

ビスマス-鉄系マルチフェロイック薄膜の 特性改善への材料学的アプローチ

木村 秀夫* Zhenxiang Cheng**
Hongyang Zhao*** Xiaolin Wang****

1. はじめに

マルチフェロイック (Multiferroic) とは、単一相の中で複数のフェロイック【強誘電性、(反または弱)強磁性、強弾性等】効果を発現する一連の物質・材料のことである。主として強誘電性と(反または弱)強磁性秩序を同時に発現する電気磁気効果を持つ強磁性強誘電体を指すことが多い⁽¹⁾⁽²⁾。電気と磁気を結びつけることが可能なため、応用が期待されている。最も実用化に近いマルチフェロイック材料は、室温よりキュリー温度、ネール温度が高い BiFeO_3 である ($T_C = 1103 \text{ K}$, $T_N = 643 \text{ K}$)⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。後述するように、 BiFeO_3 では合成条件によりペロブスカイト型構造が異なるが、菱面体晶系あるいは擬立方晶系(立方晶系に近い正方晶系)としての $[001]_h$ や $[111]_c$ 方位に沿って G タイプ反強磁性スピン配置が生じている。室温では菱面体晶系の場合 $[110]_h$ 方位に沿って 62 nm 周期の長周期磁気構造が現れるため、バルクでは巨視的な磁化はキャンセルされるが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、薄膜ではこのような長周期磁気構造は存在しない⁽⁸⁾。また本来は反強磁性であるが、薄膜ではスピンキャンティング(反平行からのずれ)により弱強磁性として観察される。 BiFeO_3 は強誘電性を利用した強誘電体メモリデバイスとしての応用が期待されるが、リーク電流が大きいため良好な強誘電特性を得ることはバルク、薄膜ともに困難である。リーク電流の原因としては、酸素の格子欠陥と複数の価数を持つ鉄イオンにより浅い準位が生成す

るためと考えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

我々はリーク電流の抑制と強磁性特性の改善を目的に、薄膜に対しての添加効果を調べ、バッファ層の導入⁽¹¹⁾及び複数元素の共添加⁽¹²⁾がリーク電流の減少に有効であることを明らかにした。さらに、薄膜の場合に重要な基板について検討し⁽¹³⁾、強磁性強誘電体どうしの二層膜形成について試みてきた⁽¹⁴⁾。本稿ではこれらを含め、材料学の立場からマルチフェロイック薄膜についての著者らの研究について紹介する。

薄膜の成膜法は主にパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) で、光源は Nd:YAG レーザー第 3 高調波 (355 nm) である。Bi が蒸発しやすいため、出発原料としてのターゲットは 10 mol% 程度 Bi 過剰組成で、固相法により作製されている。主に使用されるのは Si 単結晶系基板で、Pt/Ti/SiO₂/Si 構造が一般的である。Pt は下部電極で、この上に成膜する。通常は 3 Pa 程度の酸素フロー中、823–873 K で成膜後、冷却される。結晶相は X 線回折で調べられ、メタルマスクを用いて薄膜に Pt をコーティングし、これを上部電極として下部電極との間でコンデンサを形成させて室温で電気特性が評価される。膜厚が重要となるが、段差計や透過あるいは走査電子顕微鏡を用いて測定される。また、強誘電特性測定には強誘電体テスターが、磁気特性測定には VSM (試料振動型磁力計: Vibrating Sample Magnetometer) や SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) が使用される。なお、特性評価の温度は特に断らない限り室

* 物質・材料研究機構応用結晶科学グループグループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

** Future Fellow of ARC, University of Wollongong, Australia: Institute for Superconducting and Electronics Materials

*** 物質・材料研究機構応用結晶科学グループ外来研究者, 日本学術振興会外国人特別研究員

**** Professor, University of Wollongong, Australia: Institute for Superconducting and Electronics Materials

Materials Science Approach for Improvement of Bismuth-Iron Base Multiferroic Thin Films; Hideo Kimura*, Zhenxiang Cheng**, Hongyang Zhao*, Xiaolin Wang** (*Crystal Science and Technology Group, National Institute for Materials Science, Tsukuba.

