

称号及び氏名	博士（工学） 前田 和弘
学位授与の日付	平成 23 年 3 月 31 日
論文名	「Growth of YMnO ₃ Epitaxial Thin Films and Effect of the Magnetic Ordering on the Ferroelectric Polarization Switching」 (YMnO ₃ エピタキシャル薄膜の作製とその磁気秩序が強誘電性分極反転挙動に及ぼす影響)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 秋田 成司 副査 内藤 裕義

論文要旨

スピン双極子秩序、電気双極子秩序などの複数の秩序相が同一結晶内で共存するマルチフェロイック物質の開発が盛んに行われている。この物質においては、電場・磁場・応力場などの外場に対する多重強的応答、磁場による誘電性の制御、電場による磁性の制御等の新奇な物性を創発することが期待されている。マルチフェロイック物質は 19 世紀末に Curie らによりその存在が予言され、2003 年に Kimura らによる斜方晶 TbMnO₃ における磁性 - 誘電性交差相関現象の発見を契機に大変注目を集めるようになった。

本研究では、強い磁気フラストレーションを有する六方晶 RMnO₃ (R= Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, In) における磁気秩序と強誘電秩序の共存状態に着目した。この物質では結晶中の Mn が三量体 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造) を形成することにより c 軸方向に自発分極が発現し、その自発分極量は 5-6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である (キュリー点: $T_c > 1000\text{K}$)。一方、その磁気特性はネール点 (T_N) が約 70K であり、それ以下の反強磁性相では Mn のスピンの三角格子状に配列し、フラストレーションを伴っている。六方晶 RMnO₃ の一つである YMnO₃ においては、 T_N 以下で強誘電性ドメイン壁が反強磁性ドメイン壁を伴うことが第 2 次高調波発生を用いた実験により観察され、Ginzburg-Landau 方程式に基づいた

理論からも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が示されている。この磁気ドメインと強誘電性ドメインとの相互作用は新奇な磁性 - 誘電性交差相関現象として注目される。また、Aサイトが磁性元素である六方晶 RMnO_3 ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)では $4f$ 電子のスピンと Mn の $3d$ 電子のスピンとの酸素を介した超交換相互作用により反強磁性と強磁性が混在する複雑な磁気構造を有することも報告されており、さらに新しい磁性 - 誘電性交差相関現象が現れる可能性がある。代表的なマルチフェロイック物質である TbMnO_3 ではその螺旋磁気秩序によって強誘電性分極が誘起されることが知られているが、このような Dzyaloshinskii-Moriya 効果によって生じる分極量は 0.04 C/cm^2 と非常に小さい。 TbMnO_3 よりも100倍以上大きい自発分極を有する六方晶 RMnO_3 の強誘電性分極が反転する際にはより大きな相互作用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。このような背景から、本研究では六方晶 RMnO_3 のマルチフェロイック特性を理解するためには、まず反強磁性ドメイン壁と強誘電性ドメイン壁の相互作用を明らかにすることが必要と考えた。そこで、Aサイトが非磁性元素であり反強磁性と強誘電性の二つ秩序のみを持つ YMnO_3 の薄膜試料を用いて、反強磁性秩序が強誘電性分極の反転挙動に及ぼす影響について知見を得ることを目的とした。

反強磁性秩序が強誘電性分極の反転挙動に及ぼす影響を調べるためには、その強誘電性ドメイン壁の運動を詳細に評価する必要がある。しかしながら、強誘電体中の欠陥が、ドメインのピニングサイトとして働くことが知られており、反強磁性秩序が強誘電性分極の反転に及ぼす影響を議論するためには、ドメインピニングの影響がほとんどない YMnO_3 エピタキシャル薄膜の作製が必要である。そこで、パルスレーザ堆積法において金属元素や酸素といった薄膜組成に影響を及ぼす製膜パラメータを見出すことで欠陥の少ない高品質な YMnO_3 薄膜の製膜を行った。得られた高品質な薄膜を用いて T_N 近傍における強誘電性分極の反転挙動、特に核生成やドメイン壁の運動について詳細に調べることで、 RMnO_3 の反強磁性ドメインと強誘電性ドメインの相互作用によって引き起こされる磁性 - 誘電性交差相関現象を明らかにした。

本論文は全7章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章は、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、化学量論組成を有し、酸素欠損量の少ない YMnO_3 薄膜を作製すること

を目的とした。パルスレーザー堆積法においては、レーザーをターゲットに照射した際、励起された粒子がターゲットから放出され、その粒子が発光しブルームと呼ばれるプラズマ状態を形成する。ブルームの発光を分光分析することにより、レーザーの照射条件が飛散粒子の状態に及ぼす影響を解析し、さらに飛散粒子の状態と薄膜の金属組成および酸素欠損量との関係について調べた。 YMnO_3 のブルーム中には Y、Mn、O、YO 粒子が存在することを明らかにした。照射面積が小さくレーザーエネルギー密度が高い条件下では、飛散粒子同士の衝突により重量の軽い粒子が散乱され、その散乱が組成変動の原因であることがわかった。また、 YMnO_3 の薄膜成長における酸化源と考えられる O と YO の粒子が薄膜の酸素欠損量に及ぼす影響について調べたところ、レーザーの照射面積を大きくするほど、YO 粒子の発光強度比が増加し、薄膜の格子定数がバルクの値に近づくこと、格子定数がバルクの値に近づくほど分極量が増大することが分かった。O 粒子の発光強度比と格子定数との相関は確認できなかったことから、YO 粒子の増加が酸素欠損の低減に有効であることが示唆された。以上の結果より、化学量論組成かつ低酸素欠損量の YMnO_3 薄膜は、飛散粒子の密度が低く YO 粒子の存在割合が大きいレーザー照射条件で得られることを明らかにした。

第 3 章では、 YMnO_3 薄膜の成長過程について知見を得るために、異なる膜厚の薄膜を作製し、薄膜の表面状態、結晶性、誘電特性の変化を調べた。120nm 以上の膜厚の薄膜表面には異常粒が生成した。膜厚 120nm 以下では薄膜は化学量論組成を有していたが、120nm 以上では Y 過剰へと変化した。基板加熱による熱輻射やレーザー照射によるターゲットの組成変化の影響はないことを確認しているため、膜厚が 120nm 以上では基板からの応力が緩和され、薄膜成長過程が変化していることが示唆される。したがって低温における分極反転挙動を調べる薄膜の膜厚を 80-120nm と決定した。

第 4 章では、反強磁性秩序が形成される低温域から室温までの幅広い温度域で YMnO_3 薄膜の強誘電性分極反転挙動の解析を行った。はじめに、分極反転に及ぼす外的な影響を明らかにするため、ドメインピンングの影響を誘電率の測定周波数依存性より議論した。低温になるほど強誘電特性に対するピンングの影響は減少しており、磁気相転移点近傍でドメインピンングの影響は無視して良いことを明らかにした。また、この温度域でリーク電流の影響も無視できることを示した。強誘電体の分極反転挙動は分極ドメインの核生成とドメイン壁の運動によって記述されることが知られている。 YMnO_3 薄膜の分極反転挙動に対するそれぞれの寄与を明らかにするために、 YMnO_3 薄膜の分極量 - 電界特性の周波数依存性及び、静電容量 - 電圧 (C-V) 特性の測定を行った。その結果、120K 以下において抗電界が急激に増大することが分かった。

抗電界の周波数依存性は石橋理論とよく一致し、 YMnO_3 薄膜の分極反転は強誘電性ドメイン壁の膜面内方向への運動により進行することを明らかにした。また、抗電界の周波数依存性と C-V 特性から、低温になるほど強誘電性ドメイン壁の密度が減少し、ドメインサイズが大きくなることを示唆する結果を得た。

第 5 章では、 YMnO_3 薄膜の磁気構造の解析をするために、磁化測定、中性子回折、ラマン散乱分光を行った。薄膜の磁化に対して基板の反磁性磁化が大きいため磁化測定による T_N の決定は困難であった。そこで、中性子回折を用いて YMnO_3 薄膜の T_N を調べた。その結果、Mn の反強磁性秩序に起因する回折が観測され、 T_N は 80K 以下に存在することを明らかにした。さらに、ラマン散乱の温度依存性を調べた結果、150K 以下の温度領域でスピン - フォノンカップリングが観察され、 T_N よりも高い温度域において反強磁性短距離秩序の形成が示唆された。

第 6 章では、磁気相転移点近傍における強誘電性分極反転挙動について詳細に調べた。強誘電性分極反転における核生成密度の温度変化をレーリー則により解析した。その結果、140K 以下で核生成密度が大きく減少することを明らかにした。第 4 章で観察された低温域における抗電界の増大は核生成密度の減少が原因であると示唆される。さらに、強誘電性ドメイン壁の移動速度を調べるため、本研究では電圧をステップ状に印加してゆっくりと分極を反転させ、そのときの誘電率の過渡応答からドメイン壁の運動を精密に測定できるシステムを新規に構築した。測定の結果、測定温度の低下に伴って、ドメイン壁の移動速度は上昇することがわかった。これは第 4 章で調べたピニングの効果の温度依存性と一致している。一方、スピン - フォノンカップリングが観測される温度近傍においてはその移動速度は低下していることが明らかになった。第 5 章で得られた結果と合わせ、反強磁性短距離秩序が強誘電性分極反転における核生成やドメイン壁の運動を抑制することを明らかにした。

第 7 章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

六方晶 RMnO_3 における反強磁性ドメインと強誘電性ドメインとの相互作用を調べることにより、磁気ドメインの形成によって強誘電性分極が安定化するドメイン間相互作用によって生じる新規な交差相関現象を見いだした。

審査結果の要旨

本論文は、マルチフェロイック物質である六方晶 YMnO_3 薄膜の作製およびその薄膜の磁気ドメインと強誘電性ドメインとの相互作用を介した磁性 - 誘電性相関現象に関して述べたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) YMnO_3 薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いており、レーザーをターゲットに照射した際に放出される活性粒子が形成するプラズマに対して発光分光分析を行うことで、成長中に薄膜の金属組成比をモニタリングすることが可能である事を示した。さらに、そのプラズマ中に存在する Y と O が結合した活性粒子が膜中の酸素含有量に影響をおよぼしている事を見いだした。この様に成長中にプラズマをモニタリングすることで、化学量論組成かつ酸素欠損量の少ない YMnO_3 薄膜を得る事が出来た。また、作製した薄膜は 10K 程度の低温域から室温までの幅広い温度域でドメインピニングの影響がほとんどない良好な強誘電性分極反転挙動を示す事が明らかになった。
- (2) 良好な強誘電性分極反転挙動を示す薄膜に対して中性子回折を行うことで、その反強磁性相転移点(T_N)は 80K 以下であることを明らかにすると共に、ラマン散乱分光により 150K 以下でスピン - フォノンカップリングによるハードニングが生じる事を見いだした。 T_N 点よりも高温領域において反強磁性短距離秩序が形成しているため、両者の温度が異なると結論した。これらの結果は、 YMnO_3 薄膜の T_N 近傍における強誘電性分極反転挙動の議論を可能にした。
- (3) T_N 近傍における分極反転挙動の解析によって、140K 以下で核生成密度が減少することを明らかにした。また、強誘電性ドメイン壁の運動を評価する新規な測定システムを構築し、150K 以下でドメイン壁の運動が抑制される事を明らかにした。以上の結果は、 YMnO_3 において磁気ドメインの形成によって強誘電性分極が安定化する新規な磁気 - 誘電性交差相関現象を示すものである。

上記の研究成果は、マルチフェロイック物質における磁性と強誘電性のドメインを介した新規な磁性 - 誘電性相関現象を提唱するものであり、本分野における材料

設計、物性制御の指針となると共に新しい応用分野の開拓に貢献するものである。

また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。