

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360150

研究課題名（和文） 磁場印加レーザーアブレーションによる強磁性・強誘電性薄膜作製と評価

研究課題名（英文） Preparation of Ferromagnetic and Ferroelectric Thin Films by Pulsed Laser Deposition and Their Characterization

研究代表者

奥山 雅則 (OKUYAMA MASANORI)

大阪大学・名誉教授

研究者番号：60029569

研究成果の概要（和文）：マルチフェロイック $\text{BiFeO}_3$ は室温で大きな誘電ヒステリシスを持つが、反強磁性のため磁化ヒステリシスは小さく、磁気電気効果も非常に小さい。そこで、 $\text{BiFeO}_3$ やFeを金属Mで置換した $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ を磁場印加してレーザーアブレーションにより薄膜化したり、磁場下での熱処理により、強誘電性を保ちつつ、異種元素のスピンを反平行整列、欠陥生成や微小組織構造により、磁性を大きくして、磁気電気効果の増大を図る。

研究成果の概要（英文）：Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  has giant dielectric hysteresis at room temperature but very small magnetic hysteresis and so little magneto-electric effect. Then,  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  thin films are prepared by pulsed laser deposition under magnetic field and/or annealed under magnetic field. So, magnetic hysteresis of the prepare thin films could be increased by antiparallel arrangement of different spins of adjacent magnetic ions, defect generation and/or microscopic texture variation, keeping large ferroelectricity and moreover magneto-electric effect is expected to be enhance.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気・電子材料工学

キーワード：強誘電体、強磁性体、マルチフェロイック、薄膜、レーザーアブレーション、磁場

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体はコンデンサ、フィルター、赤外線センサ、不揮発性メモリ、光変調器など多くの応用分野で広くかつ大量に使用され、現代の電子・通信・情報装置からホームエレクトロニクスにいたるまでなくてはならない材料であ

る。一方、強磁性体も磁化のヒステリシス示す材料として、トランス、ノイズフィルタ、磁石、磁気ヘッドやMRAMメモリ、HDD等の大容量メモリ、マイクロ波用アイソレータ等多くの電子応用が提案されている。

これら強誘電性と強磁性を結びつけることができればさらに興味ある物性やデバイ

ス応用が期待され、マルチフェロイック材料として注目を浴びている。これは図1に示すように、強誘電性（強磁性）が強弾性を通じて強磁性（強誘電性）と相互作用すると考えられ、強誘電性（強磁性）が磁界（電界）により変化し、制御される（磁気電気効果）（図1）。



図1. 強誘電性、強磁性、強弾性とマルチフェロイクスの関係

この磁気電気効果を用いることにより新規機能素子の実現が期待される。例えば、集積回路で磁場により回路を構成するリコンフィギュラブル演算・制御また、赤外線センサや超音波センサの感度を制御できるワイドダイナミックレンジセンサも期待される。

いくつかのマルチフェロイック材料が発見されたが多くは低温でしか良好な特性を示さず応用できないが、 $\text{BiFeO}_3$  は室温で大きな誘電分極ヒステリシスを示す。（図2）

この材料で強誘電性を保ちつつ磁気特性を向上し、磁気電気効果を増大することが期待されていた。

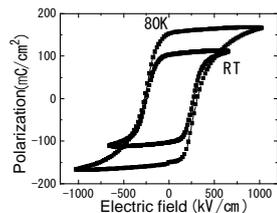


図2.  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の室温と80Kにおける分極ヒステリシス

## 2. 研究の目的

強誘電性と強磁性を共有するマルチフェロイック特性を得るためには、強誘電性を保ちながら磁性を向上させることが重要である。しかし、

$\text{BiFeO}_3$  は反強磁性であり、隣接 Fe 磁性イオンのスピンの向きが反平行に並んでおり、これが相殺し、スピンのキャンティングによる僅かな磁化しか示さない。

