

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15171

研究課題名（和文）薄膜化した四重ペロブスカイトの機能開拓

研究課題名（英文）Functional exploration of thin-filmed quadruple perovskites

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高压安定相の四重ペロブスカイト型酸化物を薄膜化することが可能であるという着想のもと、 $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ （Ln:ランタノイド）ならびにMnの一部をFeに置換した $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4-x\text{FexO}_{12}$ 薄膜の合成と物性評価を行った。LnがCe以外の系において、既知のバルク試料よりも薄膜で磁気転移温度が低下する原因を、磁気特性・電子状態の観点から明らかにした。さらに、 $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4-x\text{FexO}_{12}$ 薄膜において格子歪み起因の磁気異方性がFe置換後も維持されること、そのときの原子間の磁気相互作用を実験的に明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

四重ペロブスカイト型酸化物は、構造歪みと原子組成の自由度の高さから、誘電性・電気磁気特性・超伝導といった多彩な物性を示す機能性材料群として長年研究されている。本研究における磁気特性・電子物性の結果は、四重ペロブスカイトの機能開拓のなかで、合成条件・磁気特性・電子物性の重要な知見となるものであり、今後の薄膜合成技術の進展とともに合成可能な材料が増える四重ペロブスカイト化合物の材料研究の後押しとなるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we performed synthesis and characterization of  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Ln: lanthanide) and  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4-x\text{FexO}_{12}$  thin films. We have clarified the origin for the lower magnetic transition temperature in the  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  thin films, except for Ln=Ce, by magnetic measurement and electronic spectroscopy. In addition, we experimentally show that the magnetic anisotropy in  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4-x\text{FexO}_{12}$  thin films induced by lattice strain from substrate is preserved after Fe substitution. The magnetic interactions between constituent atoms in the films were experimentally investigated.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物薄膜 ペロブスカイト

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型酸化物(化学式  $ABO_3$ )は、構造歪みと原子組成の自由度の高さから、誘電性・電気磁気特性・超伝導といった多彩な物性を示す機能性材料群として盛んに研究されている。このペロブスカイト型構造を母構造とする関連物質に、四重ペロブスカイト型酸化物(化学式  $AA_3B_4O_{12}$ )がある。結晶構造を図1に示す。四重ペロブスカイト型酸化物の特徴は、 $A$ サイトに2種類の金属イオン( $A, A'$ )が1:3の割合で規則配列し、 $A'$ サイトには平面四配位を好む  $Mn^{3+}$  や  $Cu^{2+}$  などの遷移金属イオンが占め、その  $A'$ サイトの元素が  $B$ サイトの遷移金属イオンと酸素を介した電荷・磁性・軌道的相互作用をなすことで、単純ペロブスカイトで見られない特異な物性が生じる点である。例えば、 $LnCu_3Mn_4O_{12}$  ( $Ln$ : ランタノイド)の室温フェリ磁性、 $CaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ でのハーフメタル特性、 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ における  $Fe^{5+}$ の異常価数状態ならびに  $Cu-Fe$ 間の電荷移動、 $SrCu_3Fe_4O_{12}$ における負熱膨張特性、 $CaMn_7O_{12}$ における顕著な酸素発生触媒能などが挙げられる。一方で、四重ペロブスカイトは通常よりも稠密な構造を持つため、合成には数万気圧の高圧印加を要する点が問題として挙げられる。高圧合成は一度に合成できる量が数十ミリグラムと少ないため、応用物性の探索や電子物性の開拓がしばしば困難である。このような物質が薄膜化されれば、薄膜の多層膜作製、あるいは微細加工技術を適用することが可能となり、電子機能物性と電子デバイス化への応用という、四重ペロブスカイト型酸化物にとって新たな機能材料としての可能性を提示することができる。

上述の問題に対して本研究は、パルスレーザー堆積(PLD)法の特長を活用することで高圧安定相の四重ペロブスカイト型酸化物を薄膜化することが可能であるという着想に至り、実際に室温フェリ磁性体  $CeCu_3Mn_4O_{12}$ の良質なエピタキシャル薄膜の合成に成功した。 $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の実現には、四重ペロブスカイト型酸化物と格子整合する材料  $YAlO_3$ の発見と、オゾンガス下強酸化条件での製膜という工夫が鍵であった。特に、 $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜において、四重ペロブスカイト型酸化物においてこれまでバルク体にて発見されてきた多彩な物性に、薄膜成長技術による格子歪付与・ヘテロ接合による界面機能を掛け合わせることによって、新しい機能の発現が期待される。

