

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20340093

研究課題名（和文） 応力場交差相関機能を有する新規マルチフェロイックス系の開拓

研究課題名（英文） Development of novel multiferroics with stress field cross correlation

研究代表者

鈴木 孝至（SUZUKI Takashi）

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号：00192617

研究成果の概要（和文）：

K_2NiF_4 型の構造原型相を有する有機化合物 $(AA)_2TX_4$ (AA ：アルキルアンモニウム, T ：遷移金属, X ：ハロゲン) の物質開拓では、研究当初での成長速度の10倍以上早く Fe, Mn, Co, Cu, Zn の10種類の単結晶を育成できる条件を確立した。EACuC では26Kと37Kで誘電秩序があることを初めて見出し、当該物質が磁気・誘電のマルチフェロであることが証明した。EAFeC の構造相について、これまで報告がなかった部分を全て決定するとともに磁気転移と同時に構造相転移することを見出した。EACuC ではこれまで未決定の構造相を決定するとともに、これまでの報告を覆して正しい構造相の提案を行った。希土類化合物における応力場交差相関機能マルチフェロイックスの展開として、 $PrIr_2Zn_{20}$ に着目して弾性率を用いた歪み応答実験を行い f 電子基底状態 Γ_3 2重項の反強的4極子秩序であることを始めて実証し、4極子揺らぎが当該物質の維新期超伝導発現に関与していることを指摘した。応力場による超伝導制御の可能性も期待できる。

研究成果の概要（英文）：

In material development of organic compounds $(AA)_2TX_4$ with K_2NiF_4 type structure, we established very fast single-crystal growing technique for the compound with Fe, Mn, Co, Cu, Zn. We found electric dipole ordering at 26 and 37K in EACuC for the first time and show it is a potential multiferroic. We determined space groups of all structural phases of EAFeC. In EACuC, we also determined space group of each structural phase and corrected previous reports. In turn, on potential of multiferroic in rare earth compound, we found antiferroquadrupolar ordering in $PrIr_2Zn_{20}$. The quadrupolar fluctuation is pointed out as the potential origin for the novel superconductivity in this material. These findings may contribute to develop a new technology which controls superconductivity by the stress fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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：分子性固体, 有機化合物, 希土類化合物, 多重極限, 熱力学量, 超音波

1. 研究開始当初の背景

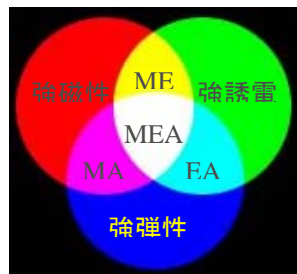
本研究代表者は、極低温・超高压・強磁場等の複合極端条件下において、超音波を利用した物質の歪み応答を測定する実験手法を特色とした研究を行ってきた。これらの実験環境を背景に、 K_2NiF_4 型の構造原型相を有する有機化合物や希土類化合物について全く新しい「多重強秩序系（マルチフェロイックス系）」開拓の可能性を見出し、本研究「応力場交差相関機能を有する新規マルチフェロイックス系の開拓」を開始することとした。希土類化合物では、軌道秩序に伴う歪みと結合した強磁気秩序、超伝導秩序、フラストレーションによる新規の応力場相関が予想される。一方、我々が新規に開発した K_2NiF_4 型の構造原型相を有する有機化合物 $(AA)_2TX_4$ (AA: アルキルアンモニウム, T: 遷移金属, X: ハロゲン)では、強磁性・強誘電性に加え強弾性による応力場を通じた3者相関が期待される。応力場に着目したマルチフェロイックス系の研究はこれまで殆ど例がない。

2. 研究の目的

磁性、誘電性、更に弾性の強的な秩序が実現すれば、「研究の方法」欄に記載した図に概念を示すように極めて多彩な複合交差相関が出現する(図中で、Electricと混同しないためElastic(弾性)はAで表した)。歪みは2階テンソル量であり直接に電気多極子と結合することは周知である。電気多極子の本質は電子軌道である。将来的には、従来の平均場のエレクトロニクスから全く次元を異にする、微視的エレクトロニクス・スピントロニクスさらにオービトロニクスの融合した新規技術に行き着くことも将来的に可能と期待できる。その端緒となるべく研究を開始した。

3. 研究の方法

1) 試料: 本研究は物質開拓と銘打っている。第一に良質な単結晶を出来るだけ短期間に育成する方法を開発する。それを基に、網羅的に新物質を作製する。 $(AA)_2TX_4$ 系では、特に遷移金属およびアルキルアンモニウムを網羅的に変化させることによって磁気秩序、誘電秩序、弾性秩序を制御する。



2) 複合極短条件下物理量測定: 各秩序機構解明の基本となる秩序相の構造について、空間群の決定は単結晶X線回折で、格子定数の連続的温度・磁場依存性は磁場中低温粉末X

線回折で調べる。新規交差相関開拓の基本となる物理量については、強磁場、低温、応力場中において磁化、磁化率、分極、誘電率、歪み、弾性率、比熱の測定を行う。

4. 研究成果

1) 物質開拓の第一として、ブリルアンゾーン境界X点のフォノンクエンチによりプロトタイプ構造相 I4/mmm から、応力場によって空間群の Abma と Bmab のスイッチが可能な強弾性相への構造相転移を起こすアルキルアミン遷移金属ハロゲン化物の単結晶育成において、メチルアミンおよびエチルアミンの塩化物について研究当初での成長速度の10倍以上早く Fe, Mn, Co, Cu, Zn の10種類の単結晶を育成できる条件を確立した。

2) エチルアミン銅塩化物において、誘電率の温度依存性を測定したところ、26K と 37K で誘電秩序があることを初めて見出した。本研究において、当該物質が磁気・誘電のマルチフェロであることが証明された。37K の誘電異常は、電場を c 面内に印可した場合に観測されるのに対し、26K の誘電異常は電場を c 軸に平行に印可した場合に観測される。緩和法および断熱法の比熱測定より、高温側が2次転移、低温側がクロスオーバーであることを見出した。

3) EAMnC について行った誘電率測定および熱膨張測定の結果、225K における Abma-Pbca 相転移点において、誘電率の急激な減少と熱膨張率の巨大異常を観測した。この結果は、EAMnC においても歪みと誘電率における相関が存在することを示唆する初めての発見である。

4) EAMnC については、磁場中における誘電率の測定から、磁化曲線の傾きが変化する磁場において誘電率の著しい変化を初めて観測した。

5) 各秩序機構解明の基本となる秩序相の構造について調べるため単結晶X線回折実験を行い、EACuC, EAFeC について次の結果を得た。EACuC:

- ・ V相の空間群を決定した。IV-V相転移はJahn-Teller機構が関与する。
- ・ VI相の空間群を初めて決定した。V-VI相転移は、group-subgroup 2次相転移である。
- ・ VII相の空間群を初めて決定した。この相は中心対称性を持たず、誘電異常と整合する。
- ・ 上の結果は変位型誘電相転移を示唆する。
- ・ VIII相の空間群を初めて決定した。この相も中心対称性を持たずマルチフェロイックの証拠を得た。

・ VIII相における磁場中誘電率を測定した結果交差相関の証拠を得た、ただし残念ながら実証に至っていない。

EAFeC:

・Ⅲ相は中心対称性を持たない。Ⅱ－Ⅲ相転移は秩序無秩序型と変位型の混成相転移である。

6) 応力場交差相関機能を検討する上で、物質の歪み応答を検討するのは重要であり、弾性率の測定を試みてきたが、試料とトランスデューサを接着する適切な接着剤が当初見つからず成功していなかったがついに適切は接着剤を見出すことにより、MACuC および EACuC の弾性率測定に成功した。EACuC については、Bmab-Pbca 相転移におけるミラー面消失および CuCl_6 八面体のヤーンテラー変形に基づく歪み ε と秩序変数 Q の結合項が $Q\varepsilon^2$ 型になっていることが判明した。

7) 希土類化合物における応力場交差相関機能マルチフェロイックの展開として、多極子秩序が示唆され（その多極子揺らぎを媒介とするクーパー対形成によると見られる）超伝導秩序を多極子秩序温度以下の温度領域に併せ持つ $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ に着目し、秩序変数の特定を目指して弾性率を用いた歪み応答実験を行った。多極子は歪みと結合するため、応力場によって超伝導の制御も視野に入れることが出来る。弾性率測定の結果、当該物質の多極子秩序は、f電子基底状態 Γ_3 2重項の反強的4極子秩序であることが本実験により始めて確定した。

8) シヤスター・サザーランド構造を持つ重希土類硼化物に関しては、フラストレートした磁気秩序をするが、当該物質において強的4極子秩序を始めて実証すると主に、誘起されるマクロな自発歪みによって、磁気フラストレーションが解除される機構が存在することを、始めて実証した。この成果により、応力場による磁気秩序の制御が可能となると期待される。

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22件)

1. Lattice instability and elastic dispersion due to the rattling motion in the type-I clathrate

$\text{Ba}_8\text{Ga}_6\text{Sn}_{30}$

I. Ishii, Y. Suetomi, T.K. Fujita, K. Suekuni, T. Tanaka, T. Takabatake and T. Suzuki

Physical Review B **85** (2012) 085101(7). (査読有)

2. Magnetic Field-Temperature Phase Diagram of the Ferro-quadrupolar State and Crystal Electric Field Effect in UCu_2Sn

I. Ishii, K. Katoh, T. Takabatake, S. Hashio, A. Tamaki and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 024602(5). (査読有)

3. Interplay between crystal electric field and magnetic exchange anisotropies in the heavy-fermion antiferromagnet YbRhSb under pressure

K. Umeo, H. Yamane, H. Kubo, Y. Muro, E. Nakamura, T. Suzuki, T. Takabatake, K. Sengupta, M. K. Forthaus and M.M. Abd-Elmeguid

Physical Review B **85** (2012) 024412(7). (査読有)

4. Antiferro-quadrupolar Ordering at the Lowest Temperature and Anisotropic Magnetic Field-Temperature Phase Diagram in the Cage Compound $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$

I. Ishii, H. Muneshige, Y. Suetomi, T.K. Fujita, T. Onimaru, K.T. Matsumoto, T. Takabatake, K. Araki, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 093601(4). (査読有)

5. Emergence of elastic softening in $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$ with increasing Ge concentration

T. Suzuki, C. Okada, Y. Suetomi, T.K. Fujita, I. Ishii, K. Suekuni, M.A. Avila and T. Takabatake

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA084(3). (査読有)

6. Elastic properties of cage compound $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$

I. Ishii, Y. Suetomi, H. Muneshige, T.K. Fujita, Y. Muro, J. Kajino, T. Takabatake and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA045(3). (査読有)

7. Elastic anomalies of TbB_4 in pulsed high magnetic fields

T.K. Fujita, M. Yoshizawa, R. Kamiya, H. Mitamura, T. Sakakibara, K. Kindo, F. Iga, I. Ishii and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA038(3). (査読有)

8. Elastic modulus of cage compound $\text{PrRu}_2\text{Zn}_{20}$

I. Ishii, Y. Suetomi, T.K. Fujita, T. Onimaru, K.T. Matsumoto, Y.F. Inoue, T. Takabatake and T. Suzuki

J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012136(4). (査読有)

9. Ground state of $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.530}\text{Ti}_{0.470})\text{O}_3$ in

the morphotropic phase boundary region: Evidence for a monoclinic *Cc* space group

R. S. Solanki, A. K. Singh, S. K. Mishra, S. J. Kennedy, T. Suzuki, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi and D. Pandey

Physical Review B **84** (2011) 144116(11). (査読有)

10. Strong Correlation among Structural, Electronic, and Magnetic Properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$)

K. Yoshida, S. Ikeuchi, H. Shimizu, S. Okayasu and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 044716(4). (査読有)

11. Theoretical investigation of the crystal structure and electronic and dielectric properties of the potential multiferroic $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$

P. Baettig and T. Oguchi

Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 080206(3). (査読有)

12. Elastic Hardening at Novel Phase Transition in Cage Compound $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$

I. Ishii, Y. Suetomi, T.K. Fujita, T. Takesaka, T. Nishioka and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 053602(4). (査読有)

13. Pressure induced novel-phenomena in Mott insulator Ca_2RuO_4

Y. Yamauchi, F. Nakamura, M. Sakaki, T. Takemoto, T. Suzuki, P. L. Alireza and Y. Maeno
Physica C **470** (2010) S740-S741. (査読有)

14. Superconductivity and Structural Phase Transitions in Caged Compounds $RT_2\text{Zn}_{20}$ ($R=\text{La,Pr}$, $T=\text{Ru,Ir}$)

T. Onimaru, K. Matsumoto, Y.F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki and T. Takabatake

J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 033704(4). (査読有)

15. Anisotropic giant magnetoresistance near the Mott transition in pressurized Ca_2RuO_4

F. Nakamura, R. Nakai, T. Takemoto, M. Sakaki, T. Suzuki, P. L. Alireza, S. Nakatsuji and Y. Maeno

Physical Review B **80** (2009) 193103(4). (査読有)

16. Ultrasonic Dispersion in All Elastic Moduli and Softening at Low Temperatures in Filled Skutterudite $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$

I. Ishii, T. Fujita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa, K. Takegahara and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084601(5). (査読有)

17. Ultrasonic Dispersion in the Filled kutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$

I. Ishii, T. Suzuki, T. Fujita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa, Y. Nemoto and T. Goto
J. Phys.: Conf. Ser. **150** (2009) 042071(4).

(査読有)

18. Large Softening of Longitudinal Elastic Modulus in TbB_4

T. Suzuki, T. Fujita, I. Ishii, S. Michimura, F. Iga and T. Takabatake

J. Phys.: Conf. Ser. **150** (2009) 042194(4).

(査読有)

19. Pressure-induced ferromagnetic order in the weak ferromagnet YbRhSb

K. Umeo, H. Kubo, Y. Muro, F. Nakamura, T. Suzuki and T. Takabatake

J. Phys.: Conf. Ser. **150** (2009) 042223(4).

(査読有)

20. Temperature dependence of elastic modulus on $\text{PrFe}_4\text{Sb}_{12}$ single crystal

I. Ishii, T. Fujita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa and T. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A, 303-305.

(査読有)

21. Elastic modulus of $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$

I. Ishii, H. Higaki, S. Morita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa and T. Suzuki

Physica B **403** (2008) 887-889. (査読有)

22. Specific heat of $\text{CeMg}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_9$ with two-dimensional Ce atoms alignment

M. Ito, K. Asada, Y. Nakamori, H. Fujii and T. Suzuki

Physica B **403** (2008) 815-817. (査読有)

[学会発表] (計45件)

1. 層状ペロフスカイト型化合物 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me}=\text{Mn,Cu}$) の超音波弾性率測定

高橋知靖, 鈴木孝至, 林祥子, 酒見龍裕

日本物理学会 第67回年次大会 2012年3月24-27日 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

2. $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$ の磁場中弾性率と転移機構

末富靖彦, 鈴木孝至, 石井勲, 宗重仁士,

藤田貴弘, 小林理気, 西岡孝

日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年
3 月 24-27 日 関西学院大学西宮上ヶ原キャン
パス

3. モット絶縁体 Ca_2RuO_4 の電場誘起金属現象はなぜ起こるのか?

