

International Training Program

アメリカ合衆国 カリフォルニア大学ロサンゼルス校 派遣報告

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻

陳 尚

International Training Program (ITP) 短期派遣プログラムにて、平成 24 年 6 月 2 日から 8 月 10 日までの約 2 ヶ月間、アメリカ合衆国、カリフォルニア大学ロサンゼルス校に派遣され、Jane P Chang 教授の研究室で研究活動に従事させて頂いたので、ここに報告する。研究テーマが第一原理によるプラズマ原子層成長法で成長された強誘電体の電気特性の計算。

UCLA について

カリフォルニア大学ロサンゼルス校（英語：University of California, Los Angeles）は、米国カリフォルニア州ロサンゼルス市に本部を置くアメリカ合衆国の州立大学である。1919 年に設置された。カリフォルニア大学校群中バークレー校に次ぐ歴史を持ち、カリフォルニア州の大学で学生数が最も多い総合大学。大学の略称は UCLA。26000 人の学部生と 11000 の院生が在籍している。アメリカ合衆国における有数の学術拠点であるほか、プロスポーツ選手の輩出も多い。写真 1 が UCLA のキャンパスの中最も古い建物、ランドマークの Royce hall である。



図 1、UCLA のランドマークである Royce Hall。

Jane P Chang 教授の所属する化学、生物分子工学研究科は電子材料の合成とプラズマプロセスの研究が行っている。マルチファンクショナルの複雑な酸化膜の電子、化学、磁気、機械またバイオ特性を実験と理論的手法で調べ

ている。特に、最近次世代技術として注目されたプラズマ原子層成長法の気相化学及び材料との表面反応を実験と理論的手法での解析が進んでいる。また、マイクロエレクトロニクス、オプトエレクトロニクスと化学センサー等ナノレベルのデバイスの特性を調べる技術に関する研究も行っている。写真 2 が Chang 先生のグループの皆さんとキャンパス内にあるレストランで食事する様子。



図 2、Chang 先生のグループの皆さんとキャンパス内にあるレストランで食事する様子。

B. 研究背景

近年、磁気特性と誘電体特性をコンバインした材料が極めて注目されている。それらの特性を生かし、新しいタイプの電磁気デバイスが可能になっている。ここでは、この新しい分野における基礎を紹介する。

電磁気効果

磁場によって電場による磁化または偏光の線形電気磁気効果誘導は (i) 振幅、偏波と光波の位相の変調器、(ii) ME データ・ストレージおよびスイッチング回路、(iii) 光ダイオード、(iv) スピン波発生器、(v) 増幅器および (vi) 周波数変換器、[3]などに応用できると議論されました。また、基礎研究のツールとして ME の効果を使用することが有望な応用と考えられています。その理由としては、

時間非対称の性質から、ME の効果は、磁気対称性と相転移の判定で、[4]反強磁性ドメインとその操作の観察のための中性子回折の補完的なツールと見なされていました。

マルチフェロイックス

単相化合物における ME の結合係数が低いため、大きな誘電率または磁化率[3]のコンポーネントによる、強力な内部電磁界を利用することは ME の応答の顕著な向上を達成するための手法です。強磁性体は、巨大透磁率と誘電係数で発見されています。従って、強磁性強誘電体は、巨大な ME の効果を持つ有望な材料であります。

ME の位相制御システムが強磁性特性であり、二つ以上の元素による構成されたマルチフェロイックスは、同位相で統一されることが期待されています[5]。巨大 ME の効果および ME の位相制御の特性を持つマルチフェロイックスにもかかわらず、単相化合物の ME 効果は応用に至まで、まだたくさんの課題が残っています。マルチフェロイックスの ME の特性をチューニングの自由度を増やすための重要なステップは、マルチフェロイック材料の薄膜成長です。薄膜成長は、バルク成長中に発生したグラデーションや欠陥を避けることができます。化学置換を容易にし、格子歪み、膜厚および置換基の増加範囲はデバイス応用[3]のための改良に適合する ME の特性を制御することから新しい応用が期待される。

プラズマ促進原子層堆積 (PEALD)

