

氏名（本籍） ^{たま}玉 ^{つくり}造 ^{ひろ}博 ^む夢（千葉県）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1124 号
学位授与の日付 平成 29 年 3 月 18 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Studies on cross-correlated phenomena in
multiferroic CuFeO₂**
**（マルチフェロイック CuFeO₂ における交差
相関現象に関する研究）**

論文審査委員 （主査）教授 満田 節生
教授 本間 芳和 教授 坂田 英明
教授 長嶋 泰之 准教授 西尾 太郎

論文内容の要旨

物質科学において、物理量が非共役な印加外場に対して応答する交差相関はデバイスへの応用・基礎物理の両面から重要な機能物性の一つである。例えば応力印加に対して電気分極が応答する piezo 効果などは古くから知られ、既にセンサー等への実用化もなされている。中でも電場(磁場)による磁化(電気分極)の交差相関応答は電気磁気効果と呼ばれ、次世代型電子デバイス実現やその非自明な発現機構の解明に向けて、近年盛んに研究されている。

電気磁気効果の研究自体は古く、1950 年代まで遡ることができ、その初期段階では自発磁化と自発電気分極が一つの物質で共存するというマルチフェロイック物質が注目された。しかしながら、両強秩序の間に関連がほとんどなく、それらの交差相関は小さなものであったため、大きな研究分野へとは発展しなかった。この電気磁気効果の研究に新たな流れをもたらしたのが、2003 年の木村らによる TbMnO₃ における磁場による電気分極の 90 度フロップ現象の発見である。続く研究によって、それまでのマルチフェロイック物質とは異なり、この系ではサイクロイド型磁気構造そのものが系の空間反転対称性を破って電気分極を誘起しており、それが巨大な電気磁気効果発現の鍵となっていることが判明した。以

来、磁気秩序を強誘電性の起源とする「スピン誘導型強誘電体」は爆発的な研究がなされ、系の反転対称性を破るような複雑な磁気構造が実現しやすい「磁氣的フラストレーション物質」を候補とする指導原理に基づいて、多数のスピン誘導型強誘電体が発見されてきた。その結果、ミクロな分極発現機構に関して理論・実験の両面から理解が進むこととなる。一方で、系の物性は一般にミクロな磁気構造だけではなくセミマクロなドメイン構造にも依存する。スピン誘導型強誘電体では磁気秩序が強誘電分極の起源となることを反映し、必然的に二つの強秩序が共存するドメイン構造が形成され、その構造はミクロな機構に依存して物質ごとに多岐に渡る。ミクロな分極発現機構だけでは説明出来ないドメイン構造由来と考えられる特異な電気磁気効果も数多く報告されており、ミクロな機構の知識に基づいたマルチフェロイック系のドメイン構造の理解や制御が近年の重要な課題となっている。

一方で磁氣的フラストレーション物質は、フラストレーションを解消するために磁気転移と同時に自発的に格子を歪める「スピン・格子結合」を示すことが多く、一部の磁氣的フラストレーション物質は「スピン誘導型強誘電性」と「スピン・格子結合」を兼ね備えている。そのような物質では、スピン・電荷・格子の自由度が絡み合っており、磁気弾性効果(スピンと格子間)やピエゾ効果(電荷と格子間)のような古くから知られた交差相関を超えて、例えば「圧力によって磁気構造を変化させ、それによって電気分極の変化を生じさせる」といった、より多彩な交差相関現象が期待される。しかしながら、これまでの磁氣的フラストレーション物質における交差相関現象の探査の焦点は電気磁気効果に限られ、格子自由度を巻き込んだ新規交差相関現象の探査は十分にはなされてこなかったといえる。

本研究の対象とした磁氣的フラストレーション物質 CuFeO_2 は 1990 年代から三角格子反強磁性体の典型例として、フラストレーションが誘起する多彩な磁気相転移を中心に研究されてきた。2006 年に第一磁場誘起相でのスピン誘導型強誘電性および磁気転移に随伴した自発格子変形が報告されて以来、 CuFeO_2 は強誘電分極の微視的機構や各磁気相における格子の歪み方などを精力的に調べられてきた系であり、「スピン誘導型強誘電性」と「スピン・格子結合」を兼ね備えた物質として、多自由度が絡み合う豊かな交差相関物性の探査において恰好の舞台となっている。学位申請者は、上記のような研究状況を背景として、「ドメイン(壁)構造が反映された交差相関」と「格子自由度を巻き込んだ交差相関」の文脈から、 CuFeO_2 において見出した特異な現象の機構を多角的な実験手法で探査した。以下、本論文の概要を各章の内容を紹介しながら述べる。

第 1 章では交差相関現象、特に電気磁気効果に関しての概要とこれまでの研究の流れを概観しながら、スピン誘導型強誘電性発現の舞台としての磁氣的フラストレーション物質と、フラストレーション系におけるスピン格子結合の典型例を述べる。また本研究の対象

物質である CuFeO_2 の基礎物性を説明する。さらに本論文の構成を述べる。

第2章では、第一磁場誘起相で見出された、強誘電・磁気ドメインの再構成によって実現する交差相関現象の機構解明に関する成果を述べる。この相ではらせん磁気構造が系の反転対称性を破っており、分極方向と一対一に対応したらせんの右巻き・左巻きというヘリシティによって区別されるドメイン構造が形成される。らせん磁気構造が強誘電分極の起源であるため、電気磁気効果は巨大である反面、分極の大きさは小さく、(強誘電)ヘリシティドメイン壁の駆動にとって支配的となるのは磁気的な交換相互作用となる。そのためドメイン壁駆動における抗電場が大きく、低温での電場印加のみでは一度出来上がったドメイン構造を再構成し電気分極を変化させることは出来ないことが知られていた。しかし学位申請者は電場印加の下での磁場掃引によって電気分極が不可逆的に増加していくという特異な現象を見出した。15T 超伝導マグネットを使用した定常磁場中での分極測定と中性子回折実験によってこの現象の機構を探索した結果、不可逆的な分極増加は、電場印加の下での磁場掃引によってヘリシティドメイン壁が動き、ヘリシティドメインの体積分率が変化しているためであることが判明した。さらに学位申請者は、らせん磁気構造の磁気伝搬波数(らせんのピッチに相当する)の磁場変化がヘリシティドメイン壁を可動状態にしていることを実証した。これらの結果は、従来の強磁性体におけるドメイン壁駆動のように、外磁場に引きずられる形で駆動するモデルとは整合しないことを考慮し、学位申請者は「磁場掃引によるらせんピッチの変化がヘリシティドメイン壁近傍のスピンの両側から逆向きの位相変化を要求し、その結果、電場に対する感受性が高まった不安定な状態となり、外電場によって電場方向に対応したドメインに再帰属される」という根本的に異なるモデルを提唱するに至った。この成果は、低温で凍結した強誘電ドメイン壁を、磁場掃引によってドメイン壁を構成するスピンの働きかけることで活性化出来た交差相関と位置づけられるばかりでなく、広義の反強磁性ドメイン壁を「一様電場」で駆動しているという見方が可能である。反強磁性磁気構造と整合する空間変調磁場の必要性から実験的な駆動が困難であった反強磁性ドメイン壁の駆動機構やダイナミクスの探索に対して、本成果は将来的な研究舞台を提供するものである。

第3章はこの系の異方的な格子変形に共役な外場である「一軸圧力」を用いることで、格子自由度に影響を与える交差相関物性の開拓を試みた研究成果を示す。先行研究では、自発的な格子変形を助長する方向への 100MPa という比較的小さな一軸圧力下で帯磁率測定、中性子・X線回折実験などが行われ、磁気フラストレーション解消の効果による磁気転移温度の上昇などの現象が見出されていたものの、スピンハミルトニアンにおける交換相互作用定数の圧力変化等を議論するためには印加圧力の大きさは不足していた。学位申請者はサンプルの形状・サイズを工夫することで 600MPa の一軸圧力印加を達成し、この

問題を解決した。また、600MPa の圧力下で同様の実験が行われた結果、この系ではスピンハミルトニアンにおける交換相互作用定数の圧力変化のみでは実験結果は説明されず、格子歪みによって生ずるスピン格子結合項が必須であることが示された。この結果は、申請者も測定に携わった、非スピン格子系 CoNb_2O_6 では交換相互作用定数の圧力変化のみで磁性の変化が見事に説明されることとは対照的である。さらに申請者は CuFeO_2 に数%の非磁性希釈を行うと「スピン誘導型強誘電性」と「スピン・格子結合」の観点から特徴的な振舞いを示す複数の磁気相が現れることに着目し、複数の非磁性希釈試料を用いた系統的な一軸圧力下物性探索を行った。その結果、既知のらせん磁気強誘電相とは本質的に異なる新奇強誘電磁気相が一軸圧力誘起することが見出され、各希釈濃度における温度・圧力相図が得られた。新奇強誘電磁気相の磁気構造はそれ自身は系の反転対称性を破らない sin 型であると示唆されるにもかかわらず、この相の強誘電性と一対一の対応関係を持つことが明らかとなった。この相における磁気構造と電気分極のミクロな関連機構の特定には至らなかったものの、申請者は反転対称性が磁気構造か結晶構造かのいずれに破られる場合でもこの系のスピン格子結合が重要な役割を担うことを指摘し、既知のスピン誘導型強誘電性のミクロな機構のいずれにも該当しない、新たな磁性と強誘電性の結合の可能性を提示した。

第4章では本研究のまとめと結論を提示する。以上のように本研究は、スピン誘導型強誘電性のミクロな機構やスピン格子結合に関しての既に確立された知見に基づきながら、セミマクロなドメイン構造の変化に由来する交差相関現象の探索や、一軸圧力を用いたさらなる交差相関現象の開拓を行ったものである。マルチフェロイック物質におけるドメイン構造の理解と制御は、電子デバイスへの応用という観点からは微視的機構の理解同等に重要なものであり、本研究で提示された強誘電ヘリシティドメイン壁の駆動機構は他のマルチフェロイック物質においても実現が期待されるものである。また格子変位に共役な一軸圧力を用いることで、この系のスピン格子結合の理解を深化させ、さらには多自由度が絡み合った交差相関現象を見出したことは、特異な交差相関現象を発現しうる新奇物質の創成・開発に一つの方向性を提示するものと考えている。

論文審査の結果の要旨

物質科学において、物理量が非共役な印加外場に対して応答する交差相関はデバイスへの応用・基礎物理の両面から重要な機能物性の一つである。応力印加に対して電気分極が応答するピエゾ効果は古くから知られ応用されている例であるが、近年、磁気秩序を強誘電性の起源とする「スピン誘導型強誘電体」が発見され、マルチフェロイックスと呼ばれる物質群において、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

交差相関現象がマイクロな分極発現機構の視点から盛んに研究されてきている。一方で系の物性はマイクロな機構ばかりでなく、セミマイクロなドメイン構造にも依存する。スピン誘導型強誘電体では必然的に二つの強秩序が共存するドメイン構造（磁区/分域）が形成され、マイクロな分極発現機構だけでは説明出来ないドメイン構造由来と考えられる特異な電気磁気効果も数多く報告されており、マイクロな機構の知識に基づいたドメイン構造の理解や制御も重要な課題である。また、系の反転対称性を破り自発分極を創り出すスピン誘導型強誘電体において不可欠な複雑な磁気構造を実現しやすい磁気フラストレーション物質は、内包するフラストレーションを部分的に解消するために磁気転移にともなって自発格子変形を示す「スピン・格子結合系」であることが多く、多彩な交差相関現象が期待されるが、これまでの磁氣的フラストレーション物質における交差相関現象の探査は電気磁気効果に限られ、格子自由度を巻き込んだ新規交差相関現象の探査は十分にはなされてこなかったといえる。本論文は、このような研究状況を背景として、スピン誘導型マルチフェロイクスの一つであるデラフォサイト型酸化物 CuFeO_2 において多角的な実験手法を駆使して「ドメイン(壁)構造が反映された交差相関」と「格子自由度を巻き込んだ交差相関」について探査したものである。本論文は、本文4章から構成される。

第1章ではマルチフェロイクスにおける交差相関現象、特に電気磁気効果に関しての研究を概観しながら、スピン誘導型強誘電性発現の舞台としての磁気フラストレーション系とスピン格子結合の典型例を述べ、本研究の対象物質である CuFeO_2 の基礎物性を説明している。

第2章では CuFeO_2 におけるドメイン壁構造が反映された交差相関現象の探査について述べられている。第一磁場誘起相におけるマクロな強誘電分極は右巻き・左巻きヘリシティー磁気ドメインのアンバランスから生じ、右巻き・左巻き磁気ドメインを隔てる磁壁(誘電壁)はその抗電場が大きく螺旋磁気相内でそのまま電場を印可しても可動し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論文申請者は発見している。さらに分極の増加量が螺旋磁気構造の伝搬波数 q の磁場変化量と一対一対応していることを、その場合分極測定を伴った中性子回折実験で見いだしている。評価すべきは、15T 強磁場中で磁気基本反射にアクセスする困難な中性子回折実験を、変則的な結晶方位の x 線による緻密な事前設定ならびに高電場中での冷却システム等の詳細な検討を通して実現した点であろう。さらに 15T 強磁場中の分極測定により磁壁(誘電壁)駆動における電場と磁場の役割を明らかにし、「磁場掃引による螺旋ピッチの変化が磁壁近傍のスピンに両側から逆向きの位相変化を要求し、交換相互作用の余剰エネルギーを蓄える電場に対する感受性が高まった不安定な状態が作られ、外電場によって電場方向に対応したドメインに再帰属される」という従来のドメイン壁駆動とは根本的に異なるモデルを提案している。この成果は低温で凍結した強誘電ドメイン壁を、磁場掃引によってドメイン壁を構成するスピんに働きかけることで活性化出来た交差相関と位置づけられるばかりでなく、広義の反強磁性ドメイン壁を、反強磁性磁気構造と整合する空間変調磁場ではない「一様電場」で駆動している点も新規性があると言える。

第3章では、自発格子変形と同程度の格子変形が引き起こされることが放射光 x 線の実験で判明している 1 GPa までの高い一軸応力領域におけるこの系の交差相関物性の探査について述べられている。申請者は $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.018, 0.035, 0.05$) の単結晶試料について自発格子変形と共役な $[1-10]$ 方向の一軸応力中

で、電気分極・誘電率・帯磁率測定および中性子回折測定を行い、各種の物理量の温度・応力変化の対応を丁寧に評価しながら複雑な磁気・誘電相図を確立し、螺旋磁気構造が示す既知の強誘電相とは異なる新しい強誘電相が 150MPa 以上で応力誘起され、それを担っている磁気構造が螺旋磁気構造とは異なり、空間反転対称性を破らない sin 型に近いことを見出している。その機構解明にはさらなる探査が必要であるが、磁気秩序自身が反転対称性を破る主役ではなく介在する役目を担う典型例を得る可能性があり、今後広い逆格子空間を同時に掃引する特性を有するパルス中性子実験までを含めた系統的な探査が望まれる。

第 4 章は本研究のまとめである。

以上のように、本論文は、スピン誘導型強誘電体の一つであり、スピン・格子結合系でもある磁性酸化物 CuFeO_2 をモデル物質として、交差相関応答探査の文脈で、(i) 磁場掃引による反強磁性・強誘電ドメイン壁の駆動機構を解明し、(ii) 螺旋磁気構造が作り出す既知の強誘電相とは異なる新しい強誘電相の 1 軸応力誘起を見出したものであり、交差相関物性において新たな知見を与えることに貢献しており、本論文は学位(博士)論文として十分に価値があるものと認める。