

⁵⁷Fe 濃縮 BiFeO₃ 薄膜の微構造制御とメスバウア・スペクトル Microstructure Control and Mössbauer Spectra of ⁵⁷Fe-enriched BiFeO₃ Thin Films

静岡理工科大 総合技術研究所¹, 静岡理工科大 理工学部², 東京理科大 理学部³

○田中清高¹, 塚本美德², 岡村総一郎³, 吉田 豊²

Shizuoka Institute of Science and Technology (SIST)^{1,2}, Tokyo University of Science³

○K. Tanaka¹, Y. Tsukamoto², S. Okamura³, and Y. Yoshida²

E-mail: k-tanaka@ob.sist.ac.jp

【はじめに】メスバウア分光は、原子の電荷状態や磁気構造などを非破壊で得ることが可能である。我々は、マルチフェロイック材料として知られる BiFeO₃(BFO)薄膜の ⁵⁷Fe メスバウア・スペクトルを得るため、出発原料の ⁵⁷Fe の比率を約 2% から 50% に濃縮し、化学溶液法により BFO 薄膜を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に作製した。その結果、550°C で作製した BFO 薄膜は、Fig. 1 の様な飽和した *P-E* ヒステリシス(*P_r*: 83 μC/cm²)を室温で示したが、Bi/Fe 比は 0.93 であり、メスバウア・スペクトル(Fig. 2)からは未知相が約 11% 存在することを前回までに報告した[1, 2]。

今回は、Bi/Fe 比や微構造を制御するために本焼成時の保持時間を変化させた ⁵⁷Fe 濃縮 BFO 薄膜を作製し、電気特性やメスバウア・スペクトルとの関連性について検討した。

【実験方法】2-エチルヘキサン酸 Bi、金属 Fe、トルエンから化学量論比の前駆体溶液を調製した(濃度: 0.2 M)。なお、出発原料の ⁵⁷Fe を約 50% まで濃縮した。この溶液を SiO₂/Si 基板にスピコートし、乾燥、仮焼成(350°C)までを 20 回繰り返し、最後に本焼成(550°C, 5~90 min, in air)を行った(膜厚: 500 nm)。Bi/Fe 比は波長分散型 X 線分析(WDX)を用いて表面の 15 カ所の平均を算出した。微細構造は X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、⁵⁷Fe メスバウア分光を用いた。また、電気特性として、*P-E* ヒステリシス、リーク電流密度の測定を室温で行った。

【結果と考察】Fig. 3 に異なる本焼成時間の ⁵⁷Fe 濃縮 BFO 薄膜の XRD パターンを示す。いずれもペロブスカイト相となり、保持時間の増加によって 32° 付近のピークの分離が明瞭となった。Bi/Fe 比は、5 分保持では 0.95 を示し、30 分保持で 0.93 と減少した。これは薄膜からの Bi の揮発である。更に保持時間を長くした 90 分では 0.94 と若干増加を示した。この原因は Pt 下部電極側へ Fe が拡散した影響と思われる。Fig. 4 に各薄膜の表面モフォロジーを示す。5 分保持ではまだ粒が成長していないが、30 分保持で粒径約 100~300 nm の明瞭な粒・粒界構造となった。90 分保持では若干粒径が増加した。この様に保持時間を変化させることで、Bi/Fe 比や微構造の異なる ⁵⁷Fe 濃縮 BFO 薄膜を得ることができた。当日は、各薄膜のメスバウア・スペクトルと電気特性の結果も併せて報告する。

【謝辞】本研究は、平成 22~26 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」の一部として行われた。

[1] K. Tanaka *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **51**(2012)09LB03.

[2] 田中、塚本、岡村、吉田、2012 年秋季応用物理学会 13a-PB1-7.

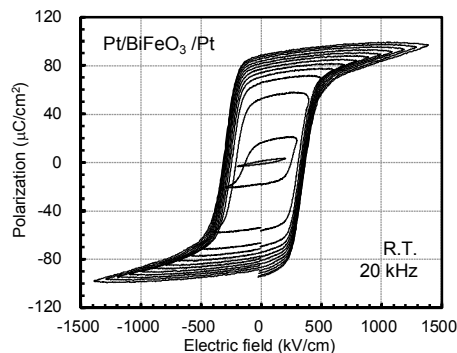


Fig. 1. *P-E* hysteresis loop of ⁵⁷Fe-enriched BiFeO₃ thin film fabricated at 550°C for 30 min.

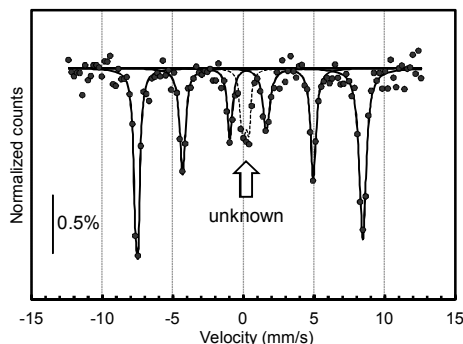


Fig. 2. Mössbauer spectrum of ⁵⁷Fe-enriched BiFeO₃ thin film fabricated at 550°C for 30 min.

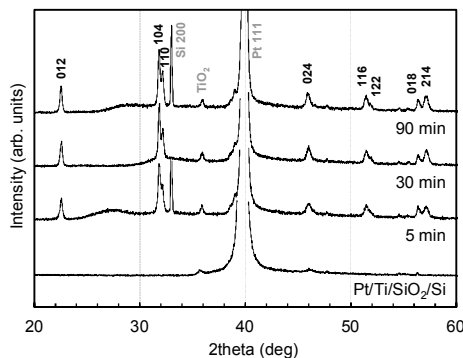


Fig. 3. XRD patterns of ⁵⁷Fe-enriched BiFeO₃ thin films fabricated at 550°C.

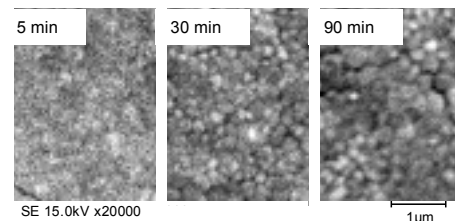


Fig. 4. Surface morphology of ⁵⁷Fe-enriched BiFeO₃ thin film fabricated at 550°C.