

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05433

研究課題名(和文) 偏極・非偏極中性子回折実験用ハイブリッドアンビル高圧力セルの開発

研究課題名(英文) Development of Hybrid Anvil Cell for polarized and unpolarized neutron diffraction experiment

研究代表者

寺田 典樹(Terada, Noriki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：60442993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,600,000円

研究成果の概要(和文)：偏極・非偏極中性子回折実験用の高圧力セルの開発、およびそれらを用いたマルチフェロイクス物質の圧力誘起強誘電状態の発現機構の解明を行った。高圧・低温・高磁場中でのマルチフェロイクス物質TbMnO<sub>3</sub>の中性子回折実験を、英国ISISの冷中性子TOF回折計を用いて行い、圧力と磁場によって誘起される巨大強誘電分極の起源を解明した。高圧力下中性子3次元偏極解析実験の実現のために、完全非磁性ハイブリッドアンビルセルを開発し、フランスInstitut Laue Langevinにおける高圧力下中性子3次元偏極解析実験によって、マルチフェロイクスCuFeO<sub>2</sub>の高圧力相の磁気構造を決定した。

研究成果の概要(英文)：By developing the Hybrid-Anvil-Cell(HAC) for polarized and unpolarized neutron diffraction experiment, we have studied the pressure-induced ferroelectric properties in some multiferroic materials. By multi-exstream condition (5 GPa, 5 T, 1.5 K) neutron diffraction experiment for multiferroic TbMnO<sub>3</sub> on the cold neutron time-of-flight diffractometer WISH in ISIS, we found that the gigantic ferroelectric polarization induced by high pressure in TbMnO<sub>3</sub> is induced by the collinear magnetic ordering through the exchange striction mechanism. We also have developed the complete nonmagnetic HAC with nonmagnetic sapphire and diamond composite (or WC) anvils for Spherical-Neutron-Polarimetry (SNP) analysis experiment. By using the cell, we have succeeded in the first SNP analysis for the multiferroic CuFeO<sub>2</sub> at Institut Laue Langevin, and determined the complex noncollinear magnetic structures in the pressure-induced ferroelectric phases.

研究分野：強相関係物理

キーワード：マルチフェロイクス 中性子回折 高圧力

### 1. 研究開始当初の背景

物性物理において物質内の原子間距離、結晶の対称性は、物性を論じる際に非常に重要な要素であり、それら変化させる圧力は重要なパラメータである。圧力効果を実験的に研究する場合の実験手法として、電気抵抗測定、X線回折、ラマン分光などが一般的であり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験によって100GPa級の実験も可能となっている。一方、近年の圧力誘起新奇物性現象に目を移すと、「磁性」が1つのキーワードとして上げられることがわかる。特に、電気磁気マルチフェロイクスや鉄系超伝導体において、磁性と巨視的な機能(強誘電性や超伝導性)の関係が、注目されている。

中性子回折実験は、物質内部の電子スピンの挙動を観測する最も強力な実験手法の1つである。しかしながら、中性子回折実験ではX線回折や、ラマン散乱実験に比べて大きな試料体積が必要であり、試料空間を微小領域に制限する高圧力下環境での実験は非常に困難である。申請者らは、2種類のアンビル(WC, SiC)を高圧セルに用いた中性子回折用「ハイブリッドアンビルセル」(日本原子力機構で艦初された)を用いて、英国パルス中性子源ISISの冷中性子回折計WISHでの高圧下中性子回折実験に成功した。

一方、偏極中性子を用いた中性子3次元偏極解析実験では、中性子偏極率を保つため、試料空間を完全に非磁性状態にする必要があり、高圧力環境で中性子3次元偏極解析実験を行うためには極低温度まで完全非磁性材料を用いた高圧セルが必要不可欠である。これまで、高圧力下での中性子3次元偏極解析実験を成功した例は報告されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、低温・高磁場・高圧力下の多重極限下における非偏極中性子回折、および高圧力下中性子3次元偏極解析による精密磁気構造解析を実現することによって、現時点で問題となっているマルチフェロイクス物質等における圧力誘起新奇現象を解明することを目的とする。

マルチフェロイクス物質として知られているペロプスカイト $TbMnO_3$ は、圧力印加によってスピン秩序由来の強誘電分極の方向が $90^\circ$ 変わり、この種のマルチフェロイクス物質としては最大の強誘電分極を示すことが知られている。(Aoyama et al, Nat. Comm. 5 4927 (2014))本研究では、高圧力、高磁場、低温という多重極限環境下での中性子回折実験(非偏極)によって、 $TbMnO_3$ の高圧、高磁場相の磁気構造を決定し巨大電気分極の発現のメカニズムを実験的に研究する。

