

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13828

研究課題名(和文) 応力を基軸とした新しい交差相関物性機能の開拓

研究課題名(英文) Search for cross-correlated phenomena driven by uniaxial stress

研究代表者

徳永 祐介 (Tokunaga, Yusuke)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：50613387

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：外部刺激として特に応力を対象として、交差相関物性現象を示しうる物質群の探索と物性評価を行った。その結果、 $\text{MTeMoO}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$ ) (空間群 $P212121$ ) がキラリティかつ強弾性体であり、一軸応力による強弾性分域のスイッチが結晶キラリティの反転を伴うのみならず、この種の物質としては初めての電気磁気効果をも示す磁性体であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：We have searched for materials that show cross-correlated phenomena, especially in which uniaxial stress is worked as an external stimulus. As a result, we have found that  $\text{MTeMoO}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$ ) (S.G.  $P212121$ ) is not only chiral and ferroelastic in which switching of ferroelastic domain by an uniaxial stress is accompanied by switching of crystal chirality, but also shows magnetoelectric effect at low temperatures.

研究分野：固体物性

キーワード：交差相関物性 強相関電子系 物性実験 強弾性 キラリティ 電気磁気効果

1. 研究開始当初の背景

近年、マルチフェロイック物質を中心に、電場による磁化の、あるいは磁場による電気分極の制御といった交差相関物性の研究が盛んに行われている。ところが、外場として一軸応力、応答として結晶の掌性などまで加えた交差相関物性現象の研究例は未だ少ない。

2. 研究の目的

本研究では、外場として応力を加えたり、単一の外場ではなく複合的な外場を用いたりすることで、これまでにない新しいタイプの交差相関応答の発現を目指す。具体的には、結晶学的なキラリティを複合的な外場で制御したり、磁壁と結合した強弾性分域壁(双晶壁)を応力や電場で駆動することで磁化を反転したりするといった応答の発現の舞台となる物質の設計・合成と、その物性応答の観測を目指す。

3. 研究の方法

研究対象とする単結晶試料は粒成長法、化学輸送法、浮遊溶融帯法等により合成した。ラウエ法や単結晶 X 線回折、あるいは光学異方性を利用して方位を特定した試料を必要に応じて切り出し・研磨し、磁化・電気分極測定・光学測定および応力印加下での光学的手法によるドメイン観察等を行った。

4. 研究成果

(1) 強弾性であること、また分域壁と掌性のドメイン壁が結合し、応力による掌性の反転が可能であることを初めて確認していた強弾性キラル磁性体  $M\text{TeMoO}_6$  ( $M=\text{Co}, \text{Te}$ ) (空間群  $F2_12_12_1$ ) の  $M=\text{Co}$  について、ほぼ双晶フリーな良質単結晶を合成することで、この物質の磁化の異方性や電気磁気効果の詳細を明らかにすることに成功した。この物質は粉末中性子回折実験からは反強磁性副格子磁化の向きは  $b$  軸方向で、 $a$  軸方向にはジャロシンスキー守谷相互作用由来の弱強磁性磁化をもつことが報告されているにもかかわらず、昇磁・降磁過程共に  $400\sim 500$  Oe 以下 (@4.2 K) では  $a$  軸方向の磁化はきわめて小さく、それ以上で急激に一定値まで立ち上がることが分かった(図1)。これは、この物質の弱強磁性磁壁に対して比較的強いピン止めが働いている可能性、あるいは他の点群-42m の磁性体でしばしばみられるように、実際の基底状態はらせん磁性、または弱強磁性磁化成分が  $c$  軸方向へ反強磁性的にスタックした状態にある可能性などを示唆する。加えて、 $b$  軸に磁場を印加すると 12 kOe 付近 (@4.2 K) でメタ磁性転移移動的な振る舞いを示すことが分かった。転移磁場より高磁場での磁化のゼロ磁場外挿値が有限であることから、この転移はもともと  $b$  軸方向を向いていた反強磁性副格子磁化が  $a$  軸方向へ向くことで、弱強磁性磁化の方向が  $a$  軸方向から  $b$  軸方向へと回転する、ある種のスピフロップ現象によるものであると考えられる。加えて、磁場中での電気分極測定も行った。その結果、この物

質が  $[110]$  方向の磁場印加に伴って磁場に対して偶な  $c$  軸方向分極を発現する電気磁気効果を示すこと、この方向の磁場の印加に対してもスピフロップによると考えられる異常が観測され、より高磁場では電気分極の符号が反転することが明らかになった(図2)。加えて、 $H \parallel [110]$  と  $H \parallel [1-10]$  方向では誘起される分極の符号が逆転することも確かめられた。この磁場誘起の電気分極の振る舞いは対称性の観点からの考察とも一致しており、その微視的起源は点群-42m の磁性体の系でもよく見られるスピン依存軌道混成モデルで説明できると考えられる。以上のように、この物質が応力で結晶キラリティスイッチ可能な物質としては初めての電気磁気効果を示す磁性体であることが実証された。この物質のような2軸性結晶では円偏光二色性や旋光性による掌性の判別は一般には難しいが、電気磁気効果の符号は結晶キラリティにも依存することから、これらの結果はこの種の結晶の結晶キラリティの新しい判定方法を提供するものとなる。また、この物質においてはキラリティだけではなく、磁化や電気分極に対しても大きな応力応答も期待できることが示された。

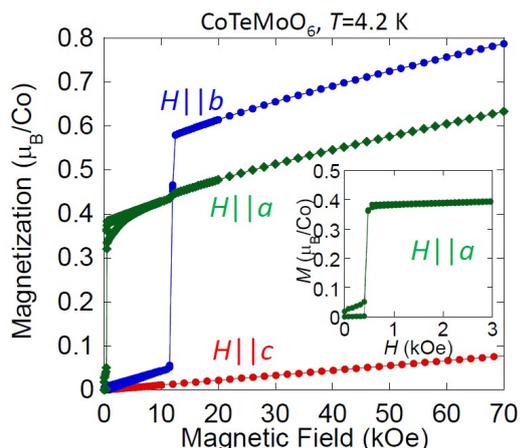


図1: CoMoTeO<sub>6</sub> の磁化の異方性。

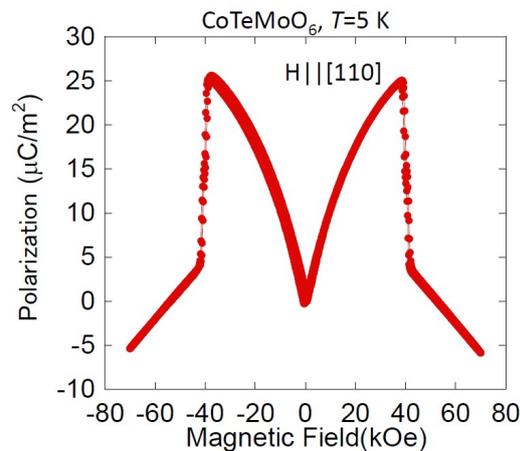


図2: CoMoTeO<sub>6</sub> における電気分極の磁場依存性。

(2) 空間群  $P4$  に属する  $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  は  $T_N=18.2$  K 以下で  $c$  面に磁気変調ベクトル ( $q$ ) を持つらせん磁気秩序を持つ。対称性の観点からは、らせん相への転移によって4回の回映操作は失われ、 $c$  軸周りの2回回転操作のみが許容となることから、この物質は磁気秩序相では極性かつキラルな構造であることが期待され、その掌性や電気分極は  $c$  軸方向への電場印加あるいは面内方向への一軸応力ならびに磁場の印加によりスイッチできると期待される。このような興味から、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  単結晶を作成し、光学測定および磁化・電気分極測定を行った。無磁場下で  $c$  軸方向に光を透過させる配置で  $c$  面内の光学異方性を測定したところ、線二色性は磁気転位温度を境に立ち上がり、らせん秩序に伴って対称性が単斜晶以下に落ちていることが確認できた(図3)。電気分極測定からは、点群- $42m$ の磁性体とは異なり、 $H \parallel [100]$ でも  $c$  軸方向に磁場誘起分極変化が生じることや、 $H \parallel [110]$ と  $H \parallel [1-10]$ で磁場印加分極の符号が逆であることなどを確認した。これらの結果から、この物質のらせん磁気相が応力・電場・磁場によるキラリティスイッチ可能性のある点群2(かそれ以下)であることが実証できた。ただし、 $q$  が磁場で揃えられると報告されている磁場以上で電気分極が大きく立ち上がるのに対し、磁場を切ると再び分極がほとんど消えてしまうことなども明らかとなった。分極の符号は  $q$  の向きやらせん面の向きにも依存していることから、ゼロ磁場では何らかの要因で  $q$  のマルチドメイン状態が安定である、あるいはゼロ磁場でのらせん面が分極をほとんど出さない方向を向いている可能性などが考えられる。

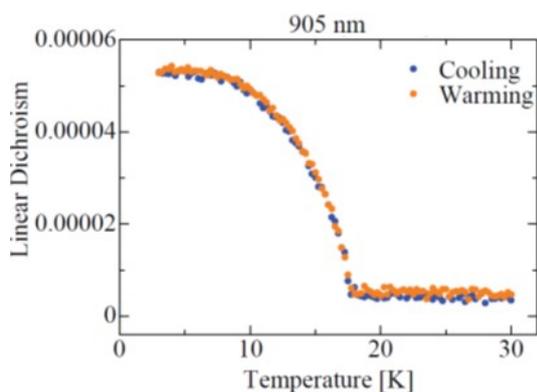


図3:  $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  における線二色性の温度依存性。

(3) 斜方晶ペロブスカイト型  $\text{LaFeO}_3$  は  $c$  軸に自発磁化を持つ弱強磁性体であることが知られており、 $ab$  双晶壁が強弾性分域壁であることが応力下 X 線測定により報告されている。強弾性分域壁と磁壁に結合があれば応力磁化反転ができる可能性があることから、 $c$

面薄片試料を作成し、線二色性とファラデー効果を用いて  $ab$  双晶壁と磁壁の同時観察に成功した。磁気ドメインについては、他の希土類オルソフェライトと同様、数十~数百  $\mu\text{m}$  という、比較的大きな磁気ドメインの形成を確認した。また応力印加を試みたが、現段階では  $ab$  双晶壁の駆動には至っていない。

(4)  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  は室温で立方晶の空間群  $F43m$  に属するが、低温で1つの  $[111]$  方向に伸長する構造相転移を示し  $R3m$  の極性構造に転位する。最近この極性相においてネール型の磁気スキルミオン相の形成が報告されていたが、その形成はらせん磁気転位近傍に限られていた。我々は S を Se で置き換えた  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  の良質単結晶試料を合成し、その磁気・誘電特性の測定から、この物質が転移温度近傍に限らず、低温までの広い領域で熱力学的に安定な磁気スキルミオン相を持つことを見出した。加えて、この物質も  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  と同様の構造相転移をし、それより低温では高温の対称性を反映して4通りの分極方向を持ち得るため、構造的にマルチドメイン状態となるが、電場や磁場の印加下で構造相転移をよぎることにより、構造のドメインがある程度揃えられることも明らかとなった。この系における構造ドメインの制御は電気分極の方向のみならず、磁気秩序相での螺旋面の方向やスキルミオン相の安定性の支配要因となることから重要であり、今後このドメインを外部応力で制御することも計画している

## 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 1 件)

- ① Y. Fujima, N. Abe, Y. Tokunaga, and T. Arima "Thermodynamically stable skyrmion lattice at low temperatures in a bulk crystal of lacunar spinel  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ ", Phys. Rev. B 95, 180410(R) (2017). (査読有)  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.180410>

[学会発表] (計 10 件)

- ① 藤間友理, 海本祐真, 松浦慧介, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚, 小林亮太, 井口敏, 佐々木孝彦「極性磁性体  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  の赤外反射分光」日本物理学会 第73回年次大会、2018年3月22日-25日
- ② 近江毅志, 松浦慧介, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚「極性フェリ磁性体  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  の磁気弾性応答」日本物理学会 第73回年次大会、2018年3月22日-25日
- ③ 佐藤樹, 荒木勇介, 本田孝志, 佐賀山基, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚「磁性イオンドープしたらせん磁性体  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の強磁場磁気・誘電特性」日本物理学会

第 73 回年次大会、2018 年 3 月 22 日-25 日

- ④ 佐藤樹, 荒木勇介, 本田孝志, 佐賀山基, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚、「磁性イオンドープしたらせん磁性体  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の磁気相図」日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9 月 21 日-24 日
- ⑤ 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「極性キラル磁性体  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の磁気構造」、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9 月 21 日-24 日
- ⑥ 松浦慧介, 近江毅志, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚, 佐賀山基, 石川大介, A. Q. Baron、「スピネル型酸化物  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  のフォノン分散」、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9 月 21 日-24 日
- ⑦ 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、「極性キラル磁性体  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  における磁気相図」、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月 17 日-20 日
- ⑧ 徳村謙祐, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚、「斜方晶ペロブスカイト型  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  の電気磁気特性」、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 21 日-24 日
- ⑨ 荒木勇介, 阿部伸行, 佐賀山基, 徳永祐介, 有馬孝尚、「極性磁性体  $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_x\text{InSbO}_6$  における磁性特性及び電気磁気効果」、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 21 日-24 日
- ⑩ 藤間友理, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚、「極性磁性体  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  における電気磁気効果」、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 21 日-24 日

〔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

徳永 祐介 (TOKUNAGA, Yusuke)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
准教授  
研究者番号：50613387

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )