

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750069

研究課題名（和文） 超高压下における交換反応及び水熱反応を利用した新奇磁性強誘電体の開発

研究課題名（英文） Synthesis of novel magnetic ferroelectrics under high pressure with the use of ion exchange and hydrothermal reactions

研究代表者 石渡 晋太郎 (ISHIWATA SHINTARO)

東京大学・大学院工学系研究科・特任准教授

研究者番号：00525355

研究成果の概要（和文）： $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  及び  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  の常圧相の単結晶を高圧処理することで、誘電損失の少ないペロブスカイト相の多結晶を得ることに成功し、 $\text{RMnO}_3$  の電気磁気相図の全容を明らかにした。さらに  $E$  型反強磁性相の分極の磁場応答は、らせん磁性相に近い領域で大幅に増大することを見いだした。また、高圧下水熱反応を利用することで、ペロブスカイト型  $\text{YMnO}_3$  の結晶を育成し、磁性誘起強誘電相における強誘電的格子変位を放射光 X 線を用いて観測することに初めて成功した。

研究成果の概要（英文）： We have succeeded in obtaining high-quality polycrystalline samples of perovskite  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  by a high pressure technique with using single crystalline precursors of the ambient pressure phase. Complete multiferroic phase diagram of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  was established. Furthermore, we have found that the magnetoelectric response is enhanced near the bicritical phase boundary. Single crystals of perovskite  $\text{YMnO}_3$  were successfully grown under high pressure with a quasi hydrothermal condition. By using a synchrotron x-ray, we have observed for the first time ferroelectric lattice displacement driven by a magnetic order in  $\text{YMnO}_3$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：マルチフェロイクス、ペロブスカイト型マンガン酸化物、高圧合成、電気磁気効果、放射光 X 線回折

## 1. 研究開始当初の背景

磁性と強誘電性を併せもつマルチフェロイクスに関する研究は、2003 年にペロブスカイト型酸化物  $\text{TbMnO}_3$  において発見されたらせん磁性誘起の強誘電分極が発端となり、ここ数年で大きな進展が見られた。特にサイク

ロイド型らせん磁性に誘起された分極を示すマルチフェロイクスは多数報告され、スピンの流やジャロシンスキー・守谷相互作用に基づいた強誘電性発現のメカニズムの構築が進められた。磁性誘起マルチフェロイクスのなかでも、ペロブスカイト型  $\text{RMnO}_3$  ( $R$ :

希土類金属)はRイオンの種類によってその物性を系統的に制御可能であるため、盛んに研究されてきた。RがGdよりも小さくDyと同じか大きい場合はサイクロイド型らせん磁性を示すが、RがDyよりも小さくなるとE型反強磁性転移を示すようになり、交換歪みによる巨大な分極を生じることが指摘されている。しかしながら、それらは高压安定相であるため良質な試料を得ることが困難であり詳細な研究は遅れていた。特に単結晶を用いた研究は行われていなかった。

## 2. 研究の目的

(1)本研究は超高压下(〜8万気圧(固体圧)、〜数百気圧(気体圧))における交換反応・水熱反応・酸化還元反応を利用し、フラストレーションに起因した長周期磁気構造をもつ磁性強誘電体の合成及び単結晶試料育成を行うこと、さらにその電気磁気特性を調べることを目的とする。

(2)特にペロブスカイト型  $R\text{MnO}_3$  が様々な磁気相を示すことに着目し、これまで研究が遅れていたE型反強磁性相を含むマルチフェロイック相の全容解明、さらには放射光X線を用いた精密構造解析による磁性誘起強誘電分極のメカニズム解明を目指した。

## 3. 研究の方法

(1) まずはじめに浮遊帯域熔融法を用いて  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  と  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  の常圧相の単結晶を作製し、それらをキュービックアンビル型高压発生装置を用いて5万気圧以上の压力下で熱処理することで、誘電損失の少ない高压相(ペロブスカイト相)の多結晶を得た。得られた試料はX線回折による相同定を行った後、詳細な磁気・誘電測定を行った。

(2)  $\text{YMnO}_3$  に関しては、常圧相にわずかな水を加えたものをPtカプセルに封入し、5万気圧1280~1100°Cの条件で処理することで、単結晶育成を行った。得られた試料に対しては、ラウエを用いた結晶方位の確認を行った後、磁化測定及び誘電率・分極測定を行った。

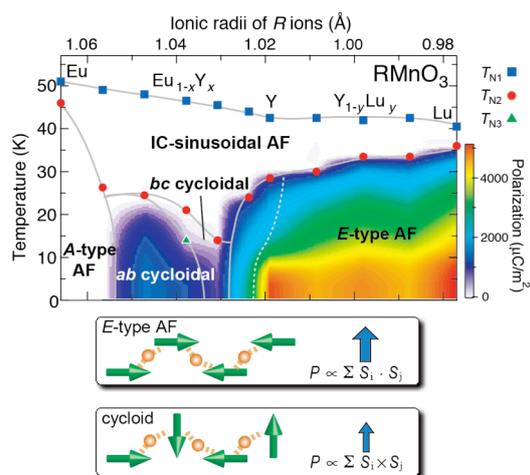
(3) SPring8のBL02B1ラインにて)  $\text{YMnO}_3$  単結晶の放射光X線回折実験を行い、常誘電相及び強誘電相の精密構造解析を行った。