これまで、非偏極中性子実験に用いられて来た中性子回折実験用高圧力セルであるハイブリッドアンビルセルを、中性子3次元偏極解析実験用に改良し、それをこれまでの非偏極中性子回折実験では決定できなかったマルチフェロイクス物質における圧力誘起磁気相の精密な決定を試みる。

### 3. 研究の方法

高圧力、高磁場、低温の多重極限環境下での非偏極中性子回折実験の実現のために、英国大型パルス中性子施設ISISに設置された冷中性子飛行時間法回折計WISHにおいて、ハイブリッドアンビルセルを用いた中性子回折実験を行った。WISHは極めて例中性子強度が強く、 $\pm 170^\circ$ の水平開口角と、 $\pm 15^\circ$ の鉛直開口角をもった2次元中性子検出器を有している。そのため、 $0.01\text{ mm}^3$ オーダー程度の微小単結晶を用いた高圧力下実験を可能にしている。我々は $TbMnO_3$ の単結晶を用いた高圧力(5 GPa)、高磁場(8 T)、低温(1.5 K)の多重極限環境下での非偏極中性子回折実験を行い、磁気構造解析を行った。

高圧力下中性子3次元偏極解析実験の実現のために、高圧力セルに用いる材料の選定を行った。アンビル候補材料に対して低温2 Kまでの精密磁化測定などを行い、アンビルの選定を行った。また、実際にフランス大強度原子炉中性子施設 Institut Laue Langevin (ILL) のD3ビームラインにおいて、中性子偏極率が散乱過程において減少しないことを確かめた。また、マルチフェロイクス物質 $CuFeO_2$ の複数の圧力誘起強誘電相の磁気構造を決定するために、上述のD3ビームラインにおいて高圧力下中性子3次元偏極解析実験を行った。

### 4. 研究成果

図1(a)に示したように巨大強誘電分極を示す $TbMnO_3$ の高圧力相は4.5 GPa以上の高圧力下で実現する。また、高圧力下で磁場を印加すると、さらに強誘電分極が増大することが報告されていた。我々は、 $TbMnO_3$ 単結晶を用いた、高圧力、高磁場、低温下における中性子回折実験を行った。図1(b)に示したように、圧力を低温、無磁場下で印加していくと、磁気伝播波数がインコメンシユレートな $k=(0, q, 1/2)$ からコメンシユレートな $k=(0, 1/2, 1/2)$ に4.5 GPaで変化する。また、結晶軸a方向に磁場を加えていくと約2テスラの磁場で、Tbの磁気秩序に対応する $0, 1/2, 0$ という磁気反射が消失し、整数の指数を持つ $0, 1, 1$ 反射(結晶学的には禁制)が現れる。これらの実験事実から、Mnスピンのコメンシユレート磁気秩序が、圧力誘起巨大強誘電分極を生じさせ、磁場印加によってTbスピンのメタ磁性転移が強誘電分極の増大を引き起こしていると考えられる。さらに、我々は詳細な磁

気構造解析を高圧低磁場相、および高圧高磁場相に対して行い、両相ともに Mn スピンは、極性の E タイプと呼ばれているコリニア構造を、Tb スピンはそれぞれ極性のノンコリニア構造、および非極性のノンコリニア構造を持っていることを見出した。(N.

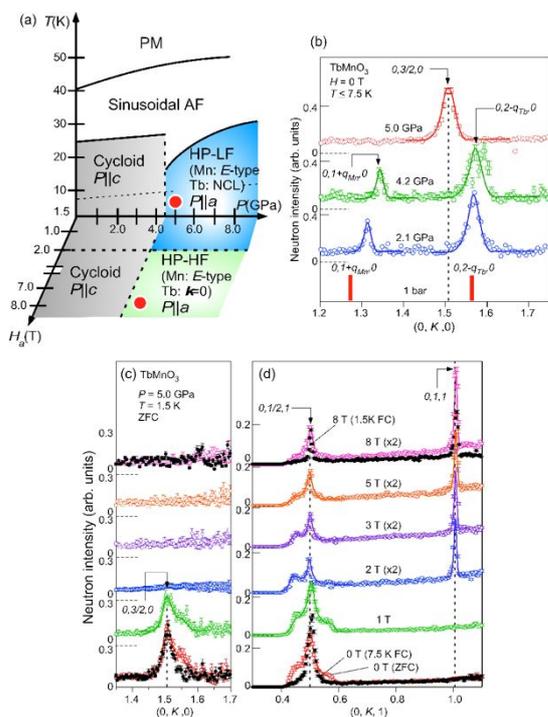


図 1: (a) マルチフェロイクス TbMnO<sub>3</sub> の圧力-磁場-温度磁気誘電相図. (b) 低温無磁場における中性子磁気反射プロファイルの圧力変化. (c) 5.0 GPa, 1.5 K における磁気反射プロファイルの磁場依存性.

Terada et. al, Phys. Rev. B **93** 081104(R) (2016) ) このように、我々の多重極限下中性子回折実験によって、第 1 原理計算によって予想されていた Mn スピンの磁気構造が実験的に確認された。さらに、磁場によって増大される強誘電分極の原因が Tb スピンの極性-非極性磁気構造転移に由来することを明らかにした。

高圧力下中性子 3 次元偏極解析実験の実現のために、完全非磁性ハイブリッドアンビルセルの開発を行った。圧力セルの全てのパーツの極低温までの精密磁化測定を行い、低温までの磁性を評価し、加圧試験を行った。その結果、非磁性の結合材 (SiC) を含有するダイヤモンド複合材料、非磁性 Ni を結合材とする WC 超硬材料と、CuBe 合金でサポートされたサファイア単結晶の組み合わせで、4 GPa まで加圧できることがわかった。また、フランス ILL の D3 ビームラインにおいて、中性子偏極率が散乱過程において減少しないことを確かめた。

マルチフェロイクス物質 CuFeO<sub>2</sub> の複数の圧力誘起強誘電相の磁気構造を決定するた

めに、ILL の D3 において高圧力下中性子 3 次元偏極解析実験を非磁性ハイブリッドアンビルセルを用いて行った。用いた単結晶は 0.04 mm<sup>3</sup> であったが 4 GPa までの圧力下において、磁気構造を詳細に決定することができる中性子偏極マトリックスの測定が可能であることがわかった。また、この実験によって、CuFeO<sub>2</sub> の複数の圧力誘起強誘電相の磁気構造を決定した。(論文投稿中)

## 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 17 件)

L. Zhang, N. Terada, R. D. Johnson, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Katsuya, M. Tanaka, K. Yamaura, A. A. Belik, High-Pressure Synthesis, Structures, and Properties of Trivalent

A-Site-Ordered Quadruple Perovskites RMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (R = Sm, Eu, Gd, and Tb) in press (2018) 査読有り

H. Mamiya, Y. Oba, N. Terada, N. Watanabe, K. Hiroi, T. Shinohara, and K. Oikawa Magnetic Bragg dip and Bragg edge in neutron transmission spectra of typical spin superstructures Sci. Rep. **7** 15516 (2017),

DOI:10.1038/s41598-017-15850-3 査読有り

R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, I. S. Glazkova, N. Terada and A. A. Belik, Magneto-orbital ordering in the divalent A-site quadruple perovskite manganites AMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca, Sr, Cd, and Pb) Phys. Rev. B **96** 054448 (2017) DOI: 10.1103/PhysRevB.96.054448 査読有り

N. Terada, Y. Ikedo, H. Sato, D. D. Khalyavin, P. Manuel, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, and K. Kindo, Rich magnetoelectric phase diagrams

