

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560874

研究課題名(和文)エピタキシャル成長したビスマス層状構造強誘電体ナノプレートの創製と応用

研究課題名(英文)Preparation and applications of bismuth-layer-structured ferroelectric nanoplates grown epitaxially on Nb:TiO<sub>2</sub> substrates

研究代表者

小舟 正文 (KOBUNE, MASAFUMI)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90240960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：高温スパッタ法によりNb:TiO<sub>2</sub>(101) (Nb = 0.79 mass%)基板上に膜厚約3μmのBi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BNT-0.75)及びBi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>-xEu<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BNEuT, x = 0-0.75)薄膜の作製を行い、ナノプレート構造体作製のための至適なスパッタ諸条件(過剰Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量、基板加熱温度、ガス圧及び有効電力密度)を明らかにした。作製したビスマス層状構造強誘電体ナノプレートの物性評価を詳細に行い、当該材料が強誘電・圧電・マルチフェロイック応用に有望であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：a- and b-axis-oriented Bi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BNT-0.75) and Bi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>-xEu<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BNEuT, x = 0-0.75) films of 3.0 μm thickness were fabricated on conductive Nb:TiO<sub>2</sub>(101) substrates containing 0-0.79 mass% Nb by high-temperature sputtering. The optimal sputtering conditions (excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deposition temperature, gas pressure and effective power density) to fabricate the ferroelectric nanoplates were investigated. By evaluating the physical properties of the resultant bismuth layer-structured ferroelectric nanoplates, it was demonstrated that the developed nanoplates had the potential as microelement materials for ferro- and piezoelectric, and multiferroic applications.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：薄膜プロセス 非平衡プロセス 界面制御 微細加工

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ICカードや航空非接触式IC(RFID)等の普及、拡大に伴い、高疲労耐性・高蓄積電荷量を有する強誘電体ランダムアクセスメモリ(FerAM)材料の開発が強く要求されている。これと同時に、鉛系材料の使用は地球環境保全の立場から深刻な社会問題(ELV指令、RoHS指令)となっている。そのため、環境低負荷型非鉛強誘電体材料の開発が強く望まれている。また、これら強誘電体を素子材料に用いる電子部品に対し、ますます高速化、高性能化、小型化及び軽量化の要求が高まっている。これらすべての要求を満たすためにはナノロッド、ナノチューブやナノプレート等のナノ構造を有するエピタキシャルな非鉛系強誘電体の開発が必要不可欠である。本提案の  $a/b$  軸配向ピスマス系層状構造強誘電体(BLSF)は大きな自発分極( $P_s$ ;  $a$  軸方向,  $\sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、高キュリー温度( $T_c$ ;  $\sim 675^\circ\text{C}$ )及び高疲労耐性を有することに基づき、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)代替材料の有力候補と注目されている。申請者らは先の研究において高温スパッタ法により  $\text{IrO}_2(101)/\text{Al}_2\text{O}_3(012)$  基板上にNd置換した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [ $(\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; BNT]薄膜の作製を検討した。 $\text{IrO}_2$ 電極上のBNT膜が  $a/b$  軸優先配向多結晶膜であったのに対し、サファイヤ(012)基板直上のBNT膜は  $a/b$  軸配向のプレート状構造体であることを見出した。本研究成果を踏まえ、基板(S)と強誘電体(F)間の熱膨張係数( $\alpha$ ;  $S \ll F$ )の差と格子ミスマッチ( $\Delta a/a$ )を応用して  $a/b$  軸配向性を、BLSFの熱膨張係数の軸異方性( $\alpha_{a/b} \ll \alpha_c$ )を応用してナノプレート化を達成しようとする本提案の着想に至った。また、本材料を各種電気素子に应用するためには、導電性基板上に作製する必要がある。BLSF膜は一般にコランダム型構造の  $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$  以外にルチル型構造の  $\text{TiO}_2(101)$  単結晶上においてもヘテロエピ

タキシャル成長することが知られている。上記の事項を踏まえ、本提案では導電性Nbドーブ  $\text{TiO}_2(101)$  単結晶基板を用いて実用素子の検討を行う。以上述べたように、 $a/b$  軸配向 BLSF ナノプレートは画期的な機能材料であり、国内外を通して類似研究の例はまったくない。

## 2. 研究の目的

本研究は、高温スパッタ法によりルチル型構造を有する導電性Nbドーブ  $\text{TiO}_2(101)$  基板上にヘテロエピタキシャルに成長した  $a/b$  軸配向ピスマス層状構造強誘電体ナノプレートを創製し、それらの物性を明らかにすることを目的とした。具体的には以下の項目について研究を行った。

(1)  $a/b$  軸配向 BNT-0.75 及び BNEuT ナノプレート構造体の創製とその至適スパッタ条件の探索

(2) Nbドーブ  $\text{TiO}_2$  基板中のNb量がナノプレート形成に及ぼす影響

5種類のNb: $\text{TiO}_2$  (Nb = 0, 0.001, 0.048, 0.46 及び 0.79 mass%) 単結晶基板を使用してナノプレート創製を目指した。

(3) ナノプレートのキャラクタリゼーション

X線回折(XRD)法による結晶相同定、配向性及び結晶性、極点図形測定によるエピタキシー、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)法による表面構造観察、透過型電子顕微鏡(TEM)及び制限視野電子回折(SAED)法による断面構造観察、長距離格子整合性、超格子構造形成の有無、強誘電性評価( $P$ - $E$  特性、 $J$ - $E$  特性)及び圧電性評価(実効圧電定数  $d_{33}$ 、圧電応答特性)を行った。

## 3. 研究の方法

本研究開発は、以下の1)~4)の手順に従って行った。

1) BNT-0.75 及び BNEuT (Eu = 0~0.75)の

設計・ターゲット調製を行った。

2) Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  (Nb = 0~0.79 mass%) 基板上でエピタキシャルな  $a/b$  軸配向 BNT-0.75 及び BNEuT ナノプレートを得るための至適な高温スパッタ条件(基板加熱温度、ガス圧、成膜速度等)を検討した。

3) ナノプレートのキャラクタリゼーション{結晶構造・結晶性・局所組成分析(X線回折)、エピタキシー(極点図形)、原子配列の規則性(HRTEM)、超格子構造形成の有無[制限視野電子線回折(SAED)法]}を調べた。

4) ナノプレート構造体の強誘電性 ( $P$ - $E$  特性、 $J$ - $E$  特性)は強誘電体テストシステムを用いて測定した。圧電性 ( $d_{33}$ 、圧電応答特性)は圧電応答顕微鏡 (PFM) システムを用いて評価した。

#### 4. 研究成果

(1)  $a/b$  軸配向 BNT-0.75 及び BNEuT ナノプレート構造体の創製のためのスパッタターゲット

本研究では、いずれも理論組成に対し 30 mol% 過剰の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加したターゲット組成において、エピタキシャル成長した良好な  $a/b$  軸配向 BNT-0.75 及び BNEuT ナノプレートが得られた。

(2)  $a/b$  軸配向 BNT-0.75 及び BNEuT ナノプレート構造体の創製のための至適なスパッタ条件

本研究で種々スパッタ条件を検討した結果、有効電力密度  $1.5 \text{ W/cm}^2$ 、ガス圧  $0.4 \text{ Pa}$ 、成膜速度  $10 \text{ nm/min}$ 、 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 90/10$ 、基板加熱温度  $650^\circ\text{C}$  ですぐれた結晶性と配向性をもつ強誘電体ナノプレートが得られた。

(3) ナノプレートのキャラクタリゼーション

##### 3-1. BNT-0.75

Nb = 0~0.79 mass% をドープした Nb:  $\text{TiO}_2$ (101) 基板上に作製した BNT-0.75 薄膜は、いずれも  $a/b$  軸配向率が 96% 以上を示し、斜方晶単相構造を有していた。その中でも、特に Nb = 0.79 mass% の基板上に作製した膜はエピタキシャルに成長し、ナノプレート結晶から構成されていた。

##### 3-2. BNEuT (Eu = 0~0.75)

上記の実験から得られた知見に基づき、導電性基板には Nb:  $\text{TiO}_2$ (101) (Nb = 0.79 mass%) を用いた。作製したナノプレートの物性について X 線回折 (XRD) 法により  $a/b$  軸単一配向膜 ( $a/b$  軸配向率 = 99.0~99.8%) であった。極点図形より基板の Nb:  $\text{TiO}_2$ (200) 回折反射の 1 スポットに対し、膜の BNEuT(026) 回折反射の 2 回対称スポットが  $90^\circ$  回転位置にあることから、ヘテロエピタキシャル成長していることを実証した。Eu  $\leq 0.5$  では  $[100]/[010]$  方向に沿う明瞭なナノプレート構造を示すが、Eu = 0.6~0.75 では徐々にバルク化が進行して空隙率は約 25% から 11% まで減少することを見出した。断面 TEM 格子像の観察から、BNEuT 膜の  $c$  軸方向の 1 ユニット長が基板の 7 ユニット長と良好な長距離格子整合性を示し、これが当該膜のエピタキシャル成長の起源になっていると考えた。格子定数の測定から、分極と密接な関係にある斜方晶歪  $2(a-b)/(a+b)$  は Eu = 0.10 で最大 (0.0017) となった。

(4) ナノプレートの電気特性

##### 4-1. BNT-0.75

BNT-0.75 ナノプレートは良好な  $P$ - $E$  ヒステリシスループを示し、比較的大きな残留分極 ( $2P_r = 29 \mu\text{C/cm}^2$ ) と抗電界 ( $2E_c = 297 \text{ kV/cm}$ ) を有することが明らかになった。

#### 4-2. BNEuT (Eu = 0–0.75)

強誘電性評価に基づき、 $2P_r$ は斜方晶歪と同様に Eu = 0.10 で最大 ( $2P_r = 66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )を示した。また、空隙率を考慮に入れた実質的な  $2P_r^*$ は  $87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  に達すると推定された。さらに、PFM システムを用いる圧電性評価より、実効圧電定数  $d_{33}$ は Eu = 0.10 で最大の  $15 \text{ pm}/\text{V}$  を示した。圧電応答特性の位相像観察の結果、XRD 結果より  $a/b$  軸配向と考えられていたが、ほぼ完全に  $a$  軸に単一配向していることを実証した。このように、すぐれた諸特性を有する当該ピスマス層状構造強誘電体ナノプレートは、ナノテクノロジーを駆使した強誘電・圧電・マルチフェロイック応用が期待される。

#### 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6件)

M. Kobune, A. Tamura, K. Imagawa, R. Kishimoto, H. Nishioka, S. Nakashima, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Yamaguchi, and K. Honda, “Ferro- and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoplates Epitaxially Grown on  $\text{Nb}:\text{TiO}_2(101)$  Substrates by Sputtering”, 2011 Inter. Sym. on Appli. of Ferroelectrics and 2011 Inter. Sym. on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, 6014115, 2011, 査読無

M. Kobune, H. Oshima, A. Tamura, K. Imagawa, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, H. Morioka, K. Saito, H. Yamaguchi, and K. Honda, “Effect of Substrate Materials on Physical Properties of Nd-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Thin Films with  $a$ - and  $b$ -axis Orientations Deposited on  $\text{IrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  Substrates”, J. Korean Phys. Soc., **59**, 2519-2523, 2011, 査読有

A. Tamura, M. Kobune, K. Imagawa, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, H. Nishioka, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Yamaguchi, and K. Honda, “Structural Characteristics of Epitaxially  $a$ - and  $b$ -Axis -Oriented  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Films Fabricated on Conductive  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  Substrates by High-Temperature Sputtering”, J. Korean Phys. Soc., **59**, 2528-2531, 2011, 査読有

R. Kishimoto, M. Kobune, H. Nishioka, T. Kikuchi, H. Kishi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, and S. Kimura, “Fabrication of Inorganic-Organic Composites containing Ferroelectric Nanoplates and Evaluation of their Piezoelectric Response Characteristics”, J. Korean Phys. Soc., **62**, 999-1003, 2013, 査読有

M. Kobune, Y. Kaneko, R. Kishimoto, T. Kugimiya, S. Ueshima, H. Nishioka, T. Kikuchi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, N. Fukumuro, and H. Matsuda, “Effects of  $\text{Eu}^{3+}$  Doping on Characteristics of  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoplates”, Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 09KA10 (5pp), 2013, 査読有

M. Kobune, T. Kugimiya, Y. Kaneko, S. Ueshima, T. Kikuchi, N. Fukumuro, H. Matsuda, K. Fukushima, H. Fujisawa, S. Nakashima, and M. Shimizu, “Lattice Distortion and Piezoelectric Properties

in  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoplates with *a*- and *b*-Axis Orientations”, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 02BC07 (5pp), 2014, 査読有

[学会発表](計 10 件)

M. Kobune, A. Tamura, K. Imagawa, R. Kishimoto, H. Nishioka, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Yamaguchi, and K. Honda, “Ferro- and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoplates Epitaxially Grown on Nb:TiO<sub>2</sub>(101) Substrates by Sputtering”, ISAF-PFM-2011 Conference in Vancouver, 平成 23 年 7 月 24 日, Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Canada

岸本亮、小舟正文、今川一輝、田村昭裕、西岡洋、“高温スパッタ法による  $(\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  膜の作製とその電気特性”、第 6 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、平成 23 年 7 月 29 日、イーグレひめじ、姫路市

小舟正文、岸本亮、西岡洋、中嶋誠二、藤澤浩訓、清水勝、山口秀史、本田耕一郎、“Nb:TiO<sub>2</sub> 基板上にエピタキシャル成長した強誘電性チタン酸ビスマスネオジウム ナノプレートの構造及び電気特性”、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、平成 23 年 9 月 7 日、北海道大学札幌キャンパス、札幌市

岸本亮、小舟正文、西岡洋、“rf マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した  $(\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  膜の電気及び構造特性”、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、平成 23 年 9 月 7 日、北海道大学札幌キャンパス、札幌市

R. Kishimoto, M. Kobune, H. Nishioka, T. Kikuchi, H. Kishi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, and S. Kimura, “Fabrication and Characterization of Inorganic-Organic Composites Using Ferroelectric Nanoplates”, KJC-FE09 Conference in , 平成 24 年 8 月 7 日, University of Ulsan, Ulsan, Korea

岸本亮、小舟正文、樽磨直希、西岡洋、菊池丈幸、中嶋誠二、藤澤浩訓、清水勝、“ $(\text{Bi,Nd,Eu})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ナノプレートの構造及び電気特性”、第 29 回強誘電体応用会議、平成 24 年 5 月 23 日、コープイン京都、京都市

金子勇作、小舟正文、岸本亮、釘宮拓也、上島慧史、西岡洋、菊池丈幸、“強誘電性  $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ナノプレートの諸特性に及ぼす  $\text{Eu}^{3+}$  添加効果”、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、平成 24 年 9 月 19 日、名古屋大学東山キャンパス、名古屋市

金子勇作、小舟正文、岸本亮、釘宮拓也、上島慧史、西岡洋、菊池丈幸、藤澤浩訓、中嶋誠二、清水勝、“ $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ナノプレートの諸特性に及ぼす  $\text{Eu}^{3+}$  添加効果”、第 30 回強誘電体応用会議、平成 25 年 5 月 22 日、コープイン京都、京都市

上島慧史、小舟正文、金子勇作、釘宮拓也、西岡洋、菊池丈幸、福室直樹、松田均、“スパッタ法による層状構造強誘電体のナノプレート化とその長距離格子整合性”、第 8 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、平成 25 年 7 月 26 日、龍谷大学瀬田学舎、大津市

上島慧史、小舟正文、金子勇作、釘宮

拓也、栗山知侑、西岡洋、菊池丈幸、藤澤  
浩訓、中嶋誠二、清水勝、福室直樹、松田  
均、“ $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ナノプレート構造体の創  
製と特性評価”、第 31 回強誘電体応用会  
議、平成 26 年 5 月 28 日、コープイン京都、  
京都市

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc6/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

小舟 正文 (KOBUNE, Masafumi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90240960

### (2)連携研究者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA, Hironori)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教

授

研究者番号：30285340