**Institute for Superconducting and Electronics Materials, University of Wollongong, Australia)

Keywords: *multiferroic materials, bismuth ferrite, thin films, doping, double layer, Si substrate, oxide substrate*

2010年2月1日受理

温(300 K)である。

2. 強誘電体バッファ層の導入効果⁽¹¹⁾

半導体、酸化物薄膜では、二層膜を用いた特性改善が行われている。たとえば、基板との格子不整合を改善するためのバッファ層の導入である。マルチフェロイック薄膜でも同様で、ここでは強誘電体 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ と強磁性強誘電体 BiFeO_3 との二層膜を取り上げる。まず $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 膜を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に成膜し、さらに BiFeO_3 膜を成膜して二層膜とする。

図1は、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に成膜した $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜表面の AFM 像である。表面はほぼ平坦で、 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 、 BiFeO_3 膜は多結晶膜である。 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 膜の膜厚は 290 nm で [117]_h 方位の配向があり、 BiFeO_3 層の膜厚は 200 nm で [012]_h 方位からわずかに傾いている。

図2では、分極ヒステリシス曲線を単層膜の場合と比較する。二層膜の場合は膜どうしの干渉のため厳密な膜厚の定義は困難なため、電界 E ではなく電位差 V で表している。残留分極 $2P_r (=P_r^+ - P_r^-)$ は $71.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、膜厚を考慮した抗電界 E_c は $148 \text{ kV}/\text{cm}$ で、 $2P_r$ は $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 単層膜の値より向上するが、 E_c は単層膜の値より悪化する。 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 膜の構造は単層膜と二層膜ではほとんど変化しないため、分極ヒステリシス曲線の変化は BiFeO_3 膜の影響と考えられる。文献では BiFeO_3 バルクの P_r^+ 値は薄膜と異なり $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり⁽⁵⁾、 BiFeO_3 単層膜の P_r^+ 値も $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と小さいが、これは図2の曲線の丸い形状からわかるように大きなリーク電流のためである。

本来 BiFeO_3 は大きな分極を持つが、バルクや単層膜ではリーク電流が大きく、複数の Fe イオン価数のため分極が小さく観察される。しかし $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜とすることで $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 膜が電極からの

電荷移動をブロックし、リーク電流が抑制されて大きな分極が得られる。

図3は、 $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜の疲労特性(残留分極 P_r^+ , P_r^- の分極反転に伴う変化)である。疲労により P_r^+ , P_r^- はともに減少するが、 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 単層膜の場合より二層膜の疲労特性は若干劣る⁽¹⁵⁾。疲労は酸素欠陥と電荷の移動に起因し、 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 膜中の $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層はこれらの長距離移動に対するバリアの役割を持ち、通常の ABO_3 ペロブスカイト構造とは異なる移動形態をとるようである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。疲労特性は主に BiFeO_3 膜

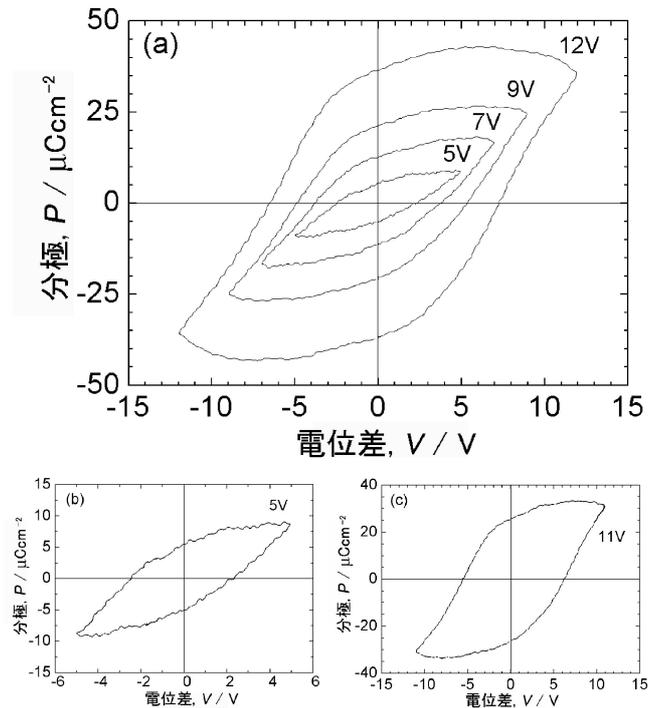


図2 (a) $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜における分極ヒステリシス曲線⁽¹¹⁾。(b) $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 単層膜、(c) BiFeO_3 単層膜の場合。

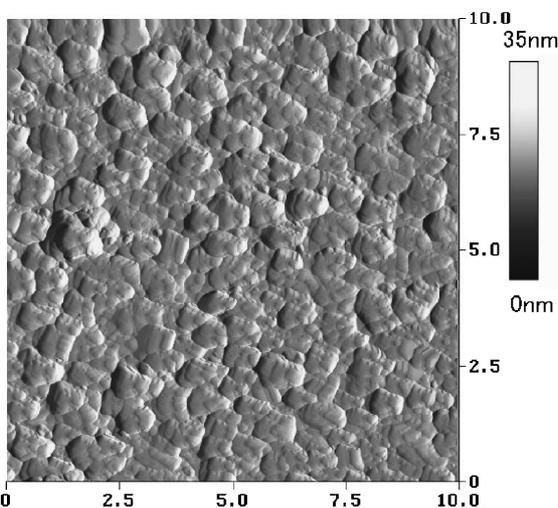


図1 $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜表面の AFM 像⁽¹¹⁾。スケール単位は μm 。

