

# マルチフェロイック $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ コア シェルの合成と走査型電子顕微鏡による構造解析

柳沢 修実\*

## Synthesis of multiferroic $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ core shell and structure study by scanning electron microscopy.

Osami Yanagisawa\*

### Abstract

Recently the multiferroic have a great interest for industrial device application with new physical property control by external fields. In this study,  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  are chosen as ferroelectric shell and ferromagnetic core.  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  core shell are prepared by chemical method. The sample are synthesized at various condition (synthesis temperature, with/without ultrasonic stirring and etc.) then sintered at various temperature and in air. All sample are conformed as compound of  $\text{BaTiO}_3$  single phase and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  single phase without chemical reaction between tow phase by x-ray diffraction (XRD) at room temperature (RT). The sample cut and polished have  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  core observed as black in scanning electron microscopy (SEM) image with average particle size of 56 [nm] covered by  $\text{BaTiO}_3$  shell observed as gray and homogeneous micro structure conformed by SEM at RT. The sample have good chemical composition as  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaTiO}_3$  at black and gray part in SEM image conformed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

### 1. はじめに

近年、2つ以上の強物性をカップルさせたマルチフェロイックが注目を集めている。例えば、強磁性と強誘電性をカップルさせた物質では、従来から用いられている、磁場で磁化率を、電場で誘電率を制御することに加え、新たに磁場で誘電率を、電場で磁化率を制御するといった新たな物性制御が可能である。例えば、磁気静電メモリーや高感度な磁気静電センサー等への応用が期待できる。

マルチフェロイックは主に単結晶や薄膜により研究が進められてきた。しかし、単結晶は極めて限られた物質系で、かつ液体ヘリウムによる冷却を必要とする低温のみで発見されている。<sup>[1][2]</sup> 薄膜はレーザーア

ブレーション<sup>[3]</sup>やマグネトロンスパッタリング<sup>[4][5]</sup>等で製造され、非常に高価な装置を必要とする。

クエン酸添加法を用いて、温度750°Cで焼成し  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末を作製した。X線回折(XRD)を用いて結晶構造解析、試料を切断し研磨し、エネルギー分散型蛍光エックス線分析装置(EDS)を用いて成分分析、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面構造解析を行った。結果、自身の磁力によって自己凝集を抑え、粒径がナノサイズの単相高純度微細粉末であることが確認出来た。<sup>[6]</sup>

本研究では、コアの強磁性体物質として  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  をシェルの強誘電体物質として  $\text{BaTiO}_3$  を選び、化学方法によりコアシェル構造をもつ  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}$

0.3NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>形成しマルチフェロイック物質を作製した。簡易な装置でデバイスを安価に作製する事が特色である。得られた知見を試料作製にフィードバックし、マルチフェロイック・デバイスの実現を目指す。

## 2. 実験

比較検証の為に、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末<sup>[6]</sup>と固相反応法によるBaTiO<sub>3</sub>粉末を自動混合機で混合、錠剤成形、温度1150℃、空気雰囲気下で焼成した固相反応法による0.8BaTiO<sub>3</sub>-0.2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を作製した。

0.7BaTiO<sub>3</sub>-0.3NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を以下に述べる化学的手法を用いて作製した。(1)Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>(和光純薬工業、純度99.8%)アルコール溶液とH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(和光純薬工業)アルコール・水溶液を白色から透明になるまで常温で攪拌機で混合する。……溶液① (2)溶液①に強磁性体NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末の自己凝集を抑制し均一に拡散させる。……溶液② この時、超音波振動による攪拌の有と無、反応温度が室温、50℃、100℃、150℃の場合を試みた。(3)溶液②にBa(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(和光純薬工業、純度99.9%)水溶液を加える。この時、超音波振動による攪拌の有と無の場合を試みた。この様にして如何に均一にかつ薄くBaTiO<sub>3</sub>シエルをNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相コア上に形成するかを試みた。

熱重量測定(TG)を行いTGの変曲点を参考に、焼成プログラム検討を行った。精密に時間軸上でPID温度制御可能な電気炉を用いて空気雰囲気下で焼成を行った。仮焼成温度は750℃、本焼成温度は1050℃、1150℃、1200℃を試みた。上昇と下降温度速度は200℃/hと100℃/hとした。焼成プログラムの一例を図1に示す。

