

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02441

研究課題名(和文) 六方晶マンガン酸化物におけるトポロジカル・ドメイン構造の生成・消滅メカニズム解明

研究課題名(英文) Elucidation of Formation and Extinction Mechanisms of Topological Domain Structures in Hexagonal Manganese Oxides

研究代表者

堀部 陽一 (Horibe, Yoichi)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80360048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：最初に、六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 における原料棒の初期組成に着目し Mn 濃度の変化に伴う単結晶育成の安定性について研究を行った。その結果、Mn の欠損量を制御することで単結晶育成が安定化することが明らかになった。次に得られた単結晶を用いて、本系に出現するクローバーリーフドメイン構造における、外部電場を印加した際のドメイン構造変化について透過型電子顕微鏡法を用いた観察を行った。その結果、大電場印可に伴い、ドメイン幅が線状に減少することが見いだされた。得られた結果と比較するため、ドメイン構造のシミュレーションを試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物強誘電体は、電気回路等に必要不可欠な応用上重要な材料であり、様々な材料特性の向上や新奇物質の探索など様々な研究が行われている。本系における大型で良質な単結晶育成条件の確立は、社会的にも意義が大きいと考えられる。また本系におけるドメイン構造は、一般的な強誘電ドメインとは異なるユニークな挙動を示すことが知られており、ドメイン形態や界面物性など注目を集めている。本研究の結果はこれらの特性の理解に貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：First, we focused on the initial composition of the raw material rods and studied the stability of single crystal growth as the Mn concentration changes in YMnO_3 . As a result, we found that stable single-crystal growth was possible with the Mn-deficient composition, although a small amount of Y precipitates appeared on the surface and cross section of the single crystal. From these results, it is clear that single-crystal growth can be stabilized by controlling the amount of Mn deficiency. Next, using the obtained single crystals, we observed the domain structure change of the cloverleaf domain structure in this system when an external electric field was applied, using transmission electron microscopy. As a result, it was found that the domain width decreases linearly with the application of a large electric field. Theoretical calculations of the domain structures of the obtained results were also attempted.

研究分野：材料物性学

キーワード：電子顕微鏡 マルチフェロイック ドメイン 局所構造

1. 研究開始当初の背景

金属材料中の転位などの「トポロジカル欠陥」は、理工学分野全般に共通した重要な概念の一つである。最近の研究から、マルチフェロイック材料である六方晶マンガン酸化物 $h\text{-RMnO}_3$ (R: 希土類元素) において、3種類の構造ドメインと2種類の強誘電ドメインの相関の結果、6種類のドメインが交点(コア)周りに渦状に配列した、方向性を持ったドメイン配列からなる新しいタイプのトポロジカル欠陥が見出された[1]。この特徴的なドメイン構造はクローバーリーフ・ドメイン構造と呼ばれており、コア分布の考察[2]や界面物性の解明[3,4]、新奇トポロジカル欠陥探索[5,6]など、様々な研究が展開され材料科学分野で最も活発なトピックの一つとなっている。一方、通常行われている走査プローブ顕微鏡法を用いたクローバーリーフ・ドメイン構造の観察では、分解能などの問題から、生成・消滅過程などのドメイン構造の変化については殆ど研究が行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、六方晶マンガン酸化物 $h\text{-RMnO}_3$ において出現するクローバーリーフ・ドメイン構造の変化について、主に透過型電子顕微鏡(TEM)法を用いて明らかにすることを目的とした。具体的には、六方晶マンガン酸化物 $h\text{-RMnO}_3$ において相転移温度が最も低く(約900°C)分極反転が容易(抗電場:約70kV/cm)な YMnO_3 を取り上げ、クローバーリーフ・ドメイン構造の変化について調べるために、大きな電場を印加しても破壊されない高品質で大型な単結晶の浮動溶融帯(FZ)法を用いた育成条件について明らかにするとともに、実際に育成された単結晶を用いて電場印加された試料におけるドメイン構造変化の観察を行った。また、Yサイトの一部を異種元素で置換した試料を作製し、その挙動について調べた。

3. 研究の方法

本研究で行った具体的な研究方法は、以下のとおりである。

(1) 大きな電場を印加可能な、大型かつ高品質な単結晶育成のための条件最適化

通常の方法で育成された単結晶を用いた場合、大きな電場を印加すると試料の割れが発生した。そこで大きな電場を印加しても割れが生じないような、大型かつ高品質な単結晶を育成するため、育成条件の最適化を行った。具体的には、(a)原料粉である Y_2O_3 および Mn_2O_3 の組成比を系統的に変化させながら単結晶育成を行うことにより、原料粉組成比の最適化を行った。(b)育成雰囲気における酸素量を系統的に変化させながら単結晶育成を行うことにより、単結晶育成時における酸素分圧の最適化を行った。得られた単結晶について粉末 X 線回折法を用いた相同定を行うとともに、高周波誘導プラズマ結合(ICP)法による平均組成の測定および走査電子顕微鏡-エネルギー分解型分光(SEM-EDS)法を用いた化学元素マッピングを実施した。

(2) 系統的に電場印加した際のクローバーリーフ・ドメイン構造の変化の解明

(1)で育成した YMnO_3 単結晶を薄片化し、系統的に大きさを変化させた電場印加処理を行った。これらの電場印加処理試料から TEM 試料を作製し、クローバーリーフ・ドメイン構造の電場印加による変化について透過型電子顕微鏡を用いた電子回折法および明暗視野法による観察を行った。

(3) クローバーリーフ・ドメイン構造変化を支配する重要因子を抽出するため、モンテカルロ法を用いたドメイン構造変化のシミュレーションを行った。

具体的には、異なる大きさの電場を印加した場合のモデルを作成し、ドメイン構造の詳細について調べた。

(4) $\text{Y}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ (T: 異種元素) 試料の作製と評価

構造相転移温度を低下させ加熱その場観察実験を可能とすることを目的として、Yサイトの一部をイオン半径の大きい La や Ga、イオン価数のことなる Zr などで置換し、結晶構造変化抑制のための条件探索を行った。具体的には、作製試料から得られた粉末 X 線回折曲線について結晶構造精密化を行い、不純物置換に伴うイオン変位について調べた。

4. 研究成果

(1) FZ 法により育成された単結晶における ICP 測定の結果から、10 at% Mn_2O_3 過剰組成 YMnO_3 では、溶融部における酸化マンガンの蓄積のため、単結晶育成が不可能であることが分かった。また化学量論組成 YMnO_3 では、溶融部での組成変動の結果、安定した結晶成長が困難であることが見出された。一方、10 at% Mn_2O_3 欠損組成 YMnO_3 は、育成中における各部位の組成変動がほとんど存在せず、安定した単結晶育成が可能であることが明らかとなった。図1に、10 at% Mn_2O_3 欠損 YMnO_3 を用いて育成された単結晶表面の光学顕微鏡像を示す。像中には、単結晶育成方向に垂直な試料のクラックおよび、図中の矢印で示す特徴的なコントラストが観察される。同様のコントラスト領域から得られた、図2(a)および2(b)に示す YL 端および Mn K 端を用いて結像された EDS マッピング像から、この特徴的なコントラストが結晶表面に析出した

Y 酸化物であることが明らかとなった。以上の結果から、本系における FZ 法を用いた単結晶育成では、化学量論組成から Mn 量をわずかに減らすことにより、安定した単結晶育成が可能であると示唆された。

100% Ar 雰囲気中で育成した YMnO_3 単結晶表面には、点状および波状の不均一なコントラストが観察され、育成初期段階から不安定な単結晶成長であることが示唆された。この状態から育成雰囲気中の酸素分圧を上昇させると、Air 中および 50% Ar + 50% O_2 雰囲気中で育成された単結晶表面では、育成終末期には同様の不均一コントラストが観察されるものの、育成初期 - 中期には安定した結晶成長が見られた。さらに 100% O_2 雰囲気中で育成された YMnO_3 単結晶では、育成全期にわたり不均一コントラストは殆ど現れず、安定した単結晶成長を示すことが明らかとなった。一方、粉末 X 線回折法測定から、100% Ar 雰囲気中で育成された単結晶を除く単結晶部では、基本的に YMnO_3 のみが観察された。また ICP 法を用いた単結晶各部の組成分析の結果から、100% O_2 および 50% Ar + 50% O_2 雰囲気中で育成した単結晶において、組成揺らぎの減少が明らかとなった。以上の結果から、本系における FZ 法を用いた単結晶育成では、酸素分圧を制御することにより、良質な YMnO_3 単結晶育成が可能になるとことが見出された。

