

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400370

研究課題名(和文) 混合原子価を持つ強磁性絶縁体ペロブスカイト型Eu酸化物の電気・磁気特性

研究課題名(英文) Magnetoelectric properties of mixed valent perovskite Eu-oxide

研究代表者

赤星 大介 (AKAHOSHI, Daisuke)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：90407354

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)：EuTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1)の試料作成および磁化測定を行い、その詳細な磁気相図を完成させた。x = 0の基底状態は反強磁性絶縁体である。Alの置換量xの増加にともない、Eu<sup>2+</sup>はEu<sup>3+</sup>に酸化され、強磁性成分が誘起される。x = 0.10では基底状態は強磁性絶縁体に転移し、強磁性相関はx = 0.25近傍で最も強くなる。この強磁性相の発現にはEu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup>の混合原子価が重要な役割を果たしていると考えられる。x > 0.5では、xの増加にともない強磁性転移温度はゼロに向かって減少する。この結果は、強磁性量子臨界点の存在を示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have prepared EuTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> with 0 ≤ x ≤ 1, and investigated the magnetic properties in detail. As a result, the detailed magnetic phase diagram has been established. The ground state of the parent compound ETO is an antiferromagnetic (AFM) insulator. Substitution of Ti<sup>4+</sup> with Al<sup>3+</sup> oxidizes magnetic Eu<sup>2+</sup> (J = 7/2) into non-magnetic Eu<sup>3+</sup> (J = 0), and the ferromagnetic (FM) components are created. In x = 0.10, the ground state is an FM insulator, and the FM correlation is most enhanced around x = 0.25. The Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> mixed valence probably plays a significant role in the FM behavior. In x ≥ 0.5, the FM transition temperature is decreasing toward zero with increasing x. This result implies that the FM quantum critical point exists in the heavily doped region.

研究分野：固体物理

キーワード：強相関電子系 マルチフェロイックス ペロブスカイト型酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

近年、複数の強磁性と強誘電性を同時に持つマルチフェロイック物質が基礎・応用の観点から注目されている。ペロブスカイト型 Eu 酸化物  $\text{EuTiO}_3$  (以下 ETO) の基底状態は反強磁性量子常誘電体であり、その磁性は  $\text{Eu}^{2+}$  ( $J = 7/2$ ) が担っている ( $\text{Ti}^{4+}$  は非磁性)。ETO の磁性と誘電性は強く結合しているため、この物質は巨大磁気誘電効果を示すことが報告されている。また、2010 年に、ペロブスカイト基板上に作製した薄膜 ETO (エピタキシャル歪みを受けた ETO) が強磁性と強誘電性を同時に持つことが報告されたため、ETO は新しいマルチフェロイック物質として注目されている。

2013 年に我々は ETO の  $\text{Ti}^{4+}$  を他の非磁性元素 ( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ ) で置換した試料を作成し、その磁気特性を調べた。その結果、 $\text{EuTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (以下 ETAO)、 $\text{EuTi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  (以下 ETGO) は、 $x = 0.10$  において  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  の混合原子価を持つ強磁性絶縁体となることを見出した。この強磁性絶縁体相に関する研究は、興味深い電気・磁気特性 (例えば巨大電気磁気効果) の発現につながることを期待される。

### 2. 研究の目的

文献の研究成果を報告した段階では、ETAO、ETGO は限定された組成範囲 ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) の多結晶試料しか得られていなかった。そのため、ETAO、ETGO の詳細な磁気的性質、および電気・磁気特性は明らかでなかった。本研究の目的は、組成範囲  $0 \leq x \leq 1$  の ETAO、ETGO 試料 (可能ならば単結晶試料) を作成し、その磁気的性質、および電気・磁気特性を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

ETAO  $0 \leq x \leq 0.10$  の多結晶試料は管状炉を用いた固相反応法で作成した (雰囲気 5%  $\text{H}_2$ -Ar ガス、焼成温度 1450) 組成範囲  $0.10 < x \leq 1$  の ETAO 試料は、管状炉およびアーク炉を用いた固相反応法で作成に成功した。ETAO の単結晶は浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて育成した。同様の方法で、ETGO 試料の作成を試みたが、成功しなかった。

試料の構造解析は、粉末 X 線回折法を用いた。磁気特性はカンタムデザイン社製磁気特性測定装置 (MPMS) を用いて行った。電気・磁気特性は上智大学にある測定システムを用いて行った。以下、ETAO の結果について報告する。

### 4. 研究成果

当研究課題の主要な成果は、ETAO の磁気特性を系統的に調べることで、その詳細な磁気相図を完成させたことである。この結果に関しては、現在論文を投稿中である。以下、その結果について詳しく解説する。

粉末 X 線回折実験 (室温) により、作成し

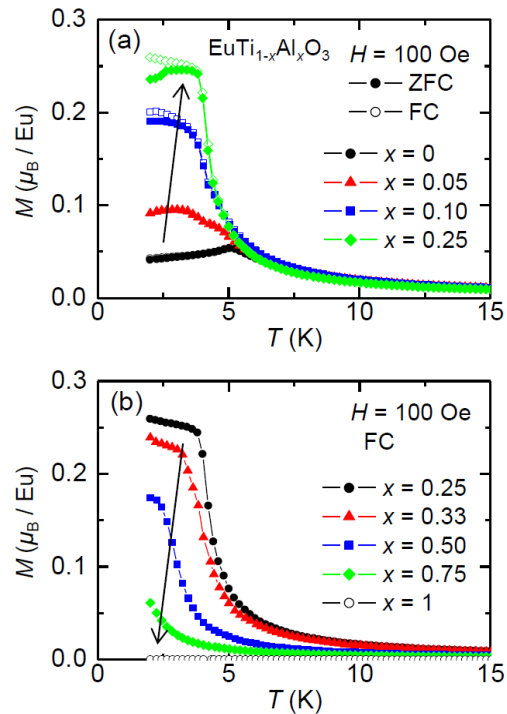


図1. ETAOの磁化の温度依存性。

た ETAO ( $0 \leq x \leq 1$ ) の多結晶試料はすべて単相のペロブスカイト型構造を持つことを確認した。ETAO は、 $0 \leq x \leq 0.33$  では立方晶型ペロブスカイト構造を持ち、 $0.50 \leq x \leq 1$  では斜方晶型ペロブスカイト構造を持つ。

図 1 は ETAO の磁化の温度依存性である。ETAO  $x = 0$  (母物質 ETO) においては、5 K 付近に反強磁性転移に起因するカスプが見られる。 $\text{Ti}^{4+}$  を  $\text{Al}^{3+}$  で置換することで、磁性イオン  $\text{Eu}^{2+}$  ( $J = 7/2$ ) は非磁性イオン  $\text{Eu}^{3+}$  ( $J = 0$ ) に酸化される。それにも関わらず、置換量  $x$  の増加にともない、5 K 以下の磁化は急激に増大し、 $x = 0.25$  近傍で最大値を取る。このときの強磁性転移温度は  $T_C = 4.0$  K である。本研究では、 $T_C$  は交流磁化測定から求めている。 $x > 0.25$  では、置換量  $x$  が增大するにともない、低温の磁化は減少していき (すなわち強磁性相関は弱くなっていき)、 $T_C$  も減少していく。ETAO  $x = 1$  (すなわち  $\text{EuAlO}_3$ ) は、 $\text{Eu}^{3+}$  しか含まないため、全温度域で磁化はゼロに近い値を取る (実際には  $\text{Eu}^{3+}$  は  $J = 0$  ではあるが、van Vleck 常磁性を示す)。

図 2 は ETAO の 2 K における磁化曲線である。図 2(a) から、置換量  $x$  の増大にともない、飽和磁化の値が減少していき、飽和磁化で割った値 ( $M/M_{\text{sat}}$ ) の磁場変化をみると、飽和磁化に達する速さは  $x = 0.25$  近傍で最も早くなることわかる (図 2(b))。この結果は、強磁性相関が  $x = 0.25$  近傍で最も強くなることを示している。 $T_C$  もこの近辺で最大となる。

強磁性相の出現には、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  の混合原子

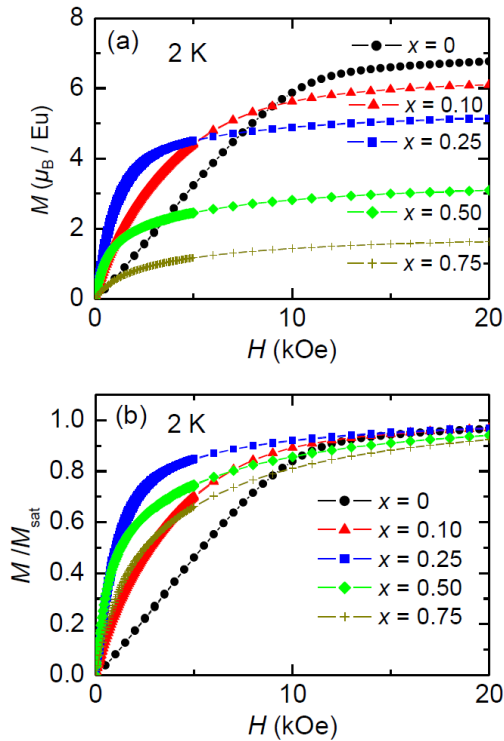


図2. ETAOの磁化の磁場依存性.

価状態が重要な役割を果たしていると考えられるが、その詳細な機構はまだ明らかではない。Al<sup>3+</sup>置換にともなう格子歪みが関係している可能性も考えられ、その発現機構の解明には詳細な構造解析が必要であろう。

以上の結果をまとめたものが、図3に示すETAOの磁気相図である。0 < x < 0.10では、強磁性相と反強磁性相が共存しているが、x ≥ 0.10では反強磁性相が消失し、強磁性相が支配的になる。T<sub>C</sub>はx = 0.15 – 0.33の組成域で、ほぼ一定の値 (T<sub>C</sub> = 4.3 K) を取る。0.5 < x < 1においては、置換量 x の増大にともない、T<sub>C</sub>もゼロに向かって減少していく。この振る舞いは、0.5 < x < 1の高ドーピングにおいて、強磁性量子臨界点が存在することを示唆している。逆磁化率から求めたキュリー - ワイス温度 T<sub>cw</sub> は、x = 0.25 付近で極大値を取る。x = 1 (EuAlO<sub>3</sub>, Eu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>はともに非磁性)を除く全組成域において T<sub>cw</sub> は正であり、この系においては強磁性相互作用が支配的であることを示している。

次に、誘電率測定の結果について簡単に触

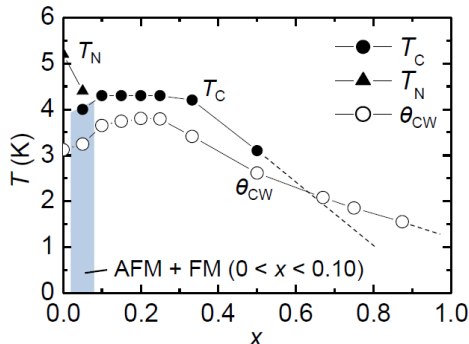


図3. ETAOの磁気相図.

れる。ETAOの誘電率は、Al<sup>3+</sup>置換量 x の増加にともない、抑えられる傾向が見られた。磁場中での誘電率測定から、磁気誘電効果はAl<sup>3+</sup>置換により抑制されることがわかった。この結果は、Al<sup>3+</sup>置換により量子常誘電性が抑えられることを示唆している。2 – 100 Kの温度範囲 (100 K以上では、リーク電流のため誘電率の測定はできなかった) においては、強誘電転移の存在を示唆する誘電率の異常は観測されなかった。しかし、ETO薄膜は室温付近で強誘電転移を示すため、ETAOが強誘電体であるかどうかを確認するためには、単結晶試料を用いた詳細な構造解析が必要であろう。

しかしながら、ETAOの単結晶試料の作成は非常に困難であったため、研究期間終了直前の2017年に入って、ようやく高ドーピング域 (0.5 ≤ x ≤ 1) のETAOの単結晶の育成に成功したという状況である。そのため、ETAOの電気・磁気特性に関しては十分な測定を行うことはできなかった。これに関しては、今後の課題である。

上記の研究の過程で、Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup>の混合原子価に関係すると考えられる特異な磁化のダイナミクスを新たに観測した。これに関しては現在研究中であり、強磁性量子臨界に絡んだ新奇な電気・磁気特性の発見につながることを期待される。

#### <引用文献>

- T. Katsufuji and H. Takagi, Phys. Rev. B 64, 2001, 054415.
- J. H. Lee *et al.*, Nature 466, 2010, 954.
- D. Akahoshi, H. Horie, S. Sakai, and T. Saito, Appl. Phys. Lett. 103, 2013, 172407.

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

- 越川修人、長瀬拓朗、和田詠史、野田正亮、仁科康佑、梶原凌、桑原英樹、赤星大介、齊藤敏明  
ペロブスカイト型 Eu 酸化物 EuTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) の単結晶育成  
日本物理学会第 72 回年次大会  
2017 年 3 月 17 日  
大阪大学 (大阪府・豊中市)
- 越川修人、長瀬拓朗、和田詠史、仁科康佑、梶原凌、桑原英樹、赤星大介、齊藤敏明  
ペロブスカイト型 Eu 酸化物 EuTi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) における電気磁気特性  
日本物理学会 2016 年秋季大会  
2016 年 9 月 14 日

金沢大学（石川県・金沢市）  
赤星 大介、越川修人、長瀬拓朗、堀江弘  
樹、和田詠史、齊藤敏明  
Ti サイト置換が磁性誘電体  $\text{EuTiO}_3$  の物  
性に与える効果  
日本セラミックス協会第 28 回秋季シン  
ポジウム  
富山大学（富山県・富山市）  
2015 年 9 月 6 日

〔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〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤星 大介（AKAHOSHI, Daisuke）  
東邦大学・理学部・准教授  
研究者番号：90407354

### (2) 研究分担者

桑原 英樹（KUWAHARA, Hideki）  
上智大学・理工学部・教授  
研究者番号：90306986

### (3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：

### (4) 研究協力者

（ ）