

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400369

研究課題名(和文) スピン・格子複合系にける磁気・誘電応答

研究課題名(英文) Magnetic and dielectric response in spin-lattice coupled system

研究代表者

満田 節生 (Mitsuda, Setsuo)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・教授

研究者番号：90183962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：(i)スピン誘導型強誘電体のモデル物質であるCuFe_{1-x}GaxO₂において、既知の螺旋型磁気秩序が担う強誘電相とは異なり、空間反転対称性を破っていないサイン変調型の磁気秩序を伴うように見える新しい強誘電相が一軸応力誘起されることを見出した。(ii)磁気秩序形成がこれまで詳細に探査されてきた2次元三角格子Ising磁性体のモデル物質CoNb₂O₆に対して、その基底状態が700MPaの臨界一軸応力で磁気伝搬波数 $q=1/2$ を持つAF-II磁気秩序から $q=0$ を持つAF-I磁気秩序に入れ替わることを見出し、一つの物質の中で交換相互作用定数を制御し $q=1$ のワニエ点を横切ることができた。

研究成果の概要(英文)：(i) We have found that the application of uniaxial pressure p up to 600 MPa induces a new ferroelectric phase in a multiferroic CuFe_{1-x}GaxO₂, which is different from the well-studied spin-driven ferroelectric phase with helical magnetic ordering. The magnetic structure in the p -induced ferroelectric phase seems to be of a collinear sinusoidal type. Although this magnetic structure itself does not break the inversion symmetry, it is considered to play an important role in the origin of ferroelectricity in the p -induced ferroelectric phase through the spin-lattice coupling in this system. (ii) For an Ising magnet CoNb₂O₆, we succeeded in crossing the Wannier point ($q=1$) and access the region of $q < 1$ by applying uniaxial pressure up to 1GPa along the c axis, where magnetic ground state AF-II magnetic ordering with $q=1/2$ is switched to AF-I magnetic ordering with $q=0$ at this critical uniaxial pressure ~ 700 MPa.

研究分野：磁性、中性子散乱

キーワード：スピン格子複合系 スピンフラストレーション マルチフェロイック 交差相関物性 一軸応力 二等辺三角格子反強磁性

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性や誘電性等における複数の秩序が一つの物質の中に共存するマルチフェロイックス(多重強誘電系)と呼ばれる物質群が、磁場による電気分極の制御や電場による磁化の制御といった交差相関を持つ機能性物質群として、応用ばかりでなく基礎物理の視点からも盛んに研究されるようになってきた。その中でも磁気秩序が系の反転対称性を破ることにより、強誘電性を創出するスピン誘導型強誘電体と呼ばれる新型のマルチフェロイックスに注目が集まっていた。これまで我々はスピン誘導型強誘電体の一つであり、その磁気フラストレーションの解消に格子の自由度を巻き込み自発的な格子変形を伴う「スピン・格子複合系」でもある酸化物 CuFeO_2 をモデル物質として、交差相関応答の文脈で(i)d-p 軌道混成機構に起因する1軸応力による電気分極の制御、(ii)分極メモリー効果、(iii)磁場掃引による右巻き・左巻きドメイン壁の駆動といったこの系の特異な誘電性とその機構を探索してきた。この系の強誘電性は、磁場・微量希釈により誘起される螺旋磁気秩序が系の反転対称性を破りその右巻き・左巻きが自発分極の向きを定めることにより実現し、三角格子を成す3個の鉄イオンと一つの酸素イオンのd-p 軌道混成の空間的偏りによって生じる「d-p 軌道混成機構」が本質的と考えられているが、(i)については100MPa程度の比較的低い一軸応力により磁気秩序を経由した、言わば「磁気ピエゾ効果」と呼ぶべき電気分極の応力制御が可能な交差相関が現れ、それがドメイン構造変化や磁気構造変化ではなく、d-p 軌道の混成度自身の一軸応力による増大によるものであることを示唆している興味深い結果を得ていた。