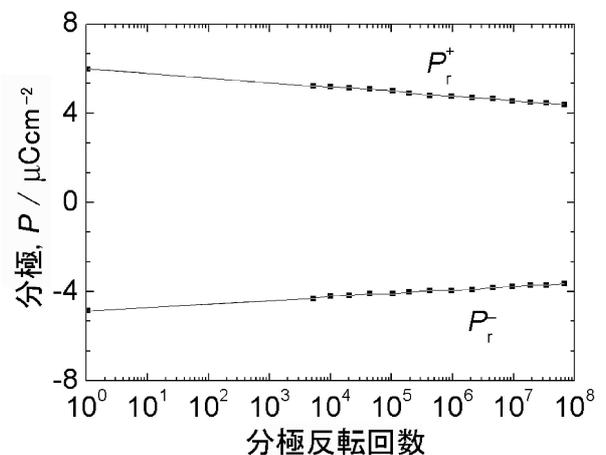


図3 $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_{2.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{12}$ 二層膜の疲労特性⁽¹¹⁾。

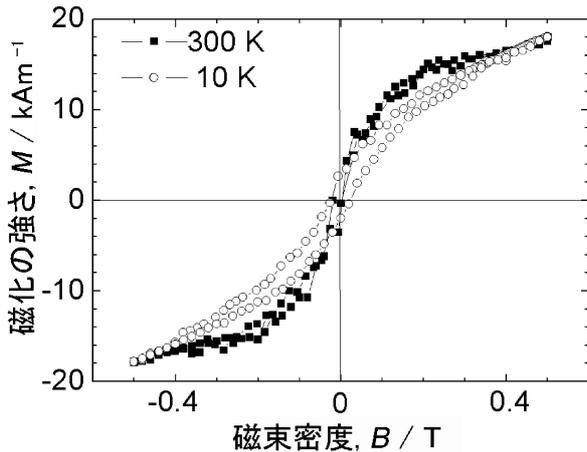


図4 BiFeO₃/Bi_{3.25}Sm_{0.75}Ti_{2.98}V_{0.02}O₁₂ 二層膜の磁気ヒステレシス曲線⁽¹¹⁾. 10 K と 300 K の場合.

に依存し, Bi_{3.25}Sm_{0.75}Ti_{2.98}V_{0.02}O₁₂ 膜の影響は小さい.

二層膜とすることで磁気特性も変化する. 10 K と 300 K における BiFeO₃/Bi_{3.25}Sm_{0.75}Ti_{2.98}V_{0.02}O₁₂ 二層膜の磁気ヒステレシス曲線を図 4 に示す. 300 K での残留磁化の強さは 17.5 kA/m で, この値は SrTiO₃ 基板上での BiFeO₃ 単層膜の値 5 kA/m や Pt/Si 基板上での値 3 kA/m よりも大きい. なお, 10 K においても 0.5 T の磁束密度では磁化は飽和しない.

3. La 及び Nb の共添加効果⁽¹²⁾

共添加効果は, 磁気特性よりも強誘電特性においてよく観察される. Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上の BiFeO₃ 膜は空間群 R3c の菱面体晶系構造を示し, 従来報告されている空間群 P4mm の正方晶系構造ではない⁽¹⁸⁾. Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 膜では菱面体晶系が保たれるが, Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ 膜では正方晶系である. La, Nb を共添加した Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.99}Nb_{0.01}O₃, Bi_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.99}Nb_{0.01}O₃ 膜はそれぞれ菱面体晶系, 正方晶系となる. La 添加 BiFeO₃ 膜はバルクと同様の構造となるが, Nb 添加 BiFeO₃, Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 膜の場合, バルクと異なり大きな菱面体晶系歪みは生じず正方晶系となる. また配向も異なり, BiFeO₃ 膜では [012]_h 方位でエピタキシャル成長するが, 添加膜では菱面体晶系での [001]_h 方位または正方晶系での [111]_t 方位への配向が見られる. ただし, Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ 膜では [111]_t 方位よりも [101]_t/[110]_t 方位への配向をしやすい.

