

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02829

研究課題名(和文)負の磁性を示す希土類-遷移金属酸化物の新規相探索による素子応用可能性

研究課題名(英文)Development of new magnetic memory devices using negative magnetization oxides

研究代表者

吉井 賢資 (Yoshii, Kenji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：90354985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：負の磁性を示す酸化物の合成を行った。スピネル系およびペロブスカイト系の幾つかの酸化物系において、応用への発展を示唆する室温近傍における負の磁性を観測した。これと関連し、クロムを含む酸化物に置ける磁気及び圧力熱効果(マルチ熱効果)、また、負の磁性を示す電子強誘電体RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の関連系において電荷ガラス状態などの新規物性を報告した。新規磁気メモリ素子作製を目指し、新規グラフェン材料の簡便な合成と応用可能性および、炭化ケイ素を基にした半導体接合系の物性も報告した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

負の磁性という現象について、室温近傍において補償温度が観測されたことは、磁化の反転によらない新規な磁気メモリ素子への応用可能性を示す。また、関連する物質の探索において、磁場と圧力の両方の印加により冷凍効果を示す物質を発見し、効率的なエネルギー変換の提言を行った。負の磁性を示す電子誘電体RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(R:希土類)の関連系Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>においてメモリ効果などを見出し磁気メモリへの発展も期待できる。広くメモリ素子の探索を行う中で、最近中注目されているグラフェンや、新規半導体素子として注目されている炭化ケイ素での新規特性を見出し、さらなる応用の可能性を提示した。

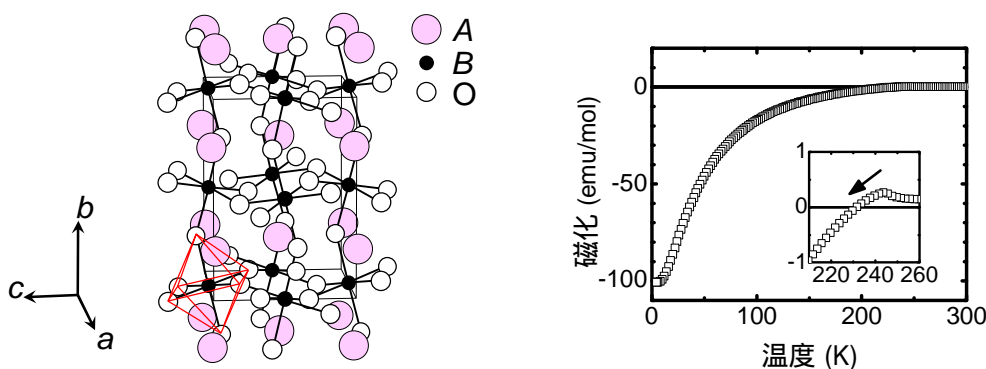
研究成果の概要(英文)：We have prepared oxide materials exhibiting negative magnetization. It was found that some spinel and perovskite systems showed compensation temperatures around room temperature. We also reported and multiple caloric effect in a chromium oxide and charge glass behavior in an electronic ferroelectric oxide. In addition, aiming the development of new magnetic memories, synthesis and properties of new graphene-related materials and energy conversion in SiC-based system were reported as well.

研究分野：エネルギー材料科学

キーワード：負の磁性 酸化物 ペロブスカイト スピネル 誘電体 エネルギー変換

### 1. 研究開始当初の背景

磁性体において、磁化の反転という現象は最も基本的な性質の一つである。この現象は応用的にも重要であり、通常はハードディスクのように外部磁場の反転により行われる。一方、代表者らが以前から報告してきたように、外部磁場一定の条件下に置いて、温度変化のみによる磁化の反転が起こる場合がある。例えばペロブスカイト構造(下図左)を持つ  $\text{La}_{0.15}\text{Pr}_{0.85}\text{CrO}_3$  では、外部磁場下で試料を冷却すると、245K 付近でクロムスピンの弱強磁性秩序を示す(下図右; K. Yoshii, Appl. Phys. Lett. **99**, 142501 (2011))。さらに温度を低下させると、ある温度で磁化の値が最大となるが、この温度以下で磁化が減少し、補償温度 230K 近傍で磁化がゼロとなる。さらに冷却すると磁化は負となる。エネルギー的には、磁化が外部磁場に対して並行、すなわち磁化の値は正であることがエネルギー的には安定である。すなわち磁化が負の状態は、エネルギー的には不安定な準安定状態である。いくつかの系での結果から、この現象は、希土類スピンのクロムスピンの反強磁性相互作用をするためであることを提案した。代表者はこの現象を基礎科学的興味から調べていたが、電磁石への電流反転といった通常の磁化反転によらない新奇な素子の開発可能性を示すことに気づいた。