これらのマルチフェロイック薄膜を合成するためには、PEALD は気相化学プロセスの逐次使用に基づいているアイデアの堆積技術として提案されました。PEALD 反応は、一般的前駆体と呼ばれる、プラズマ源と二つ以上の化学物質を使用しています。これらの前駆体とプラズマは、シーケンシャルで表面、一回一台ずつと反応する。繰り返し成長表面に前駆体を暴露ことによって、薄膜を堆積させる[6]。PEALD で成長されたフィルムの厚さの制御は簡単に反応のサイクル数に依存します。また、PEALD は多様なフィルム材料、高密度および低不純物レベルの特徴があります。また、低い堆積温度のメ

リットもあります。従って、PEALD は将来の世代の集積回路を製造するためのマイクロエレクトロニクスに応用することができます[7]。

C. 目的

マルチフェロイック物質の強誘電性のメカニズムの解明に関わるエピタキシャル歪み、欠陥、微細構造、またはインターフェイスのプロパティの効果は物質の物性を変えることが多い[8]、[9]ですが、それはへの第一原理計算を使用することで本質的な材料の特性を決定し、矛盾した実験データを説明することができます。本研究では、BiFeO₃ は、第一原理研究のためのプロトタイプ材料として使用されます。密度関数理論に基づく第一原理計算は、材料の電子的特性を予想する効果的な方法です。

Density 汎関数理論 (DFT) の原理

DFT は、計算能力の急速な増加を主因として、近年、広範囲の材料の原子レベルでの特性を予測する上で大きな注目を集めています。この理論では、多電子系の特性は [10]電子密度上の空間的に依存する汎関数を用いて決定することができる。

Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)

量子力学の計算プログラムについては、Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) を用いました。CASTEP は密度汎関数理論の中で、平面波ポテンシャル全エネルギーの計算を利用しています。CASTEP は、特定の材料の構造の形状を最適化するために、最適化手法を使用し、総エネルギー、電子バンド構造、状態密度を計算するために使用されています。交換相関エネルギーは局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) のいずれかから選択することができます。電子最小化は、最も使用された密度混合スキーム [11] など、様々なスキームを用いて行うことができます。CASTEP 計算の簡易な作業の流れを図 3 で示されています。



図 3 計算作業の流れ。

BiFeO₃ のバルク電子構造

BiFeO₃ の基本単位胞を図 4 で示されています。BiFeO₃ の構造が菱面体対称と R3C グループであり、リラックスした構造は格子定数 5.6343Å、rhombohedral 角度 59.348° [12]を持つ、歪んだペロブスカイト構造です。構造を最適化した後、格子パラメータは表 1 にまとめたように他のグループが報告されした実験結果と比較して、同一の結果が得られました。

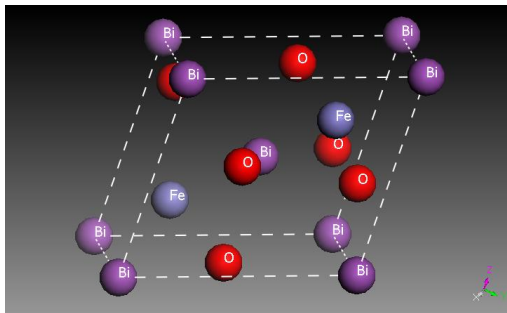


図 4 R3C BiFeO₃ の構造。

表 1 BiFeO₃ の格子定数。

Lattice Constants	
This work	Reference [13]
a = 5.50 Å	a = 5.35 Å
b = 5.50 Å	b = 5.35 Å
c = 5.50 Å	c = 5.35 Å
α = 59.99°	α = 61.93°
β = 59.99°	β = 61.93°
γ = 59.99°	γ = 61.93°

電気的特性

BiFeO₃ の電子構造は、強誘電体 R3C 構造で計算しました。図 5 に示したように、LDA 内で計算単一軌道の状態の単一粒子の密度 (DOS) です。R3C 構造の BiFeO₃ については、両方のスピンチャンネルは、同一の合計 DOSS を表します。構造は、LDA の計算からバンドギャップ殆ど見えない、導体の結果でした。しかしながら、図 5 (b) に示すように、以前の研究では、0.4eV の微小間隙を持った絶縁特性

