

令和 6 年 5 月 16 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04159

研究課題名（和文）電界印加による反強磁性-強磁性相転移の発現と不揮発性磁気メモリ応用

研究課題名（英文）Development of Antiferromagnetic-Ferromagnetic Phase Transition by an Electric Field Application and Non-Volatile Magnetic Memory Application

研究代表者

岩田 展幸（IWATA, Nobuyuki）

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：20328686

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：CaFeO<sub>x</sub>(CF<sub>0</sub>)、LF<sub>0</sub>単相膜の成膜は30分間行った。CF<sub>0</sub>は2次元島状成長していることがわかった。LF<sub>0</sub>単層膜では、三角形のグレイン及びその間にステップテラス構造も確認できた。LF<sub>0</sub>/CF<sub>0</sub>積層膜の表面像から2次元層状成長していることがわかった。ラインプロファイルの結果から、高低差は約0.4 nmであり、LF<sub>0</sub>の格子定数と一致した。XRRをフィッティング結果から、CF<sub>03</sub>は約2.6ユニット、CF<sub>02.5</sub>は約0.71ユニット、LF<sub>0</sub>は25ユニット程度堆積していた。フィッティングの精度を示す  $R^2$ は約 $4.0 \times 10^{-2}$ であった。CF<sub>02.5</sub>を1ユニット以下で堆積させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CF<sub>03</sub>/LF<sub>0</sub>積層膜が開発中の様々な次世代メモリと比較して、動作原理・消費電力・集積密度・耐久性すべてにおいて飛躍的に性能が優れた不揮発性メモリとなることを早期に予期して研究に着手した。積層膜という単純な構造「積層膜界面を介して電子移動」「電流では無く結晶内で数だけ電子を移動」させるだけで磁気秩序を相転移させることができ、メモリ応用に結びつけたアイデアは、学術的意義が高く、極めてオリジナリティも高い。本研究では、実際にCF<sub>03</sub>/LF<sub>0</sub>を作製し、反強磁性-強磁性相転移が起こるであろう積層構造を作製した点において学術的・社会的意義が高いといえる。

研究成果の概要（英文）：Two dimensional island growth was observed in CF<sub>0</sub> film for 30 min deposition. The LF<sub>0</sub> film showed triangle grains and two dimensional step-terraces structure between the grains. The thickness of the LF<sub>0</sub> was 66 units. The thickness of CF<sub>03</sub> was and CF<sub>0</sub> was 3.8 units and 45 units. Two dimensional layer growth was observed in LF<sub>0</sub>/CF<sub>0</sub> multilayer. Scanning probe microscopy showed 0.4 nm step height, which is corresponding to the unit step of LF<sub>0</sub>. Fitting XRR spectrum, CF<sub>03</sub>, CF<sub>02.5</sub> and LF<sub>0</sub> grew with thickness of 2.6, 0.71 and 25 units. The CF<sub>0</sub> less than 1 units was successfully obtained.

研究分野：電界印加による磁気特性制御

キーワード：CaFeO<sub>3</sub> LaFeO<sub>3</sub> パルスレーザー堆積法 電界印加型不揮発性磁気メモリ 非極性/極性界面 基板表面処理の最適化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

SrTiO<sub>3</sub> 基板上に 4 ユニット以上の LaAlO<sub>3</sub> 膜を堆積すると、界面を介して電子移動が起こり、2 次元電子ガスが界面に生成して、絶縁物質は良質な導電性を示すことが 2004 年に報告された。LaAlO<sub>3</sub> の膜厚増加と共に静電的エネルギーが蓄積し、極性物質(LaAlO<sub>3</sub>)から非極性物質(SrTiO<sub>3</sub>)に電子が移動してエネルギーが解放されるためである。この成果は、酸化物薄膜作製において、高圧酸素中での高速反射型電子線回折(RHEED)を用いた観察が発展したためである。電子線の反射強度を観測することで 1 ユニットごとの成長(層状成長)が確認でき、異なる材料の複雑な積層も可能となった。しかしながら、最大の欠点は、層状成長制御が可能な物質群が非常に少ないという事である。強磁性、強誘電性、光学特性を機能として持たせると、著しく層状成長が困難になる。約 15 年経過しても、室温動作の優れた機能性を持つ酸化物電子素子が世に出ていない。基板表面熱処理技術が未だ成熟していない(SrTiO<sub>3</sub>(001)基板を除いて)こと、層状成長が困難な物質は積極的に研究されていないことが原因である。

この壁を打破すべく、両者とも反強磁性絶縁体の CaFeO<sub>3</sub>/LaFeO<sub>3</sub> 積層膜および超格子を作製し、磁氣的性質について研究を行ってきた。SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上 3 ユニットの CaFeO<sub>x</sub> に膜厚を変化させ LaFeO<sub>3</sub> を積層させた。17 ユニットの超えた時に飽和磁化が急激に増加した。室温において Fe イオン 1 個あたり 4.4μ<sub>B</sub> であった。SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 同様、電子移動によって、電荷の再配列が起こり反強磁性から強磁性に相転移したことを示唆している。

ここで、本研究の核心をなす学術的「問い」が生まれてくる。【学術的問い】LaFeO<sub>3</sub> の積層で蓄積した静電的エネルギーを放出するために、界面を介して電子移動が起こり、電荷再配列が反強磁性 - 強磁性相転移が本当に誘起されたのか？

【学術的問い】蓄積した静電的エネルギーを電界印加で制御し、同時に「反強磁性 - 強磁性相転移」をも制御できるのか？

## 2. 研究の目的

【準備目的】原子レベルで平坦な表面を持つ基板熱処理の詳細条件を確立する。

【目的】「非極性/極性」界面を持つ CaFeO<sub>3</sub>/LaFeO<sub>3</sub> 積層膜を層状成長させ、強磁性が発現する LaFeO<sub>3</sub> の堆積ユニット数、電荷秩序および電子状態を明らかにする。

【目的】電界印加/無印加による積層膜表面の磁気力顕微鏡像によって、「反強磁性 - 強磁性相転移の電界制御」の可能性を明らかにする。

電子移動した後、反強磁性 - 強磁性相転移が発現するためには、Fe<sup>3+</sup>と Fe<sup>4+</sup>間の強磁性結合が必要である。そのため、CaFeO<sub>x</sub>(x=3)で成長させることが必須である。しかし、Fe<sup>3+</sup>が化学的に安定なため Fe<sup>4+</sup>を含む CaFeO<sub>3</sub> を層状成長させる事は難しく Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が成長しやすい。SrTiO<sub>3</sub> 基板上では、初期 3 ユニットは CaFeO<sub>3</sub> が成長し、その後 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が成長する。初期 3 ユニット表面でも原子レベルで平坦でなく、Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が混在している。一方で、LaFeO<sub>3</sub> は比較的層状成長が容易であり、CaFeO<sub>3</sub> 層状成長を達成すれば、電子線の反射強度振動を伴う積層膜成長はほぼ達成する。そこで、SrTiO<sub>3</sub> 以外に CaFeO<sub>3</sub> が層状成長するであろう LaAlO<sub>3</sub>、LaSrGaO<sub>4</sub>、NdGaO<sub>3</sub>、LSAT 基板の詳細な処理条件を確立する。成長困難とされてきた物質を層状成長させることで、積層の組み合わせは大幅に広がり、機能性酸化物を用いた界面エンジニアリングによる革新的新機能デバイス開発に大きな進展をもたらすことができる。

## 3. 研究の方法

【準備目的】原子レベルで平坦な表面を持つ基板熱処理の詳細条件を確立する。LaAlO<sub>3</sub>、LaSrGaO<sub>4</sub>、NdGaO<sub>3</sub>、LSAT、SrTiO<sub>3</sub> 基板に関して、基板表面エッチング、熱処理を

行い、パルスレーザー堆積(PLD)法により実際に薄膜を作製して最適処理条件を探索する。1000°C 程度の高温熱処理が必要であると予想している。PLD 装置は、ロードロック機構および赤外線導入加熱装置(基板ヒーター)(GVH298:サーモ理工)を備えており、超高真空(雰囲気制御も可)、1000°C 程度での成膜前アニールが可能である。評価は PLD 装置に取り付けられ散る RHEED、走査型プローブ顕微鏡で行い、2次元表面像を示す電子線回折像、ステップ-テラス構造を得る。中でも優れた表面は、角度分解光電子分光において、PLD 装置に連結している光電子分光装置(シエンタオミクロン、UV/X 線光源)を用いて、陽イオン酸化状態を調査し、酸素欠損や表面再配列、原子欠損等について徹底的に調べ、最終的な詳細条件を決定する。

【目的】 「非極性/極性」界面を持つ  $\text{CaFeO}_3/\text{LaFeO}_3$  積層膜を層状成長させ、強磁性が発現する  $\text{LaFeO}_3$  の堆積ユニット数、電荷秩序および電子状態を明らかにする。

「準備目的」で用意した基板上に約 50 nm の  $\text{CaFeO}_3$  膜を成膜して、酸素欠損状態を調査する。RHEED の反射強度振動、XRD による基本的な結晶性評価と共に、面直/面内格子定数を算出し、体積およびピークフィットシミュレーションから酸素欠損を計算する。また、電気測定によりバルクと同程度の抵抗率温度変化が得られるか確認する。酸化力が足りない場合は、オゾンを用いる。最終的に、 $\text{CaFeO}_x(x=3)$ において表面がステップ-テラスを示す薄膜を得る。

次に、 $\text{LaFeO}_3$  を層状に積層させ、膜厚が異なる試料を用いて、磁気特性を測定し、強磁性が発現する堆積ユニット数を明らかにする。飽和磁化が非常に大きい試料とほぼゼロの試料とで、角度分解光電子分光(ARPES)および走査型電子顕微鏡(TEM)による実験を行い、フェルミ面近傍の電子状態を詳細に調べ、電子移動の証拠を明らかにする。そして、原子配列と共に電子分布の違いを明らかにし電荷秩序についての知見を得る。また、第一原理計算において、電荷秩序、電子状態を計算して、ARPES、TEM で得られた結果と比較する。電界印加した場合の電荷秩序、電子状態の変化も計算する。

【目的】 電界印加/無印加による積層膜表面の磁気力顕微鏡像によって、「反強磁性-強磁性相転移の電界制御」の可能性を明らかにする。電気測定により絶縁性を調査した後、走査型プローブ顕微鏡により電界印加の前後で、磁気力顕微鏡像を測定し、反強磁性-強磁性相転移およびそのメモリ効果を検証する。

#### 4. 研究成果

CFO 単層膜の成膜は 30 分間行った。CFO 単層膜の表面像より、2次元島状成長していることがわかった。CFO のユニット数は約 45 ユニットであった。XRR のフィッティング結果より、CFO3 が約 3.8 ユニット、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{CFO}2.5)$ が約 44 ユニット堆積していた。LFO 単層膜の成膜時間は 30 分行った。LFO 単層膜の表面像から、三角形のグレインが存在することが分かった。また、同時にステップテラス構造も確認できた。XRR をフィッティングから、LFO は約 66 ユニットであった。

LFO/CFO 積層膜の表面像から 2次元層状成長していることがわかった。ラインプロファイルの結果から、高低差は約 0.4 nm であり、LFO の格子定数と一致した。XRR をフィッティング結果から、CFO3 は約 2.6 ユニット、CFO2.5 は約 0.71 ユニット、LFO は 25 ユニット程度堆積していた。フィッティングの精度を示す  $\chi^2$  は約  $4.0 \times 10^{-2}$  であった。CFO2.5 を 1 ユニット以下で堆積させることに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 車井健慎, 寺地勇博, 田村怜大, 岩田展幸	4. 巻 122
2. 論文標題 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)およびYSZ(111)基板上でのYbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 薄膜の結晶成長	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術報告書	6. 最初と最後の頁 30-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 野平真義, 星野陽太, 岩田展幸	4. 巻 122
2. 論文標題 自由電子レーザー照射による周期的微細構造生成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術報告書	6. 最初と最後の頁 9-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉原大道・車井健慎・田村怜大・岩田展幸	4. 巻 123
2. 論文標題 パルスレーザー堆積法によるCaFeO <sub>3</sub> 薄膜の作製と磁化特性評価	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術報告書	6. 最初と最後の頁 62-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宮野祐弥, 星野陽太, 岩田展幸	4. 巻 123
2. 論文標題 自由電子レーザーの発振条件変化による微細周期構造の変化	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術報告書	6. 最初と最後の頁 58-61
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 星野陽太, 宮野祐弥, 岩田展幸
2. 発表標題 近赤外自由電子レーザー照射により形成された LIPSS の波長依存性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩田展幸
2. 発表標題 Unusual Jump of Magnetization in Antiferromagnetic LaFeO <sub>3</sub> and CaFeO <sub>3</sub> Multilayers
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2023 (MRM2023) / International Union of Materials Research Society (IUMRS)-International Conference in Asia (ICA) 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉原大道, 車井健慎, 田村怜大, 岩田展幸
2. 発表標題 パルスレーザー堆積法によるCaFeO <sub>3</sub> 薄膜の作製と磁化特性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (CPM)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 星野陽太, 野平真義, 岩田展幸
2. 発表標題 自由電子レーザー照射により Si および SiO <sub>2</sub> /Si 基板上に形成された微細構造
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星野陽太, 野平真義, 岩田展幸
2. 発表標題 自由電子レーザー照射によってSi基板に形成された微細構造(LIPSS)
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 車井健慎、岩田展幸
2. 発表標題 電気磁気効果測定を視野に入れた磁気ディスク表面の磁気力顕微鏡像
3. 学会等名 第31回材料科学に関する若手フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田村怜大、岩田展幸
2. 発表標題 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)基板表面の原子像観察
3. 学会等名 第31回材料科学に関する若手フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星野陽太、野平真義、岩田展幸
2. 発表標題 自由電子レーザー照射によってSiO <sub>2</sub> /Si基板に生成された微細周期構造の元素分析
3. 学会等名 第65回日本大学理工学部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野陽太, 宮野祐弥, 岩田展幸
2. 発表標題 近赤外自由電子レーザー照射により形成された LIPSS の波長依存性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高瀬 浩一 (TAKASE Kouichi) (10297781)	日本大学・理工学部・教授  (32665)	
研究分担者	清水 智弘 (SHIMIZU Tomohiro) (80581165)	関西大学・システム理工学部・教授  (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------