

## マルチフェロイック物質におけるスピン・ネマティック相互作用の観測

### 1. 発表者：

左右田稔（東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 助教）

松本正茂（静岡大学理学部 教授）

Martin Månsson（Paul Scherrer Institute／スイス連邦工科大学ローザンヌ校 研究員）

河村聖子（大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設（J-PARC/MLF）研究員）

中島健次（大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設（J-PARC/MLF）研究員）

椎名亮輔（新潟大学工学部機能材料工学科材料物性工学 准教授）

益田隆嗣（東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 准教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆スピン・ネマティック相互作用を実験的に初めて観測しました。
- ◆磁気的な測定手法によりマルチフェロイック物質の誘電エネルギーを決定しました。
- ◆スピン・ネマティック相互作用定数をマルチフェロイックデバイスの性能示数として提案しました。

### 3. 発表概要：

スピンと電気分極（注1）が同時に秩序化するマルチフェロイック物質（注2）は、電場によってスピンが直接制御可能な新しいデバイス材料として注目を集めています。これまで多くの物質では、複雑な磁気構造におけるスピン相関（注3）と電気分極との関係に注目が集まってきましたが、分極間相互作用と磁気相互作用（注4）の関係は明らかにされてきませんでした。その中で  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ （Ba：バリウム、Co：コバルト、Ge：ゲルマニウム、O：酸素）は、電気分極がスピン演算子の対称2次テンソル（いわゆるスピン・ネマティック演算子、注5）というシンプルな形で表される珍しい物質として、また、分極間相互作用と磁気相互作用の関係を解明できる物質として着目されていました。

今回、東京大学物性研究所の益田隆嗣准教授らの研究グループは、静岡大学、スイスの Paul Scherrer（ポール・シェラー）研究所、大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設（J-PARC/MLF）、新潟大学と共同で、中性子磁気散乱（注6）と磁化測定を行うことにより、スピン・ネマティック相互作用の存在を、初めて観測することに成功しました。さらに、中性子磁気スペクトルの解析（注7）により、電気分極の誘電エネルギーを決定するという新しい試みが行われました。誘電エネルギーの大きさも示すスピン・ネマティック相互作用定数は、電場によるスピンの制御のしやすさを表しているため、マルチフェロイックデバイスの性能示数であることが提案されました。

### 4. 発表内容：

#### ①研究背景

磁性と誘電性が同時に秩序化する現象はマルチフェロイックと呼ばれ、2003年に  $\text{TbMnO}_3$ （Tb：テルビウム、Mn：マンガン、O：酸素）が発見されて以降、基礎と応用の両面から大きな注目を集めてきました。理論的には、ミクロな電子状態をスピン・軌道相互作用と物質の

対称性を取り入れて考慮することにより、スピンの構造と電気分極の構造の関係についてのモデルが提唱されてきました。実験面では、数多くのモデル物質で、複雑なスピン構造と電気分極の関係について研究がなされてきました。しかしながら、分極間相互作用と磁気相互作用の間にどのような関係があるかについては明らかにされてきていませんでした。その中で、最近注目されている二次元反強磁性体  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  は、電気分極がスピン演算子の対称二次テンソル（いわゆるスピン・ネマティック演算子）で表され、磁性と誘電性の関係が非常にシンプルであることが特徴です。図 1(a)に示されるように、 $\text{Co}^{2+}$ イオンの周囲には  $\text{O}^{2-}$ イオンが四面体配位しており、反転中心が存在せず、電気分極とスピン・ネマティック演算子は等価になります。したがって、分極間相互作用をスピン・ネマティック相互作用と結びつけることができ、またこれらは全てスピン演算子により表すこともできますので、磁性と誘電性の両方を、簡単な形でスピン・ハミルトニアンにより記述することが可能になります。また、この物質では、 $\text{Co}^{2+}$ の磁気異方性の主要項は容易面型の単イオン異方性  $D(S^z)^2$  で表されますが、容易面内の向きは決定されないことも、特徴の一つです。

## ②研究内容

東京大学物性研究所の益田研究室を中心としたグループは、まず、結晶の対称性を考察し、面内の異方性を決める主要項は、 $O_{XY}$  のスピン・ネマティック相互作用項であることを見出しました。たとえば、図 1(b)のように  $O_{XY}$  相関が反強磁性な場合には、磁気異方性は[100]方向となり、電気分極は反強誘電的となります。このことは、磁気異方性の測定はスピン・ネマティック相関の測定と等価であり、さらに異方性エネルギーの測定によりスピン・ネマティック相互作用定数と誘電エネルギーの測定が可能になることを意味します。そこで次に、中性子非弾性散乱実験による磁気スペクトルの収集と、SQUID 磁束計による磁化率曲線の測定を行いました。図 1(a)の磁気スペクトルに示されるように、 $Q=(1,0,0)$ から反強磁性スピン波が立ち上がる様子が観測されます。 $Q=(1,0,0)$ 近傍を拡大すると、図 2(b)のように、0.1 meV（ミリ電子ボルト）程度の明瞭な異方性ギャップが観測されました。このスペクトルを、スピン・ネマティック相互作用を入れたスピン・ハミルトニアンで解析すると、図内の白線のように実験結果がよく説明されました。このことから、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ においてスピン・ネマティック相互作用が存在していることが明らかになりました。スピン・ネマティック相互作用定数の大きさは  $0.198\mu\text{eV}$ （マイクロ電子ボルト）と見積もられました。このエネルギーは、誘電エネルギーでもあります。

ab 面内のさまざまな方向に磁場を加えた場合の磁化率を表した図 3(a)では、磁場を加えた方向が[110]及び[1-10]方向である場合に、スピントロップ転移による磁化率の増大が  $H=3000\text{ Oe}$ （エルステッド）近傍で観測されています。この4回対称な振る舞いは、磁気異方性項として  $O_{XY}$  相互作用項を用いることにより説明されます。また[110]と[1-10]で転移が観測されたことから、相関は反強ネマティック的であることが導かれます。さらに、中性子スペクトルから得られた相互作用定数を用いて磁化曲線を計算すると、図 3(b)のようになり、実験結果を再現することが分かります。以上のように、中性子散乱と磁化率測定を行うことにより、スピン・ネマティック相互作用が存在することが明らかにされ、ネマティックエネルギーと誘電エネルギーを見積もることができました。

## ③社会的意義・今後の予定

マルチフェロイック物質は、電場を用いてスピンを制御できるため、新しいデバイス材料として期待されています。実用化のためには、小さな電場でスピンを制御できる必要があります。誘電エネルギーが小さいマルチフェロイック材料の探索が必要です。今回の研究により、磁性イオンの局所的な対称性に反転中心がなく、かつ結晶の対称性が高い物質では、電気分極がスピン・

ネマティック演算子と等価であり、磁気異方性の主要項がスピン・ネマティック相互作用になることが明らかにされました。この場合、誘電エネルギーと磁気異方性エネルギーは等価であるため、小さな磁気異方性の物質では、小さい電場でスピンを制御できることを意味します。つまり、スピン・ネマティック相互作用を起源とする磁気異方性は、マルチフェロイックデバイス実用化のための性能示数となっていることが分かります。今後、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ を用いて電場によるスピン制御の実験や、小さな磁気異方性を有するマルチフェロイック物質の探索などを行っていくことが重要です。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Physical Review Letters」3月28日号（プリント版）掲載予定

論文タイトル：Spin nematic interaction in multiferroic compound  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$

著者：Minoru Soda, Masashige Matsumoto, Martin Månsson, Seiko Ohira-Kawamura, Kenji Nakajima Ryosuke Shiina, and Takatsugu Masuda\*

## 6. 注意事項：

特になし（2014年3月26日、Physical Review Letters（オンライン）に掲載予定）

## 7. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所 准教授 益田隆嗣

電話番号 04-7136-3415

電子メール masuda@issp.u-tokyo.ac.jp

## 8. 用語解説：

（注1）電気分極

プラスとマイナスの電荷の分布が偏ることにより生じる電氣的な分極のこと。

（注2）マルチフェロイック物質

磁気秩序と電気分極秩序が同時に現れる物質のこと。電場によるスピンのコントロールや磁場による分極のコントロールが可能のため新しいデバイス材料として期待されている。

（注3）スピン相関

異なる磁性イオン上に存在するスピン間の幾何学的な関係のこと。

（注4）分極間相互作用と磁気相互作用

電気分極の間にはたらく相互作用を分極間相互作用とよぶ。一方、スピンやスピン・ネマティック演算子などの磁気演算子の間にはたらく相互作用を磁気相互作用とよぶ。

（注5）スピン・ネマティック演算子

磁気演算子の一種。液晶の棒状分子のように、 $180^\circ$ 回転させると元の状態に戻るという性質がある。 $O_{XY} = S^X S^Y + S^Y S^X$ ,  $O_2^2 = (S^X)^2 - (S^Y)^2$ などのように、スピン演算子の対称二次テンソルで表現される。

（注6）中性子磁気散乱

中性子の持つスピンを利用して、物質の磁気状態を探索する実験方法のこと。物性研究所附属中性子科学研究施設では、日本原子力研究開発機構所有の研究用原子炉 JRR3 に数多くの中性子実験装置を所有し全国共同利用に提供している。しかし、東日本大震災以降 JRR3 は停止している（2014年3月現在）。中性子を利用した物性科学の進展のためには、速やかな再稼働が期待されている。

（注7）中性子磁気スペクトルの解析

物質中のスピンのマイクロな運動を解明するために、中性子散乱実験により得られた4次元空間（エネルギー+3次元波数空間）上のデータを解析すること。

9. 添付資料：

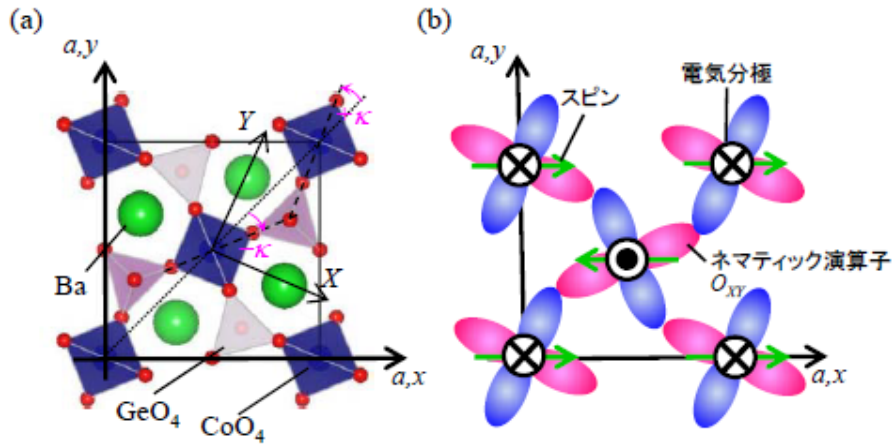


図1 (a)  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造 (b) スピン、電気分極、スピン・ネマティック演算子の構造

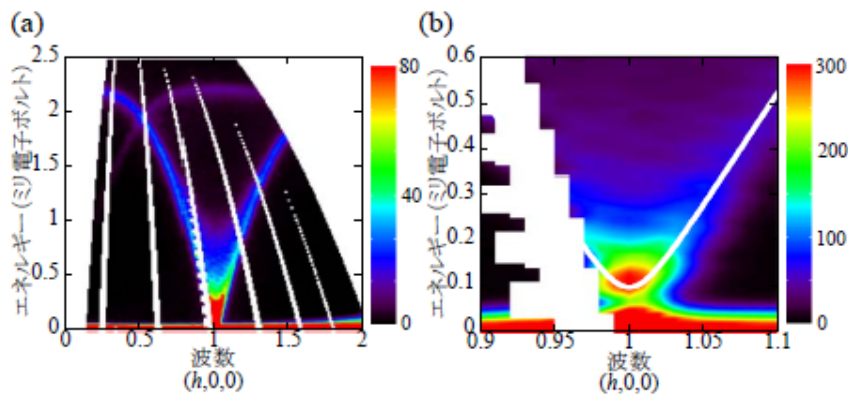


図2 (a)  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の中性子磁気スペクトル (b) 中性子スペクトルの(1, 0, 0)近傍を拡大したもの。

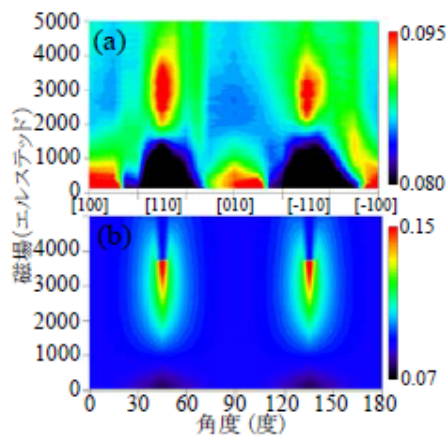


図3 (a) 結晶ab面内の様々な方向に磁場を印加した場合の磁化率。横軸が磁場方向、縦軸が磁場の大きさ (b) 磁化率の計算結果。