

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630325

研究課題名(和文) 酸化物希薄磁性体における強磁性発現機構の解析

研究課題名(英文) Study on the mechanism of ferromagnetism in dilute magnetic oxides

研究代表者

山本 知之 (YAMAMOTO, Tomoyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：40298196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：磁性を持たない非磁性物質に、数at%程度の磁性元素を添加することにより強磁性を示す物質は希薄磁性体と呼ばれる。希薄磁性体は、現在広く用いられている電子や光を利用したエレクトロニクスやフォトニクス技術に次いで、スピンを利用したスピントロニクス技術への応用が期待されている。本研究では、従来の磁性理論のみでは説明が難しい、希薄磁性体における磁性発現機構の解明に向けて、原子レベルでの磁性元素の局所環境評価をX線吸収端近傍微細構造測定と第一原理計算を用いて行った。

研究成果の概要(英文)：Some of the nonmagnetic materials show ferromagnetism by doping dilute magnetic elements at the level of a few at%, which are called as dilute magnetic materials. Application of dilute magnetic elements for the spintronics, which uses the transportation of spins, are highly required after the current great applications of electrons and photons for electronics and photonics, which can support our developed life. In the current project, local environment of magnetic elements in dilute magnetic materials has been investigated using the X-ray absorption near-edge structure measurements and the first principles calculations in order to understand the mechanism of appearance of ferromagnetism, which cannot be explained only by the established magnetism theory.

研究分野：無機材料科学

キーワード：希薄磁性体 局所環境解析 X線吸収端近傍微細構造 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

近年、非磁性体が磁性元素を数 at%程度希薄に含むことにより強磁性を示す希薄磁性体は、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ におけるキャリア誘起による強磁性発現の発見[1, 2]を機に、スピントロニクスなどへの応用を含め、幅広く研究が進められてきている。これらのうち多くの物質はキュリー温度が低いため、実用を視野に入れて、母材となる物質と添加する磁性元素を試行錯誤的に変えてキュリー温度を上げる物質探索が盛んに行われてきており、室温以上で強磁性を示す物質も幾つか発見されている。一方、これらの強磁性発現のメカニズムについては、従来の磁性理論では理解されていない部分が多いが、それを理解する上で極めて重要であるマトリクス物質中での磁性元素の原子レベルでの局所環境については、十分な議論がなされていない。これらの希薄磁性体の結晶構造については、X線回折法や中性子回折法を用いた解析が広く行われており、それらによって一部の成果があげられているが、そのような回折法では、希薄な添加物やナノメートルサイズの析出物の評価はできず、回折法の結果のみから希薄な磁性元素の局所環境を評価することは困難である。これまでに本申請代表者は、第三世代シンクロトロン放射光を用いたX線吸収端近傍微細構造(XANES)測定と第一原理計算を用いた希薄な添加元素の局所環境解析法の開発を行ってきており、ppmオーダーレベルの極希薄な添加元素の局所環境解析も可能にした[3]。その方法を、多くの機能性材料中における添加元素の局所環境解析に応用した結果を報告している[4]。特に、希薄磁性体に関しては、室温で強磁性を示すMnとFeを共添加した In_2O_3 における磁性元素の電子状態の解析に成功しており、強磁性発現メカニズムについて議論している[5,6]。しかしながら、シンクロトロン放射光を用いても、このような希薄な磁性元素の電子状態を精緻に解析することは困難であるため、更なる高効率な検出システムの開発も必要である。

2. 研究の目的

酸化物をはじめとするワイドギャップ非磁性体に、数 at%程度の希薄な磁性元素を添加することによって強磁性を発現する希薄磁性体における添加磁性元素の原子レベルでの局所環境解析を行い、強磁性発現機構の解明を目指す。この局所環境解析には、これまでに申請者が開発を進めてきたシンクロトロン放射光を用いたX線吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトルの測定と第一原理計算を併用した解析法を用いる。また、強磁性発現機構を理解するためには、希薄な磁性元素の電子状態解析は必要不可欠でありながら、シンクロトロン放射光を用いても一般的な測定法では困難であるため、3d遷移金属L端XANESを高感度で測定可能な装置開発

