

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 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21244051

研究課題名（和文）

マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 の巨大電気磁気効果の起源

研究課題名（英文）

Origin of large magneto-electric effect in multiferroic compound RMn_2O_5

研究代表者

野田 幸男（NODA YUKIO）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80127274

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 の大きな電気磁気相互作用の起源をその磁気構造と結晶構造から探ることである。そのために、精密な磁気構造解析を低温高圧中性子回折により実施するための技術開発、放射光を使用した超精密構造解析手法の開発を行った。また、迅速測定のために中性子大型湾曲検出器の開発を行った。その結果、 RMn_2O_5 の強誘電性を伴う新たなタイプの磁気構造を発見した。また、磁気整合相強誘電相での空間群の決定に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of the present study is to reveal the origin of the large magneto-electric effect in multiferroic compounds RMn_2O_5 using magnetic and crystal structure analysis. In order to perform this investigation, we developed the technique of high-pressure neutron magnetic structure analysis and the super accurate crystal structure analysis using synchrotron x-ray. Furthermore, we developed a large two-dimensional neutron detector (2DPSD) to perform rapid and effective neutron experiments. As a result, we have discovered new type magnetic structure accompanied by the ferroelectric phase. In addition, we determined the space group of the ferroelectric phase of YMn_2O_5 .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	30,400,000	9,120,000	39,520,000
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関係

1. 研究開始当初の背景

最近注目を浴びているマルチフェロイック物質は、大きな電気磁気効果を示す物質群であり、磁気誘起により強誘電分極が発生することが本質である。このような現象の理解

のためには磁気構造の解明がまず必要不可欠であるが、中性子回折装置を使用した実験方法のさらなる開発が必要であった。マルチフェロイック物質がブームになるより遙かに早い段階で、日本で数多く研究されてきた

RMn₂O₅ という物質群は、希土類元素 R を色々と変えることにより多彩な相転移をすることが分かってきた。外場として、磁場、温度、圧力を変化することにより、様々な相転移を行い、それに伴い、巨大な電気磁気効果を引き出すことが可能である。RMn₂O₅ の磁場下低温磁気構造、圧力下低温磁気構造の解明は重要な研究であるが、従来は常圧無磁場低温での磁気構造解析のみが中性子 4 軸回折装置で現実的に可能な状況であった。さらに、電気分極に直接結びつく原子変位の測定に関しては、信頼のある報告は皆無であった。その理由は、原子変位の大きさが 100 fm 程度のため、回折実験における多重反射が邪魔をして、その空間群すら正しく決定されていないことに起因していた。

2. 研究の目的

本研究では 4 つのことを目的とした。(1) 高压低温で中性子 4 軸回折装置を使用した RMn₂O₅ の磁気構造解析を実施すること、(2) 対応する電気測定を高压低温で実施すること、(3) 効率的な中性子回折実験を可能にするために中性子湾曲二次元大型検出器 (2DPSD) を開発して測定可能なように方法論を発展させること、(4) 放射光を使用して多重反射を回避する実験方法を確立して RMn₂O₅ の磁気整合強誘電相の結晶構造を決定すること、である。

3. 研究の方法

実験の主要な装置は日本原子力研究開発機構東海村の原子炉 JRR-3 に設置した中性子 4 軸回折装置 FONDER であり、この装置を使用して RMn₂O₅ の磁気構造解析を行った。同時に、研究室で開発してきた誘電率と電気分極測定装置を用いて、RMn₂O₅ の電気測定を行った。

本科研費での研究を開始する以前に、TmMn₂O₅ で電気分極が磁場により 90° 回転する現象を発見していたので、まず YbMn₂O₅ で実験を行い同様の現象を発見した。TmMn₂O₅ と YbMn₂O₅ の大きな違いは YbMn₂O₅ では他の RMn₂O₅ 物質と違って磁気整合相が存在しないことである。そこで、TmMn₂O₅ と YbMn₂O₅ の混晶を作製して、温度組成相図の作成を試みた。相図作成のために、固相反応により試料を作成して、帯磁率測定、誘電率測定、X 線粉末回折、中性子粉末回折実験を行った。また、単結晶試料を作り、2DPSD により一部の試料での組成を決定した。

