

超短パルスレーザーを用いた微細表面改質による 高周期化ナノ構造薄膜の創製

静岡大学 電子物質科学科
助教 中嶋 聖介

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014208)

キーワード：パルスレーザー堆積法，ナノ構造，磁気光学特性

1. 研究の目的と背景

強誘電性、強磁性などの性質を併せ持つマルチフェロイック（多強性）材料では、分極構造と磁気秩序を同時に有し、両者に相関をもたせることで電場による磁気分極の制御、或いは磁場による電気分極の制御が可能である。将来的には、既存のデバイスにおける（エネルギー変換プロセスを省くという点での）省エネルギー化や（機構の単純化による）小型化につながると期待されている。

近年の研究では新規マルチフェロイック材料の創出と、より高効率な電気磁気効果の発現に力が注がれており、多くの基礎的な現象が解明されてきたが、光学的性質を積極的に応用する研究は殆どなされていない。ところが、マルチフェロイック材料を構成する磁性相が磁気光学効果を示す場合、電気的な信号による磁気光学効果の応答制御も可能になると期待できる。本研究では、優れた磁気光学特性をもつ物質をマルチフェロイック材料として選択することで、光の偏光特性を電気的に制御可能な新しい機能材料を開発することを目的とする（図 1）。

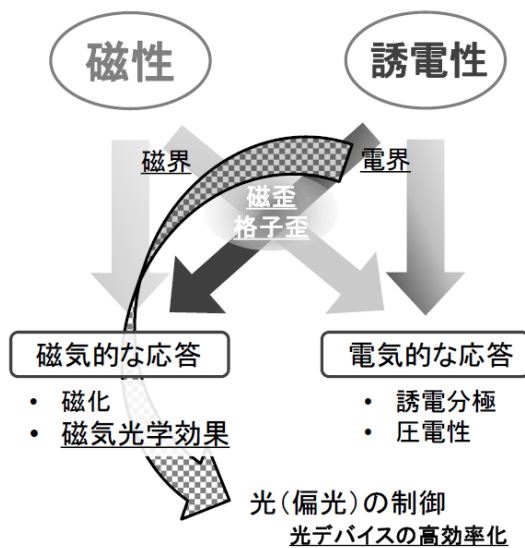


図 1. マルチフェロイクス材料における磁気光学特性の電気的制御

現在、 BiFeO_3 に代表されるペロブスカイト酸化物の単相薄膜が優れた特性を示すため活発に研究されている。ところが、低い構造安定性から第二相の析出が起きるなど、高品質な単結晶薄膜を作製するには課題も多く、また単一の強磁性体や強誘電体と比べて小さい分極のため、実用上十分に大きな電気磁気効果を得ることは難しい。これに対して、強磁性体と強誘電体を分相成長させたナノ構造薄膜は、両者の優れた特性が発揮され高効率なカップリングが実現できる。例えば、Zheng らは $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ 系分相柱状ナノ構造薄膜において磁歪を介した電気磁気効果による誘電特性の磁場変調を観測しており(1、申請者らも $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ 系のナノ構造薄膜の作製に成功している。しかしながら、これらの強磁性ナノロッドはサイズ分布が大きく、析出する位置についても周期性に乏しいなどの課題がある。そこで本研究では、多相型のマルチフェロイック材料における分相ナノ構造薄膜の高周期化を目指す。任意のサイズ、及び位置に特定の結晶相を成長させる手法として、以下に述べるレーザー照射プロセスを用いることを検討する。

今回、最終目標であるチタン酸バリウム相との二相ナノ構造化に向けて、磁性相である亜鉛フェライトの配向成長を確認し、ランダムカチオン分布に基づく高い磁気光学特性をもち得るかどうかを調べる必要があったため、新たに構築したパルスレーザー堆積 (PLD) 装置を用いて作製する亜鉛フェライト薄膜について条件検討など詳細に調査を行った。さらに多相成長を試みる際に、ターゲットが多組成化する場合、微量の組成変化に対する亜鉛フェライトの磁気的性質が受ける変化を調べることは重要なステップであると考えられる。1%程度の組成の変化に対してスピネル型亜鉛フェライト相が得られるのか、さらに量論比がずれた場合に第二相が析出するかを調査した。