も行う。

3. 研究の方法

本申請代表者がこれまでに室温強磁性を示すことを確認している物質群(Mn, Fe 共添加 In_2O_3 , Co添加 CeO_2)を出発点として、種々の合成法による種々のマトリクスにおける磁性元素の局所環境と電子状態の変化を近年本申請代表者が開発を進めてきたシンクロトロン放射光を光源としたX線吸収端近傍微細構造(XANES)測定と第一原理計算を組み合わせた添加元素の局所環境解析法による解析を進めた。

まず、固相反応法を中心とした作製法により、Mn, Fe 共添加 In_2O_3 , Co 添加 CeO_2 などにおいて、添加する磁性元素や焼成時の温度、雰囲気などの条件を変えた多結晶焼結体の試料を作製した。作製した試料は、粉末X線回折法による結晶構造解析ならびに蛍光X線等を用いた元素分析を行った後、SQUID磁力計などを用いた極低温から 500°C 程度までの温度域における磁化特性評価ならびに電気伝導特性の評価を行った。

次に、添加した磁性元素の局所環境ならびに電子状態の評価にシンクロトロン放射光を光源としてX線吸収スペクトルを測定した。それぞれの目的に応じて、局所環境解析はSPring-8 および高エネルギー加速器研究機構のKEK-PFにて磁性元素のK端XANESスペクトルを、磁性元素の電子状態(価数)についてはKEK-PFにて磁性元素のL端XANESスペクトルを、それぞれ測定した。前者の測定に関しては、SPring-8 またはKEK-PFの共用設備を用いて測定を進めることができるが、後者のL端の測定に関しては、新たに全電子収量法と蛍光法の両者の測定が同時に可能な高感度な検出装置を構築した。

SPring-8におけるXANES測定結果に対して第一原理全電子APW+lo法に基づくWIEN2kコード[7]を用いた理論解析を行い、両者を照らし合わせて希薄磁性体における磁性元素の局所環境を評価した。更に、第一原理PAW法に基づくVASPコード[8]を用いた構造最適化およびスピン状態、固溶エネルギー等の評価を行い、希薄磁性体中での磁性元素の局所環境の評価を進めた。また、原子レベルにおける添加磁性元素の局所構造と磁化特性の相関も整理した。

ここまでにを行ったXANES測定ならびに理論解析によって得られた知見に基づいて、新規希薄磁性体の作製にも取り組んだ。それらを通して、希薄磁性体における強磁性発現のメカニズムにつながる手がかりを集めることを試みた。まず、第一原理PAW法を用いて、効果的な磁性元素とマトリクス材料の組み合わせを探索し、更に直接法に基づく第一原理格子力学計算を行い、有限温度における対象物質の安定性を検討し、目的物質の温度や雰囲気などの試料作製条件を探索した。

そして、これらの対象物質について第一原理全電子 APW+lo 法を用いて XANES スペクトルを予測した。その後、試料作製→評価実験→XANES 測定に取り組み、はじめに第一原理計算で予測した局所環境との照合を行い、原子レベルでの磁性元素の局所環境とマクロ的な磁性状態とを結びつけることを目指した。

ここまで、多結晶焼結体試料の作製ならびに評価を行ってきたが、更にマグネトロンスパッタ法を中心とする方法による薄膜合成を行い、これまでに用いてきた解析手法を適用した。多結晶焼結体は長時間ある一定の高温状態に保持されるため、その環境で熱平衡状態となっているものと考えられることができるが、マグネトロンスパッタ法などで薄膜を合成する場合、基板の温度が高くないときには、高温状態から急冷されながら成膜されていることになる。したがって、熱平衡状態ではない非平衡状態で次々に膜が成長することになり、同じ添加元素を同量添加した場合でも、多結晶焼結体と薄膜では異なる構造をとることがある。そのような違いと磁化特性に関してここでは評価を進めた。更に、近年開発が進められている密度汎関数法を超えた、より精度の高い近似法 (mBJ, Hybrid Functional) を用いた第一原理計算を行い、これまでの密度汎関数法に基づく第一原理計算では困難であったバンドギャップ中に出来る添加元素由来のバンド構造等の電子状態を精緻に計算し、磁性発現との関連を検討した。

上記のような段階的なアプローチにより、希薄磁性体における強磁性発現機構を明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

本研究では、希薄磁性体における添加磁性元素の原子レベルでの局所環境解析を行い、強磁性発現機構の解明を目標としている。この局所環境解析には、シンクロトロン放射光を用いた X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトルの測定と第一原理計算を併用した解析法を用いた。また、強磁性発現機構を理解するためには、希薄な磁性元素の電子状態解析は必要不可欠である。そのためには、磁性元素の L 端 XANES 測定が有効であるが、その測定には一般的に全電子収量法が用いられてきているが、広く用いられている Drain Current 法では、微量元素の解析は困難である。そこで、本研究では蛍光収量法にも対応可能な半導体検出器を用いた測定装置及び電子増倍管を用いた高感度測定システムの開発も行った。

まず、室温で強磁性を示す Co 添加 CeO₂ における Co の局所環境解析に着手した。固相反応法によって焼成温度や雰囲気等を変化させた様々な作製条件によって合成された試料について、磁化測定ならびに粉末 X 線回折法を用いた結晶構造解析を行った。室温

における磁化測定の結果を図 1 に示す。

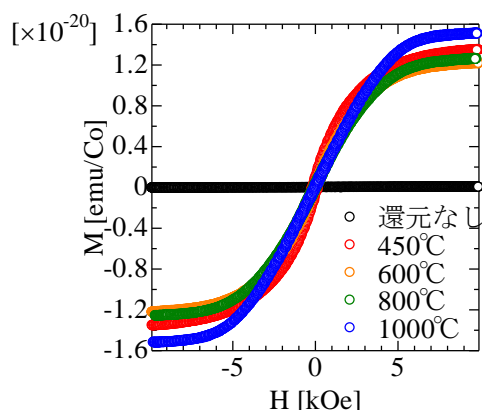


図 1 Co 添加 CeO₂ の磁化測定結果. 温度は、還元処理時の温度。

この結果より、還元雰囲気中での焼成によって室温において強磁性を示していることが示唆された。代表的な合成条件での粉末 X 線回折測定の結果を図 2 に示す。

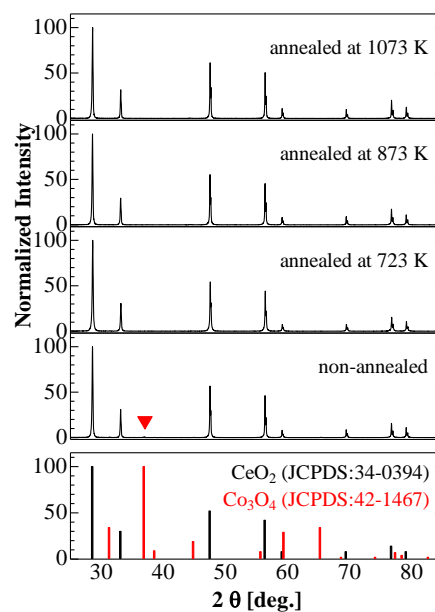


図 2 Co 添加 CeO₂ の粉末 X 線回折パターン. 温度は還元処理時の温度。

大気中での焼成では、Co₃O₄ が析出していることが確認できるが、還元雰囲気下での焼成においては、第 2 相の析出は見られない。また、粉末 X 線回折測定結果から格子定数の評価を行ったところ、焼成条件によって、格子定数が優位に変化していることはなかった。Co と Ce のイオン半径は大きく異なるため、Co が Ce のサイトに置換していれば、格子定数の変化が確認できることが予測されるが、優位な変化が見られなかったため、Co は微粒子で析出している可能性が示唆された。以上の結果より、還元雰囲気中での焼成を行った Co を添加した CeO₂ は、室温で強磁性を示す

が、添加した Co は Ce サイトに置換しているのではなく、微粒子として析出して、それによって強磁性を示していることが示唆された。

そこで、大型放射光施設 SPring-8 の BL01B1 にて Co の K 端 XANES スペクトルを測定し、標準試料のスペクトルとの比較による Co の局所環境解析を試みた。図 3 にその測定結果を示す。

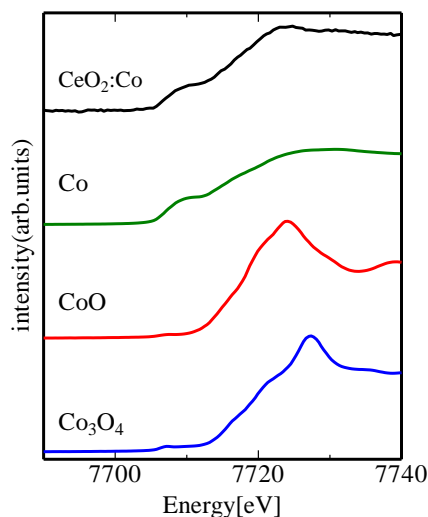


図 3 Co-K 端 XANES スペクトル

CeO₂ に添加した Co の Co-K 端 XANES の形状は金属 Co のスペクトル形状に類似していることが示された。更には、UVSOR の BL-4B 及び KEK-PF の BL11A にて全電子収量法による Co-L 端 XANES スペクトルの測定を行い、K 端スペクトルと同様に標準試料との比較による解析を行い、K 端と同様の結果を得ることができた。以上より、CeO₂ に添加した Co は金属状態のナノ粒子を形成して強磁性を発現していることが確認された。

同様の測定及び計算を用いた解析を他の物質群 (Mn 添加 CaTiO₃, SrTiO₃, Co 添加 SnO₂ など) に適用し、at% レベルの希薄な磁性元素の局所環境解析を系統的に行うことに成功した。

半導体検出器を用いた高感度軟 X 線吸収スペクトル蛍光測定も行えるように装置開発を進めたが、それと共に進めた電子増倍管を用いた高感度全電子収量測定による測定が遷移金属元素の L 端 XANES スペクトル測定に威力を発揮して、結果として全電子収量法でもカチオン比で 0.1at% レベルの希薄添加元素の測定にも成功した。

<引用文献>

- [1] H. Munekata et al., Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1849.
- [2] H. Ohno et al., Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 363.
- [3] I. Tanaka et al., Nature Materials **2** (2003) 541.

- [4] T. Yamamoto et al., J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 104211.
- [5] T. Okazaki et al., Solid State Comm. **151** (2011) 1749.
- [6] D. Yamashita et al., Physica **B407** (2012) 4485.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Wien, Austria: Univ. Vienna, 2001).
- [8] G. Kresse and J. Furthmuller: Phys. Rev. B **54** (1996) 11169.

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 3 件)

- [1] J. Kase, S. Shingaki, Y. Inaba, K. Meguro, H. Murata, T. Okajima and T. Yamamoto, Local environment analysis of Fe ions in BaMgSiO₄, AIP-Conference Proceedings **1763** (2016) 050007 (査読有)
- [2] K. Kawabata, T. Yamamoto and A. Kitada, Local environment analysis of Na ions in □-tricalcium phosphate by X-ray absorption near-edge structure measurements and first-principles calculations, Mater. Trans. **56** (2015) 1457-1460 (査読有)
- [3] K. Nishimura, T. Yoshioka and T. Yamamoto, Substitution mechanism of Mn and Fe ions in Bi₄Ti₃O₁₂, IEEE Trans. Mag. **50** (2014) 2502306. (査読有)

[学会発表] (計 25 件)

- [1] 福井啓太, 山本知之, Substitution mechanism of Cu ions in hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate composite, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016 年 12 月, 横浜市開港記念会館
- [2] T. Yamamoto, Local environment analysis of dilute rare-earth dopants in phosphor materials, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, 2016 October, Hawaii, USA (招待講演)
- [3] T. Yamamoto, S. Ohmori, K. Tarui, T. Omori and H. Kawamata, X-ray absorption near-edge structure analysis of magnetic elements in dilute magnetic materials, 3rd International Symposium on Frontiers in Materials Science, September 2016, Hanoi, Vietnam (招待講演)
- [4] K. Fukui and T. Yamamoto, Local environment analysis of Cu ions in hydroxyapatite/beta-tricalcium phosphate composite, 3rd International Symposium on Frontiers in Materials Science,

September 2016, Hanoi, Vietnam

[5] T. Yamamoto, S. Ohmori, K. Tarui, T. Omori and H. Kawamata, Origin of room temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides, Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences 2016, September 2016, Khujand, Tajikistan (招待講演)

