

顕微メスバウア分光を用いた ^{57}Fe 濃縮 BiFeO_3 と $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜の評価 Evaluation of ^{57}Fe -enriched BiFeO_3 & $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Thin Films by Mössbauer Microscope

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】 マルチフェロイック材料である BiFeO_3 (以下 BFO) の Fe の価数, 磁気状態, 電気特性の関係に着目し, 我々はメスバウア分光を用いて ^{57}Fe を濃縮した BFO 薄膜の研究を行っている。室温で飽和した P - E ヒステリシス (残留分極 P_r : $89\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を示す薄膜でも約 11% の常磁性成分を含むことがメスバウア・スペクトルから明らかであり[1], この常磁性の存在は興味深い。一方, 我々が開発している ^{57}Fe のみに応答する顕微メスバウア分光装置は Fe の状態ごとのマップが得られる特徴があり, BFO 薄膜の反強磁性成分マップを以前報告した[1]。今回は, 顕微メスバウア分光による常磁性成分マップを報告し, 常磁性の起源や所在について考察した。

【実験方法】 メスバウア分光用に ^{57}Fe を約 50% まで濃縮した MOD 系前駆体溶液 (濃度: 0.2M) を用いた。化学溶液法により, BFO 薄膜は Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に 550°C で作製し, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜は SiO₂/Si 基板に 700°C で作製した。Bi/Fe 比は WDX を用いて 15 点の平均を算出し, 微細構造は XRD, SEM, 透過メスバウア分光を用いた。更に, 各相の分布を顕微メスバウア分光装置で観察した。

【結果と考察】 Fig. 1 の XRD より, ペロブスカイト相の BFO 薄膜 (膜厚約 500nm) と, ペロブスカイト相を二次相とする $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜がそれぞれ得られたことを確認した。WDX より, BFO 薄膜と $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜の Bi/Fe 比は 0.93 と 0.80 であった。Fig. 2 の透過によるメスバウア・スペクトルより, BFO 薄膜では反強磁性成分の 6 本線が現れ, 0mm/s 付近には面積比で約 11% の常磁性成分が現れた。一方, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜では常磁性成分が強く現れた (約 82%)。

顕微メスバウア分光装置を用いて常磁性成分の速度 (+0.51mm/s) で観察した両薄膜の内部転換電子マップを Fig. 3 に示す。上側は P_r : $89\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示す BFO 薄膜, 下側は $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜であるが, 試料形状に対応したコントラストが得られた。以前の報告[1]での反強磁性成分 (-1.07mm/s) のマップと同様に, BFO 薄膜側はよく似たコントラストが得られた。内部転換電子は, メスバウア効果によって試料の表面から深さ約 100nm までの領域から放出される。この領域は BFO 薄膜の結晶粒径 (約 100~300nm) と同等あるいはそれ以下であることから, 常磁性成分は主に結晶粒のシェル部分や粒界に存在していると考えられる。

【謝辞】本研究は, 平成 22~26 年度文科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, Y. Tsukamoto, S. Okamura, and Y. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **52**(2013)09KB02.

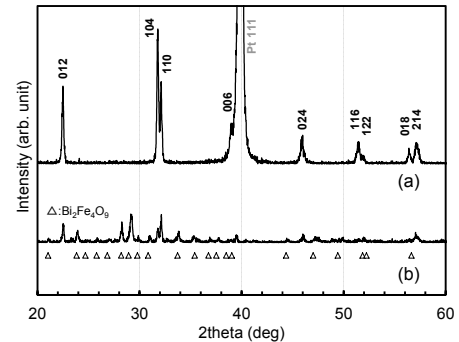


Fig. 1. XRD patterns of ^{57}Fe -enriched (a) BiFeO_3 and (b) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin films.

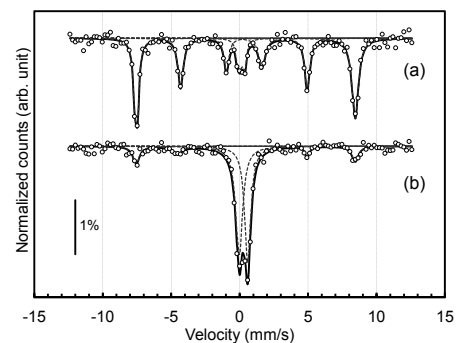


Fig. 2. Mössbauer spectra of ^{57}Fe -enriched (a) BiFeO_3 and (b) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin films.

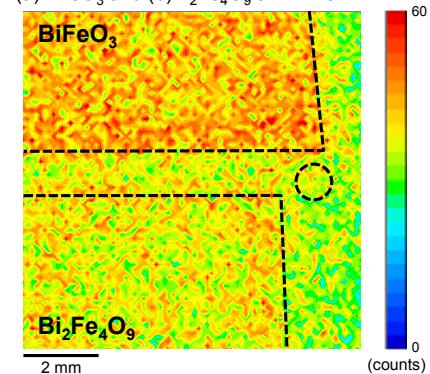


Fig. 3. A conversion electron map of the paramagnetic component (+0.51 mm/s) in ^{57}Fe -enriched BiFeO_3 and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin films.