

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540380

研究課題名(和文) 二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の室温近傍での巨大磁気誘電現象の探索

研究課題名(英文) Dielectric and Magnetic Properties of Double Perovskite Manganite.

## 研究代表者

山田 重樹 (Yamada, Shigeki)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・准教授

研究者番号：50312822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、二重ペロブスカイト型という結晶構造を有するマンガン酸化物の単結晶体を用いて磁性、電気伝導性、および誘電性の研究を行った。申請者はこの物質の1つについて世界で初めて純良で大型の単結晶体の作製に成功し、その試料を測定することで、強誘電体でかつその強誘電性が磁性と強く結合している可能性を示した。そこで、本研究課題では、この物質群の他の組成の単結晶体を幅広く作ることで、より精密な測定を行うことで、誘電性と磁性の関係を明らかにすることを目指した。その結果、この物質群のほぼすべての単結晶体の作製に成功し、外部磁場による誘電性の変化を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：I have carried out the single crystal growth of double perovskite manganites, and the measurement of the electrical and magnetic properties of these samples. In this study, I succeeded the single crystal growth of the double perovskite manganite for almost rear earths, and the observation of an anomaly of the temperature dependence of the dielectric constant at magnetic phase transition. This anomaly depend on an applied magnetic field. I think these results clearly show the strong coupling between the dielectric and the magnetic properties of the double perovskite manganite.

研究分野：固体物理学

キーワード：誘電性 磁性 単結晶 低温 酸化物 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、申請者がこれまで純良で大型の単結晶体の作製の成功例がなかった二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の作製に成功したことに端を発する。二重ペロブスカイト型マンガン酸化物とは、巨大磁気抵抗物質として知られているペロブスカイト型マンガン酸化物  $RE_{1-x}AE_xMnO_3$  (RE は三価の希土類、AE は二価のアルカリ土類金属)の  $AE=Ba$  とし、還元雰囲気下で作成される、RE と Ba が層状に交互に配列した構造を持つ物質群である。この物質は RE と Ba の構造的なランダムネスが完全に排除された物質として注目を集め、室温以上で電荷整列状態となるなど、特異な物性を示したため、基礎物性と応用の両面から研究がなされていた。しかし本物質群は単結晶体の作製が非常に難しく、その研究のほとんどが多結晶体を用いたものであった。その中で、申請者はこの物質群のひとつである、 $SmBaMn_2O_6$  の大型で純良な単結晶体の作製に成功した。さらに、この単結晶体の物性を測定したところ、磁化の温度依存性がまったく異なる振る舞いを示すことを発見した。さらに、収束電子線回折による結晶構造の空間群の同定により、本物質が自発分極を持ちうることを発見した。さらに、この自発分極の発現する温度近傍( $\sim 200K$ )では磁気相転移が観測されていたため、磁性と誘電性の強い相関にも期待がもたれた。しかし、本物質は、 $200 K$  では電気抵抗が  $100 \Omega cm$  程度しかないため、正確な誘電測定を行うのが困難であった。そのため、誘電特性の測定を通じた直接的な自発分極の観測には至っていなかった。

2. 研究の目的

背景のところで述べたように、申請者は二重ペロブスカイト型マンガン酸化物のひとつである  $SmBaMn_2O_6$  が強誘電体でありその誘電性が磁性と強い相関があることを示唆する結果を得ていたが、自発分極を示すような誘電異常の直接的な観測には至っていなかった。そこで、本研究課題では、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁性と誘電特性を明らかにすることを目的とした。この目的を達成するために、より精密な測定が可能な誘電特性測定システムの構築、他の希土類元素にを用いた二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の作製、および、それらの磁性と誘電性の系統的な測定、単結晶構造解析を用いた自発分極の起源の解明、という方法を用いることを計画した。

3. 研究の方法

目的のところで上げた本研究課題を遂行するための実験方法を具体的に述べる。研究背景のところで述べたように、申請者は研究課題遂行以前に、すでに、 $SmBaMn_2O_6$  の誘電率の温度依存性の予備的な測定を行っている。しかし、本物質は、誘電転移近傍では電気抵抗が低いなどの問題があり、本学で所有している誘電率測定システムでは正確な

