

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740209

研究課題名(和文) フラストレーション系磁性体のスピン格子結合と軌道磁気モーメント

研究課題名(英文) Spin-lattice coupling and orbital moment in frustrated magnetic system

研究代表者

寺田 典樹 (TERADA NORIKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・研究員

研究者番号：60442993

研究成果の概要(和文)：フラストレートした反強磁性体 CuFeO_2 における新奇交差相関現象の発見と機構解明

研究成果の概要(英文)：Novel Cross-correlated phenomena in frustrated antiferromagnet CuFeO_2

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理・物性II

キーワード：フラストレーション、マルチフェロイクス、交差相関

1. 研究開始当初の背景

デラフォサイト型結晶構造(菱面晶系：空間群 $R\bar{3}m$)をもつ CuFeO_2 は三角格子反強磁性体のモデル物質としてフラストレーション研究の舞台となってきた。 CuFeO_2 の磁性を担っている Fe^{3+} は球対称な波動関数に対応する電子配置をもち、全スピン角運動量量子数 $S=5/2$ で全軌道角運動量量子数 $L=0$ である。そのため、 CuFeO_2 は強い磁気異方性は期待されず Heisenberg スピンのようなスピン挙動が、電子論的には期待される系である。ところが、典型的な三角格子 Heisenberg 反強磁性体で期待される 120° 構造(隣り合ったスピンの互いに 120° の角度を成して部分的にフラストレーションを解消した状態)をとらず、すべてのスピンの六方晶 c 軸方向を向き、三角格子面内で $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ という並びを持った格子の4倍周期の collinear 4-sublattice 状態が基

底状態として安定化する。さらに c 軸方向に磁場を印加すると、noncollinear 磁気構造が期待されるインコメンシュレイトな磁気変調波数をもった第1磁場誘起相、さらに磁場を加えていくと再び collinear な格子の5倍周期の 5-sublattice 状態へ磁場誘起磁気相転移を示す。(さらに高磁場でも 70 T までの飽和磁化に達するまでに数回磁気相転移が生じる。)

Heisenberg スピンでありながら、Ising 的なスピン挙動を呈するという CuFeO_2 の“擬 Ising 的挙動”の発現機構は、約15年来、国内外において精力的に多くの研究が行われてきたが、未だ解明されていない。

さらに、上述の第1磁場誘起相において磁場誘起強誘電状態が発見され、近年盛んに研究されている斜方晶マンガン酸化物 (RMnO_3) と並んで、磁性と強誘電性が共存

する“マルチフェロイック”物質としても注目をあつめている。

2. 研究の目的

(1) CuFeO_2 の非自明な磁気基底状態の起源を明らかにする。これまでの研究では、自発的格子歪みによって交換相互作用の空間的な対称性が低下することが、 CuFeO_2 の磁気的な基底状態の実現に大きな役割を担っていることがわかっていたが、磁気異方性の起源については不明であった。

(2) 2006年に CuFeO_2 において発見された磁場誘起強誘電相転移の発現機構を解明する。これまでの研究では、電気分極とnoncollinear磁気構造が密接な関係があることは指摘されていたが、ミクロスコピックなメカニズムはわかっていなかった。

(3) CuFeO_2 において自発的な格子歪みが基底状態の実現に大きく関わっていることがわかっている。本研究では、圧力によって格子変形を制御することによって、スピン基底状態の制御を試みた。

3. 研究の方法

(1) 磁気転移温度以下でのFeイオンの電子状態の知見を得るために、共鳴X線回折実験をSPring-8のRIKEN専用ビームラインBL29XUにおいて行った。共鳴散乱実験において、入射X線のエネルギーをFeのK吸収端7.1 keVに調節することによって、Feイオンの価数や軌道状態の空間秩序状態を観測できる。

(2) $\text{Cu}(\text{FeGa})\text{O}_2$ の単結晶試料をフローティング・ゾーン法によって育成した。 $\text{Cu}(\text{FeGa})\text{O}_2$ の単結晶を用いた、4軸中性子回折実験、3次元偏極中性子回折実験、中性子非弾性散乱実験、非共鳴X線回折実験、共鳴X線回折実験、焦電流測定、誘電率測定、磁化測定、比熱測定を行った。

(3) CuFeO_2 の自発的な結晶格子歪みを外場によって制御する目的で、高圧下中性子回折実験を日本原子力機構JRR-3において行った。実験は、ハイブリッドアンビルセルというSiCとWCという2種類のアンビルを組み合わせた高圧セルを用いて行い、今回の実験では7.9 GPaの圧力下で実験を行った。

4. 研究成果

(1) これまで研究では、 CuFeO_2 の磁性を担っているFeイオンの価数は室温において3価であることがわかっていたが、磁気転移温度以下での価数や電子状態の変化は調べられていなかった。今回行ったFe K吸収端での共鳴X線散乱実験によって、結晶空間群では禁制の(010)という指数の位置に、磁気転移温度($T_{\text{N2}}=11$ K)以下において反射が観測された。この反射強度のエネルギー依存性とアジマス角依存性を解析した結果、

$2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+\delta} + \text{Fe}^{3-\delta}$ $\delta=0.26 \pm 0.1$ という電荷不均化が生じていることが明らかとなった。この結果は、磁気的な基底状態であるcollinear磁気構造を磁気的に安定化させるように磁気異方性エネルギーを下げようと、自発的に電荷不均化が生じた結果であると考えられる。(発表論文3)

(2) 2006年に7T以上の強磁場を CuFeO_2 に印加すると、強誘電状態となることが報告されていた。これまでの研究では、強誘電性とnoncollinear磁気構造に密接な関係があることは指摘されていたが、そのミクロスコピックなメカニズムが明らかではなかった。さらに強誘電性が発現する強磁場中では、4軸中性子回折実験や中性子散乱実験が非常に困難であったため、そのメカニズムの解明に不可欠な、詳細な磁気構造解析や誘電測定が困難であった。そのため、ゼロ磁場において強誘電性が実現する試料が求められていた。我々は、 CuFeO_2 のFeサイトを僅かに非磁性Gaイオンで置換した $\text{Cu}(\text{FeGa})\text{O}_2$ の単結晶育成に成功し、ゼロ磁場においても強誘電分極が発現することを見いだした。(発表論文1 1、1 3) $\text{Cu}(\text{FeGa})\text{O}_2$ の強誘電相での4軸中性子回折実験、3次元偏極中性子回折実験によって、僅かに歪んだ楕円型のプロパースクリュー磁気構造であることがわかった。さらに、共鳴、非共鳴X線回折実験によって磁気秩序周期の2倍の波数をもつFe 3d-0 2p軌道混成の空間変調を考慮した場合に現れる波数をもった結晶格子歪みを観測した。その結果、 CuFeO_2 の強誘電性発現のメカニズムは、Fe 3d軌道と0 2p軌道の混成がスピンの向きによって空間変調することによって生じていることが明らかとなった。

(3) CuFeO_2 のスピン格子結合現象に対して、これまでの研究では、ゼロ磁場において自発的格子歪みが生じ、三角格子から不等辺格子に対称性が低下すること、磁場でフラストレーションを解消すると、低下した対称性が回復することがわかっていた。本研究では、自発的結晶格子歪みを等方的な圧力によって、自発的格子歪みを抑制し、間接的に磁気状態を制御することを試みた。その結果、7.9 GPaの高圧力下において CuFeO_2 を冷却すると、常圧下での(1/4 1/4 3/2)というコメンシュレートな波数を持つ長距離秩序の磁気秩序が、(0.192 0.192 3/2)というインコメンシュレートな波数をもつ短距離秩序状態に変化することが、高圧下中性子回折実験によって明らかになった。この結果は、高圧力によって結晶格子歪みを制御することによって、長距離秩序の実現が著しく妨げられた結果であると考えられる。

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 13 件)

- (1) N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa High-Pressure Suppression of Long Range Magnetic Order in the Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 Phys. Rev. B **83** 020403R (2011) 査読有
- (2) T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Haku, J. Shibata, K. Yoshitomi, Y. Noda, N. Aso, Y. Uwatoko and N. Terada Spin-wave spectrum in 'single-domain' magnetic ground state of triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 J. Phys. Soc. Jpn. **80** 014714 (2011) 査読有
- (3) N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, Y. Tanaka, H. Mamiya and H. Kitazawa Charge disproportionation associated with spin ordering in delafossite CuFeO_2 as seen via resonant x-ray diffraction Phys. Rev. B **81** 064424 (2010). 査読有
- (4) N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, M. Matsuda, K. Kakurai, Y. Tanaka and H. Kitazawa Exchange-striction associated with the elliptical proper helical magnetic structure in the ferroelectric phase of $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ J. Phys. Conference Series **211** 012005 (2010) 査読有
- (5) S. Mitsuda, M. Yamano, K. Kuribara, T. Nakajima, K. Masuda, K. Yoshitomi, N. Terada, H. Kitazawa, K. Takenaka and T. Takamasu Dielectric relaxation in a nonferroelectric phase of magnetoelectric multiferroic CuFeO_2 J. Phys. Conference Series **200** 012120 (2010) 査読有
- (6) S. Kimura N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, N. Terada and K. Kindo High-field/multi-frequency ESR measurements on the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 J. Low Temp. Phys. **159** 80 (2010) 査読有
- (7) S. Mitsuda N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, N. Terada and K. Kindo Electric polarization memory effect in a magnetoelectric multiferroic $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ Physica B **404** 17 2532 (2009) 査読有
- (8) N. Terada T. Nakajima, S. Mitsuda and H. Kitazawa Magnetic phase diagram of multiferroic delafossite $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ J.

Phys. Conference Series **145** 012071 (2009) 査読有

- (9) T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi, M. Yamano, K. Masuda, H. Yamazaki K. Prokes, K. Kiefer, S. Gerischer, N. Terada H. Kitazawa, M. Matauda, K. Kakurai, H. Kimura, Y. Noda, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota Comprehensive study on ferroelectricity induced by a proper-screw type magnetic ordering in multiferroic CuFeO_2 : Nonmagnetic impurity effect on magnetic and ferroelectric order, Phys. Rev. B **79** 214423 (2009). 査読有
- (10) N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, H. Kitazawa, K. Kaneko and N. Metoki Ga-substitution- induced single ferroelectric phase in multiferroic CuFeO_2 , Phys. Rev. B **78** 014101 (2008). 査読有
- (11) T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Inami, N. Terada, H. Ohsumi, K. Prokes and A. Podlesnyak Identification of microscopic spin-polarization coupling in the ferroelectric phase of magnetoelectric multiferroic $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, Phys. Rev. B **78** 024106 (2008) 査読有
- (12) T. Nakajima, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, K. Tanaka, K. Fujii, N. Terada, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota Electric Polarization Induced by Proper Helical Magnetic Ordering in Delafossite Multiferroic $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, Phys. Rev. B **77** 052401-1 052401-4 (2008). 査読有
- (13) N. Terada, S. Mitsuda, Y. Tanaka, Y. Tabata, K. Katsumata, and A. Kikkawa Field-induced Incommensurate Lattice Modulations in the Delafossite CuFeO_2 , J. Phys. Soc. Jpn. **77** 054701-1 054701-8 (2008). 査読有

[学会発表] (計 24 件)

- (1) 磁性誘電マルチフェロイック CuFeO_2 の常誘電相における電場記憶効果 山崎裕恵, 中島多朗, 満田節生, 柴田浩平, 竹端寛治, 高増正, 寺田典樹, 北澤英明 日本物理学会年次大会 新潟大学 2011年3月26日
- (2) スピン誘導型強誘電体 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ における電気分極の一軸応力制御 吉富啓祐, 金子周史, 山崎裕恵, 中島多朗, 満田節生, 小坂昌史, 阿曾尚文, 上床美也, 野田幸男, 松浦直人, 寺田典樹, 脇本秀一, 武田全康, 加倉井和久 日本物理学会年次

- 大会 新潟大学 2011年3月26日
- (3) CuFeO_2 のスピン波分散関係における微細構造 須能梓, 中島多朗, 満田節生, 寺田典樹, 金子耕士, 山内宏樹, 木村尚次郎 日本物理学会年次大会 新潟大学 2011年3月25日
- (4) 三角格子反強磁性体 CuFeO_2 における磁気基底状態の圧力変化 寺田典樹, 長壁豊隆, 北澤英明 日本中性子科学会年会 東北大学 2010年12月9日
- (5) 共鳴軟 X 線回折による $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0.022$) の d-p 混成軌道の直接観測 田中良和, 寺田典樹, 中島多朗, 小島太郎, 高田恭孝, 大浦正樹, 満田節生, 仙波泰徳, 大橋治彦, 辛埴 日本物理学会秋季大会 大阪府立大学 2010年9月24日
- (6) フラストレートした2等辺三角格子反強磁性体 CuMnO_2 の中性子散乱 寺田典樹, 北澤英明, 目時直人, 大山研司 日本物理学会年次大会 岡山大学 2010年3月22日
- (7) マルチフェロイック CuFeO_2 の 4-sublattice 磁気相に固有な緩和型誘電分散の磁場変化 山野元義, 長途大輔, 中島多朗, 満田節生, 寺田典樹, 北澤英明, 竹端寛治, 高増正 日本物理学会年次大会 岡山大学 2010年3月22日
- (8) マルチフェロイック CuFeO_2 の基底状態 4-sublattice 相における異常分極メモリー効果 山崎裕恵, 山野元義, 前嶋優一, 中島多朗, 満田節生, 寺田典樹, 北澤英明, 竹端寛治, 高増正 日本物理学会年次大会 岡山大学 2010年3月22日
- (9) 中性子回折による磁場配向過程解析と X 線回折による磁場誘起多段階格子変形の観測 寺田典樹 第9回強磁場応用専門研究会 2010年2月23日 東京大学
- (10) 共鳴 X 線回折による CuFeO_2 の超格子反射の観測 寺田典樹, 中島多朗, 満田節生, 田中良和, 北澤英明 日本物理学会秋季大会 熊本大学 2009年9月28日
- (11) Elliptical proper helical magnetic structure and the lattice modulation in the multiferroic $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, M. Matsuda, K. Kakurai, Y. Tanaka and H. Kitazawa Polarized Neutrons and Synchrotron X-rays for Magnetism (PNSXM 2009) Bonn, Germany August 3-5, 2009
- (12) Dielectric relaxation in a nonferroelectric phase of magnetoelectric multiferroic CuFeO_2 S. Mitsuda, M. Yamano, K. Kuribara, T. Nakajima, K. Masuda, K. Yoshitomi, N. Terada, H. Kitazawa, K. Takenaka and T. Takamasu International Conference on Magnetism (ICM 2009) Karlsruhe July 26-31, 2009
- (13) High-field/multi-frequency ESR measurements on the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 S. Kimura, N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, N. Terada and K. Kindo Research in High Magnetic Fields (RHMF 2009) Dresden July 22-25, 2009
- (14) 中性子回折による磁場配向過程解析と X 線回折による磁場誘起多段階格子変形の観測 寺田典樹 日本鉄鋼協会フォーラム 「相変態に及ぼす磁場効果の解明と磁気エネルギー評価」 2009年6月4日 東京ステーションコンファレンス
- (15) X-ray Diffraction Measurements under High Magnetic Fields on Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 N. Terada, Y. Narumi, Y. Sawai, K. Katsumata, U. Staub, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Fukui, K. Kindo, T. Yamamoto, R. Kanmuri, M. Hagiwara, H. Toyokawa, T. Ishikawa and H. Kitamura JAEA Symposium: X-ray and High Magnetic Field, SPring-8, 5th March. 2009
- (16) マルチフェロイック CuFeO_2 の 4-sublattice 磁気相に固有な誘電分散 山野元義, 栗原一徳, 増田一也, 吉富啓祐, 中島多朗, 満田節生, 寺田典樹, 北澤英明 日本物理学会年次大会 立教大学 2009年3月28日
- (17) マルチフェロイック CuFeO_2 における分極メモリー効果 山崎裕恵, 増田一也, 山野元義, 中島多朗, 満田節生, 寺田典樹, 北澤英明, Karel Prokes, Klaus Kifer, Sebastian Kausche 日本物理学会年次大会 立教大学 2009年3月28日
- (18) 4軸中性子回折と3次元中性子偏極解析を相補的に用いたマルチフェロイック $\text{Cu}(\text{FeGa})\text{O}_2$ の磁気構造解析 中島多朗, 満田節生, 高橋慶一郎, 吉富啓祐, 寺田典樹, 北澤英明, 松田雅昌, 加倉井和久, 野田幸男, 木村宏之 日本物理学会年次大会 立教大学 2009年3月28日
- (19) フラストレーション系 $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ の楕円らせん磁気構造と格子変調 寺田典樹, 中島多朗, 満田節生, 松田雅昌, 加倉井和久, 田中良和, 北澤英明 日本物理学会年次大会 立教大学 2009年3月27日
- (20) 三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の強磁場多周波 ESR II 萩原政幸, 西萩尚記, 木村尚次郎, 山口博則, 寺田典樹, 金道浩一 日本物理学会秋季大会 岩手大学 2008年9月22日
- (21) マルチフェロイック CuFeO_2 の非磁性 Ga イオン置換による強誘電単相の実現 寺

田典樹, 中島多朗, 満田節生, 北澤英明,
金子耕士, 目時直人 日本物理学会秋季大
会 岩手大学 2008年9月22日

- (22) Electric polarization memory effect
in a magnetoelectric multiferroic
 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ S. Mitsuda, T. Nakajima, M.
Yamano, K. Takahashi, H. Yamazaki, K.
Masuda, Y. Kaneko, N. Terada, K. Prokes
and K. Kiefer Polarized Neutrons in
Condensed Matter Investigations 2008,
Tokai, 1st-5th Sep. 2008
- (23) Magnetic and dielectric properties in
multiferroic $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ N. Terada, T.
Nakajima, S. Mitsuda and H. Kitazawa
Highly Frustrated Magnetism 2008,
Braunschweig, 7th-12th Sep. 2008
- (24) マルチフェロイック物質 $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ の
磁気誘電特性 寺田典樹、中島多朗、満田
節生、北澤英明、金子耕士、目時直人 特
定領域 フラストレーションが創る新し
い物性 トピカルミーティング 「フラ
ストレーションとマルチフェロイクス」

2008年6月6日、7日 京大 宇治キャン
パス

[その他]
ホームページ等
<http://www.nims.go.jp/nsg/terada/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺田 典樹 (TERADA NORIKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビ
ームセンター・研究員
研究者番号: 60442993

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし