

課題番号 : F-16-WS-0002
 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する物質であり、これら異なるフェロイックな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⁾を有しているため、可視光照射下での光誘起特性^{4,5)}にも注目が集まっている。しかし、BFをはじめとした強誘電体材料は一般に得られる光電流が微弱であり、これを増加させることが大きな課題となる。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など機能性材料の薄膜化は必須となっている。本研究グループでは、これまでに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の局在表面プラズモン共鳴の効果により光電流を増加させることに成功している。ここでは、この複合膜に対してFIB(focused ion beam)加工およびHR-SEM(high resolution-scanning electron microscope)微構造観察、EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)組成分析を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

収束イオン/電子ビーム加工観察装置(極表面微量元素分析機能つき)

【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。BF単独膜の場合はこの溶液を基板の上に所望の回数スピコートし、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膜を数回コ

ート・加熱処理した後、スパッタ法によりAgナノ粒子を堆積することでBF薄膜中にAgナノ粒子層を複合化させた。ここでは、Agナノ粒子層を含まないBF単独膜とBF膜を二等分する位置にナノ粒子層を複合化した膜(BAB)膜およびBF膜を三等分する位置にナノ粒子層を複合化した膜(BABAB)膜の三種類の薄膜を作製した(Fig. 1)。薄膜の結晶化処理はO₂雰囲気下600℃で行った。また、基板にはSrTiO₃(100)およびPt/TiO_x/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的光学的および電気的特性の評価を行った。

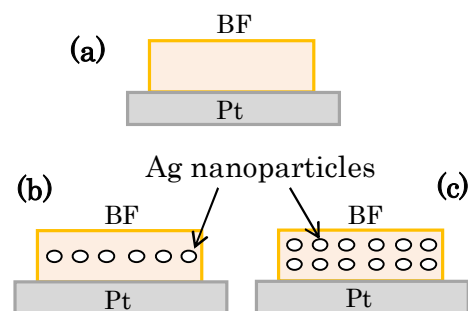


Fig. 1 Schematic illustrations of prepared (a) BiFeO₃ (BF), (b) BiFeO₃/Ag nanoparticle/BiFeO₃ (BAB), and BiFeO₃/Ag nanoparticle/BiFeO₃/Ag nanoparticle/BiFeO₃ (BABAB) thin films on Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrates.

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50-100nmであり良好な表面微構造を有していた。SrTiO₃(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2.2eVとなった。また、BFおよびBAB, BABAB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 2~4 倍に増大した。これは、Ag ナノ粒子の局在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、電荷キャリア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 HR-SEM 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、EDS 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)の白点線枠内, Fig. 1(c)構造試料)から AgL 線のシグナル (Fig. 2(b)矢印部)が確認できた。

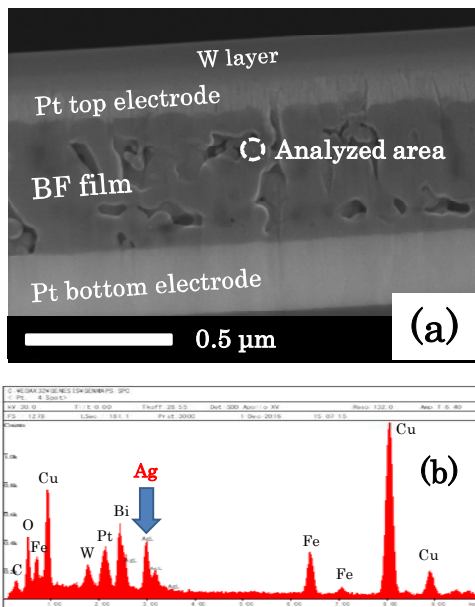


Fig. 2 (a) SEM image and (b) EDX spectrum (in dotted circle area surrounded by white line in Fig. 2(a)) of Ag nanoparticles-BiFeO₃ composite film

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「文部科学省 学際国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」(2016年度~2020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教授 (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) R. Maruyama, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TA14 (2016).
- (2) R. Maruyama, K. Hayashi, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, T. Yogo, *The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1)*, October 17 (2015), Osaka (Japan).
- (3) 丸山 莉果, 林 幸壱朗, 坂本 渉, 由比藤 勇, 竹内輝明, 余語 利信, 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 2017年1月13日, 岡山市.

6. 関連特許 (Patent)

なし。