

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360138

研究課題名（和文）電界によるスピン制御のための新規室温強磁性・強誘電性共存物質群の開拓

研究課題名（英文）Development of novel materials with room temperature-ferromagnetism and ferroelectricity for electric field-control of spin

研究代表者

五味 学 (GOMI MANABU)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：80126276

研究成果の概要（和文）：産業の基幹材料である磁性材料の特性を電圧によって制御でき、省エネルギーに資する可能性を持つ磁気と誘電的性質が共存した材料の開発を行った。その結果、室温で磁気と誘電性を持つ新たな材料の作製条件を明らかにするとともに、電圧による磁気特性の制御に有望な新たな二種類の物質群の薄膜成長に成功した。また、大きな磁気異方性を持った材料では、磁気特性の制御に圧電性も利用できる示唆を得た。

研究成果の概要（英文）：Oxide materials exhibiting simultaneously magnetic and dielectric properties have been investigated. These potentially allow us to control the magnetic properties of magnetic materials which is a core in industry, using not magnetic but electric field. By this experimental study, preparation conditions of novel materials showing magnetism and dielectric properties at room temperature was found and thin films of new two type materials were successfully grown as candidates promising control of magnetic properties using electric field. It was also shown that piezoelectricity may be available to the control of magnetic characteristics of materials with a large magnetic anisotropy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：磁性材料

科研費の分科・細目：電気電子工学・5102

キーワード：マルチフェロイクス、電気磁気効果、ペロブスカイト酸化物、層状酸化物、電界誘起磁性

## 1. 研究開始当初の背景

強磁性・強誘電性共存（マルチフェロイクス）材料は、電界により強磁性材料の磁気特性や磁化反転を制御できる可能性を秘めており、コイルレス超小型化、省電力化磁気デバイスに不可欠な夢の材料である。特に最近では、これらの材料では電圧による高速スピン反転が可能のため、次世代メモリーとして期待される MRAM の記録時における大幅な低

消費電力化のキー材料の一つとしても注目されている。また、電気（分極）と磁気（磁化）の強い結合を利用した全く新しい機能性を持つマイクロ波、センサー材料開発も国内外において研究が盛んに行われている。

その研究対象物質は既存の強磁性強誘電体（BiFeO<sub>3</sub>, BiMnO<sub>3</sub>, YMnO<sub>3</sub>, 等）に加え、最近では BiCoO<sub>3</sub>, DyMnO<sub>3</sub> やダブルペロブスカイト等の新材料(e.g. T.Kimura et al., Nature, 426,

55 (2003))や室温以上にキュリー温度を持つ強誘電性ペロブスカイト相 ( $\text{BaTiO}_3$ , PZT) と強磁性スピネル相 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 等) の複合材料 (e.g. H. Zheng et al., Science, 303, 661 (2004)) に広がっている。しかし、これら材料の多くは、強磁性・強誘電性共存温度が室温以下であったり、マクロな応力を介しての弱い電気・磁気結合を利用するため電気磁気効果は微弱であるのが現状である。このため、スピンドバイスへの応用には室温で磁性・誘電性の強い結合を持つ新規物質の開発が強く望まれていた。

筆者らは、これらを打破するため、室温で大きな電気磁気結合を示し作製が容易な新たな複合材料系の研究過程で、Pb-Fe-Ti-O 物質群中に室温で強磁性と強誘電性の共存を示唆する新しい結晶相を見出し、これらを含む、スピン軌道相互作用の大きなイオン ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 等) と酸素を介しこれらのイオンと強く相互作用する低対称結晶場中の  $\text{Fe}^{3+}$  から構成されている物質群では、室温で大きな電気・磁気結合を示す可能性が極めて大きく、既存材料の枠を超えた全く新しい材料群を開拓可能であるとの着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、Fe を含む中心対称性を欠いた構造を持つ酸化物結晶を基本物質として、室温で強磁性・強誘電性 (圧電性) の共存および巨大な電気・磁気結合を示す新たな材料系を開拓し、その物性を明らかにするとともに、これらを応用した電圧による高速なスピン制御を実現・検証することにある。このため、新しい単相材料の作製条件 (酸素欠損、等)、相図および結晶構造との相関を探るとともに、イオン置換による磁性および誘電性の制御により、室温での強磁性、強誘電性発現条件および電気・磁気結合の強度を明らかにする。また、室温強磁性・強誘電性共存、それらの結合の発現機構を明らかにする。これにより、磁気応用の飛躍的発展をもたらす電界によるスピン制御への道を開拓する。

## 3. 研究の方法

大きな電気磁気結合を示す物質群の開拓のため、上記の着想を指針として、(1)  $\text{PbTiO}_3$  ペロブスカイト酸化物強誘電体への Fe の固溶体、(2) 誘電および強磁性ユニットを結晶内に含む新規結晶、(3) Bi-Fe-Ti-O 系層状酸化物および (4) スピン軌道相互作用による大きな結晶磁気異方性を示す  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  圧電体を選択し、室温で誘電性と磁性の共存する条件を誘電測定および磁気測定により明らかにするとともに、共存物質を合成した。作製には、(1) では異相の生成を防ぐため、錯体重合法、(2) ではセラミックス固相反応法を用い、(3)、(4) ではその有望性を

考慮して、高電界の印加可能な薄膜を化学溶液堆積法、マグネトロンスパッタ法、パルスレーザー堆積法を用いて作製した。誘電性、磁性は誘電率の温度測定、P-E 特性、M-H 特性、およびメスバウアー測定により評価した。

## 4. 研究成果

### (1) ペロブスカイト系マルチフェロイック酸化物の開発

#### ①新規ペロブスカイト $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の作製と物性評価

錯体重合法を用いて重合条件、焼結温度、時間、雰囲気ガスを精査し単相試料の得られる条件を明らかにした。その結果、X線回折からは、 $x=0.3$ 以上ではPb六方晶フェライトの顕著な生成が観測された。これは $\text{Fe}^{3+}$ が安定なため、ペロブスカイト構造のB位置には完全には入らなかったことによる。また六方晶フェライトの生成を反映して $x$ の増加と共に、磁化が増大し大きな保磁力を持つ磁化曲線が観測された。同物質については単相で得られ磁性を示す国外での報告があるが、これらの結果は既報告が誤りであることを示唆する。

#### ② $\text{Pb}_{1-x/2}\text{Ce}_{x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の作製と物性評価

ペロブスカイト構造に $\text{Fe}^{3+}$ を取り込むため、電荷補償用に $\text{Pb}^{2+}$ を $\text{Ce}^{4+}$ で置換した試料を作製し、異相の生成と物性を評価した。その結果、 $x$ の増加と共に結晶対称性が変化し、 $x=0.2$ 以上では正方晶から斜方晶に変化し $x=0.3$ までは六方晶フェライトの生成が抑制されることが明らかとなった。強誘電キュリー温度は $\text{PbTiO}_3$ の $490^\circ\text{C}$ から $x=0.3$ の $100^\circ\text{C}$ まで低下するが、 $x=0.3$ では大きな分極ヒステリシスが観測された。一方、 $x=0.2, 0.3$ の試料は室温で強磁性を示す磁化曲線を持ち、そのキュリー温度も $230^\circ\text{C}$ 以上の高い値を示した。これによりこの物質が室温強磁性・強誘電性を有することが初めて明らかとなり、この系がスピン制御のための強磁性・強誘電性共存物質として有望であることがわかった。薄膜化による電気磁気結合の探査が次の課題である。

#### (2) 強磁性・強誘電性機能ユニットを持つ結晶材料の創製

歪を介した電気磁気結合には、界面での機械的結合が大きな役割を果たすが、バルク材料ではこれらは作製条件 (特に熱処理温度) や二つの相の熱物性における整合性、構造的安定性、二相の固溶性に左右される。特に、マイクロクラックや界面での固溶体形成は歪の伝達に致命的な損失を与える。これらを回避するため、結晶構造内に強磁性と強誘電性の機能ユニットを持つ全く新しいコンセプトの複合体を考えた。図1はその実現の可能性を与える結晶  $\text{Ba}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  の単位胞 (単斜晶、空間群  $\text{C2/m}$ ) を示す。この結晶