図 5 は, 種々の添加を行った BiFeO₃ 膜の分極ヒステレシス曲線である. BiFeO₃ では 2P_r は 135 μC/cm² で, リーク電流が大きい分極ヒステレシス曲線は丸みを帯びる. これに対して Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 膜では自由移動電荷が減少するため 2P_r は 137 μC/cm² と増加し, 分極ヒステレシス曲線の丸みも改善する. Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ 膜でも 2P_r は 145 μC/cm² まで増大する. さらに Bi_{0.9}La_{0.1}Nb_{0.01}Fe_{0.99}O₃ 膜では 2P_r は 142 μC/cm² となり, Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 膜と比べて分極ヒステ

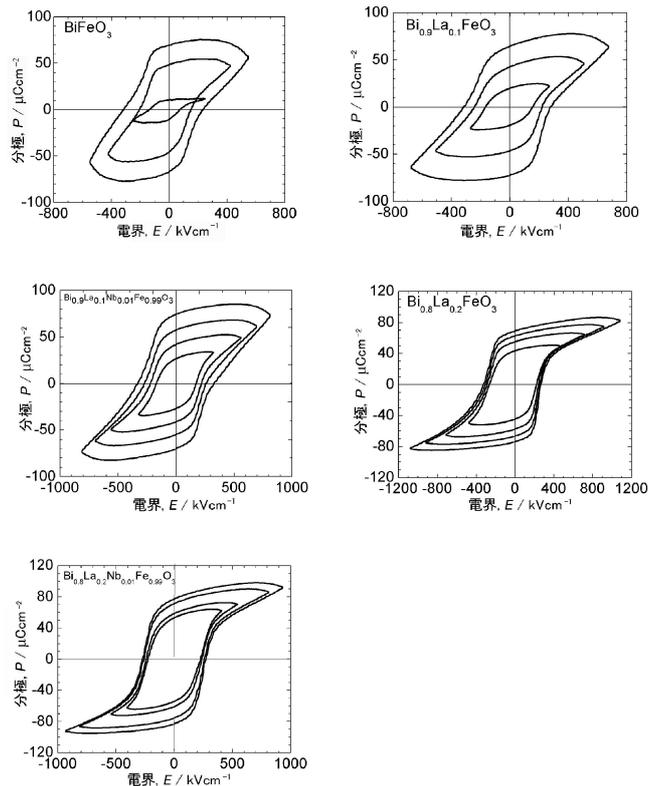


図5 種々の添加 BiFeO₃ 膜の分極ヒステレシス曲線⁽¹²⁾. 基板は Pt/Ti/SiO₂/Si.

レシス曲線の丸みはほぼ消える. Bi_{0.8}La_{0.2}Nb_{0.01}Fe_{0.99}O₃ 膜では 2P_r はさらに増大し, 160 μC/cm² となる. 分極ヒステレシス曲線の形状も強誘電体的な角形となり, E_c も La, Nb 共添加により増大する.

また La 添加により BiFeO₃ 構造は安定化し, バルクで観察される Fe リッチ相 Bi₂Fe₄O₉ の生成が抑制される⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Fe リッチ相の生成は薄膜の化学組成を変化させ, 酸素欠陥の発生並びに Fe イオンの価数を変化させる. BiFeO₃ における酸素欠陥は自由移動電荷の原因となり, 異なる価数のイオンはリーク電流の原因となる. たとえば, Fe²⁺-O-Fe³⁺ チェーンにおいて価数の変動により電荷は移動する. したがって, La, Nb 共添加では La 単独添加よりも電荷移動は小さい. また, La 添加と比べて Nb 添加のほうが Fe との価数差が大きく, 酸素欠陥発生の程度も小さい.

La 添加と La, Nb 共添加との比較は完全な分極反転が困難であるため難しいが, 残留分極特性の改善は明らかである. 特性の改善は主に添加膜の絶縁特性が向上するためで, 添加による構造歪のためではない.

また, 残留分極の改善は薄膜の配向からも説明される. 添加 BiFeO₃ 系薄膜では, 菱面体晶系や正方晶系としての自発分極方位は [001]_h または [111]_t 方位として知られ, Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上での BiFeO₃ 膜の優先成長方位は, 菱面体晶系で [012]_h 方位であり, 分極の最大方位である [001]_h 方位からは大きくズレている. Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 膜や Nb 共添加膜

では優先成長方位は $[001]_h$ であり、自発分極方位と一致する。 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ 膜、特に $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜では優先成長方位は $[111]_t$ であり、自発分極方位での優先成長は分極特性の改善に大きく寄与する。

誘電率の周波数特性では、次のように観察される。図6は、 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 、 BiFeO_3 膜での誘電率実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の周波数特性である。添加により ϵ' の周波数特性は変化し、 ϵ'' も減少する。薄膜は、Nb添加の有無から二つのグループに分けられる。Nb無添加膜では ϵ'' が大きく ϵ' が小さい。一方Nb添加膜は ϵ' が大きく ϵ'' が小さい。これは、Nb添加では薄膜の自由電荷密度が大きく減少するのに対してLa添加ではほとんど減少せず、自由電荷密度が減少する結果、Nb添加 BiFeO_3 膜は完全に飽和した分極ヒステリシス曲線を示す。

実用においては、繰り返し劣化を示す疲労特性も重要である。図7には、 10^7 回の分極反転を繰り返して疲労した薄膜の分極ヒステリシス曲線を、疲労前の曲線と比較して示す。疲労特性は $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 膜では悪いが、Nbを添加することで大きく改善される。疲労は主に酸素欠陥の移動・再配置及び分極反転におけるドメイン壁での電荷トラップに起因し、Feと比較して価数が大きく異なるNbの添加によって自由電荷密度が減少することになるため、疲労特性が改善するも

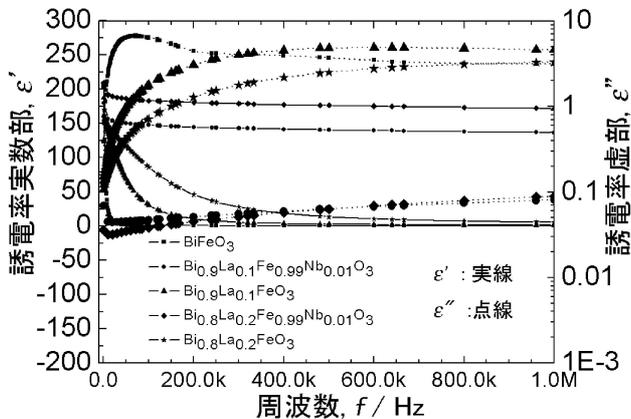


図6 100 Hz から 1 MHz までの誘電率実部と虚部の周波数特性⁽¹²⁾。実線は実部 ϵ' 、点線は虚部 ϵ'' 。

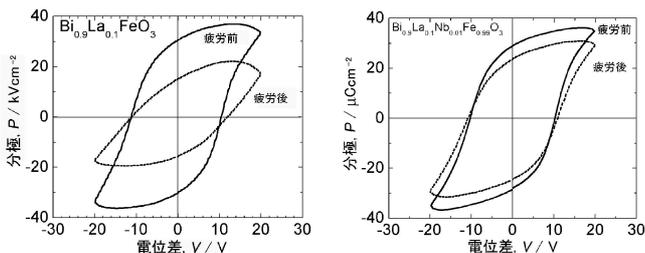


図7 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜の疲労による分極ヒステリシス曲線の変化⁽¹²⁾。分極反転回数： 10^7 回。

のとされている。

300 K での薄膜の磁気特性では、基板に起因する反磁性が観察されるにも関わらず、Nb, La 共添加 BiFeO_3 膜においては強磁性が観察されている。これは、過去の La 添加 BiFeO_3 バルクでの観察結果と同様である⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

4. 基板の効果⁽¹³⁾

電気磁気特性は電極ともなる基板にも影響されるため、 LaNiO_3/Si 、 IrO_2/Si 基板を用いて $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜に与える基板の効果を比較する。

LaNiO_3 はペロブスカイト型構造だが、 IrO_2 はルチル型構造である。この構造の相違のため、基板上の La, Nb 共添加 BiFeO_3 膜は異なる晶癖を示す。 LaNiO_3/Si 基板の $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜は、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ (012) 面と LaNiO_3 (001) 面の格子整合から、(012) 面の晶癖を示す。一方で IrO_2/Si 基板の場合は、晶癖は観察されない。 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板の場合、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜は Pt (111) 面との格子整合から (202) 面、(006) 面の晶癖を示す。通常 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜の晶癖は基板以外に成膜条件にも依存するが、同じ成膜条件では薄膜試料の晶癖は基板に依存する。つまり、下部電極がペロブスカイト型構造である LaNiO_3 の場合、 IrO_2 の場合よりもエピタキシャル成長しやすい。

上部電極が Pt で下部電極が LaNiO_3 または IrO_2 の場合の $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜の分極ヒステリシス曲線を図8に示すが、 LaNiO_3 電極での $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜では分極ヒステリシス曲線は飽和する。しかし、 IrO_2 電極での $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜では異なり、電界を上げて分極ヒステリシス曲線は飽和しない。大きな $2P_r$ が得られているが、分極ヒステリシス曲線は丸みを帯び、リーク電流の寄与がある。 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜と LaNiO_3 電極は、膜と電極との間にリーク電流を減少させる良好な界面を形成する。どちらの電極でも分極ヒステリシス曲線は正の方向にシフトするが、このようなシフトはヘテロエピタキシャル成長させた強誘電体薄膜においてよく見られ、極めて薄い界面層が強誘電体と非分極反転薄層との間に形成され、自由電荷が集合して界面バイアスが発生するためと説明される⁽³⁾。異なる