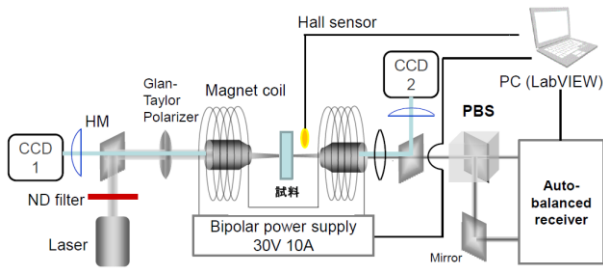


図2 微小領域ファラデー効果測定装置の概要

2. 実験方法

PLD 法では、ターゲットと作製される薄膜の組成ずれが小さいことが知られている。今回は $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 48:52$ 、 $50:50$ 、 $51:49$ 、 $53:47$ の4種のターゲット組成に対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sapphire) 基板上に薄膜作製を行った。各組成で混合した全量 3g の粉末をダイスを用いて加圧 (35MPa) 成形し、 1100°C で焼結した。アブレーション光源としては、Spectra Physics 社製の GCR-150 を用い、出力の高い2倍波 (532nm) を用いた。チャンバー内の酸素分圧は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ とし、基板温度を $300 \sim 500^\circ\text{C}$ に保ち薄膜試料を作製した。

上記のターゲットを用いた場合、 $\text{Zn}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_{4-2x}$ ($x=0.04, 0, 0.02, 0.06$) の非化学量論組成亜鉛フェライト薄膜が作製されると考えられる ($x=0$ は量論組成)。作製した薄膜の評価として、X線回折 (XRD) 測定による結晶構造の同定、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察による膜厚測定、吸光度測定、磁気光学効果であるファラデー回転角測定を行った。光源には 488nm のレーザー光を用い、Auto-Balanced Photoreceiver (Newport, Nirvana2007)を用いて旋光角を検出した。概要を図2に示す。

3. 実験結果と考察

3・1 XRD 測定による評価

各組成のターゲットに対して、基板温度 400°C 、酸素分圧 10^{-1} Pa の条件で作製した薄膜の X 線回折パターンを図3に示す。サファイア基板の回折ピークは 41.7° に表れるのに対して、図にみられる薄膜由来の回折ピークは 22.2° 面のスピネル型亜鉛フェライト相からの回折であると考えられる。すなわち、これらの範囲における非化学量論組成において、スピネル型亜鉛フェライト相が配向成長

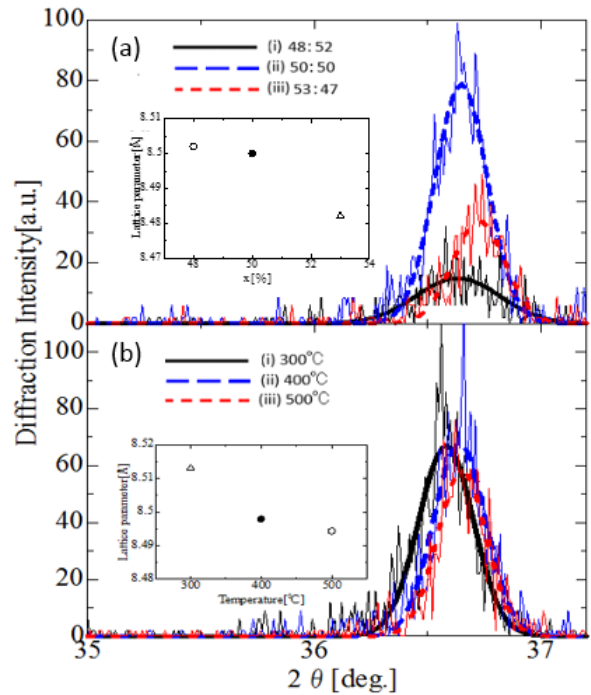


図3 (a)ターゲット組成 $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 48:52, 50:50, 53:47$ に対する PLD 薄膜の XRD パターン (b) 各種基板温度において作製した PLD 薄膜の XRD パターン

することがわかった。スリットを適切に選択できなかったため、ノイズの多い回折ピークとなったが、ガウシアンフィットによるピーク位置の決定、及び c 軸方向の見かけの格子定数を求めた。組成に対する見かけの格子定数の変化を挿入図に示す。Zn 組成の増加に対して、格子サイズが減少する傾向が見られた。この結果について以下に考察する。Cubic の亜鉛フェライトにおける格子定数の文献値は 8.416 \AA であり、回折角から算出される値は相対的に大きい。サファイア基板の面内における酸素間距離がスピネル (111) 面のそれに比べて小さいため、薄膜は面内方向に強い圧縮応力を受けると考えられる。その結果、 c 軸方向に対する膨張歪が生じ、大きな面間隔で堆積すると推測される。Zn 組成を増加させた場合を考えると、より大きなイオン半径をもつ Zn が多く存在するため、面内方向の格子は相対的に大きくなると考えられる。そのため、面外方向への膨張ひずみが小さくなったのではないかと推測される。図3(b)はターゲット組成 $53\text{ZnO} \cdot 47\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いて異なる基板温度に対して作製した薄膜の測定結果である。各基板温度に対する見かけの格子定数の変化を挿入図に示す。基板温度が高いほど格子面間隔は狭くなった。こ

これは成長温度が高い場合、格子サイズが小さくなるためと推測される。以上の結果より、各ターゲットからスピネル亜鉛フェライト相が配向成長することがわかり、それぞれの亜鉛フェライトの組成式は $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ ($x=-0.04, 0, 0.02, 0.06$)と表記される。

3・2 吸光度測定による評価

各組成の薄膜に対する吸光度測定を行った。結果を図4(a)に示す。Zn 組成が増加するとともに、600nm 以下の波長域では全体的に吸収が小さくなることがわかった。ファラデー回転角の評価測定において、本研究では 488nm の半導体レーザーを用いる。そのため、当該波長における吸光係数を組成に対してプロットしたものを図 4(b)に示す。この結果からも同様に Zn 組成の増加に対して、吸光係数が減少することが確認できる。

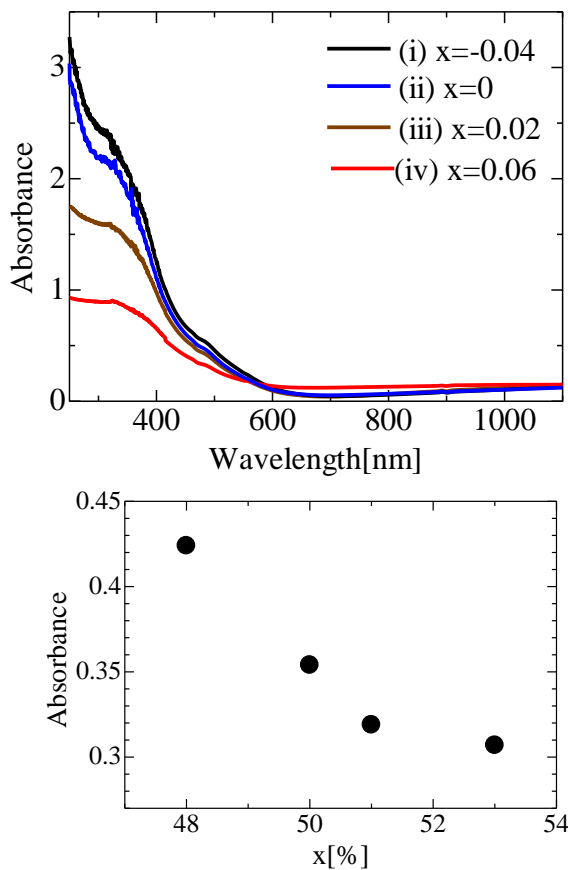


図 4 (a) $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ ($x=-0.04, 0, 0.02, 0.06$) 薄膜の光吸収スペクトル (b) Zn 組成に対する 488nm における吸光度の変化

3・3 ファラデー効果測定による評価

磁気光学効果であるファラデー効果の評価を行った。室温における各組成の薄膜から得られた回転角の磁場依存性を図 5(a)に示す。他の作製条件は基板温度 400°C、酸素分圧は 1×10^{-1} Pa とした。およそ 6 kOe で全ての試料において回転角が飽和し、文献値に匹敵する高いファラデー回転角が得られた^{1,2)}。このことより、今回得られた一連の作製条件における亜鉛フェライト薄膜では、ランダムカチオン分布を有することでフェリ磁性的な磁気秩序が実現していることがわかった。0.02 の組成では、比較的小さなファラデー回転を示したが、詳細は不明である。前項で測定した吸光係数を用いて性能指数を求めた結果を図 5(b)に示す。これによると、Zn 組成の多い試料が最も大きな指数を示すことがわかる。実験前の予想では、どの組成に

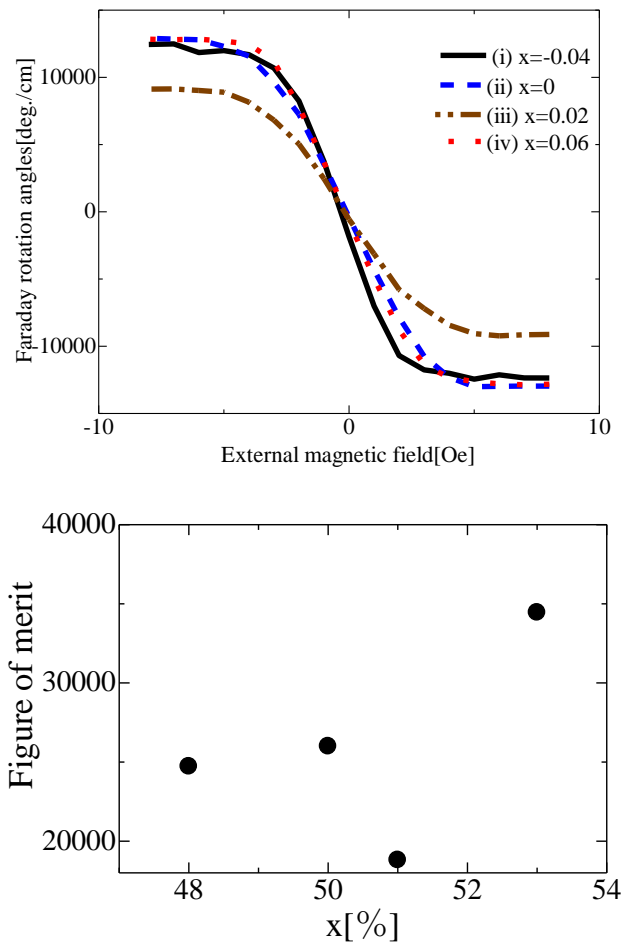


図 5 (a) $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ ($x=-0.04, 0, 0.02, 0.06$) 薄膜の室温におけるファラデー回転角の磁場依存性 (b) 波長 488nm における性能指数

においても文献同様にほぼ完全にランダム分布となっていると仮定した場合、Zn 組成の増加とともにスピンをもち Fe イオンは減少するため、飽和回転角も減少すると考えた。ところが、実際は異なる組成に対して同程度の回転角が得られた。これは、カチオン分布のランダムネスの程度が異なるためと考えられる。

ランダムカチオン分布の再配列を促すことを目的に、試料の熱処理を行い磁気光学特性の変化を調べた。300°Cで1時間熱処理を行った各試料におけるファラデー回転角の磁場依存性を図 6(a)に示す。どの試料もほぼ同じ割合で全体的に増大することがわかった。この増大の原因は、ランダム配列が熱処理により変化するために起こると考えられる。すなわち、本来スピネル構造中の A サイトを占

有しやすい Zn が、低温の熱処理によって B サイトから A サイトに移動し、Fe が B サイトに戻ることににより A サイトと B サイトとの Fe 原子数の差が増加する。低温の熱処理では、こうしたカチオン再分布効果が小さく、引き続き A-B サイト間の超交換相互作用が優勢であると考えられる。この時、増加した Fe 原子数の差はそのまま飽和磁化に反映される。よって、低温の熱処理により磁化が増大すると考えられるが、より詳細な熱処理温度の検討が必要となる³⁾。この熱処理試料における飽和回転角の値から求めた性能指数を図 6(b)にまとめる。先ほどの as-depo 試料と比較して、10%程度、性能指数が増大することがわかった。また、Zn の最も多い組成 (x=0.06) の試料において、吸光係数が小さいため最大の性能指数となる興味深い結果が得られた。詳細の解明は今後の課題となる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団による一般研究開発助成 (AF-2014208) の助成を受けて実施された。ここに深く謝意を表明する。

参考文献

- 1) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, 137-149, (2005).
- 2) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto, and I. Tanaka, *Physical Review B*, **75**, 174443-174450 (2007).
- 3) K. Tanaka, S. Nakashima, K. Fujita, and K. Hirao, *Journal of Applied Physics*, **99**, 106103-106105 (2006).

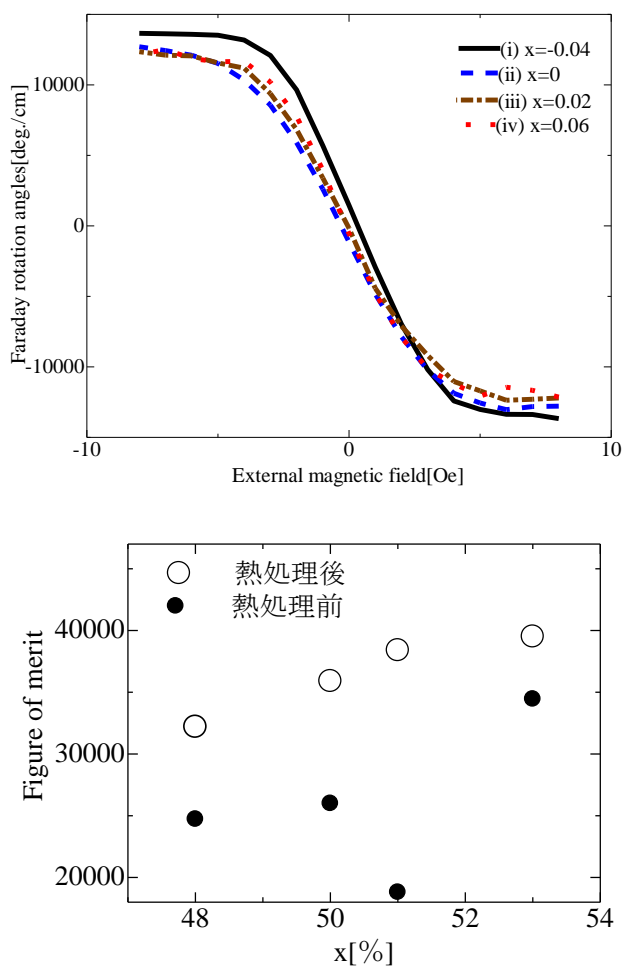


図 6 (a)400°Cで熱処理を行った $Zn_{1+x}Fe_{2-2x}O_{4-2x}$ (x=0.04, 0, 0.02, 0.06) 薄膜の室温におけるファラデー回転角の磁場依存性 (b) 各組成の薄膜に対する波長 488nm における性能指数の変化