

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02292

研究課題名(和文) 垂直磁化マルチフェロイック構造の設計と電圧磁化制御

研究課題名(英文) Design of perpendicularly magnetized multiferroic

研究代表者

伊藤 満 (ITO, MITSURU)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：30151541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、垂直磁化した磁性体あるいはマルチフェロイック薄膜に電場を印加して、磁化反転を行うための、材料とデバイス構造を最適化するための基礎的知見を得ることを目的として、一連の実験を行った。アルミナ型、YMnO₃型マルチフェロイック材料に関してはドメイン構造、磁化特性、および室温での強誘電性に着目して材料探索を目的として薄膜合成をおこない、マルチフェロイック特性を調べた。強磁性体金属-強誘電体ヘテロ構造も作製して電場による磁化制御を行った。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted for the purpose of the materials design and structural design of the multiferroelectric device in order to control of their magnetization by the external electric field. First, thin films of the materials with γ -alumina-type structure were fabricated to investigate ferroelectric and ferrimagnetic properties. Ferroelectricity was confirmed for the all the prepared films. Secondary, ScFeO₃ film with YMnO₃-type structure, in magnetization is aligned along the perpendicular axis of the film, was fabricated for the first time. Perpendicular magnetization and ferroelectricity were confirmed at the room temperature. Multiferroic γ -alumina-type this films could be also prepared by the sole-gel and ALD technique.

研究分野：無機固体化学

キーワード：強誘電性 強磁性 フェリ磁性 薄膜 電圧制御 マルチフェロイック

1. 研究開始当初の背景

磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイックスが注目を集めて 20 年以上経過するが、多くの物質・材料は極低温でのみそのマルチフェロイックス特性が顕在化し、室温で動作する物質・材料は極めて限られている。このような状況を材料の観点から打破し、室温で動作する物質・材料・構造を材料分野から提案してゆく事は材料屋の指命であり、マルチフェロイックスのポテンシャルを世に知らしめることは極めて重要である。本研究では、薄膜法を利用して、磁化と電気分極の方向を制御して、磁場あるいは電場に対して電気分極と磁化が制御しやすい構造を作製して、その特性を調べる事を目的として、様々な実験を行った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、薄膜では面内に配向しやすい強磁性体の磁化を垂直磁化させることで、マルチフェロイックメモリーデバイスに応用するため際に材料が具備すべき基礎的特性とチューナビリティを調べる事にある。そのために、本研究では様々な材料を薄膜化してその磁化特性と誘電特性を調べた。

3. 研究の方法

磁性体薄膜として、強磁性金属、 κ アルミナ型マルチフェロイック、および、 $YMnO_3$ 型マルチフェロイックを対象として Pulsed Laser Deposition(PLD)法を用いてエピタキシャル薄膜を作製した。構造評価は、薄膜 X 線、STEM を用いて行った。また、特性評価は、SQUID、PPMS、VSM による磁化測定、PPMS と高温炉を用いた誘電特性、AFM による表面とトポ像観察、SPM による強誘電性の評価、強誘電測定装置による強誘電性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) はじめに

一般式 A_2O_3 あるいは ABO_3 で表記される κ アルミナ型強誘電体に関しては、 $A, B=Al, Cr, Ga, Fe, Rh, Sc, In$ をターゲットとして作製し、各種基板上に薄膜を作製した。基板としては、各方向の $Al_2O_3, SrTiO_3, SrLaAlO_4, CaLaAlO_4, YSZ, LaAlO_3, MgAl_2O_4, MgO$ を用いた。ま