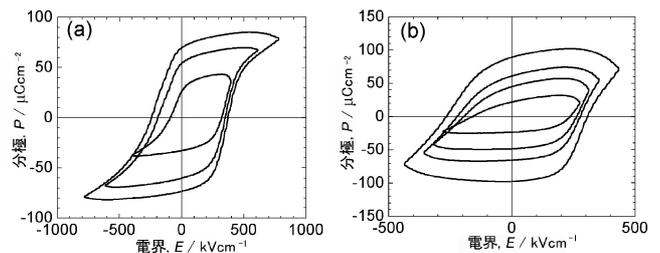


図8 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜の分極ヒステリシス曲線⁽¹³⁾。上部電極は Pt、下部電極は、(a) LaNiO_3 電極、(b) IrO_2 電極。

る上部・下部電極は異なる界面層を形成し、これはコンデンサとして電氣的に非対称構造を持つことから、非対称な分極ヒステレシス曲線を形成する。上部、下部とも Pt 電極の場合、非対称性は観察されない⁽¹²⁾。

図 9 は、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜における疲労特性である。LaNiO₃ 電極の場合は大きな疲労を示すが、IrO₂ 電極の場合はほとんど疲労しない。同様に、Pt 下部電極の場合にも $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜は大きな疲労抵抗を示すことが知られている⁽¹²⁾。このように疲労特性は電極にも依存し、ドメイン壁によるピンニング、界面層の形成、90°ドメイン形成による内部ストレスの発生等が主な原因と推定されている⁽²¹⁾。 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜と LaNiO₃ 電極との界面における酸素欠陥の移動とトラップによるドメイン壁ピンニングが疲労抵抗に重要な役割を果たすが、疲労抵抗が小さいことは何らかの界面層の形成を促進し、LaNiO₃ 電極では分極ヒステレシス曲線のシフトが生じる。IrO₂ 電極でも界面層の形成が予想されるが、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 構造は $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3/\text{LaNiO}_3$ 構造よりリーク電流が大きく、界面層は異なる特性を持つ。 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜と IrO₂ 電極との間で界面層は酸素欠陥が移動できるチャンネルを持ち、界面近傍での酸素欠陥トラップ形成を抑制するため大きな疲労抵抗を持つと推定されている。

磁氣的には、LaNiO₃ 電極や IrO₂ 電極からの反磁性成分も観察されるが、 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜には弱い強磁性が観察され、転移温度は室温以上である。

5. 強磁性強誘電体同士の二層構造の試み⁽¹⁴⁾

通常 ABO₃ 型ペロブスカイト強誘電体では、B サイトの磁性イオンにより反強磁性を示すが、BiMnO₃ は例外で強磁

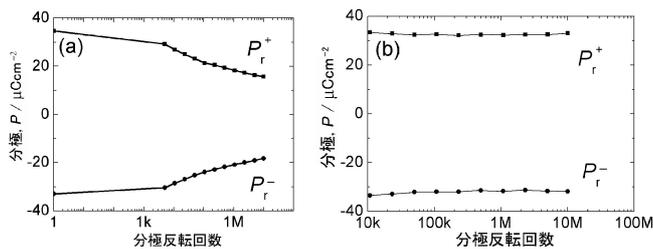


図 9 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$ 膜の疲労特性⁽¹³⁾。下部電極は、(a) LaNiO₃ 電極、(b) IrO₂ 電極。

性を示す。一方 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 複合ペロブスカイトでは、B と B' とのカップリングにより強磁性秩序が発現することがある。 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ ⁽²²⁾⁽²³⁾、 $\text{BiFeO}_3\text{-BiCrO}_3$ ⁽¹⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ と同様に BiFeO_3 系複合ペロブスカイト酸化物 ($\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_6$) においても大きな電気磁気効果が期待される。今回取り上げる Nd:BiFeO₃ と $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 層からなるナノ複合膜はほとんど研究されていないが、強誘電体への Nd の添加は強誘電特性の改善に広く行われている。Goodenough-Kanamori's 則によると、 $180^\circ\text{-Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ 結合は八面体サイトで強い一軸の Jahn-Teller 歪みを発生する。よって、Nd:BiFeO₃/ $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 複合膜には基板の反磁性、Nd による常磁性、BiFeO₃ による反強磁性、 $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ による強磁性が共存しており、成膜条件を変えることで他の磁性に対して強磁性を強調させることができるものと期待される。