2. 研究の目的

本研究では、スピン誘導型強誘電体のモデル物質である酸化物 CuFeO_2 における100MPaまでの磁気ピエゾ効果のこれまでの研究成果を踏まえ、(i) 1GPaまでの高い一軸応力下におけるスピン・格子複合系における特徴的な磁気・誘電応答を探索すること、(ii) 申請者らがこれまでその磁気秩序形成を詳細に探索してきた2次元三角格子 Ising 磁性体のモデル物質 CoNb_2O_6 に対して、2等辺の頂点(a軸)方向および底辺(b軸)方向に一軸応力印加することによって結晶格子を変形させ交換相互作用定数を変化させて磁気秩序形成を制御することを目的として研究を始めた。

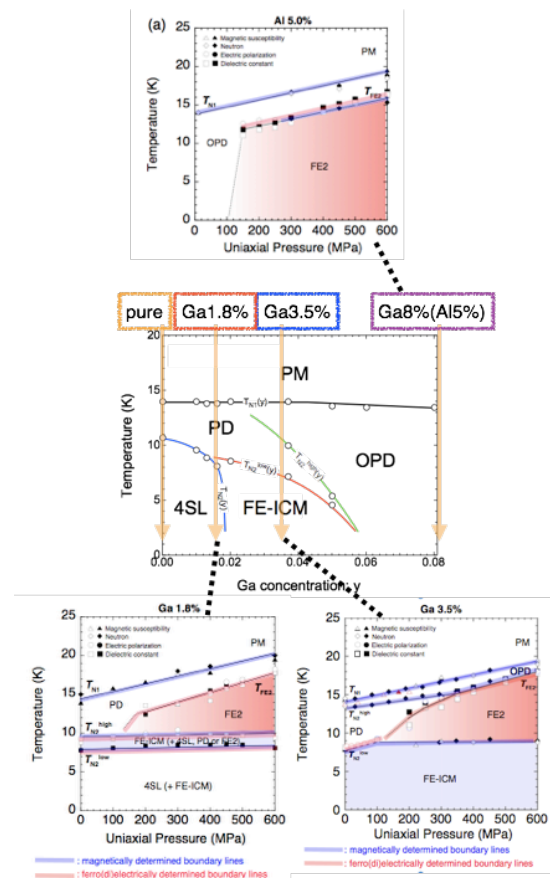
3. 研究の方法

本研究で不可欠である、一軸応力デバイスのさらなる整備を行い、SQUID 磁化測定、交流帯磁率測定、誘電率測定、自発電気分極測定、中性子散乱実験に用いた。この一軸応力デバイスは、応力を変化させるたびに室温で応力セルを取り出して応力をかけ直すとい

った作業が不要であり、低温領域で効率的に各物理量の応力依存性を測定することができる。特に、縦磁場中のバルク測定や散乱 Zone が限られる中性子回折実験において、水平面内の一軸応力印加が可能な「横押し応力デバイス」をこれまでの「縦押し応力デバイス」に加えて導入することにより、飛躍的に多様な実験に対応することができるようになった。

4. 研究成果

(i) 「1GPaまでの高い一軸応力下におけるスピン・格子複合系における特徴的な磁気・誘電応答を探索すること」については、その第一ステップとして、自発格子変形に共役な[1-1 0]方向への600MPaまでの一軸応力のもとで、 CuFeO_2 試料に対して放射光 x 線、中性子回折実験を行い、(PD相-PM相)磁気転移温度における磁気伝搬波数の応力変化から予想される交換相互作用定数の応力変化のみでは、劇的な転移温度の上昇という実験結果を定量的に説明することができず、格子歪みによって生ずるスピン格子結合項が必須であることを明らかにした。この結果は、下記の非スピン格子系 CoNb_2O_6 において交換相互作用定数の応力変化のみで磁性の変化が見事に説明されることとは対照的である。

