

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14226

研究課題名(和文)室温スピクラスター磁性体を用いた高効率環境発電素子の開発

研究課題名(英文)Creation of energy harvesting system based on room temperature spin cluster glass

研究代表者

関 宗俊 (Seki, Munetoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任准教授

研究者番号：40432439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：高効率環境発電素子の実現に向けて、室温クラスターガラス磁性体Si添加CoFe₂₀₄薄膜を作製した。二段階のパルスレーザー堆積法を用いることにより、膜全体に均一に非磁性イオンSi⁴⁺が分布したクラスターガラス薄膜を作製することに成功した。また、絶縁性Ga₂₀₃の極薄膜を蒸着することにより、Si:CoFe₂₀₄薄膜表面の鉄イオンの部分酸化が抑制されることを見出した。また、光電変換効率の向上に向けて、新しいクラスターガラス磁性体(Fe, Al, Si)₂₀₃薄膜を二段階PLD法により作製した。この薄膜は室温でクラスターガラスを示すとともに、可視光照射によって光誘起磁性が起こることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Thin films of room temperature cluster glass Si:CoFe₂₀₄ were fabricated towards the high-efficiency energy harvesting systems. We successfully fabricated high quality films using a two-step pulsed laser deposition and it was found that non-magnetic Si⁴⁺ ions were uniformly distributed in the films. We also found that the partial surface oxidation of Si:CoFe₂₀₄ was suppressed by depositing an ultrathin insulating layer of Ga₂₀₃ on the film. Furthermore, cluster glass (Fe, Al, Si)₂₀₃ films were fabricated using a two-step PLD for the improvement of photoelectric conversion efficiency. The (Fe, Al, Si)₂₀₃ films shows cluster glass-like behaviors and photoinduced magnetization at room temperature.

研究分野：電子物性

キーワード：酸化鉄薄膜 環境発電

1. 研究開始当初の背景

現在、光や熱、振動などの微小エネルギー源を用いた発電技術の研究が盛んに行われているが、その殆どは、古くから知られている物理現象を利用したものにすぎない。これからの高度情報化・環境調和型の社会において安定した電気エネルギーの確保・供給を実現する為には、従来にはない概念・学理に立脚した革新的なエネルギー変換機能の創出が求められる。本研究は、今までエネルギー変換の研究分野では全く注目されてこなかった電子スピン及び原子価の「揺らぎ」に焦点を当て、揺らぎ系に特有の光や熱に対する極めて敏感な応答性を利用した、新しい発電原理の確立を狙うものである。研究代表者はこれまでに、自然超格子構造を有する鉄酸化物において、原子レベルでの物質設計に基づいた磁気相関制御により、室温を超えるスピン凍結温度を有するスピン(クラスター)ガラス相を実現した。また、このガラス相に光を照射すると、局所的磁気異方性を最小にして、スピンが外部磁場に平行に揃いやすくなるように、構成陽イオン間で電子移動が起こることを見出している。この現象は、従来の熱書き込み式(フォノンモード)に替わる新しい光直接書き込み式(フォトンモード)の光磁気メモリ創製への道を切り拓いた成果として、世界的にも大きな注目を集めている。この現象自体は、局所的な電子移動が起こるものの、試料内のイオン(原子価)の分布が無秩序であるため、巨視的な電荷分離を引き起こせるものではない。しかしながら申請者は、光磁性の空間的な発生機構を追求するうちに、予めイオン勾配を人為的に作っておけば、光照射後に電荷分離が可能になることに気付いた。また、この電子移動による磁化変化が、極めて微小な光照射や温度変化によっても起こることを発見し、環境発電素子応用の着想に至った。この微弱刺激に対する応答性は、その電子構造に起因している。すなわち、ランダム系特有のポテンシャル多谷構造において、比較的小さなエネルギー障壁を持っている。また、本研究のようにスピンを利用した半導体デバイスの研究開発は世界中で精力的に行われており、一大研究領域(スピントロニクス)が形成されるに至っている。しかしながら、スピンを用いた電気エネルギー変換の基本的な原理は見出されておらず、次世代の根幹の電子デバイスとなる太陽電池や熱電変換素子の研究では、スピンを積極的に利用した例は殆ど無いのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、申請者が開発した室温スピングルusterガラス磁性体を用いて、光や熱の微小なエネルギーを高効率で電気エネルギーに変換しうる革新的な環境発電素子の創製を目指すものである。申請者はスピンフラスレーションとスピンランダムネス(スピンの空間的揺らぎ)を導入した酸化鉄薄膜にお

いて、磁場中で微小な外部刺激(光・熱など)を加えると、薄膜全体としての磁気異方性を最小にするように Fe イオン間で電子移動が起こり、イオンが再配列することを世界で初めて発見した。この現象自体は単なる磁性変化に過ぎず、光・熱エネルギーを電気エネルギーに変換できるものではない。そこで本研究では、薄膜中にスピン揺らぎだけでなく、Fe イオン価数の傾斜分布(原子価の空間的揺らぎ)を人為的に導入することにより、光・熱による巨視的な電荷勾配の発生と、それに伴う巨大起電力の発現を狙う。

3. 研究の方法

薄膜試料はすべてパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて作製した。PLD 法で用いたターゲットは次の固相反応法により作製した。まず、4N 以上の純度の酸化物原料粉末を秤量して混合し、加圧してペレット状に成型した。その後、大気中において 24 時間、1000 °C で焼結することによりターゲットを得た。PLD の成膜実験では、ArF エキシマレーザー(波長:193nm, 繰返し周波数:8Hz, 強度:60mJ)を光源に使い、背圧 $\sim 5.0 \times 10^{-6}$ Pa の真空チャンバー内にターゲットを設置して、適宜酸素ガスの流量を調整した。PLD 法により作製された全ての試料について、X 線回折(XRD)により結晶構造を評価した。光電特性および光磁気特性評価の実験の光源にはキセノンランプ(朝日分光、LAX-103)を用い、バンドパスフィルターによって分光し、光電気化学応答の波長依存性を詳細に調べた。

4. 研究成果

クラスターガラスを用いた環境発電素子の創製に向けて、今年度は、 Fe^{2+}/Fe^{3+} の電荷(イオン比)の勾配を人為的に導入した酸化鉄薄膜の作製実験を実施するとともに、得られた薄膜の電気磁気特性を評価した。薄膜成長にはパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用い、ターゲットを二段階で切り替えて実験を行った。まず、第一段階では、スピネル型フェライト $CoFe_2O_4$ をターゲットに使い、 $-Al_2O_3(0001)$ 単結晶基板上に $CoFe_2O_4$ の単結晶薄膜を成長させた。次に、その上から Si を含んだ $CoFe_2O_4$ のターゲットを用いて PLD 法により薄膜を堆積させた。基板温度を 700 以上に上げると、製膜中に Fe, Co と Si が相互拡散し、薄膜全体に Si が均一に分散した Si 置換 $CoFe_2O_4$ 薄膜が得られることが分かった。また、ターゲットに含まれるフェロシリコンが還元剤としてはたらき、得られた薄膜では、 Fe^{2+}/Fe^{3+} の価数揺動状態が実現していることを X 線光電子分光によって確認した。また、可動マスクの導入したコンビナトリアル PLD システムを用いることにより、 Fe^{2+}/Fe^{3+} イオン比の勾配をつけた結晶薄膜が作製できることを確認した。次に、酸化鉄ヘテロ接合型の発電素子作製に向けて、界面での Fe

イオン価数変化を抑制するためのキャップ絶縁層の検討を行った。 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Ga_2O_3 、 SrTiO_3 、 MgAl_2O_4 等の酸化物絶縁体の極薄膜を酸化鉄薄膜上に形成し、表面のFeイオンの価数を評価した結果、 Al_2O_3 と Ga_2O_3 を堆積した場合に Fe^{2+} の酸化が抑制されることを確認した。また、平成29年度は、光・熱の微小なエネルギーを高効率で電気エネルギーに変換する発電素子の創製に向けて、室温スピンゆらぎ磁性体・酸化鉄薄膜(SiおよびAl添加 Fe_2O_3 薄膜)の作製実験を実施した。Si、Al添加および非添加の二種の酸化鉄ターゲットを順次交換して用いた二段階パルスレーザー堆積法により、FeサイトをSiおよびAlで置換した高品質な結晶薄膜の作製に成功した。また、Si、Al添加量、製膜時の酸素圧力、製膜速度等のパラメータを最適化することにより、室温でクラスターガラス状態を実現するとともに、室温で光誘起電子移動による磁化の増大(光誘起磁性)が起こることを確認した。次に、この薄膜のスピン偏極率(ハーフメタル特性)を評価するために、Schottky接合ダイオード構造を作製して実験を実施した。まず、基板にNbドープ SrTiO_3 単結晶(001)を用い、上記と同様に二段階PLD法によって、Si、Al置換 Fe_3O_4 薄膜を成長させた。この試料の電流-電圧特性を評価した結果、室温において整流性が確認され、 I - V 曲線は熱電子放出モデルでフィッティングできることが分かった。すなわち、Si、Al: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(111)$ の界面はショットキー接合が形成されていることが示唆された。このようなSchottky接合型の構造におけるスピントンネリング特性は、強磁性体層のスピン偏極率 P を用いて、 $I(0)/I(B)=[1+P(\mu_B B/k_B T)]^{-1} \times 100$ (I :トンネル電流、 μ_B :磁化、 B :磁場、 k_B : Boltzmann定数)のような単純な形で表すことができ、Schottky接合ダイオードの磁気抵抗を測定してこの式を適用することによって、スピン偏極率を算出した。その結果、300Kでのスピン偏極率28.4%が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

- (1) L. D. Anh, N. Okamoto, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, "Hidden peculiar magnetic anisotropy at the interface in a ferromagnetic perovskite-oxide heterostructure," *Sci. Rep.* 7, 8715 (1)-(7) (2017).
- (2) T. Matou, K. Takeshima, L. D. Anh, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, "Reduction of the magnetic dead layer and observation of tunneling magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ -based heterostructures with a LaMnO_3 layer,"

Appl. Phys. Lett. 110, 212406 (1)-(4) (2017).

[学会発表](計8件)

(4) 周行、関宗俊、田畑仁, "パルスレーザー堆積法によるAl置換 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光電極の作製と光電気化学特性," 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年3月20日, 東京.

(3) 関宗俊、張博棟、Ameya Sathe、周行、山原弘靖、田畑仁, "近赤外応答型・水分解光触媒の実現に向けた酸化鉄薄膜のバンドギャップ制御," 強制的秩序とその操作に関する第6回研究会, 2018年1月4日, 東京.

(5) 山原弘靖、三橋啓多、関宗俊、田畑仁, "Co,Si置換 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ クラスターガラス薄膜における熱履歴記憶," 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月17日, 神奈川県横浜市.

(6) 山原弘靖、関宗俊、足立真輝、高橋雅尚、那須英和、堀場弘、司、組頭広志、田畑仁, " $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 半導体薄膜におけるキャリア極性制御とスピングラス挙動," 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月17日, 神奈川県横浜市.

(1) M. Seki and H. Tabata, "Nanostructured iron oxide photoelectrodes for solar energy harvesting," The 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016 (招待講演), 2016年10月27日, Singapore, Singapore.

(7) Ameya Sathe、石田文、関宗俊、田畑仁, "V置換 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜の作製と可視・近赤外域における光電気化学特性," 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日, 新潟県新潟市.

(8) 山原弘靖、三橋啓多、村田哲也、関宗俊、田畑仁, "希土類ガーネット薄膜ヘテロ構造における磁気特性制御," 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月14日, 新潟県新潟市.

(2) M. Seki and H. Tabata, "Enhanced photoelectrochemical properties of V-substituted Fe_2O_3 thin films fabricated by pulsed laser deposition," *Energy, Materials, Nanotechnology Workshop on Solar Cells and Photocatalysts* (招待講演), 2016年06月21日, Prague, Czech Republic.

[図書](計2件)

(1) M. Seki, "Iron Ores and Iron Oxide Materials (Chapter 1: Iron Oxide Epitaxial Thin Films for Solar Energy Harvesting 分担執筆)," *Intech Open*, 2018.

(2) 関宗俊、足立真輝、山原弘靖、田畑仁, "磁性材料の最新開発事例と各種応用技術(第8章1節 室温光・磁気・電子機能素子応用に向けた酸化鉄単結晶薄膜の磁

気制御 分担執筆),” 技術情報協会, 2018.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 宗俊 (SEKI, Munetoshi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：4 0 4 3 2 4 3 9