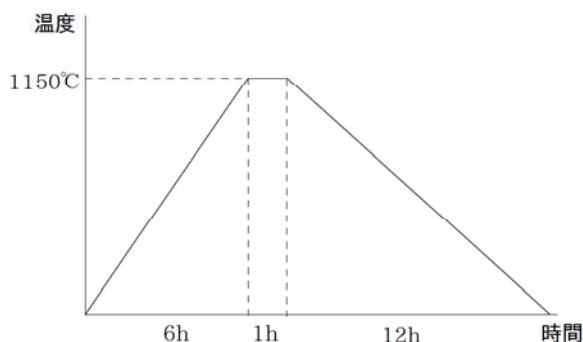


図1 電気炉の焼成プログラム例 焼成温度が1150℃の場合

室温に於いて、XRDを用いて結晶構造解析、試料を切断し研磨し、EDSを用いて成分分析、SEMを

用いて表面構造の観察を行った。

## 3. 結果

固相反応法を用いて作製された0.8BaTiO<sub>3</sub>-0.2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のSEMを図2に示す。灰色がBaTiO<sub>3</sub>に対応し、黒色がNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に対応する。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の粒径が不均一であり、BaTiO<sub>3</sub>の凝集が有る。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をBaTiO<sub>3</sub>を囲む形では無く、単に混合されているだけで、コアシェル構造は確認出来なかった。

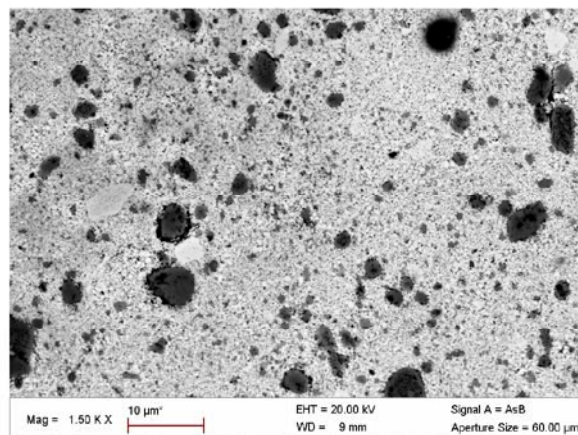


図2 固相反応法を用いて作製された0.8BaTiO<sub>3</sub>-0.2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のSEM

化学的手法を用いて作製され0.7BaTiO<sub>3</sub>-0.3NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の熱量分析を図3に示す。変曲点が1050℃、1150℃、1200℃に見られ、この温度で何らかの化学的・物理的変化が起きていると考えられる。そこで、焼成温度をこれらの温度に設定し焼成を試みた。

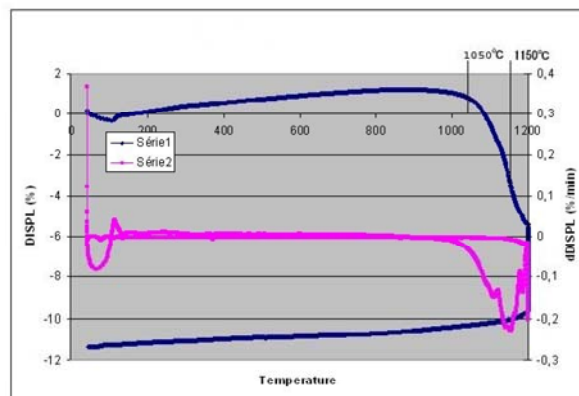


図3 化学的手法を用いて作製された0.7BaTiO<sub>3</sub>-0.3NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の熱量分析

### マルチフェロイック $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ コアシェル の合成と走査型電子顕微鏡による構造解析

化学的手法を用いて作製、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ の各温度で焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD を図4に示す。焼成温度  $1050^\circ\text{C}$  の XRD には焼成温度  $1150^\circ\text{C}$  と  $1200^\circ\text{C}$  の XRD にある回折角  $23^\circ$  付近にある鋭いピークが見られず、ブロードな盛り上がりが見られるのみである。従って、焼成温度  $1050^\circ\text{C}$  では未だ未反応物質が残っていると考えられる。