次に、Eu の同位元素を使用した EuMn₂O₅ の単結晶を作製し、常圧での低温磁気構造解析と高压での磁気構造解析を行った。また、高压低温での電気測定も実施した。

2DPSD の開発は韓国原子力研究所の原子炉施設 HANARO の李彰熙 のグループと行った。HANARO に 2DPSD の一号機が設置され、二号機

を当科研費により購入した。2011 年 3 月 11 日の大地震により、日本の中性子実験施設は稼働出来ない状況となり、当該期間の後半の中性子実験は全て韓国の HANARO において行った。また、放射光施設も長期間閉鎖された状況であったが、当該科研費の最終の 5 ヶ月間は復帰して実験可能となったので、その間に YMn₂O₅ で得られた成果を報告する。

4. 研究成果

マルチフェロイック物質が有名になったきっかけの研究は TbMnO₃ の磁場による電気分極の 90° 回転である。この現象の理解には温度磁場相図が重要であり、磁場により電気分極が P//a 相と P//c 相の間で相転移していることが本質である。その背景として、それぞれの相の磁気構造が外部磁場により変化していることが本当の理由である。(TbDy)MnO₃ の無磁場の P//c 相、および (TbGd)MnO₃ の無磁場の P//a 相の磁気構造は中性子 4 軸回折計 FONDER で決定され、サイクロイド磁気構造が電気分極の起源であることが見事に示された。同様の現象は TmMn₂O₅ でも測定され、今回の研究では YbMn₂O₅ においても観測されたので、特殊な事例でないことが分かる。図 1 は YbMn₂O₅ の磁場温度相図で、4K では 2T 程度で P//a 相から P//b 相に相転移することが分かった。それでは、磁場下での磁気構造がどうなっているかを実験的に調べたかということ、現在の技術では 4 軸回折装置を使用した 2T 磁場下磁気構造解析は不可能であり、ここで開発している 2DPSD において将来可能となると期待されている。

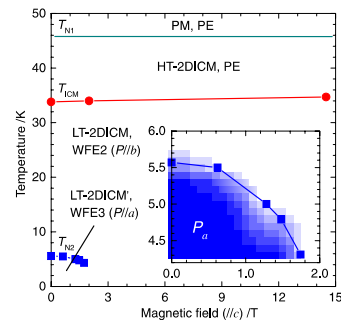


図 1

次に、我々は TmMn₂O₅ と YbMn₂O₅ の混晶を合成して相図を作製した。最初は固相反応のセラミックスを作製して実験したが、相転移温度が二つに割れるなど奇妙な現象が次々と現れた。J-PARC の i-MATERIA で中性子粉末回折実験を行うと、混晶は均一な相ではなく、それぞれの相が分離して混ざっていることが分かった。これは、原料の Tm₂O₃ と Yb₂O₃ の領域に MnCO₃ の Mn が固相反応として入り込み、個別に TmMn₂O₅ と YbMn₂O₅ を作り、希土類原子は拡散していないと解釈できた。その様子を模式的に示したのが図 2 である。

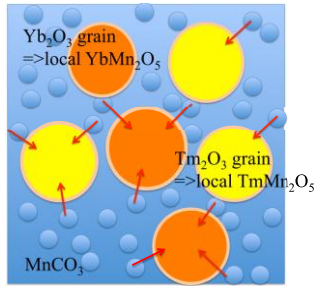


図 2

そこで、均一な相にするためにフラックス法で単結晶を作製した。組成比を中性子回折で調べる必要があったが、日本の中性子は止まった状態であったので韓国 HANARO の 2DPSD を用いて構造解析を行った。この装置が実用的に使用できるようにするために、HANARO で開発実験も多数行った。図 3 は組成として 50% ずつ混ぜたものの構造解析での構造因子 F の二乗を実験値と計算値とで比較したものである。結果として組成は $0.51(2)$ と求まり、予定通りの単結晶が出来ていることが分かった。信頼度因子も $R(F2)=8.3\%$ と十分実用に耐えるレベルでの実験となった。なお、測定に掛かった時間は 24 時間の測定 2 セットであり、大幅な時間短縮が実現している。

