

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24年5月30日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360365

研究課題名（和文） 無容器過冷却凝固法による新しいマルチフェロイック物質の探索

研究課題名（英文） Study on New material with Multiferroic Properties by Means of Containerless Solidification

研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI KAZUHIKO)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：70092195

研究成果の概要（和文）：代表者らはこれまでに $R\text{FeO}_3$ (R:希土類元素) において、無容器プロセスにより大きく過冷却したメルトからの急速凝固は磁性と誘電性を兼ね備えたマルチフェロイックな性質を示す準安定な六方晶の相 ($h\text{-RFeO}_3$) を生成することを明らかにしてきたが、 $h\text{-RFeO}_3$ の磁性はほとんどの場合反強磁性であり、そのため実用性は乏しいことが課題としてのこされていた。この点を解決するには強磁性相と強誘電性相のコンポジット化が一つの方法と考えられることから、組成および生成条件の検討から、Fe の一部を 2 価の Mn^{2+} に置換することにより、 $h\text{-LuFeO}_3$ の構造を安定化させて安定相の斜方晶 ($o\text{-LuFeO}_3$) の晶出の抑制を図った $\text{Lu}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{2+y}\text{O}_{4+z}$ が有望であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Until now, we have reported that in LuFeO_3 the containerless processing can facilitate the metastable hexagonal phase ($h\text{-LuFeO}_3$) with multiferroic properties to be formed. However, the magnetic properties of $h\text{-LuFeO}_3$, which are not ferromagnetic but antiferromagnetic, prevent the material to be used practically. In order to solve this problem, we examined the chemical composition and the processing condition which are suited for a nano-scaled composite, because the forming of a nano-scaled mixture of these two phases is one of the potential methods for the multiferroic properties. As a result, we reached the conclusion that $\text{Lu}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{2+y}\text{O}_{4+z}$ is one of the potential materials, because the substitution of a small fraction of Fe^{3+} to Mn^{2+} stabilizes the metastable $h\text{-LuFeO}_3$, and suppresses the precipitation of the equilibrium orthorhombic phase ($o\text{-LuFeO}_3$).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：マルチフェロイック物質、ガスダイナミック浮遊炉、過冷却凝固、酸素ポテンシャル希土類・遷移金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

近年、マルチフェロイック材料と呼ばれる、一つの系で強磁性と強誘電性、強弾性など複数の性質を同時に有する材料が注目を集めている。この材料は、磁気双極子モーメントと電気双極子モーメントの相互作用により、電気磁気効果や非線形磁気光学効果などが現れるため、従来よりも多くの情報量を含むメモリー素子への応用や、巨大な電気磁気応答の発現が期待されている。なかでも、反転非対称な六方晶構造(空間群 $P6_3cm$)の希土類-マンガン酸化物(h - $RMnO_3$ 、ただし R は Tb - Lu)は新しい記憶媒体の材料としてエレクトロニクス産業への貢献が期待されている¹⁾。しかしながら問題は、 h - $RMnO_3$ の強磁性→常磁性の遷移温度が 100 K と低く、しかもその磁性が反強磁性であるという点である。遷移温度を高めるには Mn^{3+} を、磁気モーメントの大きな Fe^{3+} に置き換えることが有効と考えられるが、 $RFeO_3$ では、斜方晶ペロブスカイト構造(空間群 $Pbnm$)が安定相となり、強誘電性を担う自発分極が消失する。この点に関して、近年、過冷却メルトからの凝固において $P6_3cm$ 構造の h - $RFeO_3$ が準安定相として出現することが報告されている²⁾。しかしながら磁氣的性質としては h - $RMnO_3$ と同様の反強磁性であることから、マルチフェロイック性を得るにはさらなる工夫が必要とされてきた。

2. 研究の目的

上記の点から本研究では、 h - $RFeO_3$ と、強磁性を示すことで知られるスピネル型フェライト($MnFe_2O_4$)のハイブリッド構造の生成、特に Fe_3O_4 における Fe^{2+} と Fe^{3+} 間の電子の移動の阻止という二点を狙い、 RFe_2O_{4+x} ($RFeO_3+FeO_{1.33}(1/3Fe_3O_4)=RFe_2O_{4.33}$)を出発材料として、 Fe の一部を安定な2価である Mn に置換した R -(Fe,Mn)- O を試料に用い、過冷却凝固時の相選択挙動とそのメカニズムの解明と併せて、新しいマルチフェロイック材料の探索を目的とした。

