

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04952

研究課題名（和文）分極回転：巨大な圧電応答の設計と実現

研究課題名（英文）Polarization Rotation: Designing and Realizing Large Piezoelectric Responses

研究代表者

北條 元 (Hojo, Hajime)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90611369

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、「分極回転」機構に基づいた圧電体材料の設計を行った。その結果、非鉛圧電体であるBiFe_{1-x}GaxO₃薄膜について「分極回転」の効果を効果的に利用できるように薄膜の配向を工夫することで、圧電特性を向上させることに成功した。一方、本研究を進める過程で、BiFe_{1-x}CoxO₃薄膜が室温で強誘電性に加えて、弱強磁性を示すことを見出した。強誘電性秩序により発生する電気分極と弱強磁性には相関が存在することを確認し、さらに電場による磁化反転を実証することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非鉛圧電体であるBiFe_{1-x}GaxO₃薄膜について「分極回転」の効果を効果的に利用できるように配向制御をすることで、圧電特性を向上させることに成功した。分極回転という圧電体の材料設計指針を実証できた点で非常に重要な成果である。また、マルチフェロイック特性を有したBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃薄膜については、室温での電場による磁化反転を実証できた。この成果により、電場により制御可能な省電力の磁気メモリ実現の路が拓かれたと考えられている。

研究成果の概要（英文）：The aim of this project is to develop lead-free piezoelectric materials based on the "polarization rotation" mechanism. Enhanced piezoelectric responses were realized in BiFe_{1-x}GaxO₃ thin films by optimizing the orientation of the thin films so that the effect of "polarization rotation" can be effectively utilized. On the other hand, the coexistence of ferroelectric and weakly ferromagnetic orders was confirmed at room temperature in BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ thin film. Moreover, an out-of-plane magnetization reversal by polarization switching was demonstrated, which paves the way to low-power-consumption magnetic memories.

研究分野：材料科学

キーワード：非鉛圧電体 分極回転 マルチフェロイック

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電体・圧電体は不揮発性メモリやアクチュエータなど様々な用途で実用化され、我々の生活を支えている。代表的な材料はペロブスカイト型酸化物 PbZrO_3 と PbTiO_3 の固溶体であるが、 Pb (鉛) は環境・人体に有害な元素であるため、世界各国でその規制が進められている。このような状況のもと、非鉛の代替材料の開発が求められている。

2. 研究の目的

申請者らは、ペロブスカイト型酸化物 BiFeO_3 と BiCoO_3 の固溶体である $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ のエピタキシャル薄膜について、その圧電特性が「分極回転」効果(電場による電気分極方向の回転)により向上することを世界に先駆けて見出した。本研究ではこの「分極回転」を利用することで、巨大な圧電応答を示す非鉛圧電体薄膜を実現するというを目的に研究を行った。また、本研究を進める過程で、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜において室温で強誘電性に加えて、弱強磁性が発現することを見出した。このように強誘電性と強磁性が共存した物質はマルチフェロイック物質と呼ばれ、電場による磁化制御が可能であれば低消費電力の磁気メモリへの応用が期待されている。そこで、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜における両秩序の相関、および電場による磁化反転の可能性についても併せて検討した。

3. 研究の方法

パルスレーザー堆積(PLD)法により、 $(001)_{\text{pc}}$ 面、および $(110)_{\text{pc}}$ 面の LaAlO_3 基板上に 100 nm の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜($x=0-0.40$)を作製した。なお、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ は安定性に乏しく、 $(110)_{\text{pc}}$ 面の基板上にペロブスカイト構造として安定化させることができなかつたため、比較的安定性の高い $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ を選択した。いずれの化合物も高压合成法により安定化され、ある組成範囲で M_A 型の単斜晶構造をとることが知られている。薄膜作製時の基板温度は 700°C から 750°C とし、酸素分圧は 17 Pa とした。圧電特性評価のために、下部電極として $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ を 30 nm 堆積させた。結晶構造の評価は X 線回折(XRD)を用いて行った。圧電特性は、原子間力顕微鏡(Agilent 5420)と強誘電体評価システム(東陽テクニカ FCE-1E)を組み合わせ評価した。

