

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740239

研究課題名（和文）マルチフェロイクスにおける結晶・電気・磁気ドメインの微視的物性と可視化

研究課題名（英文）Microscopic physical properties and visualization of the crystallographic, electric, and magnetic domains in multiferroics

研究代表者

浅香 透 (ASAKA TORU)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：80525973

研究成果の概要（和文）：温度変化、磁場変化、電場変化の下、マルチフェロイクスおよび関連物質の結晶、電気、磁気ドメインのその場観察を透過型電子顕微鏡法により行った。室温でマルチフェロイクス物性を示すヘキサゴナルフェライトについて、らせん磁気秩序に起因したと考えられる変調構造を見出した。また新しいドメイン観察手法の開発を行った。加えて、二重ペロブスカイトコバルト酸化物について、上記手法を応用することで温度変化および磁場変化での結晶構造相転移を見出した。

研究成果の概要（英文）：Crystallographic, electric, and magnetic domain structures in multiferroics and the related materials were investigated by *in situ* TEM with changing temperature, magnetic field, and electric one. We found a modulated structure, which is related to the helical magnetic structure, in a hexaferrite which exhibits magnetoelectric properties at room temperature. We developed a new method of observation of the domain structures. By adopting the *in situ* observation methods, we found temperature- and magnetic-field- induced structural phase transitions in a double perovskite cobaltate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：誘電体・マルチフェロイクス・磁性体・電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

二つ以上の“強 (ferro-)”的な性質、例えば強磁性と強誘電性が共存し、それらが強く相互作用している系—いわゆるマルチフェロイクス (multiferroics)—が最近基礎、応用の両面から注目を集めている。(反)強磁性と強誘電性を同時に有する物質はまれであり、それらのマクロスコピックおよびミクロスコピックでの振舞いや相互作用、物性発現機構などは交差相関の物理として興味深い。さらにマルチフェロイクスでは電場による磁性の操作、磁場による電気分極の操作が可能であり、その応用も期待される。こ

のようなマルチフェロイクスに対して、これまでバルク物性の研究については多くなされているが、微視的物性評価という観点での研究は少ない。また、マルチフェロイクスでは磁壁が強誘電ドメイン壁になりうるなど、磁性ドメインと強誘電ドメインの相互作用が存在し物性に大きく影響している。実際、光学顕微鏡やプローブ顕微鏡により強誘電および磁性ドメインの直接（実空間）観察がなされており、ドメイン間の「絡み合い」など重要な知見が得られている。しかしながら、それらの観察はマイクロメートルやサブマイクロメートルスケールでのものであり、

相互作用の詳細を解析できるナノメートルスケールでの観察については報告がない。

## 2. 研究の目的

本研究ではマルチフェロイクスの強誘電状態での結晶構造的(変調構造・欠陥構造)、電氣的(強誘電)、磁氣的(磁性)ドメインの外場下での挙動を明らかにするために、透過型電子顕微鏡法により温度変化、磁場変化、電場変化の下、それらドメイン構造のその場観察を行う。同時にナノメートルスケールでのドメイン観察技法を開発し、最終目標として、マルチフェロイクスの微視的物性をナノメートルスケールでその場直接観察を行う。以上によりマルチフェロイクスの交差相関物性をミクロスコピックな観点から理解する。

## 3. 研究の方法

マルチフェロイクス(六方晶フェライトおよびマンガン酸ビスマス)の結晶学的・強誘電・磁性ドメイン構造を温度変化、磁場・電場変化その場観察することにより、それらの相互作用を調べた。これらドメインの観察には電子回折法、暗視野法、ローレンツ顕微鏡法を用いた。

ナノメートルスケールでドメイン構造および物性を定量的に解析するために走査電子線回折法による強誘電・強磁性ドメインの観察手法の開発を行った。また、冷却実験が可能な電場印加その場観察用試料の作製を行った。さらにこれら観察手法を温度変化、磁場変化、電場変化の下でその場観察に応用した。

また、関連研究として二重ペロブスカイトコバルト酸化物について、上記観察手法を応用することで温度変化および磁場変化その場電子回折実験を行った。

## 4. 研究成果

室温弱磁場で電気磁気効果を示すZ型六方晶フェライト( $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{41}$ )について、らせん磁気秩序に関係した結晶構造の対称性の低下を見出した。Z型六方晶フェライトは室温で六方晶系( $P6_3/mmc$ )の結晶構造をもつとされてきたが、ゼロ磁場での電子回折実験の結果、 $P6_3/mmc$ では禁制反射に当たる位置に回折スポットが観測された。精密に構造解析を行うことにより本系では六方晶から斜方晶への対称性の低下が起きていることが明らかになった。この対称性の低下は無磁場から1T程度までの比較的低磁場で現れ、2T程度の磁場では六方晶へ対称性が上昇することが分かった。また、ゼロ磁場においても斜方晶相は室温から400K程度までの温度域で現れ、それより高温では六方晶相へ構造相転移することがわかった。以上のことから観測された対称性の低下は本系が示すらせん

磁気構造がその起因として考えられた。つまり、この対称性の低下は本系で観測される電気磁気効果に関係すると考えられる。

この対称性の低下による結晶学的ドメインの観察を試みた結果、明瞭なドメイン境界は存在せず、系全体にわたって均一に対称性の低下が生じていることが分かった。しかしながら、低磁場での観察において、斜方晶への低下に起因すると考えられる双晶構造を観測した。これに加えて、らせん磁気秩序による磁気ドメインの観察に成功し、ドメインおよびドメイン壁の磁化状態の解析を行った(図1)。解析結果から、ドメイン壁ではらせん磁気秩序を保ちながら、ブロッホ型の磁壁構造をもつというモデルを提案した。

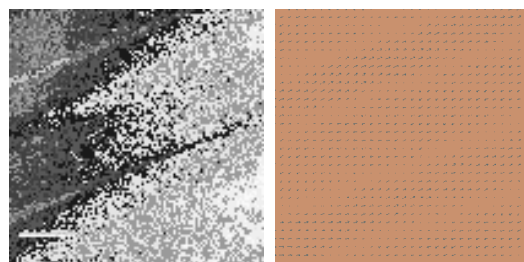


図1  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{41}$  の (a) ローレンツ電子顕微鏡像と (b) 強度輸送方程式法により算出した局所磁化マップ。(a)での明、暗線は磁壁に対応する。(b)の矢印は局所磁化の紙面と平行な成分の方向と大きさを表している。

強磁性強誘電体であるマンガン酸ビスマス( $\text{BiMnO}_3$ )多結晶体の磁気ドメインと結晶学的構造の相関をローレンツ電子顕微鏡法と電子回折および暗視野法を用いることにより調べた。強磁性転移温度付近の105Kより低温で磁気ドメインが観測された。ローレンツ電子顕微鏡像を定量的に解析し、磁気ドメイン内の局所磁化分布を評価した結果、自発磁化は結晶学的方位[010]に沿っていることが分かった。これは磁化容易方向がb軸方向であることを示唆している。 $\text{BiMnO}_3$ は歪んだペロブスカイト型構造(単斜晶系)をもつが、それに由来する双晶構造が結晶粒子内に本質的に存在する。双晶境界の位置では、ほとんどの場合、磁壁が観測され、双晶構造により磁区構造が制約を受けている状態が観測された(図2)。これは双晶境界による磁壁のピン止め効果である。

さらに結晶粒内の磁区構造を強度輸送方程式法を用いて定量的に評価した結果、 $180^\circ$ 磁区の磁壁幅は狭いものでは17 $\mu\text{m}$ 程度となることが分かった(図3)。他のペロブスカイト関連構造をもつマンガン酸化物の典型的な磁壁幅が30 $\mu\text{m}$ 以上であることを考えると、 $\text{BiMnO}_3$ の磁壁幅は非常に狭いことが分かる。これは $\text{BiMnO}_3$ の低対称の結晶構

造と複雑な軌道秩序構造に由来するものと

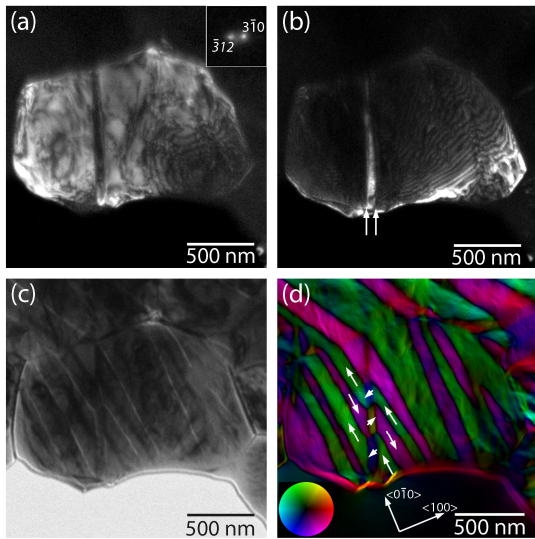


図2 BiMnO<sub>3</sub>の (a) 310 反射で結像した暗視野像と (b) 312 反射で結像した暗視野像。これらは双晶構造を表す。(c)ローレンツ電子顕微鏡像と(d)強度輸送方程式法で算出した局所磁化マップ。色相は磁化方向を、明暗は磁化の大きさを表す。白矢印は各ドメインでの平均的な磁化方向を表す。

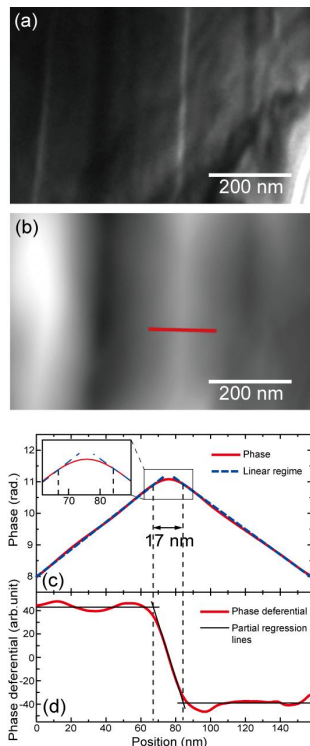


図3 BiMnO<sub>3</sub>の (a) ローレンツ電子顕微鏡像と (b) 強度輸送方程式法から算出した位相像。(c) 位相像(b)における赤線上の位相プロフィールと (d) その微分プロフィール。

考えられる。

本研究では BiMnO<sub>3</sub> の強誘電ドメイン構造を観察することはできなかったが、結晶構造より強誘電分極方向は *b* 軸方向であることが分かっている。磁化容易方向も *b* 軸方向であることが本研究により直接的に明らかになり、電気分極と磁気分極、さらには結晶弾性間の強い結合が生じることが推察される。

走査電子線回折法による強誘電・磁性ドメイン観察手法を開発した。無磁場下で ~10 nm の電子プローブを用いて、試料上を走査し、電子回折パターンを収集した。得られた電子回折パターンの各ポイントでのローレンツ偏向量を解析し、画像化することにより、ドメイン像を得ることができた。本手法を六方晶フェライトに適用し、強誘電・磁性ドメインを観察した。しかしながら、計測されるデータは電場と磁場の両方の寄与からくるものであり、その分離は困難であることが分かった。本手法は強誘電と強磁性が共存していない系では有効である。

電子顕微鏡内で低温で試料に電場印加することを可能にする電子顕微鏡試料治具の設計、作製を行い、低温電場印加その場観察手法を確立した。本手法を電気磁気効果を示す六方晶フェライトに適用し、磁気ドメインの挙動を観測した。電場印加により磁壁の移動が観測されたがその詳細については現在解析中である。

二重ペロブスカイトコバルト酸化物 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.38</sub> において電子回折法により変調波数ベクトル  $q_1 = (\alpha, 0, 0)$  および  $q_2 = (0, \alpha, 0)$  ( $\alpha = 0.336$ ) で表せられる変調構造を見いだした。この  $\alpha$  の値は 1/3 にきわめて近く、3×3 の超構造と近似的に考えることができる。単結晶 X 線構造解析によりこの超構造は GdO<sub>5</sub> 層における酸素と空孔の秩序配列により形成されていることがわかった。ゼロ磁場下での高温電子回折および X 線回折の結果、本結晶は ~390 K で 1×2 の超構造をもった相へと構造相転移を起こすことがわかった。この 1×2 超構造相は GdO<sub>5</sub> 層において酸素と空孔のストライプ状の秩序をもつ。さらに磁場下ではこの構造相転移の様式が変化し、整合—非整合転移が観測された (図 4)。ここで、この整合—非整合転移が観測される温度で系は磁気秩序を持たない常磁性状態にある。常磁性状態での磁場誘起構造相転移はこれまでに報告がなく、本研究により新しい物性を見出した。

### 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)

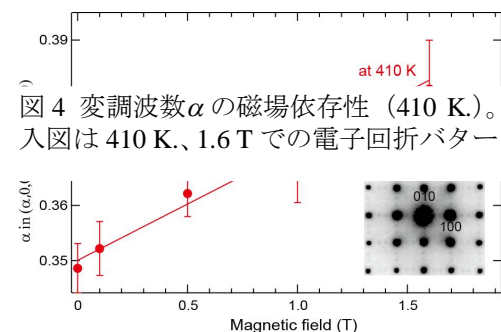


図4 変調波数  $\alpha$  の磁場依存性 (410 K.)。挿入図は 410 K、1.6 T での電子回折パターン。

〔雑誌論文〕 (計3件)

(1) T. Asaka, N. Abe, T. Kudo, K. Fukuda, K. Kimoto, Y. Matsui, N. Ishizawa, T. Arima, Structural phase transition and magnetic-field effect on the modulated structure in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta < 0.5$ ), *Physical Review Letters*, 査読有, Vol. 110, 2013, 125502(1)-(5).

(2) N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, N. Abe, T. Arima, Incommensurate structure of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta \sim 0.38$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 査読有, Vol. 198, 2012, 532-541.

(3) T. Asaka, M. Nagao, T. Yokosawa, K. Kokui, E. Takayama-Muromachi, K. Kimoto, K. Fukuda, Y. Matsui, Magnetocrystalline anisotropy behavior in the multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  examined by Lorentz transmission electron microscopy, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 101, 2012, 052407(1)-(4).

〔学会発表〕 (計10件)

浅香透, 阿部伸行, 工藤竜成, 福田功一郎, 木本浩司, 松井良夫, 石澤伸夫, 有馬孝尚「Aサイト秩序型コバルトペロブスカイトの構造相転移と磁場誘起整合-非整合転移」日本顕微鏡学会第69回学術講演会, 大阪, 2013年5月.

浅香透, 阿部伸行, 工藤竜成, 福田功一郎, 木本浩司, 松井良夫, 石澤伸夫, 有馬孝尚「 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造相転移と磁場効果」日本物理学会第68回年次大会, 広島, 2013年3月.

浅香透, 阿部伸行, 工藤竜成, 福田功一郎, 木本浩司, 松井良夫, 石澤伸夫, 有馬孝尚「Aサイト秩序コバルトペロブスカイトの構造相転移とその磁場効果」第51回セラミックス基礎科学討論会, 仙台, 2013年1月.

T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, Y. Matsui, T. Arima, N. Ishizawa, "Incommensurate-commensurate phase transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ", *APERIODIC 2012*, Cairns, Australia, 2012. 9.

N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, T. Arima, "Pseudo-Commensurate  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  and Its Phase Transition at Elevated Temperatures", *APERIODIC 2012*, Cairns, Australia, 2012. 9.

小久井一樹, 浅香透, 工藤竜成, 長尾全寛, 木本浩司, 福田功一郎「ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  の組織と磁性」日本顕微鏡学会第68回学術講演会, つくば,

2012年5月.

浅香透「ローレンツ顕微鏡の物質科学への応用」日本顕微鏡学会電顕技術開発若手研究会第3回ワークショップ, 名古屋, 2012年1月.

T. Asaka, Y. Hiraoka, X.Z. Yu, K. Fukuda, K. Kimoto, T. Hirayama, Y. Matsui, T. Kimura, "Lattice modulation in the magnetoelectric hexaferrite  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  examined by electron diffraction", 2011 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, 2011. 11.

奥村幸司, 石倉太志, 中村浩之, 左右田稔, 浅香透, 若林裕助, 木村剛「U型六方晶フェライトの作製および電気磁気特性」日本物理学会2011年秋季大会, 富山, 2011年9月.

浅香透, 福田功一郎, 張偉珠, 木本浩司, 石倉太志, 北川祐太朗, 木村剛「透過型電子顕微鏡法によるZ型六方晶フェライトの結晶・磁気構造解析」日本顕微鏡学会第67回学術講演会, 福岡, 2011年5月.

〔その他〕

ホームページ等

<http://crystal.s.web.nitech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浅香透 (ASAKA TORU)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号: 80525973