

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740277

研究課題名(和文) スピンプラストラーション系におけるスピン誘導型強誘電性の圧力制御

研究課題名(英文) Uniaxial-pressure control of spin-driven ferroelectricity in frustrated spin systems

研究代表者

中島 多朗 (Nakajima, Taro)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：30579785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではスピン起源の強誘電性を示すフラストレート磁性体CuFeO<sub>2</sub>について、そのスピン・格子・誘電性の強い相関を一軸圧力で制御することを試みた。具体的には中性子散乱、X線回折、磁化・電気分極測定等の手法を用いて、一軸圧力が誘起する新たな交差相関応答を探索した。その結果、スピンと格子歪みが結合したドメイン構造を一軸圧力によって制御する方法を確立した他、スピン格子結合を反映した交換相互作用の変化を中性子非弾性散乱から定量的に明らかにし、さらに100MPaまでの一軸圧における磁気/結晶構造、誘電性の変化を探索した。これらの成果は一軸圧力を用いた新規交差相関応答の開拓に指針を与えることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have investigated uniaxial pressure effects on strong coupling between spin, lattice and dielectric degrees of freedom in a triangular lattice antiferromagnet CuFeO<sub>2</sub>, which is known to exhibit spin-driven ferroelectricity, by means of neutron scattering, x-ray diffraction, magnetization and dielectric polarization measurements. As a result, we have found that the application of uniaxial pressure significantly affects the magnetic and crystal structures as well as spin-lattice-coupled domain structures in this system. We have demonstrated that the application of uniaxial pressure can result in a "single-domain" magnetic ground state in CuFeO<sub>2</sub>. By the neutron scattering measurements in the single-domain state, we have revealed the distinct changes in exchange interactions, which are the direct evidence for the strong spin-lattice coupling in this system. We expect that the present results contribute to further studies on cross-correlated phenomena in condensed matter physics.

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：強相関系 マルチフェロイック スピンプラストラーション

### 1. 研究開始当初の背景

2003年にペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{TbMnO}_3$  の不整合反強磁性相における磁気誘起強誘電性が発見されて以来、固体中で磁気秩序と強誘電秩序が共存する「多重強秩序系(マルチフェロイック)」と呼ばれる物質群が盛んに研究されてきた。これらの物質群においては、非共線的な磁気秩序が系の空間反転対称性を破ることにより強誘電性が現れるという事が理論と実験の両面から明らかになってきた。そのような複雑な磁気秩序が実現しうる条件の1つとして磁氣的相互作用の競合が考えられ、それを内包する「スピンフラストレーション系」がマルチフェロイック系の候補として注目を集めるようになった。

一方、このスピンフラストレーション系は「スピン・格子結合」を研究するための舞台としても既に広く知られており、系が自発的に結晶構造を変形させることで磁氣的フラストレーションを解消して磁気秩序を形成するという例が数多く報告されている。このような近年の研究の流れに着想を得て、本研究ではマルチフェロイックの性質を示すスピンフラストレーション系物質に対して、その結晶構造の対称性に直接変化を与えることができる「一軸圧力」を加えることで、新しい形の交差相関物性を実現することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究ではスピンフラストレーション系の代表例である三角格子反強磁性体に注目し、これのモデル物質の1つでありまたマルチフェロイック系としても知られるデラフォサイト型鉄酸化物  $\text{CuFeO}_2$  単結晶試料を用いて、スピン・電気分極・格子歪みの自由度間の結合を「一軸圧力」を用いてコントロールすることを目指した。またX線回折、中性子散乱といった実験手法を用いて、これらの結合の微視的な起源を探索することを試みた。

### 3. 研究の方法

申請者らは  $\text{CuFeO}_2$  の単結晶試料に一軸圧力を加えてX線回折、中性子散乱、磁化、電気分極測定などを行った。一軸圧力の方向はフラストレーションの解消効果を期待して三角格子面内方向([1-10]方向)とした。また、本研究では、単結晶試料に一軸圧力を加えて物性測定を行うための装置開発にも力を入れて取り組んできた。基本的な一軸加圧の機構については、申請者の所属する研究室において満田節生教授らによってすでに開発が進められてきたが、本研究においてはさらにそれを発展させて、圧力方向の2方向化、中性子回折・放射光X線回折実験への応用などに取り組み、実際の実験でこれを使用して成果をあげることができた。

### 4. 研究成果

本研究を申請したH22年度から、実際に研究がスタートするH23年度初めまでの間に、我々はすでに課題申請時の第一の目標であった「 $\text{CuFeO}_2$ における一軸圧力による電気分極の制御」を実現した。我々はこれまでの研究で、 $\text{CuFeO}_2$ の磁性  $\text{Fe}^{3+}$ サイトに非磁性  $\text{Ga}^{3+}$ イオンをドーピングした  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0.035$ ) において、基底状態が強誘電性を持つマルチフェロイック相となること、低温で結晶構造の対称性を反映した3つの磁気ドメインができ(図1参照)、それぞれのドメインにおいて磁気伝播ベクトルと強誘電分極の方向、さらには異方的な格子歪みが結合した秩序状態が実現することを明らかにしてきた。その上で、その格子歪みに直接作用する「一軸圧力」を用いてその3つのドメインの存在比率を制御し、それを通して系全体の電気分極の大きさを制御する事に成功し、論文[T. Nakajima et al. Phys. Rev. B **83** 220101(2011)]として発表した。これは言わばスピン・格子結合を媒介として圧力と電気分極が結びつく「磁気ピエゾ効果」と位置づけられる現象であり、本研究はその最初の実験例を示したと言える。

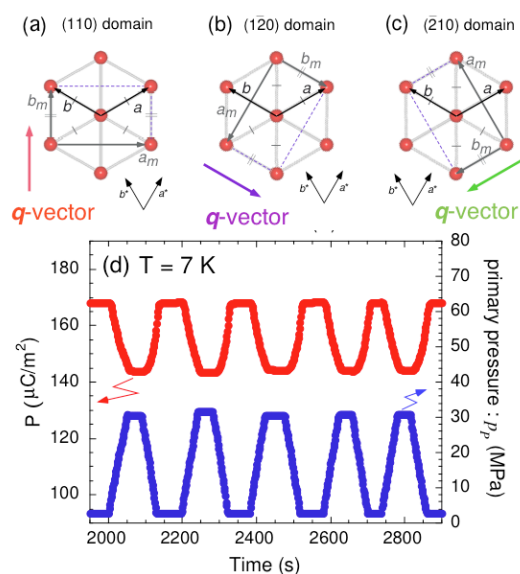


図1. (a)-(c)  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ における3つの磁気ドメイン(それぞれのドメインで磁気伝播ベクトル  $\mathbf{q}$  の方向が  $120^\circ$  異なる)。(d)これらのドメインの対積分率を一軸圧力でコントロールした際の電気分極の変化

本研究では、さらにそのドメイン制御の技術を応用して  $\text{CuFeO}_2$  の磁氣的単ドメイン基底状態における中性子非弾性散乱実験を行った。この系については、基底状態の4副格子反強磁性相においてフラストレーションを解消するために自発的な格子歪みが起こることが放射光X線回折などから報告されて

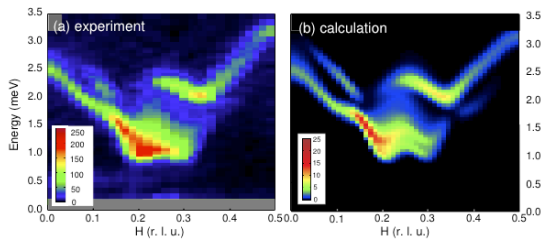


図 2.  $\text{CuFeO}_2$  の基底状態におけるスピン波励起スペクトル。左が一軸圧力により実現した単ドメイン状態での実験結果。右がこれに対応する計算結果

おり、スピンと格子が非常に強く結び付いた系であるとされてきた。しかしながら、スピン間に働く交換相互作用が格子変形とともにどのように変化しているかについての定量的な研究はこれまで行われていなかった。スピン間に働く相互作用を定量的に決定するには、中性子非弾性散乱によるスピン波励起スペクトルの観測が最も有効であることが知られているが、この手法をこの系に適用した場合、前述の格子歪みによって低温で格子歪みの方向の異なる複数のドメインが形成されてしまい、中性子非弾性スペクトルはこれらのドメインからの重ね合わせを観測してしまうため、定量的な解析が難しいという問題点があった。そこで我々は試料に一軸圧力を加えることによって単ドメイン状態を実現し、その状態で中性子非弾性散乱実験を行うことにより単ドメイン状態のスピン波励起スペクトルの観測に成功した。我々は実験で得られたスペクトルと理論計算を比較することにより、スピン間に働く交換相互作用を精密に決定した。その結果、本来は正三角形の対称性を持っていた結晶構造が自発的に歪むことにより、スピン間に働

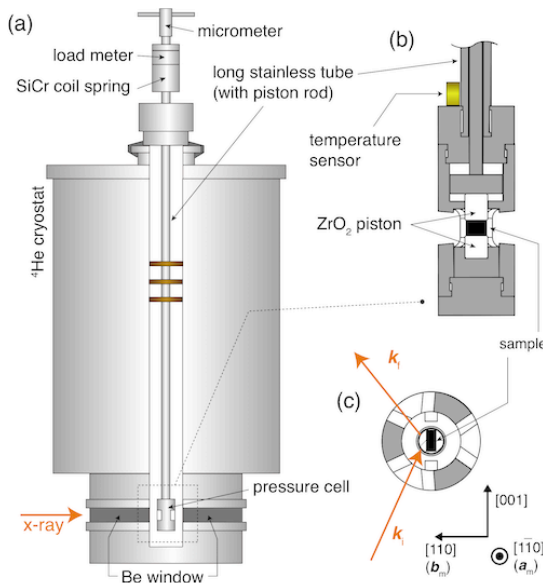


図 3. 本研究で作製した放射光 X 線回折用一軸圧力装置

く相互作用も非常に異方的になっていることが明らかになった。これは、フラストレーション系における自発的なスピン・格子結合を定量的に取り扱った研究として、この分野の研究の進展に大きく寄与するものであると思われる。この結果は雑誌論文(1)として発表した。

これに加えて H23 年度の 8 月には、非磁性  $\text{Ga}^{3+}$  イオンをドーピングすることでマルチフェロイック相を基底状態として持つ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0.035$ ) 試料の一軸圧力中での中性子非弾性散乱実験をアメリカオークリッジ国立研究所において行い、共同研究者である J. T. Haraldsen 氏、R. S. Fishman 氏と共に理論的解析を進めてきたが、24 年度に理論計算と実験の結果を合わせて、雑誌論文(2)として発表した。

また、H24 年度は一軸圧力中の中性子散乱実験以外にも一軸圧力中の帯磁率測定も行っており、過去の中性子散乱の実験の結果と合わせてこの  $\text{CuFeO}_2$  系の磁気相転移に対する一軸圧力効果を系統的に探査した雑誌論文(3)を発表した。

これと平行して、H24 年度に入ってから、一軸圧力が格子に与える効果をより精密に明らかにすべく、一軸圧力中の放射光 X 線回折実験を実現するための装置開発を行ってきた。放射光 X 線回折はつくばにある高エネルギー加速器研究機構内 Photon factory BL-3A において行い、ビームライン担当者の山崎裕一氏、中尾裕則氏らに協力を頂き、現地のトップローディング型クライオマグネットに合わせて使用可能な一軸圧力ステイ

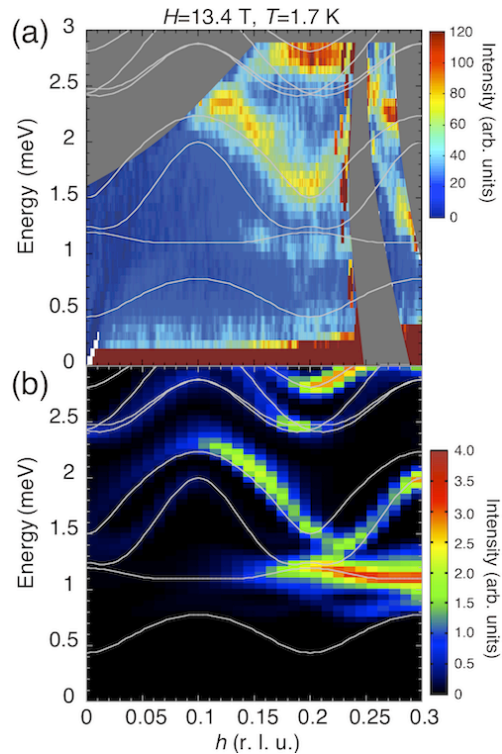


図 4. (a)  $\text{CuFeO}_2$  の第二磁場誘起相における中性子非弾性散乱スペクトルと (b) 対応する理論計算

ックの開発を行った。この装置を用いて CuFeO<sub>2</sub> の一軸圧力中放射光 X 線回折実験を行ったところ、常磁性相から不整合磁気相への相転移温度  $T_N=14\text{K}$  が一軸圧力により大きく上昇すること、また  $T_N$  近傍で僅か 100MPa (=0.1GPa) までの一軸圧力によって、格子定数が非常に大きく変化する「格子のソフト化」が起こっていることを明らかにした。これらの結果は雑誌論文(4)として発表した。

これまで述べてきたのは主にゼロ磁場でのスピン・格子結合を一軸圧力を用いて探査したものであるが、我々はさらに高磁場中での磁気相転移にも対象を広げて研究を行った。我々はイギリスのラザフォード・アップルトン研究所内におけるパルス中性子実験施設 ISIS の LET 分光器において、CuFeO<sub>2</sub> 試料を用いて 13.4T 磁場中の中性子非弾性散乱実験を行い、磁場誘起相におけるスピン波励起を探査した。これについても試料に一軸圧力を加えて単ドメイン状態をつくり出すことが非常に重要であることから、我々は新たに一軸圧力セルを開発して実験に用いた。その結果、12T 以上で現れる 1/5 磁化プラトー相 (第二磁場誘起相) におけるスピン波励起スペクトルを観測する事に成功し、これについても理論計算と比較することによりハミルトニアンパラメーターを決定することができた。そのパラメーターからは、この 1/5 磁化プラトー相においてもスピンと格子の結合が非常に大きいことが示され、これは過去の磁場中 X 線回折実験の結果から示唆された格子歪みのモデルとも良く一致することが明らかになった。

また、この実験は 13.4T までの高磁場と一軸圧力、2K までの低温という極限環境下でスピン波励起スペクトルを測定した実験例はこれまで無く、新たな実験手法の開拓という視点からも価値があると考えられる。この成果は雑誌論文(5)として発表した。

以上をまとめると、本研究ではデラフォサイト型鉄酸化物 CuFeO<sub>2</sub> について、一軸圧力中の中性子散乱と放射光 X 線回折、さらには磁化・電気分極測定などを行うことにより、この系のスピン・格子・電気分極が強く結合した状態に対する一軸圧力の効果を探査した。その結果、この系の格子歪みによって生じたドメイン構造を一軸圧力によって制御する方法を確立した他、自発格子歪みによる交換相互作用の変化を定量的に明らかにし、さらに 100MPa までの圧力によって磁気構造や結晶構造がどのように変化するかを明らかにした。これらの成果は、今後一軸性の応力を用いた新規交差相関応答の開拓に指針を与えることが期待される。また、本研究はこれまであまり実験例のなかった一軸圧力中での物性測定について、装置開発と新たな実験例を提示するものであり、固体物性研究の発展にも寄与することが期待される。

## 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 5 件)

- (1) Taro Nakajima, Azusa Suno, Setsuo Mitsuda et al. Magnons and electromagnons in a spin-lattice coupled frustrated magnet CuFeO<sub>2</sub>, Physical Review B, 査読有, Vol 84, 2011 年 pp.184401  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.184401
- (2) Taro Nakajima, Setuo Mitsuda et al., Magnetic interactions in the multiferroic phase of CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> refined by inelastic neutron scattering with uniaxial-pressure control of domain structure, Physical Review B, 査読有, vol. 85, 2012 年, pp 144405, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144405
- (3) Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda et al., Uniaxial-Pressure Control of Magnetic Phase Transitions in a Frustrated Magnets CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.018), Journal of Physical Society of Japan, 査読有, vol. 81, 2012 年, pp. 094710, DOI:10.1143/JPSJ.81.094710
- (4) Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda et al., Uniaxial pressure effects on spin-driven lattice distortion in geometrically frustrated magnets CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.035), Journal of Physical Society of Japan, 査読有, vol. 82, 2013 年, pp. 114711, DOI: 10.7566/JPSJ.82.114711
- (5) Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda et al., Spin-driven bond order in a 1/5-magnetization plateau phase in a triangular lattice antiferromagnet CuFeO<sub>2</sub>, Physical Review B, 査読有, Vol. 88, 2013 年, pp. 134414, DOI: 10.1103/PhysRevB.88.134414

[学会発表] (計 4 件)

- (1) マルチフェロイック CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の一軸圧力を用いて実現した磁氣的単ドメイン状態における磁気励起  
中島多朗, 満田節生, Jason T. Haraldsen, Randy S. Fishman, Tao Hon, Jamie A. Fernandez-Baca, 寺田典樹, 上床美也  
日本物理学会第 67 回年次大会 (2013 年 3 月 24 日~27 日, 関西学院大学, 口頭発表 (27aAF-10))

- (2) 3次元中性子偏極解析及び共鳴 X 線散乱を用いたマルチフェロイック  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  のらせん磁気相における磁気・結晶構造の精密探査  
金子周史, 中島多朗, 満田節生, 吉富啓祐, 寺田典樹, 脇本秀一, 武田全康, 加倉井和久, 田中良和  
日本物理学会第67回年次大会(2013年3月24日~27日, 関西学院大学, 口頭発表(27aAF-9))
- (3) フラストレートした磁性体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.035$ ) の一軸圧力中放射光 X 線回折  
中島多朗, 井口雄介, 玉造博夢, 満田節生, 山崎裕一, 中尾裕則, 寺田典樹  
日本物理学会 2013 年秋季大会(2013 年 9 月 25 日~28 日), 徳島大学, 口頭発表: 25aKF-4
- (4) 磁場中中性子非弾性散乱による三角格子反強磁性体  $\text{CuFeO}_2$  の  $1/5$  磁化プラトー相におけるボンドオーダーの観測  
中島多朗, 寺田典樹, 満田節生, Robert Bewley  
日本中性子科学会第 13 回年会(2013 年 12 月 12~13 日), ちば県民プラザ, ポスター発表

〔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

中島 多朗 (NAKAJIMA, Taro)  
東京理科大学・理学部物理学科・助教

(H26 年 4 月より、理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員)  
研究者番号: 30579785

(2) 研究分担者: 無し

(3) 連携研究者: 無し