

磁性強誘電体薄膜における磁気ドメイン —強誘電性ドメイン間相互作用

Correlation between Magnetic Domain and Ferroelectric Domain on Magnetoferroelectric Thin Films

大阪府立大学大学院工学研究科電子物理工学分野 准教授 吉村 武

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University, Takeshi Yoshimura

1. はじめに

磁気秩序や電気双極子秩序などの強制的秩序が複数、一つの物質中で共存する多強性物質（マルチフェロイック物質）は、磁場や電場などの外場に対する強的な応答や巨大な電気磁気効果など、従来の物質では得ることができなかった現象を発現することが期待され、情報通信分野に革新的な変化をもたらす可能性があることから、現在盛んに研究されている [1,2]。

TbMnO₃ 等のらせん磁気秩序が強誘電性の起源となっている物質においては、磁場による分極分極方向の制御などいくつかの興味深い現象が報告されている [3]。一方で、イオン変位が自発分極の起源となっている磁性強誘電体は、らせん磁気秩序型の物質よりも 100 倍以上の大きな自発分極を有するという特徴があるが、ドメイン構造や比誘電率の温度変化など基本的な特性しか調べられておらず、らせん磁気秩序型に比べると未開拓な領域である。

六方晶希土類マンガナイト RMnO₃ (R= Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, In) は、強誘電性秩序と磁気秩序を合わせ持つ物質の一つである。強誘電自発分極の起源は、MnO₃6 面体の回転に伴う R イオンの変位であり、TbMnO₃ 等のらせん磁気秩序型マルチフェロイック物質とは異なる。自発分極は六方晶結晶の c 軸方向にのみ存在し、その大きさは約 5 μC/cm² と、らせん磁気秩序型マルチフェロイック物質よりもはるかに大きい。また Néel 温度 (T_N~60-80K) 以下においては、強誘電分極軸と垂直な面内で Mn³⁺ イオンが反強磁性秩序を持つ [5,6]。六方

晶 RMnO₃ の誘電特性と磁気特性との交差相関については、T_N における比誘電率 (ϵ_r) と誘電損失 ($\tan \delta$) の異常として観測されているが、その大きさは小さいものである [7,8]。これは、比誘電率および誘電損失といったパラメータは、強誘電性自発分極の状態を直接的に表す物性値ではないためと考えられる。強誘電性秩序と磁気秩序の相互作用を議論するには、強誘電自発分極の大きさや反転挙動と磁気秩序との関係を議論する必要があるが、そのためには六方晶 RMnO₃ の単結晶薄膜を用いて調べることが必要となる。我々は、レーザーアブレーション法を用いて室温でもリーク電流が小さく、強誘電特性評価を行うことが可能な良質の (0001) YMnO₃ エピタキシャル薄膜、および (0001) YbMnO₃ エピタキシャル薄膜の作製を報告してきた [9-11]。これらの試料を用いて、反強磁性秩序が強誘電特性に及ぼす影響について調べた結果、強誘電自発分極の抗電界が T_N 以下で急激に上昇することを明らかにした [12]。またラマン散乱測定の結果から、T_N 以下では格子のハードニングが生じることも見出している [13]。一方で、Fiebig らは、第 2 次高調波発生を用いた実験により強誘電ドメイン壁は常に反強磁性ドメイン壁を伴うのに対し、反強磁性ドメイン壁は単独で存在できることを報告している [14]。また Hanamura らは、Ginzburg-Landau 方程式に基づいた理論から、強誘電性ドメイン壁における 2 つの秩序パラメータの競合を明らかにしている [15]。さらに Choi らは原子間力顕微鏡 (AFM) と透過電子顕微鏡

(TEM) による観察から YMnO_3 がクローバーリーフ状の特異な強誘電ドメイン構造を有することも明らかにしており [16]、六方晶 RMnO_3 ではドメインに起因した新規な物性の発現が期待できる。しかしながら、これまでの六方晶 RMnO_3 に関する研究では単結晶試料を用いているため強誘電分極を反転させるのに十分な大きさの電界を印加することができず、強誘電性ドメイン壁の運動に対する磁気ドメインの影響は明らかになっていない。

