

# CRYOPADによるマルチフェロイックCuFeO<sub>2</sub>の磁気相転移の探査

Investigation of magnetic phase transition of Multiferroic CuFeO<sub>2</sub> by CRYOPAD

利用者 金子 周史<sup>1)</sup>、吉富 啓祐<sup>1)</sup>、中島 多朗<sup>1)</sup>、満田 節生<sup>1)</sup>、寺田 典樹<sup>2)</sup>、  
Chikafumi KANEKO, Keisuke YOSHITOMI, Taro NAKAJIMA, Setsuo MITSUDA, Noriki TERADA

脇本 秀一<sup>3)</sup>、武田 全康<sup>3)</sup>、加倉井 和久<sup>3)</sup>  
Shuichi WAKIMOTO, Masayasu Takeda, Kazuhisa KAKURAI

所属 1)東理大理、2)物材機構、3)日本原子力研究開発機構

キーワード Spin frustration, Multiferroic, CuFeO<sub>2</sub>, Polarimetry under the uniaxial stress

## 1. 目的

CuFeO<sub>2</sub>は磁性を持つFe<sup>3+</sup>が図1のように三角格子をなしc軸方向に積層している三角格子反強磁性体であり、典型的な幾何学的スピ frustrations物質である。近年スピ 誘導型のマルチフェロイック物質として注目されており、図2のようにFeの微量希釈や磁場印加によって強誘電相などの多彩な磁気相が現れることがよく知られている。またこの物質は図3のように磁気秩序形成に伴い三角格子を異方的に歪め、さらに磁場による逐次相転移に伴って格子歪みを解消するスピ 格子系としての側面を持つ。今回の実験では非磁性置換により現れる磁気相の中でも部分無秩序相(OPD相)の詳細な磁気構造と、強誘電磁気相(FE-ICM相)への一軸応力効果について探査するために三次元偏極中性子解析装置(CRYOPAD)を用いて実験を行った。

(a)Oblique Partially Disordered phase(OPD)希釈効果によってのみ実現する磁気相で、図5(a)のようにsin型にスピ の長さが変調するcollinear構造が結晶のc軸方向に対して傾いている構造を持つ。

OPD相に似た磁気相にsin型スピ 配列が傾いていないPartially Disordered phase(PD)がある(図5(c))。この有限温度でのみ形成されるPD相は波数qが温度変化し、スピ が揺らぐことでエントロピーを稼ぎフラストレーションを解消する、スピ フラストレーション物質に典型的な温度中間相である。それに対してOPD相ではqは温度変化せず最低温までその状態が実現する。PD相に比べOPD相は解明されていない点が多い。

### ●Al5%希釈

過去に得た有限温度(9K)での結果と同様にこの相でスピ 配列が最低温(2K)でも斜めに傾いているかどうかを調べた。

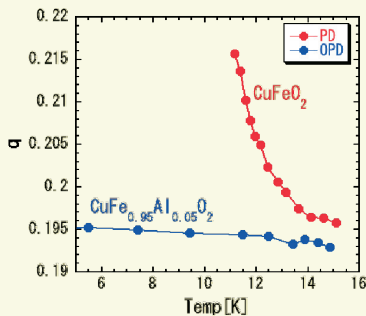


図4 PD相およびOPD相の波数qの温度変化

### (b)FerroElectric - InCommensurate Magnetic phase(FE-ICM)

らせん磁気構造を持ち、らせんの進行方向に自発分極を持つ磁気相(図5(b))。

### ●Ga3.5%希釈

[110]方向の応力によって図6のように[110]方向の自発分極の絶対値が変化する結果を得ていたため、それが磁気構造の変化に由来するものなのかどうかを80[MPa]印加することで調べた。また80[MPa]かけた状態でのらせん構造の温度変化も調べた。

### ●Ga1.8%希釈

この試料では基底状態が4SL相でも、応力をかけることで冷却途中に出現するFE-ICM相が最低温まで残留する(図7)。応力によって誘起される強誘電相と希釈効果によって基底状態となっている強誘電相とで磁気構造に違いがあるのかどうかを調べた。

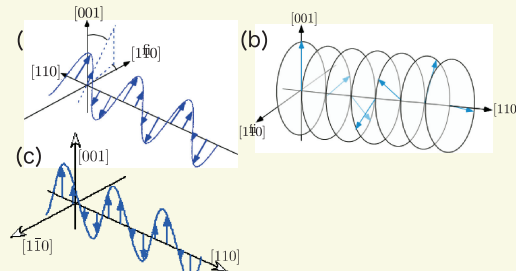


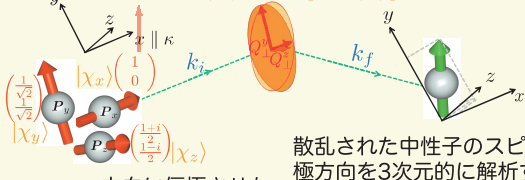
図5 各磁気相のスピ 配列 (a)OPD相 (b)FE-ICM相(c)PD相

## 2. 方法

JRR-3 2GにてTAS-1およびCRYOPADを用いて実験を行った。CRYOPADの動作原理および測定した逆格子点(HHL面)を図8、9に示す。

入射中性子のスピ ール:  $|\chi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$

$$Q_{\perp}(\kappa) = \mathcal{F}[S_{\perp}(r)]$$



x, y, z方向に偏極させた中性子を入射。

図8 CRYOPADの測定原理

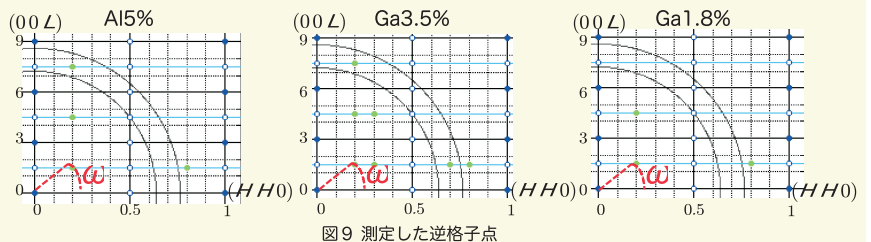


図9 測定した逆格子点

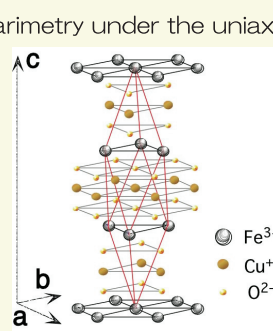


図1 CuFeO<sub>2</sub>の結晶構造

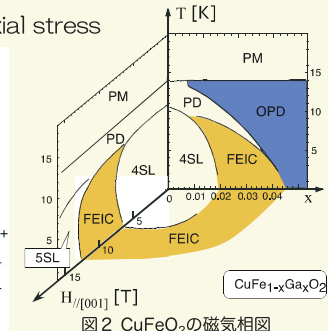


図2 CuFeO<sub>2</sub>の磁気相図

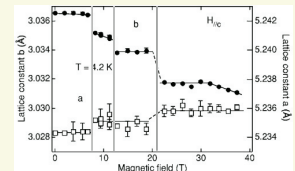


図3 格子定数の磁場依存性

N. Terada et al., PRB 75 224411 (2007).

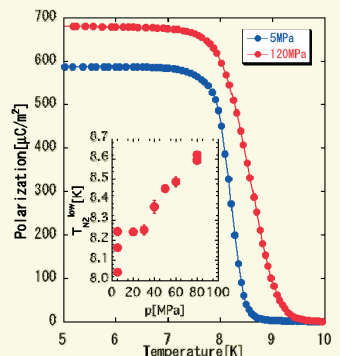


図6 応力による分極値の変化

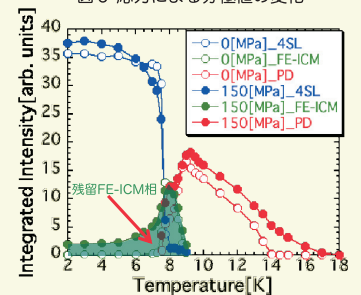


図7 応力によるFE-ICM相の残留

中性子の偏極行列： $P = \begin{pmatrix} P_{x,x} & P_{x,y} & P_{x,z} \\ P_{y,x} & P_{y,y} & P_{y,z} \\ P_{z,x} & P_{z,y} & P_{z,z} \end{pmatrix}$

$$P_{i,j} = \frac{|\langle \chi_j | \sigma \cdot Q_{\perp} | \chi_i \rangle|^2 - |\langle \chi_{-j} | \sigma \cdot Q_{\perp} | \chi_i \rangle|^2}{|\langle \chi_j | \sigma \cdot Q_{\perp} | \chi_i \rangle|^2 + |\langle \chi_{-j} | \sigma \cdot Q_{\perp} | \chi_i \rangle|^2}$$

入射中性子の向きをx、y、zにコントロールして各matrix elementを計算。それらは試料のスピンの配列を反映した値となる。

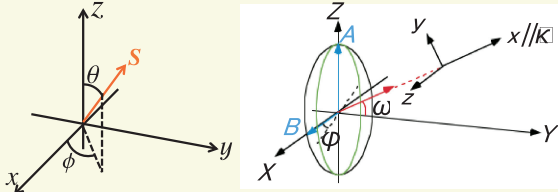


図10 各相での角度の定義

OPDの場合  $P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Psi_-(\omega, \theta, \phi)}{\Gamma(\omega, \theta, \phi)} & \frac{\Gamma(\omega, \theta, \phi)}{\Psi_+(\omega, \theta, \phi)} \\ 0 & \frac{\Psi_+(\omega, \theta, \phi)}{\Gamma(\omega, \theta, \phi)} & -\frac{\Psi_-(\omega, \theta, \phi)}{\Psi_+(\omega, \theta, \phi)} \end{pmatrix}$

$$\Gamma(\omega, \theta, \phi) = \sin \omega \sin^2 \theta \sin(2\phi) - \cos \omega \sin(2\theta) \cos \phi$$

$$\Psi_{\pm}(\omega, \theta, \phi) = \sin^2 \theta (\sin^2 \omega \sin^2 \phi \pm \cos^2 \phi) + \cos^2 \omega \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin(2\omega) \sin(2\theta) \sin \phi$$

傾いていなければ ( $\theta = 0$ ) 4つの要素は全て  $\cos^2 \omega$

FE-ICMの場合

$$P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ \pm \frac{E \cos \phi \cos \omega D_{[110]}(E)}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} & \frac{\Phi_-(E, \omega, \phi)}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} & \frac{-E^2 \sin(2\phi) \sin \omega}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} \\ \pm \frac{E \cos \phi \cos \omega D_{[110]}(E)}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} & \frac{-E^2 \sin(2\phi) \sin \omega}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} & \frac{\Phi_-(E, \omega, \phi)}{\Phi_+(E, \omega, \phi)} \end{pmatrix}$$

$$\Phi_{\pm}(E, \omega, \phi) = \cos^2 \omega + E^2 (\sin^2 \phi \sin^2 \omega \pm \cos^2 \phi)$$

E:楕円率[110]/[001]

$D_{[110]}(E)$ :楕円の右巻き・左巻きの体積分率 (今回は0)

らせん面の回転がなければ ( $\phi = 0$ ) 非対角項は0

### 3. 実験結果

図11にAl5%の実験結果に最小二乗法でfittingをかけた結果を示す。表1には過去の四軸分光器FONDERでの実験結果を示す。

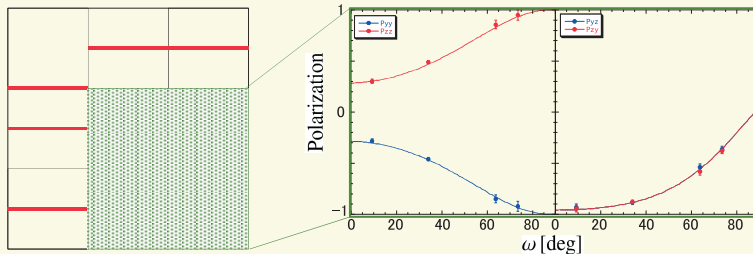


図11 Al5%解析結果

傾き角  $\theta$  [deg] :  $53.300 \pm 0.006$

[001]を軸とした回転  $\phi$  [deg] :  $1.597 \pm 0.003$

表1 FONDERによるOPD相の構造解析  
N. Terada et al., JSPS Vol.74, 1561-1565 (2005).

