32\mu\text{B}/\text{イオン}$ が得られた。これは、紫外光を照射しないで280以上で作製した場合に比べて5倍程度の値となっている。そしてその理由としては、成長温度の

低下のために、紫外光を照射しないで280以上で作製した場合に比べて交互の Fe^{3+} と Cr^{3+} からなる磁気秩序がよく保存されていることが挙げられる。

以上のことから、 $\text{BiFeO}_3/\text{BiCrO}_3$ 超格子のALD法による成長における紫外光照射の効果が証明された。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

平林三寛、田中優、小松周平、坂間弘，原子層成長法による酸化ビスマスの成長，第63回応用物理学会春季学術講演会，2016年3月20日，東京工業大学大岡山キャンパス

平林三寛、中村葵、査尚豪、下迫直樹、坂間弘，原子層堆積法による BiFeO_3 薄膜の成長，第64回応用物理学春季学術講演会，2017年3月15日，パシフィコ横浜

[その他]

ホームページ

<http://www.ph.sophia.ac.jp/~sakaken/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 : 10242017