

〈一般研究課題〉 光制御マルチフェロイック複合膜の開発

助成研究者 豊橋技術科学大学 中村 雄一



光制御マルチフェロイック複合膜の開発

中村 雄一
(豊橋技術科学大学)

Development of multiferroic composite film for light control

Yuichi Nakamura
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

We have been developing magneto-optic spatial light modulators (MOSLMs) that can modulate quickly by controlling the direction of magnetization, which modulates the plane of polarization. To realize a voltage-driven MOSLM, a multiferroic (MF) composite in which magnetic columns are embedded in a piezoelectric matrix is required. In this study, the fabrication conditions of the magnetic garnet (Bi:RIG) and the piezoelectric material (BTO) and the process for forming the buffer layer of the composite structure, in order to realize a MF columnar composite film for use in MOSLM. First, as a deposition condition for Bi:RIG, the higher the oxygen pressure results the larger the Faraday rotation angle and the better the squareness could be obtained. Next, as fabrication conditions for BTO as a piezoelectric phase, good (111) orientation of BTO was obtained at an oxygen pressure of 10 Pa or more and a substrate temperature of 650 to 700 °C. In addition, the (111) orientation was improved by Ca substitution, which may be due to the reduction of lattice constant by Ca substitution, thereby reducing the lattice misfit with CoFe_2O_4 (CFO). From these results, an oxygen pressure of 10 Pa or more and a substrate heating temperature of 650 to 700 °C would be suitable for the simultaneous growth of Bi:RIG and BTO. Finally, as for the process to form a buffer layer with a composite film structure, a good BiFeO_3 (BFO) dot pattern could be formed at an oxygen pressure of 1 Pa and a substrate heating temperature of 400 °C, and that a (111)-oriented BTO could also be obtained on the CFO film formed on it. In the

next step, the simultaneous growth of Bi:RIG and BTO will be achieved by optimizing the method for removing the BFO dot pattern.

1. はじめに

近年、光情報通信技術の発展に伴い、光通信デバイスの高性能化が望まれている。空間光変調器 (Spatial Light Modulator : SLM) は、光の振幅、位相などを二次元的に変調するデバイスであり、その高速化が望まれる。我々は質量をもたない磁化の方向を制御することで偏光面を変調する、磁気光学効果を利用することで高速応答が可能な磁気光学空間光変調器 (Magneto-Optic SLM : MOSLM) の開発を進めてきた[1]。我々のグループでは、既に電流によって生じる磁場で磁化反転させる電流駆動型 MOSLM (i-MOSLM) の開発に成功した[1]が、駆動のための電流による発熱が大きく、大規模化や連続駆動が困難であった。そこで圧電体で磁性体に歪みを加え、逆磁歪効果で磁化変調させる電圧駆動型 MOSLM (v-MOSLM) の開発に着手した。圧電体と磁性体を積層した最初の

v-MOSLM では、電圧によって磁化を面内に変調できるため i-MOSLM と比較して小さい外部磁界で磁化反転を可能としたが、圧電体で生じた歪みが磁性体との界面近傍にしか加わらず、変調量を十分大きくできない課題があった。そこで図1に示すように、圧電材料母相中に柱状の磁性材料を埋め

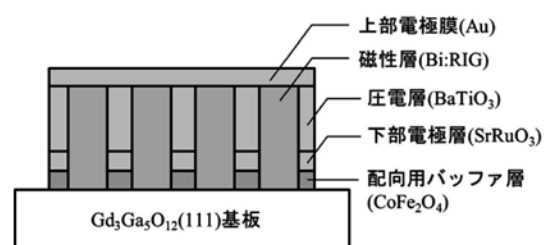


図1 柱状磁性体を埋め込んだマルチフェロイック複合膜の模式図

込んだマルチフェロイック(MF)複合膜の開発を進めている。このMF柱状複合膜構造は圧電材料と磁性材料が膜厚方向に接触しているため、磁性材料全体に一律な応力が加えられると期待され、厚膜化による変調量の増大が期待できる。

このMF柱状複合膜構造の実現には、それぞれの材料が単結晶的に、ある面方位を保った状態で成長する必要があると報告されている[2-9]。しかしながら高い磁気光学効果を示すビスマス置換希土類鉄ガーネット(Bi:RIG)とペロブスカイト構造を持つ圧電体を、同一の単結晶基板上で同時に配向成長させるのは困難であった。本研究室の鎌田らはBi:RIGのエピタキシャル成長基板であるGd₃Ga₅O₁₂ (GGG)(111)単結晶基板上にCoFe₂O₄ (CFO)が配向することを見出し、そのCFO上にBaTiO₃ (BTO)が(111)配向して成長できることを報告した[10]。これによりGGG(111)基板上にBi:RIGとBTOを同時成長できる可能性が見出された。

また、圧電体中に柱状の磁性体を埋め込み、両者を同時成長させるには磁性体柱と圧電体膜の形成領域とを分離する必要がある。そのために現在想定しているMF柱状複合膜構造の作製プロセスを図2に示す。成長領域を分けるため、ハニカム構造のポーラス陽極酸化アルミナ(AAO)膜をテンプレートとして使用し、基板上に(1) AAOテンプレートを転写した上で、(2) BiFO₃(BFO)を穴の部分に成膜することで磁性膜を成膜する領域にBFO



図2 マルチフェロイック複合膜の形成プロセス

ドットパターンを形成し、磁性体部分のマスクとする。(3) AAOを除去した後、(4) CFO(およびBTO)を成膜し、5. BFOを除去することで、圧電体層の下地となる穴あきのCFO(/BTO)を形成する。(6)このように形成したCFOの穴の部分にBi:RIGを成長させた後、(7) Bi:RIGとBTOを同時成長させることでMF柱状複合膜が形成できると期待される。本研究では、このようなv-MOSLMに使用する柱状MF複合膜の形成に向け、磁性膜および圧電材料の作製条件の検討および複合膜構造のバッファ層形成のための作製プロセスの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 Bi:RIG膜の成膜条件の検討

MOSLMに採用するBi:RIGは電圧駆動のために大きな磁歪特性と透光性が求められる。しかしBiの蒸気圧が高いため、成膜されたBi:RIG中のBi量がターゲットの値より少なくなる可能性が指摘されているとともに、成長時には圧電材料と同様の成膜条件で交互成長させる必要がある。成膜条件を表1に示す。Bi量を少し過剰にしたターゲットを用い、酸素圧力10 Pa, 基板加熱温度700 °Cを基本として、基板加熱温度あるいは酸素圧力を変化させ、成膜温度と磁気光学特性の関係を評価した。

表1 Bi:RIG膜の成膜条件

基板	GGG(111)
ターゲット	Bi:Dy:Y:Al:Fe = 1.25:1.0:1.0:1.2:3.8
酸素圧力	1, <u>10</u> , 20 Pa
基板加熱温度	650, <u>700</u> , 750 °C
成膜パルス数	50000 pulse

2.2 Ca置換BaTiO₃膜の成膜条件と配向性の及ぼす影響の検討

まず成膜条件による特性の変化を調べるため、Ca置換のないBTOターゲットを用いて酸素圧力と基板加熱温度を10 Pa, 650 °Cを基準として変化させたときの特性の評価を行った。成膜条件を表2に示す。GGG(111)単結晶基板上にBTO配向のためのCFOとSrRuO₃(SRO)を成膜した上に、種々の条件でBTO膜を成膜した。

表2 BTO膜の成膜条件

基板	GGG(111)	SrRuO ₃ /CoFe ₂ O ₄ /GGG(111)
ターゲット	SrRuO ₃ /CoFe ₂ O ₄	BaTiO ₃
酸素圧力	10 Pa	1, <u>10</u> , 20 Pa
基板加熱温度	650 °C	600, <u>650</u> , 750 °C
成膜パルス数	2500/2500	10000 pulse

続いて、BTOのCa置換による影響を調べるため、Ca置換BTO(BCTO)の成膜を行った。Ca置換しない場合と同様のBCTO/SRO/CFO膜を表3に示す条件で作製した。いずれの膜についても、

XRDにより配向性の評価を行った。

表3 BCTO膜の成膜条件

基板	GGG(111)	SrRuO ₃ /CoFe ₂ O ₄ /GGG(111)
ターゲット	SrRuO ₃ /CoFe ₂ O ₄	Ca _x Ba _{1-x} TiO ₃ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$)
酸素圧力	10 Pa	1 Pa
基板加熱温度	650 °C	650 °C
成膜パルス数	2500/2500 pulse	10000 pulse