### 2. 研究の目的

上記のように、先行研究で合成に成功した  $CeCu_3Mn_4O_{12}$ に対して、ランタノイドが専有される  $Ce$ サイトを他のランタノイドで置換した化合物群の薄膜作製を実施した。また、 $LaCu_3Mn_4O_{12}$ に  $Fe$ 置換を施した  $LaCu_3Fe_4O_{12}$ 薄膜の合成を目指し、非高圧条件下であるパルスレーザー堆積法を用いた  $LaCu_3Fe_xMn_{4-x}O_{12}$ エピタキシャル薄膜の作製およびその電気・磁気特性を調べることを目的とし、四重ペロブスカイト化合物において磁気特性とエピタキシャル歪みがどのように共存するかを実験的に解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

PLD法による  $LnCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜を  $YAlO_3(110)$ 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、ランタノイド酸化物原料( $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ など)  $CuO$ ,  $Mn_2O_3$ 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  $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 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。電子状態の研究には、硬X線光電子分光を用いた。

### 4. 研究成果

製膜中の酸素分圧を、20-50PaというPLD製膜としては高い酸素分圧における製膜において、

得られた  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の X 線解析の結果を図 1 に示す。すべてのピークが  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜と YAlO 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。 $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜のピークが常に  $\text{YAlO}_3$  基板の右側に出現していることは、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。このピーク的位置は薄膜が四重ペロブスカイト構造を有することを示唆する。図 1(b)には、薄膜試料の磁化率の温度依存性について示す。いずれの  $\text{Ln}$  についてもフェリ磁性的なふるまいが見て取れる。ネール温度に着目すると、 $\text{Ln}=\text{Ce}$  では 400K 以上のネール温度が示唆され、バルクでのネール温度(397 K)を上回っていたのに対して、ほかの  $\text{Ln}$  の系ではネール温度は 350K 以下と有意に小さい値であった。また Ce とその他のランタノイドの系におけるネール温度の差を比較すると、バルク試料の場合に比べて今回得られた薄膜試料のほうがネール温度の差が大きかった。したがって、先行研究のバルク試料とは Cu や Mn の価数変化に違いがあることが推測された。

そこで硬 X 線光電子分光によって、 $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の電子状態の観測を試みた。図 2a には、 $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の Cu2p 内殻スペクトルを示す。 $\text{Ln}$  の種類にかかわらず、Cu2p スペクトルはサテライトピークを含めてほとんど同じ形状をしており有意な依存性は見られなかった。このスペクトルの Cu 2p<sub>3/2</sub> のピークトップは 933-934eV の間に位置し、Cu はすべて 2 価であることがわかった。図 2b には Mn 3s 内殻スペクトルを示す。点線で示した Mn2p の doublet の分裂幅から、Mn の価数の分裂幅を見積もることができる。Mn3s のピークの分裂幅は~4.7 eV と求めた。Mn 3s のピーク分裂幅は基底状態における 3d 電子のスピン大きさに比例するため、二重交換相互作用を示

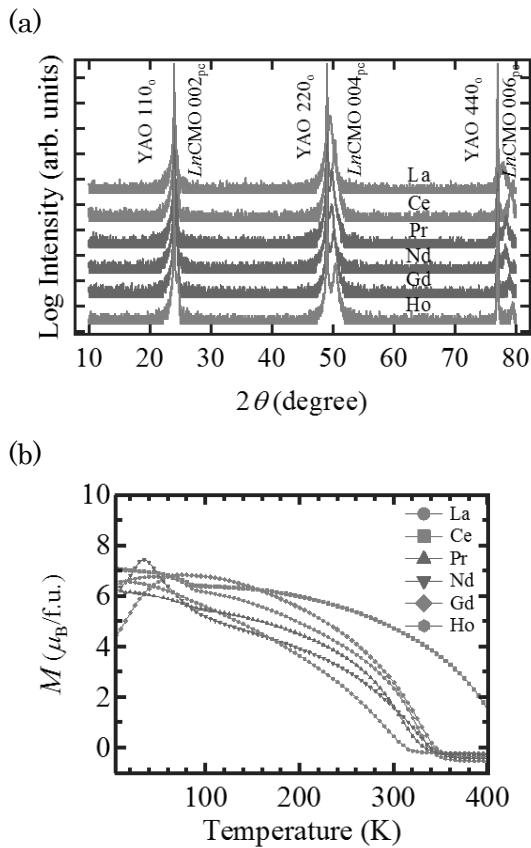


図 1 (a) YAO 上に成膜した  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の out-of-plane  $\theta$ - $2\theta$  測定結果 (b)  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の磁化特性： $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の磁化の温度依存性

