

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06794

研究課題名(和文) GaFeO₃型酸化物薄膜を基にした室温マルチフェロイック材料の探索研究課題名(英文) Investigation of multiferroic GaFeO₃-type oxide thin films

研究代表者

片山 司 (Katayama, Tsukasa)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任助教

研究者番号：50784617

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：大きな電気磁気効果を示すマルチフェロイック材料は基礎研究のみならず、省電力デバイスなどの応用の観点からも重要である。しかし現在、室温動作可能なマルチフェロイック材料は非常に限られており、新たな材料開発が求められてた。本研究では室温で強誘電性とフェリ磁性を示すGaFeO₃型酸化物薄膜に注目し、室温での大きな電気磁気効果発現と室温マルチフェロイック材料創出を目指した。GaFeO₃型薄膜はリーク電流が大きいという課題があったが、申請者はSc置換によりリーク電流の大幅に減少することを見出し、良質な強誘電ヒステリシスを得ることに成功した。また元素置換による室温での幅広い磁気特性制御にも成功した。

研究成果の概要(英文)：I investigated chemical substitution effect on magnetic and ferroelectric properties of multiferroic GaFeO₃-type oxide thin films. I found that leakage current significantly decreases with Sc doping, resulting in clear ferroelectric hysteresis loops. Furthermore, I found that the magnetic properties are widely controllable via chemical substitution.

研究分野：セラミックス

キーワード：酸化物薄膜 マルチフェロイック 強磁性 強誘電性

1. 研究開始当初の背景

室温で強誘電性とフェリ磁性を併せ持つ GaFeO₃(GFO)型薄膜は、新たな室温マルチフェロイック材料として注目を集めている。GFO 型薄膜(M_xFe_{2-x}O₃)は置換元素の種類(イオン半径)を変えることで物性が大きく変化する。これは元素種により置換サイトが異なるためであり、A サイト置換(Ga³⁺)では結晶構造安定化や磁化増大、C サイト置換(In³⁺)では強誘電性の向上が得られる。しかし、単一元素置換では強誘電性向上と磁気特性制御の両立は難しいという問題点があった。また大きな電気磁気効果を示すマルチフェロイック材料は基礎研究のみならず、省電力デバイスなどの応用の観点からも重要である。しかし現在、室温動作可能なマルチフェロイック材料は非常に限られており、新たな材料開発が求められていた。

2. 研究の目的

そこで本研究では複数元素種を共添加し、元素置換サイトをより詳細に設計することで、室温での良質な強誘電性と磁化の大きなフェリ磁性を併せ持つマルチフェロイック材料の探索と室温での大きな電気磁気効果発現と室温マルチフェロイック材料創出を目指した。

3. 研究の方法

様々な元素を置換した GaFeO₃ 薄膜の作成にはパルスレーザー堆積法を用いた。基板には単結晶 SrTiO₃(111)基板、及び導電性 Nb 置換 SrTiO₃(111)基板を用いた。得られた膜の結晶構造は高分解能 X 線回折(HR-XRD)により評価した。また磁気特性は SQUID 磁束計を用いて、強誘電特性は強誘電体テスト、圧電応答顕微鏡(PFM)を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) Ga_{0.6-x}A_xFe_{1.4}O₃ 薄膜(A = Al, Fe, Sc, In)の磁気誘電特性

XRD より、c 軸配向した GFO 型エピタキシャル薄膜が得られたことを確認した。また c 軸長は置換元素のイオン半径の増加に伴い、系統的に増大した。図 1(a)に得られた膜(A = Sc)の強誘電特性を示す。分極ヒステリシスが観測され、室温で強誘電性を示すことが確かめられた。残留分極(P_r)は 7 μC/cm²、抗電界(E_c)は 600 kV/cm であり、他の強誘電材料に比べ E_c が比較的高いことが分かった。また A = Sc, In 以外の薄膜では室温で P-E ヒステリシス曲線は得られず、イオン半径の大きい元素置換が良質な強誘電性を得るのに重要であることが示唆された。

図 1(b)に A = Sc 膜の磁化の温度依存性を示す。Sc を Ga に置換することで、室温での磁化とキュリー温度(T_c)は共に増大した。x = 0.2 膜は室温でフェリ磁性を示し、飽和磁化(M_s)は 0.2 μ_B/f.u.、面内磁気異方性定数(K_u)は 1.5×10⁴ J/m³であった(図 1(c))。これらの

値は x = 0 膜の M_s (= 0.6 μ_B/f.u.)、K_u (= 1.1×10⁵ J/m³)と比べて小さく、イオン半径の小さい元素置換が大きな M_s, T_c, K_u を得るのに重要であることが見出された。

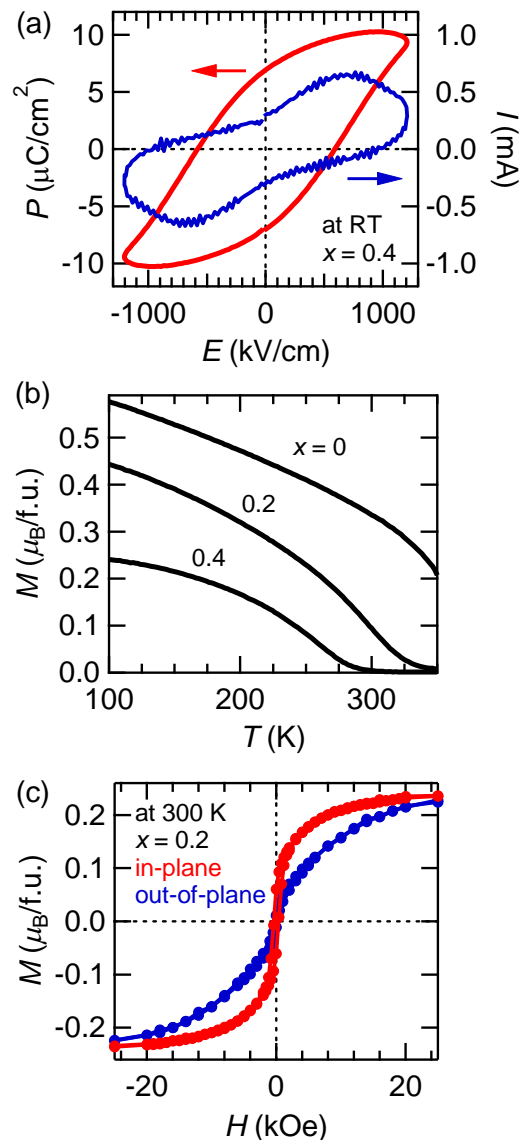


Fig.1. (a) *P-E* and *I-E* curves at room temperature, (b) *M-T* curves and (c) *M-H* curves at 300 K for the Ga_{0.6-x}Sc_xFe_{1.4}O₃ films.

(2) Ga_xFe_{2-x}O₃ 薄膜の磁気誘電特性

XRD より、c 軸配向した Ga_xFe_{2-x}O₃ 薄膜が得られたことを確認した。また c 軸長は x の増加に伴い、減少した。図 2(a)に Ga_{0.8}Fe_{1.2}O₃ 薄膜の磁気特性を示す。明瞭な磁気ヒステリシスが観測され、フェリ磁性であることが確かめられた(T_c = 290 K)。また PFM 測定により、Ga_{0.8}Fe_{1.2}O₃ 薄膜が室温で強誘電特性を示すことを確かめた(図 2(b))。

図 3(a)に還元条件で作製した Ga_{0.8}Fe_{1.2}O₃ 薄膜の誘電率の温度依存性を示す。酸素欠損由来の誘電緩和が 1~10 kHz に観測され、膜

内に酸素欠損が多く含まれていることが分かった。図 3(b)に磁場による誘電率変化 (Magnetocapacitance (MC) = $C(9T)/C(0T) - 1$) を示す。膜は負の MC を示し、その大きさは誘電緩和周波数近傍で増大した。さらに MC の絶対値はフェリ磁性転移点 ($T_C = 290$ K) 付近で最大値を示し、室温で $\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_3$ 薄膜が酸素欠損による誘電緩和を介した電気磁気特性を示すことが明らかになった。一方、酸化条件で作製した $\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_3$ 薄膜では酸素欠損由来の誘電緩和が見られず、リーク電流も 1/10 程度に減少した。

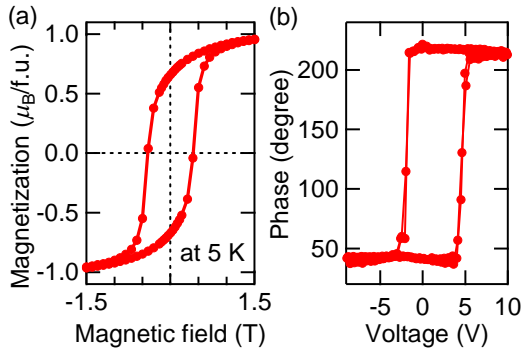


Fig.2. (a) M - H at 5 K and (b) PFM phase-voltage hysteresis loops for the $\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_3$ film.