2.3 MF複合膜用CFOバッファ層の形成手法の検討

MF複合膜形成に用いるGGG(111)単結晶基板上へのBFOドットパターンの作製条件の検討を行った。本研究ではAAOテンプレートはShenzhen Topmembranes Technology社から購入したAAO膜を使用した。BFOの成膜条件を表4に示す。酸素圧力1 Pa、基板加熱温度600 °Cを基本として、基板加熱温度あるいは酸素圧力を変化させて成膜を行い、形成されるBFOドットの形状を評価した。ここで形成したBFOの一部がAAOテンプレートの裏に回り込んでいることが確認されたため、1wt%の塩酸水溶液で短時間のエッチングを行い、回り込んだBFOを除去した後、形成したBFOドットの上にCFOを成膜し、BFOのエッチングを試みた。CFO膜の成膜条件を表5に示す。

表4 GGG(111)基板上へのBFOの成膜条件

基板	GGG(111)
AAO テンプレート	穴間隔 125 nm-穴径 80 nm-膜厚 150 nm
ターゲット	BiFeO ₃
酸素圧力	1 Pa
基板加熱温度	室温, 200, 400, 600 °C
成膜パルス数	2000 pulse

表5 CFO成膜条件

基板	BiFeO ₃ /GGG(111)
ターゲット	CoFe ₂ O ₄
酸素圧力	10 Pa
基板加熱温度	650 °C
成膜パルス数	2000 pulse

3. 実験結果

3.1 Bi:RIG膜のファラデー回転角測定結果

作製したBi:RIG薄膜のファラデーロープの測定結果を図3に示す。図より、作製した薄膜の保磁力は0.1 kOe程度と非常に小さいことが分かった。また、図3 (a)より、酸素圧力が大きいほど、飽和ファラデー回転角が大きく、また角形性も向上することがわかり、最大のファラデー回転角は、

20 Paで成膜した膜の4.1 deg/ μm であった。図3 (b)より、基板加熱温度依存性では700 °Cのときに飽和ファラデー回転角が最大で3.6 deg/ μm であったが、角形性としては、750 °Cで成膜した膜がもっとも良好であった。酸素圧力が大きいほど飽和ファラデー回転角が大きく、また角形性も良いことが示唆された。

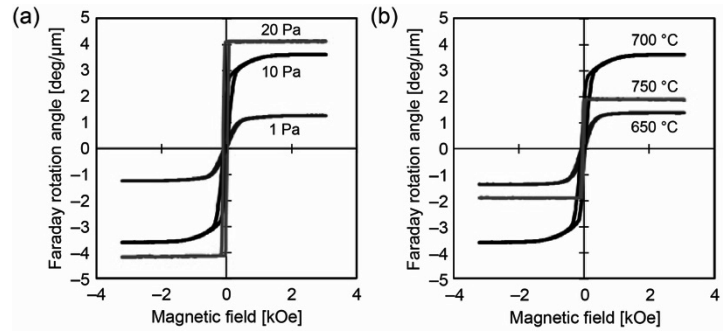


図3 BiRIG薄膜のファラデーループ測定結果。(a) 基板加熱温度650 °Cにおける酸素圧力依存性、(b) 酸素圧力1 Paにおける基板加熱温度依存性

これは成膜雰囲気圧力が高くなることでBiが結晶内に取り込まれやすくなったこと、また結晶中の酸素欠損が少なくなったためと考えられる。これらの結果より、比較的高温で高酸素圧の成膜雰囲気でBi:RIGは角形性が強くなる可能性が示唆された。

3.2 Ca置換BaTiO₃膜の評価結果

図4に作製したBTO膜の2 θ / θ 測定結果を示す。これより、いずれの試料においても(111)面が優先配向したBTO膜が形成できていることがわかった。(111)面の配向度を

$$\frac{I_{(111)}}{I_{\text{total}}} = \frac{I_{(111)}}{I_{(100)} + I_{(110)} + I_{(111)} + I_{(200)}} \quad (1)$$

式を用いて評価した結果を図5に示す。ここで、 I はBTOの各面のピーク強度であり、下付文字で各面指数を示している。図より、酸素圧力1 Pa、基板加熱温度650 °Cのときには配向度が0.6未満、酸素圧力10 Pa、基板加熱温度750 °Cのときには配向度が約0.85と低かったが、その他の条件においては配向度がほぼ1と高いことが分かった。これより酸素圧力として10Pa以上、成膜温度としては650 °C程度が、Bi:RIGとの同時成長条件として適していると考えられる。

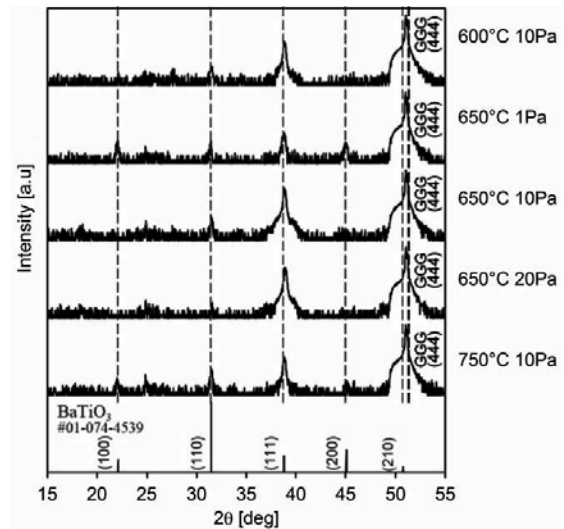


図4 GGG(111)基板上に成膜したBTO/SRO/CFE膜の2 θ / θ 測定結果

図6にGGG(111)基板上に成膜したBCTO/SRO/CFE膜の(1)式で評価したCa置換したBCTO (111)

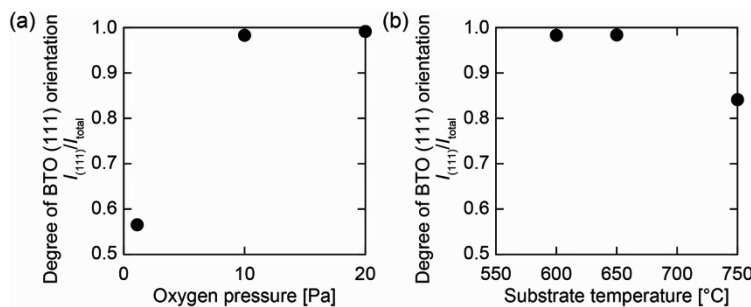


図5 SRO/CFE/GGG(111)上に成膜したBTO(111)の配向度。(a) 基板加熱温度650 °Cにおける酸素圧力依存性、(b) 酸素圧力10 Paにおける基板加熱温度依存性

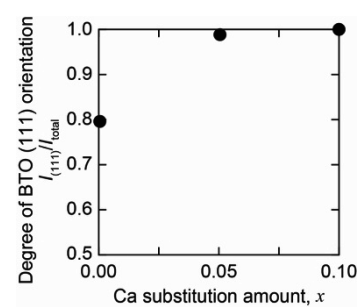


図6 SRO/CFE/GGG(111)上に成膜したBCTO (111)配向度のCa置換割合依存性

配向度を示す。図に示すようにCa置換を行うことでBCTO(111)の配向度がほぼ1になることがわかった。これはイオン半径の小さなCaでBaを置換することで、BCTOの格子定数が小さくなり、CFOとの格子ミスフィットが緩和されたことが、配向性が向上したと考えられる。

3.3 CFOバッファ層の形成プロセスの検討結果

酸素圧力を1 Paとして基板加熱温度を変化させて成膜し、AAOテンプレートを除去した後のBFOドットパターンを、FE-SEMにより観察した結果を図7に示す。図のように、室温で成膜した場合、円柱のドット構造は確認されるもののあまり明瞭といえる形状ではなかった。成膜温度が200～400 °Cでは円柱状の比較的明瞭なドットパターンが得られたが、600 °CではBFOのドットは繋がった部分も見られた。これを踏まえ、CFOの成膜実験には、円柱の明瞭なドットパターンが得られており、ドット間隔も適度に空きCFOの成膜領域が確保できている400 °Cを用いることとした。同条件で形成したドットの断面を観察した結果を図8(a)に示す。図のようにドットの高さは約55 nmであるが、図8(b)に模式的に示すように、AAOテンプレートでマスクされていた領域にもBFOが堆積している様子も認められた。そのためCFO成膜前に、BFOドット間に堆積したBFOを除去し基板の露出を行う必要がある。そこでエッチング条件を検討した結果、1 wt%のHCl水溶液で30秒エッチングすることで、ドット間のBFOを除去できることがわかった。

BFO成膜後にAAOテンプレートを除去

し、1 wt%HCl水溶液でエッチングしたあとに、CFOを成膜した後の膜表面の観察像を図9(a)に、またCFO成膜後にHCl水溶液でBFOドットのエッチング処理した後の膜表面の観察像を図9(b)にそれぞれ示す。図のように、BFOドットパターンの隙間の基板部分がCFOと考えられる堆積物で覆われていることが確認された。また、BFOドットパターンの除去エッチング後も、BFOドットパターンの部分に堆積物が残っており、ドットパターンが完全に除去できていないことも分かった。この原因の1つとして、CFOがBFOドット上にも堆積して完全に覆ってしまい、HClによるエッチングが進まなかった可能性が考えられる。そのため、BFOのドットの高さ、あるいはCFOの成膜厚さを調整する必要があると考えられる。

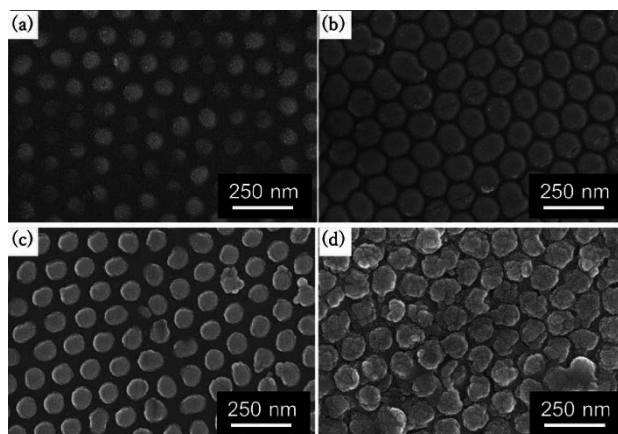


図7 酸素圧力1 PaでGGG(111)基板上に種々の基板温度で成膜したBFOドットパターンの表面観察像。(a) 室温(24 °C), (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C

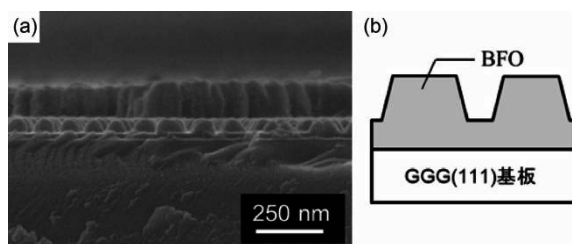


図8 (a) 形成したBFOドットパターンの断面観察像および(b) 断面模式図

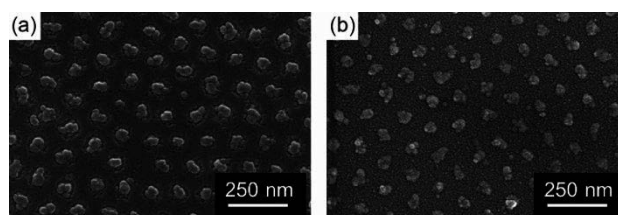


図9 CFO-BFO/GGG(111)膜のFE-SEM観察結果。(a) CFO成膜後、(b) エッチング後

BFOドットは完全に除去できなかったものの、CFOバッファ層の堆積は確認できたため、その上に650℃、1PaでBTOの成膜を行い、その配向性の評価を行った結果を図10に示す。図のように、(111)面強度が最も高く、BTOが(111)面に対して優先配向していることが認められ、(111)面に対する配向度について(1)式を用いて算出した結果、0.57であった。この値は、図5で得られたものと同程度であり、残留したBFOドット上ではBTOは配向できないと考えられることを考慮すると、十分な配向度であると考えられる。これより、BFOドットパターンの除去とBi:RIGの成膜までの作製条件の確立をすることで、磁性材料と圧電材料の同時成長の可能性が示唆された。

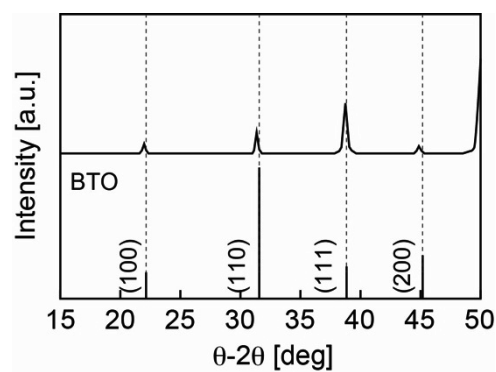


図10 CFO-BFO/GGG(111)上に成膜したBTO膜の $2\theta/\theta$ 測定結果

4. まとめ

本研究では、 v -MOSLMに用いるMF柱状複合膜の実現に向けて、複合膜に使用する磁性材料のBi:RIGおよび圧電材料のBTOの作製条件および複合膜構造のバッファ層形成のためのプロセス検討を行った。まず、Bi:RIGの作製条件として、酸素圧力が大きいほど飽和ファラデー回転角は大きくなり、かつ角形性も良くなることがわかった。次に圧電相としてのBTOの作製条件の検討について、成膜条件およびCa置換割合による配向性について評価した。その結果、酸素圧力10 Pa以上、基板加熱温度650～700℃で良好な(111)配向性が得られた。またCa置換を行うことで(111)配向性が向上しており、Ca置換によって格子定数が小さくなることでCFOとの格子ミスフィットが減少したためと考えられる。これらの結果より、Bi:RIGとBCTOの同時成長には酸素圧力10 Pa以上、基板加熱温度650～700℃が適していると考えられる。最後に、複合膜構造のバッファ層形成のためのプロセス検討を行った。その結果、酸素圧力1 Pa、基板加熱温度400℃のときに良好なBFOのドットパターンが形成でき、その上に成膜したCFO上にも(111)配向したBTOが得られることがわかった。今後、BFOドットパターンの除去方法について精査することでBi:RIGとBTOの同時成長の可能性が示唆された。

参考文献

- [1] 高木宏幸, 林攀梅, 井上光輝, 梅沢浩光, レーザ研究, 38, pp. 356-362, (2010).
- [2] Nicolas M. Aimon, Dong Hun Kim, Xue Yin Sun, and C. A. Ross, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, pp.2263-2268 (2015).
- [3] Guo Tian, Deyang Chen, Junxiang Yao, qiuyuan Luo, Zhen Fan, Min Zeng, Zhang Zhang, Jiyan Dai, Xingsen Gao and Jun-Ming Liu, RSC Adv. pp. 41210-411216 (2017).
- [4] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z Ma, L. Mohddes-Ardabili, T. Zhao, L Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science 303, pp.661-663 (2004).
- [5] Zhuopeng Tan, Julia Slutsker and Alexander L. Roytburd, J. Appl. Phys. 105, 061615

(2009).

- [6] Park Sung, Kim Min Seok, Yang Junho, Kim Ta Cheol, Han Seung Ho, Kim Dong Hun, J. Nanosci. Nanotechnol. 17, pp.3523-3527 (2017).
- [7] Dong Hun Kim, Nicolas M. Aimon, Xue Yin Sun, Lior Kornblum, Fred. J. Walker, Charles. H. Ahn, Caroline A. Ross, Adv. Funct. Mater. 24 pp.5889-5896 (2014).
- [8] Kyoung Sun Kim, Seung Ho Han, Jeong Seog Kim, Ho Gi Kim and Chae Il Cheon, Mater. Lett, 64, pp.1738-1741 (2010).
- [9] Daniel M. Chunha, Nicolas Gauquelin, Rui Xia, Johan Verbeeck and Mark Huijben, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, pp.42208-42214 (2022).
- [10] 鎌田直秀, 秋山直紀, 中村雄一, 後藤太一, 内田裕久, 井上光輝, 信学技報, CPM2017-116, pp.3-5 (2018).