

平成21年 6月 9日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560318  
 研究課題名（和文） ダブルペロブスカイト型酸化物の単結晶育成および磁気抵抗効果と自己組織化の関連性  
 研究課題名（英文） Investigation of single-crystal growth and relationship between magnetoresistance and self-organization in double-perovskite oxides  
 研究代表者  
 吉田 宏二（YOSHIDA KOJI）  
 茨城大学・大学教育センター・講師  
 研究者番号：80341254

研究成果の概要：FZ法によりダブルペロブスカイト型酸化物  $A_2FeMoO_6$  ( $A = Sr, Ba$ ) の良質・大型単結晶の育成に成功した。一方、Mo を Fe に置換した  $Sr_2Fe_{1-x}Mo_{1-x}O_6$  について、多結晶試料を作製し、この物質のドーピング量の変化と物性について詳しく調べた。その結果、 $x=0.4$  近傍で、室温での結晶構造が正方晶から立方晶に変化すること、金属から絶縁体に転移すること、強磁性から常磁性に転移することを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	420,000	2,920,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：ダブルペロブスカイト型酸化物，単結晶育成，巨大磁気抵抗効果，構造転移，金属-絶縁体転移，強磁性転移，自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

将来の高度情報化社会に対応すべく、電子材料、とりわけ磁気応用の分野では、ハードディスクの更なる大容量化、高速動作、低電圧動作や不揮発性メモリの研究開発が現在進められている。その開発の基幹技術となるのが、スピンに依存した電気伝導現象を利用したトンネル磁気抵抗（TMR）素子である。この TMR 素子は、一般には強磁性金属と、

それに挟まれたトンネル障壁（絶縁体）で構成される。またここで強磁性金属として、スピンのフェルミ・エネルギーにおいて 100% 分極したハーフメタル強磁性体を用いると、理論上では TMR 素子の無限大の性能向上が期待され、現在精力的に材料開発が進められている。本研究で取り上げるダブルペロブスカイト型 FeMo 酸化物は、そのようなハーフメタル強磁性体の一つであり、磁気抵抗材料

として注目されている。

ダブルペロブスカイト型  $\text{FeMo}$  酸化物は、化学式では  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \dots$ )と表され、二つのペロブスカイトユニット  $\text{AFeO}_3$ ,  $\text{AMoO}_3$  が交互に整列した結晶構造を有している。またこの物質は、室温を超える強磁性転移温度をもつハーフメタル強磁性体である。前述した磁気抵抗材料としての応用面での興味とは別に、この室温以上の高い  $T_c$  が、この物質に対する純粋に学問的な重要性をも際立たせている。それは、この物質の実質強磁性的振る舞いを支配する局在( $\text{Fe}$ )スピン間隔が、 $\text{Mn}$  酸化物を代表とするペロブスカイト強磁性体のそれと比べ2倍になり、単純にはスピン同士の相関が弱められるにもかかわらず、より高い  $T_c$  が実現していることによる。その強磁性発現機構は、精力的な研究が行われているにもかかわらず、まだ解明されてはいない。理論的には、局在スピンとそれに反平行に分極した伝導電子スピン間の二重交換相互作用、 $\text{Fe}$  と  $\text{Mo}$  のミキシングによるエネルギーゲインモデルなどが提案されている。一方実験的には、 $\text{A}$  サイトに対する+3価イオン置換や、我々が行った+1価イオン置換によるキャリア濃度と  $T_c$  との相関から、伝導電子が局在スピン間の強磁性相関に重要な役割を担っていることなどが明らかにされている。

さて、 $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$ の磁気抵抗に着目すると、多結晶試料において室温で大きな磁気抵抗効果が報告されている。一方、単結晶では室温でほとんど観測されないことから、この磁気抵抗効果は、結晶粒界を障壁としたトンネル磁気抵抗に起因すると考えられている。一方、単結晶試料では低温でも比較的大きな磁気抵抗効果を持つことがわかる。しかしながら、このことは室温でのデバイス応用への期待の大きさのあまり、完全に見落とされてしまっている。実際、この物質の研究のほとんどが多結晶を用い、トンネル磁気抵抗に焦点を当てている。しかし、低温での比較的大きな磁気抵抗効果は無視するような些細な現象ではなく、そこにはマンガン酸化物にみられる巨大磁気抵抗効果のような未来の量子機能性デバイスの開発につながる大きな可能性が隠れてはいないだろうか。そこで、本研究では、あえて低温での比較的大きな磁気抵抗効果に着目し、そのメカニズムを明らかにしたい。

低温での大きな磁気抵抗効果は、マンガンやコバルト酸化物でも観測されている。例えば、マンガン酸化物ではキャリアの制御により電荷秩序や強磁性など、「複数の異なる秩序」が競合し、この競合が引き起こす大きな量子揺らぎのために「ナノスケールでの電子相分離」が起こる。この電子相分離は「本質的不均一」とも呼ばれ、2元系金属合金に見

られる2相共存による相分離とは質を大きく異にし、電子自身による「自己組織化」作用に端を発すると考えられている。そして競合による微妙なバランスの下におかれた自己組織化電子は、電場、磁場、光などに対して敏感に応答し、それがマンガン酸化物では巨大磁気抵抗効果となって現れている。この様に外部の刺激によって自己組織化電子を制御して得られる巨大応答や新奇的な物性機能は、将来の量子機能性デバイスとしてナノエレクトロニクス応用への礎となると期待されている。近年、このような「自己組織化」は、強相関電子系に普遍的に見られる重要な現象と理解され始めている。では、ダブルペロブスカイト型  $\text{FeMo}$  酸化物で観測され成因为明らかになっていない、単結晶での低温での大きな磁気抵抗効果を、「自己組織化」の視点からとらえることはできないだろうか？それが本研究の命題である。もしその視点が正しいとすれば、室温で強磁性体であるというエネルギースケールを考え合わせると、この物質自身が将来の多様な機能を有するデバイス材料として非常に有望であると考えられる。さらに、この研究を発展させ、「自己組織化」の視点をもとに新たな電子材料開発へとつなげていきたい。

## 2. 研究の目的

本研究の具体的達成目標を以下のように定めた。

- ダブルペロブスカイト  $\text{FeMo}$  酸化物において
- ①良質で大型の単結晶の育成する。
  - ②低温での大きな磁気抵抗について異方性などを含め詳細に調べる。
  - ③「自己組織化」の有無、②との関連性について精査する。
  - ④デバイス応用に向けた外場による巨大応答の可能性を探る。

また、得られた結晶は、積極的に提供することにより、広く共同研究を行い、強磁性発現機構も含めて、この物質の物性を多角的に明らかにしたい。

## 3. 研究の方法

① $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ )の良質・大型単結晶の育成

FZ法により単結晶育成を行う。原料棒、育成速度・雰囲気などの育成条件を精査し、直径5mm、長さ50mmの良質単結晶の育成を目指す。例えば、原料棒には固相反応法やゾルゲル法により均質、高密度の多結晶棒を作製し、用いる。また、コングリュエントメ

ルトではあるが、セルフフラックスの有用性についても吟味する。

## ②A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, Ca)の物性

特にMoをFeで置換した、Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>の物性評価を行う。物性評価はX線回折、輸送特性、磁化測定によって行う。可能であれば、比熱測定やTEMによる観察も行いたい。

## 4. 研究成果

### 4-1 A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, Ca)単結晶

Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>の良質・大型単結晶の育成に成功した。この単結晶育成では、還元雰囲気制御が不可欠であることを見出し、それぞれに最適な条件を見出すことに成功した。またさらに純良な単結晶の育成を目指す過程で、ゾルゲル法による多結晶試料の作製についても成功している。

磁化測定の結果、飽和磁化がBa<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>では理想的な4μBであるのに対し、Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>では3.4μBであることがわかった。この物質は理想的にはFe局在スピン(S=5/2)と100%分極したMo遍歴スピン(s=1/2)が反強磁性的に相関していると考えられ、その値からのズレは部分的にFeとMoのオーダーが乱れるアンチサイト効果であると考えられている。一方、われわれの単結晶では、X線回折の結果、その乱れの大きさはむしろBa<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>が大きく、従来の考えとは相容れないことを示し、そのズレは本質的な要因を考えないといけないことを示している。または、理想的な反強磁性的な相関そのものについてももう少し考える必要性を示している。

またSr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>についても、x=1/3までの単結晶の育成に成功した。

### 4-2 Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>の物性

Fe置換によってキャリア濃度を制御した多結晶Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>の物性を精査した。その結果、他の研究から従来予測されていたx=1/3ではなく、x=0.5近傍で結晶構造(格子定数)、電気伝導性、磁性が大きく変化することを見出した。すなわちxの増加に伴い、格子定数はx=0.5を境に減少の度合いが急激に増加するとともに、正方晶-立方晶結晶構造転移が起こり、電気抵抗はx=0.5へ向けて発散的に増大し、x=0.4を超えると減少に転じ金属-絶縁体転移が起こり、磁性はx=0.5を境に強磁性から常磁性(スピングラス)に変わることを明らかにした。また低温での磁気抵抗効果もこのx=0.5近傍で最大となっており、デバイスへの応用を考える上でも、このx=0.5での大きな物性変化のメカニズムを明らかにすることは重要であると考えられる。

そこで次に、その境がx=0.5=1/2のきりのいい分数なのか、そうでないのかについて多結晶試料を用いて精査した。その結果、x=0.42を境にすべての転移が起こることがわかった。この結果は、Feの電子状態について3d<sup>5</sup>Lの大きな安定性を示唆するものであり、MoとFeの混成軌道を占めるキャリア電子がなくなることによって、金属-非金属転移が生じ、二重交換相互相関作用によってダブルペロブスカイト酸化物における強磁性が発現していると考えられる。また構造転移についても、先のキャリア電子がなくなることにより、イオン半径の小さい+4価のFeが生じ始めるためと考えられる。

本研究期間中に自己組織化についての知見を得ることは出来なかったが、今後自己組織化との関連性について精査していきたいと考えている。

## 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)

[学会発表] (計 6件)

①吉田宏二, 池内晋也, 金城直志, 清水大, Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>のFe置換による構造, 磁気転移および金属-絶縁体転移, 日本物理学会 第64回年次大会(立教大学) 2009年3月27日.

②金城直志, 吉田宏二, 清水大, ダブルペロブスカイトSr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>単結晶の電気的特性II, 応用物理学会 中国四国支部、日本物理学会 中国支部・四国支部、日本物理教育学会 中国四国支部 2008年度支部学術講演会(愛媛大学) 2008年8月2日.

③白神徹, 吉田宏二, 清水大, ESRによるダブルペロブスカイトSr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>の磁気的性質, 第68回応用物理学会学術講演会(北海道工業大) 2007年9月7日.

④金城直志, 吉田宏二, 清水大, ダブルペロブスカイトSr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>単結晶の電気的特性, 応用物理学会 中国四国支部、日本物理学会 中国支部・四国支部、日本物理教育学会 中国四国支部 2007年度支部学術講演会(岡山大学) 2007年8月3日.

⑤大塚浩太, 木練透, 吉田宏二, 清水大, ゾルゲル法によるダブルペロブスカイトSr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>の合成, (社)日本セラミックス協会 2007年年会(武蔵工業大学) 2007年3月22日.

⑥吉田宏二, 池内晋也, 大塚健司, 清水大, Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1+x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>の金属-絶縁体転移と磁性, 日本物理学会 2006年秋季大会(千葉大学) 2006年9月24日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 宏二 (YOSHIDA KOJI)

茨城大学・大学教育センター・講師

研究者番号：80341254