

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21092

研究課題名（和文）室温マルチフェロイック薄膜における電場印加磁化反転機構の解明とデバイス動作実証

研究課題名（英文）Revealing the mechanism of magnetization reversal by electric field in room-temperature multiferroic thin films

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト型酸化物 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ は室温で強誘電性秩序と弱強磁性秩序が共存したマルチフェロイック物質である。本研究では、電場印可による電気分極の反転により磁化反転が起こる機構を解明することを目指して研究を推進した。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ と同じ結晶構造をもつ $\text{BiFeO}_3$ に着目し、弱強磁性の向きを決めているとされるFe-06八面体の回転パターンを、原子分解能の走査透過電子顕微鏡を用いて直接観察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

本研究の目的は $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ をベースとして、電場により制御可能な、新しい原理に基づいた低消費電力の磁気メモリ実現のための路を拓くことである。電場印可による磁化反転の際に鍵となるFe-06八面体の回転パターンを直接観察することに成功したことは、その機構解明のための大きな一歩となる成果である。また、電気分極の反転機構自体も、強誘電体研究の重要な研究テーマの1つである。八面体回転パターンの直接観察という新しい方法論を提案することができたと考えている。

研究成果の概要（英文）：Ferroelectric and weakly ferromagnetic orders coexist in the perovskite-type oxide  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . The aim of this project is to reveal the mechanism for magnetization reversal by electric field in  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Using aberration-corrected scanning transmission electron microscope, we have successfully observed the rotation pattern of Fe-06 octahedra of  $\text{BiFeO}_3$ , which is reported to determine the direction of magnetization of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

研究分野：材料科学

キーワード：マルチフェロイック 走査透過電子顕微鏡 分極反転機構

## 1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイック物質とは複数の強制的秩序が共存する物質であり、特に強誘電性と(反)強磁性が共存する物質の研究が盛んに行われている。マルチフェロイック物質において強磁性と強誘電性の相関が十分に強く、電気分極の反転により磁化を反転することができれば、電場書き込み・磁気読み出しのメモリを実現できる。このメモリ動作では書き込み時に電流による電力消費を伴わないため、超低消費電力メモリとしての可能性が期待される。

$\text{BiFeO}_3$  は菱面体晶系のペロブスカイト型酸化物で、室温で強誘電性秩序と反強磁性秩序が共存するマルチフェロイック物質である。これまでに Fe サイトを一部 Co で置換した  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  において弱強磁性が発現すること、そしてその磁化の向きが電気分極の方向により制御できることが確認できている[1]。しかしながら、その磁化反転機構の詳細は不明である。

$\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  は  $\text{BiFeO}_3$  と同じ菱面体晶構造をもち、電気分極の方向は擬立方表記で  $\langle 111 \rangle$  を向いている。Fe(Co)- $\text{O}_6$  八面体は電気分極の方向に交互に逆位相で回転しており、その結果としてジャロシンスキー・守谷相互作用により電気分極の垂直方向に弱強磁性の磁化が発現する。すなわち、電気分極の反転に伴って磁化の向きを反転させるためには、Fe(Co)- $\text{O}_6$  八面体の回転パターンも変化する必要がある。一方、母物質である  $\text{BiFeO}_3$  において、電場を印加した際の電気分極の反転は  $180^\circ$  の 1 段階ではなく、 $71^\circ+109^\circ$  の 2 段階で起こることが、理論計算により提案されている[2]。興味深いことに、2 段階での分極反転が起こったときにみに八面体の回転パターンが変化的に弱強磁性の向きが反転することが示唆されている。しかしながら、このことが実験的に証明されたことはない。

## 2. 研究の目的

本研究では母物質である  $\text{BiFeO}_3$  に着目し、電気分極の反転前後における Fe- $\text{O}_6$  八面体の酸素カラムの位置を原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて直接観察することで、電気分極反転に伴う Fe- $\text{O}_6$  八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印加磁化反転機構を解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

パルスレーザー堆積法により、(111)面  $\text{SrTiO}_3$  基板上に下部電極として厚さ 20 nm の  $\text{SrRuO}_3$  薄膜を作製したのちに、200 nm の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜を作製した。KrF エキシマレーザー( $\lambda=248$  nm)のレーザーエネルギー密度は  $1.0$  J/cm<sup>2</sup>、薄膜作製時の基板温度は  $720\text{--}745$  °C、酸素分圧は  $13\text{--}15$  Pa とした。得られた薄膜の結晶構造は、X 線回折(Rigaku, SmartLab)の  $2\theta/\omega$  スキャンにより調べた。Oxford Instruments 社の Cypher を用いて、表面形状は、原子間力顕微鏡(AFM, Oxford Instruments, Cypher)を用いて観察した。分極反転領域の書き込みと分極ドメイン観察には表面形状観察と圧電応答同じく Cypher を圧電応答顕微鏡(PFM)として使い、導電性カンチレバー(Asytec.01-R2)を使用した。下部電極上の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜は一般に電気分極の方向が薄膜の下部方向を向くことが知られているため、分極ドメインの書き込みはカンチレバーに  $-10\text{V}$  のバイアス電圧を印加しながら試料上を走査することで行った。この際、 $4\ \mu\text{m}\times 500\ \text{nm}$  短冊状にバイアスをオンにした領域を  $500\ \text{nm}$  の間隔を空けて 4 つ並べた。

