

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25706022

研究課題名(和文) ナノ構造を利用したマルチフェロイック結晶の創製とその外場応答

研究課題名(英文) Nano-structures for multiferroic devices

研究代表者

高橋 竜太 (Takahashi, Ryota)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80546573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ構造の生成によって磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック材料を人工的に作製することを目的としている。ダブルペロブスカイト構造を持つ強磁性体La₂NiMnO₆の薄膜結晶をSrTiO₃(001)基板上に作製した。エピタキシャルストレインによって強誘電性が発現することを初めて見出した。続けて、層状ペロブスカイトの中に磁性体CoFe₂O₄が埋め込まれたナノコンポジット結晶を作製した。焦電性測定から自発分極を持った極性結晶であることがわかり、CoFe₂O₄に由来する磁性のヒステリシスも観測した。マグネトキャパシタンスを計測することにも成功し、マルチフェロイックな材料であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：A new multiferroic material has explored by artificially designing the oxide nanostructures. At first, ferromagnetic La₂NiMnO₆ thin films were prepared on SrTiO₃(001) substrates by using the pulsed laser deposition technique. By inducing the epitaxial strain into this crystal, La₂NiMnO₆ thin films were revealed to become ferroelectric crystals. The rhombohedral lattice with R-3 structures presents the displacement of A-site La ion along the [111]-direction under the tensile strain. Moreover, the nanocomposite multiferroic crystals with magnetic CoFe₂O₄ and ferroelectric Bi₅Ti₃FeO₁₅ were prepared by pulsed laser deposition. Pyroelectric measurements revealed that this nanocomposite crystal is polar. SQUID measurements proved that the magnetism of nanocomposites were originated from the formation of CoFe₂O₄ nanopillars. Magnetocapacitance measurements revealed the multiferroelectricity of nanocomposites of magnetic CoFe₂O₄ and ferroelectric Bi₅Ti₃FeO₁₅ crystals.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：マルチフェロイック 酸化物エレクトロニクス ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

BiFeO₃ が(反)強磁性と強誘電性を併せ持つ材料であることが 2003 年に発見されて以来 (J. Wang et al. Science **299**, 1719 (2003)), マルチフェロイック材料の研究は盛んに進められ、新しく磁性と強誘電性を併せ持つ材料が次々と開発されてきた。このようなマルチフェロイック材料は磁場で誘電特性を制御したり、電場で磁性を制御することができる材料として注目されている。このような電気磁気効果が実現すれば、ハードディスクドライブの低消費電力化や SQUID のような高感度磁場センサーなどの新しいデバイスが実現すると期待されている。しかし、マルチフェロイック材料の研究が盛んになって 10 年以上経っている現在でも、強磁性と比較的大きい自発分極を示す変位型強誘電性を一つの材料に併せ持たせることは非常に困難であるのが現状である。例えばペロブスカイト材料において磁性を持たせるためには 3d 軌道が部分的に埋まった Fe, Cr, Ni などのイオンを B-site に利用しなければならない。一方、強誘電体は共有結合を作り出すために、3d 軌道は空っぽでなければならず、Ti や Zr などの d⁰ イオンを利用するのが一般的である。これが原因で強磁性と変位型強誘電性の両方を併せ持つ材料は限りなく少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究ではナノ構造を有するマルチフェロイック材料に注目し、変位型強誘電性と磁性(強磁性、フェリ磁性)の二つの特性を併せ持つ薄膜結晶を作製することを目的として、2 つのアプローチを取り研究開発を行った。

1 つ目のアプローチとして、ダブルペロブスカイトの結晶構造を有する La₂NiMnO₆ の強磁性体に注目した。この化合物は B-site の Ni と Mn が [111] 方向に秩序構造を形成しており、LaNiO₃ と LaMnO₃ の自然超格子とみなすことができる。酸素を介した Ni²⁺ と Mn⁴⁺ のイオンの超交換相互作用によって強磁性体となることが古くから知られている。新たにこの結晶に強誘電性を誘起するために、エピタキシャルストレインが印加した薄膜結晶を作製し、バルク結晶では観察することができない強誘電性を誘起することを試みる。

