

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月1日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560666

研究課題名（和文） 強磁性・強弾性／強誘電性・強弾性エピタキシャル接合による巨大電気磁気結合の発現

研究課題名（英文） Giant magnetoelectric effects in epitaxial junctions of ferromagnetic-ferroelastic coupling material and ferroelectric material

研究代表者

京免 徹 (KYOMEN TORU)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10323841

研究成果の概要（和文）：巨大な電気磁気結合（磁場を印加すると発電する現象）の発現を目指して、強誘電性材料（歪むと発電する材料）と、代表者らが発見した強磁性・強弾性結合材料（磁場を印加すると大きく歪む材料）を接合した素子の研究を行った。その結果、強磁性・強弾性結合の発現機構の解明、2つの新たな強磁性・強弾性結合材料の発見、エピタキシャル接合により接合性を向上させることで電気磁気結合特性が飛躍的に向上する可能性を見いだした。

研究成果の概要（英文）：Magnetoelectric effects in junctions of ferromagnetic-ferroelastic material and ferroelectric material were investigated. We clarified mechanism of the ferroelastic-ferromagnetic coupling, discovered two new ferroelastic-ferromagnetic materials, and found a possibility to enhance magnetoelectric effects in epitaxial junctions of ferromagnetic-ferroelastic coupling material and ferroelectric material.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2012年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：固体物性化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：マルチフェロイック，強磁性，強誘電性，強弾性，電気磁気結合，強磁性・強弾性結合

1. 研究開始当初の背景

強磁性，強誘電性，強弾性が単独の物質で2つ以上共存する材料はマルチフェロイック材料と呼ばれている。特に，その強特性が強く結合するマルチフェロイック材料を用いることにより，従来にない画期的なデバイス

の作製が可能となる。その中でも，強磁性と強誘電性が共存する材料は，電場による磁化の制御および磁場による電気分極の制御が可能であるため，最も魅力的な材料である。実際に，強磁性と強誘電性が共存する材料を用いた零消費電力で力を保持する磁気アク

チューエーター、零消費電力の高感度磁気センサー、多値メモリなど、画期的な応用が提案されている。しかし、強磁性と強誘電性が共存する物質はごくまれにしか存在せず、その物質も大きな電気磁気結合は極低温でしか示さないため、実用化には至っていない。

実用的な電気磁気結合を室温で引き起こすために、強磁性材料と強誘電性材料の複合化が試みられている。例えば、強誘電性材料 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ と強磁性材料 NiFe_2O_4 の板状多結晶試料を接着剤で貼り合わせた複合素子に、1 Oe の振幅の交流磁場を印可すると 460 mV/cm の交流電場が発生することが報告されている。これは単独の材料で最も大きい電気磁気結合を示す Cr_2O_3 の値 20 mV/cm よりも 1 桁以上大きい。この電気磁気結合は、磁歪効果によって歪んだ強磁性材料が強誘電性材料を歪ませ、圧電効果により電圧が発生することによって起こる。

我々は、 $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ 単結晶を世界で初めて育成することに成功し、この物質が以下に述べる強磁性・強弾性結合を示すことを発見した。この物質は高温で立方晶であり、室温以上のある温度で立方晶の[111]軸方向に収縮し、菱面体晶へ相転移する。この収縮の方向は 4 通りあるため、室温以下では 4 つのドメインからなるマルチドメイン（双晶）構造を持つ。さらにこの物質は 240 K 以下で強磁性相へ相転移する。マルチドメイン構造を持つ $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ 結晶に強磁性相の温度領域で磁場を印加すると、各ドメインの割合が変化することを我々は発見し、この現象を強磁性・強弾性結合と呼んでいる。

2. 研究の目的

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁歪は強弾性を起源とするため、一般的な磁歪材料よりも 1 桁から 2 桁程度大きく、強誘電性材料との複合化により巨大な電気磁気結合が発現することが期待される。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は、典型的な強誘電性材料である BaTiO_3 や $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ と同じペロブスカイト型結晶構造を持つため、エピタキシャル成長する可能性があり、その複合素子では、効率的な歪み伝達が期待される。

そこで本研究では、ペロブスカイト型結晶構造を持つ強誘電性材料 (BaTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 等) と強磁性・強弾性結合材料 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 等) をエピタキシャル成長させ、巨大電気磁気結合を発現することを目的とした。また、新しい強磁性・強弾性結合材料の探索、 $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ における強磁性・強弾性結合のメカニズム解明も目的とした。

3. 研究の方法

(1) $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ 単結晶のラウエ法による磁場中 X 線回折実験を行った。磁場を様々な結晶軸方向に印加し、磁場によるラウエ斑点

の変化と磁場の方向との関係を明らかにした。その結果に基づいて、強磁性・強弾性結合のメカニズムを提案した。

(2) 強磁性・強弾性結合を示すことが期待される $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.3$) 単結晶を KOH フラックス法で育成した。また、その磁化測定を行い、強磁性・強弾性結合の有無とその特性を明らかにした。

(3) 室温で強磁性・強弾性結合を示すことが期待される $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 多結晶試料の磁化測定を行い、強磁性・強弾性結合の有無とその特性の x 依存性を明らかにした。

(4) 作製した電気磁気結合素子の一覧を表 1 に示す。No. 1~No. 4 の素子は、直径 1.0 cm、厚さ (d) 200 μm の BaTiO_3 焼結体の両面に、直径 1.0 cm、厚さ 280 μm の種々の強磁性体の焼結体を接着剤で貼り付けて作製した。強磁性体として、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ の 4 つを選択した。これらの強磁性体はいずれも金属的な電気伝導性を示し、電極も兼ねている。また、 BaTiO_3 の電気分極を整理させるために、素子作製後、500 V の電圧を BaTiO_3 に印加し、140°C から室温まで冷却した。

表 1 の No. 5 および No. 6 の素子は、直径 1.0 cm、厚さ 280 μm の $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体および $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体の片面に、厚さ約 2 μm の $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜を成膜して作製した。 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜はゾルゲル法により作製した。 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の電気分極を整理させるために、素子作製後、30 V の電圧を $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜に印加し、150°C から室温まで冷却した。($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ のキュリー温度は 350°C 付近であるので、この分極処理は不十分であるが、150°C 以上に温度を上げて電圧を印加すると薄膜が絶縁破壊したため、この分極処理を行った。)

表 1. 作製した電気磁気結合素子

| No. | 強磁性体 | 強誘電体 | $d / \mu\text{m}$ |
|-----|--|--|-------------------|
| 1 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ | BaTiO_3 | 200 |
| 2 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ | BaTiO_3 | 200 |
| 3 | $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_3$ | BaTiO_3 | 200 |
| 4 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ | BaTiO_3 | 200 |
| 5 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ | $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ | 2 |
| 6 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ | $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ | 2 |

(5) ヘルムホルツコイルを用いて、周波数 125 Hz、最大振幅 10 Oe ($=\delta H$) の交流磁場と $-140 \sim +140$ Oe ($0 \rightarrow +140 \rightarrow -140$)

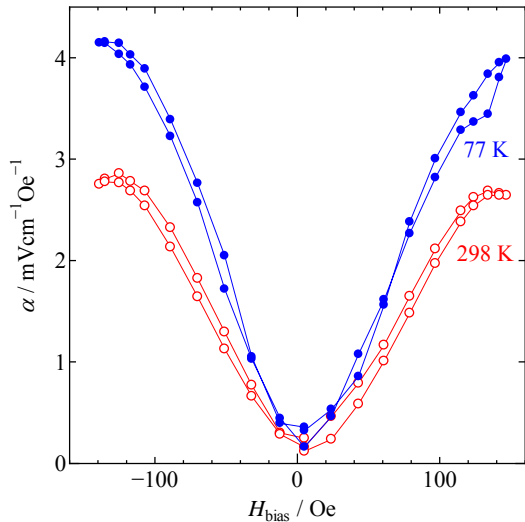


図1. 電気磁気結合素子 No. 1 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体/ BaTiO_3 焼結体/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性.

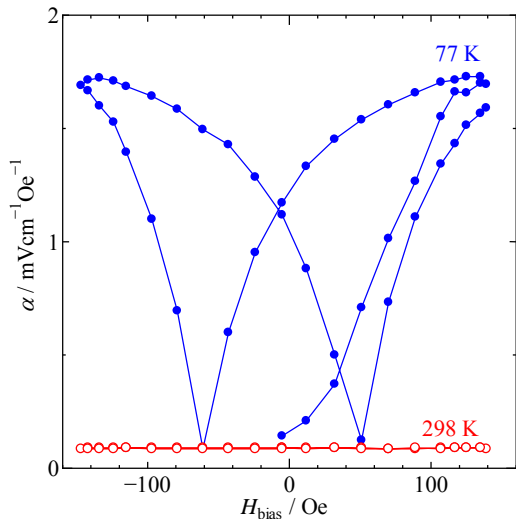


図2. 電気磁気結合素子 No. 2 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体/ BaTiO_3 焼結体/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性.

