

平成 22 年 4 月 20 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760474

研究課題名（和文）価数制御による室温強磁性・強誘電性マルチフェロイック薄膜の創成

研究課題名（英文）Fabrication of coexistence of ferromagnetic and ferroelectric at room temperature by controlling valence of ion

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）：

反強磁性体である  $\text{BiFeO}_3$  の B サイトの価数を制御することで局所的なフェリ磁性配列を実現し、室温以上で強磁性・強誘電性を兼備したマルチフェロイック物質を創成することに成功した。また、スピントロニクスとの融合を図るため、膜厚の制御性の高いスパッタ法により極薄膜試料の作製に取り組んだ。厚さが 100 nm 程度の単相薄膜試料の作製に成功し、数 nm 程度まで極薄化する目処を立てることができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we demonstrated that by controlling the valence of ion at B-site in  $\text{BiFeO}_3$  of antiferromagnetic material can be realized coexistence of ferromagnetic and ferroelectric above room temperature. Next, in order to prepare the very thin film for use as spintronics application such as spin-filter, we prepared the films by sputtering instead of chemical solution deposition method which can not prepare a few nano-meter films. Finally, we successfully prepared high quality epitaxial single-phase-films with thickness of 100 nm onto  $\text{SrTiO}_3(001)$  single crystal substrates using sputtering method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造、機能材料

キーワード：ビスマスフェライト、薄膜、マルチフェロイックス、強誘電性、反強磁性、自発磁化、コバルト、置換型

## 1. 研究開始当初の背景

$\text{BiFeO}_3$  は強誘電性と磁気秩序(反強磁性)を室温以上で兼備した稀なマルチフェロイ

ック物質である。 $\text{BiFeO}_3$  は  $90\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の高い自発分極値を有することが第一原理計算から予測されており、実際に薄膜試料

では  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  前後の高い残留分極値が報告されている。論文検索ツールである Scitation(<http://scitation.aip.org/>) により「BiFeO<sub>3</sub>」および「films」が表題に記載されている論文のみを検索した結果、これまで投稿された論文(92 報)の内、約 95%は 2003 年以降のものであることから、最近の BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の注目度の高さがわかる。しかし、殆どは強誘電性に関する論文であり、磁性に関する研究報告はかなり少ない。それは、良好な強誘電性( $P_s=100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )に比べて、スピンの傾きが僅かに傾いているとはいえ BiFeO<sub>3</sub> は反強磁性体であるため、自発磁化は殆ど無く、透磁率は低く、磁性材料としての魅力があまり無いことに因る。また、R.Rameshらのグループは室温において反強磁性体の磁区と強誘電体の分域には磁気-電気効果(Magneto-Electric effect: ME効果)があることを顕微鏡をもちいた極微領域観察実験により報告している。しかし、巨視的には申請者を含む多くの報告で明瞭な ME効果を観測できていない。これは、BiFeO<sub>3</sub> が反強磁性体であるため巨視的には磁気特性の変化を検出できないことに起因している。申請者は自発磁化を有する成分が含まれた BiFeO<sub>3</sub> が作製できれば巨視的にも ME効果が顕著に現れるのではと考えている。平成 18-19 年度に申請者は若手研究(スタートアップ No.18860070)の助成を受けており、成果の一部として下記のことを明らかにした。BiFeO<sub>3</sub> 薄膜は作製時の熱処理温度が高いときに自発磁化が得られることがわかった。自発磁化の発現は、高温熱処理時の酸素欠損により生成した電子を補償するために、本来 3 価であるはずの Fe が 2 価となり局所的に 2 価と 3 価が混在したため、局所的なフェリ磁性配列が誘起されたことが原因であると申請者は推察している。実際に、X線吸収分光(XAS)測定により複数の試料を評価したところ、磁気特性と Fe の価数にはある程度の因果関係があることがわかっていて、一方、高温熱処理するとリーク電流密度が高くなり、室温では強誘電性を観測することができなくなった。これは、酸素欠損により生じた電子を補償するために 2 価の Fe が生成することを既に述べたが、Fe は本来 2 価より 3 価の方が安定なため、十分に補償しうるだけの 2 価の Fe が生成せずに電子が完全に消滅していないことに因ると申請者は推察している。従って、申請者は 2 価を取り得る 3d 遷移金属元素を Fe サイトと置換することによりリーク電流密度を低減できると考え、各種 3d 遷移金属元素(Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu)を BiFeO<sub>3</sub> 薄膜に添加したところ、Mn, Co, Cu 添加ではリーク電流が劇的に低減し、室温でも強誘電性が測定

