

令和 2 年 9 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14105

研究課題名（和文）軌道秩序が引き起こす巨大正方晶歪ペロブスカイトの薄膜合成

研究課題名（英文）Thin-film synthesis of giant-tetragonal perovskites induced by orbital ordering

## 研究代表者

重松 圭 (Shigematsu, Kei)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：40754578

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

**研究成果の概要（和文）：**本研究では、大きな圧縮歪を与えることで結晶構造の大きな変化が期待できる Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>V<sub>03</sub>系薄膜のパルスレーザー堆積法による物性評価を行った。Ba置換量の増加につれ面直・面内格子定数比が伸びるとともに絶縁体化することを確認した。巨大正方晶相を示唆する第二次高調波発生のシグナルは観測できなかったが、薄膜方向の体積が十分でないためと思われる。また、大きな圧縮歪みを印加できる機能性薄膜として四重ペロブスカイト CeCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>薄膜の合成と機能探索を行った。その結果、四重ペロブスカイトでは初めて圧縮・引張り歪における磁気異方性の制御を達成した。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究計画では、パルスレーザー堆積法の長所を利用した新たな結晶構造の合成に至った。特に、四重ペロブスカイト酸化物の薄膜育成手法が確立したこと、巨大常誘電性や電荷移動、負熱膨張特性や触媒機能、ハーフメタル特性を持つ類似物質の大面積合成が可能となると期待される。また、格子定数の小さい化合物の層を挿入することで垂直磁化を実現する手法も、他の強磁性薄膜に応用可能と期待される。

**研究成果の概要（英文）：**In this study, we have investigated the Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>V<sub>03</sub> thin films, which are expected to show a significant change in their crystal structure under compressive strain, by pulsed laser deposition. As a result, the ratio of in-plane to perpendicular lattice parameters increases with increasing the Ba content x, and the transition to insulator was observed. The second harmonic generation signal suggesting a giant tetragonal phase was not observed, probably due to insufficient volume in the thin film direction. In addition, synthesis and characterization of quadruple perovskite CeCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films were investigated. The control of magnetic anisotropy in compression and tensile strain has been achieved for the first time in quadruple perovskites.

研究分野：固体化学

キーワード：遷移金属酸化物 エピタキシャル薄膜 磁気異方性 結晶構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

機械的な動作と電気信号を橋かけする性能をもつ圧電材料は、センサー・アクチュエータ・トランステューサーといった種々のデバイスに組み込まれており、現代の文明社会を広範囲にわたり支える極めて重要な物質群である。中でも代表的な材料はPZT( $\text{PbTiO}_3$ と $\text{PbZrO}_3$ の固溶体)であり、優れた誘電特性を示すことから、今なお幅広く使用されている。しかしながら、PZTには重量比にして64%もの鉛が含まれるために人体への毒性や環境への負荷が大きく、代替材料の開発が世界的な課題である。

PZTの優れた特性の起源として、 $\text{PbTiO}_3$ のもつ大きな正方晶歪が重要な役割を担っている。 $\text{PbTiO}_3$ は $c/a$ の値は1.06であり、大きな分極率を持つ。加えて、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系は存在比がおよそ46:54のところに正方晶・菱面体晶の構造相転移をもち、この境界で $\text{PbTiO}_3$ 割合が増加すると、分極方向が[111]から[100]に変化するとともに $\text{PbTiO}_3$ 由来の正方晶歪が顕在化し、その結果として相転移境界付近では誘電率や圧電定数が著しく高められる。この考えから、 $\text{PbTiO}_3$ のような正方晶歪を持つ非鉛代替物質の開発が、有望な新奇圧電材料の探索につながると考えられる。

$\text{PbTiO}_3$ のような巨大な正方晶歪をもつペロブスカイトの材料選択方針として、Bサイトに $d^0\text{-}d^5$ の電子配置を使用することが挙げられる。 $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ などがあるが、いずれもこれらの条件を満たしている。しかしながら、近年では $d^0\text{-}d^5$ の電子配置でないにも関わらず、巨大な正方晶歪を示すペロブスカイトが発見されている。たとえば、 $\text{PbTiO}_3$ のBサイトが $\text{V}^{4+}$ に置き換わった $\text{PbVO}_3$ は、 $c/a = 1.23$ という非常に大きな値を示す。この巨大な正方晶歪の起源として、 $\text{V}^{4+}$ の持つ $d^1$ 電子配置が重要である。

