反応性高周波スパッタによる透明な BiFeO₃-PbTiO₃ 系強磁性・強誘電体膜

Transparent Ferromagnetic Films Coexisting with Ferroelectricity of the BiFeO₃-PbTiO₃ System Fabricated by Reactive RF-Sputtering

清水正二・秦泉寺哲・加島 篤*・見山友裕・藤井壽崇

豊橋技術科学大学, 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1 (〒440)

*北九州工業高等専門学校, 北九州市小倉南区大字志井 140 (〒803)

S. Shimizu, S. Jinzenji, A. Kajima*, T. Miyama and T. Fujii

Toyohashi Univ. of Tech. 1-1, Hibari-ga-oka, Tempaku-cho, Toyohashi, 440

*Kita-kyushu Technical College, 140, Shii, Kokura-minami-ku, Kita-kyushu, 803

In an attempt to fabricate transparent ferromagnetic materials coexisting with ferroelectricity above room temperature, we have examined reactive rf-sputtered films of solid solution compounds with $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$, $x=0$ to 1. The targets were mixed powders of Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PbTiO_3 and PbO , in which the first two components were used to synthesize BiFeO_3 by 1:1 mixing in mol. % and the last component was added by 5 mol. % with respect to PbTiO_3 to compensate the evaporation loss of lead during sputtering. As-grown samples deposited at about 400°C are amorphous but have noticeably large saturation magnetization $4\pi M_s=210$ G and saturation dielectric polarization of $P_s=0.092 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at room temperature. The samples are turned into polycrystalline by post-heat treatment at 700°C for 2 hours in air and $4\pi M_s$ is increased to about twice as large as the initial one, while P_s is, in most samples, rather decreased. The samples have a high transmittance in the wavelength of visible through near-infrared. The refractive index n of BiFeO_3 film is 3.0 at $\lambda=700$ nm.

1. はじめに

強磁性と強誘電性という二つの異なる顕著な原子秩序が共存する物質, いわゆる強磁性・強誘電体は物性論ならびに工学的応用の観点からも大きな関心がもたれ, 過去多くの研究が行われてきた。今日まで知られているこれらの物性を示す物質として低温相のマグネタイトや種々のボラサイト化合物などがある^{1), 2)}。しかし強磁性と強誘電性が共存して出現する臨界温度はすべて室温以下にあり, またこれらの物質を特徴づける電気磁気効果の感受率も弱く物性研究の対象にとどまっているといえる。一方, 反強磁性ペロブスカイトであるビスマス・フェライト (BiFeO_3) と種々の強誘電性ペロブスカイトとの固溶体は, 室温で寄生強磁性 (もしくはフェリ磁性) による自発磁化が存在し強磁性・強誘電体となることが報告された^{3), 4)}。しかし BiFeO_3 - PbTiO_3 固溶体系で飽和磁化の大きさは最大 $0.017 \text{ G cm}^3/\text{g}$ と非常に小さなものである。(比重を $10 \text{ g}/\text{cm}^3$ と仮定しても $4\pi M_s$ は約 2 G となる。) 我々は反応性高周波スパッタ法により手始めに BiFeO_3 - BaTiO_3 固溶体の薄膜化を試み⁵⁾, ペロブ

スカイト固溶体薄膜を作製したが, 強磁性と強誘電性を確認するには至らなかった。この原因としてスパッタにより強誘電性 BaTiO_3 薄膜を得るには, 1000°C 以上の高い基板温度が必要であることが知られており⁶⁾, この実験で用いた基板温度 ($320\text{--}375^\circ\text{C}$) が低かったことが考えられる。今回は BaTiO_3 を, より低い基板温度で強誘電性スパッタ薄膜の作製が可能な PbTiO_3 ⁷⁾ で置き換えた BiFeO_3 - PbTiO_3 固溶体について同様の手法で実験を行った。これらの試料は透明で広い固溶体組成範囲にわたって室温で強磁性および強誘電性の両ヒステリシス曲線が観測され, 強磁性・強誘電体薄膜が実現していることがわかった。特に室温における飽和磁化の値は $4\pi M_s=550 \text{ G}$ に達する大きなものが得られた。

2. 薄膜の作製法

ビスマス・フェライト (BiFeO_3) の結晶構造は菱面体晶ペロブスカイトで 370°C に磁気 Néel 点をもつ反強磁性体である。また 850°C に誘電 Curie 点をもつ強誘電体であるといわれている³⁾。一方チタン酸鉛 (PbTiO_3) は正方晶ペロブスカイト構造をもち 470°C を誘電 Curie 点

とする強誘電体である。両者は格子定数を含め立方晶に近い類似した結晶構造をもつので広い固溶体組成で容易に複合型ペロブスカイトが形成されると考えられる。

試料作製は高周波プレーナ・マグネトロン・スパッタ装置（日電バリアン株製FP-46型）を用い、カソード板上に直径12 cmのステンレス製シャーレを置き、その中に Bi_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 および PbO 混合粉末を充てんしたものを用いた。このうち、 BiFeO_3 の合成は Bi_2O_3 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を mol 比 1:1 で混合したもので行い、これに所定の固溶体組成になるよう PbTiO_3 を混合した。なお PbO はスパッタ中鉛の蒸発による損失を補填する目的で PbTiO_3 に対し 5 mol % 加えた。スパッタ・ガスはアルゴンと酸素の 4:1 混合ガスで、合成圧力を 4×10^{-2} Torr 一定とした。スパッタガス圧が 0.1 Torr 以上になると、スパッタ率は改善されるが、多くの試料で付着状態の悪い粉末状のものになった。基板には Corning 7059 ガラス (1.2 mm 厚) と (100) Si-wafer (250 μm 厚) を用い、基板温度 370–400°C、高周波投入電力 300W で 6 時間スパッタした。これらの条件で作製される試料厚は PbTiO_3 濃度の上昇とともに薄くなり組成により 0.3–0.85 μm と変化した。いずれもコハク色した表面光沢のある透明なものである。これらの試料は大気中で 500–700°C の温度で 2 時間熱処理された。

3. 実験結果

3.1 膜構造の同定

膜組成は EPMA で測定を試みたが、まだ信頼できる組成決定ができていないので、ここでは粉末を $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ になるように混合したターゲット組成で代用することにする。作製された薄膜の結晶構造は X 線回折および反射電子線回折を用いて調べた。Fig. 1 は $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ の as-grown (a) と 700°C で大気中 2 時間熱処理後 (b) の回折パターンの例である。 PbTiO_3 は低温成膜でもペロブスカイト膜が形成される⁷⁾ という当初の予想に反して、X 線回折結果をみる限りすべての試料で図のような回折角 $2\theta \approx 25^\circ$ にピークをもつブロードな盛り上がりしか認められなかった。As-grown 膜は、電子線回折像もハロー・パターンが観測されアモルファスであるといえる。しかし熱処理後は、低角にいくつかの回折スポットが見られるほか、多くの回折リングが現れ多結晶になっていることが分かる。しかし単相のペロブスカイトではなく、結晶構造を異にする多相の集合状態になっていると思われる。

3.2 磁気特性

(a) $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$
as-grown

(b) $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$
annealed at 700°C in air

Fig. 1 Diffraction patterns of $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}(\text{PbTiO}_3)_{0.1}$ film deposited on Si-wafer (a) As-grown and (b) after heat treatment at 700°C for 2 hours.

磁気特性は Si-wafer 上に形成した試料を用い室温で VSM（東英工業株製 TRT-2 型）によって測定した。Fig. 2 は、700°C で熱処理した $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}(\text{PbTiO}_3)_{0.1}$ 薄膜の面内磁化曲線である。この試料の飽和磁化 $4\pi M_s$ は 550 G であり、この値は YIG の室温での値 1600 G の約 1/3 であるが、GdIG などの多くの希土類磁性ガーネットのそれに匹敵する値である。これはバルク固溶体の報告値 (0.017 G cm^3/g , 比重を 10 g/cm^3 と仮定しても $4\pi M_s$ は約 2 G) とは桁違いに大きな値であることは注目に値する。面内磁界印加では約 10 kOe で磁化は飽和するが、面法線磁界では 15 kOe を要し、面内より硬い磁化特性をもつ。なお面内の保磁力 H_c は 60 Oe であった。Fig. 3 は今回作製した全固溶体組成 X に対する $4\pi M_s$ の測定結果をまとめたものである。図中●印は as-grown の値、○印は 700°C で熱処理後の値を示す。反強磁性体の BiFeO_3 組成 ($X=0$) および非磁性体である PbTiO_3 組成 ($X=1$) では、磁化は測定にかならなかったが、

Fig. 2 Magnetic hysteresis loop of $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-$ $(\text{PbTiO}_3)_{0.1}$ film at room temperature.

PbTiO_3 が BiFeO_3 中に固溶されると急激に磁化が出現し、 X の増加とともに単調に減少するように変化する。この傾向はバルク固溶体のものと似ているが³⁾、薄膜では磁化が出現する固溶体濃度範囲がずっと広い。磁化は 700°C 2時間の熱処理によってほぼ組成に関係なく as-grown の値の2倍程度増加した。しかし 500°C の熱処理ですでに 700°C の値の近傍まで増加しており、この変化は大気中での熱処理によって急速に進行することが分かった。

3.3 誘電特性

誘電特性の測定は、膜を1辺1cmの正方形に切り出し膜表面に直径4mmのAl電極を蒸着でつけ平行平板コンデンサを形成した試料 Sawyer-Tower で回路を用い周波数60Hzで行った。Fig. 4に as-grown の $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ 薄膜の誘電ヒステリシスの一例を示す。スリム・ループであるが強誘電体固有の明りょうなヒステリシス・ループが観察される。この曲線から求めた室温における比誘電率 ϵ_r は約26でバルクの報告値300に比べて約1けた小さい。また飽和電気分極 P_s は $0.092 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留電気分極 P_r は $0.027 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電力 E_c は $10 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。これまで BiFeO_3 - PbTiO_3 固溶体は半導体に属し比抵抗が小さく直接誘電ヒステリシス曲線を観測したという報告はないが、我々の試料の等価並列抵抗は $10 \text{ M}\Omega$ 以上と大きく電子の構造がバルク結晶とはかなり異なっていることを示唆している。Fig. 5は熱処理前後の比誘電率 ϵ_r の PbTiO_3 濃度 X 依存性を示す。 ϵ_r は as-grown の状態では X の増加とともに単調に増大するが、熱処理によって X にはほとんど

Fig. 3 Dependence of $4\pi M_s$ on PbTiO_3 concentration X .

Fig. 4 Dielectric hysteresis loop of $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}-$ $(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ film at room temperature.

無関係に20程度となる。特に PbTiO_3 組成 ($X=1$) の比誘電率は従来の報告と相反して熱処理によって $\epsilon_r=72$ から $\epsilon_r=15$ に減少してしまった。これは我々の試料の結晶構造がペロブスカイトになっていないことに起因していると考えられる。飽和電気分極 P_s の濃度依存性は測定値のバラツキが大きく熱処理効果もはっきりしなかった。

我々の試料の ϵ_r , P_s は、 PbTiO_3 組成を含めバルクの値に比べ小さい。一般にスパッタ薄膜でバルクの強誘電特性を得るには数 μm 以上の膜厚にして大きな結晶粒が成長できるようにする必要がある^{6)~8)}。ここで用いた試料の厚さは $0.8 \mu\text{m}$ 以下と薄く、誘電特性の改善には厚い試料の作製と熱処理条件の検討が必要となろう。

3.4 光学特性

Fig. 6は BiFeO_3 , $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ および PbTiO_3 の三つの試料の可視・近赤外域の分光透過特性(株式会社製作所製自記分光光度計330型で測定)を示す。吸収端波長は PbTiO_3 濃度 X の増加とともに 450 nm か

Fig. 5 Dependence of dielectric constant ϵ_r on PbTiO_3 concentration X .

ら 410 nm と短波長側に移動した。透過率の脈動は膜の上下境界での多重反射による干渉によるものであり、脈動の周期の現れ方から PbTiO_3 濃度が多い程膜厚が薄くなっていることが分かる。これら固溶体薄膜も透明で特に光通信の対象となる近赤外域では高い透過率をもつ。As-grown の試料はアモルファスであり結晶粒界散乱による光の損失も低く抑えられると考えられるので、光波素子応用上具合が良いといえる。 BiFeO_3 薄膜の波長 $\lambda = 700 \text{ nm}$ における屈折率は約 3 であった。

4. ま と め

反応性高周波スパッタ法で BiFeO_3 - PbTiO_3 ペロブスカイト固溶体の薄膜化を試みた。As-grown の状態ではアモルファスであるが、室温で強磁性と強誘電性の両方のヒステリシス曲線が観測され、強磁性・強誘電体であることが確認できた。特に磁化の大きさはバルク結晶のものとはけた違いに大きく、磁性ガーネットの値に匹敵するものが得られた。強磁性・強誘電体では自発磁化と自発分極は相関したものと考えられ、我々の試料にも電気磁気 (ME) 効果をもつと期待される。さらにこれらの膜は可視・近赤外域で透明であり、ME 効果による光の非相反性を利用した新しい光波機能素子を実現できる可能性がある。アモルファスという構造の乱れた系で高温でなぜ強磁性と強誘電性という秩序をもつのかは物性

Fig. 6 The spectral transmittance characteristics of BiFeO_3 , $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ and PbTiO_3 films.

的に興味ある問題を提供する。我々は今後薄膜におけるこれらの物性の発生機構の解明とさらに強い強磁性・強誘電体薄膜の実現を指向して研究を進めてゆく予定である。

磁気測定に際し VSM の使用を快諾された名古屋大学工学部 岩間義郎教授ならびに西尾孝幸氏に深謝します。本研究は村田学術振興財団助成金および大幸財団学芸奨励金の援助を受けて行ったものである。

文 献

- 1) 近 桂一郎: 磁性体ハンドブック, 近角聴信他編 朝倉書店 (昭和50)
- 2) 近 桂一郎: 新しい応用磁気編集委員会編 新しい応用磁気 2, ラティス刊 (1980)
- 3) Yu. N. Venetsev *et al.*: *Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz.*, **28**, 683 (1964)
- 4) A. I. Kashlinskii *et al.*: *Sov. Phys. Solid State.*, **8**, 2074 (1967)
- 5) T. Fujii, S. Shimizu, A. Kajima, and T. Miyama: *J. Magn. Magn. Mat. Supplemental Issue for '85 ICM San Francisco* (to be published)
- 6) 新谷義広, 多田 修: 信学誌, **56-c**, 205 (1973)
- 7) 浜田弘喜, 師岡久雄, 平井平八郎: 応用物理, **49**, 783 (1980)
- 8) T. Nakagawa *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 897 (1979)

1986 年 1 月 6 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録