

光制御マルチフェロイック複合膜の開発

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 中村雄一

Development of Multiferroic Composite Films for Optical Modulation

Yuichi Nakamura

Department of Electrical and Electronic Information Engineering

Toyohashi University of Technology

磁気光学空間光変調器(MOSLM)は、磁化の方向に応じて透過光の偏光面が回転するファラデー効果を利用して光を 2 次元的に変調する高速駆動が可能なデバイスであり、圧電体中に柱状の磁性体を埋め込んだ柱状マルチフェロイック複合膜による電圧駆動型 MOSLM の開発を目指し、本研究では、柱状複合膜構造実現に必須のバッファ形成プロセスなどの検討を行った。その結果、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111)単結晶基板上へ、陽極酸化アルミナテンプレートを用いた BiFeO_3 (BFO)ドットパターン形成条件を明らかにした。そこに更に CoFe_2O_4 (CFO)を成膜した BFO-CFO 上に(111)配向した BaTiO_3 (BTO)が配向成長できることを示した。また Ca を置換することで、BTO の配向性が向上することも明らかにした。

A magneto-optical spatial light modulator (MOSLM) is a high-speed device capable of two-dimensional light modulation by using the Faraday effect. In this study, a voltage-driven MOSLM based on a columnar multiferroic composite film consisting of magnetic pillars embedded in a piezoelectric matrix were developed. The fabrication processes were investigated to realize the columnar composite structure especially the formation of buffer layers. As a result, the conditions for forming BiFeO_3 (BFO) dot patterns on a $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111) single-crystal substrate using an anodic aluminum oxide (AAO) template were clarified. Furthermore, it was demonstrated that (111)-oriented BaTiO_3 (BTO) can be grown on BFO- CoFe_2O_4 (CFO) structures, in which CFO was deposited on the BFO patterns. In addition, Ca substitution was found to improve the orientation of BTO.

1. はじめに

1960 年に Cr_2O_3 の電気磁気効果が示されて以来、電気で磁気を制御するマルチフェロイック(MF)材料が注目されたが、その発現は極低温に限られており工学的な応用は困難であった。近年では弾性的に電気と磁気とを結合する歪誘導型の電気磁気効果も調べられ、多くの研究が進められているが、工学的に利用可能な MF 材料は未だ得られていない。一方、光情報処理、光通信分野の技術の進展に伴い、光の強度、位相等を制御する光制御デバイスの高性能化が求められており、我々は、磁性ガーネット(Bi:RIG)ベースの磁性フォトニック結晶を用い、磁気光学(MO)効果を利用した高速駆動型の磁気光学空間光変調器(MOSLM)を開発してきた[1-2]。この素子は、本質的に極めて速い磁化反転現象を利用して、1 ピクセルあたり 10 nsec オーダーの光変調機能を有することから、超高密度空間光変調器としての応用が期待されたが、数 100 mA 以上の駆動電流を必要としたため発熱が大きく、社会実装には至らなかった。この難点のない MOSLM として、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の圧電効果と逆磁歪効果で磁性層(Bi:YIG)の磁化を反転させる、MF 動作可能な積層構造の MOSLM を作製した結果、PZT にパルス様電圧を印加することでファラデー回転角変調は得たが、PZT 膜と磁性層との間が離れていたために変調量に限界があった。MIT の Ross らは、パルスレーザ堆積法(PLD 法)により、強誘電 BiFeO_3 (BFO)母材中に数十～数百 nm スケールの強磁性 CoFe_2O_4 (CFO)柱を同時成長させて埋め込んだエ

ピタキシャル成長膜が MF 性をもつことを示した[3-4]。これより同様に MO 効果に優れる Bi:RIG を PZT, PLZT あるいは Ca 置換 BiTiO_3 (BCTO)などの圧電性材料と共にエピタキシャル成長した薄膜材料が得られれば、これをもちいて MF-MOSLM が構築できると期待される。我々はそうした複合膜形成のため、Bi:RIG の成長に用いられる GGG(111)基板上で、(111)配向した CFO が成長でき、その上に(111)配向した BTO 膜が得られることを見出した[4- 6]。この知見を活かし超低消費電力 MOSLM などの光制御素子への応用を目指し、CFO をバッファ層として用いることで、Bi:RIG と圧電膜を GGG(111)基板上に同時エピタキシャル成長させることで、Fig. 1 に示すような、