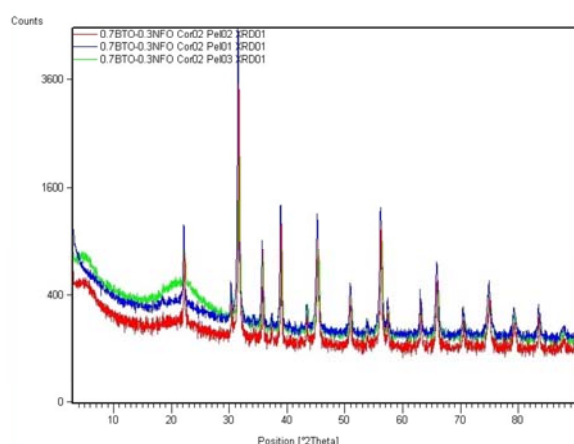


図4 化学的手法を用いて  $1050^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ の各温度で焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD

化学的手法を用いて作製された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、単相  $\text{BaTiO}_3$ 、単相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD を図5に示す。XRD プロファイルのピークパターンマッチングを行い、結晶構造解析を行った。 $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  のピークパターンは単相  $\text{BaTiO}_3$  のピークパターンと単相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  のピークパターンの単純な重ね合せかつ新たなピークの出現

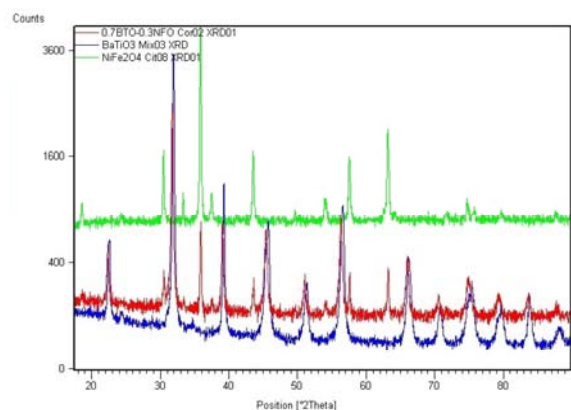


図5 化学的手法を用いて作製された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、単相  $\text{BaTiO}_3$ 、単相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD

はなかった。従って、試料は良質な単相  $\text{BaTiO}_3$  と単相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の混合物かつ両相の界面における化学反応が無い事が確認出来た。

化学的手法を用いて作製、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ の各温度で焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  断面の SEM を図6、図7、図8に示す。焼成温度  $1050^\circ\text{C}$  では粒の部分が一部未反応である。また、焼成温度  $1200^\circ\text{C}$  では  $\text{BaTiO}_3$  に対応する灰色の部分がやや白くなり、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  に対応する白色の部分がやや黒くなり、反応が進み過ぎである。従って、 $1150^\circ\text{C}$  が最適な焼成温度である。 $\text{BaTiO}_3$  相の中に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相が島状に点在するコアシェル構造を持つ事が確認できた。しかし、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相の粒径は大小あり不均一、分布状態は密集・疎らであり不均一である事が確認できた。

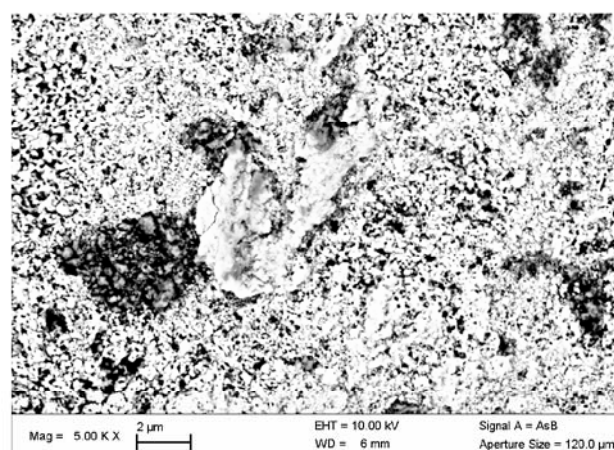


図6 化学的手法を用いて温度  $1050^\circ\text{C}$  で焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