以上のような背景から、本研究では (0001) YMnO_3 エピタキシャル薄膜を用いて電界印加により得られた強誘電性ドメインの動的挙動に反強磁性ドメインが及ぼす影響を明らかにすることを目的とした検討を行っている。これまでに、 T_N (~80K) 近傍における YMnO_3 薄膜の強誘電特性について様々な視点から調べ、 YMnO_3 薄膜の分極反転挙動は、Ishibashi-Orihara-理論に従うことを明らかにしている [17,18]。さらに低温になるほど、分極反転におけるドメイン壁運動の寄与が大きくなること、ドメイン壁の運動速度が増加することも報告している [19]。これらの結果から、低温になるほどドメイン核形成密度が減少しドメインサイズが増加していると考えている。一方、磁気相転移と強誘電特性との関係については、 T_N 近傍において、比誘電率の線形成分が減少し、飽和分極が増加するという結果を得ている。さらに T_N 近傍よりも高い 120K 近傍において、分極反転挙動に異常が存在することも明らかにしている [19]。これらの結果から本研究では、 YMnO_3 の磁気特性の評価と、Rayleigh 則 [20] を用いた 120K 近傍におけるドメイン核形成の詳細な解析を行った。

2. 実験

基板には (0001) サファイア単結晶を用いた。RF マグネトロンスパッタ法により Pt 下部電極をサファイア基板上に製膜した。x 線回折により Pt 下部電極はサファイア基板上にエピタキシャル成長していることが確認でき、その成長方位は (111) であった。 YMnO_3 エピタキシャ

ル薄膜は、(111) Pt/(0001) サファイア基板上に、レーザーアブレーション法を用いて作製した。ターゲットには通常の粉末プロセスにより作製した YMnO_3 セラミックスを用いた。波長 193nm の ArF エキシマレーザを用いてアブレーションを行った。製膜の間、アブレーションルームを発光分光分析により観察することにより、ターゲットから放出される飛散粒子の状態を調べることで、再現性の良い製膜が行えるようにした。膜厚は 100nm 程度となるように YMnO_3 薄膜の作製を行った。レーザーのエネルギーや照射面積といった条件を調整することで、化学量論組成の YMnO_3 薄膜が得られるようになった。製膜条件の最適化の結果、基板温度 740°C、製膜時の酸素ガス圧 5×10^{-3} Torr の条件において (0001) YMnO_3 エピタキシャル薄膜を作製することができた。

試料の結晶構造は x 線回折を用いて解析した。表面形態は原子間力顕微鏡および走査電子顕微鏡により観察した。また YMnO_3 薄膜上に直径 100 μm の Pt 上部電極を RF マグネトロンスパッタ法により作製し、キャパシタ構造を形成することで、誘電特性評価を行った。比誘電率 - 電圧 (ϵ_r -V) 特性は LCR メータを用いて測定した。分極 - 電界 (P-E) 特性はソーヤタワー回路を用いて測定した。リーク電流特性は、微小電流計を用いて測定した。強誘電ドメイン壁の運動については、独自に構築した高速静電容量測定システムを用いて調べた。また磁気特性は超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて調べた。

3. 結果及び考察

3. 1 YMnO_3 の磁気特性

YMnO_3 の磁気特性を調べるため、 YMnO_3 セラミックス試料を用いて、磁化および逆帯磁率の温度依存性を測定した。その結果を図 1(a)、1(b) に示す。逆帯磁率において 77K 近傍に傾きが減少していることがわかるが、 T_N を示す屈曲点は明確でない。したがってこの挙動は粒界に析出した Mn の磁化に起因したものと考えられる。図 1(c) は、図 1(b) の微分プロットである。この図から、逆帯磁率の温度に対す

る傾きは、300K から 150K の温度範囲では一定で、150K から 77K の範囲で徐々に増加していることがわかる。中性子回折などの結果から YMnO_3 の T_N は 80K 近傍にあることが報告されており [21]、150K から 77K の傾きの増加は、ショートレンジの磁気秩序の形成を示しているものと考えられる。