です[13]。これらの結果の間の矛盾は、構造最適化が要因と考えられます。また、さらなる調査が必要とされていた。

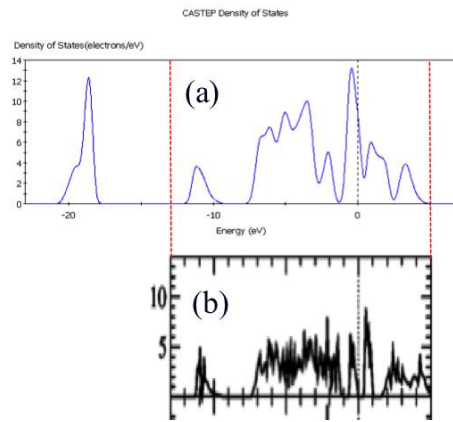


図 5 (a) R3C BiFeO₃ の状態の計算密度 (DOSS)。LDA 内で計算 1 つの軌道の合計 DOS。(b) を参照計算した結果[13]。

この研究から、第一原理計算による構造から電気的特性 (すなわち偏光) が欠陥や不純物はこのような特性をどのように影響するかを予想する可能性が見えます。

E. まとめ

私は主に日本での実験に焦点を当てていたので、研究の面では、ここでの理論計算は私が私の視界を拡大するのに適しています。でも、私は多くの結果を得ませんでした。私は、材料の基本的な量子論と現代のシミュレーション手法の研究が私の将来の仕事のために有用です。

謝辞

本プログラムへの参加にあたり、多くの方々にご協力頂きました。ここに謝辞申し上げます。まず始めにすばらしい環境と機会を与えて頂き、多くのご指導を頂きましたカリフォルニア大学ロサンゼルス校の Jane P. Chang 教授に深く感謝申し上げます。Chang 教授の助言なしには本研究に対する理解を深めることはできなかったでしょう。また、本プログラムの遂行にあたり、多くの協力を Calvin Pham 氏にから頂きました。私は生活面でも多大な援助を頂き彼の助けなしには快適な研究留学生活を送ることは困

難でした。感謝致します。また、多くの助言と精神的な支えを頂きました、Jane P. Chang 教授の研究室のメンバーの方々、Dr. Taeseung Kim、Dr. Ya-Chuan (Sandy) Perng、Vladan Jankovic、Nathan Marchack、Jea (Jay) Cho、Diana Chien、Jack Chen、Cyrus Cheung、Colin Rementer と Michael Morgan Paine に感謝致します。本プログラム参加中に得た全ての経験は将来、私の成長に役立つと信じています。

本プログラムを組織して頂きました名古屋大学の豊田教授にも深く感謝致します。また、プログラム参加に伴う事務手続きの大半をプラズマナノ工学センターの江良さんにご協力頂きました。ここに感謝致します。本プログラム参加にあたり、名古屋大学の堀教授、関根教授、石川教授、近藤 准教授、竹田助教には多大なご支援を頂きました。先生がたのご支援なしには本プログラムへの参加自体が不可能であったと言わざるをえません。ここで深く感謝致します。

このプログラムは、日本学術振興会が主催するインターナショナル・トレーニング・プログラムによってサポートされていました。

引用文献

- [1] Wikipedia(http://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California,_Los_Angeles).
- [2] Homepage of Electronic Materials Synthesis and Plasma Processing Lab (<http://www.seas.ucla.edu/Chang/index.html>).
- [3] M. Fiebig: J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R123.
- [4] H. Schmid, *Ferroelectrics* (1994) 161, 1.
- [5] H. Schmid, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (2004 Dordrecht: Kluwer) 1.
- [6] O. Sneh, R. Clark-Phelps, A. Londergan, J. Winkler, and T. Seidel, *Thin Solid Films* 402 (2002) 248–261.
- [7] Wikipedia(http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_layer_deposition)
- [8] B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* 3, (2004) 164.
- [9] R. Seshadri and N. A. Hill, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2892.
- [10] R. Resta, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 11 (2003) 117.

- [11] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [12] F. Knobel and H. Schmid, *Acta. Cryst.* B46 (1990) 698.
- [13] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014113.

