

# スピン誘導型強誘電体 $\text{CuFeO}_2$ における一軸圧力誘起強誘電磁気相の探査 Investigation of Uniaxial Pressure-Induced Ferroelectric Magnetic Phase in Spin-Driven Ferroelectric $\text{CuFeO}_2$

玉造博夢<sup>1,\*</sup>, 内原猛<sup>2</sup>, 満田節生<sup>2</sup>, 石井祐太<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

<sup>2</sup> 東京理科大学, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

<sup>3</sup> 物質・材料研究機構, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Hiromu TAMATSUKURI<sup>1,\*</sup>, Takeru UCHIHARA<sup>2</sup>, Setsuo MITSUDA<sup>2</sup>, and Yuta ISHII<sup>3</sup>

<sup>1</sup>J-PARC, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-195, Japan

<sup>2</sup>Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan

<sup>3</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

## 1 はじめに

三角格子反強磁性体  $\text{CuFeO}_2$  は、内包する幾何学的フラストレーションに起因して、多彩な磁気秩序、磁気相転移に付随した自発格子変形、スピン誘導型強誘電性などの豊かな物性を示す。我々は、 $\text{CuFeO}_2$  の異方的な格子変形に共役な外場となる一軸圧力を用いながら、スピン・格子・電荷が絡み合った多自由度結合物性の開拓を狙った研究を行ってきた。

これまでに我々は、この系の自発格子変形を助長する方向への一軸圧力印加により、この系で知られていられぬ磁気秩序に由来する強誘電分極とは異なる、新規の強誘電分極が発現することを見出してきた。この現象は、 $\sin$  型磁気秩序を持つ磁気相でのみ起こることから、単なる圧電効果ではなく、磁気構造との結合が重要な要素であると考えられる(この新規強誘電磁気相を FE2 相と名付ける)。一方、既知のスピン誘導型強誘電性のモデルに基づく、この系の  $\sin$  型磁気秩序は電気分極を生み出さない。また一軸圧力下での中性子回折実験によって、磁気構造はほとんど変化していない結果を得ており、従って、この現象はスピン誘導型強誘電性の既知のモデルのいずれでも説明出来ないことが判明していた。

そこで本課題では、この一軸圧力誘起強誘電分極の微視的起源を解明することを目的として、一軸圧力下における格子定数の温度変化、および磁性を担う  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの価数・電子状態の一軸圧力変化を探索した。

## 2 実験

特製の一軸圧力カスティックと圧力セルを用いて、共鳴も含めた X 線回折実験を、BL-3A の超伝導マグネットを利用して行なった。 $\text{CuFeO}_2$  は  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを 5% ほど  $\text{Al}^{3+}$  イオンで置換することで、対象の  $\sin$  型磁気構造の相(OPD 相)を最低温まで保持するようになり、また磁気相転移に付随した自発格子変形が抑制されるようになる。この  $\text{CuFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  を用いることで、一軸圧力印加によって OPD 相が強誘電分極

を発現するようになる際に、三角格子がどのように歪むかを探索した。

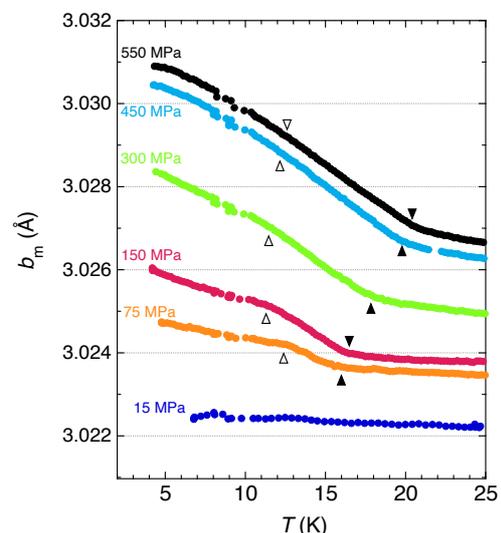


図 1 : 一軸圧力下における格子定数  $b_m$  の温度変化  
文献 [1] より転載。

## 3 結果および考察

図 1(a) に一軸圧力下における格子定数  $b_m$  の温度変化を示す。 $b_m$  は電気分極の発生する方向(hexagonal 基底での [110] 方向) に対応し、一軸圧力は、この系の(本来の)自発格子変形を助長する hexagonal 基底での [1-10] 方向に加えられている。ほぼ 0 圧(15 MPa)では、 $T_N = 14$  K においても  $b_m(T)$  に明瞭な異常は見られない。これは三角格子が歪まずに正三角を保っていることを意味し、先行研究と整合している。一方 75 MPa 以上の一軸圧力下では、OPD 相への転移(▲)に対応して  $b_m(T)$  が顕著に変化し、Al5% ドープによって抑制されていた自発格子変形が、一軸圧力により復活していることが分かった。さらに冷却していくと、FE2 相への転移時(△)にも  $b_m(T)$  は大きく変化した。最低温 4 K まで(030)<sub>m</sub> の超格子反射は観測されなかったため、一軸圧力下における

CuFe<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> の OPD 相・FE2 相では、二等辺三角格子が実現していることが判明した。FE2 相発現のためには、sin 型の磁気構造に加え、最低でも二等辺三角格子へと歪むことも条件の一つであると考えられる。

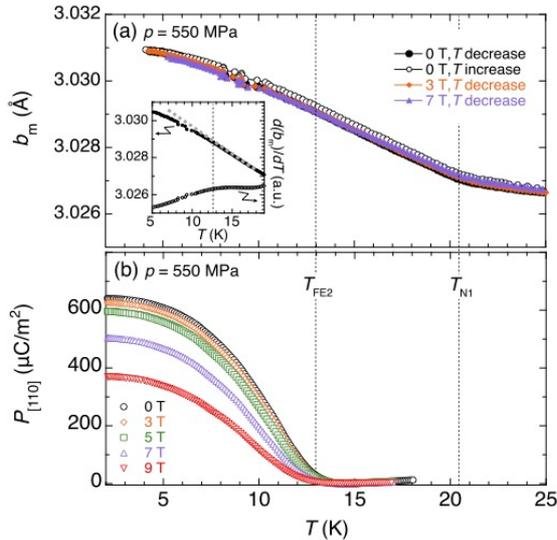


図 2 : 550 MPa の一軸圧力と 9 T までの磁場下における、(a) 格子定数  $b_m$  と (b) 電気分極の温度依存性 [1]。

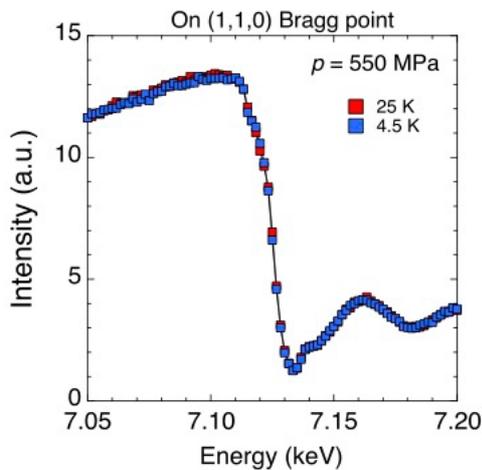


図 3 : Fe K 端近傍の(110)ブラッグ点における散乱強度のエネルギー依存性 [1]。550 MPa の一軸圧力下で、PM 相(25 K)と FE2 相(4.5 K)で測定された。

図 2 に 550 MPa の一軸圧力下における、磁場中での (a)  $b_m(T)$  と、(b) 電気分極の温度変化を示す。一軸圧力で誘起する電気分極は磁場印加により減衰する一方で、 $b_m(T)$  は磁場の影響を受けない。この結果から、本現象は単なる圧電効果によるものではなく、磁気構造との結合が重要な要素であることが裏付けられた。

図 3 に PM 相(25 K)と FE2 相(4.5 K)における、一軸圧力下での共鳴 X 線散乱実験の結果を示す。測定は K 端(1s → 4p)近傍のエネルギーであるが、いわゆる

プリエッジ領域(1s → 3d)に着目しても、FE2 相に特有な、磁性を担う Fe<sup>3+</sup>イオンの価数・電子状態の一軸圧力変化は観測されなかった。この結果から、新規強誘電分極は、電荷移動型強誘電性や電子分極などとも異なっていると考えられる。

#### 4 まとめ

CuFe<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> の一軸圧力下における  $b_m$  の温度変化、およびその磁場変化を探索した。その結果、Al5%ドーピングによって抑制されていた、磁気転移に付随する自発格子変形が復活し、OPD 相・FE2 相ではともに、二等辺三角格子が実現していることが判明した。この二等辺三角格子への歪みは、sin 型の磁気構造に加え、FE2 相発現のための必要条件の一つだと考えられる。

また FE2 相の強誘電磁気分極は磁場印加により減衰する一方で、 $b_m(T)$  は磁場の影響を受けなかった。この結果から、本現象は単なる圧電効果によるものではなく、磁気構造との結合が重要な要素であることが裏付けられた。

一軸圧力下での共鳴 X 線散乱実験を行った結果、磁性を担う Fe<sup>3+</sup>イオンの価数・電子状態の一軸圧力変化は観測されなかった。

本研究から、対象とした新規強誘電分極は、全く新しい発現機構によるスピン誘導型強誘電性である可能性がある。本課題の成果は、日本物理学会 2023 年春季大会および投稿論文[1]として報告した。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K14421 の助成を受けたものです。また実験立案から測定に際し、BL3A 担当の中尾裕則教授に多大なご協力をいただきました。ここに感謝致します。

#### 参考文献

[1] H. Tamatsukuri *et al.*, *Phys. Rev. B* **111**, 134403 (2025).

#### 成果

1. 内原猛 他 日本物理学会 2023 年春季大会 (24aC2-3)
2. H. Tamatsukuri *et al.*, *Phys. Rev. B* **111**, 134403 (2025).

\* hiromu.tamatsukuri@j-parc.jp