

## 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 6月 4日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740211

研究課題名（和文） マルチフェロイック物質におけるスピン格子結合の研究

研究課題名（英文） Study of spin-lattice coupling in multiferroic materials

研究代表者

佐賀山 基 (SAGAYAMA HAJIME)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90436171

研究成果の概要（和文）：本研究では従来型の螺旋磁性誘起強誘電体とは異なるタイプのマルチフェロイック物質である  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に着目し、放射光と中性子散乱を相補的に使うことでスピン格子相互作用をしらべ、巨大磁気応答のメカニズムを明らかにした。メカニズムは異なるものの両物質の場合とも特に軌道自由度が巨大な外場応答を実現するために重要な役割を担っていることが明らかになった。また、テラヘルツ分光により観測されている螺旋磁性誘起強誘電体における動的スピン格子結合の起源を探るために  $\text{TbMnO}_3$  の磁気揺らぎの観測を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study I have investigated spin-lattice coupling in new-type multiferroic materials,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , by using synchrotron X-ray diffraction and neutron diffraction technique. From these experimental results, it was clarified that orbital-degree-of-freedom play important role in large magnetic field response of these materials. I have performed inelastic neutron scattering experiment on multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  to understand electromagnetic excitations observed by terahertz spectroscopy measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

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：マルチフェロイック、電気磁気効果、磁歪、放射光、中性子散乱

## 1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイック物質とは複数の自由度、(スピン、電気分極、格子、電荷等)が同時に秩序化した物質群の総称である。2003年に木村らによって報告された  $\text{TbMnO}_3$  の巨大電気磁気効果を端緒として近年盛んに研究が行われている。 $\text{TbMnO}_3$  では中性子散

乱実験により Mn スピンが横滑り螺旋構造をとることで格子の空間反転対称性を破り強誘電が現れること、磁場印加により螺旋面が回転することにともない強誘電分極が大きな磁場応答を示すことが示され、その後多くの螺旋磁性を持つ物質において磁性誘起強誘電とその巨大磁場応答が発見された。デバ

イスへの応用が期待されているものの、現在までに発見されている物のほとんどは強誘電発現温度が室温よりも遙かに低い。スピン螺旋構造はスピンプラストレーションに起因するため、スピン秩序化温度が数十K程度と低くなることは当然の帰結である。また、DM相互作用によるスピン格子結合により電気分極が発現しているため電気分極の大きさが従来型の強誘電体にくらべて桁違いに小さい。そのため、螺旋磁性型とは異なるタイプのマルチフェロイック物質が求められている。しかしながら新物質探索に関して「螺旋スピン構造」に変わる確たる指導方針はなく、暗中模索の状態が続いている。

また、高速応答デバイスへの応用を実現するためには、マルチフェロイック物質における動的電気磁気効果、すなわちエレクトロマグノン（光の電場成分に誘起される磁気励起）を理解することが必要不可欠である。テラヘルツ分光実験によりその存在は多くのマルチフェロイック物質で確認されているものの、十分な理解に達しているとは言い難いのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、マルチフェロイック物質におけるスピン格子結合を理解することで、高性能マルチフェロイック物質開発のための新たな指導原理を確立することである。

## 3. 研究の方法

上記の目的を踏まえ、以下の二つのアプローチを行った。

(1) 螺旋磁性型とは異なるタイプのマルチフェロイック物質に着目し、そのミクロスコピックな機構を明らかにすることで高温動作、高感度、高出力のマルチフェロイック物質開発のための新たな指導原理を得る。本研究では強磁性（フェリ磁性）と強弾性が共存し両者に強い相関が指摘されている  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  と、磁場を印加することにより強誘電、強磁性、強弾性が誘起される  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に着目し、中性子散乱実験と放射光X線を相補的に用いることでこれらの物質におけるスピン格子相互作用をミクロスコピックな視点から明らかにする。

(2) 代表的なスピン螺旋誘起強誘電体である  $\text{TbMnO}_3$  におけるスピン揺動を調べ、エレクトロマグノン（光の電場成分に誘起される磁気励起）を引き起こす動的な格子相互作用について調べ、ミクロスコピックな描像と高速応答デバイス開発のために知見を得る。

複数の自由度が秩序化しているマルチフェロイックスにおいて、それぞれの自由度、スピン、格子、電荷、軌道を同時に一つのプローブで観測することは難しい。そこで、本研究では中性子散乱と放射光X線回折実験を

相補的に行うことで、それぞれの自由度の秩序化、外場に関する応答をミクロスコピックに調べた。格子の変化を調べるための放射光X線回折実験はつくばの高エネルギー加速器研究機構、Photon Factory において二軸回折計を用いていった。静的な磁気秩序を調べるための中性子回折実験は日本原子力研究開発機構東海研究所の実験用原子炉 JRR-3 に設置されている中性子散乱用三軸分光器 PONTA を使用した。磁気揺動を調べるために非弾性中性子散乱を J-PARC のチョッパー分光器 4SEASONS を使用して行った。試料は全て固相反応法にて多結晶試料を作成した後、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  は気相輸送法にて、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{TbMnO}_3$  はフローティングゾーン法によって純良単結晶を育成した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ における磁場誘起巨大歪みのメカニズムの解明

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  はスピネル構造を有し二価の鉄イオンが酸素が四面体配位した A サイト、三価のクロムが酸素が八面体配位した B サイトを占有する。鉄イオンが軌道占有自由度を有し、140K 以下で協力的ヤーンテラー効果により立方晶から正方晶へ構造相転移を起こす。Tc=70K 以下で鉄とクロムのスピンのフェリ磁性転移を起こし反平行に整列すると同時に正方晶から斜方晶へ歪むことが報告されている。本研究では低温フェリ磁性相にて磁場を印加し、変化率が1%と巨大な磁場誘起歪みが現れることを歪みゲージによるマクロ測定で確認した（図1）。

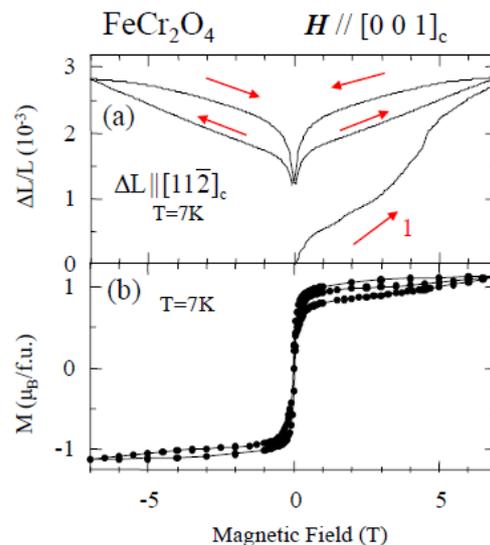


図1  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の巨大磁歪と磁化過程

さらに、放射光X線回折にて(660)反射のプロファイルの磁場変化を高精度で観測し（図2）巨大磁歪が磁場による斜方晶ドメインの再配列によって起きていることを確認

した。

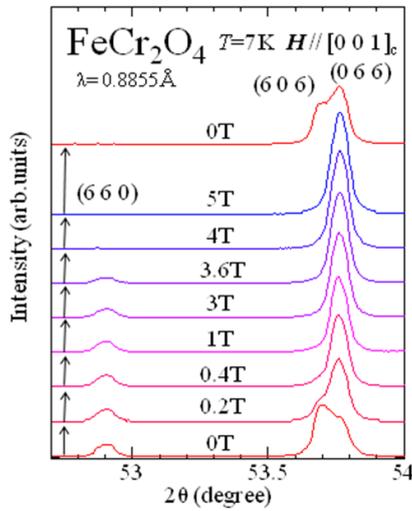


図2 (660)反射プロファイルの磁場変化

(2)  $Mn_3O_4$  の磁場誘起強誘電、強磁性、強弾性のメカニズムの解明

$Mn_3O_4$  は歪んだスピネル型の結晶構造を持ち、二価のマンガンイオンが酸素が四面体配位した A サイト、三価のマンガンイオンが酸素が八面体配位した B サイトを占有する。43K 以下でスピンはノンコリニアなフェリ磁性構造をとる。39K で  $q = (1+\delta 1-\delta 0)$  ( $\delta \sim 0.5$ ) を持つ不整合磁気秩序相へ、さらに 34K で整合磁気秩序相( $\delta=0.5$ )へと逐次相転移を起こす。[100]方向に磁場を印加すると急激な磁化の増大、格子の磁場方向の伸び、誘電率の減少を示す(図3)。また、電気分極が自発的に出現することも確認された。

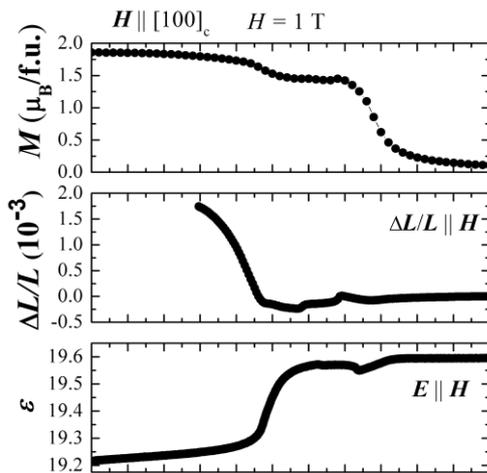


図3  $Mn_3O_4$  の磁化、誘電率、歪みの磁場変化

本研究では実験用原子炉 JRR-3 の中性子散乱用三軸分光器を用いた中性子回折実験を行い磁場印加によりスピン配列が図3に示すように変化することを明らかにした。

KEK, Photon Factory において放射光 X 線回折実験を行い、スピンの変化にともない格子系がどのように変化するか調べた。ゼロ磁場下でスピン配列と同じ変調波数で格子系にも変調変形が起きていること、また、磁場印加によりスピン配列が変化し分極が発現すると同時に長周期格子変形が消失することが明らかになった。このスピン格子相互作用はスピン間に働く超交換相互作用の逆効果である。また、スピン軌道相互作用を介して磁場印加により 3 d 電子軌道がわずかに変化することをトリガーとして巨大な物性異常が発現していると理解することができる。

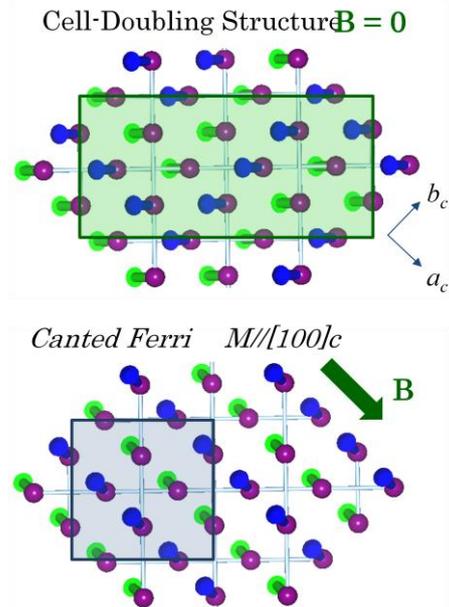


図4  $Mn_3O_4$  の磁場印加による磁気構造の変化

(3) 非弾性中性子散乱実験による  $TbMnO_3$  のエレクトロマグノンの研究

$TbMnO_3$  は歪んだペロブスカイト構造を持ち  $T_N=27K$  以下で Mn スピンが横滑り螺旋構造をとることで空間反転対称性が破れ電気分極は発現する。テラヘルツ分光により強誘電状態でエレクトロマグノンと呼ばれる光の電場成分によって励起される磁気励起の存在が明らかになっている。エレクトロマグノンは 2meV 帯と 7.5meV 帯で観測されており、特に前者の発現メカニズムは現在まで不明のままである。本研究では非弾性中性子散乱実験を行い 2meV 帯における磁気揺らぎを観測した。得られた磁気揺らぎとすでに報告されている非弾性放射光 X 線散乱による

格子揺らぎとを一緒に考察することで動的なスピン格子結合を考えることが可能になる。

チョッパー分光器による非弾性散乱実験では広範囲の逆格子空間を一度に測定することが可能であり、新たな磁気励起の発見を目指して観測を行った。これまでに報告されているように磁気ガンマ点(0 2.7 1)近傍で、2meV 程度のギャップを磁気励起が観測された(図 5)。さらに解析を行い磁気励起のモードを明らかにすることでエレクトロマグノンのミクロスコピックな挙動を明らかにする。

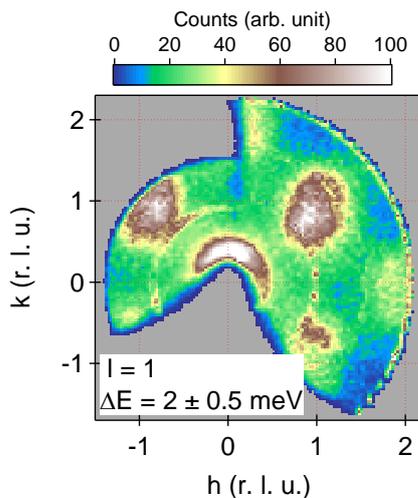


図5 HK1における2meV帯の磁気励起

## 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)

H. Sagayama, S. Ohtani, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, and T. Arima, “Magnetic-field effects on Jahn-Teller distortion in ferroelastic magnetic insulator  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ”, Applied Physics Letter, 査読有り, 99巻, 2011, 082506(1)-(3).

[学会発表] (計5件)

- (1) 新居陽一, 佐賀山基, 梅津浩志, 谷口耕治, 阿部伸行, 有馬孝尚 “ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ における一次元鎖間スピンプラストラーションとスピン-軌道-相互作用” 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月26日, 兵庫.
- (2) 矢野真一郎, 西川勇作, 高阪勇輔, 秋光純, 谷口耕治, 有馬孝尚, 佐賀山基, 木村宏之, 野田幸男, “マルチフェロイック物質  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  の磁気構造” 日本物理学会秋季大会, 2011年9月22日, 富

山.

- (3) 大泉広野, 佐賀山基, 阿部伸行, 有馬孝尚, 稲村泰弘, 中村充孝, 梶本亮一, 新井正敏, “中性子非弾性散乱で観測した磁気強誘電体  $\text{TbMnO}_3$  の磁気励起” 日本物理学会秋季大会, 2011年9月21日, 富山.
- (4) 大泉広野, 佐賀山基, 阿部伸行, 有馬孝尚, 稲村泰弘, 中村充孝, 梶本亮一, 新井正敏, “中性子非弾性散乱による  $\text{TbMnO}_3$  の磁気励起観測”, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟.
- (5) 佐賀山基, 新居陽一, 梅津浩志, 阿部伸行, 谷口耕治, 有馬孝尚, “ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ における磁場誘起磁気構造相転移”, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐賀山基 (SAGAYAMA HAJIME)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科

・助教

研究者番号 : 90436171