

令和元年6月14日現在

機関番号：32503

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14426

研究課題名(和文) 無容器溶融凝固法によるマルチフェロイックコンポジットの創製

研究課題名(英文) Synthesis of multiferroic composite materials by undercooling solidification using containerless process

研究代表者

小澤 俊平(OZAWA, Shumpei)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80404937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：六方晶LnFeO₃ (h-LnFeO₃)は、単相でありながら強誘電性と強磁性を同時に示すマルチフェロイック特性を有する材料として、新しい記録媒体としての可能性が期待されている。しかしその磁性は反強磁性で、キュリー温度も低い。この解決策として、h-LnFeO₃とFe₃O₄等の強磁性相とのナノ複合化が考えられる。本研究ではこのアイデアに基づき、h-LuFeO₃とFe₃O₄の微細複合化を試みた。その結果、LuFeO₃-Fe₃O₄系のFeの一部をMnで置換した試料を過冷却凝固させることで、h-LuFeO₃とFe₃O₄の微細な複合組織を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単相でありながら強誘電性や強磁性を同時に示すマルチフェロイック材料については、実用に至る物質が未だ報告されていない。この理由は、強誘電性を担保するには絶縁体でなければならないが、絶縁体で磁性を示す物質の殆どが反強磁性体だからである。本研究では、この相克を解決すべく、LnFeO₃-Fe₃O₄系の一部をMnで置換し、かつ過冷却凝固させることで、マルチフェロイック材料の候補となりうる組織を得ることに成功した。また、この研究を通して得た準安定状態図や、それに基づいた過冷却メルトからの微細共晶組織成長に関する知見は、準安定相生成の科学の発展に資するものである。

研究成果の概要(英文)：It is known that the hexagonal structure with a space group of P6₃cm is stable in the LnFeO₃ system (Ln: Lanthanide) having rare earth elements with smaller ionic radii than that of Gd³⁺. The hexagonal LnFeO₃ (h-LnFeO₃) shows multiferroic properties such as ferroelectricity and ferromagnetism in one phase so that it has attracted great interest in the field of electronic industry. However, the materials for practical applications have been still undeveloped, because the h-LnFeO₃ phase shows anti-ferromagnetism as well as low magnetic transition temperature below 100 K. As one of the solutions for this issue, it is expected a nano-sized composite material consisted of h-LnFeO₃ and a ferromagnetic phase. Based on this idea, it was tried a synthesize multiferroic composites consisting of h-LuFeO₃ and Fe₃O₄ by containerless undercooling solidification in this study. As a result, a fine composite structure composed of LuMn_{1/3}Fe_{2/3}O₃ and MnFe₂O₄ was obtained when substituting of Fe by Mn.

研究分野：材料科学，結晶成長，高温融体物性

キーワード：無容器凝固 マルチフェロイック材料 ガスジェット浮遊 過冷却

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイック物質 (multiferroic materials) とは、一つの系で強磁性、強誘電性、強弾性といったいわゆる“ferroic”な性質を同時に複数有する物質を指す。特に強磁性と強誘電性を併せ持つ物質は新しい概念の記憶素子としての可能性を秘めていることから、近年、高い関心を集めている。このような性質を示す物質としては、六方晶希土類-マンガン酸化物 ($h\text{-RMnO}_3$) が注目されているが、その磁性が反強磁性であり、しかも磁気変態点が $\sim 100\text{ K}$ と、極めて低いことが実用化への壁となっている。また、唯一の強磁性マルチフェロイック物質とされている BiFeO_3 においても、その磁性は格子ひずみに由来する弱強磁性であり、現状は物性研究の対象の域を出ていない。この問題を解決する手段としては、ナノスケールの複合化が有力視されるが、共晶組成の一方方向凝固による手法では、ナノスケールでの複合化の条件が極めて狭く、また粉末冶金による手法では空隙の影響が大きく、課題の解決には至っていない。

