

ビスマス鉄系強誘電-強磁性複合体の合成

安達信泰

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 材料機能部門
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Synthesis of Bismuth Ferrite Ferroelectric and Ferromagnetic Composite Films

Nobuyasu Adachi

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Bismuth iron perovskite and garnet ferrite films have been investigated from the point of view of monolithic magneto-optical spatial light modulator devices. Both films can be prepared by meal organic decomposition technique. For the preparation of bismuth iron garnet film, the buffer layer with garnet structure is necessary and the detail annealing conditions of the buffer layer for the high performance of magneto-optical effect have been found to be between 620 and 630 degree C.

Keywords: ferrite, ferromagnetism, ferroelectricity, perovskite, garnet, monolithicsturcutre

1. はじめに

空間光変調器は、空間的・時間的に振幅変調、位相変調、または偏光を変調するために使用されるデバイスの中で、光演算やメモリー、ホログラム、レーザー加工等さまざまな用途に応用が可能で^[1]、その中でも、磁気光学効果（ファラデー効果）を用いて、光の偏光を変調するデバイスを磁気光学空間光変調器（MOSLM）と呼ぶ。磁化方向を数十ナノ秒で変化させて、超高速な光スイッチングが可能である。2次元配列させたピクセル単位の変調器は、光ホログラム記録や3次元（3D）ディスプレイへの実現に重要な働きを期待されている^[2]。

我々は、長年、可視光に巨大磁気光学効果を示すビスマス置換磁性ガーネット薄膜の研究を行ってきた。最近では、ガラス基板上に、 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) を成膜できるようになり、大面積磁気光学薄膜デバイスの作製も可能となってきた。ホログラムや大面積3DディスプレイへBIGを用いた光変調器が可能となれば、磁性ガーネットの応用範囲がさらに広がると考えられる。Bi置換 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)を用いたMOSLMがすでに提案されて、その中で、圧電素子による応力で磁歪を誘起し、磁化反転をおこなう電圧駆動型のMOSLMは、実際にPZT($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)とBi-YIGを組み合わせたデバイスが試作されている^[2]。我々は、これらMOSLMに磁性ガーネットとしてBIGを用いること、また、圧電素子として BiFeO_3 (BFO) を組み合わせることを考えた。BIGは磁性ガーネット中、最大の磁気光学効果を示す物質で、BFOは最近、マルチフェロイック物質（強磁

性と強誘電性を併せ持つ物質）として盛んに研究されている物質である^[3,4]。BFOの強磁性および強誘電性を活用したデバイスの実現は、強い期待はあるものの実用にはいたっておらず、研究段階である。我々は、異なる観点からBIGとBFOが組成比のみが違うことに着目し、強磁性薄膜と強誘電性薄膜のモノリシックな積層構造が実現できれば、MOSLMデバイスに応用可能であると考えた。BIGは有機金属分解（MOD）法を用いて、組成比をBi:Fe=3:5の有機金属溶液を用いてすでにガラス基板上に作製できるようになっている^[5]。BFOは、有機金属溶液の組成比をBi:Fe=1:1に変え、焼成温度を最適化することで作製可能である。我々は、Fig. 1に示すようにガラス基板上に580℃、1時間の焼成条件のもとで、 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ もの大きな自発分極量を

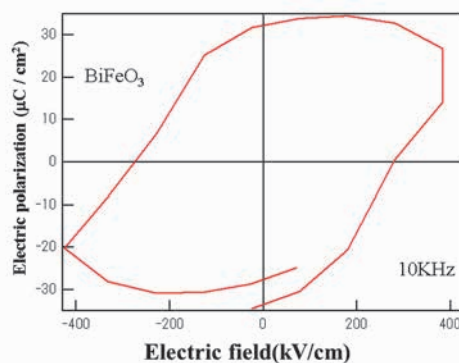


Fig. 1. The P-E curve of BiFeO_3 film on glass substrate prepared by MOD technique.

示す BFO 薄膜の合成に成功している^[6]。MOD 法を用いた BIG の熱処理結晶化温度の最適条件は 480℃で、BFO の結晶化温度より低いことから、ガラス基板上へ BFO、BIG の順番で積層すれば、モノリシック構造の共有電-強磁性複合体ができると考えた。しかしながら、ガラス基板上への BIG の結晶化には、ガーネット構造のバッファー層が必要なことが問題で、これまでに、我々が試してきた BIG 用のバッファー層は、(BiY₂)Fe₅O₁₂ (BiYIG)、(BiNd₂)Fe₅O₁₂ (BiNdIG)、(NdY₂)Fe₅O₁₂ (NdYIG) で、それらの結晶化条件 600℃から 750℃にあり、BFO の最適な結晶化温度よりも高い。そこで、BFO 結晶が分解しない温度範囲で、バッファー層を作製し、その上に BIG を成膜することとし、モノリシックな BFO-BIG 積層薄膜が合成できるかどうかを調べたので報告する。

2. 実験方法

MOD 溶液は高純度化学から市販されているものを使用し、必要に応じて組成比を調整した。溶媒にはカルボン酸エステルが用いられている。バッファー層として、今回調べたのは、BiYIG、BiNdIG、および新たに、BiNd₂Fe₄GaO₁₂ (BNGIG) である。Bi、Ga 置換により結晶化温度が下がる傾向があること、BNGIG は、まだ詳しく調べていないことが理由である。基板はガラス基板 (コーニング、イーグル XG) を用いた。

成膜は MOD 溶液を Fig. 2 に示すように基板に滴下し、100℃での乾燥、400℃での仮焼成を経て目的の膜厚までコーティングを繰り返し、最後に熱処理結晶化させた。

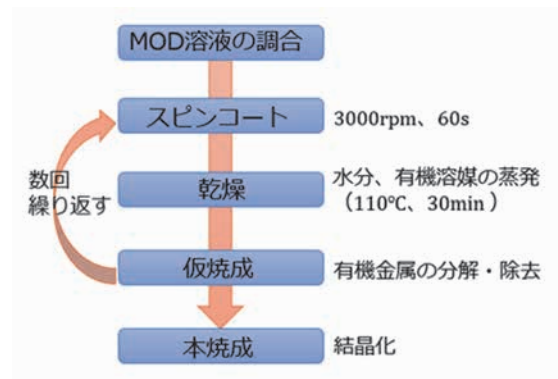


Fig. 2. The schematic flow chart of film preparing process.

3. 結果と考察

ガラス基板上に 5 回コーティングした BiYIG、BiNdIG、BNGIG の 600℃、650℃焼結温度における X 線回折 (XRD) パターンを Fig. 3 から Fig. 5 に示す。焼成時間は 3 時間とした。650℃では、どの膜もガーネット構造に由来する 3 強線を含む多結晶回折ピークが観測されたが、600℃では、強度は小さいものの BNGIG のみ観測された。以上から、調べたバッファー層候補のうち

BNGIG が、より低温でガーネット結晶が析出しやすいと考え、複合膜を作製するうえでのバッファー層とした。BNGIG の 600℃の温度における焼成時間に依存した XRD パターンを Fig. 6 に示す。7 時間の焼成時間では、3 強線を含む明瞭な多結晶回折ピークが観測されたことから、600℃において長時間焼成させることにより、結晶性が向上すると思われる。これに対して、BFO は、焼成時間 3 時間として、焼成温度を 580℃から上げていくと、Fig. 7 に示すように 600℃において、Bi₂Fe₄O₉ が析出しはじめることがわかる。また、620℃では、BFO の 110 回折ピークが明らかに小さくなっており、分解が進みはじめていることがわかる。尚、BFO に関して、

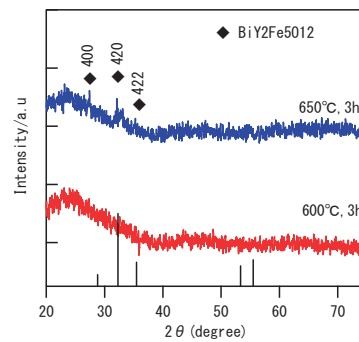


Fig. 3. The XRD spectra of BiYIG film annealed at 600 °C and 650 °C. The vertical line shows the data of Y₃Fe₅O₁₂ (JCPDS No.83-1027.)

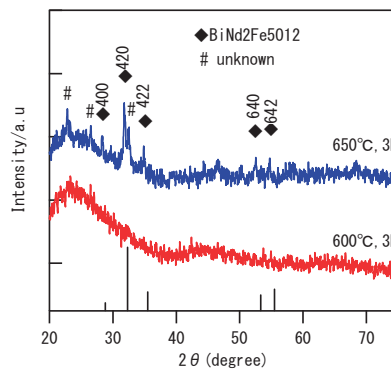


Fig. 4. The XRD spectra of BiNdIG film annealed at 600 °C and 650 °C.

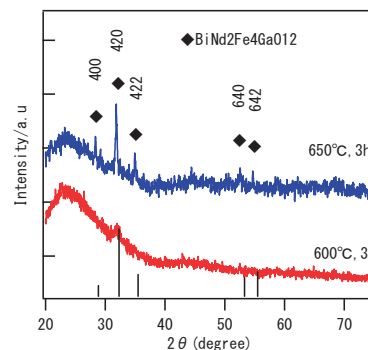


Fig. 5. The XRD spectra of BNGIG film annealed at 600 °C and 650 °C.

