

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17703

研究課題名(和文) 三角格子反強磁性体のスピнкаイラリティに起因するマルチフェロイクスの起源解明

研究課題名(英文) Elucidation of the origin of multiferroics due to spin chirality of triangular lattice antiferromagnet

研究代表者

綿貫 竜太 (Watanuki, Ryuta)

横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員

研究者番号：30396808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：モリブデン酸セシウム鉄CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>について、モリブデン酸を融剤としたフラックス法で単結晶育成に成功した。この単結晶を用いた磁化測定および誘電率測定を行い、120°スピン構造を形成する反強磁性転移に伴った誘電異常を観測した。これらの結果から決定した磁気相図、誘電率測定の結果および磁気構造との考察から、CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が面内スピнкаイラリティ起源のマルチフェロイクスを示す可能性が高いことを明らかにした。CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が、スピнкаイラリティ起源のマルチフェロイック物質としては2例目の発見となる。

研究成果の概要(英文)：Cesium molybdate iron CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was successfully grown by the flux method using molybdic acid as flux. Magnetization measurements and dielectric constant measurements using this single crystal were carried out. Dielectric anomalies accompanying antiferromagnetic transition forming the 120 degrees spin structure were observed. From the consideration of the magnetic phase diagram, the result of the dielectric constant measurements and the magnetic structure, it was revealed that CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is highly likely to exhibit multiferroics originating from in-plane spin chirality. CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> becomes the discovery of second case as multiferroic material of spin chirality origin.

研究分野：数物系科学

キーワード：マルチフェロイクス マルチフェロイック物質 カイラリティ 磁性 三角格子

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性由来の強誘電性を示す『マルチフェロイック物質』が注目を集め、盛んに研究が行なわれている。マルチフェロイクスの発現機構は複数知られており、特にスピнкаレント機構(逆ジャロシンスキー・守谷相互作用モデル)が最もよく調べられている。スピнкаレント機構では、らせん磁性体において、らせん構造の右巻きと左巻きの違いを表すスピンヘリシティ( $\sigma_h = r_{ab} \cdot (S_a \times S_b) / S^2$ )に依存する巨視的な電気分極  $p_{ij} = k_{ij} e_{ij} \times (S_i \times S_j)$  が現れることが広く知られるようになった。

そのような中、典型的完全三角格子反強磁性体  $RbFe(MoO_4)_2$  (RFMO)において、磁気転移に伴って  $c$  軸方向に自発電気分極が現れることが確認された[1]。この物質のゼロ磁場での磁気構造は、 $c$  面内で  $120^\circ$  スピン構造をとり、面間はインコメンシュレートならせん構造をとる。一般に正三角形の頂点に配置された反強磁性相互作用を持つ面内連続スピン(XY スピン)は、互いに  $120^\circ$  傾いたスピン構造が安定となる。このとき  $\sigma_r = (2/3) (S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_3 \times S_1)$  で定義されるベクトルスピнкаイラリティの極性による2通りの状態が存在する。三角格子の場合にもやはり2つのスタグガート  $\sigma_r$  状態が安定となり、その違いは『スピнкаイラリティ』と呼ばれている(図1)。スピнкаレント機構では、3対のスピン対に対応する面内の電気分極が互いに打ち消し合うため、スピнкаイラリティ由来で自発電気分極は現れないと考えられてきた。しかし、RFMOにおける磁性由来の強誘電性の発見により、面内スピнкаイラリティ起因のマルチフェロイクスの発現可能性が議論されるようになった。

実験的には当初、RFMOの強誘電性は、面内スピнкаイラリティに由来するのか面間スピンヘリシティに由来するのか決着がつかなかった[1,2]。しかし、我々は横浜国立大学のパルス強磁場施設において測定した

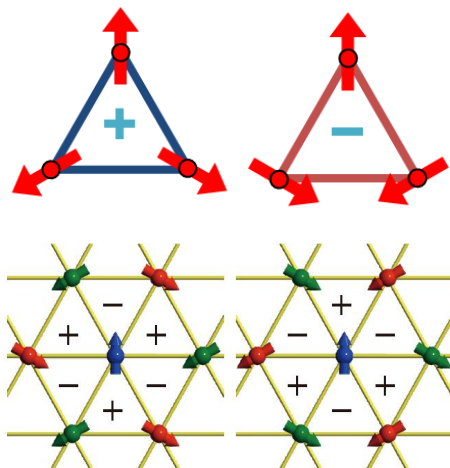


図1 三角クラスターにおける正と負のスピнкаイラリティ状態。下は三角格子における安定な2つのスピнкаイラリティ状態。

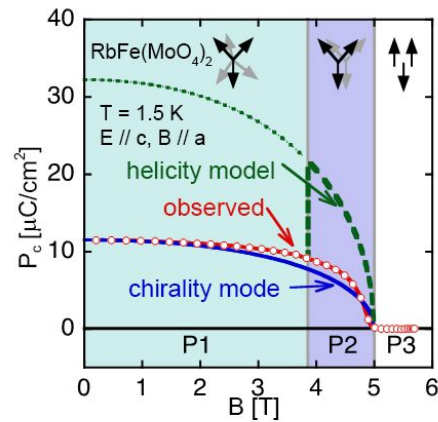


図2  $RbFe(MoO_4)_2$ の電気分極の磁場変化。図上部の矢印は各相でのスピンの状態を示し、重なり合う黒と灰色の矢印は上下に隣り合う2つの面間の関係を示す。

RFMOの電気分極より、面内スピнкаイラリティがRFMOの強誘電性の主たる起源であると初めて実証することに成功した。(図2)更に、この磁場中の電気分極の振る舞いが、川村-宮下が予想したベクトルスピнкаイラリティの挙動[3]と一致することを明らかにした。つまり、この実験結果は、三角格子反強磁性体におけるベクトルスピнкаイラリティを巨視的測定で実際に観測した初めての事例となった。

このようにRFMOにおいてベクトルスピнкаイラリティを初めて巨視的に観測し、スピнкаイラリティ起源のマルチフェロイックであることを実証したが、その微視的な発現メカニズムは、従来の理論では説明できないため重要な未解決課題として残されている。

[1] M. Kenzelmann, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 267205.

[2] A. J. Hearmon, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 237201.

[3] H. Kawamura & S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4530.

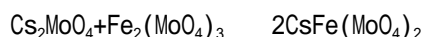
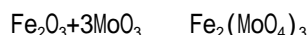
2. 研究の目的

本研究では、RFMOと類似構造を有する  $CsFe(MoO_4)_2$  (CFMO)に着目した。CFMOでは三角格子面内の磁気構造は  $120^\circ$  スピン構造であるが、三角格子の積層方向の磁気構造がRFMOと異なり  $q_z = 1/2$  である。すなわち、 $c$  軸方向の隣接スピン対は反平行であるため  $\sigma_h = 0$  となりヘリシティ由来の強誘電性は有り得ないことになる。つまり、磁気秩序に伴った  $c$  軸方向の強誘電性が発現すれば、面内スピнкаイラリティ起源の新規マルチフェロイック物質である可能性が極めて高い。そこで、CFMOという三角格子反強磁性体において我々が存在を実証した『スピнкаイラリティ起源のマルチフェロイック』について、その磁性と強誘電性を調べることで系統的に理解することにより、このミクロスコピック

な発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

CFMO の単結晶育成は、まず  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  の焼結体を合成した後、Pt りつば内で flux 法 ( $\text{MoO}_3$  フラックス) によって行った。



育成した単結晶を用いて、本学共同利用施設にある SQUID 磁束計により温度 2 K-300 K、磁場 7 T までの磁化測定を行った。さらに東京大学 物性研究所の三田村助教と協力して  $^3\text{He}$  冷凍機を用いて温度 0.3 K、磁場 9 T までの磁化測定 (ファラデー法) と誘電率測定を行った。

### 4. 研究成果

目的物質は Pt りつば内の表面に緑黄色透明の単結晶として析出した。取り出した単結晶は約 3 mm 角サイズだった (図 3)。過去の報告 [4] と比較すると数 10 倍程度の大型単結晶の育成に成功した。なお、合成した試料の同定は粉末 X 線回折により行い、目的物質の単一相の結晶が得られたことを確認した (図 4)。

[4] Bazarov, B.G. *et al.*; Kristallografiya, 55 (2010) 634.



図 3 Flux 法で育成した CFMO の単結晶

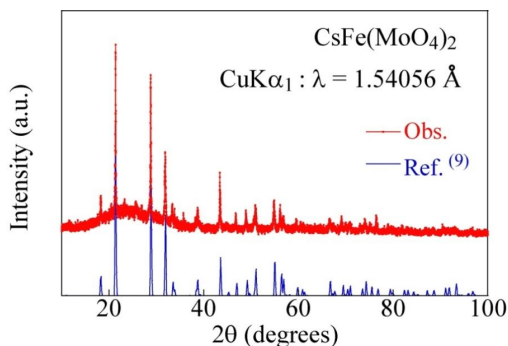


図 4 合成した試料の粉末 X 線回折プロファイル

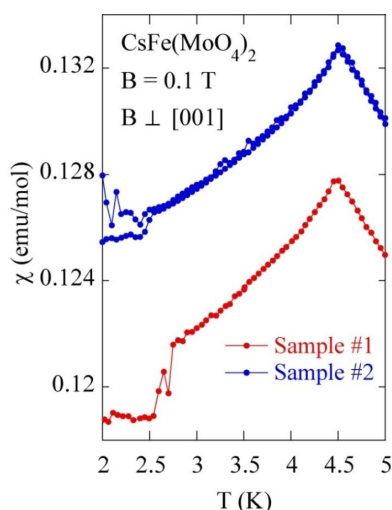


図 5 CFMO の帯磁率の温度依存性

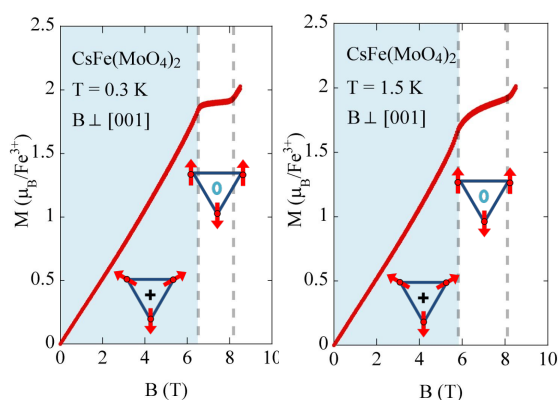


図 6 CFMO の 0.3 K (左) と 1.5 K (右) における磁化曲線 (ファラデー法)

図 5 に CFMO の温度依存性を示す。  $T_N = 4.5\text{ K}$  に反強磁性転移 (120° スピン構造形成) に伴うカスプ状の異常が観測された。また 2.7 K 付近で 1 次転移的な帯磁率の不連続な跳びが観測された。この跳びの原因は今のところよくわかっていない。高温領域では、帯磁率はキュリー-ワイス則に従い、有効ボーア磁子数:  $\mu_{\text{eff}} = 5.98$ 、ワイス温度:  $\theta = -25.6\text{ K}$  であった。見積もられた有効ボーア磁子数は、 $\text{Fe}^{3+}$  の high-spin 状態 ( $S = 5/2$ ) の有効ボーア磁子数の理論値が 5.92 に近いことから、CFMO の鉄イオンは三価であることがわかった。また、ワイス温度 がネール温度  $T_N$  の 5.7 倍だったことは、 $\text{Fe}^{3+}$  による三角格子の幾何学的フラストレーションの効果を示唆している。

図 6 にファラデー法で測定を行った CFMO の 0.3 K と 1.5 K における磁化曲線を示す。RFMO において観測されたのと同様に、三角格子反強磁性体特有の 1/3 プラトーが出現した。しかし、RFMO では観測された P1-P2 のインコメ-コメンシユレート転移 (1 次相転移) に伴う異常は、CFMO では観測できなかった。1/3 プラトーが現れる 6.2 T よりも低磁場領域では面内スピンカイラリティ  $\sigma_t$  が有限の大きさを持っているが、1/3 プラトーが出現している 6.2 ~ 8.1 T の領域では三副格子が

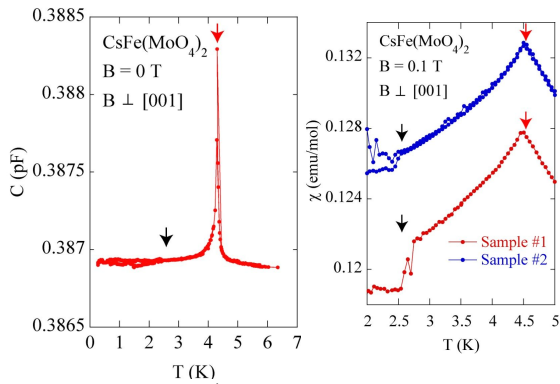


図 7 CFMO のゼロ磁場中の誘電率の温度依存性 (左)、CFMO の帯磁率の温度依存性 (再掲)

up-up-down の関係にあり、 $\sigma_t$  はゼロになると考えられる。

図 7 (左) にゼロ磁場中で測定した誘電率の温度依存性を示す。120° スピン構造を形成するネール点  $T_N = 4.5$  K において明確な誘電率のピークを観測した。したがって、CFMO において 120° スピン構造の形成に伴った誘電異常が生じていることが強く示唆される。また、帯磁率で跳びが観測された 2.7 K 付近では、誘電率には異常が観測されなかった。このことから、2.7 K で磁気転移が生じていたとしても、誘電特性には影響を与えないものであると考えられる。

CFMO の面内に各磁場を印加した場合の誘電率の温度依存性を図 8 (左) に示す。0 T から 6 T において印加磁場を大きくするにつれて、誘電異常が現れる温度が低温側にシフトすることがわかった。また、各磁場下における帯磁率の温度依存性 (図 8 右) でも、赤い矢印で示したように 120° スピン構造形成の転移温度も印加磁場を大きくするにつれて低温にシフトすることがわかった。したがって、120° スピン構造形成の反強磁性転移では確実に誘電異常を伴うことが明らかになった。

磁化測定と誘電率測定の結果から、面内磁場印加の場合の磁気相図を決定した (図 9)。磁化曲線と帯磁率の結果から、面内スピнка

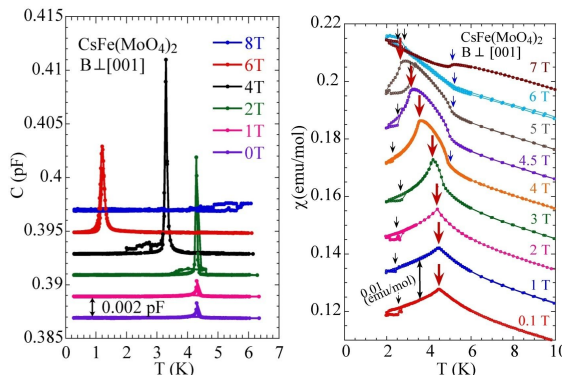


図 8 CFMO の面内磁場印加時のキャパシタンスの温度依存性 (左)、帯磁率の温度依存性 (右)

イラリティ  $\sigma_t = 0$  が実現している領域を水色で示した。この領域の相境界付近で、赤いマーカーで示した誘電異常が観測されたことがわかる。つまり、 $\sigma_t$  が有限の値を持つ領域と、誘電特性が現れている領域が一致していることを強く示唆するものである。したがって、CFMO はヘリシティ由来の誘電分極は発生しないことから、CFMO は RFMO と同様、スピнкаイラリティ起源の 新規マルチフェロイック物質である可能性が極めて高いことが明らかになった。

今後は新規マルチフェロイック物質である CFMO の詳細な物性を明らかにするために、電気分極の磁場依存性の測定や比熱測定、中性子回折実験を行う必要がある。

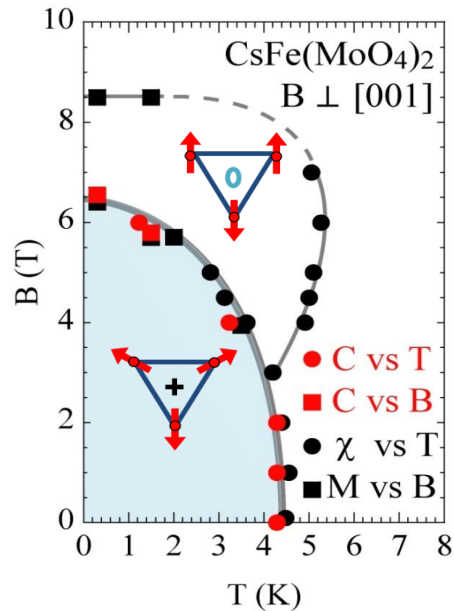


図 9 CFMO の面内磁場印加時の磁気相図。水色に塗られた領域は面内スピнкаイラリティ  $\sigma_t = 0$  の領域。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

1) 三角格子反強磁性体のスピнкаイラリティと強誘電性 (査読有)

三田村裕幸, 綿貫竜太, 金子耕士, 榊原俊郎

株式会社 アグネ技術センター・「固体物理」, 598, 2015, 821-832.

2) Field-induced phase transitions and magnetoferroelectricity in the perfect triangular lattice antiferromagnet  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  in a vertical magnetic field (査読有)

Hiroyuki Mitamura, Ryuta Watanuki, Norimichi Onozaki, Yuta Amou, Yohei Kono, Shunichiro Kittaka, Yasuyuki Shimura, Isao Yamamoto, Kazuya Suzuki, Toshiro

Sakakibara,  
Journal of Magnetism and Magnetic  
Materials, **400**, 2016, 70-72.

3) Magnetic Structure and Quadrupolar  
Order Parameter Driven by Geometrical  
Frustration Effect in NdB<sub>4</sub> (査読有)  
Hiroki Yamauchi, Naoto Metoki, Ryuta  
Watanuki, Kazuya Suzuki, Hiroshi  
Fukazawa, Songxue Chi, and Jaime A.  
Fernandez-Baca,  
Journal of the Physical Society of Japan,  
**86**, 2017, 004705 1-9.

〔学会発表〕(計 5 件)

1) GdCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub>の磁性と圧力効果  
梅原出, 胡光輝, 綿貫竜太, Li Linwei  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月  
18 日, 関西大学 千里山キャンパス

2) 希土類金属ホウ化物 RB<sub>4</sub> のパルス強磁場  
下磁気抵抗測定  
高橋寛, 綿貫竜太, 鈴木和也  
日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月  
22 日, 東北学院大学 泉キャンパス

3) NdB<sub>4</sub>における逐次転移  
山内宏樹, 目時直人, 綿貫竜太, Songxue  
Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, 金子耕土,  
川崎卓郎, 大原高志, 鬼柳亮嗣, 花島隆泰,  
鈴木和也  
日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月  
22 日, 東北学院大学 泉キャンパス

4) AFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の磁性と強誘電性  
綿貫竜太, 依光雄也, 橋本真里子, 鈴木和  
也, 三田村裕幸  
日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月  
13 日, 金沢大学 角間キャンパス

5) NdB<sub>4</sub>の中性子散乱による研究  
目時直人, 山内宏樹, 綿貫竜太, 鈴木和也,  
萩原雅人, 益田隆嗣, 松田雅昌, S. Chi, J.  
A. Fernandez-Baca, H. Tao  
日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月  
13 日, 金沢大学 角間キャンパス

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

綿貫 竜太 (WATANUKI RYUTA)  
横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研  
究教員  
研究者番号: 3 0 3 9 6 8 0 8

### (2)研究分担者

(なし)

(3)連携研究者  
(なし)

### (4)研究協力者

三田村 裕幸 (HIROYUKI MITAMURA)  
東京大学・物性研究所・助教