

## 次世代メモリ実現のための Bi 系マルチフェロイック材料の開発

東京工業大学応用セラミックス研究所  
北條 元

### 要旨

本研究では、バルク体についての研究によって、室温で弱強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック物質であることが示唆されている Co 置換  $\text{BiFeO}_3$  ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) に着目し、デバイス応用を見据えて、パルスレーザー堆積(PLD)法による薄膜作製を行った。詳細な電気・磁気特性評価および磁気構造解析により、薄膜試料においても弱強磁性と強誘電性が共存していることを確認した。さらに磁気力応答顕微鏡(MFM)および圧電応答顕微鏡(PFM)を用いて、強磁性ドメインおよび強誘電ドメインを観察し、両者間には相関があるということを見出した。この結果は、電場による磁化制御の可能性を強く示唆するものである。

### 1. 背景と目的・目標

室温で強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック物質は、低消費電力・高記録密度・不揮発性の次世代メモリデバイス実現のための鍵となる物質である。 $\text{BiFeO}_3$  は巨大な電気分極を持つこと、またその強誘電秩序に加えて反強磁性秩序を併せ持つマルチフェロイック物質であることから多くの注目を集めている。その磁気秩序は基本的に最近接スピンの反平行の G 型であるが、それに重畳したサイクロイドスピン構造を持ち、そのスピン構造に起因した電気分極も存在する。一方、スピン傾斜による磁気モーメントは局所的には存在するが、サイクロイド変調によりそれらは打ち消しあうため自発分極は存在せず、線形の電気磁気効果も現れない。我々は、Fe を一部 Co で置換した  $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  が、低温ではサイクロイドスピン構造を持つが、120 K 以上では  $0.03 \mu_B/\text{f.u.}$  の弱強磁性成分を持つ、キャンセルしたコリニアなスピン構造へ転移することを、多結晶試料の中性子回折実験により見出した[1]。つまり、 $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  には弱強磁性と強誘電性が存在している。本研究では、電場による磁化制御を目標として、PLD 法により  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜を作製し、その結晶構造と電気・磁気特性を調べた。

### 2. 結果及び考察

$\text{BiFeO}_3$  薄膜の磁気構造は格子歪みに敏感であることが知られている[2]。そこでバルク試料と同じスピン構造変化を示す  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜を得るために、基板として、菱面体晶構造の安定化が期待できる  $\text{SrTiO}_3(111)$  および、薄膜との格子ミスマッチの小さな  $\text{GdScO}_3(110)$  を選択した。

両基板上に、単相の  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) 薄膜が得られたことを X 線回折の  $2\theta$ - $\theta$  スキャンにより確認した。PFM を用いてドメインの書き込みを行うことにより、両基板上の  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜は全ての組成で強誘電体であることを確認した。続いて  $\text{SrTiO}_3$  基板上の薄膜について面内残留磁化の温度依存性を調べ、 $x=0.10$  および  $0.15$  組成の薄膜の磁化がそれぞれ、おおよそ 220 K および 130 K で大きく変化することを確認した。このような

磁化の変化はバルク試料で観測されている。300 Kにおける面内磁化の外部磁場依存性を調べたところ、両組成の薄膜は強磁性ヒステリシスループを示した。残留磁化の値は $0.04 \mu_B/f.u.$ 程度であり、バルク試料の結果とほぼ一致していることから、両組成の薄膜は、バルク試料と同様に室温において傾角スピンによる弱強磁性を示していると考えられる。このことは、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜について、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの温度依存性を測定し、磁気構造解析を行うことにより確認した[3]。

強誘電性と強磁性の相関の有無を調べるために、PFM と MFM を用いて強誘電ドメインと強磁性ドメインの観察を試みた。しかし、磁気構造変化が観測できた  $\text{SrTiO}_3$  基板上的  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜の自発磁化は薄膜面内に存在するため、MFM を用いた磁気ドメインの観察は困難であった。そこで、薄膜面外方向に磁化成分を持つことが期待できる  $\text{GdScO}_3(110)$  基板上的  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜について同様の実験を行った。図 1(a)に  $\text{GdScO}_3(110)$  基板上的  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の面内 PFM 像を示す。ストライプ上のコントラストが存在することがわかる。このようなドメイン構造は(001)配向の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜でしばしば報告されており、 $71^\circ$ ドメインであると考えられる。図 1(b)に同一の領域で観察した MFM 像を示す。PFM 像と類似したコントラストが存在することがわかる。磁性カンチレバーの磁化の向きを反転させて観察して、コントラストが反転することを確認し、これらのコントラストが磁気ドメインに対応することを確認した。以上の結果から、強誘電ドメインと強磁性ドメインの間に相関が存在することが明らかになった。

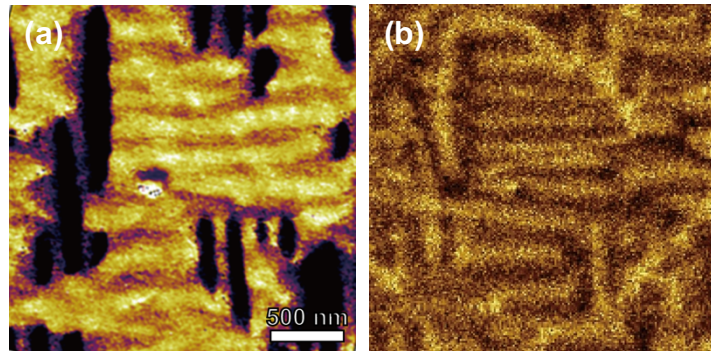


図 1  $\text{GdScO}_3(110)$  基板上的  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の(a) 面内 PFM 像および(b)MFM 像。コントラストは、それぞれ、強誘電ドメインおよび磁気ドメインに対応する。

### 3. まとめと課題

本研究により、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜に室温で弱強磁性と強誘電性が共存していることが明らかとなった。さらに強磁性ドメインおよび強誘電ドメインの間には相関があるということも見出した。この結果は、電場による磁化制御の可能性を強く示唆するものである。予備的な結果として、PFM による書き込みにより強誘電ドメインの形状が変化し、それに伴い強磁性ドメインの形状が変化することは確認できている。両ドメインの変化を詳細に調べ、電気分極の反転による磁化反転の有無を確認することが今後の課題である。

### 4. 参考文献

- [1] I. Sosnowska, M. Azuma *et al.*, *Inorg. Chem.* **52**, 13269 (2013).
- [2] D. Sando, *et al.*, *Nature Mater.* **12**, 641 (2013).
- [3] Hojo *et al.*, *submitted*