of multiferroic single crystal  
-NaFeO<sub>2</sub>  
Phys. Rev. B **96** 035128 (2017) DOI:  
10.1103/PhysRevB.96.035128 査読有  
り  
H. Tamatsukuri, S. Mitsuda, T.  
Nakajima, K. Shibata, C. Kaneko, K.  
Takehana, Y. Imanaka, N. Terada, H.  
Kitazawa, K. Prokes, S. Matas, K.  
Kiefer, S. Paeckel, A. Sokolowski, B.  
Klemke, and S. Gerischer, Activation  
of frozen ferroelectric domain wall  
by magnetic field sweeping in  
multiferroic CuFeO<sub>2</sub> Phys. Rev. B **93**  
174101 (2016)  
DOI:10.1103/PhysRevB.93.174101 査  
読有り  
N. Terada, Y. S. Glazkova, and A. A.  
Belik Differentiation between  
Ferroelectricity and Thermally  
Stimulated Current in Pyrocurrent  
Measurements of Multiferroic  $M\text{Mn}_7\text{O}_{12}$   
( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) Phys. Rev. B **93**  
155127 (2016)  
DOI:10.1103/PhysRevB.93.155127 査  
読有り  
A. A. Belik, Y. S. Glazkova, N. Terada,  
Y. Matsushita, A. V. Sobolev, I. A.  
Presniakov, N. Tsujii, S. Nimori, K.  
Takehana, and Y. Imanaka Spin-Driven  
Multiferroic Properties of PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>  
Perovskite Inorg. Chem. **55**, 6169  
(2016)  
DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b00774  
査読有り  
N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel,  
T. Osakabe, A. Kikkawa, and H.  
Kitazawa Magnetic Orderings in  
Pressure-induced Phases with Giant  
Spin-Driven Ferroelectricity in

Multiferroic TbMnO<sub>3</sub> Phys. Rev. B **93**  
081104(R) (2016)  
DOI:10.1103/PhysRevB.93.081104 査  
読有り  
Y. Narumi, T. Nakamura, H. Ikeno, N.  
Terada, T. Morita, K. Saito, H.  
Kitazawa, K. Kindo, and H. Nojiri  
Evidence of charge transfer and  
orbital magnetic moment in the  
multiferroic CuFeO<sub>2</sub> J. Phys. Soc. Jpn.  
**85** 114705 (2016)  
DOI:10.7566/JPSJ.85.114705 査読有  
り  
寺田典樹 「冷中性子 TOF 回折計 WISH  
における Hybrid-Anvil-Cell を用いた  
高圧力中性子回折実験：マルチフェロ  
イクスへの応用」 日本中性子科学会誌  
「波紋」 2016年 5月号 巻:26号  
91-94 査読有り  
Y. S. Glazkova, N. Terada, Y.  
Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, I.  
A. Presniakov, A. V. Sobolev, and A.  
A. Belik High-Pressure Synthesis,  
Crystal Structures, and Properties  
of CdMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> and SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Perovskites  
Inorg. Chem. **54** 9081 (2015)  
DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b01472  
査読有り  
M. Hase, H. Kuroe, V. Y. Pomjakushin,  
L. Leller, R. Tamura, N. Terada, Y.  
Matsushita, A. Doenni, and T. Sekine  
Magnetic structure of the frustrated  
antiferromagnetic spin-1/2 chain  
substance Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: appearance of a  
partial disordered state Phys. Rev.  
B **92** 054425 (2015)  
DOI:10.1103/PhysRevB.92.054425 査  
読有り  
T. Naka, K. Sato, Y. Matsushita, N.  
Terada, S. Ishii, T. Nakane, M.

Taguchi, M. Nakayama, T. Hashishin, S. Ohara, S. Takami and A. Matsushita Multistage ordering and critical singularities in  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ), dilution effects in a magnetically frustrated system Phys. Rev. B **91** 224412 (2015)  
DOI:10.1103/PhysRevB.91.224412 査読有り

N. Tsujii, K. Katoh, L. Keller, A. Doenni, N. Terada, and H. Kitazawa Magnetic structure of the ferromagnetic Kondo-lattice compounds YbPtGe and TbPdGe J. Phys.: Condens. Matter **27** 325601 (2015)  
DOI:10.1088/0953-8984/27/32/325601 査読有り

N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, and A. A. Belik Magnetic ordering and ferroelectricity in multiferroic  $2\text{H-AgFeO}_2$ : Comparison between hexagonal and rhombohedral polytypes Phys. Rev. B **91** 094434 (2015)  
DOI:10.1103/PhysRevB.91.094434 査読有り

N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, W. Yi, H. S. Suzuki, N. Tsujii, Y. Imanaka, and A. A. Belik Ferroelectricity induced by ferriaxial crystal rotation and spin helicity in a B-site-ordered double-perovskite multiferroic  $\text{In}_2\text{NiMnO}_6$  Phys. Rev. B **91** 104413 (2015)  
DOI:10.1103/PhysRevB.91.104413 査読有り

S. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, Akio Fuwa, N. Terada Moessbauer Spectroscopy of the

Magnetic Field-Induced Ferroelectric Phase of  $\text{CuFeO}_2$  J. Phys. Soc. Jpn. **84** 024719 (2015)  
DOI:10.7566/JPSJ.84.024719 査読有り

〔学会発表〕（計 14 件）

寺田典樹, D. D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, 池戸優太, 佐藤博彦 単結晶を用いた菱面体晶および六方晶  $\text{AgFeO}_2$  の磁気秩序と誘電分極の探査 2018 年日本物理学会年次大会（東京理科大学）3 月 22 日 - 25 日  
寺田典樹 「高圧・高磁場下における中性子回折実験によるマルチフェロイクスの研究」 強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端 2017 年 11 月 29 日-11 月 30 日 物質・材料研究機構

N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon and T. Osakabe, Spherical neutron polarimetry analysis under pressure for delafossite  $\text{CuFeO}_2$  The 9th Asia Pacific Center for Theoretical Physics Workshop on Multiferroics, University of Tokyo, Kashiwa Nov 9-11, 2017

寺田典樹, Navid Qureshi, Laurent Chapon, 長壁豊隆 高圧力下中性子 3 次元偏極解析によるマルチフェロイクス  $\text{CuFeO}_2$  の圧力誘起強誘電相の磁気構造決定 2017 年日本物理学会秋季大会(岩手大学) 2017 年 9 月 21 日 - 24 日  
N. Terada High-Pressure Neutron Diffraction with Hybrid-Anvil-Cell for Multiferroic Research The 15th International Conference on Advanced Materials Kyoto University, Kyoto Aug 27-Sep 1, 2017

寺田典樹, Laurent Chapon, 長壁豊隆  
高圧力下 3 次元偏極解析に向けた非磁  
性ハイブリッドアンビルセルの開発  
2017 年日本物理学会年次大会 (大阪大  
学) 2017 年 3 月 17 日 - 20 日

寺田典樹「High-Pressure Neutron  
Diffraction with Hybrid-Anvil-Cell  
for Multiferroic Research」第 26  
回 日本 MRS 年次大会 2016 年 12 月  
20 日 マツ・ムラホール  
N. Terada High-Pressure Neutron  
Diffraction with Hybrid-Anvil-Cell  
for Multiferroic Research The 8th  
Asia Pacific Center for Theoretical  
Physics Workshop Shanghai University,  
Shanghai Oct 8-10, 2016

寺田典樹, D. D. Khalyavin, P. Manuel,  
池戸優太, 佐藤博彦 三角格子反強磁  
性体  $\text{NaFeO}_2$  の磁場中単結晶中性子回折  
実験 2016 年日本物理学会秋季大会(金  
沢大学) 2016 年 9 月 13 日 - 16 日

寺田典樹, Y.S. Glazkova, A. A. Belik  
マルチフェロイック物質  
 $\text{Mn}_7\text{O}_{12}$  ( $M=\text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ ) における焦電流  
の再検証 2016 年日本物理学会年次大  
会 (東北学院大学) 2016 年 3 月 18  
日 - 21 日

寺田典樹, Dmitry Khalyavin, Pascal  
Manuel, 長壁豊隆, 吉川明子, 北澤英  
明 高圧下中性子回折による  $\text{TbMnO}_3$  の  
圧力磁場誘起巨大強誘電相の磁気秩序  
の解明 2015 年日本物理学会秋季大会  
(関西大学) 2015 年 9 月 25 日 - 2  
8 日

N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel,  
T. Osakabe, A. Kikkawa, P. G.  
Radaelli and H. Kitazawa  
High-Pressure Neutron Diffraction  
with Hybrid-Anvil-Cell for  
Multiferroic Materials NIMS

conference 2015 Epocal, Tsukuba Jul  
14-16, 2015

N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel,  
Y. Tsujimoto and A. A. Belik Magnetic  
ordering and ferroelectricity in  
multiferroic  $2\text{H-AgFeO}_2$ : Comparison  
between hexagonal and rhombohedral  
polytypes NIMS conference 2015  
Epocal, Tsukuba Jul 14-16, 2015

N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel,  
Y. Tsujimoto, A. A. Belik A  
comparison in multiferroic coupling  
between triangular lattice polytypes  
of hexagonal and rhombohedral  $\text{AgFeO}_2$   
International conference on  
magnetism 2015 Barcelona, Spain Jul  
5rd-10th, 2015

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/nsg/terada/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺田 典樹 (TERADA, Noriki)  
物質・材料研究機構・主任研究員  
研究者番号: 60442993

(2) 研究分担者: 無し

(3) 連携研究者: 無し

(4) 研究協力者: 無し