

結晶格子歪みの制御と機能元素のドーピングによるマルチフェロイック BiFeO₃ 系薄膜の作製とその特性評価

坂本 渉*

Preparation and characterization of multiferroic BiFeO₃-based thin films by controlling crystal lattice distortion and doping with a functional element

Wataru SAKAMOTO*

(Received November 22, 2022)

There are various ways to achieve the desired multiferroic properties: ferromagnetic, ferroelectric and other ferroic properties simultaneously. In this study, an approach by compositional modification of a single multiferroic compound is described as an example. BiFeO₃ was chosen as the main composition and a solid solution system consisting of a ferroelectric compound to control the crystal lattice distortion (such as PbTiO₃) and BiFeO₃ was optimized. In addition, doping of functional elements (such as Mn) to enhance desired properties was investigated. The research results are presented on thin films prepared by chemical methods exhibiting multiferroic properties obtained by this approach.

Keywords: Multiferroics, BiFeO₃, ferroelectric perovskite oxide, thin film, functional element doping

1. 背景

マルチフェロイクスとは強誘電性、強磁性、強弾性など、二つ以上のフェロイックな特性を併せ持つ珍しい物質のことを指す。マルチフェロイクスに分類される物質は、強誘電秩序と磁気秩序が同時に存在し両者に相関を持たせることができると考えられている。¹⁻³⁾ によって、強誘電メモリ・磁気メモリ両方の特徴を活かした記録が可能となり、記録密度を大幅に増加させた次世代メモリの実現が期待できる。また、磁場による誘電特性の制御や電場による磁気特性の制御といった磁性および誘電性の間の相互作用(磁気電気効果)を利用した新規センサーデバイスなどへの応用も期待されている。

マルチフェロイック材料の作製については、異なるフェロイック特性を有する物質の複合体(コンポジット)を作製する場合⁴⁾と、一つの化合物で複数のフェロイック機能を同時発現させる場合^{1,5)}とがある。ここでは、ペロブスカイト酸化物の結晶格子歪みを利用した一つの化合物での強誘電性および強磁性の同時発現を目標とし、そのような化合物の薄膜を溶液を用いた化学プロセス(高い均質性および薄膜への均一なドーピングを含む化学組成の制御に長所がある)により合成した研究について述べる。

2. マルチフェロイクスとしてのペロブスカイト化合物 ペロブスカイト(ABO₃)型強誘電体における自発分

*応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

極は、一般に結晶構造中の酸素八面体の歪みによって生じる。酸素八面体は、酸素 2p 孤立電子対が d^0 電子配置を有する *B* サイト遷移金属カチオン (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} など) の空の *d* 軌道に供与されて配位結合が形成されると歪む。したがって、強誘電性の発現のためには *B* サイトカチオンに空の *d* 軌道が必要である。一方、ここで求められる磁性の発現のためには一部が電子により占有された *d* 軌道を有する遷移金属カチオン (Mn , Fe , Co , Ni などのイオン) が構成イオンとして必要となる。その結果、一般には空の *d* 軌道を必要とする強誘電性と *d* 電子 (不対電子) を必要とする強磁性もしくは反強磁性は同時に存在しないことになる。しかし、 $6s^2 6p^0$ という電子配置となる Bi^{3+} や Pb^{2+} は、周りの酸化物イオンに対して中心対称位置から変位することによって系が安定化し、 Bi^{3+} 及び Pb^{2+} の 6s, 6p 軌道と酸素の 2p 軌道が混成するため、*Bi* 及び *Pb* イオンの孤立電子対が局在化する。このように、中心対称位置から移動して電気双極子モーメントを形成する原子が磁気モーメントを有する原子とは異なる結晶格子中のサイトを占有する *Bi* 及び *Pb* 系強誘電体では、強誘電性と (反) 強磁性が同一相に存在することが可能となる。*Bi* 系磁性強誘電体の代表例としては、 $BiFeO_3$ や $BiMnO_3$ などがあ

る。^{1,5)} しかしながら、強磁性と強誘電性を併せ持つ化合物の報告例は (2000 年以前は) 非常に少なく、通常のデバイス作動温度域でそれらの性質を安定して同時発現させるのは、スピン構造の制御および十分な絶縁性の達成が困難なため非常に難しい。よって、21 世紀になるまで単結晶・多結晶体といったバルク材料において望む物性を有する試料の作製はなされていなかった。³⁾ しかし今世紀になって、薄膜作製の例となるが、パルスレーザーデポジション (PLD) 法によって作製されたペロブスカイト型 $BiFeO_3$ 薄膜において巨大な強誘電特性の発現およびその磁気的特性が報告された。^{2,6)} それ以降、新規強磁性強誘電体の設計・合成および電子デバイス化に繋がる薄膜化と物性制御に関する研究が強く求められるようになり、研究も盛んに行われるようになった。

3. $BiFeO_3$ 化合物とその問題点

ペロブスカイト $BiFeO_3$ 化合物は、反強磁性と強誘電性を同時に示す珍しい性質を有している。過去の研究から、反強磁性ネール温度 (T_N) $\sim 643K$ および強誘電性キュリー温度 (T_C) $\sim 1103K$ が報告されている。^{7,8)} $BiFeO_3$ は反強磁性でありながら、室温で spin 構造が傾斜 (キャントした spin 構造) を持っているために残留モーメントが存在し、弱い強磁性を示す。^{9,10)} それは室温域において菱面体晶に歪んだペロブスカイト構造¹¹⁾ となるからである ($a = b = c = 0.563 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^\circ$)。一方、単結晶の強誘電特性は 77 K において、(001) 方向で飽和分極 P_s が $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、(111) 方向で $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ がかなり以前に報告されていた¹²⁾ が、最近では巨大な強誘電特性の発現に関する報告例も見られるように

なった。¹³⁾

しかしながら一般には、不純物を含まない純粋なペロブスカイト $BiFeO_3$ の合成はペロブスカイト $BiFeO_3$ の比較的低い構造安定性のため難しい。薄膜作製時での $BiFeO_3$ 相の結晶化過程において、しばしば $Bi_2Fe_4O_9$ のような *Bi* が不足した第二相の生成が生じる。それは異常粒成長による表面微構造および電気的特性の悪化を引き起こす。¹⁴⁾ したがって、ペロブスカイト $BiFeO_3$ 単相への結晶化は、デバイス化を目指した優れた特性を示す薄膜を作製するために不可欠となる。さらに、 $BiFeO_3$ 系化合物の低い電気抵抗は、良好な強誘電分極 (*P*)・電界 (*E*) ヒステリシスループ特性の発現を困難にし、実用にあたって問題となる。希土類元素置換 $BiFeO_3$ 薄膜¹⁵⁾ および *Mn* ドープ $BiFeO_3$ 薄膜¹⁶⁾ など他元素置換した $BiFeO_3$ 薄膜は、 $BiFeO_3$ の電気伝導を減少させ、強誘電特性の改善を達成するために研究されてきた。

4. $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$ 系マルチフェロイック化合物

$BiFeO_3$ - ABO_3 系固溶体は、ペロブスカイト $BiFeO_3$ 構造の安定性を増す手段として注目されている。そのような ABO_3 の中でも、 $PbTiO_3$ は 490°C のキュリー温度を有するペロブスカイト強誘電体酸化物であり、 $(1-x)BiFeO_3$ - $xPbTiO_3$ 系は、幅広い組成範囲で強誘電体から常誘電体へ、あるいは強磁性から常磁性の状態へ変化する比較的高いキュリー温度 (200°C 以上) を有することが Fedulov らにより報告¹⁷⁾ された。さらに *La* と *Ga* をドープした $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$ セラミックスにおいて、菱面体晶相と正方晶相間のモルフォトロピック相境界 (MPB) 組成の近傍で優れた強誘電特性と圧電特性を発現することも報告¹⁸⁾ されている。これらの事実は $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$ 固溶体系が、

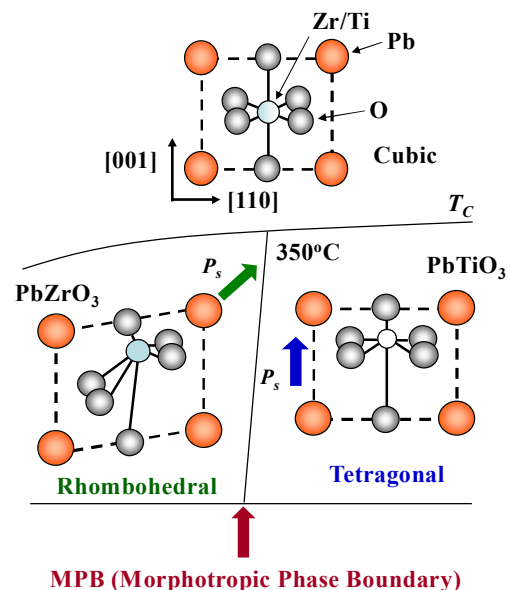


Fig. 1 Morphotropic phase boundary of $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) system.
[Zr/Ti ratio of Morphotropic phase boundary (MPB) = 53/47]

様々なデバイス応用への魅力的な候補であることを示唆している。

ここでは特に、圧電体セラミックス材料として有名なペロブスカイト型 PbZrO_3 (菱面体晶)– PbTiO_3 (正方晶) [通称: PZT]系固溶体を参考にして、組成による相境界(モルフォトロピック相境界, Fig. 1 参照)を利用した BiFeO_3 (菱面体晶)– PbTiO_3 (正方晶)系固溶体を考え、そのような組成による相境界付近での各種特性の向上効果も期待した。

5. BiFeO_3 – PbTiO_3 (BF-PT)系強磁性・強誘電体薄膜の作製と評価

5.1 $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ 系結晶性粉末試料および薄膜の作製

Fig. 2 に示されるフローチャートに従い、ペロブスカイト $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ (BF-100xPT) 結晶性粉末試料および薄膜を作製した。なお、5.4 で BF-30PT への Mn ドープを行うときには、出発原料に $\text{Mn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ を用い、例えば 5 mol% の Mn を Fe サイトへドープを行う場合、出発組成が $0.7\text{Bi}(\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3$ – 0.3PbTiO_3 となるようにした。前駆体溶液調製は、出発原料が非常に水分に敏感なため、乾燥窒素雰囲気中で行い、使用する溶媒(2-メトキシエタノール)は脱水精製したものを用いた。また、Pb および Bi 組成に関しては、結晶化処理中の揮発による欠損を補償するため、3 ~ 5 mol% 過剰となる条件とした。結晶性粉末試料は、前駆体溶液から溶媒を除去した前駆体を採用し、それを酸素雰囲気中で熱処理することで得た。薄膜試料の結晶化処理は、酸素雰囲気中での急加熱(180°C/min)・急冷により行い、作製した薄膜については、円形(直径: 200 μm)の Pt 上部電極をスパッタリング法により作製して各種電気的特性の評価を行った。また、基板としては、半導体デバイスへの応用を想定し、かつ前駆体薄膜を結晶化させるための熱処理に対しても下部電極(Pt)層へ及ぼす影響(基板構成元素の熱拡散)を最小限に抑えるため、熱酸化膜付 Si 基板上

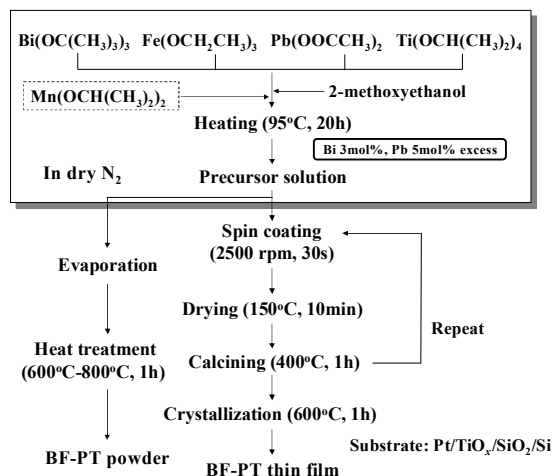


Fig. 2 Process flow for preparation of BF-PT powders and thin films [BF-PT: BiFeO_3 – PbTiO_3]

に TiO_x 薄膜および Pt 電極層を成膜したものを用いた。

5.2 ペロブスカイト BF-PT の結晶化と磁気特性

BF-PT 薄膜作製の前に、BF-PT 前駆体の結晶化について種々の PbTiO_3 固溶量に対し調査した。¹⁹⁾ Fig. 3 に結晶化処理後の $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ (BF-100xPT) 粉末試料の XRD 図形を示す。この場合、結晶化処理温度は、各々の組成でペロブスカイト単相が得られる条件に設定した。 BiFeO_3 相は菱面体晶のペロブスカイト型構造となることが報告¹¹⁾されているので、 $x = 0$ および $x = 0.1$ (BF および BF-10PT) の組成では、前駆体粉末が加熱処理により菱面体晶ペロブスカイト相に結晶化した。 $x = 0.3$ (BF-30PT) の組成では、 $2\theta = 28$ – 35° を拡大した図からわかるように、少量の正方晶相の BF-PT 相が観察されたので、正方晶および菱面体晶の BF-PT 相の二相共存状態で結晶化することがわかった。BF-PT 固溶体系における結晶学的な構造変化およびモルフォトロピック相境界($x = 0.3$ 組成近傍)は、BF-PT 組成を変化させたセラミックスのドメイン構造観察により Woodward らが報告している。²⁰⁾ よって、Fig. 3 の結果は、化学的に合成した BF-PT におけるモルフォトロピック相境界もまた $x = 0.3$ 近傍に位置していること

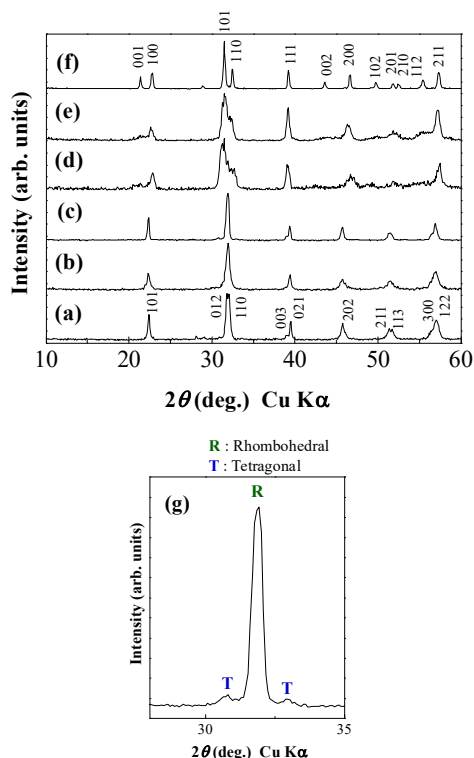


Fig. 3 XRD profiles of BF-100xPT crystalline powders prepared between 600°C and 800°C; (a) BiFeO_3 ($x=0$), (b) BF-10PT ($x=0.1$), (c) BF-30PT ($x=0.3$), (d) BF-50PT ($x=0.5$), (e) BF-70PT ($x=0.7$), (f) PbTiO_3 ($x=1.0$), and (g) magnified part of BF-30PT ($x=0.3$) pattern.

を示している。さらに、 $x = 0.5$ より x の値が大きな組成では、主に正方晶の BF-PT となることがわかった。

調製した BF-PT 粉末試料の磁気特性は、試料振動型磁力計 (VSM) により評価した (Fig. 4 参照)。一般に BiFeO_3 単結晶は、室温域では直線に近い(つまり自発磁化が極めて小さい)磁化 (M)-磁場 (H) ヒステリシスループを示す (通常が多結晶 BiFeO_3 試料も非常に小さい磁化を示す) ことが報告されている。²¹⁾ Fig. 4 の $x = 0.1$ から $x = 0.5$ の組成範囲では、弱い強磁性の M - H ヒステリシスループが観察された。これらの結果より、ここで調製した BF-PT は、報告されている BiFeO_3 単結晶²¹⁾とは異なり、残留磁化を示す強磁性の状態になっていることが明らかになった。一方、BF-70PT は比較的少ない BiFeO_3 含有量のために、磁化および残留磁化は非常に小さい値となった。¹⁹⁾

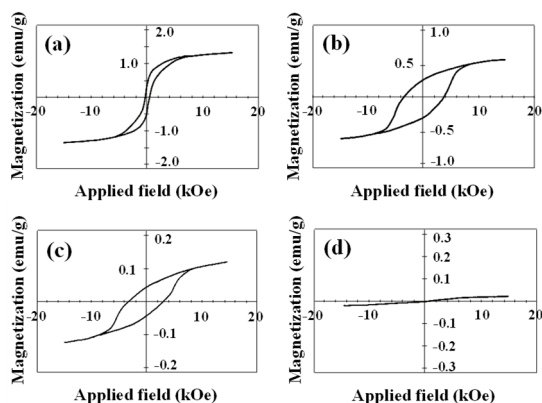


Fig. 4 M - H hysteresis loops of BF-100 x PT crystalline powders; (a) BF-10PT ($x=0.1$), (b) BF-30PT ($x=0.3$), (c) BF-50PT ($x=0.5$), and (d) BF-70PT ($x=0.7$) prepared between 600°C and 800°C.

強磁性を示す Fig. 4 に類似した磁化挙動が、 BiFeO_3 - PbTiO_3 固溶体系に関する以前の研究において調べられている。¹⁷⁾ PbTiO_3 との固溶体化が強磁性の発現につながる自発磁化を増加させたことは非常に興味深い。本化合物系の弱い強磁性は、結晶格子の歪みに依存しており、BF-PT 中の酸素八面体の構造によるものである。よって、その構造の対称性が高くなれば、自発磁化は観察されなくなることになる。一方、結晶格子歪みの他にも結晶構造中の八面体サイトの Fe^{3+} および Ti^{4+} イオンの統計的な分布もまた磁化値と強磁性に影響を及ぼしているとの考察が BiFeO_3 - BaTiO_3 系において行われている。²²⁾ 以上の結果をもとに、自発磁化を有するペロブスカイト BF-PT 強誘電体薄膜を合成するために $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 組成を選択した。

5.3 Si 系基板上への強磁性・強誘電体 BF-PT 薄膜の作製と評価

様々な PbTiO_3 固溶量の BF-PT 薄膜の熱処理条件を最適化して作製したところ、 PbTiO_3 の固溶量が

20 mol%以上の組成において安定にペロブスカイト単相 (ランダム配向) 薄膜が 600°C での加熱処理により作製できた。しかし、いずれの薄膜も X 線回折データの的には擬立方晶の薄膜であった。特に $x = 0.3$ 以上の組成においては、600°C 以上の幅広い温度範囲でペロブスカイト単相 BF-PT 薄膜に結晶化した。これは、 PbTiO_3 との固溶体の形成によるペロブスカイト BF-PT 相の安定化のためである。一方、 BiFeO_3 成分の多い BF-10PT 薄膜は、第二相である $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 相をわずかながら含む混相状態でペロブスカイト BF-PT に結晶化した。¹⁹⁾ これは BF-PT 系におけるペロブスカイト相の安定性が BiFeO_3 組成の増加とともに減少することが原因である。

Fig. 5 に作製したペロブスカイト単相 BF-PT 薄膜のリーク電流特性 (膜厚は 500 nm, 室温にて測定) を示す。一般に BiFeO_3 薄膜においては、揮発性 Bi^{3+} イオンの欠陥が酸素空孔の生成を伴って生じ、その酸素空孔へ再び酸素が取り込まれること (酸化) により生成する電子ホールが原因となり、ホール導電が生じてリーク電流が大きくなるため絶縁性の高い薄膜を得るのが難しい。しかし、 PbTiO_3 を固溶することにより、Fig. 5 に示すようにリーク電流密度はその固溶量の増加とともに減少する傾向が見られた。PLD 法により作製した BF-PT 薄膜については Khan らによってそのリーク電流メカニズムが報告されている²³⁾ が、ここで作製した薄膜についても検討したところ、50 kV/cm 以上の電界域でリーク電流値が急激に上昇し、高電界域ではリーク電流メカニズムが (熱的あるいは) 電界の印加により捕捉電荷が活性化され、捕捉中心間を電荷が連続的にホッピングすることによって生じるプールフレンケル導電となることがわかった。²⁴⁾

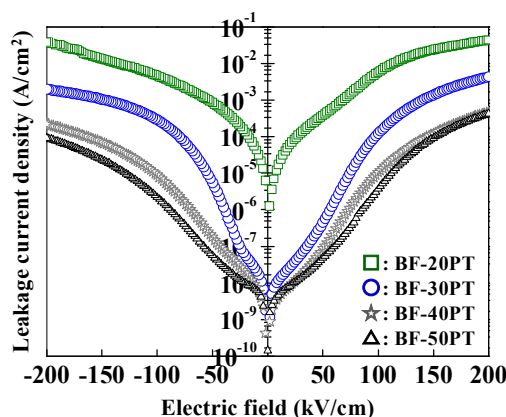


Fig. 5 Leakage current density of $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (BF-100 x PT) thin films on $\text{Pt/TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates after heat treatment at 600°C (measured at room temperature).

さらに Fig. 6 に示す強誘電ヒステリシスループの測定結果からは、上記リーク電流の挙動を反映した結果が得られた。すなわち、 PbTiO_3 固溶量の大きい

BF-PT 薄膜ほど、リーク電流成分による影響の少ないヒステリシスループが得られた。ここで作製した BF-PT 薄膜は、全て強誘電ヒステリシスループを示したが、合成した薄膜の室温での絶縁抵抗が不十分であったため、 $P-E$ カーブの形状は良好なものではなかった。²⁴⁾BiFeO₃ 系薄膜の重大な問題は、その低い絶縁抵抗であり、それは室温域での強誘電特性に多大な影響を及ぼす。この原因として、先に述べた Bi および Pb 元素の揮発による損失を補償するために生成した酸素空孔および結晶格子中の Fe²⁺と Fe³⁺の原子価変動が考えられている。各組成の BF-PT 薄膜の強誘電性を比較するために、リーク電流の影響が小さくなり薄膜の絶縁性も十分に高くなる低温域（-190℃）での測定も行った。これらの薄膜は、室温で測定したものと比較してかなり形状のよい強誘電ヒステリシスループを示した。²⁴⁾この結果より、モルフォトピック相境界組成付近の BF-30PT 薄膜が最も大きな強誘電特性を示すことがわかり、印加電場 800 kV/cm 時の残留分極 (P_r) 値は約 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。ここで得られた値は、La および Ga をドープした MPB 近傍組成の BF-PT セラミックス¹⁸⁾よりも高い値である。しかし、強磁性・強誘電体薄膜実現のためには、室温付近の温度での強誘電特性の改善が必要であることがわかった。

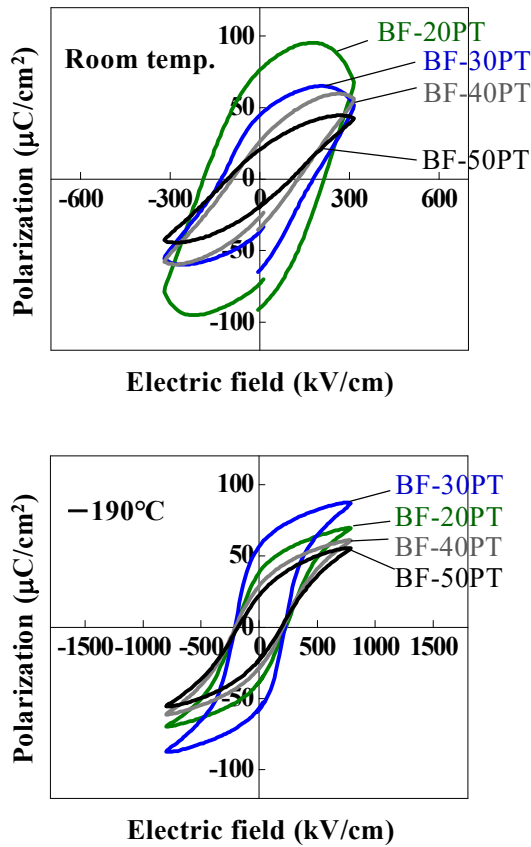


Fig. 6 $P-E$ hysteresis loops of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (BF-100xPT) thin films on Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrates after heat treatment at 600°C.

5.4 マルチフェロイック BF-PT 薄膜の強誘電特性の改善

室温域での薄膜の絶縁性を向上させて強誘電性を改善するために BF-PT 薄膜への Mn ドープを試みた。Mn をドープした BiFeO₃-BaTiO₃ セラミックスにおいて、Mn イオンが Mn²⁺の状態 Fe³⁺サイトに入りやすく、Fe³⁺が部分的に Fe²⁺イオンへ還元されるのを抑制し、Fe の価数を 3 価に保つこと (Mn イオンのドープによる Fe イオンの価数変動の補償) が軟 X 線吸収分光解析より明らかにされている。²⁵⁾ここでは、前節において最も大きな強誘電特性が観察された BF-30PT 薄膜中の Fe 量に対して 5 mol% の Mn ドープを行った (化学組成は 0.7Bi(Mn_{0.05}Fe_{0.95})O₃-0.3PbTiO₃)。Mn をドープした BF-30PT 薄膜もドープ無しのもと同様にペロブスカイト単相に結晶化した。また、リーク電流挙動は Fig. 7 に示すように大きく変化した。特に高電界領域でのリーク電流密度が小さくなり、薄膜への印加電界方向による非対称性も改善された。比較的低電界領域においても電極界面に影響を受けるリーク電流の挙動から、薄膜自体の抵抗率上昇によるバルク依存の挙動へと変化した。Mn ドープ試料についてさらにリーク電流挙動解析すると、印加電圧に電流値が比例するオーミックな伝導挙動を示す電界領域が高電界側まで広がり、かつ高電界域でリーク電流値が上昇してプールフレネル導電にリーク電流メカニズムが変化しても電流値自体をより小さく抑える^{24,26)}ことができることがわかった。

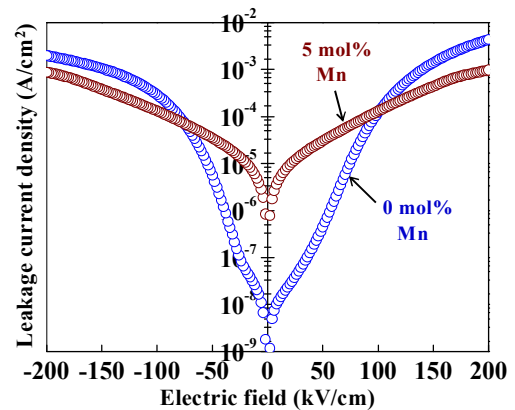


Fig. 7 Leakage current density of Mn-doped 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ thin films on Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrates after heat treatment at 600°C (measured at room temperature).

Fig. 8 に 5 mol% の Mn ドープありなしの場合の BF-30PT 薄膜の $P-E$ ヒステリシス曲線と $M-H$ ヒステリシス曲線を示す。 $P-E$ ヒステリシスループの形状は、ドープ無しの BF-PT 薄膜と比較して改善された。Mn ドープ薄膜は、室温でおよそ 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の P_r 値を示した。-190℃で測定したこの Mn ドープ BF-30PT 薄膜の P_r 値は、印加電界を 1200 kV/cm まで

高めると約 $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に達した。²⁴⁾ここで薄膜中にドーパされた Mn イオンは、先に述べたように主に Mn^{2+} として存在していると予想され、BF-PT 薄膜中での Fe^{3+} の価数変動を抑制する役割をしていると考えられる。このことは、この薄膜の蛍光 X 線吸収微細構造(XAFS)測定によっても明らかになっている。²⁷⁾一方、磁性については、超伝導磁束量子干渉計(SQUID)による評価を行った。その結果、ここで調製した BF-PT 薄膜は、報告されている BiFeO_3 単結晶²¹⁾とは異なり、残留磁化を示す強磁性の状態になっていることが明らかになった。²⁶⁾本化合物系薄膜の弱い強磁性は、結晶格子の歪みに依存しており、BF-PT 中の酸素八面体の構造によるものである。さらに、Mn ドープにより磁化がより大きくなっていることもわかった。これは 'Takahashi らが報告しているように、Mn ドープによる磁気構造の変化²⁸⁾、あるいは結晶構造中の各遷移金属イオンの価数状態変化が主な原因として考えられる。ここで作製した Mn ドープ BF-30PT 薄膜の磁気的特性については、Tuboltsev らにより詳しく挙動解析されている。^{29,30)}以上のことから、室温域において強誘電性と強磁性の両方の性質を発現する薄膜の作製に成功した。今後、磁気電気効果等、磁性と誘電性の間の関係について明らかにする必要がある。

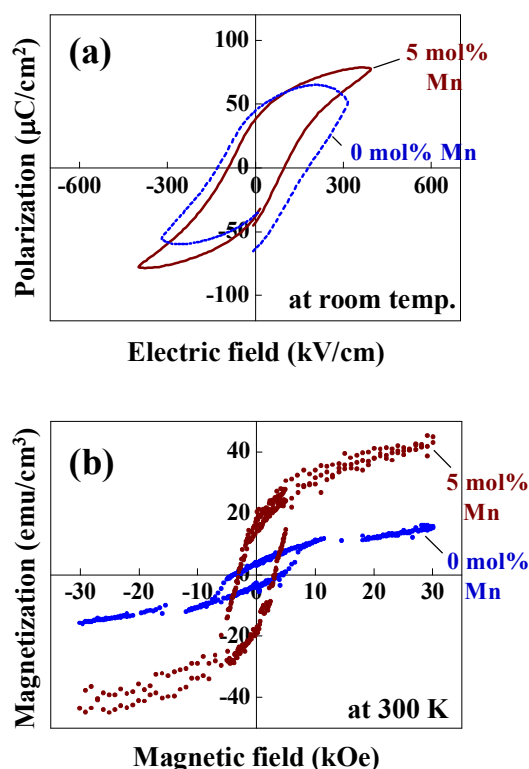


Fig. 8 (a) P - E and (b) M - H hysteresis loops of 0 mol% and 5 mol% Mn-doped $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (BF-100xPT) thin films on $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates after heat treatment at 600°C (measured at room temperature (300 K)).

6. おわりに

本稿では、複数のフェロイックな特性(強磁性、強誘電性など)を同時発現させるためのアプローチとして、 BiFeO_3 系マルチフェロイック薄膜の作製について、精密な組成制御が容易な化学溶液プロセスによる試みについて述べた。ここでは、適切な固溶体系を設計し、薄膜作製のためのプロセス条件を最適化することにより、Si ベースの基板上に目的結晶相(ここでは BiFeO_3 相)の薄膜が作製でき、かつ望む特性を得るために結晶構造中の特定の元素位置へ置換する機能元素の種類およびその置換量を制御することにより、強誘電性と強磁性を室温域で同時に発現させることに成功した。しかし、各種特性のさらなる改善につながる様々な現象に関するメカニズム解明、発現する特性を向上するための配向結晶化制御、電気的特性と磁気的特性の相互作用の評価など今後に残された課題は多い。これらの課題を克服してより実際のデバイス応用にふさわしいマルチフェロイック材料薄膜を目指す研究に興味がもたれる。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省・科学研究費補助金・基盤研究(B) No. 19360297 および No. 23360284からの助成により実施された。本研究は名古屋大学大学院工学研究科の山崎浩史氏、岩田麻希氏、余語利信氏の協力の下に行われました。ここに感謝の意を表します。また、超伝導磁束量子干渉計による薄膜試料の磁気的特性評価にご協力いただきました名古屋大学大学院工学研究科・生田研究室の皆様へ感謝致します。

参考文献

- 1) N. A. Hill, J. Phys. Chem. B, **104**, 6694-6709 (2000).
- 2) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, Science, **299**, 1719-1722 (2003).
- 3) C. Ederer and N. A. Spaldin, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **9**, 128-139 (2005).
- 4) C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, J. Appl. Phys., **103**, 031101 (2008).
- 5) N. A. Hill and A. Filippetti, J. Magn. Magn. Mater., **242-245**, 976-979 (2002).
- 6) K. Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Noda and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L647-L649 (2004).
- 7) S. V. Kiselev, R. P. Ozerov and G. S. Zhdanov, Sov. Phys. Dokl., **7**, 742-744 (1962).
- 8) P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska and M. Szymanski, J. Phys. C, **13**, 1931-1940 (1980).

- 9) I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, *J. Phys. C*, **15**, 4835-4846 (1982).
- 10) G. A. Smolenskii and I. Chupis, *Sov. Phys. Usp.*, **25**, 475-493 (1982).
- 11) F. Kubel and H. Schmid, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 698-702 (1990).
- 12) J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James, *Solid State Commun.*, **8**, 1073-1074 (1970).
- 13) D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, *Phys. Rev. B*, **76**, 024116 (2007).
- 14) F. Tyholdt, S. Jorgensen, H. Fjellvag and A. E. Gunnaes, *J. Mater. Res.*, **20**, 2127-2139 (2005).
- 15) H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo and S. Koda, *J. Appl. Phys.*, **100**, 014106 (2006).
- 16) S. K. Singh, H. Ishiwara and K. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 262908 (2006).
- 17) S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya and Y. N. Venevtsev, *Sov. Phys. Solid State*, **6**, 375-378 (1964).
- 18) J.-R. Cheng and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5188-5192 (2003).
- 19) W. Sakamoto, H. Yamazaki, A. Iwata, T. Shimura and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7315-7320 (2006).
- 20) D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, and C. A. Randall, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3313-3318 (2003).
- 21) F. Bai, J. Wang, M. Wittig, J. -F. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 032511 (2005).
- 22) M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar and S. V. Suryanarayana, *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 203-212 (1998).
- 23) M.A. Khan, T.P. Comyn and A.J. Bell, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 072908 (2008).
- 24) W. Sakamoto, A. Iwata and T. Yogo, *J. Appl. Phys.*, **104**, 104106 (2008).
- 25) T. Higuchi, W. Sakamoto, N. Itoh, T. Shimura, T. Hattori and T. Yogo, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 011502 (2008).
- 26) W. Sakamoto, A. Iwata, M. Moriya and T. Yogo, *Mater. Chem. Phys.*, **116**, 536-541 (2009).
- 27) Y. Yoneda and W. Sakamoto, *J. Phys.: Condensed Matter*, **23**, 015902 (2011).
- 28) K. Takahashi and M. Tonouchi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 1174-1176 (2007).
- 29) V. Tuboltsev, A. Savin, W. Sakamoto, A. Hieno, T. Yogo and J. Räisänen, *J. Mater. Chem.*, **21**, 781-788 (2011).
- 30) V. Tuboltsev, A. Savin, W. Sakamoto, A. Hieno, T. Yogo and J. Räisänen, *J. Nanoparticle Res.*, **13**, 5603-5613 (2011).