

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：71301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760584

研究課題名(和文)自己生成ナノ磁性粒子分散型複相膜の高誘電率化とその発現機能の解明

研究課題名(英文)Clarification of phenomena of high dielectric constant in self-formation nano granular film

研究代表者

横井 敦史 (Yokoi, Atsushi)

公益財団法人電磁材料研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：60513760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：近年の多種多様化する次世代電子機器に対応するため、新たな機能材料の開発が重要な研究課題になっている。本研究は、新たな複機能材料として、ナノグラニューラ薄膜に着目しており、多機能性発現の可能性について研究を行った。その結果、常温で1000に達する常温誘電率を観測して、極めて特異な現象である。このような非常に大きな誘電率を有する薄膜材料は、高集積化、高機能複合化、低コスト化の観点より、次世代通信機器のスマートデバイスへの応用として期待される。さらに、Magneto-Electric効果(ME効果)として、磁場依存性について誘電率が約6%変化することも確認された。

研究成果の概要(英文)：In recent years, the development of new multifunction materials has been very interesting for use in various electric devices. In recent work that focused on the dielectric constant of above 1000; thereby, the improvement of these drawbacks is necessary for their use in smart device applications.

Moreover, the variation in approximately 6% of dielectric constant were observed in this study. From these results, the variations of the dielectric constant in the nano granular thin film may be related to the influence of magnetic field.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：自己生成組織 ナノ粒子 複相膜 誘電率 磁場依存性 分子動力学法 構造解析

1. 研究開始当初の背景

近年の多様化する次世代電子機器に対応するため、新たな機能材料の開発が重要な研究課題になっている。本申請者は、新たな複機能材料として、図1に示されるようなナノグラニューラー薄膜に注目して開発研究を行っており、平成20~21年度若手研究(スタートアップ)(研究課題番号:20860012)により、誘電性-磁性、光学性-磁性のような量子間相互作用による多機能性発現の可能性について研究を開始した。そして、スパッタリング法によるFe-Ti-O、Co-Hf-O、Co-Y-O系などの自己生成ナノ磁性粒子分散型複相膜において、強磁性と共に一定の粒子量において、誘電率が増加傾向を示す現象を見出した。さらに、最近では1000に達する常温誘電率を観測しており、極めて特異な現象である。常温において1000にも達する誘電率を有する薄膜材料は、高集積化、高機能複合化、低コスト化の観点より、次世代通信機器のスマートデバイスへの応用として有力視されている。また、国内・国外においても、常温測定における誘電体薄膜の誘電率が1000に達する薄膜材料の報告はない。このような異常に高い誘電率がナノ磁性粒子の存在により発現する現象をより詳細に調べ、その発現機構を解明する事は極めて重要であると考え、本研究課題を提案するものである。

2. 研究の目的

本申請研究は、平成20~21年度科学研究費補助金の若手研究(スタートアップ)の更なる発展研究である。若手研究により、磁性ナノ粒子とセラミックスで構成する自己生成ナノ粒子分散型複相膜において、膜の誘電率が特定の磁性粒子体積率で最大値を取り、室温、100kHzで1000に達する高誘電率が観察された。本研究では、この磁性粒子による誘電率の増加現象について、より詳細に調べると共に、複相膜を構成する粒子-セラミックス界面に着目した構造解析を行い、この特

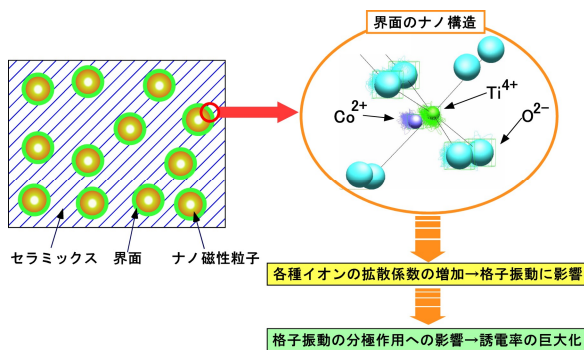


図1 自己生成ナノ磁性粒子分散複相膜(Co粒子、TiO₂セラミック)の界面反応のイメージ
異現象を解明することを目的とする。

また、複相膜において磁性金属については、

選択に限りがあるが、マトリックス相の誘電体については、新規物性によるユニークな可能性が考えられるため、粉末合成により、新規誘電体の検討も行った。

3. 研究の方法

本研究所にて得られている、自己生成ナノ粒子分散型複相膜についての様々な知見を基に、Bi系強誘電体セラミック、R₂O₃(R=rare earth)、Bi₂O₃及びBaTiO₃酸化物ターゲットに10mm×10mmのCo合金チップを張り付けた複合ターゲットを作製し、誘電性セラミックスとナノ磁性粒子より形成される自己生成ナノ磁性粒子分散型複相膜の作製を、反応性3元スパッタ装置を用いて行う。得られたデータを基に、各種スパッタ条件を最適化する。得られた膜の膜厚及び電気抵抗を既存設備の触針式段差計及び電気抵抗計にて測定する。

得られた膜の磁気特性を、振動磁力計(VSM: 既存設備)及び交番磁力計(AGM: 既存設備)を用いて評価する。

得られた膜の誘電特性を、既存設備のPrecision LCR Meterを用いて評価を行う。また、誘電特性の温度依存性について評価を行う。さらに、Magneto-Dielectric効果の検討を行うため、電磁石を用いて磁場スイープによる誘電特性を評価する。

得られた膜の電気特性(リーク電流、抵抗率、P-Eヒステリシス曲線など)を、本研究による購入設備にて評価する。

誘電性-磁性の相関の検討を行うとともに、自己生成ナノ磁性粒子分散に伴う誘電特性の変化を、ナノ磁性粒子と誘電性マトリックスの観点から検討する。

得られた薄膜の結晶構造を多機能高分解能X線回折装置(既存設備)を用いて評価する。

得られたX線回折データよりRietveld解析を用いて、構造パラメータを精密化し、それぞれの結合長さを算出するとともに、それらの値を用いてbond valence sumにより各イオンにおける価数を算出し、また、結晶構造の安定性を評価し、分子動力学法に適用するための結晶科学的知見を得る。また、シミュレーションにより検討を行うために、作製する組成系の元素の最適なパラメータの選定を行う。

分子動力学(MXDORTO)において、最適なポテンシャルパラメータの相互作用モデルを決定する。また、実験にて成膜した薄膜のシミュレーションモデルを作製し、原子、分子、及びイオンを単位とする、自己生成ナノ磁性粒子分散型のシミュレーションをする。特にナノ磁性粒子とセラミックスの界面に着目し、ミクロ(ナノ結晶構造)とマクロ(各種物性)のナノ結晶構造解析を行う。

4. 研究成果

Calculation 1: MgF_2 (Rutile 構造) の結晶単位格子を $8 \times 8 \times 12$ の 4608 粒子にて 300K の温度状態にて MD シミュレーションを行った。
 Calculation 2: Co-MgF_2 及び Fe-MgF_2 については、固体系 mixerd プログラムにて、磁性粒子をランダムに混在させた (0~25at. %)。各種シミュレーション step については、5000step 行った後 10000step (20ps) を行い、定常状態の特性を得るために 10000step を解析に用いた。

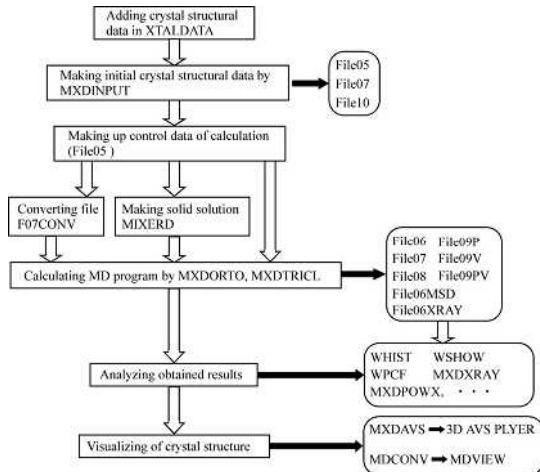


図 2 Flow chart of molecular dynamics simulation

図 3 及び 4 に分子動力学法より算出した、 Co-MgF_2 及び Fe-MgF_2 の XRD パターンを示す。

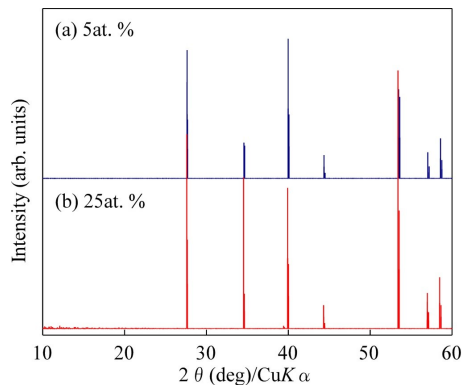


図 3 XRD patterns of Co-MgF_2 simulated by MD method.

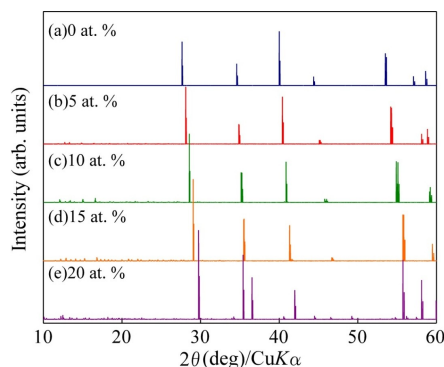


図 4 XRD patterns of Fe-MgF_2 simulated by MD method.

図 3 に示されるように、Co 磁性金属については、Co 増加に伴うピークシフトなどは確認されなかったが、図 4 に示される、Fe 磁性金属については、15at. %付近までは高角側へのシフトが確認され、また、20at. %においては第 2 相が確認された。これは格子定数へ影響を及ぼしているものと思われる。

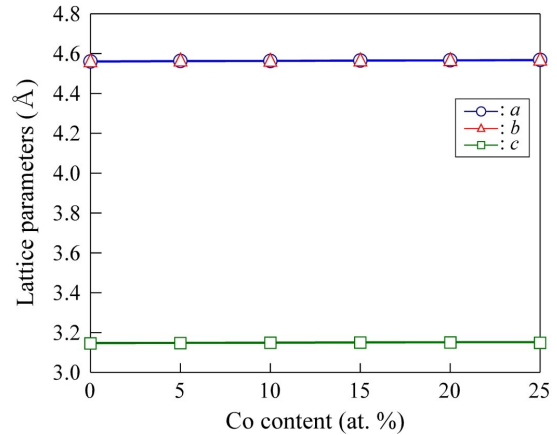


図 5 Variations in lattice parameters, a , b and c , of Co-MgF_2 simulated by MD method.

図 5 に示すように、Co 磁性元素の含有量に関わらず、格子定数 a , b and c 軸はほぼ一定の値を示した。

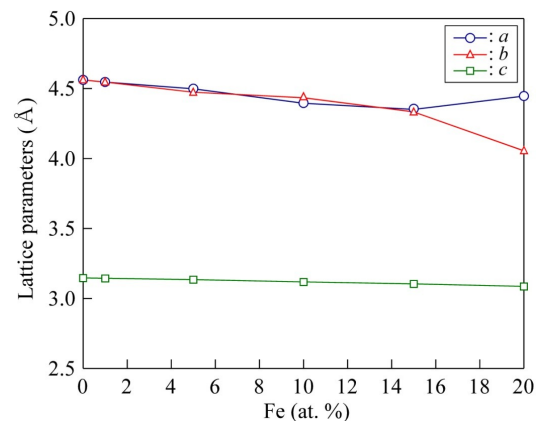


図 6 Variations in calculated density of Fe-MgF_2 simulated by MD method.

しかしながら、図 6 に示されるように、 Fe-MgF_2 においては、Fe 磁性元素の増加に伴い、15at. %までは a 及び b 軸は減少傾向を示した。従って、15at. %まではベガード則を満たしている事がわかる。

次に熱力学的安定性を検討するため、エンタルピーの算出を行った。

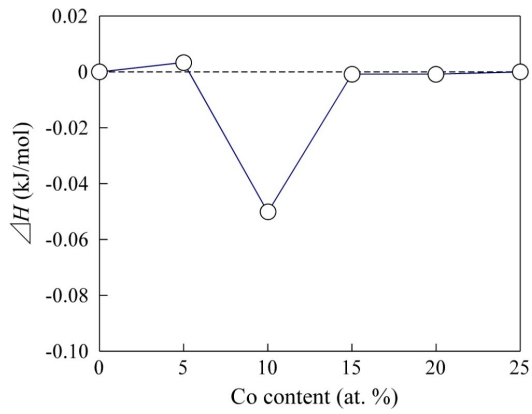


図7 Variations in excess mixing enthalpy of Co-MgF₂ simulated by MD method.

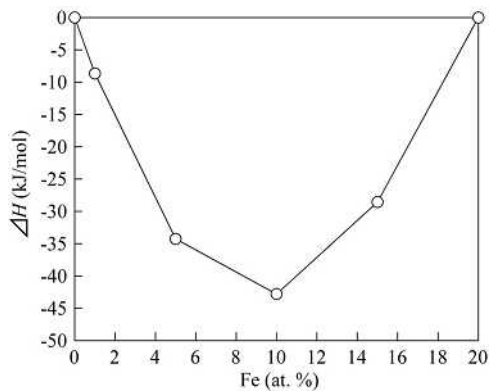


図8 Variations in excess mixing enthalpy of Fe-MgF₂ simulated by MD method.

エンタルピーの磁性金属の組成依存性を検討した結果、図8に示されるFe-MgF₂系では10at. %において熱力学的に最も安定である事が認められたが、図7に示されるように、Co-MgF₂系では傾向が大きく異なるとともに、若干ではあるが、10at. %が熱力学の観点から安定であると考えられる。

図9及び10に、MgF₂及びCo-MgF₂原子挙動の軌跡を示す。

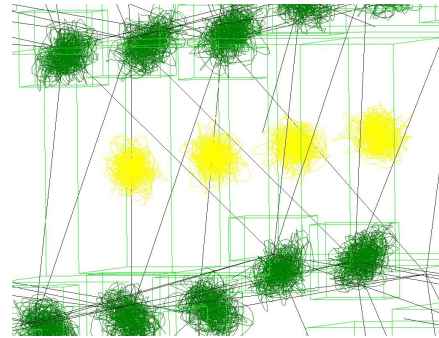
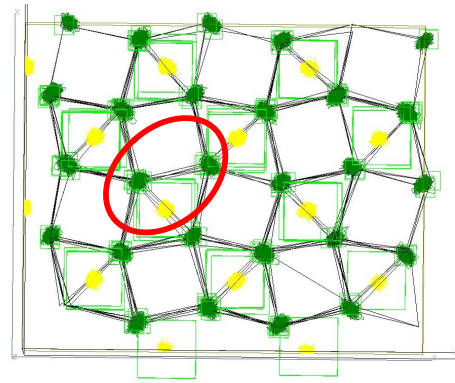
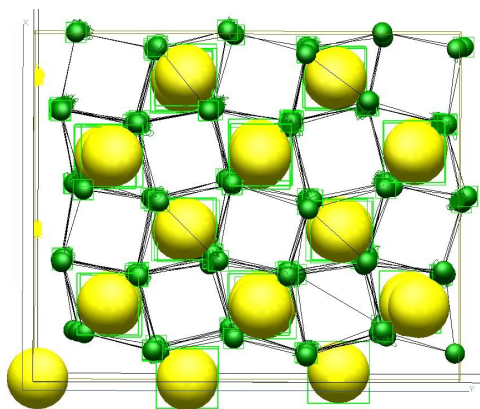
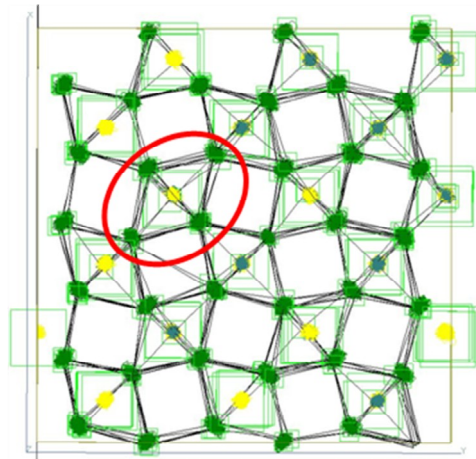
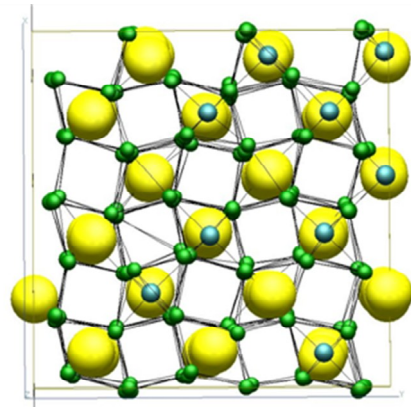


図9 Schematic diagrams of atomics (F⁻: yellow, Mg²⁺: green) of MgF₂ simulated by MD method.



