

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：84510

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K04229

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Creation of novel cooling devices by simultaneously controlling electric/magnetic dipole orders near the phase transition temperature

研究代表者

泉 宏和 (Izumi, Hirokazu)

兵庫県立工業技術センター・その他部局等・部次長

研究者番号：70470226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：室温以上の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るBiFeO<sub>3</sub>を対象とし、電場による分極および磁気スピン秩序の同時制御による新奇冷却素子の創製に関する知見を得るため、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を調査した。高電場を印加することが可能な絶縁性に優れたBiFeO<sub>3</sub>薄膜を「その場レーザー光援用照射」により作製するとともに、LaとAlによる元素置換においても絶縁性が改善することが明らかとなった。また、薄膜に応力を印加すると自発分極が大きくなること、元素置換を行った系で、電場による分極反転により磁気スピン秩序もわずかながら反転する傾向のあることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、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ため、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の調査を行った。「その場レーザー光援用照射」により高品質な結晶性薄膜が得られたという成果は、原理的に、幅広い材料系に適用することが可能な手法で、その応用範囲は広い。また、これまで元素置換により強磁性を発現させた系で見られていた電場による分極反転と同時に起こる磁気スピン秩序の反転が、わずかではあるが強磁性を発現していない系で見られたことは、より詳細な検証が必要ではあるが、新たな知見としての意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：BiFeO<sub>3</sub> is known as a multiferroic material that can be used at temperatures above room temperature, and the correlation between polarization and magnetic spin order around the transition temperature was investigated to gain insight into the creation of novel cooling elements through simultaneous control of polarization and magnetic spin order by an electric field. A BiFeO<sub>3</sub> thin film with excellent insulation to which a high electric field can be applied was created by "in-situ laser-assisted irradiation," and it was found that element substitution with La and Al also improved the insulation. It was also found that spontaneous polarization increases when stress is applied to the BiFeO<sub>3</sub> thin film. In systems with elemental substitution, the magnetic spin order tends to be slightly reversed upon polarization inversion by an electric field.

研究分野：無機材料化学

キーワード：multiferroics electrocaloric effect PLD laser assist

## 1. 研究開始当初の背景

**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、十分には明らかにはなっていない。

## 2. 研究の目的

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<sub>3</sub>** 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<sub>3</sub>** は、強誘電性キュリー温度が約 **830**、反強磁性ネール温度が約 **370** 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<sub>3</sub>** 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。

## 3. 研究の方法

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。つづいて、(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。

### (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<sub>3</sub>** 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、申請者ら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る薄膜について、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)元素置換および応力印加による **BiFeO<sub>3</sub>** 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<sub>3</sub>** 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<sub>3</sub>** 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<sub>3</sub>** との格子不整合の大きさが比較的小さな **SrTiO<sub>3</sub>** を基板に用いた場合を基準とし、それよりも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。

(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<sub>3</sub>** 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の評価を検討した。

4. 研究成果

(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<sub>3</sub>** 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 **40mJcm<sup>-2</sup>** および **90mJcm<sup>-2</sup>** となるようにした。基板には、**Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)** を用い、成膜時の基板温度は **873K**、チャンパー内の圧力は酸素 **1.3Pa** 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<sub>3</sub>** 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<sub>33,AFM</sub>** を算出したところ、レーザー光照射を行わなかった場合は **14pmV<sup>-1</sup>** であったのに対し、**40mJcm<sup>-2</sup>** および **90mJcm<sup>-2</sup>** のレーザー光照射を行うと、それぞれ **50pmV<sup>-1</sup>** および **77pmV<sup>-1</sup>** となり、大幅に電気的特性が改善された。

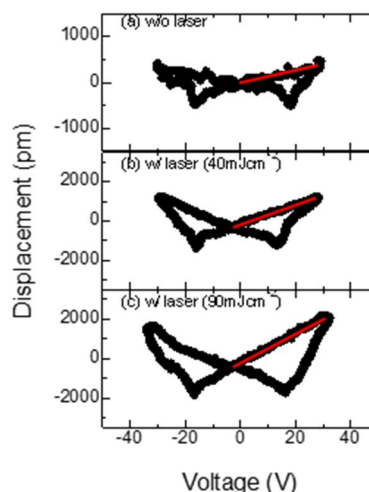


図1. その場レーザー光援用照射を行いながら作製した **BiFeO<sub>3</sub>** 膜の圧電応答印加電場依存性

(2)元素置換および応力印加による **BiFeO<sub>3</sub>** 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<sub>3</sub>** 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/SiO<sub>2</sub>/Si(100)** を用い、成膜時の基板温度は **873K**、チャンパー内の圧力は酸素 **1.3Pa** 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、その温度はおよそ **510K** 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** (**(La<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.82</sub>)(Al<sub>0.59</sub>Ta<sub>0.41</sub>)O<sub>3</sub>**)

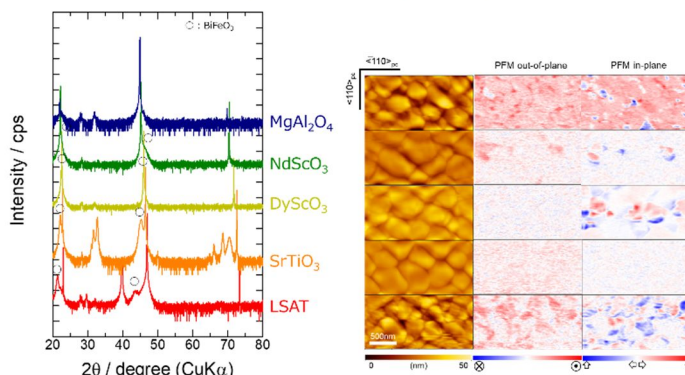


図2. 種々の基板上に作製した **BiFeO<sub>3</sub>** 膜の **X** 線回折と圧電応答

(110)、 $\text{SrTiO}_3$  (100)、 $\text{DyScO}_3$  (110)、 $\text{NdScO}_3$  (110)、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (100)を用い、下部電極として  $\text{SrRuO}_3$  を形成した上に、 $\text{KrF}$  エキシマレーザーを用いる PLD 法により  $\text{BiFeO}_3$  膜を作製した。

得られた  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  上の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜では、ひずみをほとんど受けていない  $\text{SrTiO}_3$  上の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜に比べて大きな自発分極を有していた。

(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

(2) の元素置換による相転移温度制御の検討において、 $\text{BiFeO}_3$  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、 $\text{BiFeO}_3$  および  $\text{BiFeO}_3$  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。

$\text{BiFeO}_3$  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。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、同時に元素置換も行っている系であるため、引続き、詳細について検討を続けていく必要がある。

< 引用文献 >

[1] S.Kar-Narayan and N.D.Mathur, *J.Phys.D*, **43**, 032002 (2010).

[2] H.Izumi, F.O.Adurodiya, 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).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 泉宏和、吉村武、藤村紀文
2. 発表標題 BiFe03-LaAlO3系固溶体薄膜の焦電特性
3. 学会等名 応用物理学会第69回春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉宏和、吉村武、藤村紀文
2. 発表標題 BiFe03エピタキシャル薄膜の圧電特性における応力の効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉宏和、吉村武、藤村紀文
2. 発表標題 アシストレーザ-光照射PLD法により作製したBiFe03薄膜の結晶性と圧電特性
3. 学会等名 応用物理学会第67回春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------