

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600067

研究課題名(和文) Bi(Fe,Co)O₃エピタキシャル極薄膜の巨大磁化および分極の解明研究課題名(英文) Investigation of large magnetization and polarization in Bi(Fe,Co)O₃ epitaxial thin films

研究代表者

永沼 博 (Naganuma, Hiroshi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60434023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：BiFeO₃およびBi(Fe,Co)O₃を数nmまで極薄化しても非対称構造が保たれており、巨大な自発分極を観測することに成功した。これは、成長下地となっているSrTiO₃基板によるエピタキシャル応力が原因であると考えられる。また、元素選択XMCD測定からBiFeO₃とCoFeの界面で磁化が増大していることが示唆された。これは、BiFeO₃中のFeのキャンと角度の増大もしくはBiFeO₃の高い自発分極により界面に形成した電荷がCoFeのバンド構造を変調したことなどが考えられる。本成果はBiFe(Co)O₃の極薄膜を障壁材料とした巨大電気・磁気抵抗効果の発現が期待できることを示唆した。

研究成果の概要(英文)：BiFeO₃ and BiCoO₃ have a large polarization, and their solid solution of Bi(Fe,Co)O₃ has a high spontaneous polarization/magnetization. Bi(Fe,Co)O₃ could maintain unsymmetrical crystal structure even if a film became ultrathin owing to epitaxial strain from single crystal SrTiO₃ substrates. As a result of element specific XMCD measurements, it was suggested that increasing the interfacial magnetization induced between BiFeO₃ and CoFe. This may consider that electric charge formed at the interface by the large spontaneous polarization in the BiFeO₃ which changing the angle of Fe of BiFeO₃ and/or modulates the band structure of CoFe. This result suggested that we can expect the observation of the large tunnel electrical- and magneto-resistance effect using the Bi(Fe,Co)O₃ barrier material.

研究分野：総合理工

キーワード：BiFeO₃ マルチフェロイクス BiCoO₃ 極薄膜

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクス分野では高密度のスピントロニクスにより誘起されるスピントロニクス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期待がもたれている。原理的にスピントロニクス密度を増加させることによりスピントロニクスは増大するため、電流が透過する断面積、つまり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、高集積化に適している点が特徴として挙げられる。しかし、基本的な動作原理が電流駆動であるため、消費電力を低減させる工夫には限界がある。そのため、最近ではスピントロニクスに関わらず多くの分野で電界により記録素子の制御を行う研究が注目され始めている。磁化方向は一度記録すると長期間安定であるため、スピントロニクス分野では電界により磁化方向を制御する研究が行われはじめています。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、革新的な材料の発見が求められている。一方、マルチフェロイック物質は本質的に電気磁気効果が期待できるため、これまでに数多くの新しい物質が報告されてきた。しかし、強誘電性もしくは強磁性のいずれかの転移温度が極低温、もしくは自発磁化および自発分極の値が低い実用的には注目されなかった。BiFeO₃ は室温以上に磁気秩序と電気秩序がある稀有なマルチフェロイック物質である。しかし、基本的な磁気構造は G タイプの反強磁性であり、僅かに磁化がキャンとして自発磁化が現れる。申請者は BiFeO₃ の B サイトの Fe を Co に置換した Bi(Fe,Co)O₃ において自発磁化が増大することを発見した。また、他グループであるが、最近、BiFeO₃ と界面を接した LaSrMnO₃ の自発磁化が増大するといった報告もある。このことから、BiFeO₃ をベース材料として自発磁化を増大させることにより、室温以上で強的な磁性と誘電性の秩序およびその相関作用を得ることが期待される。トンネル接合構造の障壁材料として BiFeO₃ などのマルチフェロイック物質を用いる場合、界面磁性を詳細に理解することがスピン伝導現象を制御する上で必要である。しかし、これまで界面磁性を体積換算の磁気評価方法(例えば、超電導量子干渉磁力計、振動試料型磁力計など)による評価のみで、界面の磁性を直接観察した報告は無い。また、界面磁性は界面構造に影響を受けることが一般的に考えられるが、界面構造を詳細に調べた報告は無い。

2. 研究の目的

本研究は BiFeO₃、Bi(Fe,Co)O₃ 極薄膜が異種材料とヘテロ接合を形成したときの『界面現象』を理解し、電気磁気効果を利用した超低消費電力不揮発性磁気メモリを提案する