ここで  $\text{BiFeO}_3$  の Fe 磁性元素を異なる金属元素に置き換えることにより2つ

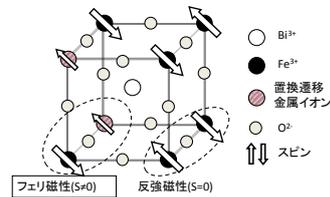


図3. 元素置換により反強磁性からフェリ磁性により強磁性を生じさせるモデル

の元素の磁性が相殺されず、全体として強磁性を示すと期待される。（図3）これまで、Co や Mn などの金属で置換することが試みられてきているが、成功していない。さらに、欠陥生成により磁性元素の配位が変化し、スピンのキャンティングがより多く発生し、磁界を印加することにより磁性が増大することも期待される。

本研究では金属置換した  $\text{BiFeO}_3$  と  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  を磁場印加で薄膜化したり、磁場印加下で熱処理することにより、リーク電流を抑えて大きな誘電分極ヒステリシスを得ると同時に、異種元素のスピンを反平行に並べたり、欠陥生成や微小組織構造変化により、磁性を大きくして、磁気電気効果を増大させることを目的とする。

## 3. 研究の方法

以下の項目に従って研究を進めた。

### 1) 第1原理計算による強誘電性理論解析

$\text{BiFeO}_3$  および  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の原子配位、電子帯構造、分極量を第1原理計算で詳細にもとめる。abinit のプログラムを用いて、対象物質の構成元素の位置を全エネルギーが最も小さくなるように決定し、電荷分布から分極量を決定する。こ

の理論解析から元素置換や欠陥生成に対する分極量や磁化変化をもとめる。

## 2) マルチフェロイック薄膜の作製

既存のレーザーアブレーション装置の基板ホルダーに超伝導磁石を取り付ける。BiFeO<sub>3</sub>およびFeをCoで置換したBiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>セラミクスをターゲットとしてArFレーザーを用いたレーザーアブレーションにより、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, SrTiO<sub>3</sub>結晶等の種々の基板上に成長させる。磁場強度、基板温度、雰囲気、ガス圧さらには製膜後の熱処理温度、時間、雰囲気などの条件そして膜厚を変えて作製する。

また、このようにして作製された薄膜を、磁場中で焼成・冷却し、強磁性が得られるように結晶化させる。酸素欠陥は電気絶縁性に大きく影響するため、厳密な制御を行う。

## 3) 表面構造の観察

作製された薄膜の表面・断面微細組織を大気中で原子間力顕微鏡(AFM)により観察して、グレインの形状、サイズを調べる。また、よりミクロな構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、結晶子の配列や分布を調べる。

## 4) 結晶構造の解析

種々の条件で作製された薄膜の結晶構造をX線・電子線回折法により調べる。まず、 $\theta-2\theta$ 法により簡便に結晶相、格子定数を求め、さらに結晶構造の詳細な解析を行う。これにより薄膜の結晶相が全ての結晶方位に対して分析でき、不均一性による歪の分布、また上部電極の

歪により生じる結晶性変化を精密に知る。

## 5) 電流-電圧特性の測定と評価

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, Nbドープ SrTiO<sub>3</sub>などの導電性基板上に成長したBiFeO<sub>3</sub>やBiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>薄膜表面にPt金属電極を設ける。電流-電圧特性を測定し種々の機構を検討し、電流を抑えるための条件を明らかにする。

## 6) 強誘電的性質

強誘電特性解析装置により誘電率、分極履歴特性をもとめる。これまでの結果では80Kで巨大な残留分極を得ていることから、液体窒素温度くらいから高温まで大きく変化させて測定を行う。