すなわち、占有電子が1個であることをエネルギー的に有利にするため、 $t_{2g}$ 軌道が $d_{xy}$ 軌道と( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ )軌道に分裂する。これに伴い、 $\text{VO}_6$ 正八面体に変位が生じ、酸素が5配位の「ピラミッド型」とみなすべき配位子環境が生じる。同様に、 $d^6$ の電子配置を持つ $\text{PbTiO}_3$ 型ペロブスカイト $\text{BiCoO}_3$ も $c/a = 1.27$ でピラミッド型構造を持つことが報告されている。この場合も、6個の電子のうち5個がd軌道を1つずつ占めたあと、余った1個の電子がエネルギー的に有利にする機構が働いた結果と考えられる。また、 $d^2$ 系のペロブスカイト $\text{ACrO}_3$ に関しても $t_{2g}$ 軌道が( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ )と $d_{xy}$ に分裂し、同様にピラミッド型構造を取りうるという理論計算の結果が報告されている。これらの $d^0$ ,  $d^5$ 電子配置でない軌道秩序が引き起こす巨大正方晶歪は新奇圧電セラミックス探索の新たな指針となりうる興味深い研究対象であると考えられる。

### 2. 研究の目的

上記のような、軌道秩序による「ピラミッド型」の配位状態は熱力学的準安定相であると捉えることができる。このような状態の実現に対して、格子整合による圧縮歪の印加と非平衡的な薄膜合成プロセスを利用するパルスレーザー堆積(PLD)法は適していると考えられる。単純に既存の物質を薄膜化するだけではなく、巨大な圧縮歪を与えることで軌道秩序を積極的に誘発させる効果を狙った。この効果を狙うためには、面内の格子定数が通常よりも小さいペロブスカイトの整合が重要である。そのために、格子定数が小さい四重ペロブスカイトの薄膜化と機能探索を合わせて行った。

### 3. 研究の方法

薄膜の作製手法として、パルスレーザー堆積(PLD)法を採用した。原料となる酸化物焼結体は、 $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ならびに $\text{V}_2\text{O}_5$ を化学量論比で混合し、固相反応法によって作製した。製膜条件はベース圧 $\sim 1\times 10^{-4}$  Paの真空中にて、基板温度 $650^\circ\text{C}$ で行い、膜厚は $\sim 15$  nmになるよう設定した。また反射高速電子線回折(RHEED)によって製膜環境下での薄膜表面の情報を取得した。さらに、合成した薄膜の結晶構造評価はX線回折装置(リガク SmartLab)を用い、Out-of-plane  $2\theta-\theta$ 測定ならびに逆格子マップ(RSM)測定を行った。加えて、電気特性の評価として、極低温冷却機システム(株式会社パスカル製)を使用し、4端子法による電気抵抗率の温度依存性を測定した。

また、四重ペロブスカイトの機能性材料として、PLD法による $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 薄膜を $\text{YAlO}_3$ (110)基板上に作成した。レーザーを照射する原料ターゲットは、 $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を焼結させて作成した。堆積中の基板温度・混合ガス圧力・レーザーの条件の最適化により高品質な $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 薄膜が得られることを、X線回折によって確認した。薄膜の面内磁気異方性の評価は、SQUID磁束計を用いた。

#### 4. 研究成果

図1に、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  ( $x=0\text{--}1.0$ ) / STO 薄膜の  $2\theta-\theta$  測定の結果を示す。 $\text{SrVO}_3$  薄膜では基板  $\text{SrTiO}_3$  002 回折と比較してより高角側に回折ピークが見られる。また、Ba 置換量  $x$  の増加に伴い薄膜のピーク位置が低角度側へとシフトし、 $x=0.5$  より大きいところでは基板の低角側に回折ピークが現れている。このピークシフトは  $\text{Sr}^{2+}$  よりも大きなイオン半径を持つ  $\text{Ba}^{2+}$  置換による格子の増大を反映していると考えられる。また、薄膜の 103 ピークにおける RSM 測定の結果から、少なくとも  $x=0\text{--}0.5$  では  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  薄膜と  $\text{SrTiO}_3$  の面内格子定数が一致している結果が示唆されていることから、薄膜への圧縮応力を印加する狙いは成功していると考えられる。

一方で、薄膜由来のピークに見られるフリンジは  $x=0\text{--}0.2$  で観察されており、 $x \geq 0.3$  では消失している。RHEED の回折パターンも Ba の置換量の増大に伴ってスポット状になったことから、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  薄膜の3次元的な成長が示唆される。さらに、Ba 置換量が多い試料では、不純物相として  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  が観察されている。このことは、バナジウムが薄膜中で  $\text{V}^{5+}$  に酸化されていることを示唆している。また  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  薄膜の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ。 $x=0$  ならびに 0.2 では、温度が下降するに従い電気抵抗率が減少する金属的な振る舞いが観察される。一方で、Ba 置換量の増加に伴い抵抗率の増加が確認でき、 $x=0.5$  では温度の減少に従い電気抵抗率が上昇する絶縁体的な挙動に転ずる。 $x \geq 0.6$  ではさらに高い電気抵抗率が観測されているが、試料中に絶縁体不純物である  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  が観測されているため、その影響を排することはできなかった。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  の Ba 置換量  $x$  の増大に伴う  $\text{V}^{5+}$  の出現を抑制するために、基板中の酸素拡散が早いことが知られている  $\text{SrTiO}_3$  基板を避けること、ならびに還元ガスである水素混合アルゴンガスを導入した成膜を行った。図2(a)には、水素混合アルゴンガスを用いた  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  ( $x=0\text{--}1.0$ ) / LSAT(001) 薄膜の  $2\theta-\theta$  測定の結果を示す。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  薄膜は Ba 置換量  $x$  の増加に伴い薄膜のピーク位置が低角度側へとシフトしている。また、 $\text{SrTiO}_3$  基板上において観察されていた不純物は観測されなかった。図2(b)・(c)には、X線逆格子マップから求めた薄膜の  $c/a$  比と電気抵抗率の温度依存性を示す。 $c/a$  の上昇に伴って電気抵抗率が上昇するとともに、低温側に現れる絶縁体への転移温度が増加している。 $x=0.6$  のときには  $c/a=1.04$  に室温より高い 310 K に転移温度をもつ絶縁体薄膜が得られた。d 電子をひとつだけ持つバナジウム4価のピラミッド配位化による巨大正方晶相の存在を確認するため、 $x=0.6$  の薄膜について第二次高調波発生測定を測定した。強誘電体である  $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$  薄膜と比較すると、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  薄膜は有意な強度を示さなかった。正方晶化

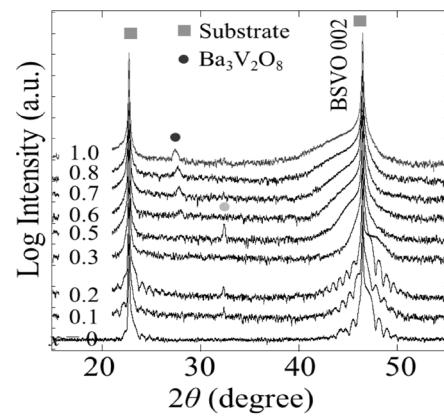


図1.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  ( $x=0\text{--}1.0$ ) / STO 薄膜の XRD  $2\theta-\theta$  回折パターン

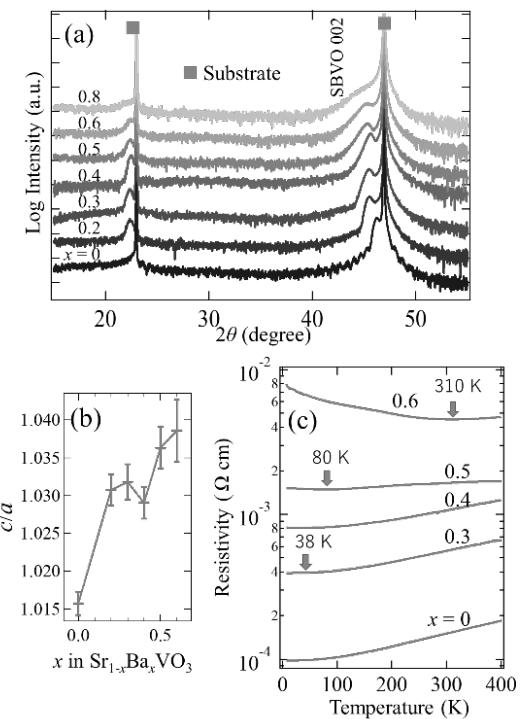


図2.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  ( $x=0\text{--}0.8$ ) / LSAT 薄膜の XRD  $2\theta-\theta$  回折パターン。(b)  $c/a$  比の Ba 置換量依存性 (c) 電気抵抗率の温度依存性

している領域の厚さが小さいことが問題と考えられるので、これを増大させることで改善が可能であると考えられる。

続いて、四重ペロブスカイトの研究を述べる。図 3(a)に、 $\text{YAlO}_3$  基板上の  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の面直 X 線回折パターンを示す。すべてのピークが  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜と  $\text{YAlO}_3$  基板に帰属できることから、高品質な薄膜が得られていることがわかる。ここで重要な点として、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の右側に出現している

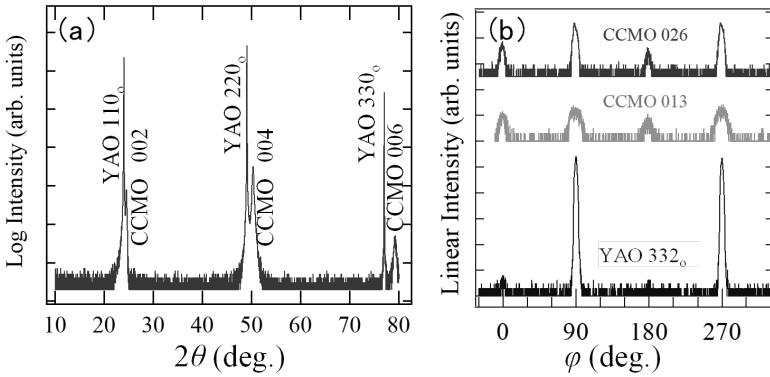


図 3 (a)  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の面直  $2\theta$ - $\theta$  回折パターン (b) 面内回転角  $\phi$  の方向のピーク強度依存性

ことは、薄膜の面直格子定数が  $\text{YAlO}_3$  基板よりも小さいことを意味している。このピークの位置は薄膜が稠密な四重ペロブスカイト構造を維持していることを強く示唆する結果である。さらに、上記を検証するために、図 3(b)の  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の 013, 026, ならびに、 $\text{YAlO}_3$  の 332 ピークの薄膜面内方向の角度依存性を示した。 $\text{YAlO}_3$  は  $90^\circ$ 、 $270^\circ$  の位置に強いピークが見られ、 $0^\circ$ 、 $180^\circ$  の位置にわずかな強度のピークが見られる。後者は  $\text{YAlO}_3$  基板の 420 のピークを反映している。これは、 $\text{YAlO}_3$  の面内方向の格子定数がわずかにずれているため、332 ピークと 420 ピークの  $2\theta$  の値もわずかにずれているため、図 3(b)のような、 $90^\circ$  ごとにピークが出現しつつも強度が大きく異なる 2 回対称のピークが観測されることになる。そして、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  のピークは 013, 026 とともに  $\text{YAO}$  のピークの位置に合致する。この結果は、薄膜の四重ペロブスカイト構造と  $\text{YAlO}_3$  基板の面内の対称性が完全に合致していることを示唆する。さらに、ここに示した 013 ピークは、四重ペロブスカイトの A サイトに含まれる 1 : 3 の秩序構造が存在するときだけ観察される超格子ピークである。このピークが観察されることから、四重ペロブスカイト構造が形成されていることが示された。

図 4 には、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の膜厚依存性を示した結果を示す。膜厚が 40 nm と薄い場合、図 4(a)の逆格子マップにおいて、基板のピークと薄膜のピークが完全に縦に並んでいることが示すように、面内の格子定数は基板と完全に一致する。このことは、 $\text{YAlO}_3$  と  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の面内格子定数が完全に整合することを意味する。図 4(b)には、その際の磁気ヒステリシスの面内方向依存性を示す。図の指標は、磁場の印加方向を  $\text{YAlO}_3$  基板の方向で示した。磁場の印加方向が [-110] のとき、磁気ヒステリシスは明瞭な矩形を示している。これは外部磁場に対して磁化反転が急峻に反転することを意味しており、面内磁気容易軸であることを意味する。一方、[001] 方向に対しては、磁場に対して磁化の大きさが緩やかに変化することを意味しており、明らかに [-110] 方向とは挙動が異なる。これは薄膜が面内に一軸磁気異方性を有していることを意味している。図 4(c)の右の磁気異方性は、対称性が高いバルク体の晶では決して出現しないため、格子歪みに誘起されるものと推測される。一方、膜厚が 80 nm と大きい場合の X 線の逆格子マップを図 4(c)に示した。 $\text{YAlO}_3$  基板のピークに対して、薄膜のピークは、一部完全に面内格子定数が合致するものの、ピークが右下に広がっている。これは、薄膜の格子定数を基板と合致させようとする基板拘束が、薄膜が厚くなるに比例して弱くなるために、薄膜が本来の結晶構造である立方晶に戻ろうとしていることを意味する。その確認のために、面内と面直の格子定数が合致する線 ( $q_x = q_y$ ) を点線で示すと、薄膜が厚いときは基板がこの点線にかかっていることがわかる。この膜厚が大きい試料において、薄いときと同様に面内磁気異方性の評価を行った。その結果、 $\text{YAlO}_3$  基板の [-110] と [001] の間のヒステリシス形状にほとんど違いがなくなっている。すなわち、模式図に示しているように面内一軸磁気異方性がほとんど消失していることを意味している。これは基板拘束からの格子緩和によって、磁気異方性がバルクの立方晶がもつ対称性に戻ったことを意味している。この膜厚依存性の検証から、面内一軸磁気異方性は  $\text{YAlO}_3$  基板からの異方的な格子歪みに寄与していることを明瞭に示している。そして、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の面内容易軸は、格子定数が最も長い方向に合致している。

$\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜は、最も引っ張られた方向に磁化容易軸が向くことがこれまでの研究で判明した。従って、もし  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の面内方向に圧縮する歪をかけることができれば、薄膜は薄膜面直方向に押し延ばされ、薄膜容易軸は面直方向に向く。しかしながら、そのような単結晶基板は市販されていないため、PLD 法を用いて、YAO 基板上に格子定数の小さい材料を導入しなければならない。ペロブスカイト構造と同じ表面構造をもつ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造の  $\text{YCaAlO}_4$  (YCAO: 面内格子定数  $3.645 \text{ \AA}$ ) をバッファ層とした  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の作成を見出し、磁気異方性の評価を行った（図 5(a)）。

図 5(b)にはバッファ層を導入した試料の逆格子マップの結果を示した。YAO 基板の面直逆格子定数  $q_z$  の低い側に YCAO 由来のピークが確認でき、その  $q_x$  値が基板よりも大きいことから面内格子定数は基板よりも小さいことがわかる。正方晶を有するバルク試料と比べると、 $b$  軸長が  $a$  軸長よりも大きいことから、YCAO は基板から引っ張り歪みを受けて部分緩和していると考えられる。また基板の高  $q_z$  値側にはブロードな  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  のピークが確認でき、その  $q_x$  値はおよそ YCAO と一致した。さらに  $q_x$  値から算出した面内格子定数は  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  バルク試料よりも小さく、YCAO の面内格子定数とほぼ一致した。このことから

$\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  は YCAO に面内が圧縮されてコヒーレント成長していることがわかった。ここでバッファ層を導入した試料と導入していない試料の格子定数を比較すると、バッファ層の導入によって面内格子定数が小さくなり、面外格子定数が大きくなつたことがわかった。これらのことから YCAO バッファ層の導入により  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  に面内圧縮歪みを付与することに成功した。

図 5(c)・(d)には、バッファ層がそれぞれ無い・あるときの磁気ヒステリシスの印加磁場方向依存性を示す。バッファ層が  $\text{YAlO}_3$  基板上の  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜は、最も強く引っ張られた面内の  $[-110]$  軸方向が磁化容易軸であり、薄膜面直方向に相当する  $[110]$  方向は  $[001]$  方向と同程度に磁化しにくい。一方で、YCAO 層を挿入した試料では 3 つのヒステリシスはほとんど同じような形状を示した。面内方向に磁場を印加した際の磁気ヒステリシスは  $[001]$ 、 $[-110]$  とともに矩形の類似した形状を示した。これは  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の面内が正方晶 YCAO にロックされているため、面内格子定数が等しく、面内磁気異方性が消失したと考えられる。そして、面直方向に磁場を印加した際の磁気ヒステリシスは、垂直磁気異方性が発生し、形状磁気異方性と釣り合っているとみられる。すなわちこの結果は、YCAO バッファ層による歪みがもたらす磁気異方性が面直磁化であることを示す。この結果は、格子歪みによって四重ペロブスカイトの磁気異方性を制御する世界初の結果である。しかしながら、垂直磁気異方性の強さは、実用にするにはまだ遠く及ばない。この問題を解決するためには、バッファ層にさらに面内格子定数の小さいものを用いたうえで、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の製膜プロセスの最適化により結晶性を向上させる必要がある。

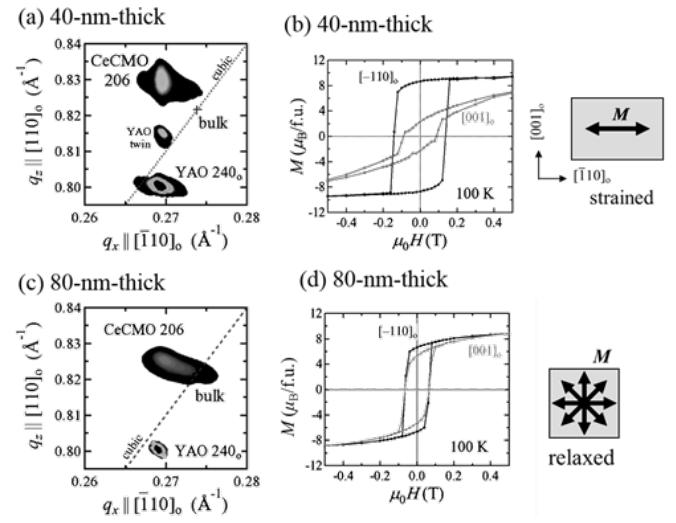


図 4.  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の膜厚依存性。膜厚 40 nm・80 nm の X 線逆格子マップと磁気異方性を示した。

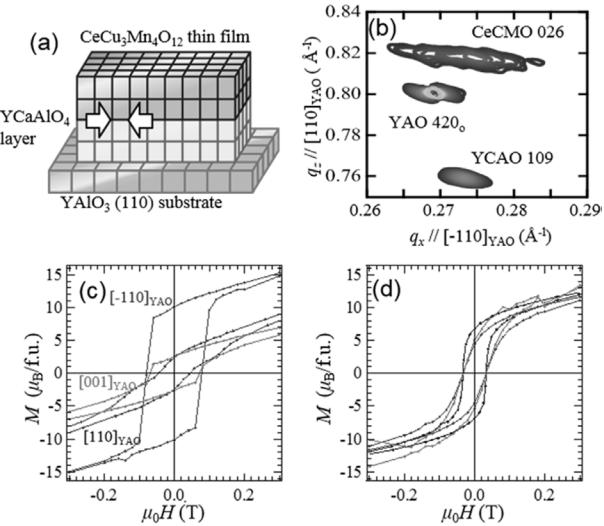


図 5. (a) バッファ層による面内圧縮歪の概略図、(b) YCAO バッファ層を導入した  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の逆格子マップ。(c) バッファ層がない  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の磁気ヒステリシスの磁場印加方向依存性、(d) YCAO バッファ層を導入したときの  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の磁気ヒステリシスの磁場印加方向依存性

$\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  は YCAO に面内が圧縮されてコヒーレント成長していることがわかった。ここでバッファ層を導入した試料と導入していない試料の格子定数を比較すると、バッファ層の導入によって面内格子定数が小さくなり、面外格子定数が大きくなつたことがわかった。これらのことから YCAO バッファ層の導入により  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  に面内圧縮歪みを付与することに成功した。

図 5(c)・(d)には、バッファ層がそれぞれ無い・あるときの磁気ヒステリシスの印加磁場方向依存性を示す。バッファ層が  $\text{YAlO}_3$  基板上の  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜は、最も強く引っ張られた面内の  $[-110]$  軸方向が磁化容易軸であり、薄膜面直方向に相当する  $[110]$  方向は  $[001]$  方向と同程度に磁化しにくい。一方で、YCAO 層を挿入した試料では 3 つのヒステリシスはほとんど同じような形状を示した。面内方向に磁場を印加した際の磁気ヒステリシスは  $[001]$ 、 $[-110]$  とともに矩形の類似した形状を示した。これは  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の面内が正方晶 YCAO にロックされているため、面内格子定数が等しく、面内磁気異方性が消失したと考えられる。そして、面直方向に磁場を印加した際の磁気ヒステリシスは、垂直磁気異方性が発生し、形状磁気異方性と釣り合っているとみられる。すなわちこの結果は、YCAO バッファ層による歪みがもたらす磁気異方性が面直磁化であることを示す。この結果は、格子歪みによって四重ペロブスカイトの磁気異方性を制御する世界初の結果である。しかしながら、垂直磁気異方性の強さは、実用にするにはまだ遠く及ばない。この問題を解決するためには、バッファ層にさらに面内格子定数の小さいものを用いたうえで、 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の製膜プロセスの最適化により結晶性を向上させる必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] 計1件 (うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Kei Shigematsu, Takeshi Asakura, Hajime Yamamoto, Keisuke Shimizu, Marin Katsumata, Haruki Shimizu, Yuki Sakai, Hajime Hojo, Ko Mibu, and Masaki Azuma	4. 卷 109
2. 論文標題 Room temperature ferromagnetism in BiFe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> thin film induced by spin-structure manipulation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 192905
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1063/1.5024710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 重松 圭, 山本 一理, 清水 啓佑, 西久保 匠, 酒井雄樹, 東 正樹
2. 発表標題 フェリ磁性体四重ペロブスカイト型LnCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub> 薄膜の電子状態
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 勝俣真綸, 清水陽樹, 清水啓佑, 重松圭, 東正樹
2. 発表標題 Bサイト置換 BiFeO <sub>3</sub> 薄膜の強誘電・磁性ドメイン
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Shigematsu, Kazumasa Yamamoto, Keisuke Shimizu, and Masaki Azuma
2. 発表標題 Epitaxial growth and strain manipulation of magnetic anisotropy in room temperature ferrimagnetic quadruple perovskite
3. 学会等名 The 8th Indo-Japan Seminar "Designing Emergent Materials" (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 勝俣真綸, 清水陽樹, 清水啓佑, 重松圭, 東正樹
2 . 発表標題 マルチフェロイックBiFe0.9Co0.103薄膜のストライプ型強誘電・強磁性ドメインの相関
3 . 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Hirokazu Kyokane, Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu, Hajime Hojo, and Azuma Masaki
2 . 発表標題 Fabrication of tetragonal Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> V <sub>03</sub> thin film with d1 configuration
3 . 学会等名 The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 H. Kyokane, K. Shimizu, K. Shigematsu, H. Hojo, M. Azuma
2 . 発表標題 Fabrication of Tetragonal Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> V <sub>03</sub> Thin Film with d1 Configuration
3 . 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Hirokazu Kyokane, Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu, Hajime Hojo, and Masaki Azuma
2 . 発表標題 Fabrication of Strain-induced Tetragonal Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> V <sub>03</sub> Thin Film
3 . 学会等名 The 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 重松圭、清水啓佑、東正樹
2 . 発表標題 パルスレーザー堆積法による四重ペロブスカイト酸化物の薄膜合成
3 . 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 清水 啓佑, 重松 圭, 東 正樹
2 . 発表標題 四重ペロブスカイトLnCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub> 薄膜の作製と室温フェリ磁性
3 . 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 清水陽樹、清水啓佑、山本孟、北條元、重松圭、東正樹
2 . 発表標題 マルチフェロイックBiFe <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> 薄膜への第3元素置換
3 . 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 山本 一理, 清水 啓佑, 重松 圭, 東 正樹
2 . 発表標題 四重ペロブスカイトLaCu <sub>3</sub> Mn <sub>4-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>12</sub> 薄膜の作製と磁気特性
3 . 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2018年

[図書] 計0件

[産業財産権]

[その他]

-  
6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----