Pt / Ti / SiO₂ / Si 基板に成膜した Nd_{0.1}Bi_{0.9}FeO₃ (Nd:BiFeO₃) と $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ からなる Nd:BiFeO₃/ $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 二層膜を考える。成膜条件は、温度は 823~853 K だが、圧力は Nd:BiFeO₃ 膜では 30 Pa、 $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 膜では 10^{-3} Pa と異なる。

$\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 膜の場合、成膜条件を変えると異なる構造となる。Bi らは空間群 $Pm\bar{3}m$, R3 及び C2 からなる三種類の $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 構造を計算から導き出し⁽²⁶⁾、実験でも確認されているが、特性との厳密な対応は今後の課題である。

AFM による表面像を図 10 に示すが、表面粗さと結晶粒径には相関があり、これから $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 膜上の Nd:BiFeO₃ 膜は Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上的 Nd:BiFeO₃ 膜より成長速度が速いと推定されている。

図 11 は、Nd:BiFeO₃/ $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 二層膜の分極ヒステレシス曲線である。 $2P_r$ は $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 E_c は $237 \text{ kV}/\text{cm}$ で、分極ヒステレシス曲線は非対称であり、Jang らが示すように⁽²⁷⁾、分極は電圧の上昇とともに減少する。電極の影響や薄膜表面の不均一分極については排除できるから、この原因は次の二つである。一つ目は、薄膜は絶縁性に富み、蓄積電荷を均一にする自由電荷が存在しないため薄膜内で分極勾配が生じて反分極が発生するためである。二つ目は、薄膜内で異なる抗電界を持つ不均一なドメインが存在し、印加電圧によっては分極反転できないためである。Nd:BiFeO₃/ $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 二層膜の疲労特性では、分極反転回数の増加とともに分極が増大しているが、疲労は主にドメインの形成、電極と薄膜界面での空間電荷や酸素欠陥によるドメイン壁ピンニング、その他の熱履歴によるが、この異常な疲労特性は、

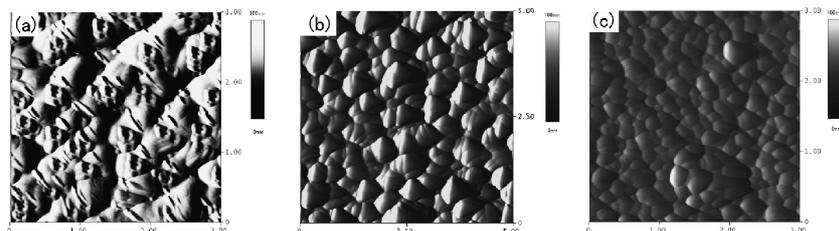


図 10 表面の AFM 像⁽¹⁴⁾。(a) Nd:BiFeO₃/ $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 、(b) Nd:BiFeO₃、(c) $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ 膜。スケール単位は μm 。

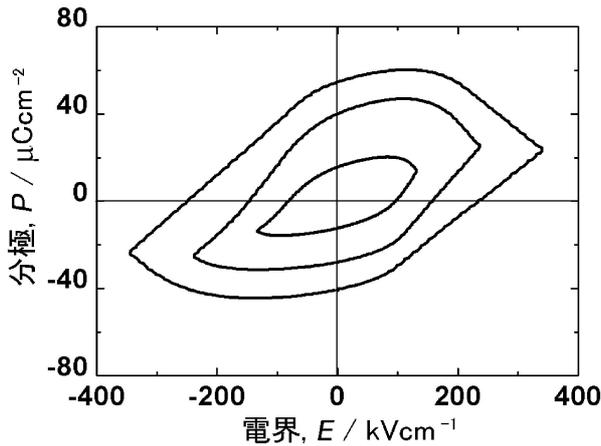


図11 異なる電界を印加した場合のNd:BiFeO₃/Bi₂FeMnO₆二層膜の分極ヒステリシス曲線⁽¹⁴⁾.

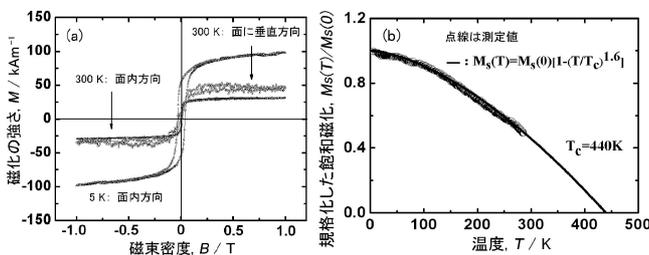


図12 300 K と 5 K におけるNd:BiFeO₃/Bi₂FeMnO₆二層膜の磁気ヒステリシス曲線(a)と0 K で規格化した飽和磁化 M_s の温度依存性(b)⁽¹⁴⁾.

Nd:BiFeO₃膜とBi₂FeMnO₆膜との界面で空間電荷が生成し、これが疲労特性に影響するためと説明できる⁽²⁸⁾。厳密な強誘電特性の評価にはPUND (Positive-Up-Negative-Down)法が有効で⁽²⁹⁾、図11もPUND法で測定されている。

磁化の強さは温度に依存し、図12(a)は300 Kと5 KにおけるNd:BiFeO₃/Bi₂FeMnO₆二層膜の磁気ヒステリシス曲線である。面内方向と面に垂直方向との場合を示すが、薄膜では明瞭な磁気異方性がある。ただし、反磁界は考慮していない。典型的な強磁性体の曲線で、磁化の強さは300 Kで25 kA/m、5 Kで83 kA/mである。300 Kでは基板の強い反磁性の影響を受けるため、データは基板からの寄与分を引いてある。飽和磁化 M_s の温度依存性は図12(b)のようになり、磁化の強さは室温以下で $T^{1.6}$ の温度依存性を示し、 $M_s(T) = M_s(0)[1 - b(T/T_c)^{1.6}]$ と表現できる。ここで b の値は $1.02 \pm 0.11 \times 10^{-4}$ であり、強磁性キュリー温度は $T_c = 440$ Kと計算される。強磁性特性は5度の反強磁性スピントラッキングから導かれ、小さな磁化の強さと適度な強磁性キュリー温度を示すことになる⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。

6. おわりに

本稿では、強誘電キュリー温度、(反)強磁性ネール温度が

室温以上にあることから注目されているビスマス-鉄系マルチフェロイック薄膜について、著者らの研究を紹介した。この分野では物理系や電気系の研究者が多いが、特性改善のアプローチは材料系研究者の視点と同じである。

本稿をまとめると次のようになる。ビスマス-鉄系ではリーク電流が問題となるが、強誘電体との二層膜として電氣的バリア層を導入すること、Nbの添加によって酸素欠陥の移動を制限することにより改善される。また電極との界面状態にも影響を受け、電極材料を変えることで特に疲労特性が大きく変化する。近年注目されているが合成困難なビスマス-マンガン系でも、マルチフェロイック膜どうしの二層膜として合成可能で、特性が評価されている。

なお、材料系の人間がまとめたので物理的には厳密でないところもあるが、ご了承ください。

本稿で紹介した研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会とAustralian Research Councilとの二国間交流事業共同研究、独立行政法人日本学術振興会外国人特別研究員、Australian Research Council Future Fellowshipの各プログラムに基づくもので、ここに感謝します。

文 献

- (1) B. Ramesh and N. A. Spaldin: Nat. Mater., **6**(2007), 21–29.
- (2) M. Fiebig: J. Phys. D: Appl. Phys., **38**(2005), R123.
- (3) J. Dho, X. Qi, H. Kim, J. L. MacManus-Driscoll and M.G. Blamire: Adv. Mater., **18**(2006), 1445–1448.
- (4) Z. X. Cheng, X. L. Wang, C. V. Kannan, K. Ozawa, H. Kimura, T. Nishida, S. J. Zhang and T. R. ShROUT: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 132909.
- (5) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, M. Wuttig and R. Ramesh: Science, **299**(2003), 1719–1722.
- (6) T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, B. Eom and R. Ramesh: Nat. Mater., **5**(2006), 823–829.
- (7) F. Zavaliche, R. R. Das, D. M. Kim, C. B. Eom, S. Y. Yang, P. Shafer and R. Ramesh: Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 182912.
- (8) F. Bai, J. L. Wang, M. Wuttig, J. F. Li, N. G. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross and D. Viehland: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 032511.
- (9) W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott and N. D. Mathur: Science, **307**(2005), 1203a.
- (10) X. D. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. Blamire and J. L. Macmanus-Driscoll: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 062903.
- (11) Z. X. Cheng, X. L. Wang, C. V. Kannan, K. Ozawa, H. Kimura, T. Nishida, S. J. Zhang and T. R. ShROUT: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 132909.
- (12) Z. X. Cheng, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa and H. Kimura: Phys. Rev., B **77**(2008), 092101.
- (13) Z. X. Cheng, X. L. Wang, H. Kimura, K. Ozawa and S. X. Dou: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 092902.
- (14) H. Y. Zhao, H. Kimura, Z. X. Cheng, X. L. Wang and T. Nishida: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 232904.
- (15) Z. X. Cheng, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa and H. Kimura: Appl. Phys., **90**(2007), 222902.
- (16) B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. D. Kim, T. H. Kim and W. Jo: Appl. Phys. Lett., **74**(1999), 1907.
- (17) C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. Mcmillan, M. C.

