

課題番号 : F-15-WS-0021
利用形態 : 技術代行
利用課題名(日本語) : 強誘電体セラミックス薄膜の微細加工および微構造評価
Program Title (English) : Micro-machining and microstructure characterization of ferroelectric thin films
利用者名(日本語) : 坂本 渉
Username (English) : Wataru Sakamoto
所属名(日本語) : 名古屋大学 未来材料・システム研究所
Affiliation (English) : Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

1. 概要(Summary)

BiFeO₃(BF)は室温を含む広い温度域で強誘電性と(反)強磁性を同時に発現し、かつ常圧合成が可能な物質であり、この物質に特徴的な物性および異なる物性間の相互作用を利用した新規デバイスへの応用が期待されている。一方、BF系化合物は多くの酸化物強誘電体の中でも比較的狭いバンドギャップ¹⁻³⁾を有しており、可視光を照射したときの光誘起特性^{4,5)}にも注目が集まっている。しかし、BFなどの強誘電体材料は一般的に得られる光誘流が微弱であり、これを増加させることが課題である。また、近年のデバイスの小型化や高集積化の進展は目覚ましく、BFなどの機能性材料の薄膜化は必須となっている。本研究では、BF薄膜中にAgナノ粒子を複合化することでBFの強誘電性を維持しつつ、Agの表面プラズモン効果により光電流を増加させることに成功した。さらに、この複合膜に関してFIB(focused ion beam)加工およびSTEM(scanning transmission electron microscope)微構造観察(+EDX(Energy Dispersive X-ray microanalyzer)組成分析)を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

- ① FIB-SEM, NB5000 Hitachi, FIB 加速電圧: 40kV
- ② STEM, NB5000 オプション, 加速電圧: 30kV
- ③ 元素分析, EDAX, NB5000 オプション

【実験方法】

BF系薄膜は、組成制御および薄膜試料の作製が容易な化学溶液法により作製した。出発原料には各構成元素の金属アルコキシド、溶媒には2-メトキシエタノールを選択してBF前駆体溶液を調製した。Bi組成はその揮発性を考慮して5 mol%過剰とした。BF単独膜の場合はこの溶液を基板上に10回スピコートし、乾燥、加熱処理

による結晶化を行うことで薄膜を作製した。一方、BFとAgナノ粒子の複合膜に関しては、BF膜を数回スピコート・加熱処理した後、Agナノ粒子分散液をスピコート、乾燥、BFを再び数回スピコート・加熱処理することでBF薄膜中にAgナノ粒子層を複合化させた。ここでは、BF薄膜中にAgナノ粒子層を二層複合化した薄膜を作製した(Fig. 1)。これをBF/Ag/BF/Ag/BF膜と記す。薄膜の結晶化処理はO₂雰囲気下600°Cで行った。また、基板にはMgO(100)およびPt/TiO₂/SiO₂/Si基板を用いた。作製した薄膜については微構造観察および光学および電気的特性の評価を行った。

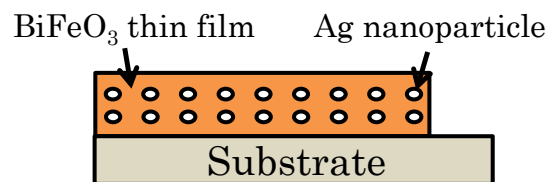


Fig. 1 Schematic drawing of synthesized Ag nanoparticles-BiFeO₃ composite (BF/Ag/BF/Ag/BF) thin film

3. 結果と考察(Results and Discussion)

作製した薄膜のXRD測定結果より、全ての薄膜においてペロブスカイトBF単相となり、不純物相は確認されなかった。AFM観察より、作製した薄膜は結晶粒の粒径が50-100 nmであり良好な表面微構造を有していた。MgO(100)基板上に作製したBF単独膜およびBF-Agナノ粒子複合膜に対して紫外-可視光透過スペクトルを測定した結果からバンドギャップを見積もったところ、約2.1~2.2 eVとなった。また、BFおよびBF/Ag/BF/Ag/BF薄膜の光電流挙動を調べるために、キセノンランプを用いた可視光照射 on-off 状態での薄膜上部・下部電極間を短絡したときに流れるゼロバイアス電界下での電流値を測定した。その結果、BF膜自体の電気的特性や強誘電特性をほぼ変化させることなく、Agナノ粒子を複合化させる

