

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620071

研究課題名(和文)電子強誘電体鉄酸化物は超伝導体となりうるか

研究課題名(英文)Search for superconducting phase in electronic ferroelectric iron 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 量子ビーム応用研究センター・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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが発見した電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $R: Y, \text{Ho-Lu}$ )につき、超伝導相の可能性を探索した。鉄イオン間の電子間相互作用を増強するため、圧力下での電気抵抗測定を行ったところ、数GPaまでの圧力では、本系は半導体的性質を保つことが分かった。ただし、一部の系では圧力により活性化エネルギーが減少する傾向が見られ、本系の新規相を探索する目的で研究を継続する。同じく相互作用を変化させる目的で、Rサイト置換を行ったところ、大きい希土類 $\text{Dy}^{3+}$ を導入すると、250K程度である磁気転移温度が5-10Kほど上昇することも分かった。本結果は、室温マルチフェロイック相の探索の点でも興味深い結果である。

研究成果の概要(英文)：We have searched for a superconducting phase in electronic ferroelectric multiferroic  $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $R$ : rare earths). Electrical resistivity measurements were performed under high pressures up to 4 GPa to increase the interactions between the Fe ions inside the Fe-O plane. Although the pressure was raised up to 4 GPa, the system remained semiconducting. However, a slight change was observed for  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  around 1-2 GPa; the activation energy was slightly decreased at higher pressures. Also, the elemental substitution at R site was attempted. We found that the magnetic transition temperature (250 K) was increased by 5-10 K by the substitution of the large  $\text{R}^{3+}$  ion ( $\text{Dy}^{3+}$ ). This result is interesting from the viewpoint of a search for room temperature multiferroic materials.

研究分野：固体化学

キーワード：マルチフェロイック 電子強誘電体 量子揺らぎ 超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

2005年に申請者らは、希土類-鉄酸化物  $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $R=\text{Y}, \text{Ho-Lu}$ ) が、新規な機構で強誘電性を発現すると報告した(N. Ikeda *et al.*, *Nature* **436**, 1136 (2005))。本系は、三角格子上で  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の電荷秩序状態が電気双極子  $P$  を生み出すことにより、330K 以下で強誘電体となる。この誘電性は一般的なイオン変位機構 ( $\text{BaTiO}_3$  等) とは異なり、電子強誘電性とも呼ぶべきものである。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  はまた、鉄スピニングが 250K 以下でフェリ磁性を示し誘電性と磁性が共存するマルチフェロイック系である。マルチフェロイック系は、磁性と誘電性の結合等から、基礎・応用両面で注目されている。代表者は、H18-19 年度、H20-22 年度、H23-25 年度の科研費研究(基盤(C)2件と基盤(B)1件; 全て代表)として、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  と関連系の性質を調べていた(K. Yoshii *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2012), *Phys. Rev. B* **76**, 024423 (2007), *Inorg. Chem.* **47**, 6493 (2008)等)。

## 2. 研究の目的

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$  および関連系の超伝導相の探索を行う。この系では上述通り鉄イオンが三角格子を組み、鉄イオン間の磁気相互作用は反強磁性的である。これらの状況は、Resonating Valence Bond(RVB)と呼ばれる量子液体状態の発現条件と一致する(P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973))。RVB 状態は、三角格子構造を持つ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  (G. Baskaran, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 097003 (2003)等)や、正方格子ではあるが銅酸化物高温超伝導体 (P. A. Marchetti *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 214525 (2011)等)といった低次元系の超伝導の起源と提案されている。また、グラフェンの特異物性の起源とも示唆されている(M. Marchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086807 (2011)等)。本研究では、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  の三角格子面内や面間の相互作用を物理的・化学的手法で制御することにより、超伝導状態が発現しないかを探る。

## 3. 研究の方法

### (1) 高圧印加による電気抵抗変化

電気伝導は主に三角格子面内の電子移動により起こることが知られている(M. Tanaka *et al.*, *Solid State Commun.* **44**, 687 等)。もし超伝導に伴うクーパー対が生成されれば、それは面内の電子間相互作用によると予想される。すなわち、 $ab$  面内方向に圧力を加え電子間相互作用を大きくし、電気伝導の変化を観測する。

効率よく研究を推進する目的で、代表者の所属機関(日本原子力研究開発機構; 以下機構)において迅速に超伝導の可能性を探る。このため、機構所有の放射光ビームライン BL14B1 設置の、またはオフライン設置のキュービックアンビル型高圧発生装置を用いる。本装置は、最大 20GPa の高圧力を発生可能である。この圧力は  $R$  の原子番号が 1 つ違う場合の格子定数差に相当する(N. Kimizuka

and E. Takayama, *J. Solid State Chem.* **40**, 109 (1981))。本装置を用い、 $ab$  方向に大きな異方的圧力を発生させる。

超伝導状態の可能性を探るため、まずは簡便な実験を行う。すなわち、室温付近のみで電気伝導の温度依存性を測定する。具体的には、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  等の単結晶の  $ab$  面内方向に圧力を加え、 $ab$  軸方向に端子を付けて電気抵抗を測定する。系は半導体的であることが知られているが、もし圧力下で金属的な挙動が見られれば、超伝導発現の可能性があると考え、低温での電気抵抗測定を検討する。

### (2) 鉄サイト置換物質の合成

上述の実験で超伝導の兆候が見られなければ、以下の可能性を検討する。RVB は、量子性の大きい低スピン ( $S=1/2$ ) において提案された概念である。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  には  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が等量含まれるが、スピンは  $S=2$  及び  $S=5/2$  と大きい。RVB 条件に近づけるため、スピンの小さなイオンを鉄サイトに置換することを試みる。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  では、 $\text{Co}^{3+}(S=3/2)$  や  $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$  が  $\text{Fe}$  を置換することが知られているが、これまでの研究から、常圧では、これらイオンは  $\text{Fe}$  を半分までしか置換しない。このような系を合成する手段の一つとして、上記で用いる高圧印加が有力な候補となる。具体的には、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  の鉄サイト一つ分以上の銅を含む原材料 ( $\text{CuO}$  等) を加え、高圧下で加熱反応させる。上述装置では、20GPa で 1000 近辺まで到達可能であり、これを用いて新規物質合成を行った実績がある(例えば強誘電体  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ , Y. Yoneda *et al.*, *Key Eng. Mater.* **421-422**, 3-8 (2010))。試料の構造や物性は、現有の X 線回折装置や磁化測定装置等を用いて測定する。

## 4. 研究成果

### (1) 高圧下における電気抵抗測定

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$  の単結晶を育成し、それに対して高圧下での電気抵抗測定を行った。加圧のための超硬製ピストンは先端 8 mm のサイズのものを使用した。試料の上下端に Pt 線を 2 本ずつ接触させ、それぞれを高圧発生用アンビルに接触させた。アンビルを通して試料両端に 1.0 mA の定電流をかけた状態で、試料両端の電圧を測定することで電気抵抗を測定した。試料の加熱は、試料周囲のグラファイトに電流を流すことにより行い、室温近傍 50-100K 幅での電気抵抗の温度依存性を行った。試料の形状などの関係で、 $ab$  面内だけに限定した圧力印加はできなかったが、等方的圧力下でも伝導経路ができれば電気抵抗の変化として検知できると考え実験を行った。

本系の一つである  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  について、単結晶試料の温度-電気抵抗関係の圧力依存性を測定した。4 GPa までの高圧下では温度-電気抵抗関係は半導体的な振る舞いを維持した。1 GPa 以下では室温直上でアレニウスプロットに屈曲点が観察されたが、1 GPa より高圧

ではこの屈曲点は観察されなかった。これは、常圧 330K で発生する鉄イオンの電荷秩序状態が圧力により崩壊することを示唆する。また、1 GPa より高压ではアレニウスプロットの傾きはほぼ一定で異常は見られなかった。

同様の測定を、イオン半径の小さい  $R$  イオンを含む  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  においても行ったが、上記のような屈曲点は見られておらず、圧力による電荷秩序の状態変化は起こらないことを示唆する結果が得られた。小さい  $R^{3+}$  イオンでは、 $ab$  面内の格子定数は短くなるが、この格子定数の変化と得られた結果の意味するところは、現在のところ不明である。なお、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$  においては、 $R$  の種類や酸素量などのパラメータにより物性が詳細に変わることが知られているが、圧力下での物性はほとんど調べられておらず、今後低温から高温までの物性を調べてゆく予定である。

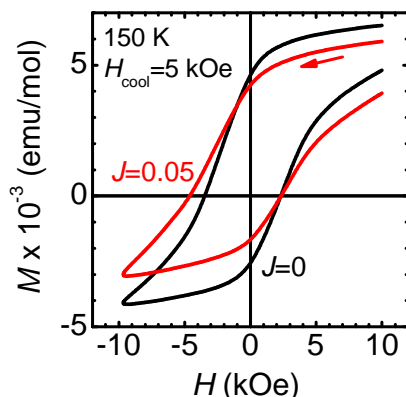
### (2)鉄サイト置換物質の合成

鉄サイトのスピンを小さくするため、周期律表で鉄の横に位置するコバルトで置き換えた物質( $R\text{Co}_2\text{O}_4$ )が合成できないか否かを検討した。コバルトイオンは鉄イオンより  $1\mu_B$  程度スピンの小さい。本研究で用いた高压合成装置は、SPring-8 の放射光ビームライン BL14B1 に設置されているものであり、放射光を使って合成中リアルタイムで構造変化を観測できる特長を有する。

原材料として  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  と  $\text{CoO}$  を使い、5GPa 程度を印加し加熱実験を行った。900°C 近辺までは反応は起こらなかったが、1000 度近辺において、X 線回折パターンの急激な変化が観測されたが、解析の結果これは、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  の構造が、常圧相の立方晶から高压相の単斜晶に変化したためであることが判明し、現在までのところ、目的物質は得られていない。

### (3)派生的な結果

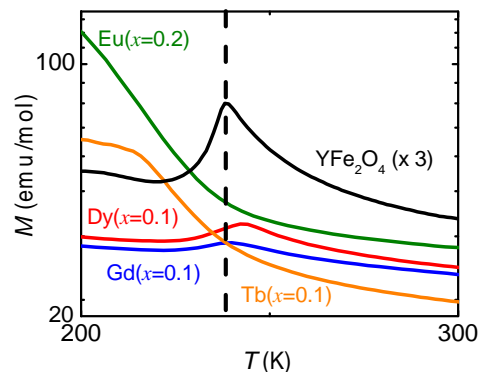
$\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の単結晶につき、微小電流を流しながら室温近傍から磁気転移温度(約 250K)以下に冷却することにより、抗磁力が 10%ほど増加することを発見した(下図)。下図で、 $J=0$  は電流なしでの冷却、 $J=0.05$  は  $0.05\text{mA}/\text{mm}^2$  での冷却であり、 $H_{\text{cool}}$  は冷却時の外部磁場である。 $J=0.05$  のほうが、磁化( $M$ )



がゼロとなる外部磁場  $H$  の絶対値が大きく、このことは抗磁力が大きいことを示す。

本結果は、電流により、共存する強磁性相と反強磁性相の体積分率が変化し、抗磁力の大きい後者の分率が増加すると考えた。すなわち、微小な摂動により特定の状態が優勢となることを示し、本研究の発想の端緒となった、三角格子上での多数状態の縮退(量子液体)を支持する結果である。また、応用的には、微小電流により、磁化の安定化が可能となることを示す結果である。磁化の安定化には、磁場中で冷却するによる抗磁力の変化、いわゆる交換バイアス効果が良く知られているが、交換バイアスのように強い磁場を加えなくても電流だけで簡便に磁化の安定化が実現できるため、メモリ素子への応用展開できる可能性が示された。

また、 $R^{3+}$  を大きな希土類である  $\text{Dy}^{3+}$  に置換したところ、磁気転移温度が 5-10K 上昇することも見出された。下図では、 $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の Y サイトに種々の希土類を置換した  $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  の結果を示す。Dy を  $x=0.1$  置換したものの磁気転移温度が高いことが分かる。試料に対する放射光吸収分光測定により、 $\text{Dy}^{3+}$  が R サイトに入っていることを確かめた。この結果は、電子間相互作用を  $R^{3+}$  のイオン半径により制御できる可能性を示すとともに、応用的には、より大きな希土類を導入することで室温マルチフェロイックな系が合成できる可能性も示唆する。



## 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4件)

Y. Kim, J. Kim, S. Yamanaka, A. Nakajima, T. Ogawa, T. Serizawa, H. Tanaka, M. Baba, T. Fukuda, K. Yoshii, M. Takeda, N. Yamada, T. Nakayama and K. Niihara, "Novel Electrothermodynamic Power Generation", Adv. Ener. Mater. 5, 1401942(1-6) (2015). (査読有)

