

自己評価報告書

平成23年 4月13日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20340093

研究課題名 (和文) 応力場交差相関機能を有する新規マルチフェロイックス系の開拓

研究課題名 (英文) Development of novel multiferroics with stress-field cross effect

研究代表者

鈴木 孝至 (Suzuki Takashi)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号：00192617

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：マルチフェロイック, 交差相関, 応力場, 強磁性, 強誘電性, 強弾性, 軌道磁性, 物質開拓

1. 研究計画の概要

本課題申請前において、研究代表者は、 K_2NiF_4 型の構造原型相を有する有機化合物について、全く新しい「多重強秩序系 (マルチフェロイックス系)」の可能性について追求していた。その結果、強誘電/強磁性相関による一般的にマルチフェロイックにとどまらず、強弾性をも併せ持つ「応力場交差相関機能を有する新規マルチフェロイックス系の開拓」に関する具体的研究を行うめどが付いたため、本研究を開始した。すなわち、網羅的(AA) $_2$ TX_4 系単結晶の育成と複合極端条件下物性測定により、「ME効果」、「磁気転移同時構造相転移」、「巨大色変化」の機構解明と並行して、応力場交差相関機能を有する新規マルチフェロイックス系の開拓を行うものである。具体的手法の概要は以下の通りである。

- (1) 遷移金属 T だけでなく AA の炭素数も網羅的に変化させ、 TX_2 面間距離を制御することによって $T-T$ 間の異方的磁気相互作用を制御した、網羅的単結晶育成と、単結晶促成法の開発。
- (2) 単結晶 X 線構造解析, 磁化, 磁化率, 分極, 誘電率, 歪み, 弾性率, 比熱, AC 伝導率等の応力下測定。応力場中の磁気・誘電特性, 磁場中の構造・誘電特性, 電場中の構造・磁性の測定。
- (3) 格子及び磁気的カイラリティ情報の把握と構成原子間の電荷移動状態把握。
- (4) バンド計算及び磁性理論による機構解明及び物質設計に関するサポート。

2. 研究の進捗状況

- (1) ブリルアンゾーン境界 X 点のフォノンク

エンチによりプロトタイプ構造相 $I4/mmm$ から、応力場によって空間群の $Abma$ と $Bmab$ のスイッチが可能な強弾性相への構造相転移を起こすアルキルアミン遷移金属ハロゲン化物の単結晶育成を行った。メチルアミンおよびエチルアミンの塩化物について Fe, Mn, Co, Cu, Zn の 10 種類の単結晶育成条件を決定した。

(2) $EACuC$ において、誘電率の温度依存性を測定したところ、26K と 37K で誘電秩序があることを初めて見出した。

(3) 二つの誘電異常温度 (26K および 37K) において弾性率 C_{55} および c 事項方向熱膨張を測定した結果、37K において明確な異常を示した。誘電秩序に伴う構造変化が明確になった。相転移に伴う歪みは e_{zx} の可能性が高い。弾性率は、ステップ型のソフト化を示していることから相転移に関わるランダウ型自由エネルギーにおける秩序変数・歪み結合項は歪み 1 次・秩序変数 2 次型となるものと推測した。

(4) $EAMnC$ について行った誘電率測定および熱膨張測定の結果、225K における $Abma$ - $Pbca$ 相転移点において、誘電率の急激な減少と熱膨張率の巨大異常を観測した。この結果は、 $EAMnC$ においても歪みと誘電率における相関が存在することを初めて指摘した。

(5) $EAFeC$ において、磁気秩序と同時に構造相転移が起きることを初めて見出した。

(6) 交差相関確認の可能性が高い $EACuC$ および $EAFeC$ については各秩序相の構造決定を極低温単結晶 X 線回折装置も用いて重点的に行った。

$EACuC$ に関する成果：

- ① V 相の空間群を決定した、IV - V 相転移は

Jahn-Teller 機構が関与する。

②VI相の空間群を初めて決定した。V-VI相転移は、group-subgroup 2次相転移である。

③VII相の空間群を初めて決定した。この相は中心対称性を持たず、誘電異常と整合する。

④③の結果は変位型誘電相転移を示唆する。

⑤VIII相の空間群を初めて決定した。この相も中心対称性を持たずマルチフェロイックの証拠を得た。

⑥VIII相における磁場中誘電率を測定した結果、交差相関の証拠を得た。

EAFeCに関する成果：

①III相は中心対称性を持たない。II-III相転移は秩序無秩序型と変位型の混成相転移である。

3. 現在までの達成度

(区分)