続いて、特定の領域を切り出して TEM 観察するために、集束イオンビーム(FIB)法(FEI Versa 3D)を用いたマイクロサンプリングを行った。薄片化した試料は仕上げとして液体窒素で冷却しながら Ar イオンミリング(Gatan, PIPS-II)を行った。なお、市販の FIB グリッドでは仕上げの Ar イオンミリングが困難であるため、Mo グリッドと Ti 箔を用いて作製した自作のグリッドを用いた。

原子分解能の STEM(Thermo Fisher Scientific, Titan G2 cubed)を用いて、擬立方表記での[1-12]方向から得られた試料の高角度環状暗視野(HAADF)像と環状明視野(ABF)像を得た。加速電圧は  $300\ \text{kV}$  とした。プローブの収束半角は  $25\ \text{mrad}$ 、HAADF 像と ABF 像の検出領域はそれぞれ  $41\text{--}200\ \text{mrad}$ 、 $10\text{--}39\ \text{mrad}$  とした。

## 4. 研究成果

$2\theta/\omega$  XRD 測定により、(111)配向の単相の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜が得られていることを確認した。ピーク位置から求めた面外格子定数  $d_{111}$  は  $2.31\ \text{\AA}$  であり、 $\text{BiFeO}_3$  焼結体について報告されている値  $2.31\ \text{\AA}$  と一致したことから、基板からの拘束が十分に緩和した化学量論組成の  $\text{BiFeO}_3$  のエピタキシャル薄膜が得られていると考えられる。

$\text{BiFeO}_3$  薄膜の AFM 像を図 1(a)に示す。(111)面の原子配列の対称性を反映して、三角形の形状のドメインおよびピットが存在することがわかった。続いて、PFM を用いて短冊状に電気分極

の反転を行ったこの際、 $4\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$  短冊状にバイアスをオンにした領域を  $500\ \text{nm}$  の間隔を空けて 4 つ並べた。短冊の長辺方向を薄膜の面内方位  $\langle 1-12 \rangle$  とした。図 1(b) が書き込み後の PFM シグナルの振幅像、図 1(c) が位相像に対応する。AFM 像から分かるように試料表面の凹凸が大きく、凹凸に起因した artifact が振幅像、位相像に重畳してしまい、明瞭な分極反転を確認することは困難であった。

続いて、分極の書き込みを行った領域を含むように集束イオンビーム法を用いて TEM 試料の作製を行った。 $\langle 1-12 \rangle$  方向から観察した  $\text{BiFeO}_3$  薄膜部分の HAADF 像と ABF 像を図 2(a), (b) に示す。HAADF 像のコントラストは原子番号のおおよそ 1.7 乗に比例することが知られており、HAADF 像では主に Bi 原子カラムが見えていることがわかる。一方、ABF 像では  $\langle 111 \rangle$  方向 (図の上下方向) に直線状のコントラストが見られた。これは ABF 像のコントラストの原子番号依存性は小さく、 $\langle 1-12 \rangle$  入射方位では Bi と Fe の原子カラム間の距離が  $\langle 111 \rangle$  方向で近いことを反映し、両者の原子カラムが見えていることに対応する。Bi 原子カラムに対応する位置の右上、左上の O 原子カラムに起因すると考えられるコントラストを観察することに成功した。なお、O 原子カラムが右上、左上に存在することから、電気分極の方向は図の下方、すなわち薄膜の下部方向であることも確認できた。

最後に、当初の目的であった、電気分極が反転した領域と反転していない領域の界面付近での STEM 観察を試みた。しかし、そのような領域に対応するコントラストを見つけることはできなかった。原因としては、AFM 像で示したように薄膜表面の凹凸が大きいうちに起因して実際には電気分極反転のための書き込みができていない可能性が考えられる。今後の方針としては、平坦性の高い薄膜を得るために  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の作製条件を最適化し、それらの薄膜について確実に分極反転を行うことを検討している。

#### <参考文献>

- [1] K. Shimizu, H. Hojo *et al.*: *Nano Lett.*, **19** (2019), 1767-1773.
- [2] J.T. Heron *et al.*: *Nature.*, **516** (2014), 370-373.

