

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540424

研究課題名(和文) 三角格子スピンの誘導する特異な誘電性

研究課題名(英文) Dielectric Properties induced by Triangular-Lattice Spins

研究代表者

満田 節生 (Mitsuda, Setsuo)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：90183962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：スピン誘導型強誘電体CuFeO<sub>2</sub>において、その三角格子スピンの本質的な役割を果たしていると考えられる(1)一軸応力による磁気相転移ならびに自発電気分極の制御、(2)磁場掃引による強誘電壁(螺旋磁壁)の駆動、(3)非強誘電相である基底状態反強磁性相に、強誘電相における電気分極の方向を予め記憶させる異常メモリー効果、といった特異な交差相関応答とその機構を中性子回折実験とその場誘電測定により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By neutron diffraction and dielectric measurements, we have revealed cross-correlated phenomena in the spin-driven ferroelectric multiferroic CuFeO<sub>2</sub> such as (1) Uniaxial stress controls of the magnetic phase transition and the spontaneous electric polarization, (2) Driving ferroelectric (helical magnetic) domain walls by the magnetic field sweeping, and (3) Electric polarization memory effect that the direction of electric polarization is memorized into none-ferroelectric 4-sublattice magnetic ground state in advance of emergence of spontaneous electric polarization in ferroelectric phase.

研究分野：物性II

キーワード：スピン格子系 スピンフラストレーション マルチフェロイック 交差相関物性 一軸応力 磁壁駆動  
スピン誘導型強誘電体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、磁性や誘電性等における複数の秩序が一つの物質の中に共存するマルチフェロイクス(多重強誘電体系)と呼ばれる物質群が、磁場による電気分極の制御や電場による磁化の制御といった交差相関を持つ機能性物質群として、応用ばかりでなく基礎物理の視点からも盛んに研究されるようになってきた。その中でも磁気秩序が系の反転対称性を破ることにより強誘電性を創出するスピン誘導型強誘電体と呼ばれる新型のマルチフェロイクスに注目が集まっている。本研究で探査した磁気フラストレーション系である磁性酸化物  $\text{CuFeO}_2$  は多彩な磁気秩序相を持つスピン誘導型強誘電体であり、磁気フラストレーションの解消に格子の自由度を巻き込む「スピン・格子系」であることから比較的低い一軸応力により磁気秩序を経由した、言わば「磁気ピエゾ効果」と呼ぶべき電気分極の応力制御が可能な交差相関が現れることが期待されていた。

### 2. 研究の目的

本研究で探査するスピン誘導型強誘電体  $\text{CuFeO}_2$  において我々が見出しつつあった(1) 1軸応力による磁気相転移ならびに自発電気分極の制御、(2)磁場掃引による強誘電壁(螺旋磁壁)の駆動、(3)非強誘電相である基底状態反強磁性相に、強誘電相における電気分極の方向を予め記憶させる異常メモリー効果、といった特異な交差相関応答に、三角格子スピンの本質的な役割を果たしていると考えて、三角格子スピンの誘導する特異な誘電性とその機構を明らかにすることを目的として研究を始めた。

### 3. 研究の方法

低温で応力をコントロールすることができる一軸応力デバイスを導入した。これは、応力を変化させるたびに室温で応力セルを取り出して応力をかけ直すといった作業が不要であり、低温領域で効率的に各物理量の応力依存性を測定することができる。この一軸応力デバイスを用いて、磁化や電気分極などのバルク測定、および中性子散乱実験を行った。

### 4. 研究成果

(1)のうち「1軸応力による自発電気分極の制御」については自発格子ひずみと共役な一軸応力のもとで、強誘電相の screw type 磁気構造がどのように modify され、それとともに自発分極がどれだけ変化するかという

言わば Spin-mediated piezoelectric effect を探査した。一軸応力下での磁気構造解析から求められた位相差のずれの 100MPa までの変化は、d-p 混成機構の枠組みの中では、分極の減少を示唆するものである一方、それと反対に分極の実験値は応力のもとで増大し、d-p 混成における結合定数の ~15% 程度の増大を示唆する結果を得た。(論文5) また「1軸応力による磁気相転移の制御」については、磁気フラストレーションの解消のために起る自発的な格子変形と共役な 100MPa までの [1-10] 一軸応力により中間温度相 (PD 相) - 常時性相の磁気転移温度が上昇することを見いだした(論文6) これらについては、(論文4)にある解説を参照されたい。

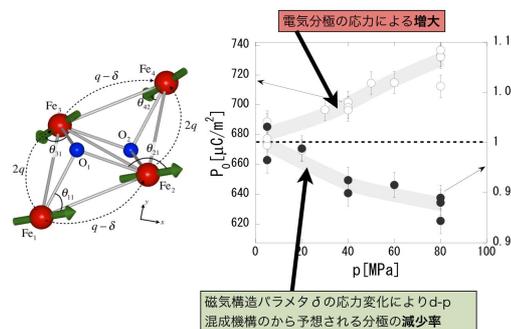


図1 スピン誘導型強誘電体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  における電気分極の一軸応力制御

(2) スピン誘導型強誘電体  $\text{CuFeO}_2$  のマクロな強誘電分極は右巻き・左巻きヘリシティ-磁気ドメインのアンバランスから生じ、螺旋磁気相へ相転移する際に印加される Poling 電場でこれが達成される。一方、Poling 電場なしで冷却後、螺旋磁気相内 ( $T = 3\text{K}$ ) で電場を印可しても、右巻き・左巻き磁気ドメインを隔てる磁壁(誘電壁)が低温で動かないためマクロな強誘電分極は発生しないが、引き続き電場を印可したまま、磁場を変化させると、加算的にマクロ分極が生成されるという希有な現象を発見し、図に示したように、

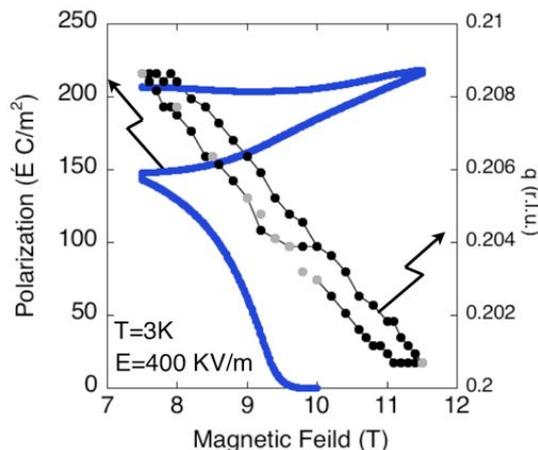
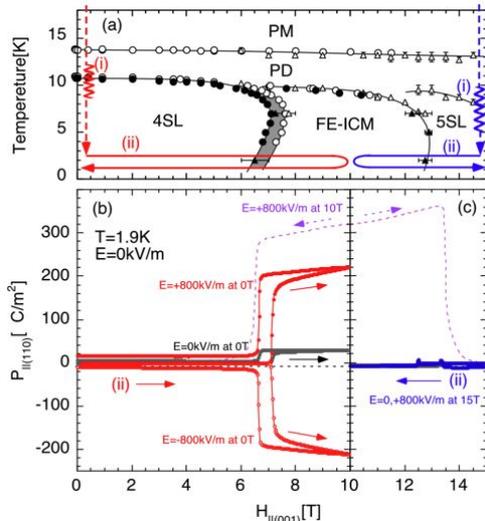


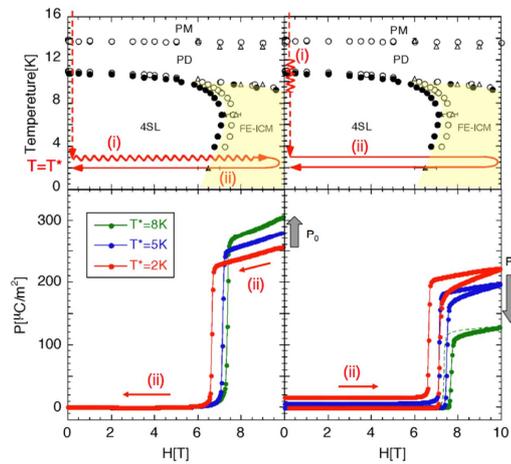
図  $\text{CuFeO}_2$  磁場誘起強誘電相における磁場掃引による自発分極と磁気伝搬波数の変化

それが螺旋磁気構造の伝搬波数  $q$  の磁場変化と見事に対応していることを、ドイツ HZB 中性子散乱施設で行った in-situ 分極測定を伴った中性子回折実験で見いだした。これにより、対象物質であるスピン誘導型強誘電体  $\text{CuFeO}_2$  で知られている応力や回転磁場による三方晶 Q ドメイン間の体積分率の制御による電気分極の変化ではない、新しい機構による誘電(磁気)ドメインの駆動が実現しているモデルを提案することができた。これは磁性誘電ドメイン制御の理解の深化ばかりでなく応用的な発展にも繋がる点で意義深い。なおこの成果については論文投稿中である。

(3) 強誘電相において外電場によって一度マクロな電気分極が形成された後に常誘電相に相転移しても、強誘電相で分極した方向の情報が常誘電相で保持される「分極メモリー効果」は、いくつかのスピン誘導型強誘電体で報告されており、 $\text{CuFeO}_2$  においても電場 poling 時にトラップされ高温で熱刺激電流として放出される電荷がその役割を担っていることを見いだしてきた。今回、最初に強誘電相でマクロな分極を形成する過程を経ずに、常誘電相に直接強誘電相における分極の方向を決定する情報を予め記憶させる「異常分極メモリー効果」と呼ぶべき本質的に異なる記憶効果が、4SL 反強磁性相にのみ起こることを見いだした。図に示したよ

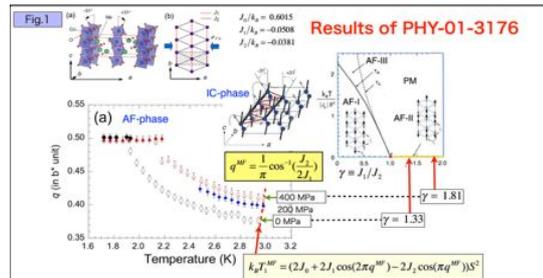


うに、中間温度相である PD 相から 4SL 反強磁性相に一次相転移する際に行う電場 Poling により FE-ICM 相での分極の方向が予め記憶されるが、高磁場側に位置する 5SL 反強磁性相側で行う転移点まわりでの電場 Poling では記憶されない。異常分極メモリー効果の機構としては、4SL 磁気秩序が形成される際に不可避な磁気ドメイン境界として局所的に螺旋磁気構造が生じ、電場 poling により定められるその螺旋の向きが FE-ICM 相での分極の方向を支配するというシナリオが有力であり、これは、図に示したように、強誘電相での分極形成の温度依存性が外電場で poling した場合と逆であるという実験



事実、および、この記憶が 4SL 相内に留まる限り保持されるという実験事実と整合する。4SL 磁気ドメイン境界に埋め込まれたと考えられる局所螺旋磁気構造を直接検証することを(2)の中性子回折実験による探査の際に試みたが、検出はできなかった。この結果は早急に投稿論文としてまとめたい。なお、この系における通常の「分極メモリー効果」については、三方晶における電荷の蓄積に起因することが判明したので、論文(2)にまとめた。

(4) 一軸応力による磁気相転移の制御という文脈に沿って、二等辺三角格子のモデル物質であり申請者らがその磁気秩序形成を詳細に探査してきた  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  を対象を移し、その三角格子面内に 400MPa まで一軸応力を加えることにより、不整合磁気秩序・常磁性磁気相転移点における磁気伝搬波数の顕著な変化を見だし、系の交換相互作用自身を一軸応力で制御できることを示した。(論文(1)にまとめた)



## 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6件)

(1) Uniaxial-pressure control of geometrical spin frustration in an Ising antiferromagnet  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  via anisotropic deformation of the isosceles lattice, PHYSICAL REVIEW B90(2014) 060412(R), (査読有) S. Kobayashi, S. Hosaka, H. Tamatsukuri, T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Prokeš, and K. Kiefer:

DIO:10.1103/PhysRevB.90.060412

(2) Residual-Charge Induced Memory Effect of Electric Polarization in Multiferroic  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  as Seen via Polarized Neutron Diffraction, Journal of Physical Society of Japan 82(2013) 024706, (査読有) Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda, Hiroe Yamazaki, Masato Matsuura:

DIO:10.7566/JPSJ.82.024706

(3) Uniaxial pressure effects on spin-driven lattice distortions in geometrically frustrated magnets  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.035$ ), Journal of Physical Society of Japan 82(2013) 114711, (査読有) Taro Nakajima, Yusuke Iguchi, Hiromu Tamatsukuri, Setsuo Mitsuda, Yuichi Yamasaki, Hironori Nakao, Noriki Terada:

DIO:10.7566/JPSJ.82.114711

(4) フラストレート磁性体  $\text{CuFeO}_2$  における一軸応力による磁気相転移と自発電気分極の制御 (Uniaxial-stress control of magnetic phase transitions and spontaneous electric polarization in a frustrated magnet  $\text{CuFeO}_2$ ), 日本中性子科学会誌 波紋(2013年) 26巻1号36頁 (査読無) 中島多朗, 満田節生

(5) Uniaxial-stress enhancement of spin-driven ferroelectric polarization in a multiferroic  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ , Journal of Physics, Conference Series (2012) 340巻 012062, (査読有) S Mitsuda, K Yoshitomi, T Nakajima, C Kaneko, H Yamazaki, M Kosaka, N Aso, Y Uwatoko, Y Noda, M Matsuura, N Terada, S Wakimoto, M Takeda, K Kakurai:

DIO:10.1088/1742-6596/340/1/012062

(6) Uniaxial-Pressure Control of Magnetic Phase Transitions in a Frustrated Magnet  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.018$ ), Journal of Physical Society of Japan 81(2012) 094710, (査読有) Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda, Keiichi Takahashi, Keisuke Yoshitomi, Kazuya Masuda, Chikafumi Kaneko, Yuki Honma, Satoru Kobayashi, Hideaki Kitazawa, Masashi Kosaka, Naofumi Aso, Yoshiya Uwatoko, Noriki Terada, Shuichi Wakimoto, Masayasu Takeda, Kazuhisa Kakurai:

DIO:10.1143/JPSJ.81.094710

[学会発表](計 10件)

(1) スピン誘導型強誘電体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  における一軸応力中でのスピン・格子結合を經由した強誘電性の探査:板橋卓也、中村天風、玉造博夢、満田節生、中島多朗, 2014年3月27日, 日本物理学会 第69回年次大会(神奈川・東海大)

(2) 幾何学的フラストレーション系  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.00, 0.05$ )の磁性・誘電性

におけるスピン・格子結合を經由した一軸応力効果:玉造博夢、満田節生、中島多朗、金子周史、青木優、板橋卓也、中村天風、保坂翔太、Karel Prokes、Klaus Kiefer, 2014年3月30日, 日本物理学会 第69回年次大会(神奈川・東海大)

(3) フラストレートした磁性体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.035$ )の一軸圧力中放射光 X線回折:中島多朗, 井口雄介, 玉造博夢, 満田節生, 山崎裕一, 中尾裕則, 寺田典樹, 2013年9月25日, 日本物理学会 秋季大会(徳島大)

(4) 2等辺三角格子反強磁性体  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ の磁区成長過程と磁気秩序の一軸圧力変化:保坂翔太, 松本賢太郎, 杉木祐人, 中村嘉基, 田中浩奈, 玉造博夢, 中島多朗, 満田節生, 小林悟, Karel Prokes, 2013年9月25日, 日本物理学会 秋季大会(徳島・徳島大)

(5) マルチフェロイック  $\text{CuFeO}_2$  における多段磁場誘起磁気秩序に固有な誘電緩和の Hybrid-Magnet(28T)を用いた探査:玉造博夢, 金子周史, 堀川哲, 鈴木主翼, 保坂翔太, 中島多朗, 満田節生, 竹端寛治, 高増正, 寺田典樹, 北澤英明, 2013年3月26日, 日本物理学会第68回年次大会(広島・広島大学)

(6) 磁性誘電マルチフェロイック  $\text{CuFeO}_2$ の強誘電相における磁場掃引による分極誘起(その2):玉造博夢、満田節生、中島多朗、金子周史、保坂翔太、竹端寛治、高増正、寺田典樹、北澤英明、Karel Prokes、Slavomir Matas, 2012年9月19日, 日本物理学会 2012年秋季大会(横浜・横浜国立大学)

(7) 磁性誘電マルチフェロイック  $\text{CuFeO}_2$ の強誘電相における磁場掃引による分極誘起:玉造博夢、柴田浩平、白椽大、山崎裕恵、中島多朗、満田節生、竹端寛治、高増正、寺田典樹、北澤英明, 2012年3月24日, 日本物理学会第67回年次大会(関西学院大学)

(8) Mn置換したスピン誘導型強誘電体  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の交差相関物性:満田節生, 中村佑希, 利岡幸信, 玉造博夢, 田中浩奈, 青木優, 金子周史, 中島多朗, 小林悟, 2012年3月24日, 日本物理学会第67回年次大会(関西学院大学)

(9) マルチフェロイック  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  における磁気ピエゾ効果:満田節生、中島多朗、吉富啓祐、金子周史、山崎裕恵、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, 2012年1月7日, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終成果報告会(大阪・大阪大学吹田キャンパス)

(10) Uniaxial-stress enhancement of spin-driven ferroelectric polarization in a multiferroic  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ :S Mitsuda, K Yoshitomi, T Nakajima, C Kaneko, H Yamazaki, M Kosaka, N Aso, Y Uwatoko, Y Noda, M Matsuura, N Terada, S Wakimoto, M Takeda, K Kakurai, 2011年7月21日, 5th EUROPEAN CONFERENCE ON NEUTRON SCATTERING(チェコ共和国(プラハ): Clarion Congress Hotel Prague)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

満田 節生 (MITSUDA SETSUO)  
東京理科大学 理学部 教授  
研究者番号 : 90183962

### (2)研究分担者

中島 多朗 (NAKAJIMA TARO)  
理化学研究所 研究員  
研究者番号 : 30579785

### (3)連携研究者

北澤 英明 (KITAZAWA HIDEAKI)  
物質・材料研究機構 / 量子ビームユニット /  
ユニット長 : 研究者番号 : 00195257

寺田 典樹 (TERADA NORIKI)  
物質・材料研究機構 / 量子ビームユニット/  
主任研究員 : 研究者番号 : 60442993

### (4)研究協力者

Karel Prokes  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien  
und Energie/Department Quantum Phenomena  
in Novel Materials