

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：52101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820358

研究課題名(和文) 酸化物のドメイン壁および粒界を利用した新奇磁歪材料の研究

研究課題名(英文) Investigation of an unusual magnetostrictive oxide by domain wall and grain characterizations

研究代表者

佐藤 桂輔(Keisuke, Sato)

茨城工業高等専門学校・自然科学科・講師

研究者番号：10418212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、単結晶LaSrCoO<sub>3</sub>の奇異な応力歪み特性および磁歪を明らかにした。応力および磁場のどちらに対しても[110]cと[111]c方向の歪みは、10<sup>-3</sup>程度のヒステリシスを生じ、形状記憶効果を示した。微分干渉顕微鏡像の観察から、双晶構造の変化を確認した。また、[110]c方向の磁歪は超弾性を示した。一方、[100]c方向では、ヒステリシスのない歪み特性が得られた。

元素置換したLaCoO<sub>3</sub>の強磁場磁化から、CoをRhまたはIrで置換した場合には高スピン状態が安定することが分かった。格子体積が増加したため、高スピン状態が安定したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The present study reveals the unusual stress-strain and magnetostriction in LaSrCoO<sub>3</sub> single crystals. The stress-strains and magnetostriction along the [110]c and [111]c axes shows shape memory effects with hysteresis in the order of approximately 10<sup>-3</sup>. The surface morphology, which was observed by differential interference microscopy, changes with applied stress or magnetic field. Furthermore, the transverse magnetostriction along the [110]c axis shows super elasticity. On the other hand, the strain along the [100]c axis shows hysteresis-less stress-strain and magnetostriction.

High field magnetization of substituted LaCoO<sub>3</sub> reveals that substituting the Co ion with Rh or Ir stabilizes the magnetic excited state of the Co ion. The effect of substitution can be explained as arising from the lattice volume, i.e., the magnetic excited state is stabilized by the lattice expansion.

研究分野：物性物理

キーワード：磁気形状記憶 スピン転移 コバルト酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

磁気形状記憶効果は、2000年にNi-Mn-Gaにおいて約6%の磁歪とともに発見された<sup>[1]</sup>。この形状変化は、双晶構造(複数ドメイン)にある試料が、磁場により単一ドメインに変化するためと理解されている。ドメイン構造の変化は、磁場中における結晶磁気異方性エネルギーの利得が、結晶ドメインを動かすための弾性エネルギーの障壁を上回るために生じる。申請者らは、酸化物の磁性体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ でも磁気形状記憶効果を示すことを発見した<sup>[2][4]</sup>。その後、Niiら<sup>[5]</sup>によって強磁性絶縁体の酸化物 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ でも報告がなされ、高速アクチュエータとしての応用が期待されている。

双晶構造をもつ物質は、双晶変形以外にも特異な現象を示す。Liuらは<sup>[6]</sup>、強誘電体 $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 系の単結晶にたいして、電歪が特異な結晶方位依存性を示すことを報告した。[111]c軸方向では、多結晶と同一ような特性を示すが、[100]c軸方向では、ヒステリシスがなく大きな圧電定数を示すことを報告した。これは、[100]c軸方向に電場を印加すると、すべての結晶ドメインの主軸は等価となるため、結晶ドメインの間に異方性を生じないためと考えられている。また、双晶の界面(ドメイン壁)が電場にたいして柔らかいため、圧電定数が向上したと考えられている。

一方、酸素八面体に囲まれた $\text{Co}^{3+}$ は結晶場エネルギーとフント則のエネルギーが拮抗するため、容易にスピン転移を起こす。スピン転移を生じると、磁化だけでなく格子も大きく変化するため、歪みの研究にはスピン状態を把握する必要がある。特に、ペロブスカイト構造のCo酸化物は低スピン状態( $t_{2g}^6 e_g^0$ )、中間スピン状態( $t_{2g}^5 e_g^1$ )、高スピン状態( $t_{2g}^4 e_g^2$ )の3つのスピン状態を取り得る可能性がある。申請者らは、超強磁場磁化測定から $\text{LaCoO}_3$ のCoイオンが、ある場所では高スピン状態へ転移し、別の場所では中間スピン状態へと転移するスピン相分離の状態にあることを報告した<sup>[7]</sup>。さらに、Srを希薄に置換した系では、スピンポーラロンの出現に伴う新たなスピン相分離を確認した<sup>[8]</sup>。このように、Coを含む物質は外場により容易にスピン転移を生じるため、大きな磁気歪みを期待できる。

申請者は、磁気形状記憶効果の発現をエネルギー的に裏付けるために、まず、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0, 0.05$ )の単一ドメイン結晶

を形成し、磁気異方性が存在することを明らかにした。さらに、一軸応力を印加したときの歪み測定から、双晶変形が生じるのに必要な弾性エネルギーも見積もった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ はNi-Mn-Gaに比べて、磁気異方性は小さいが、その分、双晶変形が生じやすく、磁場で十分に双晶変形が生じることがわかった<sup>[9]</sup>。今後、応用を見据えて、弾性と磁歪の結晶方位依存性を明らかにし、大きな磁気形状記憶効果を示す酸化物を探索するために今回の申請となった。

## 2. 研究の目的

(1) 単結晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ )の応力-歪みと磁歪の結晶方位依存性を測定し、ヒステリシスの制御および歪み率の向上が可能か明らかにする。

(2) 焼成温度を下げて粒度を変えた多結晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁気弾性を明らかにする。粒度を小さくしたときに、どの程度弾性的に柔らかくなるかを明らかにする。申請者らの強磁場磁化の実験から、粒度を小さくし、表面の割合を増やした $\text{LaCoO}_3$ は、Sr置換を行ったときと同じ振る舞いをするのがわかっている。そのため、磁気形状記憶効果を示す可能性が高く、かつ、微粒子にしたために界面が増え、より柔らかい弾性が期待できる。

(3)  $\text{LaCoO}_3$ は元素置換を行うと、Coのスピン状態が変わる。申請者は、強磁場磁化の測定からスピン状態とその割合を明らかにする研究を行っている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ とは異なるスピン状態を実現し、スピン状態と磁歪の関係を明らかにし、今後の材料探索の指針とする。

## 3. 研究の方法

(1) 単結晶は赤外線集中加熱炉で育成する。単結晶のドメイン構造の観察は、結晶の表面を鏡面研磨した後に、微分干渉顕微鏡で行う。

(2) 室温において歪み-応力特性の結晶方位依存性を明らかにする。歪み-応力測定装置は、すでに立ち上げてあり、かつ実績がある<sup>[9]</sup>。

(3) (1)と(2)の結果を参考にして、磁歪測定を行い、磁気形状記憶効果の有無ならびに結晶方位依存性を明らかにする。磁歪測定は、平成26年度より導入したPPMSで行う。

(4) (1)で表面研磨した試料を用いて、磁場と応力を印加したときの表面構造の変化を観察する。

(5) 最大67 Tまでのパルス磁場中で磁化測定を行う。測定は、物性研究所にて行う。 $\text{LaCoO}_3$ に元素置換を行った多結晶試料の磁化を測

定し、スピン状態を明らかにする。

#### 4. 研究成果

(1) 単結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) 磁気弾性  
 ①単結晶の各方位に一軸応力を印加したときの応力-歪み特性を図1に示す<sup>[9]</sup>。[111]c 軸方向に応力を印加した場合には、双晶変形に伴う大きな残留歪みが見られた。また、[110]c 軸方向についても、双晶変形に必要な応力は大きくなるが、大きな残留歪みが見られた。しかし、先行研究の多結晶で報告された双晶変形が生じる応力 (約 150 MPa) よりも、かなり弱い応力 (10 MPa 以下) で生じる結果が得られた。一方、[100]c 軸方向では、ヒステリシスの少ない応力-歪み特性が得られ、残留歪みが生じないことを確認した。