DOI: 10.1002/aenm.201401942

M. Mizumaki, H. Fujii, K. Yoshii, N. Hayashi, T. Saito, Y. Shimakawa, T. Uozumi, and M. Takano, “Electronic structure of BaFeO<sub>3</sub> by X-ray spectroscopy”, Phys. Stat. Sol. (c) 12, 818-821 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1002/pssc.201400252

K. Yoshii, T. Funae, M. Mizumaki, H. Ejiri, N. Ikeda, H. Saitoh and D. Matsumura, “Elemental substitution effects in multiferroic RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R: rare earths)”, Phys. Stat. Sol. (c) 12, 841-844 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1002/pssc.201400250

K. Yoshii, D. Matsumura, H. Saitoh, T. Kambe, M. Fukunaga, Y. Muraoka, N. Ikeda and S. Mori, “Current-induced enhancement of magnetic anisotropy in spin-charge-coupled multiferroic YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 063708(1-4) (2014). (査読有)  
DOI: http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.0637

[学会発表] (計 9 件)

吉井賢資、水牧仁一郎、林直顕、松村大樹、高野幹夫、“新規強磁性体 BaFeO<sub>3</sub> の磁気的性質と放射光分光測定、第 55 回真空に関する連合後援会、大阪府立大学 I-site なんば (大阪府大阪市) 2014 年 11 月 18 日。

K. Yoshii, D. Matsumura, T. Fukuda, “X-ray Absorption study of perovskite cobaltite Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>”, The 7th International Symposium of Surface Science (ISSS-7), く にびきメッセ (島根県松江市), 2014 年 11 月 3 日。

K. Yoshii, “Magnetic properties and magnetocaloric effect of field-induced ferromagnet BaFeO<sub>3</sub>”, 3rd International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering, Hilton San Antonio Airport Hotel (San Antonio, USA), 2014 年 10 月 6 日。

K. Yoshii, M. Mizumaki, T. Funae, H. Ejiri, N. Ikeda and D. Matsumura, “Elemental substitution effects in multiferroic RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R: rare earths)”, 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19), 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2014 年 9 月 3 日。

M. Mizumaki, H. Fujii, K. Yoshii, N. Hayashi, T. Saito, Y. Shimakawa, T. Uozumi, and M. Takano, “Electronic structure of BaFeO<sub>3</sub> by X-ray spectroscopy”, 19th

International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19), 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2014 年 9 月 2 日。

K. Yoshii, N. Hayashi, M. Mizumaki, D. Matsumura and M. Takano, “Magnetic properties and magnetocaloric effect of field-induced ferromagnet BaFeO<sub>3</sub>”, EMN Summer Meeting, Cancun (Mexico), 2014 年 6 月 9 日。

吉井賢資、寺岡有殿、“放射光を利用した表面分析相談”、第 56 回表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」、大阪大学コンベンションセンター (大阪府吹田市) 2014 年 6 月 4 日。

鳥越秀平、青石優平、村川寛、松村大樹、吉井賢資、米田安宏、樹神克明、池田一貴、大友季哉、富安啓輔、中尾裕則、野上由夫、花咲徳亮、“パイロクロア型ニオブ酸化物における Nb 四面体の電荷クラスター状態の探索”、日本物理学会第 70 回年会、早稲田大学 (東京都新宿区) 2014 年 3 月 23 日。

吉井賢資、水牧仁一郎、林直顕、高野幹夫、“Sr 置換した BaFeO<sub>3</sub> の磁気熱量効果”、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学 (東京都新宿区) 2014 年 3 月 21 日。

[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]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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 量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号: 90354985

(2) 研究分担者

小林 達生 (KOBAYASHI, Tatsuo)  
岡山大学・自然科学研究科・教授  
研究者番号: 80205468

米田 安宏 (YONEDA, Yasuhiro)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

構

原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号：30343924

齋藤 寛之 (SAITOH, Hiroyuki)  
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 量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号：20373243

福田 竜生 (FUKUDA, Tatsuo)  
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 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹  
研究者番号：80354984

松村 大樹 (MATSUMURA, Daiju)  
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 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹  
研究者番号：30425566

(3)連携研究者

池田 直 (IKEDA, Naoshi)  
岡山大学・自然科学研究科・教授  
研究者番号：00222894