

氏名	横田 紘子
所属機関	千葉大学大学院 理学研究科 基盤理学専攻 物理学コース
研究題目	準安定相六方晶希土類鉄酸化物における元素選択磁気評価とカップリング効果の解明
<p>1. 研究の目的</p> <p>2 つ以上の強制的秩序をもつ物質群はマルチフェロイックスとして知られており、中でも磁氣的秩序と強誘電性を併せ持つマルチフェロイックスはカップリング効果により電場によってスピンを、磁場により電気双極子モーメントを制御することができることから新規大容量メモリとして注目を集めている。しかしながら、その多くは低温においてのみ特性を示すという問題点を抱えている。これまでは既存の物質の一部を置換したり、不純物を添加することによって特性の向上を目指すのが研究の主流であったが、現状を打開するためには異なる側面からの取り組みが不可欠である。</p> <p>本研究では、六方晶系希土類鉄酸化物($h\text{-ReFeO}_3$)に着目をした。この系はバルクの状態では立方晶系が安定相であり、六方晶系は準安定相としてしか実現しないことがわかっている。これまでに薄膜化することにより、六方晶系を安定化させることに成功し、$h\text{-ErFeO}_3$ においてはその構造評価を X 線回折、電子線回折を用いて、また、物性評価を誘電率測定、DE ヒステリシス測定、磁化測定、メスバウアー測定を用いて行った。その結果、室温において強誘電性を示し、120K 以下において弱強磁性を示すことを明らかにしてきた。しかしながらカップリング効果や希土類イオンの磁性への影響など明らかにされていない点も多い。そこで、本研究では元素選択を行うことが可能な X 線磁気円二色性(XMCD)および Er 元素メスバウアー分光法を行うことにより、磁気秩序の発現機構解明を目的に研究を行った。</p>	
<p>2. 研究の内容(手法、経過、評価など)</p> <p>$h\text{-ReFeO}_3$ 系においては希土類イオンと鉄イオンの 2 つのイオンが磁性に影響をもたらす。磁気特性測定装置(MPMS)や物理特性測定装置(PPMS)を用いた磁化測定ではこれらの寄与を区別することはできない。研究代表者はこれまでにメスバウアー測定を行うことで鉄イオンのみの影響を測定してきた。しかしながら、その特性を理解するためには希土類イオンがもたらす影響を明らかにし、さらに磁性イオン間での相関に関する知見を得ることが不可欠である。そこで、本研究では元素選択を行うことが可能な X 線磁気円二色性(XMCD)およびメスバウアー吸収分光測定を研究手法とし、実験を行うことを目的とした。</p> <p>メスバウアー分光は、特定イオンの局所構造や電子状態を調べる手段として非常に有効であることから、今回のように複数の磁性イオンを含有する物質群の研究に最適な手法であるといえる。その有効性は ^{57}Fe でのメスバウアー測定により確かであるが、一方、同位体線源が市販の ^{57}Fe と ^{119}Sn を使った研究が殆どであり、希土類核種では一般的でない。しかし、原子炉などで γ 線源を調整することで希土類核種での測定も行われている。希土類と Fe との双方からメスバウアー分光法が行えれば、より詳細な物性の理解が得られることは確実である。そこで、京都大学原子炉研究所の共同利用研究に申請し、平成 28 年度プロジェクト課題として採択された。^{166}Er のメスバウアー分光法は世界的に見てもあまり実績が無いため、まず線源となる ^{166}Ho の作成から開始することを計画した。線源である ^{166}Ho は 10K 保持のもと約 1 週間程度使用できる。線源の確保ができたのち、標準試料(ErFe_2)を用いてまずドップラー速度のキャリブレーションを行う。^{166}Er は天然存在比 33.503% であることから少量の試料でもキャリブレーションを行うことが可能であると考えられる。また、基底状態が核スピン $I=0$、励起状態が $I=2$ であることから磁気分裂スペクトルは 5 本に分裂する。このことから解析も複雑ではないことが予想される。線源確保・標準試料を用いたキャリブレーション・解析手法の確立ののち、六方晶 ErFeO_3 薄膜のメスバウアー分光を行うことを目標にした。しかしながら、平成 28 年度は研究炉の運転再開のめどが立たず、Er 元素に関してはメスバウアー分光実験を行う</p>	

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

ことができなかった。

XMCD 測定に関しては高エネルギー加速器研究所(KEK)のBL-16Aにおいて実験を行った。Er イオンの M 端を測定するために、1380eV ~ 1450 eV のエネルギー範囲において印加する磁場の方向およびヘリシティを変えてエネルギー掃引を行った。電子収量法を用いて測定を行っていることから、絶縁体膜の場合には、表面に導電性のキャップを施す必要がある。この際、キャップに用いる金属の吸収端ができる限り測定したい元素と離れている必要がある。このため、今回の測定では Pt もしくは Ru を用いて実験を行った。Figure1 には Al_2O_3 基板上に堆積させた ErFeO_3 薄膜の無偏光 XAS スペクトルを示す。測定は 35K において行った。1400eV 近傍に M_5 端、1445eV 近傍に M_4 端が明確に見て取れる。2つのスペクトルのエネルギー差および強度比を文献と比較することにより、 Er^{3+} のスペクトルであることが明らかとなった。同じエネルギー範囲において磁場印加方向を反転させ測定を行った。するとスペクトルに明瞭な差異がみられた。差分をとった XMCD スペクトルを Fig. 2 に示す。

強度に最も違いが見られたエネルギーに波長を固定し、磁場を変化させヒステリシス測定を行った。すると、磁場に対してほぼ線形な振る舞いをしていることがわかった。このことから、Er イオンは 35K においては常磁性的な振る舞いをしていることが明らかとなった。Fe イオンについても XMCD 測定を行ったが、この系は Fe イオンが c 面からわずかに傾くことにより磁性を示すキント磁性であることから XMCD 強度が非常に小さく、今回の実験では測定することができなかった。

また、 ErFeO_3 薄膜だけでなく、他の希土類元素に関しても同様な評価を行うため、パルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いた薄膜作成を行った。その結果、Ho, Yb, Lu イオンに関しては成膜に成功した。Yb, Lu に関しては先行研究がいくつか見られるため、 HoFeO_3 薄膜に関して MPMS 測定や誘電率測定、XMCD 測定を行った。MPMS 測定の結果、 ErFeO_3 薄膜の場合には、500Oe において明確な経歴依存性が見られたが、 HoFeO_3 薄膜の場合には 100Oe 以下において違いが現れた。このことは、 HoFeO_3 薄膜の方が、Er に比較し、ドメイン構造が磁場によって容易に反転しやすいことを示唆しているのではないかと見える。磁気秩序が発達し始める温度は ErFeO_3 薄膜とほぼ同じ温度であったことから、Neel 温度は希土類の種類にはよらないと考えられる。

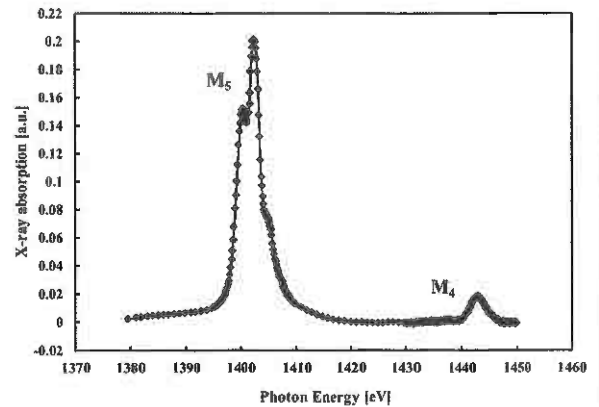


Figure1 ErFeO_3 薄膜の XAS スペクトル

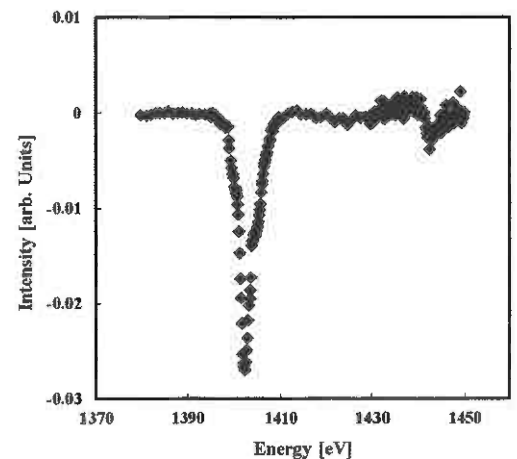


Figure2 ErFeO_3 薄膜の XMCD スペクトル

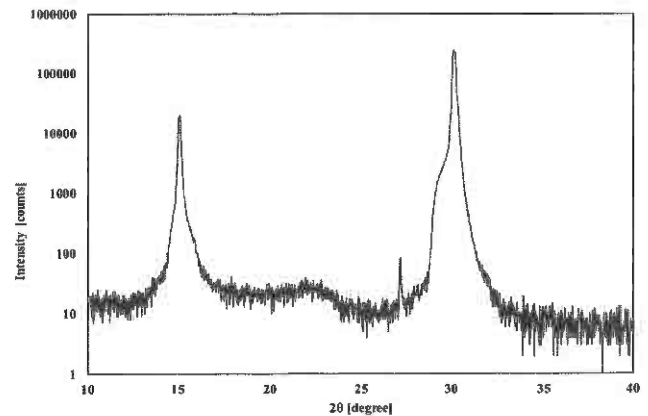


Figure3 HoFeO_3 薄膜の XRD プロファイル

3. 研究の結論、今後の課題

今回、軟 X 線を用いた XMCD 測定を低温において行うことにより、35K において Er イオンは常磁性である可能性が明らかとなった。MPMS 測定の結果から 20K 以下においてヒステリシスの消失や磁化の温度依存性に変化が見られていることから、さらに温度を下げることによって新たな知見を得ることが期待できる。BL-16A の装置では 35K が最低温であったが、現在、より低い温度において測定が可能な SPring-8 での放射光 XMCD 実験に課題申請を行っているところである。

磁場印加下においてメスbauer測定を Fe イオンに関して行った結果、2 つのドメインが共存していることを考えた方が実験結果をうまく説明できることが分かった。これまでは Figure1 に示すように、Fe イオンが c 面に対して一様に上向きに傾いていることにより、磁化が発生すると考えていた。磁場印加実験より、実際の系においては下向きに傾いているような領域も存在し、その体積比が異なることにより全磁化が発生する可能性が明らかとなった。このことは、ドメイン構造を制御することにより、より大きな磁化を誘起することが可能であることを示唆しており、h-REFeO₃ 系の可能性を示唆しているといえる。

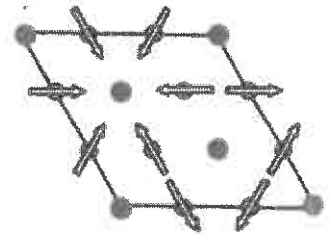


Figure1 Fe イオンの磁気モーメント配列

希土類元素のメスbauer分光に関しては、京都大学原子炉研究所の研究炉が 8 月から運転再開される見込みであるので、運転が再開され次第、早い段階で実験を行っていきたいと考えている。メスbauer分光と XMCD 分光の 2 つの手段から希土類元素の磁氣的性質を調べることにより、より多くの知見が得られることが期待できる。

また、光第 2 高調波顕微鏡を用いた極性観察に関しては、室温以上において確かに極性を示すことを確認したが、強度の不安定性や再現性の悪さなど、今後も引き続き、実験を行っていく必要がある。とくに、今後は、強誘電性と磁氣的性質とが共存する低温領域において測定を行っていくことを予定している。

【今後の課題】

今後の課題としては大きく以下の 3 つが挙げられる。

- ・希土類 Er のメスbauer分光を確立し、ErFeO₃ 薄膜に適用する。
- ・放射光を用いたより低温での XMCD 測定を行い、希土類イオンが磁氣的性質に及ぼす影響を明らかにする。
- ・光第 2 高調波実験を低温に拡張する

これらを達成することを目標に今後研究を行っていく予定である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

デバイスの小型化・軽量化が望まれている中、電場もしくは磁場によって4つの状態を制御することができるマルチフェロイクスが産業にもたらす影響は非常に大きい。そのためには、物性の発現機構を理解し、それを踏まえた材料設計を行うことが重要であるといえる。室温以上においてマルチフェロイクス特性を示し、かつ、カップリング効果が大きな物質の創製が実現すれば社会にもたらす影響は計り知れない。本研究での結果を踏まえ、希土類元素がもたらす磁性および誘電性への影響を明らかにすることにより、新規材料開発への新しい指針が開かれれば、これによりもたらされる社会への恩恵は非常に大きいといえる。

4. 2. 学術的価値

磁性を示す4d希土類と3f遷移金属が含まれる薄膜試料においては、これまでどちらのイオンがより顕著に磁性に寄与するかについてはあまり知見が得られていなかったのが現状である。これは、元素選択的な測定を行える手法が限られていることに加え、薄膜という性質上、試料に含まれる磁性イオンの数が少ないことから測定を難しくしているのが原因であった。今回、元素選択性のあるXMCDやメスパウアー分光を用いることにより、薄膜試料においてもこれらの測定を行うことが可能であることを明確にした。このことは、今後、他のマルチフェロイクス薄膜の物性評価を行う際にも学術的な意義が高いといえる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

【論文】

- Shunsuke Jitsukawa, Tomoya Nozue, *Hiroko Yokota, Shin Nakamura, Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao and Makoto Seto
“The appearance of weak ferromagnetism of hexagonal stabilized ErFeO_3 thin film”
2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (2016)

【学会発表】

- 2016 RCBJSF
“Element-specific investigations on multiferroic hexagonal ErFeO_3 thin film”
Hiroko Yokota, Tomoya Nozue, and Shunsuke Jitsukawa
Oral presentation, 2016年6月20日 松江
- ISAF2016
“The appearance of ferroelectricity and weak ferromagnetism of hexagonal stabilized ErFeO_3 thin film”
H. Yokota, T. Nozue, S. Jitsukawa, S. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao and M. Seto
Oral presentation, 2016年8月22日 Darmstadt (Germany)