## 7) 圧電的性質

原子間力顕微鏡のプロープに電圧を印加して薄膜表面の上下の変位量を測定して圧電効果を測定する。

## 8) 磁気ヒステリシスの測定

薄膜の磁気ヒステリシスはSQUIDを用いたM-Hヒステリシス測定装置により計測を行い、磁場印加や元素置換などの成長条件依存性を調べる。

## 4. 研究成果

以下に項目別に研究結果を述べる。

### 1) 第1原理計算による理論解析

BF0およびCo置換BF0についてabinitによる第1原理計算による理論解析を行い、BF0で大きな電気分極とlowスピンCo置換により磁化が増大することがもとめられた。これらの結果から、薄膜において生じる欠陥などによっても磁気増大すると期待された。

### 2) 磁場中でのBiFeO<sub>3</sub>とBiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>薄膜の作製

レーザア  
ブレイシ  
ョン装置  
内のター  
ゲットと  
基板ホルダ  
ーを取り囲  
む円筒型超  
伝導磁石を  
設置し(図 4  
)、0-0.4Tの  
磁場を印加  
して

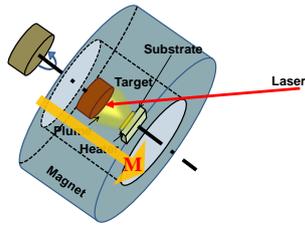


図4. 磁場印加レーザーアブレーション装置

Pt/TiO<sub>2</sub>/S  
iO<sub>2</sub>/Si基

板上にBiFeO<sub>3</sub>とBiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>薄膜を作製した。磁場の増加とともにローレンツ力を考えた蒸発イオンの軌道がダイナミックに変わり(図5)、堆積速度も上がった。0.4Tでは磁場無に比べ、約5倍となり、30分蒸着で1.8 μmの厚い膜が得られた。

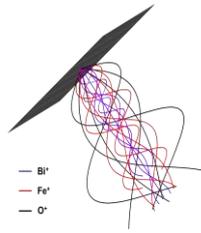


図5. 蒸発イオンの軌跡

### 3) 薄膜の微細組織

磁場中作製されたBFO薄膜の断面構造は柱状の構造に形成されており、

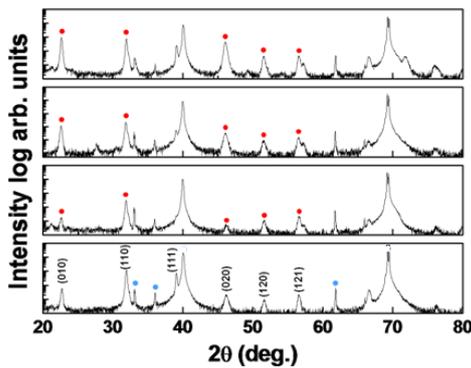


図7. 磁場0-0.4Tに変えた場合のBiFeO<sub>3</sub>薄膜のXRDパターン

Crack freeで厚い膜ができた。(図6)

### 4) 結晶構造

薄膜の結晶構造をXRDで調べた結果を図7に示す。磁場無の場合にはランダム配向であるが磁場印加により(100)ピークが大きくなり配向性が上がっていると考えられる。また、(010)のピーク付近の拡大図を図8に示す。磁場を大きくするとともにピークは低角度側にシフトし、膜厚方向に格子は伸びている。