ことで光電流値が約 4 倍に増大した。これは、Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の効果により、BF 単独膜の場合よりも光励起された電子の生成が促進され、そのような電子の量が増加したためであると考えられる。さらに、この複合膜について FIB 加工および断面の STEM 微構造観察を行ったところ、薄膜の断面像からは空隙等がやや見られるものの、均一な膜厚を有する複合膜となっていることがわかった (Fig. 2(a))。さらに、EDX による元素分析を行ったところ、複合膜の断面の Ag ナノ粒子を複合化した部位 (Fig. 2(a)の白枠内) から AgL 線のシグナル (Fig. 2(b)矢印部) が (Ag ナノ粒子の複合化量が微量なため微弱ではあるが) 確認できた。

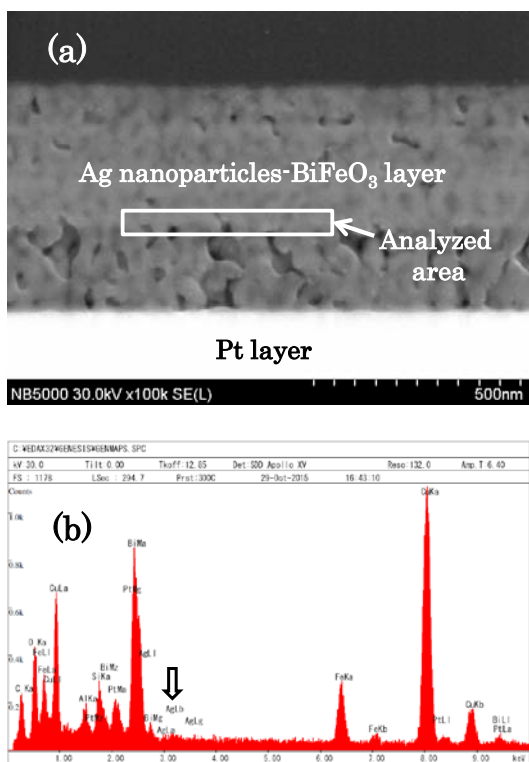


Fig. 2 (a) STEM image and (b) EDX spectrum (in square area surrounded by white line in Fig. 2(a)) of Ag nanoparticles-BiFeO₃ composite film

4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

- 1) F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 102506 (2006).
- 2) F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, and J.-M. Liu, *Adv. Mater.*, **19**, 2889-2892 (2007).

- 3) A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y.-H. Chu, L. W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, and V. Gopalan, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 121925 (2008).
- 4) T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Science*, **324**, 63-66 (2009).
- 5) S. Y. Yang, J. Seidal, S. J. Byrnes, P. Sharfer, C.-H. Yang, M. D. Rossell, P. Yu, Y.-H. Chu, J. F. Scott, J. W. Ager, L. W. Martin, and R. Ramesh, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 143-147 (2010).

・謝辞

本研究の一部は「6大学6研究所連携 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト」(2010年度~2015年度)のもとで行われました。

電子顕微鏡観察用試料作製および微構造観察にご協力いただきました由比藤勇准教授および竹内輝明准教授 (共同研究者, 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構) に感謝します。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) T. Katayama, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 10NA05 (2015).
- (2) M. Iwata, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, T. Yogo, *The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6)*, June 9 (2015), Tokyo (Japan).
- (3) M. Iwata, K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Iijima, I. Yuitoo, T. Takeuchi, T. Yogo, *PacRim 11*, September 2 (2015), Jeju (Korea).
- (4) 岩田 光範, 林 幸壱朗, 坂本 渉, 飯島 高志, 由比藤 勇, 竹内 輝明, 余語 利信, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋市。

6. 関連特許 (Patent)

なし。