

令和 6 年 4 月 11 日現在

機関番号：32665

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20361

研究課題名（和文）新規現象探索に向けた「電子型強誘電体」の単ドメイン電気磁気効果測定

研究課題名（英文）Observation of the electromagnetic effect of a single-domain electronic ferroelectric for investigation of novel phenomenon

研究代表者

永田 知子（NAGATA, Tomoko）

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：00733065

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、電気分極の磁場応答および磁化の電場応答の観測を目的として開始した。電気分極の観測に先立ち直流電気測定を行ったところ、新しい電気抵抗スイッチングが観測された。通常の電気抵抗スイッチングは2種類の抵抗状態を行き来するものであるが、本研究では3種類の抵抗状態を観測した。それぞれの抵抗状態における抵抗比は約2:1.5:1であった。試料サイズがサブミリオオーダーであることを考慮すると、大きな値であると考えられる。本現象のメカニズムについても検討し、多段階の電気分極反転に起因するものである可能性が高いことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、多段階の電気分極反転に起因すると考えられる多段階の電気抵抗スイッチングを見出した。多段階の電気抵抗スイッチングは、ReRAMに応用すれば0, 1の2値でなく多値の記憶メモリとなるため、同じ体積により多くの情報を記録することができる。メカニズムが電気分極反転と考えられることも興味深い。本物質は電子強誘電体であり、その電気分極反転はイオン変位を伴わず電子移動のみによって実現する。これらの特性をあわせて考えると、本研究で発見したYbFe2O4の多段階抵抗スイッチングは、高速・低消費エネルギー・長寿命の多値ReRAMへの応用が期待できる革新的なものである。

研究成果の概要（英文）：This study was initiated to observe the magnetic field response of electrical polarization and the electric field response of magnetisation. Novel electrical resistive switching was observed during DC electrical measurements, which is performed prior to the observation of electrical polarisation. Three different resistance states were observed, whereas normal electrical resistance switching switches back and forth between two different resistance states. The mechanism of this phenomenon was also investigated and found to be likely to be due to multi-stage electrical polarisation reversal. The material is an electronic ferroelectric and its electrical polarisation reversal is achieved only by electron transfer without ionic displacement. Therefore, the multi-stage resistive switching of YbFe2O4 discovered in this study has potential applications in multi-level ReRAM with high speed, low energy consumption and long life.

研究分野：物性物理

キーワード：電気抵抗スイッチング 電子型強誘電体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

電子型強誘電体  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{R}=\text{Lu}, \text{Yb}$ ) は、イオン変位でなく極性な電荷秩序により電気分極を生じる。同時に磁気秩序による磁化も持ち、電気磁気効果が報告されている。電気分極と磁化は互いの向きを制限しないこと、電気分極の起源が電荷秩序であることを考慮すると、本物質の電気磁気効果は既存の理論で説明できない現象である可能性がある。しかし本物質の電気磁気効果に関する実験的報告は乱立しており、統一的な見解に至っていない。この原因は主に2つあると考えている。本物質の電気磁気効果に関して、直接的な実験（電気分極の磁場応答・磁化の電場応答観測）の報告がないことと、単一ドメインに着目した報告がないことである。議論の単純化のためには直接的な電気磁気効果測定が有効であるが、測定自体が難しく本物質については間接的な報告しかない。その間接的な実験すら、互いに整合の取れない報告も多い。報告により結果が異なる要因として化学当量性が提案されたのが10年以上前であるが、いまだに収束しないのは他にも要因があるからである。申請者はこの要因が本物質の複雑なドメイン構造にあると考えている。本物質は純粋な強誘電体・強磁性体ではなく、反強誘電相・反強磁性相を含む複雑なドメイン構造を持つ。電荷秩序が2通り、磁気秩序が2通りあり、電荷・磁気秩序として4通りのドメインが存在しうる。これらのドメインはそれぞれ電場・磁場への応答が異なることが予想される。つまり、本物質の電気磁気効果解明のためには、単一ドメインに着目した直接的な電気磁気効果の観測が必要不可欠である。新規現象の探索は、物性物理学分野、材料科学分野のさらなる発展の礎になりうるものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、単一ドメインにおける直接的な電気磁気効果（電気分極の磁場応答・磁化の電場応答）を測定し、そのメカニズムを検討することを目的とした。実験は段階的に行うこととし、特に局所的な電気分極の磁場応答については、まず最も基本的な直流電気測定を行い、その後にマクロな電気分極測定、局所的な電気分極測定、磁場下における局所的な電気分極測定を行うこととした。局所的な磁化の電場応答については、まず光を用いた磁化測定のための磁気光学効果測定システムを立ち上げ、光を絞って局所的な構造を観察し、その電場応答を調べることにした。

### 3. 研究の方法

電気分極の測定に先立ち、より基本的な特性である直流電気抵抗測定を行った。 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単結晶試料の電気抵抗を  $c$  軸方向に沿って測定した。電極には銀ペーストを用いた。 $c$  軸方向に沿った電気抵抗測定用の電極に加え、 $ab$  面内に電流を流すための電極を付けた試料を準備した。ジュール効果による自己発熱を抑えるため、電流を流した時の電圧を測定することで電気抵抗を測定した。

同時に電気分極の測定システムの立ち上げおよび磁気光学効果の測定システムの立ち上げを行った。電気分極の測定には二重波法を使用するため、高精度の任意波形発生器およびバイポーラアンプを購入・使用した。磁気光学効果の測定システムについては極カー効果を用いた配置とした。磁場下低温プローブ内に試料を固定し、上部フランジの窓から光学測定ができるよう、フランジ上部に光学系を構築した。

### 4. 研究成果

#### (1) 成果の概要

電気分極の磁場応答観察に先立ち、基本的な電気測定として直流電気測定を行ったところ、これまでに報告されていた非線形電気伝導に加え、新しい抵抗変化が観測された。これまでに報告されていた非線形電気伝導は印加する電場または流す電流が大きくなるほど抵抗が小さくなるものであり、外部電場または電流がある場合のみ観測されるものであった。これに対し、今回観測された現象は外部電場や電流を取り去っても保存されるスイッチング現象であった。本現象が電気分極に関係している可能性もあると予想し、電気分極の磁場応答を調べる前に無磁場での電気特性をより詳細に調べる必要があると判断した。そこで、研究期間中は主に電気抵抗のスイッチングについて調べた。

通常電気抵抗スイッチングは高抵抗状態 (High Resistance State; HRS) と低抵抗状態 (Low Resistance State; LRS) の2種類の抵抗状態を行き来するものであるが、本研究では3種類の抵抗状態を観測した。多段階の抵抗スイッチングは、ReRAMに応用すれば0, 1の2値でなく多値の記憶メモリとなる。しかも、本現象のメカニズムは酸化物によく見られる原子移動によるものでなく、多段階の電気分極反転に起因するものである可能性が高いことを見出した。本物質の電気分極反転はイオン変位を伴わない電子移動のみによって実現することもあわせると、多値というアドバンテージに加え、高速・低消費エネルギー・長寿命の記憶デバイスへの応用が期待できる。

電気抵抗のスイッチング特性に関する研究を優先して行ったが、電気分極および磁気光学効果測定システムの立ち上げも進めた。電気分極測定システムの立ち上げについては、クライオスタッドへの電気測定系の導入が完了し、測定プログラムの構築を残すのみである。磁気光学効果

の測定システムについては、光学系が構築でき、標準試料で磁気光学効果の測定に成功した。今後はより精密な測定が行えるよう、光学系の位置制御機構を改良したい。

## (2) 成果の詳細

ここでは本研究の主な成果である電気抵抗のスイッチングについて述べる。本研究では3段階の電気抵抗状態を観測した。LRS よりさらに抵抗の低い状態が観測され、これを Extra Low Resistance State (ELRS) と名付けた。それぞれの抵抗状態における電流 - 電圧特性を図1に示す。全ての抵抗状態においてヒステリシス特性と非線形性が観測されたが、これは主に測定時のジュール効果に起因するものである。

結晶成長直後の試料はHRSにあった。印加電流を増大させ、試料に約 180 V/cm の電界が生じたとき、抵抗状態はHRS からLRS に切り替わった。電流の向きを反転させることでHRS が再現できた。HRS からLRS への切り替え時と同じ大きさで逆方向の電界が生じたとき、LRS からHRS にスイッチングした。LRS からELRS へのスイッチングは、*ab* 面内の電流によってアシストされた。LRS において *ab* 面内に数秒間電流を流した後、*c* 軸方向に沿って電気抵抗測定を行った。*ab* 面内に電流を流した後 *c* 軸方向に沿って小さい電流を用いて電気抵抗をするとLRS のままであったが、より大きな電流を流し、約 140V/cm の電界が生じたとき、LRS からELRS へのスイッチングが観測された。HRS、LRS、ELRS の抵抗比は約 2 : 1.5 : 1 であった。試料サイズがサブミリオーダーであることを考慮すると、大きな値であると考えられる。

この多段階抵抗スイッチングのメカニズムについて考える。酸化物に見られる抵抗スイッチングのメカニズムとして、以下3つが知られている。①伝導パス「フィラメント」の形成、②酸素イオンまたは酸素空孔の界面トラップ、③分極反転に伴う電極界面のショットキー障壁高さ変化の3つである。①②は酸化物においてよく報告されているが、2段階でなく多段階のスイッチングであることやサブミリオーダーのバルク試料における現象であること、スイッチング比が小さいことなどから、これらは当てはまらない。③は実験結果と矛盾しない。*ab* 面内の電流がスイッチングをアシストしたことも、*ab* 面内の電流がドメインウォール等のピン止めを解除し、分極反転を補助した結果と考えられる。スイッチングに要する電界が試料によらずほぼ一定であること、スイッチング比が小さいことも③のメカニズムと整合する。したがって、本研究で観測された電気抵抗の多段階スイッチングは電気分極の多段階反転に起因する可能性が高い。

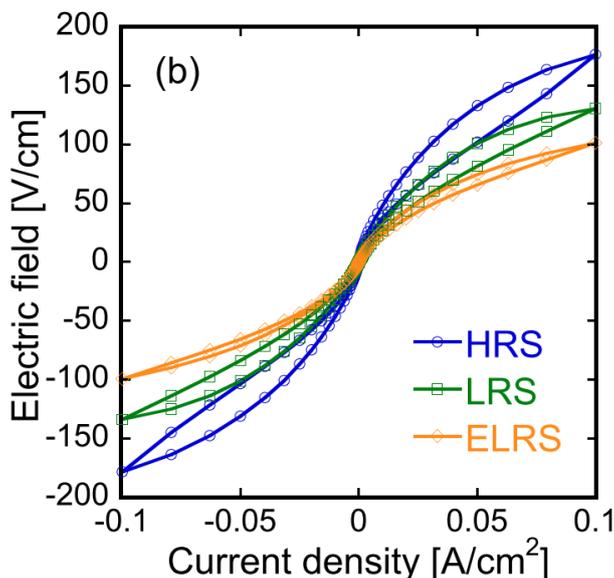


図1 : 3段階の電気抵抗状態 (HRS, LRS, ELRS) における電流 - 電圧特性 (引用文献 ①)

## (3) 成果の国内外における位置づけとインパクト

通常の抵抗スイッチングはHRS とLRS の2状態間の遷移であるため、ReRAM に応用した際、0, 1 の2値メモリとなる。これに対し多段階の抵抗スイッチングは、その状態の数だけ値を持つことができるため、多値の記憶メモリとなる。これだけでも大きなアドバンテージである。さらに、本研究で観測されたスイッチングの原理が電気分極反転にある可能性が高いことも、さらなるアドバンテージとなる。本物質の電気分極反転はイオン変位を伴わない電子移動のみによって実現するため、分極反転が低エネルギーで高速に可能であり、繰り返し耐性が強いことが期待されている。したがって、本研究で観測された多段階抵抗スイッチングは、高速・低消費エネルギー・長寿命の多値ReRAM への応用が期待できる。実際に、本研究で観測されたスイッチングに要する電界を50nm 厚の薄膜に換算すると0.7~0.9mV となり、実用化されているデバイスより1桁以上小さくなる。

#### (4) 今後の展望

電気抵抗スイッチングに関しては、より詳細な研究を行いたい。薄膜を用いた研究が有効であると考えられる。薄膜であればスイッチングに必要な電界を小さくできる可能性が高い。また、バルク試料を用いた本研究では ELRS へのスイッチングに  $ab$  面内の電流を用いたが、実用化の上では電極の追加はネックとなる。薄膜化すれば、ジュール効果の減少により電界印加が容易になるため、 $c$  軸方向の電場印加のみで抵抗スイッチングが実現できる可能性がある。各抵抗状態における電気分極の大きさも測定すると良い。これらの詳細な研究により、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の革新的な ReRAM 応用の可能性が開かれるであろう。

また、当初の目標である電気磁気効果の直接観測も進めたい。電気分極の測定に先立ち電気抵抗スイッチングについて研究した結果、抵抗スイッチング現象が電気分極の観測の妨げとなる可能性は低いことがわかったため、今後は電気分極の測定を実施することができる。局所的な電気分極を測定し、磁場変化を観測したい。磁気構造の観測については、磁気光学効果システムの光学系改良に加え、異常ホール効果を利用した局所磁気構造の探索も検討する。

#### <引用文献>

- ① Tomoko Nagata and Naoshi Ikeda, Electrical resistance switching of  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  single crystal bulk, AIP Advances 14 巻, 2024, 025349 (1-5).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagata Tomoko, Ikeda Naoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Electrical resistance switching of YbFe2O4 single crystal bulk	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025349 (1-5)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0194423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永田 知子, 高山 虎之介, 大久保 雄祐, 村山 大成
2. 発表標題 YbFe <sub>2-x</sub> MnxO <sub>4+</sub> (x = 0.00~2.00) の電気特性・磁気特性および磁気光学特性
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉澤彰宏, 青柳晃平, 于洪武, 石川忠彦, 腰原伸也, 永田知子, 池田直, 沖本洋一
2. 発表標題 電子強誘電体LuFe2O4単結晶のバルク光起電力効果の観測
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本大学理工学部電子工学科ホームページ  
<http://www.smart.ecs.cst.nihon-u.ac.jp/paper-2024-02/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------