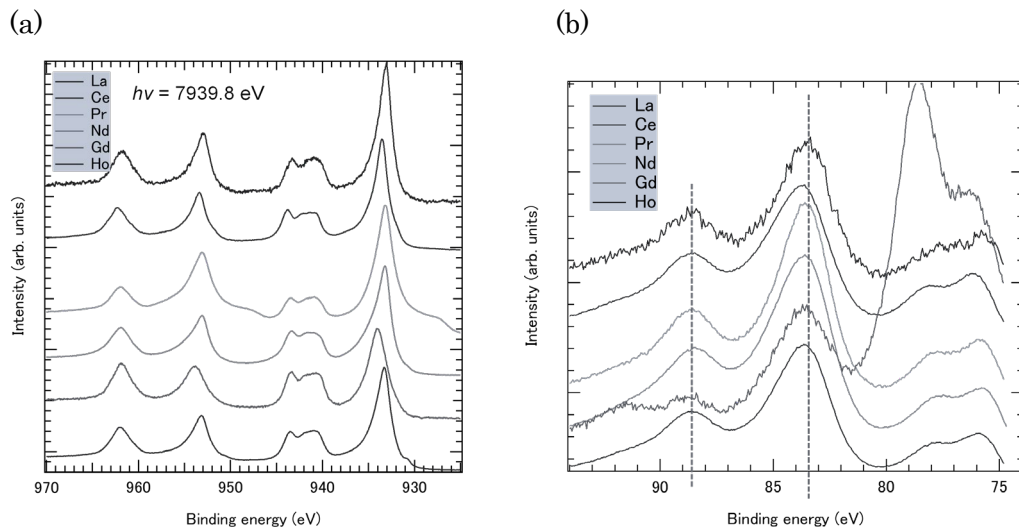


図 2 YAO 基板上に成膜した  $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  の (a) Cu2p (b) Mn 3s 硬 X 線光電子分光スペクトル

す  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  の系で Mn 3s のピーク分裂幅から Mn の価数を見積もることができ、図に示したように Mn の価数と Mn 3s ピーク分裂幅がおおよそ線形に対応している、先行研究と照らし

合わせると Mn の価数は+3.5 に相当すること  
 がわかった。そして、 $Ln=Ce$  以外の系では、Mn2p の doublet の分裂幅が Ce に比べてわずかに大きいことから、Mn の価数が+3.5 よりも小さいことを示唆する。このことは、Ce 以外の系では Mn が B サイトだけではなく、本来 Cu が占有すべき A サイトにも一部含まれていることを示唆し、これがバルクに劣るネール点の主な原因と考えられる。バルクに劣るネール点の主な原因と考えられる。すなわち、A サイトのランタノイドの種類によって PLD の成膜条件が強く影響をうけることが示された。

そこで、新たな四重ペロブスカイトの機能探索、ならびに  $CeCu_3Mn_4O_{12}$  で見られた格子歪みに起因する磁気異方性が、元素置換下でどのように変化するかを調べるために、Mn サイトへの Fe 置換を試みることにした。実験では、まず  $CeCu_3Mn_4O_{12}$  薄膜の Fe 置換を試みたが、四重ペロブスカイトに対応する結晶構造を確認することはできなかった。そこで、バルクでの剛性例がある  $LaCu_3Mn_4O_{12}$  薄膜を物性評価の対象とした、

XRD 測定の結果からは、 $x=0-1.5$  の試料において四重ペロブスカイト構造由来の  $00h$  ピークが確認でき、 $x=0-1.5$  の範囲において、YAO(110)基板上に  $c$  軸配向した単相の LCFMO 薄膜の合成が可能であることがわかった。一方で、 $x=2.0, 4.0$  の試料では四重ペロブスカイト構造由来のピークは確認できず、他の異相も確認できなかった。LCFMO の B サイトにある  $Mn^{3+}$  が  $Fe^{3+}$  に置換され、組成ずれが無いと仮定すると、 $x=1.0$  のときにすべての  $Mn^{3+}$  が  $Fe^{3+}$  に置換されることになり、 $x > 1.0$  では  $Mn^{4+}$  が  $Fe^{4+}$  に置換されなければならない。したがって、 $x=2.0, 4.0$  の試料で四重ペロブスカイト構造由来のピークが見られなかった原因としては、成膜過程で Fe イオンが十分に酸化されず、 $Fe^{4+}$  にならずに  $Fe^{3+}$  で存在していたために四重ペロブスカイト構造をとることができず、基板上で結晶化しなかったことが考えられる。

