

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：82108

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2018～2020

課題番号：17KK0099

研究課題名（和文）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の研究

研究課題名（英文）Study of multiferroics by spherical neutron polarimetry analysis under high pressure

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・主幹研究員

研究者番号：60442993

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,300,000円

渡航期間： 12ヶ月

研究成果の概要（和文）：我々は、世界で初めて高圧力下中性子3次元偏極解析実験に成功した。これは、完全非磁性ハイブリッドアンビルセルを、現存の中性子施設で最大中性子強度を誇るフランスの中性子施設ラウエランジェバン研究所において開発した結果である。この実験により我々は、蒸気圧下では強誘電性を示さない物質が、高圧力下で初めて強誘電性を示すマルチフェロイクス物質となる物質を発見した。この成果は、研究代表者が1年間にわたり、フランス現地において、共同研究者と密に研究を重ねた成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性子ビームを用いた実験は50年以上に渡って、物質科学において結晶構造や磁気構造を決定する手段として使われています。近年、物性物理の多くの分野において、物質内のスピンとそれ以外のマクロな自由度が結合した新奇物性の発現の起源の解明が求められています。中性子回折はスピン構造を決定する最も強力な手法ですが、ビームの強度がX線などのその他のビームと比べて極めて弱いため、非常に小さな試料に制限される高圧力の実験とは相性が良くありませんでした。この研究では、高圧力下でも中性子回折実験（特に偏極ビーム実験）が可能であることを、世界で最も中性子強度の強いフランスの施設で、世界で初めて実証することができました。

研究成果の概要（英文）：We have developed non-magnetic hybrid anvil pressure cell for spherical neutron polarimetry analysis experiment for the first time. The experiment has made it possible to determine spin arrangement in material under extremely high pressure condition of gigapascal order. We also discovered a unique material that shows multiferroic behavior only in high pressure phase by the neutron polarimetry experiment. In this research project, Noriki Terada stayed in French neutron facility Institut Laue Langevin for one year, and made such a difficult experiment possible.

研究分野：中性子回折

キーワード：マルチフェロイクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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」(日本原子力機構で開発された)を改良して完全非磁性材料によって製作されたハイブリッドアンビルセルを開発した。(図1(a))中性子偏極率が高圧力セルによって再偏極しないために、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った。研究開始当初時点では、高圧力下中性子3次元偏極解析実験は我々が行った4万気圧における実験だけであった。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに着手した高圧力下中性子3次元偏極解析実験環境を、さらに海外共同研究者と共に高度化し、後述する圧力誘起現象の解明を行う。また、これまで数万気圧に限られていた圧力値を、高圧力セルを高度化することによってさらに最大圧力の上昇を試みる。

3. 研究の方法

高圧力下中性子3次元偏極解析実験の高度化のために、高圧力セルに用いる材料、サイズの最適化を行った。加圧試験や、中性子実験でのバックグラウンド測定を、フランス大強度原子炉中性子施設 Institut Laue Langevin(ILL)のIN20ビームラインおよび、中性子ラウエ装置 Cyclops において行った。また、マルチフェロイクス物質 $DyMnO_3$ および、 $SrMnGe_2O_6$ の中性子3次元偏極解析実験を通して、圧力セルの性能観察、および磁気構造解析を行った。

4. 研究成果

(1)我々は、圧力印加によって $1.0 \mu C/cm^2$ オーダーの巨大な電気分極が出現する $DyMnO_3$ に対して8.0 GPaまでの高圧力下中性子偏極解析実験を行った。圧力を印加すると4.0 GPa以上の圧力によって、磁気伝播波数が非整合から整合となり(図1(b)) Mn スピンの磁気構造がサイクロイド螺旋構造からコリニア構造となることを見出した。Dy スピンは圧力によって変化していないことが判明し、その構造は整合で非共線的であることがわかった。(図1(c)(d))この実験により、圧力誘起巨大電気分極がコリニア構造による交換磁歪が主要因であることが明らかとなった。

高圧力相において、磁場を a 方向に印加すると、強誘電分極が大きく増大することが報告されている。我々は、高圧力下5 GPaにおいて磁場を8 Tまで印加した中性子回折実験により、3T程度の磁場印加によってDyの反強磁性的 $k=(0, 1/2, 0)$ 秩序は、 $k=(0, 0, 0)$ の秩序に変化することがわかった。これらの実験事実から、磁場誘起の強誘電分極の増大は、DyとMnの交換歪効果と密接に関係していることを指摘した。しかしながら、対称性解析から、これまで報告されている常磁性相でPbnmの対称性を仮定すると、Dy-Mnの交換歪から生じる $k=(0, 0, 0)$ の格子歪はマクロな分極を与えない。この点に関して、現時点でははっきりとした結論には至っていない。

(2)2重ペロブスカイト強磁性 A_2NiMnO_6 (A=希土類、Sc, In)のAサイトの希土類イオン半径を変化させると強磁性から、反強磁性または長周期螺旋磁気相を持つマルチフェロイクス性が発現することがわかっている。強磁性相と反強磁性相の境界付近に位置する Lu_2NiMnO_6 (強磁性)は、 In_2NiMnO_6 (螺旋磁気相)と格子定数がわずかに1%程度大きい。これまでの研究では、2重ペロブスカイト磁性体のどの交換相互作用の変化が、強磁性から反強磁性、または螺旋磁性に変化する要因となっているのかがわかっていなかった。我々は、 Lu_2NiMnO_6 の高圧力下中性子回折実験によって、結晶構造パラメータと磁気秩序の圧力変化を詳細に探査した。その結果、4 GPa以上の圧力下では、大気圧下では強磁性であった Lu_2NiMnO_6 は長周期非整合秩序に変化することがわかった。(図2(a)(b))また、結晶構造パラメータの圧力変化との比較によって、Ni-Ni, Mn-Mn間の第2次近接交換相互作用間の競合(フラストレーション)が、長周期磁気秩序発生の主要因である可能性を指摘した。

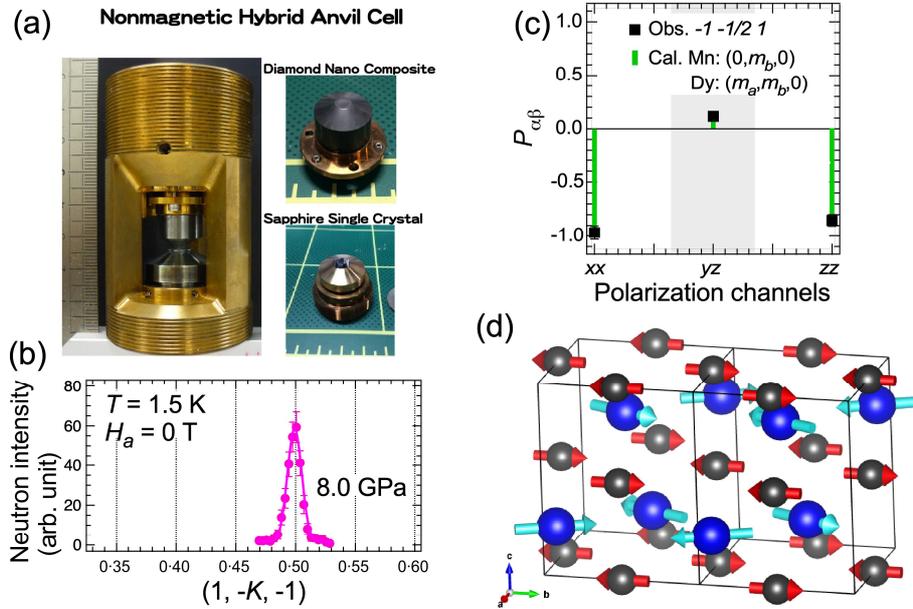


図 1 : (a) 中性子回折実験用ハイブリッドアンビルセル. (b) DyMnO_3 の 8.0 GPa における中性子回折像. (c) DyMnO_3 の中性子偏極率の実験と計算の比較と (d) 決定された高圧力相の磁気構造.

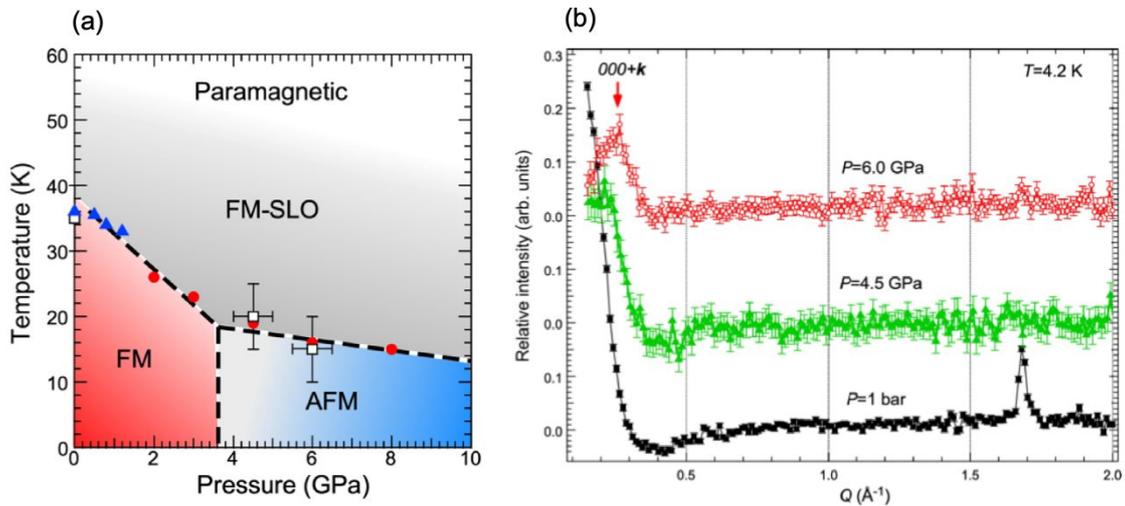


図 2 : (a) $\text{Lu}_2\text{NiMnO}_6$ の圧力温度磁気相図 (b) $\text{Lu}_2\text{NiMnO}_6$ の 4.2 K における中性子回折プロファイルの圧力依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 A. A. Belik, N. Terada, Y. Katsuya, M. Tanaka, I. S. Glazkova, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, K. Yamaura	4. 巻 811
2. 論文標題 Synthesis, structure, and magnetic and dielectric properties of magnetoelectric BaDyFeO ₄ ferrite.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 151963-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2019.151963	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 A. A. Belik, L. Zhanga, N. Terada, Y. Katsuya, M. Tanakad, Y. Matsushita, K. Yamaura	4. 巻 283
2. 論文標題 A-site-ordered quadruple perovskite manganite CeMn ₇ O ₁₂ with trivalent cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121161-1-90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 TERADA, Noriki, Navid Qureshi, Lauren C. Chapon, 長壁豊隆	4. 巻 2018
2. 論文標題 Spherical Neutron Polarimetry under High Pressure for a Multiferroic Delafossite Ferrite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ILL Annual Report	6. 最初と最後の頁 36-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Terada Noriki, Qureshi Navid, Chapon Laurent C., Osakabe Toyotaka	4. 巻 9
2. 論文標題 Spherical neutron polarimetry under high pressure for a multiferroic delafossite ferrite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4368-1 ~ 4368-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06737-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Tamatsukuri H., Mitsuda S., Hiroura K., Nakajima T., Fujihala M., Yamano M., Toshioka Y., Kaneko C., Takehana K., Imanaka Y., Terada N., Kitazawa H.	4. 巻 97
2. 論文標題 Magnetic field tunable dielectric dispersion in successive field-induced magnetic phases of the geometrically frustrated magnet CuFeO ₂ up to 28 T	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214407-1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.214407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Lei, Terada Noriki, Johnson Roger D., Khalyavin Dmitry D., Manuel Pascal, Katsuya Yoshio, Tanaka Masahiko, Matsushita Yoshitaka, Yamaura Kazunari, Belik Alexei A.	4. 巻 57
2. 論文標題 High-Pressure Synthesis, Structures, and Properties of Trivalent A-Site-Ordered Quadruple Perovskites RMn ₇ O ₁₂ (R = Sm, Eu, Gd, and Tb)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5987~5998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Terada Noriki, Ikedo Yuta, Sato Hirohiko, Khalyavin Dmitry D., Manuel Pascal, Orlandi Fabio, Tsujimoto Yoshihiro, Matsushita Yoshitaka, Miyake Atsushi, Matsuo Akira, Tokunaga Masashi, Kindo Koichi	4. 巻 99
2. 論文標題 Difference in magnetic and ferroelectric properties between rhombohedral and hexagonal polytypes of AgFeO ₂ : A single-crystal study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 064402-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.064402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Terada Noriki	4. 巻 44
2. 論文標題 Development of Hybrid-Anvil-Cell for Polarized and Unpolarized Neutron Diffraction Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.44.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Terada Noriki, Colin Claire V., Qureshi Navid, Hansen Thomas C., Matsubayashi Kazuyuki, Uwatoko Yoshiya, Belik Alexei A.	4. 巻 102
2. 論文標題 Pressure-induced incommensurate antiferromagnetic order in a ferromagnetic B-site ordered double-perovskite Lu ₂ NiMnO ₆	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094412-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.102.094412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Terada Noriki, Terashima Kensei, de Castro Pedro Baptista, Colin Claire V., Mamiya Hiroaki, Yamamoto Takafumi D., Takeya Hiroyuki, Sakai Osamu, Takano Yoshihiko, Kitazawa Hideaki	4. 巻 102
2. 論文標題 Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB ₂ studied by neutron diffraction experiment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094435-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.102.094435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Terada Noriki, Qureshi Navid, Stunault Anne, Enderle Mechthild, Ouladdiaf Bachir, Colin Claire V., Khalyavin Dmitry D., Manuel Pascal, Orlandi Fabio, Miyahara Shin, Prabhakaran Dharmalingam, Osakabe Toyotaka	4. 巻 102
2. 論文標題 Origin of the large ferroelectric polarization enhancement under high pressure for multiferroic DyMnO ₃ studied by polarized and unpolarized neutron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085131-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.102.085131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Colin Claire V., Ding Lei, Ressouche Eric, Robert Julien, Terada Noriki, Gay Frederic, Lejay Pascal, Simonet Virginie, Darie C?line, Bordet Pierre, Petit Sylvain	4. 巻 101
2. 論文標題 Incommensurate spin ordering and excitations in multiferroic SrMnGe ₂ O ₆	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 235109-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.101.235109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Belik Alexei A., Zhang Lei, Terada Noriki, Katsuya Yoshio, Tanaka Masahiko, Matsushita Yoshitaka, Yamaura Kazunari	4. 巻 283
2. 論文標題 A-site-ordered quadruple perovskite manganite CeMn7O12 with trivalent cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121161 ~ 121161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Terada Noriki, Mamiya Hiroaki	4. 巻 12
2. 論文標題 High-efficiency magnetic refrigeration using holmium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1212-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21234-z	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 TERADA, Noriki, N. Qureshi, L. C. Chapon, 長壁豊隆
2. 発表標題 Spherical Neutron Polarimetry under High Pressure for Multiferroics
3. 学会等名 The 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (EHPRG2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 NAKANE, Takayuki, NAKA, Takashi, 久冨木 志郎, 佐藤 和好, TERADA, Noriki, UCHIKOSHI, Tetsuo, A.de Visser, 阿部 浩也
2. 発表標題 Low Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterial Synthesized in solvothermal condition
3. 学会等名 The 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (EHPRG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 BELIK, Alexei, R. D. Johnson, L. Ding, D. D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, YI, Wei, ZHANG, Lei, TERADA, Noriki,
2. 発表標題 Unusual Magnetic Properties and Spin Structures in Quadruple and Simple Exotic Perovskites
3. 学会等名 VII Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon and T. Osakabe
2. 発表標題 Spherical neutron polarimetry analysis under pressure for delafossite CuFeO ₂
3. 学会等名 Polarised Neutrons for Condensed Matter Investigations 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺嶋 健成, パプティスタ デ カストロ ベドロ, 山本 貴史, 岩崎 秀, 寺田 典樹, C. V. Colin, 北澤 英明, 竹屋 浩幸, 高野 義彦
2. 発表標題 HoB ₂ における二段の磁気転移と巨大磁気熱量効果の観測
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会. 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺田典樹
2. 発表標題 高圧力下中性子回折によるマルチフェロイクスの研究 - ISIS, ILLでの経験からJRR3への期待 -
3. 学会等名 物性研短期研究会「中性子散乱研究の現状とJRR-3再稼働後の展望」. 2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

TERADA homepage
https://www.nims.go.jp/nsg/terada/index.html
SAMURAI
https://samurai.nims.go.jp/profiles/terada_noriki?locale=en
Terada Home Page
https://www.nims.go.jp/nsg/terada/index.html
SAMURAI
https://samurai.nims.go.jp/profiles/terada_noriki?locale=en

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	クレシュ ナビド (Qureshi Navid)	ラウエランジェバン研究所・ディフラクショングループ・研究者	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
その他の研究協力者	コラン クレア (Colin Claire)	ネール研究所	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

フランス	Institut Laue Langevin			
フランス	Institut Neel			
英国	Rutherford Appleton Laboratory,	University of Oxford,		