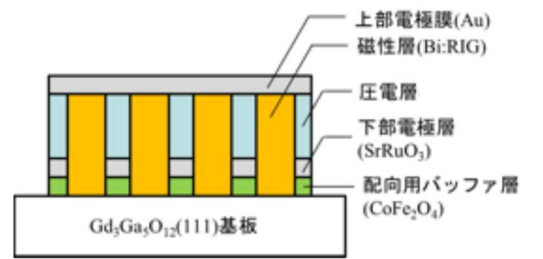


Fig. 1 作製するマルチフェロイック複合膜の基本構造模式図

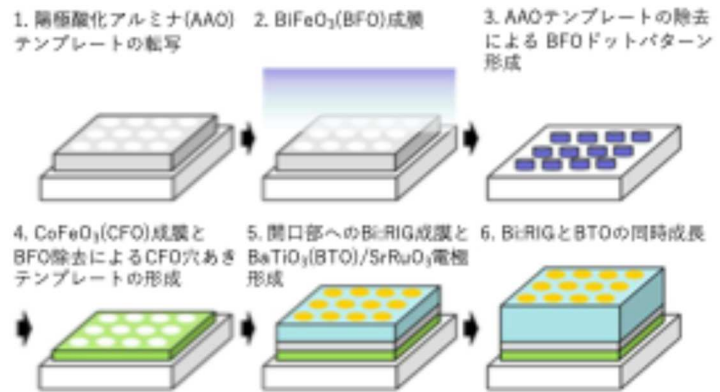


Fig. 2 想定するマルチフェロイック複合膜の形成プロセス

Bi:RIG 層の磁化方位を電圧で制御できる MF 複合材料の実現を目指す。そのためには Bi:RIG を圧電膜中に埋め込んで同時成長させる必要があるため、Fig. 2 に示すように、陽極酸化アルミナ(AAO)を用いて、両者の形成領域を分けることで Fig. 1 に示す構造の実現を目指す。本研究では、Bi:RIG と圧電膜とを $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)単結晶基板上に光制御 MF 複合膜の開発を行うために必要な Fig. 2 のプロセス 4,5 までの配向用バッファ層の形成と、圧電層に用いる Ca 置換 BTO の評価を行った。

2. 実験方法

まずは CFO の穴あきバッファ層形成のため、GGG(111)基板上への BFO ドットパターンの作製条件について検討した。AAO テンプレートには TopMembraneTechnology 製の穴周期 125 nm、穴径 80 nm、膜厚 150 nm のもの(Type-A)、および穴周期 450 nm、穴径 350 nm、膜厚 650 nm のもの(Type-B)を使用した。成膜にはパルスレーザー堆積(PLD)法を使用し、基板加熱温度を室温 ~ 600°C、酸素分圧を 0.01 ~ 10 Pa で変化させたときの形状について FE-SEM によって評価した。BFO ドット形成時に AAO テンプレートの裏側への回り込みが認められたため、1 wt%の HCl 溶液によるエッチングで除去を行ったのち、CFO の成膜を行った。CFO の成膜時は基板加熱温度 650 °C、酸素分圧 10 Pa で成膜を行った。CFO 成膜後の BFO の除去は 10 wt%の HCl 溶液で 30 sec 浸漬してエッチングを行った。形成した CFO 上に BTO を基板加熱温度 650 °C、酸素分圧 1 Pa で成膜した。これらの試料について、FE-SEM による組織観察、XRD による配向性の評価などを行った。

また BTO 膜の圧電特性向上に有効とされる Ca 置換の影響を評価するため、CFO および SrRuO_3 (SRO)を成膜した GGG(111)基板上に、Ba サイトを Ca で置換した $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_3$ ($y = 0.00, 0.05, 0.10$) (BCTO)を成膜し、その配向性などを評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 CFO-BFO バッファ層の作製と評価

