

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2022

課題番号：16K05420

研究課題名(和文) マルチフェロイック物質の磁化プラトーに対する不純物効果

研究課題名(英文) Effects of impurities and defects on the magnetization plateau in multiferroic materials

研究代表者

黒江 晴彦 (Kuroe, Haruhiko)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：40296885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：スピン・フラストレーション効果が発現する歪んだ反強磁性四面体鎖を持つ  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  について、不純物効果と超強磁場中でのマルチフェロイックな物性を研究した。単結晶試料を育成して、超伝導マグネットで得られる磁場中での比熱測定・磁化測定から不純物効果を研究した。非破壊パルス磁場を用いた強磁場中で磁歪測定を行った結果、磁化プラトーが観測される磁場で磁歪にもプラトー状態が観測される事が明らかとなり、この系が格子と磁気系間の交叉相関を持つ事を明らかにした。一巻コイル法超強磁場発生装置を用いた超強磁場磁化測定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マルチフェロイック物質の持つ磁性と強誘電性間の交叉相関を研究する事で、スピンという軸性ベクトルが、誘電分極という極性ベクトルと、どの様に影響しあうかを実験的に研究できる。この系を実験的に研究する意義がここにある。特にこの系のマルチフェロイックな性質はスピン系の超周期構造が作るものではなく、磁気対称群の対称性の低下として、単純に説明できる。その意味では稀有な特徴を有している。

また、低温で様々な性質を外場で制御できるので吸熱反応を連続して行うサイクルが作れるかもしれない。そうすれば気体の断熱膨張や磁性体の断熱消磁に続く新しい冷凍材料として、研究が産業的に価値ある社会的意義を持つと期待される。

研究成果の概要(英文)：We studied the impurity effects on the distorted tetrahedral spin system  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  where the spin frustration effects appear, as well as the multiferroic properties of this system under the strong magnetic field generated by the pulsed magnet. We synthesized the single crystal and measured the specific heat and magnetization under the magnetic fields generated by superconducting magnets. Also, we measured the magnetostriction under the magnetic fields generated by a non-destructive pulsed magnet. Finally, we challenged to measure the magnetization curve under the ultra-strong magnetic fields generated by a destructive magnet with the one-turn coil.

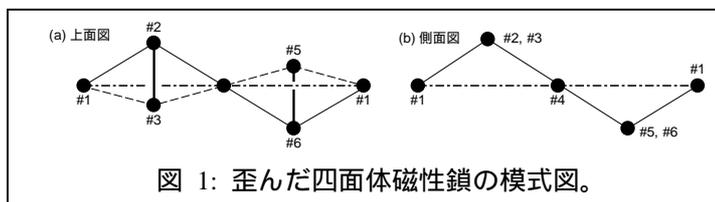
研究分野：磁性

キーワード：反強磁性スピン鎖 不純物効果 磁化プラトー パルス強磁場 マルチフェロイック物質 交叉相関  
磁歪 スピン・フラストレーション

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  は 7.9 K で相転移を起こす反強磁性絶縁体です。磁性を担う  $S = 1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが図 1 の様に歪んだ四面体状に並び、幾何学的フラストレーションを持つ低次元量子スピン系を構成します。低温では結晶の  $c$  軸方向の強誘電性と  $a$  軸方向の磁場中での弱強磁性を同時に兼ね備えた複雑なマルチフェロイック状態になります。



この系は大きな磁気異方性を持ち、幅広い磁場領域で磁場誘起相転移を起こします。世の中には常伝導マグネット (最大磁場 1 T 程度)、超伝導マグネット (最大磁場 16 T 以下)、非破壊型パルス強磁場 (最大磁場 74 T 以下)、破壊型パルス強磁場領域 (最大磁場 100 T 以上) と、様々な種類の磁場があるのですが、その全ての領域で新しい磁場誘起相転移が観測されます。磁場を  $a$  軸または  $c$  軸方向に印加すると、18 T 付近で磁場誘起相転移による磁化の急激な上昇が観測されます。更に 50 T 付近から磁化が外部磁場の変化に対して一定値を取る、磁化プラトー現象が生じます。磁場を  $c$  軸方向に印加したときには、上記の異常の他に 8 T で磁場誘起相転移による磁化のジャンプが観測されます。  $b$  軸方向の磁化は、約 60 T 以上の磁化プラトー状態に向け、連続的に増加します。

超周期の磁気構造に由来した強誘電性を持つマルチフェロイック物質は、数多く発見され、幅広く研究されてきました。多くの実験結果より、スピン・カレント・モデルや  $d$ - $p$  混成モデル等の理論が構築されています。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  では、少なくともゼロ磁場では、磁気的な超周期構造が存在しないことが、中性子回折実験、中性子非弾性散乱実験、 $\mu\text{SR}$  実験から確認されています。そのため、この物質のマルチフェロイックな性質を理解するには今までの枠組みにない理論が必要だと考えられます。

### 2. 研究の目的

【不純物効果】不純物置換系の強磁場下物性を測定し、乱れが誘起する新奇なマルチフェロイック相を探索します。磁性を担う  $S = 1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを  $S = 0$  の非磁性不純物である  $\text{Zn}^{2+}$  イオンに置換したり、 $\text{Cu}^{2+}$  磁性鎖を結晶内で支える役割を担う  $\text{Mo}^{6+}$  イオンを  $\text{W}^{6+}$  イオンに置換する事が第一段階の不純物効果の研究として行われていて、SQUID 磁束計を用いて測定できる概ね 7 T 以下での不純物効果は良く研究されてきました。本研究では、次のステップとして磁性不純物効果を研究する事を目的に据えました。磁性不純物として  $S = 1$  の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを選びました。

【強磁場物性】磁化プラトーを持つマルチフェロイック物質  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁気系・電子系・格子系間の交叉相関を、磁場誘起相転移の立場から研究しました。この物質ではスピン系の幾何学的フラストレーション効果が強誘電性を誘起すると考えています。量子スピン系と強相関係の架け橋となる物質として注目しています。この物質の特異な物性の中で、磁化プラトー状態での交叉相関を理解する事を目的とします。中でも、交叉相関現象に対する結晶格子の影響に着目して検討します。そのため、測定は磁化測定・電気分極測定・磁歪測定と多岐にわたります。他のプロジェクトで行っている磁気熱量効果も結果も参考にしました。

### 3. 研究の方法

【結晶成長】物質材料研究機構 (NIMS) の浮遊帯溶融法 (Floating Zone, FZ 法) による単結晶製造装置を用いて、不純物置換した  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  単結晶試料を育成しました。この系は分解溶融するため連続固相反応法 (CSSC 法) を適用する必要があります。この方法では多結晶試料棒を融点直下で加熱を止めて、固相反応で単結晶を育成するところに特徴があります。数ミリ角の磁気的に良質な単結晶試料が得られるのですが、結晶内部に直径数マイクロメートルの気孔が含まれることが光学測定から分かりました。そこで 700°C 150 MPa の熱間等方圧加圧 (Hot Isostatic Pressing, HIP) 処理を用いて結晶内部の気孔の除去を試みました。

【比熱測定】0 ~ 5 T の一定磁場中での、2 K から室温までの比熱の温度変化を熱緩和法で測定するために、NIMS および上智大学の Physical Property Measurement System (PPMS-9) を用いました。

【弱磁場磁気測定】超伝導マグネットで測定できる 7 T までの磁化測定を本研究室所有の Magnetic Property Measurement System (MPMS-XL) を用いて行いました。この装置には自作の電場印加オプションをつけています。

【強磁場中物性測定】東京大学物性研究所附属国際超強磁場研究施設の非破壊方パルスマグネットを用いて、60 T までのパルス強磁場中で、誘導法による磁気測定・焦電法による電気分極測定・キャパシタンス法による磁歪測定を行いました。

【超強磁場磁化測定】飽和磁場までの磁化曲線を完成させるための 100 T 以上の強磁場磁化測定には東京大学物性研究所附属国際超強磁場研究施設の横型一巻きコイル装置を用いました。ファラデー回転法を用いた磁化測定を行い、光学的な磁化の検出を試みました。

#### 4. 研究成果

【Ni 置換系】磁性不純物として  $S=1$  の Ni を置換した  $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  単結晶試料の育成に初めて成功し、室温での格子定数を求め、低温の磁化と比熱を測定しました。

イオン半径について、磁性不純物である  $\text{Ni}^{2+}$  イオン、母物質の  $\text{Cu}^{2+}$  イオン、非磁性不純物である  $\text{Zn}^{2+}$  イオンではこの順番が大きくなりますが、不純物置換した試料の格子定数の変化は磁性不純物でも非磁性不純物でも定性的に同じ変化をしました。イオンを単純な剛体球と置くモデルでは説明できないもので、共有結合性によるものだと考えてます。

ゼロ磁場での比熱測定では、二次相転移による比熱の異常がブロードになるという、不純物置換系に特有の現象が観測され、長距離秩序が抑制される様子が確認されました。これは不純物置換系によく見られる現象です。驚くべきことに、Ni 置換試料の相転移温度は母物質での値に比べて高くなりました。この相転移温度の上昇は、 $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  に不純物として導入された  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの持つスピンの挙動に起因すると考えてます。すなわち、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは単イオン異方性により結晶内で特定の方向を向き、それが周囲の  $S=1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンのスピンを揃える事により、磁気秩序の核を形成すると考えました。種々の濃度の単結晶試料に対して、様々な磁場での磁化の温度依存性や、様々な温度での磁化曲線を測定し、温度 - 磁場相図を作成しました。

この成果は 2017 年 7 月にプラハ（チェコ）で開催された国際会議（Y. Ebukuro *et al.*, “Magnetic impurity effects on distorted tetrahedral spin-chain systems  $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” Strongly Correlated Electron Systems, SCES17）と 2018 年 8 月にヨーテボリ（スウェーデン）で開催された国際会議（Y. Ebukuro *et al.*, “Magnetic and nonmagnetic impurity effects on  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” 28<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, LT28）で発表しました。後者の発表の proceedings が出版されています（Y Ebukuro *et al.* 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 969 012110）他に国内学会で発表しています（3 件）。

#### 【強磁場中磁歪測定】

#### Physical Properties under Pulsed Magnetic Fields

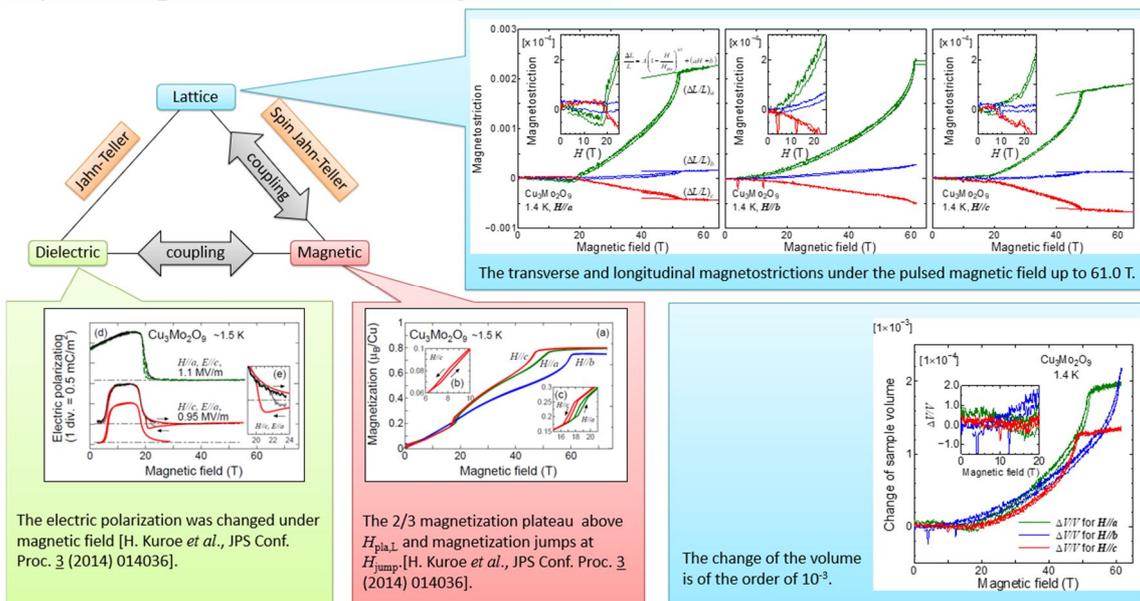


図 1：マルチフェロイック物質の格子・誘電特性・磁性の交叉相関の概念図（左上）と  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁歪（上段右、左から a、b、c 軸方向の磁場中で測定）電気分極（下段左）、磁化（下段中央）、体積ひずみ（下段右）の磁場依存性。

パルス強磁場下で磁歪測定を行った結果を以下に示します：1. 全ての磁場方向において、結晶格子は a 軸方向に大きくなり、c 軸方向に縮み、b 軸方向には殆ど変化しませんでした。即ち b 軸方向に走る磁性鎖に垂直な方向にある磁気モーメント成分同士の相互作用により、結晶格子が歪んでいる事が示唆されます。2. 磁化がプラトー状態（磁化の大きさの磁場依存性が無くなり有限の一定値を示した状態）になった時に、磁歪プラトーとも呼ぶべき磁歪が磁場に殆ど依存しなくなる領域を発見しました。これは磁気格子結合の直接的証拠と言えます。この時の磁歪

の大きさは、もっとも大きな  $a$  軸方向の磁歪で、元の結晶格子の 0.2% にも達しました。プラトー状態を与える磁場に向って、磁歪は低磁場側から臨界指数  $1/2$  で高磁場側の値に近づきますが、これは平均場近似的な効果を与える素直な結果と言えるでしょう。3. 20 T までの低磁場側で、磁化曲線や電気分極の磁場依存性に異常がみられる磁場で、10 ppm 以下の磁歪の異常を観測しました。これらの結果を 2016 年 9 月に台湾で開催された国際会議で発表しました。(H. Kuroe *et al.*, “Observation of ‘Magnetostriiction Plateau’ on Tetrahedral Spin-Chain System  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2016)) 他に国内学会で発表していません (1 件)。

#### 【飽和磁場までの磁化測定】

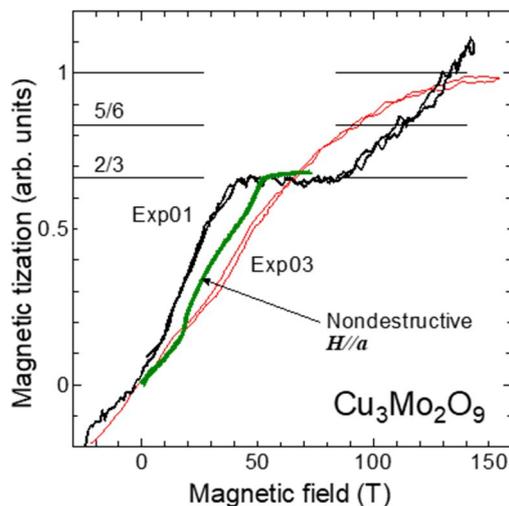


図 2：超強磁場領域までの磁化曲線。

ファラデー回転法を用いた超強磁場中での磁化測定に関して問題が発生しました。連続固相反応法により育成した  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  単結晶試料には、直径数マイクロメートルの小さな穴が開いていることが光学測定から分かりました。その小さな欠損が光を散乱する事で、光学的なレスポンスが悪くなり、ファラデー回転角の測定に支障をきたします。結晶を 700、150 MPa の高温・高圧環境に置き、すなわち熱間等方圧加圧 (HIP) 処理を施しましたが、磁氣的・結晶学的性質は殆ど変わらなかったのですが、結晶の中に開いた穴はそのまま、残念なことにファラデー回転による超強磁場磁化測定には至りませんでした。

その後フラックス法により育成した試料を用いた測定を行いました。温度が冷えず磁化プラトーは観測されませんでした。図 2 中の赤線のグラフです。このグラフは相転移温度以上での磁化曲線に相当すると考えられますが、常磁性磁化率を表すブリルアン関数に近いものが観測されてます。

これらの結果は、2019 年 9 月に東大物性研で開催された国際会議で発表を行いました (H. Kuroe “Magnetization Plateau in  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  above 100 T” The 16<sup>th</sup> International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics)。他にも国内学会で発表していません (1 件)。

【非磁性不純物置換】非磁性不純物効果として  $(\text{Cu,Zn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁気熱量効果を測定した結果を 2016 年 9 月に台湾で開催された国際会議で発表しました (Y. Ebukuro *et al.*, “Magnetocaloric Effects on Impurity-Doped Tetrahedral Spin-Chain Systems  $(\text{Cu,Zn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2016))。他に国内学会で発表していません (1 件)。

また、磁性鎖の直接不純物置換ではなく  $\text{Mo}^{6+}$  イオンを  $\text{W}^{6+}$  イオンに置換した試料での磁性の変化を 2017 年 7 月にプラハ (チェコ) で開催された国際会議で報告しています (H. Kuroe *et al.*, “Nonmagnetic impurity effects on distorted tetrahedral spin-chain systems  $\text{Cu}_3(\text{Mo,W})_2\text{O}_9$ ” Strongly Correlated Electron Systems, SCES17)。

【マルチフェロイック物性】マルチフェロイック的な性質を持つ誘電材料での低温での電場誘起磁化を見出し、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  がその例である可能性を持つ事を実験的に示しました。電場誘起磁化は印加磁場に対して反転する事も許され、電場変化に対して蝶の形をしたバタフライ・ループが観測されます。この事をバリ (インドネシア) で開催された国際会議で報告しました (H. Kuroe “Modulation of magnetization curve induced by electric field in  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ” International Conference on Functional Materials Science 2022 (ICFMS 2022))。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ebukuro Y, Noda M, Kuwahara H, Kuroe H, Hase M, Oka K, Ito T, Eisaki H	4. 巻 969
2. 論文標題 Magnetic and nonmagnetic impurity effects on $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012110 ~ 012110
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/969/1/012110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 H. Kuroe
2. 発表標題 Modulation of magnetization curve induced by electric field in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$
3. 学会等名 International Conference on Functional Materials Science 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒江晴彦
2. 発表標題 Modulation of magnetization curve induced by electric field in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$
3. 学会等名 The 6th International Conference on Functional Materials Science In Conjunction With RIKEN Symposium: International Workshop on Organic Molecular Systems（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Kuroe, H. Kuwahara, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, A. Ikeda, D. Nakamura, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama
2. 発表標題 Magnetization Plateau in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ above 100 T
3. 学会等名 The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics (Poster number B16)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒江晴彦, 野田正亮, 桑原英樹, 中村大輔, 嶽山正二郎, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> の飽和磁場までの磁化曲線
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会 (2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江袋佑太, 野田正亮, 桑原英樹, 黒江晴彦, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> における、磁性及び非磁性不純物置換効果
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 黒江晴彦, 江袋佑太, 野田正亮, 桑原英樹, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> における磁性不純物置換効果
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Haruhiko KUROE, Yuta EBUKURO, Yoshinori HIRATA, Masaaki NODA, Ryosuke ODA, Hideki KUWAHARA, Masashi HASE, Kunihiko OKA, Toshimitsu ITO, and Hiroshi EISAKI
2. 発表標題 Nonmagnetic impurity effects on distorted tetrahedral spin-chain systems Cu <sub>3</sub> (Mo,W) <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta EBUKURO, Masaaki NODA, Ryosuke ODA, Hideki KUWAHARA, Haruhiko KUROE, Masashi HASE, Kunihiko OKA, Toshimitsu ITO, and Hiroshi EISAKI
2. 発表標題 Magnetic impurity effects on distorted tetrahedral spin-chain systems (Cu,Ni) <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y Ebukuro, M Noda, H Kuwahara, H Kuroe, M Hase, K Oka, T Ito and H Eisaki
2. 発表標題 Magnetic and nonmagnetic impurity effects on Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 28th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Ebukuro, H. Kuroe, M. Hase, Y. Kohama, K. Kindo, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki
2. 発表標題 Magnetocaloric Effects on Impurity-Doped Tetrahedral Spin-Chain Systems (Cu,Zn) <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 H. Kuroe, Y. Ebukuro, M. Hase, S. Kawachi, M. Tokunaga, K. Oka, T. Ito, and H. Eisaki
2. 発表標題 Observation of 'Magnetostriction Plateau' on Tetrahedral Spin-Chain System Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3. 学会等名 International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 江袋佑太, 黒江晴彦, 長谷正司, 小濱芳允, 金道浩一, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 四面体磁性鎖を持つ (Cu,Zn)3Mo2O9 の磁気熱量効果
3. 学会等名 日本物理学会2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 黒江晴彦, 江袋佑太, 長谷正司, 河智史朗, 徳永将史, 岡邦彦C, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 四面体磁性鎖を持つ Cu3Mo2O9 の「磁歪プラトール」
3. 学会等名 日本物理学会2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 江袋佑太, 阿部太亮, 小田涼佑, 桑原英樹, 黒江晴彦, 長谷正司, 岡邦彦, 伊藤利充, 永崎洋
2. 発表標題 Cu <sub>3</sub> (Mo,W)2O <sub>9</sub> の磁化測定2
3. 学会等名 日本物理学会第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------