

令和 6 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14596

研究課題名（和文）イルメナイト型チタン酸化物人工超格子における多様な磁気秩序の解明と制御

研究課題名（英文）Research and control of various magnetic orders in ilmenite-type titanate artificial superlattices

研究代表者

根岸 真通（Masamichi, Negishi）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：70911147

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、パルスレーザー堆積法によって $ATiO_3$ （ $A = Mn, Fe, Co, Ni$ ）薄膜の堆積を行い、イルメナイトやコランダム型構造をもつ単結晶性薄膜試料を実現した。また、 $Mg-Ir-O$ 薄膜についても堆積条件を行い、特定の堆積条件で、これまで報告されていなかった新規 $Mg-Ir-O$ 結晶相が成長することを発見した。電子顕微鏡での観察と結晶学的考察によって、新規 $Mg-Ir-O$ 結晶相を、陽イオン秩序が乱れた逆スピネル型 $Mg_2IrO_4$ と推定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$Mg-Ir-O$ 系については、これまで、準安定なイルメナイト型 $MgIrO_3$ の報告のみで、ほとんど知見がなかった。したがって、本研究による逆スピネル型 $Mg_2IrO_4$ の発見は、 $Mg-Ir-O$ 系の結晶化学解明において重要な進展といえる。また、スピネル構造は、複数の陽イオンサイトを持ち、磁性の観点から興味深い結晶構造である。イリジウムを含むスピネル化合物は少数しか報告されていないため、本研究で発見した逆スピネル型 $Mg_2IrO_4$ の物性を調査することで、スピネル型イリジウム酸化物の物性解明の進展が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we performed deposition of  $ATiO_3$  ( $A = Mn, Fe, Co, Ni$ ) thin films by the pulsed-laser deposition method and formed single crystalline thin films with ilmenite- or corundum-type crystal structures. In addition, we also performed deposition of  $Mg-Ir-O$  thin films. We discovered that a new  $Mg-Ir-O$  crystalline phase which had not been reported yet grew in the specific conditions of deposition. Based on observation by electron microscopy and crystallographic discussion, we indentified the new  $Mg-Ir-O$  crystalline phase as ininverse spinel-type  $Mg_2IrO_4$  with disorder of cations.

研究分野：薄膜工学

キーワード：エピタキシャル成長 遷移金属酸化物 イリジウム酸化物 チタン酸化物 スピネル構造 イルメナイト構造

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

イルメナイト型の結晶構造を持つチタン酸化物群  $ATiO_3$  は、 $A = Mg$  の場合、 $d$  電子を持たない絶縁体で、 $A = Mn, Fe, Co, Ni$  では、 $A$  サイト遷移金属イオンの磁気モーメントが、物質ごとに異なる反強磁性秩序を示すことが知られている[1-3]が、反強磁性秩序の多様性の理由は未解明である。また、私が研究開始当初に所属していた研究室で、イルメナイト型  $MnTiO_3$  を母物質とした人工超格子中で  $IrO_6$  ハニカム格子を有する  $Mn-Ir-O$  層を局所的に安定化する技術が開発された[4]。私は、 $MnTiO_3$  とは異なる磁性を持つ  $ATiO_3$  についても単結晶性薄膜を堆積する条件を確立することで、イルメナイト型人工超格子において異なる磁性層のヘテロ接合を作製することが可能になり、イルメナイト構造における磁性の解明や制御につながるのではないかと着想した。そこで、イルメナイト型  $ATiO_3$  の単結晶薄膜堆積実験に着手した。研究開始当初の時点で、 $MgTiO_3$  薄膜の堆積条件依存性を調査し、イルメナイト構造の単結晶薄膜が成長する条件を確立していた[5]。

$ATiO_3$  と同じくイルメナイト型結晶構造を持つイリジウム酸化物  $MgIrO_3$  は、キタエフハニカム磁性体という量子磁性体の候補物質である[6]が、層状ハニカム構造をもつ  $-Li_2IrO_3$  を出発物質としたトポタクティック反応によって粉末試料が合成されている[7]ほかに実験研究が報告されておらず、単結晶や薄膜試料の合成例がない状況だった。

## 2. 研究の目的

本研究では、イルメナイト構造をもつ多様な磁性体の単結晶性薄膜を実現し、それらを用いた人工超格子やヘテロ構造の作製によって、イルメナイト構造における磁性の解明や機能開発を可能にすることを目標に掲げ、以下の2つの課題に取り組んだ。