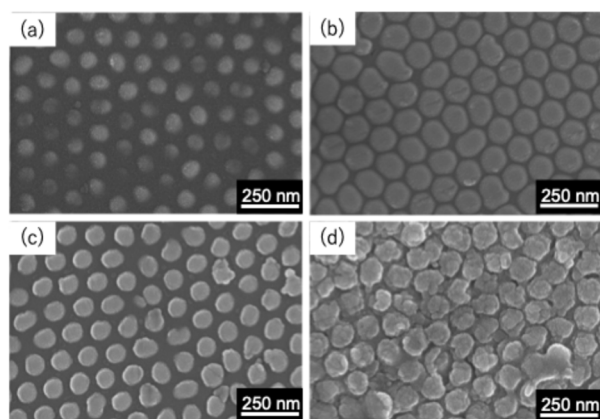


Fig. 3 酸素圧力 1 Pa で基板加熱温度を変化させて GGG(111)基板上に成膜した BFO ドットパターンの表面観察像。(a) 室温、(b) 200 °C、(c) 400 °C、(d) 600 °C

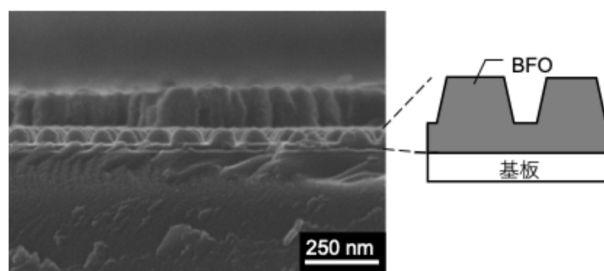


Fig. 4 酸素圧力 1 Pa、基板加熱温度 400 °C で成膜した BFO ドットパターンの断面観察像。右に模式的に示すように、AAO テンプレートの下にも BFO が回り込んで堆積していた。

酸素分圧 1 Pa において、Type-A の AAO テンプレートを用いて種々の基板加熱温度で成膜し、AAO テンプレートを剥離した試料の表面観察結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a)に示す、室温で成膜した試料ではドット形状は確認できるが、明瞭なパターンではなく、Fig. 3(d)に示す 600°C で成膜した試料では、AAO テンプレート(Type-A)でマスクした下側の領域にも BFO が堆積している様子が確認された。Fig. 3(b)および(c)の 200°Cあるいは 400°C で成膜した試料では、明瞭なドットパターンが形成されていたが、Fig. 3(b)の試料ではドット間の間隙が小さかった。これらの結果をふまえ、以降の BFO ドットパターン作製の成膜温度としては 400°C を用いることとした。しかし先に記したように、その断面を観察した結果、Fig. 4 に示すように、AAO テンプレート(Type-A)で覆われていたはずの部分にも約数 nm の BFO が堆積していることがわかった。これは AAO 膜を基板上に転写した際、わずかの隙間が存在していた結果、そこに BFO が回り込んで堆積したものと考えられる。

そこで、CFO の成膜前に基板を露出するための HCl によるエッチングを行なうこととし、HCl の濃度およびエッチング時間について検討した。その結果、CFO 成膜前の HCl によるエッチング条件は、HCl 濃度 1 wt%、エッチング時間 30 sec でドットパターンを残したまま、基板が露出できることがわかったため、BFO ドット形成後に、この条件でエッチングを行い、CFO の成膜を行うこととした。

ここまでの結果を踏まえ、AAO テンプレートを用いて基板加熱温度 400°C、酸素分圧 1 Pa で BFO ドットパターンを形成し、濃度 1 wt% の HCl により 30 sec エッチングしたのち、CFO を成膜した。その後、BFO の除去のため濃度 10 wt% の HCl によるエッチングを 30 sec 行い、BFO の除去前後の状態について評価を行った。

Fig. 5 に GGG(111)基板上に Type-A および Type-B の AAO テンプレートを用いて BFO ドットパターンを形成したのち、CFO を成膜し、BFO 除去のエッチングを行った後の、FE-SEM による試料表面観察結果を

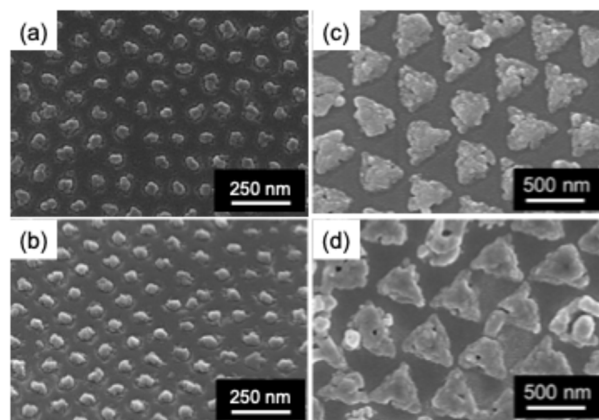


Fig. 5 (a)(b)Type-A および(c)(d)Type-B の AAO テンプレートを用いて形成した CFO-BFO 複合膜の FE-SEM 観察結果。(a)(c) CFO 成膜後、(b)(d) BFO ドット除去エッチング後。

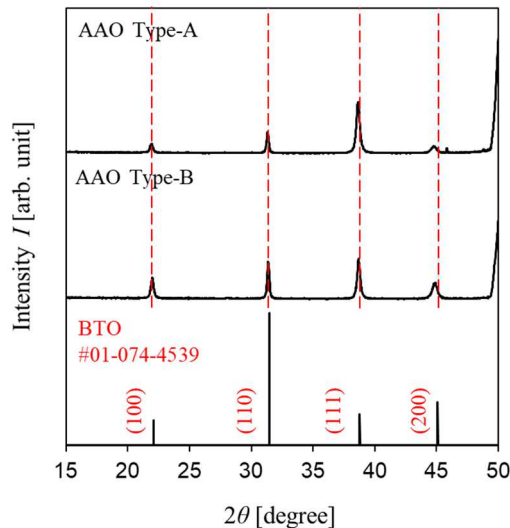


Fig. 6 GGG(111) 基板上に形成した BTO/CFO-BFO 膜の $2\theta/\theta$ 測定結果

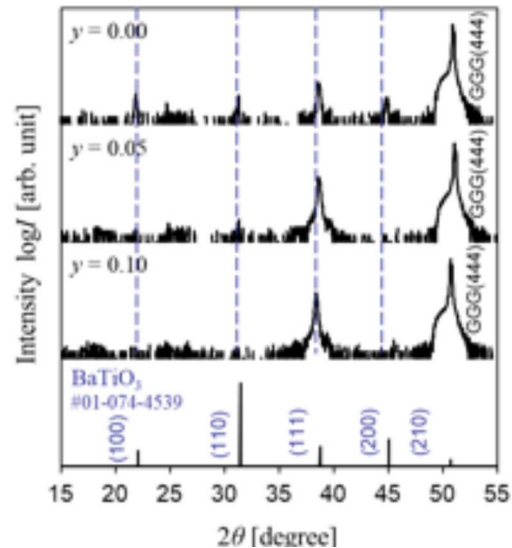


Fig. 7 GGG(111) 基板上に形成した BCTO/SRO/CFO 膜の $2\theta/\theta$ 測定結果

示す。Fig. 5(a)(c)に示すように、BFO ドットパターンの隙間の基板部分に CFO が一様に堆積している様子が確認できたが、Fig. 5(b)(d)に示すように、HCl エッチング処理後も BFO のドットが残留しており、HCl による BFO 除去のエッチング後も BFO が除去できていないことがわかった。この原因として、CFO が BFO 上にも堆積したことにより BFO が覆われてエッチングできなかった可能性が示唆されるが、CFO 成膜前とエッチング後の膜を XRD により評価した結果、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ のものと考えられるピークが確認されたことから、BFO 以外に $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ が形成されたために、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ がエッチングで除去されなかった可能性も考えられる。

完全な BFO ドットパターンの除去は行えなかったものの、GGG(111)基板上への CFO の一様な堆積は確認できたため、この CFO 上に BTO を基板加熱温度 650°C 、酸素分圧 1 Pa で成膜し、XRD 測定による配向性の評価を行った。得られた膜の $2\theta/\theta$ 測定結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 に示すように、BTO の最強ピークである(110)面などのピークも認められるものの、強い BTO(111)ピークが認められ、(111)面に優先配向していることが確認された。したがって、BFO ドットパターンの除去のため、その成膜条件の再検討ならびに CFO 膜の適切な厚さなどを精査するとともに、Bi:RIG の成膜条件も確立をすることで BTO と Bi:RIG の同時成長の可能性が示唆された。

3.2 BTO 膜の形成における Ca 置換の影響

Fig. 7 に GGG(111)基板上に CFO および SRO を成膜したのちに Ca 置換 BTO(BCTO)膜を成膜した試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料においても BTO の(111)ピークが強く GGG 基板と同じ(111)面に対して優先配向していることがわかった。また、Ca 置換がない $y = 0.00$ の試料では(111)以外のピークも確認されたが、Ca 置換を行った $y = 0.05, 0.10$ の試料では(111)以外のピークがほとんど見られなかった。そこで、(110)面の強度を $I_{(110)}$ 、(111)面の強度を $I_{(111)}$ として BTO(111)面の配向度を $I_{(111)}/(I_{(110)}+I_{(111)})$ として評価した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 に示すように Ca 置換を行うことで配向度がほぼ 1 になっていることが確認できた。面内配向性を見るために BTO(110)の極点図を評価した結果、BTO(110)の 3 回対称のピークが 2 組あり、面内に約 20° ずつ回転した 2 組の配向をしていることがわかり、ミスフィットが小さい方位となるよう面内回転して成長していると考えられる [5- 7]。得られた極点図から面内(b)方向の半値幅を評価した結果を Fig. 9 に示す。図のように、面内に 2 組の配向はあるものの、面内方向の半値幅も Ca 置換量の増加とと

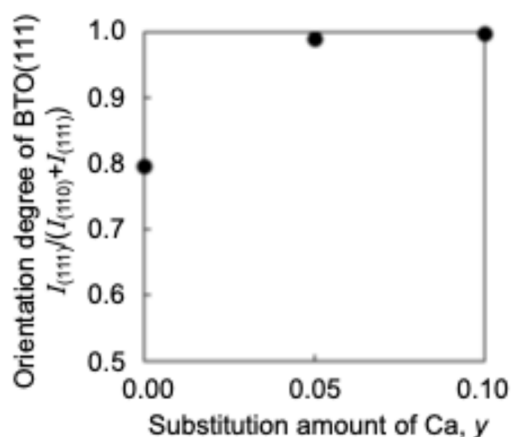


Fig. 8 GGG(111) 基板上に成膜した BCTO/SRO/CFO 膜の(111)配向度の Ca 置換割合依存性

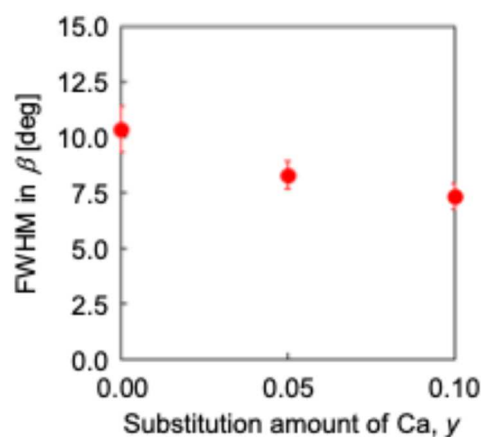


Fig. 9 BTO(110)の b 方向の半値幅の Ca 置換量依存性

もに小さくなっていた。BCTO の格子定数を評価し(110)および(112)の面間隔を評価した結果、Fig. 10 に示すように Ca 置換量が多くなるほど、BCTO の格子定数も小さくなり、CFO とのミスフィットが小さくなることで、配向性が向上したと考えられる。

4. まとめ

本研究では、電圧駆動型 MOSLM に用いる柱状マルチフェロイック構造の形成を目的として、AAO テンプレートを用いた柱状複合膜構造の形成プロセスの検討を行った。はじめに柱状の磁性体部分のマスクとなる BFO ドットパターンの作製条件の検討した結果、基板加熱温度 400 °C、酸素分圧 1 Pa で良好なドットパターンを形成することがわかった。ただし AAO テンプレートでマスクした領域にも BFO の堆積が認められたが、1 wt%の HCl で 30 sec のエッチングで除去することがわかった。このエッチング処理後に CFO を成膜し、CFO が基板部分に様に堆積できた。ただし BFO ドットを 10 wt%の HCl で 30 sec のエッチングを行ったが、BFO を完全に除去できなかった。これは CFO によって BFO ドットが覆われたなど可能性があり、今後、CFO の成膜条件などのさらなる検討が必要である。BFO ドットが残留した CFO 上に BTO を成膜し、配向性の評価を行ったところ、GGG 基板と同じ(111)面に対して優先配向して成長することがわかった。そのため、BFO ドットパターンの除去方法の確立が行えれば、Bi:RIG と BTO による同時成長による柱状マルチフェロイック複合膜の実現が期待できる。また圧電特性改善のため BTO 膜の形成に及ぼす Ca 置換の影響を評価した結果、XRD 測定の結果より、Ca 置換した BCTO 試料の方が(111)配向性がよく、また面内配向性の向上も認められた。これは Ca 置換により格子定数が小さくなることで、下地の CFO とのミスフィットが小さくなったためと考えられる。

今後は BFO ドットパターンの成膜条件ならびに Bi:RIG 成膜前の CFO の成膜条件と BFO 除去方法の検討が必要であり、さらに Bi:RIG と BCTO の同時成長条件の検討が喫緊の課題となる。

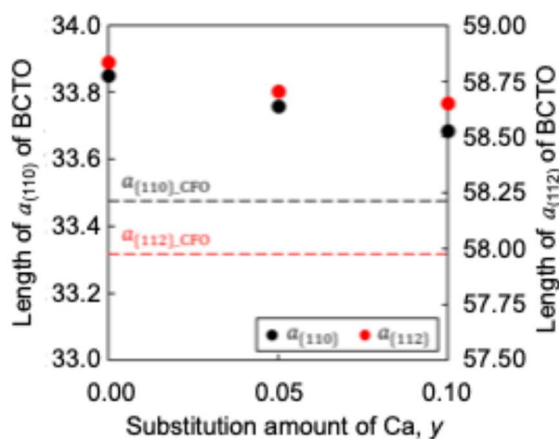


Fig. 10 Ca 置換量による BCTO の(110)および(112)の面間隔の変化

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] H. Takagi, A. Tsuzuki, K. Iwasaki, T. Imura, J. Umezawa, Uchida, K. H. Shin, M. Inoue, J. Magn. Soc. Jpn., 30, pp.581-583, (2006).
- [2] H. Takagi, K. Takahashi, S. Mito, F. Kawanishi, K. H. Chung, J. Heo, J. Kim, P. B. Lim, M. Inoue, J. Magn. Soc. Jpn., 32, pp.120-123 (2008).
- [3] N. M. Aimon, D. H. Kim, X. Y. Sun, C. A. Ross, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, pp.2263-2268 (2015).
- [4] S. Ojha, W. C. Nunes, N. M. Aimon, C. A. Ross, ACS Nano 10, pp.7657-7664 (2016).
- [5] 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).
- [6] 中村 雄一、鎌田 直秀、後藤 太一、内田 裕久、井上 光輝、信学技報 CPM2018-13, pp.25-28 (2018).
- [7] Y. Nakamura, N. Kamada, R. Hasumi, T. Goto, P. B. Lim, H. Uchida, M. Inoue, Proc. 14th International Symposium on Advances in Technology Education 17-20, Turku, Finland pp.212-215 (2021)