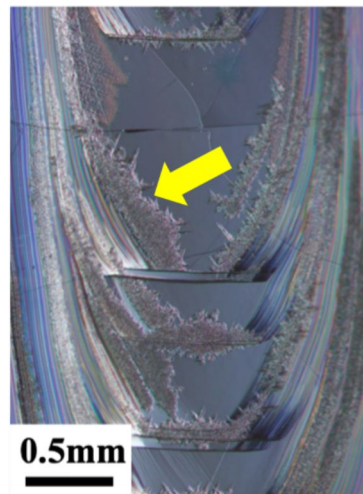


図 1 Mn_2O_3 欠損組成を用いて育成された単結晶表面の光学顕微鏡像

(2) 最適化された条件を用いて、高電圧印加が可能な単結晶育成を行った。得られた単結晶を薄片化し、80 kV/cm までの電圧を室温にて系統的に印加した。電圧印加試料から TEM 用試料を作製し、電子回折法および明暗視野法を用いたドメイン構造観察を行った。また比較のため、電場を印加しない試料からも TEM 試料を作製し、同様の観察を行った。単結晶試料から得られた電子回折図形中には、相転移に伴う構造変化を反映した明瞭な超格子反射が観察された。これらの超格子反射を用いて結像した、電場を印加していない試料から得られた暗視野画像を、図 3(a)に示す。電子線入射方向は、 $[\bar{1}12]$ 方向にほぼ平行である。暗視野像中には、6本の明瞭な線状コントラストが1点で交わる、特徴的なコントラストが観察される。この結果は6つのドメインが1点で交わることを反映しており、従来の研究において見出されているクローバーリーフ・ドメイン構造の存在を示している[1]。室温において約 60 kV/cm の電場を印加した試料から得られた超格子反射暗視野画像を、図 3(b)に示す。電子線入射方向は、 $[\bar{1}12]$ 方向にほぼ平行である。電場印加後の超格子反射暗視野像において、3つの隣接しないドメイン幅が大きく減少し非対称なクローバーリーフ・ドメイン構造へ変化しており、幅の減少を伴うドメインでは一部でほぼ線状コントラストを示すことが明瞭に観察される。この結果は、外部電場印加に伴い不安定となる誘電分極を有するドメインの体積分率が減少するものの、クローバーリーフ・ドメイン構造は保持されることを示している。また線状コントラストに変化した部分では、ドメインが反位相境界に変化していると考えられる。以上の結果から、本ドメイン配列が外場に対して非常に安定であることが暗示される。

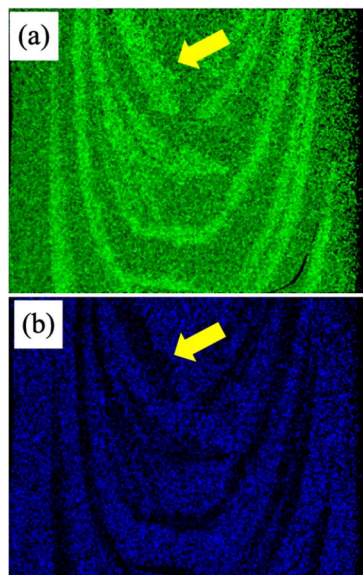


図 2 類似した領域から得られた EDS マッピング像。
(a) Y L 端、(b) Mn K 端

(3) 電場印加無し状態において得られたシミュレーション結果は、6種類のドメインが方向性を持って1点で交わる、クローバーリーフ・ドメイン構造を忠実に再現していた。一方、電場印加した場合に得られたシミュレーション結果では、+方向の印加電場に対して-方向の誘電分極を持つドメイン体積分率の減少が見られるものの、-ドメインは完全には消滅せず、+ドメイン間の境界として存在することが見出された。またクローバーリーフ・ドメイン構造の交点間の距離は、電場印加に対して大きく変化しないことが明らかとなった。これらのシミュレーション結果は、実験結果を良く再現している。以上の結果から、クローバーリーフ・ドメイン構造は、外部電場の印加においても完全には消滅せず、非対称な形態を示しながら残存することが見出された。

(4) 図 4 に、本研究で作製した7種類の $\text{Y}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 試料における粉末 X 線回折曲線を示す。縦軸が回折強度、横軸が回折角 2θ である。全ての回折曲線における回折ピークは、基本的に空

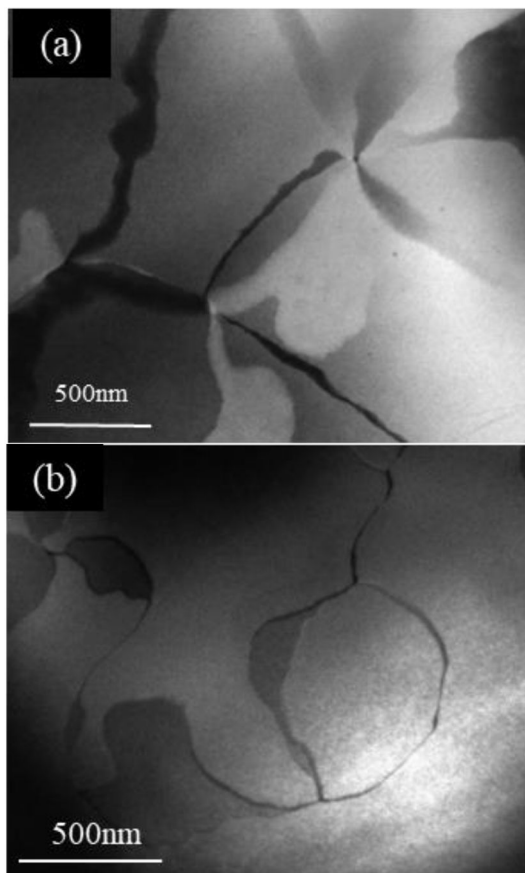


図3 YMnO₃ において得られた超格子反射暗視野像
(a) 電場印加前、(b) 電場印加後

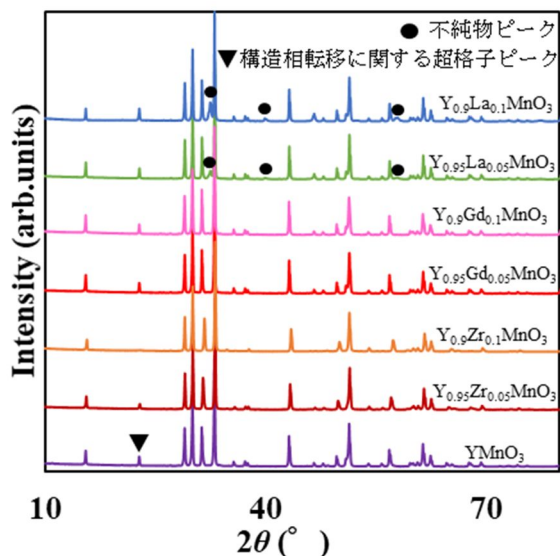


図4 Y_{1-x}T_xMnO₃ 試料から得られた粉末 X 線回折曲線

間群 $P6_3cm$ を有する六方晶マンガン酸化物によるものとして矛盾なく説明することが出来る。しかしながら、La イオンを置換した Y_{1-x}La_xMnO₃ では $x = 0.05$ 以上の置換量で LaMnO₃ の生成と原料粉 La₂O₃ の残存を示す回折ピーク(●で示す)が存在し、Y サイトへの 5% 以上の La 置換が不可能であることが示唆される。また Y_{1-x}Gd_xMnO₃ において Gd 置換量増加に伴う構造相転移に関係した超格子ピーク(▼で示す)強度の減少は観察されず、少量の Gd 置換による構造相転移抑制は困難であることが明

らかとなった。一方、Y_{1-x}Zr_xMnO₃ では、Zr 置換量の増加に伴い超格子ピーク強度の減少が明瞭に観察される。精密構造解析の結果から、本系における MnO₅ 多面体傾斜抑制は小さく、主に Y-O 結合長の減少が明らかとなった。この結果は、Zr 置換により強誘電分極は抑制されるものの、相転移温度低下は僅かである可能性を示唆している。

<引用文献>

- [1] T. J. Choi, *et al.*, Nature Materials **9**, 253 (2010).
- [2] S.-Z. Lin *et al.*, Nature Phys. **10**, 970 (2014).
- [3] J. A. Mundy *et al.*, Nature Mater. **16**, 622 (2017).
- [4] J. Schaab *et al.*, Nature Nanotechnol. **11**, 1028 (2018).
- [5] Y. S. Oh *et al.*, Nature Mater. **14**, 407 (2015).
- [6] F. P. Chmiel *et al.*, Nature Mater. **17**, 581 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Horibe Y., Mori S., Ikeda N., Yoshii K., Maeno H., Murakami Y.	4. 巻 584
2. 論文標題 Crystallographical and morphological changes in charge-ordering transition of RFe ₂ O ₄ (R: Y, Lu) investigated by transmission electron microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 20 ~ 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00150193.2021.1984762	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 -
1. 著者名 Winarsih Suci, Budiman Faisal, Tanaka Hirofumi, Adachi Tadashi, Koda Akihiro, Horibe Yoichi, Kurniawan Budhy, Watanabe Isao, Risdiana Risdiana	4. 巻 11
2. 論文標題 Observation of Cu Spin Fluctuations in High-Tc Cuprate Superconductor Nanoparticles Investigated by Muon Spin Relaxation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 3450 ~ 3450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11123450	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 Horide Tomoya, Morishita Kazuki, Horibe Yoichi, Usuki Miya, Ishimaru Manabu, Matsumoto Kaname	4. 巻 126
2. 論文標題 Aligned Self-Organization Induced by Epitaxial Stress and Shear Deformation in Jahn-Teller Spinel ZnMnGaO ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 806 ~ 814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c09324	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 -
1. 著者名 Matsumoto Kenshi, Sato Ryota, Tatetsu Yasutomi, Takahata Ryo, Yamazoe Seiji, Yamauchi Miho, Inagaki Yuji, Horibe Yoichi, Kudo Masaki, Toriyama Takaaki, Auchi Mitsunari, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Teranishi Toshiharu	4. 巻 13
2. 論文標題 Inter-element miscibility driven stabilization of ordered pseudo-binary alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28710-0	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 -

1. 著者名 M. Ishimatsu, H. Tabuki, and Y. Horibe	4. 巻 59
2. 論文標題 Control of nanostructures by cooling rate in spinel-type manganese oxide ZnMnGaO ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105002 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb20f	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 -

1. 著者名 A. Harada, K. Kusunoki, K. Moritani, K. Matsumoto, M. Hatano, and Y. Horibe	4. 巻 101
2. 論文標題 Amorphization under fracture surface in hydrogen-charged and low- temperature tensile-tested austenitic stainless steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine Letters	6. 最初と最後の頁 40-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09500839.2020.1841915	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 -

1. 著者名 K. Cho, T. Kamiyama, Y. Horibe, and S. Park	4. 巻 133
2. 論文標題 Weak trimer distortion and planar spin configuration in hexagonal Lu _{0.6} In _{0.4} FeO ₃	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 194103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0149942	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 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 古田 京佳, 石原 隆弘, 堀部 陽一
2. 発表標題 六方晶マンガン酸化物Ym ₀₃ の単結晶育成における酸化マンガン組成の影響
3. 学会等名 22年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・日本軽金属学会九州支部合同講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤森 悠太, 岩本 拓実, 日野 雄太, 堀部 陽一
2. 発表標題 LiMn2O4におけるLi組成変化に伴う電荷秩序構造の変化
3. 学会等名 22年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・日本軽金属学会九州支部合同講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Isamu Kawano, Masafumi Isimatsu, and Yoichi Horibe
2. 発表標題 Control of nano-structures in manganese spinel oxide Co _{0.6} Fe _{0.9} Mn _{1.5} O ₄
3. 学会等名 22年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・日本軽金属学会九州支部合同講演会
4. 発表年 2022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
研究分担者	佐藤 幸生 (Sato Yukio) (80581991)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------