上記の面直 XRD に加えて、面内回折の X 線 RSM の結果からわかるように面内格子定数は YAO 基板に拘束されており、基板から異方的な格子歪を受けていることが確認できた。このときの LCMFO 薄膜の面内磁気異方性を調べた。図 3 は面内の YAO[-110]o および YAO[001]o に印加したときの測定結果である。磁場を[-110]に印加した際の磁気ヒステリシスは矩形の形状を

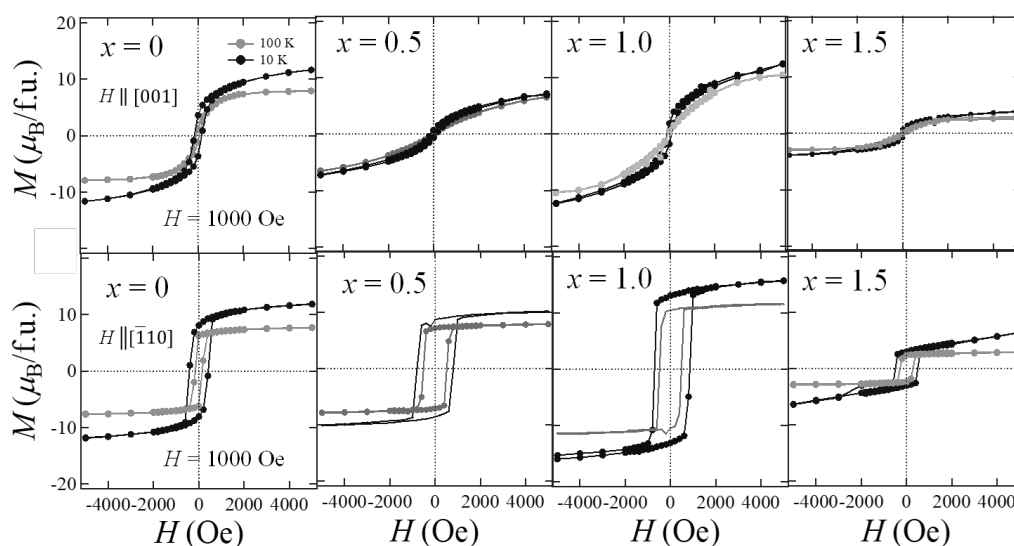


図 3 LCFMO 薄膜の磁化の磁場依存性：外部磁場を YAO[-110]、[001]方向に印加したときの磁気ヒステリシス。

持ち、低温になるにつれてヒステリシスが開き、飽和磁化が増加した。また、Fe 置換量の増加に伴い、飽和磁化・残留磁化が減少する傾向が見られた。しかし、 $x=0.1$  は他の試料とは異なり、残留磁化・保磁力が共に小さい直線状の磁気ヒステリシスが確認された。一方磁場を[001]方向に印加した際の磁気ヒステリシスは、いずれの試料においても残留磁化・保磁力が小さい直線状の磁気ヒステリシスを示した。さらに、[-110]に磁場を印加したときと同様に、Fe 置換量の

増加に伴い、飽和磁化・残留磁化が減少する傾向が見られた。これらの印加磁場方向による磁気ヒステリシスの形状の違いは試料の持つ磁気異方性を反映しており、Fe 置換の影響は少ないと考えられる。

そこでmLCFMO 薄膜のもつマクロな磁気構造を調べる目的でX線磁気円二色性の測定を行った。図4は100 Kにおいて面直に外部磁場を印加した際のCu, Fe, Mn  $L$  吸収端のXAS/XMCDスペクトルである。 $A'$ サイトのCuは、全ての試料でXASスペクトルの $L_3$ 端にシャープなピークと小さなピークが現れ、 $\text{CaCu}^{2+}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ のXASスペクトルと類似していることから2価で存在していることがわかった。XMCDスペクトルは $L_3$ 端で上向き、 $L_2$ 端で下向きの非対称なピークが見られた。XMCDの強度が0でないことから $A'$ サイトのCu副格子には強磁性相互作用が働いていると考えられる。MnのXASスペクトルを見ると、 $L_3$ 端に2つのピーク、 $L_2$ 端に1つのピークが確認できた。したがって $B$ サイトのMnの価数は $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ の混合価数であると考えられるが、具体的にMnの価数を断定することはできない。XMCDスペクトルは $L_3$ 端、 $L_2$ 端でそれぞれ下向きと上向きの非対称なピークが確認できた。XMCDの強度が0でないことから、 $B$ サイトのMn-Mn副格子には強磁性相互作用が働いていると考えられる。

