

## 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31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740244

研究課題名（和文） 高圧合成による単結晶を用いた電子ドーブ型マンガン酸化物の開拓

研究課題名（英文） Study of electron-doped manganite single crystals using high-pressure synthesis methods

研究代表者

酒井 英明 (SAKAI HIDEAKI)

独立行政法人理化学研究所・交差相関物質研究チーム・客員研究員

研究者番号：20534598

研究成果の概要（和文）：

高圧合成法を利用することにより、従来は未開拓であったマンガンの形式価数が4価近傍のペロブスカイト型マンガン酸化物の単結晶合成に成功した。元素の部分置換により系統的にキャリア数や格子定数を制御し、その新規物性を解明した。特に1%のキャリアにより、絶縁体-金属転移と磁気転移を制御できる新規磁性半導体を見出した。また格子定数を変化させることで、 $Mn^{4+}$ の磁性イオンが自発的に変位する強誘電転移を発見した。従来の磁性強誘電体に比べ2桁以上分極が大きく、スピントロニクスへの応用上、重要な物質群を開拓する結果となった。

研究成果の概要（英文）：

So far, there have been few studies on "electron-doped" manganites, the Mn valence of which is close to 4+. By using high-pressure synthesis methods, recently, we succeeded in synthesizing the single crystals of  $SrMnO_3$ , which is a parent compound with  $Mn^{4+}$  ions. In this project, by controlling the carrier number and/or lattice constant with partial substitution of Sr ions, we have revealed the overall features of electronic and lattice states for the electron-doped manganites. In particular, we have found a novel insulator-metal transition accompanied by a magnetic transition, which is controllable with 1% carrier doping. Furthermore, we have discovered a ferroelectric transition with off-center  $Mn^{4+}$  ions by substituting Sr ions with Ba ions. The ferroelectric properties are much nicer than those for the conventional multiferroic materials. These materials would be quite promising for future spintronic technology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：

強相関電子系、マンガン酸化物、高压合成法、磁性半導体、マルチフェロイック、軌道秩序、強誘電転移、ソフトフォノン

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、これまで超巨大磁気抵抗効果やマルチフェロイック特性を中心として、非常に精力的に研究されてきた。それらの物質の多くは、マンガンの形式価数が 3~3.5 の（正孔ドーブ型： $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3.5+}$ ）物質であり、正孔キャリア濃度やバンド幅を制御することにより、多彩な電子相の存在が明らかとなってきた。一方、マンガンの価数が 4 に近い物質（電子ドーブ型）は、ほとんど実験研究がなされてこなかった。最大の理由は、これらの物質の合成には高压（十万気圧以上）が必須で、単結晶はもちろん多結晶作製すら極めて困難であったからである。しかし、理論的には古くから注目されてきた。例えば、 $\text{Mn}^{4+}$ に少数の電子キャリアをドーブした系は、最も理想的な二重交換モデルを実現している。その基底状態では複雑な軌道・スピン秩序相の競合が予測され、未だ議論が尽きない。さらに近年では、格子定数を変化させることにより磁性イオン変位型の強誘電転移が生じることが理論的に予測された。これは従来とは全く異なる原理のマルチフェロイック物質となり得、分極の大きさも従来よりも 2 桁以上大きいと計算されたため、高い関心を集めていた。このように、 $\text{Mn}^{4+}$ 近傍の電子ドーブ型マンガン酸化物の実験的な研究が急務と考えられ、新しいスピントロニクス材料として大きな期待が寄せられていた。

### 2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究は電子ドーブ領域のマンガン酸化物の開拓とその新規物性の解明を目的とした。特に申請に先駆けて、研究代表者らは浮遊帯溶解法と高压合成法を組み合わせた新たな単結晶作製方法を開発し、世界で初めてマンガン 4 価の巨大単結晶 ( $\text{SrMnO}_3$ ) の作製に成功していた。この独自の合成方法を利用することにより、キャリア数やバンド幅、格子定数を系統的に制御した単結晶群を作製することができるという考えに至った。具体的には次の 2 つのテーマを中心に研究を進めてきた。

a) 電子ドーブ効果の解明と新規磁性半導体の開拓

b) 磁性イオン変位型磁性強誘電体の探索

以下では、それぞれのテーマについて研究の方法・成果を説明する。

### 3. 研究の方法

a) 結晶構造が最も単純な立方晶  $\text{SrMnO}_3$  単結晶における電子ドーブ効果を調べた。本系は理論的に盛んに研究されてきた理想的な二重交換モデルを実現する系であり、その電子・格子相図を全貌解明することを目指した。電子ドーブは  $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{La}^{3+}$  や  $\text{Ce}^{4+}$  により化学的に部分置換することで可能となる。電子濃度を 1% の濃度で精密に変化させた単結晶群を作製し、磁性、輸送、熱力学特性を系統的に測定した。また軌道や格子構造を詳細に解明するために、KEK と Spring8 にて放射光エックス線を利用した粉末、単結晶回折実験を行った。

b) 立方晶  $\text{SrMnO}_3$  を起点とし、 $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{Ba}^{2+}$  で部分置換することにより、格子定数を増大させた単結晶 ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ) を作製した。強誘電転移の有無を明らかにするために、誘電率、電気分極、磁性、および結晶格子の温度変化を系統的に測定し、Ba ドープ量に対する磁気・誘電性の変化を明らかにした。さらに、強誘電転移に向かうソフトフォノンや格子ダイナミクスを明らかにするため、遠赤外測

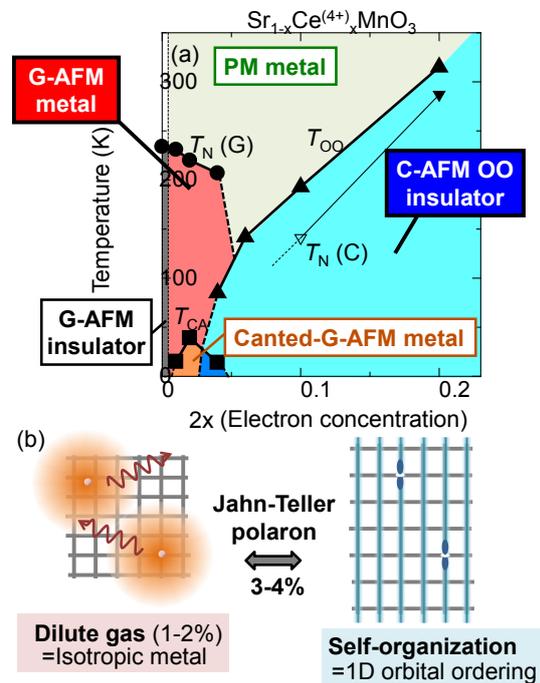


図 1: (a)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) の電子相図。 $T_N(\text{G})$ ,  $T_N(\text{C})$ ,  $T_{00}$ ,  $T_{\text{CA}}$  は各々、G 型反強磁性相、C 型反強磁性相、軌道秩序相、キャン型反強磁性相への転移温度を示す。(b) 反強磁性金属と軌道秩序絶縁体の競合状態の概念図。

定と非弾性エックス線散乱 (Spring8) の系統的な測定も行った。

#### 4. 研究成果

a) 母物質である  $\text{SrMnO}_3$  は G 型反強磁性モット絶縁体であるが、キャリアをわずか 1% ドープすると、全温度領域で金属状態となる (図 1(a) G-AFM metal に対応)。比熱や熱電係数などの測定の結果、この金属相の有効質量はバンド計算による値よりも約 20 倍も重いことがわかった。キャリアが少数であることを考慮すると、強い電子-格子相互作用によりポーラロン状態を形成していると推察される。さらにキャリアのドーピング量を増加させ 4% に達すると、基底状態は絶縁体へ転移する。粉末エックス線回折の結果より、絶縁体転移に伴い  $c$  軸が伸長することが観測され、 $3z^2-r^2$  軌道が秩序していることがわかった。これはヤーン・テラー効果のエネルギー利得により、

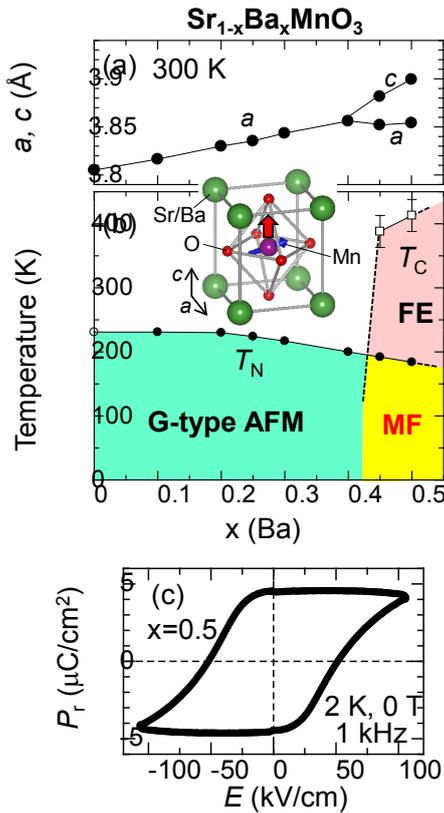


図 2: ペロブスカイト型  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  の (a) 格子定数 (300 K)、(b) 電気磁気相図。  $x \geq 0.45$  では Mn イオンが中心から変位した強誘電 (FE) 状態において G 型反強磁相 (G-AFM) へ転移し、マルチフェロイック (MF) 状態となる。挿入図はペロブスカイト型結晶構造における原子変位とスピンの概念図。(b) 強誘電ヒステリシス曲線。

ポーラロン金属が自己組織化したと解釈できる。このように軌道縮退した二重交換系では、非常に低キャリア濃度領域において、ポーロンの遍歴と組織化の競合状態が形成されていることが明らかとなった。

応用上の観点からは、4%以下のキャリア濃度で、金属-絶縁体、強磁性-反強磁性転移を制御できるため、新規磁性半導体として大変興味深い。また  $\text{SrMnO}_3$  の誘電率は 100 以上と非常に高く、1%なる少数のキャリアでも金属伝導を示す。室温での熱電係数は  $-270 \mu\text{V}/\text{K}$  と非常に大きいため、格子欠陥やキャリア数を最適化することにより、熱電材料としても有望と予想される。

b) 図 2(b)に示すように Ba ドープ量 ( $x$ ) の増加に伴い格子定数は単調増加する。 $x=0.45$  近傍において立方晶-正方晶転移が生じ、強誘電状態となることを発見した。強誘電転移温度  $T_C$  は  $x \geq 0.45$  では 400 K 以上であり室温を超える [図 2(b)]。電気分極の大きさは、正方晶の双晶状態で  $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (2 K) であり、単ドメインならば  $\text{BaTiO}_3$  に匹敵する。 $T_C$  よりも低温に位置する反強磁性転移温度

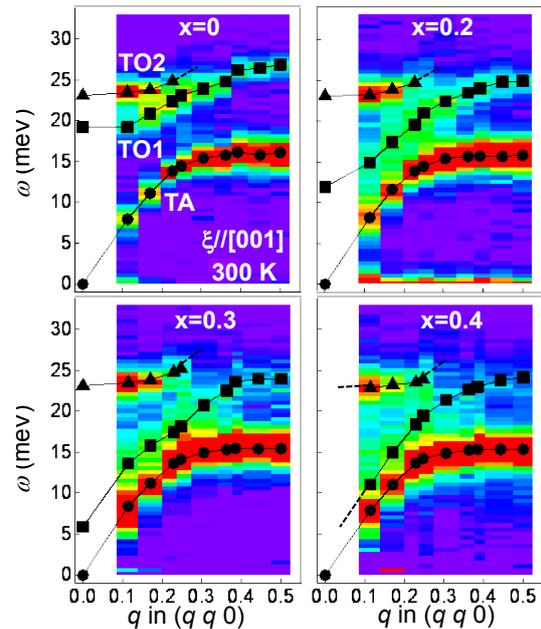


図 3: 常誘電  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) におけるフォノンの分散関係 (基本反射 005 周辺での非弾性エックス線散乱スペクトル, 室温)。フォノンの分極ベクトル  $\xi$  は [001] 方向。エネルギーの低い順に TA (横音響) モード、T01 (横光学 1) モード、T02 (横光学 2) モードに対応。T01 モードのみが Ba の増加に伴い、運動量空間の広範囲にわたってソフト化する。

( $T_0$ ) 以下においてマルチフェロイック相 [図 2(b) の MF 相に対応] となる。特に強誘電性格子歪 ( $c/a$ ) が、スピン秩序により約 70% も減少することが明らかとなった。これは、強誘電分極が  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  以上変化していると思積もることができる。磁場により  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  サイズの分極を制御できる、巨大な電気磁気効果を実証する結果となった。

図 3 には常誘電相の  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  におけるフォノンの分散関係 (非弾性エックス線散乱スペクトル) を示す。強誘電転移に近づくにつれて、横光学モード T01 が著しくソフト化することがわかる。さらに、このソフトモードがスピン秩序により 50% 以上もハード化する様子が観測された。この変化は誘電率の変化に対応しているとみなすことができ常誘電相においても巨大なスピン-フォノン結合が明らかとなった。

本研究では、これまで経験的に存在し得ないとされてきた磁性イオン変位型強誘電体の発見に至った。本物質系は、従来のマルチフェロイック物質よりも 2 桁程度大きい分極を室温で有し、その電気磁気効果も極めて大きい。実用的にも大変期待できる新しい種類のマルチフェロイック物質を開拓する結果となった。

## 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 5 件)

- ① Taguchi Y, Sakai H, Okuyama D, Ishiwata S, Fujioka J, Fukuda T, Hashizume D, Kagawa F, Takahashi Y, Shimano R, Tokunaga Y, Kaneko Y, Nakao A, Nakao H, Murakami Y, Sugimoto K, Takata M, Yamauchi K, Picozzi S, Baron A. Q. R, Arima T, and Tokura Y, "Emergent phenomena in perovskite-type manganites", *Physica B*, 査読有, vol. 407, 2012, pp1685-1688
- ② Okuyama D, Ishiwata S, Takahashi Y, Yamauchi S, Picozzi S, Sugimoto K, Sakai H, Takata M, Shimano R, Taguchi Y, Arima T, and Tokura Y, "Magnetically driven ferroelectric atomic displacements in orthorhombic  $\text{YMnO}_3$ ", *Phys. Rev. B* 査読有, vol. 84, 2011, pp. 054440
- ③ Suzuki T, Sakai H, Taguchi Y, and Tokura Y, "Thermoelectric Properties of Electron-Doped  $\text{SrMnO}_3$  Single Crystals with Perovskite Structure", *Journal of Electronic Materials*, 査

