

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800203

研究課題名(和文) 一軸圧力が誘起するスピン・格子結合系の新奇交差相関応答の探索とその起源の解明

研究課題名(英文) Search for novel cross correlated phenomena induced by uniaxial stress

## 研究代表者

中島 多朗 (Nakajima, Taro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：30579785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スピン・電荷・格子・軌道自由度が密接に結合した強相関電子系において一軸応力によって結晶構造の対称性を制御することによりマクロな物性応答を引き出すことを試みた。研究の初期段階では、鉄系超伝導体母物質など、元々結晶構造相転移を示す系を対象として、一軸応力とその結晶・磁気構造に与える影響を調査した。その後はより視点を広げて、結晶構造相転移を示さない系でも一軸応力により選択的に系の対称性を低下させることにより新奇な物性変化が得られると考え、spin-driven multiferroic系における圧電効果、圧電磁気効果などを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated effects of uniaxial stress on strongly correlated electron system. In the early stage of this study, we studied spin-lattice coupled systems, such as parent compounds of Fe-based superconductors, which originally have structural instability associated with magnetic and/or orbital orders, revealing that application of uniaxial stress significantly affects the crystal and magnetic structures. Subsequently, we applied the idea of uniaxial-stress-control of symmetry to various systems. We successfully demonstrated piezoelectric and piezo-magnetoelectric effects of spin origin in spin driven multiferroics.

研究分野：数物系科学

キーワード：強相関系 マルチフェロイック 一軸応力

### 1. 研究開始当初の背景

近年、固体中のスピン・電荷・軌道・格子自由度のうち複数が結合した新奇な秩序状態が注目を集めている。その代表例は 2000 年代前半に発見されたマンガン酸化物  $\text{TbMnO}_3$  におけるサイクロイド型らせん磁性相での強誘電性である。この発見を皮切りに、固体中における磁気秩序の対称性の破れが強誘電を誘起する spin-driven multiferroic と呼ばれる物質群が盛んに研究されてきた。このような物質群においては、磁場による電気分極の操作や電場による磁化の反転など、非共役な外場による巨大な交差相関応答が生じることが実験的に明らかになり、基礎研究的な観点にとどまらず、機能性材料の候補として応用の面からも注目を集めている。

これらの multiferroic 物質においては、磁気秩序自体が強誘電性の起源になっているため、スピンに直接作用する「磁場」を外場とする交差相関応答が数多く報告されてきた。一方、このような物質系においては、しばしば強いスピン・格子結合が生じることが知られている。このような現象は、低対称な磁気構造が現れる原因として系が磁気的な相互作用の競合（スピンプラストレーション）を内包している場合に特に顕著であり、プラストレーションから生じた基底状態及びその近傍における高い縮退度を、格子の対称性を変化させることにより解消することで磁気秩序を安定化するために起こると理解される。スピン自由度に限らず電荷や軌道の自由度についても、プラストレーションないしは基底状態における縮退が存在している場合には、格子の対称性を変化させることでそれを解消し、基底状態を安定化するという現象は知られている。本研究ではこの異方的な格子変形に注目して、格子自由度に直接作用する「圧力」を外場とすることを考え、その中でも対称性をコントロールするという観点から、等方的な静水圧ではなく、系に異方性を与える「一軸圧力」を用いて新たな交差相関応答を開拓し、その起源を解明するという着想を得た。

### 2. 研究の目的

本研究では、前述のように物質の対称性を直接制御することができる「一軸応力」を用いて強相関電子系における秩序状態を制御し、そこから、磁化・電気分極といったマクロな応答を引き出すことを目的とした。研究の初期段階では、元々格子とスピンの間の強い結合が期待される幾何学的プラストレーションを内包する磁性体などを主な対称物質として一軸応力による構造相転移の制御を試みた。また、スピン起源の強誘電性がすでに報告されている物質系においても、その起源となる結晶構造の変化などを放射光 X 線散乱などを用いて詳細に探査した。後期過程では、系自体が構造相転移を示さない場合で

も、結晶構造と磁気構造が作る系全体の対称性を考慮し、一軸応力を用いて選択的に対称性を低下させることで、スピン起源の圧電効果、さらには圧磁効果、それらの合わさった圧電磁気効果といった現象を開拓することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\text{CuFeO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{DyFeO}_3$  といった酸化物磁性体、 $\text{FeTe}$ 、 $\text{MnSi}$  などの金属磁性体の単結晶試料を用い、これに一軸応力を加えた状態で、磁化測定や電気分極、電気抵抗などの測定を行うことにより、応力による対称性の変化が物性に与える影響を調べた。また、結晶構造や磁気構造が一軸応力によってどのように変化したかをより直接的に探査するために、一軸応力中の放射光 X 線回折や中性子散乱実験等も行った。

本研究で使用した一軸応力装置は、当時申請者が所属していた東京理科大学理学部物理学科の満田節生教授らの研究グループによって開発が進められてきたものであり、さらに H23-24 年度に申請者が代表として進めた科研費研究(若手 B: 23740277)においても改良を続けてきたものであるが、本研究でもさらにこの高度化に取り組み、試料に加える一軸応力と、電場、磁場の方向を柔軟に組み合わせることが可能となるように改良を行った。これを用いて、スピン起源の圧電効果、さらには圧電磁気効果といった新しい現象の観測に成功した。

### 4. 研究成果

(1) spin-driven multiferroic  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  の c 方向電気分極の発見

multiferroic  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  は申請者が過去に代表者として行った科研費研究(若手 B: 23740277)でも取り上げた物質であるが、これまでの研究ですでに強誘電相においてスクリー型のをらせん磁気構造が現れること、さらにはそのらせん軸平行方向である結晶の [110] 方向に電気分極が生じることが知られていた。しかし本研究においてより詳細な

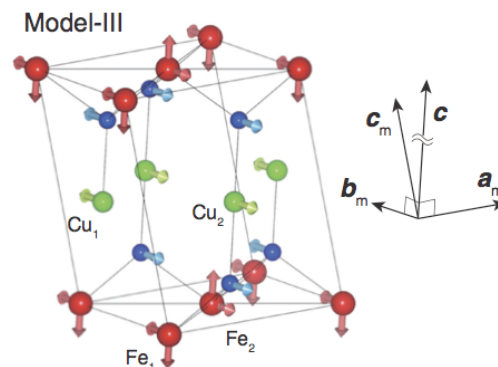


図 1: 共鳴 X 線散乱により決定された  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  の強誘電相における原子変位。

[論文(5)より]

分極測定を行ったところ、らせん軸と直交する結晶のc軸方向にも電気分極が生じていることが分かった。この起源を明らかにするためには詳細な磁気構造・結晶構造パラメータの精密化が必要であった。そこで我々はSPRING-8の放射光X線を用いて共鳴X線散乱実験を行い、強誘電相において現れる超格子反射(結晶の僅かな歪みによって現れる反射)の散乱強度のエネルギー依存性を測定した。これを理論計算の結果と比較することにより、各原子の僅かな変位方向を明らかにした(図1)。これに加えて、過去に行った偏極中性子回折実験の結果を再解析することによりスピンの僅かな傾き角も決定し、このc軸方向の電気分極もスピンと結晶構造の対称性の組み合わせにより説明されることを明らかにした。この成果は論文(5)として発表された。

## (2) 鉄系超伝導母物質 FeTe の電気抵抗の異方性の起源の探査

鉄系超伝導体はその発見以来多くの注目を集め、現在まで精力的に研究がなされている。鉄系超伝導体の母物質の多くは室温で正方晶の結晶構造を持ち、低温で斜方晶もしくは単斜晶への構造相転移を起こし、それとほぼ同時かやや低温で反強磁性秩序を示すことが知られている。2010年に鉄系超伝導体の

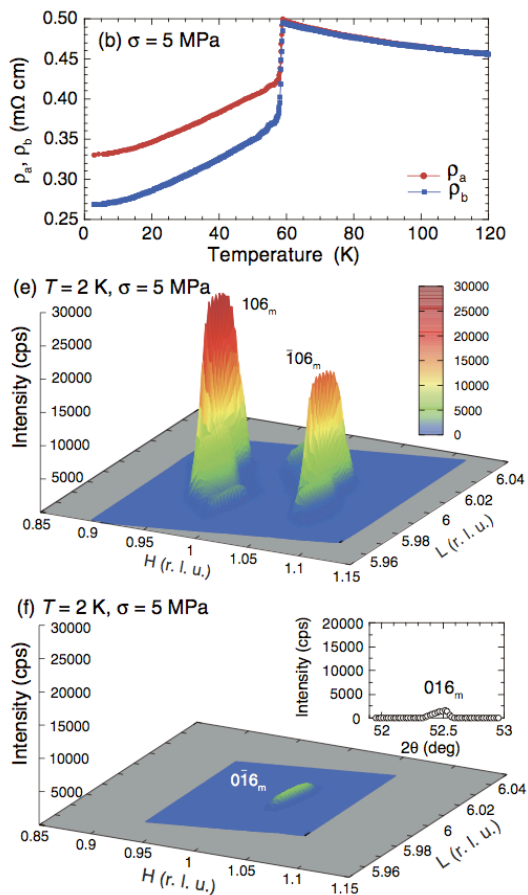


図 2: FeTe の一軸応力下 X 線回折と電気抵抗の同時測定の結果[論文(3)より]

代表例である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の反強磁性相において非常に大きな電気抵抗の異方性が観測された。その後、他の物質でも同様の現象が見つかり、鉄系超伝導体に共通した結晶構造と電子状態の異方性の相関について様々な角度から議論がなされてきた。

本研究では鉄系超伝導体の母物質の中でも最もシンプルな構造を持つ FeTe について放射光 X 線回折と電気抵抗の同時測定により、構造と電気伝導の異方性の相関を探索した。前述のように、鉄系超伝導体は対称性の低下を伴う構造相転移を示すため、低温で結晶方位の異なるドメインが複数できてしまい各ドメイン内の異方性はマクロな測定には現れない。そこで我々は単結晶試料に一軸応力を加えることでドメインをそろえ、さらに実際のドメインの偏り度合いを X 線回折で観測しながら電気抵抗の異方性を測定した。その結果、図 2 に示したように  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  と同様に低温の反強磁性相で大きな電気抵抗の異方性が現れることが明らかになった。しかし異方性の符号(低温層での a 方向と b 方向の電気抵抗の大小関係)については、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  と逆であることを明らかにした。この成果は論文(3)として発表された。

## (3) $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ , $\text{DyFeO}_3$ における一軸応力誘起強誘電性の発見

本研究の前半ではもともとスピンと格子の結合の強い系を対象として、磁気秩序が駆動する結晶構造相転移を外的に制御するという指針に実験を進めてきた。研究の後期過程ではこれを土台としながらもより視野を広げて、元々構造相転移を示さない系においても一軸応力によって選択的に系の対称性を低下させることによってマクロな物性変化を引き出すことを試みた。

最初に候補として選んだのは  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  という物質である。これは正方晶の結晶構造を持ち、反転対称性は持たないながらも polar でない  $P-42_m$  という空間群に属している。Co サイトの磁気モーメントは 6.7 K 以下の低温で秩序化を示し、a 軸または b 軸に平行に配列した反強磁性構造を示す。また、先行研究により、この系は反強磁性相内で  $[110]$  方向に磁場を加えると電気分極が現れることが報告されていた。これは反強磁性秩序をした磁気モーメントが磁場と垂直な方向 ( $[1-10]$  方向) に向けて配列することにより、この磁気モーメントの配列が系全体の対称性を低下させ、電気分極を生じさせていると理解できる。ここで強調しておきたいのは、この系は結晶構造だけ、あるいは磁気構造だけでは電気分極の発現を説明することはできず、その二つを組み合わせた状態の対称性を考慮することにより Polar な状態となるという点である。本研究ではこれを考慮して、磁場で磁気構造を変化させるのではなく、一軸応力を用いて結晶構造を変化させることで電気分極を誘起することを試みた。

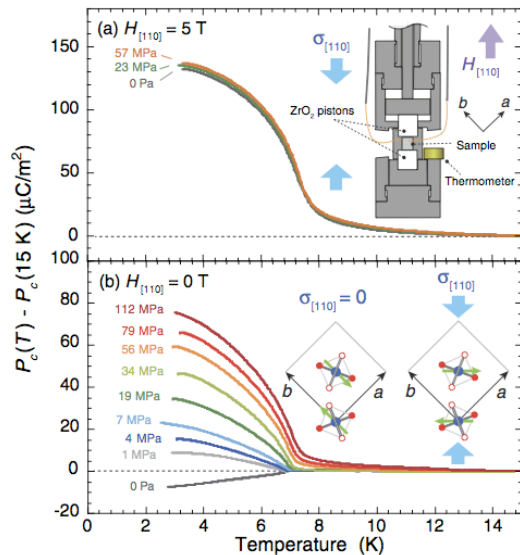


図 3: Ba<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の一軸応力中電気分極測定の結果。(a)5T 磁場中での測定。(b)ゼロ磁場での測定[論文(4)より]

代表的な結果を図 3 に示す。図 3(a) は [110] 方向に 5T を加えた状態で測定した電気分極の温度依存性であるが、先行研究と同様に磁場によって電気分極が生じており、かつ、磁場と平行な [110] 方向に一軸応力を加えても分極に変化は無いことが分かる。これと同様の測定をゼロ磁場に行った結果が図 3(b) である。ゼロ磁場では元々電気分極は生じないが、一軸応力の印加とともに分極が誘起されていることが分かる。これは、3(b) の inset に示したように、一軸応力によって Co サイトの磁気モーメントに異方性が与えられ、一軸応力と垂直な方向にスピンの配向しやすくなることにより、磁場中と同様のスピン配列が実現し、電気分極が生じたと考えられる。これにより、一軸応力の効果が単にドメインをそろえたり、結晶構造相転移を制御するだけでなく、一軸応力による対称性の変化が、直接的にスピン起源の強誘電性に結びつくことを示すことができた。この成果は論文(4)として発表された。

我々はこの結果をさらに発展させ、ペロブスカイト型鉄酸化物 DyFeO<sub>3</sub> においても一軸応力中の物性測定を行った。この系はゼロ磁場かつ 4K 以下の低温で、Fe と Dy の磁気モーメントが G 型反強磁性構造(再近接のスピンの互いに逆を向く、最も単純な反強磁性構造)をとり、この状態では強誘電性は示さない。しかし、我々はこの基底状態の点群が 222(3 本の互いに直交する 2 回回転対称軸を持つ)であることに着目し、この 3 本の 2 回軸のうち 2 本を破るように [110] 方向に一軸応力を加えて対称性を下げようを試みた。これにより、残った 1 本の 2 回軸(結晶の [001] 軸に平行)の方向に電気分極の存在が許される対称性となる。実際にこの方向の分

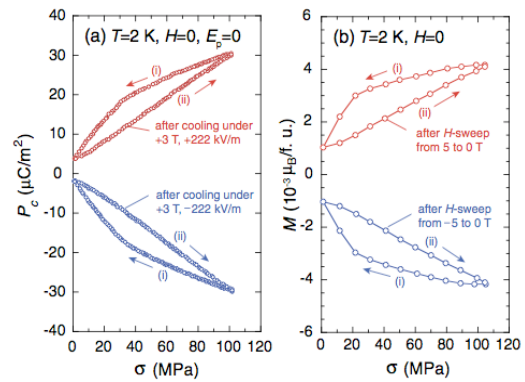


図 4: DyFeO<sub>3</sub> の(a)電気分極、および(b)一樣磁化の一軸応力依存性。電場磁場中冷却後、2K, ゼロ磁場で測定。[論文(1)より]

極を測定したところ、一軸応力の大きさにほぼ比例した分極が観測された[図 4(a)]。さらにこの対称性は分極と同じ [001] 方向に一樣磁化の存在を許すことから、同じ条件で磁化測定も行ったところ、こちらは一軸応力に比例して一樣磁化が発現することが確かめられた[図 4(b)]。この一軸応力で誘起された磁化を外部磁場を加えることで反転させると、同時に電気分極も反転することが分かり、この二つの強秩序が強く結合していることが明らかになった。これはスピンの配列そのものが強誘電性の起源に直接関わっていることを示すものである。この現象は圧電効果と圧磁効果を合わせた「圧電磁気効果」と呼べる現象の最初の実験例となり、この成果は論文(1)として発表された。

#### (4) 磁気スキルミオン相の一軸応力制御

磁気スキルミオンは長周期らせん磁性体などで見られるスピンの渦状構造であり、その渦があたかも粒子のように“数えられる”オブジェクトとして存在し、電流などで駆動できることから次世代の磁気メモリへの応用なども含めて注目を集めている。これまでこのスキルミオンの制御には、電流、温度差、レーザーパルスなどを使った手法が提案されているが、本研究ではスキルミオンがスピン・軌道相互作用を通じて結晶格子にもたらす弾性異常に注目し、一軸応力によってスキルミオン相を制御することを試みた。

代表的スキルミオン物質である MnSi について、一軸応力下で行った交流帯磁率測定の結果を図 5 に示す。スキルミオン相は元々転移点(約 29 K)近傍の磁場誘起相として現れるが、外部磁場と垂直に一軸応力を加えるとスキルミオン相の領域が拡大し、磁場と平行に応力を加えると縮小することが明らかになった。さらに我々は J-PARC において一軸応力中の中性子小角散乱実験を行い、スキルミオン相の一軸応力変化を直接観測することに成功した。また、このスキルミオン相の制御に必要な応力は僅か 0.1 GPa 程度であり、

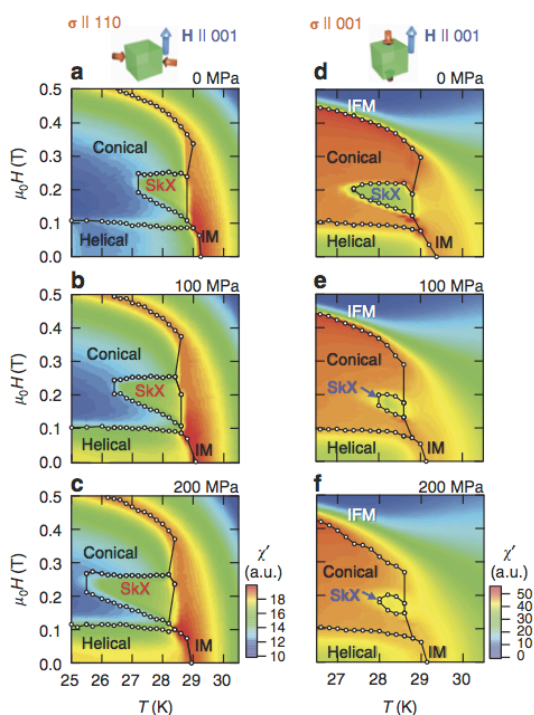


図 5: MnSi の交流帯磁率を温度-磁場相図上にマップしたもの。一軸応力と磁場が(a-c)垂直、(d-f)平行な場合の結果。[論文(2)より]

この結果は原子間力顕微鏡(AFM)などの Tip でスキルミオンの書き込み・消去ができる可能性があることを示唆している。この成果は論文(2)として発表された。

## 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, Yusuke Tokunaga, Yasujiro Taguchi, et al., Piezomagnetolectric Effect of Spin Origin in Dysprosium Orthoferrite, Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. 115, 2015 年, pp. 197205, DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.197205
- (2) Y. Nii, T. Nakajima, A. Kikkawa, et al., Uniaxial stress control of skyrmion phase, Nat. Commun., 査読有, vol. 6, 2015 年, pp. 8539. DOI: 10.1038/ncomms9539
- (3) Taro Nakajima, Tadashi Machida, Hironori Kariya, et al., Two kinds of in-plane resistivity anisotropy in  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{Te}$  ( $\delta = 0.09$ ) as seen via synchrotron radiation x-ray diffraction and in-situ resistivity measurements, Phys. Rev. B, 査読有,

vol. 91, 2015 年, pp. 205125, DOI: 10.1103/PhysRevB.91.205125

- (4) Taro Nakajima, Yusuke Tokunaga, Vilmos Kocsis, et al., Uniaxial-stress control of spin-driven ferroelectricity in multiferroic  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ , Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. 114, 2015 年, pp. 067201, DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.067201
- (5) C. Kaneko, T. Nakajima, S. Mitsuda, et al., Electric polarization along the c axis in the ferroelectric helimagnetic phase of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0.035$ ), Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 90, 2014 年, pp. 085109, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.085109

[学会発表] (計 12 件)

- (1) MnSi における磁気スキルミオン相の一軸応力制御 - J-PARC 大観における一軸応力 下中性子小角散乱 - 中島多朗, 新居陽一, 吉川明子, 山崎裕一, 大石一城, 鈴木淳市, 田口康二郎, 岩佐義宏, 十倉好紀, 有馬孝尚  
日本中性子科学会第 15 回年会, 2015 年 12 月 10-11 日, 和光市民文化センター (埼玉県・和光市)、口頭発表 RS-3
- (2) 柴田基洋, 岩崎惇一, 金澤直也, 会沢真二, 谷垣俊明, 白井学, 中島多朗, 久保田将司, 川崎雅司, 朴賢洵, 進藤大輔, 永長直人, 十倉好紀  
らせん磁性体 FeGe における一軸引張応力によるスキルミオン変形  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16-19 日, 関西大学 (大阪府・吹田市), 口頭発表: 16aCD-9
- (3) 中島多朗, 徳永祐介, 田口康二郎, 十倉好紀, 有馬孝尚  
Dy オルソフェライトにおける圧電磁気効果  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16-19 日, 関西大学 (大阪府・吹田市), 口頭発表: 19aDB-3
- (4) 中島多朗, 新居陽一, 吉川明子, 山崎裕一, 大石一城, 鈴木淳市, 田口康二郎, 岩佐義宏, 十倉好紀, 有馬孝尚  
中性子小角散乱を用いたカイラル磁性体 MnSi の磁気秩序に対する一軸応力効果の研究  
日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16-19 日, 関西大学 (大阪府・吹田市), 口頭発表: 16aCD-6

- (5) 玉造博夢, 伊藤沙也, 中村天風, 板橋卓也, 満田節生, 中島多朗  
 スピン・格子結合の強い  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  における磁性・誘電性に対する一軸圧力効果  
 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21-24 日, 早稲田大学(東京都・新宿区), ポスター発表 24aAD-5
- (6) 保坂翔太, 水野陽介, 中島多朗, 大和田恭平, 福島涼平, 満田節生  
 2 等辺三角格子反強磁性体  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  における  $H$ - $T$  磁気相図の一軸圧力印加方向依存性の探査  
 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21-24 日, 早稲田大学(東京都・新宿区), ポスター発表 21pPSA-67
- (7) 中島多朗, 鈴木淳市, 大石一城, 有馬孝尚, 満田節生  
 J-PARC MLF における一軸応力下での中性子散乱実験に向けての装置開発  
 日本中性子科学会第 14 回年会 (JSNS 2014), 2014 年 12 月 11-12 日, 北海道立道民活動センター「かでる 2・7」(北海道・札幌市), ポスター発表
- (8) 新居陽一, 中島多朗, 吉川明子, 田口康二郎, 有馬孝尚, 岩佐義宏, 十倉好紀  
 $\text{MnSi}$  のスキルミオン結晶相に及ぼす一軸応力の効果  
 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7-10 日, 中部大学(愛知県・春日井市), 口頭発表 8aBJ-4
- (9) 中島多朗, 徳永祐介, Vilmos Kocsis, 田口康二郎, 有馬孝尚, 十倉好紀  
 マルチフェロイック  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  における一軸応力誘起強誘電性  
 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7-10 日, 中部大学(愛知県・春日井市), 口頭発表 8aBJ-3
- (10) 中島多朗, 町田理, 諸星大樹, 刈谷弘法, 山崎裕一, 中尾裕則, 竹屋浩幸, 茂筑高士, 大井修一, 水口佳一, 高野義彦, 平田和人, 坂田英明, 満田節生,  
 鉄カルコゲナイド超伝導体母物質  $\text{FeTe}$  における結晶構造と電気抵抗の異方性の関連  
 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3

月 27-30 日, 東海大学(神奈川県・平塚市), 口頭発表: 30pCE-3

- (11) 玉造博夢, 満田節生, 中島多朗, 金子周史, 青木優, 板橋卓也, 中村天風, 保坂翔太, Karel Prokes, Klaus Kiefer  
 幾何学的フラストレーション系  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.00, 0.05$ ) の磁性・誘電性におけるスピン・格子結合を經由した一軸応力効果  
 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27-30 日, 東海大学(神奈川県・平塚市), 口頭発表: 30aAF-5
- (12) 板橋卓也, 中村天風, 玉造博夢, 満田節生, 中島多朗  
 スピン誘導型強誘電体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.015, 0.05$ ) における一軸応力 (~600MPa) 中でのスピン・格子結合を經由した強誘電性の探査  
 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27-30 日, 東海大学(神奈川県・平塚市), ポスター発表: 27aPS-93

[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)  
 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