できるようになった。さらに、Mn, Co, Cu 添加により飽和磁化が増大しており、結果として Mn, Co, Cu を添加して高温で熱処理することにより室温以上で強磁性・強誘電性を兼備した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を得ることに成功した。しかし、添加量は 5 at% とかなり微量であるため、置換量などを系統的に変化させる必要がある。また、自発磁化の発現は Co 微粒子が析出していることも考えられるため、透過型電子顕微鏡、光学的手法により置換構造を調べる必要がある。

## 2. 研究の目的

以上の背景をもとに、本研究ではペロブスカイト型反強磁性体である BiFeO<sub>3</sub> の B サイトの価数を制御することで局所的なフェリ磁性配列を実現し、室温以上で強磁性・強誘電性を兼備したマルチフェロイック物質を創成することである。

## 3. 研究の方法

H20 年度は、試料作製に化学溶液堆積法をもちいた。この方法は簡便に組成を変化させた実験ができるため、組成とマルチフェロイック特性の系統的な評価を行う上で湯意義である。H21 年度は、スパッタ法をもちいて試料作製を行った。スパッタ法は 1 nm 以下の膜厚制御性を有しているためスピフィルター等の素子化に有効な製膜方法である。次に、本研究はマルチフェロイック物質である BiFeO<sub>3</sub> を取り扱うため、評価すべき物性の種類が多い。そこで、これまでの共同研究で培ってきた協力関係を生かし、複数の研究機関に測定依頼もしくは評価装置を借りて研究を遂行する予定である。具体的には、透過型電子顕微鏡(TEM)による極微構造観察、振動試料型磁力計(VSM)および超伝導量子干渉計(SQUID)による磁性評価を各研究機関と協力しておこなった。

## 4. 研究成果

本課題はペロブスカイト型反強磁性体である BiFeO<sub>3</sub> の B サイトの価数を制御することで局所的なフェリ磁性配列を実現し、室温以上で強磁性・強誘電性を兼備したマルチフェロイック物質を創成することである。図 1 に示すように、BiFeO<sub>3</sub> の B サイトにある Fe を Co で置換することによる自発磁化の発現に注目して研究を進めた。H21 年度は、自発磁化の発現が Co 不純物の影響でないことを確かめるために、高分解能透過型電子顕微鏡観察実験を行った。(図 2)その結果、Co 関係の異相は形成しておらず、自発磁化の発現は Co の B サイト置換により局所的なフェリ磁性が現れている可能性が高いことがわかった。これらの成果は高い評価を受けて、4 つ

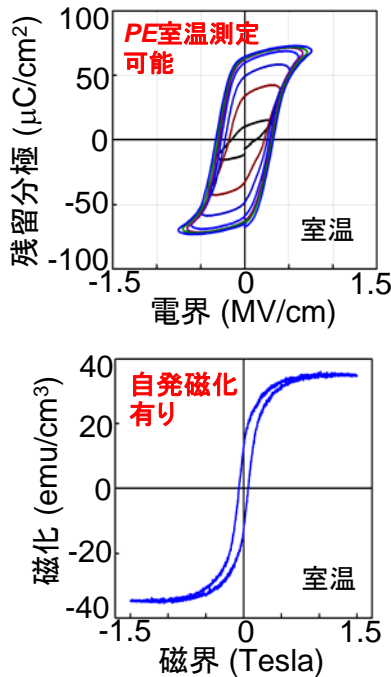


図 1 Co-BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の強誘電性および磁気特性

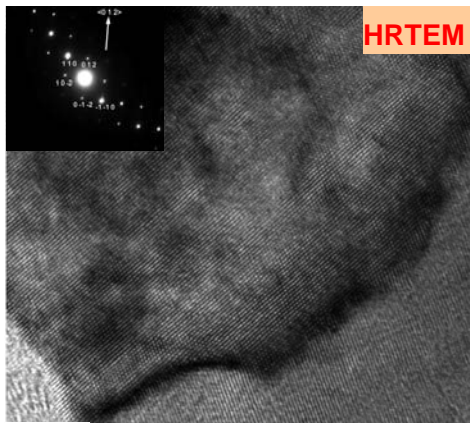


図 2 Co-BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の高分解透過型電子顕微鏡像

の国内外の招待講演を行った。次の課題として、極薄膜の試料を作製し、スピントロニクスとの融合を検討し、実用的な価値を高める必要性が挙げられる。平成 21 年度にスパッタ装置をもちいて極薄試料の作製を既に開始した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合粉末を焼結させたターゲットをもちいて SrTiO<sub>3</sub>(001) 単結晶基板上に製膜した。その後、大気中で 600°C の熱処理を行うことによりエピタキシャル膜が得られていることが X 線回折実験によりわかった。また、図 3 に示すように、SrTiO<sub>3</sub> 基板との界面付近を高分解能投下型電子顕微鏡により詳細な観察実験を行ったこと、歪みが殆ど無くエピタキシャル成長し

ていることが明らかとなった。現時点での試料の膜厚は 100 nm と目的の数 nm 厚さの試料

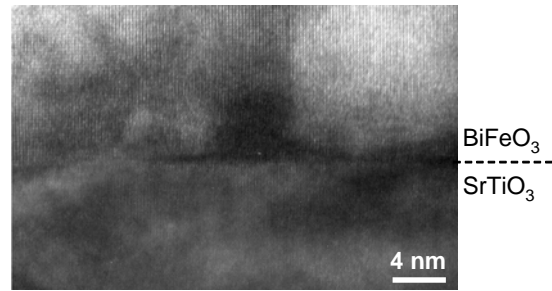


図 3 SrTiO<sub>3</sub>(001) 単結晶基板上に成長した BiFeO<sub>3</sub> エピタキシャル膜の界面構造

ではないが、界面構造が綺麗であったことから、数 nm 程度まで薄くしても問題が無いことが示唆される。以上のように平成 21 年度内に単相エピタキシャル膜の作製に成功し、将来のスピンフィルター等の素子化の第一歩を踏み出す契機を創出することができた。

#### 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 2 件)

1. 永沼博、三浦淳、神島謙二、柿崎浩一、平塚信之、安藤康夫、岡村総一郎、Co置換Biフェライト薄膜の室温での強誘電性および磁気特性、Journal of magnetic society of Japan, 査読有、33 巻、2009 年、237-241.
2. Hiroshi Naganuma, Jun Miura, and Soichiro Okamura, Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films, Applied Physics Letters, 査読有、93 巻、2008 年、052901-1-3.

[学会発表] (計 4 件)

1. 永沼博、安井伸太郎、西田謙、舟窪浩、飯島高志、岡村総一郎、大兼幹彦、水上成美、安藤康夫、Bi系マルチフェロイック薄膜を用いたスピントロニクス、第 28 回スピエレクトロニクス専門研究会、2010 年 1 月 12 日、中央大学駿河台記念館(東京)
2. 永沼博、Biマルチフェロイック酸化物材料を用いたスピエレクトロニクスの展開、第 122 回スピエレクトロニクス研究会、2009 年 11 月 20 日、東北大学(仙台)

3. H. Naganuma, S. Yasui, K. Nishida, T. Iijima, H. Shima, S. Okamura, H. Funakubo, T. Miyazaki, In-Tae Bae, H. A. Begum<sup>1</sup>, S. Tsunegi, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, Structural, Ferroelectric, and Magnetic Properties of BiFeO<sub>3</sub>-BiCoO<sub>3</sub> Solid Solution Films, 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)
4. H. Naganuma, S. Yasui, H. Funakubo, T. Iijima, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, and S. Okamura, BiFeO<sub>3</sub>-BiCoO<sub>3</sub> SOLID SOLUTION FILMS FOR SPINTRONICS APPLICATIONS, Joint-meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IMF-ISAF), 2009 年 8 月 24 日、中国、西安

[その他]

ホームページ

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/spin/>

#### 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 なし