

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 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654098

研究課題名（和文） マルチフェロイック物質における電気分極を担う超微小原子変位の検出

研究課題名（英文） Detection of sub-pico-meter-scale atomic displacement in ferroelectric phase of multiferroic materials

研究代表者

木村 宏之 (KIMURA HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：50312658

研究成果の概要（和文）：マルチフェロイック物質における強誘電変位を担うサブピコメートルの原子変位を、放射光 X 線を用いた超精密結晶構造解析により検出した。多重反射による「偽の」信号強度を回避するプログラムを開発し、強誘電相における消滅則の破れを系統的に見いだして空間群を決定した。また、強誘電変位の秩序変数の観測に成功し、その温度変化が自発電気分極の温度変化と定性的に一致することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：Sub-pico scale atomic displacement contributing to electric polarization in multiferroic material of YMn_2O_5 has been detected. We developed the measurement program for avoiding “spurious” signal coming from multiple scattering, which enables to extract intrinsic signals in ferroelectric phase. We have found the order parameter of the ferroelectric displacement of which evolution follows the temperature dependence of the electric polarization.

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	2,900,000	870,000	3,770,000

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：磁気誘起強誘電性、精密結晶構造解析、原子変位

1. 研究開始当初の背景

マンガン酸化物における巨大電気磁気効果の発見 (Nature (London) 426, 55 (2003)., Nature (London) 429, 392 (2004).) は、磁気誘起強誘電性という、新しい物理研究分野の先駆けとなり、多くのマルチフェロイック物質の発見に繋がった。現在、磁気秩序が誘起する電気分極の微視的起源として、特殊な磁気構造が由来となる、幾つかのモデルが提唱されており、これまでに発見されたほとん

どのマルチフェロイック物質の強誘電性の起源が『定性的に』理解されている。しかし、電気分極を生み出す原子変位およびそのパターンが明らかにされていない為、本質的・定量的な理解にはまだまだ至っていない。特に我々が研究してきたマルチフェロイック物質 RMn_2O_5 ($R =$ 希土類, Bi) は、強誘電相において、共通の Mn スピンの構造を持つ (J. Phys. Soc. Jpn. 76, 074706/1-9 (2007).) が、この構造が強誘電性を生む起源は、実験的にも理論的にも明らかにされていない。更にこの物質は

2 相の強誘電相が隣り合い、この相転移点で電気分極が自発的に反転するという、従来の強誘電体では考えられない奇妙な挙動を示す。これは2つの強誘電相が『質的に』異なる事を示唆しているが、その起源については全くの謎である。

2. 研究の目的

本研究では、放射光 X 線を用いた超精密結晶構造解析を行って、マルチフェロイック物質における強誘電性を担う原子変位とそのパターンを明らかにし、磁気構造と原子変位パターンを定量的に対応付け、磁気秩序が誘起する電気分極の微視的な起源を明らかにする。対象物質は、「隣り合うスピンのカイラリティ(螺旋構造)による電気分極」のモデル ($Si \times Sj$ モデル) で定性的に理解されている $R\text{MnO}_3$ ($R =$ 希土類) と、説明可能なモデルがまだ無い $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R =$ 希土類, Bi) である。前者では、「 $Si \times Sj$ モデル」の妥当性を実験的・定量的に検証し、後者では 2 相の強誘電相での原子変位パターンを明らかにして、この系の強誘電性の微視的起源を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 単結晶育成

FZ 法を用いて TbMnO_3 の単結晶育成を行う。また、白金るつぼを用いて $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ の単結晶育成 ($R: Y, {}^{153}\text{Eu}, \text{Bi}$) を行う。

(2) 単結晶球形化装置の開発・作成と単結晶の球形化

結晶による X 線の吸収の方位依存性を無くす為に、単結晶を直径 $50 \mu\text{m}$ 程度の球形に加工する装置を開発する。製作した装置を用いて、(1) で育成した種々の結晶の球形加工を行う。

(3) 磁化測定・誘電測定

(1) で育成した種々の試料について、磁化測定と誘電測定を行い、結晶の球形化及び構造解析の前に、巨視的な物性を調べておく。磁化測定は東北大学金属材料研究所の装置を用いて行い、誘電測定は本研究室開発の誘電率・分極測定装置を用いる。

(4) 実験室 4 軸回折装置へのシリコンドリフト検出器の導入と精密結晶構造解析のテスト

研究室所有の 4 軸回折装置にシリコンドリフト X 線検出器を組み込み、(2) で作成した球形単結晶試料で、多重反射を排除した反射強度測定実験を行う。

(5) 多重反射回避プログラムの開発

強誘電変位による信号のみを抽出する為、この信号に重畳する「にせの」反射(多重反射)を回避して測定するプログラムを開発する。プログラムのテストは実験室の 4 軸 X 線回折装置を用いる。

(6) 放射光 X 線を用いた超精密結晶構造解析

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の 4 軸 X 線回折装置にシリコンドリフト X 線検出器を組み込み、放射光 X 線を用いた超精密結晶構造解析を行う。試料は TbMnO_3 , $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ 球形単結晶試料を用いる。磁気秩序由来の原子変位とそのパターン、及び電気分極を担う $q = 0$ の強誘電原子変位とそのパターンを明らかにする。(5) で開発したプログラムを用いて強誘電原子変位由来の反射を高精度で抽出する。

4. 研究成果

(1) 単結晶の球形化

単結晶を出来るだけ無ひずみで球形に加工する装置を開発・製作した。図 1 にマルチフェロイック物質 YMn_2O_5 単結晶の直径 $245 \mu\text{m}$ の球形単結晶の写真を示す。これにより、結晶学的に等価なブラッグ反射について、その強度が極めて高精度で一致した。

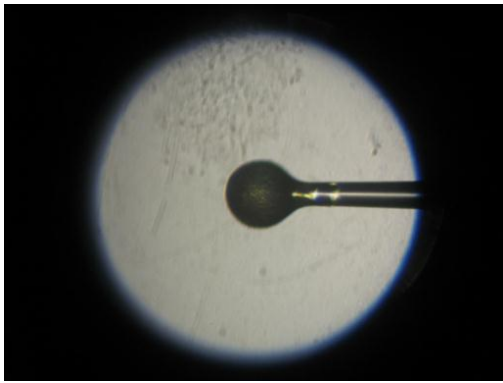


図 1: YMn_2O_5 の球形単結晶

(2) 放射光精密結晶構造解析による、強誘電相の空間群決定と秩序変数の観測

マルチフェロイック物質 YMn_2O_5 の強誘電相の結晶構造解析を、放射光 X 線回折実験によりおこなった。Photon Factory BL-14A で我々が立ち上げた専用の試料冷却装置を用いた。結晶は(1)で加工した球形の単結晶を用いた。本研究で開発した、多重反射を避けながらブラッグ反射強度高精度で測定するプログラムを実験に適用した結果、解析の信頼度は飛躍的に向上し、その結果強誘電相の空間群決定に成功した。常誘電相で $Pbam$ であった構造が消滅則の系統的な破れにより、 $Pb2_1m$ である事が明らかになった。これは b 軸平行に電気分極が現れる結果と一致する。更に我々は、強誘電原子変位の秩序変数となる信号を発見した。図 2 にその信号強度の温度変化と

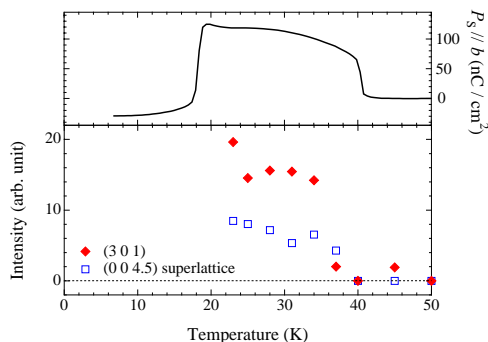


図 2: YMn_2O_5 単結晶の電気分極の温度変化とブラッグ反射、超格子反射の温度変化

自発電気分極の温度変化を示した。

(3) 放射光精密結晶構造解析による、 YTiO_3 の軌道整列の可視化

本研究で開発した多重反射回避プログラムを、軌道秩序物質 YTiO_3 の超精密結晶構造解析に応用した。 YTiO_3 の Ti^{3+} は $3d^1$ の電子配置をとり、 d 軌道の軌道整列を起こす。X 線精密結晶構造解析により、軌道整列を担う d 電子 1 個のみを可視化する試みである。構造解析の信頼度因子 R 因子は 1% を下回り、解析が極めて高精度で成功した事を示した。得られた結果をフーリエ合成して実空間の電荷分布に変換した結果、図 3 に示すように、 Ti^{3+} イオンの周りで異方的に分布する電荷密度分布が得られた。この局所対称性は $d_{xy}/d_{yz}/d_{zx}$ 軌道の対称性を満たしている事から、軌道整列の様子を実験的に直接観測している事を意味している。今後この手法を様々な強相関物質に応用すれば、構造解析により電子状態の議論ができる可能性が開けて行くと期待される。

(4) 圧力下中性子回折実験による $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$ の圧力誘起磁気誘電相転移の発見と相図作成

本研究で作成した $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$ 単結晶を用いて圧力下中性子回折実験を行った。この物質は圧力下で電気分極が増大する相転移が観測されており、この相転移と磁性（磁気構造）との関連を調べる為にこの実験がおこなわれた。中性子回折実験用の圧力セルを製作し、単結晶をセルに封入して

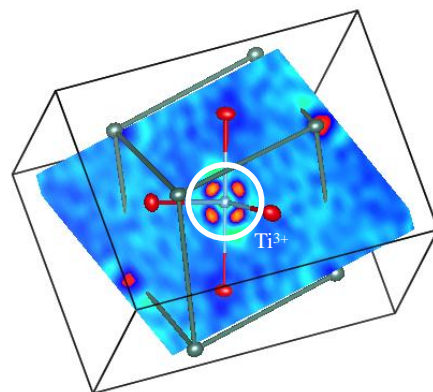


図 3: YTiO_3 の Ti^{3+} イオン周りのフーリエ合成図

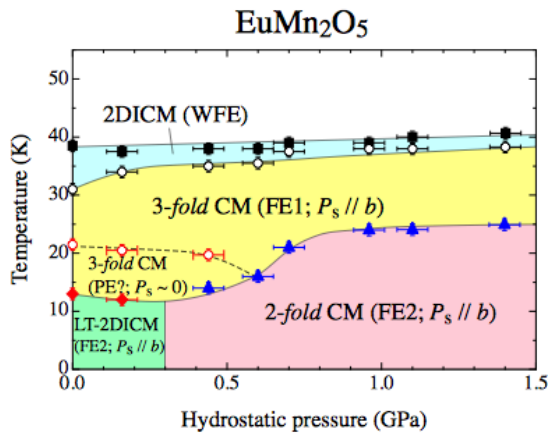


図 4: $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$ の磁性と誘電性の温度-圧力相図

1. 3GPa まで加圧した。中性子回折実験は韓国原子炉研究所 HANARO の 4 軸回折装置 FCD を用いて行われた。実験の結果、電気分極が増大する温度で磁気伝播ベクトルが不連続に変化して、磁気相転移が同時に起こっている事が明らかになった。磁気伝播ベクトル即ち磁気構造の周期が強誘電性と強く結合している事を示している。圧力を変えた詳細な実験により得られた、この系の磁性と誘電性の温度-圧力相図を図 4 に示す。物質を変える事無く、外場のみで磁性と誘電性をコントロールする事により、この系の磁気秩序誘起強誘電性について、より本質的な研究が出来るようになった。

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 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- マルチフェロイック物質 $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ 単結晶の磁性と強誘電性, 木村宏之, 山崎健太, 中野隆裕, 福永守, 野田幸男, 石垣徹, In-Hwan Oh, Shin Ae Kim, Chang Hee Lee, 日本物理学会年次大会, 2013 年 3 月 28 日
- マルチフェロイック物質 YMn_2O_5 の磁気誘起強誘電相における原子変位, 中野隆裕, 木村宏之, 堀尾哲, 坂倉輝俊, 野田幸男, 中尾朗子, 竹中康之, 岸本俊二, 中尾裕則, 村上洋一, 石川喜久, 日本物理学会年次大会, 2013

年 3 月 26 日

3. マルチフェロイック物質 $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$ の強誘電相と非強誘電相の磁気構造, 木村宏之, 林勁, 野田幸男, 福永守, I.-H. Oh, S.-A. Kim, C.-H. Lee, 日本中性子科学学会年会, 2012 年 12 月 10 日

4. 混晶系マルチフェロイックス $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ の結晶構造と相図, 萩谷聡, 石川喜久, 木村宏之, Chang-Hee Lee, Seongsu Lee, 野田幸男, 鬼柳亮嗣, 日本結晶学会年会, 2012 年 10 月 25 日

5. マルチフェロイックス YMn_2O_5 のスピン波観測, 木村宏之, 古川圭作, 脇本秀一, 梶本亮一, 中島健次, 野田幸男, AEA-CROSS プロジェクト研究会, 2012 年 9 月 21 日

6. 混晶系マルチフェロイックス $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ の誘電性と結晶構造, 萩谷聡, 石川喜久, 木村宏之, Chang-Hee Lee, Seongsu Lee, 野田幸男, 鬼柳亮嗣, 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 20 日

7. Pressure-induced magnetic and ferroelectric phase transition in Multiferroic EuMn_2O_5 , H. Kimura, S. Fujiyama, J. Lin, M. Fukunaga, Y. Noda, H. Hiraka, S.-A. Kim, and C.-H. Lee, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 2012 年 8 月 8 日, Ulsan, KOREA

8. Orbital order in YTiO_3 Observed by Super Accurate Synchrotron X-rat Diffraction, T. Sakakura, Y. Ishikawa, T. Nakano, H. Kimura, Y. Noda, Y. Tokura, and S. Miyasaka, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 2012 年 8 月 8 日, Ulsan, KOREA

9. Relation between ferroelectricity and magnetic structure in multiferroic EuMn_2O_5 , H. Kimura, S. Fujiyama, J. Lin, M. Fukunaga, Y. Noda, H. Hiraka, I.-H. Oh, S.-A. Kim, and C.-H. Lee, AsCA12/CRYSTAL28, 2012 年 12 月 4 日, Adelaide, Australia

10. 放射光単結晶 X 線回折による YTiO_3 の軌道秩序の研究, 坂倉輝俊, 中野隆裕, 木村宏之, 野田幸男, 石川喜久, 十倉好紀, 宮坂茂樹, 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 20 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

[その他]

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 宏之 (KIMURA HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 50312658

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

野田 幸男 (NODA YUKIO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：80127274

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI RYOJI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・
J-PARC センター・研究員
研究者番号：50521770