

〔日本学術振興会 科学研究費助成事業・基盤研究 C〕

相転移温度近傍における電気／磁気双極子秩序の同時制御による新奇冷却素子の創製

泉宏和

1 目的

MEMS (Micro Electro Mechanical System) などの微小領域における高精度な温度制御には、駆動部を持たず小型化の可能な冷却技術が必要であり、ペルチェ効果や磁気熱量効果を利用する研究がなされてきた。しかし、ペルチェ効果ではジュール熱の発生、磁気熱量効果を利用する磁気冷凍では制御の容易ではない外部磁場の利用、という問題があった。そこで、制御の容易な電場を用いる電気熱量効果を利用する冷却技術が注目されている¹⁾。電気熱量効果を用いる冷却技術の作業物質は、電場の有無によって電気双極子の秩序が大きく変化する必要がある。そこで分極間相互作用の大きさと熱擾乱の大きさが同程度となり、小さな電場の印加によっても大きなエントロピー変化が得られる強誘電-常誘電相転移温度を動作温度付近に有する強誘電体が、作業物質の有力な候補となっている。

一方、強誘電体であると同時に、(反)強磁性体でもある「マルチフェロイクス物質」では、電気と磁気との間に電気磁気効果とよばれる交差相関が見られ、印加した電場によって分極だけでなく磁気スピンも制御することが可能である。したがって、電気熱量効果を利用する冷却技術において、マルチフェロイクス物質を作業物質に用いて、分極と磁気スピンの両方のエントロピー変化を同時に利用できれば、より効率のよい冷却システムが構築できる。しかし、多くのマルチフェロイクス物質の2種類(誘電性と磁性)の相転移温度は一致しておらず、相転移温度近傍において分極と磁気スピンのエントロピー変化に相関がみられるかは、十分には明らかになっていない。

本研究では、強誘電性反強磁性マルチフェロイクス物質である BiFeO_3 について、相転移温度近傍における分極および磁気スピン秩序の相関について明らかにし、電場による両者のエントロピー変化の同時制御を用いる新奇冷却素子の創製についての知見を得ることを目的とした。

対象とする BiFeO_3 は、強誘電性キュリー温度が約 1100 K、反強磁性ネール温度が約 640 K であり、室温よりも高い温度領域で使用可能なマルチフェロイクス物質として知られている。反強磁性体はエレクトロニクスデバイス等での応用範囲が広くないため、これまでは強誘電性に注目した研究が多く行われてきた。しかし、磁気スピンの秩序-無秩序状態を利用する新奇冷却素子の作業物質としては、反強磁性は有用な特性である。さらに BiFeO_3 は、Bi および Fe を他元素で置換することによって、誘電性と磁性のいずれの相転移温度も変化させることが可能であり、転移温度近傍における分極および磁気スピン秩序の相関を調査するのに適した系である。

2 実験方法

本研究ではまず、新奇冷却素子への応用をふまえ、(1) 高電場を印加することが可能な電気絶縁性に優れた高品質薄膜作製プロセスの確立を検討した。続いて、(2) 元素置換および応力印加によるキュリー温度とネール温度の制御を行い、相転移温度近傍における分極と磁気スピンの相関を調査することを検討した。さらに、(3) 微細組織構造が分極と磁気スピン秩序の相関に与える影響についての評価について検討した。

2.1 「その場レーザー光援用照射」による高品質薄膜の作製条件の確立

BiFeO_3 に含まれる Bi は高温で揮発しやすく、Bi 欠損や酸素欠損によって絶縁性が低下しやすい。そこで本研究では、我々がこれまでに開発を行ってきた、その場レーザー光援用照射を伴う薄膜作製法²⁾

を採用した。これは、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による薄膜作製において、成膜中の基板に対しても同時にレーザー光を照射し、薄膜の結晶化に必要なエネルギーを供給することで、基板を高温に加熱することなく、欠損が少ない高結晶性薄膜を作製する方法である。成膜後に行う一般的なレーザーアニールとは異なり、成膜中にエネルギーを付与することから、基板との界面から膜の表面にいたるまで均質な高品質薄膜を作製することが可能である。このようにして得られた薄膜について、結晶構造と結晶性の評価および電気的特性を評価し、特に強電場印加に対する耐電圧性に優れた薄膜の作製条件を確立した。

2.2 元素置換および応力印加による BiFeO_3 の相転移温度の制御と分極および磁気スピンの相関性の評価

既報³⁾を参考として、 BiFeO_3 の Bi を La で、Fe を Al で置換することにより、キュリー温度およびネール温度を変化させた試料を作製した。また、同じく強誘電性反強磁性体である YMnO_3 は、エピタキシャル薄膜とすることで、キュリー温度がバルクよりも高くなるとの報告がある⁴⁾。そこで BiFeO_3 との格子不整合の大きさが比較的小さな SrTiO_3 を基板に用いた場合を基準とし、それとは格子不整合の大きさが異なる基板を用いたエピタキシャル薄膜を作製し、キュリー温度およびネール温度を変化させた試料を作製した。得られた試料に対して、電気的特性の評価を行った。

2.3 微細組織構造が分極/磁気スピン秩序の相関におよぼす影響の解明

高効率な冷却を実現するためには、電場の印加と除去によって、すみやかに分極と磁気スピンの秩序を大きく変化させることが必要である。強誘電体では、分極が整列している領域である「ドメイン」が微細になるほど分極の向きが変化しやすいことが知られている。また、上述した YMnO_3 では、強誘電性ドメインと反強磁性ドメインが結合しており、磁気スピンの分極の運動を抑制している⁵⁾と報告されている。このように、ドメインの形態に代表される微細組織構造も、分極と磁気スピンの秩序の相関に大きな影響を及ぼすと考えられることから、元素置換により種々のドメイン構造を有する薄膜を作製し、そのドメインの形態と誘電特性および磁気特性との相関について評価した。

3 結果と考察

3.1 「その場レーザー光援用照射」による高品質薄膜の作製条件の確立

良好な結晶性を有し、絶縁性に優れた BiFeO_3 系薄膜を、特に PVD プロセスによって得るには、通常、基板温度を高くする必要がある。しかし、基板温度を高くすると Bi が再蒸発しやすく、Bi 欠損や酸素欠陥が生じてしまう。そこで、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) による成膜において、ビームスプリッターにより分けたレーザー光を成膜中の基板上へ照射 (アシストレーザー照射) することで、より低い基板温度においても良好な結晶性の薄膜を得ることを検討した。

成膜には KrF エキシマレーザーを用い、アシストレーザー光をレンズで集光することにより、基板上で 40 mJcm^{-2} および 90 mJcm^{-2} となるようにした。基板には、Pt/Ti/SiO₂/Si(100)を用い、成膜時の基板温度は 873 K、チャンバー内の圧力は酸素 1.3 Pa とした。得られた試料について、結晶性の評価と、誘電特性および圧電特性の評価を行った。

X線回折の結果、基板へのレーザー光照射を行わなかった場合はペロブスカイト相以外の不純物結晶相がみられたのに対し、レーザー光照射を行った場合は単相のペロブスカイト相に結晶化しており、Bi の再蒸発を防ぐことのできる基板温度でも、良好な結晶性の BiFeO_3 系薄膜を作製することができた。得られた薄膜の電気的特性を評価するため、圧電応答顕微鏡を用いて $d_{33,\text{AFM}}$ を算出したところ、レー

レーザー照射を行わなかった場合は 14 pmV^{-1} であったのに対し、 40 mJcm^{-2} および 90 mJcm^{-2} のレーザー照射を行うと、それぞれ 50 pmV^{-1} および 77 pmV^{-1} となり、大幅に電気的特性が改善された。

3.2 元素置換および応力印加による BiFeO_3 の相転移温度の制御と分極および磁気スピンの相関性の評価

元素置換による相転移温度の制御を確認するために、 BiFeO_3 に対して La と Al で置換を行った薄膜を作製した。基板には、Pt/Ti/SiO₂/Si(100)を用い、成膜時の基板温度は 873 K、チャンバー内の圧力は酸素 1.3 Pa とし、KrF エキシマレーザーを用いる PLD 法により成膜を行った。得られた試料について、その誘電特性の温度依存性を評価した。

得られた薄膜試料は、室温においては十分な絶縁性を有していたが、相転移温度を評価するために温度を上げていくと、相転移を確認する前に絶縁破壊してしまうことが確認された。そのような中、La と Al の置換量を増やしていくにつれ絶縁性が改善され、30%置換した試料では、絶縁破壊を起こす前に相転移を確認することができ、その温度はおおよそ 510 K と見積もることができた。

次に、単結晶基板によるエピタキシャル歪を利用し、薄膜に対して応力を印加することを検討した。基板に LSAT ($(\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82})(\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41})\text{O}_3$) (110)、SrTiO₃ (100)、DyScO₃ (110)、NdScO₃ (110)、MgAl₂O₄ (100)を用い、下部電極として SrRuO₃ を形成した上に、KrF エキシマレーザーを用いる PLD 法により BiFeO_3 膜を作製した。

得られた BiFeO_3 膜はいずれも、X線回折の結果から、単相のペロブスカイト相に結晶化しており、それぞれの基板に対してエピタキシャル成長し

ていた。また、圧電応答顕微鏡を用いて分極を評価したところ、面内方向に大きな圧縮ひずみを受けている LSAT 上、および大きな引張ひずみを受けている MgAl₂O₄ 上の BiFeO_3 薄膜では、ひずみをほとんど受けていない SrTiO₃ 上の BiFeO_3 薄膜に比べて大きな自発分極を有していた。

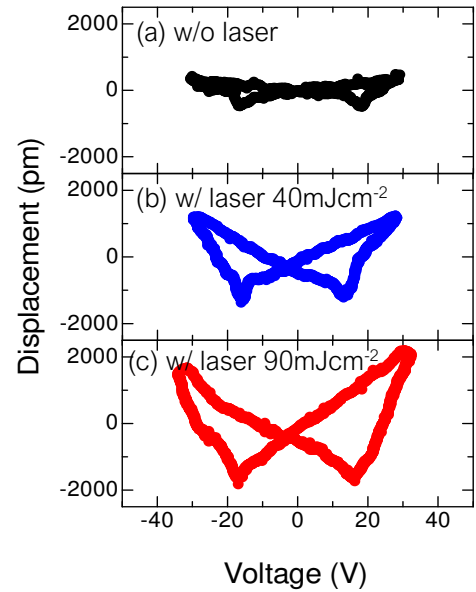


図1. その場レーザー光援用照射を行いながら作製した BiFeO_3 膜の圧電応答印加電場依存性

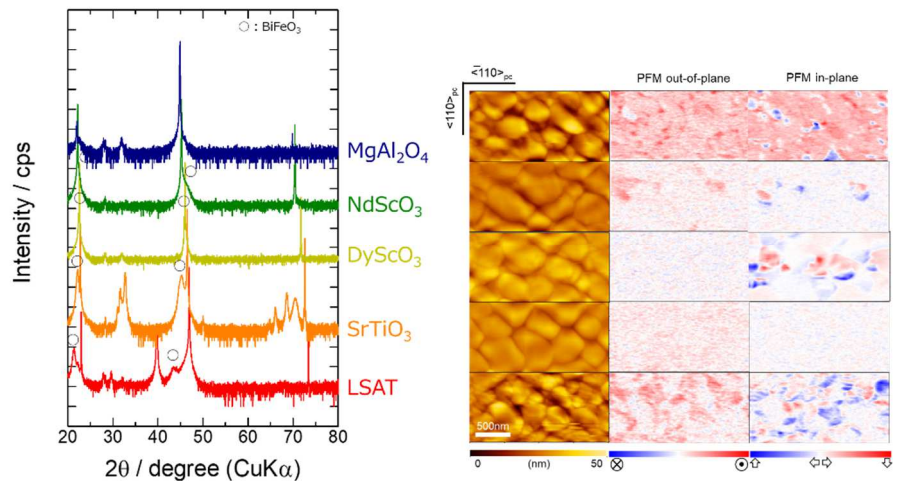


図2. 種々の基板上に作製した BiFeO_3 膜の X 線回折と圧電応答

3.3 微細組織構造が分極／磁気スピン秩序の相関におよぼす影響の解明

3.2の元素置換による相転移温度制御の検討において、BiFeO₃に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜では、未置換のものに比べて分極のドメインが小さくなっていることが確認された。そこで、BiFeO₃およびBiFeO₃に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜について、電場印加による分極反転領域における分極および磁気スピン秩序の状態を、圧電応答顕微鏡／磁気力顕微鏡により観察した。

BiFeO₃膜では、分極反転後において磁気スピン状態に変化を確認することができなかったが、10%置換した試料では、分極反転領域において、磁気スピン状態もわずかながら反転していることが確認された。

4 結論

再蒸発しやすいBiを構成元素に含むBiFeO₃系薄膜の作製において、ビームスプリッターにより分けたレーザー光を成膜中の基板上へ照射（アシストレーザー照射）する「その場レーザー光援用照射」を適用することにより、良好な結晶性を有するBiFeO₃系薄膜を作製することができた。電気特性も大幅に改善され、圧電応答顕微鏡を用いて評価した $d_{33,AFM}$ は、90 mJcm⁻²のレーザー光照射を行うと、未照射時の5倍以上の値を示した。

また、BiFeO₃に対して格子定数が異なる単結晶基板を用い、エピタキシャル歪による応力を印加した薄膜を作製して、その圧電特性を評価したところ、より大きな圧縮および引張応力の印加された薄膜で、大きな自発分極を有していることが明らかとなった。

さらに、BiFeO₃に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜では、電場印加による分極反転領域において、磁気スピン状態もわずかながら反転していることが確認された。分極と磁気スピン秩序の相関に対し、微細組織構造が何らかの影響を及ぼしている可能性が示唆されたが、詳細については、さらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) S.Kar-Narayan and N.D.Mathur, *J.Phys.D*, **43**, 032002 (2010).
- 2) H.Izumi, F.O.Adurodija, T.Kaneyoshi, T.Ishihara, H.Yoshioka and M.Motoyama, *J.Appl.Phys.*, **91**, 1213 (2002).
- 3) 泉、吉村、藤村、第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、11p-P4-1 (2014).
- 4) K.Maeda, T.Yoshimura and N.Fujimura, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **48**, 09KB05 (2009).
- 5) M.Fiebig, T.Lottermoser, D.Frohlich, A.V.Goltsev and R.V.Pisarev, *Nature*, **419**, 818 (2002).

(問合せ先 泉宏和)