2 つ目のアプローチとして、磁性体として知られているスピネル構造を有する化合物 CoFe₂O₄ のナノ構造を強誘電体ペロブスカイト層状化合物 (Bi₅Ti₃FeO₁₅) の中に埋め込んだナノコンポジット構造を作製することを試みる。薄膜特有の非平衡なプロセスを利用すること

で、磁性体と強誘電体のナノコンポジット結晶を自発的に成長させることが可能になる。

上記 2 つのアプローチによって、磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック材料を作り出し、新しいデバイスを作製することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

ナノ構造を有するマルチフェロイック酸化物薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD 法) を用いた。この手法を利用することでダブルペロブスカイト構造を有する La₂NiMnO₆ 薄膜を SrTiO₃ (001) 基板上に作製した。また、CoFe₂O₄ のナノピラー構造が埋め込まれた Bi₅Ti₃FeO₁₅ の層状ペロブスカイト化合物を自己生成的に SrTiO₃ (001) 基板上に作製した。電気特性を評価する際は下部電極として基板を利用するため、導電性を有する Nb:SrTiO₃ (001) 基板を用いた。

作製したエピタキシャル薄膜及びナノコンポジット構造の特性については主に X 線構造回折から情報を得た。磁気特性は MPMS によって行った。また、電気特性の評価には LCR メーターを用いた誘電率測定、レーザーの間欠照射によって温度変調した時に発生する焦電流測定、強誘電体テスターを用いた自発分極のヒステリシス測定から行った。

4. 研究成果

以下では本研究課題における主な研究成果として、強磁性体 La₂NiMnO₆ の強誘電性、そしてナノコンポジット構造の磁性強誘電体の開発について紹介する。

(1) 強磁性体 La₂NiMnO₆ の強誘電性

PLD 法を用いて La₂NiMnO₆ の薄膜を SrTiO₃ (001) と LSAT (001) 基板上に堆積した。La₂NiMnO₆ 薄膜は両基板上で c 軸配向していることを XRD 回折で確認した。また [111] 方向への回折パターンを見ると、偶数時の回折ピークだけでなく、Ni と Mn の超構造を示唆する奇数時のピークも観察され、B-site 秩序型ダブルペロブスカイト構造の成長が確認された。さらに (103) ピーク付近の逆格子マッピングを測定すると SrTiO₃ 基板、LSAT 基板どちらの基板上でも La₂NiMnO₆ 薄膜が基板に対しコヒーレントに成長しているのを確認することができた。このことから SrTiO₃ 基板上のサンプルでは強い Tensile の応力が La₂NiMnO₆ 薄膜に印加していることがわかった。また、SQUID を用いた磁気特性を見るとバルク結晶の磁化 (5

$\mu\text{B/f.u.}$)とキュリー点(280K)を確認することができ、バルクの $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 結晶と同等な薄膜結晶が成長できたと言える。

このように作製した $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 薄膜の強誘電特性を強誘電体テスターで評価した。その結果を図1に示す。Tensileの応力が加わる SrTiO_3 基板上のサンプルでは強誘電性を示す自発分極のヒステリシスが観察されたが、格子整合したLSAT基板上のサンプルではヒステリシスが観察されなかった。このことから $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 薄膜の強誘電性は基板結晶から加わるエピタキシャルストレインに強く影響していることがわかった。

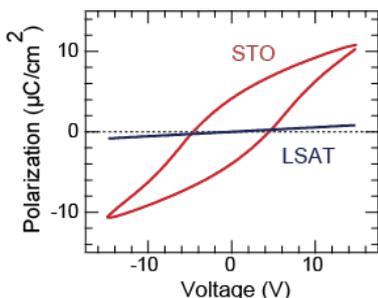
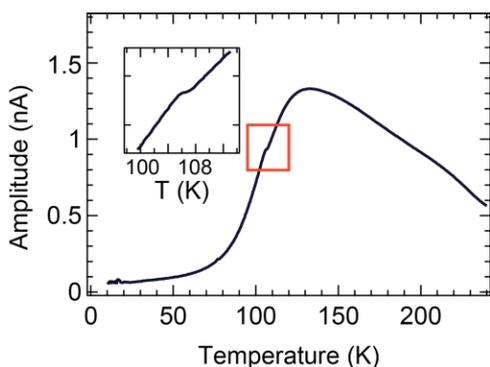


図1 10Kで観察した強誘電性の基板依存性

図2に焦電性の温度依存性を示す。250K以下の広い温度領域において自発分極を示唆する焦電流が観察された。温度の減少に伴い、焦電流は大きくなり、120K付近で最大となつてからは、その大きさは小さくなる傾向が観察された。焦電流の大きさは自発分極の温度依存性の微分値に相当する。低温において自発分極は飽和するため、75K以下の低温では焦電流の大きさが小さくなっている。また、105K付近において焦電流の大きさが不連続に変化する傾向が再現よく観察された。これは基板に用いた SrTiO_3 基板が高温のCubic相から低温のTetra相に構造相転移する温度と一致しており、 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 薄膜の対称性も変化し、自発分極の大きさが不連続に変化したことを示している。このことから $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 薄膜の強誘電性はエピタキシャルストレインに強く



依存することが確認された。

図2 焦電流の温度依存性

バルクの $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 結晶の空間群としてR-3と $\text{P}2_1/\text{n}$ の2つの構造が知られている。双方とも非極性の結晶構造であり、一般的に強誘電体にはならない。この構造にストレインが加わった時に自発分極が発生するかどうか、第一原理計算のアプローチで調べてみたところ、R-3の構造にTensileのストレインが加わると自発分極が発現することわかった。P $2_1/\text{n}$ の場合はB-siteの8面体がストレインによってAnti-phaseに回転してしまい、分極をとった構造が安定にはならない。一方、R-3の構造の場合、3回対称性があるため、ストレインが加わってもAnti-phaseに回転することはない。そのため、R3の構造に相転移し、A-siteのLaが[111]方向に変位した強誘電体になることがわかった。

以上の実験から SrTiO_3 基板上に堆積した強磁性体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 薄膜にはエピタキシャルストレイン誘起の強誘電性が発現することがわかり、強磁性強誘電体として機能することを実証することに初めて成功した。

(2) ナノコンポジット構造の磁性強誘電体

PLD法を用いて $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上にフェリ磁性体 CoFe_2O_4 のナノ構造が強誘電性を示す層状ペロブスカイト構造($\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$)に埋め込まれたナノコンポジット構造を作製した。XRD回折の結果から、 CoFe_2O_4 のナノ構造、 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ の母体結晶共にc軸配向しているのが確認された。また、 $\text{SrTiO}_3(103)$ 付近の逆格子マッピングを観察すると、 CoFe_2O_4 は基板に対しリラックスして成長しているのに対し、 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ は基板に対しコヒーレントに成長していることがわかった。

また、SQUIDで磁気特性を評価した。室温から10Kまでの低温において明瞭なヒステリシスを観測することができた。飽和磁化の大きさと CoFe_2O_4 のナノ構造の総体積の計算から、観察された磁化は CoFe_2O_4 相によるものであることがわかった。一般的な CoFe_2O_4 薄膜の磁化容易軸は面内方向であることが知られているが、本研究で作製したナノコンポジット構造の場合、面直方向が容易軸であることがわかった。磁気異方性は形状磁気異方性に強く依存するため、ピラー構造特有の形状異方性が磁気異方性に影響したことによると考えている。

誘電特性は焦電性とキャパシタンスの測定から行った。面直方向に自発分極を示唆する焦電信号が観察された。また、磁場を掃引しながらキャパシタンスを測定したところ、キ

ャパシタンスの大きさが%オーダーで変化し、マグネトキャパシタンスを観察することができ、マルチフェロイックな結晶であることがわかった。

本研究で実施したマルチフェロイック特性を示すナノコンポジット構造として、ピラー材料が fcc 構造を有する Ir や Ni などの金属、母体結晶を SrTiO₃ に置き換えることも可能であることがわかった。このようなナノコンポジット結晶はマルチフェロイック材料としてだけでなく、可視光応答する光触媒として有用であることも実証された。

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 14 件)

[1] Interfacial capacitance between a ferroelectric Fe₃O₄ and a semiconductor Nb:SrTiO₃ substrate, R. Takahashi, Y. Cho and M. Lippmaa, *Journal of Applied Physics*, (査読あり) **117**, 014104 (2015)

[2] A-site driven ferroelectricity in epitaxial ferromagnetic La₂NiMnO₆ thin films, R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho and M. Lippmaa *Physical Review B*, (査読あり) **91**, 134107 (2015)

[3] Spontaneous growth of strain-free magnetite nanocrystals via temperature-driven dewetting, R. Takahashi, H. Misumi, T. Yamamoto, and M. Lippmaa, *Crystal Growth & Design*, (査読あり) **14**, 1264-1271 (2014)

[4] Growth temperature effect on structural and magnetic properties of Fe₃O₄ films grown via a self-template method, R. Takahashi, H. Misumi, M. Lippmaa, *Journal of Applied Physics*, (査読あり) **116**, 033918 (2014)

[5] Epitaxial Bi₅Ti₃FeO₁₅-CoFe₂O₄ pillar-matrix multiferroic nanostructures, A. Imai, X. Cheng, H. Xin, E. A. Eliseev, A. N. Morozowska, S. V. Kalinin, R. Takahashi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto and V. Nagarajan, *ACS Nano*, (査読あり) **7**,

11079-11086 (2013)

[学会発表] (計 15 件)

[1] 強磁性体 La₂NiMnO₆ 薄膜における強誘電性 [招待講演] 高橋 竜太、大久保勇男、山内邦彦、北村未歩、桜井康成、尾嶋正治、小口多美夫、長康雄、Mikk Lippmaa, 強的秩序とその操作にかかわる研究グループ 第 1 回研究会、2016. 1. 4, 東京、港区

[2] A-site displacement in ferroelectric and ferromagnetic strained La₂NiMnO₆ thin films, R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho, M. Lippmaa The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC9), Oct. 19-21, 2015, Epocal Tsukuba, Japan

[3] Negligible covalent bonding in proper ferroelectric ferromagnet: strained La₂NiMnO₆ thin film, R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho, M. Lippmaa, Material Research Society 2015 Fall meeting, Nov. 29-Dec. 4, 2015, Boston, Massachusetts in USA

[4] A-site driven ferroelectricity in strained La₂NiMnO₆ thin films [招待講演] R. Takahashi, and M. Lippmaa, EMN 3CG 2015 Collaboration Conference on Crystal Growth, Dec. 14-17, 2015, Hong-Kong, China

[5] Pyroelectric detection of spontaneous polarization in multiferroic La₂NiMnO₆ thin films [招待講演], R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Kitamura, M. Oshima, M. Lippmaa Material Research Society 2014 Spring meeting, Apr. 21-25, 2014, San Francisco in USA

[6] Spontaneous growth of Fe₃O₄ nanopyramid structures [招待講演], R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Lippmaa, 2014 Collaborative Conference on Crystal Growth, Nov. 4-7, 2014, Phuket, Thailand

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ

<http://ryota718.wix.com/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 竜太 (Ryota Takahashi)

東京大学 物性研究所 助教

研究者番号：80546573

(2) 研究分担者 なし