

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540376

研究課題名 (和文) マルチフェロイクス酸化物結晶における外場誘起電子相制御

研究課題名 (英文) Control of electronic phases in multiferroic oxides  
by external fields

研究代表者

桑原 英樹 (KUWAHARA HIDEKI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90306986

研究成果の概要： $R\text{MnO}_3$  ( $R$ : 希土類イオン) は  $R$  のイオン半径の減少に伴い、基底状態の磁気構造は  $A$  型反強磁性 ( $R = \text{La}-\text{Eu}$ ) からスパイラル反強磁性 ( $R = \text{Gd}-\text{Dy}$ ) へと転移する。スパイラル反強磁性相においては自発電気分極が生じ、巨大電気磁気応答が観測されている。この電気磁気効果を利用することで新しい電子材料の開発が期待されている。しかし、 $R\text{MnO}_3$  においては磁場による自発電気分極制御は報告されているが、電場による自発磁化制御はまだ実現していない。本研究では、電場による磁化制御の実現を目指し、弱強磁性成分を持つ  $A$  型反強磁性常誘電相とスパイラル反強磁性強誘電相の相境界に位置する  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  に注目し研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
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：反強磁性体、遷移金属酸化物、強誘電体、自発電気分極、電気磁気効果、相転移、低次元物質、異方性

## 1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイクス物質には複数の秩序相間に強い結合を持つものが存在する。その強い結合から、磁場  $H$  の印加により強磁性磁化  $M$  を制御したり、電場  $E$  の印加により電気分極  $P$  を制御するといった従来からよく知られている一見して自明な共役量の結合を利用するのではなく、非対角的に結合した示強・示量変数—例えば上述の例では磁場  $H$  と電気分極  $P$ 、電場  $E$  と強磁性磁化  $M$ —を持つ

物質群に本研究では注目した。このような非対角的な結合は交差相関と呼ばれ、磁場によって巨大な負の抵抗変化を示すいわゆる超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 効果もその原理を交差相関物性においている。

本研究ではそれらの結果を基盤として、さらに物質系を遍歴電子系から局在電子系へと広げ、上述した新規な外場制御としての交差相関応答の開拓を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究では、(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性などの複数の秩序状態が同一相の中に実現している物質群—いわゆるマルチフェロイクス (Multiferroics) 物質群、特に遷移金属酸化物結晶を主な研究対象とし、実際にこれら物質群に対して集中的かつ系統的な物質設計・合成を行い、その磁場・電場・圧力などの外場下での磁性・誘電性・光学特性測定、自発電気分極 (焦電流) 測定、格子歪測定等を精密に行うことによって、これらが示す様々な基底状態 (電気磁気特性、磁性-誘電性結合メカニズム) や外場下での相転移現象、およびその特徴的集団素励起 (Electromagnon) を解明し、さらに新規な巨大交差相関応答物質群を開拓することを目標とした。

## 3. 研究の方法

本研究で使用した試料はすべて浮遊帯域溶融法 (Floating Zone method) を用いて作製した単結晶である。これらは、粉末 X 線 Rietveld 構造解析により良質な単結晶であることを確認した。異方性を考慮して背面反射 Laue 法により、試料を結晶軸方向に切り出した後、平行平板型に成形して測定に用いた。物性測定として、LCR メーター (20~1MHz) を用いた複素誘電率測定、ピコアンメーターを用いた焦電流測定、PPMS を用いた磁化・比熱測定を零磁場及び磁場下で行った。

## 4. 研究成果

図 1 は  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の誘電率(a)、自発電気分極(b)、磁化(c)の温度変化である。b、c 軸方向の誘電率には異常が観測されないが、a 軸方向の誘電率には 30 K 近傍において発散的なピークが観測される。誘電率に異常が見られる温度以下において、a 軸方向にのみ自発電気分極が現れる。磁化においても a 軸方向には、30 K において異常が観測される。c 軸方向の磁化には、25 K に異常が観測されているが、これは測定方法に起因するもので本質的なものではない。50 K 付近の b 軸方向の磁化の異常は、共線的な反強磁性相への転移に起因するものである。自発電気分極が観測されることから、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の基底状態はスパイラル磁気構造を持つ強誘電相であることがわかる。10 K のスパイラル反強磁性強誘電状態に磁場を印加することで、興味深い自発電気分極の振る舞いを観測した。

