

平成 30 年 9 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13674

研究課題名(和文) 強弾性-強磁性交差相関解明

研究課題名(英文) Ferroelastic-Ferromagnetic multiferroics

研究代表者

井上 克也 (Inoue, Katsuya)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：40265731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：マルチフェロイクス分野で強弾性を含む強い交差相関の現象に関しては研究が進んでいない。本研究の結果、新しい磁性-強弾性マルチフェロイックの合成に成功した。結晶は、2次元有機-無機ペロブスカイト化合物であり、室温以上の温度で強弾性転移を、約100Kに傾角反強磁性転移を起こす。傾角反強磁性相では、ヒステリシスの開く方向に著しい方向依存性がある。しかもヒステリシスの開く方向は、強弾性ドメイン方向によって制御が可能であった。この事実は驚くべきもので、強弾性ドメインと磁気ドメインが強く結合していることを示している。

研究成果の概要(英文)：In this project, we proceed studies about ferroelastic-ferromagnetic type multiferroic compound of 2-d organic-inorganic hybrid compound. This compound shows canted antiferromagnetic order at ca. 100K and ca. 430K ferroelastic order. An uni-axial pressure dependence of magnetization measurements, this materials show strong coupling of ferroelastic and canted antiferromagnetic phase.

研究分野：material sciences

キーワード：multiferroic ferroelastic ferromagnetic organic inorganic hybrid molecule-based material

### 1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイクスと呼ばれる、対称性を持たない主に磁性体の研究が最近盛んに進められている。強磁性と主に強誘電性を持つマルチフェロイクスでは大きな電気磁気効果が観測され、応用のポテンシャルも高いことからとくに盛んに研究されている。このように複数の強的秩序を有する固体では新しい物性が予想されているが、強的秩序としては、強磁性、強誘電性、のほかに強弾性が知られている。強弾性と強磁性のマルチフェロイクスの研究は、ほとんどされていない。

### 2. 研究の目的

最近、多重強秩序間の交差相関が注目を集めている。多重強秩序物質のなかで強磁性強誘電秩序を併せ持つ物質が特にマルチフェロイクス物質とよばれ、電場で磁化または磁場で電気分極を制御できる新しい材料として注目を集め、新しい超高速応答磁気メモリ等の新しい材料として応用が期待されることから、盛んに研究が進められている。固体の自由エネルギー曲面に二重安定性を有するいわゆる強秩序状態として、強磁性強誘電の他に強弾性状態が知られおり、強磁性と弾性の間には磁歪現象が、強誘電と弾性の間には圧電現象が知られている。これら2つの現象は詳しく研究され、すでに多くが実用化されている。しかしながら強弾性と強磁性または強誘電性との間の交差相関に関しては理論も含めまったく研究されていない。これは強磁性が磁場に対する磁化、強誘電が電場に対する分極応答であるのに対して、強弾性現象は応力に対するデフォメーション(構造の歪み)であり、構造の歪みを応力に対して精密に測定する場合様々な困難があること、構造の歪みは常弾性と強弾性では明確な違いが見分けにくいことによると考えられる。我々は最近、超音波、結晶構造および光学的に強弾性ドメインが明確にされている2次元ペロブスカイト化合物で、単結晶では大きな磁気ヒステリシスを示すものの、強弾性ドメインサイズよりも10分の1以下のパウダーサンプルにおいて、ヒステリシスはほとんど消滅することを発見した。これは強弾性秩序が磁化ヒステリシスに関係していることを強く示唆するものである。本研究では、この現象に焦点を当て、強弾性秩序と磁化ヒステリシスの関係を解明することを目的とする。

構造の歪みは、強弾性だけではなく、常弾性状態でも温度変化により生じる。この構造歪は、磁気ドメインにも影響を与え、磁化過程を変化させる。そのことが強弾性と磁化過程の交差相関研究を複雑にしている。本研究課題では強弾性ドメインにのみ変化を与える、超音波、結晶サイズ、ピンセットで結晶をつまむ程度の小さな応力を結晶に与えることで、強弾性ドメインのみ変化させた時の

磁化過程を詳細に調べることにより、交差相関を明らかにする。

現在盛んに研究されているマルチフェロイクスは強誘電性強磁性に限られている。第3のかつ最も基本的な強秩序である強弾性を含めた研究を進められれば、2つの交差相関から3つの強秩序間での交差相関へと広がり、一気に新しい物性は拡大し、応用面での可能性も広がると思われる。しかしながら、強弾性が示す構造歪は磁性のみならず誘電性にも影響する上、常弾性との区別が明らかでないことが、きわめて問題を複雑にしている。本計画では、強弾性ドメインを常にモニターしつつ、磁気物性を詳細に検討することによって、強弾性強磁性の交差相関のみを浮き立たせて、明らかにすることとしている。これにより交差相関の定量化が可能となり、物質設計への展開が可能となる。

### 3. 研究の方法

本研究計画は強弾性秩序( $T_C=360$  K)およびキャント反強磁性磁気秩序( $T_N=103$  K)が明らかになっている有機無機ハイブリッド二次元ペロブスカイト化合物( $\text{EtNH}_3$ )<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]において、強弾性(ドメイン)が磁気ヒステリシスに影響を与えていることが明らかになった測定結果を得たことが、きっかけになっている。これまで、強弾性に絡む物性研究は、基礎研究でほとんど行われていない。強弾性は外場として応力を結晶に与えた場合に構造のデフォメーション(構造の歪)を引き起こし、そのひずみが残った状態で安定になるものである。強弾性の自由エネルギー曲面等の熱力学量を求めるためには、応力に対する構造歪の大きさの測定が必要であるが、強弾性ドメインのため、構造歪を精密に測定できない点が、強弾性研究を難しくしている。構造歪は強弾性結晶によって中心対称性が破れた分極性の空間群になることが多く、強弾性ドメイン存在の証明は、光学顕微鏡観察、または超音波透過率によって行われてきた。ドメインサイズについてもあまり知られておらず、今回の試料に関しては数ミクロンオーダーであることが報告されている程度の情報しか知られていない。さらにはこの化合物群では、強弾性転移(約350 K)強磁性またはキャント磁性転移(約100 K)の他に、200 K付近に誘電異常が見られ、研究者の間では強誘電転移が存在すると見られている。ところが我々は類縁化合物である( $\text{MeNH}_3$ )<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]において、結晶空間群の中心対称性は極低温まで破れておらず、磁気秩序も中心対称性を持つ反強磁性転移であることを明らかにし、論文報告した("On the Nature of the Structural and Magnetic Phase Transitions in the Layered Perovskite-Like ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>]", J. Han, S. Nishihara K. Inoue, M. Kurmoo, Inorg. Chem., 53, 2068, 2014)。この化合物では反強磁性傾角磁性転移磁場がきわめて小さく、これまで

見落とされていたものと思われる。この研究ではきわめて精密に磁気測定したことで、結晶構造解析を極低温(10 K)から高温(400 K)まで約40点もの測定を行い、精密に解析したことで上記の結果が得られた。本研究ではこの手法を踏襲し、精密に物性を測定することにより、強弾性-強磁性交差相関の原因を明らかにする。

・強弾性秩序( $T_C=360$  K)およびキャント反強磁性磁気秩序( $T_N=103$  K)が明らかになっている有機無機ハイブリッド二次元ペロブスカイト化合物において、強弾性(ドメイン)が磁気ヒステリシスに影響を与えていることが明らかな測定結果を発見している。

・これまで強誘電強磁性のメルチフェロイック化合物の強秩序間交差相関の研究を進めてきており、交差相関研究に必要な、強弾性、強誘電、強磁性3種類のドメインサイズ、ドメインの挙動、ドメインウォールダイナミクスについて多くの知識、測定手法を集積している。

・強弾性ドメイン制御に必要な超音波実験について、キラル磁性研究で既に行っており、様々な超音波実験の装置、手法を有している。

・構造歪を広い温度範囲にわたって精密に測定できる、極低温(10 K)から高温(1300 K)まで測定できる単結晶構造解析装置および手法を有している。

#### 研究バックグラウンド：

強弾性、強誘電体では、数100nm - 数100  $\mu$ m 程度のセミマクロスケールのドメインサイズを持つ。これらの強秩序状態では、平均化された回折点から構造を導くX線結晶構造解析では正しい空間群は得られない。一方、マイクロな対称性が測定できる超音波測定では、強弾性体の結晶点群が得られるのみである。(RNH<sub>3</sub>)[FeX<sub>4</sub>]類を含む多くの強弾性体や強誘電体で、結晶点群とX線構造解析から得られる空間群が互いに矛盾する報告が多くなされているのは、このことが原因である。我々は、X線結晶構造から単純に処理して得られる空間群は、強弾性や強誘電体では正しくないことを念頭に置き、粉末X線結晶構造解析、電子線回折等を用いて、正しい空間群を求め、研究を進めることにしている。さらに強弾性体では、構造歪みのため誘電異常が見られ、このことが(RNH<sub>3</sub>)[FeX<sub>4</sub>]類が強誘電体であるとの結論を多くの論文で誤って導かれている原因になっている。強弾性体では一般に電歪のため、分極の電場応答では、強誘電体の特徴であるヒステリシスが見られる。これは電歪が構造歪をもたらす、強弾性ヒステリシスが分極ヒステリシスとして現れるこ

とを意味し、よほど注意深く研究を進めないと強誘電体へと容易に結論されうる。我々は、先に述べた正しい空間群を明らかにした上で、格子定数や特徴的な原子間距離の温度変化を精密に測定することにより、強誘電転移の有無を明らかにする。先に上げた論文でもこの手法で強誘電転移がないことを明らかにした。(Inorg. Chem., 53, 2068, 2014)

#### 4. 研究成果

これまで、[(EtNH<sub>3</sub>)FeCl<sub>4</sub>]などの二次元ペロブスカイト型化合物結晶は、非常に水溶性が高く、空気中で著しい潮解性を示し、応力印可実験などの実際の実験は実質上不可能であった。今回、あたらしく合成した[(PhEtNH<sub>3</sub>)FeCl<sub>4</sub>]は潮解性がなく、また結晶性もよかったため、大きな実験可能な単結晶として得られた。この結晶を使い、応力印可前後の磁気測定を詳細になった結果、大きな強弾性強磁性交換相互作用が観測された。また応力印可によって、磁化容易軸方向を変えることにも成功した。

#### 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 1件)

1. Y. Nakayama, S. Nishihara, K. Inoue, T. Suzuki, and M. Kurmoo, "Coupling of Magnetic and Ferroelastic Domains in the Organic Inorganic Layered Perovskite-like (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>", *Angew. Chem., Int. Ed., Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9367-9370 (Jul 7, 2017). (査読有)

[学会発表](計 7件)

1. Y. Nakayama, J. Han, K. Maryunina, S. Nishihara, T. Suzuki, K. Inoue, "Ferroelastic behavior and canted antiferromagnetism in the Two-Dimensional Organic Inorganic Perovskite like Compound", The 13th Nano Bio Info Chemistry Symposium and The 8th Japanese-Russian Seminar on Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials, 10-11 Decenmer, 2016, Hiroshima, Japan
2. 中山祐輝, 西原 禎文, 芥川 智行, 鈴木 孝至, 井上 克也, "有機無機複合ペロブスカイト型化合物における弱強磁性と強弾性分域制御", 2016年日本化学会中国四国支部大会 香川大会 / CSJ, 2016年11月5-6日 香川大学
3. Y. Nakayama, J. Han, K. Maryunina, S. Nishihara, T. Suzuki, K. Inoue, "Coupling of Ferroelasticity and

Canted Antiferromagnetism in the Two-Dimensional Organic-Inorganic Multiferroics", ICMM2016 The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 4-8 September, 2016, Sendai, Japan

4. Y. Nakayama, J. Han, K. Maryunina, S. Nishihara, T. Suzuki and K. Inoue, "Ferroelasticity and Weak Ferromagnetism in the Two-Dimensional Organic-Inorganic Perovskite-Like Compound (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>", The 9th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 8-11 November, 2015, Awaji, Japan
5. 中山祐輝, 韓晶, K. Maryunina, 西原禎文, 井上克也, "有機-無機ペロブスカイト型化合物(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の構造相転移と磁気物性", 第9回分子科学討論会 2015 東京, 2015年9月16~19日, 東京工業大学 大岡山キャンパス
6. 中山祐輝, 韓晶, Maryunina, Kseniya, 西原禎文, 鈴木孝至, 井上克也, "芳香環を有する有機-無機ペロブスカイト型化合物 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> (n=1,2)の合成と物性評価" ポスター賞受賞, 錯体化学若手の会 夏の学校2015, 2015年8月6~8日, 山口県 セントコア山口
7. Naoto Tsuchiya, " Effect of Ferroelastic Domains to Magnetic Behavior in Organic-Inorganic Layered Perovskite-Like H<sub>3</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>3</sub>[Mn<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>] ", ICCM2018, Sendai, Japan, Jul 30 - Aug 4, 2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
井上 克也 (Inoue, Katsuya)  
広島大学・理学研究科・教授  
研究者番号：40265731

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：

(4)研究協力者  
中山 祐輝 (Nakayama Yuki)  
大学院生