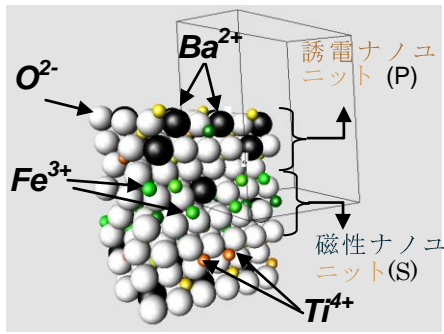


図 1  $\text{Ba}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  の単位胞

はペロブスカイト構造類似の層 (P) とスピネル構造類似の層 (S) が交互に積層されたもので、磁性には (S)、誘電性には (P) が主に寄与する。単一物質であるがそれぞれの機能が分離している点で原子レベルで積層された複合体とも見なせる。この物質は室温でフェリ磁性を示し、キュリー温度 400 K を持つことを初めて明らかにした。また、この結晶への意図的な欠陥生成やイオン置換に対する結晶学的安定性を評価した結果、Fe 位置での欠損は結晶を安定化し懸念される六方晶フェライトの生成を抑制できると共に電気抵抗率を増大させることを明らかにした。これらは強誘電性発現のためのイオン置換に対する情報を与えるものである。結晶が中心対称性を持つため、現状では比較的高い誘電率 30 を示すものの強誘電性は示さないが、この組成近傍には類似構造物質群があり、イオン置換による結晶歪の導入により強磁性・強誘電性共存も期待される。

### (3) 新規層状物質 $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ の薄膜合成と磁性・誘電性共存状態の探査

強誘電性と強磁性の共存の可能性を持つ新たな物質群として Bi 層状酸化物を取り上げ、これらの薄膜を①化学溶液堆積法および②スパッタ法により作製し、その作製条件と基本的磁気・誘電特性を明らかにした。

①では、硝酸塩の水溶液を用いたスピコートにより、図 2 に示すように、 $m=9$  までの多量の Fe を含む(001)エピタキシャル膜が STO(100)基板上に作製できることを初めて明らかにした。また、この手法の特徴である組成ずれがないことを利用して、Fe を  $^{57}\text{Fe}$  同位体で完全に置き換えた  $m=8, 9$  エピタキシャル膜を作製し、内部転換電子メスバウアー測定により、 $m=9$  の薄膜は約 310 K にネール温度を示しスピン軸が[001]軸と約  $60^\circ$  をなす反強磁性磁気秩序を持つことを世界で初めて見出した (図 3)。このことは、室温に強誘電性・反強磁性共存を示し、電界によるスピン制御の可能性を持つ新材料を合成できたことを示す重要な結果である。

②では、スパッタ法によりエピタキシャル薄膜合成を行い、磁気秩序の高温化のための

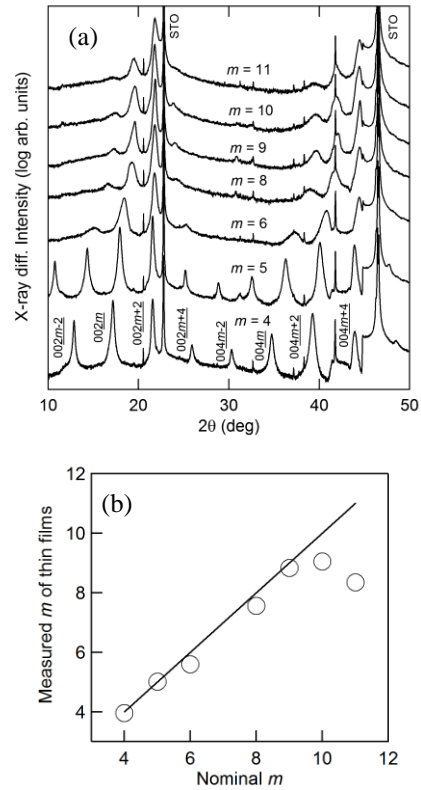


図 2(a)膜の $\theta$ -2 $\theta$ スキャン、(b)仕込み値に対する作製した膜の m 値

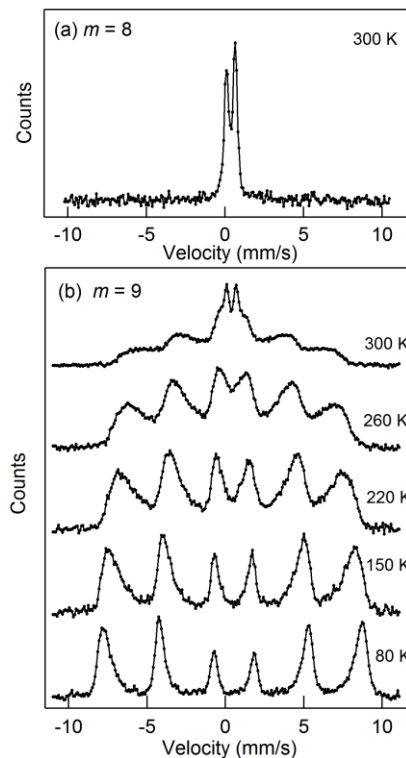


図 3  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  エピタキシャル薄膜の内部転換電子メスバウアースペクトル

多量のFe置換 ( $m > 8$ ) 条件、および異なる結晶面のエピタキシャル成長を達成する条件、

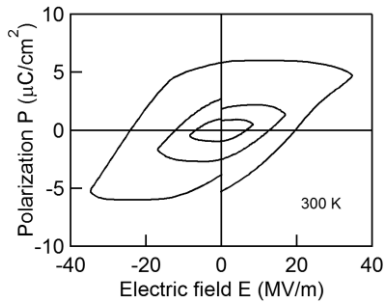


図 4 m=10 膜の室温における分極曲線

電界制御に向けた薄膜の電気特性の探査を行った。その結果、SrTiO<sub>3</sub>(100), (110)基板上にそれぞれ400℃以上で良好なエピタキシャル成長が起こるが、(110)STO基板には(100)と(010)面方位が混在してエピタキシャル成長すること、また、m=10の(001)エピタキシャル薄膜では図4に示すように室温で約5 μC/cm<sup>2</sup>の残留分極を持つ分極曲線を示すことを明らかにした。これらは、室温で強誘電性と磁気秩序の共存した新たな材料を工業的手法であるスパッタ技術により作製できることを意味し、デバイス化への一歩として評価できる。この物質の薄膜上に交換結合強磁性膜を形成することにより、電気磁気結合を利用して電界によるスピン制御を行うことが初めて可能になる。

(4) 新たな強磁性・圧電性共存物質 Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の薄膜合成と磁性・圧電性共存状態の探査

室温で強磁性と圧電性の共存が期待される酸化物 Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の薄膜を初めて作製することを試み、薄膜の配向制御を含め、磁気的特性を明らかにした。その結果、SrTiO<sub>3</sub>(111)およびY安定化 ZrO<sub>2</sub> (YSZ) (001)基板上にキュリー温度の最も高いと予想される x=1.4 の Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (010) 薄膜をエピタキシャル成長させることに初めて成功した (図5)。バルク体では結晶の c 軸に対し a, b 軸共に磁気的な

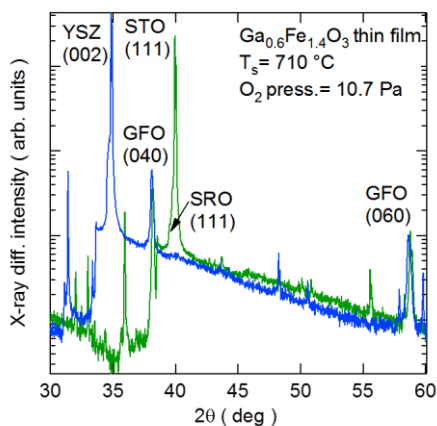


図 5 STO(111)およびYSZ(001)基板上にエピタキシャル成長した GFO 膜のθ-2θ スキャン

困難軸であり極めて強い結晶磁気異方性を示すことが知られているが、STO(111)基板上の(010)薄膜は、図6に示すように、a-c 軸間に全く磁気異方性を示さないという新たな知見が見出され、その原因として、エピタキシャル応力が関与しているものと推察した。このことは、この物質では格子歪が磁性に大きく関与することを示すもので、電界により発生した圧電性歪を利用してスピン異方性の制御の可能性を示唆している。

また、磁気異方性の制御を目的に、新たに Co<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>を置換したGFOを作製し、少量の置換が結晶の異方性に大きく影響することを見出した。この結果は、Co<sup>2+</sup>の持つ磁気的な異方性が格子歪を介して影響される可能性を示唆するもので電界によるスピン制御に大きな意義を持つ。

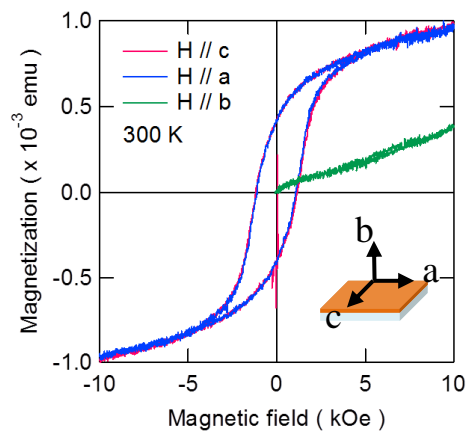


図 6 SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(111)上に成長した Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>1.4</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル膜の磁化曲線

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 18 件)

- ① Y. Shimizu, M. Gomi, K. Yamaguchi, T. Yokota, K. Mibu, Preparation and magnetic properties of Bi<sub>m+1</sub>Fe<sub>m-3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3m+3</sub> thin films with magnetic order above room temperature, Thin Solid Films, 査読有, in press, 2011
- ② K. Yamaguchi, M. Gomi, Y. Shimizu, T. Yokota, Sputter-epitaxy and electric properties of multiferroic Bi<sub>m+1</sub>Fe<sub>m-3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3m+3</sub> thin films, Thin Solid Films, 査読有, in press, 2011
- ③ S. Kito, T. Yokota, S. Murata, Y. Tsuboi, and M. Gomi, Electric field Induced Resistance Change of SrFeO<sub>2.5-x</sub> Film, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読

- 有, Vol. 8, 2010, 346-348
- ④ T. Yokota, S. Kito, S. Murata, M. Gomi, Preparation and magnetic properties of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $x=0.25-0.5$ ) using RF magnetron sputtering optimized through sputtering plasma analysis, Vacuum, 査読有, Vol. 84, 2010, 663-665
- ⑤ 五味 学, 強磁性・強誘電性共存複合材料, 日本磁気学会誌「まぐね」, 査読なし, Vol. 4, 2009, 172-179
- ⑥ K. Shono, H. Kawano, T. Takeshi, and M. Gomi, Appl. Phys. Effect of Electron Injection at the Pt-interface on a Bipolar Resistance Switching Device with  $\text{Ta/Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$  Structure, Express, 査読有, Vol. 2, 2009, 071401-1~071401-3
- ⑦ T. Yokota, S. Murata, T. Kuribayashi, and M. Gomi, Magnetic and magneto-dielectric properties of magneto-electric field effect capacitor using  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 116, 2008, 1204-1207  
[学会発表] (計 51 件)
- ① K. Yamaguchi, Y. Shimizu, T. Yokota, and M. Gomi, Sputter-epitaxy and electric properties of multiferroic  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  thin films, Int. Conf. of AUMS, 2010年12月6日, Jeju Island (Korea)
- ② Y. Shimizu, K. Yamaguchi, T. Yokota, K. Mibu, and M. Gomi, Preparation and magnetic properties of  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  thin films with magnetic order above room temperature, Int. Conf. of AUMS, 2010年12月7日, Jeju Island (Korea)
- ③ 山口恭平、清水雄佑、横田壮司、五味 学、マルチフェロイック  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  スパッタ薄膜の作製と物性評価、平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2010年12月18日、名城大学(名古屋市)
- ④ 服部隆志、長谷川真大、J. Yan、横田壮司、五味 学、 $\text{BiFeO}_3$  スパッタ膜の構造とリーク特性、平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2010年12月18日、名城大学(名古屋市)
- ⑤ 清水雄佑、山口恭平、五味 学、横田壮司、壬生 攻、マルチフェロイック  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  薄膜の磁氣的性質、第 34 回日本磁気学会学術講演会、2010年9月7日、つくば国際会議場(茨城県)
- ⑥ 山口恭平、清水雄佑、五味 学、横田壮司、スパッタリング法による  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  膜のエピタキシャル成長、第 34 回日本磁気学会学術講演会、2010

- 年 9 月 7 日、つくば国際会議場(茨城県)
- ⑦ 清水雄佑、山口恭平、五味 学、横田壮司、化学溶液法による  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  薄膜の作製と磁気特性、平成 21 年度東海支部学術研究発表会、2009年11月28日、名古屋大学(名古屋)
- ⑧ 清水雄佑、山口恭平、五味 学、横田壮司、化学溶液堆積法による  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  薄膜の作製と磁性・誘電性、第 33 回日本磁気学会学術講演会、2009年9月14日、長崎大学(長崎)
- ⑨ M. Gomi, Advanced magnetoelectric materials with magnetic and dielectric nano-blocks、第 33 回日本磁気学会学術講演会、2009年9月13日、長崎大学(長崎)
- ⑩ 鈴木和貴、五味 学、横田壮司、 $(\text{Pb}, \text{Ce})(\text{Fe}, \text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  における強磁性・強誘電性、平成 20 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2008年12月6日、名古屋工業大学(名古屋市)
- ⑪ 鈴木和貴、五味 学、横田壮司、 $(\text{Pb}, \text{R})(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$  ( $\text{R}=\text{Ce}, \text{La}$ ) における強磁性・強誘電性、第 32 回日本磁気学会学術講演会、2008年9月15日、東北学院大学(多賀城市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

五味 学 (GOMI MANABU)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：80126276

### (2) 研究分担者

横田 壮司 (YOKOTA TAKESHI)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：10402645

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：