

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14413

研究課題名（和文）エピタキシャル歪を用いた金属イオン分布の制御と磁気特性に関する研究

研究課題名（英文）control of site occupancy of cations and magnetic properties by epitaxial strain

研究代表者

浜崎 容丞（Hamasaki, Yosuke）

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・応用科学群・助教

研究者番号：40826624

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、室温マルチフェロイック物質の有力候補の  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に着目した。鉄酸化物である  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は価数の揺らぎによるリーク電流が多く、本来の強誘電性の測定が困難である。このリーク電流は価数変化のない三価の非磁性元素で鉄を置換することで抑制可能であるが、非磁性元素での置換は逆に磁気相転移温度を大きく低下させてしまう問題がある。申請者は、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  では磁性元素の占有サイトの違いにより磁気相互作用が大きく変化することに着目し、単結晶基板からのエピタキシャル歪によって薄膜の磁性元素のサイト占有率を変化させ、磁気特性の向上を確かめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は鉄酸化物強誘電体に対し、リーク電流抑制目的に置換した非磁性元素のサイト占有率を基板からの格子歪により制御したものである。この結果は、室温で磁気秩序と強誘電性の両物性を発現させる一つの設計方法を提案することができたと考える。

研究成果の概要（英文）：We focused on  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a promising candidate for room-temperature multiferroic materials. However,  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  has a large leakage current due to valence fluctuation, making it difficult to measure its ferroelectricity. This leakage current can be suppressed by replacing iron with trivalent nonmagnetic elements, but the replacement with nonmagnetic elements makes the magnetic phase transition temperature lower. We focused on the fact that the magnetic interaction in  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  varies greatly depending on the occupied sites of magnetic elements, and confirmed the improvement of magnetic properties by changing the site occupancy of magnetic elements in the thin film by epitaxial strain.

研究分野：材料科学

キーワード：強誘電体 磁性体 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電性と磁気秩序の両方の性質を併せ持つマルチフェロイック物質は、基礎物性に対する関心だけでなく、ナノ発電機や多値メモリーなど次世代型多機能電子デバイスへの応用が期待されるため、近年注目を集めている。しかしながら、現在存在が確認されているマルチフェロイック物質全般に共通する問題として、磁気秩序発現温度が室温より極めて低いことが挙げられる。したがって、室温で両性質を示す単一物質は極めて少ない。

本研究では、室温マルチフェロイック物質の有力候補として  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に着目した。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は近年、粒形サイズを制御することで単相合成が可能になった[1]、準安定相で出現する単純鉄酸化物である。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は、室温で酸化物最大の保磁力と高い磁気相転移 (@495 K) を持つフェリ磁性体でもあり、Al や Ga などの非磁性元素で置換することで磁気特性を変化させることができる。[2] 従って、磁性体応用として磁気テープやミリ波吸収材料への応用が期待されているが、強誘電性を含めた室温マルチフェロイック物質として研究対象にされた例は少ない。

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は極性構造を持ち、強誘電性が期待される。過去に申請者らは第一原理計算により  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が大きな自発分極 ( $\sim 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を持ち、室温で分極反転できる可能性があることを見出した。[3]しかしながら、鉄酸化物である  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は価数の揺らぎによるリーク電流が多く、本来の強誘電性の測定が困難である。このリーク電流は価数変化のない三価の非磁性元素で鉄を置換することで抑制可能であるが、非磁性元素での置換は逆に磁気相転移温度を大きく低下させてしまう。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は図 1 に示すように、3つの6配位サイト(A、B、C)と1つの4配位サイト(D)、計4つのサイトを持つ直方晶である。鉄を非磁性元素の Al や Ga で置換した場合、これらは4つのサイトに一定の割合で分布する。4つのサイトのうち D サイトは A~C サイトに比べ磁気相互作用が弱く、非磁性元素が占める割合によって磁気特性が大きく変化する。[4]

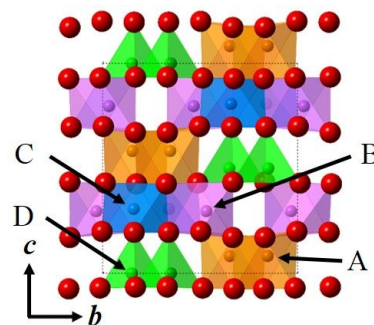


図1  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造

### 2. 研究の目的

本研究では、室温マルチフェロイック物質の有力候補として  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に着目した。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に非磁性元素を添加すると4つのサイトに一定の割合で分布する。特に、四面体サイトの磁気相互作用が弱いため、四面体サイトの非磁性元素の占有率が高いと磁気相転移温度を高くすることができる。そこで、薄膜化によるエピタキシャル歪を利用して非磁性元素のサイト占有率を制御し、磁気相転移温度を向上させることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

非磁性元素として Al に着目し、Al 置換した  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて成膜を行った。パルスレーザーは、Nd:YAG レーザーの4倍波 ( $\lambda = 266\text{ nm}$ ) を使用した。ターゲットは、固相反応法で作製した。秤量した粉末原料 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を湿式混合後、ペレットを作製し 1450 で焼成した。得られた薄膜の結晶構造は、X線回折(XRD)装置 (SmartLab, Rigaku) を用いて調べた。組成分析は、マーカス型高周波グロー放電光表面分析装置(GDS)で行った。磁気特性は、カンタムデザイン社製の磁気特性評価装置(MPMS)を用いて評価を行った。

### 4. 研究成果

まず、エピタキシャル歪と  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の対称性との関係を考えて、まず  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の格子定数比  $b/a$  は  $\sqrt{3}$  に近い値を取る。これは図 2 のように六方晶を見た場合  $b/a = \sqrt{3}$  となり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は擬六方晶と見られることもできる。そこで、六方格子面をもつ  $\text{SrTiO}_3(111)$  基板にエピタキシャル成長させ、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に六方晶歪を与え磁気特性の変調を狙った。

図 3 に作製した Al 置換した  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の XRD 測定の結果を示す。図内の組成は、組成分析で決めた

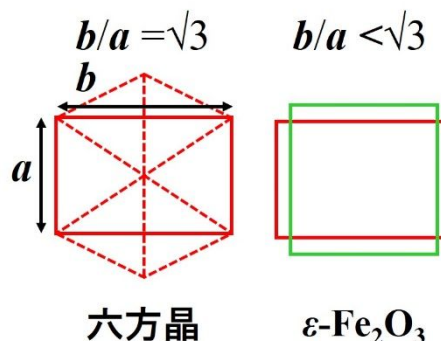


図2 六方晶と  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ものである。XRD 測定の結果より、Al 置換  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜は、Al 置換 0-1.7 まで作製することができた。また、Al 置換量増加とともに薄膜の回折ピークが高角度側にシフトしていることが確認できた。これは、イオン半径が大きな  $\text{Fe}^{3+}$  から小さな  $\text{Al}^{3+}$  に置換された結果と一致する。逆格子マッピング測定より面内の格子定数  $a$ ,  $b$  を求め、格子定数比  $b/a$  をプロットした結果を図 4 に示す。青のプロットは薄膜試料に対し赤のプロットは粉末試料の  $b/a$  比を示す。薄膜試料と粉末試料を比較すると、薄膜試料の  $b/a$  比が粉末試料に比べ大きな値になっている。これは、基板からの六方格子歪を薄膜が受け、 $b/a$  比が六方晶の  $\sqrt{3}$  に近い値になったと考えられる。

