

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340064

研究課題名(和文) マルチフェロイック物質の強誘電相における原子核密度と電子密度の可視化

研究課題名(英文) Imaging of nuclear and electron densities in the 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・教授

研究者番号：50312658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：マルチフェロイック物質RMn205 (R=希土類) の中性子・放射光回折実験により、強誘電相の結晶構造および磁気構造を明らかにした。測定試料からの回折強度を極めて高精度に計測する手法を開発し、放射光実験に応用した結果、これまで明らかになっていなかった、この物質系の強誘電相の結晶対称性を初めて明らかにした。また、共鳴X線磁気散乱実験により、SmMn205のSmとMn磁性原子が担う磁気構造を世界で初めて明らかにし、新しい磁気秩序誘起強誘電性の存在を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Crystal and magnetic structure in the ferroelectric phase of multiferroic RMn205 (R=rare-earth) has been clarified by a complementary use of neutron as well as synchrotron X-ray diffraction. Extremely high precision measurement of diffraction intensity has been developed and applied to synchrotron X-ray diffraction experiment. By this method, crystal symmetry in the ferroelectric phase of RMn205 system was firstly revealed. We have also firstly discovered the magnetic order of Sm and Mn magnetic moment in SmMn205 by resonant X-ray magnetic scattering. The proposed magnetic structure of SmMn205 suggests that there exists novel mechanism of magnetically induced ferroelectricity, which has not been proposed experimentally nor theoretically so far.

研究分野：構造物性

キーワード：磁気誘起強誘電性 精密構造解析 中性子・放射光 強誘電変位

1. 研究開始当初の背景

反強磁性と強誘電性が共存し、互いの秩序変数が強く結合するマルチフェロイック物質は、非線形な電気磁気効果を示す物質として、基礎物性・応用物性の両面で注目されてきた。反強磁性相における特殊な磁気構造が電気分極を誘起すると考えられており、磁気構造の詳細も徐々に明らかにされ、磁気誘起電気分極の発現機構についての理論的モデルも幾つか提唱されていた。しかしながら、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至っていない。特にマルチフェロイック物質 RMn_2O_5 ($R =$ 希土類, Bi, Y) においては質的に異なる強誘電相が隣接していることは分かっているが、それぞれの強誘電性の微視的起源については全くの謎であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マルチフェロイック物質の強誘電相における原子核密度と電子密度を、中性子と X 線を相補利用した精密結晶構造解析により可視化することである。強誘電性を担うサブピコメートルの原子変位(原子核変位・電子変位)を検出し、マルチフェロイック物質における電気分極(あるいは電子分極)が、従来の強誘電体のように陽イオンと陰イオンの相対変位により発現するのか、あるいは近年注目されている電子型強誘電体のように電子雲の重心位置の変位(電子密度の偏り)により発現しているのか、について、原子レベルで明らかにし、磁気秩序によって誘起される電気分極の微視的起源を実験的に解明する事を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 ($R =$ 希土類, Bi, Y) について、下記の実験を行い、強誘電相における磁気構造、結晶構造を明らかにし、原子核密度と電子密度の可視化を試みた。

- (1) フラックス法による $SmMn_2O_5$, $GdMn_2O_5$, YMn_2O_5 の純良単結晶育成
- (2) 単結晶球形加工装置の製作
- (3) 放射光超精密単結晶構造解析
- (4) 共鳴 X 線磁気散乱による磁気秩序の探索
- (5) 中性子単結晶結晶・磁気構造解析
- (6) 原子核密度・電子密度分布の可視化
- (7) (3)の応用による軌道秩序物質 $YTiO_3$ の電子軌道の可視化

4. 研究成果

以下では 3. で挙げた項目毎に得られた結果と成果を示す。

- (1) フラックス法による RMn_2O_5 よるの単結晶育成は既に報告があり、 $GdMn_2O_5$, YMn_2O_5 については mm サイズの純良大型単結晶を得ることに成功した。しか

しながら $SmMn_2O_5$ などについては純良な結晶を得ることが当初はできなかったが、温度や原料組成の徹底的な最適化を行った結果、最終的に純良単結晶を得ることに成功した。これにより、世界で初めてこの物質の磁気秩序の観測に成功した。

- (2) 結晶の外形による中性子・X 線の吸収の方位依存性、消衰効果の方位依存性を無くし、構造解析の精度を上げる為に、単結晶を球形に加工する装置を開発した。比較的柔らかい物質については、ほぼ無歪みで球形に加工できる装置が既にあるので、研磨剤の種類や研磨空間の形状、研磨の早さを最適化し、酸化物のような固い結晶でも球形化できる装置を製作した。中性子に用いる結晶については直径 2 mm 程度、放射光・X 線に用いる結晶については直径 50 ミクロン程度の球形結晶を、結晶性を損なうこと無く、ほぼ無歪みで加工することに成功した。
- (3) 高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon Factory の BL-14A ビームラインに設置された 4 軸回折計を用いて、 YMn_2O_5 の強誘電相における超精密回折実験を行った。強誘電相の変化に伴う回折信号強度の変化は極めて微小なため、強度を正確に測る為には、試料による信号の吸収を補正するだけではなく、多重散乱という、「ニセの」強度の重畳を避けなければならない。本研究では、多重散乱を回避する測定アルゴリズムを開発し、それを回折実験に適用した。その結果、図 1 に示す通り、強誘電相において信号強度が有為に増強するブラッグ反射を発見した。強誘電相の原子変位パターンの解明にはいたらなかったが、この相の空間群を決定することができた。この結果は、マルチフェロイック物質のような、強誘電変位が微小な系において、多重散乱回避技術が極めて有効であることを示しており、今後様々な物質系にこの測

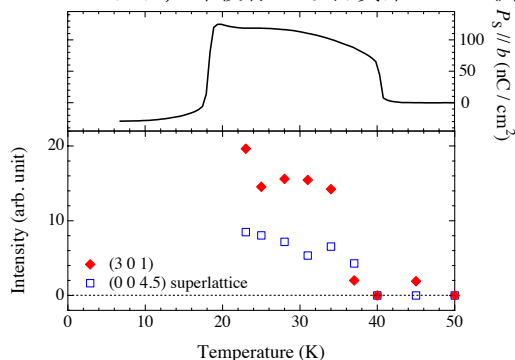


図 1: YMn_2O_5 における電気分極の温度変化 (上図) と、強誘電相で出現する超格子反射 (0 0 4.5) と、強誘電相の空間群を決定づける (3 0 1) 反射の温度変化 (下図)。

- 定法が応用されていくと期待される。
- (4) SmMn_2O_5 は、他の RMn_2O_5 と比べて大きな電気分極を持つことが知られているが、その起源は明らかにされていない。その最大の理由は、自然存在比の Sm は中性子の吸収断面積が極めて大きいため中性子回折実験を行うのが不可能であり、微視的な磁性が全く解明されていない事にある。そこで本研究では、共鳴 X 線磁気散乱手法を用いて SmMn_2O_5 の磁気秩序探索を試みた。Sm の L 吸収端と Mn の K 吸収端において共鳴磁気散乱信号の観測を行った結果、磁気伝搬波数 \mathbf{q}_M が $(1/2 \ 0 \ 0)$ の磁気秩序が強誘電転移と同時に出現する事を世界で初めて発見した (図 2)。 \mathbf{q}_M が、他の RMn_2O_5 の $\mathbf{q}_M (= (1/2 \ 0 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/3), (1/2 \ 0 \ 1/4))$ のいずれとも異なるという結果は、 SmMn_2O_5 が他とは大きく異なる磁気構造 (及びその周期) を持っている事を示している。更に詳細な実験の結果、Sm と Mn の磁気モーメントの向きも他の RMn_2O_5 と異なる事も見だし、磁気構造のモデルも提案することができた。提案されたモデルは、従来考えられてきた磁気秩序誘起強誘電性の微視的機構では電気分極を誘起する事が難しい為、これまでにない機構で強誘電性が出現している可能性があり、新奇マルチフェロイック物質の開拓に繋がると期待される。
- (5) 韓国原子炉研究所に設置された中性子回折装置を用いて、 $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ の磁気回折実験及び結晶構造解析を行った。 TmMn_2O_5 の格子整合磁気秩序相を持つのと対称的に、 YbMn_2O_5 ではこの相が存在しない。 RMn_2O_5 系における複雑な磁気-誘電相図の起源を解明する為に、上記 2 種の混晶単結晶を作成し、誘電分極測定および磁気回折実験を行

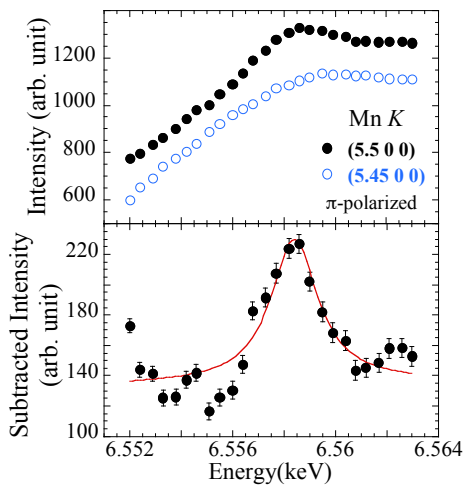


図 2: SmMn_2O_5 における Mn-K 吸収端での共鳴磁気散乱信号。Mn の磁気構造が、 $\mathbf{q}_M = (1/2 \ 0 \ 0)$ を持つ事を示している。

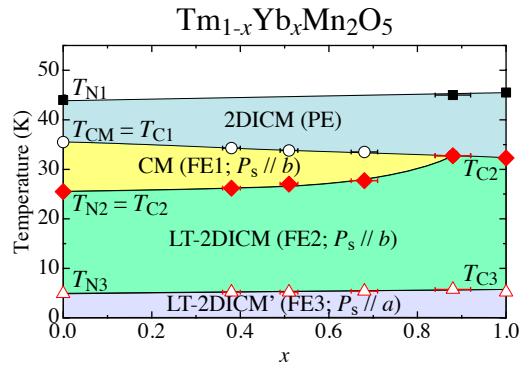


図 3: $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ における巨視的誘電-微視的磁気相図。格子整合磁気秩序相 (CM 相) が Tm 濃度の薄い組成まで安定である事が分かる。

った。その結果、図 3 に示すような巨視的誘電性-微視的磁性相図を得る事に成功し、格子整合磁気秩序相が Tm のかなり薄い濃度まで安定である事を見いだした。更に我々は境界組成付近 ($x \sim 0.95$) において、電場によって電気分極が相転移的に増大する事を見いだした。これは電場により電気分極が誘起された結果、磁気構造が格子不整合相から格子整合相へと相転移していることを示唆する。今後、電場印加下での中性子回折実験を行い、この仮説の検証を行う予定である。

- (6) YMn_2O_5 について、(3) で開発した多重散乱回避アルゴリズムを用いた回折強度測定実験を行い、結晶構造解析を行った。その結果、回避しない場合と比較して、電子密度分布が非常に低密度まで高精度で可視化できていることを検証した。中性子による原子核密度分布の可視化については中性子のビームタイムがキャンセルになったため行えていないが、今後ビームタイムを新たに確保して実験を行う予定である。
- (7) (3) で開発した多重散乱回避アルゴリズムを用いた回折強度測定実験を、軌道秩序物質 YTiO_3 に適用した。この物質は Ti^{3+} のうちの $3d$ 電子 1 個が、 $3d$ 軌道を占有し、その軌道が空間的に反強的に配列していると考えられている物質であるが、 $3d$ 軌道の異方性を反映した電子密度分布が反強的に配列している状態を可視化した例はこれまで無かった。Photon Factory の BL-14A において、超精密実験・結晶構造解析を行った結果、図 4 左図に示すような $3d$ 電子 1 個の「価電子密度分布」の可視化に成功した。右図に提案されている軌道秩序モデルと極めて良く一致していることが分かる。物性を支配する価電子のみをここまで精密に可視化した例は世界で初めてである。今後、様々な物質の価電子分布がこの手法により可視化され、物性の理解が比較的に進むことが

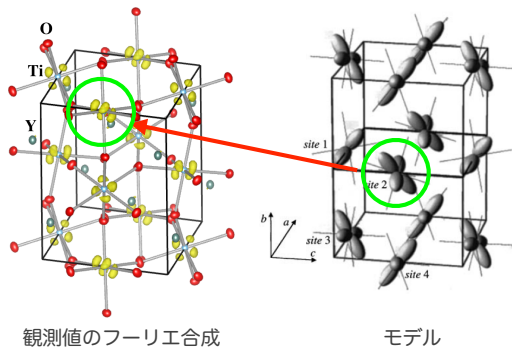


図4: YTiO₃における3d価電子密度分布(左図)と理論計算モデル(右図). 3d電子1個が占有する異方的な電子軌道を実験的に可視化している.

期待されている.

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12件)

- ① S. Wakimoto, K. Ishii, H. Kimura, M. Fujita, G. Della, K. Kummer, L. Braicovich, G. Ghiringhelli, L. M. Debeer-Schmitt, and G. E. Granroth, High-energy magnetic excitations in overdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄ studied by neutron and resonant inelastic X-ray scattering, Phys. Rev. B **91**, 査読有, (2015) 184513/1-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.184513
- ② S. Wakimoto, H. Kimura, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, M. Takeda, and K. Kakurai, Role of magnetic chirality in polarization flip upon a commensurate-incommensurate magnetic phase transition in YMn₂O₅, Phys. Rev. B **88**, 査読有, (2013) 140403(R)/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.140403
- ③ S. Lee, M. T. Fernandez-Diaz, H. Kimura, Y. Noda, D. T. Adroja, S. Lee, J. Park, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, and J.-G. Park, Negative magnetostrictive magnetoelectric coupling of BiFeO₃, Phys. Rev. B **88**, 査読有, (2013) 060103(R)/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.060103
- ④ 野田幸男, 木村宏之, 李彰熙, 単結晶による中性子構造物性研究の実際, 日本中性子科学会誌波紋 **23**, 査読有, (2013) 238-244.
- ⑤ 野田幸男, 木村宏之, マルチフェロイック物質と磁気秩序誘起強誘電性, セラミックス **48**, 査読有, (2013) 491-496.

[学会発表] (計38件)

- ① T. Sakakura, T. Nakano, H. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. Tokura, S. Miyasaka, K. Tanaka, Y. Takenaka, S. Kishimoto,

Development of wave-function-based refinement software for single crystal X-ray diffraction, **Invited talk**, 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, 2015/1/8, Mito (Ibaraki)

- ② H. Kimura, Neutron diffraction study of magnetism and ferroelectricity in RMn₂O₅ (R=rare-earth, Bi, Y), **Invited talk**, 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, 2014/9/29, Riga (Latvia)
- ③ T. Sakakura, T. Nakano, H. Kimura, Y. Noda, Y. Ishikawa, Y. Takenaka, K. Tanaka, S. Kishimoto, Y. Tokura, S. Miyasaka, Importance of multiple diffraction avoidance for charge density observation, **Invited talk**, The 23rd Congress and General Assembly of IUCr, 2014/8/4, Montreal (Canada)
- ④ H. Kimura, S. Fujiyama, J. Lin, M. Fukunaga, Y. Noda, I.-H. Oh, S.-A. Kim, Neutron diffraction study of multiferroic ¹⁵³EuMn₂O₅ using FONDER and FCD, **Invited talk**, 13th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, 2014/2/16, Buyeo (Korea)
- ⑤ 木村宏之, 中性子・X線・放射光の相補利用によるマルチフェロイック物質の構造物性研究, **招待講演**, 第9回 CROSS roads workshop 超伝導, 磁性とフラストレーション, 2013/12/3, 茨城県東海村

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

該当無し

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・教授
研究者番号: 50312658

(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・名誉教授
研究者番号: 80127274

(3)連携研究者

鬼柳 亮嗣 (KIYAMAGI Ryoji)
日本原子力機構・J-PARC センター・研究員
研究者番号: 50521770

(3)連携研究者

坂倉 輝俊 (SAKAKURA Terutoshi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 30611785