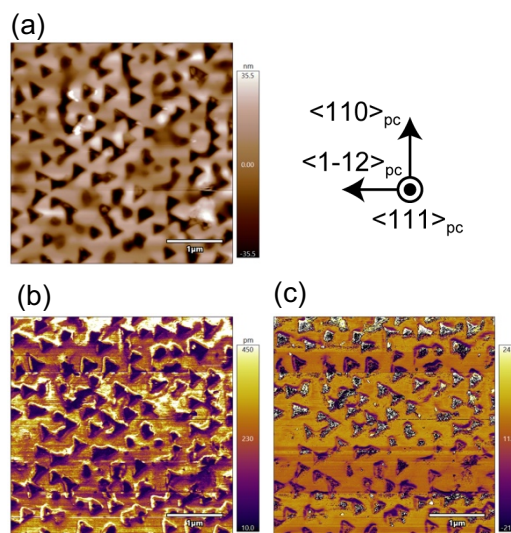


図 1 書き込みを行った領域の(a)AFM 像、PFM の(b)振幅像、(c)位相像

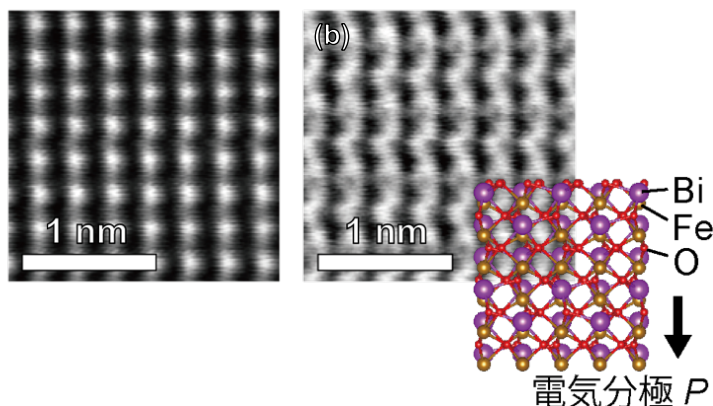


図 2  $\langle 1-12 \rangle$  入射の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の(a)HAADF 像と(b)ABF 像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Masaki Azuma, Hajime Hojo, Kengo Oka, Hajime Yamamoto, Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu, and Yuki Sakai   | 4. 巻<br>51          |
| 2. 論文標題<br>Functional Transition Metal Perovskite Oxides with 6s2 Lone Pair Activity Stabilized by High-Pressure Synthesis   | 5. 発行年<br>2021年     |
| 3. 雑誌名<br>Annual Review of Materials Research  | 6. 最初と最後の頁<br>-     |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1146/annurev-matsci-080819-011831  | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |
| 1. 著者名<br>重松圭、東正樹、北條元  | 4. 巻<br>1           |
| 2. 論文標題<br>次世代低消費電力メモリを実現するマルチフェロイック材料の開発  | 5. 発行年<br>2021年     |
| 3. 雑誌名<br>グリーンテクノロジー   | 6. 最初と最後の頁<br>47-51 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし  | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |
| 1. 著者名<br>東正樹、重松圭、北條元、壬生攻  | 4. 巻<br>13          |
| 2. 論文標題<br>BiFe1-xCoxO3薄膜のスピン構造変化～電場による磁化の反転に成功、次世代低消費電力磁気メモリ実現の道拓く～   | 5. 発行年<br>2020年     |
| 3. 雑誌名<br>NanotechJapan Bulletin   | 6. 最初と最後の頁<br>1-5   |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし  | 査読の有無<br>無          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |
| 1. 著者名<br>X. Ye, J. Zhao, H. Das, D. Sheptyakov, J. Yang, Y. Sakai, H. Hojo, Z. Liu, L. Zhou, L. Cao, T. Nishikubo, S. Wakazaki, C. Dong, X. Wang, Z. Hu, H.-J. Lin, C.-T. Chen, C. Sahle, A. Efiminko, H. Cao, S. Calder, K. Mibu, M. Kenzelmann, L. H. Tjeng, R. Yu, M. Azuma, C. Jin, Y. Long | 4. 巻<br>12          |
| 2. 論文標題<br>Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide PbFeO3  | 5. 発行年<br>2021年     |
| 3. 雑誌名<br>Nature Communications  | 6. 最初と最後の頁<br>1917  |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1038/s41467-021-22064-9  | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-           |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Keisuke Shimizu, Hajime Hojo, Masaki Azuma  | 4. 巻<br>3               |
| 2. 論文標題<br>Enhanced Piezoelectric Response in Orientation-Controlled BiFe1-xGaxO3 Thin Films with Polarization Rotation | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Electronic Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>4459-4464 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsaem.1c00616  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1. 著者名<br>Jianfa Zhao, Xiao Wang, Xi Shen, Christoph J Sahle, Cheng Dong, Hajime Hojo, Yuki Sakai, Jun Zhang, Wenmin Li, Lei Duan, Ting-Shan Chan, Chien-Te Chen, Johannes Falke, Cheng-En Liu, Chang-Yang Kuo, Zheng Deng, Xiancheng Wang, Richeng Yu, Runze Yu, Zhiwei Hu, Martha Greenblatt, Changqing Jin | 4. 巻<br>34           |
| 2. 論文標題<br>Magnetic Ordering and Structural Transition in the Ordered Double-Perovskite Pb2NiMoO6   | 5. 発行年<br>2022年      |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry of Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>97-106 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.chemmater.1c02826   | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>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<br>-            |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

|  |
|--|
| 九州大学 大学院総合理工学府 永長・北條研究室<br><a href="https://einaga-lab.weebly.com">https://einaga-lab.weebly.com</a> |
|--|

|         |                           |                       |    |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|