

マルチフェロイック材料 RMnO_3 の ドメイン構造とその特性

堀部 陽一* Fei-Ting Huang₁₎** Sang-Wook Cheong₂₎**

1. はじめに

誘電性や磁性，強弾性等の様々な強性(フェロイック)が共存し，互いに相関しあう材料をマルチフェロイック(多強性)材料と呼ぶ⁽¹⁾⁻⁽³⁾．これらの相関の結果，例えば磁場による誘電分極の応答や，電場による磁化の応答等，新奇的な応答現象が期待される．このため，基礎的な観点からだけでなく，新しいセンサー・デバイス開発等を目指して，応用面からも様々な研究が行われている．近年，マルチフェロイック材料における様々な強性の出現に伴うドメイン構造の形態学的特徴やドメイン構造間の相関，さらにドメイン境界における物性について注目が集まっている．例えば，パルスレーザー蒸着法を用いて作製された BiFeO_3 薄膜において，走査プローブ顕微鏡法を用いて行なわれた研究から，試料中に存在する強誘電ドメイン境界のうち，特定のドメイン境界が良い電気伝導性を示すことが明らかとなっている⁽⁴⁾．このような背景から，マルチフェロイック材料におけるドメイン構造について，様々な顕微鏡学的手法を用いた研究が行われている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾．

六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho-Lu}$ ，および Y) は，結晶構造中の MnO_5 酸素六面体の傾斜を主秩序変数，強誘電自発分極を従秩序変数とする間接型強誘電体であり，低温度域で反強磁性を示すマルチフェロイック材料である⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾．**図1** (a)に六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 の結晶構造を示す．この物質は，三角格子を形成する R 層と MnO_5 六面体層からなる積層構造を有しており，六方晶構造(空間群： $P6_3cm$)を示す．この構造において MnO_5 酸素六面

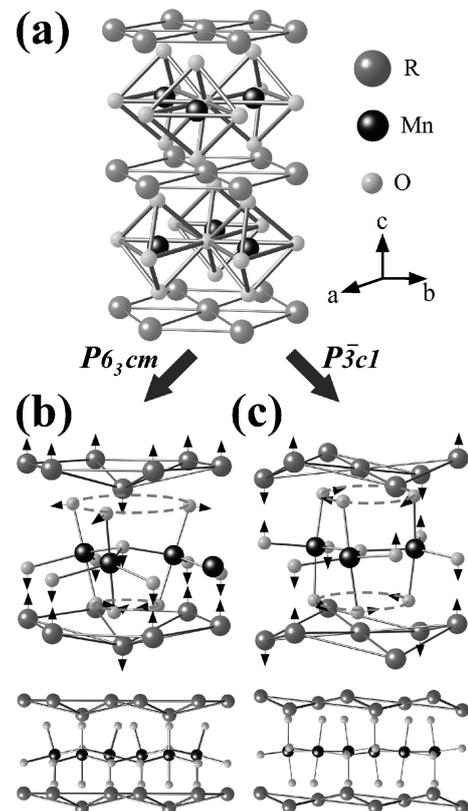


図1 六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 の結晶構造．(a) 高対称構造 $P6_3/mmc$ 構造の3次元模式図．(b) および(c)は，それぞれ $P6_3cm$ 構造および $P3c1$ 構造の3次元模式図および $[1\bar{1}0]^*$ 方向からの投影図を示す．

* 九州工業大学准教授；大学院工学研究院 物質工学研究系(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)

** Department of Physics and Astronomy, Rutgers University; 1) Senior Researcher, 2) Professor
Domain Structures and Physical Properties in Multiferroic Material RMnO_3 ; Yoichi Horibe*, Fei-Ting Huang**, Sang-Wook Cheong**
(*Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kita-Kyushu. **Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, New Jersey, U.S.A.)

Keywords: transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy, domain structure, local structure, domain boundary, multiferroics, hexagonal manganites

2014年5月27日受理[doi:10.2320/materia.53.355]

体は、図1(b)に示すように、 c 軸方向に沿った一つのR-O列に向かうように傾斜しており、その結果 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型超構造を形成する。またこのような MnO_5 酸素六面体傾斜は、全体の2/3のRイオンを c 軸+方向に、1/3のRイオンを-方向に変位させる。このRイオンの c 軸変位の結果、強誘電性が出現する。一方、同類の構造を有する InMnO_3 においては、これまで $P6_3cm$ 構造の報告と共に、図1(c)に示すような MnO_5 酸素六面体がR-O列周りに傾斜した構造の存在も示唆されている。このような MnO_5 酸素六面体傾斜は、 $P6_3cm$ 構造とは異なり、全体の1/3のRイオンを c 軸+方向に、1/3のRイオンを-方向に変位させる。これらのRイオンの c 軸変位の結果、反強誘電性が現れるとともに、結晶構造は $P\bar{3}c1$ 構造となる⁽¹¹⁾。

従来の研究から、六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 において、 MnO_5 酸素六面体傾斜、強誘電性、および反強磁性に関係した各種のドメイン構造が見出されている。例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた研究から、 MnO_5 酸素六面体傾斜に因る $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型超構造に関係した3種類の反位相ドメイン(α , β , γ)および、分極方向に関係した2種類の強誘電ドメイン(+, -)の存在が示唆されている⁽⁵⁾。一方、第二高調波発生顕微鏡法を用いた研究において、本系における強誘電ドメインと反強磁性ドメインとの密接な相関が見出されている⁽⁶⁾。我々は、これら六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 において、反位相ドメインと強誘電ドメインの特徴や、それらのドメイン間の相関、ドメイン境界の特性等について研究を行っている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁸⁾。本稿では、六方晶マンガン酸化物 RMnO_3 において見出された、反位相ドメインと強誘電ドメインから成る、特徴的なドメイン構造である「クローバーリーフドメイン構造」について、透過型電子顕微鏡法を用いて行われた研究結果を紹介する。