[6] 大森祥輔, 樽井健司, 大森智裕, 山本知之, Co 添加希薄磁性酸化物における Co の局所環境解析, 第 19 回 XAFS 討論会, 2016 年 9 月, 名古屋大学

[7] 村井智哉, 山本知之, Local Environment Analysis of Mn Ions in CaTiO₃, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月, 横浜市開港記念会館

[8] 長田豊, 山本知之, Crystal structure analysis of LaM_{1-x}Fe_xO₃ (M = Ga, Al, In), 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月, 横浜市開港記念会館

[9] K. Masuda, T. Yoshioka and T. Yamamoto, Electronic Structure Analysis of RE_{1-x}Sr_xCoO₃ (RE = La, Pr, Nd) by Co-L₃ X-ray Absorption spectra, 2nd International Symposium on Frontier in Materials Science, November 2015, Tokyo, Japan

[10] Y. Osada and T. Yamamoto, Valence state analysis of Fe ions in LaM_{1-x}Fe_xO₃ (M = Al, Ga, In), 2nd International Symposium on Frontier in Materials Science, November 2015, Tokyo, Japan

[11] T. Murai, K. Mori, D. Yamada, H. Murata and T. Yamamoto, Substitution Mechanism of Mn ions in CaTiO₃, 2nd International Symposium on Frontier in Materials Science, November 2015, Tokyo, Japan

[12] T. Yamamoto, X-ray Absorption Near-Edge Structure Analysis for Functional Materials with the Aid of First-Principles Calculations, The 4th International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, September 2015, Nagoya, Japan (招待講演)

[14] T. Itokawa, Y. Saito and T. Yamamoto, Electronic Structure Analysis of 3d Transition Metal Doped SrTiO₃, The 4th International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, September 2015, Nagoya, Japan

[15] Y. Osada and T. Yamamoto, Crystal Structure Analysis of Fe Doped LaMO₃ (M = Al, Ga, In), The 4th International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, September 2015, Nagoya, Japan

[16] 糸川卓志, 山本知之, 齊藤良行, 3d 遷移金属を添加した SrTiO₃ の電子状態解析, 日本金属学会秋季講演大会, 2015 年 9 月,

九州大学

[17] 増田晃一, 山本知之, Mg 添加 RECoO₃ (RE = La, Pr) における Mg の局所環境解析, 第 18 回 XAFS 討論会, 2015 年 7 月, 高エネルギー加速器研究機構

[18] T. Yamamoto, Core-Level spectroscopy – experiments and first-principles calculations -, 22nd International Workshop on WIEN2k, July 2015, Singapore (招待講演)

[19] T. Yamamoto, X-ray absorption near-edge structure analysis for functional materials, International Symposium on Nano-Materials, Technology and Applications, October 2014, Hanoi, Vietnam (招待講演)

[20] J. Kase and T. Yamamoto, Local environment analysis of Fe ions in BaMgSiO₄, International Symposium on Nano-Materials, Technology and Applications, October 2014, Hanoi, Vietnam

[21] K. Tarui, T. Oomori and T. Yamamoto, Local environment analysis of Co in CeO₂, International Symposium on Nano-Materials, Technology and Applications, October 2014, Hanoi, Vietnam

[22] T. Yamamoto, Electronic structure of magnetic elements in dilute magnetic materials, 7th International workshop on molecular simulation studies in materials and biological sciences, September 2014, Moscow, Russia (招待講演)

[23] T. Yamamoto, Electronic structure analysis of functional materials by synchrotron radiations and first-principles calculations, 1st international Dushanbe symposium on computational materials and biological sciences, September 2014, Dushanbe, Tajikistan (招待講演)

[24] 森健太郎, 村田秀信, 山本知之, CaTiO₃ 中における Mn の局所環境解析, 第 17 回 XAFS 討論会, 2014 年 9 月, 徳島大学

[25] 加瀬絢也, 山本知之, 無機フォトクロミック物質 BaMgSiO₄:Fe における Fe の局所環境解析, 第 17 回 XAFS 討論会, 2014 年 9 月, 徳島大学

[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

<http://www.cms.sci.waseda.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 知之 (YAMAMOTO, Tomoyuki)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：40298196

- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
なし
- (4)研究協力者
なし