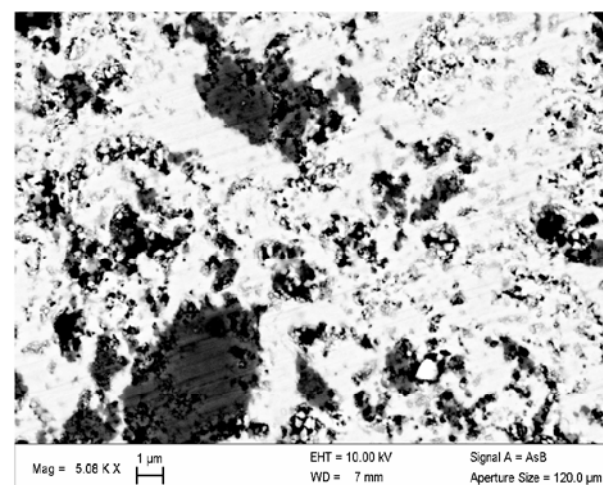


図7 化学的手法を用いて温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

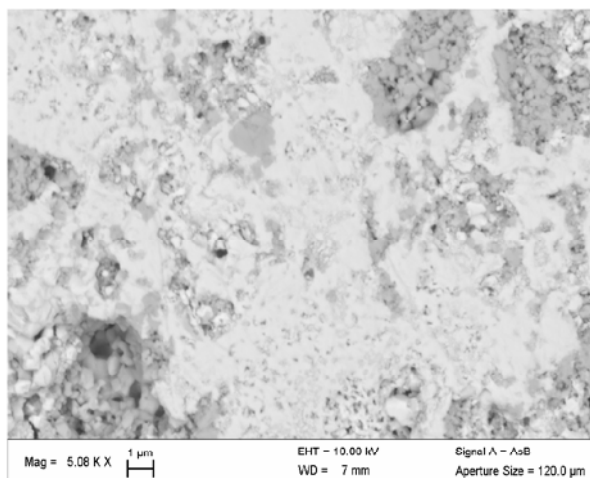


図8 化学的手法を用いて温度 1200°Cで焼成された  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

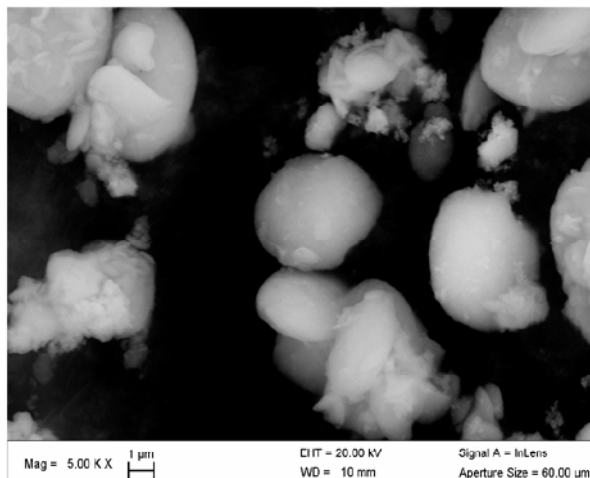


図10 化学的手法を用いて温度 50°Cで合成された未焼成の  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

化学的手法を用いて室温、50°C、100°C、150°Cの各温度で合成した焼成前の  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM を図9、図10、図11、図12に示す。合成温度を上げるに従い  $\text{BaTiO}_3$  相シェルを薄く均一に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相上に形成する事が出来るようになった。

化学的手法を用いて温度 150°Cで合成し温度 1150°Cで焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM を図13に示す。資料はコアシェル構造を持ち、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の粒径の均一性、分布状態が向上した。

化学的手法を用いて超音波振動攪拌をしながら室温で合成し温度 1150°Cで焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM を図14に示す。攪拌有と無を比較すると、攪拌有の場合は  $\text{BaTiO}_3$  シェルの形成が妨げられると共に試料内に洲が出来てしまう。