→+140 Oe の順で印加) の直流バイアス磁場を表1の電気磁気結合素子に印加し、そのとき素子に発生する交流電圧 δV をロックインアンプで検出した。電気磁気結合の強さを電気磁気結合係数

$$\alpha = (\delta V/d) / \delta H$$

で評価した。ここで d は強誘電体の厚さである。測定は 298 K と 77 K で行った。素子 3 の 77 K での測定は、140 Oe の磁場を印加したまま室温から 77 K まで冷却する Field Cooling (FC) の後と、磁場を印加せず室温から 77 K まで冷却する Zero Field Cooling

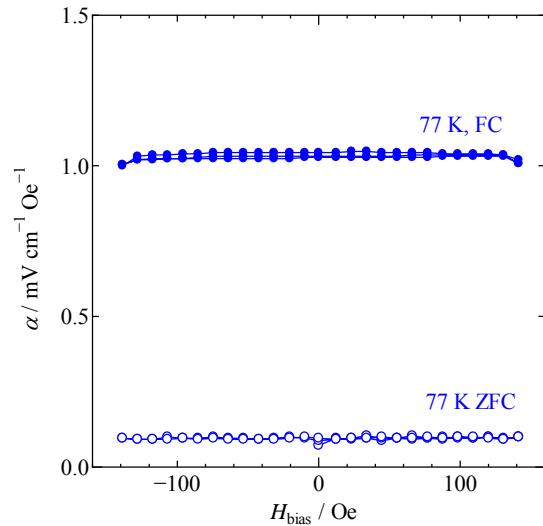


図3. 電気磁気結合素子 No. 3 ($\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_3$ 焼結体/ BaTiO_3 焼結体/ $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性.

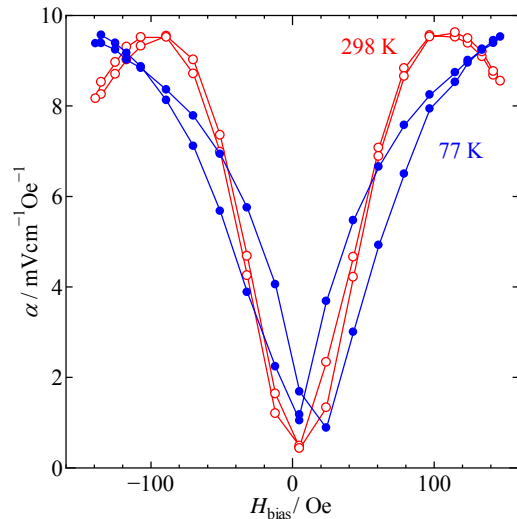


図4. 電気磁気結合素子 No. 4 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 焼結体/ BaTiO_3 焼結体/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性.

(ZFC) の後に、計 2 回行った。FC の目的はハードな強磁性体の磁化を整列させることである。その他の素子の 77 K での測定は、ZFC の後に行った。

4. 研究成果

(1) $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ 単結晶のラウエ法による磁場中 X 線回折実験を、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーで行った。その結果に基づいて、以下の強磁性・強弾性結合のメカニズムを提案した。まず、菱面体晶の六方格子の ab 面が強磁性相の磁気容易面であることを明らかにした。通常、固定された強磁性体に磁場を印加すると、磁気エネ

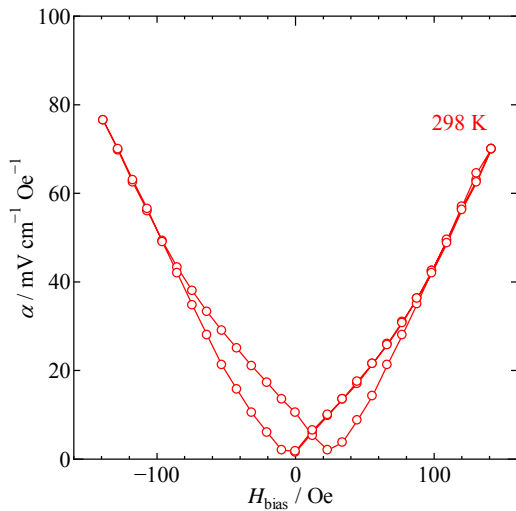


図5. 電気磁気結合素子 No. 5 ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜 / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数.

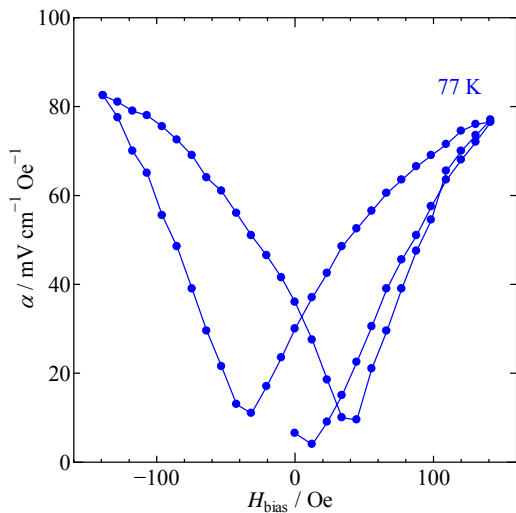


図6. 電気磁気結合素子 No. 6 ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜 / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体) の電気磁気結合係数.

ルギーを下げようとして磁化が磁場の方向に回転する。しかし、マルチドメイン構造をもつ $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ 結晶に磁場を印加すると、4つのドメインのうち、磁気容易面と磁場が最も平行に近いドメインの割合を増やすことで磁気エネルギーを下げようとする。このような現象が観測されるのは、 $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ の結晶磁気異方性が強いからであると考えられる。

さらに、この強磁性・強弾性結合はキュリー温度 (240 K) 直下の 200 K でも起こること、ab 面内のあらゆる方向に磁場を印可することで、マルチドメインを単一のドメインからなるシングルドメインにすることができることを明らかにした。後者のシングルドメイン化は、本研究のみならず、この物質の電

子状態などを解明するためにも役立つものと期待される。

(2) $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x \approx 0.3$) 単結晶を KOH フラックス法で育成することに成功した。また、 $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ と同様、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ は磁気異方性と強磁性・強弾性結合を示す磁気ヒステリシスを示した。また、その保持力は $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ よりも 1桁程度大きいこと、強磁性・強弾性結合の結晶方位依存性は $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.44}\text{CoO}_{3.01}$ とは異なることが明らかになった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ は、同じ結晶構造を持ち、その磁気特性に本質的な違いはないと考えられているため、強磁性・強弾性結合の結晶方位依存性に違いが現れることは興味深い。その原因の解明は今後の課題である。

(3) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 多結晶試料において、強磁性・強弾性結合を示唆する磁気ヒステリシスを、 $x=0.05$ 付近の試料において 5 K と 300 K で観測した。したがって、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \approx 0.05$) を用いることにより、室温で動作する電気磁気結合素子を作製できる可能性がある。

(4) ①電気磁気結合素子 No. 1 (表 1 参照) の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 1 に示す。電気磁気結合係数は直流バイアス磁場に依存し、顕著なヒステリシスは示さなかった。これは $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ が非常にソフトな強磁性体であるという実験事実によく対応している。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ のキュリー温度は 370 K であるため、電気磁気結合は 298 K と 77 K の両方で観測された。電気磁気結合係数の値は 298 K から 77 K へ温度を下げるにより 4~5 割増大した。

②電気磁気結合素子 No. 2 の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 2 に示す。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ のキュリー温度は 240 K であるため、電気磁気結合は 298 K では観測されず、77 K でのみ観測された。電気磁気結合係数は直流バイアス磁場に依存し、明瞭なヒステリシスを示した。これは $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ が $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ よりもハードな強磁性体であるという実験事実によく対応している。

③電気磁気結合素子 No. 3 の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 3 に示す。測定は 77 K でのみ行った。●は FC 後、○は ZFC 後に測定した結果である。ZFC 後の測定よりも FC 後の測定の方が大きな電気磁気結合係数を示した。また、いずれの測定においても電気磁気結合係数は直流バイアス磁場に依存せず、一定の値を示した。これは $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{CoO}_3$ が $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ よりもさらに

ハードな強磁性体であることを示している。この素子は直流バイアス磁場が0でも電気磁気効果を示すため、零消費電力の磁気センサーになる。

④電気磁気結合素子 No. 4 の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 4 に示す。この素子の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性は、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ を強磁性体とした No. 1 の素子の結果 (図 1) と類似しているが、その値は No. 1 の素子の 3 倍程度と大きかった。わずか 5 mol% の Co の添加でこのような増大が起こることは興味深い、この結果が本質的なものかどうかを明らかにするためには今後さらなる調査が必要である。

⑤電気磁気結合素子 No. 5 の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 5 に示す。測定は 298 K でのみ行った。また、電気磁気結合素子 No. 6 の電気磁気結合係数の直流バイアス磁場依存性を図 6 に示す。測定は 77 K でのみ行った。これらの素子の電気磁気結合係数は、同じ強磁性体を用い、 BaTiO_3 焼結体を強誘電体とした No. 1 と No. 2 の素子に比べて 1 桁以上大きかった。これは強誘電体の違いよりも、作製法の違い、または膜厚の違いに起因するものと考えられる。すなわち、No. 1 と No. 2 の素子は焼結体を接着剤で貼り合わせただけなので、強誘電体と強磁性体の直接の接触はない。また、強誘電体が 200 μm と厚いので磁歪により発生した歪みが界面近傍にしか伝わらない可能性も考えられる。一方、No. 5 と No. 6 の素子は、強誘電体の前駆体溶液を強磁性体上に塗布し、その上で強誘電体を結晶化させているため、強磁性体と強誘電体が直接接触しているだけでなく、エピタキシャル成長している可能性も考えられる。また、No. 5 と No. 6 の素子では強誘電体が 2 μm と薄いため、強磁性体の磁歪による歪みが膜全体に伝達されたことも考えられる。

No. 5 と No. 6 の素子では、 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ のキュリー温度 (350°C) よりかなり低温の 150°C で分極処理を行ったため、電気分極が十分に整列していないはずである。分極処理をキュリー温度以上から行うことができれば、さらに大きな電気磁気結合効果が得られることが期待される。そのためには耐電圧の高い薄膜を作製する必要がある。

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)

- ① Tōru Kyōmen, Minoru Hanaya, Masahiro Naito, Kenta Hiiragi, Kosuke Suzuki

and Masahisa Ito, “Twin-to-single crystal transformation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ by magnetic fields,” *Photon Factory Activity Report 2011 Part B*, **29**, 135 (2012). 査読無.

http://pfwww.kek.jp/pfacr/part_b.htm
1

- ② Akihisa Aimi, Tetsuhiro Katsumata, Daisuke Mori, Desheng Fu, Mitsuru Itoh, Toru Kyōmen, Ko-ichi Hiraki, Toshihiro Takahashi, and Yoshiyuki Inaguma, “High-Pressure Synthesis and Correlation between Structure, Magnetic, and Dielectric Properties in LiNbO_3 -Type MnMO_3 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}$),” *Inorg. Chem.* **50**, 6392–6398 (2011). 査読有. DOI: 10.1021/ic201006q
- ③ Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyōmen, and M. Itoh, “Acceleration of domain wall movement by photoirradiation in perovskite-type cobaltite,” *Phys. Rev. B* **83**, 161101 (2011). 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.161101
- ④ Tōru Kyōmen, Akito Sano, Yohei Murachi, Minoru Hanaya, Kosuke Suzuki, and Masahisa Ito, “Coupling of ferroelasticity and ferromagnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ twin crystals,” *Phys. Rev. B* **82**, 64402 (2010). 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.064402

[学会発表] (計 4 件)

- ① 京免 徹, 花屋 実, 高島 浩, 「ゾルゲル法による CSTO:Pr/ATO 多層膜の作製とそのエレクトロルミネッセンス」, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋, 2012 年 9 月 19 日.
- ② 遠藤 大, 京免 徹, 花屋 実, 「 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) / BaTiO_3 多層複合体の電気磁気効果」, 第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 浜松, 2012 年 8 月 8 日.
- ③ 齋藤 直宏, 京免 徹, 花屋 実, 「 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ 接合材料の電気磁気効果の評価」, 日本化学会関東支部群馬地区懇談会, 桐生, 2011 年 12 月 10 日.
- ④ 野澤 拓未, 京免 徹, 花屋 実, 「フラックス法による $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 単結晶の育成

とその磁気特性」, 第 27 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 千葉, 2011 年 9 月 29 日.

[その他]

ホームページ等

<http://bussei-kagaku.dept.eng.gunma-u.ac.jp/~mhanaya/multiferro.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

京免 徹 (KYOMEN TORU)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 10323841

(2) 研究分担者

花屋 実 (HANAYA MINORU)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50228516