3. 研究の方法

高純度(99.99%)粉末試料の R_2O_3 と $MnFe_2O_4$ を、図 3-1 に示すように Cu hearth の上で半導体レーザーの照射により熔融混合させ、球状の R -(Fe,Mn)- O 試料を作製した。試料は、直径約 2 mm 、質量は $20\text{--}25\text{ mg}$ である。無容器熔融凝固にはガス浮遊炉(Aero-dynamic Levitator: ADL)を用い、 $1 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 以下まで脱気の後、一定の酸素分圧になるようにチャンバー内にガスを注入した。酸素分圧は、 $1 \times 10^5\text{ Pa}$ (100%酸素雰囲気)、 $1 \times 10^3\text{ Pa}$ (1%酸素雰囲気)、 $1 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ (Ar 雰囲気)の三条件に分けて実験を行った。 Ar 雰囲気における酸素分圧は

ガスボンベの不純物濃度から算出した。mass flow controller (CR-300, Kofloc) を用いて流量を制御し、球状の R -(Fe, Mn)- O を浮遊、 CO_2 レーザー(Rofin Marubeni laser Corp., RS 1700 SM)を用いて完全に熔融させ、 CO_2 レーザーを遮断することで、試料を凝固させた。浮遊した液滴の表面温度は、サンプリングレート 1000 Hz で、中心波長が $0.9\mu\text{ m}$ と $1.55\mu\text{ m}$ 、スポットサイズが直径 1 mm の非接触二色放射温度計(Chino IR-FBWWHSP)により測定された。放射温度計の測定誤差は、測定温度の 0.5% 以下である。リカレンス挙動は、高速度ビデオカメラ (Photron FASTCAM SA1.1) を使って観測した。図 3-2 にガス浮遊炉の模式図を示す。

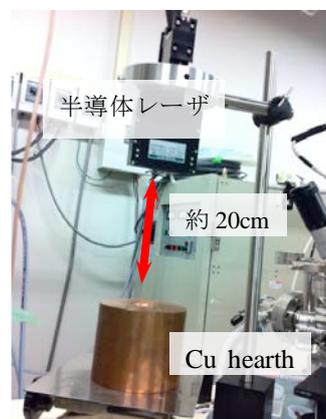


図 3-1. 実験で使用した半導体レーザー

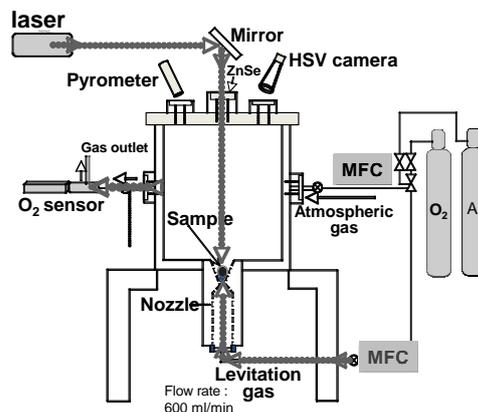


図 3-2. ガス浮遊炉(ADL)模式図

4. 研究成果

冷却曲線の代表例として、 Lu -(Fe,Mn)- O 試料において酸素分圧を 10^5 、 10^3 、 10^{-1} Pa と、三段階に変化させた際の冷却曲線を図 3-1 に示す。冷却途中に温度が上昇しているのは、凝固に伴う潜熱の放出によるものであり、この現象は通常リカレンス(recalescence)と呼ばれる。また、その温度差は過冷度 ΔT とし

て定義される。recalescence 開始時の温度を核生成温度 T_N 、recalescence 終了時の温度を $T_{\text{post-recal}}$ として図中に記した。図 4-1 より、酸素分圧を 10^5Pa から 10^3Pa に下げると T_N と $T_{\text{post-recal}}$ も低下するが、 10^1Pa まで下げると $T_{\text{post-recal}}$ のみわずかに上昇した。また、酸素分圧を下げるに従い ΔT は小さくなり、凝固速度も低下した。

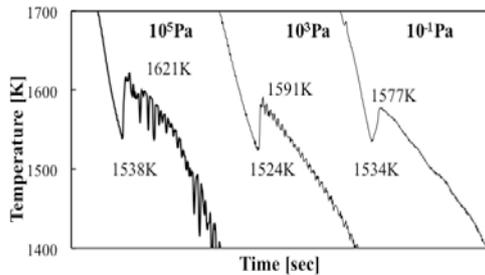


図 4-1. Lu-(Fe,Mn)-O 試料の冷却曲線(T_N は核生成温度、 $T_{\text{post-recal}}$ は recalescence 終了温度)

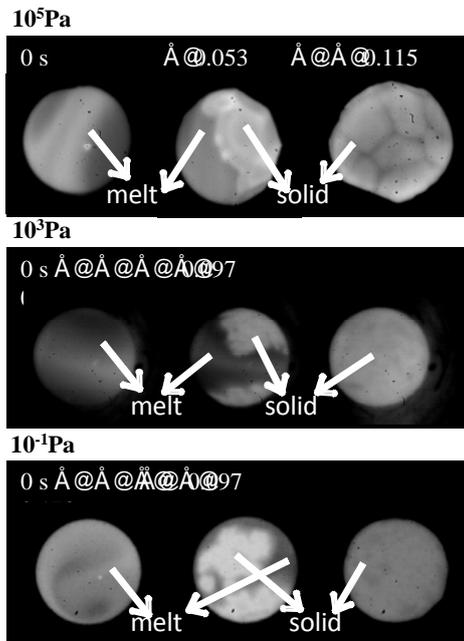


図 4-2. Lu-(Fe,Mn)-O 試料の凝固挙 ($P_{\text{O}_2}=10^5, 10^3, 10^1\text{Pa}$)

図 4-2 は、酸素分圧 $10^5, 10^3, 10^1\text{Pa}$ 下で Lu-(Fe,Mn)-O 試料を熔融凝固させた際の高速ビデオ映像である。図中の数字は、核生成の前の 1 フレームを 0s として表した経過時間である。 10^5Pa から 10^1Pa までのすべての条件で、過冷した融液(画像の暗い部分)から固相(明るい部分)が現れ、全体を覆う様子が観察される。酸素分圧が 10^5Pa の冷却曲線において double recalescence を示す Y-(Fe,Mn)-O 試料では、第一の相が核生成し、より明るい第二の相が第一の相を覆う二段階の凝固過程が観察されるが、single recalescence の

Lu-(Fe,Mn)-O では、 $h\text{-RFeO}_3$ 相の特徴である多面体形状に凝固する様子が観察される。

過冷凝固した R-(Fe,Mn)-O 試料の構成相を特定するために、XRD による解析を行った。酸素分圧 $10^5, 10^3, 10^1\text{Pa}$ で過冷凝固した La-(Fe,Mn)-O、Y-(Fe,Mn)-O 試料では、いずれも平衡相である $o\text{-RFeO}_3$ 相のみの X 線回折パターンとなるが、Lu-(Fe,Mn)-O 試料では、図 4-3 に示すように 10^5Pa において空間群 $P6_3cm$ の六方晶 $h\text{-Lu(Fe,Mn)O}_3$ 単相が同定された。また 10^3Pa と 10^1Pa においては $\text{Lu(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ と Lu_2O_3 の相が同定された。 10^3Pa から 10^1Pa に酸素分圧を下げるに従って LuFe_2O_4 のピークの強度が小さくなり、 Lu_2O_3 のピークの強度は大きくなった。また、 10^1Pa まで酸素分圧を下げるにより、同定できない細かいピークが現れた。

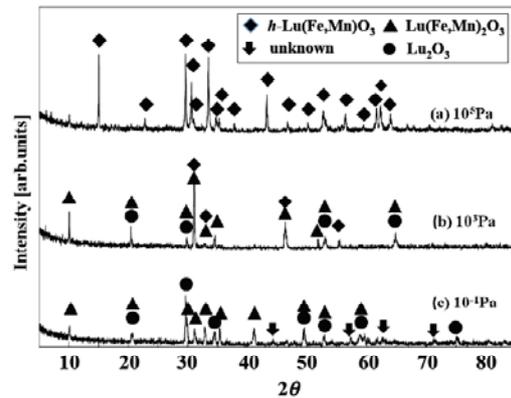


図 4-3. Lu-(Fe,Mn)-O 試料の X 線回折結果

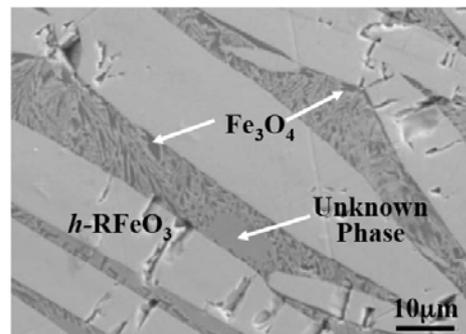


図 4-4. LuFe_2O_4 の組織写真。初晶として $h\text{-RFeO}_3$ 相が晶出し、次いで $h\text{-RFeO}_3$ 相と Fe_3O_4 相の共晶組織が形成されているが、未知の相も生成されている。

図 4-4 は LuFe_2O_4 についての凝固後の試料の断面組織写真である。Fe を富化させることにより、初晶 $h\text{-RFeO}_3$ 相の体積率は減少し、 $h\text{-RFeO}_3$ 相と Fe_3O_4 相の微細な共晶組織が形成され、微細複合化が生じている様子が観察されるが、未知の相も生成されている。

この未知相は磁気測定の結果から o -RFeO₃ 相であることが推察された。 o -LuFeO₃ は BiFeO₃ と同様、弱強磁性であるので同相の混入はマルチフェロイック性そのものを損なうものではないが、強磁性相と強誘電相の微細コンポジット化を図る上ではやっかいな存在となる。そのため $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ の電荷移動の抑制による誘電性の低下の抑制と併せて、 h -LuFeO₃ の構造を安定化させることを狙った、Fe の一部を 2 価の Mn^{2+} に置換した試料について実験を行った。

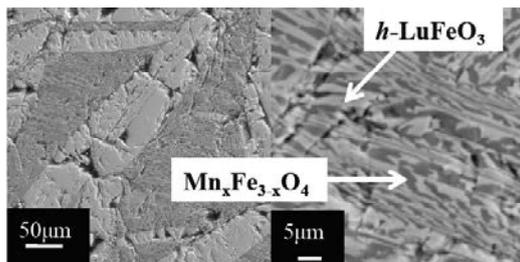


図 4-5. 10^5 Pa で凝固した $Lu(Fe,Mn)_2O_4$ 試料の断面の SEM 写真

図 4-5 は 10^5 Pa で凝固した $Lu(Fe,Mn)_2O_4$ 試料の断面の SEM 写真である。Fe の一部を Mn に置換することにより、 o -RFeO₃ 相は消滅し、Mn フェライト (Mn_xFe_{1-x})₃O₄ と h -RFeO₃ 相のサブミクロンサイズの微細共晶組織が生成される様子が見て取れる。すなわち強磁性相と強誘電性相のナノコンポジット化の候補材料としては $Lu(Fe_xMn_{1-x})_{2+y}O_{4+z}$ が有望であることが明らかになった。

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 9 件)

- ① Malahalli Vijaya Kumar, K. Kuribayashi, K. Nagashio, T. Ishikawa, J. Okada, J. Yu, S. Yoda and Y. Katayama, “Real-time x-ray diffraction of metastable phases during solidification from the undercooled LuFeO₃ melt by two-dimensional detector at 1 kHz”, *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012), 191905. DOI: 10.1063/1.4712124
- ② M. S. Vijaya Kumar, N. Higaki, K. Kuribayashi, T. Hibiya and S. Yoda, “Formation of Orthorhombic and Multiferroic Hexagonal Phases from an Undercooled RMnO₃ (R=Rare-Earth Element) Melt Using a Containerless Technique”, *Journal of the American Ceramic Society*, **94** (2011), pp. 282-289. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04042.x

- ③ 渡邊一樹、永山勝久、栗林一彦、” Si の過冷凝固における Twin \leftrightarrow Twin-free 遷移” *日本金属学会誌*, **75** (2011), 188-192
- ④ Kazuki Watanabe, Katsuhisa Nagayama and Kazuhiko Kuribayashi, “Influence of Morphological Transition on Crystallization Process in Si”, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **28** (2011), 64-67. <http://www.e-jasma.com/arc/paper/J1319434394>
- ⑤ Kazuhiko Kuribayashi and Vijaya Kumar, “Entropy-Undercooling Regime Criterion for Metastable Phase Formation in Compound Material”, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **28** (2011), 68-71. <http://www.e-jasma.com/arc/paper/J1319434533>
- ⑥ Vijaya Kumar, Jianding Yu, M. Kaneko, T. Ishikawa, J. Okada, Y. Inatomi, T. Hibiya, K. Kuribayashi and S. Yoda, “Formation of Hexagonal Metastable Phases from an Undercooled R₃Fe₅O₁₂ Melt Under Controlled Oxygen Partial Pressure”, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **28** (2011), 51-56. <http://www.e-jasma.com/arc/paper/J1319434099>
- ⑦ Kazuki Watanabe, Katsuhisa Nagayama and Kazuhiko Kuribayashi, “Morphological Transition in Crystallization of Si from Undercooled Melt”, *Journal of Physics: Conference Series*, **327** (2011), 12018. DOI: 10.1088/1742-6596/327/1/012018
- ⑧ Kazuhiko Kuribayashi and Vijaya Kumar, “Entropy-Undercooling Regime Criterion for Metastable Phase Formation in Compound Material”, *Journal of Physics: Conference Series*, **327** (2011), 12019. DOI: 10.1088/1742-6596/327/1/012019
- ⑨ 栗林一彦、”過冷メルトからの準安定相創製”、*日本マイクログラビティ応用学会誌*, **27** (2010), 233-237. <http://www.e-jasma.com/arc/paper/J1291457286>

[学会発表] (計 14 件)

- ① K. Kuribayashi and M. S. V. Kumar, “Crystallographic Stability of Metastable Phase Formed by Containerless Processing in REFeO₃ (RE: Rare-Earth Element)”, *2012 TMS Annual Meeting & Exhibition* (invited), 12-14, March 2012, Orlando, FL
- ② Kazuhiko Kuribayashi and Vijaya Kumar, “Entropy-Undercooling Regime Criterion for Metastable Phase Formation in Compound Material”, *4th Int. Symposium on Physical Sciences in Space*, 11-15 July 2011, Bonn-Bad Godesberg,
- ③ Kazuki Watanabe, Katsuhisa Nagayama and Kazuhiko Kuribayashi, “Morphological

- Transition in Crystallization of Si from Undercooled Melt”, *4th Int. Symposium on Physical Sciences in Space*, 11-15 July 2011, Bonn-Bad Godesberg,
- ④ M. S. V. Kumar, Ju Jianding, M. Kaneko, K. Kuribayashi and S. Yoda, “Influence of Oxygen Partial Pressure on the Formation of Metastable Phases in the R-Fe-O System”, (R=rare-earth) by Levitation Technique”, *4th Int. Symposium on Physical Sciences in Space*, 11-15 July 2011, Bonn-Bad Godesberg, Germany.
- ⑤ 石橋裕輔, 栗林一彦, 永山勝久, “無容器浮遊溶融法による Ge の過冷却凝固”, 2011 年日本金属学会秋季大会. 2011 年 11 月 7 日、沖縄コンベンションセンター
- ⑥ 大内良晃, 栗林一彦 M. S. Vijaya Kumar 永山勝久, “無容器過冷却凝固によるマルチフェロイック物質の探索”, 2011 年日本金属学会秋季大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄コンベンションセンター
- ⑦ 栗林一彦, M.S.Vijaya Kumar, “準安定六方晶 REFeO₃(RE: 希土類元素)の構造安定性”, 2011 年日本金属学会秋季大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄コンベンションセンター
- ⑧ Vijaya Kumar, Kazuhiko Kuribayashi, Jianding Yu, Masashi Kaneko, Takehiko Ishikawa and Shinichi Yoda, “Phase selection in the undercooled melt of RMnO₃ (R=rare earth element) using containerless solidification technique”, *8th Japan-China=Korea Workshop Microgravity Sciences for Asian Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium*, September 22-24, 2010, Akiu, Sendai Japan.
- ⑨ Kazuhiko Kuribayashi and Vijaya Kumar, “Entropy-Undercooling Regime Criterion for Metastable Phase Formation in Compound Material”, *8th Japan-China=Korea Workshop Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium*, September 22-24, 2010, Akiu, Sendai Japan.
- ⑩ Kazuki Watanabe, Katsuhisa Nagayama and Kazuhiko Kuribayashi, “Influence of Morphological Transition on Crystallization Process in Si”, *8th Japan-China=Korea Workshop Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium*, September 22-24, 2010, Akiu, Sendai Japan.
- ⑪ Vijaya Kumar, Jianding Yu, M. Kaneko, T. Ishikawa, J. Okada, Y. Inatomi, T. Hibiya, K. Kuribayashi and S. Yoda, “Formation of Hexagonal Metastable Phases from an Undercooled R₃Fe₅O₁₂ Melt Under Controlled Oxygen Partial Pressure”, *日本マイクログラフィティ応用学会第 24 回学術講演会*,

2009 年 10 月 20 日

- ⑫ 栗林一彦, Malahalli S. Vijaya Kumar, “過冷却メルトからの準安定相創製”, *日本鉄鋼協会第 158 回秋期講演大会*, 2009 年 9 月 17 日
- ⑬ Malahalli S. Vijaya Kumar, 栗林一彦, 北菌幸一, 依田眞一, “Metastable Phase Formation from an Undercooled Melt of Rare-earth Orthoferrite Under Reduced Po₂”, *日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会*, 2009 年 9 月 16 日、京都大学吉田キャンパス
- ⑭ 栗林一彦, 長汐晃輔, “AIP 添加 Si の球状結晶化”, *日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会*, 2009 年 9 月 16 日、京都大学吉田キャンパス

[図書] (計 1 件)

- ① K. Nagashio and K. Kuribayashi, *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, ed by K. Nakajima and N. Usami, Springer, 2009, pp. 121-134.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI KAZUHIKO)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：70092195