3. 2 T_N 近傍での強誘電特性

図 2 に作製した (0001) YMnO_3 エピタキシャ

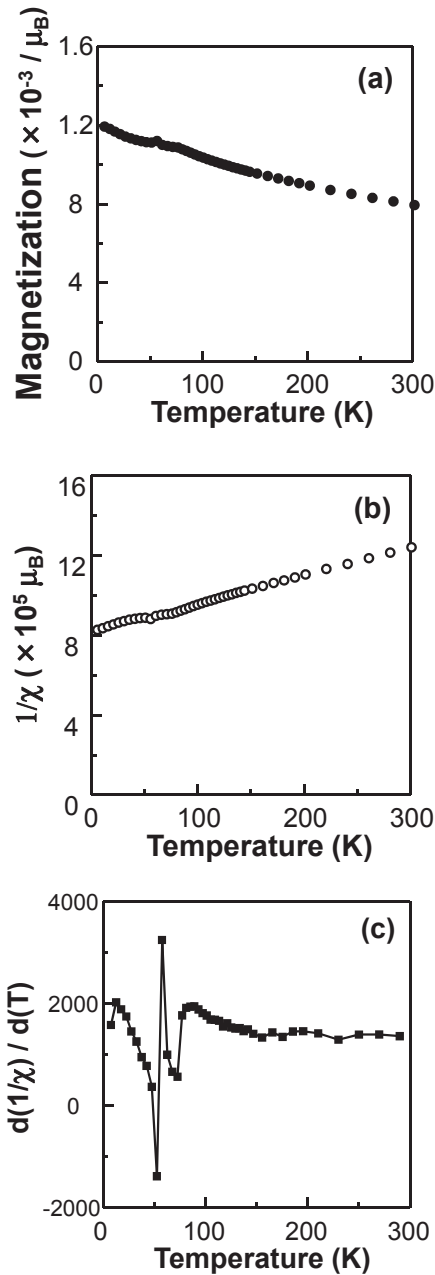


Fig 1. Temperature dependence of (a) magnetization, (b) $1/\chi$ and (c) $d(1/\chi)/d(T)$ of YMnO_3 ceramic sample.

ル薄膜の P-E 特性の温度依存性を示す。P-E 特性から 40K という低温領域でも強誘電自発分極の反転が可能な強誘電特性を有していることがわかる。強誘電体薄膜の強誘電分極ドメインは欠陥などにピニングされており、欠陥が多い場合には、低温では分極反転が困難になる。40K まで冷却しても分極反転が可能ということから、この YMnO_3 薄膜の強誘電特性には欠陥等の影響が少ないと言える。残留分極の大きさは、40K において約 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、単結晶で報告されている値に匹敵する [22]。またこの結果から測定温度の低下につれて、抗電界が増加していることがわかる。

図 3 は ϵ_r -V 特性の温度依存性である。この結果においても強誘電体特有のバタフライ曲線が 40K まで得られている。P-E 特性において 40 ~ 160K の温度範囲で、良好な分極反転が確

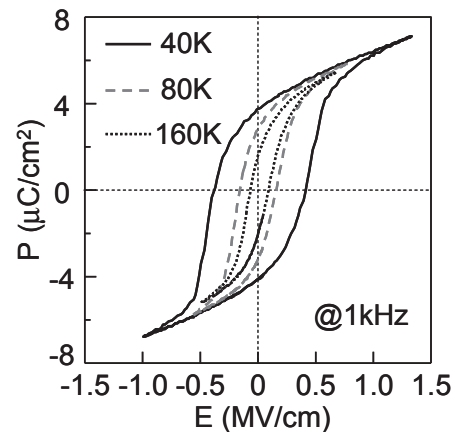


Fig 2. P-E hysteresis loops of a YMnO_3 film measured at various temperatures.

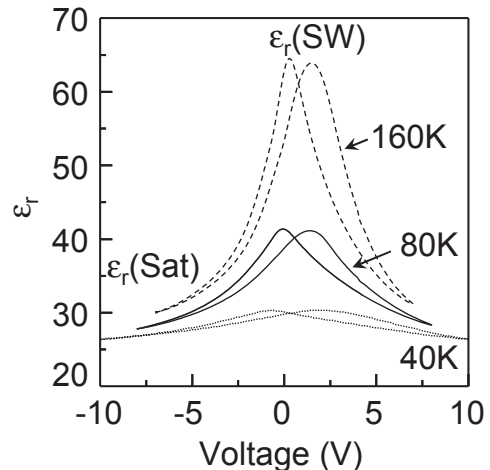


Fig 3. ϵ_r -V characteristics of the YMnO_3 film measured at various temperatures.

認できるのに対し、 ϵ_r -V特性においては、抗電界付近の ϵ_r が温度の低下に伴って大きく減少していることがわかる。抗電界付近の ϵ_r は強誘電ドメイン壁の交流電界に対する振動であることから、この結果は、強誘電ドメイン壁密度の減少を示している。

このような特性を有する YMnO_3 薄膜のドメイン核形成をRayleigh則を用いて解析した。Rayleigh則は、本来、強磁性体の磁界に対する磁化挙動を記述するための理論である。強誘電体の誘電特性や圧電特性には、たとえ弱電場や微小歪であっても非線形性や履歴挙動があることが知られており、これらの記述にもRayleigh則を適用することができる [20]。強誘電体に弱電場を印加した場合、電場によって強誘電ドメイン壁の振動は生じるが、分極反転やドメイン核生成といったドメイン構造の大きな変化は生じない。よって交流電界の電界強度に対する ϵ_r の挙動から、ドメイン壁運動やドメイン核生成に関する知見が得られると考えた。

強誘電体の ϵ_r は、Rayleigh則を適用すると以下の式で記述される。

$$\epsilon(E) = \epsilon_{int} + \gamma E \quad (E < E_C) \quad \text{Eq. 1}$$

ここで E は印加電界の強度、 γ はRayleigh定数、 ϵ_{int} はゼロ電場での比誘電率、 E_C は抗電界である。強誘電ドメインの大きさは、直流電界を大きくするほど大きくなるので、強誘電ドメイン壁の密度は、印加する直流電界の大きさを制御することが可能である。よって本研究では、強誘電ドメイン壁の密度が最大になる E_C 付近と最小となる強誘電分極が飽和する電界(E_{sat})付近の直流電界を印加した状態で、微小な交流電界を重畳して ϵ_r の測定を行った。測定は、80Kから200Kの温度範囲で行った。 E_C 付近および E_{sat} 付近の ϵ_r の交流電界強度依存性を図4(a)、4(b)に示す。 E_{sat} 付近に比べ E_C 付近の ϵ_r の交流電界強度依存性が大きいことから、 ϵ_r に対するドメイン壁運動の寄与があることがわかる。またEq. 1では ϵ_r は電界強度

に対して線形に変化すると記述されているが、図4(a)の結果では、非線形な挙動となっている。これは E_C 付近で交流電界強度を増加させると分極反転などの大きなドメイン構造の変化が生じているためと考えられる。Rayleigh則は抗電界以下の交流電界印加の状態に対して適用できることから、50kV/cm以下の交流電界に対する ϵ_r の変化をEq. 1を用いて解析した。

図5は、図4(a)の結果から求めたRayleigh定数の逆数の温度依存性を示している。Rayleigh定数は欠陥密度およびドメイン壁密度と以下の関係がある。

$$\frac{1}{\gamma} \propto \frac{L_D N}{F_D} \quad \text{Eq. 2}$$

ここで L_D はドメインウォール間の平均距離、 N は欠陥密度、 F_D はドメイン壁領域である [23]。これまでの研究から、180K以下の温度領域に

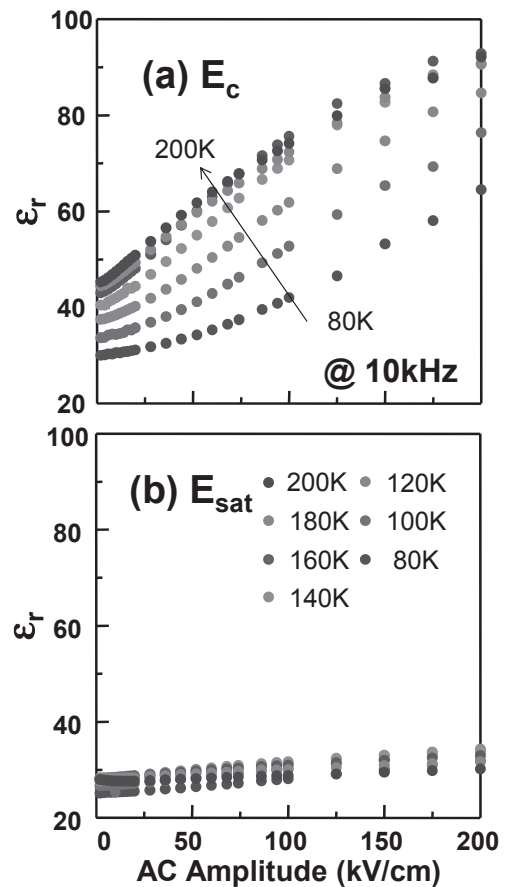


Fig 4. Dielectric responses depend on AC electric field at (a) E_C and (b) electric field when ferroelectric polarization saturated in temperature range of 80-200 K.

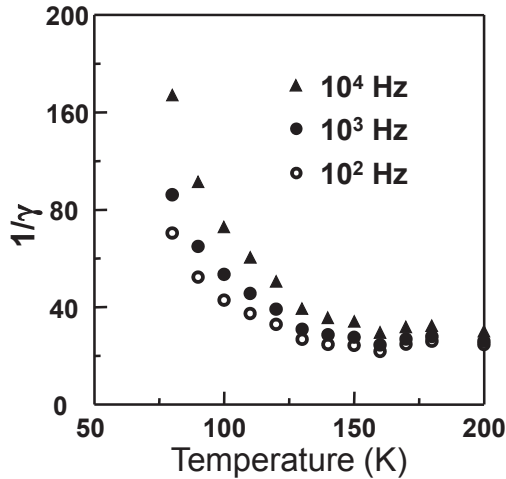


Fig 5. Inverse of Rayleigh coefficient ($1/\gamma$ as a function of temperature at 102 (open circles), 103 (closed circles) and 104 (closed triangles) Hz.

においては、トラップ密度は温度の低下に伴い減少することが明らかになっている [19]。また F_D はほぼ一定と考えられることから、図5において、 $1/\gamma$ が温度の低下にともなって増加するのは、ドメイン壁密度の減少によるものと言える。 $1/\gamma$ は 150 ~ 180K の温度範囲では一定で、130 ~ 140K 以下の温度領域において徐々に増加している。これは 140K 以下の温度領域において強誘電ドメインの大きさが増加していることを示している。この強誘電ドメイン壁密度の減少および強誘電ドメインサイズの増大は、 T_N 近傍ではなく、ショートレンジの磁気秩序が形成される温度領域で生じていることから、強誘電ドメインの運動に対しては、ショートレンジの磁気秩序の形成が影響を及ぼすことが示された。

4. 結論

(0001)YMnO₃ エピタキシャル薄膜を用いて、磁気秩序が形成される温度領域での強誘電ドメインの状態を Rayleigh 則を中心とした手法により解析した。得られた結果から、ショートレンジの磁気秩序が形成される 140K 以下の温度領域において強誘電ドメイン壁密度の減少といった磁気ドメイン - 強誘電ドメイン間の相互作用が示された。

謝辞

本研究は大阪府立大学大学院工学研究科電子物理工学分野の藤村紀文教授との共同研究です。また本研究を援助していただいた財団法人近畿地方発明センターに感謝します。

参考文献

- [1] N.A. Hill: J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 6694.
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott: Nature, **442** (2006) 759.
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura: Nature, **426** (2003) 55.
- [4] M. Fiebig: J. Phys. D, **38** (2005) R123.
- [5] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz: Phys. Rev. B, **62** (2000) 9498.
- [6] M. Fiebig, D. Frohlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev: Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 2623.
- [7] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu: Phys. Rev. B, **56** (1997) 2623.
- [8] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi: Phys. Rev. B, **64** (2001) 104419.
- [9] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1011.
- [10] T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito, and T. Ito: J. Appl. Phys., **87** (2000) 3444.
- [11] N. Shigemitsu, H. Sakata, D. Ito, T. Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 6616.
- [12] N. Fujimura, N. Shigemitsu, T. Takahashi, T. Yoshimura, A. Ashida, H. Fukumura, and H. Harima: Philos. Mag. Lett., **87** (2007) 193.
- [13] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, and

- N. Fujimura: *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007) 365239.
- [14] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev: *Nature*, **419** (2002) 818.
- [15] E. Hanamura, K. Hagita, and Y. Tanabe: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15** (2003), L103
- [16] T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, W. Wu, and S.-W. Cheong: *Nature Mat.*, **9** (2010) 253.
- [17] H. Orihara, S. Hashimoto, and Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 1031
- [18] K. Maeda, T. Yoshimura, and N. Fujimura: *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, **54** (2007) 2641.
- [19] K. Maeda, T. Yoshimura, and N. Fujimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 09KB05.
- [20] S. T.-McKinstry and N. B. Gharb: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 202901.
- [21] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Marti'nez, and M. T. Fern'andez-Di'az, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 9498.
- [22] G. A. Smolenskii and V. A. Bokov: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 915
- [23] O. Boser: *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 1344 .