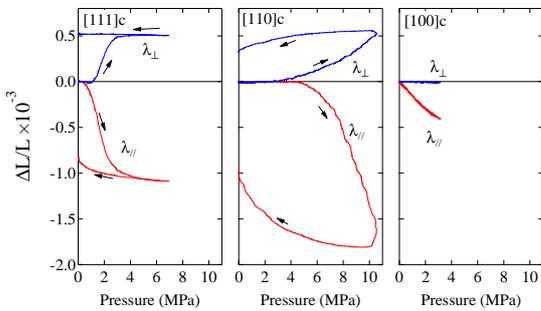


図1 単結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) の応力-歪み特性の結晶方位依存性

②100 Kにおいて、単結晶の各方位に最大 9 T の磁場を印加したときの磁歪を図2に示す。[111]c 軸方向に磁場を印加した場合には、双晶変形に伴う大きな残留歪みが見られた。まず、プラス方向に磁場を印加すると、磁歪は急激に生じ、縦磁歪で  $6 \times 10^{-3}$ 、横磁歪で  $-3 \times 10^{-3}$  の変化を示す。その後、磁場をゼロにしても歪みは元に戻らず残留歪みを生じる。さらに、磁場をマイナス方向に印加しても、磁場印加前の状態には戻らず、形状を記憶していることが分かる。この傾向は、[110]c 軸方向の縦磁歪でも観測された。しかし、[110]c 軸方向の横磁歪は、残留歪みをあまり示さず、磁場印加毎に毎回  $-3 \times 10^{-3}$  程度の変化を示した。このことから、横磁歪は、超弾性の性質を示したと考えられる。一方、[110]c 軸方向印加した場合には、応力-歪み特性と同様に、ヒステリシスの少ない磁歪が得られ、残留歪みが生じないことを確認した。しかし、磁場に対する歪み率は、あまり大きくならなかった。結晶ドメインの密度との関係を調べる必要があると考えられる。

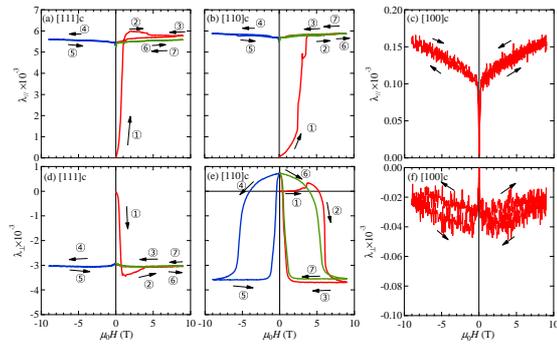


図2 単結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) の磁歪の結晶方位依存性

③結晶表面を鏡面研磨し、微分干渉顕微鏡で凹凸の観察を行った。図3に、(111)c、(110)c、(100)c 面の研磨後、応力印加後、磁場印加後の微分干渉顕微鏡像を示す。(111)c と(110)c では、応力印加により変化した形状が、磁場印加で元に戻っていることが確認できる。一方、(100)c では、応力と磁場どちらにたいしても変化しないことが分かる。①と②で報告した応力歪みと磁歪の結果と対応した結果が得られた。

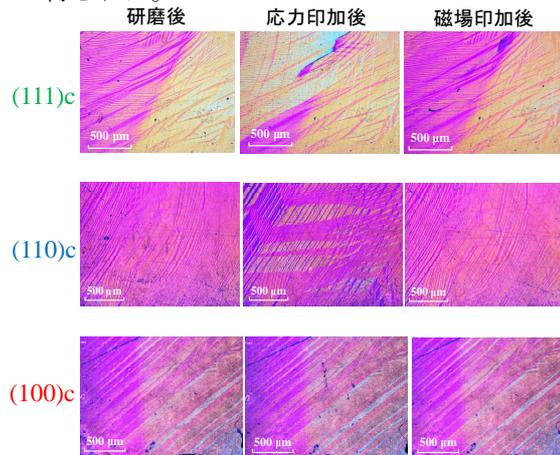


図3 単結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) の微分干渉顕微鏡像

(2) 多結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) 磁歪の焼成温度依存性を図4に示す<sup>[10]</sup>。900°Cと 1000°Cで焼成した結晶は残留歪みを示さないが、1100°C以上で焼成した結晶は残留歪みを示した。この中では、1100°Cで焼成した試料の残留歪みが一番大きい。多結晶においても磁気形状記憶効果を示すことが確認できた。

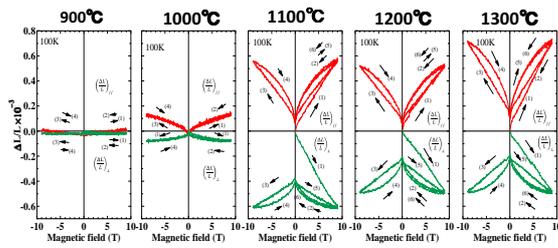


図4 多結晶  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.2$ ) 磁歪の焼成温度依存性

(3)  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$  と  $\text{Ir}$ ) のパルス強磁場中の磁化を明らかにした<sup>[11]</sup>。4.2 K における 67 T までの磁化曲線を図5～7に示す。 $\text{LaCoO}_3$  は約 60 T 付近において、ヒステリシス幅 6 T の磁気転移を示す。M = Al の場合、転移磁場は  $x$  とともに増加し、 $x > 0.01$  では 67 T 以下の磁場では磁気転移を観測できなくなった。一方、M = Ga の場合、転移磁場はほぼ変化しなかった。しかし、転移は  $x$  とともにブロードになりヒステリシス幅は減少した。M = Al と Ga 場合、転移磁場以下の磁化の大きさと、転移における磁化の増分は、どちらもあまり変化しなかった。一方、M = Rh と Ir の場合には、 $x$  の増加とともに転移磁場は顕著に減少し、磁気転移は非常にブロードになった。転移磁場の上下の両方において磁化は増加し、転移は不明瞭になった。

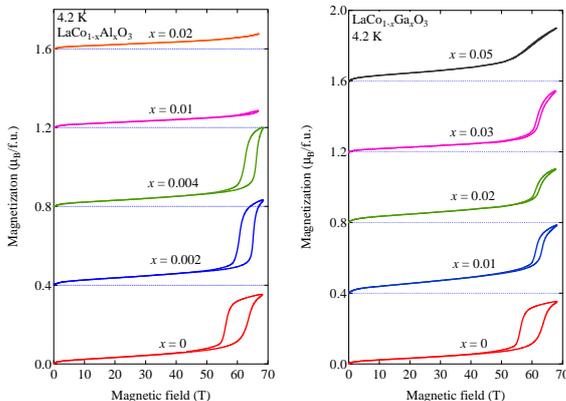


図5  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Al}$  と  $\text{Ga}$ ) の磁化曲線

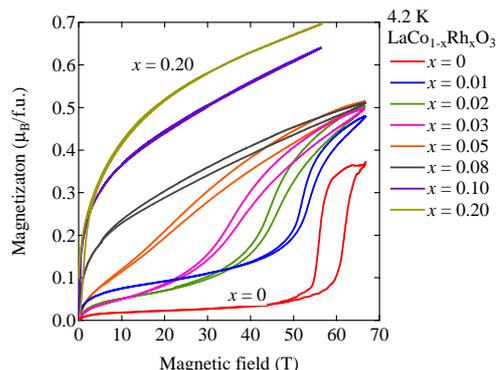


図6  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Rh}$ ) の磁化曲線

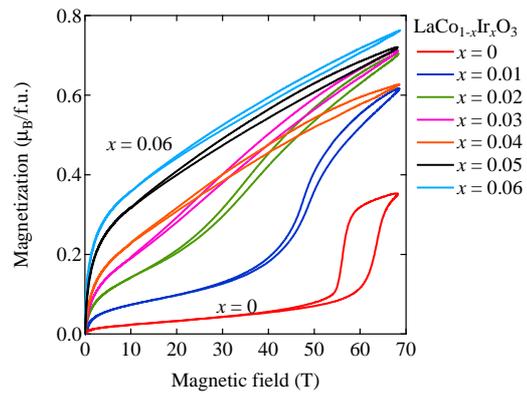


図7  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Ir}$ ) の磁化曲線

磁化の解析の結果得られた、第一励起エネルギーと格子体積の関係を図8に示す。格子体積が増えるに従い、第一励起エネルギーが減少し、磁性励起状態が安定することが分かる。この結果は、今後の材料探索を行う上での指針となる。

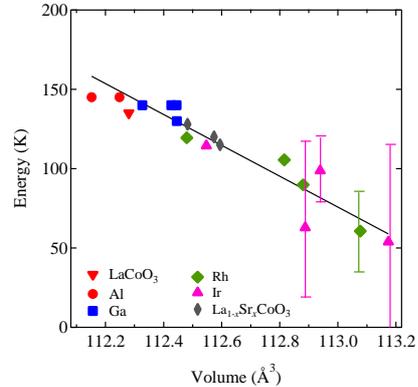


図8 第一励起エネルギーと格子体積の関係

## References

- [1] R. C. O'Handley, *et.al.*, J. Appl. Phys. 87 4712 (2000)
- [2] 佐藤桂輔, 他, 日本物理学会講演概要集第 61 巻第 1 号第 3 分冊 p. 453 (2006)
- [3] K.Sato *et.al.*, J. Phys. Soc. Jpn 77 024601 (2008)
- [4] K. Sato, *et.al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 093702
- [5] Y. Nii, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. 100 051905 (2012)
- [6] Shi-Fang. Liu, *et.al.*, J. Appl. Phys. 85 2810 (1999)
- [7] K. Sato, *et.al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 104702
- [8] 中村麻紀, 佐藤桂輔, 他, 日本物理学会講演概要集第 67 巻第 1 号第 3 分冊 p. 606 (2012)
- [9] 皆川桂太, 中村麻紀, 佐藤桂輔, 他, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月

24日, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京)  
[10] 大橋優貴, 佐藤桂輔, 他, 日本物理学会  
第70回年次大会, 2015年3月24日, 早稲  
田大学早稲田キャンパス(東京)  
[11] K. Sato, *et.al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014)  
114712

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Hara,  
K. Nakaoka, Y. Kobayashi, and K. Asai,  
Field-Induced Spin-State Transition in  
 $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (M = Al, Ga, Rh, and Ir),  
J. Phys. Soc. Jpn., vol. 83, 2014, 114712-1  
~ -10. 査読有  
DOI: 10.7566/JPSJ.83.114712

[学会発表] (計21件)

- ① 皆川桂太, 中村麻紀, 佐藤桂輔, 原嘉  
昭, 中岡鑑一郎, 小林義彦, 浅井吉蔵,  
単結晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2$ )の磁歪の結晶方  
位依存, 日本物理学会第70回年次大会,  
2015年3月24日, 早稲田大学早稲田キャン  
パス(東京)
- ② 大橋優貴, 佐藤桂輔, 原嘉昭, 中岡鑑  
一郎, 小林義彦, 浅井吉蔵, 多結晶  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁歪, 日本物理学会第70回  
年次大会, 2015年3月24日, 早稲田大学早  
稲田キャンパス(東京)
- ③ 小林義彦, 櫻井吉晴, 伊藤真義, 佐藤  
桂輔, 浅井吉蔵, コンプトン散乱による  
 $\text{LaCoO}_3$ のスピン転移の研究II, 日本物理学  
会第70回年次大会, 2015年3月22日, 早稲  
田大学早稲田キャンパス(東京)
- ⑤ 市川拓, 佐藤桂輔, 松尾晶, 金道浩一,  
原嘉昭, 中岡鑑一郎, 小林義彦, 浅井吉  
蔵,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3$ における強磁場誘起スピ  
ン転移, 日本物理学会2014年秋季大会,  
2014年9月9日, 中部大学春日井キャンパス  
(春日井市)
- ⑦ 皆川桂太, 佐藤桂輔, 原嘉昭, 中岡鑑  
一郎, 浅井吉蔵, 小林義彦, 単結晶  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2$ )の応力歪み特性の結晶  
方位依存, 日本物理学会2014年秋季大会,  
2014年9月7日, 中部大学春日井キャンパス  
(春日井市)
- ⑧ 大橋優貴, 佐藤桂輔, 原嘉昭, 中岡鑑  
一郎, 浅井吉蔵, 小林義彦, ナノサイズ  
多結晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2$ )の磁気特性, 日  
本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月7  
日, 中部大学春日井キャンパス(春日井市)

- ⑬ 小林義彦, 佐藤桂輔, 櫻井吉晴, 伊藤真  
義, 浅井吉蔵,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁気コンプ  
トン散乱, 日本物理学会第69回年次大会,  
2014年3月27日, 東海大学湘南キャンパス  
(平塚市)
- ⑭ 佐藤桂輔, 松尾晶, 金道浩一, 佐藤健,  
小林義彦, 浅井吉蔵, 希薄不純物置換  
 $\text{LaCoO}_3$ 系の磁場誘起スピン転移, 日本物  
理学会第68回年次大会, 2013年3月27日,  
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- ⑰ 中村麻紀, 佐藤桂輔, 原嘉昭, 中岡鑑一  
郎, 岩澤貴司, 木原工, 小林義彦, 徳永将  
史, 浅井吉蔵,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁気形状記  
憶効果, 日本物理学会第68回年次大会,  
2013年3月27日, 広島大学東広島キャン  
パス(東広島市)

[その他]

(ホームページ)

- ① 佐藤桂輔, ペロブスカイト酸化物  $\text{REMO}_3$   
の物性研究に活用, 株式会社ヒューリンク  
ス, [https://www.hulinks.co.jp/software/etc/case  
\\_jgor201409.html](https://www.hulinks.co.jp/software/etc/case_jgor201409.html)

(解説)

- ① 浅井吉蔵, 小林義彦, 佐藤桂輔, ペロブ  
スカイト型 Co 酸化物のスピンクロスオー  
バー現象: その歴史と現状, 日本物理学会  
誌, 査読有, vol. 70, no. 1, 2015, 6-13.

(博士学位論文)

- ① 佐藤桂輔,  $\text{LaCoO}_3$ における  $\text{Co}^{3+}$  スピン状  
態の強磁場物性による研究 (2015年3月)  
電気通信大学大学院 情報理工学研究科  
先進理工学専攻

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 桂輔 (SATO, Keisuke)

茨城工業高等専門学校・自然科学科・講師  
研究者番号: 10418212