

訪問日 2016年5月26日

千葉大学 大学院理学研究科基礎理学専攻物理学コース 横田 紘子 助教

研究題名：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

### 千葉大学・横田紘子先生を訪ねて

先生の研究室は、“新しい物質を薄膜として作製すること”、“ものを観る”こと、この2つを研究指針にしています。当日はマルチフェロイクスの研究を紹介いただきました。マルチフェロイクスとは強弾性、強誘電性、強磁性などの性質を複数有する物質で、電場で磁化を、磁場で分極を制御したりできます。自由度が増し4つの状態を磁場で一度に制御できることから新規メモリへの期待がもたれています。一般的に  $d^0$  問題として知られるように、問題はこういう物質の数が少ないことです。分極を担う強誘電性は、元素の  $d$  軌道中に電子がない状態で生じやすく、磁性は  $d$  軌道に電子が少しある状態で発現しやすく、この2つの相反する状態のためです。数が少ないが、この  $d^0$  問題に全く関わらないで、室温以上で磁性と誘電性を示す物質として、ビスマスフェライトが知られていますが、作製が難しく反強磁性になっているため余り応用できません。そこで、強磁性を示す物質を作りたいというのがこの分野の最大の課題です。 $d^0$  問題に依存しない物質群として、研究室で見出したのが六方晶系の希土類遷移金属類です。この中で Mn 系の場合、イオン半径の小さい希土類を持つ六方晶系のみがマルチフェロイクスの特性を示します。ただ、磁性の転移温度が 100K 以下と低いので、この温度をもっと上げたいというのが研究の動機とのことです。そこで先生が研究対象にしたのが Fe 系です。Fe 系の場合圧倒的に斜方晶が安定相になり、希土類の六方晶は全くできません。ただ計算では、Mn を Fe に変えることで転移温度が可なり上がることが示唆され、そこで計算をした論文を仔細にみると、Fe を含む六方晶は準安定相としては存在しうることが分かりました。加圧など外部的な要因により斜方晶系から六方晶系に移る可能性があり、薄膜化で実現しようと考えたようです。先生は希土類として論文が全くないエルビウム (Er) に着目しました。計算から分極の値が大きくて磁気的な値も比較的大きくでるのが、Er、ホロニウム (Ho) で、Ho はイオン半径が Er に比べて若干大きいので難しく、Er は他の希土類に比し安価です。薄膜 ( $\text{ErFeO}_3$ ) の作製は、基板の種類などパラメータを色々変えられるパルスレーザー堆積 (PLD) 法を使います。作製した薄膜を X 線回折 (XRD) で、面直方向だけでなく、面内方向でも評価すると、基板 (YSZ) のピークの位置に比べて、30 度ずれて膜のピークが見えています。これは膜のストレスを緩和するために 30 度傾いた状態で膜が基板上にあり、これにより基板と膜の格子定数の差から生じる基板と膜のミスフィットが 10% から 3% に小さくなるということです。この結果は、透過型電子顕微鏡での電子回折画像の結果からも裏付けられ、高分解画像からも基板と膜の間に先行研究で見られたアモルファス層も見られず、90 層 (90nm) の高品質な膜が観察されます。また、一つの格子定数の温度依存性を 20K から室温、室温から 900K まで、X 線回折を行いました。構造相転移はなく、同じ誘電特性を持つことが示唆されました。

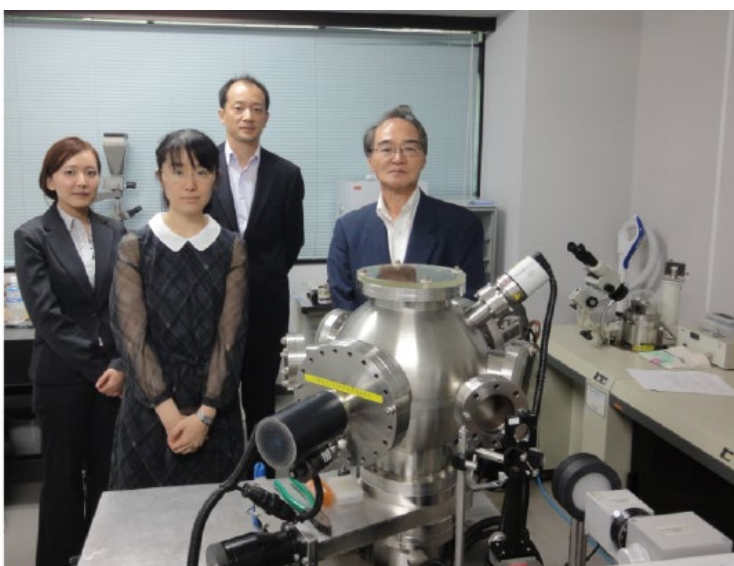
室温での強誘電性を評価、Fe を含むための電気伝導に伴うリーク電流を引いた所、自発分極の値は  $200\text{nC}/\text{cm}^2$  位であると分かりました。これだけではエビデンスとして弱いので超格子反射測定を室温で実施し、この物質が属している空間群が中心対称性がない  $P6_3\text{cm}$  だと特定でき、確かに強誘電体になっていることが分かります。SQUID (超伝導量子干渉計) で温度による磁化率を評価した所、磁場の印加の有無で異なること、120K と、18K とか 5K 当たりの温度で急激に磁化が変化し、何らかの異常があることが分かります。実際に磁化曲線 (MH ヒステリシス) をとると、120K 以下で MH ヒステリシスの口が開き始め、異常が見られた 18K 以下になると口が閉じます。この磁化曲線から常磁性

成分を引くと、強磁性を示す綺麗な MH のヒステリシスの口が得られ、Fe 成分に起因すると考えられます。これを確かめるために、次に Fe に関する情報だけを取り出すことができる元素選択性が強い Mössbauer 分光測定を実施し、Fe がどういう電子状態にあるのか、Fe が担っているスピンの向きがどうなっているのかを調べました。薄膜のためスペクトルを得るのに半年を要したとのこと。この測定手法は見たい元素種に対して、見れる線源が決まっており、Fe の測定には Co 線源が必要です。希土類になりますと、自分で線源から作らなければならない、かなり測定できる場所が限られるそうです。基板には  $\gamma$  線を吸収する YSZ に代え軽元素の  $Al_2O_3$  を使い、90nm 程度の膜ですので、Fe の同位体の量がスペクトル解析には少な過ぎる為、最終的には 100%Fe の同位体を使ったそうです。測定には連続 2 日間要するとのこと。結果、室温の状態 Fe が 3 価であると同定され、このことだけでも大きな収穫のようです。また、ピークが 2 つあることから室温だと常磁性と判断でき、SQUID の結果とも一致しました。また、温度を下げ、磁気の転移点 (120K) 以下では何本かのピークに分かれ、4K では完全に磁氣的に配向した 4 つのスプリットになります。このピークの強度比から、どういう風にスピンの傾いているか分かります。そこで、Fe がつくる内部磁場をみますと、スプリットした所で、ブリリアン関数にきちんと載っており、その出発点が 120K 位であり、SQUID の結果とも一致します。ここから Fe のスピンの配置に 4 つの可能性が示唆されるようです。

今後は、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定と Mössbauer 測定から、Er の磁性への寄与に関する情報を得たいとのこと。また、マルチフェロイクスで一番興味もたれているカップリング効果に関しては、他の大学の協力を得て、磁場を印加したもとの誘電率測定を行ってみたいとのこと。研究室では光第 2 高調波 (SHG) を用いた評価を行い、この 4 つの実験を柱にしていきたいとのこと。研究室では SHG 顕微システムとして、試料の内部を 3 次元的にドメイン構造を評価できます。MCD は筑波の高エネルギー研究機構で実験し、Er の Mössbauer 分光は線源として Ho166 番を作製する必要があり、京大の原子炉実験所との共同研究を予定しています。うまくいかないときは Spring8 の利用を考えているようです。

多くの研究機関との共同研究を通じて、高度な分析・解析により、研究指針である“新しい物質を薄膜として作製する”、“ものを観る”を实践され、フットワークのよいアクティブな研究活動には脱帽する思いです。

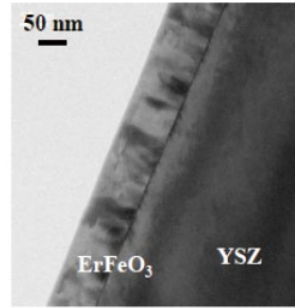
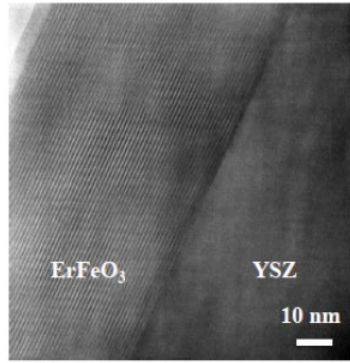
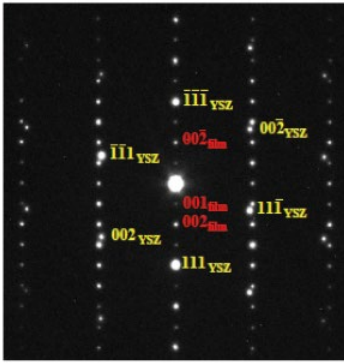
(2016年5月26日訪問、技術参与・飯塚)



左から2人目が横田先生

電子回折像

高分解画像



透過型電子顕微鏡測定

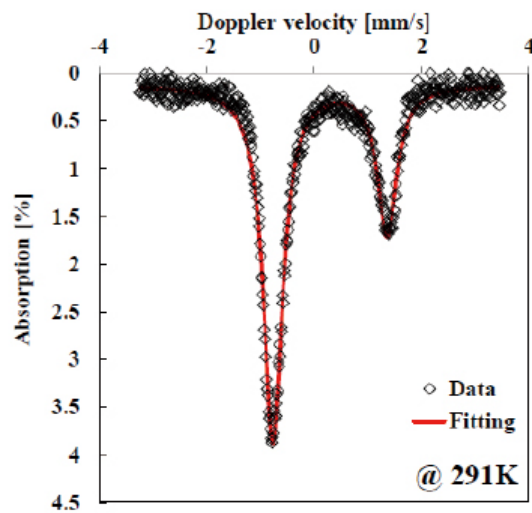
Mössbauer分光

アイソマーシフト  $\delta$   
 四極子分裂  $\Delta$   
 内部磁場  
 強度比

➔ Feイオンの電子状態  
 電場勾配 (EFG)  
 磁化方向

測定内容

- 透過型配置
- $^{57}\text{Co}$  線源
- $\gamma$  ray // c axis
- $^{57}\text{Fe}$  rich  $\text{ErFeO}_3$  薄膜
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 基板



Isomer shift            0.2989 mm/s  
 Quadrupole splitting   2.122 mm/s  
 Intensity ratio        2.4 : 1

$\text{Fe}^{3+}$  高スピン, 常磁性

Mössbauer測定