

成長温度がスピネルとナノ相分離した Bi 層状ペロブスカイトの安定性に及ぼす影響

Different Temperature Dependent Stability of Bi Layered Perovskite in Epitaxial Pillar-Matrix Nanocomposite Films

○原田 龍馬, 川平 祐太, 丸山 伸伍, 松本 祐司 (東北大院工)

○Ryoma Harada, Yuta Kawahira, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto (Tohoku Univ.)

E-mail:ryoma.harada.d3@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】強誘電体メモリは次世代メモリの一つとして期待されているが、記憶容量が小さく実用化にはその高密度化が大きな課題である。高密度化する方法の一つに分極軸自由回転の利用が提案されている。当研究室では、強誘電体の Bi 層状化合物 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ (BTFO15) とスピネルフェライトの CoFe_2O_4 (CFO) の相分離薄膜の合成に成功し[1], 圧電応力顕微鏡(PFM)を用いた解析によって BTFO15-CFO の BTFO15 マトリックスで面内分極軸が自由回転することを見出した[2]。これは BTFO15 単相薄膜では得られなかった特性である。この特性を理解するためには、強誘電体とスピネルフェライト間における相互作用を解明する必要がある。そこで、本研究ではスピネルフェライト種依存の観点から相分離薄膜のナノ構造及び相互作用について明らかにすることを目的とし、CFO に代わり NiFe_2O_4 (NFO) との相分離薄膜を作製し、その構造を調査した結果を報告する。

【実験方法】パルスレーザー堆積法(KrF エキシマレーザー)を用いて BTFO15-NFO 相分離薄膜(体積比 70:30)を Nb 5wt% ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に作製した。堆積条件は堆積速度 ~ 6.2 nm/min, 設計膜厚 80nm, 酸素分圧 500 mTorr, 基板温度 450 \sim 800 $^\circ\text{C}$ とした。薄膜の評価には、X 線回折(XRD), 走査型電子顕微鏡(SEM), 高角度散乱暗視野走査型電子顕微鏡(HAADF-STEM)を用いた。

【結果と考察】図 1 に作製した BTFO15-NFO 薄膜の XRD パターンの成長温度依存性を示す。BTFO15-CFO 薄膜と同様に成長温度 700 $^\circ\text{C}$ 以下で BTFO 相とフェライト相の相分離が確認された。しかし、CFO とのナノ相分離では高温側(680 $^\circ\text{C}$)で BTFO15 単相ピークが安定化されるのに対し、NFO とでは低温側(600 $^\circ\text{C}$)で BTFO15 単相ピークが観察され、成長温度安定性に大きな違いが見出された。BTFO15 単相膜ではこのような成長温度による安定性の違いはなく、700 $^\circ\text{C}$ 以下のすべての温度領域で BTFO15 が安定に生成する。さらに、図 2 の HAADF-STEM 像の観察から、BTFO15-NFO 薄膜の高温側(690 $^\circ\text{C}$)で BTFO15 とペロブスカイト層が 1 層少ない $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ との単位格子レベルの混合相である $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$ (BTFO13.5) に由来する長周期構造が確認され、XRD のピークのシフトやスプリットは温度に依存したこの長周期構造の段階的な変化に由来するものと考えられる。同様に、長周期構造の生成に伴う XRD ピークのシフトやスプリットが BTFO15-CFO 薄膜でも観察されている。しかし、その長周期構造は高温側ではなく低温側で、ペロブスカイト層が 1 つ多い $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ と BTFO15 との単位格子レベルの混合相である $\text{Bi}_{11}\text{Ti}_6\text{Fe}_3\text{O}_{33}$ (BTFO16.5) に由来し[3], 全く異なった温度安定性を示した。以上のことから、複合薄膜における BTFO15 単相の成長温度安定性及び BTFO 相の長周期構造変化はスピネルフェライトとのナノ相分離系に特有の現象であると考えられ、このことはナノレベルで共存するスピネルフェライト種によって BTFO 相の構造を制御できることを示している。

[1] A. Imai *et al.*, *ACS Nano*, **7**, 11079-11086, 2013[2] R. K. Vasudevan and Y. Matsumoto *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 4971, 2014

[3] 川平他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 15a-2L-7, 2015 年 9 月 15 日

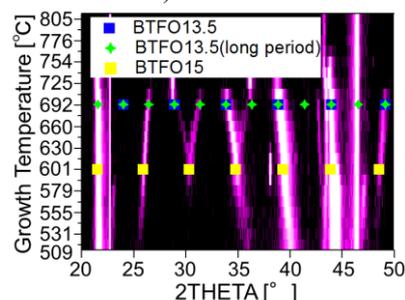
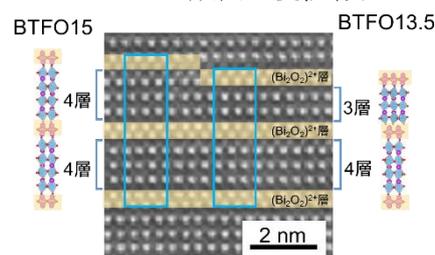


図 1 BTFO15-NFO 薄膜の XRD パターンの成長温度依存性

図 2 成長温度 690 $^\circ\text{C}$ 付近の HAADF-STEM 像及び BTFO15 と BTFO13.5 の結晶構造