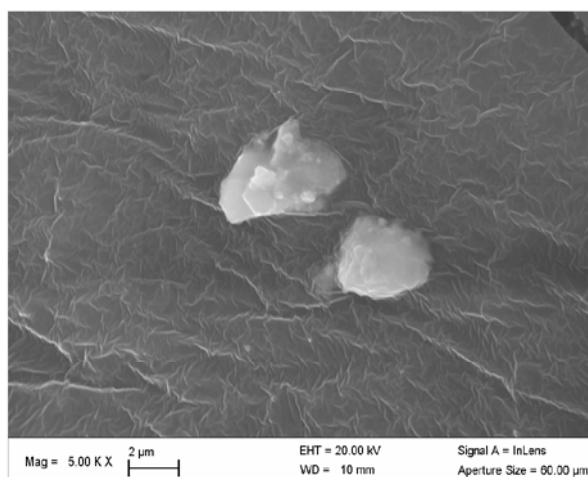


図11 化学的手法を用いて温度 100°Cで合成された未焼成の  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

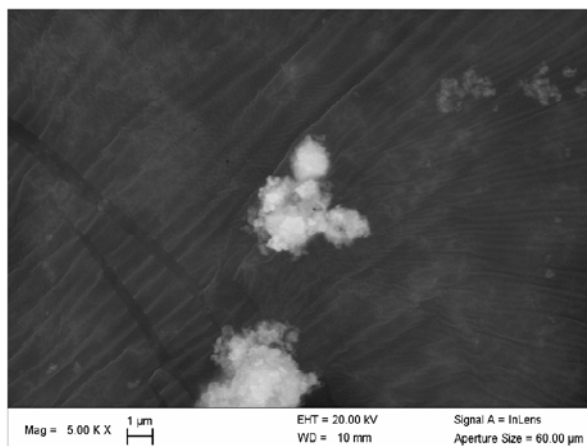


図9 化学的手法を用いて室温で合成された未焼成の  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

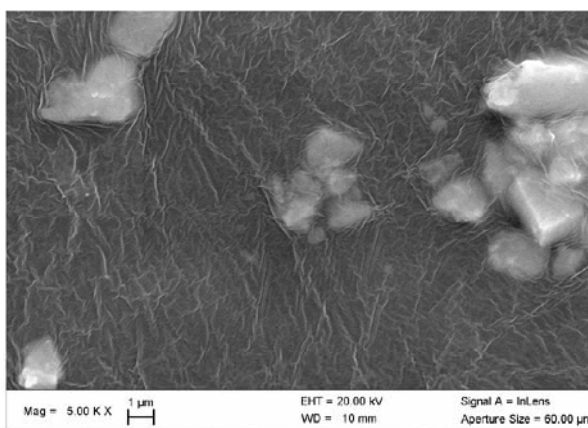


図12 化学的手法を用いて温度 150°Cで合成された未焼成の  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

マルチフェロイック  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  コアシェル の合成と走査型電子顕微鏡による構造解析

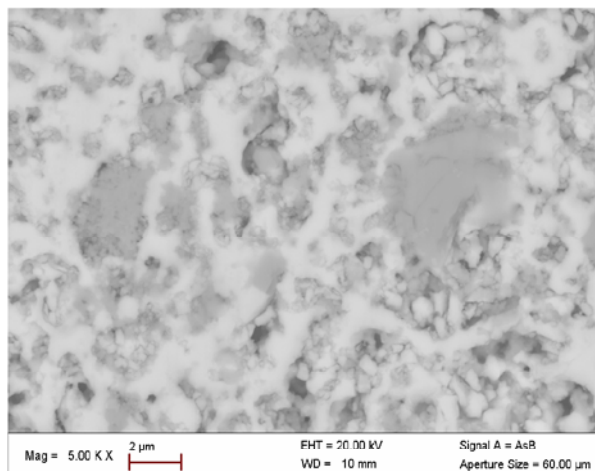


図13 化学的手法を用いて温度  $150^\circ\text{C}$  で合成し温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