磁気特性評価の結果、 $\text{AlFeO}_3$  薄膜の磁気相転移温度が 314K と粉末試料の 250K [5] に比べ約 60K 上昇していることが確認できた。また、 $\text{GaFeO}_3$  粉末では、ゾルゲル法(SG)で作製した試料は、固相反応法(SR)で作製した試料にくらべ磁気相転移温度と Ga の 4 配位サイトの占有率が共に上昇し、 $b/a$  比も増加する傾向がみられた。[6] したがって、 $\text{AlFeO}_3$  薄膜において基板からの格子歪により  $b/a$  比が変化し、非磁性元素の Al の 4 配位サイト占有率が増加し磁気相転移の上昇につながったと考える。これらの結果は、室温マルチフェロイック物質の設計指針に繋がると期待される。

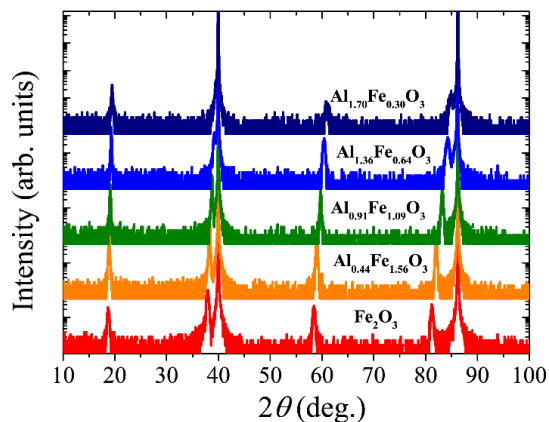


図 3  $\epsilon$ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  薄膜の XRD 測定結果

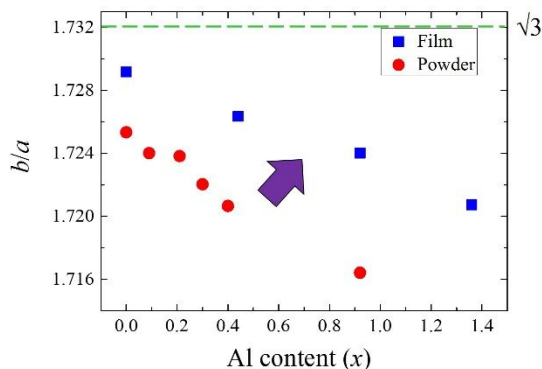


図 4  $\epsilon$ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  薄膜と粉末試料の  $b/a$  比の比較

#### 参考文献

- [1] J. Jin *et al*, Adv. Mater., 16, 48-51 (2004)
- [2] L. Machala *et al*, Chem. Mater., 23, 3255-3272 (2011)
- [3] B. N. Rao *et al*, J. Mater. Chem. C, 8, 705-714 (2020)
- [4] S. Ohkoshi *et al*, J. Phys. Chem. C, 113(2009), 11235-11238
- [5] U. Luders *et al.*, Phy. Rev. B 71, 134419 (2005)
- [6] M. B. Mohamed *et al.*, J. Alloys. Compd., 492, pp L20-L27 (2010)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Hamasaki Yosuke, Yasui Shintaro, Katayama Tsukasa, Kiguchi Takanori, Sawai Shinya, Itoh Mitsuru	4. 巻 119
2. 論文標題 Ferroelectric and magnetic properties in $\text{Fe}_{2-x}\text{Bi}_x$ epitaxial film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 182904 ~ 182904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0063021	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 Itoh Mitsuru, Hamasaki Yosuke, Takashima Hiroshi, Yokoi Rie, Taguchi Ayako, Moriwake Hiroki	4. 巻 51
2. 論文標題 Chemical design of a new displacive-type ferroelectric	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2610 ~ 2630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03693A	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 川添 正観、瀨崎 容丞、澤井 真也
2. 発表標題 BiをドーピングしたLaTaO <sub>4</sub> の合成と誘電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀨崎 容丞、川添 正観、澤井 真也
2. 発表標題 極性層状ペロブスカイトLaTaO <sub>4</sub> におけるBi置換効果
3. 学会等名 第60回 セラミックス基礎討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Hamasaki, S. Yasui, T. Katayama, and M. Itoh
2. 発表標題 Phase control in multiferroic ScFeO <sub>3</sub> film
3. 学会等名 MRS Fall meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

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