

機関番号：51401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310079

研究課題名（和文） 誘電体-磁性体界面の微細構造構築と新規情報記憶機能の創成

研究課題名（英文） Construction of Fine-structured Interface Between Dielectric and Magnetic Materials, and Creation of Novel Intelligence Memory Function

研究代表者

丸山 耕一 (Maruyama Koh-ichi)

秋田工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：90302934

研究成果の概要（和文）：

本研究は、誘電体と磁性体をハイブリッドさせ、界面の力学特性に起因した新規磁気記憶機能を発現させる基礎研究である。フェライトベース、希土類-遷移金属化合物ベースの磁歪材料と、ニオブ酸リチウムや高分子の圧電材料を用いて、有限要素法による材料界面の力学特性のシミュレーションをした上で、材料を設計、合成し、可視光や放射光X線を用いた光学実験によって検討した。

これまでに、ゾル-ゲル法による磁性酸化物の合成、電気化学的手法による化合物膜や高分子膜合成を検討し、電気化学、電気光学、磁気光学の計測技術を構築し、これを用いて評価することで、所期の材料機能性を発現させるための基礎的な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Our fundamental study showed the potential of novel magnetic memory system by using the hybridized properties of magnetic and dielectric materials. It was focused on the interfacial mechanical behavior between the magnetic materials and the dielectric ones. That is ferrite-based, and the rare-earth and transition compounds-based magnetstrictive materials and this is the piezoelectric materials of LiNbO_3 and polymer. The mechanical properties of material interface were simulated by the finite element method (FEM), prior to the experimental study, which was related to the hybrid material design and synthesize, and the interaction of material with visible light and synchrotron x-ray.

We examined the synthesis of magnetic inorganic material by sol-gel method and of the compound and the polymer films by electrochemical method, and the construction of electrochemical, electro-optical, and magneto-optical measurement systems. The experimental data obtained by these techniques provided us the fundamental aspect for our anticipated material functions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：磁性材料、磁気光学、電気化学、ナノ材料

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：超高速磁化スイッチング、磁氣的交換相互作用、磁気カー効果、情報伝達、磁歪効果、圧電性誘電体、電気化学計測、X線共鳴磁気散乱

1. 研究開始当初の背景

これまでの情報記憶の分野で、日本は世界を常にリードしてきた。一方で磁気記録などの磁気メモリの高速性能や記録密度性能も、日本の先導的な立場を維持してきた。しかしながら、従来技術の高性能化という発想での開発は限界に達していることも事実であり、次世代でもこの分野の産業が世界的なレベルで先導的な立場であり続けるためには、情報記憶・伝達といった新技術を従来技術とは発想を異にする独創的なアイデアを提案する時期にあるといえる。本申請では、超常磁性-強磁性転移現象と磁化反転を応力によって制御する磁歪効果に基づいた情報蓄積機能と、磁性体ナノ構造に磁気的な交換力を作用させることによる情報およびエネルギーの伝達機能とを実現する材料プロセスを開発し、既存とは異なる方向性の新規技術を確認して行きたい。

本申請における研究期間内に、

- (1) 電気化学原子間力顕微鏡の探針電極による磁性体ナノ構造の制御方法の開発、
- (2) 磁気光学計測による磁性体ナノ構造における磁歪効果・磁気交換力の実験評価と解明、
- (3) 計算・シミュレーションによる磁歪材料および微細構造の設計、

を順次遂行し、超高記録密度・超高速アクセス性能の磁気記憶・伝達機能を有するデバイスを開発できる見通しが立ち、特許申請することを目標とした。

図1は、誘電体（黄緑色）上に磁性体ドット（橙色）を形成した材料の概念図である。誘電体基板に電圧を印加すると誘電分極によって磁性体と誘電体の界面に歪みが誘導される。これが磁性体へ応力を印加し、磁歪の効果で、磁性体の磁化反転が起きるという原理である。また、磁性体をアレイ状にすれば、隣り合うスピン間の交換力によって、磁化配列情報は伝達される。この観点では、知る限りでは比較できる技術はない。本提案の独創的な点は、

- (1) 磁歪効果、あるいは応力アシストの磁化反転を、磁性体のナノ構造に適用する点、
- (2) 分極反転、磁歪、スピン間の交換力という現象を組み合わせた高速技術である点、

であり、新規技術の開発を目標にできる学術研究であることが特色である。

2. 研究の目的

本研究は、所期の機能を発現する材料・素子をシミュレーションであらかじめ予測したうえで、この試料の合成手法（ゾルゲル法、電析法）を確認し、誘電体と磁性体の界

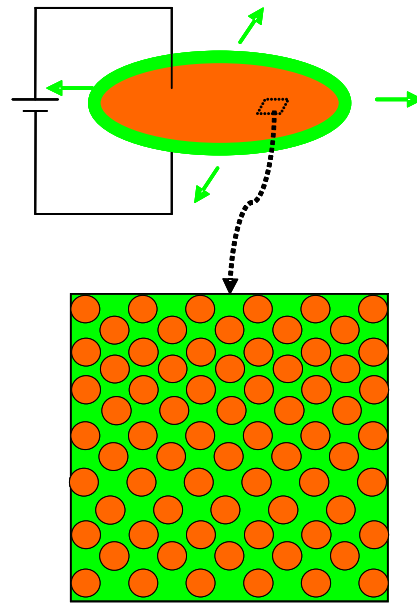


図1 圧電性誘電体基板に磁性体ドットを形成したものに、外部電圧によって基板を伸縮し、応力が磁性体ドットの磁化配列を制御するという概念図。

面での現象を検出できる光学的測定法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

研究の目的を達成するために、以下の方法で検討を行った。検討内容は(i)から(iii)の大項目に分類され、さらに小項目に分類すると、以下のようになる。

(i) 材料設計のための有限要素法によるシミュレーション、ii) 試料合成法の確立 (iii) 光学測定法の開発、以外にもこれまで検討を継続している(iv) 予備実験的な検討を、ほとんどの実験は、秋田高専の実験室において行ったが、そのほかに、KEK-PF（高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設）、自然科学研究機構分子科学研究所機器センターおよび物質・材料研究機構材料研究所材料ラボ、産業経財省産業技術総合研究所 NPF 実験施設における検討を行った。

4. 研究成果

3. で列挙した小項目（1）～（9）の小項目について、その成果の概要を述べる。

(1) ヤング率の異なる2層材料界面での力学特性の検討

誘電体と磁性体をハイブリッドさせることを想定して、本研究では、2層材料の界面およびそれに影響される各層の力学特性を解析することを目的とする。有限要素法解析ソフト ANSYS ED を使用した。基板と薄膜ともにポアソン比を 0.3 とし、前者のヤング率を 200 GPa、後者のそれを 50 GPa とした材料の二次元モデルとした。2層の界面は整合

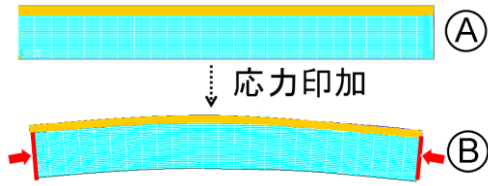


図2 2層界面の整合歪みを仮定して、上層と下層とでヤング率の異なる2層に対して、下層に応力を印加した場合の変形を拡大表示した図。

歪みと仮定し、図2に示したように、内部を四辺形メッシュで分割した。

より正確な応力分布を得るためには、“対称モデル”を採用することで、高密度なメッシュでの解析が可能となる。

(2) 探針電極からの電場印加による材料の力学特性の検討

基板の表面層に1次元方向（アレイ状）に溝を微細加工した形状のものに、探針電極（導電性電極）と基板間に電場を作用させたときの、基板の形状変化を検討した。溝の中心を対称軸とした、軸対称2次元モデルを考え、曲率半径25nmの探針に10[mV]の電圧を印加した場合、溝は長さ方向に 10^{-6} オーダ歪むという結果を得た。図3の歪みは 3×10^5 倍拡大して表示してある。

今後、これらの計算結果を、圧電体の基板とすることで、より詳細な情報を得ることが課題である。

(3) 光学測定における試料固定法の提案 試料の構造および磁気特性を光学的な

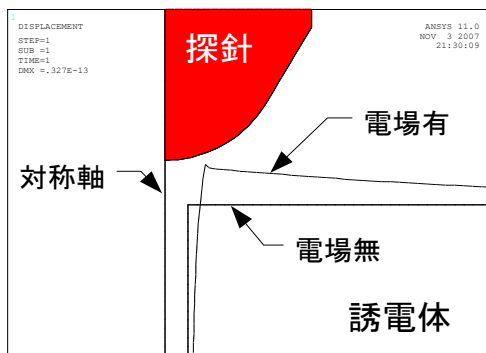


図3 探針-試料間に電場を印加した場合の誘電体の歪み挙動の計算結果。対称軸を中心とした軸対称2次元モデル。曲率半径25nmの探針に10[mV]の電圧を印加した場合、溝は長さ方向に 10^{-6} オーダ歪む。図の歪みは 3×10^5 倍拡大して表示してある。

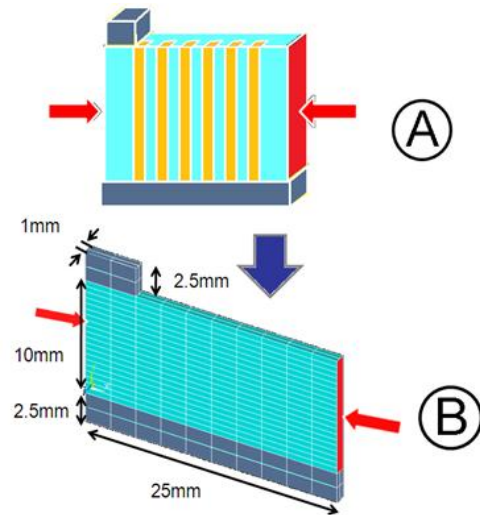


図4 試料を材料(上下の灰色の部位)で固定したモデル。Aは実際のモデルの様子。Bは解析のために作成した三次元モデルを表す。

手法で計測することを計画している。この場合、試料を適当な治具で固定しなければならない。固定することによる試料の力学特性への影響は少なからずあると予測される。

図4には、試料は基板のみとし、上面を治具、底面を床面として固定するモデルを検討する。このモデルでは、二次元モデルや、対称モデルを採用することはできないので、三次元モデルで行った。

(4) ゴルーゲル法による磁性酸化物薄膜合成

コバルトフェライトやニッケルフェライトなどの磁歪性フェライト膜の合成を検討した。手始めに、硝酸金属塩を用いたゾルーゲル法により微粒子を合成し、構造と磁気特性を評価した。超常磁性を示すと思われる粒子サイズ数 nm オーダの微細な磁性体微粒子として得ることができたが、X線回折や磁化曲線の測定結果から、所期の相とは異なるフェライト相も混在し、粒度分布を解析したところ、2種類のサイズの分布が存在することがわかった。この結果、強磁性相と超常磁性相が混在する磁気特性を呈することがある。また化学量論比よりも多量の酸素が存在するなど、物質の厳密な制御には細心の注意が必要であることを実験的に示せた。

エチレングリコール溶媒から合成した粉末には、合成条件のわずかな違いで、ランタンオキシカーボネイト ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 相、酸化コバルト (Co_3O_4) 相が混在することがあった。これらの相は最終的な焼成以前の過程で得られる相である。

ピクノメータにより微粒子試料の密度を精密測定した。ここで、コバルト酸ランタン(A)相以外の不純物相は、ランタンオキシ

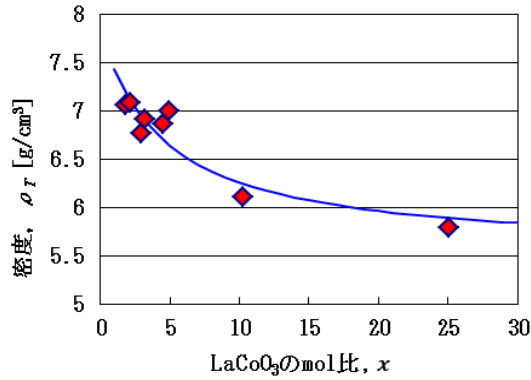


図5 各試料の密度と、これに含まれるコバルト酸ランタン相の mol 比 (x) との関係

カーボネイト (B) 相、酸化コバルト (C) 相とし、これら 3 種の化合物は、試料に依らずに同じ組成と同じ密度をもった相と考え、含有量が異なるというモデルとした。これらの含有量を mol 比で表現すると、A 相:B 相:C 相= x :3:2 であることは容易にわかる。この mol 比 x は、ICP-AES から得られる La、Co、これら以外のそれぞれの重量%から求めることができる。XRD プロファイルからはコバルト酸ランタン相の単相だと思われる試料では、 $x = 10.3, 25.0$ と大きく、他の 2 相が確認できる試料では、 $x = 1.8 \sim 5$ と小さな値という、妥当な解析結果が得られたといえる。

測定した各試料の密度 ρ_T を、A 相、B 相、C 相の各相の密度をそれぞれ ρ_A, ρ_B, ρ_C とし、解析ソフト Origin によって $\rho_A = 5.5 \pm 0.2$ [g/cm³] と決められた。試料の密度とコバルト酸ランタン相の mol 比でフィッティングした結果を図 5 に示す。

(5) EC-CV 測定、EC-QCM 測定系の構築

EC-CV 法とは、電極電位を走査した際に電解セルに流れる電流の大きさを計測することであり、電源から電解セルに供給された電荷量から Faraday の法則によって電極反応に関わる質量変化を算出することができる。

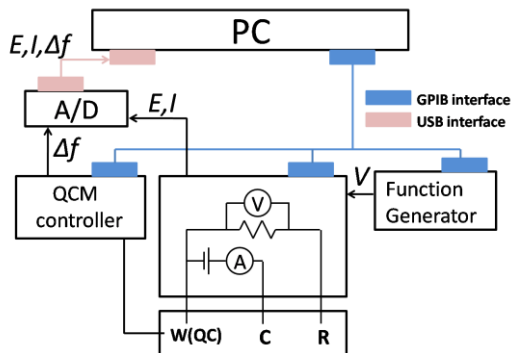


図6 計測装置および制御システム概略図。

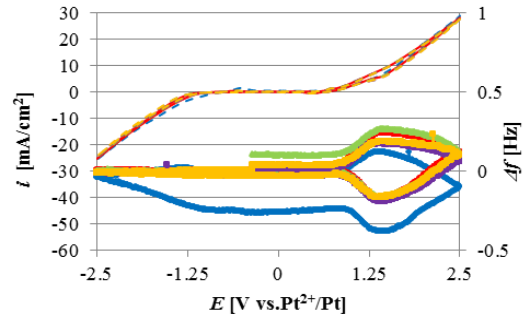


図7 浴(C)中のニッケル電極における CV 曲線 (点線、左軸) と QCM 曲線 (実線、右軸)。青線: 1 サイクル目 (cy.)、赤線: 2 cy.、黄緑線: 3 cy.、紫線: 4 cy.、橙線: 5 cy.。

水晶 (QC) 電極は、通常、真空中での膜厚モニターに用いられることでよく知られている。これを溶液内の電極反応に適用し、QC 電極の共鳴周波数の変化から、電極上の実際の質量変化を算出することができる。この方法をとくに EC-QCM (電気化学的水晶振動微小質量分析) 法と呼ぶ。これらの計測系の概念図を図 6 に示す。

ニッケルイオンと水酸化ナトリウムを含有する溶液において、ニッケル電極上の CV 測定を行った結果を図 7 に示す。5 サイクルの結果を示したが、電流-電位曲線はサイクルに依存せず大差ないが、周波数-電位曲線は、サイクル毎に変化している。カソード側では 1 サイクル目だけに析出が起り、アノード側では、定性的には、質量が減少する (周波数が増大する) 溶解挙動と、質量が増大する (周波数が減少する) 酸化あるいは水酸化物等の形成挙動とが混在している結果を示した。

尿素溶融塩による希土類-遷移金属化合物の低温合成をおこなった。通常、希土類-遷移金属合金を電析させる場合、溶融塩を溶媒とするため高温での合成が必要であるが、尿素溶融塩を用いた場合には水溶液と同じ程度の低温での合成が可能となる。これらの現象は、同溶液において、電位を厳密に制御すれば、単一浴において、カソード側の電位でニッケルを析出でき、その表面層を、アノード側で酸化物等に改質できることを示唆し、フェライト合成への拡大が期待できる。

(6) 超高真空膜等の乾式法による超微細構造試料の合成

本研究プロジェクトは、秋田高専での物質・材料の湿式合成を基本としていたが、比較のため、または、湿式膜で所期の機能性発現が困難の場合も想定して、乾式膜の合成をも検討を並行して行った。産総研 (つくば市)

のNPF実験施設の設備を活用した。

(7) DC 半導体レーザによる磁場印加型・電場印加型光学計測装置の構築と測定法開発

図8に示した磁場印加型の光学計測系とは別に、電場印加型の光学計測系を構築した。両者は類似しているが、以下の点が異なる。入射角度を正確に設定できるように $\theta-2\theta$ ステージの自動制御とゴニオステージを装備させた。また、反射光側には検光子を挿入した場合には回転検光子法でも自動測定できるようにした。試料をアクリル製のステージに固定して、高電圧を印加できるようにした。

(8) X線共鳴磁気散乱法による周期構造試料の磁気情報の検出法の開発

放射光X線の直線偏光特性を利用した共鳴磁気散乱法は、単結晶試料におけるX線回折角(2θ)が90度に近いほど、電気的信号に対する磁気的信号の検出感度が高くなることで実現していた。この測定方法は、周期構造をもつ多層膜などの周期構造試料に適用できるが、その場合、偏光方向と磁場印加の方向と、アナライザ結晶の配置を旨く組み合わせることで、磁気的な散乱因子を高感度に検出できる。本研究は、高磁歪特性を有する希土類-遷移金属化合物($GdCo_2$)磁性体相の、希土類元素の $L_{2,3}$ 吸収端でのE1遷移(双極子)、E2遷移(4重極子)成分を検出することである実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設(KEK-PF)の大学共同利用に課題申請して行った。(課題番号2007G590)

Co/Cu 多層膜のCoK吸収端でのX線共鳴散乱強度の磁気的非対称度スペクトルを図9に示す。このデータは信号のエラーバーが大きい、主に双極子遷移に起因するE1スペクトルと思われる。測定回数を増す

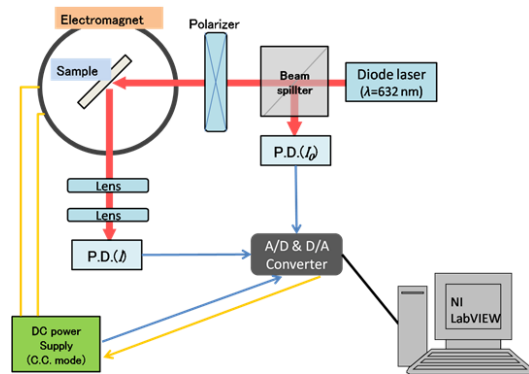


図8 磁場印加型反射光学系と、その制御システムの概要図。

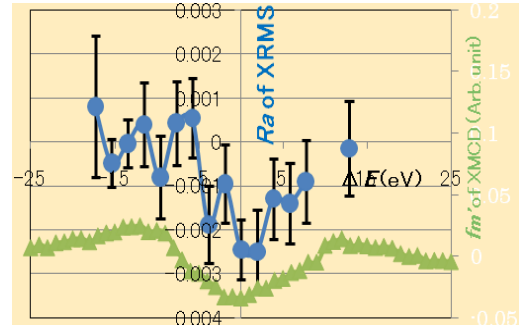


図9 Co/Cu 多層膜のCoK吸収端でのX線共鳴散乱強度の磁気的非対称度スペクトル(●)。▲は、比較のためのXMCDスペクトルである。

ことでデータの統計精度を高めればE2(4重極子遷移の寄与)も検出できると予測する。

希土類元素においては、E1、E2ともにこれより大きな信号強度が期待でき、さらにアナライザ結晶で電気散乱成分を除去できるので、GdのL吸収端でのE1、E2の信号強度は、CoのK吸収端に比べて、一桁程度以上増大するものと推測する。従来の共鳴散乱法による選択的励起、散乱振幅のX線偏光依存性とスピンの配向依存に加え、今回新たにアナライザ結晶による電気散乱因子の除去という手法は、ナノ周期構造試料のスピンの偏極状態を検出する新規測定技術として確立できる可能性がある。

(9) 単パルスレーザによる光学測定準備の検討

本研究の時間分解測定では、YAGレーザ(Continuum Minilite I, Q-switched Nd:YAG Laser, Wave length 532nm, pulse width 5~7 ns, Energy 25mJ)、光電管(HAMAMATSU R1328U-51)、オシロスコープ(Tektronix TDC3054C 帯域幅 500 MHz, 最大 5 GS/s)の組み合わせで、単パルス出力の積分強度を計測するシステムを基本とする。本システムの光強度の安定性を調べる前

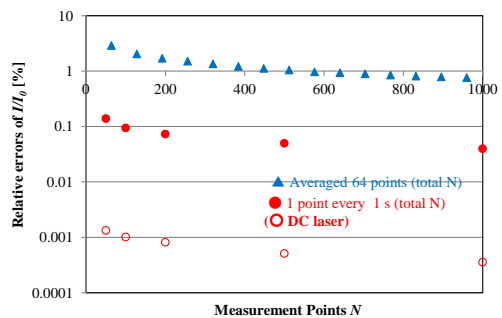


図10 YAGレーザの光強度の相対誤差とDCレーザのその最適値の比較

に、DC レーザ (THORLABS CPS レーザモジュール, Wave length 635 nm, 4.5 mW) とフォトダイオード (PD) の組み合わせによる光強度の安定性を調べた。2 台のフォトダイオードを用いて 3 通りの方法で光強度を計測し、規格化した光強度 (I/I_0) の相対誤差を検討した。1 回測定を 1 秒おきに N 回繰り返す方法、1 度に N 回測定する方法、1 度に高速な 20 回の測定を所定の N 回になるように繰り返す方法の 3 通りである。これらのうち、3 番目の測定方法が、強度の相対誤差を最小にできることがわかった。

YAG レーザ光源を用いた場合は、誘電体ミラーの反射光を透過光 (透過率 \sim 1%) 強度で規格化した値 (I/I_0) の相対誤差を図 10 に示した。パルスレーザでは、ショットバイショットモードと、オシロスコープのアベレイジモードでの積算 (64 回) を行う方法の 2 通りで測定した。後者の光強度は、強度の平方根から誤差を求める方法とした。積算回数を 1000 回としたときに、DC レーザの前者の方法でさえ、0.0003% であったが、パルスレーザでは 0.04% と大きいことがわかる。今後、パルスレーザを用いた測定では、この誤差をどこまで克服して磁気カー効果等の小さい信号を検出するかが鍵となる。

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 4 件)

K. Uebayashi, "Structure and magnetism of pseudobinary L10 alloy FePtM (M= Ir, Au)", *J. of Appl. Phys.* **107** 09A733-09A733-2, (2010) 査読あり

H. Ikeura-Sekiguchi, R. Kuroda, M. Yasumoto, H. Toyokawa, M. Koike, K. Yamada, F. Sakai, K. Mori, K. Maruyama, H. Oka, and T. Kimata, In-line phase-contrast imaging of a biological specimen using a compact laser-Compton scattering-based x-ray source", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 131107 (2008) 査読あり

高貝慶隆、山口仁志、久保田俊夫、五十嵐淑郎, "Selective Visual Determination of Vanadium(V) Ion in Highly Acidic Solution Using Desferrioxamine B Immobilization Cellulose", *CHEMISTRY LETTERS* **36**, 1, 136~137 (2007) 査読あり

Koichi Mori, 他 4 名, "Depiction of a Kne Joint of Pig by means of Synchrotron X-ray Diffraction Enhanced Imaging with a Laue-type Analyzer", *J Jpn. Health Sci.*, **10(4)**, 263-269 査読あり

[学会発表] (計 3 件)

丸山耕一, 森浩一, 石地耕太郎, 入戸野修,

山口仁志, 山本昌志, 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演大会 2a-TB-10 「多層 Co/Cu 周期構造材料の X 線磁気光学特性」平成 20 年度第 2 回真空製膜研究会, 「湿式薄膜の磁気制御」(丸山耕一, 秋田高専) 秋田産学連携フォーラム 2008 シーズ発表, 「誘電体と磁性体を組み合わせた情報記憶機能の開発」(丸山耕一, 秋田拠点センターアルヴェ)

[その他]

ホームページ等

http://www.ipc.akita-nct.ac.jp/b09/teacher/MAR_UYAMA_Kouichi.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 耕一 (Maruyama Koh-ichi)

秋田工業高等専門学校物質工学科准教授
研究者番号: 90302934

(2) 研究分担者

上林 一彦 (Uebayashi Kazuhiko)

秋田工業高等専門学校・自然科学系・講師
研究者番号: 00455106

山口 仁志 (Yamaguchi Hitoshi)

物質・材料研究機構・材料信頼性萌芽ラボ
基盤研究グループ・主任研究員
研究者番号: 10370313

(3) 連携研究者

森 浩一 (Mori Kouichi)

茨城県立医療大学・保健医療学部・教授
研究者番号: 90274977

坂本 文人 (Sakamoto Humito)

秋田工業高等専門学校・電気情報工学科・助教

研究者番号: 60504818

松下 明行 (Matsushita Akiyuki)

物質・材料研究機構・光触媒センター・主幹研究員

研究者番号: 30343859

入戸野 修 (Nittono Osamu)

福島大学・学長

研究者番号: 40016564

その他研究協力者

石地 耕太郎 (佐賀県立九州シンクロトロン光センター・研究員)、安本 正人 (産業技術総合研究所)、山本 昌志 (株アキュセラ)、原 圭祐・阿部 慶子 (一関高専)、細倉 匡 ((株)村田製作所)、

横山 浩夢・伊藤 耕悦・佐々木 裕輝・佐藤 翠・菅原 朱里・佐藤 光・分銅 諒 (前 秋田高専)

阿部 翔平・中西 慎太郎 (秋田高専)