### (1) イルメナイト型 $ATiO_3$ ( $A = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 薄膜の堆積実験

バルクのイルメナイト型  $ATiO_3$  ( $A = Mn, Fe, Co, Ni$ ) は  $A$  元素によって異なる反強磁性秩序を示す。イルメナイト型  $ATiO_3$  の単結晶性薄膜が実現できれば、人工超格子やヘテロ構造において、磁気構造の異なる反強磁性層として利用できる可能性がある。

### (2) イルメナイト型 $MgIrO_3$ の形成を目的とした $Mg-Ir-O$ 薄膜の組成制御と堆積

イルメナイト型  $MgIrO_3$  は、キタエフハニカム磁性体の候補物質である。キタエフハニカム磁性体は、低温において電子の磁気モーメントがマヨラナ粒子に分解される特異な量子磁気状態を形成すると考えられている。イルメナイト型  $MgIrO_3$  を薄膜試料として実現できれば、デバイス加工によってキタエフハニカム磁性体の輸送現象を調査したり、他のイルメナイト型磁性体とのヘテロ構造による効果を調べたりして、キタエフハニカム磁性体の高度な探究が可能になる。但し、 $ATiO_3$  と異なり、バルクとして準安定な構造であるため、薄膜試料を実現する難易度は高い。

## 3. 研究の方法

試料作製は、以下の方法で実施した。まず、薄膜蒸着源として用いる焼結体を放電プラズマ焼結によって作製した。得られた蒸着源焼結体を用いて、パルスレーザー堆積法によって  $Al_2O_3(0001)$  単結晶基板上に薄膜を堆積した。一部の  $Mg-Ir-O$  薄膜の堆積には、 $MgAl_2O_4(111)$  単結晶基板を用いた。X線回折によって蒸着源と薄膜試料の結晶構造を評価した。また、 $Mg-Ir-O$  薄膜について、透過電子顕微鏡による観察を行い、詳細な結晶構造を評価した。エネルギー分散X線分光と誘電結合プラズマ発光分光分析によって、 $Mg-Ir-O$  蒸着源と薄膜の  $Mg/Ir$  組成比を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) イルメナイト型 $ATiO_3$ ( $A = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 薄膜の堆積実験

まず、先行研究[8]を参考にして  $MnTiO_3$  薄膜の堆積条件探索を実施し、イルメナイト構造の単結晶性薄膜が成長する堆積条件を確立した。その堆積条件を用いて、 $FeTiO_3$ 、 $CoTiO_3$ 、 $NiTiO_3$  を堆積したところ、いずれの薄膜試料についても、イルメナイト構造の原型であるコランダム構造を持つ単結晶性薄膜が得られた。また、これらの薄膜試料では、イルメナイト構造に特徴的なX線回折ピークが現れておらず、 $A$  と  $Ti$  のイオン配列が通常のイルメナイト構造と異なっている可能性がある。陽イオン配列の詳細な評価と、イルメナイト型の陽イオン配列が実現する堆積条件の確立が今後の課題である。

## (2) イルメナイト型 $MgIrO_3$ の形成を目的とした Mg-Ir-O 薄膜の組成制御と堆積

岩塩型  $MgO$  とルチル型  $IrO_2$  の粉末試薬を混合して焼結したところ、未反応の  $MgO$  と  $IrO_2$  から構成される焼結体が得られた。得られた焼結体を用いて Mg-Ir-O 薄膜を堆積したところ、薄膜中の Mg/Ir 組成比が、蒸着源と一致せず、蒸着源に照射するレーザーの強度に依存して、薄膜中に Mg がほとんどない状態から Mg が Ir と比較して過剰な状態まで、劇的に変化することが判明した。そこで、蒸着源の  $MgO/IrO_2$  混合比とレーザー強度を変えて Mg-Ir-O 薄膜を堆積し、Mg/Ir 組成比の変化を系統的に調査することによって、Mg-Ir-O 薄膜中の Mg/Ir 組成比を制御する方法を開発した。

得られた Mg-Ir-O 薄膜の結晶構造を調査したところ、多くの堆積条件で岩塩型  $MgO$  とルチル型  $IrO_2$  が主相として析出した多結晶薄膜が形成されることが分かった。イルメナイト型  $MgIrO_3$  の可能性がある弱い X 線回折ピークが観察されることはあったものの、イルメナイト型  $MgIrO_3$  が主相として析出する堆積条件は、本研究の限りでは見つからなかった。