図 2 は、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の自発電気分極(a)、磁化(b)の磁場依存性である。自発電気分極は、磁場の増加に伴い急激に抑えられ、4 T 以上では完全に消失し、常誘電状態へと転移する。

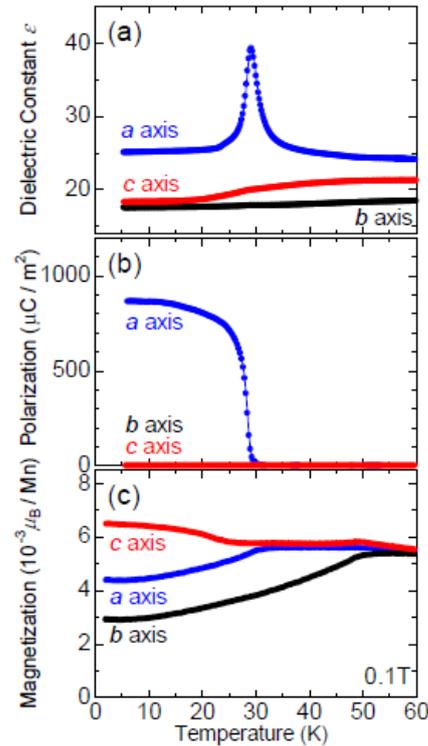


図 1  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の物性の温度変化

常誘電状態への転移と同時に、磁化曲線には弱い異常が見られ、弱強磁性的振る舞いが観測される。これらの結果から、4 T 以上では弱強磁性成分を持つ A 型反強磁性常誘電相が基底状態であることがわかる。

8 T から磁場を減少させ、 $H < 0$  の領域に入ると、再び自発電気分極が出現する (図 2(a))。通常、自発電気分極を観測する場合は、常誘電状態において、電場を印加 (ポーリング) しながら強誘電状態に持っていくことで、電気分極ドメインをそろえる必要がある。しかし、図 2(a) に示した自発電気分極の磁場依存性においては、試料にポーリング電場を印加していないにもかかわらず、自発電気分極が再出現しており、これは非常に興味深い現象である。自発電気分極を持たない A 型反強磁性常誘電状態においても前に行ったポーリングの方向を記憶していることがわかる。このポーリング記憶のメカニズムについては、まだわかっていない。この自発電気分極が再出現する磁場領域 ( $-2 \text{ T} < H < 0 \text{ T}$ ) においては、弱強磁性的振る舞いも観測されることから、スパイラル反強磁性強誘電相と弱強磁性 A 型反強磁性常誘電相が共存していることがわかる。

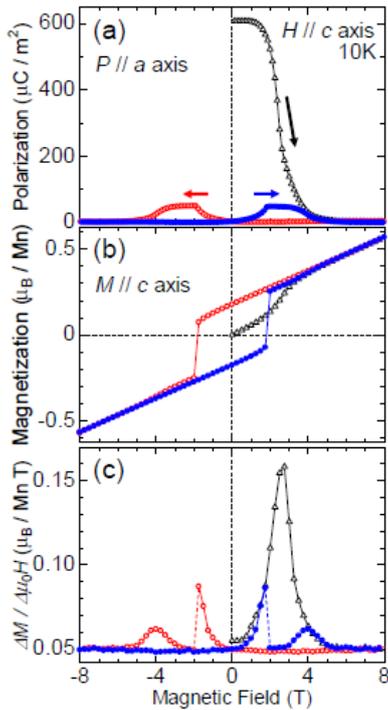


図2  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の物性の磁場変化

さらに、磁場を負の方向に変化させると、 $-4\text{ T}$  において自発電気分極は再び消え、 $H < -4\text{ T}$  では弱強磁性  $A$  型反強磁性常誘電相のみが基底状態として存在している。磁場を  $-8\text{ T}$  から  $8\text{ T}$  へと変化させた場合も、 $0 < H < 2\text{ T}$  において自発電気分極が再び出現する。再出現する自発電気分極の値は常に変わらないので、二相の共存比は一定であることがわかる。

図 3(c) は、二相共存領域 ( $H = 2\text{ T}$ ) から磁場を  $0$  に戻した後測定した、自発電気分極と磁化の温度変化である。  $10\text{ K}$  近傍では、自発電気分極と自発磁化が共存しているが、  $20\text{ K}$  以上で自発磁化は消失し、同時に自発電気分極の値は増大することから、二相共存状態は  $20\text{ K}$  以下で実現していることがわかる。そして、  $30\text{ K}$  以上で自発電気分極は消失し、常誘電状態へと転移する。

本研究で観測された特異な自発電気分極の振る舞いは、ポーリング電場なしで磁場による自発電気分極のオンオフ制御が可能であることを示している。従って、本研究をさらに発展させ、二相共存状態を積極的に利用した新しい電気磁気制御手法を確立することで、新しい電子材料への展開が期待される。しかし、この自発電気分極の特異な振る舞いは、スパイラル反強磁性強誘電相と弱強磁性  $A$  型反強磁性常誘電相が単純に共存しているということでは説明できない複雑な現象である。この現象の起源としては、弱強磁性  $A$  型反強磁性に起因する磁歪の効果、あるいは

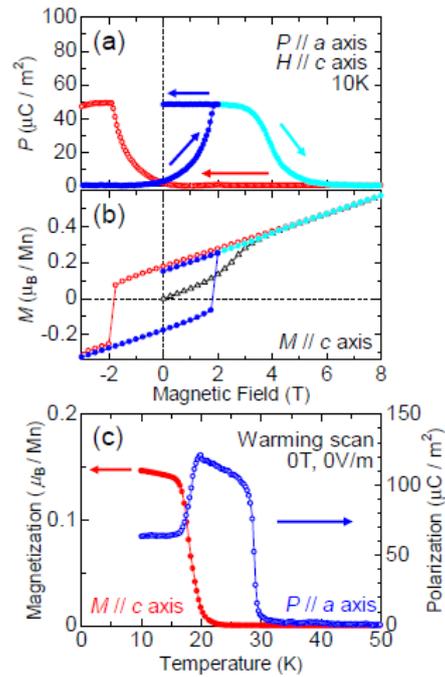


図3 物性の磁場・温度変化

共存する二相の相境界の格子歪みの効果などが考えられる。

本研究では、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  のスパイラル反強磁性強誘電相と弱強磁性  $A$  型反強磁性常誘電相の二相共存域において、磁場を印加することで、ポーリング電場なしで自発電気分極が出現するという特異な電気磁気効果を観測した。その起源としては、弱強磁性  $A$  型反強磁性に起因する磁歪の効果、あるいは共存する二相の相境界の格子歪みの効果などが考えられる。今後は、その発現機構を解明し、二相共存状態を積極的に利用した新しい電気磁気制御手法を確立することで、新しい電子材料への展開を目指す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

[1] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Order-disorder effect of *A* site and oxygen vacancy on magnetic and transport properties of  $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan* (in press) 査読有

[2] H. Kuwahara (1 番目), D. Akahoshi (6 番目) 他 4 名: “Persistent and Reversible Phase Control in  $GdMnO_3$  near the Phase Boundary” *Journal of Physics: Conference Series* **150**, 042106-1-4 (2009) 査読有

[3] M. Akaki, J. Tozawa, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Magnetic and dielectric properties of  $A_2CoSi_2O_7$  (*A*=Ca, Sr, Ba) crystals” *Journal of Physics: Conference Series* **150**, 042001-1-4 (2009) 査読有

[4] R. Tasaki, S. Fukushima, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Cr-doping effect on the orbital fluctuation of heavily doped  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x \sim 0.625$ )” *Journal of Applied Physics* **105**, 07D725-1-2 (2009) 査読有

[5] K. Ebata (1 番目), H. Kuwahara (4 番目), 他 4 名: “Chemical potential landscape in band filling and bandwidth-control of manganites: Photoemission spectroscopy measurements” *Physical Review B* **78**, 020406(R)-1-4 (2008) 査読有

[6] K. Ebata (1 番目), H. Kuwahara (5 番目), 他 5 名: “Chemical potential shift induced by double-exchange and polaronic effects in  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ” *Physical Review B* **77**, 094422-1-5 (2008) 査読有

[7] M. Akaki, F. Nakamura, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Magnetodielectric effects in low-dimensional cobalt oxides” *Physica B: Condensed Matter* **403**, 1505-1507 (2008) 査読有

[8] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, and H. Kuwahara: “Large Magnetoresistance of Heavily Doped  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.55 \leq x \leq 0.75$ )” *Physica B: Condensed Matter* **403**, 1598-1600 (2008) 査読有

[9] D. Akahoshi (1 番目), H. Kuwahara (6 番目), 他 4 名: “Anomalous ferromagnetic behavior and large magnetoresistance induced by orbital

fluctuation in heavily doped  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.57 \leq x \leq 0.75$ )” *Physical Review B* **77**, 054404-1-5 (2008) 査読有

[10] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Comparative study of ordered and disordered  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ” *Journal of Applied Physics* **103**, 07F705-1-3 (2008) 査読有

[11] M. Nagao (1 番目), D. Akahoshi (4 番目), H. Kuwahara (12 番目), 他 10 名: “Nano-structural evidence at the phase boundary of A- and C-type antiferromagnetic phases in  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  crystals” *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 492201-1-7 (2007) 査読有

[12] K. Kouyama, Y. Kubo, K. Ema, and H. Kuwahara: “Anomalous Reflectivity Oscillation of Layered Manganite  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ ” *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 123702-1-3 (2007) 査読有

[13] M. Nagao (1 番目), D. Akahoshi (4 番目), H. Kuwahara (12 番目), 他 10 名: “Diffuse phase transition and anisotropic evolution of nanodomains in  $Nd_{0.2}Sr_{0.8}MnO_3$ ” *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 103706-1-4 (2007) 査読有

[14] R. Kajimoto, T. Yokoo, M. Kofu, K. Noda, and H. Kuwahara: “Ferroelectric polarization and magnetic structure in  $Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$ ” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 2087-2090 (2007) 査読有

[15] K. Ebata (1 番目), H. Kuwahara (10 番目), 他 9 名: “Photoemission Study of Perovskite-Type Manganites with Stripe Ordering” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **20**, 543-546 (2007) 査読有

[学会発表] (計 36 件)

[1] 吉沢紀季: “層状 Mn 酸化物の角度分解光電子スペクトルの温度変化” (28pTL-9), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教学院池袋キャンパス

[2] 片倉稲子: “強磁場下における Mn 酸化物の電荷軌道秩序融解高速イメージング” (28pTL-4), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教学院池袋キャンパス

[3] 久保田正人: “軟 X 線共鳴散乱を用いた強相関電子系遷移金属酸化物の電荷・軌道秩

序研究” (28pTL-2),  
日本物理学会第 64 回年次大会,  
2009 年 3 月 28 日, 立教学院池袋キャンパス

[4] 福島瞬: “秩序型および無秩序型  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  の酸素欠損構造と磁性” (28aTL-9), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教学院池袋キャンパス

[5] 新藤祐: “低次元磁性体  $Cu_3Mo_2O_9$  の磁性の圧力効果” (27pPSB-32), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教学院池袋キャンパス

[6] 戸澤純一郎: “ $Sr_{3-y}A_xFe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$  ( $A=Ca, La, Pr$ ) の酸素量制御による物性変化” (27pPSA-51), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教学院池袋キャンパス

[7] 人見真旦: “斜方晶  $RMnO_3$  の結晶格子の乱れによる強誘電相制御” (27pPSA-36), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教学院池袋キャンパス

[8] 杉山浩史: “2 次元的電気伝導を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物のバルク敏感光電子分光” (27pPSA-28), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教学院池袋キャンパス

[9] 赤木暢: “希土類  $4f$  磁気モーメントによる  $RMnO_3$  の電気分極ドメイン制御” (27aTA-3), 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教学院池袋キャンパス

[10] 片倉稲子: “Mn 酸化物の電荷軌道秩序融解高速イメージング” (P29), 特定領域「100 テスラ領域の強磁場スピン科学」第 5 回シンポジウム, 2008 年 12 月 12 日, 岡山大学

[11] R. Tasaki: “Cr-doping Effect on the orbital fluctuation of heavily doped  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x \sim 0.625$ )” (AP-06), 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2008 年 11 月 11 日, Austin, Texas, USA

[12] 田先雷太: “ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  結晶の高ドーブ域における B-site 不純物置換効果” (21pQF-2), 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学上田キャンパス

[13] 浜崎智彰: “低次元磁性体  $Cu_3Mo_2O_9$  の反強磁性秩序の磁場依存性” (21aQH-1), 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学上田キャンパス

[14] 福島瞬: “多重臨界点近傍の秩序型  $NdBaMn_2O_6$  におけるホールドーブ効果” (20pPSA-5), 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20 日, 岩手大学上田キャンパス

[15] T. Katsufuji: “Orbital ordering and spin-singlet formation in vanadium oxides with a spinel-related structure” (PC-Sa226), 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008 年 8 月 9 日, Amsterdam

[16] M. Akaki: “Magnetic and dielectric properties of  $A_2CoSi_2O_7$  crystals ( $A=Ca, Sr, Ba$ )” (PC-Mo151), 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008 年 8 月 11 日, Amsterdam

[17] H. Kuwahara: “Persistent and Reversible Phase Control in  $GdMnO_3$  near the Phase Boundary” (PC-Tu243), 25th international conference on Low Temperature Physics, 2008 年 8 月 12 日, Amsterdam

[18] 赤木暢: “ $Eu_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$  における弱強磁性強誘電状態の電場磁場制御” (P-7), 第 2 回トピカルミーティング「フラストレーションとマルチフェロイクス」, 2008 年 6 月 6 日, 京都大学

[19] 大原泰明: “ $Nd_{0.33}Sr_{1.66}Mn_2O_4$  の磁気構造” (26aYB-2), 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 26 日, 近畿大学

[20] 田先雷太: “ペロブスカイト型酸化物における反射率の時間変化 II” (24aPS-27), 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 24 日, 近畿大学

[21] 赤木暢: “斜方晶  $Eu_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$  における弱強磁性強誘電状態” (23aYB-2), 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 23 日, 近畿大学

[22] 赤星大介: “軌道フラストレーションを利用した巨大電子応答” (p-30), 第 1 回トピカルミーティング「フラストレート新規物質」, 2008 年 1 月 12 日, 京都大学

[23] H. Kuwahara: “Phase Control of  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  through A-site Cation Arrangement and Magnetic Field” (24), 4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, 2007 年 11 月 27 日, Sendai

[24] M. Akaki: "Magnetic-Field Control of Dielectric Properties in Transutuin Metal Oxides with Spin Frustration" (15), 4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, 2007年11月27日, Sendai

[25] K. Ebata: "Effects of stripe fluctuations and band-width control on the chemical potential shift in manganites", 8th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 2007年11月15-17日 Incheon, Korea

[26] S. Fukushima: "Comparative Study of Ordered- and Disordered-  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ " (FR-14), 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2007年11月9日, Tempa, Florida, USA,

[27] 福島瞬: "秩序型  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  における A サイトランダムネス効果" (22aWG-4), 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月22日, 北海道大学

[28] 山岸由希: " $RECoO_3$  及び  $PrMnO_3$  の電子構造" (F22aWG-3), 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月22日, 北海道大学

[29] 赤木暢: "低次元磁性体  $Ca_2CoSi_2O_7$  結晶における磁場誘起焦電性" (21pWH-8), 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月21日, 北海道大学

[30] 中村文暁: "斜方晶  $RMnO_3$  の A タイプ反強磁性相近傍における強誘電相の外部制御 II" (21aPS-88), 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月21日, 北海道大学

[31] 田先雷太: "ペロブスカイト型酸化物における反射率の時間変化" (21aPS-83), 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月21日, 北海道大学

[32] 赤星大介: "軌道整列酸化物結晶における強磁場下での量子相制御" (oral), 特定領域"100 テスラ領域の強磁場スピン科学", 2007年5月26日, つくば, 物質・材料研究機構

[33] M. Akaki: "Exploration of Novel Multiferroic Properties in Cobalt Oxides with Low Dimensional Structures" (1P45), 2007 CERC International Symposium, 2007年5月22日, Akihabara Convention Hall

[34] S. Fukushima: " $\delta$  Dependence of physical Properties of Ordered  $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ " (1P24), 2007 CERC International Symposium, 2007年5月22日, Akihabara Convention Hall

[35] D. Akahoshi: "Large magnetoresistance of heavily doped  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.55 \leq x \leq 0.75$ )" (II-80), The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2007年5月15日, Houston, Texas, USA

[36] M. Akaki: "Magnetodielectric effects in low-dimensional cobalt oxides" (I-30), The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2007年5月14日, Houston, Texas, USA

[その他]

URL:

<http://www.ph.sophia.ac.jp/~kuwa-ken/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桑原 英樹 (KUWAHARA HIDEKI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 90306986

### (2) 研究分担者

赤星 大介 (AKAHOSHI DAISUKE)

上智大学・理工学部・講師

研究者番号: 90407354