

# 有機金属分解法によるビスマスフェライト強誘電-強磁性複合膜の合成

安達信泰・古賀 元

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 Composite Thin Films prepared by metal organic decomposition technique

Nobuyasu Adachi, Tsukasa Koga

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

The  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (BIG) and  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) composite films were prepared on glass substrate by metal organic decomposition (MOD) technique for the application of magnetic spatial light modulator. In order to crystallize BIG, the  $(\text{BiNd})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  (BNGIG) was inserted as buffer layer. The Faraday rotation of BIG/BNGIG/BFO composite films strongly depend on the crystallized temperatures of buffer layer ( $T_B$ ). The best magneto-optical performance of the composite films were realized at the temperatures  $T_B$  between 620 and 630 degreeC.

### 1. はじめに

情報通信技術 (IT) 社会において、光ファイバーを経由する光通信と GHz 帯での高周波を利用した無線通信の組み合わせは、21 世紀では必須技術である。処理する情報量の増大にともない、それらに用いる光デバイスのひとつとして利用されるものとして、空間光変調器 (spatial light modulator : SLM) が挙げられる。SLM は、素子が二次元配列され、各素子で、光の位相変調を行う変調器である。現在、レーザー加工やレーザーマーキング、収差補正などの補償光学、光マニピュレーション技術による光ピンセット、フェムト秒レーザーのパルス整形など様々な分野で応用されている。また、ホログラム像を動画化した 3D ディスプレイにも応用が期待されている<sup>[1-2]</sup>。すでに実用化されている SLM に液晶 SLM があるが、動作速度は kHz オーダーで遅く、また、液晶の耐用年数は一般的に 10 年以下と限度がある。それに対して、磁性体セラミックスによる磁気光学効果を利用した空間光変調器 (MOSLM) は、化学的安定性はもちろんのこと、スイッチングスピードに関わる磁化反転速度は GHz オーダーまでにおよぶ。初めて MOSLM が提案されたのは、1970 年代にさかのぼる。その後、Litton 社から商用化された<sup>[2]</sup>。ただし、駆動電流が大きいことから、素子の集積化には至らなかった。その後、豊橋技術大学の井上・高木らの研究グループが強誘電材料の PZT と磁気光学材料の Bi 置換 YIG ガーネットを組み合わせ、圧電効果による磁気光学効果の制御による MOSLM を作り、試作器で 3D ディスプレイのデモン

ストレーションを行っている<sup>[3]</sup>。

Bi 置換磁性ガーネットに関して、我々の研究グループは、スパッタ法やパルスレーザー蒸着 (PLD) 法、液層エピタキシー (LPE) 法による合成を行ってきており、最近では有機金属分解 (MOD) 法を用いた磁性ガーネットの作製に取り組んでいる。現在は、ガラス基板へのビスマス完全置換鉄ガーネット  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (BIG) 薄膜の合成に成功しており<sup>[4]</sup>、高価な単結晶基板を用いず、緩衝層を導入することで、ガラス基板のほか、シリコンやサファイア等、他の電子デバイスで用いられている基板にも成膜できるようになった。磁性ガーネット中、最大の磁気光学効果をもつ BIG は、600°C 以上では、容易に熱分解してしまうため、LPE 法のような高温融液成長による合成ができなかったが、MOD 法では、500°C 以下の熱処理条件で BIG を結晶化できることが明らかになっている。そこで本研究では、この MOD 法を用いたビスマスフェライトの合成に関して、溶液の BIG の化学量論組成を変えると、強誘電物質として知られる  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) となることに着眼し、磁気光学薄膜 BIG と強誘電薄膜 BFO を組み合わせた MOSLM を MOD 法により作製可能か検討することとした。BFO バルク体は、1970 年代では大きな強誘電性を得ることができなかったが<sup>[5]</sup>、 $\text{SrTiO}_3$  (STO) 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた薄膜が正方晶に近い構造を持ち、 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  という大きな自発分極値を持つことが報告され、以来、強誘電体材料として盛んに研究が行われてきた<sup>[6]</sup>。その後、強磁性を示すことで強誘電、

強磁性というマルチフェロイック材料として注目を集め、研究が精力的に続けられているが、リーク電流が大きくなってしまふ等の問題があり実用化には至っていない。我々は、マルチフェロイックとしてBFOを作るよりも、強磁性薄膜との複合化を考え、強誘電-強磁性複合膜としてMOSLMへの応用を考えた。現時点で、MOD法を用いたBFO薄膜の合成において、Fig.1に示すように、ガラス基板に、 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に及ぶ強誘電特性を我々は実現しているが<sup>[7]</sup>、この報告では、BFOの成膜プロセスの最適化は、他の論文等で詳述することとして触れず、複合膜のBIG薄膜の最適化について述べることにする。溶液の組成を変えたスピニングにより、同一基板にボトムアップ方式でモノリシックに複合化できることは、デバイス作製プロセスの簡略化や素子を微細加工するためにも利点がある。