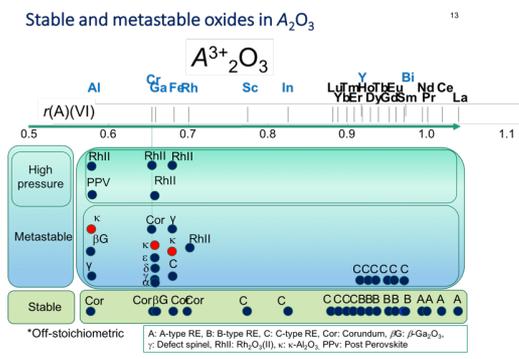


図1 薄膜で生成する安定相と準安定相

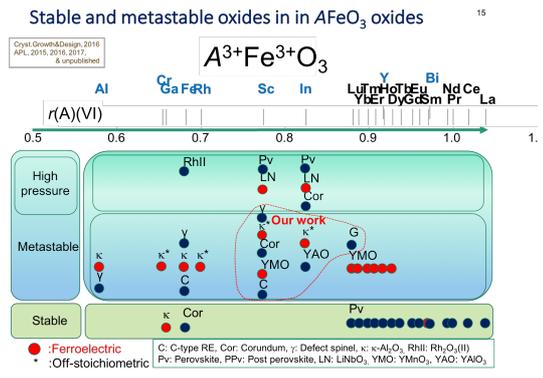


図2 薄膜で生成する $AFeO_3$ 安定相と準安定相

ず、成膜温度、酸素分圧を変化させて各種基板上に上記化合物を作製して、生成する相を調べた。その結果、図 1 に示すように、あるいは A_2O_3 薄膜で出現する相は、安定相としては κ アルミナ型、 βGa_2O_3 型、A および C 型希土類酸化物のみであるが、準安定相としては κ アルミナ型、 γ アルミナ型 (欠損スピネル型) 構造、 $Rh_2O_3(II)$ 、あるいは Ga_2O_3 および Fe_2O_3 の多型であることがわかった。一方、 $AFeO_3$ においては、安定相としてペロブスカイト、コランダム、 κ アルミナのみであるが、準安定相として κ アルミナ型、 γ アルミナ型、C 型希土類型、 $YMnO_3$ 型、 $YAlO_3$ 型、ガーネット型が生成することが判明した。また両系で得られた重要な知見として、5GPa 以上の高压で作製される準安定相は、薄膜では一つも得られず、生成相の領域には作製法に依存して明確な境界が存在することが判明した。これは、準安定相として生成する各種相のエネルギー的ヒエラルキーでは数十 meV 程度のエネルギー差が存在し、薄膜法による歪みと化学結合を利用した準安定相の固定化には明確なエネルギー的限界が存在することを意味している。図 1 と 2 で重要なのは、強誘電相は準安定相では κ アルミナと $YMnO_3$ 型、安定相ではペロブスカイトの計 3 つの構造、超高压相では $LiNbO_3$ 型のみであり、我々が強誘電体相として作製して研究できるのは上記の 3 つの構造であることが判明した。本研究では、マルチフェロイック相としてペロブスカイト型、 κ アルミナ型、および $YMnO_3$ 型相を対象として薄膜作製を行い、垂直磁化示す物質を探索することとした。

(2) κ アルミナ型強誘電体のマルチフェロイック特性

図 1、2 に示すとおり、 $A_2O_3, AFeO_3$ 系で出現する強誘電相は κ アルミナ型が一番数が多い。このため、このため、A 元素を変化させながら薄膜を作製して、結晶ドメイン構造と磁性、強誘電性を調べた。これに先だって、まず安定相として唯一存在する $GaFeO_3$ のマルチフェロイック特性を調べた。単結晶は、高压下のフローティングゾーン法で作製した。

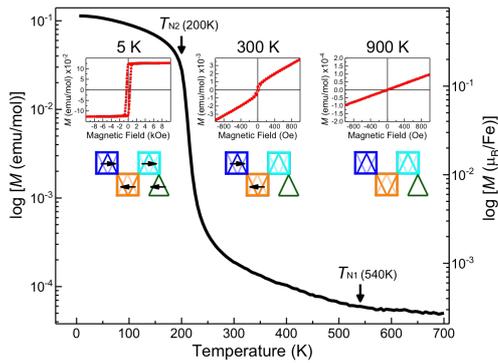


図3 GaFeO₃ 単結晶の磁化 ($H//a$) とスピンの整列

図3には磁気測定から決定した、GaFeO₃ 単結晶の磁気特性を示す(投稿予定)。この結果は、従来反強磁性転移温度 (T_N) が 200 K であると考えられてきたが、本研究では 2 つ(200 K, 540 K) 存在することが確認された。この結果は、文献1の $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対する結果と類似であり、鉄が占有する4つのサイトのうち、2組の鉄イオンの対が順次規則化することが明らかになった。これは、今後、 κ アルミナ型マルチフェロイックの磁性と強誘電性を制御するために必要な情報である。本研究結果を踏まえて、今後の研究での物質設計指針を立てることとした。

