

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400329

研究課題名(和文) 完全三角格子反強磁性体におけるスピカイラリティ由来の強誘電性

研究課題名(英文) Spin-chirality-driven ferroelectricity on perfect triangular lattice antiferromagnets

研究代表者

三田村 裕幸 (Mitamura, Hiroyuki)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60282604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：完全三角格子反強磁性体における面内スピカイラリティに由来して強誘電性が発現することを理論(磁気対称性についての考察)及び実験(パルス磁場中での焦電法による電気分極測定と定常磁場中での中性子散乱)にて明らかにした。また、この現象が起こるかどうかは結晶の対称性に強く依存することを前述の磁気対称性についての考察によって明らかにし、取りうる結晶空間群のパターンをほぼ特定した。この予想に基づき他の候補物質の探索を行い実際に誘電異常を観測しその正しさを確認した。

研究成果の概要(英文)：We have clarified that in-plane spin chirality on a perfect triangular lattice antiferromagnet can induce ferroelectricity through our theory (study of magnetic symmetry) and experiment (pyroelectric measurement in pulsed magnetic fields and neutron diffraction measurement in quasi static magnetic fields). We have also shown that this phenomena strongly depend on its crystal structure. Moreover, we have clarified the possible space group of the crystal. We have succeeded to find another material showing the phenomena based on this expectation.

研究分野：磁性、強相関電子系、強磁場物性

キーワード：スピカイラリティ マルチフェロイック スピフラストレーション 三角格子 パルス磁場 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

いわゆるマルチフェロイックスと呼ばれる磁性由来の強誘電性の研究が盛んに行なわれているなかでスピン配置の螺旋構造における右巻きか左巻きか(スピンヘリシティと呼ぶ)の極性に起因し自発電気分極が発現することが知られている。当時すでに「サイクロイド型でもプロパーヘリカル型でも螺旋磁性のスピンヘリシティに起因して自発分極が現れてもよい」という共通認識がほぼ確立していた。この議論の発展として「完全(古典)三角格子反強磁性体の  $120^\circ$  スピン構造(図1参照)におけるスピンカイラリティに起因して強誘電性は発生するのか?」という問いが盛んに議論されてきた。

マルチフェロイックスの代表的な発現機構であるスピカレント機構では2つのスピンの外積に比例する局所電気双極子を発生させることが知られていて、前述の問いの回答になるかと期待されたが、残念ながら面内一軸歪みのない完全三角格子反強磁性体ではこれらが互いに打ち消すのでマクロな強誘電性の発現には至らないことが明らかになった。また、別の先行研究においては三角格子面内に自発電気分極を発現するものが見つかっているが、これによって系の3回対称性が破れてしまい、理想的な  $120^\circ$  構造から外れてしまうため、本質的なものかどうかの判別が難しい。

従って、前述の問いについて考える場合、調べるべき系は三角格子の対称性を破っていない方がよい。そうすると、誘電分極は三角格子面に垂直にあらわれるものに限定することが必要条件となる。ならば、スピンは  $120^\circ$  構造でかつ三角格子面内に配置されなければならないことが容易に導かれる。そのような中、空間群  $P3$  に属する典型的完全三角格子反強磁性体  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  で磁気転移 ( $T_N = 3.9 \text{ K}$ ) に付随して  $c$  軸(三角格子面に垂直)方向に発生する自発電気分極が確認された(図2参照)。ただし、この物質の零磁場における磁気構造は三角格子面内では  $120^\circ$  構造で面間はインコメンシュレートな螺旋構造をとっている。面内スピンカイラリティと面間スピンヘリシティは互いに強くカップルしていて、強誘電性の起源としてはそのどちらも可能性が考えられており決着がつかない。

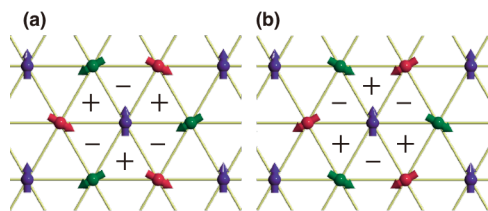


図1. 三角格子反強磁性体の  $120^\circ$  スピン構造。(a)正のスピンカイラリティ、(b)負のスピンカイラリティ。

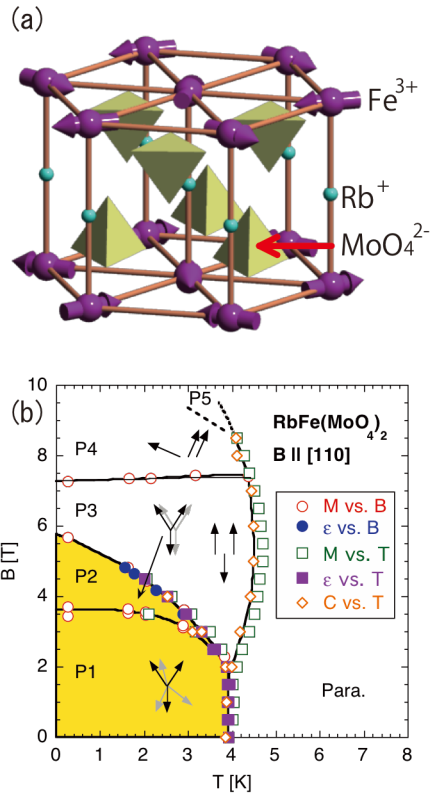


図2. (a) $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の結晶構造及びスピン構造、(b) $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の磁気相図。

2. 研究の目的

本研究は、 $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の自発電気分極が『三角格子反強磁性体上の  $120^\circ$  スピン構造におけるスピンカイラリティに起因する強誘電性』によるものであるかどうかを実験で確認することである。もしこれが正しいければ、これと同様な現象を  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  以外で探索しこれが普遍的なメカニズムであることを確立する。

3. 研究の方法

申請者らによる、磁気対称性の考察では  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の自発電気分極の起源は面内スピンカイラリティと面間スピンヘリシティの両方の可能性がある。

我々は、一定磁場以上では面内スピンカイラリティと面間スピンヘリシティの結合の仕方が零磁場とは異なることに着目した。すなわちこの物質では理論上の三角格子反強磁性体における低磁場ノンコリニア相が積層の異なる2つの磁気相  $P1$ ,  $P2$  に分裂しており、互いに異なる波数  $q_z$  をもつことが予想されている。これは面間スピンヘリシティも大きく異なることを意味する。仮に面間スピンヘリシティがこの物質の強誘電性の起源だとすれば、この磁気相境界を通過する際に大きな電気分極の変化が見られることになる。

ただし、この物質の自発電気分極は小さいので定常磁場での測定は困難である。そこで我々は自ら開発したパルス磁場中での焦電法による電気分極測定を行うことにした(図3

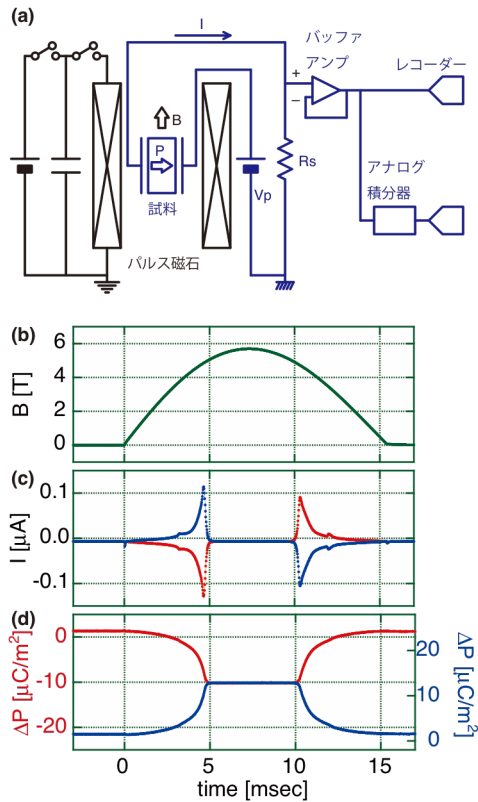


図3. (a)実験装置の回路図。黒線が磁場発生系で青線が計測系を示す。(b)磁場、(c)焦電電流、(d)電気分極の時間推移の実験結果。赤・青線はそれぞれ正・負電場で配向したときの結果。

参照)。この方法では磁場掃引速度が速いために電気分極の時間変化率が大きくなり、大きな焦電電流が得られることで結果として高感度の測定ができることになる。実験の結果、前述の  $P1$  相と  $P2$  相の間では大きな電気分極の変化は見られず、面間スピンヘリシティが自発電気分極の主たる起源である可能性は排除された (図4参照)。

なお、先行研究では  $P1$  相と  $P2$  相における  $q_z$  の違いがはっきりしなかったため、我々独自に中性子散乱の実験を日本原子力研究開発機構の日米協力事業に基づいて、米国オークリッジ国立研究所 (ORNL) の広角中性子回折装置 (WAND) において行いあらためてこれを確認した (図5参照)。

前述の磁気対称性の考察によれば、面内スピンカイラリティ由来の強誘電性が起きる結晶空間群は  $P-3$ ,  $P-3m1$ ,  $P321$ ,  $P-3c1$  にほぼ限定されるため、2例目を見つけるにあたりこれらの構造を持つ物質を検索した。また、構造相転移により結晶の3回対称性が破れることを避けるために軌道一重項基底である  $Fe^{3+}$ か  $Mn^{2+}$ が磁性を担う三角格子反強磁性体を重点的に探索し、それらの単結晶試料の作成を試みた。その結果、結晶空間群  $P-3$  に属する  $CsFe(MoO_4)_2$  の作成に成功し、基礎物性の測定をおこない、磁気転移に伴い  $RbFe(MoO_4)_2$  で見られたような誘電異常が観

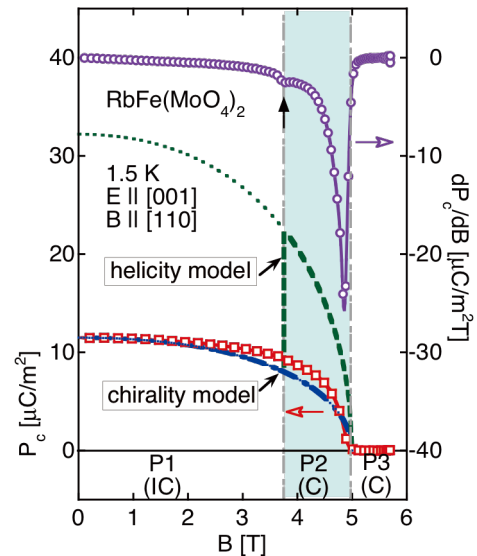


図4.  $RbFe(MoO_4)_2$  の低磁場における電気分極の測定結果 (赤線) とその微分 (紫線) 及び面内スピンカイラリティ (青線) / 面間スピンヘリシティ (緑線) を起源とした場合の電気分極の見積もり。

測された。

#### 4. 研究成果

完全三角格子反強磁性体における面内スピンカイラリティに由来して強誘電性が発現することを理論 (磁気対称性についての考察) 及び実験 (パルス磁場中での焦電法による電気分極測定と定常磁場中での中性子散乱) にて明らかにした。これは1984年の宮下=ス波理論の提案以来およそ30年越しで  $120^\circ$  スピン構造におけるスピンカイラリティをマクロ測定に於いて初めて観測したことになる。

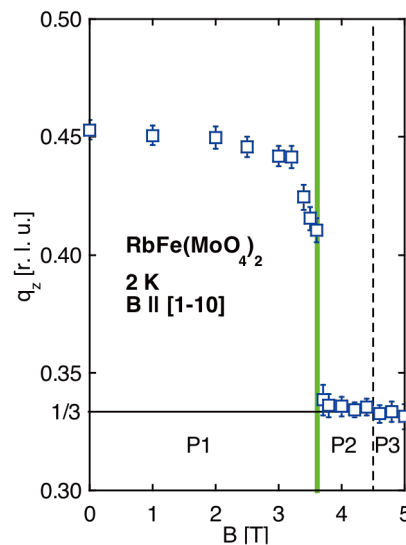


図5.  $Q$  ベクトル  $(1/3, 1/3, q_z)$  における  $q_z$  の磁場依存性。  $P1$  と  $P2$  の相境界で不連続に大きく跳ぶ。

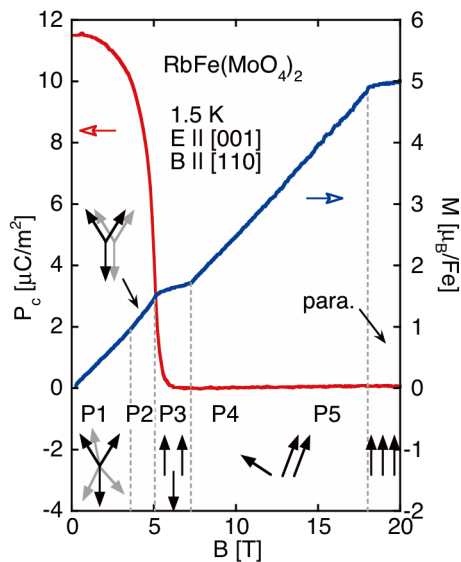


図6. パルス磁場中での電気分極（赤線／左軸）と磁化（青線／右軸）の測定結果。

電気分極測定がスピнкаイラリティ観測のプロープとして使えるので、磁場中でのスピнкаイラリティの振る舞いを磁化の飽和磁場まで調べることができる。これにより、三角格子反強磁性体の3つの磁気相のうち、低磁場ノンコリニア相（P1, P2相に相当）ではスピнкаイラリティが有限で、2 up 1 down相（P3相に相当）及び高磁場ノンコリニア相（P4, P5相に相当）ではスピнкаイラリティが消失しているという予想をした川村＝宮下理論の実験的検証がおよそ30年越しでできた（図6参照）。

また、この現象が起こるかどうかは結晶の対称性に強く依存することを前述の磁気対称性についての考察によって明らかにし、取りうる結晶空間群のパターンをほぼ特定した。この予想に基づき他の候補物質の探索を行い2例目の候補の単結晶作成を成功させ、実際に誘電異常を観測しその正しさを確認した。

## 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 Spin-Chirality-Driven Ferroelectricity on a Perfect Triangular Lattice Antiferromagnet. Mitamura H, Watanuki R, Kaneko K, Onozaki N, Amou Y, Kittaka S, Kobayashi R, Shimura Y, Yamamoto I, Suzuki K, Chi S, Sakakibara T; Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 147202. 査読あり DOI:10.1103/PhysRevLett.113.147202
- ② Field-induced phase transitions and magnetoferroelectricity in the perfect triangular lattice antiferromagnet  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  in a

vertical magnetic field. Mitamura H, Watanuki R, Onozaki N, Amou Y, Kono Y, Kittaka S, Shimura Y, Yamamoto I, Suzuki K, Sakakibara T; J. Magn. Mater. 400 (2016) 70–72. 査読あり DOI:10.1016/j.jmmm.2015.08.013

- ③ 「物性物理学における‘スピнкаイラリティ’はカイラルか？」 三田村裕幸 日本物理学会誌 71(2016)857–858. 査読なし
- ④ 「三角格子反強磁性体のスピнкаイラリティと強誘電性」 三田村裕幸, 綿貫竜太, 金子耕士, 榎原俊郎 固体物理 50(2015)821–832. 査読あり
- ⑤ 「完全三角格子反強磁性体におけるスピнкаイラリティの巨視的観測」 三田村裕幸, 榎原俊郎 物性研だより 55-1(2015)4–7. 査読なし <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/docs/tayori/55-1.pdf>

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① Field-induced phase transitions and magnetoferroelectricity in the perfect triangular lattice antiferromagnet  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  in a vertical magnetic field. H. Mitamura, R. Watanuki, N. Onozaki, Y. Amou, Y. Kono, S. Kittaka, Y. Shimura, I. Yamamoto, K. Suzuki, and T. Sakakibara 口頭発表 20th International Conference on Magnetism (ICM2015) 2015年 7月 7日（スペイン・バルセロナ）
- ② Multiferroicity in the perfect triangular lattice antiferromagnet  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ . H. Mitamura, R. Watanuki, K. Kaneko, N. Onozaki, Y. Amou, Y. Kono, S. Kittaka, R. Kobayashi, Y. Shimura, I. Yamamoto, K. Suzuki, S. Chi, T. Sakakibara Reserch in High Magnetic Fields (RHMF2015) 2015年 7月 2日（フランス・グルノーブル）
- ③  $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$  ( $T = \text{Ir, Rh}$ ) のパルス強磁場中磁気抵抗測定 三田村裕幸, E. Kampert, T. Förster, K. Götze, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, 榎原俊郎, 脇舎和平, 松本圭介, 鬼丸孝博, 高島敏郎 日本物理学会 2016年秋季大会 13pJD-1 2016年 9月 13日（金沢大学／石川県金沢市）
- ④ 「ドレスデン強磁場施設におけるパルス強磁場中高精度磁気抵抗測定技術の開発」 三田村裕幸, E. Kampert, T. Förnster, K. Götze, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, 榎原俊郎, 脇舎和平, 松本圭介, 鬼丸孝博,

- 高島敏郎、鈴木慎太郎、辻本真規、Z. Tian、志村恭通、中辻知 物性研究所短期研究会 強磁場コラボラトリー、国際協力と強磁場科学の将来 2016年 6月23日（東京大学物性研究所／千葉県柏市）
- ⑤ 「パルス磁場による完全三角格子反強磁性体のスピнкаイラリティの巨視的観測」三田村裕幸、綿貫竜太、天羽祐太、小野崎紀道、橘高俊一郎、志村恭通、河野洋平、榭原俊郎、鈴木和也 強磁場科学研究会 「強磁場が拓く物質科学のフロンティア」 2014年12月 4日（大阪大学／大阪府豊中市）
- ⑥ 「 $Cd_2Os_2O_7$ の磁歪・熱膨張」 三田村裕幸、山浦淳一、河野洋平、橘高俊一郎、榭原俊郎、廣井善二 日本物理学会2014年秋季大会 9aPS-55 2014年 9月9日（中部大学／愛知県春日井市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：フィルタリング装置及びフィルタリング方法

発明者：三田村裕幸

権利者：国立大学法人東京大学

種類：特許

番号：PCT/JP2017/009539

出願年月日：2017年03月09日

国内外の別：国際出願

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

[http://sakaki.issp.u-](http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/mitamura/san_tian_cun_yu_xingno_bu_wu/Top.html)

[tokyo.ac.jp/user/mitamura/san\\_tian\\_cun\\_y](http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/mitamura/san_tian_cun_yu_xingno_bu_wu/Top.html)

[u\\_xingno\\_bu\\_wu/Top.html](http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/mitamura/san_tian_cun_yu_xingno_bu_wu/Top.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三田村 裕幸 (MITAMURA, Hiroyuki)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60282604

### (2) 研究分担者

榭原 俊郎 (SAKAKIBARA, Toshiro)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：70162287

### (3) 連携研究者

鈴木 和也 (SUZUKI, Kazuya)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：80206466

### (4) 連携研究者

綿貫 竜太 (WATANUKI, Ryuta)