Mg-Ir-O 薄膜の堆積実験の過程で、薄膜中の Mg/Ir 組成比が Mg/Ir ~ 2 となる特定の堆積条件で、岩塩型  $MgO$  に対応する X 線回折ピークが著しく増大するとともに、 $MgO$  の約 2 倍の結晶格子長に対応する X 線回折ピークが出現する現象が観測された。これは、岩塩型  $MgO$  の 2 倍の単位胞を持つ結晶相が成長したことを示しているが、Mg-Ir-O 系においてそのような化合物はこれまで報告されてこなかった。岩塩構造の 2 倍の結晶格子長を持つという特徴から、成長した新規 Mg-Ir-O 結晶相がスピネル構造に近いと予想した。検証のため、スピネル  $MgAl_2O_4$  (111) 基板上に Mg-Ir-O 薄膜を堆積したところ、岩塩構造の 2 倍の結晶格子に対応する X 線回折ピークが増大した。すなわち、新規 Mg-Ir-O 結晶相を岩塩型  $MgO$  から区別する結晶周期性が増強したため、新規 Mg-Ir-O 結晶相がスピネル  $MgAl_2O_4$  と親和性の高い結晶構造であることが確認された。この Mg-Ir-O 薄膜について、透過顕微鏡を用いて観察したところ、Mg-Ir-O 薄膜が  $MgAl_2O_4$  基板の結晶格子を保持してエピタキシャル成長していることが分かった。また、Mg-Ir-O 薄膜領域の制限視野電子線回折によって、Mg-Ir-O 薄膜の結晶構造において、スピネル構造を岩塩構造に対して区別する結晶周期性が、基板面内方向には面直方向ほど発達していないことが明らかになった。

加えて、化学式  $Mg_2xO_4$  とスピネル構造を持つ既報化合物群を結晶構造データベースで調査したところ、 $M^{4+}$  のイオン半径とスピネル構造の格子定数の関係性に、 $Ir^{4+}$  のイオン半径と本研究の Mg-Ir-O 薄膜の格子定数も合致し、本研究で形成された新規 Mg-Ir-O 結晶相がスピネル型  $Mg_2IrO_4$  であることを支持した。また、 $M^{4+}$  のイオン半径が 0.06 nm より小さい場合には正スピネル型、大きい場合には逆スピネル型の陽イオン秩序をもつ構造が形成されることが分かったため、 $Mg_2IrO_4$  は逆スピネル型の構造を形成すると予想される。以上の実験結果と考察から、本研究で発見した新規 Mg-Ir-O 結晶相を、陽イオン秩序の乱れた逆スピネル型  $Mg_2IrO_4$  (図 1) と推定した。

以上の研究成果について、Thin Solid Films 誌に論文[9]として公表した。イリジウムを含むスピネル型酸化物において、 $Ir_2O_4$  [10] や  $Cu[Ir_{1.5}Cu_{0.5}]O_4$  [11] の先行研究があるが、結晶化学や物性は十分に解明されていない。本研究で発見した逆スピネル型  $Mg_2IrO_4$  について物性の評価を行うことが今後の課題である。

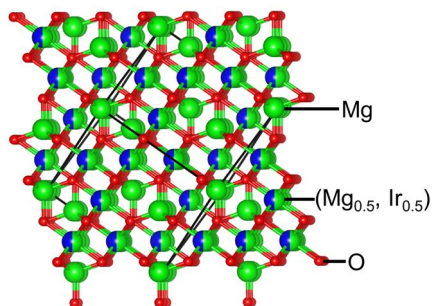


図 1. 逆スピネル型  $Mg_2IrO_4$  の結晶構造。

- [1] G. Shirane, S. J. Pickart, and Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**(10), 1352-1360 (1959).
- [2] H. Kato *et al.*, *J. Phys.C: Solid State Phys.* **19**, 6993 (1986).
- [3] R. E. Newnham, J. H. Fang, and R. P. Santoro, *Act. Cryst.* **17**, 240-242 (1964).
- [4] K. Miura *et al.*, *Commun. Mater.* **1**, 55 (2020).
- [5] M. Negishi, K. Fujiwara, and A. Tsukazaki, *AIP Adv.* **11**, 125125 (2021).
- [6] S.-H. Jang, and Y. Motome, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 104409 (2021).
- [7] Y. Haragushi *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 054411 (2018).
- [8] K. Miura *et al.*, *J. Appl. Phys.* **127**, 103903 (2020).
- [9] M. Negishi, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, *Thin Solid Films* **769**, 139740 (2023).
- [10] H. Kuriyama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182103 (2010).
- [11] M. K. Wallace *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 094410 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Negishi Masamichi, Fujiwara Kohei, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 769
2. 論文標題 Composition tuning of Mg/Ir ratio and crystallization of a spinel-related structure in Mg-Ir-O films by pulsed-laser deposition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139740 - 139740
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2023.139740	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 根岸真通, 藤原宏平, 塚崎敦
2. 発表標題 Mg-Ir-O薄膜のパルスレーザー堆積におけるレーザーフルエンスによる組成調整と新規スピネル型結晶相の形成
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023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
---------	---------