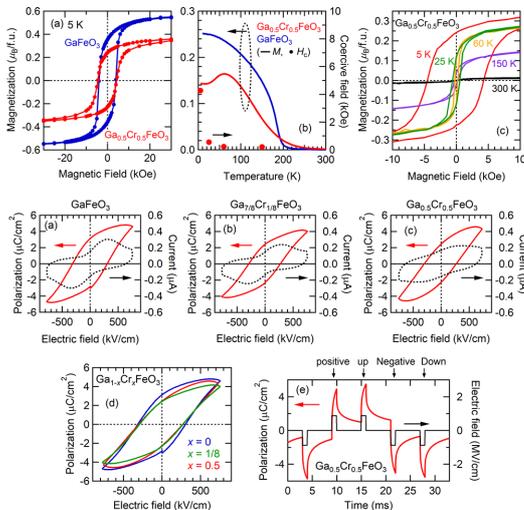


図4 GaFeO₃ 薄膜の磁性(上段)。GaFeO₃ 薄膜の室温での強誘電性(中段、下段)

図4はCrドープしたGaFeO₃ 薄膜の磁性と強誘電性を示しており、本系の薄膜作製においては、酸素分圧と堆積温度を最適化することにより、室温でも強誘電性を確認する事が可能となった。本実験では、作製した全ての $A\text{FeO}_3$ ($A=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Sc}, \text{In}$) 薄膜で室温で強誘電性を確認しており、本系が室温マルチフェロイックとして有望な候補物質であることを見いだした。なお、本研究成果の一部は未発表である。また、理論計算による強誘電性発現メカニズムを検討した結果、図4のCr置換系の実験から、理論計算の正当性を確

認する事ができた。

(3) κ アルミナ型強誘電体薄膜の組織

図5は得られた薄膜の断面TEM像を示す。STEM観察した $A=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}$ 系では全て、図5に示すドメイン構造が観察された。このドメイン構造は基板と試料薄膜の構造を反映しており、試料が変化してもドメイン構造幅は大きく変化しなかった。

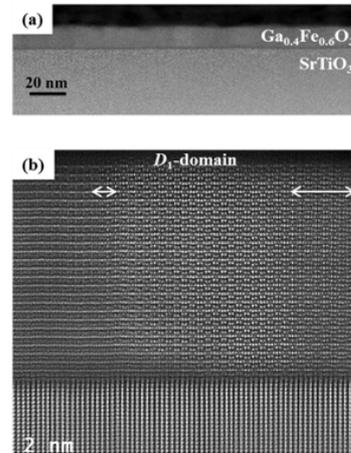


図5 GaFeO₃ 薄膜の断面STEM像

(4) YMnO₃ 型薄膜の磁性と強誘電性(未発表)

図2に示す準安定ダイアグラムの中で、ScFeO₃ は2種類の強誘電相、 κ アルミナ型とYMnO₃型が生成することを確認した。本研究では後者の強誘電性と磁性を確認することに成功した。図6はYMnO₃型ScFeO₃の断面STEM像を示す。

本研究から、YMnO₃型ScFeO₃はSTEM像から計算した分極値と実験値が良く一致することを確認した。なお、YMnO₃型ScFeO₃は垂直磁化を示すことが確認された。

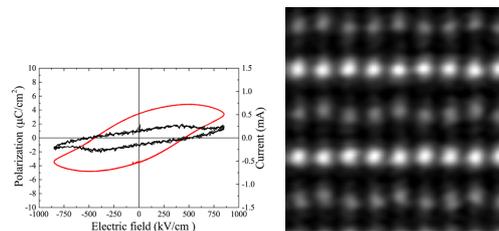


図6 YMnO₃ 薄膜の強誘電性(左)とSTEM像(右)

(5) 強誘電体/強磁性体ヘテロ接合系マルチフェロイック

文献(9)に示すとおり、強誘電体上に堆積させた垂直磁化金属多層膜の磁化を、電場印加による強誘電体の分極反転に伴う歪により方向転換できることを確認しており、ヘテロ接合系を用いた電圧磁化制御は、十分実現できることを確認した。

(6) 溶液法と ALD 法による薄膜作製

PLD 法以外で薄膜作製を行うことは応用上重要である。そこで本研究ではゾルゲル法と ALD 法を用いて薄膜作製を行った。その結果ゾルゲル法でも単結晶基板上に κ アルミナ型酸化物薄膜を作製できること、ALD 法で多結晶薄膜が作製可能であることを確認した。

(7) 終わりに

本研究では、電圧による磁化制御を達成するために重要な研究成果を得ることができた。特に本研究期間の最終年度である 3 年目に多くの重要な結果を得ることができたため、それらの多くは、未発表である。薄膜による準安定相のマルチフェロイック相の薄膜化とその普遍化、薄膜構造の評価、室温での強誘電性の評価、垂直磁化・強誘電体膜の作製と評価、金属強磁性体と強誘電体とのヘテロ接合構造と電圧磁化制御に関する基礎データ等、多くの科学的・工学的に重要な成果を得ることができた。今後、本研究成果をもとに多くの研究が派生的に生み出されるものと確信している。

引用文献

- ① García-Munõz, J. L.; Romaguera, A.; Fauth, F.; Nogués, J.; Gich, M.; Unveiling a New High-Temperature Ordered Magnetic Phase in ϵ -Fe₂O₃. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9705-9713.