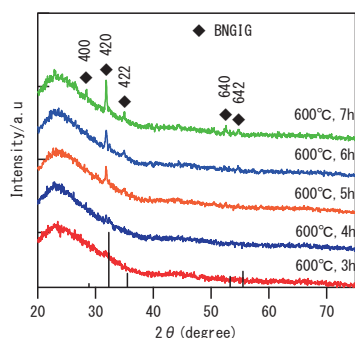


Fig. 6. The XRD spectra of BNGIG film annealed at different annealing time.

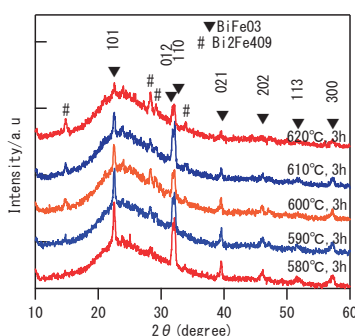


Fig. 7. The XRD spectra of BNGIG film at different annealing temperature.

先行研究で、680°C、1時間の焼成条件では、完全に分解することがわかっている^[6]。また、580°Cにおいては、長時間焼成で、正方晶由来の回折ピークは変化しなかったが、直方晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ による回折ピークが現れはじめた。さらに、600°Cで5時間焼成すると110回折ピークは小さくなった。以上、BFOの結晶化条件は600°C前後で、焼成時間とトレードオフの関係があることを踏まえて、BIG用のバッファ層を導入したBFO-BIGの複合膜の合成条件を検討した。

複合膜の合成条件は、ガラス基板上にBFOを5回コーティングして580°Cで結晶化させたのち、バッファ層として5回コーティングしたBNGIGを結晶化後にBIGを5回コーティングして480°C、3時間の焼成条件で結晶化させた。Fig. 7に示したように3時間の焼成時間で、BFOは630°Cまでの範囲で結晶相が維持できることから、BNGIGの結晶化条件を焼成時間3時間として、610°Cから650°Cの範囲で作製して、結晶相と磁気光学特性を比較した。

複合膜のXRDスペクトルの一例をFig. 8に示す。①はバッファ層をまでの積層膜で625°Cで結晶化させたXRDパターンであり、BNGIGによる回折とBFOによる回折ピークが両方観測できた。②はそのバッファ層上にBIGを成膜したXRDパターンでガーネット構造に由来する回折ピークが大きくなっている。このことから、BIG/BNGIG/BFO複合膜が結晶化できたのが確認された。複合膜のそれぞれの結晶相の回折ピークは、

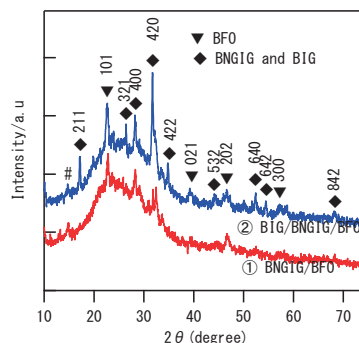


Fig. 8. The XRD spectra of ① BNGIG /BFO and ② BIG/BNGIG /BFO composite film. The annealing temperature of BNGIG is 625°C.

610°Cから640°Cまでは、明瞭に観測できたが、650°Cでは、BFOの回折ピークは観測できず、ガーネット構造の回折ピークも小さくなる結果となった。また、420回折ピークに着目するとバッファ層の結晶化温度が625°Cの膜がもっともシャープかつ大きな強度となった。後述するファラデー効果の結果に関連して、625°Cの焼成条件が結晶性のよいBIGの成膜条件と考えられる。

また、この積層膜の断面の反射電子像をFig. 9に示す。層と層の境界は明確ではないが全体の膜厚は、360nmと見積もられ、1回のコーティングレートは、24nmと算出できる。過去のBIG成膜時に見積もった20–30nmのコーティングレートと一致する。BIG、BNGIG、BFOのそれぞれのコーティングレートが同じであるとするとBIGは、この膜のうち、120nmとなる。

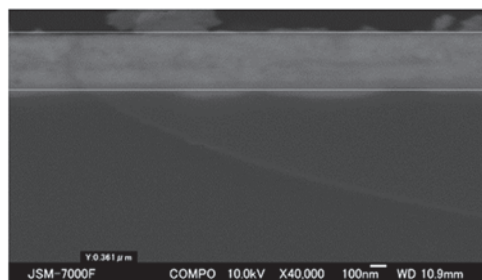


Fig. 9. The cross section reflected electron micrograph of BIG/BNGIG /BFO composite film.