中村文彦, 木村有作, 山中悠也, 坂木麻里子, 鈴木孝至, 前野悦輝

日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年
3 月 24-27 日 関西学院大学西宮上ヶ原キャン
パス

4. $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ の弾性率

石井勲, 宗重仁士, 上川修平, 末富靖彦, 藤田貴弘, 鬼丸孝博, 長澤直裕, 高島敏郎, 阿野元貴, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 鈴木孝至

日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年
3 月 24-27 日 関西学院大学西宮上ヶ原キャン
パス

5. ErB_4 の弾性特性

藤田貴弘, 末富靖彦, 宗重仁士, 石井勲, 道村真司, 伊賀文俊, 鈴木孝至

日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年
3 月 24-27 日 関西学院大学西宮上ヶ原キャン
パス

6. 層状ペロフスカイト型化合物 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の結晶構造と物性

高橋知靖, 鈴木孝至, 林祥子, 酒見龍裕, 水田勉

日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9
月 21-24 日 富山大五福キャンパス

7. Mott 絶縁体 Ca_2RuO_4 における非線形伝導

仁科靖生, 岡崎竜二, 安井幸夫, 寺崎一郎, 中村文彦, 木村有作, 坂木麻里子, 鈴木孝至

日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9
月 21-24 日 富山大五福キャンパス

8. マルチフェロイック物質 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の構造解析並びに熱力学量測定

高橋知靖, 後藤崇志, 石井勲, 水田勉, 鈴木孝至

日本物理学会 第 66 回年次大会 2011 年 3
月 25-28 日 (震災のため概要ウェブ公開)
新潟大学五十嵐キャンパス

9. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の低温相結晶構造

後藤崇志, 奥村慎亮, 高橋知靖, 石井勲, 水田勉, 秋田素子, 井上克也, 鈴木孝至

日本物理学会 2010 年秋季大会 2010 年 9 月
23-26 日 大阪府立大中百舌鳥キャンパス

10. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の弾性特性

石井勲, 末富靖彦, 宗重仁士, 藤田貴弘, 鬼丸孝博, 松本圭介, 高島敏郎, 鈴木孝至

日本物理学会 2010 年秋季大会 2010 年 9 月
23-26 日 大阪府立大中百舌鳥キャンパス

11. 層状化合物 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の逐次相転移と結晶構造

後藤崇志, 奥村慎亮, 中根正博, 石井勲, 秋田素子, 井上克也, 鈴木孝至

日本物理学会 第 65 回年次大会 2010 年 3 月
20-23 日 岡山大学津島キャンパス

12. Thermal and elastic properties of

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

T. Goto, S. Okumura, M. Nakane, T. Fujita, I. Ishii, M. Akita, K. Inoue, M. Ito and T. Suzuki

The 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science (November 13-15, 2009, Hiroshima, Japan)

13. $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の多元環境下熱力学量測定 II

後藤崇志, 奥村慎亮, 中根正博, 藤田貴弘, 石井勲, 秋田素子, 井上克也, 伊藤昌和, 鈴木孝至

日本物理学会 2009 年秋季大会 2009 年 9 月
25-28 日 熊本大学黒髪キャンパス

14. クラスレート化合物 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$ の弾性率

鈴木孝至, 岡田千佳, 藤田貴弘, 石井勲, 末國晃一郎, M.A. Avila, 高島敏郎

日本物理学会 第 64 回年次大会 2009 年 3
月 27-30 日 立教大学池袋キャンパス

15. 重希土類四硼化物 RB_4 の磁気転移および多極子転移

藤田貴弘, 岡田千佳, 山手裕史, 道村真司, 伊賀文俊, 高島敏郎, 鈴木孝至

日本物理学会 2008 年秋季大会 2008 年 9
月 20-23 日 岩手大上田キャンパス

(他 30 件)

[図書] (計 1 件)

1. 「マルチフェロイックの歴史と展望」

N.A. スポルディン, S.-W. チョン, R. ラメシュ共著, 鈴木孝至 訳 パリティ 2011 年 8 月号 (丸善出版) p.30-38

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/ltlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 孝至 (SUZUKI Takashi)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号：00192617

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

中村 文彦 (NAKAMURA Fumihiko)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教

研究者番号：40231477

井上 克也 (INOUE Katsuya)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40265731

小口 多美夫 (OGUCHI Tamio)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：90253054