一方、マルチフェロイック特性に関しては、同様に PLD 法により、 $\text{GdScO}_3(001)_{\text{pc}}$ 面基板上に $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜を作製した。薄膜作製時の基板温度は 690°C とし、酸素分圧は 15 Pa とした。強誘電性の評価のために、下部電極として SrRuO_3 を 10 nm 堆積させた。得られた薄膜の結晶構造解析には XRD を用い、磁気構造解析には ^{57}Fe 内部転換電子メスbauer分光(CEMS)測定を用いた。圧電応答顕微鏡(PFM)測定および磁気力応答顕微鏡(MFM)測定により強誘電ドメインと磁気ドメインを調べた。

4. 研究成果

$\text{LaAlO}_3(001)_{\text{pc}}$ 基板上では全ての組成において巨大な c/a 比を有したほぼ単相の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜が作製できていることを XRD により確認した。一方、 $(110)_{\text{pc}}$ 上では、 $x=0$ の BiFeO_3 薄膜は菱面体晶構造であり、 Ga 置換量を増やすに従い、 $(101)_{\text{pc}}$ 配向の巨大な c/a 比を有した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜が現れ始め、 $x=0.3$ および 0.4 の組成で単相の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜を得ることができた。XRD の逆格子マップ測定、および透過電子顕微鏡による断面観察により、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜は単斜晶構造であることを確認した。

これらの薄膜について圧電特性を評価したところ、 $(001)_{\text{pc}}$ 配向の $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜の実効的な圧電定数 ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) が 50 pm/V 程度であったのに対し、 $(101)_{\text{pc}}$ 配向の薄膜では 80 pm/V と

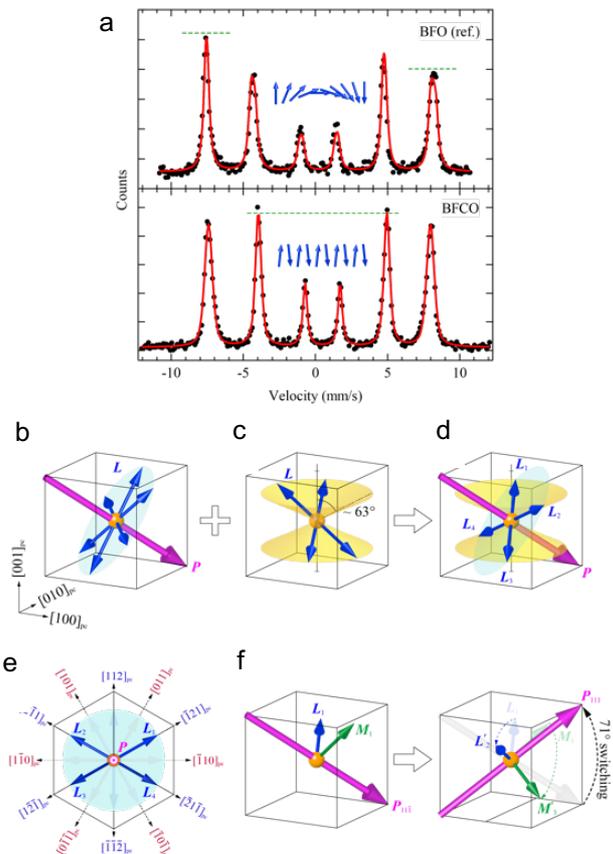


図 1 (a) $\text{GdScO}_3(001)_{\text{pc}}$ 基板上の BiFeO_3 薄膜および $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の室温における CEMS スペクトル。pc は擬立方標記を表す。(b)-(e)QS の値と強度比から期待されるスピンの方向。(f)分極反転による磁化反転の模式図。