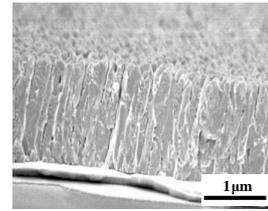


図6. 磁場印加で作製されたBiFeO<sub>3</sub>薄膜の断面構造

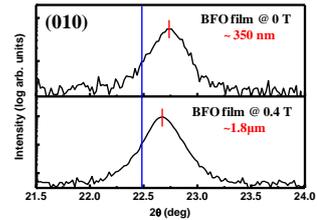


図8. 磁場0と0.4TにおけるBiFeO<sub>3</sub>薄膜の(010)ピーク付近の拡大XRDパターン

### 5) 電気的特性

電流密度-電界特性を図9に示す。磁場を大きくするとともに電流密度は小さくなっている。

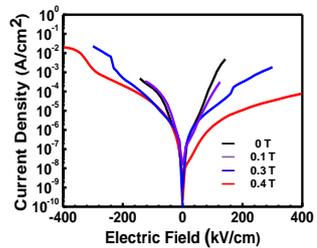


図9. 磁場0-0.4Tに変えた場合のBiFeO<sub>3</sub>薄膜の電流密度-電界特性

### 6) 強誘電特性

強誘電特性では室温で飽和した分極ヒステリシスが得られ、磁場無と有の分極ヒステリシスをそれぞれ図10、11に示す。残留分極は磁場無の場合に比べ

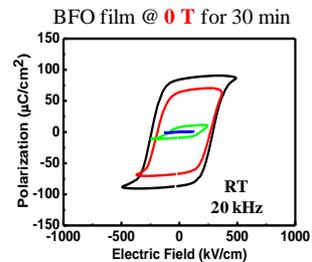


図10. 磁場無で作製されたBiFeO<sub>3</sub>薄膜の分極ヒステリシス

残留分極は増加し抗電界は減少している。磁場有の場合の残留分極は $68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

### 7) 圧電的性質

圧電特性についても磁場印加により $52\text{pm}/\text{V}$ の増大した圧電定数

( $d_{33}$ ) が得られた。(図 12)

### 8) 磁氣的性質

$\text{BiFeO}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシスを図 13 に示す。飽和磁化は磁場無の膜で $2.6\text{emu}/\text{cm}^3$ であったが、磁場有にすると $3.6\text{emu}/\text{cm}^3$ まで増加した。

また、磁場無で作製した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシスを図

14 に示す。飽和磁化は $5.1\text{emu}/\text{cm}^3$

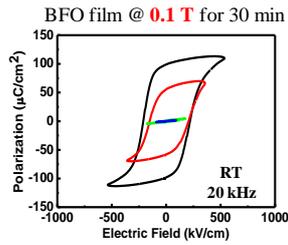


図 11. 磁場0.4Tで作製された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の分極ヒステリシス

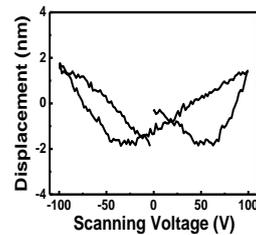


図 12. 磁場0.4Tで作製された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の変位の電圧に対するヒステリシス

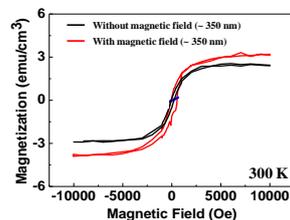


図 13. 磁場無と0.4Tで作製された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシス

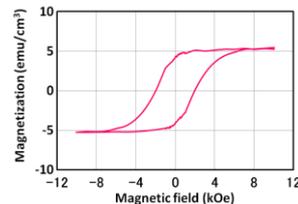


図 14. 磁場無で作製された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシス

で、抗磁界は $2.0\text{kOe}$ と増加しており、Fe元素の異種強磁性Co置換の効果が表れていると考えられる。

さらに、 $0.4\text{T}$ の磁場印加で作製した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシスを図 15 に示す。飽和磁化は $7.4\text{emu}/\text{cm}^3$ で、抗磁界は $1.6\text{kOe}$ となっており、磁場印加作製に磁化増加していると考えられる。

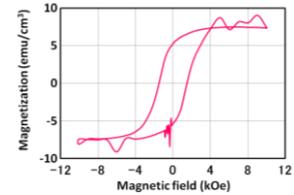


図 15. 磁場0.4Tで作製された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の磁気ヒステリシス

以上の結果から磁場印加レーザアブレーションにより堆積速度の増加が見出され、大きな分極履歴現象、比較的大きな圧電効果を得、そして磁気ヒステリシスも増大することが示され、磁気電気効果の増大の実現も示唆された。今後、MEMSや圧電センサ用鉛フリー材料そして磁気電気transducerにも応用が期待される。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

①J. M. Park, F. Gotoda, S. Nakashima, T. Kanashima, M. Okuyama, Mutiferroic Properties of Polycrystalline Sr-substituted  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Ferroelectrics, 査読有、416巻、(2011), 119-124

②S. Nakashima, O. Sakata, J. M. Park, H. Fujisawa, T. Yamada, H. Funakubo, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, X-ray Diffraction Study of Electric-field-induced Strains in Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films at Low Temperature Using Synchrotron Radiation, Journal of the Korea Physical So

ciety, 査読有、59巻、(2011), 2556-2559

③J. M. Park, F. Gotoda, S. Nakashima, T. Kanashima, M. Okuyama, Multiferritic Properties of Polycrystalline Zn-substituted BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Current Applied Physics, 査読有、11巻、(2011), S 270-S273

④J. M. Park, F. Gotoda, S. Nakashima, T. Kanashima, M. Okuyama, Preparation and Characterization of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on ITO Substrate by Pulsed Laser Deposition, Journal of the Korea Physical Society, 査読有、59巻、(2011), 2537-2541

⑤J. M. Park, F. Gotoda, S. Nakashima, M. Sohga, T. Kanashima, M. Okuyama, Preparation of BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Films by Pulsed Laser Deposition under Magnetic Field, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、50巻、(2011), 09 NB03-5

⑥D. Ricinchi, D. Nicastro, C. Harnaga and M. Okuyama, Pulse-controlled generation and characterization of partially-switched multiple-value polarization states in PZT ceramics, Current Applied Physics, 査読有、12巻、(2011)、616-622

[学会発表] (計 40 件)

①朴 正敏、中嶋 誠二、寒川 雅之、金島 岳、奥山 雅則、磁場中PLD法によるエピタキシャルBiFeO<sub>3</sub>薄膜の作製と評価、応用物理学会、2012.3.18、早稲田大学

②D. Ricinchi, J. M. Park and M. Okuyama, First-principles calculations of magnetoelectric multiferroic properties of Co-doped BiFeO<sub>3</sub>, International Conference on Electroceramics, ICE2011, 2011.12.15, Sydney, Australia

③J. M. Park, S. Nakashima, M. Sohga, T. Kanashima, M. Okuyama, Preparation of BiFeO<sub>3</sub> Films by Using Magnetic Field Assisted PLD and Dual Ion Beam Sputtering Methods and Their Characterization, ICAE 2011, 2011.11.7,

Jeju, Korea

④ 朴 正敏、中嶋 誠二、寒川 雅之、金島 岳、奥山 雅則、磁場中 PLD 法による BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の微細構造と強誘電特性、応用物理学会、2011.8.31、山形大学

⑤ J. M. Park, S. Nakashima, T. Kanashima, M. Okuyama, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition under Magnetic Field, The 20th IEEE ISIF 2011, 2011.7.24, Vancouver, Canada

⑥後藤田 文也、朴 正敏、中嶋 誠二、金島 岳、奥山 雅則、磁場中 PLD 法による Bi<sub>1.1</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価、FMA 2011、2011.5.27、コープイン京都

[図書] (計 3 件)

①Yoshitaka Nakamura, Seiji Nakashima and asanori Okuyama, INTECH, Ferroelectrics Material Aspect, 2011, Chapt. 22, 479-796

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥山 雅則 (OKUYAMA MASANORI)  
大阪大学・名誉教授  
研究者番号：60029569

### (2) 研究分担者

金島 岳 (KANASHIMA TAKESHI)  
大阪大学・基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：30283732

寒川 雅之  
大阪大学・基礎工学研究科・助教  
研究者番号：70403128

Ricinchi Dan

東京工業大学・総合理工学研究科・特任准教授  
研究者番号：60403127

### (3) 連携研究者 無