FeのXASスペクトルは $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ と類似した3価で存在していることがわかった。また、XMCDスペクトルは $L_3$ 端でシャープな2つの下を向いたピーク、 $L_2$ 端で小さな2つの上を向いたピークが現れ、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ と同様のXMCDスペクトルとなった。XMCDの強度が0でないことから $B$ サイトのFe副格子にもCu、Mnと同様に強磁性相互作用が働いていると考えられる。すべての試料でXMCDスペクトルを比較すると $L_3$ 端でCuのピークが上向き、Mn・Feのピークが下向きとなっており、また $L_2$ 端ではCuのピークが下向き、Mn・Feのピークが上向きとなっていることから $B$ サイトのMn-Fe間では強磁性相互作用、 $A'$ と $B$ サイトのCu-Mn/Fe間では反強磁性相互作用が働き、LCFMO 薄膜はネール温度以下でフェリ磁性体であることが明らかになった。また、今回の測定結果からは $A'$ - $B$ サイト間の組成ずれによる影響は確認できなかった。

以上のように、YAO 基板上の四重ペロブスカイト $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 、ならびにMnサイトにFeを置換した系の物性を明らかにすることができた。 $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ を上回る磁気特性を示す薄膜材料の合成には至らなかったが、四重ペロブスカイトの機能開拓において重要な知見となる結果を得られたと考えられる。

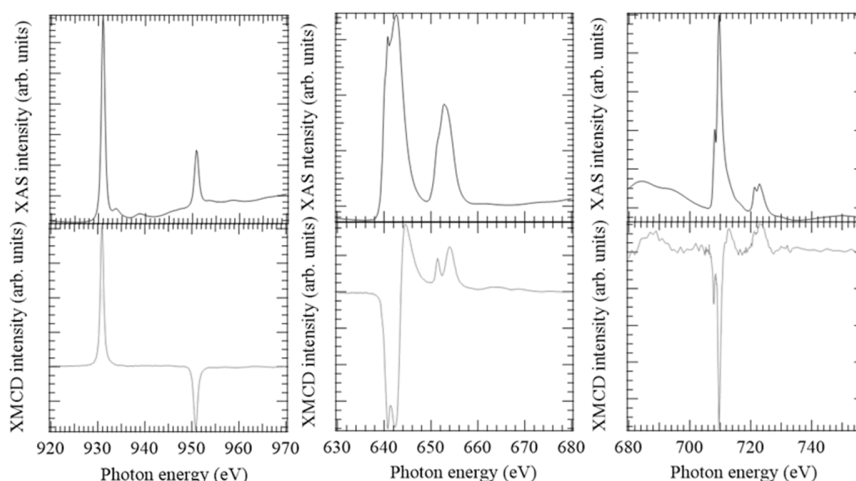


図4 LCFMO 薄膜のCu, Fe, Mnの $L$ 吸収端におけるXAS/XMCDスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Shigematsu Kei, Shimizu Haruki, Katsumata Marin, Shimizu Keisuke, Yamamoto Hajime, Mibu Ko, Azuma Masaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Stable electric polarization switching accompanied by magnetization reversal in B-site-substituted multiferroic BiFe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.103</sub> thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 071001 ~ 071001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab98b2	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 -

1. 著者名 Katsumata Marin, Shigematsu Kei, Itoh Takuma, Shimizu Haruki, Shimizu Keisuke, Azuma Masaki	4. 巻 119
2. 論文標題 Stabilization of correlated ferroelectric and ferromagnetic domain structures in BiFe <sub>&lt;sub&gt;0.9&lt;/sub&gt;Co&lt;sub&gt;0.1&lt;/sub&gt;&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt; films</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 132901 ~ 132901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0061508	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2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Direct Observation of Magnetization Reversal by Polarization Switching in Multiferroic Cobalt-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film
2. 発表標題 Direct Observation of Magnetization Reversal by Polarization Switching in Multiferroic Cobalt-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film
3. 学会等名 International Congress on Ceramics (ICC8 (招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kei Shigematsu, Keisuke Shimizu, Ryo Kawabe, Hajime Hojo, Haruki Shimizu Ko Mibu, Marin Katsumata, Masaki Azuma
2. 発表標題 Direct observation of magnetization reversal by polarization switching in multiferroic Co-substituted BiFe <sub>3</sub> thin fi
3. 学会等名 IEEE ISAF-ISIF-PFM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------