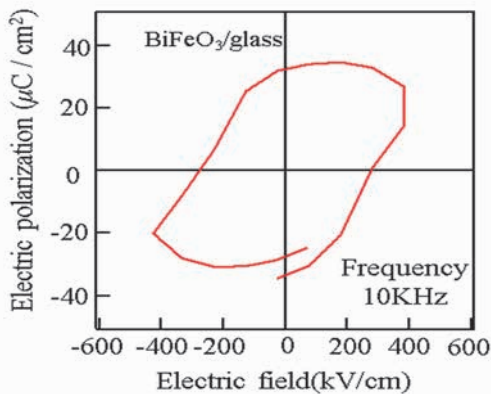


Fig.1. Room temperature ferroelectric (P-E) hysteresis curve of BFO on glass substrate.

## 2. 実験

ガラス基板にBFOは、自己組織化して結晶化するが、BIGを複合化するには、BFO上にガーネット構造を持つバッファ層が必要である。多くのバッファ層の最適結晶化温度は650℃以上にあるが、ガラス基板上のBFOは600℃で一部分解を始め、650℃で完全に分解することが分かっている<sup>[8]</sup>。そこで今回、BIG-BFO複合膜を作製するために比較的結晶化温度の低いバッファ層を選定するため、 $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (以下BiYIGと略)と $\text{BiNd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (以下BiNdIG)、 $\text{BiNd}_2\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$  (以下BNGIG)の三種類のバッファ層を比較することとした。

すべての薄膜はMOD法により成膜し、溶液の組成、結晶化温度は、各層に適正な温度で行った。薄膜の育成手順の概略図をFig.2に示す。基板はガラス基板(Corning社製、Eagle XG)を使用し、強誘電薄膜、バッファ層、磁性ガーネット薄膜の順で成膜した。

## 3. 結果と考察

Fig.3 (a) に示すようにBiYIGは本焼成温度が650℃

のとき、一部結晶化を始まる程度で、Fig.3 (b)、(c)からBiNdIGとBNGIGは650℃のとき、それぞれ結晶化することがわかる。但し、BiNdIGは複数の二次相(#)

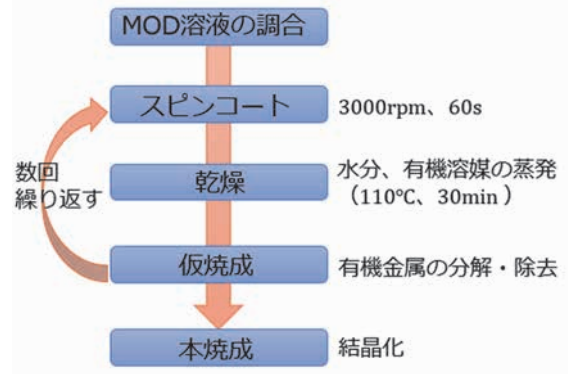


Fig.2. Flow chart of preparation process with the MOD technique.

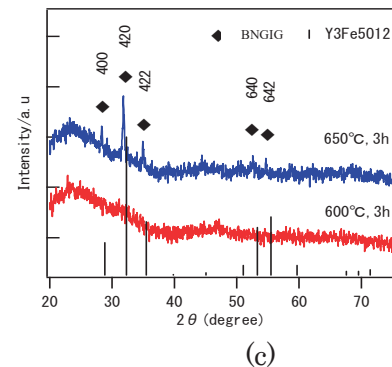
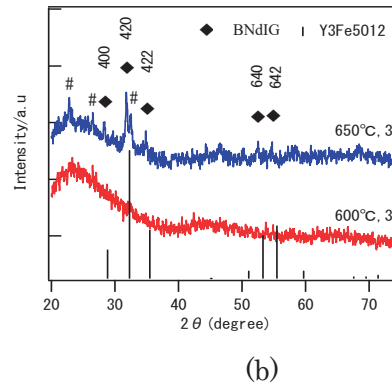
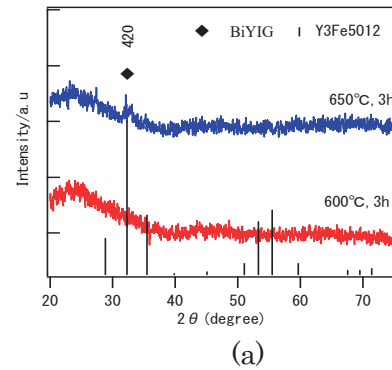


Fig.3. XRD spectra of (a) BiYIG, (b) BiNdIG and (c) BNGIG buffer layers.

も同時に析出する。以上のことから、BFO上に挿入するバッファ層として、比較的低温で単一相として結晶化するBNGIGを選択した。

ただし、BFOは、Fig. 4に示すXRDパターンの焼結温度依存性からわかるように焼結時間3時間の条件下で、590℃までは分解されず、600℃以上になると徐々に分解が進行していることがわかる。また、590℃以上になると、二次相として $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (#)が成長し始める。一方、BNGIGは、Fig. 5に示すように3時間の焼成時間のもとで、600℃で一部結晶化を始め、610℃以上で十分に結晶化する。BFOを分解させずにバッファ層を導入することは、現時点で難しい。そこで、BFOを部分的に分解することを許容し、バッファ層上にBIGを成膜するための最適なバッファ層の成膜条件を探索することとした。BFOとBIGに関しては、単層膜での最適化条件とした。すなわち、BFOに関して、1時間580℃の本焼成を行い、BIGは、3時間480℃の本焼成を行い作製した。バッファ層のBNGIGに関して、焼成時間を3時間として焼成温度 $T_B$ を最適化することとした。

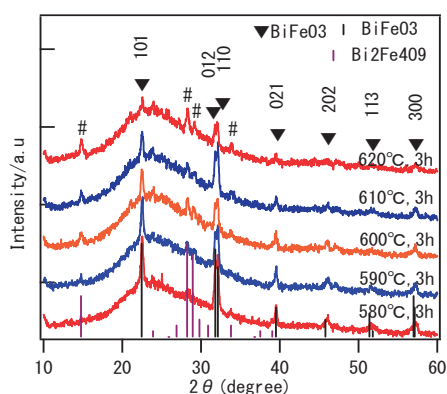


Fig.4. The XRD spectra of BFO with different sintering temperatures.

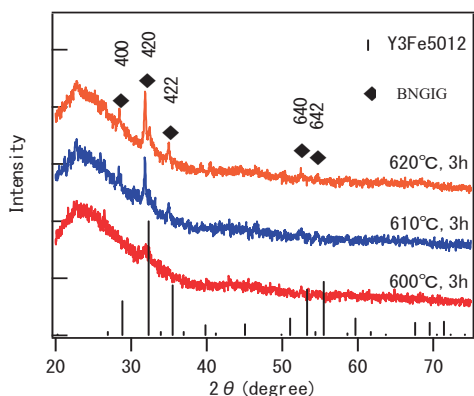


Fig.5. The XRD spectra of BNGIG with different sintering temperatures.

$T_B = 610, 625, 650$ ℃におけるBIG/BNGIG/BFO複合膜のファラデー回転をFig.6に示す。どの試料も、長波長から530nmに向かって負のファラデー回転が増大し、500nm以下で正に反転する。符号の反転は、誘電率の非対角成分の分散関係の波長依存性によるもので、Bi置換型磁性ガーネットに典型的に現れる。特徴的なのは、610℃と650℃では、ファラデー回転は示すものの、その大きさは小さい $T_B = 625$ ℃の試料のみ、顕著にファラデー効果が増大していることがわかる。 $T_B = 610$ ℃、650℃では、後述するようにガーネット相による回折ピークが小さい。バッファ層の結晶化が不十分あるいは、分解すると、その上に成膜するBIGの結晶化が不十分となり、ファラデー回転が小さくなる原因と考えられる。複合膜の550nmにおけるファラデー回転角の $T_B$ 依存性をFig.7に示す。

$T_B = 625$ ℃近辺にBIGのファラデー回転が顕著に増大する狭い温度域がある。単層膜としてBNGIGを結晶化させるとFig.1(c)で示したように650℃では結晶化が十分に起こるが、この温度でバッファ層を結晶化させるとBIGの特性が劣化することになる。Fig.8に異なる

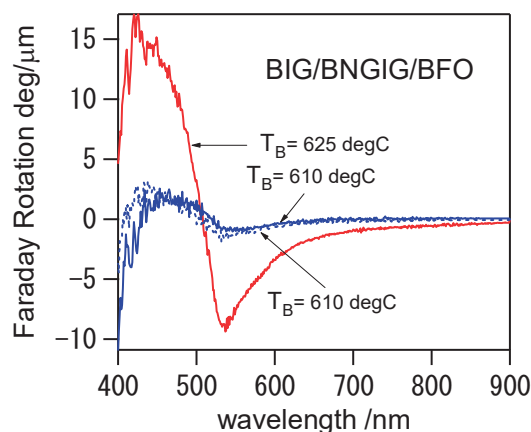


Fig.6. The Faraday spectra of BIG/BNGIG/BFO composite films with different temperatures  $T_B$ .

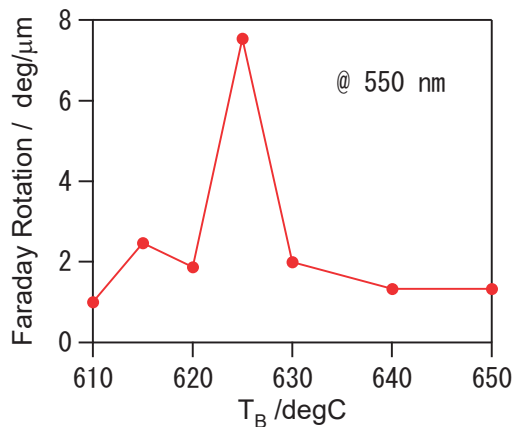
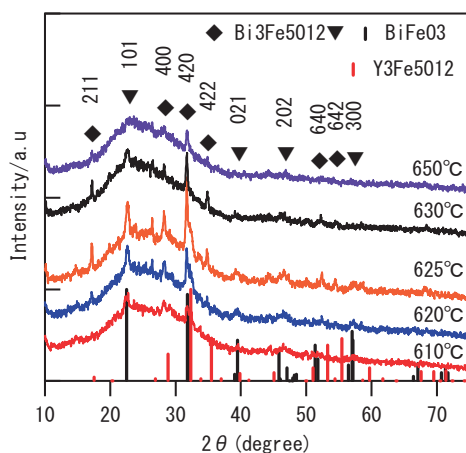


Fig.7. The Faraday rotations at the wavelength of 550nm of BIG/BNGIG/BFO composite films with different temperatures  $T_B$ .

$T_B$  における BIG/BNGIG/BFO 複合膜の XRD スペクトルを示す。ガーネット相からの回折ピークのうち低角側に現れるピークが BIG によるものと考えられるが、 $T_B=625^\circ\text{C}$  の条件で成膜した試料では、例えば 420 反射のピーク強度が大きく現れている。試料の大きさを統一して測定していないので、厳密には、回折強度の絶対値の比較は難しいが、BIG の結晶化温度を  $480^\circ\text{C}$  と統一して成膜した場合に、バッファー層の結晶化温度  $T_B$  が BIG の結晶性に影響することは、結論付けられる。はっきりした原因は、これから調べる必要があるものの、単層膜での最適な結晶化条件とは異なる温度、それも  $10^\circ\text{C}$  単位の温度域に  $T_B$  の最適条件があることをこれらの結果は示している。



**Fig.8.** The XRD spectra of BIG/BNGIG/BFO composite films with different  $T_B$  temperatures.

#### 4. まとめ

磁気空間変調器等への応用を目的に、MOD 法を用いて、BIG/BNGIG/BFO 複合膜をガラス基板上に作製した。すでに過去の研究にて最適化した BFO、BIG の成膜条件はそのままにして、BIG のバッファー層として比較的低温で結晶化する BNGIG を導入し、BFO に与えるダメージを最小限にとどめるようにし、BIG の持つ巨大な磁気光学効果が十分発揮できるようなバッファー層の結晶化温度の最適化を行った。その結果、 $T_B$   $625^\circ\text{C}$  付近の狭い温度領域でのみ、BIG の磁気光学効果は顕著に増大することが明らかになった。

#### References

- [1] H. Takagi, A. Tsuzuki, K. Iwasaki, Y. Suzuki, T. Imura, H. Umezawa, H. Uchida, K. H. Shin, M. Inoue, "Multiferroic Magneto-Optic Spatial Light Modulator with Sputtered PZT Film", *Journal of the Magnetic Society of Japan* **30**, (2006) pp.581-583
- [2] J. K. Cho, S. Santhanam, T. Le, K. Mountfield, D. N. Lambeth, D. Stancil and W. E. Ross: "Design, fabrication,

switching, and optical characteristic of new magneto-optic spatial light modulator", *J. Appl. Phys.* **76** (1994) pp.1910-1919.

- [3] Hiroyuki TAKAGI and Mitsuteru INOUE, "New Spatial Light Modulator with Magneto-Optic Effect", *KOGAKU* **42** (2013) pp.20-25
- [4] Y. Kiba, N. Adachi, K. Hayashi, T. Ota. "Crystalline and magneto-optical properties of  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  fabricated on glass substrate for high frequency electromagnetic field sensor", the 54th Symposium on Basic Science of Ceramics, 1D05 (2016)
- [5] M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas and S. V. Suranarayana, "Ferroelectricity in a pure  $\text{BiFeO}_3$  ceramic", *Appl. Phys. Lett.* **76**, (2000) pp.2764-2766.
- [6] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, et.al, "Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures" *Science* **299**, (2003) pp.1719-1722
- [7] R. Takai, Y. Kiba, T. Ota, N. Adachi "Fabrication and characterization of ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  films by Metal Oxide Decomposition method", Annual Meeting 2016, Jpn. Ceramics Soc. 3E05 (2016)
- [8] R. Takai, Master Thesis of Nagoya Institute of Technology (2016)