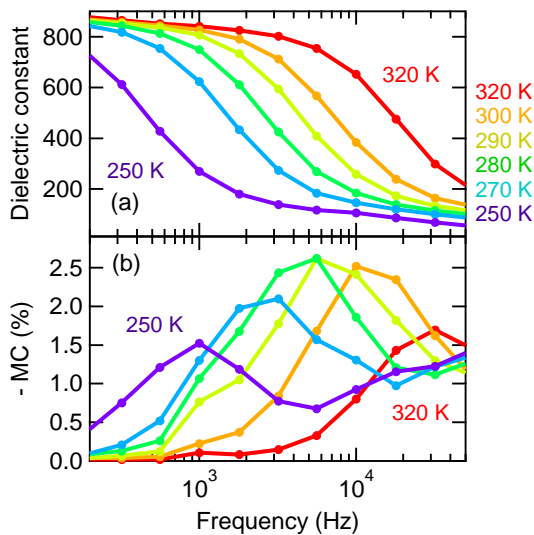


Fig.3. Temperature dependence of (a) dielectric constant and (b) magnetocapacitance (MC) for the $\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_3$ film as a function of frequency.

(3) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 薄膜の磁気誘電特性

図 4 に $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 薄膜の X 線吸収分光 (XAS) と X 線磁気円二色性 (XMCD) の結果を示す。XAS 測定から Fe は 3 価として存在していることが分かる。また XAS と XMCD から、鉄が八面体サイト (O_h) のみでなく、四面体サイト (T_d) にも存在していることが明らか

になった。これは GaFeO_3 とは異なる結果であり、Cr 置換により、鉄とガリウムサイトの位置が変化することを示唆している。

Cr 置換による GaFeO_3 薄膜の磁気特性への影響を図 5(a,b) に示す。 $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 薄膜が M - T カーブにおいてピークを持つことが明らかになった。これは、それぞれの磁性サイトの温度依存性が異なることを示している。また、そのピーク付近で H_c が温度上昇に伴い急激に減少した。また図 5(c,d) に GaFeO_3 薄膜と $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 薄膜の室温での強誘電特性を示す。どちらの膜でも明瞭な分極反転が見られた。また、Cr 置換を行っても、その抗電界はほとんど変化しないことが分かった。これらの結果は GaFeO_3 系の真の分極反転モデルの理解に繋がる結果である。

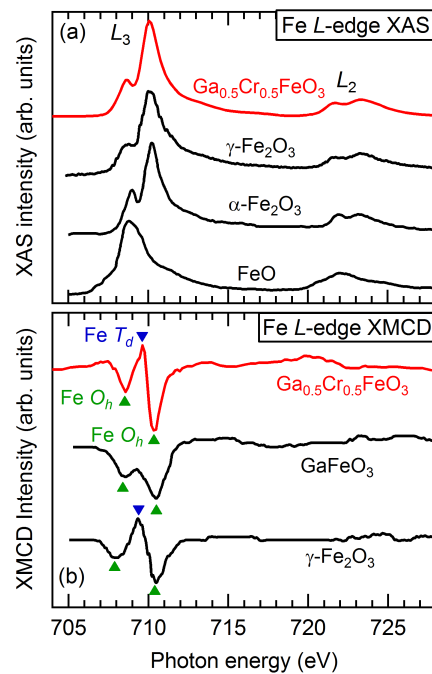


Fig.4. Fe L -edge (a) XAS and (b) XMCD ($\mu_+ - \mu_-$) spectra of the $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ film at 35 K in H of 50 kOe. XAS spectra of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and FeO and XMCD spectra of GaFeO_3 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are included for comparison. Blue and green triangles indicate peaks due to the Fe^{3+} octahedral (O_h) and tetrahedral (T_d) sites, respectively.

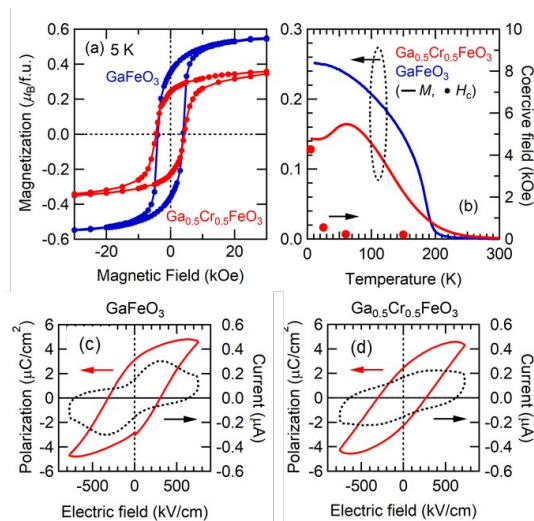


Fig.5. (a) M - H curves at 5 K and (b) field-cooling M - T curves in H of 500 Oe for the $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ and GaFeO_3 films. (b) includes the coercive field of the $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ film as a function of T . Polarization and current versus electric field curves for the (c) GaFeO_3 and (d) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{FeO}_3$ films at 100 Hz.

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 13 件、全て査読有)

1. T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, and M. Itoh, "Ferroelectric and magnetic properties in room-temperature multiferroic $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ epitaxial thin films" **Adv. Funct. Mater.** 28, 1704789 (2018). Doi:10.1002/adfm.201704789
2. T. Katayama, S. Yasui, T. Osakabe, Y. Hamasaki, and M. Itoh, "Ferrimagnetism and ferroelectricity in Cr-substituted GaFeO_3 epitaxial films" **Chem. Mater.** 30, 1436 (2018). Doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00144
3. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, M. Minohara, H. Kumigashira, I. Harayama, D. Sekiba, and T. Hasegawa, "Ferromagnetism with strong magnetocrystalline anisotropy in A-site ordered perovskite YBaCo_2O_6 epitaxial thin film prepared via wet-chemical topotactic oxidation" **J. Mater. Chem. C** 6, 3445 (2018). DOI: 10.1039/C7TC05422J
4. T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, E. Ikenaga, M. Minohara, H. Kumigashira, and T. Hasegawa, "Reversible changes in resistance of perovskite nickelate NdNiO_3 thin films induced by fluorine substitution" **ACS Appl. Mater. Interfaces** 9, 10882 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b00855
5. T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, T. Osakabe, and M. Itoh, "Chemical tuning of room-temperature ferrimagnetism and ferroelectricity in ϵ - Fe_2O_3 -type multiferroic oxide thin films" **J. Mater. Chem. C** 5, 12597 (2017). DOI: 10.1039/C7TC04363E
6. K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, D. Ogawa, K. Morikawa, E. Ikenaga, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Topotactic fluorination of perovskite strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride" **CrystEngComm** 19, 313 (2017). Doi: 10.1039/C6CE02358D
7. Y. Kurauchi, H. Kamisaka, T. Katayama, A. Chikamatsu, T. Hasegawa, "First-principles calculations on the crystal/electronic structure and phase stability of H-doped SrFeO_2 " **J. Phys. Chem. C** 121, 7478 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12863
8. T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, and M. Itoh, "Control of crystal-domain orientation in multiferroic $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ epitaxial thin films" **Appl. Phys. Lett.** 110, 212905 (2017). DOI: 10.1063/1.4984211
9. T. Katayama, Y. Hamasaki, S. Yasui, A. Miyahara, M. Itoh, "Epitaxial thin film growth of garnet-, GdFeO_3 -, and YMnO_3 -type LuFeO_3 using pulsed laser deposition" **Thin Solid Films** 642, 41 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.09.013
10. T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, and M. Itoh, "Electric transport characteristics of gallium iron oxide epitaxial thin film" **MRS Adv.** 2, 3459 (2017). DOI: 10.1557/adv.2017.370
11. T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Fukumura and T. Hasegawa, "Formation of defect-fluorite structured NdNiO_xH_y

epitaxial thin films via soft chemical route from NdNiO₃ precursor”

Dalton Trans. 45, 12114 (2016). DOI: 10.1039/C6DT01737A

12. T. Katayama, A. Chikamatsu, K. Yamada, K. Shigematsu, T. Onozuka, M. Minohara, H. Kumigashira, E. Ikenaga, and T. Hasegawa, “Epitaxial growth and electronic structure of oxyhydride SrVO₂H thin films” **J. Appl. Phys.** 120, 085305 (2016). DOI: 10.1063/1.4961446
13. T. Katayama, A. Chikamatsu, T. Fukumura, and T. Hasegawa, “Topotactic reductive synthesis of A-site cation-ordered perovskite YBaCo₂O_x ($x = 4.5-5.5$) epitaxial thin films” **Jpn. J. Appl. Phys.** 55, 04EJ05 (2016). DOI: 10.7567/SSDM.2015.O-2-4

[学会発表](計 10 件)

1. “Magnetic and Dielectric Properties in Room-Temperature Multiferroic Ga_xFe_{2-x}O₃ Epitaxial Thin Films”
T. Katayama, Y. Hamasaki, S. Yasui, M. Itoh, Materials Research Society (MRS) 2017 Spring Meeting, USA, 2017. 4 (Oral presentation)
2. 論文奨励賞受賞記念講演 “Experimental and Theoretical Investigation of Electronic Structure of SrFeO_{3-x}F_x Epitaxial Thin Films Prepared via Topotactic Reaction”
片山司, 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際センター、2017 年 9 月(招待講演)
3. “GaFeO₃ 型マルチフェロイック材料のドメイン構造”
片山司, 安井伸太郎, 濱寄容丞, 森分博紀, 小西綾子, 木口賢紀, 白石貴久, 赤間章裕, 伊藤満 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際センター、2017 年 9 月(口頭発表)
4. “元素置換サイト設計による室温マルチフェロイック GaFeO₃ 型酸化物薄膜の磁気誘電特性制御”
片山司, 安井伸太郎, 濱寄容丞, 越阪部拓也, 伊藤満, 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月(口頭発表)

5. “マルチフェロイック Ga_xFe_{2-x}O₃ 薄膜の磁気誘電特性”
片山司, 濱寄容丞, 安井伸太郎, 伊藤満, 2016 年第 77 回応用物理学会学術講演会、朱鷺メッセ、2016 年 9 月 (口頭発表)
6. “Phase Control of Metastable ABO₃ Oxides by PLD”
M. Itoh, Y. Hamasaki, S. Yasui, T. Katayama, T. Taniyama, A. Konishi, and H. Moriwake, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2017, Korea, 2017. 6 **(invited)**
7. “Shear-driven Novel Ferroelectric Materials: *k*-Al₂O₃ Type Structure”
S. Yasui, Y. Hamasaki, T. Katayama, T. Osakabe, A. Konishi, H. Moriwake, and M. Itoh, 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017), Japan, 2017. 5 **(invited)**
8. “Ferroelectricity and Magnetic Properties in *k*-Al₂O₃-type Oxides”
M. Itoh, Y. Hamasaki, S. Yasui, T. Katayama, T. Osakabe, T. Taniyama, A. Konishi, and H. Moriwake, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design 2017, Japan, 2017. 2 **(invited)**
9. “Topotactic synthesis of strontium vanadium oxyhydride epitaxial thin films”
A. Chikamatsu, T. Katayama, K. Yamada, K. Shigematsu, T. Onozuka, M. Minohara, H. Kumigashira, E. Ikenaga, T. Hasegawa, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design 2017, Japan, 2017. 2 **(invited)**
10. “Ferroelectricity and Ferrimagnetism in *k*-Al₂O₃-type (A, Fe)O₃ (A = Al, Ga, Fe, Sc, and In)”
M. Itoh, Y. Hamasaki, A. Konishi, H. Moriwake, S. Yasui, T. Katayama, and T. Taniyama, International Conference on Technologically Advanced Materials & Asian Meeting on Ferroelectricity (ICTAM-AMF10), India, 2016. 11 **(invited)**

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片山 司 (Tsukasa Katayama)
東京大学・大学院理学系研究科・特任助教
研究者番号：50784617

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()