②おおむね順調に進展している。

強磁性秩序、強誘電秩序、強弾性秩序を併せ持つ物質の製法開拓に成功した。さらに、磁気電気交差相関を本物質系で初めて確認した。以上から、当初の目的は大凡達成できつつある。ただし、本研究課題の究極的目標である、応力場交差相関については、傍証は得たものの確認に至っていない。最終年度の最大目標はこの確認である。

4. 今後の研究の推進方策

研究手法は、これまでと同様であるが、取り分け応力場交差相関確認のため、極低温偏光顕微鏡を駆使して、ピエゾ素子による応力印可による磁気秩序・誘電秩序相の応答および磁場印可による誘電秩序相・強弾性秩序相の応答を観測する。

本研究まとめの論文公表を行う。また、本研究成果に基づく特許が開発できればこの出願も目指す。

5. 代表的な研究成果

(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16件)

1. K. Yoshida, S. Ikeuchi, H. Shimizu, S. Okayasu, T. Suzuki, Strong correlation among structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 < x < 1$), J. Phys. Soc. Jpn., 査読有り, **80** (2011) 044716(4).

2. T. Suzuki, C. Okada, Y. Suetomi, T.K. Fujita, I. Ishii, K. Suekuni, M.A. Avila and T. Takabatake, Emergence of elastic softening in $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$ with increasing Ge concentration, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., 査読有り, 掲載決定, 2011.

3. I. Ishii, Y. Suetomi, T.K. Fujita, T. Takesaka, T. Nishioka and T. Suzuki, Elastic Hardening at

Novel Phase Transition in Cage Compound $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有り **79** (2010) 053602(4).

4. P. Baettig and T. Oguchi, Theoretical investigation of the crystal structure and electronic and dielectric properties of the potential multiferroic $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有り, **49** (2010) 080206(3).

5. T. Suzuki, T. Fujita, I. Ishii, S. Michimura, F. Iga and T. Takabatake, Large Softening of Longitudinal Elastic Modulus in TbB_4 , J. Phys.: Conf. Ser., 査読有り, **150** (2009) 042194(4).

[学会発表] (計27件)

1. 高橋知靖, 後藤崇志, 石井勲, 水田勉, 鈴木孝至, マルチフェロイック物質 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の構造解析並びに熱力学量測定, 日本物理学会, 2011年3月25-28日, 新潟大学(震災のためweb上)。

2. 後藤崇志, 奥村慎亮, 高橋知靖, 石井勲, 水田勉, 秋田素子, 井上克也, 鈴木孝至, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の低温相結晶構造, 日本物理学会, 2010年9月23-26日, 大阪府立大学。

3. T. Goto, S. Okumura, M. Nakane, T. K. Fujita, I. Ishii, M. Akita, K. Inoue, M. Ito, T. Suzuki, Thermal and elastic properties of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, The 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science, November 13-15, 2009, Higashi-Hiroshima, Japan.

4. 後藤崇志, 奥村慎亮, 中根正博, 藤田貴弘, 石井勲, 秋田素子, 井上克也, 伊藤昌和, 鈴木孝至, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ の多元環境下熱力学量測定 II, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009年9月27日, 熊本大学黒髪キャンパス。

5. 鈴木孝至, 応力場交差相関を有する新規マルチフェロイックス系の開拓, SPring-8 利用者懇談会キラル磁性・マルチフェロイックス研究会(招待講演), 2008年11月1日, 東京国際交流館 会議室3。

[その他]

ホームページ等