デラフォサイト型マルチフェロイック物質 AgFeO_2 の強誘電性と磁気構造

寺田 典樹

(物質・材料研究機構)

Ferroelectricity and Magnetic Structures in Delafossite Multiferroics AgFeO_2

Noriki Terada

National Institute for Materials Science

ABSTRACT

In recent years, interrelation between spin and lattice degrees of freedom in frustrated magnets have been attracting much attention. In such systems, complex magnetic structures stabilized by frustrated exchange interactions between spins break inversion symmetry and induce a ferroelectric polarization. In this study, we have performed dielectric measurements and neutron diffraction experiments on the delafossite AgFeO_2 . The neutron diffraction experiment demonstrated successive magneto-structural phase transitions at $T_{\text{N1}} = 15$ K and $T_{\text{N2}} = 9$ K. The magnetic structure for $9 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$ is a spin-density wave with a temperature dependent incommensurate modulation $\mathbf{k} = (-1, q, 1/2; q \sim 0.384)$. Below 9 K, the magnetic structure turns into elliptical cycloid with the incommensurate propagation vector $\mathbf{k} = (-1/2, q, 1/2; q \sim 0.206)$. Based on the deduced magnetic point-group symmetry $m1'$ of the low temperature polar phase, we conclude that the ferroelectric polarization in AgFeO_2 is perpendicular to the monoclinic b axis and is driven by the inverse Dzyaloshinskii-Moriya effect with two orthogonal components, $\vec{p}_1 \propto \vec{r}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ and $\vec{p}_2 \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$.

Keywords: *frustration, multiferroics, neutron diffraction*

1. 背景

複数の強秩序状態（強磁性（反強磁性）、強誘電性、強弾性）を合わせ持った物質系、マルチフェロイクスに対する研究は、2003年に TbMnO_3 において磁場誘起強誘電分極反転現象が報告されて以来、盛んに行われてきた[1, 2]. 特に、磁性体内のスピンの間にはたらく交換相互作用が競合した（フラストレーション）結果として実現する複雑な磁気秩序と、それによって誘起される強誘電性の発現に関する研究は、実験、理論の両面から盛んに行われてきた. マルチフェロイクスの研究は、強誘電分極の発現機構解明を目的とした基礎研究から、磁場制御電気分極（電場制御磁化）を用いた新しいタイプの大容量メモリへの応用を目指した応用研究の舞台にもなっている. そのため、室温、弱磁場で機能し、大きな強誘電分極を生じる物質の探索が行われている.

デラフォサイト型酸化物 ABO_2 ($A = \text{Cu, Ag etc, B} = \text{Fe, Cr, Ni etc}$) は Fig. 1(a)に示したような三角格子層状構造をもつためフラストレーション系三角格子磁性体のモデル物質として 90 年代から CuFeO_2 を中心として研究されてきた[3, 4, 5]. マルチフェロイクス研究におけるデラフォサイト酸

化物は、2006 年に CuFeO_2 の磁場誘起の強誘電分極が発見されたことを皮切りに[6], 強誘電分極の発現のメカニズムを目的とした研究が多く行われている. CuFeO_2 , $\text{CuFe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_2$ ($X = \text{Al, Ga, Rh}$) [7, 8, 9], CuCrO_2 [10, 11]に代表されるデラフォサイトのマルチフェロイクスは、強誘電相においてプロパースクリュー磁気構造を示すことが知られている[12,13]. この磁気構造は磁気伝播ベクトルと螺旋軸が平行であるため、それまで発見されていたサイクロイド型磁気構造の強誘電分極をよく説明するスピーカーレント理論[14]では説明できなかった. 有馬氏は、スピン軌道相互作用を通じてスピンの向きに依存する $3d$ 軌道と酸素の $2p$ の軌道混成が空間的に変調されるという「 d - p 混成機構」を提唱し、プロパースクリュー構造によって誘起される強誘電分極を説明した[15]. 実験面では、 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ において、偏極中性子回折による電場反転磁気カイラリティーの観測から、磁気カイラリティーが電気分極と密接に関係していることが見出され[16], 軟 X 線共鳴散乱によって、強誘電分極を与える Fe のインコメンシュレート $3d$ 軌道秩序の直接観測が最近報告された[17].

CuFeO_2 の A サイトが磁性に及ぼす効果は、 Cu^{1+}

Fig.1 (a) The delafossite crystal structure of AgFeO_2 with both hexagonal and monoclinic bases. (b) Collinear sinusoidally modulated magnetic structure in ICM1 phase for $9 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$. (c) Cycloidal structure with elliptical modulation in ICM2 phase for $T \leq 9 \text{ K}$. The insets are schematic pictures to explain the relationship between these spin directions and crystal axis. These figures were taken from Ref. [20].

の非磁性と考えられていたため、これまであまり注目されていなかった。ところが、最近の X 線吸収分光測定によって、 CuFeO_2 の Cu サイトに存在する微小スピンの Fe スピンの磁気異方性に大きく影響していることが示唆された[18]。そこで我々は、デラフォサイトマルチフェロイクスに対する A サイトの効果を探索するために、 CuFeO_2 の Cu サイトが Ag に置換された AgFeO_2 に着目した。 AgFeO_2 に関してこれまで、中性子回折実験の報告が 1 件あったが、磁気伝播波数および磁気構造の同定に至っていなかった[19]。本稿では、 AgFeO_2 の強誘電性、中性子回折による磁気構造解析の結果について報告する。尚、本稿で紹介する内容はオリジナル論文（参考文献[20, 21]）からの引用である。

2. 実験内容

最近、物質・材料研究機構の辻本氏が、超高压合成装置を用いた固相反応法による AgFeO_2 の良質な粉末試料の合成に成功したため、試料をご提供いただいた[22]。誘電率、焦電流測定は焼結体を用いて行った。中性子回折実験は ISIS の冷中性子回折装置 WISH[23]、および高分解能中性子回折装置 HRPD を用いて行った。結晶構造解析は HRPD の結果を用いて行い、磁気構造解析は WISH のデータを用いて行った。解析プログラムは FullProf[24]を用いた。

3. 実験結果

3.1. 誘電率、強誘電分極測定

Fig. 2(a)に示したように、帯磁率は 15 K (T_{N1}) において極大、 9 K (T_{N2}) において急激な変化を示す。焦電流法によって強誘電分極の温度変化を測定すると T_{N2} 以下で強誘電分極が出現すること

Fig. 2 (a) Magnetic susceptibility (data taken from Ref. [21]), (b) Electric polarization, (c) real and (d) imaginary parts of the dielectric constant of a powder sample of AgFeO_2 as a function of temperature. The inset in (b) is the poling electric field dependence of the polarization. These data were taken from Ref. [20].

が解った。(Fig. 2(b))分極の大きさは、約 $300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ である。本測定では、粉末焼結試料を用いたため分極方向は平均化されている。仮に単結晶を用いたとした場合分極の大きさは約 $600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と見積もられる。この大きさは、他のデラフォサイト CuFeO_2 や、典型的な螺旋磁気秩序誘起強誘電体 TbMnO_3 などと同程度の値である。Fig. 2(c)に比誘電率の実部の温度変化を示した。 T_{N1} 以下で ϵ' が増大し始め、 T_{N2} での強誘電分極に対応した異常が観測された。Fig. 2(d)に示した比誘電率の虚部（エネルギー損失に対応）にも、 T_{N2} において異常が見られた。 ϵ'' は最低度 2 K まで徐々に減少する振る舞いを見せた。この残存する ϵ'' の原因は、

Fig. 3 Temperature dependence of the hexagonal 110 nuclear diffraction profile of AgFeO_2 . The data were measured on HRPD at increasing temperature. Below $T_{N1} = 15 \text{ K}$, the peak is split into two components indexed as 020 and 111 in the monoclinic cell. These figures were taken from Ref. [21].

Fig. 4 Temperature dependence of the neutron powder diffraction profiles of AgFeO₂. The inset shows the expansions of profiles in low-Q regions in ICM1 and ICM2 phase. The data were taken on heating process on WISH. The horizontal bars denote the experimental resolution at each position. These data were taken from Ref. [20].

後述するように磁気秩序が完全な長距離秩序を形成していないことに対応していると考えられる。

3.2. 中性子回折実験

HRPD (および WISH の後方散乱) のデータでは磁気相転移温度 (T_{N1}) 以下において核散乱ピークの分裂が観測された。(Fig. 3) この結果は T_{N1} の温度において少なくとも室温の菱面体晶空間群 $R\bar{3}m$ から単射晶 $C2/m$ に結晶の対称性が低下していることを示している。そこで, Fig. 1(a)に示したように結晶の単位胞を単射晶に取り直した。

WISH において測定した粉末中性子回折の温度変化を Fig. 4 に示した。(試料は約 1 g の粉末で測定時間は, 各温度約 30 分の測定である。) $T_{N1} = 15$ K 以下の温度において, $\mathbf{k} = (-1, q, 1/2; q \sim 0.389)$ という磁気伝播ベクトルを用いて指数付けされる位置に磁気反射が観測された。この伝播ベクトルは六方晶表記では $(q', q', 3/2; q' \sim 0.195)$ となり, CuFeO₂ の中間温度相と同じである。また, Fig. 4 の挿入図, 及び Fig. 5(b)に示したように, 伝播波数 q は温度変化し, 温度履歴にも依存する。 T_{N1} から T_{N2} までの温度領域を incommensurate (ICM) 1 相と呼ぶことにする。ICM1 相における磁気相関長は 200 ~ 600 Å (約 65 ~ 200 サイトに相当) で, 大きく温度依存する (Fig. 5(c))。

T_{N2} (9 K) 以下の温度 (ICM2 相) において, 新しい磁気伝播ベクトル $\mathbf{k} = (-1/2, q, 1/2; q \sim 0.206)$ (六方晶表記では $(1/4 + q', -1/4 + q', -1; q' \sim 0.103)$) によって指数付けできる位置に磁気反射が観測された。(Fig. 4, Fig. 5(a)) 相転移温度 9 K において, ICM2 相のピークが共存することから, 一次相転移であることが解る。ICM2 相において

Fig. 5 Temperature dependence of (a) the integrated intensity of the magnetic Bragg reflections, (b) the propagation wave numbers, (c) the correlation lengths of $(-1, q, 1/2)$ and $(-1/2, q, 1/2)$. Temperature dependence of (d) the magnetic momentum components, M_{ac} and M_b , and (e) the angle between the spin direction projected into ac-plane and the crystal a axis, ϕ_{ac} . Closed and open symbols denote data measured with heating and cooling process, respectively. These data were taken from Ref. [19].

も, 伝播ベクトルは温度変化し, コメンシュレートな値には最低温度でも到達しなかった。また, 磁気相関長は最低温度でも有限値 ~ 500 Å (165 サイト) であった。

$\mathbf{k} = (-1, q, 1/2)$ によって特徴づけられる ICM1 相において磁気構造解析を行った。Fullprof を用いた Rietveld 解析の結果を Fig. 6(a)に示した。核散乱ピークは単射晶 $C2/m$ でよく説明され, 磁気散乱ピークは正弦波変調された共線的 (コリニア) なスピン密度波 (SDW) で説明された。(Fig. 1(b)) 磁気構造の最適化による R_{Bragg} 因子は 2.51% であった。ICM1 相の磁気構造は, 結晶の点群 ($2/m$) を保存し, 時間反転対称 (インコメンシュレート構造の場合, 並進操作と同等) も別要素として保持している。よって, ICM1 相の磁気点群は反転対称性を持った $2/m1'$ であることが解った。また, Fig. 5(e)に示したように, SDW 構造のスビンの傾き角が, $20^\circ < \phi_{ac} < 50^\circ$ において, 大きく温度変化している。ICM1 相における SDW 構造の傾き角

Fig. 6 Typical results of the magnetic structural refinement for the experimental data measured with WISH at (a) 9.5 K and (b) 5 K. The vertical bars indicate magnetic and nuclear (upper row) Bragg peaks, and the stars indicate the reflection from a small amount impurity contained in the sample. The refined parameters and reliability factors are written in these insets. These data were taken from Ref. [19].

は、CuFeO₂ の中間温度相の $\phi_{ac} \sim 10^\circ$ と大きく異なっており、A サイト (Cu¹⁺ or Ag¹⁺) がスピンの向きを決める磁気異方性に大きく影響していることが解った。

ICM2 相の $\mathbf{k} = (-1/2, q, 1/2)$ によって指数付けされる磁気反射ピークに関しては、Fig. 1(c) に示し、非共線的 (ノンコリニア) なサイクロイド磁気構造でよく説明された。(Fig. 6(b)) このサイクロイド構造は楕円変調されており、長軸が ac 面内の ϕ_{ac} で特徴づけられる方向、短軸が b 軸方向である。モーメントの大きさは 5 K においてそれぞれ、 $M_{ac} = 4.56\mu_B$, $M_b = 3.81\mu_B$ であった。また、5 K において $\phi_{ac} = -14.6(8)^\circ$ 、これは六方晶表記の c 軸にほぼ一致する。このサイクロイド磁気構造は、反転対称性を破るが、 b 軸に垂直な鏡映面は保存される。よって、ICM2 相での磁気点群は極性をもった $m1'$ であり、強誘電分極の発現と一致する。AgFeO₂ の磁気基底状態は $\mathbf{k} = (-1/2, q, 1/2; q \sim 0.206)$ のインコメンシュレートサイクロイド構造であったが、これは CuFeO₂ の $\mathbf{k} = (-1, 1/2, 1/2)$ のコメンシュレートな $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ とは大きく異なっている[25]。このことから、非磁性 A サイトが磁気異方性と交換相互作用に大きく影響を及ぼしていると言える。

4. 強誘電分極の方向に関する議論

ここで、サイクロイド磁気構造が実現している ICM2 相における強誘電分極 $\mathbf{P}$ の方向について、磁気対称性と最近の理論研究から考察する。磁気点群 $m1'$ は $\mathbf{P}$ を b 軸に垂直な鏡映面内に制限する。よく知られている逆 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 効果[26]、およびスピncerレント理論[14]

AgFeO₂ (ICM2 phase)

Fig. 7 (left) Illustration of two spins in the cycloidal structure with two oxygen atoms in AgFeO₂. (right) Directions of two possible electric dipole moments in the ac plane, $\vec{p}_1 \propto \vec{r}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ and $\vec{p}_2 \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$. x, y and z is (anti)parallel to $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$, parallel to b and perpendicular to them, respectively. This figure was taken from Ref. [19].

$$\vec{p} \propto \vec{r}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) (\equiv \vec{p}_1) \quad (1)$$

を適応すると、 $\mathbf{P}$ は $\vec{r}_{ij}$ と $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ の両方に垂直となる。この方向は Fig. 7 に示したように、六方晶 c 軸に非常に近い方向である。しかしながら、対称性からは $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ に平行な成分、即ち

$$\vec{p}_2 \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad (2)$$

が、新たに加わる。これは、 $C2/m1'$ のすべての対称操作において $\vec{p}_2 \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ が不変であることから要請される。Kaplan と Mahanti は、 $\vec{r}_{ij}$ を含む鏡映面、もしくは $\vec{r}_{ij}$ に垂直な 2 回回転対称軸が存在しない場合、磁気構造がサイクロイドであってもプロパースクリューであっても $\vec{p}_2$ が存在することを示した[27]。ここで注意しておきたいことは、我々の議論も Kaplan らの論文も、“ $\vec{r}_{ij}$ を含む鏡映面か $\vec{r}_{ij}$ に垂直な 2 回回転対称軸が存在しない場合”に限っていることである。例えば、空間群 $P6mm$ をもつ斜方晶ペロブスカイトには $\vec{p}_2$ は存在しない。

式(1), (2)を見て解るように、 $\vec{p}_1$ と $\vec{p}_2$ は互いに垂直である (Fig. 7) から、AgFeO₂ の $\mathbf{P}$ はよく知られた理論には従わない。強誘電分極発現のメカニズム自身は逆 DM 効果であるが、その方向は $\vec{p}_1 + \vec{p}_2$ によって与えられる方向で決まる。また、冒頭で言及した別の「 d - p 混成機構」でも、 b 軸に垂直な $\mathbf{P}$ を説明することができる。最後に、他のデラフォサイトマルチフェロイクス ABO_2 ($A = \text{Cu, Ag, B} = \text{Fe, Cr}$) においても、磁気構造が 3 回回転対称と反転対称を破る場合は、 $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ に平行な $\vec{p}_2$ が出現すると考えられる。

5. 結論

デラフォサイト AgFeO₂ において、 $T_{N2} = 9$ K 以下の温度で $P \sim 300 \mu\text{C/m}^2$ の強誘電分極が観測された。この強誘電分極は、インコメンシュレート

な $k = (-1/2, q, 1/2)$ をもった楕円変調サイクロイド磁気構造 (極性磁気点群 $m1'$) に関連している. $9\text{ K} \leq T \leq 15\text{ K}$ では, $k = (-1, q, 1/2)$ をもつインコメンシュレート SDW 構造 (非極性磁気点群 $2/m1'$) が実現している. AgFeO_2 のサイクロイド基底状態は CuFeO_2 のコリニア基底状態と大きく異なっており, デラフォサイト化合物において非磁性 A サイトが大きく磁性に影響を及ぼしていることが明らかになった. また, サイクロイド磁気構造によって誘起された強誘電分極は, 直交する 2 つの成分 $\vec{p}_1 \propto \vec{r}_j \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ と $\vec{p}_2 \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$ によって表される逆 DM 効果で発現すると理解できる.

本稿で紹介した研究は, Rutherford Appleton Laboratory ISIS の Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Kevin Knight, 物質・材料研究機構の辻本吉廣, 鈴木博之, 北澤英明, オックスフォード大学の Paolo Radaelli との共同研究です. (敬称略) この場を借りて感謝申し上げます. Fig. 1 の結晶構造, 磁気構造の図は, 門馬氏によって開発されたソフトウェア VESTA [28] を用いて作成した. また, 本研究は JSPS の「頭脳循環を活性化する若手研究者海外派遣プログラム」および「海外特別研究員制度」の支援を受けて行われました.

参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* 426, 55 (2003).
- [2] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* 6, 13 (2007).
- [3] M. Mekata, N. Yaguchi, T. Takagi, T. Sugino, S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Hosoi and T. Shinjo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 4474 (1993).
- [4] S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa and H. A. Katori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 3513 (2000).
- [5] O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. M. Paul and A. Hoser, *Phys. Rev. B* 62, 8983 (2000).
- [6] T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* 73, 220401(R) (2006).
- [7] S. Kanetsuki, S. Mitsuda, T. Nakajima, D. Anazawa, H. A. Katori, and K. Prokes, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 145244 (2007).
- [8] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. Shiomi, S. Iguchi, Y. Onose and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 75, 100403(R) (2007).
- [9] N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, H. Kitazawa, K. Kaneko and N. Metoki, *Phys. Rev. B* 78, 014101 (2008).
- [10] S. Seki, Y. Onose and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 101, 067204 (2008).
- [11] K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi and T. Kimura, *Phys. Rev. B* 78, 140401(R) (2008).
- [12] 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 *Phys. Rev. B* 79, 214423 (2009).
- [13] M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 124703 (2009).
- [14] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* 95, 057205 (2005).
- [15] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 073702 (2007).
- [16] T. Nakajima, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, K. Tanaka, K. Fujii, N. Terada, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota, *Phys. Rev. B* 77, 052401 (2008).
- [17] Y. Tanaka, N. Terada, T. Nakajima, T. Kojima, Y. Takata, S. Mitsuda, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* 109, 127205 (2012).
- [18] M. Malvestuto, F. Bondino, E. Magnano, T. T. A. Lummen, P. H. M. van Loosdrecht and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* 83, 134422 (2011).
- [19] A. Vasiliev, O. Volkova, I. Presniakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps. R. Klingeler, B. Büchner, M. B. Stone and A. Zheludev, *J. Phys. Condens. Matter* 22, 016007 (2009).
- [20] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, *Phys. Rev. Lett.* 109, 097203 (2012).
- [21] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, *EPJ Web of Conferences* 40, 15008 (2012).
- [22] Y. Tsujimoto et. al, unpublished.
- [23] L. C. Chapon, P. Manuel, P. G. Radaelli, C. Benson, L. Perrott, S. Ansell, N. J. Rhodes, D. Raspino, D. Duxbury, E. Spill and J. Norris, *Neutron News* 22, 22 (2011).
- [24] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 192, 55 (1993).
- [25] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, J. W. Lynn and T. Kimura, *Phys. Rev. B* 73, 220404(R) (2006).
- [26] I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* 73, 094434 (2006).
- [27] T. A. Kaplan and D. Mahanti, *Phys. Rev. B* 83, 174432 (2011).
- [28] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 41, 653 (2008).