

2019年3月

マルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) の中性子散乱研究

物質系専攻 47-176044 長谷川舜介

指導教員：益田隆嗣 (准教授)

キーワード：磁性、マルチフェロイクス、中性子散乱、スピン軌道相互作用

【研究背景】

スピン軌道相互作用によるスピンと軌道自由度の結合は、量子物質における非自明な現象において重要な役割を果たしている。なかでも物質の磁性と誘電性に交差相関を持つマルチフェロイクスの研究は 2003 年の TbMnO_3 におけるスピン誘起の巨大な電気磁気効果の発見 [1] 以降、急速に発展した。ここ十数年では複雑な磁気構造と電気分極の関係について調べられてきた。近年では電磁波により誘起される電場誘起マグノン(エレクトロマグノン) [2] やマグノン-フォノン相互作用 [3] といった軌道や格子と混成した磁気励起の研究も行われるようになってきた。

スピン誘起マルチフェロイクスの起源の一つ、スピン依存 d - p 軌道混成機構 [4] では、磁性イオンの d 軌道と配位子の p 軌道の混成を、スピン軌道相互作用を考慮することで、電気分極とスピンの関係が $\mathbf{P} = A \sum_i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i$ のように表現される。ここで、 A は軌道積分を含む定数、 \mathbf{e}_i は磁性イオンから配位子への単位ベクトルである。単一サイトのスピンの方向により電気分極は変化するため、スピンの方向を決める磁気異方性は重要な役割を果たす。本研究の対象物質である $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) もスピン依存 d - p 軌道混成機構由来の電気分極を生じる [5]。

$\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ の磁気構造 [6,7] は、強い容易面型の異方性によりスピンは ab 面内を向き、面内で反強磁性なコリニア構造をとる。 c 軸方向の相関は、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は強磁性、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ は反強磁性である。 ab 面内のスピンの向きを決める磁気異方性は $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ では、電気分極と等価なスピン四極子(スピンネマティック演算子)の相互作用であることが報告された [8]。一方で、 $S = 5/2$ で軌道角運動量が消失した $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ における先行研究 [7,9] では容易面内の磁気異方性を決めるには至っていない。しかし、磁場を [110] 方向に印加した際のスピントップ転移の観測 [7] により小さい磁気異方性が存在することは確かめられており、対称性からスピンネマティック相互作用がその起源を担っていることが予想される。磁気異方性の温度変化は副格子磁化のべきでスケールされることが一般に知られているが、電気分極と関連するマルチフェロイック物質においても成り立つかは自明ではない。本研究では $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ に対して磁化率測定と、超高エネルギー分解能非弾性中性子散乱によって磁気異方性を観測し、その温度変化を測定した。

【実験】

$\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ の単結晶試料はフローティングゾーン法にて作製した。磁化測定は市販の SQUID 磁束計を用いて行われた。 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の非弾性中性子散乱実験は J-PARC MLF (日本) のダイナミクス解析装置 DNA を用いて、 $4 \mu\text{eV}$ の超高エネルギー分解能で測定した。希釈冷凍機を用いて最低温度 0.05 K まで到達し、0.9 K、1.8 K、2.5 K で測定した。

【結果・考察】

図1に磁気感受率 dM/dH の ab 面内の磁場印加方向の角度依存性を示す。 $H // [110]$ 、 $[\bar{1}10]$ における 0.06 T 程度の磁気感受率の増大はスピントロップ転移の存在を示す。また磁気感受率は4回対称性を持つ。これらの結果は $Ba_2CoGe_2O_7$ の先行研究 [8] と一致し、基底状態におけるスピンの向きが $[100]$ であること、磁気異方性がスピネマティック相互作用であることを意味する。

図2に $Ba_2MnGe_2O_7$ の $T = 0.05$ K での非弾性中性子散乱スペクトルを示す。先行研究 [7,9] 同様、0.6 meV 以下のエネルギー領域において 0.55 meV 程度のエネルギーバンドを持つ分散型の磁気励起と $110 \mu\text{eV}$ のギャップが観測された。本実験では $36 \mu\text{eV}$ のギャップを新たに観測した。これらの磁気励起を線形スピン波近似にて解析した。ハミルトニアンは、面内・面間の最近接相互作用(第1項)、容易面型の単イオン異方性(第2項)に、新たにスピネマティック相互作用(第3項)を含めた、次のものである。

$$\mathcal{H} = J_{ij} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 + J_p^{\text{eff}} \sum_{i,j} O_i^{XY} \cdot O_j^{XY}$$

計算で得たスピン波の分散が図2中の白線であり、実験結果をよく再現する。詳細な解析により(1) 高エネルギー側のモード(T_2 モード)は c 軸方向へのスピンの横揺らぎモードであり、容易面型の単イオン異方性を起源とすること、(2) 低エネルギー側のモード(T_1 モード)は ab 面内の横揺らぎモードであり、スピネマティック相互作用を起源とすること、が明らかとなった。

スピン波近似から計算される磁気異方性ギャップの温度依存性は T_2 モードが副格子磁化に比例し、 T_1 モードは副格子磁化の2乗に比例する。実験では図3のように T_2 モードの磁気異方性ギャップは副格子磁化を表す中性子回折強度の平方根に比例する。一方で、 T_1 モードの磁気異方性ギャップと ab 面内に磁場をかけたときに生じるスピントロップ磁場は図4のように副格子磁化の2乗ではなく、電気分極 [5]

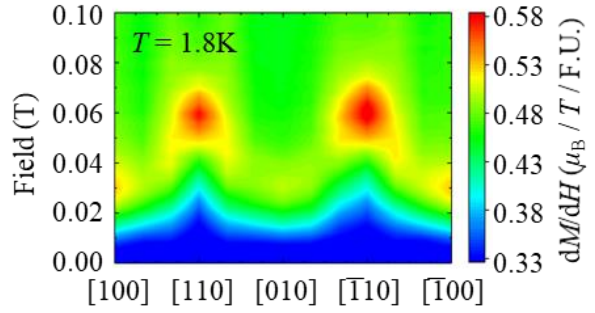


図1. $T = 1.8$ Kにおける磁気感受率 dM/dH の ab 面内の磁場印加方向の角度依存性。

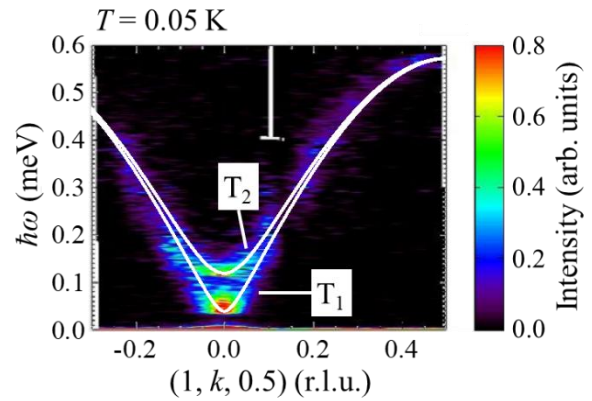


図2. $T = 0.05$ K で得られた $Ba_2MnGe_2O_7$ の非弾性中性子散乱スペクトルと線形スピン波解析によって得た分散(白線)。

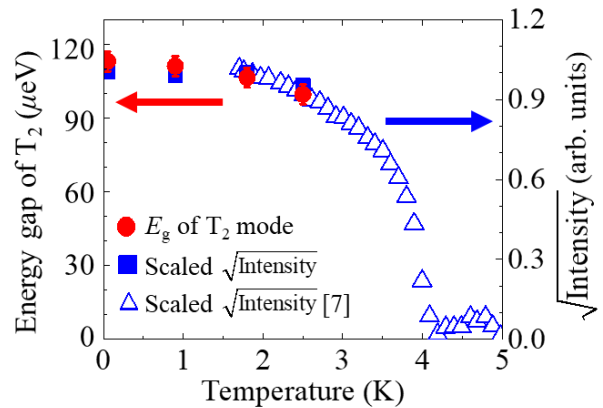


図3. $Ba_2MnGe_2O_7$ の T_2 モードの異方性ギャップ(E_g)、先行研究 [7] と本研究で測定した中性子回折強度の平方根。

に比例する。これはスピネマティック相互作用が電気分極間相互作用であることに由来し、磁気異方性ギャップの温度依存性は電気分極とスピンを関係づける係数に含まれる軌道積分の温度変化を反映していることを意味する。すなわち $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の磁気励起は軌道と強く混成している。

【結論】

$\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の非弾性中性子散乱を行った。磁気励起解析により、磁気異方性がスピネマティック相互作用によるものであることを明らかにした。さらに磁気異方性の温度変化の解析から、磁気励起が軌道と強く混成していることを明らかにした。

【参考文献】

- [1] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55(2003)
- [2] S. H. Chun *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 027202 (2018)
- [3] S. L. Holm *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 134304 (2018)
- [4] T. H. Arima., J. Phys. Soc. Japan **76**, 073702 (2007)
- [5] H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 174106 (2010)
- [6] A. Zheludev *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 024428 (2003)
- [7] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 100402(R) (2010)
- [8] M. Soda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 127205 (2014)
- [9] Y. Iguchi *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 064416 (2018)

【論文】

Shohei Hayashida, Shinichiro Asai, Daiki Kato, Shunsuke Hasegawa, Maxim Avdeev, Huibo Cao, Takatsugu Masuda, Physical Review B **98**, 224405 (2018).

【発表】

- ・長谷川舜介、林田翔平、Romain Sibille、益田隆嗣 「マルチフェロイクスにおける磁気モーメントの特異な電場・温度依存性」 中性子科学会第18回年会(茨城県) ポスター賞受賞
- ・Shunsuke Hasegawa, Shohei Hayashida, Masato Matsuura, Takatsugu Masuda, “Magnetic anisotropy on Multiferroics $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ ” The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, Kashiwa, Nov. 2017.
- ・Shunsuke Hasegawa, Shohei Hayashida, Masato Matsuura, Takatsugu Masuda, “Magnetic anisotropy on Multiferroics $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ ” The 16th Korea-Japan meeting on Neutron Science, Kashiwa, Jan. 2018.

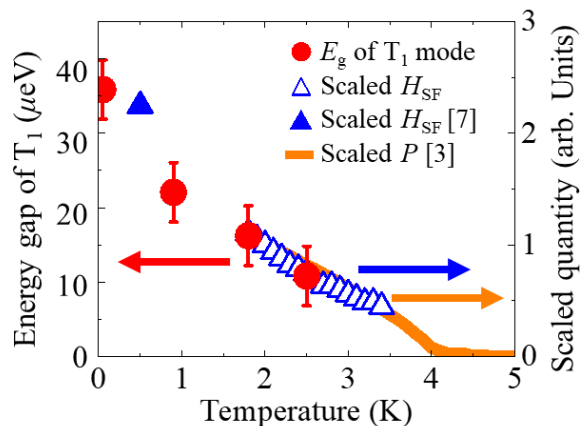


図 4. $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の T_1 モードの異方性ギャップ(E_g)、スピフロップ磁場(H_{SF})と電気分極(P)。 H_{SF} 、 P は 1.8K でスケールした。