

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14101

研究課題名(和文)電荷整列系マンガン酸化物における新型マルチフェロイクスの開拓

研究課題名(英文)Search for new multiferroics in charge-ordered manganites

研究代表者

谷口 晴香(Taniguchi, Haruka)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：60735877

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電荷整列系マンガン酸化物Ca(Mn,Sb)O₃は磁場敏感な誘電異常を示すことから、メモリ素子などに応用できるマルチフェロイクスとしての期待が持たれる。本研究では室温で駆動できる素子を将来的な目標に据え、Ca(Mn,Sb)O₃の誘電異常温度を上昇させる要因を探った。誘電異常温度への化学・物理圧力効果を調べたところ、結晶構造因子トレランスファクターと誘電特性の相関が示唆され、今後の物質設計の指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

元素置換によって最高で170 Kもの高温において磁気誘電効果を誘起できたのみならず、その起源を探ることで今後より高機能な新物質を開拓するための方策も提案できた。従って、本研究はマルチフェロイクスの実用化を加速できたという意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Because charge-ordered manganite Ca(Mn,Sb)O₃ exhibits a dielectric anomaly sensitive to magnetic field, Ca(Mn,Sb)O₃ is hopeful as a new multiferroic material which is applicable to a memory device. In this study, for achieving a device which is active at room temperatures, we investigated a factor which enhances the dielectric anomaly temperature of Ca(Mn,Sb)O₃. The chemical and physical pressure effects on the dielectric anomaly temperature indicate that the tolerance factor plays an important role on the dielectric properties in Ca(Mn,Sb)O₃.

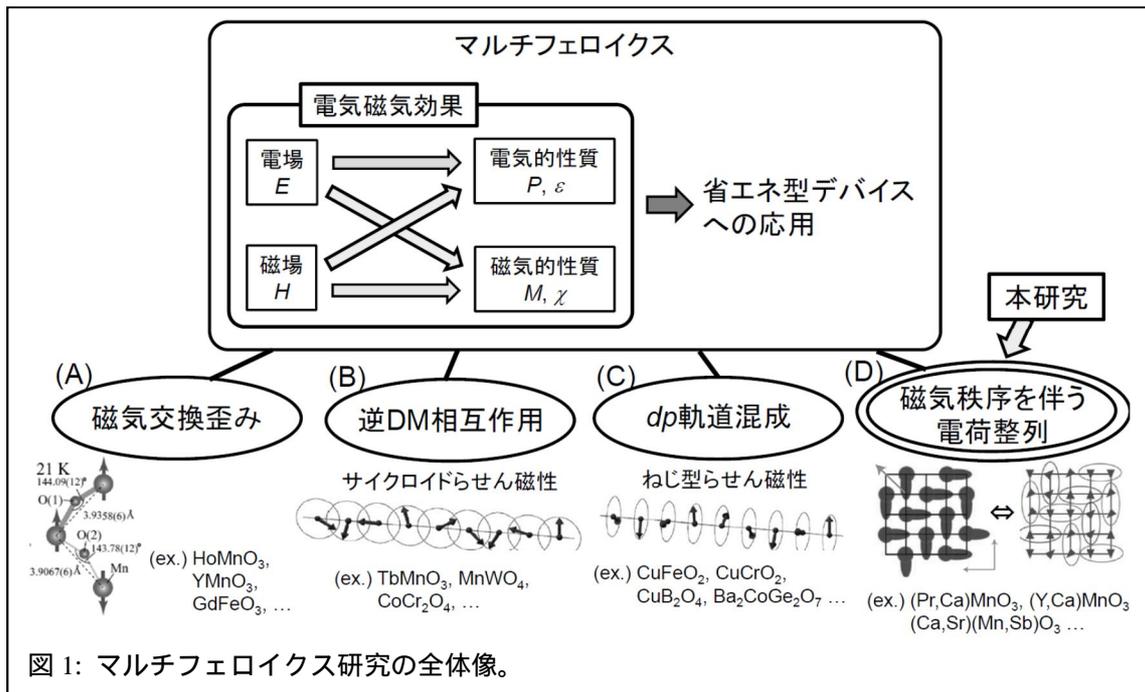
研究分野：固体物理学

キーワード：マルチフェロイクス 磁気誘電効果 圧力効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気磁気効果(電場による磁化の変化や磁場による電気分極の変化)を示すマルチフェロイクスは次世代の省エネ型磁気メモリ素子等の開発につながり、基礎研究と応用の両面で注目を集めている(図1)。中でも電荷整列タイプの報告例はまだ少ないが、その強誘電転移温度 T_{FE} は他のタイプより1-2桁も高く室温動作の可能性が高い。申請者は2015年に電子ドープ系マンガン酸化物 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ において、電荷整列を示唆する磁化キック温度近傍に(~ 120 K)、磁場敏感な誘電ピーク(磁気誘電効果。電気磁気効果の一種)を観測した。これは電子ドープ系において初めて電荷整列型マルチフェロイクスが示唆された例である。ホールドープ系だけでなく電子ドープ系においても電気磁気効果を示す物質を発見できたことから、電荷整列物質群はマルチフェロイクスの宝庫と期待できた。



2. 研究の目的

本研究では、 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 系を中心に磁気誘電効果を示す物質を開拓し、系統的研究から電荷整列型マルチフェロイクスの特徴を抽出することで、誘電異常温度の上昇因子を明らかにして今後の物質設計の指針を提案することを目的とした。置換元素や置換量の工夫で室温マルチフェロイクスを目指した。

3. 研究の方法

Sb 置換量を変えて電子ドープ量を制御したり、Ca サイトへ等価数 Sr 置換を行って化学圧力を印加したり、ピストンシリンダー型圧力セルを用いて物理的圧力を印加したりして、 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 系の誘電異常温度および誘電率の磁場依存性への効果を調べた。

4. 研究成果

電荷整列系 $(\text{Ca,Sr})\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ の多結晶において、比誘電率実部の温度依存性がブロードなピークを示し、その値が1000にも達するという特徴的挙動を発見した[1]。さらに、この誘電ピークがわずか10 mTの磁場によって15%ほど抑制されるという磁気誘電効果も見出した。この誘電ピークと磁気誘電効果のメカニズムに迫るため、比誘電率虚部や直流磁化・電気抵抗率の温度依存性も測定し、誘電ピーク温度と誘電エネルギー散逸温度や電荷整列温度の相関を調べた。

[2]。誘電ピーク温度と電荷整列温度が良く一致し（図2）、いずれも等価数Sr置換によって上昇することから、 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ の誘電異常が電荷整列に起因する可能性を指摘した。

$\text{Ca}(\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_3$ の単結晶を共同研究者に育成していただき、単結晶試料の誘電率の挙動を多結晶のものと比較した[2]。これは $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_3$ 系の磁気誘電効果の発現箇所として、物質内部と物質界面という2つの可能性が考えられたからである。粒界を持たない単結晶においても多結晶と同程度の磁気誘電効果が観測された。また、Maxwell-Wagnerモデルに基づき誘電率の測定値への界面効果の寄与を見積もると（図3）40 K前後での急峻な変化は再現されたが、誘電ピークは再現されなかった。この結果は、測定値の中には界面効果の寄与が含まれるものの、ピーク構造は本質的現象であるということを示唆する。以上の結果から、 $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_3$ 系の磁気誘電効果は物質内部で起こる本質的現象であることを明らかにできた。

さらに、誘電率の周波数依存性の測定から $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_3$ の誘電特性がガラス的であることを見出した[2]。誘電ピーク温度の周波数依存性から緩和時間および活性化エネルギーを見積ったところ、 2.1×10^{-14} s, 198 meVとなり、ペロブスカイトにおけるポーロン緩和の場合の典型値[3]と同等であった。さらに、抵抗の振舞がスモールポーロンモデルで記述できることも明らかにした。以上より、本系の誘電ピーク等の物性がポーロンによって発現することを見出した。

また、Sb置換量の異なる多結晶を作製して同様の誘電率測定を行い、Sb置換量に対してほぼ線形に誘電ピーク温度が上昇することを明らかにした[4]。

さらに、 $\text{CaMn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ 多結晶について、誘電異常温度への化学圧力効果と物理圧力効果を比較した。化学圧力効果は前述の等価数Sr部分置換である。一方、物理圧力効果の研究では、圧力下・低温・磁場中での誘電率測定用にプローブや圧力セルを新たに設計・製作して測定を行った。化学圧力効果と物理圧力効果は類似の傾向を示し、トレランスファクターと誘電特性の相関が示唆されることから、今後の物質設計の指針が得られた。

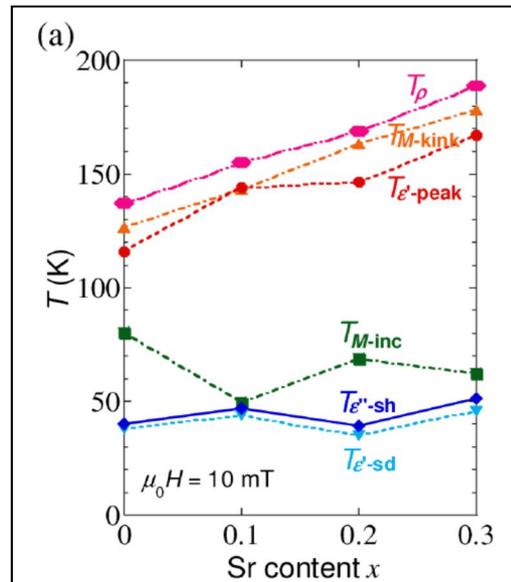


図 2: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ の誘電ピーク温度 $T_{e'\text{-peak}}$ や電荷整列温度 T_ρ の Sr 置換量依存性[2]。

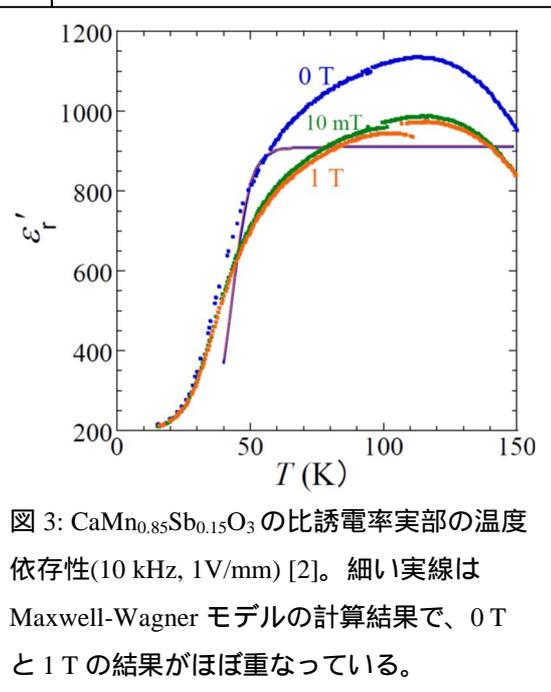


図 3: $\text{CaMn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ の比誘電率実部の温度依存性(10 kHz, 1V/mm) [2]。細い実線は Maxwell-Wagner モデルの計算結果で、0 T と 1 T の結果がほぼ重なっている。

[1] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **969**, 012094 (2018).

[2] H. Taniguchi *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 184105 (2020).

[3] O. Bidault *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 4191 (1995); J. Hejtmanek *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 14057 (1999); W. J. Lu

et al., Phys. Rev. B **75**, 014414 (2007).

[4] H. Taniguchi *et al.*, IEEE Trans. Magn. **55**, 1000104 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Haruka Taniguchi, Hidenori Takahashi, Akihiro Terui, Kensuke Sadamitsu, Yuka Sato, Michihiro Ito, Katsuhiko Nonaka, Satoru Kobayashi, Michiaki Matsukawa, Ramanathan Suryanarayanan, Nae Sasaki, Shunpei Yamaguchi, and Takao Watanabe | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Glassy dielectric anomaly and negative magneto-capacitance effect in electron-doped Ca _{1-x} Sr _x Mn _{0.85} Sb _{0.15} O ₃ | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Appl. Phys. | 6. 最初と最後の頁 184105 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5143184 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|-------------------|
| 1. 著者名 Taniguchi Haruka, Takahashi Hidenori, Terui Akihiro, Kobayashi Satoru, Matsukawa Michiaki, Suryanarayanan Ramanathan | 4. 巻 55 |
| 2. 論文標題 Electron-Doping Effect on the Magnetic-Field-Sensitive Dielectric Anomaly in CaMn _{1-x} Sb _x O ₃ | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics | 6. 最初と最後の頁 1~4 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TMAG.2018.2868511 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Haruka Taniguchi, Hidenori Takahashi, Akihiro Terui, Satoru Kobayashi, Michiaki Matsukawa and Ramanathan Suryanarayanan | 4. 巻 969 |
| 2. 論文標題 Dielectric anomaly and magnetoelectric effect accompanying a charge ordering in the electron-doped manganite Ca _{1-x} Sr _x Mn _{0.85} Sb _{0.15} O ₃ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series | 6. 最初と最後の頁 12094 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/969/1/012094 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 谷口晴香, 定光健介, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 電荷整列系CaMn _{0.85} Sb _{0.15} O ₃ の誘電異常への化学圧力効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 定光健介, 谷口晴香, 遠山友貴, 吉田一智, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 電荷整列系CaMn0.85Sb0.15O3の誘電異常への物理圧力効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 谷口晴香, 定光健介, 佐藤優香, 伊藤達博, 小林悟, 松川倫明, 山口隼平, 佐々木菜絵, 渡辺孝夫, R Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 電荷整列系CaMn0.88Sb0.12O3単結晶の誘電特性と磁気特性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 定光健介, 谷口晴香, 伊藤達博, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 電荷整列マンガン酸化物CaMn0.85Sb0.15O3多結晶の誘電異常とサイズ効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Taniguchi, A. Terui, S. Kobayashi, M. Matsukawa, and R. Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 The magnetic anomaly and the thermodynamic properties of the charge-ordered system $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ |
| 3. 学会等名 International Conference on Magnetism 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Taniguchi, H. Takahashi, A. Terui, S. Kobayashi, M. Matsukawa, and R. Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 Magnetic-field-sensitive dielectric anomaly of the electron-doped manganite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ |
| 3. 学会等名 International Conference on Magnetism 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Haruka Taniguchi, Hidenori Takahashi, Akihiro Terui, Satoru Kobayashi, Michiaki Matsukawa and Ramanathan Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 Dielectric anomaly and magnetoelectric effect accompanying a charge ordering in the electron-doped manganite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ |
| 3. 学会等名 28th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 照井晶大, 谷口晴香, 高橋秀典, 小林悟, 松川倫明, R. Suryanarayanan |
| 2. 発表標題 電荷整列マンガン酸化物 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ の電気磁気効果に対するSb置換効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|-----------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 松川 倫明 (Matsukawa Michiaki) | | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 小林 悟 (Kobayashi Satoru) | | |
| 研究協力者 | 渡辺 孝夫 (Watanabe Takao) | | |
| 研究協力者 | Ramanathan Suryanarayanan (Ramanathan Suryanarayanan) | | |