ことを最終目的とする。

3. 研究の方法

研究計画は6つの項目から形成される。第1項目は、高品質な BiFeO₃、Bi(Fe,Co)O₃ を安定して作製するための技術を確立する。本項目は平成 25 年度に重点的に行った。界面効果を調べるためには高品質の試料を安定的に作製し、作製条件による物性の変化を系統的に調べる必要がある。本研究では種々の組成比を有するスパッタターゲットを用いて、製膜時の導入ガスの流量、投入電力を系統的に変化させ、安定供給が可能な成膜条件を調べた。実験は東北大学安藤研究室内の製膜装置をもちいて研究統括者が行った。

第2項目は、高分解能 TEM および STEM をもちいた1原子分解能レベルの界面構造解析である。構造解析は磁気構造の解明、理論計算のモデル設定のための重要な役割を担っており、界面現象の解析には高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡観察(HAADF-STEM)を用いた。本課題では、単なる1原子の元素種類の決定だけでなく、界面1原子の電子状態についても調べるため、ニューヨーク州立大解析センターの In-Tae 博士、東北大学合同分析班の宮崎博士と連携して遂行した。観察には JEOL 社製 2100F を用いて高分解能原子像を得た。

第3項目は、放射光 XMCD をもちいた界面磁性の評価を行った。原子1層の磁気特性を元素選択的に解明できる研究設備は国内に2ヶ所しかなく、本課題ではそのうちの1ヶ所の設備を利用した。界面誘起の磁化が現れた原因を明らかにするために高エネルギー研究所(KEK)の雨宮健太教授らと共同で放射光による高出力 X 線磁気円二色性(XMCD)測定を行った。ビームラインは外部磁場印加できるフォトンファクトリーの BL-16 を用いた。測定は全て室温で行った。

第4項目は、界面の自発分極の評価である。自発分極の評価には東陽テクニカ社製の強誘電体テスター(FCE)を用いて行った。測定は室温と液体窒素温度の両方で行った。電極にはスパッタにより製膜した Au もしくは Pt を膜用いて、シャドーマスクにより電極形状を円形とした。

第5項目は、第一原理計算をもちいた巨大磁化、分極の理論モデルの確立である。共同研究者の東北大学電気通信研究所の白井研の辻川助教により自発分極の第一原理計算が行われた。

第6項目は、本成果の特許戦略に関するものであり、後述するように本研究により特許1件を出願中である。

平成 25 年度は第1~3項目を、26年度は4~6項目に主に注力することが申請当初の計画となる。

4. 研究成果

各項目の研究成果の概要について以下に示す。

第1項目：高品質試料の安定的な作製方法の

確立を行った。

BiFeO₃、Bi(Fe,Co)O₃は r.f. マグネトロンスパッタ法を用いて、SrTiO₃(100)基板およびLaSrMnO₃ ペロブスカイト電極/SrTiO₃(100)上に製膜した。以前の研究成果からターゲット組成が化学量論組成からずれると、異相が形成することが明らかとなっている。そこで、組成を厳密に調整するためにスパッタターゲットの組成を Bi_{1-x}Fe(Co)_{1.0}O_x、Bi_{1.0}Fe(Co)_{1.0}O_x、Bi_{0.9}Fe(Co)_{1.0}O_x の3種類、用意した。その結果、Bi_{0.9}Fe_{1.0}O_x のスパッタターゲットのときに比較的、化学量論組成に近い試料が得られることが分かった。これは、Bi のスパッタ率が Fe に比べて高い条件となっていることを示唆している。また、スパッタ製膜時の Ar ガス流量および O₂ ガスの流量比を系統的に変化させた。その結果、Ar に僅かに O₂ ガスを混合することにより異相の形成が抑制できることがわかった。Bi と Fe(Co) の組成はガス圧、流量比により大きく変化することがわかったため、流量制御には流量の調整範囲の狭い微調整が可能なマスフローコントローラーを用いた。また、スパッタ製膜時の投入電力を変化させたところ、2inch ターゲットサイズに対して 100 W の投入電力の時に異相が形成しにくいことがわかった。化学量論組成については ICP 発光分析法により評価した。異相の形成の有無については X 線回折実験により簡易的に評価した。以上により高品質な BiFeO₃、Bi(Fe,Co)O₃ をある程度、安定的に作製する技術を確認することに成功した。本研究成果の一部は後述の論文番号 に該当する。

第2項目：高分解能 TEM および STEM をもちいた 1 原子分解能レベルの界面構造解析を行った。高分解能 TEM による構造解析には NY 州立大学の Bae 博士の協力のもと行われた。高分解能 TEM の明視野像から SrTiO₃ および LaSrMnO₃ と BiFeO₃ 界面は平滑で明瞭な原子置換を確認することはできなかった。また、膜厚が 30 nm の試料を用いて平行ナノビームにより構造解析を [100] および [011] の 2 方位から行ったところ、空間群 R3c に特有な回折パターンを得ることができた。界面に近い構造を調べるために膜厚が 3 nm の試料についても同様の実験を行ったところ、R3c に起因した回折パターンが僅かながらに観察された。しかし、回折パターンが明瞭でなかったため、今後は収差補正のある TEM 装置により高精度な構造解析を行い、界面での結晶対称性について正確に評価する必要があることがわかった。本研究成果の一部は後述の論文番号 に該当する。

第3項目：元素選択 XMCD 測定により界面磁の評価を行った。

その結果、BiFeO₃ 中の Fe 原子が強磁性的な履歴曲線を示すことがわかった。これは CoFe 金属層との界面に現れたと考えており、今後は種々の金属磁性層による元素選択 XMCD 測定を系統的に行うことにより界面磁性を起

源について明らかにできるものと考えられる。本成果は BiFe(Co)O₃ の磁化を増大させることが期待できる有用な予備的な成果であり、界面磁性の起源の解明後に論文投稿する計画となっている。また、XAS 測定の結果、界面に異相は形成してなく、高品質な界面が形成された試料であることが明らかとなった。

第4項目：界面の自発分極の評価を圧電応答顕微鏡および強誘電体テスターで行った。

分極反転電流量を増大させるため、電極面積は 20×20 μm とした。圧電応答顕微鏡のスイッチングスペクトロスコピーモードにより共振周波数と電圧との関係を調べたところ、0.4 V のとき共振周波数が反転することがわかった。この共振周波数の反転が自発分極の反転に起因しているかを調べるために、同じ電極を用いて強誘電体テスターで測定を行った。その結果、膜厚を 30 nm から 3 nm まで極薄化させても自発分極による反転電流をいずれも確認することに成功した。共振周波数の反転とほぼ同じ電圧で分極反転電流を確認したため、膜厚が 30 nm から 3 nm までのいずれの試料においても強誘電性を有していることが明らかとなった。従って、第3項で行った界面磁性の起源は BiFe(Co)O₃ の自発分極により界面磁性が誘起されていることが示唆された。

第5項目：第一原理計算をもちいた計算を行った。その結果、B サイトの Fe 原子がバンド構造に大きく影響を与えることが明らかとなった。これは、極薄膜で B サイトの Fe 原子が界面を形成することにより磁化の増大が期待できることを示唆している。

以上の 1~5 項目の実験により、高品質な試料を安定的に作製する条件を決定し、系統的な実験を行える環境が整い、界面磁性について有用な研究成果を得ることに成功した。また、研究の課題も明確となり今後、成長が期待できる萌芽を創出することができた。

第6項目：本成果の特許戦略

本課題の遂行により、新たな萌芽的研究成果として、極薄膜における特異な整流性を観測することに成功した。本成果は項目 1~5 の研究成果と併せて特許を出願した。

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6件)

Keita Sone, Hiroshi Naganuma, Masaki Ito, Takamichi Miyazaki, Takashi Nakajima, Soichiro Okamura, "100-nm-sized magnetic domain reversal by the magneto-electric effect in self-assembled BiFeO₃/CoFe₂O₄ bilayer films" Scientific Reports, 査読有, 5 巻, 2015, 9348.

DOI: 10.1038/srep09348

In-Tae Bae and Hiroshi Naganuma, "Evidence of rhombohedral structure within BiFeO₃ thin film grown on SrTiO₃." Applied Physics Express, 査読有, 8巻, 2015, 031501.

DOI: 10.7567/APEX.8.031501

Tomohiro Ichinose, Hiroshi Naganuma, Koki Mukaiyama, Mikihiro Oogane, and Yasuo Ando, "Preparation of monoclinic 0.9(BiFeO₃)-0.1(BiCoO₃) epitaxial films on orthorhombic YAlO₃ (100) substrates by r.f. magnetron sputtering" Journal of Crystal Growth, 査読有, 409巻, 2015, 18.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.044
Hiroshi Naganuma, Tomonose Ichinose, Husne. A. Begum, Seiya Sato, X. F. Han, Takamichi Miyazaki, In-Tae Bae, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, "Preparation of a heteroepitaxial La_xSr_yMn₂O₃/BiFeO₃ bilayer by r.f. magnetron sputtering with various oxygen gas flow ratios" AIP Advances, 査読有, 4巻, 2014, 087133.

DOI: 10.1063/1.4893998
Yoshihiro Takahashi, Kousuke Meguro, Hiroshi Naganuma, Nobuaki Terakado, and Takumi Fujiwara, "Multiferroic BiFeO₃ glass-ceramics: Phase formation and physical property" Applied Physics Letters, 査読有, 104巻, 2014, 221901.

DOI: 10.1063/1.4881138

Jun Miura, Takashi Nakajima, Hiroshi Naganuma, Soichiro Okamura, "Leakage current under high electric fields and magnetic properties in Co and Mn co-substituted BiFeO₃ polycrystalline films" Thin Solid Films, 査読有, 558巻, 2014, 194.

DOI: 10.1016/j.tsf.2014.03.046

〔学会発表〕(計10件)

永沼 博, "マルチフェロイックスを障壁材料としたトンネル接合素子の展望", セラミックス協会若手講演会, 岡山大学, 2015年3月17日, 岡山市(招待講演)

永沼 博, "ペロブスカイト BiFeO₃を用いたトンネル接合の伝導性", 『強誘電体障壁を有する Fe₄N 基トンネル接合素子の開発』第1回研究会, 東北大学電気通信研究所内, 2015年2月20日, 仙台市(招待講演)

永沼 博, "菱面体晶 BiFeO₃を障壁層としたトンネル接合素子", 第283回応用セラミックス研究所講演会「第4回材料構造講演会」, 東工大すずかけ台キャンパス内, 2015年1月23日, 横浜市(招待講演)

一ノ瀬 智浩, 永沼 博, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "BiFeO₃を障壁層に用いたトンネル接合の作製", 誘電体スピントロニクス研究会, 東北大学青葉山キャンパス電子電気情報・応物系2号館, 2015年1月5日, 仙台市(招待講演)

佐藤 聖也, 永沼 博, Bae In-Tae, 一ノ瀬 智浩, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "SrTiO₃[110]入射ナノビーム電子線回折による BiFeO₃ エピタキシャル膜の構造解析" 誘電体スピントロニクス研究会, 東北大学青葉山キャンパス電子電気情報・応物系2号館, 2015年1月5日, 仙台市

永沼 博, "BiFeO₃を障壁層としたマルチフェロイックトンネル接合素子", スピントロニクス研究会『最先端スピントロニクスと酸化物薄膜』, 東北大学さくらホール, 2014年12月12日, 仙台市(招待講演)

一ノ瀬 智浩, 永沼 博, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "BiFeO₃を障壁層に用いたトンネル接合の作製" 応用物理学会東北支部学術講演会, 東北大学青葉記念会館, 2014年12月4日, 仙台市

佐藤 聖也, 永沼 博, Bae In-Tae, 一ノ瀬 智浩, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "電子線回折を用いた BiFeO₃ エピタキシャル薄膜の結晶対称性評価", 応用物理学会東北支部学術講演会, 東北大学青葉記念会館, 2014年12月4日, 仙台市

一ノ瀬 智浩, 永沼 博, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "LaSrMnO₃/BiFeO₃ヘテロ接合の作製" 応用物理学会学術講演会, 北海道大学, 2014年9月18日, 札幌市

佐藤 聖也, 永沼 博, Bae In-Tae, 一ノ瀬 智浩, 大兼 幹彦, 安藤 康夫, "電子線回折による BiFeO₃ エピタキシャル膜の構造解析", 応用物理学会学術講演会, 北海道大学, 2014年9月17日, 札幌市

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: マルチフェロイックトンネル接合素子
および超高感度センサーデバイス

発明者: 永沼 博, 大兼 幹彦, 安藤 康夫,
一ノ瀬 智浩

権利者: 同上

種類: 特願

番号: 2014-245314

出願年月日: 2014年12月3日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

2014 年 Bi 系マルチフェロイック研究会,
主催, 東北大学青葉山キャンパス電子電
気情報・応物系 2 号館, 1 月 6 日, 仙台市
2015 年 誘電体スピントロニクス研究会,
主催, 東北大学青葉山キャンパス電子電
気情報・応物系 2 号館, 1 月 5 日, 仙台市

6 . 研究組織

- (1) 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