増大することが明らかとなった。

一方、マルチフェロイック物質としての $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜については、まず XRD により単相のエピタキシャル薄膜が得られていることを確認した。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の磁気構造を明らかにするために室温で ^{57}Fe 内部転換電子メスバウアー一分光 (CEMS) 測定を行った。参考として室温における BiFeO_3 薄膜の CEMS スペクトルを図 1a に示す。サイクロイド変調したスピン構造を反映してスペクトルは非対称である。一方、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜のスペクトルは左右対称となっていることから、狙い通り磁気構造がコリニアとなっていることが明らかとなった。スペクトルのピーク強度比からスピンの方向を見積もったところ、面直方向から 63 度傾いていることも明らかとなった。また、四極子分裂 (QS) の値から、スピンは単純ペロブスカイトセルの (111) 面内に存在することも確認できたことから、スピンは図 1(c) に L で示した方向となっていることが期待される。これらの方位は (111) 面内の等価な $\langle -121 \rangle$ 方向とほぼ一致する。傾角スピンによる自発磁化はスピンに垂直な方向であるため、この結果は磁化が面外成分をもつことを示唆している。自発磁化の方向は常に電気分極に垂直な方向に制限されているので、電気分極の方向を電場により変えることで、自発磁化の方向も制御できる可能性が高いと考えた (図 1f)。

電場による磁化制御を実証するために、PFM を用いて強誘電ドメインの反転を行い、その前後で MFM を用いた強磁性ドメインの観察を行った。図 2a と b に、反転を行う前の PFM 像と MFM を示す。両者の間には相関が存在することがわかる。なお、PFM 像および MFM 像における色は、それぞれ強誘電ドメインの分極方向および磁化の薄膜面外方向の成分を表している。続いて、PFM のカンチレバーに -7 V の電圧を印加しながらスキャンすることで、視野の中央付近の分極反転を行った。分極反転後の PFM 像と MFM 像を図 2c と d に示す。PFM 像は視野の中央付近が寒色から暖色へ変化しており、ドメイン形状の変化を伴って、電気分極が反転したことがわかる。それに伴い、MFM 像も変化していることから、磁気ドメインが電場による電気分極反転により変化することが明らかとなった。なお PFM では電圧を印加しながらスキャンする際に "trailing field" と呼ばれる、実効的な面内電場が発生することが知られており (今回は図の下方方向)、図の上方向を向いたオレンジ色の強誘電ドメインは存在しない。

詳細な解析のために、図 2a 中の二つの領域 (i), (ii) に着目した (図 3)。領域 (i) では強誘電ドメインの形状が変化せずに電気分極の面外成分のみが反転していることがわかる (緑色のドメインは黄色へ、水色のドメインは桃色へと変化)。この際、MFM 像の色は反転しており、磁化の面外成分が 180 度反転している。このような変化が起こるためには、分極反転前の強誘電ドメインの面内成分が、"trailing field" と同じ方向を向いている必要がある。一方で、領域 (ii) では強誘電ドメインの面内成分は、"trailing field" と反対方向を向いており、分極反転後にドメイン形状が大きく変化している。この際、磁気ドメインは分極反転後のドメイン形状を反映した構造となっており、分極反転前後でのドメインの相関を議論することはできない。以上のことから、強誘電ドメインの形状を変化させずに電気分極を反転させることで、磁化反転を実現できることが明らかとなった。

このように本研究を通じて、まず非鉛圧電体 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜について「分極回転」の効果を効果的に利用できるような配向制御をすることで、圧電特性を向上させることに成功した。また、マルチフェロイック $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜については、室温での電場による磁化反転を実証できたことから、電場により制御可能な省電力の磁気メモリ実現の路が拓かれたと考えている。今後は、微細加工によりデバイス構造を作製し、PFM ではなく電極を用いた電気分極反転による磁化反転を試みる。

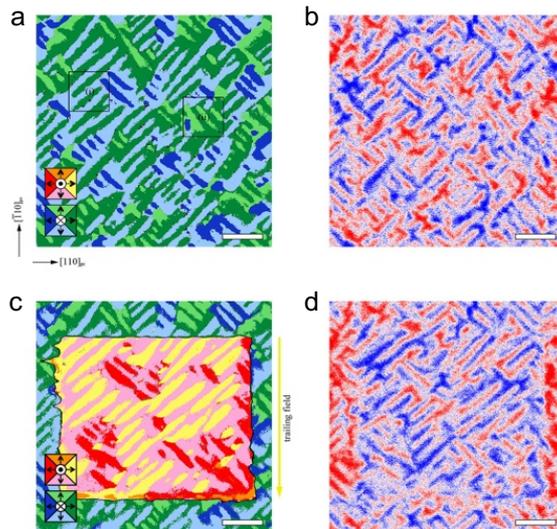


図 2 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の書き込み前の (a) PFM 像と (b) MFM 像。 -7 V のチップバイアスで書き込んだ後の (c) PFM 像と (d) MFM 像。

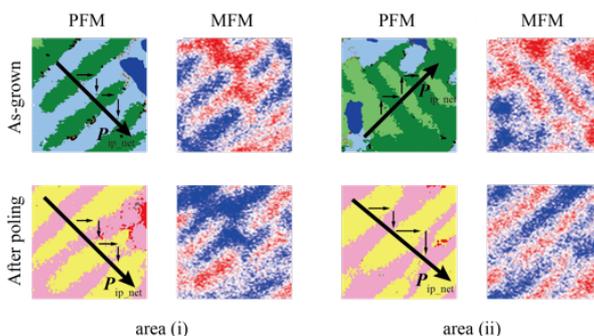


図 3 図 2a の領域 (i) と (ii) における PFM 像と MFM 像の拡大像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 G. Hasegawa, M. Tanaka, J.J.M. Vequizo, A. Yamakata, H. Hojo, M. Kobayashi, M. Kakihana, M. Inada, H. Akamatsu, K. Hayashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Sodium titanium oxide bronze nanoparticles synthesized via concurrent reduction and Na+-doping into TiO ₂ (B)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 1442-1450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1039/C8NR08372J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Z. Pan, J. Chen, R. Yu, L. Patra, P. Ravindran, A. Sanson, R. Milazzo, A. Carnera, L. Hu, L. Wang, H. Yamamoto, Y. Ren, Q. Huang, Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Ogata, X. Fan, Y. Li, G. Li, H. Hojo, M. Azuma, X. Xing	4. 巻 31
2. 論文標題 Large Negative Thermal Expansion Induced by Synergistic Effects of Ferroelectrostriction and Spin Crossover in PbTiO ₃ -Based Perovskites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 1296-1303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa, M. Azuma	4. 巻 141
2. 論文標題 Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar-Nonpolar Transitions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 19397-19403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/jacs.9b10336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Yasuhara, Y. Hamasaki, T. Katayama, T. Ao, Y. Inaguma, H. Hojo, M. Karppinen, A. Philip, S. Yasui, M. Itoh	4. 巻 59
2. 論文標題 Modulating the Structure and Magnetic Properties of -Fe ₂ O ₃ Nanoparticles via Electrochemical Li+ Insertion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 4357-4365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Azuma	4. 巻 19
2. 論文標題 Direct observation of magnetization reversal by electric field at room temperature in Co-substituted bismuth ferrite thin film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Lett.	6. 最初と最後の頁 1767-1773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04765	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Shigematsu, T. Asakura, H. Yamamoto, K. Shimizu, M. Katsumata, H. Shimizu, Y. Sakai, H. Hojo, K. Mibu, and M. Azuma	4. 巻 112
2. 論文標題 Room Temperature Ferromagnetism in BiFe1-xMnxO3 Thin Film Induced by Spin-Structure Manipulation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 192905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5024710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Hojo, K. Oka, K. Shimizu, H. Yamamoto, R. Kawabe, and M. Azuma	4. 巻 30
2. 論文標題 Development of Bismuth Ferrite as a Piezoelectric and Multiferroic material	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Adv. Mater.	6. 最初と最後の頁 1705665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/adma.201705665	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 M. Fukuda, I. Yamada, H. Murata, H. Hojo, K. Tanaka, and K. Fujita
2. 発表標題 Reversible phase transition and irreversible topochemical reaction in a perovskite-type CuNbO3
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Hojo, K. Shimizu, M. Azuma
2. 発表標題 Polarization rotation as the origin of enhanced piezoelectric response in BiFe _{1-x} Co _x O ₃ and BiFe _{1-x} Ga _x O ₃ thin films
3. 学会等名 Asia-Pacific PFM 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Hojo, K. Shimizu, R. Kawabe, H. Yamamoto, H. Shimizu, M. Katsumata, K. Mibu, M. Azuma
2. 発表標題 Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in BiFe _{0.9} Co _{0.1} O ₃ Epitaxial Thin Film
3. 学会等名 26TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON OXIDE ELECTRONICS (iWOE 26) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安原颯、瀨寄容丞、阿尾貴博、北條元、安井伸太郎、伊藤満
2. 発表標題 -Fe ₂ O ₃ ナノ粒子へのLi+挿入とその磁気物性
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関する研究グループ第9回研究会 (若手夏の学校)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北條元、清水啓佑、川邊諒、壬生攻、東正樹
2. 発表標題 BiFe _{1-x} Co _x O ₃ エピタキシャル薄膜における室温での電場印加磁化反転
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関する研究グループ第9回研究会 (若手夏の学校)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安原颯、瀨寄容丞、阿尾貴博、稲熊宜之、北條元、安井伸太郎、伊藤満
2. 発表標題 電気化学的手法によりLi挿入した $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の磁性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北條元、清水啓佑、川邊諒、山本孟、壬生攻、東正樹
2. 発表標題 Co置換によるBiFeO ₃ の圧電・マルチフェロイック特性制御
3. 学会等名 強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安原颯、瀨寄容丞、阿尾貴博、稲熊宜之、北條元、安井伸太郎、伊藤満
2. 発表標題 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子へのLi+挿入とその挿入課程の調査
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水 啓佑、川邊 諒、北條 元、山本 孟、壬生 攻、東 正樹
2. 発表標題 Co置換BiFeO ₃ 薄膜における電場による面外磁化の反転
3. 学会等名 第65回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北條 元
2. 発表標題 Co置換によるBiFeO3の圧電特性・マルチフェロイック特性制御
3. 学会等名 東京工業大学、第70回フロンティア材料研究所講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北條 元
2. 発表標題 Co置換BiFeO3薄膜における電場印加による磁化反転
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Hojo
2. 発表標題 Structural and Magnetic Evolution of Co Substituted BiFeO3
3. 学会等名 Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, CAS, Young Academic Forum(36)（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma
2. 発表標題 Enhanced Piezoelectric Response Due to Polarization Rotation in Co-substituted BiFeO3 Epitaxial Thin Films
3. 学会等名 IEEE ISAF-IWATMD-PFM（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma
2. 発表標題 Enhanced piezoelectric response due to polarization rotation in cobalt-substituted BiFeO ₃ epitaxial thin films
3. 学会等名 JSPM international Conference on Powder and Powder Metallurgy 60th Anniversary (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Shimizu, H. Hojo, M. Azuma
2. 発表標題 Polarization rotation in BiFe _{1-x} CoxO ₃ and BiFe _{1-x} GaxO ₃ epitaxial thin films
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (国際学会)
4. 発表年 2017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