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 25 件)

- (1) Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Takahisa Shiraishi, Akihiro Akama, Takenori Kiguchi, and Mitsuru Itoh, Ferroelectric and Magnetic Properties in Room-temperature Multiferroic Ga_xFe_{2-x}O₃ Epitaxial Thin Films, *Advanced Functional Materials*, **28** (2018) 1704789 査読有.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201704789>
- (2) Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Takuya Osakabe, Yosuke Hamasaki, and Mitsuru Itoh, Ferrimagnetism and Ferroelectricity in Cr-substituted GaFeO₃ Epitaxial Films, *Chemistry of Materials*, **30** (2018) 1436-1441 査読有.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00144
- (3) Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Takuya Osakabe, and Mitsuru Itoh, Chemical Tuning of Room-temperature Ferrimagnetism and Ferroelectricity in ϵ -Fe₂O₃-type Multiferroic Oxide Thin films, *Journal of Materials Chemistry C*, **5** (2017) 12597-12601 査読有.
<https://doi.org/10.1039/c7tc04363e>

- (4) Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, and Mitsuru Itoh, Control of Crystal-domain Orientation in Multiferroic Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃ Epitaxial Thin Films, *Applied Physics Letters*, **110** (2017) 212905 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4984211>
- (5) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Takahisa Shiraishi, Akihiro Akama, Takanori Kiguchi, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, Crystal Structure and Magnetism in κ -Al₂O₃-type Al_xFe_{2-x}O₃ Films on SrTiO₃(111), *Journal of Applied Physics*, **122** (2017) 015301 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4990947>
- (6) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Osami Sakata, and Mitsuru Itoh, Crystal Isomers of ScFeO₃, *Crystal Growth & Design*, **16** (2016) 5214-5222 査読有.
DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00770
- (7) Yosuke Hamasaki, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh, Evidence of Ferroelectricity in Ferrimagnetic κ -Al₂O₃-type In_{0.25}Fe_{1.75}O₃ Films, *Applied Physics Letters*, **109** (2016) 162901 査読有.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4964826>
- (8) 伊藤 満, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 非ペロブスカイト型酸化物強誘電体開発, セラミックス, **51** (2016) 661-665 査読有.
https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/51/10/51_10.html
- (9) Y. Shirahata, R. Shiina, D. L. González, K. J. A. Franke, E. Wada, M. Itoh, N. A. Pertsev, S. van Dijken, and T. Taniyama, Electric-field Switching of Perpendicularly Magnetized Multilayers, *NPG Asia Materials*, **7** (2015) e198 査読有.
doi:10.1038/am.2015.72

[学会発表] (計 37 件)

- (1) Mitsuru Itoh, Ferroelectricity Evolution Mechanism in κ -alumina-type Oxides, 14th RUSSIA/CIS/BALTIC/JAPAN Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF 2018) (2018).
- (2) 伊藤 満, 片山 司, 安井 伸太郎, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章祐, 森分 博紀, 小西 綾子, κ -アルミナ型マルチフェロイックスのドメイン構造と強誘電性, 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018).
- (3) Mitsuru Itoh, Cation Substitution Effect in Ferroelectric κ -Al₂O₃-type Oxides, Joint International Workshop of WFF & WFSM 2018 (2018).
- (4) Mitsuru Itoh, Cation Substitution Effect in Ferroelectric κ -Al₂O₃-type Oxides, Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2018 (Ferro2018) (2018).
- (5) 安井 伸太郎, 片山 司, 濱寄 容丞, 谷山 智康, 小西 綾子, 森分 博紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 木口 賢紀, 伊藤 満, κ -Al₂O₃

型強誘電体/フェリ磁性体のドメイン構造と分極反転阻害の可能性, 2018 年強的秩序とその操作に関する第 6 回研究会 (2018).