読有, 2011, DOI: 10.1007/s11664-011-1860-1

- ④ Sakai H, Fujioka J, Fukuda T, Okuyama D, Hashizume D, Kagawa F, Nakao H, Murakami Y, Arima T, Baron A. Q. R, Taguchi Y, and Tokura Y, "Displacement-type ferroelectricity with off-center magnetic ions in perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* 査読有, vol. 107, 2011, pp. 137601
- ⑤ Sakai H, Ishiwata S, Okuyama D, Nakao H, Nakao A, Murakami Y, Taguchi Y, Tokura Y, "Electron doping in the cubic perovskite  $\text{SrMnO}_3$ : Isotropic metal versus chainlike ordering of Jahn-Teller polarons", *Phys. Rev. B*, 査読有, vol. 82, 2010, pp. 180409(R)

[学会発表] (計 13 件)

- ① 酒井英明 他, "B サイト変位型マルチフェロイックス  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  のソフトモードダイナミクスに現れた巨大な磁性と誘電性の結合", 日本物理学会 第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 兵庫、日本
- ② Sakai H. *et al.*, "Displacement-type ferroelectric transition with magnetic Mn ions in perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ", APS March Meeting 2012, 2012 年 2 月 29 日, ボストン、米国
- ③ J. Bruin, 酒井英明 他, "Competition between quantum criticality and Fermi liquid behavior revealed by transport measurements in ultrapure  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ", APS March Meeting 2012, 2012 年 2 月 29 日, ボストン、米国
- ④ 鈴木健士、酒井英明 他, "ペロブスカイト型  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  単結晶における熱電特性", 日本物理学会 秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山、日本
- ⑤ 酒井英明 他, "磁氣的 B サイトイオンの変位を伴った磁性強誘電体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  における電気磁気相関", 日本物理学会 秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山、日本
- ⑥ Sakai H. *et al.*, "Soft Phonon Mode and Ferroelectric Transition with Off-Center Magnetic Ions in Perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ", SCES 2011, 2011 年 9 月 2 日, ケンブリッジ、英国
- ⑦ 田口康二郎、酒井英明 他, "Emergent Phenomena in Perovskite-type Manganites", International School and Workshop on Electronic Crystals (ECRYS-2011), 2011 年 8 月 22 日, コル

シカ、フランス

- ⑧ 酒井英明 他, "反強磁性モット絶縁体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  における量子常誘電-強誘電転移", 日本物理学会第 65 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟、日本
- ⑨ 酒井英明 他, "(Sr, Ce)MnO<sub>3</sub> の一次元的軌道鎖における電荷秩序", 構造物性研究センター研究会, 2011 年 2 月 14 日, つくば、日本
- ⑩ Sakai H. *et al.*, "Ferroelectricity with  $\text{Mn}^{4+}$  displacement in antiferromagnetic Mott insulator  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ", The 3rd APCTP workshop on multiferroics, 2011 年 1 月 19 日, 東京、日本
- ⑪ Sakai H. *et al.*, "Charge modulation in a one-dimensional orbital chain in electron-doped cubic  $\text{SrMnO}_3$ ", IMSS Symposium 2010, 2010 年 12 月 7 日, つくば、日本
- ⑫ Sakai H. *et al.*, "Self-organization and metallic conduction of Jahn-Teller polarons in electron-doped cubic  $\text{SrMnO}_3$  crystals", Opening Symposium of QS2C Theory Forum, 2010 年 9 月 27 日, 和光、日本
- ⑬ Sakai H., "Critical-state Jahn-Teller polarons in electron-doped cubic  $\text{SrMnO}_3$ : isotropic metal versus chainlike ordering", Workshop on Emergent Quantum States in Complex Correlated Matter, 2010 年 8 月 23 日, ドレスデン、ドイツ

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: マンガン酸化物、マンガン酸化物を備える強誘電体メモリ素子、および強誘電体メモリ装置

発明者: 酒井英明、田口康二郎、十倉好紀

権利者: 同上

種類: 特願

番号: 2011-157084 号

出願年月日: 2011 年 7 月 15 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 英明 (SAKAI HIDEAKI)

独立行政法人理化学研究所・交差相関物質研究チーム・客員研究員

研究者番号: 20534598