物性測定を行うことが出来なかった。そこで、本研究費を用いてより精密な誘電率の温度依存性を測定できるシステムの構築を行った。二重ペロブスカイト型マンガン酸化物は、希土類サイトのイオン半径が小さいほど、電気抵抗が大きくなる傾向にあることが知られている。そのため、Sm よりもイオン半径の小さな希土類の、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物であれば、誘電性の測定ができる可能性がある。また、研究背景でも述べたように、本物質群は単結晶体と多結晶体で磁化の温度依存性などが大きく異なることから、他の希土類元素に対する二重ペロブスカイト型マンガン酸化物に関しても単結晶体により系統的な物性研究が必要であることが分かる。そこで、 $SmBaMn_2O_6$  の単結晶試料作製により得られたノウハウを用いて、他の希土類元素に関しても単結晶の作製を試み、作製出来た試料に対しては、磁性・電気伝導特性および誘電性の測定を行った。

4. 研究成果

誘電率測定システムに関しては、幅広い温度範囲および外部磁場下での測定を可能にするため、本学所有の磁化測定システムのクライオスタット部を利用することとし、特殊なホルダーを設計・作製した。さらに、本研究費を用いて高精度 LCR メーターを購入しそれを組み込んだ。この LCR メーターは高精度であるだけでなく、装置から試料までのケーブル長を  $4 m$  まで延ばすことが出来るため、クライオスタット内の試料を精密に測定することが可能となった。

試料作製に関しては、 $SmBaMn_2O_6$  の測定により、電荷整列相で誘電分極が現れること

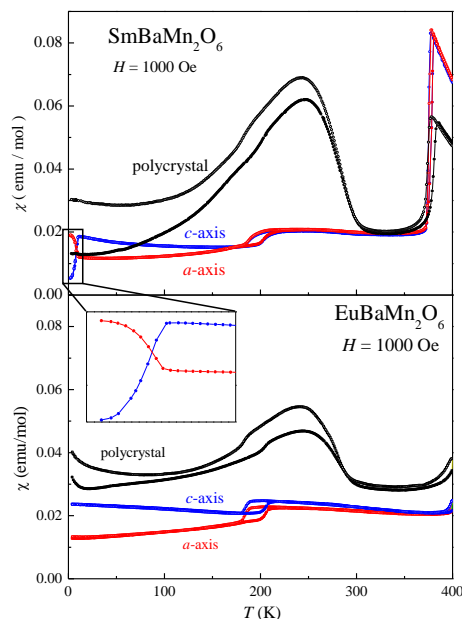


図1 RE = Sm(上段)、Eu(下段)の磁化の温度依存性

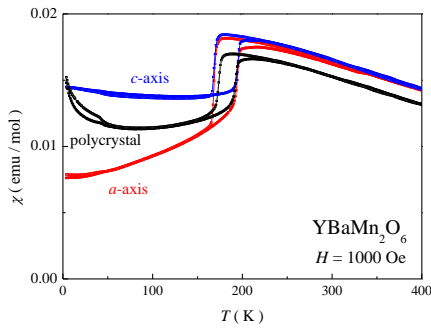


図 2 RE = Y の磁化の温度依存性

が示唆されていたため、電荷整列相が存在する Sm よりもイオン半径の小さい希土類元素に対して作製を試みた。その結果、研究期間内に、RE = Eu, Gd, Tb Dy, Y と、Sm よりもイオン半径の小さなほぼすべての希土類元素に対して、REBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の単結晶を作製することに成功した。この研究は、SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の磁化の温度依存性が単結晶と多結晶で異なるという発見に端を発している。そこで、作製したすべての試料に対して磁化の温度依存性の測定を行った。その結果、単結晶と多結晶で磁化の温度依存性が明確に異なるのは、図 1 に示すように RE = Sm と Eu のときのみであった。それに対して、イオン半径が最も小さな Y では、図 2 に示すように単結晶と多結晶に違いはなく、多結晶においても RE = Sm や Eu の単結晶と同様な磁化の温度依存性を示した。この間の大きさである、RE = Gd, Tb Dy でも、単結晶と多結晶に違いは観測されなかったが、図 3 に示すように、磁化の温度性が測定温度領域でキュリーワイス的な振舞いを示した。これは、希土類元素の磁気モーメントが大きく、Mn に起因する磁性が隠れてしまったためであると考えられる。そこで、RE = Gd, Tb Dy では単結晶と多結晶で Mn に起因する磁性が変化のかということをもう少し検証する。SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> において、単結晶と多結晶の磁化の温度依存性が大きく異なる点は次の 2 点である。1. 多結晶では電荷整列相転移温度と電荷再配列相転移温度でピークを持つような振舞いがあるが、単結晶では温度依存性がほとんど見られない。2. 単結晶では電荷再配列相転移温度にて磁化に明確な異常が観測されるが、多結晶では観測されない。この中で、2. に注目すると RE = Gd, Tb Dy では、図 3 の図中に拡大図として示しているように、電荷再配列相転移温度において単結晶だけでなく多結晶でも明確な異常が観測されている。このことから、RE = Gd, Tb Dy では、Mn に起因する磁性も単結晶と多結晶で変化していないと結論付けることができる。つまり、RE = Eu よりもイオン半径が大きい

ときは、単結晶と多結晶で磁化の温度依存性が異なり、Gd よりも小さいときは変化がな

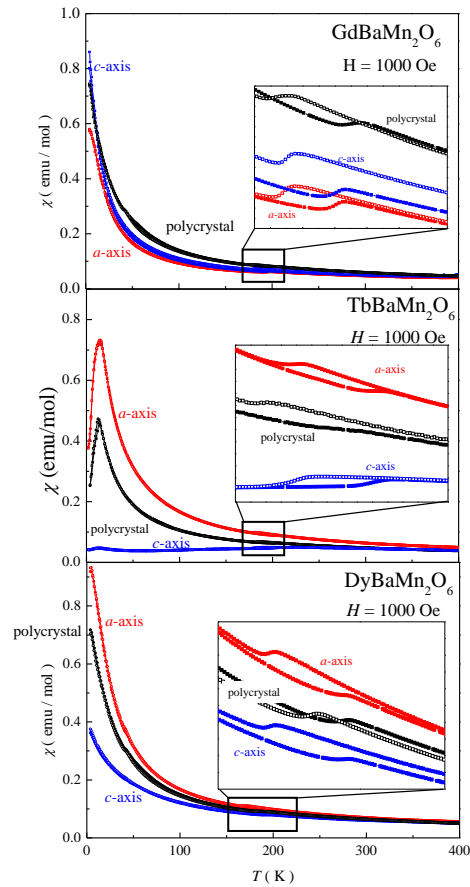


図 3 RE = Gd(上段)、Tb(中段)、Dy(下段)の磁化

の温度依存性

ということが分かった。

さらに、単結晶を用いて外部磁場の印加方向に対する磁化の異方性を測定することで、反強磁性相転移温度の希土類元素依存性を観測した。これまで多結晶で報告されていた反強磁性相転移温度は、Sm が一番高温で、イオン半径が小さくなるに従い下がるとされていた。しかし、本研究により反強磁性相転移温度は希土類のイオン半径が小さくなるに伴い上昇することが分かった。特に RE = Y では、電荷の再配列相転移温度よりも反強磁性相転移温度の方が高温となる。しかし、実際に反強磁性状態が実現するためには、反強磁性相転移温度以下であるだけでなく電荷の再配列も必要となるため、電荷再配列相と反強磁性相へは同じ温度で転移する。

SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の電荷再配列相が強誘電性を示す可能性を示唆したのは、収束電子線回折測定による空間群の決定による。そこで、本物質の結晶構造をより詳細に調べるために、放射光 X 線回折測定を用いた単結晶構造解析を行った。それにより、400 K 以下において、電荷整列がない相、電荷整列相および電荷再配列相の 3 つの相の結晶構造を明らかにすることが出来た。また、電荷の再配列

相では、収束電子線回折測定で得られた結果と同じで、空間群が  $P2_1am$  となり、自発分極が発現する可能性が示された。この、結晶構造解析に関する詳しい内容はすでに欧文誌に掲載済みである（発表論文②）。

本研究課題において、重点をおいた誘電率及び分極の測定による強誘電状態の直接観

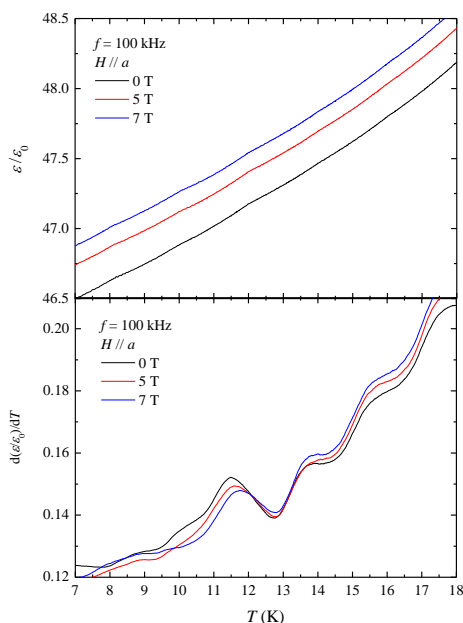


図 4  $SmBaMn_2O_6$  の 10 K 近傍の誘電率の温度依存性(上段)とその微分値 (下段)

測について述べる。実験方法のところでも示したように、まず、イオン半径の希土類を用いた試料を作成することで、誘電性の測定を試みた。しかし、一番イオン半径の小さな  $RE = Y$  でも、誘電率や分極の測定をするには電気抵抗が小さく、測定には至らなかった。図 1 の挿入図に示したように、 $SmBaMn_2O_6$  では、10 K 近傍でマンガンの磁気モーメントが  $ab$  面内から、 $c$  軸方向へフロップしている。もし、本物質の誘電特性が磁性と強い相関を持っていると仮定すると、10 K での、磁気異方性の変化に伴い、誘電特性にも何らかの変化が表れているはずである。この温度領域では、比抵抗は  $10^6 \Omega cm$  以上になるため正確な誘電特性が測定できることが期待できる。そこで、先ほど述べた誘電率測定システムを用いて、この温度領域での誘電率の温度依存性の測定を行った。その結果を図 4 上段に、また上段の結果の微分値を下段に示した。この図より、12 K 近傍に誘電率の傾きが極大値を示しており、また、この極大値は外部磁場により高温側に変化していることが分かる、これは磁化がフロップする温度も外部磁場の増加に伴い高温側に変化していること方、定性的に一致していることがわかる。つまり、これらの結果は本物質の磁性と誘電性は強く結合していることを示唆している。ま

た、低温において 10 kV/cm 以上のパルスの高電圧を印加することで、分極のドメインをそろえ、焦電流測定により 10 K 近傍の分極の変化を測定することを試みたが、まったく観測することが出来なかった。これは、この温度領域における抗電場が、印加したパルス電場よりもさらに大きいものであったか、分極の変化がたいへん小さいものであるかのいずれかが原因であると考えられる。

本研究課題では、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物が電荷再配列相で強誘電性を持つ可能性を発見したことから始まった。そのため、電荷整列相が存在する、Sm よりもイオン半径が小さい希土類を有する二重ペロブスカイト型マンガン酸化物を主に取り扱ってきた。しかし、周辺への研究へ発展させる目的で、電荷整列相が存在しない、Sm よりもイオン半径が大きな Nd を用いた、 $NdBaMn_2O_6$  の単結晶体の作製も試みた。本単結晶体の作製は困難を極めたが、これまでの二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の作製のノウハウを生かすことにより、単結晶体の作製に成功した。さらに単結晶体の、単結晶構造解析および、磁性と電気伝導特性の測定を行った。それらの測定により、これまで、反強磁性相転移温度と考えられていた磁化の異常は、構造相転移であり、反強磁性相転移はその構造相転移よりも低温側に存在することが分かった。また、この構造相転移以下では、結晶構造の観点より誘電分極が発現することが示唆された。つまり、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の強誘電性発現メカニズムに電荷整列は必須のものではないということが分かった。

#### 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 2 件)

- ① H. Sagayama, S. Toyoda, K. Sugimoto, Y. Maeda, S. Yamada, and T. Arima, Phys. Rev. B **90**, 241113(R) (2014). 査読有、DOI:10.1103/PHYRevB.90.241113
- ② S. Yamada, Y. Maeda, and T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **81** 113711 (2012). 査読有、<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ81.113711>

[学会発表] (計 7 件)

- ① 青木博、山田重樹、二重ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電気・磁気相図、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス(2015).
- ② 青木博、山田重樹、 $YBaMn_2O_6$  の単結晶作成とその物性、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス(2014).
- ③ 佐々木崇、佐賀山基、樋口幸希、山田重樹、杉本邦久、有馬孝尚、二重ペロブス

カイト型 Mn 酸化物 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の放射光 X 線回折測定、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス(2014).

- ④ 樋口幸希、山田重樹、有馬孝尚、NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の単結晶作成とその物性、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学三島キャンパス(2013).
- ⑤ 佐々木崇、佐賀山基、山田重樹、有馬孝尚、放射光 X 線を用いた TbBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の電荷軌道秩序に関する研究、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学三島キャンパス(2013).
- ⑥ 佐々木崇、山田重樹、TbBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の単結晶作成とその物性、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学広島キャンパス(2013).
- ⑦ 山田重樹、前田陽一、有馬孝尚、A サイト秩序ペロブスカイト型マンガン酸化物 SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の単結晶作成とその物性、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学常盤台キャンパス(2012).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 重樹 (YAMADA Shigeki)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・准教授

研究者番号：501312822

### (3) 連携研究者

有馬 孝尚 (ARIMA Taka-hisa)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：90232066