

称号及び氏名 博士（工学） 篠田 遼一

学位授与の日付 2015年3月31日

論文名 「サイト置換型 Ba 系ペロブスカイト型酸化物の電気/磁気特性」

論文審査委員 主査 岩瀬 彰宏

副査 中平 敦

副査 足立元明

副査 松井 利之

## 論文要旨

近年の高度情報化社会において、半導体シリコンを基本要素とするエレクトロニクスデバイスの更なる微細化や高機能化には限界が見え始めているといっても過言ではない状況にある。2000年からの約10年間において、システムLSIは数千万トランジスタから数億トランジスタを搭載する時代へ遷移し、その素子サイズはその機能性の向上とともに数百オングストロームオーダーまで微細化されている。原子サイズが数オングストロームであることを鑑みれば、冒頭で述べた通りもはや微細加工に限界が訪れる日はそう遠くない未来であることは想像に難くない。そこで、既存のエレクトロニクスデバイスの更なる機能性の向上や新規の機能性デバイス開発のためには、既存の機能を融合した材料の新規開発が必要不可欠であると考えられる。よって、二つ以上の異なる機能性を一つの物質内で発現する多機能性物質は、上記デバイス開発に関する問題をブレイクスルーしうる物質として期待される。また、エレクトロニクス産業の発展とともに顕在化している環境問題やエネルギー問題を材料科学の観点から支える材料として、さらに今後の科学技術の進歩を担う材料としても期待されている。

ペロブスカイト型酸化物は一般に  $ABO_3$  (A サイト：希土類イオンまたはアルカリ土類イオン, B サ

イト：遷移金属イオン) という化学式で表すことができる。特にその B サイトに 3d 遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物は強相関電子系に属し、温度、格子間距離、結合角度、キャリア濃度などの変化によって超伝導、圧電性、強磁性、強誘電性を始めとする多数の機能性を発現することが知られている。

ABO<sub>3</sub> 型ペロブスカイト型酸化物は B サイトイオンの周りに 6 個の酸素イオンが規則正しく取り囲み BO<sub>6</sub> 八面体を形成する構造をとっている。結晶格子の頂点に位置する A サイトと酸素八面体配位をもつ B サイトの組み合わせによって、上記の様々な物理的性質を示す。たとえば、A サイトが Ba、B サイトが 3d 電子系元素の Ti で構成されたペロブスカイト型酸化物 BaTiO<sub>3</sub> は、酸素八面体中の中心位置にある Ti イオンの位置が相対的に変位することにより、中心対称性が破れ強誘電性を示す。さらにその BaTiO<sub>3</sub> の A サイトを Pb に置換し、B サイトの Ti を Zr で部分置換した Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> は通称 PZT として知られ、強誘電性と圧電性を同時に示す材料として広く応用・実用されている。上の例より、ペロブスカイト型酸化物の物性には、結晶格子の頂点の A サイトと、酸素八面体の中心位置にある B サイト遷移金属イオンの価数状態、つまり電子状態が磁気特性や電気特性に大きく影響を及ぼすといえる。ペロブスカイト型酸化物が絶縁特性を示す場合、その磁気秩序を形成する物理起源 としては酸素原子を介した超交換相互作用のみがその候補となりえる。超交換相互作用は、遷移金属イオン間に挟まれた酸素イオンの媒介により 2 つの局在した遷移金属上のスピン間に生じる磁気的な相互作用である。この酸素イオンを介した超交換相互作用によるスピン配列予測については、J. Kanamori や J. B. Goodenough らによって体系づけられ、Kanamori-Goodenough (KG) 則として広く知られている。KG 則によれば、遷移金属の電子状態 (主に 3d 電子数と電子配置) と酸素イオンと遷移金属イオンの結合状態 (結合角度) によって、磁気秩序状態 (強磁性的カップリングや反強磁性的カップリング) が決まるとされている。

現在、A サイトに Bi や Pb を用いたペロブスカイト型酸化物の電磁気特性について、活発な研究がなされている。しかし、それらの金属は環境面から考えると決して好ましい材料とは言えない。そこで本研究グループでは、A サイトに Bi や Pb を用いない Ba 系ペロブスカイト型酸化物にてサイト置換による新規の環境適合型強磁性誘電体材料の開発を試みてきた。

本論文は7章から構成されている。第1章では、以上のような本研究グループにおける研究背景を踏まえたマテリアルデザインの指針について記載した。本研究ではAサイトにBaを据えたBa系ペロブスカイト型酸化物に焦点を当て、Bサイト置換及びAサイトの部分置換によって新物質の合成を試みるとともに、その電磁気特性を評価することによって物理特性の発現メカニズムをはじめとするサイト置換元素の影響を検討する。そして環境適合型材料として既存の材料の代替材料となるような物質開発や、その物性メカニズムを利用したマテリアルデザインを目的とする。特に高飽和磁化、低リーク電流を持つ強磁性誘電体材料の開発にサイト置換によるアプローチから取り組み、強磁性ゲート絶縁膜への応用を目指している。サイト置換型Ba系ペロブスカイト型酸化物の電磁気特性を評価することは、次世代スピントロニクス材料の開拓に指針を与えうる研究であると位置づけられ、新材料開発やサイト置換に関する新たな知見を与える研究である。

第2章では、本研究グループがこれまで系統的な調査を行ってきたBaFeO<sub>3</sub>のBサイトをSnによって部分置換を行ったBa(Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>単結晶薄膜の電磁気特性について記載した。4価で安定なSnイオンによってFeサイトを部分置換することによって、4価状態のFeを生成させ、超交換相互作用による強磁性を発現させようと試みると同時に、混晶系絶縁体材料としても広く使われているBaSnO<sub>3</sub>の絶縁性、誘電性の付加も期待した。FeサイトをSnで部分置換することにより、電気特性、電気特性を大きく向上させることに成功した。特に、Sn置換量x=0.7にて良好なリーク特性、誘電特性、飽和磁化を示したことからBa(Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>単結晶薄膜の電磁気特性の最適化を行うことができた。

第3章では、BaCoO<sub>3</sub>に対して、BサイトをMnで部分置換したBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>についてその構造と磁性の関係を、放射光X線吸収分光法を用いて評価した結果について記載した。Ba(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>は六方晶ペロブスカイト構造を有し、Mnの置換量によってその構造を2H型構造から12H型構造を介して10H型構造へ変化させ、同時に磁気特性もMn置換量に依存して変化させる材料であった。構造変化のMn置換量依存性と、磁性のMn置換量依存性とを照らし合わせることで、Mnの優先置換サイトに関する仮説を立て、放射光X線分光を用いたCo及びMn両イオンのイオン価数状態を評価しKG則と照らし

合わせることで  $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  の磁気秩序状態をモデル化した。Mn は酸素原子を介した近接 B サイトイオンと  $180^\circ$  結合するサイトへ優先的に置換されることが明らかとなり、2H 型、10H 型構造が示す磁性は反強磁性、12H 型構造はフェリ磁性を示すことを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章にも示す  $\text{Ba}(\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_3$  の磁性に関して更なる詳細な知見を与えるべく、磁気コンプトン散乱を用いた磁気起源評価について記載した。磁性電子の運動量空間上での挙動を二次元平面に投影する磁気コンプトンプロファイル (MCP) から、 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_3$  の磁化発現には遍歴したスピンの磁気モーメントが支配的に寄与していることを明らかにし、また同時に MCP の温度依存性から  $\text{Ba}(\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_3$  の示す常磁性-強磁性転移の起源も熱による揺らぎであることを明らかにした。

第 5 章では、第 3 章、第 4 章にて示した  $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3-\delta}$  の磁気秩序状態に酸素欠損が及ぼす影響を記載した。等時アニール処理を真空にて行うことで異なる酸素欠損を意図的に導入したところ、およそ  $800^\circ\text{C}$  にてその構造が  $\text{ABO}_3$  型から  $\text{ABO}_2$  型構造へと変態した。さらに、単位胞中に  $180^\circ$  結合を多く含む構造の方が熱的に安定であることもわかった。酸素欠損量に伴う電荷中性条件に従い Co, Mn イオンのイオン価数が 4 価から 2 価へ変化する過程を放射光 X 線分光で明らかにし、酸素欠損の影響による遷移過程を観察した。

第 6 章では、A サイト置換に関する研究成果を報告する。本研究グループがこれまでに系統的に調査を行ってきた  $\text{BaFeO}_3$  の B サイトを Zr によって部分置換をし、その電磁気特性を最適化した  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  の A サイトを Yb によって部分置換を行った  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  単結晶薄膜の電磁気特性について記載した。Yb は 2 価状態のときに  $4f^{14}$  で閉殻となりスピン磁気モーメントを持たないのに対し、3 価状態のときには  $4f^{13}$  となりスピン磁気モーメントを持つ。Yb 置換量  $x=0.1$  のときに誘電特性を維持したまま飽和磁化が 1.7 倍増加したが、それ以上の置換量では飽和磁化が減少しリーク電流も大きく増加し、置換量が  $x=0.3$  に達したときにはその電気抵抗率は半導体レベルであり、結晶性も大きく低下した。Yb による Ba サイトの過剰な部分置換は伝導電子の生成につながるということが明らかになると同時に、適切な置換量は誘電特性を維持したまま飽和磁化を向上させることが可能であることを見出し

た。

そして最後に第7章にて、各サイト・各元素による置換・部分置換を試みたことによって得られた成果、つまり Ba 系ペロブスカイト型酸化物材料において飽和磁化を上昇させるうえで有意義な置換元素選択や、一方でリーク電流を減少させるうえで有意義な置換元素選択について、またそれを踏まえた上での今後のマテリアルデザインの展望を「結論」としてまとめ、総括とした。

### 審査結果の要旨

本論文は、Ba 系ペロブスカイト型酸化物 ( $ABO_3; A=Ba$ ) における B サイト置換、A サイト部分置換によって新物質の合成を試みるとともに、その電気・磁気特性を評価することによって、物理特性の発現メカニズムにおけるサイト置換元素の影響を検討したものであり、以下の成果を得ている。

- ① **BaFeO<sub>3</sub>** 単結晶薄膜の **Fe** サイトを 4 価で安定な **Sn** によって部分置換を行うことにより、電気・磁気特性を大きく向上させることに成功した。
- ② **BaCoO<sub>3</sub>** の **Co** サイトを **Mn** で部分置換した材料について構造と磁性の関係を放射光 X 線吸収分光を用いて評価した結果、**Mn** は酸素原子を介した近接 B サイトイオンと **180** 度結合するサイトへ優先的に置換されることが明らかとなり、また、**2H** 型、**10H** 型構造の示す磁性が反強磁性、**12H** 型構造はフェリ磁性を示すことを明らかにした。
- ③ **BaCoO<sub>3</sub>** の **Co** サイトを **Mn** で部分置換した材料について、磁気コンプトン散乱測定を行った結果、その磁化発現には、スピン磁気モーメントが支配的に寄与していることを明らかにした。さらに、磁気コンプトンスpekトルの温度依存性から、この材料の示す常磁性—強磁性転移の起源が、熱による揺らぎであることを明らかにした。
- ④ **BaCoO<sub>3</sub>** の **Co** サイトを **Mn** で部分置換した材料において、真空アニールによって意図的に導入した酸素欠損による **Co, Mn** のイオン価数の変化を、放射光分光測定により明らかにした。
- ⑤ **BaFeO<sub>3</sub>** の B サイトを **Zr** によって部分置換し、さらに A サイトを **Yb** によって部分置換した単結

晶薄膜の電気・磁気特性について評価し、**Yb** による **Ba** サイトの過剰な部分置換が伝導電子の生成に繋がるとともに、適切な置換量が誘電特性を有したまま飽和磁化を向上させることが可能であることを明らかにした。

以上の諸成果は、**Ba** 系ペロブスカイト型酸化物において、異種元素による部分サイト置換や酸素欠損導入が本物質の電気・磁気特性の制御、向上に有効であることを示したものであり、本分野における学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が、今後自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査並びに最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。