

令和元年5月16日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05413

研究課題名(和文)電気磁気効果測定を用いた量子スピン系の強磁場物性研究

研究課題名(英文)High field study of quantum magnets through measurements of magnetoelectric effects

研究代表者

徳永 将史 (Tokunaga, Masashi)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：50300885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：磁気秩序と強誘電分極が共存するマルチフェロイック物質は新しいメモリーデバイスとして期待されている。室温で顕著なマルチフェロイック特性を示すBiFeO<sub>3</sub>に対して、我々が見出した不揮発性の電気磁気メモリー効果を追求し、この分野で長年追い求められてきた強磁性と強誘電性の共存状態と、その外場制御を実証した。

また磁気秩序を伴わない電気磁気効果の微視的起源を調べるため、この機構の標準的物質であるBa<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>という物質の強磁場電気磁気効果の測定を行うとともに、超音波伝達の測定を行った。その結果からこの量子スピン物質において銅イオンと酸素イオンの軌道混成の磁場制御が重要であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マルチフェロイック物質における電気磁気効果は、物質の新しい可能性を開くテーマとしてこの20年ほど盛んに研究されてきた。本研究ではこの分野で長年追い求められてきた強磁性と強誘電性の共存状態における電気磁気メモリー効果の実証に成功した。またこの現象の微視的起源である磁性イオンと周囲の配位子イオンとの軌道混成の磁場制御は、単純な理論予測に反してスピンの短い量子スピン系でも観測されている。この現象の代表的物質に対して強磁場下の電気磁気効果と超音波伝導の実験を行うことで、その微視的起源を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Multiferroic materials have attracted considerable attentions due to their possible application for magnetoelectric memory devices. BiFeO<sub>3</sub> is perhaps the most extensively studied multiferroic material because it exhibits prominent multiferroic properties at room temperature. In this study, we developed study about non-volatile memory effects in this material, and realized this phenomenon in the ferromagnetic and ferroelectric state. We also clarified microscopic origin for this effect.

In the study of Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, we studied magnetoelectric effects and ultrasound transmission in high magnetic fields. Through these experiments, we clarified field control of hybridization between Cu 3d and O 2p orbitals plays a key role in the magnetoelectric effect even in this quantum spin magnet.

研究分野：強磁場物性

キーワード：マルチフェロイクス 磁性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

磁気秩序と強誘電性が共存したマルチフェロイック物質は、基礎・応用の両面から注目されている。この物質群で重要となる磁場で誘起される電気分極（電気磁気効果）の有無は磁気秩序の対称性で決まるため、未知の磁気相の対称性決定に重要な役割を示すことが期待されている。一方で量子効果の顕著に現れる、いわゆる量子スピン系物質における電気磁気効果発生の起源については未解明な問題もある。特にスピン量子数が 1/2 の場合、スピンを古典的なベクトルとみなしてその方向に依存した電気分極の発生を議論する従来の取り扱いを見直す必要があった。

### 2. 研究の目的

本研究ではパルス強磁場下において磁化および電気磁気効果を精密に測定することで、量子スピン系物質における電気分極発生の微視的起源を解明するとともにことを目的とした。またそこで解明される因果関係を用いて、磁気配列が決定されていない磁気秩序相の磁気対称性の決定に電気磁気効果の測定を用いることを目指した。

### 3. 研究の方法

量子スピン系のマルチフェロイック物質である  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  という物質では、磁場印加でスピンの完全に偏極した後でも、顕著な電気磁気効果を示すことが我々の実験で明らかになっていた。この電気磁気効果における格子系の役割を調べるためパルス強磁場下における超音波吸収の測定を行った。また代表的なマルチフェロイック物質である  $\text{BiFeO}_3$  に関しては我々が見出した不揮発性の電気磁気メモリー効果の起源を解明すべく、電気磁気効果の温度、角度依存性や、それらに伴う格子ひずみの測定などを詳細に行った。

### 4. 研究成果

$\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  については、様々なモードの超音波を入射して弾性定数の磁場依存性を詳細に研究した。その結果、強磁場下でスピンの磁場方向に飽和した状態においても変化を続ける弾性定数を見出した。この現象について我々は、Cu イオンの局在スピンの磁場方向に揃った状態でさらなる磁場を印加すると、スピン軌道相互作用を通じてイオンの周囲の電子雲の分布が変化することが弾性異常と電気分極の増大に寄与していると考えられている。この仮説の妥当性を検証すべく、現在理論との比較を進行中である。これらの内容を含めた投稿論文の準備を現在進めている。

$\text{BiFeO}_3$  に関しては、室温付近の温度で磁化および電気磁気効果を調べていた際、10T から 20T までの磁場領域で非単調な振る舞いを見出した。そこでこの物質における磁歪、磁化を詳細に調べるとともに、中性子回折実験の国際共同研究を行った。これらの実験の結果、この非単調な振る舞いがこの温度磁場領域に存在する新たな磁気秩序に起因していることを見出した（図1）。この磁気秩序はこれまでゼロ磁場で安定なサイクロイド型磁気秩序と、強磁場下で安定になると言われている傾いた反強磁性秩序との重ね合わせで説明できる。この傾いた反強磁性相では、磁気秩序由来の電気分極は発生しないと考えられてきた。本課題ではこの強磁場相

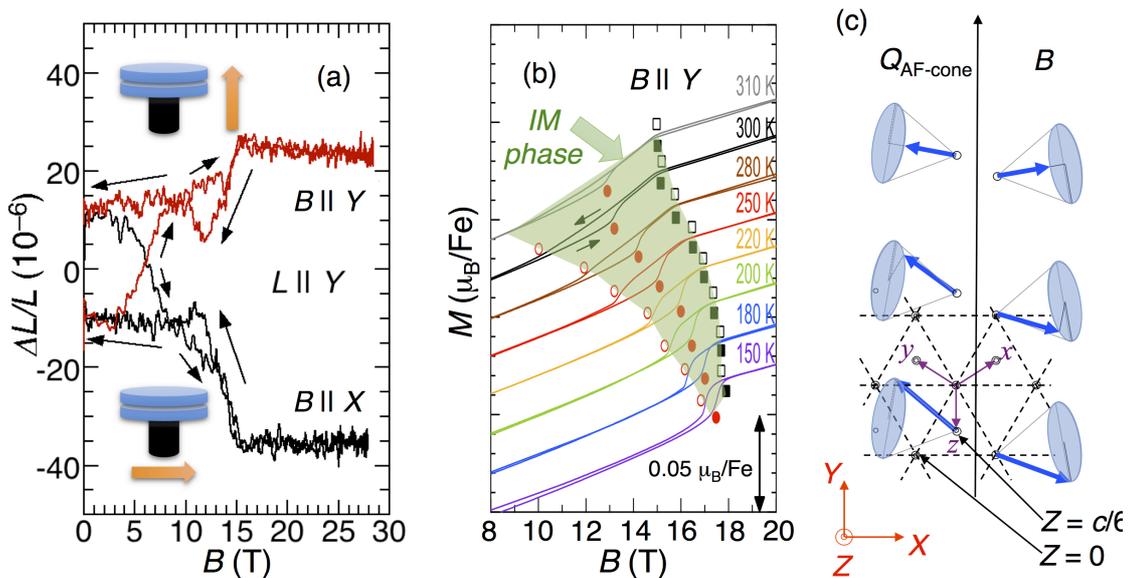


図1  $\text{BiFeO}_3$ の単結晶試料で測定した磁歪(a)と磁化(b)の磁場依存性。図(b)で緑色で示した磁場領域に中間相が存在する。(c)中性子線回折実験および理論計算から期待される中間相の磁気秩序の模式図。サイクロイド型らせん秩序と傾いた反強磁性の合成状態とみなすこともできる。

における電気磁気効果について、磁場方位を変えながら詳細な測定を行うことで、この相における磁気秩序由来の電気分極の存在を明らかにした。この相は弱いながらも強磁性的自発磁化を有しているため、マルチフェロイック物質の研究で長年追い求められてきた外場制御可能な強磁性・強誘電状態が実現している。この相における電気磁気効果に関しても Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で用いたものと同じ微視的起源を用いて考察を行い、磁場方位依存性も含めて半定量的な説明に成功している。この結果は現在論文として査読付き雑誌に投稿中である。

これら以外にも本課題で高精度化した測定系を用いて、Cu イオンがキューポラ型構造を持つ A(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (A = Ba, Sr, Pb) や Cu イオンが低次元鎖を形成する α-Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の磁場誘起相転移を含む様々なマルチフェロイック物質の国内・国際共同研究を推進し、この分野における国際的な研究の発展に貢献した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件、すべて査読あり)

- (1) “Difference in magnetic and ferroelectric properties between rhombohedral and hexagonal polytypes of AgFeO<sub>2</sub>: A single-crystal study”, N. Terada, Y. Ikedo, H. Sato, D. D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, and K. Kindo, Phys. Rev. B **99**, 064402/1-11 (2019). [DOI:10.1103/PhysRevB.99.064402]. [国際共著]
- (2) “Magnetoelectric behavior from cluster multipoles in square cupolas: Study of Sr(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> in comparison with Ba and Pb isostructurals”, Y. Kato, K. Kimura, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Akaki, M. Hagiwara, S. Kimura, T. Kimura, and Y. Motome, Phys. Rev. B **99**, 024415/1-12 (2019). [DOI:10.1103/PhysRevB.99.024415].
- (3) “Magnetic structural unit with convex geometry: A building block hosting an exchange-striction-driven magnetoelectric coupling”, K. Kimura, Y. Kato, K. Yamauchi, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Akaki, M. Hagiwara, S. Kimura, M. Toyoda, Y. Motome, and T. Kimura, Phys. Rev. Mat. **2**, 104415/1-12 (2018). [DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.104415].
- (4) “High-field phase diagram and phase transitions in hexagonal manganite ErMnO<sub>3</sub>”, Y. J. Liu, J. F. Wang, X. F. Sun, J.-S. Zhou, Z. C. Xia, Z. W. Ouyang, M. Yang, C. B. Liu, R. Chen, J.-G. Cheng, Y. Kohama, M. Tokunaga, and K. Kindo, Phys. Rev. B **97**, 214419 (2018). [DOI: 10.1103/PhysRevB.97.214419]. [国際共著]
- (5) “Unusual magnetoelectric memory and polarization reversal in the kagome staircase compound Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>”, Y. J. Liu, J. F. Wang, Z. Z. He, C. L. Lu, Z. C. Xia, Z. W. Ouyang, C. B. Liu, R. Chen, A. Matsuo, Y. Kohama, K. Kindo, and M. Tokunaga, Phys. Rev. B **97**, 174429 (2018). [DOI: 10.1103/PhysRevB.97.174429] [国際共著]
- (6) 河智史朗、三宅厚志、徳永将史、伊藤利充、「室温マルチフェロイック物質ビスマスフェライトの電気磁気効果」、固体物理 **53**, 61-70 (2017).
- (7) “Rich magnetoelectric phase diagrams of multiferroic single-crystal α-NaFeO<sub>2</sub>”, Terada, Y. Ikedo, H. Sato, D. D. Khalyavin, P. Manuel, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, and K. Kindo, Phys. Rev. B **96**, 035128/1-14 (2017). [DOI: 10.1103/PhysRevB.96.035128] [国際共著]
- (8) “Successive field-induced transitions in BiFeO<sub>3</sub> around room temperature”, S. Kawachi, A. Miyake, T. Ito, S. E. Dissanayake, M. Matsuda, W. Ratcliff II, Z. Xu, Y. Zhao, S. Miyahara, N. Furukawa, and M. Tokunaga, Phys. Rev. Mater. **1**, 024408/1-6 (2017). [DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.024408] [国際共著]
- (9) “High-field magnetization and magnetic phase diagram of α-Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, G. Gitgeatpong, M. Suewattana, S. Zhang, A. Miyake, M. Tokunaga, P. Chanlert, N. Kurita, H. Tanaka, T. J. Sato, Y. Zhao, and K. Matan, Phys. Rev. B **95**, 245119/1-10 (2017). [DOI: 10.1103/PhysRevB.95.245119] [国際共著]
- (10) “Magnetoelectric Behavior from S = 1/2 Asymmetric Square Cupolas”, Y. Kato, K. Kimura, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Akaki, M. Hagiwara, M. Sera, T. Kimura, and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. **118**, 107601/1-5 (2017). [10.1103/PhysRevLett.118.107601]

[学会発表] (計 24 件)

国際会議

招待講演

- (1) “Magnetic and electric control of chiral spin texture in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>”, M. Tokunaga, S. Kawachi, M. Akaki, K. Akiba, A. Miyake, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, T. Ito, H. Kuwahara, H. Kuroe, S. E. Dissanayake, M. Matsuda, W. Ratcliff II, Z. Xu, Y. Zhao, S. Miyahara, and N. Furukawa, RHMf2018 (Santa Fe, USA) 2018.
- (2) “Magnetic and electric control of multiferroic properties in monodomain crystals of BiFeO<sub>3</sub>”, M. Tokunaga, S. Kawachi, M. Akaki, K. Akiba, A. Miyake, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, T. Ito, H. Kuwahara, H. Kuroe, S. E. Dissanayake, M. Matsuda, W. Ratcliff II, Z. Xu, Y. Zhao, S. Miyahara, and N. Furukawa, APS March Meeting (New Orleans, USA) 2017.

口頭発表（一般講演）

- (1) “The magnetoelectric effect in bismuth ferrite around room temperature”, S. Kawachi, A. Miyake, T. Ito, S. Miyahara, M. Matsuda, W. Ratcliff II, and M. Tokunaga, The 9<sup>th</sup> APCTP Workshop on Multiferroics (Chiba, Japan) 2017.

ポスター発表

- (1) “Field-induced changes in various properties of BiFeO<sub>3</sub> crystals grown by the LD-FZ method”, S. Kawachi, K. Akiba, A. Miyake, T. Ito, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, and M. Tokunaga, SCES2017 (Prague, Czech Republic) 2017.
- (2) “Magnetoelectric effects in Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> beyond the saturation field”, M. Tokunaga, Y. Sato, A. Miyake, M. Akaki, M. Hagiwara, and H. Kuwaraha, The 9<sup>th</sup> APCTP Workshop on Multiferroics (Chiba, Japan) 2017.
- (3) “Magnetic and electric control of transverse electric polarization in BiFeO<sub>3</sub>”, M. Tokunaga, S. Kawachi, A. Miyake, and T. Ito, Multiferroic & Magnetoelectric Materials, Gordon Research Conference (Bates College, USA), 2016.

その他国内学会等における発表。

- (1) 「パルス強磁場下超音波計測による Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の四極子-歪み相互作用」、栗原綾佑、三宅厚志、徳永将史、赤木暢、萩原政幸、桑原英樹、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)
- (2) 「BiFeO<sub>3</sub> における傾角反強磁性相の新奇電気分極」、河智史朗、木下雄斗、三宅厚志、伊藤利充、宮原慎、山浦淳一、徳永将史、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)。
- (3) 「反強磁性正四角台塔系(A(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, A = Sr)の磁化曲線と電気磁気効果：A = Ba, Pb との比較」、加藤康之、木村健太、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、赤木暢、萩原政幸、木村尚次郎、木村剛、求幸年、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)。
- (4) 「正四角台塔型反強磁性体 A(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (A = Ba, Sr, Pb)の磁気相図と電気磁気結合」、木村健太、勝吉司、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、赤木暢、萩原政幸、木村尚次郎、木村剛、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)。
- (5) 「パルス磁場中での誘電率測定」、三宅厚志、木村健太、三田村裕幸、木村剛、徳永将史、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)。
- (6) 「極性キラル磁性体 Ni<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub> における強磁場下の吸収スペクトル」、荒木勇介、佐藤樹、阿部伸行、Yang Zhuo、小濱芳允、徳永将史、木村尚次郎、徳永祐介、有馬孝尚、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学 (2019)。
- (7) 「磁性イオンドープしたらせん磁性体 Ni<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub> の強磁場磁気・誘電特性」、佐藤樹、荒木勇介、阿部伸行、徳永将史、木村尚次郎、徳永祐介、有馬孝尚、日本物理学会第 73 回年次大会、東京理科大学 (2018)。
- (8) 「正四角台塔反強磁性体 Pb(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> における強磁場電気磁気特性」、木村健太、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、赤木暢、萩原政幸、木村尚次郎、木村剛、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学 (2017)。
- (9) 「極性キラル磁性体 Ni<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub> の磁気構造」、荒木勇介、佐藤樹、藤間友理、阿部伸行、徳永将史、木村尚次郎、森川大輔、Ukleev Victor、山崎裕一、田端千紘、中尾裕則、村上洋一、徳永祐介、有馬孝尚、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学 (2017)。
- (10) 「正四角台塔系における磁気秩序の多極子分解と電気磁気応答」、加藤康之、木村健太、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、赤木暢、萩原政幸、世良正一、木村剛、求幸年、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学 (2017)。
- (11) 「室温マルチフェロイック BiFeO<sub>3</sub> 単結晶の磁気ドメインの性質」、伊藤利充、尾崎康子、富岡泰秀、松田雅昌、徳永将史、木下雄斗、宮本辰也、貴田徳明、岡本博、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学 (2017)。
- (12) 「BiFeO<sub>3</sub> の室温付近における磁場誘起逐次相転移」、河智史朗、三宅厚志、伊藤利充、松田雅昌、宮原慎、古川信夫、徳永将史、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学 (2017)。
- (13) 「極性キラル磁性体 Ni<sub>2</sub>InSbO<sub>6</sub> における磁気相図」、荒木勇介、阿部伸行、佐藤樹、木村尚次郎、徳永将史、徳永祐介、有馬孝尚、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学 (2017)。
- (14) 「四面体磁性鎖を持つ Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の「磁歪プラトー」」、黒江晴彦、江袋佑太、長谷正司、河智史朗、徳永将史、岡邦彦、伊藤利充、永崎洋、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (2016)。
- (15) 「三方晶 c 軸に垂直な電場による単結晶 BiFeO<sub>3</sub> の抵抗メモリー効果」、河智史朗、伊藤利充、三宅厚志、徳永将史、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (2016)。
- (16) 「強磁場下における Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の電気磁気効果」、徳永将史、佐藤由昌、赤木暢、三宅厚志、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (2016)。
- (17) 「反強磁性カイラル正四角台塔系(A(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (A = Ba, Sr)の磁化曲線と電気磁気効果」、加藤康之、木村健太、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、赤木暢、萩原政幸、世良正一、木村剛、求幸年、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (2016)。
- (18) 「S=1/2 正方晶カイラル反強磁性体 A(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (A = Ba, Sr)の強磁場中物性」、世良正一、木村健太、赤木暢、萩原政幸、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、中野岳仁、野末泰夫、木村剛、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (2016)。

〔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：  
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：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。