

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 3 日現在

機関番号：11301  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23656025  
 研究課題名（和文）マルチフェロイック BiFeO<sub>3</sub> をもちいた室温動作可能な電界制御メモリの創製  
 研究課題名（英文）Electric field control memory operated at room temperature using multiferroic BiFeO<sub>3</sub>  
 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

研究成果の概要（和文）：BiFeO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 二層膜をもちいて BiFeO<sub>3</sub> に電界を印加することにより室温で CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁区を反転させることに成功しており、研究達成度は 100% である。さらに、電圧を膜厚方向へ印加できる縦型構造とすることにより、従来の横型構造に比べて電圧を 1/20 にまで低減させることに成功した。また、150 nm の磁区を反転させることに成功しており超高密度の不揮発性メモリが期待できることが明らかとなった。このように当初の計画を大幅に超える成果を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：We prepared BiFeO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilayer, and magnetic domain of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was successfully reversed by an applying electric field to BiFeO<sub>3</sub> at room temperature. Our experimental plan was achieved 100%. Moreover, we could reduce the voltage by 1/20 using the vertical stacking structure, and small magnetic domain with 150 nm in diameter was successfully reversed in this project. This means that these research results are surpass to our expectation in first proposal

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学工学基礎・薄膜表面界面物性

キーワード:マルチフェロイクス、電気磁気効果、ME 効果、BiFeO<sub>3</sub>、低消費電力

## 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスの分野では、高密度のスピントルクにより誘起されるスピントルク磁化反転を利用した不揮発性磁気メモリの研究が盛んに行われており、近い将来、一部の揮発性メモリを代替する見通しとなっている。スピントルク密度を増加させることによりスピントルクは増大するため、メモリセルを微小化するほど書き込み効率は上がることから、本質的に高集積メモリに適していることがこのメモリの特徴である。しかし、電流駆動であるため、原理的には消費電力の低減に限界がある。そのため、多くの分野で電界により磁化方向を制御する研究が注目されはじめている。これまでに、極薄 Fe、マルチフェロイクス、有機磁性、磁性半導体など様々な先駆的な研究が行われているが、『室温動作』、『低電界駆動』、『ナノサイズ』を同時に実現することは難しく、新

しい原理に基づくデバイスの創製が求められている。本研究では、数あるマルチフェロイクスのなかでも反強磁性・強誘電性の転移温度が室温以上である非常に稀な BiFeO<sub>3</sub> 物質に着目した。

## 2. 研究の目的

反強磁性ドメインと強磁性金属を反強磁性結合させた強磁性/BiFeO<sub>3</sub> 二層膜をもちいて『電界印加→強誘電性ドメイン反転→反強磁性ドメイン反転→強磁性層の磁化反転』という原理・機構に基づいて、電界により反強磁結合を介した磁化制御を室温以上で実現し、次世代の電界制御型不揮発磁気メモリの基礎研究を構築することである。

## 3. 研究の方法

SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板上に BiFeO<sub>3</sub> エピタキシ

膜の安定的な作製法を確立する。安定的な作製条件を探索するために、成膜時のガス圧およびアルゴンガスに対する酸素ガスの流量比などをマスフローコントローラーにより精度高く制御する。得られた試料の構造解析には高分解能透過型電子顕微鏡をもちいて、主に断面構造について詳細に調べた。また、磁気特性については超電導量子干渉磁力計および振動試料型磁力計をもちいた。低温の磁性については超電導量子干渉磁力計により評価した。強誘電性については強誘電体テスターを用いてバーチャルグラウンド方式により評価した。強誘電性の評価は室温と液体窒素温度でそれぞれ評価した。マルチフェロイック膜のリーク電流特性についてはヒューレットパッカード社製のピコアンペアメーターをもちいて直流電圧を印加した状態により低電界領域について評価した。高電界領域については強誘電体テスターに備わっている positive-up-negative-down (PUND)機能によりパルス電界を印加することにより、比較的早い時間により評価した。

次に、 $\text{BiFeO}_3$  膜と強磁性膜の二層膜を作製する。 $\text{BiFeO}_3$ と強磁性層の間に生ずる反強磁性交換結合を利用し、 $\text{BiFeO}_3$ の分極反転に伴って強磁性層の磁化を反転させる実験を行う。 $\text{BiFeO}_3$ 層の分極反転による強磁性層の磁化反転には磁気間力顕微鏡をもちいて、それぞれ独立に評価する。実用を視野にいれて、測定は全て室温で行う。

#### 4. 研究成果

$\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  二層膜構造を作製し、マルチフェロイック  $\text{BiFeO}_3$  層へ電界を印加することにより室温で  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  強磁性体の磁区を  $180^\circ$  反転させることに成功した。また、直径が 100 nm 程度の微小な  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の磁区を明瞭に磁化反転させることにも成功しており、当初の研究計画と比較して研究達成度は 100%である。 $\text{BiFeO}_3$  と  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を高分解能透過型電子顕微鏡により観察した結果、 $\text{BiFeO}_3$  は  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板上にエピタキシャル成長しており、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  は多結晶膜で  $\text{BiFeO}_3$  上に無配向に成長していた。これは、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{BiFeO}_3$  の格子ミスフィットが大きいと考えると考えられる。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{BiFeO}_3$  の界面構造に注目して観察したところ、界面層などは形成されず、一定の平滑性のある界面が形成されていた。このようにして得られた成果の一部は、*Journal of Applied Physics* に掲載され、編集委員により *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* に選出され、高く評価された。その他に関連する成果を英文誌へ数多く投稿し、国内外でも研究成果を積極的に発表した。さらに、本研究では、申請書で約束した以上の成果も得ている。それは、電極を上下に挟み込んだ縦型構造とすることで電圧を従来の横型素子構造に比べて  $1/20$  程度まで削減することに成功したことである。縦型構造にて強誘電性を評価すること自体は通常行われていることで珍しくないが、磁

気測定を同時にできない欠点があり、従って縦型構造で磁性が変化しているかが明らかになっていなかった。今回、申請者らは 2 段階電極を作製し、1 段目は 5 nm 程度の極薄、2 段目は 100 nm 程度の比較的厚い上部電極を微細加工を工夫することにより作製した。1 段目と 2 段目は電気的に同電位であることを確かめている。このような 2 段階電極構造とすることにより、1 段目の薄い電極の部分で磁気特性を磁気間力顕微鏡により評価し、2 段目の厚い電極部分でプローバーにより分極反転に十分な電界を印加できるようになる。全てが薄い電極であるとプローバーで電気的に接触することができなくなるため、2 段目の厚い電極は重要である。尚、2 段目の電界印加により 1 段目の薄い電極部分の分極反転が起こっているかについては、分極反転電流と 1 段目の電極面積を系統的に変化させて、電極面積と分極反転電流が比例の関係になっていることにより確かめた。電極面積と分極反転電流の関係を調べる実験は試料を液体窒素温度まで低下させて行った。その理由は、室温であると分極反転電流以外にリーク電流が多く流れてしまうことが、リーク電流測定から明らかになっており、室温では精度高い評価ができないからである。以上に述べたように、本課題の結論の正確性を理解するために、申請者らは様々な補足実験により実験の正確性について入念に調べた。最後に、分極反転による磁化反転の磁化方向の記録情報の保持特性について調べた。その結果、1 週間程度の期間、室温および大気中で保管しても電気磁気効果の特性が全く変化しないことがわかった。これは、今回用いた強磁性層の材料が比較的結晶磁気異方性の高い  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を用いたこと、および  $\text{BiFeO}_3$  のネール温度が 650 K と室温よりかなり高い転移温度があることが理由であると考えられ、実用的な耐性も期待できることが示唆された。このように、当初の計画を超える種々の成果を本課題の遂行により得ることができた。

#### 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5件)

1. Hiromi Shima, Ken Nishida, Takashi Yamamoto, Toshiyasu Tadokoro, Koichi Tsutsumi, Michio Suzuki, and Hiroshi Naganuma, Large refractive index in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BiCoO}_3$  epitaxial films, *Journal of Applied Physics*, 査読有 113 巻, 2013, 17A914.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4794878>

2. Hiroshi Naganuma, In-Tae Bae, Takamichi Miyazaki, Miho Kubota, Nobuhito Inami, Yuki Kawada, Mikihiro Oogane, Shigemi Mizukami, X. F. Han, and Yasuo Ando, Enhancement of

magnetoresistance using CoFe/Ru/CoFe synthetic ferrimagnetic pinned layer in BiFeO<sub>3</sub> based spin-valves, Applied Physics Letters, 査読有, 101 巻, 2012, 72901.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4745504>

3. Keita Sone, Sho Sekiguchi, **Hiroshi Naganuma**, Takamichi Miyazaki, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura, Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles distributed in a multiferroic BiFeO<sub>3</sub> matrix, Journal of Applied Physics, 査読有, 111 巻, 2012, 124101.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4729831>

4. **Hiroshi Naganuma**, Keita Sone, In-Tae Bae, Takamichi Miyazaki, Jun Miura, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura, Structural Analyses of Co- and Mn-Substituted BiFeO<sub>3</sub> Polycrystalline Films, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 巻, 2012, 061501.

DOI: 10.1143/JJAP.51.061501

5. T. Yu, **Hiroshi Naganuma**, W. X. Wang, Yasuo Ando, and X. F. Han, Annealing temperature dependence of exchange bias in BiFeO<sub>3</sub>/CoFe bilayers, Journal of Applied Physics, 査読有, 111 巻, 2012, 07D908.

DOI: 10.1063/1.3673435

[学会発表] (計 8 件)

1. 一ノ瀬 智浩, **永沼 博**, 大兼 幹彦, 安藤 康夫 “YAlO<sub>3</sub>(100)基板上に成長したマルチフェロイック Bi(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> エピタキシャル膜の構造と磁気特性” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県厚木市, 2013 年 3 月 29 日

2. 曾根 圭太, 伊藤 正樹, **永沼 博**, 宮崎 孝道, 中嶋 宇史, 岡村 総一郎 “面直電場印加による BiFeO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 積層薄膜の電気磁気効果” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県厚木市, 2013 年 3 月 28 日

3. **Hiroshi Naganuma**, H. A. Begum, Miho Kubota, Kei Sato, In-Tae Bae, Takamichi Miyazaki, Mikihiro Oogane, and Yasuo Ando, “Enhancement of magnetization at very thin film in the multiferroic Bi(Co,Fe)O<sub>3</sub> epitaxial films” IUMRS-ICEM2012 神奈川県横浜市, 2012 年 9 月 26 日

4. Hiromi Shima, Ken Nishida, Takashi Yamamoto, Toshiyasu Tadokoro, Koichi Tsutsumi, Michio Suzuki, **Hiroshi Naganuma**, “Large refractive index in Bi(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> epitaxial films” 12th Joint Magnetism and Magnetic Materials/Intermag Conference (Chicago USA), 2012 年 9 月 18 日

5. Keita Sone, Masaki Ito, Sho Sekiguchi, **Hiroshi Naganuma**, Takamichi Miyazaki, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura, “Microstructure and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>-nanoparticles CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite thin

film” 12th Joint Magnetism and Magnetic Materials/Intermag Conference (Chicago USA), 2012 年 9 月 18 日

6. 曾根 圭太, 伊藤 正樹, **永沼 博**, 宮崎 孝道, 中嶋 宇史, 岡村 総一郎, “BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/La-SrTiO<sub>3</sub> コンポジット薄膜の微構造と表面磁気応答” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛県松山市, 2012 年 9 月 13 日

7. Yu Tian, **永沼 博**, Han Xiu-Fung, 安藤 康夫, “Post-deposition annealing effect on exchange bias in BiFeO<sub>3</sub>/CoFe bilayers” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛県松山市, 2012 年 9 月 11 日

8. 向山 広記, **永沼 博**, 大兼 幹彦, 安藤 康夫 “菱面体構造を有する BiFeO<sub>3</sub>/CoFe 二層膜の作製およびその磁気特性” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛県松山市, 2012 年 9 月 11 日

[図書] (計 1 件)

1. Hiromi Shima, **Hiroshi Naganuma**, Soichiro Okamura “Optical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films” Intech 社出版 (2013 年) 0 - 25 頁

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: マルチフェロイクス薄膜及びそれを用いたデバイス

発明者: 永沼博、フスネベガン、窪田美穂、佐藤 敬、大兼幹彦、安藤康夫

権利者: 同上

種類: 特許

番号: P3852KSS

出願年月日: 2012 年 9 月 3 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

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

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

宮崎 孝道 (MIYAZAKI TAKAMICHI)

東北大学・工学部・技術職員

研究者番号：70452406

遠藤 恭 (ENDO YASUSHI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80400282

岡村 総一郎 (OKAMURA SOICHIRO)

東京理科大学・理学部応用物理学科・

教授

研究者番号：60224060