

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740235

研究課題名(和文)マンガン酸化物を中心としたマルチフェロイック物質の理論研究

研究課題名(英文)Theoretical study of multiferroic materials with main focus on manganites

研究代表者

山内 邦彦(YAMAUCHI, Kunihiko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00602278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、平成24～25年度の2年間にわたり、マンガン酸化物を中心に様々なマルチフェロイック物質についての理論研究を行い、電子状態の観点から微視的な強誘電性発現機構を解明し、さらに、新奇材料物質の理論設計を行った。実験グループとの共同研究においては、電子状態計算によって実際に観測された強誘電性現象の本質的な理解を得る事に成功し、また、理論先行型の研究では、イタリアの理論グループ(Dr. Silvia Picozzi)と議論を行い、実験ではまだ成されていない新物質の設計と物性評価を行った。本研究は、実地例の少ない「理論主導によるマルチフェロイック物質の研究」として満足な成果を上げた。

研究成果の概要(英文)：From 2012 to 2013, theoretical research has been performed on various multiferroic materials with special focus on manganites. Based on the electronic structure, the microscopic mechanism of the ferroelectricity has been clarified, which leads to designing of novel functional materials. In a part of this study, I have collaborated with experimental groups to understand the experimentally measured ferroelectric property. In another part, I have collaborated with a theoretical group (of Dr. Silvia Picozzi) to design new materials. This study produced the fruitful results as being "theory-leading study of multiferroics".

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：マルチフェロイック物質 マンガン酸化物 第一原理電子状態計算 物質設計 磁性 強誘電性

1. 研究開始当初の背景

強磁性(反強磁性)および強誘電性が共存する複合新機能材料“マルチフェロイック物質”は、次世代スピントロニクスデバイス材料としての期待が高まり、2003年以降、活発に研究されてきた。特に、電気磁気効果(外部電場による磁化の変化、また、外部磁場による電気分極の変化)といった異なる秩序間に生じる交差相関が物理的興味からよく調べられている。しかしながら、室温で強い電気磁気効果を示す工業応用可能な物質はまだ発見されていない。日本国内では実験グループによる新しいマルチフェロイック物質の探索が先導しており、らせん磁性に起因する強誘電性を示す TbMnO_3 の発見 [T. Kimura et al., Nature 426, 55 (2003)] に続いて、様々なマルチフェロイック物質が発見されているが、新奇マルチフェロイック物質では、強誘電分極を生じるメカニズムが従来のイオン変位型強誘電体のメカニズム(軌道混成に起因した誘電分極のそれ)とは大きく異なり、多岐にわたる遷移金属酸化物におけるスピン・電荷・軌道の自由度が生む秩序が結晶のもつ反転対称性を破り強誘電性を生じる多彩なメカニズムを示し、理論研究による基礎的な理解が必要不可欠である。研究代表者の山内は、以前、E型反強磁性構造を示す HoMnO_3 等でスピン秩序が誘起する強誘電性、 Fe_3O_4 等において電荷秩序が誘起する強誘電性の微視的メカニズムを明らかにしてきた。このような背景を踏まえ、本研究では、まだ明らかにされていない軌道秩序に起因する強誘電性のメカニズムを解明し、多彩な物性を示すマンガン酸化物において、スピン・電荷・軌道の3つの秩序の交差相関を定量的に記述することを課題とし、理論計算によって基本的な物理の理解を行うだけにとどまらず、機能性物質設計を将来の目標としており、将来の新機能材料作成に有望な処方箋を示すことによって国内のマルチフェロイック研究が促進されることを期待した。

2. 研究の目的

第一原理計算を用いて、マンガン酸化物周辺物質における交差相関の発現機構を明らかにし、物質の組成の変化に対する磁性・誘電性・電気磁気効果の化学傾向を定量的に議論することを目的とした。特に、下に挙げる物質についての研究を予定した。

巨大磁気抵抗を示すことで有名なハーフドープマンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ や $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ などは、低温の絶縁相で、CE型反強磁性に伴い電荷秩序および軌道整列を示すことが知られているが、それと競合する研究結果では、電荷秩序を伴わない“Zener ポーラロン”秩序の存在が提案されている。Zener ポーラロン秩序の結晶構造は極性をもつので、強誘電性の可能性が示唆されてきたが、CE型秩序とZener ポーラロン秩序のどち