### 2. 研究の目的

負の磁化という現象の応用可能性について検討する。このために、現状の補償温度である 230K を室温に近づけることを検討する。対象とする系は、代表者がこの現象を主に報告してきた、ペロブスカイト構造を有する  $R\text{CrO}_3$  ( $R$ : 希土類) を優先する。この系では、磁気転移温度近傍で格子ゆがみが発生し強誘電体となるマルチフェロイックな系であるとされている。この観点から、磁性と誘電性が相関するような新現象の探索も視野に入れる。

なお、代表者らが 2005 年に発見した新規な誘電体である電子強誘電体  $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  (N. Ikeda, K. Yoshii *et al.*, Nature, **436**, 1136 (2005)) においても負の磁性が見られることを鑑み、同様の磁性・誘電性に関する探索も行う。また、新規メモリ材料の開発の観点から、半導体系も含め広く磁気材料の探索を行う。

### 3. 研究の方法

試料作製は、簡便な固相反応法を主に用いる。原料酸化物を混合し、ペレットなどにして空気中や還元雰囲気中などにおいて 1000°C 以上で焼成することにより合成する。試料が単相であることおよび結晶構造は粉末 X 線回折法により決定する。必要に応じ、試料の局所構造やイオンの価数を放射光 X 線吸収法により求める。試料の磁気的特定は、SQUID (Quantum Design MPMS) および磁化率測定装置 (MagQu XacQuan) で求める。必要に応じ、誘電率測定装置 (LCR メータおよび冷凍機) を用いて誘電性を決定する。

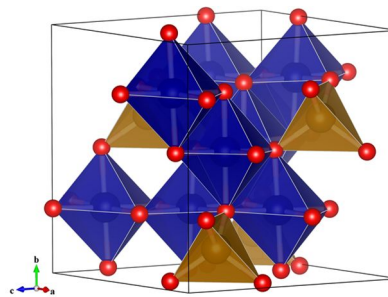
### 4. 研究成果

#### (1) 負の磁性を示す酸化物の合成

上述通り、ペロブスカイトクロム系  $R\text{CrO}_3$  における補償温度を上昇させることを目指した。このため、磁気相互作用が強いと思われる鉄イオンをクロムサイトに導入した。一部の物質では 250K 近辺の補償温度が観測されたが、室温近辺のものは得られなかった、また、バナジウムを含む  $R\text{VO}_3$  なども合成した。一部の物質で負の磁化が観測されたが、補償温度は 50K 近傍と低かった。

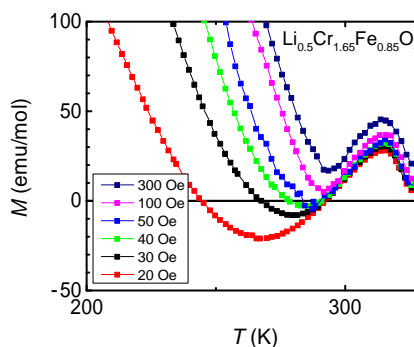
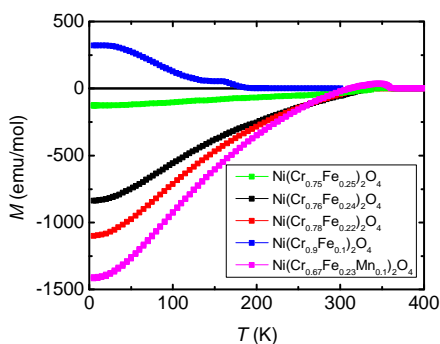
このため、他の構造を持つ系の合成も行った。文献検索を行ったところ、スピネル構造(次ページ右上図)を持つ、 $\text{Ni}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$  系および  $\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{2.5-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  系において、補償温度が室温近辺のものが報告されていた (J. Barmen and S. Ravi, J. Supercond. Nov. Mag., **29**, 2859 (2016), A. Rais *et al.*,

Phys. Stat. Sol. (b), **242**, 2949 (2005) 等)。そこでこれらについて、組成を変えて合成した。左下の図は Ni 系の磁化曲線である。過去の文献では、試料は溶液から作製された原材料から合成されていたが、より簡便な固相反応法で作製した試料でも、室温を超える補償温度が観測された。組成を変化させたところ、 $x=0.75$  付近で補償温度が 340K 近傍まで上昇した。この系においては、マンガンやコバルトなどの他元素を導入したが、補償温度のさらなる上昇は見られなかった。合成の指針を得るため、各元素がスピネルの A サイトあるいは B サイトに入っていることの決定を試みたが、現在まで決定されていない。



$AB_2O_4$   
A: 四面体配位 (茶色)  
B: 八面体配位 (青色)

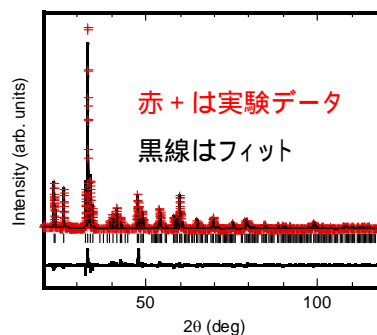
$Li_{0.5}Cr_{2.5-x}Fe_xO_4$ 系におけるデータにおいては、補償温度は室温以上にはならなかったが、 $x=1.6$  付近で室温直下の 260K 近傍のものが合成された (右下図)。温度を低下すると、磁化がもう一度正に戻るなどの複雑な現象も観測されており、今後磁気構造の分析が必要である。



## (2) 合成温度の低温化

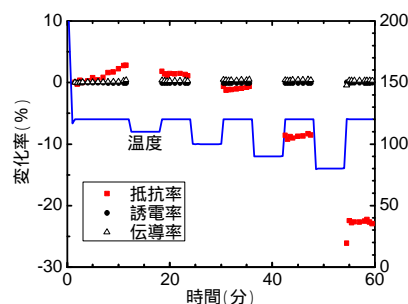
対象系の一つである  $RCrO_3$  は通常、空气中 1400°C 近辺で合成される。しかし  $SmCrO_3$  について、Bi を 10% 置換した  $Sm_{0.9}Bi_{0.1}CrO_3$  では、合成温度が 900°C 近辺であることが報告された (X.-L. Qian *et al.*, RSC Adv. **6**, 10677 (2016))。これは、合成における省エネルギー化が達成できる可能性を示す。ここでは、負の磁性を示す  $GdCrO_3$  について、Bi を一部置換した合成を行った。

右図は  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}CrO_3$  のデータであるが、920°C 近辺において、単相試料を合成することができた。また磁気転移温度は 170K とほとんど変化しなかった。放射光吸収分光測定を行ったところ、クロムの原子価も 3+ で変化していないことが分かった。この結果は、他の化合物についても微量な Bi 置換により合成温度の低下が期待できる。



## (3) $RFe_2O_4$ 系の物性

代表者らは以前本系において、2+と 3+の鉄電荷が三角格子上で空間的秩序化することで新規な誘電性を示すことを報告した。この系でも、希土類スピンと鉄スピンの逆に向くことによる負の磁性が報告された。この系の物性探索を行うため、精密な誘電性測定を行った。この系に鉄三角格子が余分に含まれる  $Lu_2Fe_3O_7$  について低温と高温の温度サイクルを伴う誘電性測定を行ったところ、 $Fe^{2+}$ と  $Fe^{3+}$ イオンが空間的にランダムな位置に凍結した、電荷グラス状態が存在することを報告した (右図; 抵抗率が低温 110K 以下の履歴を記憶)。ここでは新しい解析法も提案した。誘電率の逆数を求め、さらに誘電ドメインの緩和時間に幅を持たせることで、より良いデータフィットを実現できることも示した。この手法を利用し、 $RFe_2O_4$ の誘電性について、磁性との相関が存在することも報告した。



また、 $YbFe_2O_4$  において、鉄電荷の制御により二次電池となる可能性を探るため、電気化学的に Li が挿入さ

れることを見出した。Fe<sup>3+</sup>当たり、Li が一つ以上入りうることが示唆された。放射光吸収分光から、Li は Fe と Yb の層間に入ることが分かった。

#### (4)クロム複合酸化物のマルチ熱量効果

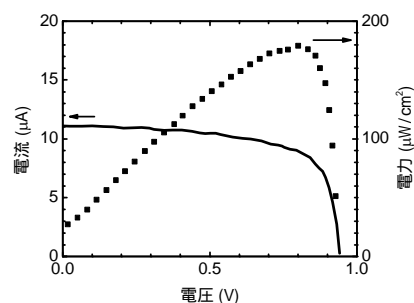
クロム酸化物系を中心に探索を行う中で、ペロブスカイト BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub> が磁気熱量効果と圧力熱量効果という 2 つの効果を示すことを報告した。以前代表者らが鉄酸化物などで報告した通り、固体に磁場などを印加した際の熱の流入と放出を利用すると、気体の膨張圧縮よりもエネルギー利用効率の高い冷凍が行える。標記の系は 190K 付近において、磁気転移と電荷の空間的秩序化による構造相変態を同時に示す。この性質により、磁場印加による磁気熱量効果と、構造相変態による圧力印加熱量効果が同時に達成でき、効率的な冷凍が可能であることを示した(2021年6月21日プレス発表)。

#### (5)新規カーボン材料の合成と応用可能性

広く新規磁性メモリ材料を探索する中で、水素ドーブにより磁性を発現するとされているグラファイト系材料に着目した。単相グラファイトであるグラフェンは、その特異な電子構造から新規電子材料として注目されている。我々は、グラフェンが数層積層した系について、還元雰囲気下のプラズマを用いた合成により、簡便安価に薄膜が合成できることを報告した。電子顕微鏡観察により、積層されたグラフェンが基板に垂直に成長する。このような構造は、表面積が大きいことから、イオンの吸着特性も調べた。セシウム水溶液中において、マイナス極として電場を印加した試料に対する放射光光電子分光から、セシウムがグラファイト層内に挿入されている可能性が示された。この結果はまた、放射性元素を含む溶液からのセシウム分離に利用できる可能性も提示する。また、キャリアドーブにより物性を制御する目的で、合成時にホウ素あるいは窒素ドーブを行った。これも光電子分光から、グラファイト中に元素が置換されている可能性を見出した。

#### (6)炭化ケイ素材料のエネルギー回収

炭化ケイ素は高い電子移動度などから、新規半導体デバイスとして注目されている。この材料に欠陥を導入するとそのサイトがスピンを持ちうることから、新規磁性材料としても研究されている。この系について、放射線下における欠陥特性などを調べる目的で、Ni/SiC ショットキー接合に放射光を照射したところ、放射光のエネルギーが電気エネルギーに変換されることを見出した(右図)。変換効率は、1%強であり、過去に報告された InP 系などの III-V 族半導体接合系と同程度の効率を示した。実験は、放射性廃棄物に含まれる代表的な長寿命放射性核種 <sup>237</sup>Np のガンマ線 30keV および <sup>241</sup>Am の 60keV を中心に行った。この結果は、放射性同位体の持つ未利用エネルギーを活用できる可能性を示す。放射光を用いた光電子分光を行ったところ、界面化学反応などの乱れが少ない系は変換効率が高いことも見出した。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukuda Tatsuo, Kobata Masaaki, Shobu Takahisa, Yoshii Kenji, Kamiya Junichiro, Iwamoto Yosuke, Makino Takahiro, Yamazaki Yuichi, Ohshima Takeshi, Shirai Yasuhiro, Yaita Tsuyoshi	4. 巻 132
2. 論文標題 Direct energy conversion using Ni/SiC Schottky junction in 237Np and 241Am gamma ray regions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 245102 -1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0099136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fukada Yukimasa, Ikeda Naoshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Observation of Magnetoelectric Effect of Charge-Ordered Ferroelectric LuFe2O4 by Inverse Capacitance Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 113705-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.113705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kosugi Yoshihisa, Goto Masato, Tan Zhenhong, Kan Daisuke, Isobe Masahiko, Yoshii Kenji, Mizumaki Masaichiro, Fujita Asaya, Takagi Hidenori, Shimakawa Yuichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Giant multiple caloric effects in charge transition ferrimagnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12682-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-91888-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Horibe Yoichi., Mori Shigeo, Ikeda Naoshi, Yoshii Kenji, Maeno Hiroshi, Murakami Yasukazu	4. 巻 584
2. 論文標題 Crystallographical and morphological changes in charge-ordering transition of RFe2O4 (R: Y, Lu) investigated by transmission electron microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 20~30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00150193.2021.1984762	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murase Satoshi, Yoshikawa Yumi, Fujiwara Kosuke, Fukada Yukimasa, Teranishi Takashi, Kano Jun, Fujii Tatsuo, Inada Yasuhiro, Katayama Misaki, Yoshii Kenji, Tsuji Takuya, Matsumura Daiju, Ikeda Naoshi	4. 巻 162
2. 論文標題 Valence control of charge and orbital frustrated system YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> with electrochemical Li <sup>+</sup> intercalation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 110468 ~ 110468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpcs.2021.110468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukada Yukimasa, Fukuyama Ryota, Fujiwara Kosuke, Yoshii Kenji, Shigematsu Kei, Azuma Masaki, Ikeda Naoshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Analysis of Glass Behavior of Lu <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub> with Distributed Equivalent Circuit Model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024710 ~ 024710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.024710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 深田 幸正、福田 竜生、吉井 賢資、木村 彰杜、G. Paku、池田 直
2. 発表標題 LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の電気的特性に及ぼすバイアス電場の効果
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会(2023年)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉井 賢資、深田 幸正、福田 竜生、辻 卓也、松村 大樹、矢板 毅、池田 直
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物およびスピネル酸化物における負の磁性
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 金田 美優、森 みなみ、高橋 勝國、深田 幸正、吉井 賢資、福田 竜生、吉越 章隆、小島 雅明、池田 直、狩野 旬、藤井 達生
2. 発表標題 カーボンナノウォール合成における電場の効果と応用研究
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 福田 竜生、深田 幸正、小島 雅明、吉井 賢資、 菖蒲 敬久、 富永 亜希、山下 良之、谷田 肇、矢板 毅
2. 発表標題 Pt/Ga203ショットキー接合によるガンマ線直接エネルギー変換
3. 学会等名 第37回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 金田 美優、森 みなみ、高橋 勝國、深田 幸正、吉井 賢資、池田 直、狩野 旬、藤井 達生
2. 発表標題 High-speed synthesis of carbon nano-wall by carbon plasma
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 金田 美優、森 みなみ、高橋 勝國、深田 幸正、吉井 賢資、池田 直、狩野 旬、藤井 達生
2. 発表標題 炭素プラズマによるカーボンナノウォールの高速合成
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会(2023年)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深田 幸正、福田 竜生、吉井 賢資、木村 彰杜、Paku, G.、池田 直
2. 発表標題 LuFe204の電気的特性に及ぼすバイアス電場の効果
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会(2023年)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福田 竜生、深田 幸正、小島 雅明、吉井 賢資、菫蒲 敬久、冨永 亜希、山下 良之、谷田 肇、矢板 毅
2. 発表標題 Pt/Ga203ショットキー接合を用いた241Amガンマ線領域の放射線直接エネルギー変換
3. 学会等名 日本原子力学会2023年秋の大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福田 竜生、小島 雅明、菫蒲 敬久、吉井 賢資、神谷 潤一郎、岩元 洋介、牧野 高紘、山崎 雄一、大島 武、白井 康裕、矢板 毅
2. 発表標題 Ni/SiCショットキー 接合を用いた237Npおよび241Amガンマ線領域の放射線直接エネルギー変換；発電能力に及ぼす界面の影響
3. 学会等名 日本原子力学会2022年秋の大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡根 哲夫、矢板 毅、岡本 芳浩、吉井 賢資、藤森 伸一、谷田 肇、竹田 幸治、小林 徹
2. 発表標題 Actinide science of JAEA beamline in SPring-8 SPring-8のJAEAビームラインにおけるアクチノイド科学
3. 学会等名 ATAS-AnXAS 2022 Joint Workshop; 5th International Workshop on Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy & 9th Workshop on Speciation, Techniques and Facilities for Synchrotron Radiation
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 小林 徹、斎藤 祐児、吉井 賢資、矢板 毅
2. 発表標題 希土類分離抽出錯体に対する蛍光法を用いた軟X線放射光吸収スペクトル測定
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会(物性)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井賢資, 辻卓也, 松村大樹, 西田銀一, 井上直希, 深田幸正, 矢板毅
2. 発表標題 ビスマス添加した希土類-クロム酸化物GdCrO3の磁氣的性質
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>プレス発表” 磁場と圧力でマルチに冷却可能な酸化物新材料 フェリ磁性電荷転移酸化物におけるマルチ熱量効果の実証 ”、2021年6月21日（京都大学、日本原子力研究開発機構、高輝度光科学研究センターの連名）</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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
研究 分 担 者	池田 直  (Ikeda Naoshi)  (00222894)	岡山大学・自然科学学域・教授   (15301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	矢板 毅  (Yaita Tsuyoshi)  (40370481)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主席    (82110)	

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