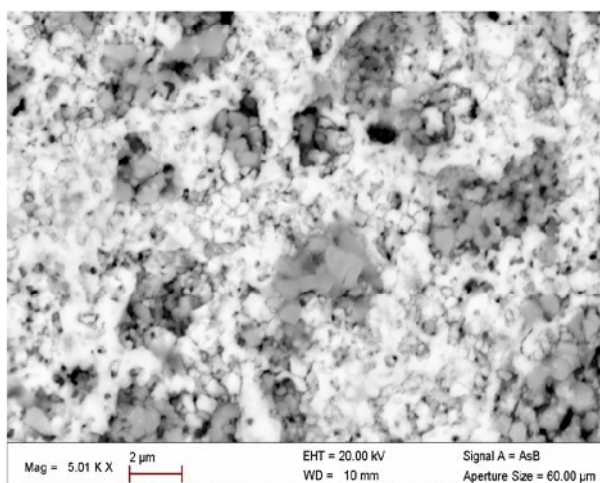


図14 化学的手法を用いて超音波振動攪拌をしながら室温で合成し温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の SEM

化学的手法を用いて温度  $150^\circ\text{C}$  で合成し温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の灰色領域 ( $\text{BaTiO}_3$  相) と黒色領域 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相) の EDS を図15と図16に示す。SEM 画像を観ながら  $\text{BaTiO}_3$  相と  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相の地点の EDS 測定を行った。 $\text{BaTiO}_3$  相は  $\text{Ba}:\text{Ti}:\text{O}=1:1:3$  で  $\text{BaTiO}_3$  の組成比と良く一致した。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相は  $\text{Ni}:\text{Fe}:\text{O}=1:2:4$  で  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の組成比と良く一致した。両相の界面における化学反応が無い事も確認出来た。焼成時の雰囲気による O の過剰・不足は本物質では見られなかった。

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	23.47	63.75	0.0661	1.1983	0.2350	1.0001
BaL	55.34	17.51	0.5045	0.8658	1.0510	1.0018
TiK	17.67	16.03	0.1738	1.0300	0.9534	1.0016
FeK	2.71	2.11	0.0244	1.0373	0.8661	1.0008
NiK	0.81	0.60	0.0078	1.0593	0.9122	1.0000
Total	100.00	100.00				

図15 化学的手法を用いて温度  $150^\circ\text{C}$  で合成し温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の灰色領域 ( $\text{BaTiO}_3$  相) の EDS

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	29.76	61.44	0.1137	1.1145	0.3424	1.0014
BaL	9.12	2.19	0.0824	0.7998	1.0753	1.0502
TiK	7.19	4.96	0.0698	0.9525	0.9752	1.0449
FeK	37.00	21.89	0.3533	0.9524	0.9746	1.0286
NiK	16.93	9.52	0.1543	0.9687	0.9409	1.0000
Total	100.00	100.00				

図16 化学的手法を用いて温度  $150^\circ\text{C}$  で合成し温度  $1150^\circ\text{C}$  で焼成した  $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4$  黒色領域 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  相) の EDS

#### 4. 謝辞

本研究の実験は在外研究中にフランスカーン大学の研究施設を用いて行われました。受入担当の Christelle Harnois 教授を初め職員の方々に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains, G. T. Rado and V. J. Folen, Physical Review Letter, 7, Number 8, 310-311 (1961)
- [2] Why are there so few magnetic ferroelectrics?, Nicola A. Hill, J. Phys. Chem. B, 104, 6694-6709 (2000)
- [3] Multiferroic properties of  $\text{YCrO}_3$  thin films on glass substrate, Jeongdae Seo et al., Ceramics International 41, 12471-12474 (2015)

- [4] Multiferroic properties of (Bi, Ca)FeO<sub>3</sub> films on glass substrates , H.W. Chang et al., Applied Surface Science 355, 121-126 (2015)
- [5] Grain size and stoichiometry control over RF-sputtered multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films on silicon substrates , H.W. Chang et al., Thin Solid Films 589, 551-555 (2015)
- [6] NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>パウダーの作成—マルチ・フェロイック・デバイスの開発の一環として—、柳沢修実、弓削商船高等専門学校紀要、37号、135-139頁 (2015)