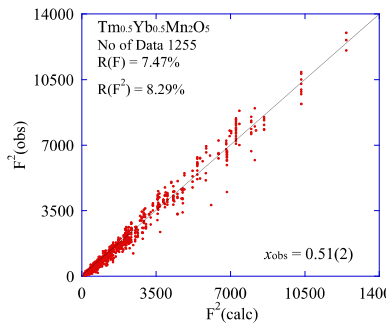


図 3

作製した $(\text{TmYb})\text{Mn}_2\text{O}_5$ の 3 種類の単結晶で構造解析し、組成温度相図を作成した。結果を図 4 に示す。一番面白い、磁気整合強誘電相が消える組成が想像以上に Yb よりであることが分かり、今回の研究では完結していないが、どのあたりかはこれで明確となった。

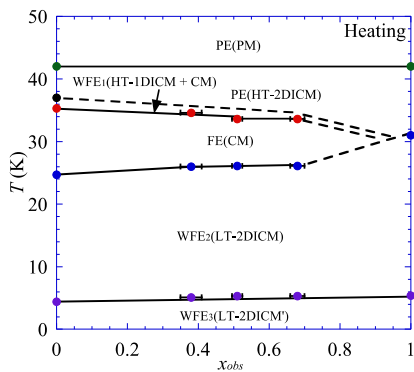


図 4

次の研究成果として、 EuMn_2O_5 の磁気構造研究を示す。これまで行ってきた RMn_2O_5 系では磁気伝搬ベクトルは $q_M=(1/2, 0, 1/4)$ であったが、 EuMn_2O_5 では $q_M=(1/2, 0, 1/3)$ であることが報告されている。図 5 に常圧での磁気伝搬ベクトルの温度変化を示す。次に、高圧下で中性子回折実験が出来るように装置開発を行い、高圧低温での磁気伝搬ベクトルを求めた。その結果、図 6 に示すように $q_M=(1/2, 0, 1/3)$ から $q_M=(1/2, 0, 1/2)$ に変化していることが分かった。この $q_M=(1/2, 0, 1/2)$ の磁気伝搬ベクトルは BiMn_2O_5 において報告されていたのが唯一の例である。

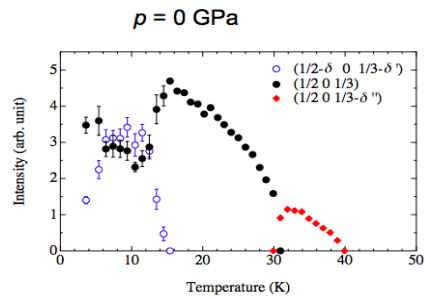


図 5

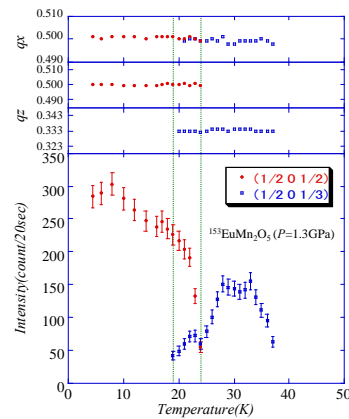


図 6

この高圧の相転移に対応して、巨視的な物性量である誘電率と電気分極の圧力温度依存性を調べた。図 7 がその結果であり、低圧では電気分極が減少する中間相 (X 相) が存在することも判明した。

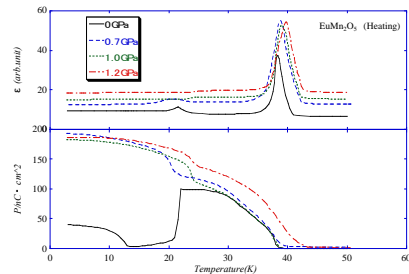


図 7

これらの結果を相図としてまとめると図 8 のようになる。相境界の決定は誘電率と電気分極測定によるものである。

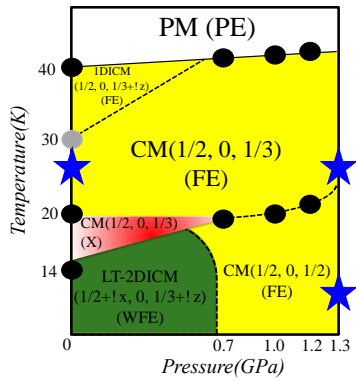


図 8

まず、我々は常圧低温の磁気構造を 4 軸回折装置 FONDER で求めた。高压低温での磁気構造解析は、日本で中性子の実験が出来なくなったので、HANARO の 4 軸回折装置を使用して行った。磁気構造解析を行った温度圧力は、図 8 の★印のところである。得られた 1.3GPa, 26K の磁気構造を図 9 に示す。これは、高压の $q_M=(1/2, 0, 1/3)$ の相での磁気構造であり、サイクロイド構造をしていて、P//b を誘起する磁気構造である。

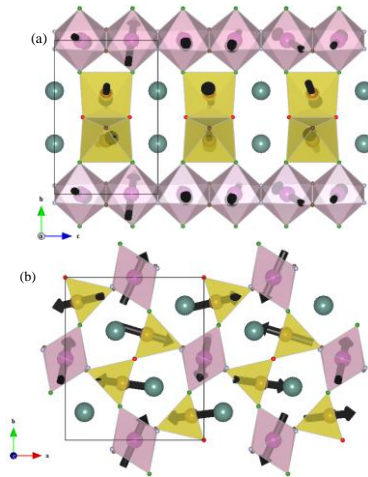


図 9

磁気構造の特徴を見やすくするために、磁気モーメントの成分 M_x, M_y, M_z の z 方向への変化の様子を図 10 と図 11 に示した。図 10 は $q_M=(1/2, 0, 1/3)$ の高压相、図 11 は $q_M=(1/2, 0, 1/2)$ の高压相での Mn^{4+} 原子の結果である。

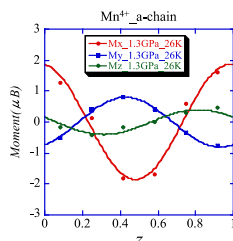


図 10

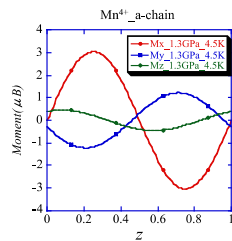


図 11

共に、サイクロイド構造をしていることが分かる。理論と比較すれば、P//b の起源となり得るものである。

今回開発した 2DPSD を磁気構造解析に応用するために $EuMn_2O_5$ の常圧強誘電相での磁気反射測定を行った。測定時間は一つの温度で 360° 回転させて 20 時間で、全ての \pm (HKL) 反射を測定した。これは、4 軸回折装置に限られた数の反射のみを測定しているのと大きく違う。実験データを解析した結果、測定時間が 20 時間では弱い磁気反射に対しては短すぎることも分かったが、磁気構造解析には成功した。

結果を図 12 に示す。比較のために 4 軸回折装置で得た常圧での磁気構造解析結果を図 13 に示す。4 軸回折装置のデータと比較すると精度はまだ劣るが、十分実用に耐えているデータである。比較すると y 軸方向の磁気モーメント成分 M_y が 2DPSD でとった結果では小さくなっているが、まだクライオスタットの温度校正など検討事項も多いので、最終結論ではない。

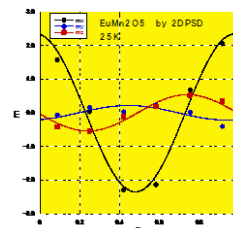


図 12

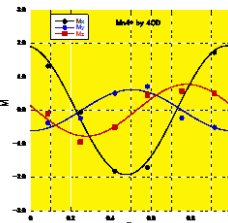


図 13

次に、2DPSD を用いた 17K での結果を図 14 に示す。図 7 の P//b が小さくなっている X 相では M_y と M_z でサイクロイド磁気構造をとっておらず、これが P//b の電気分極が消失する起源であることが分かった。

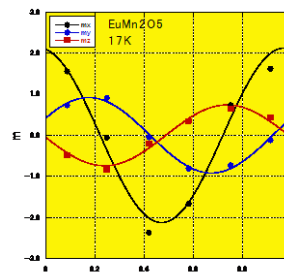


図 14

最後に放射光で測定した YMn_2O_5 の強誘電相の空間群に関して説明する。強誘電相では $q_M=(1/2, 0, 1/4)$ の磁気秩序に対応して $q_L=(0, 0, 1/2)$ の磁歪が発生して $axbxc$ の格子となる。従来の構造解析ではこの知識なしに行っているものばかりであった。さらに、強誘電秩序に伴い $q=0$ にも秩序変数が生じる。この $q=0$ の秩序変数を測定するのが多重反射の影響で大変困難である。我々は、以前 SPring-8 で測定したが、「偶然」多重反射の