- (6) Mitsuru Itoh, Coordination Engineering for New Ferroelectric Oxides: Unconventional Recombination of Cation-Oxygen Bonds During Polarization Switching, 18th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (2017).
- (7) 伊藤 満, 片山 司, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 森分 博紀, 小西 綾子, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 濱寄 容丞, κ -アルミナ型酸化物強誘電体の構造と強誘電性, 日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017).
- (8) 小西 綾子, 小川 貴史, Fisher Craig A.J., 桑原 彰秀, 森分 博紀, 片山 司, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 濱寄 容丞, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム (2017).
- (9) Mitsuru Itoh, Ferroelectricity in κ -Al₂O₃-type (A,Fe)₂O₃ (A=Al, Ga, Fe, Rh, In, Sc, and In) Multiferroic Oxides, IMF 2017 (2017).
- (10) 越阪部 拓也, 片山 司, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, マルチフェロイック GaFeO₃ 薄膜の磁気及び強誘電性特性への Cr 置換効果, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).
- (11) Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tsukasa Katayama, Takuya Osakabe, Tomoyasu Taniyama, Ayako Konishi, and Hiroki Moriwake, Ferroelectricity and Magnetic Properties in κ -Al₂O₃-type Oxide, 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017) (2017).
- (12) 伊藤 満, 濱寄 容丞, 片山 司, 越阪部 拓也, 安井 伸太郎, 谷山 智康, κ -Al₂O₃ 型 (A,Fe)₂O₃ (A=Al,Ga,Fe,Sc,Rh,In) 酸化物の強誘電性と磁性, 日本物理学会第 72 回年次大会 (2017).
- (13) Mitsuru Itoh, Oxide Isomers: Phase Control of Oxide Thin Films by PLD, International Mini-workshop on "Novel Materials Research" (2016).
- (14) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満, κ -Al₂O₃ 型鉄基酸化物の強誘電性と分極反転, 第 6 回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会 (2016).
- (15) 越阪部 拓也, 濱寄 容丞, 片山 司, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, ε -Fe₂O₃ 薄膜の構造と磁気特性への Rh 置換効果, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016).
- (16) 片山 司, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 伊藤 満, マルチフェロイック Ga_xFe_{2-x}O₃ 薄膜の磁気誘電特性, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016).

- (17) Mitsuru Itoh, Oxide Isomers: Phase Control of Oxide Thin Films by PLD, EMN Collaborative Conference on Crystal Growth (EMN 3CG 2016) (2016).
- (18) 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 清水 莊雄, 小西 綾子, 森分 博紀, 伊藤 満, κ -Al₂O₃ 型酸化物の強誘電性, 誘電体・磁性体若手 夏の学校~強的秩序材料のマルチプローブ計測に関わる最先端技術~ (2016).
- (19) 伊藤 満, 準安定 ABO₃ の相制御と電気・磁気特性, 東大物性研究所短期研究会「第 1 回固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の現在と未来」(2016).
- (20) Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Ayako Konishi, and Hiroki Moriwake, Design of New Tetrahedral Ferroelectric System. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM) (2015).
- (21) Mitsuru Itoh, Oxide Engineering: a cross between Physics and Chemistry, 8th Regional Conference on Chemical Engineering (RCChE 2015) (2015).
- (22) Mitsuru Itoh, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Hiroki Taniguchi, Strategy for the Design of New Ferroelectric Materials: from Conventional Octahedral System to Novel Tetrahedral System, 14th Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2015) (2015).
- (23) 韓 業飛, 濱寄 容丞, 安井 伸太郎, 谷山 智康, 伊藤 満, AlFeO₃ エピタキシャル薄膜における抵抗スイッチング特性および負性抵抗現象, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015).

[図書] (計 1 件)

- (1) Mitsuru Itoh, Wiley-VCH, Structures and Properties of Dielectrics and Ferroelectrics (Handbook of Solid State Chemistry), (2017) 643-664.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○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
<http://www.msl.titech.ac.jp/~itohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 満 (ITO, Mitsuru)
東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号：30151541

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

安井 伸太郎 (YASUI, Shintaro)
東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
研究者番号：40616687

谷山 智康 (TANIYAMA, Tomoyasu)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授
研究者番号：10302960

濱寄 容丞 (HAMASAKI, Yosuke)
防衛大学校・助教

森分 博紀 (MORIWAKE, Hiroki)
日本ファインセラミックスセンター・主幹
研究員
研究者番号：40450853

片山 司 (KATAYAMA, Tsukasa)
東京大学・理学部化学科・助教
研究者番号：50784617