Al-concentration x	$\theta$ (deg)	$\phi$ (deg)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	R(F)
0.02	$48 \pm 15$	$1 \pm 15$	$1.39 \pm 0.14$	6.78%
<u>0.05</u>	<u><math>51 \pm 11</math></u>	<u><math>-2 \pm 14</math></u>	<u><math>1.52 \pm 0.13</math></u>	<u>6.02%</u>

過去のデータ (9 [K] FONDER) と比較しても同等の結果が得られていると言える。また傾いたsin波構造は最低温 (2 K) にまで実現し続けていることがわかる。

図12にGa3.5%の実験結果に最小二乗法でfittingをかけた結果を示す。図13にはmatrix elementの温度変化、図14には磁気構造への圧力効果を示す。

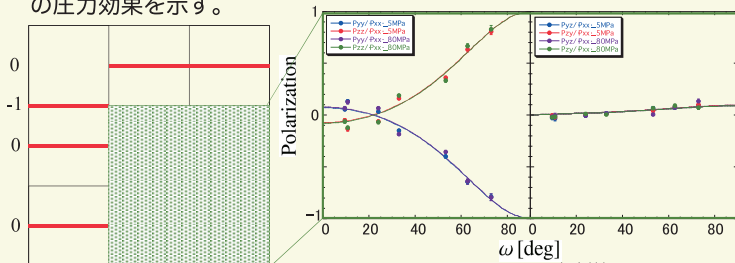


図12 Ga3.5%解析結果

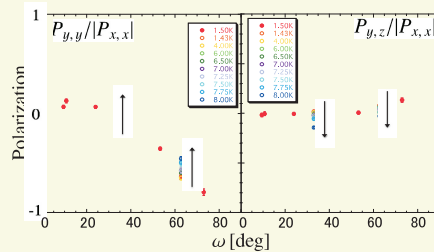


図13 Ga3.5%温度変化

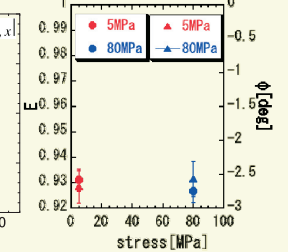


図14 楕円率およびらせん面の回転への応力効果

応力によってらせん構造の楕円率やらせん面の傾きはほぼ変化していないことがわかる。また温度上昇にもなってらせんはより真円から遠ざかり、[001]を軸とする回転は大きくなる。

図15にGa1.8%の実験結果に最小二乗法でfittingをかけた結果を示す。Ga3.5%との比較を表2に示す。

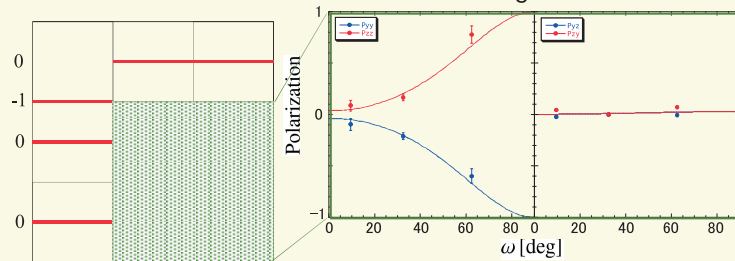


図15 Ga1.8%解析結果

表2 成り立ちの違うFE-ICM相の比較

	楕円率E	[001]を軸とした回転 $\phi$ [deg]
Ga3.5% (80MPa)	$0.927 \pm 0.005$	$-2.576 \pm 0.262$
Ga1.8% (80MPa)	$1.037 \pm 0.021$	$-0.868 \pm 1.148$

応力によって誘起されるFE-ICM相と希釈効果によって基底状態となるFE-ICM相とは楕円の長軸・短軸の関係が逆転していることがわかる。

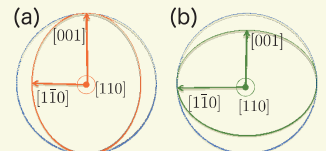


図16 (a)Ga3.5%と(b)1.8%の磁気構造

### 4. まとめ

・磁気構造を四軸回折実験よりも詳細に調べることができた。また傾いたsin波構造が最低温にまで実現し続けることがわかった。この結果からOPD相はエントロピー効果により実現している相ではなく、PD相とはスピンの構造的には似ているがその状態を実現している要因は異なることがわかる。

#### (b)FE-ICM相

・応力によって磁気構造のスピンの向きにはほぼ変化しないことがわかった。このことから分極値への応力効果はらせんの楕円性由来のものではないことがわかる。  
・応力によって誘起するFE-ICM相と基底状態となるFE-ICM相とは図16にあるようにらせん構造の楕円性が異なることがわかった。

CRYOPADでは試料の磁気モーメントの大きさを評価することはできないが、散乱前後の中性子スピン状態を詳細に測定することでスピン配列などの磁気構造を調べることができる。そのため、既知の磁気構造の相対的な変化 (応力変化や温度変化など) を調べるには非常に強力な装置であると言える。