## 4. 研究成果

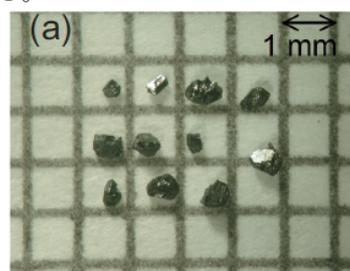
(1) 初年度は一連のペロブスカイト型マンガニ化合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  と  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  の高压合成を行い、2種類のサイクロイド型らせ

ん磁性相とE型反強磁性相を含む電気磁気相図の全容を解明した。E型反強磁性相における分極は、理論計算から得られた値より小さいものの、bcサイクロイド相における分極の10倍近い凡そ  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり、Rの大きさにほとんど依存しないことが明らかとなった。

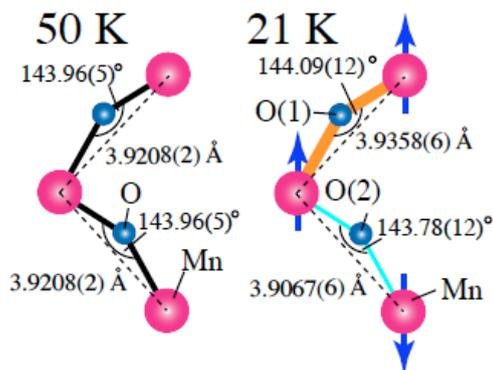
(2) E型反強磁性相の分極の磁場応答は、らせん磁性相に近い領域で大幅に増大することを見いだした。これは、らせん磁性相とE型反強磁性相が1次転移によって隔てられており、相境界近傍では2相が競合・共存していることを反映したものであると考えられる。



(3) 最終年度は、5.5万気圧の高压下において作りだされた水熱的な環境を用いることで、ペロブスカイト型  $\text{YMnO}_3$  の単結晶(最大0.6mm角)を育成することに初めて成功した。得られた単結晶を用いて磁化測定や誘電測定を行い、大きな磁気異方性や、a軸方向(空間群Pbnm)に生じる  $0.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  程度の大きな電気分極など、E型反強磁性相から期待される電気磁気特性及びその異方性を確認することに成功した。また、電気分極の外部磁場依存性から、わずかなサイクロイド反強磁性相が存在し、E型反強磁性相と拮抗していることが示唆された。このことは、初年度に見いだした  $\text{RMnO}_3$  の電気磁気相図において、 $\text{YMnO}_3$  がサイクロイド相とE型相の相境界近傍に位置していることに起因していると考えられる。



(4)単結晶を用いた放射光 X 線回折実験を行い、*E* 型反強磁性相において交換歪みに由来した  $10^{-3}$  Å 程度の非常に小さい原子変位を確認することに成功し、点電荷モデルから  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  という実験値に近い分極値を再現した。本研究は、磁性誘起の強誘電的原子変位を、放射光を用いて直接観測した初めての例であり、磁性誘起マルチフェロイクスにおける分極のメカニズムの解明、及び誘電特性の向上につながるものが期待される。



## 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 11 件)

- ① D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B. 掲載決定、査読有
- ② T. Kurumaji, S. Seki, S. Ishiwata, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, and Y. Tokura Phys. Rev. Lett. **106**, 167206 (2011). 査読有
- ③ H. Nakao, T. Murata, D. Bizen, Y. Murakami, K. Ohoyama, K. Yamada, S. Ishiwata, W. Kobayashi, and I. Terasaki J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 023711 (2011) 査読有
- ④ N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura Phys. Rev. B **83**, 064422 (2011). 査読有
- ⑤ S. Ishiwata, T. Nakano, I. Terasaki, Y. Uwatoko, H. Nakao, Y. Murakami, M. Takano Phys. Rev. B **83**, 020401(R) (2011). 査読有
- ⑥ X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura Nature Materials **10**, 106-109 (2011). 査読有
- ⑦ Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S.

Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, and Y. Tokura Phys. Rev. Lett. 105, 257201 (2010). 査読有

⑧ S. Seki, T. Kurumaji, S. Ishiwata, H. Matsui, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, T. Hasegawa, and Y. Tokura Phys. Rev. B **82**, 064424 (5 pages) (2010). 査読有

⑨ S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Phys. Rev. B, **81**, 174418 (2010) 査読有

⑩ S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **81**, 100411(R) (2010). 査読有

⑪ Y. Takahashi, S. Ishiwata, S. Miyahara, Y. Kaneko, N. Furukawa, Y. Taguchi, R. Shimano, and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **81**, 100413(R) (2010). 査読有

[学会発表] (計 6 件)

① S. Ishiwata, APS March Meeting 2011, 2011年3月21日

② S. Ishiwata, Y. Kaneko, M. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, 日本物理学会平成 22 年度秋季大会, 2010年9月24日

③ S. Ishiwata, D. Okuyama, H. Sakai, Y. Tokunaga, K. Sugimoto, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, 日本物理学会第 65 回年次大会 2010年3月21日

④ S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Flipper 2010 International Workshop on Single-Crystal Diffraction with Polarized Neutrons, Grenoble, 2010年1月26-30日

⑤ S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokunaga, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Onose, Y. Tokura 第 33 回日本磁気学会、長崎、2009年9月13日

⑥ S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Taguchi, Y. Tokura, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 International Conference on High Pressure Science and Technology, Tokyo, 2009年7月28日

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 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◇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

[http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata\\_lab/index.html](http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata_lab/index.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
( )

研究者番号：

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：