影響が入っていないと考えられた数点の Bragg 反射で空間群を決定した。今回、Photon Factory を使用して、多重反射回避プログラムと様々な波長での測定を組み合わせ、信頼度が高い消滅則のデータを得た。その結果、空間群は $axbx2c$ の格子で $Pb2_m$ と決定した。構造解析の実施には、多数の Bragg 反射測定が必要であり、継続的な実験が必要である。

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 7 件)

1. M. Fukunaga and Y. Noda, Measurement of complicated temperature-dependent polarization of multiferroic $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ 査読有り J. Phys.: Conf. Ser. **320** (2011) 012090(1-6).
2. M. FUKUNAGA, Y. SAKAMOTO, H. KIMURA, and Y. NODA, Magnetic Phase Transitions and Magnetic-Field-Induced Polarization Flops in Multiferroic YbMn_2O_5 査読有り J. Phys. Soc. Jpn **80**(No.1) (2011)014705 (1-5).
3. M. Fukunaga and Y. Noda, Classification and Interpretation of the Polarization of Multiferroic $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ 査読有り J. Phys. Soc. Jpn **79**(No.5) (2010) 054705(1-5).
4. 有馬孝尚、木村宏之, マルチフェロイック $R\text{MnO}_3$ および $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ の磁気構造の解析 査読無し ISOTOPES 誌 **59**(No.8) (2010) 519-527.
5. 野田幸男, 中性子と X 線回折を使用した構造物性研究 査読無し 日本中性子科学会波紋 **20**(No.3) (2010) 212-222.
6. M. Fukunaga, Y. Sakamoto, H. Kimura, Y. Noda, N. Abe, K. Taniguchi, T. Arima, S. Wakimoto, M. Takeda, K. Kakurai, and K. Kohn, Magnetic-Field-Induced Polarization Flop in Multiferroic TmMn_2O_5 査読有り Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 077204(1-4).
7. 木村宏之、福永 守、野田幸男、近桂一郎, マルチフェロイック物質 $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{希土類, Bi, Y}$) の磁気誘起強誘電性とその磁場応答 査読無し 固体物理 **44** No.10(2009) 667-675.

[学会発表] (計 44 件)

1. 野田幸男, 石川喜久, 李彰熙, 金信愛, 文明國, 中性子大型湾曲二次元カウンターの構造解析への応用 II 日本物理学会 (2012.3.25) 25pCL-6 (関西学院大学) 日本物理学会概要集 Vol 67 No.1 p.1006.
2. 木村宏之, 中野隆裕, 堀尾哲, 坂倉輝俊, 野田幸男, 中尾朗子, 竹中康之, 岸本俊二, 中尾裕則, 村上洋一, マルチフェロイック物

質 YMn_2O_5 の磁気誘起強誘電相における原子変位 日本物理学会 (2012.3.24) 24pCL-4 (関西学院大学) 日本物理学会概要集 Vol 67 No.1 p.990.

3. M-K Moon, C-H Lee and Y. Noda, High performance neutron detectors for neutron science, [keynote lecture], The 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), OS20-1 abstract p107, 2011.11.23, Tsukuba, Japan
4. Y. Noda, Y. Ishikawa, C-H Lee, S-A Kim, and M-K Moon, Recent activity of the Large 2D-PSD for neutron single crystal structure analysis, The 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), PS3-037 abstract p466, 2011.11.23, Tsukuba, Japan
5. H. Kimura, S. Wakimoto, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, and K. Kakurai, Spontaneous reversal of ferroelectric polarization induced by a memory effect of spin chirality, [Invited talk], The 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), OS10-2 abstract p68, 2011.11.22, Tsukuba, Japan
6. 藤山聖, 木村宏之, 野田幸男, 平賀晴弘, 野島勉, マルチフェロイック物質 YMn_2O_5 の高圧下における結晶・磁気構造解析 日本物理学会概要集 (2011.9.22) (富山大学) Vol 66 No.2 p.982. 22aJA-1
7. Y. Noda, Y. Ishikawa, C-H Lee, S-A Kim, M-K Moon, Large 2D-PSD for neutron single crystal structure analysis, XXII Congress and General Assembly, International Union of Crystallography, Madrid, Spain, 2011.8.27
8. H. Kimura, S. Wakimoto, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, M. Takeda, K. Kakurai, H. Hiraka, Neutron diffraction study of substitution effect of non-magnetic Ga for Mn on Multiferroic property in YMn_2O_5 , 5th EUROPEAN CONFERENCE ON NEUTRON SCATTERING (ECNS2011), Prague, Czech Republic, 2011.7.21.
9. S. Wakimoto, H. Kimura, M. Fukunaga, Y. Sakamoto, K. Kakurai, Y. Noda, Magnetic chirality and electric polarization in multiferroic YMn_2O_5 , The workshop on "Spin Chirality and Dzyaloshinskii-Moriya Interaction", St.-Petersburg Russia, 2011.5.26.
10. M. Fukunaga and Y. Noda, Measurement of complicated temperature-dependent polarization of multiferroic $R\text{Mn}_2\text{O}_5$, International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), Sendai Japan, 2011.1.11.

11. Y. Noda, The Validity of Neutron Magnetic and Crystal Structure Analysis Using Single Crystals on Material Science, [Invited talk], Advanced structure analysis and characterization of ceramic materials (ICC3), Osaka Japan, 2010.11.16
12. Y. Noda, Which Is Major Player, S · S or S x S, in the Ferroelectricity of RMn₂O₅?, [Plenary talk], The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08), Egret Himeji, Himeji, Japan 2010.8.4, PL-01
13. Y. Noda, Coexisting of Two Different Mechanisms of Ferroelectricity in Multiferroic RMn₂O₅, [Invited talk], The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), 2010.6.23 Suzukake-Hall, Suzukakedai-campus, Tokyo Institute of Technology, Yokohama Japan, 1a-12
14. 野田幸男, 中性子とX線4軸回折装置を使用した構造物性研究, 日本中性子科学会 (2009.12.9) (いばらき量子ビーム研究センター) [学会賞受賞講演]
15. 野田幸男, 石川喜久、李彰熙、金信愛、文明國, 中性子単結晶構造解析のための新しい大型湾曲二次元カウンター, 日本結晶学会概要集 (2009.12.6) (関西学院大学) 0A-II-02 P35
16. Y. Noda, C-H. Lee, M-K. Moon, S-A. Kim, Y. Ishikawa, H. Kimura and R. Kiyonagi, Development and Application of Neutron 2D-Counter for Crystal and Magnetic Structure Analysis, AsCA09, Beijing China, 2009.10.23.
17. H. Kimura, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, N. Abe, K. Taniguchi, T. Arima, S. Wakimoto and K. Kakurai, Electric Polarization Flop and Magnetic Phase Transition induced by Magnetic Field in Multiferroic RMn₂O₅ (R = Tm, Yb), AsCA09, Beijing China, 2009.10.25.
18. Y. Sakamoto, H. Kimura, S. Horio, A. Fey, M. Fukunaga, R. Kiyonagi, Y. Noda, and H. Haruhiro, Magnetic and Dielectric Property in Multiferroic YMn⁴⁺(Mn_{1-x}Ga_x)³⁺O₅, AsCA09, Beijing China, 2009.10.25.
19. 坂本勇馬, 木村宏之, 堀尾哲, Arno Fey, 福永守, 野田幸男, 平賀晴弘, マルチフェロイック物質YMn⁴⁺(Mn_{1-x}Ga_x)³⁺O₅における磁性と誘電性のGa置換効果, 日本物理学会概要集 (2009.9.28) (熊本大学) Vol 64 No .2 p. 28aYJ-10
20. 福永守, 野田幸男, マルチフェロイックRMn₂O₅系の分極データの分類と解釈, 日本物理学会概要集 (2009.9.28) (熊本大学) Vol 64 No .2 p.890. 28aYJ-11

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 幸男 (NODA YUKIO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 80127274

(2) 研究分担者

木村 宏之 (KIMURA HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 50312658

(3) 連携研究者

()

研究者番号: