

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289275

研究課題名(和文) 強誘電体ナノプレートを利用した高性能ナノピラー型マルチフェロイック材料の開発

研究課題名(英文) Development of high-performance nano-pillar type multiferroic materials utilizing ferroelectric nanoplate films

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) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：高温スパッタ法により高度にa軸配向した(Bi_{3.25}Nd_{0.65}Eu_{0.10})Ti₃O₁₂ (BNEuT)ナノプレートを作製した。有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により、基板温度400-500℃、成膜時間30-90 minの条件で(200)BNEuT/(101) Nb:TiO₂基板上にFe₃O₄単相薄膜を作製した。反応性イオンエッチング法によりマイクロパターンニングを検討し、作製したFe₃O₄/(200) BNEuT/(101) Nb:TiO₂/Ti構造体の構造・磁気・強誘電特性を詳細に調べ、当該材料が室温で強誘電性及び強磁性が利用可能なマルチフェロイック材料として有望であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Highly a-axis oriented (Bi_{3.25}Nd_{0.65}Eu_{0.10})Ti₃O₁₂ (BNEuT) films were fabricated by high-temperature sputtering. Single-phase magnetite (Fe₃O₄) films were deposited on (200) BNEuT/(101) Nb:TiO₂ substrates at 400-500℃ for 30-90 min by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Fe₃O₄ electrodes micropatterned using a reactive ion etching were fabricated after MOCVD, and the structural, magnetic, and ferroelectric properties for a sample with the structure Fe₃O₄/(200) BNEuT/(101) Nb:TiO₂/Ti were investigated. It was thus demonstrated that the developed material had potential for use at room temperature as a multiferroic material with ferroelectricity and ferromagnetism.

研究分野：材料工学・材料加工・組織制御工学

キーワード：マルチフェロイック材料 電気磁気効果

1. 研究開始当初の背景

近年、強誘電性秩序と磁気秩序が共存し、かつ両者間において強い交差相関をもつ、いわゆる「マルチフェロイクス(MF)」を示す材料が、基礎・応用研究において注目を集めている。ナノピラー型 MF の場合、円柱のアスペクト比が十分に大きいので基板によるクランプ効果の影響は無視できるほど小さくなる。これまでの MF 研究は、積層型が大半を占め、ナノピラー型は国内外を通してほとんど検討されていない。このような現状を踏まえ、電源不要、かつ高い ME 効果を発現する MF デバイス開発を実現するためには、後者の理想的なナノピラー型構造体の創製が必要不可欠となる。

我々はこれまでに世界に先駆けて高温スパッタ法により、(101) Nb:TiO₂ 単結晶基板上でのビスマス層状構造強誘電体(BLSF)である(Bi_{3.25}Nd_{0.75-x}Eu_x)Ti₃O₁₂ (BNEuT、 $x=0-0.75$)のナノプレート構造体の作製に成功している。これまでに、当該材料がナノピラー型 MF デバイス用強誘電体テンプレートとして理想的であり、圧電応答顕微鏡(PFM)法の位相像から、これらが分極軸である *a* 軸方向に単一配向することを見出している。また、ナノプレート化に成功した BLSF 中で(Bi_{3.25}Nd_{0.65}Eu_{0.10})Ti₃O₁₂ (BNEuT-0.10)がもっとも高い強誘電性 ($2P_r = 66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)を示すことも明らかにしている。これらの研究成果が、BNEuT ナノプレートのすぐれた強誘電性を応用してナノプレート間隙に強磁性体を高密度に導入することにより、高性能なナノピラー型 MF デバイスを開発しようとする本提案の着想に至った主な動機となっている。以上述べたように、当該ナノピラー型 MF デバイスは画期的な機能デバイスであり、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導電性(101) Nb:TiO₂ (Nb = 0.79 mass%) 単結晶基板

上にヘテロエピタキシャルに成長した *a* 軸配向ビスマス層状構造強誘電体ナノプレートを作製した後、MOCVD 法によりナノプレート間隙に強磁性体(Fe₃O₄) 微粒子を高密度に充填したナノピラー型複合体の創製と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) 高性能 *a* 軸配向 BNEuT ナノプレート構造体の作製条件探索、再現性及び作製技術の確立。
- (2) MOCVD 法によるナノプレート空隙への強磁性 Fe₃O₄ ナノ粒子の高密度充填技術の開発及び薄膜成長機構の解明。
- (3) 室温導電性かつ強磁性の Fe₃O₄ 薄膜のマイクロ電極加工技術の確立と得られるマルチフェロイック Fe₃O₄/BNEuT 複合体薄膜の構造・磁気・強誘電特性の解明。

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) 高温スパッタ法により 650°C、0.4–5.0 Pa の条件で(101) Nb:TiO₂ 基板上に高度に *a* 軸配向した BNEuT ナノプレートを得るための至適なスパッタガス圧を検討した。
- 2) 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・配向率・斜方晶歪 $[2(a-b)/(a+b)]$ 、及びエピタキシー(極点図形) } を調べた。ナノプレート構造体の強誘電性 (*P-E* 特性)は強誘電体テストシステムを用いて測定した。
- 3) 強誘電体テンプレートに BNEuT を用いて、(200) BNEuT/(101) Nb:TiO₂ 基板上に MOCVD 法により Fe 源に iron() tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato [Fe(thd)₃]を用い、基板温度 400–500°C、成膜時間 30–90 min、Ar キャリアガス流量 100 sccm 及び N₂O ガス流量 300 sccm の条件で作製した。
- 4) 作製した Fe₃O₄ 薄膜のキャラクタリゼーション [結晶構造(XRD)・結晶性(HR-TEM)・配向

性(SAED)及び磁気モーメント-磁場($m-H$)特性(振動試料型磁力計)及び TEM 観察による断面充填率を調べ、MOCVD 条件と薄膜成長機構の関係を明らかにした。

5) 電気特性[リーク電流密度-印加電界($J-E$)・分極-印加電界($P-E$)]を評価するため、基板温度 500°C、成膜時間 30-90 min の条件で Fe_3O_4 /BNEuT 複合体薄膜を作製した。これらをフォトリソグラフィ技術と反応性イオンエッチング(RIE)法を組み合わせた手法により、室温導電性かつ強磁性の Fe_3O_4 電極のマイクロ加工を検討した。

6) 得られた Fe_3O_4 /BNEuT 複合体薄膜のキャラクタリゼーション[結晶構造(XRD)・磁化-磁場($M-H$)特性(振動試料型磁力計)・ $J-E$ (エレクトロメータ)・ $P-E$ (FCE3-EMS)]を調べ、マルチフェロイック特性を総合的に評価した。

4. 研究成果

(1) 高性能 BNEuT ナノプレートの作製

本研究では、高温スパッタ法により 650°C、0.4 Pa の条件で(101) Nb:TiO₂ 基板上に a 軸配向膜が得られた。

(2) ナノプレートのキャラクタリゼーション

作製したナノプレートは、高配向性[a 軸配向率、 $\alpha(h00)/(0k0) = 92.9-98.3\%$]及び高結晶性[(200)/(020)回折反射の半価幅(FWHM)、0.21-0.46°]を有することを見出した。残留分極($2P_r$)と斜方晶歪[$2(a-b)/(a+b)$]のスパッタガス圧依存性から、0.4 Pa のとき大きな $2P_r = 66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $2(a-b)/(a+b) = 0.0017$ を得た。

(3) (200) BNEuT/(101) Nb:TiO₂ 基板上に MOCVD 法により Fe 源に $Fe(\text{thd})_3$ を用い、基板温度 400-500°C、成膜時間 30-90 min、Ar キャリアガス流量 100 sccm 及び N₂O ガス流量 300 sccm の条件で Fe_3O_4 単相薄膜を作製することに成功した。振動試料型磁力計を用いて $m-H$ 特性を測定した結果、いずれも室温強磁性体でスリムな矩形ヒステリシスループか

ら、典型的なソフト磁石特性を有することを見出した。

(4) MOCVD 成膜条件が 500°C、60-90 min のとき Fe_3O_4 微粒子の断面充填率は約 38%と見積もられた。一方、400-420°C、60 min のときの断面充填率は 76-89%に達した。これらは前者が拡散律速状態で、後者が表面反応律速状態の MOCVD 成長機構により進行したと考えられる。

(5) RIE 加工した複合体は MOCVD 成膜時間に依存せず、いずれも明瞭な矩形の $P-E$ ヒステリシスループを示した。これより、磁性電極を介してマルチフェロイック材料の強誘電性を初めて実証した。 $2P_r$ は強磁性体薄膜の積層化及び RIE 加工前と比較して約 1/5 まで低下し、 $2P_r = 7.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。これは RIE 加工による BNEuT 膜中の格子歪の緩和によると考えられる。

(6) MOCVD 成膜条件が 500°C、90 min で得られた Fe_3O_4 は、 $M-H$ 曲線から飽和磁化、 $M_s = 480 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 、保磁力、 $H_c = 297 \text{ Oe}$ を示した。これらの値は(100)あるいは(110) MgO 基板上にエピタキシャル成長した Fe_3O_4 薄膜のそれらとよく一致した。以上の結果に基づき、RIE 法によりマイクロ加工した Fe_3O_4 /BNEuT 複合体薄膜がマルチフェロイック特性を示すことを実証した。このように、すぐれた諸特性を有する当該ナノピラー型マルチフェロイック複合体薄膜は、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, R. Furotani, S. Fujita, K. Kikuchi, T. Kikuchi, H. Fujisawa, M. Shimizu, and N. Fukumuro, "Magnetic and Structural Characteristics of Multiferroic Fe_3O_4 /BNEuT Composite Thin

Films Deposited by MOCVD”, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 10TA01 (5pp), 2016, 査読有

M. Kobune, T. Kuriyama, R. Furotani, T. Kugimiya, S. Ueshima, T. Kikuchi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, and N. Fukumuro, “Effects of Sputtering Gas Pressure on Physical Properties of Ferroelectric $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.65}\text{Eu}_{0.10})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Nanoplate Films”, Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 10NA01 (6pp), 2015, 査読有

S. Nakashima, T. Uchida, D. Nakayama, H. Fujisawa, M. Kobune, and M. Shimizu, “Bulk Photovoltaic Effect in a BiFeO_3 Thin Film on a SrTiO_3 Substrate”, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 09PA16 (4pp), 2014, 査読有

S. Nakashima, T. Ito, H. Fujisawa, T. Kanashima, M. Okuyama, M. Kobune, and M. Shimizu, “Current Conduction in Single-Domain BiFeO_3 Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 08NA01 (4pp), 2014, 査読有

M. Kobune, S. Ueshima, Y. Kaneko, T. Kugimiya, T. Kuriyama, T. Kikuchi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, N. Fukumuro, and H. Matsuda, “Effects of Deposition Temperature on Characteristics of Ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Nanoplates Fabricated by RF Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 09PA02 (5pp), 2014, 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 Distortions 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 13 件)

小舟正文、菊池丈幸、藤澤浩訓、福室直樹、“磁歪/圧電複合型マルチフェロイック複合体薄膜の開発”、日本材料学会材料シンポジウムワークショップ、平成 28 年 10 月 11 日、京都テルサ、京都市

S. Fujita, M. Kobune, R. Furotani, T. Kikuchi, H. Fujisawa, M. Shimizu, N. Fukumuro, and S. Yae, “Effects of Deposition Conditions on Structural Characteristics of Multiferroic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BNEuT}$ Composite Thin Films by MOCVD”, The 11th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE11), P-10, 平成 28 年 8 月 7-10 日、Sungkyunkwan University, Seoul, Korea

K. Kikuchi, M. Kobune, T. Kikuchi, N. Fukumuro, and S. Yae, “Magnetic and Structural Characteristics of Multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNEuT}$ Composite Thin Films by Non-Aqueous Sol-Gel process”, The 11th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE11), P-14, 平成 28 年 8 月 7-10 日、Sungkyunkwan University, Seoul, Korea

藤田智志、小舟正文、風呂谷亮佑、菊池丈幸、藤澤浩訓、清水勝、“MOCVD 法を用いた磁歪/圧電複合型薄膜デバイスの作製”、第 11 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、平成 28 年 7 月 29 日、大阪大学中之島センター、大阪市

菊池丈幸、濱邊景大、小舟正文、“非水系ゾル-ゲルプロセスを用いた強誘電-強磁性複合体の作製”、第 11 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、平成 28 年 7 月 29 日、大阪大学中之島センター、大阪市

小舟正文、風呂谷亮佑、藤田智志、菊池一樹、栗山知侑、菊池丈幸、藤澤浩訓、清水勝、福室直樹、“マルチフェロイック $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BNEuT}$ 複合体薄膜の成長及び磁気・構

造特性”、第33回強誘電体応用会議、平成28年5月27日、コープイン京都、京都市

小舟正文、栗山知侑、風呂谷亮佑、藤田智志、菊池一樹、菊池丈幸、藤澤浩訓、清水勝、福室直樹、“MOCVD法によるマルチフェロイック $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BNEuT}$ 複合体薄膜の成長及び諸特性”、2016年日本セラミックス協会年会、平成28年3月14日、早稲田大学西早稲田キャンパス、新宿区

風呂谷亮佑、小舟正文、栗山知侑、菊池一樹、藤田智志、菊池丈幸、福室直樹、藤澤浩訓、中嶋誠二、清水勝、“エピタキシャル成長した強誘電体ナノプレート薄膜の物性に及ぼすスパッタガス圧の影響”、第10回日本セラミックス協会関西支部学術講演会講演会、平成27年7月24日、京都大学宇治おうばくプラザ、宇治市

栗山知侑、小舟正文、釘宮拓也、上島慧史、風呂谷亮佑、西岡洋、菊池丈幸、藤澤浩訓、中嶋誠二、清水勝、福室直樹、“ $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.65}\text{Eu}_{0.10})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの物性に及ぼすスパッタガス圧の影響”、第32回強誘電体応用会議、平成27年5月21日、コープイン京都、京都市

風呂谷亮佑、小舟正文、釘宮拓也、上島慧史、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、“ $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.65}\text{Eu}_{0.10})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの諸特性に及ぼすスパッタガス圧の影響”、2015年日本セラミックス協会年会、平成27年3月18日、岡山大学津島キャンパス、岡山市

T. Kuriyama, M. Kobune, S. Ueshima, T. Kugimiya, H. Nishioka, T. Kikuchi, H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu, N. Fukumuro, and H. Matsuda, “Effects of Sputtering-Gas Pressure on Characteristics of Ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Nanoplates”, The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), P-025, 平成26年8月17-20日,

International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan

栗山知侑、小舟正文、上島慧史、釘宮拓也、西岡洋、菊池丈幸、福室直樹、松田均、“高温スパッタ法により作製した $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 強誘電体ナノプレートの諸特性に及ぼす基板加熱温度の影響”、第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会講演予稿集、PA-59 (2014)、平成26年7月25日、大坂府立大学学術交流会館、堺市

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) 研究分担者

菊池 丈幸 (KIKUCHI, Takeyuki)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50316048

(3) 連携研究者

米田 安宏 (YONEDA, Yasuhiro)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・研究主幹
研究者番号：30343924

(4) 研究協力者

釘宮 拓也 (KUGIMIYA, Takuya)
兵庫県立大学・大学院博士前期課程
上島 慧史 (UESHIMA, Satoshi)
兵庫県立大学・大学院博士前期課程
栗山 知侑 (KURIYAMA, Tomoyuki)
兵庫県立大学・大学院博士前期課程