

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03548

研究課題名(和文) マルチフェロイックトンネル接合素子を用いた超高感度磁気センサの創出

研究課題名(英文) Preparation of high sensitive magnetic sensor using multiferroic tunnel junctions

研究代表者

永沼 博 (NAGANUMA, Hiroshi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：60434023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：高度に制御された社会を持続的に発展させるためには新しい概念に基づいたエレクトロニクスデバイスの創出が不可欠である。そこで本課題ではマルチフェロイックスの電気磁気効果を利用した新しい高感度磁気センサを実現するために必要な要素技術について研究した。高精度な電子線構造解析から新しいマルチフェロイック相を発見することに成功した。続いて、マルチフェロイック薄膜を用いて外部電界により磁化を制御する電気磁気効果を室温で観測することに成功し、第一原理計算での理論予測を説明することができた。また、外部磁場による自発分極が制御の実験では測定系の低ノイズ化が高感度磁気センサのためには重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Development of electronic devices based on noble ideas is essential to sustainably continue a highly sophisticated society. In this project, we investigated elemental technologies necessary to realize a novel highly sensitive magnetic sensor by using the multiferroics magneto-electric effect. We succeeded to find a new multiferroic (BiFeO<sub>3</sub>) phase by structural analyses using highly accurate electron beam diffraction. We succeeded in observing the electro-magnetic effect of controlling the magnetization direction by an external electric field at room temperature using a multiferroic thin film, and magneto-electric effect could be explained by the theoretical prediction of the first principle calculation. Finally, in experiments, the spontaneous polarization due to an external magnetic field could be controlled, it was found that low noise of measurement system is important for high sensitivity magnetic sensor.

研究分野：マルチフェロイックス

キーワード：BiFeO<sub>3</sub> マルチフェロイックス スピントロニクス 磁気センサ トンネル接合 電気磁気効果 室温

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体は構造の空間対称性が破れているため電界の印加により自発分極の方向を反転させることができる。この空間の非対称性は極薄化、微粒子化などの次元性の低下により失われると考えられてきた。そのため、2000年代のはじめ頃の強誘電体を障壁材料とした強誘電性トンネル接合の研究は理論計算のみであった。しかし、2002年頃にエピタキシャル応力を付与することにより極薄化しても強誘電性が失われないことが理論と実験の両方から報告され、強誘電体材料をトンネル障壁に用いた強誘電体トンネル接合 (Ferroelectric tunnel junction: FTJ) 素子の研究が盛んになった。2009年には V. Garcia らにより BaTiO<sub>3</sub> をトンネル障壁とした強誘電体トンネル接合において室温で on/off 比 = 約 700 (抵抗変化率 = 750,000%) の巨大電気抵抗効果が観測された。[Nature 460 巻 81 頁 2009 年] BaTiO<sub>3</sub> 障壁はトランジスタのスイッチ動作に匹敵する高い on/off 比を示すが、強誘電体であるため磁場に応答しない。申請者は巨大電気抵抗効果を利用した磁気センサデバイスとして、強誘電秩序と磁気秩序を兼備したマルチフェロイック材料を障壁としたマルチフェロイックトンネル接合 (MFTJ) の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では r.f. マグネトロンスパッタリング法により単結晶ペロブスカイト基板上に強誘電秩序と磁気秩序を兼備したマルチフェロイック膜をエピタキシャル成長させ、その電気磁気効果を室温で観測することを目的とする。さらに、マルチフェロイック層をトンネル電流が透過できる程度まで極薄化したマルチフェロイックトンネル接合 (Multiferroic Tunnel Junction: MFTJ) において微弱な磁場を検出するための指標を得る。

## 3. 研究の方法

## 平成27年度

【ステップ1】BiFeO<sub>3</sub> が高品質にエピタキシャル成長するために必要な単結晶基板を選定し、電気磁気効果が観測される菱面体晶構造であるかを高精度な構造解析により明らかにする。また、単結晶基板が絶縁性であるときには導電性電極を単結晶基板と BiFeO<sub>3</sub> との間に挿入する必要がある。本課題では SrRuO<sub>3</sub> および LaSrMnO<sub>3</sub> 材料を検討する。さらに、巨大な電気抵抗比を得るための素子構造について検討する。

## 平成27～28年度

【ステップ2】電気磁気効果を室温で観測することを第一の目的とするために、外場を電場として磁気モーメントが制御できるかを検討する。また、電気磁気効果のメカニズムについて第一原理計算での予測と比較検討を行う。電気磁気効果は双方向の効果であるため、外部磁場への応答を調べるための基盤技術を構築する。

## 平成28～29年度

【ステップ3】マルチフェロイックの電気磁気効果を利用して、弱磁場を巨大電気抵抗変化率を利用して検出するための指標を得る。また、実際に弱磁場の検出について試験的な測定をシールドルーム内で行う。

## 4. 研究成果

平成27年度は下部電極材料の検討、高精度の電気抵抗特性の評価を確立、巨大磁気抵抗効果の理論的解明について着手する計画にあった。下部電極材料の最適化のためには放射光施設を用いた高輝度 X 線による構造解析が必要となる。そのために、つくばの KEK 施設のビーム利用時間を利用した実験を2回行った。その結果、界面での構造制御が重要である知見が得られ、前年度に予備実験として行った透過型電子顕微鏡観察の結果とよい一致を示すことが明らかとなった。しかし、構造解析と電気特性との間で理解できない諸現象が確認されており(伝導性に整流性がある)、界面の電子構造を理解する必要があることがわかった。従って、平成27年度は、構造だけでなく電子的な結合状態についても X 線吸収スペクトルの解析を通して界面状態について調査した。高精度の電気抵抗特性の評価においては、液体ヘリウム温度、かつ 9T の大きな磁場を印加できる測定装置を構築し、予備的な測定を行った。その結果、再現性よく実験データを取得することに成功した。また、フランスの CNRS のグループは世界でトップレベルの電気抵抗特性の測定技術を有しており、共同で実験を進めることとなった。フランスのグループとは、平成27年度のうちは測定に必要な素子形状(微細加工工程)について詳細に議論を行った状況である。巨大電気抵抗効果の起源について、理論的な解析を進めるため、ルクセンブルク工科大学の理論グループと連携をとり、解析を進めている。また、機能層となる BiFeO<sub>3</sub> の構造解析も併せて高精度に行った。300 nm 以上の厚い BiFeO<sub>3</sub> を標準試料として膜厚を低下させたときの構造変化について系統的に調べた結果、結晶の対称性は膜厚の低下とともに殆ど変化せずに菱面体晶を保つことが分かった。

平成28年度は、高精度 X 線回折および電子線回折を用いた多層膜試料の詳細な構造解析を行い、また微細加工により素子化した試料の電気磁気効果を調べることに注力した。構造解析からスパッタ法での製膜条件は安定しており、適切な基板、Bi を僅かに減らしたスパッタターゲット、長時間のプレスパッタ、適量の酸素ガス流量とすることにより菱面体晶構造の BiFeO<sub>3</sub> をエピタキシャル成長させることができたことがわかった。そこで、多層構造をフォトリソグラフィーを用いて素子化し、磁化を電界制御するための実験を行った。ここでは、菱面体晶構造の BiFeO<sub>3</sub> を確実に作製するために、BiFeO<sub>3</sub> の膜厚を 120 nm と比較的、厚くして実験を行った。また、反強磁性交換結合方向を揃えるため[100]に 10 kOe の外部磁場を印加して 200°C の真空中で熱処

理を行った。いずれの強磁性材料(Co、Fe、NiFe 系ソフト材料、CoFe)でも反強磁性交換結合は観測されたが、交換バイアスは 150~200 Oe であった。そこで、ゼロ磁場での磁化のスイッチングを観測するために保磁力の小さい NiFe 系ソフト材料を選択した。膜面垂直方向へ弱電界を印加したところ磁化が反転することを Kerr 効果により確認した。Kerr 効果のスポット径は数十ミクロンであるため平均的な磁化反転を観測していることになる。これはトンネル接合素子構造としても巨視的に電気磁気効果が観測される証拠であり、本研究にとって有意な成果である。また、電気磁気効果の方位依存性を測定したところ、BiFeO<sub>3</sub>の菱面体構造で理論的に予測されている電気磁気効果であることが明らかとなった。本研究ではじめて巨視的な実験方法により理論で予測される電気磁気効果を実証した。外部磁場により自発分極を制御する、電気磁気効果について試験的に測定を行ったところ、ノイズレベルが高く評価が困難であることがわかった。

平成 29 年度の実験は主に共同研究相手のフランスの CNRS で行った。日本と連携しながら多層膜構造の試料作製を協力して行い、フォトリソグラフィを用いた微細加工および高精度・低ノイズの電気測定を CNRS で引き続き遂行した。CNRS で電気測定を行った理由は、ノイズ対策のためのノウハウが豊富であり、本研究における高感度の電気測定を正確に行うためには CNRS の評価装置を利用して実験を行う必要があったためである。平成 29 年度の前半は、電気測定装置に用いる分岐コネクタの改良および測定経路の短縮化によるノイズ低減を試みた。理由は明らかにならなかったが、分岐コネクタを数種類試すことによりノイズを低減させることに成功した。測定経路の短縮化はノイズ低減への効果が低く、CNRS で既に施されているシールドが効果的に機能していたと考えられる。このようにして、電気測定装置のノイズ低減を試験的な試料を用いて改善することができた。平成 29 年度の後半は高感度の磁気抵抗効果測定を行った。ノイズ対策を施した専用の試料棒を用いて PPMS 装置により 90 kOe の大きな外部磁場を印加したところ素子抵抗の変化を確認することができた。弱磁場でも素子抵抗の変化を観測するために非対称界面を形成して、界面にインプリントを付与させた。微弱な外部磁場に対して素子抵抗が変化している様子が観測されたが、リーク電流が多かったためトンネル効果とリーク効果の区別が明確でなかった。そこで、パルス電界を印加してリーク電流を抑制した測定を行った。結果としてトンネル効果によって素子抵抗が変化していることが観測された。これは、外部磁場により自発分極が変化する電気磁気効果によるものと考えられるため高感度磁気センサーとしての指針を得ることができた。

##### 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 20 件)

- [1] Tomohiro Ichinose, S. Yasui, I. -T. Bae, H. Naganuma, 査読有 “Determination of crystal structure in BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films grown on SrTiO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> substrates by X-ray diffraction using the (2-1-3)<sub>r</sub> spot,” Jpn. J. Appl. Phys., 2018 年 印刷中
- [2] In-Tae Bae, Tomohiro Ichinose, Shintaro Yasui, András Kovács, Hong Jian Zhao, Jorge Íñiguez, and Hiroshi Naganuma, 査読有 ‘Strategy to utilize transmission electron microscopy and X-ray diffraction to investigate biaxial strain effect in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> films’ Jpn. J. Appl. Phys., 2018 年 印刷中.
- [3] Hiroshi Naganuma, Keita Sone, and Soichiro Okamura, 査読有 ‘Fabrication of Bismuth Ferrite/Cobalt Ferrite Bilayer Films Using Chemical Solution Deposition and Their Magneto-Electric Effect’ Magnetics Japan, 13 巻, 82 頁, 2018 年. [https://www.magnetics.jp/publication/magne/mag\\_2018\\_13\\_02/](https://www.magnetics.jp/publication/magne/mag_2018_13_02/)
- [4] Diogo Castro Vaz, Edouard Lesne, Anke Sander, Hiroshi Naganuma, Eric Jacquet, Jacobo Santamaria, Agnès Barthélémy, Manuel Bibes, 査読有 ‘Growth and Electrostatic/chemical Properties of Metal/LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures’ Journal of Visualized Experiments, 132 巻, 56951 頁, 2018 年. DOI:10.3791/56951
- [5] In-Tae Bae, Tomohiro Ichinose, M.-G. Han, Y. Zhu, Shintaro Yasui, Hiroshi Naganuma, 査読有 “Tensile stress effect on epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin film grown on KTaO<sub>3</sub>,” Sci. Rep. 8 巻, 893 頁, 2018 年. DOI: 10.1038/s41598-018-19487-8
- [6] In-Tae Bae, A. Kovács, H. J. Zhao, J. Íñiguez, Shintaro Yasui, Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, 査読有 “Elucidation of crystal and electronic structures within highly strained BiFeO<sub>3</sub> by transmission electron microscopy and first-principles simulation,” Sci. Rep. 7 巻, 46498 頁, 2017 年. DOI:10.1038/s41598-018-19487-8
- [7] Diogo Castro Vaz, Edouard Lesne, Anke Sander, Hiroshi Naganuma, Eric Jacquet, Jacobo Santamaria, Agnès Barthélémy and Manuel Bibes, 査読有 ‘Tuning Up or Down the Critical Thickness in

LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> through In Situ Deposition of Metal Overlayers' *Advanced Materials*, 15 巻、17486 頁、2017 年.  
DOI: 10.1002/adma.201700486

- [8] In-Tae Bae, Hiroshi Naganuma, Tomohiro Ichinose, K. Sato, 査読有 “Thickness dependence of crystal and electronic structures within heteroepitaxially grown BiFeO<sub>3</sub> thin films,” *Phys. Rev. B* 93 巻、064115 頁、2016 年.  
DOI:10.1103/PhysRevB.93.064115
- [9] E. Lesne, Y. Fu, S. Oyarzun, J. C. Rojas-Sanchez, D. C. Vaz, Hiroshi Naganuma, G. Siccoli, J. -P. Attané, M. Jamet, J. -M. George, A. Barthélémy, H. Jaffrès, A. Fert, M. Bibes and L. Vila, 査読有 “Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces’ *Nature Materials* 29 巻、1261 頁、2016 年.  
DOI:10.1038/NMAT4726
- [10] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Takamichi Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, Tetsuro Ueno, Nobuhito Inami, Kenta Ono, 査読有 “Effect of annealing on Curie temperature and phase transition in La<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.37</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films grown on SrTiO<sub>3</sub> (100) substrates by reactive radio frequency magnetron sputtering,” *Mater. Charact.* 118 巻、37 頁、2016 年.  
DOI: 10.1016/j.matchar.2016.05.002
- [11] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Koki Mukaiyama, M. Oogane, Y. Ando, 査読有 “Preparation of monoclinic 0.9(BiFeO<sub>3</sub>)-0.1(BiCoO<sub>3</sub>) epitaxial films on orthorhombic YAlO<sub>3</sub> (100) substrates by r.f. magnetron sputtering,” *J. Cryst. Growth* 409 巻、18 頁、2015 年.  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.044

他 9 件

[学会発表] (計 29 件)

- [1] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, 「Electric Field Induced Magnetization Reversal Using Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films Grown on (001)-SrTiO<sub>3</sub> Substrates」『第 65 回応用物理学会春季学術講演会』13p-P8-15 (ポスター・英語・一般講演), 東京, 2018 年 3 月 17 日
- [2] 永沼博, 一ノ瀬智浩, 「Co/BiFeO<sub>3</sub> 二層膜の断面構造観察」『強的秩序とその操作に関する

第 6 回研究会』P-15 (ポスター・日本語・一般講演), 東京, 2018 年 1 月 4 日

- [3] 一ノ瀬智浩, 安井伸太郎, In-Tae Bae, 永沼博, 「菱面体晶構造を有する BiFeO<sub>3</sub> 薄膜に起因した X 線回折パターンを検出」, 『強的秩序とその操作に関する第 6 回研究会』P-14 (ポスター・日本語・一般講演), 東京, 2018 年 1 月 4 日
- [4] 一ノ瀬智浩, 永沼博, 大兼幹彦, 安藤康夫 「スパッタ法により作製した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のマルチフェロイック特性」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第 5 回研究会』, P-29 (ポスター・日本語・一般講演), 福岡, 2017 年 9 月 8 日
- [5] I.-T. Bae, 一ノ瀬智浩, 安井伸太郎, 永沼博, 「高精度電子線回折による KTaO<sub>3</sub> 上の BiFeO<sub>3</sub> エピタキシャル膜の構造」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第 5 回研究会』P-29 (ポスター・日本語・一般講演), 福岡, 2017 年 9 月 8 日
- [6] 一ノ瀬智浩, 永沼博, 大兼幹彦, 安藤康夫 「R.F. マグネトロンスパッタ法を用いたマルチフェロイック BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第 4 回研究会』P-8 (ポスター・日本語・一般講演), 東京, 2017 年 1 月 4 日
- [7] In-Tae Bae, András Kovács, Hong Jian Zhao, Jorge Íñiguez, Shintaro Yasui, Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, 「Elucidation of crystal and electronic structures of highly-strained BiFeO<sub>3</sub> thin film grown on LaAlO<sub>3</sub>」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第 4 回研究会』, P-3 (ポスター・英語・一般講演), 東京, 2017 年 1 月 4 日
- [8] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, 「Magnetoresistance in the Junction with Multiferroic BiFeO<sub>3</sub>」, 『第 77 回応用物理学会秋季学術講演会』13p-P8-15 (ポスター・英語・一般講演), 新潟, 2016 年 9 月 13 日
- [9] In-Tae Bae, Andras Kovacs, Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, 「Comprehensive transmission electron microscopy study on BiFeO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub>」, 『誘電体・磁性体 若手 夏の学校』P-13 (ポスター・英語・一般講演), 蔵王, 2016 年 8 月 26 日
- [10] 一ノ瀬智浩, 永沼博, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「マルチフェロイック BiFeO<sub>3</sub> を用いた接合の電気伝導および磁気特性」, 『誘電体・磁性体 若手 夏の学校』P-17 (ポスタ

一・日本語・一般講演), 蔵王, 2016年8月26日

- [11] Tomohiro Ichinose, 「Conductive Property of Junctions with Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ultrathin films」, 『2016 Japan & France joint workshop』P1-04 (Oral, in English), Paris, 19<sup>th</sup> May, 2016.
- [12] 永沼博, 佐藤聖也, 一ノ瀬智浩, 上野哲朗, 井波暢人, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「Co/BiFeO<sub>3</sub>における界面磁性」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第一回研究会』P-16 (ポスター・日本語・一般講演), 東京, 2016年1月4日
- [13] In-Tae Bae, Hiroshi Naganuma, Tomohiro Ichinose, Kazuhisa Sato, 「Transmission electron microscopy study on hetero-epitaxially grown BiFeO<sub>3</sub> thin films」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第一回研究会』P-13 (ポスター・日本語・一般講演), 東京, 2016年1月4日
- [14] 一ノ瀬智浩, 永沼博, In-Tae Bae, 佐藤和久, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「マルチフェロイック BiFeO<sub>3</sub> を用いた接合の整流特性」, 『強的秩序とその操作に関する研究グループ 第一回研究会』D-3 (口頭・日本語・一般講演), 東京, 2016年1月4日
- [15] [招待講演]M. Bibes, E. Lesne, Y. Fu, D. C. Vaz, J. C. Rojas-Sanchez, S. Oyarzun, Y. Fu, N. Reyren, E. Jacquet, J. -M. George, M. Jamet, H. Naganuma, A. Barthélémy, H. Jaffrès, L. Vila and A. Fert, 「Spin injection and spin-to-charge conversion in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>」 4th Workshop on Complex Oxides, France, 2016年6月15日
- [16] D. Vaz, E. Lesne, H. Naganuma, N. Reyren, E. Jacquet, A. Sander, E. Weschke, S. Valencia, A. Barthélémy and M. Bibes 「Metal-Induced Interfacial Conductivity between Band Insulators」, Colloque National 2016 du GDR OXYFUN, Autrans, France, 2016年3月21日
- [17] D. Vaz, E. Lesne, H. Naganuma, A. Barthélémy and M. Bibes, 「Magnetotransport properties of metal/LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructure」 2016 Japan & France joint workshop, Paris, 2016年5月19日
- [18] 佐藤聖也, 永沼博, 一ノ瀬智浩, 井波暢人, 上野哲朗, 小野寛太, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「BiFeO<sub>3</sub>/強磁性体二層構造における Fe 磁化の増大」, 『第70回応用物理

学会東北支部学術講演会』4B15 (口頭・日本語・一般講演), 仙台, 2015年12月4日

- [19] 一ノ瀬智浩, 永沼博, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「(001) および (111) 配向した BiFeO<sub>3</sub> 極薄膜の自発分極の保持特性」, 『第76回応用物理学会秋季学術講演会』14a-PA1-2 (ポスター・日本語・一般講演), 名古屋, 2015年9月14日
- [20] 佐藤聖也, 永沼博, 一ノ瀬智浩, 井波暢人, 上野哲朗, 小野寛太, 大兼幹彦, 安藤康夫, 「BiFeO<sub>3</sub>/強磁性体二層膜における結晶構造及び磁気特性の評価」, 『第76回応用物理学会秋季学術講演会』13p-PA1-32 (ポスター・日本語・一般講演), 名古屋, 2015年9月13日
- [21] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, I.-T. Bae, K. Sato, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, 「Junction with a Perovskite Unit Cell」, 『第76回応用物理学会秋季学術講演会』13p-PA1-25 (ポスター・英語・一般講演), 名古屋, 2015年9月13日
- [22] Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, 「Huge resistive change in the junctions with BiFeO<sub>3</sub>」, 『The 20<sup>th</sup> international conference on magnetism』TU.A-P66 (Poster, in English), Barcelona, 7 July, 2015

他、7件

[図書] (計1件)

- [1] 斐 寅兌, 永沼博, 「三方位からの透過形電子顕微鏡観察と構造因子計算による BiFeO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の結晶対称性の決定」日本結晶学会誌、58 巻、96 頁 2016 年.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://annex.jsap.or.jp/ferroic/ja/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永沼博 (NAGANUMA, HIROSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号:60434023