バッファ層を620°C付近で焼成した複合膜のファラデースペクトルをFig. 10に示す。625°Cで作製したバッファ層上のBIGの磁気光学特性が顕著に増大する結果となった。バッファ層の焼成温度と複合膜のファラデー回転角の関係をFig. 11に示す。625°Cにおいて特異的にファラデー効果の増大が観測できる。1ミクロンあたりに換算すると、9.4%/μm@550nm、2.6%/μm@630nmと大きなファラデー回転を示しており、MOSLMとして実装するのに十分か回転性能が得られたと言える。XRDスペクトルから625°Cでバッファ層を作製した複合膜のガーネットの回折ピークが大きいことから、

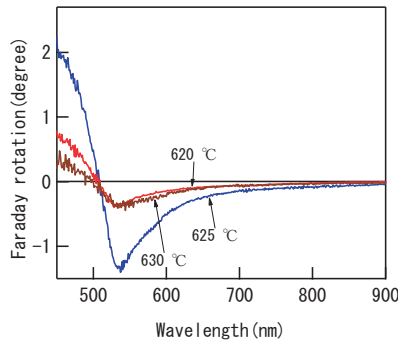


Fig. 10. The Faraday spectra of BIG/ BNGIG/ BFO composite film. The 620°C, 625°C, 630°C are the annealing temperatures of buffer layer.

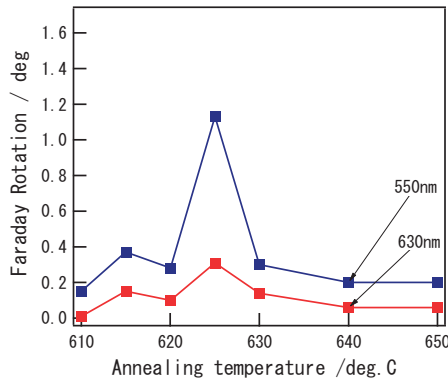


Fig. 11. The Faraday rotation of BIG/ BNGIG/ BFO composite films at the wavelength of 550 nm and 630 nm, respectively. The x axis describes the annealing temperatures of BNGIG buffer layer.

BIGの結晶性をもっともよくなるのがファラデー効果の大きさにも反映していると考えられる。しかしながら、単相のBNGIG膜では、650°C、3時間の焼成条件でガーネット構造による回折ピークが明瞭に現れることを考えると、625°C付近の狭い温度域のみで顕著に磁気光学効果が大きくなる原因は現時点で明らかではない。また、単層BIG膜では、8°/μm@630nm程度回転する特性を示す膜を合成できているので^[7]、最適な結晶化条件を今後、調べていく必要がある。

結論

本報告では、ガラス基板上にBiFeO₃とBiFe₃O₁₂を積層させたモノリシックな強誘電-強磁性複合膜を合成することを目的とした。ガーネットのバッファ層焼成温度を制御すれば、強誘電相の分解を抑制しながら、空間変調に適用可能な特性を持つ磁気光学効果の大きなガーネット薄膜を合成できるようになった。

謝辞 これらの研究は、名古屋工業大学大学先進セラミックス研究センター材料機能研究グループで研究を行って卒業した高井龍一氏（現東海理化）、古賀元氏（元

住友電装）との研究成果に基づくものです。ここに感謝します。また、本学技術職員の石原真裕氏、日比野寿氏に電子顕微鏡による評価でお世話になりました。強誘電性特性評価に関して名古屋工業大学・五味學名誉教授、静岡大学・鈴木久男名誉教授、坂元尚紀准教授にお世話になりました。ここに感謝いたします。

References

- [1] 原勉, 光学 **43** (1), (2014) pp.21-26
- [2] 西村一寛, 井上光輝, 磁気光学効果を用いた空間光変調器, 日本応用磁気学会誌 **26** (5), (2002) pp.729-737.
- [3] Bhushan, A. Basumallick, S. K. Bandopadhyay, N. Y. Vasanthacharya and D Das, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 065004
- [4] Yan, J.; Gomi, M.; Yokota, T.; Song, H. Appl. Phys. Lett. **102**, (2013), 222906.
- [5] N. Adachi, K. Hayashi, Y. Kiba and T. Ota, Annual report of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, **9** (2021 July), pp.6-10.
- [6] 高井龍一：名古屋工業大学修士論文。(2015).
- [7] N. Adachi and T. Ota, Journal of the Ceramic Society of Japan **122** [1] (2014), pp.40-43.