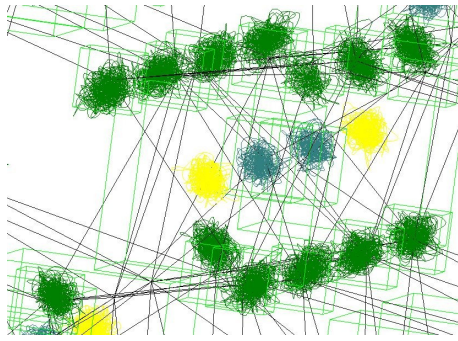


図 10 Schematic diagrams of atomics (F⁻: yellow, Mg²⁺:green, Co²⁺:blue) of Co-MgF₂ simulated by MD method.

原子軌道の軌跡挙動を検討すると、F⁻は全組成領域において安定した原子座標を保っており、また、Co²⁺の原子の運動軌跡も比較的安定した原子座標位置を保つことが分かる。しかしながら、Mg²⁺については座標位置を保持してはいるが、磁性金属の影響により、より不安定（基本座標からホップする）挙動が認められる。

Fe-MgF₂系においても同様の傾向が認められたため、MgF₂をマトリックスとする複相膜構造の場合、磁性金属に対する Mg 原子の不安定挙動が複相膜構造化への影響が考えられる。

また、研究目的記載のようにマトリックス相の新規検討を現在行っている。予備的検討として、バルク体により作製し、Rietveld 解析を行っており、一例を下記に示す。なお、解析には RIETAN-FP を用いた。

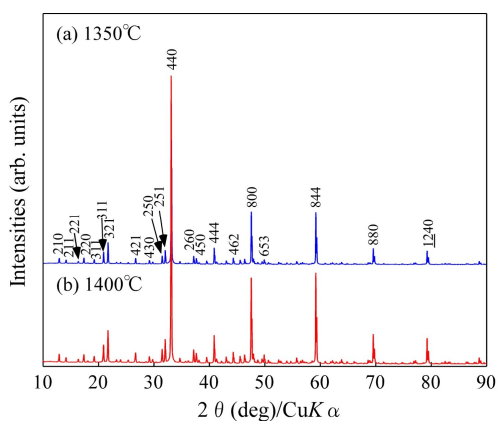


図 11 XRPD patterns of Ca₃Al₂O₆ ceramics sintered at various temperatures for 10h in air.

図 11 に示すように、Ca₃Al₂O₆ セラミックは 1350° ~ 1400°C においてほぼ単相が得られた。図 12 に Rietveld 解析の結果を示す。

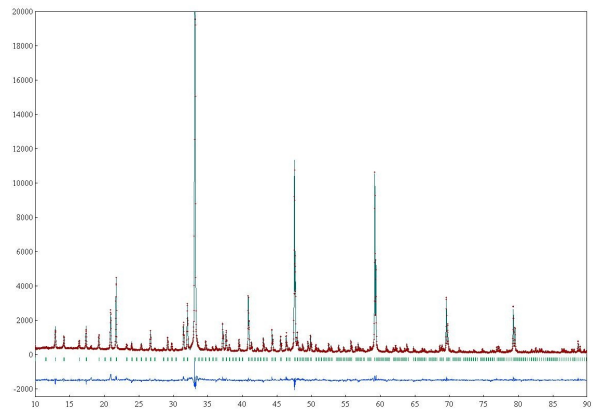


図 12 Rietveld refinement of Ca₃Al₂O₆ XRD data with space group *Pa*3.

Crystal structural data for Ca₃Al₂O₆

Crytal system	Cubic
Space group	<i>Pa</i> 3̄
Cell constants	
<i>a</i> , Å	15.278(7)
<i>V</i> , Å ³	3566.5
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	3.019
<i>R</i> _{wp}	8.618
<i>R</i> _p	6.126
<i>R</i> (F ²)(%)	4.441
<i>s</i>	1.7478

したがって、Ca₃Al₂O₆ 組成系等も、複相膜におけるセラミックスの新規マトリックス相として候補として今後検討していく。