らが基底状態であるか、実験・理論の両側面から議論がおこなわれてきたものの、現在のところ未解明である。本研究では、Aサイト原子を数種類の原子で置換することで Mn-O-Mn ボンド角を制御し、強誘電性の安定性を調べ、マルチフェロイック物質として有望な物質を探索する。

$\text{Mn-}e_g$ 電子軌道のストライプ方向の回転に伴い強誘電性が生じる物質として、ハーフドープの二層マンガン酸化物 $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ が過去に報告されている [Y. Tokunaga et al., Nature 5, 937, (2006).]. CE型反強磁性・電荷秩序相における軌道整列はサイト間の超交換相互作用と協力的ヤーン・テラー型格子歪みによって支配されるので、強いスピフォノン相互作用が期待される。本研究では、凍結フォノンの方法を用いて、いくつかの磁性状態を仮定し、格子の不安定性およびスピフォノン相互作用を評価する。スピン秩序および軌道整列が強誘電性を誘起する新しい微視的機構を明らかにする。

外部電場でスピンインジェクションの制御が可能な、完全スピン偏極強磁性体/強誘電体というマルチフェロイック界面を設計する理論研究が最近行われている。例として、 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ といったヘテロ構造が考えられているが、理論と実験の綿密な比較がなされていない。本研究では、スイス Paul Scherrer Institut の実験グループとの共同研究を行い、完全スピン偏極強磁性相 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜を異なる基板上に成長させた場合の電子状態・フェルミ面の依存性を調べ、光電子分光の結果と比較し、計算結果の妥当性を見積もる。

サイクロイド型らせん磁性を示す TbMnO_3 バルク結晶の強誘電性に関する研究は実験・理論両面から多くなされてきたが、最近、 TbMnO_3 や YMnO_3 の薄膜における強誘電性分極が、有限な磁化と同時に観測され注目されている。反転対称性の破れた薄膜構造でジャロシンスキー・守谷相互作用が有効となり、弱強磁性を引き起こしているのだろうと推測されるが、その機構を定量的に調査し、磁化・電気分極の基板による圧力依存性を調べる。

3. 研究の方法

本研究は研究代表者山内の個人研究であり、マンガン酸化物を中心とするマルチフェロイック物質の交差相関のメカニズムを明らかにするため、計算機サーバーを用いた第一原理電子状態計算を行った。電子状態計算プログラムは、主に VASP(ウィーン大学開発)コード、および、HiLAPW(広島大学開発)コードを用いた。また、群論・ランダウ理論を

用いて計算機を使わない対称性の議論を行うとともに、微視的な物理描像を補間するために強束縛模型を用いた計算を行った。以上の仕事は理論研究室の机上にて遂行可能であったが、幅広い意見を取り入れ研究の質を高めるため、国内外の理論研究者と活発な議論を行い、実験グループとの共同研究を可能な限り実施した。

4. 研究成果

本研究は、上記課題の中で特にハーフドープ系 Mn 酸化物の研究に関して優れた成果を上げた。「マルチフェロイック物質」としての可能性が注目されているハーフドープ系 Mn 酸化物のうち、擬立方晶ペロブスカイト構造をもつ $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、および、層状構造をもつ $\text{PrCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ における密度汎関数法電子状態計算を行い、擬立方晶構造と二重層状構造における強誘電性構造の安定性を比較した。その結果、前者では強誘電性構造は安定化せず、後者において強誘電性構造が安定化することが分かった。その微視的な物理機構は、Mn イオンの電荷秩序と、二重層構造をもつ MnO_6 八面体のチルトによる頂点酸素イオンの歪みとの相関が電気分極を生じるというものであった。この強誘電分極は、さらに、 MnO_2 面で特異な「 e_g 電子の異方的飛び移り」を誘発し、Mn イオンが二量化を形成する事が明らかになった。また、 $\text{Mn}^{3+} \cdot \text{Mn}^{4+}$ イオンの電荷を定量的に示す物理量としてボルン有効電荷を導入し、電荷秩序および軌道整列についての定量的な議論を行った。当研究結果は日本物理学会（2012 年秋、横国大）等で発表し、成果は、日本物理学会刊行の Journal of the Physical Society of Japan 誌にレター論文として掲載された[発表論文²]。

それに加えて、2012 年 8 月に実験グループ（東大 有馬孝尚教授）より、A サイト秩序型マンガン酸化物 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ が低温の電荷秩序相で強誘電性を示す可能性がある結晶構造をもつことが報告された[D. Morikawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 093602.]。この報告を受けて、迅速に該当物質の電子状態計算を行った結果、 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ が上記の $\text{PrCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ と同じ機構で強誘電性を示す事を明らかにした。このときには、 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の結晶構造はまだ報告されていなかったため、群論による対称性と結晶歪みの考察を深め、電子状態計算から結晶構造を予測する必要があった。親構造となる立方晶ペロブスカイトから、極性をもつ構造への歪みを全て考え、計算シミュレーションで構造安定性を調べたところ、酸素八面体の回転が全エネルギーを下げ、その回転にともなって強誘電歪みが生じることが明らかになった。本研究で、 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の結晶構造および強誘電電気分極の値を実験に先駆けて理論予測した。Silvia Picozzi さんや有馬教授と議論を行い、結果は論文の形にまとめて投稿し、Journal of the Physical Society of Japan 誌に単独著

者のレター論文として掲載された[発表論文⁴]。

磁気的交換歪みによって強誘電性が生じる代表的なマルチフェロイック物質 HoMnO_3 について、研究代表者山内は過去に理論的研究を行っている[K. Yamauchi et al., Physical Review B 78, 014403 (2008)]。その延長で、外圧・化学置換を用いてマルチフェロイック物質 HoMnO_3 の強誘電性の改良を試みた。スウェーデン・ウプサラ大学の Olle Eriksson 教授の理論グループと共同研究を行い、 HoMnO_3 に外圧を印可した際に生じる分極の大きさを見積もったところ、圧縮・延伸どちらにおいても分極が増大する事が分かった[発表論文⁵]。圧縮の際には、Mn 同士の飛び移り積分が増加する理由によって、また、延伸の際には弾力エネルギーの低下によりイオン変位が促進される理由によって、分極が増大することが明らかになった。また、インドからの留学生である Sathya Sheela Subramanian さんの研究指導の一環として、 HoMnO_3 の化学置換による分極の研究を行った。A サイトの Ho の半分を Bi で置換する事により、Mn スピンの交換歪みによる自発分極に加えて、Bi-O の混成に起因する分極の増大が見られた[発表論文³]。

スイス Paul Scherrer Institut の実験グループ(Dr. Falub Mihaela さん)と共同研究を企画し、HiLAPW コードを用いて完全スピン偏極強磁性相 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ の電子状態とフェルミ面の計算を行い、光電子分光実験の結果と比較した。 LaAlO_3 、 SrTiO_3 などの格子定数の異なる基板の上に $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ を成長させた超構造をシミュレートし、*ab* 面内に圧力のかかった状態でバンド計算を行い、フェルミ面を描画し、結果を実験グループに報告した。仮想結晶近似を用いて La/Sr 置換を行った。今後は、実験の進捗次第で、フェルミ面の計算結果と *k* 空間で 3 次元マップされた光電子分光の結果と比較し、基板の電子状態への影響を系統的に調べる。

$\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ で観測されている電気磁気効果を示す他の物質を探索し、無限層構造をもつ CaFeO_2 が同様のメカニズムを示す事を独自に理論予測し、さらに大きな電気磁気効果を示す物質として MgFeO_2 を物質設計した。本成果は国際会議で発表し、論文誌に投稿中である。

らせん磁性を示す TbMnO_3 はマルチフェロイック物質の研究の先駆けとなった物質であり、磁性と分極との相関について多くの研究がなされている。本研究は、 TbMnO_3 薄膜における弱強磁性と分極の相関についての研究を予定していたが、計算規模の増大化により計画を変更し、バルク TbMnO_3 について、実験グループ（阪大基礎工 木村剛教授）との共同研究を実施した。木村グループの実験で、高圧下の TbMnO_3 において強誘電分極の大きな増大が発見され、電気分極に関わる磁性が圧力相転移しているのではないかと推測された。この結果を受けて、VASP コードを用い

た電子状態計算を行い、高圧下における磁気安定性の評価を行った。その結果、3GPa程度の圧力下でらせん磁性が不安定になり、他の反強磁性構造が最安定になることが確認できた。磁気相転移により、ジャロシンスキー・守谷相互作用によって生じた分極が、交換歪みによって分極に取って代われ、分極が増大するという機構を明らかにした。また、実験で測定された分極に近い計算値が得られた。以上の成果は木村グループとの共著として現在論文誌に投稿中である。

これらのマルチフェロイック物質における研究成果のうち、電荷秩序・軌道秩序に起因した物性について、Paolo Barone氏とともにレビュー論文にまとめて発表した[発表論文¹]。

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 5 件)

¹ Kunihiko Yamauchi and Paolo Barone, “Electronic ferroelectricity induced by charge and orbital orderings”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, 26, 103201/1-17 (2014).

DOI:10.1088/0953-8984/26/10/103201

² Kunihiko Yamauchi and Silvia Picozzi, “Mechanism of Ferroelectricity in Half-Doped Manganites with Pseudocubic and Bilayer Structure”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, 82, 113703-1-5 (2013).

DOI: 10.7566/JPSJ.82.113703

³ Sathya Sheela Subramanian, Kunihiko Yamauchi, Taisuke Ozaki, Tamio Oguchi and Baskaran Natesan, “Influence of lone pair doping on the multiferroic property of orthorhombic HoMnO₃: *ab initio* prediction”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, 25, 385901-1-8 (2013).

DOI:10.1088/0953-8984/25/38/385901

⁴ Kunihiko Yamauchi, “Theoretical Prediction of Multiferroicity in SmBaMn₂O₆”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, 82, 043702-1-4 (2013).

DOI: 10.7566/JPSJ.82.043702

⁵ D. Iusan, K. Yamauchi, P. Barone, B. Sanyal, O. Eriksson, G. Profeta, and S. Picozzi, “Effects of strain on ferroelectric polarization and magnetism in orthorhombic HoMnO₃”, *Physical Review B*, 査読有, 87, 014403-1-8 (2013).

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.014403

[学会発表](計 6 件)

¹ 山内邦彦、招待講演、「第一原理計算を用いたマルチフェロイック物質の材料設計」、物性研スパコン共同利用・CMSI 合同研究会(第4回 CMSI 研究会)、東大物性研、2013年12月10日。

² Kunihiko Yamauchi, invited talk, “Theoretical prediction of novel magnetoelectric materials”, Joint Workshop of Interactive Materials Science Cadet Program (IMSC), Osaka University, and S-1 JSPS Core-to-Core Program (A) Advanced Research Networks, Awaji-Yumebutai (Hyogo), 17 June 2013.

³ 山内 邦彦、ポスター発表、「層状 Mn 酸化物における電荷軌道秩序および強誘電性 II」, 日本物理学会、広島大学、2013年3月27日。

⁴ K. Yamauchi, invited talk, “Electronic state calculation in electronic ferroelectricity”, CMRC Workshop “Novel dielectric property in correlated electron system - Electron and Structure-”, International Congress Center Tsukuba, 19 November 2012.

⁵ 山内 邦彦、ポスター発表、「層状 Mn 酸化物における電荷軌道秩序および強誘電性 I」, 日本物理学会、横浜国立大学、2012年09月21日。

⁶ K. Yamauchi, invited talk, “Charge-order-induced multiferroicity in transition-metal oxides”, ISSP-CMSI international workshop/symposium on MATERIAL Simulation in Petaflops era (MASP2012), ISSP Tokyo Univ., 2 July 2012.

[その他]

ホームページ:

<http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/~kunihiko/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山内 邦彦 (YAMAUCHI, Kunihiko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 00602278

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし