

平成 22 年 5 月 11 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360292
 研究課題名（和文） 低温気相成長したマルチフェロイック薄膜の複合構造制御による高機能化
 研究課題名（英文） Preparation of multiferroic thin film by low temperature vapor deposition
 研究代表者
 増本 博 (MASUMOTO HIROSHI)
 東北大学・学際科学国際高等研究センター・教授
 研究者番号：50209459

研究成果の概要（和文）：

次期デバイスのさらなる高集積化、高機能複合化、低エネルギー・省エネルギー化へ向けて、複数の機能を同時に発現する複合機能材料の開発が必要とされてきている。本研究では、化学気相析出法や RF スパッタ法を用いた複合構造制御により、Y-Fe-O 系薄膜および Co-Nb₂O₅ 系複合膜などの磁性－誘電性の両特性を兼ね備えた複合機能材料薄膜の作製と Ir 系および Ru 系新規酸化物電極薄膜の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Development of the multi-functional materials which have two or more functions has been required for a high integration, high functionality and energy saving of the next-generation device. In this research, it succeeded in preparation of the multi-functional materials thin films which have both magnetic and dielectric properties such as Y-Fe-O and Co-Nb₂O₅ thin film by chemical vapor deposition and RF sputtering methods. Furthermore, new Ir and Ru system oxide thin film of electrode for dielectric materials were produced.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：酸化イットリウム鉄、コバルト－酸化ニオブ、ルテニウム酸化物、誘電率、磁性、電気電導率、薄膜

1. 研究開始当初の背景

現在の電子デバイスは、磁性、誘電性、光

特性、弾性など、材料の特性を単体として利用しているものが一般的である。今後のさら

なる高集積化、高機能複合化、低エネルギー・省エネルギー化へ向けて、複数の機能を同時に発現し利用する複機能材料の開発が必要とされてきている。その一例としてビスマスフェライト(BFO: BiFeO₃)など、強磁性と強誘電性とを同時に示す「マルチフェロイクス」材料が挙げられる。デバイス化には薄膜化が必須であるが、現在、機能発現温度が極低温であったり、十分なリーク電流特性が得られないなどの問題がある。

これまで、本申請者は、化学気相析出 (CVD) 法、スパッタ法、パルスレーザーデポジション (PLD) 法により、Bi₄Ti₃O₁₂、PZT、BaTiO₃などの圧電体、強誘電体、リラクサー材料薄膜の作製を行ってきた。その結果、特性向上および安定化のためには、それらの膜の構造制御と、膜に接する電極の最適化と、基板との整合性を含めた複合機能構造制御が重要であることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

そこで本申請では、磁性および誘電性を兼ね備えた複機能薄膜および新規電極材料薄膜を、複合構造制御により合成し、その実験条件と構造、微細組織、組成、磁気特性、誘電特性との関係を明らかにし、複合機能酸化物薄膜の高機能化を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

研究は大きく分けて、3つの項目を主体に遂行した。

(1) CVD法を用いた酸化物系化合物の作製と磁気-誘電特性評価

具体的には、チタン酸バリウム系強誘電体薄膜の合成と誘電特性に関する研究、および Y-Fe-O 系膜の合成と磁気-誘電特性に関する研究である。

(2) 磁性金属-セラミックス系ナノ複相構造薄膜の作製と磁気-誘電特性評価

具体的には、Co-Nb₂O₅系複合膜の作製と磁気-誘電特性に関する研究である。

(3) 貴金属-アルカリ土類複合酸化物薄膜の合成と電極特性評価

具体的には、ルテニウム系およびイリジウム系複合酸化物薄膜の合成と電極特性に関する研究である。

これらの中から、代表的な研究成果を述べる。

4. 研究成果

(1) Y-Fe-O系膜の合成と磁気-誘電特性

YFeO₃および Y₃Fe₅O₁₂などの Y-Fe-O系化合物は、磁気特性、誘電特性および光学特性を有することが知られている。この化合物は、単結晶や焼結体など、バルク体による特性評価が多く行われているが、薄膜の作製はほと

んど行われていない。化学気相析出 (CVD) 法は、組織制御や配向制御が比較的容易であり、高純度の膜が得られることから、半導体の量産プロセスとして広く実用化されている。しかし、CVD法による Y-Fe-O系薄膜は、ハロゲン系原料を用いた研究例が1件あるだけである¹⁾。本研究では有機金属錯体(MO)を原料に用いた MOCVD 法により Y-Fe-O系薄膜を合成し、その結晶構造、組織、誘電および磁気特性を明らかにした。

膜の合成には横型ホットウォール式の MOCVD 装置を用いた。Y(IBM)₃ および Fe(IBM)₃を原料とし、それぞれ 423~483 K、373~433 K に加熱した。それらの蒸気を Ar ガスにより基板上まで輸送し、基板の直前で O₂ ガスと混合した。Ar ガス流量(F_{Ar})および O₂ ガス流量(F_{O₂})は、それぞれ 8.45×10⁻³~1.69×10⁻²および8.45×10⁻³~1.69×10⁻²m³/s、炉内全圧(P_{tot})は 0.1~2 kPa とした。基板には石英を用いた。基板温度(T_{Sub})は 600~1100 K とし、5.4 ks 合成した後、O₂ 雰囲気下で炉冷した。

得られた膜の構造解析を XRD、微細構造を SEM で調べた。誘電および磁気特性の評価には、それぞれ LCR メータおよび VSM を用いた。

Fig. 1 に F_{Ar}=3.38×10⁻⁶ m³/s、F_{O₂}=1.69×10⁻⁶ m³/s、P_{tot}=0.1 kPa の条件において、T_{Sub}を変化させて合成した膜の XRD パターンを示す。T_{Sub}=900 K では、アモルファス膜が得られた。T_{Sub}=950 K 以上で結晶化が始まり、T_{Sub}=1000 K ではほぼ単相の YFeO₃を得ることができた。T_{Sub}=1050 K 以上では T_{Sub}の増加に伴い、Y₃Fe₅O₁₂相との混相となった。

得られた YFeO₃膜の誘電率(ε')は 100 kHz で 13.8、誘電損失(tan δ)は 0.28 であった。Y₃Fe₅O₁₂の ε'は 1000 kHz で 3.9、tan δ は 0.13 であった。

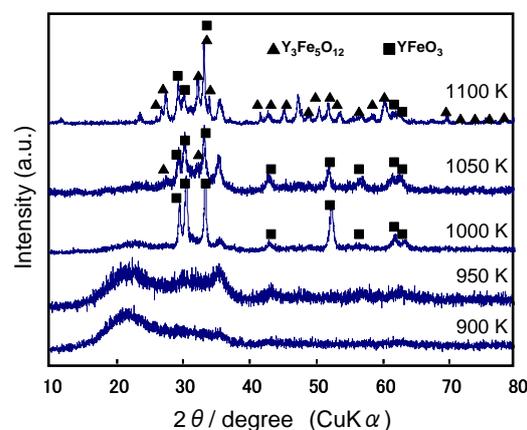


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Y-Fe-O films prepared at various temperatures.

Fig. 2 に得られた膜の磁化の磁場依存性を示す。アモルファス膜は非磁性を、 YFeO_3 はフェリ磁性を、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は強磁性を示した。特に $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の飽和磁化の強さは 5kG (at 5kOe) を越えており、スパッタ法で作製された強磁性マグネタイト薄膜を超える優れた特性を有していた。

本研究で初めて YFeO_3 および $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を MOCVD 法により合成し、それらは誘電特性と磁気特性を兼ね備えた材料であることを明らかにした。

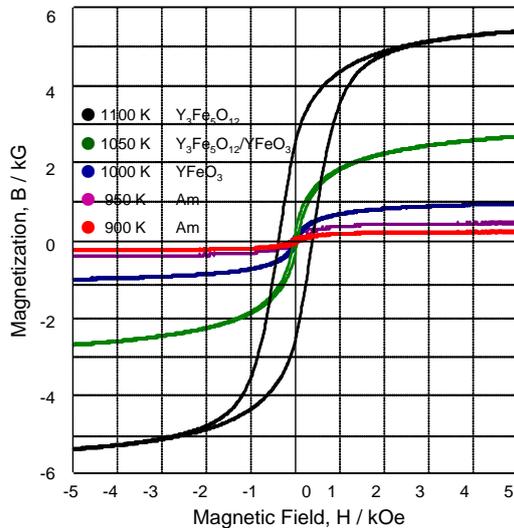


Fig.2 Magnetic field dependence of film magnetization.

(2) Co-Nb₂O₅ 系複合膜の合成と磁気-誘電特性

BiFeO_3 や YMnO_3 系マルチフェロイック材料は、その化合物単体が強磁性と強誘電性を有している。本研究は、新たな試みとして、磁性金属-セラミックス系ナノ複相構造薄膜を作製することにより、複数の機能を発現する複合機能薄膜を作製しその諸特性を明らかにした。

CoNb合金にNbチップ複合ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法により Co-Nb-O金属-セラミックス系ナノ複相構造薄膜を作製した。

酸素を導入せずに成膜した膜は磁場を印加しても磁化されなかったが、酸素分圧の増加にともない磁化が増加し、超常磁性を示した。Fig. 3に電気抵抗および14kOeの磁場における磁束密度と膜のCo組成との関係を示す。Co濃度の増加にともない電気抵抗は減少した。Co濃度が少ないときは磁化されなかったが、18%以上で磁化された。 $(\text{Co}_{.65}\text{Nb}_{.35})_{63}\text{O}_{37}$

のとき最大 $B=4.1\text{kG}$ (at 14kOe) まで磁化された。さらに酸素分圧を増加すると磁化特性は減少した。Fig. 4に誘電率および誘電損失と膜のCo組成との関係を示す。誘電率はCo濃度の増加に伴い漸増し、損失係数は $X < 40$ では0.1以下であり、 $X > 40$ で急激に増大した。膜の構造は、 Nb_2O_5 マトリックス相の中に直径約4nmのCo粒子が分散したナノヘテロ複相構造薄膜であることが分かった (Fig. 5)。

本研究で、Co濃度が $\text{Co}_X(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100-X}$ において $20 < X < 40$ の時、磁束密度 $B_{14\text{kOe}} = 0.5-3.5$ (kG)、誘電率=13-28を合わせもつ磁性-誘電体となることを明らかにした。

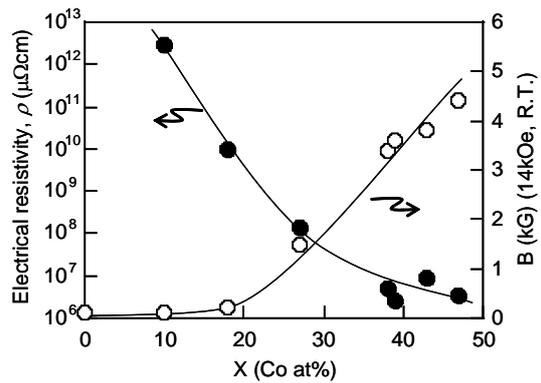


Fig.3 Film composition dependence of the electrical resistivity and the magnetic flux density .

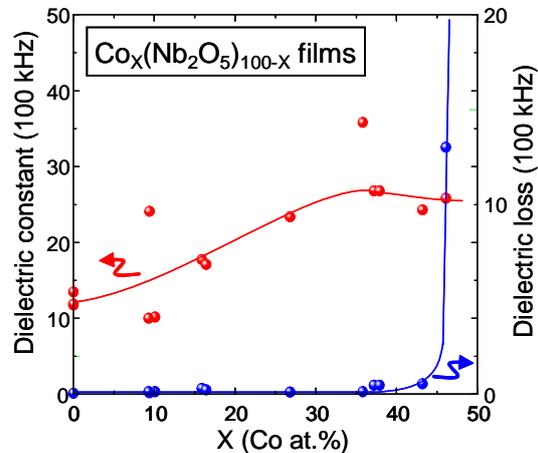


Fig.4 Film composition dependence of the dielectric constant and the dielectric loss.

(3) ルテニウム系複合酸化物薄膜の合成と電極特性

誘電体薄膜等の用いる電極材料の探索としてパルスレーザーデポジション装置を用いて、各種電極薄膜 Ru 系 (SrRuO_3 (SRO)、 BaRuO_3 (BRO) および CaRuO_3 (CRO)) を作製した。基板温度、ガス圧力、ガス流量、基板種類、装

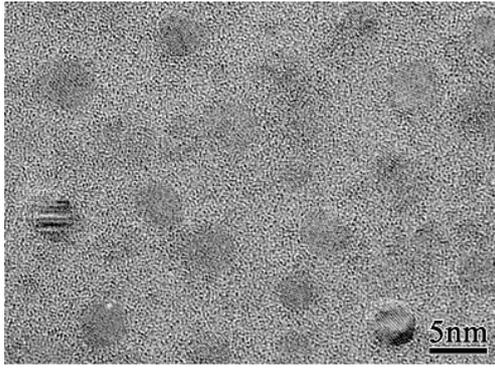
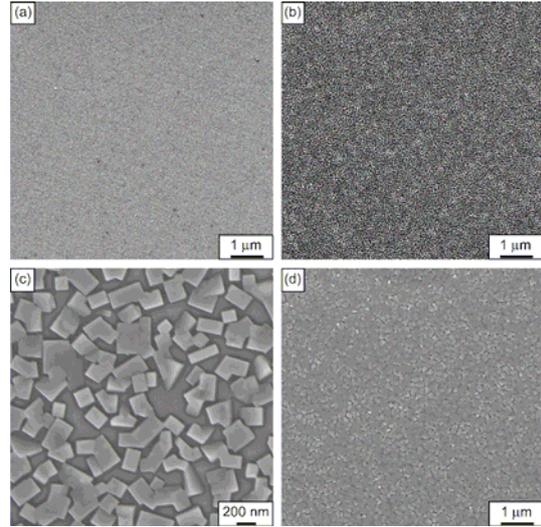
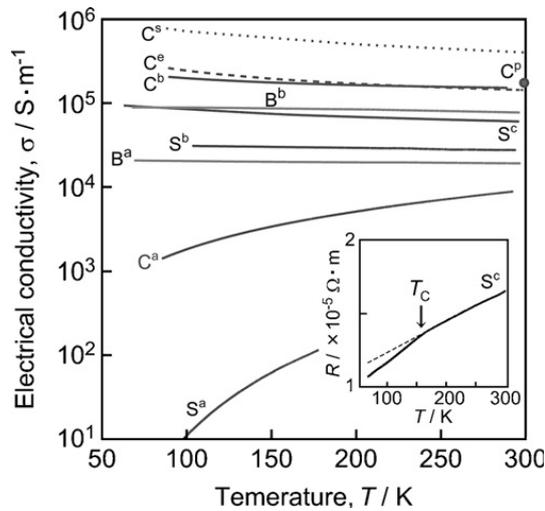


Fig.5 TEM image of $\text{Co}_X(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100-X}$ ($X=37$) film.

置出力などのパラメータと得られた膜の構造、組成、組織、成膜速度などを明らかにするとともに、膜の電気伝導特性を明らかにした。また、各種単結晶基板上にエピタキシャル成長膜を作製し、膜の結晶方位と導電特性との関係を明らかにした。

SRO、CRO 薄膜は、擬立方晶系、また BRO 薄膜は、9Rtype の六方晶構造であった。Fig. 6 に、SRO、BRO および CRO 薄膜の典型的な SEM 像を示す。基板温度 $<773\text{K}$ で作製されたアモルファス SRO 薄膜は平坦な組織 (Fig. 6(a)) で



あったが、 773K より高い基板温度で作製された SRO 膜は粒径数十 nm の粒状組織 (Fig. 6 (b)) であった。BRO 薄膜も同様の傾向を示した。基板温度= 973K 、酸素分圧= 0.013Pa で作製された CRO 膜は、約 100nm の長方形 (1 0 0) CRO 面が観察される粒状組織 (Fig. 6(c)) であった。基板温度= 973K 、酸素分圧= 0.13Pa および基板温度= 873K 、酸素分圧= 13Pa の条件では、高密度の粒が集合した組織 (Fig. 6(d)) であった。

Fig. 7 は、様々な基板温度および酸素分圧で作製された SRO、BRO および CRO 薄膜に関する代表的な電気伝導率 σ の温度依存性を示す。SRO および BRO 薄膜では、基板温度の増加にともない、 σ は半導体的挙動 (S^a) から金属的挙動 ($S^b \rightarrow S^c$) へと変化した。また、SRO 薄膜では、常磁性から強磁性に磁気相転移したことを意味するキュリー温度 $T_c=163\text{K}$ (Fig. 7(挿入図)) が観察された。高密度の粒が集合した組織 (Fig. 6(d)) を示した CRO 薄膜は、最も高い電気伝導率 ($1.5 \times 10^5 \text{Sm}^{-1}$) を示した (Fig. 7(C^b))。

以上の結果より、優れた電気伝導性を示す Ru 酸化物を作製する条件は、基板温度= $773 \sim 973\text{K}$ 酸素分圧= $0.13 \sim 13\text{Pa}$ であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 24 件)

1. H. Masumoto, A. Ito, Y. Kaneko and T. Goto: "Preparation of BaRuO₃ and BaIrO₃ films by laser ablation" Key Eng. mater, 査読有, 336-338 巻, 2007 年, 730-734.
2. A. Yokoi, H. Masumoto and J. Sugishita: "Phase transition-crystal structure relations in ferroelectric Bi_{2.5}Na_{1.5}Nb₃O₁₂ compound by molecular dynamics simulation", Mater. Chem. Phys., 査読有, 116 巻, 2009 年, 16-20.
3. A. Ito, H. Masumoto, T. Goto and S. Sato: " Characterization of alkaline earth metals ruthenate thin films " Key Eng. mater, 査読有, 336-338 巻, 2007 年, 730-734.

〔学会発表〕 (計 10 件)

1. 田中高太郎, 増本博 "MOCVD法による Y-Fe-O系薄膜の合成" 平成 21 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2009/10/29, 東京農工大学.
2. 田中高太郎, 増本博 "MOCVD法による Y-Fe-O系薄膜の合成" 日本金属学会 2010 年春期(第 146)大会, 2010/3/30, 筑波大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増本 博 (MASUMOTO HIROSHI)
東北大学・学際科学国際高等研究
センター・教授
研究者番号 : 50209459

(2) 研究分担者

後藤 孝 (GOTO TAKASHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号 : 60125549

大沼 繁弘 (OHNUMA SIGEHIRO)
(財) 電気磁気材料研究所・電磁気材料
グループ・主任研究員
研究者番号 : 50142633

才田 淳治 (SAIDA JYUNJI)
東北大学・学際科学国際高等研究
センター・准教授
研究者番号 : 20359540

木村 禎一 (KIMURA TEIICHI)
東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号 : 10333882

塗 溶 (TU RONG)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 : 80396506

堀田 幹則 (HOTTA MIKINORI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号 : 30431604

(3) 連携研究者
なし