2. 実験手法

本稿では、 $\text{YMnO}_3 \cdot \text{HoMnO}_3 \cdot \text{ErMnO}_3$ 単結晶試料、および InMnO_3 多結晶試料から得られた結果について報告する。これらの試料のうち、 YMnO_3 および ErMnO_3 については融剤法、 HoMnO_3 については浮融帯溶融法を用いて育成した単結晶を使用した。 InMnO_3 については、良質な単結晶試料の作製が困難であったため、通常の固相反応法を用いて作製したセラミック試料を用いた。透過型電子顕微鏡観察用試料には、これらの試料を機械研磨したのち、アルゴンイオン・ミリング法を用いて薄片化したものを用いた。観察に利用した透過型電子顕微鏡は、JEM-2000FX(加速電圧: 200 kV)およびJEM-2010F(加速電圧: 200 kV)である。180°強誘電ドメインの観察は、2波励起時に生じるフリーデル則背反条件下において、超格子反射を用いて暗視野像を撮影することにより行った⁽¹⁹⁾。また、高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)像観察は、加速電圧200 kVのTecnai-G2-F20を用いて行った。電子回折図形の指数付けは、高対称構造である $P6_3/mmc$ 六方晶構造を基準に行って

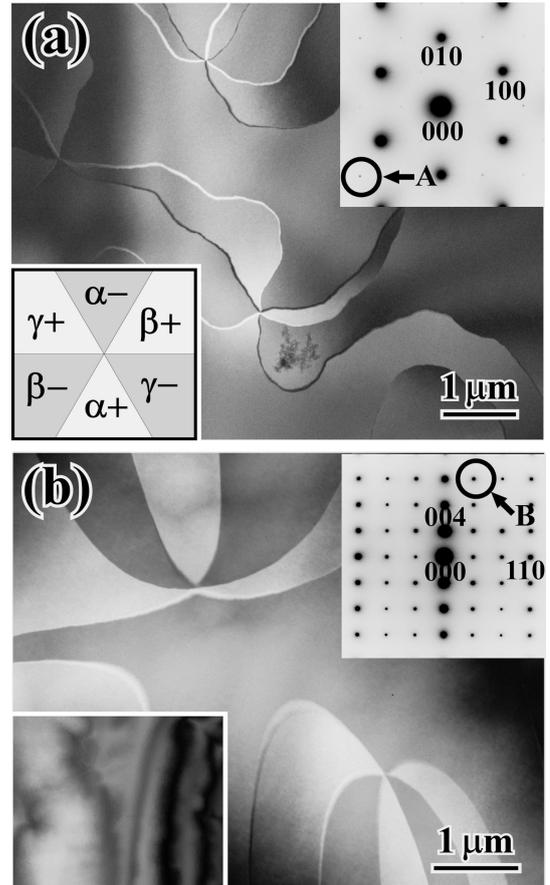


図2 RMnO_3 におけるクローバーリーフドメイン構造。(a) YMnO_3 における $[001]^*$ 電子入射近傍の超格子反射暗視野像、 $[001]^*$ 電子回折図形(右上挿入図)、およびクローバーリーフドメイン配列の模式図(左下模式図)。(b) HoMnO_3 における $[1\bar{1}0]^*$ 電子入射近傍の超格子反射暗視野像、 $[1\bar{1}0]^*$ 電子回折図形(右上挿入図)、および基本格子反射暗視野像(左下挿入図)。

いる。伝導性原子間力顕微鏡観察は、単結晶試料の自然表面および劈開面を用いて行った。

3. RMnO_3 におけるクローバーリーフドメイン構造

$P6_3cm$ 構造を有する RMnO_3 の電子回折図形中には、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型超構造の出現に伴う超格子反射が観察される。図2(a)および2(b)右上挿入図に、それぞれ YMnO_3 の c 軸に平行な方向(平面方向)および HoMnO_3 の c 軸に垂直な方向(側面方向)から得られた、室温における電子回折図形を示す。電子線の入射方向は、それぞれ $[001]^*$ 方向および $[1\bar{1}0]^*$ 方向にはほぼ平行である。回折図形中には、強い強度の基本格子反射に加えて、矢印AおよびBで示す1/3 1/3 0タイプ位置に超格子反射が観察される。電子線の入射方向を $[001]^*$ 方向から $1\bar{2}0$ 軸まわりに約15°傾斜させて得られる、1/3 4/3 1反射を用いて結像した暗視野像を図2(a)に示す。像中には、1点で交わる6本の湾曲した線状コントラストが明瞭に観察

される。同様の線状コントラストは、 $1/3\ 1/3\ 6$ 反射(矢印 B)を用いて側面方向から撮影された超格子反射暗視野像(図 2(b))においても観察することが出来る。ここで図 2(b)左下挿入図に示すように、同一領域から得られた基本格子反射暗視野像にはコントラストが観察されないことから、これらの線状コントラストは反位相境界であることが分かる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。この結果は、 RMnO_3 において、6つの反位相ドメインが1点で交わることを示唆している。我々はこのような特徴的なドメイン構造に、「クローバリーフドメイン構造」と名付けている。

RMnO_3 における強誘電性は R イオンの c 軸変位に關係するため、分極方向が c 軸方向に沿った 180° 強誘電ドメインのみが存在する。本系でのクローバリーフドメイン構造における強誘電ドメイン配置について明らかにするため、 HoMnO_3 において側面方向からフリーデル則背反条件下で暗視野像撮影を行った⁽¹⁹⁾。 $2/3\ 2/3\ 2$ 超格子反射(矢印 A)を用いて結像した暗視野像を、図 3(a)に示す。暗視野像中では、1点で交わる6本の反位相境界のみが観察される。一方、同一の領域において、フリーデル則背反条件下で $1/3\ 1/3\ 6$ (矢印 B)および $\bar{1}/3\ \bar{1}/3\ \bar{6}$ 超格子格子反射(矢印 C)を用いて撮影した暗視野像を、図 3(b)および 3(c)に示す。図 3(a)との比較から、反位相ドメインに対応する領域において、交互に出現する明暗コントラストの存在が見出される。また図 3(b)および 3(c)を比較すると、両図間において明暗コントラストの反転が観察される。これらの結果は、図 3(b)および 3(c)における明暗コントラスト領域が、本系における 180° 強誘電ドメインであり、分極方向が互い違いとなっていることを示している。すなわち、本系における反位相ドメインは、同時に互い違いの分極方向を持つ 180° 強誘電ドメインであることが明らかとなった。

本系における反位相ドメインとして $\alpha, \beta,$ および γ の3種類が考えられるため、3つの隣接した反位相ドメイン間の位相關係として $\alpha/\beta/\alpha$ および $\alpha/\beta/\gamma$ の異なる2つのタイプが考えられる。これらの位相關係について調べるため、側面方向から高分解能法を用いた観察を行った。図 4(a)に、 ErMnO_3 単結晶試料表面をエッチングすることにより得られたクローバリーフドメイン構造の光学顕微鏡像を示す。融剤法で育成した単結晶の自然表面においては、自己分極処理効果⁽¹³⁾⁽²⁰⁾により、しばしば3つの狭いドメインと3つの広いドメインから成る不均一なサイズのクローバリーフドメイン構造が観察される。図中の太線で示された、狭いドメインを含む領域から得られた断面超格子反射暗視野像(図 4(a)挿入図)中には、幅の狭いドメイン($+180^\circ$ 強誘電ドメイン)によって分離された2つの幅広いドメイン(-180° 強誘電ドメイン)が観察される。この挿入図中の黒枠で囲まれた領域に対応する高分解能像を、図 4(b)に示す。図上部に実際に得られた高分解能像が示してあり、下部には逆フーリエ変換像を示してある。この逆フーリエ変換像中に観察される周期は、高分解能像から抽出された超周期に対応している。この超周期を一方の幅広いドメインから他方の幅広いドメインに

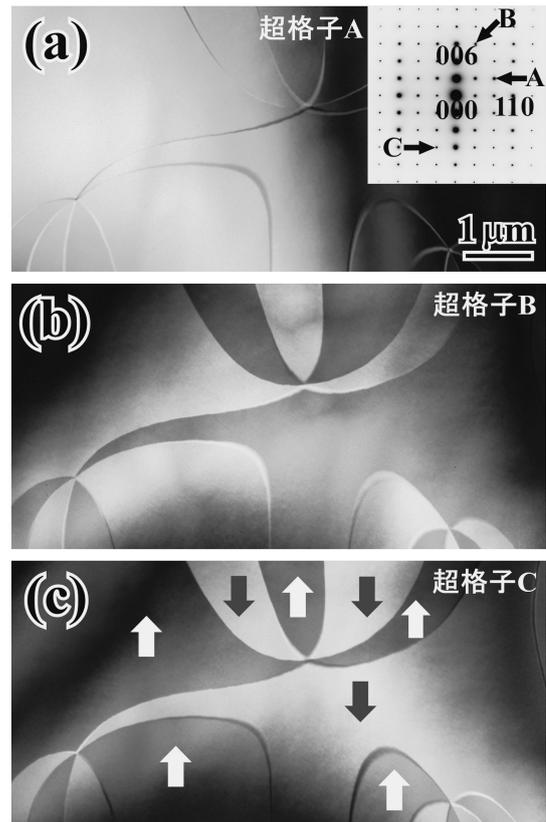


図 3 HoMnO_3 の側面方向から得られた超格子暗視野像。暗視野像結像に用いた回折斑点は、それぞれ (a) $2/3\ 2/3\ 2$ 超格子反射, (b) $\bar{1}/3\ \bar{1}/3\ \bar{6}$ 超格子反射, (c) 超格子反射である。(a)の挿入図は対応する領域から得られた電子回折図形であり、電子線の入射方向は $[1\bar{1}0]$ 方向にほぼ平行である。(b)および(c)の散乱ベクトルは、 \bar{g} および $-\bar{g}$ の関係である。

向けて外挿すると、両者の超周期の位相が一致していないことが分かる。この結果は、隣接する3つの反位相ドメインの位相關係が、 $\alpha/\beta/\gamma$ タイプであることを表している。以上の結果から、本系におけるクローバリーフドメイン構造は、図 2(a)左下挿入図に示すように、3種類の反位相ドメイン(α, β, γ)および、2種類の 180° 強誘電ドメイン(+, -)から構成される6種類のドメインが、交点周りに $\alpha + \beta - \gamma + \alpha - \beta + \gamma -$ の順序で規則配列したものであることが明らかとなった。ここで暗視野像におけるドメイン配列を詳細に検討すると、隣り合う2つのクローバリーフドメイン構造は、互いに逆回転方向のドメイン配列を示すことが示される。これらの結果は、クローバリーフドメイン構造が、対を成すボルテックス(渦)と反ボルテックスの存在により構成されることを表している。すなわち、 RMnO_3 における強誘電/反位相ドメインは、ボルテックス構造を有するクローバリーフドメイン構造の存在により特徴付けられることが明らかとなった⁽²¹⁾。

これまでの結果から、クローバリーフドメイン構造はトポロジカルな欠陥であり、容易に生成・消滅できないことが

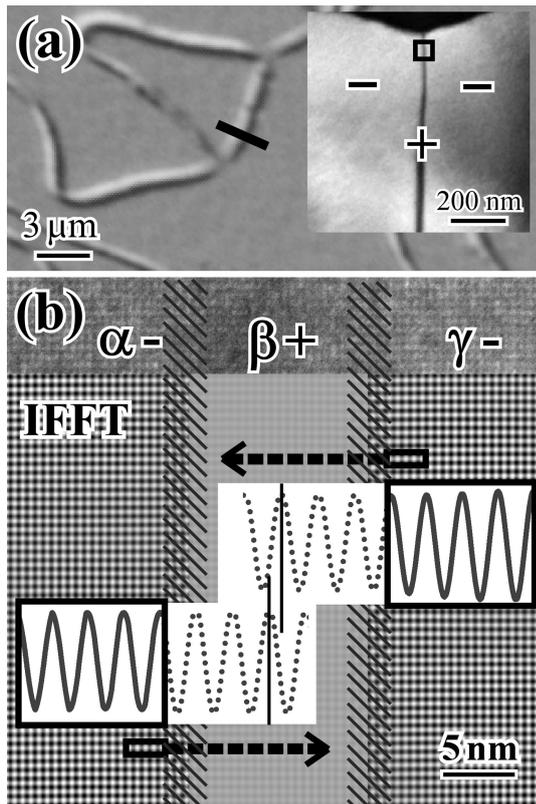


図4 第二隣接反位相ドメイン間の超周期の位相関係。(a) エッチングされた ErMnO_3 単結晶(001)表面において観察された、クローバーリーフドメイン構造。挿入図は、像中黒線部分の断面超格子反射暗視野像である。(b) 挿入図中の枠部分の高分解能像。図上部が高分解能像，下部が逆高速フーリエ変換像である。像中のコントラストは、超周期を示す。狭いドメインで分離された2つの幅広ドメインは、それぞれ異なる超周期の位相を持つ。

示唆される。この点について調べるため、外部電場印加前後におけるクローバーリーフドメイン構造変化の観察を行った。本観察に用いた YMnO_3 単結晶試料は、約 70 kV/cm の抗電場を持つ(図5挿入図)。図5(a)および5(b)は、それぞれ As-grown 試料および、室温において約 75 kV/cm の外部電場により分極処理した試料における超格子反射暗視野像である。As-grown 試料から得られた暗視野像中には、大きさが同程度の6つのドメインから形成されるクローバーリーフドメイン構造が観察される。一方、分極処理試料から得られた暗視野像中では、幅約 100 nm 程度の3つの狭いドメインと、3つの広いドメインからなる大きさが不均一なクローバーリーフドメイン構造が観察される。ここで重要な事柄は、像中には独立した反位相境界および強誘電ドメイン境界が観察されないことである。すなわち、電場印加により、反位相境界と強誘電ドメインが同時に移動し、ドメイン幅が変化している事が明らかとなった。これらの結果は、本系における反位相ドメイン境界と強誘電ドメイン境界が、密接な相関を持つことを示している。同時に、これらクローバーリーフドメイン構造を持つ RMnO_3 において、抗電場以上の外

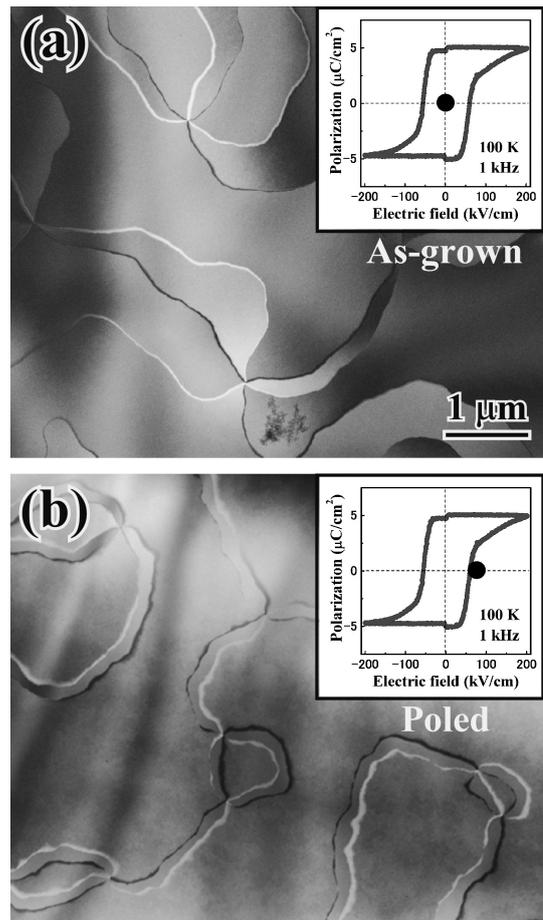


図5 YMnO_3 における分極処理前後のクローバーリーフドメイン構造。(a) As-grown 試料におけるクローバーリーフドメイン構造。(b) 約 75 kV/cm の外部電場により分極処理された試料におけるクローバーリーフドメイン構造。黒丸は外部電場の大きさを表す。

部電場印加でも、単一強誘電ドメインの実現は困難であることが示唆される⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

4. クローバーリーフドメイン境界の局所構造

図6(a)に、 YMnO_3 におけるクローバーリーフドメイン境界間の成す角度 θ と、角度 θ で交わるドメイン境界対の数についてのグラフを示す。図を見ると、ドメイン境界間の角度は 60° 付近で極大を示している。この結果を基に描いた、 60° の境界間角度を持つクローバーリーフドメイン構造の局所構造の模式図を図6(b)に示す。図は反時計回りの $\alpha+/\beta-/\gamma+/\alpha-/\beta+/\gamma-$ ドメイン配列を示しており、また6つのドメイン境界が一点で交わるよう描かれている。図中では、ドメイン交点近傍において、ドメイン内部とは異なる特異な局所構造の出現の可能性が示されている。またドメイン境界においても、2種類の異なる局所構造の存在が示唆されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

ドメイン境界近傍の局所構造の詳細について明らかにする

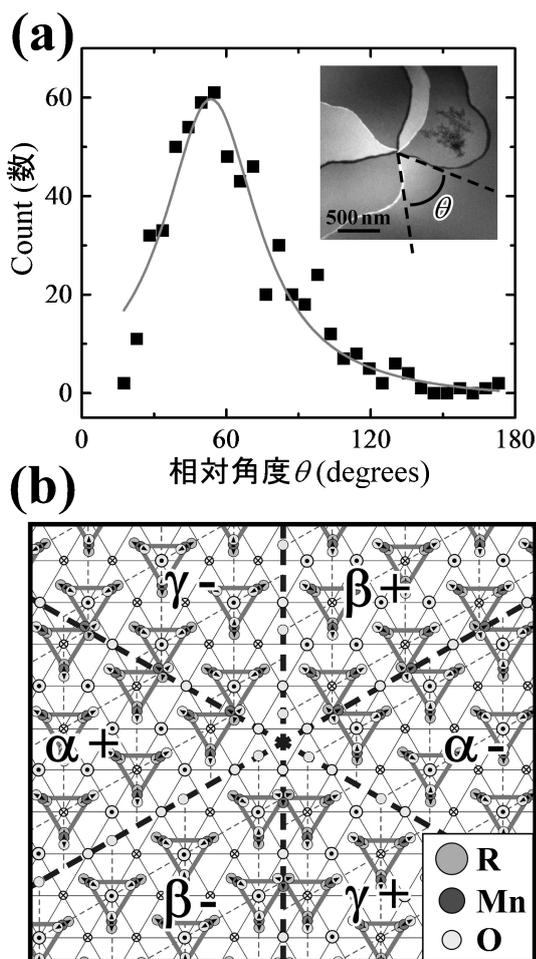


図6 (a)クローバリーフドメイン境界間の相対角度。(b)クローバリーフドメイン交点近傍の局所構造の模式図。

ため、 HoMnO_3 におけるクローバリーフドメイン境界近傍において側面方向からHAADF-STEM観察を行った。その結果、図6(b)に示される予想された局所構造とはやや異なるものの、実際にクローバリーフドメイン境界において2種類の異なる局所構造が見出された。その結果をそれぞれ図7(a)および7(b)に示す。電子線の入射方向は $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ 方向にほぼ平行である。像中の明るい点状コントラストはHoイオン列を示し、やや暗い点状コントラストは、Mnイオン列に対応している。図を比較すると、左側ドメインではマイナス方向の強誘電分極に対応するHoイオン変位が、右側ドメインではプラス方向の分極に対応するHo変位が観察される。一方、図6(a)に示すドメイン境界上においては、境界近傍のすべてのHoイオンが変位しているのに対し、図6(b)中では、変位を示さないHoイオンが存在する(これらの局所構造を持つドメイン境界を、それぞれタイプI境界およびタイプII境界と名付ける)。

ドメイン内部のイオン変位から推測される、ドメイン境界近傍の局所構造モデルを図7(c)~7(f)に示す。模式図には、 c 軸方向から見た希土類イオン、Mn、および酸素イオンの

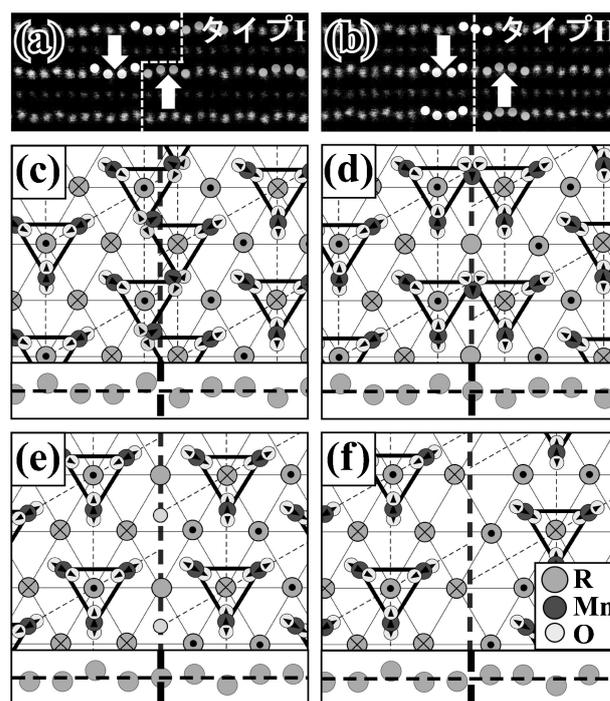


図7 クローバリーフドメイン境界近傍の局所構造。(a)および(b)は、それぞれタイプIおよびタイプII境界近傍の、 $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ 方向からのHAADF-STEM像を示す。(c)および(d)は、それぞれタイプIおよびタイプII境界近傍の、平面方向からの局所構造の模式図を示す。各々の模式図の下部には、 $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ 方向から見たランタノイドイオンの c 軸方向への変位を模式的に示してある。

変位と、側面方向から見た希土類イオンの c 軸方向変位が描かれている。本系における反位相境界には、それぞれ $2\pi/3$ および $4\pi/3$ の位相シフトに対応した2種類の異なる局所構造モデルが考えられる。これらの反位相境界に対応するイオン変位と 180° 強誘電ドメイン境界に対応するイオン変位を組み合わせると、ドメイン境界幅に依存した、可能な反位相/強誘電境界の組み合わせが出来る。このうちドメイン境界幅の狭い4つの組が、図7(c)~7(f)に対応する。すなわち図7(c)および図7(e)が $2\pi/3$ 位相シフトに対応し、図7(d)および図7(f)が $4\pi/3$ 位相シフトに対応する。また図7(e)および7(f)は、図7(c)および7(d)の局所構造に超格子単位格子が一周期加わったもの(すなわち、各位相シフトに 2π が足されたもの)となっている。図を見ると、図7(c)および7(f)においては、ドメイン境界近傍のRイオンが全て変位しているのに対し、図7(d)および7(e)では、ドメイン境界上において変位を示さないRイオンが存在する。これらのモデル図と実際の実験結果を比較した結果、図7(a)は図7(c)のモデル図に、図7(b)は図7(d)のモデル図に対応することが明らかとなった。これらの結果は、ボルテックスドメイン境界における、異なる反位相シフトに対応する2種類のドメイン境界の存在を示している。一方、最近の第一原理計算を用いた研究からは、図7(a)および図7(f)のドメイ

ン境界がエネルギー的に安定であることが示されており⁽²²⁾、このような反位相/強誘電ドメイン境界の安定性に関する議論は、興味深い課題であると言える。

5. クローバーリーフドメイン構造に起因した荷電強誘電ドメイン境界と局所電気伝導

HoMnO₃ の側面方向から得られた、室温における 1/3 1/3 4 超格子反射暗視野像を図 8 (a) に示す。電子線の入射方向は、[110]*方向にほぼ平行である。像中には、明瞭なクローバーリーフドメイン構造が観察される。ここで重要な特徴は、強誘電分極方向である *c* 軸方向に対して、平行でないクローバーリーフドメイン境界が存在することである。このことは、本系での 180° 強誘電ドメインが、対向 (Head-to-

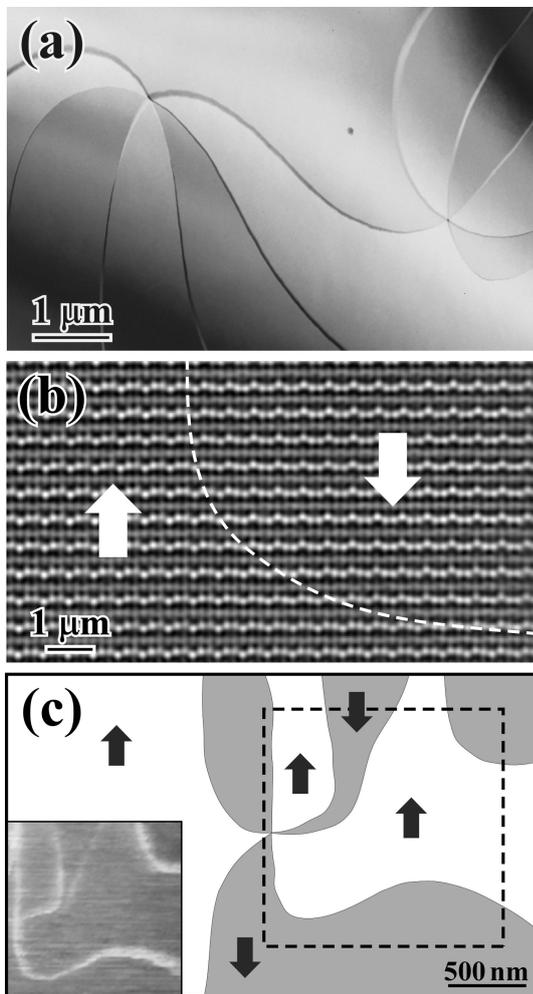


図 8 HoMnO₃ でのクローバーリーフドメイン構造における 180° 強誘電ドメイン配列。(a) 超格子反射暗視野像。(b) HAADF-STEM を用いて観察された対向タイプドメイン境界。(c) 側面方向から見たクローバーリーフドメイン交点近傍の 180° 強誘電分極配置の模式図。矢印はそれぞれ分極方向を表す。また挿入図は、伝導性原子間力顕微鏡を用いて観察されたドメイン境界における伝導性マップを示す。

Head) および背向 (Tail-to-Tail) タイプの強誘電分極関係を有することを示している。例えばチタン酸バリウム BaTiO₃ 等の典型的な強誘電体における強誘電ドメイン境界は、系のエネルギー利得のため、通常このような分極関係は存在しない⁽¹⁹⁾。このような対向タイプドメイン境界の HAADF-STEM 像(フーリエフィルター像)を図 8 (b) に示す。図左側ドメインでは、マイナス方向への分極を示す Ho イオン変位が、右側ドメインでは、プラス方向への分極を示すイオン変位が観察される。これらのドメイン間の境界を、像中に破線で示してある。ドメイン境界は分極方向と平行にはならず、対向タイプドメイン境界が見出される。以上の結果および広範囲の電圧応答顕微鏡の結果を基に描いた、側面方向から見たクローバーリーフドメイン交点近傍の強誘電ドメイン配置の模式図を図 8 (c) に示す。HoMnO₃ 中においては、強誘電分極方向にほぼ平行な通常の 180° ドメイン境界に加えて、対向タイプ境界や背向タイプ境界が存在する。ここで、これらの対向タイプ境界および背向タイプ境界は、それぞれ正および負の拘束電荷を持つと考えられる。六方晶マンガン酸化物 RMnO₃ は、通常ホールタイプの電荷をもつことから、背向タイプ境界では、拘束電荷の遮蔽のために伝導電荷が蓄積されるのに対し、対向タイプ境界では電荷の欠乏が生じると考えられる。実際に側面方向から得られた HoMnO₃ における伝導性原子間力顕微鏡像(図 8 (c) 挿入図)から、背向タイプ境界では比較的大きな電気伝導性を示すのに対し、対向タイプ境界は殆ど電気伝導性を示さないことが分かる^{(16) (23)}。

6. InMnO₃ における構造相変態と局所構造変化

従来の研究から、InMnO₃ における室温での空間群として、*P6₃cm* 構造および *P3̄c1* 構造の 2 つの可能性が報告されている^{(11) (24)-(27)}。この点について明らかにするため、透過型電子顕微鏡法を用いたドメイン構造の観察を行った。多結晶試料を焼成温度から毎時 20°C で徐冷および大気中急冷した試料から得られた、超格子反射暗視野像を図 9 (a) および 9 (b) に示す。電子線の入射方向は、[110]*方向にほぼ平行である。徐冷試料から得られた暗視野像中には、明瞭なクローバーリーフドメイン構造が観察される。この結果は、InMnO₃ 徐冷試料が、強誘電ドメインを有すること、すなわち *P6₃cm* 構造を有することを示唆している。一方、急冷試料から得られた超格子反射暗視野像中には、明瞭なドメイン構造は観察されなかった。そこで両試料の対応する領域において、側面方向から HAADF-STEM 法を用いた局所構造観察を行った。その結果を図 9 (c) および 9 (d) に示す。電子線の入射方向は、[110]*方向にほぼ平行である。徐冷試料から得られた HAADF-STEM 像中には、*P6₃cm* 構造を特徴づける、全体の 2/3 の In イオンの + 方向変位と、1/3 の In イオンの - 方向変位が観察される。一方、急冷試料から得られた HAADF-STEM 像からは、徐冷試料とは異なり、全体の 1/3 の In イオンが + 方向、1/3 の In イオンが - 方向、残り

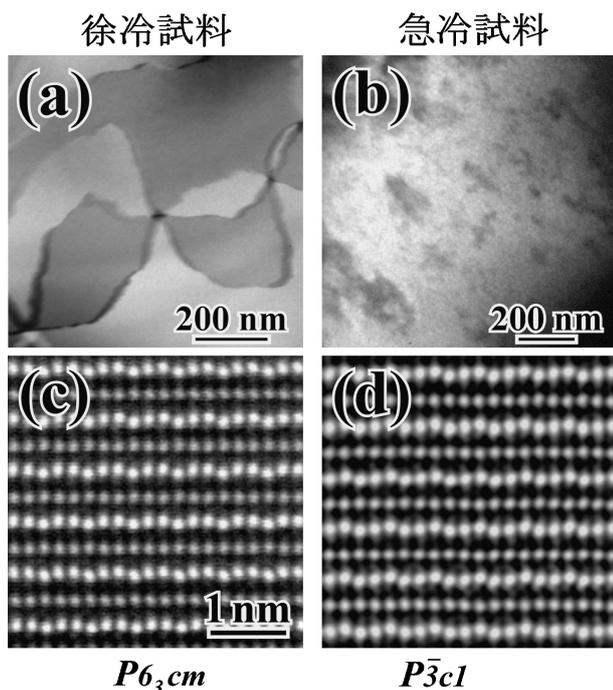


図9 InMnO₃ 徐冷および急冷試料におけるドメイン構造および局所構造. (a)および(b)は, それぞれ徐冷および急冷試料から得られた[001]*入射近傍の超格子反射暗視野像を示す. 徐冷試料中には, 明瞭なクローバーリーフドメイン構造が観察される. (c)および(d)は, それぞれ徐冷および急冷試料における[110]*入射方向からのHAADF-STEM像を示す.

の1/3のInイオンは変位していないことが明らかとなった. この結果は, InMnO₃ 急冷試料がP $\bar{3}c1$ 構造を有することを示している. すなわち, InMnO₃ 試料は, 高温からの冷却に伴い, まずイオン変位を示さないP $6_3/mmc$ 構造からP $\bar{3}c1$ 構造への変態が生じ, 更なる冷却によってP $\bar{3}c1$ 構造からP 6_3cm 構造への変態を示すことが明らかとなった⁽¹⁸⁾.

7. おわりに

本稿では, 透過型電子顕微鏡法および高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡法を用いた, マルチフェロイック材料RMnO₃におけるクローバーリーフドメイン構造についての研究結果を紹介した. 本系で観察されるクローバーリーフドメイン構造はトポロジカルな欠陥であるため, 容易には導入・除去できず, そのため系のエネルギー利得に反する特異な状況が材料中に残存している. このような特異な状況は, 通常の強誘電体では見られない特徴的な境界特性の起源となっている. 例えば我々は, 本系においてクローバーリーフドメイン境界における良好な電気伝導性を報告している⁽¹⁷⁾. 一方, 本系での反強磁性転移温度以下において, ドメイン境界における反強磁性モーメントの非補償性を起源とした強磁性の出現が報告されている⁽²⁸⁾. このようなマルチフェロイ

ック物質における局所構造やドメイン構造についての研究は, 誘電性・磁性・強弾性の各々がドメイン構造を形成することが可能であることから, 基礎および応用の観点から興味深い問題であると考えられる.

本研究は主に, 筆者が米国ラトガース大学在籍時に遂行されたものであり, W. Wu 准教授, T. Choi 博士, S. C. Chae 博士, N. Lee 博士(以上 Rutgers 大学), 森茂生教授, 小林敬介氏(以上大阪府立大学), 久留島康輔氏(東レリサーチセンター), 谷村誠博士, 飯田景子氏(日産アーク), M.-W. Chu 教授(国立台湾大学)各氏との共同研究によるものである. ここに深く感謝の意を表します.

文 献

- (1) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: Nature, **426**(2003), 55–58.
- (2) N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S.-W. Cheong: Nature, **429**(2004), 392–395.
- (3) S.-W. Cheong and M. Mostovoy: Nature Mater., **6**(2007), 13–20.
- (4) J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein and R. Ramesh: Nature Mater., **8**(2009), 229–234.
- (5) T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto and H. Takagi: Phys. Rev. B, **64**(2001), 104419.
- (6) M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev and R. V. Pisarev: Nature, **419**(2002), 818–820.
- (7) Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett., **92**(2004), 047401.
- (8) Y. Geng, H. Das, A. L. Wysocki, X. Wang, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, C. J. Fennie and W. Wu: Nature Mater., **13**(2014), 163–167.
- (9) B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti and N. A. Spaldin: Nature Mater., **3**(2004), 164–170.
- (10) C. J. Fennie and K. M. Rabe: Phys. Rev. B, **72**(2005), 100103.
- (11) Y. Kumagai, A. A. Belik, M. Liliensblum, N. Leo, M. Fiebig and N. A. Spaldin: Phys. Rev. B, **85**(2012), 174422.
- (12) T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, W. Wu and S.-W. Cheong: Nature Mater., **9**(2010), 253–258.
- (13) S. C. Chae, Y. Horibe, D. Y. Jeong, S. Rodan, N. Lee and S.-W. Cheong: Proc. Natl. Acad. Sci., **107**(2010), 21366–21370.
- (14) S. C. Chae, N. Lee, Y. Horibe, M. Tanimura, S. Mori, B. Gao and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett., **108**(2012), 167603.
- (15) W. Wu, J. R. Guest, Y. Horibe, S. Park, T. Choi, S.-W. Cheong and M. Bode: Phys. Rev. Lett., **104**(2010), 217601.
- (16) W. Wu, Y. Horibe, N. Lee, S.-W. Cheong and J. R. Guest: Phys. Rev. Lett., **108**(2012), 077203.
- (17) S. C. Chae, Y. Horibe, D. Y. Jeong, N. Lee, K. Iida, M. Tanimura and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett., **110**(2013), 167601.
- (18) F.-T. Huang, X. Wang, Y. S. Oh, K. Kurushima, S. Mori, Y. Horibe and S.-W. Cheong: Phys. Rev. B, **87**(2013), 184109.
- (19) M. Tanaka and G. Honjo: J. Phys. Soc. Jpn., **19**(1964), 954–970.
- (20) R. V. Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Thompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe and G. B. Stephenson: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 047601.
- (21) M. Mostovoy: Nature Mater., **9**(2010), 188–190.
- (22) Y. Kumagai and N. A. Spaldin: Nature Commun., **4**(2013),

1540.

- (23) D. Meier, J. Seidel, A. Cano, K. Delaney, Y. Kumagai, M. Mostovoy, N. A. Spaldin, R. Ramesh and M. Fiebig: *Nature Mater.*, **11** (2012), 284–288.
- (24) S. C. Abrahams: *Acta Cryst. B*, **57** (2001), 485–490.
- (25) C. R. Serrao, S. B. Krupanidhi, J. Bhattacharjee, U. V. Waghmare, A. K. Kundu and C. N. R. Rao: *J. Appl. Phys.*, **100** (2006), 076104.
- (26) A. A. Belik, S. Kamba, M. Savinov, D. Nuzhnyy, M. Tachibana, E. Takayama–Muromachi and V. Goian: *Phys. Rev. B*, **79** (2009), 054411.
- (27) M.–A. Oak, J.–H. Lee, H. M. Jang, J. S. Goh, H. J. Choi and J. F. Scott: *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011), 047601.
- (28) Y. N. Geng, N. Lee, Y. J. Choi, S.–W. Cheong and W. Wu: *Nano Lett.*, **12** (2012), 6055–6059.

★★

堀部陽一
 2000年3月 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了, 博士(工学)
 2000年4月 米国ベル研究所・博士研究員
 2002年10月 大阪府立大学総合科学部物質科学科・助手
 2006年6月 米国ラトガース大学新奇材料センター・透過型電子顕微鏡施設長
 2013年10月 現職
 専門分野: 透過型電子顕微鏡, 固体物理, 相転移
 ©透過型電子顕微鏡を用いた, 機能性材料における局所構造およびドメイン構造の研究に従事.

★★



堀部陽一



Fei-Ting Huang



Sang-Wook Cheong