2. 研究の目的

代表者らの過去の研究において、ガスジェット浮遊法を用いて LuFeO_3 を過冷却状態から急冷凝固させたところ、その試料の組織では、熱平衡の perovskite ではなく六方晶 ($h\text{-LuFeO}_3$) が生成した。またこの試料の熱磁気測定では、 Fe_3O_4 に対応した 848 K での磁気変態が見られたことから、粒界相が Fe_3O_4 であることが示唆された。この Fe_3O_4 の生成は、試料組成が意図せず化学量論組成よりも Fe リッチになっていたことで偶然に観察できたものであった。この結果にヒントを得て、Fe イオン濃度を高めた試料の過冷急冷凝固実験を行ったところ、粒界が $h\text{-LuFeO}_3$ と Fe_3O_4 との微細共晶組織となることが分かった (図 1)。これにより、 LuFeO_3 と Fe_3O_4 の混合比を検討する事で、微細共晶組織を利用した強誘電性 $h\text{-LuFeO}_3$ と強磁性 Fe_3O_4 のナノスケールの複合化を実現できる可能性があると考えた。

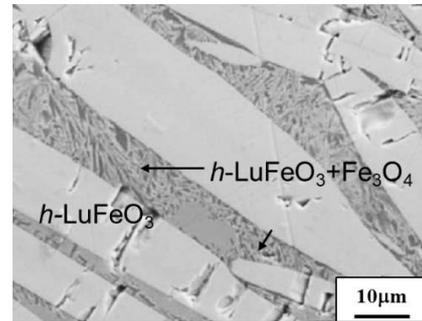


図 1 LuFeO_3 を予備的に過冷凝固させた試料の断面組織

そこで本研究では、ガスジェット浮遊法を利用した $h\text{-RFeO}_3$ とマグネタイト (Fe_3O_4) の微細共晶化により、強誘電性と強磁性を兼ね備えたナノベースのマルチフェロイックコンポジット (multiferroic composite) を創製するとともに、その生成条件について確立することを目的とした。

3. 研究の方法

$h\text{-LnFeO}_3$ は準安定相であることから、実験には準安定相の生成が容易な、ガスジェット浮遊法 (ADL: Aerodynamic Levitator) を用いた。図 2 にこの装置の概略を示す。この方法では、試料近傍を流れるガスジェットの圧力差を利用して試料を浮遊させることができる。また、上部からレーザーの照射と遮断を行う事で、浮遊した試料の加熱溶解・冷却が可能となる。代表者らのグループでは、この方法によって LnFeO_3 を過冷凝固させることで、 $h\text{-LnFeO}_3$ が生成することをすでに報告している。

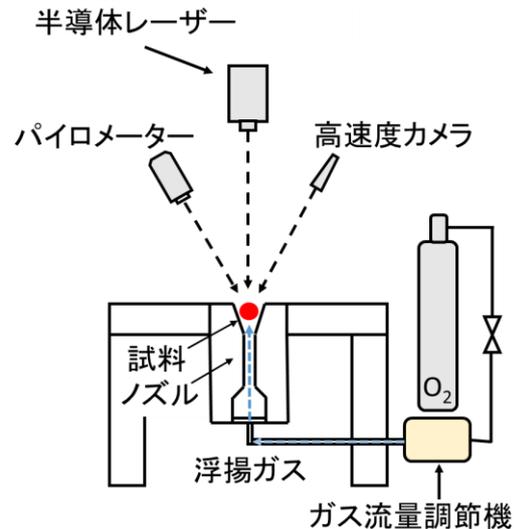


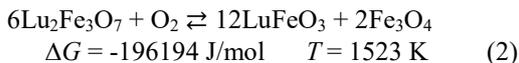
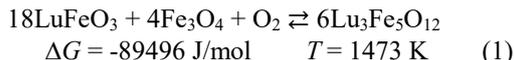
図 2 ガスジェット浮遊装置 (ADL: Aerodynamic Levitator) の概略

純度 99.9 mass% 以上の Ln_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnFe_2O_4 原料粉末を所定のモル比で秤量した後、銅製炉床に載せた。これに、半導体レーザーを照射して加熱溶解し、直径約 2mm の球状試料を作製した。これを ADL のノズルにセットし、底部から純酸素ガスをフローして無容器浮遊させた後、半導体レーザー照射によって加熱した。試料が溶解した後レーザーを遮断し、冷却時の試料の様子を高速ビデオカメラ (HSV) で撮影すると同時に、温度を波長の異なる二つのパイロメータで測定した。過冷凝固後の試料を回収し、表面形態と断面組織を、それぞれレーザー顕微鏡と走査型電子顕微鏡で調べた。また、試料の構成相を粉末 X 線回折で、磁気ヒステリシスループとキュリー温度を、振動試料型磁力計 (VSM) および示差熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置で調べた。

4. 研究成果

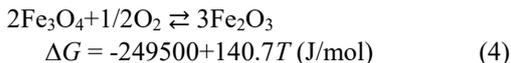
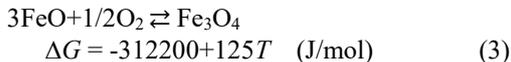
$h\text{-LuFeO}_3$ と Fe_3O_4 の複合化を実現するには、組成はもとより酸素分圧 P_{O_2} と加熱温度制御が不

可欠である。LuFeO₃ と Fe₃O₄ の相平衡に関して Katsura ら (*J. Solid State Chem.*, **17** (1976), 49) は、以下の化学反応を報告した。



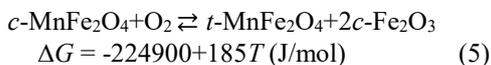
ΔG を $\Delta G = \Delta H - \Delta S T$ で近似し ΔS を酸素 1 モルの消失によるエントロピーの減少 (-205.1 J/mol·K) に等しいと仮定すると、 ΔH はそれぞれ -391608 J/mol, -508561 J/mol と得られる。

一方、Fe₃O₄ の安定性は次の化学反応により記述される。



理想気体を仮定した酸素 1 気圧下 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^5 \text{ Pa}$) において、式(1), (2)の反応が平衡する温度は、それぞれ 1919 K, 2480 K となる。同様に式(3), (4)では 2498 K, 1773 K となる。したがって液相から LuFeO₃ と Fe₃O₄ が複合組織として生成されるための凝固温度としては、1773 K ~ 2400 K であることが求められる。なお式(4)から明らかのように、Fe は P_{O_2} と温度に依存して Fe²⁺ (Fe₃O₄) から Fe³⁺ (Fe₂O₃) に変化するため、試料中の LuFeO₃ のモル分率が変化するが、ここでは秤量時の Fe₃O₄ のモル濃度で組成を表記した。

また、*h*-LuFeO₃ と Fe₃O₄ の安定化を目的として、Fe の一部を Mn に置換した試料では、立方晶 MnFe₂O₄ (*c*-MnFe₂O₄) と正方晶 MnFe₂O₄ (*t*-MnFe₂O₄) および立方晶 Fe₂O₃ (*c*-Fe₂O₃) の間に次式の化学反応と ΔG が報告されている。



この場合、理想気体を仮定した $P_{\text{O}_2} \approx 10^5 \text{ Pa}$ において反応が平衡する温度は 1216 K となり、Mn による Fe の置換によって、*c*-MnFe₂O₄ を安定化させる温度範囲が広がることが分かる。

この結果を元に、次に LuFeO₃-Fe₃O₄ 系、および LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-MnFe₂O₄ 系について、ADL により液相線温度の組成依存性と、粉末 XRD による相構成について調べた。図 3 は、LuFeO₃-Fe₃O₄ 系 および LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-MnFe₂O₄ 系について、ADL を用いて無容器過冷凝固させた際のリカレッセンス (recalcescence) 後の最高到達温度 (post-recalcescence temperature: *PRT*) と、Fe₃O₄ および MnFe₂O₄ のモル分率 x との関係である。*PRT* を液相線温度 (T_L) と仮定した場合、予め予想した通り、いずれの系においても $x=0.5$ 付近に共晶点を有する擬二元共晶系を構成していることが示唆された。

次に、 T_L がほぼ同じとなった 0.7LuFeO₃-0.3Fe₃O₄ と 0.3LuFeO₃-0.7Fe₃O₄ を過冷急凝固させた際の冷却曲線と、それらに対応する凝固後の浮遊試料外観を図 4 に示す。亜共晶の 0.7LuFeO₃-0.3Fe₃O₄ では比較的浅い過冷度で核生成し、その後のリカレッセンス時の温

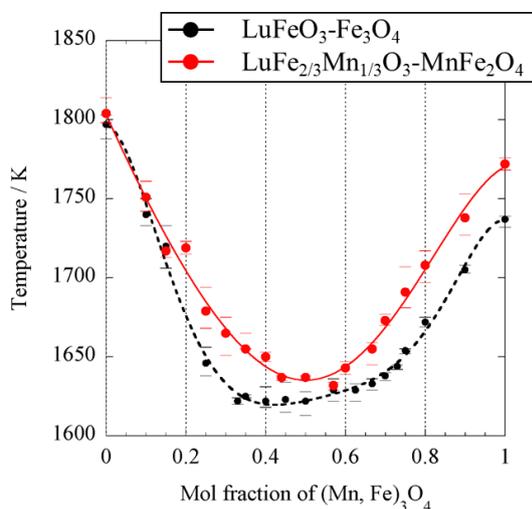


図3 LuFeO₃-Fe₃O₄ 系および LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-MnFe₂O₄ 系を無容器過冷凝固させた際のリカレッセンス後の最高到達温度と混合比の関係

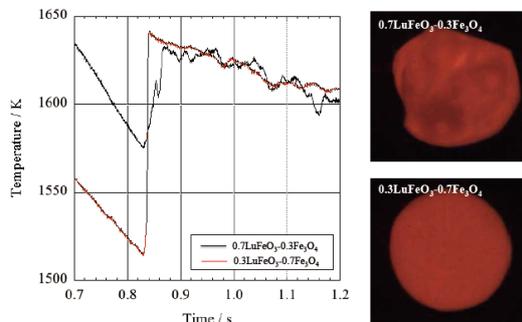


図4 0.7LuFeO₃-0.3Fe₃O₄ と 0.3LuFeO₃-0.7Fe₃O₄ を過冷急凝固させた際の冷却曲線および、それらに対応する凝固後の浮遊試料外観

度上昇が緩やかとなった。また、凝固後の試料外観は、*h*-LnFeO₃ 特有の多面体となった。一方、過共晶の 0.3LuFeO₃-0.7Fe₃O₄ では、核生成時の過冷度が大きく、リカレンス時温度上昇が急激になった。また、凝固後の試料外観が球状となった。これらの凝固後の試料外観の変化は、初晶の変化に対応している。つまり $x \sim 0.5$ を境に、初晶が亜共晶側の *h*-LnFeO₃ から、過共晶側の Fe₃O₄ に変化した。

同様の初晶の変化は、LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-MnFe₂O₄ においても確認された。

次に試料の構成相を詳細に調べるために、粉末 X 線回折を行った。図 5 に、LuFeO₃ - Fe₃O₄ 系の XRD プロファイルを示す。 $x = 0$ とした場合、試料は *h*-LnFeO₃ 単相となったが、 x の増加に伴って Fe₂O₃ の回折ピーク (●) が現れた。これは、図 3 のリカレンス後の最高到達温度と混合比との関係で示したように、 $x > 0.1$ のとき T_L が式(4)の平衡する 1773 K を下回る事を裏付けている。また x の増加が、*o*-LnFeO₃ (●) の生成も引き起こす事が分かった。この *o*-LnFeO₃ の生成は、図 6 に示した温度-磁化曲線において、Fe₃O₄ の磁気変態点 (T_c : 848 K) と併せて *o*-LnFeO₃ のものと思われる 623 K での磁気変態が観察されたことから確認された。

これらの変化は *h*-LnFeO₃ 生成のための駆動力が減少することによるもので、次のように考察した。図 7 に模式的に示すように、AB 二元系において B の濃度が ΔC だけ増加した場合、A の化学ポテンシャルの変化は理想溶体近似では

$$\begin{aligned} \Delta G^{s-ms} &= RT \left\{ (1 - C_B - \Delta C) - \ln(1 - C_B) \right\} \\ &= RT \left(1 - \frac{\Delta C}{1 - C_B} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。 $\Delta C / (1 - C_B) \ll 1$ とすればこの式は、

$$\Delta G^{s-ms} \approx RT \frac{\Delta C}{1 - C_B} \quad (7)$$

となる。つまり式 (7) は、安定相および準安定相の生成の駆動力の減少を表しているが、この減少の割合は、準安定相においてより大きくなり、それが *o*-LnFeO₃ の生成を招いたと考えられる。

一方 LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-MnFe₂O₄ 系では、 T_L は式 (5) が平衡する 1216 K を上回っている (図 3 参照)。また、図 8 に示すように、過冷凝固させた試料では LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃ と MnFe₂O₄ の二相のみが生成しており、他の相の生成は全く認められない。

図 9 は、ADL で過冷凝固させた代表的な試料の断面組織写真である。図 3 に示した液相線温度と組成の関係において、亜共晶組成に対応すると予想される 0.7LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-0.3MnFe₂O₄ 試料では、*h*-LnFeO₃ が初晶として粗大粒を形成している。また過共晶組成に対応する 0.3LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-0.7MnFe₂O₄ 試料では、初晶が粗大な MnFe₂O₄ へと変化していることが確認される。さらに、共晶組成に対応すると思われる 0.5LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃-0.5MnFe₂O₄ 試料では、ほぼサブミクロンの *h*-LuFe_{2/3}Mn_{1/3}O₃ と MnFe₂O₄ の微細粒子となり、本研究の目的が達成された。

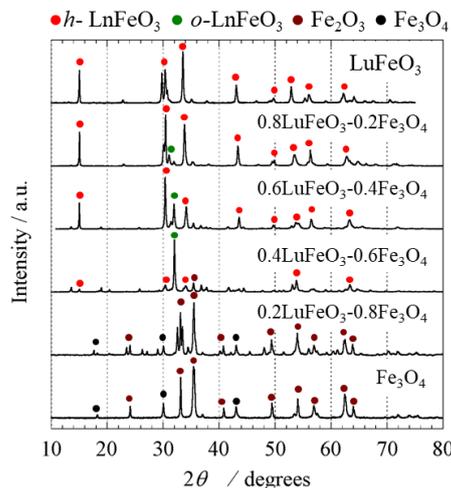


図 5 ADL で過冷凝固させた LuFeO₃ - Fe₃O₄ 試料の XRD プロファイル。 Fe₃O₄ の混合比が多くなると *o*-LnFeO₃ が生成し、さらにそれが増すと、液相線温度が低下し、Fe²⁺の酸化によって Fe₂O₃ が生成する

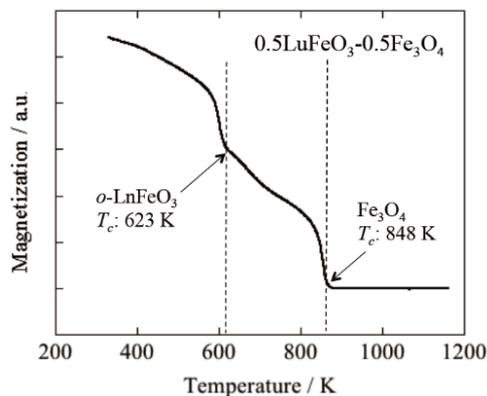


図 6 ADL で過冷急凝固させた 0.5LuFeO₃-0.5Fe₃O₄ 試料の温度-磁化曲線。 Fe₃O₄ と *o*-LuFeO₃ の時期変態点が各 848 K および 623 K で検出された

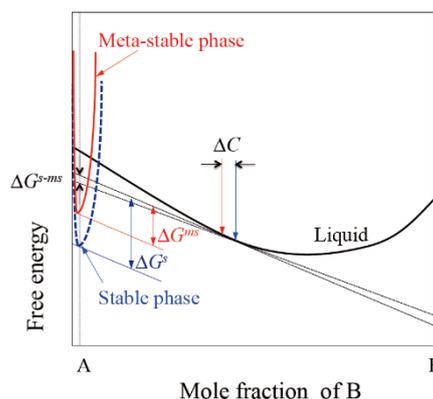


図 7 共晶系における自由エネルギーと組成の関係。固液界面において B 組成が増えると、A の化学ポテンシャルは減少する。また準安定相の成長が、それ自身の連続成長のための駆動力を減少させる。このとき、この駆動力 ΔG^{s-ms} を $RT\Delta C / (1 - C_B)$ と見積もることができる

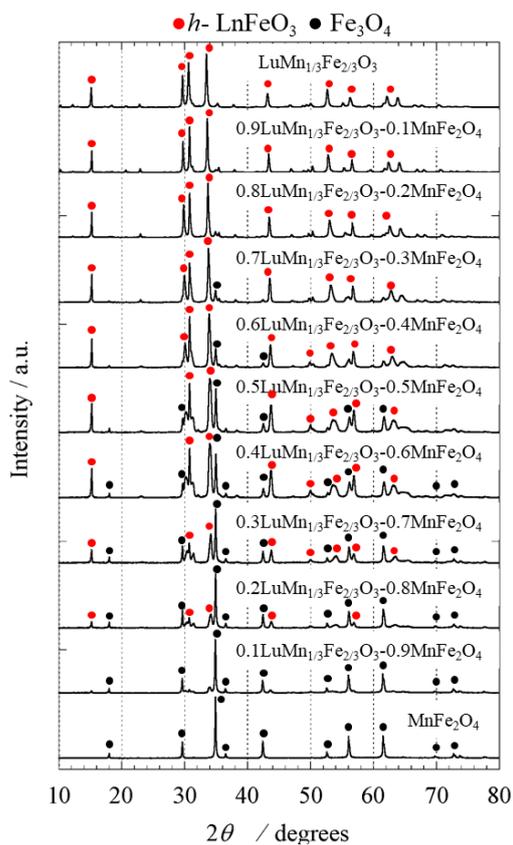


図 8 ADL で過冷急冷凝固させた $\text{LuMn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ - MnFe_2O_4 試料の XRD プロファイル

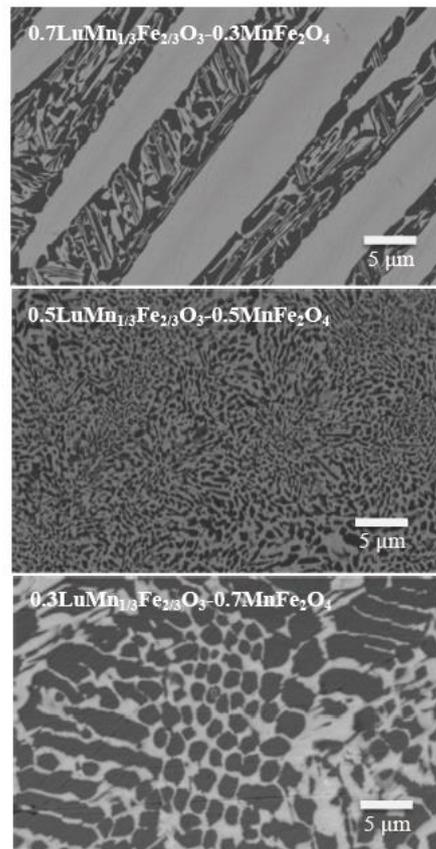


図 9 ADL で過冷急冷凝固させた $\text{LuMn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ - MnFe_2O_4 試料の組織

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① J. Takasaki, K. Kuribayashi, and S. Ozawa, “Constitution of Stable and Metastable Phase Diagrams for TmFeO_3 - ScFeO_3 System by Undercooling Solidification Using the Containerless Technique”, *Materials Trans.*, 59, (2018) pp. 469-474, OI: 10.2320/matertrans.M2017359, 査読有.
- ② S. Ozawa, Y. Kudo, K. Kuribayashi, Y. Watanabe, T. Ishikawa, “Precise density measurement of liquid titanium by electrostatic levitator”, *Materials Transactions*, (2017), 58, (2017), PP. 1664-1669, DOI: 10.2320/matertrans.L-M2017835, 査読有.
- ③ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “無容器浮遊溶融凝固法を用いた TmFeO_3 - ScFeO_3 系の安定-準安定平衡状態図の作成”, *日本金属学会誌*, 81, (2017), PP.522-526, DOI: 10.2320/jinstmet.JAW201707, 査読有.
- ④ K. Kuribayashi, S. Ozawa, K. Nagayama, and Y. Inatomi, “Crystallization Kinetics in Si-1at%Sn during Rapid Solidification in Undercooled Melt”, *Journal of Crystal Growth*, 468, (2017) PP. 73-78, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.041, 査読有.
- ⑤ S. Ozawa, Y. Kawanobe, T. Nagasawa, and K. Kuribayashi, “Influence of Trace Impurities on Oxygen Activity for High Purity Nitrogen Gas Processed by Zirconia Oxygen Pump”, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 33, (2016), 330214, PP.1-4, DOI:10.15011/jasma.33.330214, 査読有.
- ⑥ K. Kuribayashi, R. Takahashi, Y. Inatomi, S. Ozawa, and M. S. Vijaya Kumar, “Containerless Processing of Metastable Multiferroic Composite in R-Fe-O System (R: Rare-earth element)”, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 33, (2016), 330215, PP.1-7, DOI:10.15011/jasma.33.330215, 査読有.

〔学会発表〕 (計 18 件)

- ① Kazuhiko Kuribayashi and Shumpei Ozawa, “Rapid Crystallization of Levitated and Undercooled Ge and Ge-Sn Alloy”, 12th Asian Microgravity Symposium, 2018 年.
- ② 板倉真博, 杉澤昂太, 村越至, 栗林一彦, 小澤俊平, “表面酸素分圧を考慮した電磁浮遊法による半導体融体の表面張力測定”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.
- ③ 栗林一彦, 小澤俊平, “浮遊溶融法による Ge および Ge-1at%Sn の急速凝固挙動”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.

- ④ 高先純也, 栗林一彦, 宮部達也, 早坂燿, 小澤俊平, “浮遊溶融凝固法を用いた $\text{LnFeO}_3(\text{Ln: Lanthanide})\text{-ScFeO}_3$ 系の非平衡・平衡状態図の作成”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.
- ⑤ 杉澤昂太, 板倉真博, 村越至, 栗林一彦, 小澤俊平, “電磁浮遊法を用いた半導体融体の表面張力に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.
- ⑥ 栗林一彦, 高先純也, 宮部達也, 小澤俊平, “ $\text{LnFeO}_3\text{-ScFeO}_3$ 系 ($\text{Ln: Lu, Yb, Tm} \dots$) における準安定および平衡状態図作製の試み”, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 2018 年
- ⑦ 栗林一彦, 高先純也, 小澤俊平, “ $\text{LuFeO}_3\text{-ScFeO}_3$ 系における準安定および平衡状態図”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 29 回学術講演会, 2017 年.
- ⑧ 板倉真博, 小澤俊平, 栗林一彦, 村越至, “酸素活量を考慮した電磁浮遊法によるシリコン融体の表面張力測定”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 29 回学術講演会, 2017 年.
- ⑨ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “無容器浮遊溶融凝固法を用いた $\text{ErFeO}_3\text{-ScFeO}_3$ 系の安定-準安定平衡状態図の作成”, 日本金属学会 2017 年.
- ⑩ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “ $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) における Sc 置換による六方晶の安定化に関する検証”, 日本金属学会 2017 年春期大会, 2017 年.
- ⑪ S. Ozawa, Y. Kudo, K. Kuribayashi, Y. Watanabe, and T. Ishikawa, “Round robin test of surface tension measurement of liquid titanium by containerless technique”, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016 年.
- ⑫ K. Kuribayashi, Y. Kono, J. Takasaki, S. Ozawa, Y. Inatomi, M. S. V. Kumar, “Geometrical Condition of Constitutive Ions for Forming Metastable Phase in Sesqui Oxide”, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016 年.
- ⑬ Y. Kudo, S. Ozawa, K. Kuribayashi, Y. Watanabe, and T. Ishikawa, “Surface Tension of Liquid Titanium measured by Electromagnetic Levitation and Electrostatic Levitation”, The 11th Asian Thermophysical properties Conference, 2016 年.
- ⑭ Y. Kudo, S. Ozawa, K. Kuribayashi, Y. Watanabe, and T. Ishikawa, “Precisely Density Measurement of Liquid Titanium using Electrostatic Levitation”, The 11th Asian Thermophysical properties Conference, 2016 年.
- ⑮ K. Kuribayashi, S. Ozawa, K. Nagayama, and Y. Inatomi, “Crystallization Kinetics in Si-1at%Sn during Rapid Solidification in Undercooled Melt”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016 年.
- ⑯ 河野佑太, 栗林一彦, 小澤俊平, 稲富裕光, M. S. Vijaya Kumar, “ $\text{LnFeO}_3(\text{Ln: Lanthanide})$ における過冷メルトからの準安定相生成の結晶幾何学的条件”, 日本金属学会 2016 年春期大会, 2016 年.
- ⑰ Kudo, S. Ozawa, and K. Kuribayashi, “Surface Tension of Liquid Titanium Measured by Electromagnetic Levitation Combined with a Laser Heating”, 6th International symposium on Physical Science in Space (ISPS-6), 2015 年.
- ⑱ S. Ozawa, Y. Kawanobe, and Y. Kawahori, “Calibration of Zirconia Oxygen Pump by Oxidation-Reduction Reaction of Nickel”, 6th International symposium on Physical Science in Space (ISPS-6), 2015 年.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：栗林 一彦

ローマ字氏名：Kuribayashi Kazuhiko

※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、研究者個人に帰属されます。