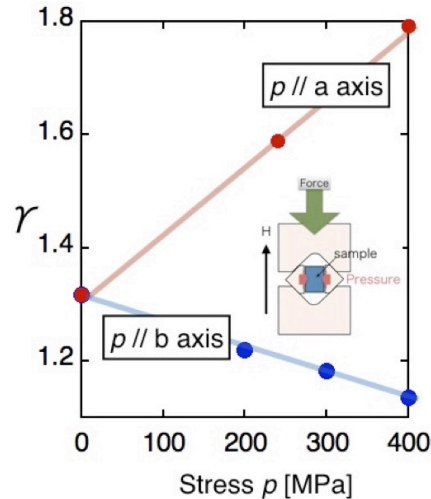


さらにその第二ステップとしてこれまで、既知の螺旋型磁気秩序(FE-ICM相)により自発電気分極を示す基底状態の高温側に、一軸応力下で(FE2相と呼んだ)新たな強誘電相が出現することを、微量希釈試料 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$

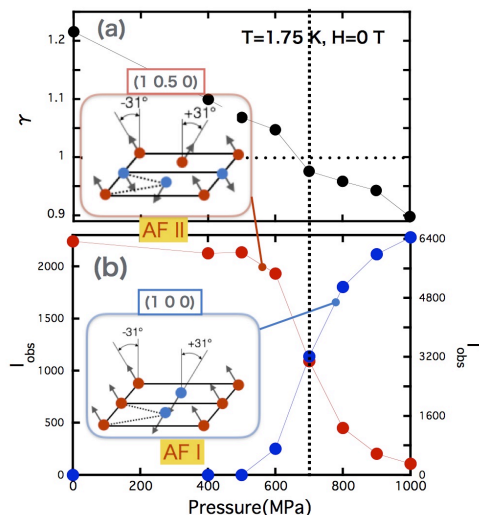
($x=0.035$)において明らかにし、4SL相を基底状態に持つ $x=0.018$ 試料ならびにOPD相を基底状態に持つ $x=0.05A1$ 希釈試料にその探査を拡張し、系統的な自発分極・誘電率測定、中性子回折実験を行い、[温度-応力]誘電磁気相図におけるFE2相の出現の全体像を得た。スピン誘導型強誘電体では、強誘電分極を担う電荷密度と微視的相互作用を持つスピンの空間対称性が右ネジ/左ネジのように空間反転対称性を破ることが不可欠であり磁気秩序がいわば主役である。一方、明瞭な反転対称性の破れをとみなさないように見える新しいFE2相で見出された自発分極はもちろん単純なピエゾ効果によるものではなく特定の(PD磁気構造と思われる)磁気秩序が伴っており、この「スピン・格子複合系」における自発的な格子変形に共役な一軸応力が自発電気分極を生み出す際に、この磁気秩序が反転対称性の破れをとみなさない形で介在役として働いている可能性が考えられる。もちろん、CollinearなPD磁気構造からのCant等の反転対称性を破るわずかなズレにより説明可能であるというシナリオになる場合も想定されるが、FE2相の電気分極は既知のFE2相のそれと同等の大きさを持ち、磁気秩序が主役ではなく介在する役目を担う例になっている可能性があり、「スピン・格子複合系」の物性(磁気・誘電応答)の理解を深化させる文脈にそったさらなる探査が望まれる。

(ii) 幾何学的にフラストレートした磁性体では、相互作用の強い競合の結果、基底状態及びその近傍に様々な状態が縮退しているために多彩な磁気秩序が見られる。その中でも2等辺三角格子イジング反強磁性体は、 $\gamma = J1(\text{底辺方向})/J2(\text{頂点方向})$ で定義される交換相互作用の比で特徴付けられ、 $\gamma=1$ を境に異なる基底状態を持つ。その2等辺三角格子反強磁性体のモデル物質である CoNb_2O_6 は、c軸方向にのびる1次元強磁性鎖がa-b面内に $\gamma=1.33$ の2等辺三角格子を形成しており、反強磁性(AF)相、フェリ磁性(FR)相、格子不整合(IC)相、常磁性(PM)相からなる多彩な磁場-温度磁気相図を呈する。 CoNb_2O_6 に対して2等辺三角格子の頂点(a軸)方向および底辺(b軸)方向に一軸加圧することにより結晶格子を変形させて γ を変化させ、この系における磁気秩序形成への一軸応力効果を、実験室内の交流帯磁率およびDC-SQUID測定とドイツHZB施設での中性子回折測定により探査した。その結果、IC-PM転移温度におけるIC磁気秩序の伝搬波数 $q=1/\pi(\cos^{-1}(2\gamma))$ の応力変化から、頂点(a軸)方向に対しては、図のように γ が1.33から36%増加し、逆に底辺(b軸)方向では γ が1.33から14%減少していることを見出し、FR相に埋め込まれた位相磁壁が動き出す($J1$ のみにより定まる)共鳴磁場およびAF-FR-PM転移磁場の応力依存性と合わせて解析することにより、頂点(a軸)

方向の400MPaまでの応力印加により $J1$ が20%増大し、 $J2$ は5%減少すること、逆に底辺(b軸)方向の400MPaまでの応力印加により $J1$ が7%減少し、 $J2$ は8%増大している結果を得た。このような劇的な変化は1次元強磁性鎖間の交換相互作用がO2⁻とNb⁵⁺を介する複数の交換経路により担われていることによると考えられる。



さらに、b軸方向と同様な交換相互作用定数の変化を示すことが判明したc軸方向に $p=1$ GPaまでの一軸応力下で中性子回折実験を行った。その結果、図のように $p\sim 700$ MPaでIC-PM転移温度におけるIC磁気伝搬波数 q が $\gamma=1$ に対応した $1/3$ を示し、2等辺三角形の底辺方向が反強磁性配列をする反強磁性磁気秩序(AF-II)から底辺方向が強磁性配列を持つ反強磁性磁気秩序(AF-I)に切り替わる相転移が観測され、Stephensonの厳密解が示唆するように、 $p=1$ GPa($\gamma\sim 0.90$)では $p=0$ GPa($\gamma\sim 1.33$)と全く異なる磁場・温度磁気相図を得ることができた。その意味で、本実験では一つの物質の中で交換相互作用定数を制御し $\gamma=1$ のワニエ点を横切ったと言える。



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6件)

① Spin lattice coupling mediated magnetoferroelectric phase transition induced by uniaxial pressure in multiferroic $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ga, Al), Phys. Rev. B95, (2017) 174108, (査読有) H. Tamatsukuri, S. Mitsuda, T. Nakamura, K. Takata, T. Nakajima, K. Prokes, F. Yokaichiya, and K. Kiefer
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.174108

② Uniaxial pressure effects on spin lattice coupled phase transitions in a geometrical frustrated magnet CuFeO_2 , Phys. Rev. B94(2016)174402, (査読有) H. Tamatsukuri, S. Aoki, S. Mitsuda, T. Nakajima, T. Nakamura, T. Itabashi, S. Hosaka, S. Ito, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Prokes and K. Kiefer,
DOI:10.1103/PhysRevB.94.174402

③ Neutron diffraction study of low temperature magnetic phase diagram of an isosceles-triangular-lattice Ising antiferromagnet CoNb_2O_6 , Phys. Rev. B, 94 (2016) 133427, (査読有), S. Kobayashi, S. Mitsuda, S. Hosaka, H. Tamatsukuri, T. Nakajima, H. Koorikawa, K. Prokeš, and K. Kiefer,
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.134427

④ Activation of frozen ferroelectric domain wall by magnetic field sweeping in multiferroic CuFeO_2 , Phys. Rev. B, Vol. 93 (2016) 174101, (査読有), 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,
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.174101

⑤ Magnetic domain growth in geometrically frustrated Ising antiferromagnets $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0$ and 0.004) as seen via time-resolved neutron diffraction measurements, Phys. Rev. B, Vol. 90 (2014) 064431, (査読有), T. Nakajima, S. Mitsuda, Y. Inomoto, K. Prokes, V. Sikolenko, S. Gerischer, and S. Kobayashi
DOI:10.1103/PhysRevB.90.064431

⑥ Nonmagnetic Impurity Effect on Magnetic Phase Transitions in an Isosceles Triangular Lattice Ising Chain Antiferromagnet CoNb_2O_6 , Journal of

Physical Society of Japan, 83(2014) 094723, (査読有), T. Nakajima, S. Mitsuda, H. Okano, Y. Inomoto, S. Kobayashi, K. Prokes, S. Gerischer, and P. Smeibidl
DOI:10.7566/JPSJ.83.094723

[学会発表] (計7件)

① スピン誘導型強誘電体 CuFeO_2 の一軸圧力下における磁場誘起新奇強誘電相の探査: 玉造博夢、清水崇宏、満田節生、廣浦晃、山崎祐希、竹端寛治、今中康貴、寺田典樹、北澤英明, 2017年3月17日, 日本物理学会 2017年春季大会(大阪府・大阪大学)

② スピン誘導型強誘電体 $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ga, Al) の新奇圧力誘起強誘電相の中性子回折: 玉造博夢、満田節生、中村天風、K. Prokes、F. Yokaichiya, 2016年9月14日, 日本物理学会 2016年秋季大会(石川県・金沢大学)

③ The uniaxial pressure effect on the magnetic phase transitions in spin-lattice coupled system CuFeO_2
H. Tamatsukuri, S. Mitsuda, T. Nakajima, S. Aoki, S. Hosaka, K. Prokes, K. Kiefer, 2015年7月9日, 20th International Conference on Magnetism (Barcelona, Spain)

④ Re-investigation of low-temperature magnetic phase transitions of the geometrically frustrated isosceles triangular Ising antiferromagnet CoNb_2O_6
S. Mitsuda, S. Hosaka, H. Tamatsukuri, H. Koorikawa, S. Kobayashi, T. Nakajima, K. Prokes, K. Kiefer, 2015年7月10日, 20th International Conference on Magnetism (Barcelona, Spain)

⑤ Neutron diffraction study of uniaxial pressure control of spin frustration in isosceles triangular lattice Ising antiferromagnet CoNb_2O_6 : S. Kobayashi, S. Hosaka, H. Tamatsukuri, T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Prokes, K. Kiefer, 2015年7月9日, 20th International Conference on Magnetism (Barcelona, Spain)

⑥ 2等辺三角格子反強磁性体 CoNb_2O_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: 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, 2015年3月21日, 日本物理学会 第70回年次大会(東京都・早稲田大学)

⑦ スピン・格子結合の強い $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ における磁性・誘電性に対する一軸圧力効果: 玉造博夢、伊藤沙也、中村天風、板橋卓也、満田節生、中島多朗, 2015年3月21日, 日本物理学会 第70回年次大会(東京都・早稲田大学)

6. 研究組織

(1)研究代表者

満田 節生 (MITSUDA SESTUO)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号：90183962

(3)連携研究者

北澤 英明(KITAZAWA HIDEAKI)
物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・
副拠点長
研究者番号：00195257

中島多朗(NAKAJIMA TARO)

理化学研究所・創発物性科学研究センター・
研究員
研究者番号：30579785

寺田 典樹(TERADA NORIKI)

物質・材料研究機構・量子ビームユニット・
主任研究員
研究者番号：60442993

(4)研究協力者

Karel Prokes
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien
und Energie/Department Materials for
Green Spintronics

Klaus Kiefer

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien
und Energie//Department Sample
Environment