

# 博士論文 (要約)

空間反転対称性の破れた局在反強的らせん磁性体に関する研究

(Study on insulating antiferroic helimagnets without inversion symmetry)

荒木 勇介

## 背景と目的

空間反転対称性の破れは現代の物性物理に欠かせない概念の一つである。特に磁性体における空間反転対称性の破れは、磁性と結合することで多様な物理を引き起こす。その一つとして Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用と呼ばれる磁気相互作用が挙げられる[1, 2]。この相互作用により、らせんをはじめ、磁気ソリトン、磁気スキルミオンといったトポロジカルな性質を有する非共線・非共面的な磁気構造が発現することがある。従来このような磁気構造は主に強磁性体を舞台にして研究が進められてきたが、近年反強磁性体中でも特異な磁気構造を実現しようという潮流がある[3]。本研究では反強磁性に基づいたらせん磁性体全般を反強的らせん磁性体と呼称することとする。

このような磁気秩序はしばしば物質の電気的性質と結合する。絶縁体では、2003 年のらせん磁性体  $\text{TbMnO}_3$  における巨大な電気磁気効果[4]の発見を皮切りに、複数の強制的秩序を併せ持つマルチフェロイクスという物質群が注目された。マルチフェロイクスでは電気磁気結合を介することで例えば外部電場によるジュール熱の発生しない磁気構造の制御が可能であり、特にらせんなどの非共線的・非共面的な磁気構造はこの観点から研究が進められた。反強磁性に基づいたソリトンやスキルミオンなどの特異的な磁気構造も電気磁気効果を示し得るが、物質例の少なさから、この観点での実験的研究は進んでいない。

本研究では空間反転対称性が破れている局在反強的らせん磁性体  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ 、 $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  を対象に、DM 相互作用に基づく特異的な磁気特性を開拓すること、そしてその磁気特性と電気磁気効果の関連性について理解を深めることを目的とした。

## $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ における単結晶物性と磁気相図

$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  は空間群  $R\bar{3}$  に属し、結晶学的極性・掌性の両方を有する物質である[5]。磁性は  $\text{Ni}^{2+}$  が担っており、76 K 以下で  $c$  面内に伝搬ベクトル  $q$  を有し、 $c$  方向に反強的に積層した長周期の反強的らせん磁気秩序が発現する。多結晶の磁化・中性子散乱[5]、単結晶育成法[6]がこれまでに報告されているが、電気磁気効果などの単結晶物性は明らかではなかった。結晶学的な極性、掌性の両方を有する反強的らせん磁性体の物質例は極めて少なく、極性、掌性に由来する DM 相互作用と反強磁性相互作用の競合が磁気特性にどう反映されるかが興味のもたれるところである。

まず  $\text{PtCl}_2$  を輸送剤に用いた化学気相輸送(CVT)法により単結晶を育成した。磁化や電気分極、交流誘電率の温度依存性から、磁気転移温度  $T_c = 77$  K であり、 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  における磁気秩序と誘電性との結合を見出した。

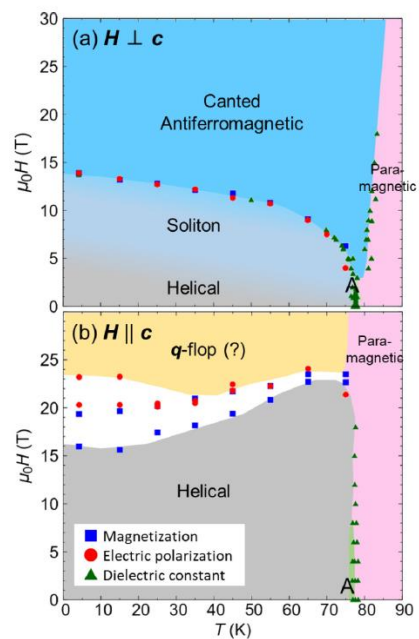


図 1. 各磁場配置における  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の温度-磁場相図[7]。

$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ の磁気秩序の詳細を調べるため、単結晶を用いた小角軟X線共鳴磁気散乱と中性子磁気散乱の実験を行った。両実験において、 $T_c$ 以下で逆格子点回りに円周方向にブロードな磁気衛星散乱を観測し、 $c$ 面内に異方性の弱い $q$ を有するらせん磁気秩序が発現することが分かった。また、 $c$ 面内への磁場効果から、 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ におけるらせんは結晶学的極性よりも結晶学的掌性に由来するDM相互作用が支配的に働くことで発現する反強磁性的ねじ型だと判定した。

次に  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  における反強磁性的らせんの磁場応答を調べた。 $H \perp c$  配置では 4.2 K, 14 T で有限のゼロ磁場外挿成分を有する磁性相へ転移し、転移に至るまでにソリトンの形成過程として特徴づけられる非線形な磁化過程を観測した。この結果から、らせんを発現させる DM 相互作用の他に、高磁場相では Ferri 的に働く  $c$  軸方向の DM 相互作用によって自発磁化を有する傾角反強磁性相が安定化すると考えられる。傾角反強磁性相に至るまでの磁気構造は反強磁性に基づくソリトン格子であると推察される。一方、 $H \parallel c$  配置における磁化は 4.2 K, 18 T 付近で明瞭なヒステリシスを示した。この高磁場相は、例えば  $q \parallel c$  の状態へ  $q$  flop が生じている構造などが推察される。以上を踏まえて  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の各磁場配置における温度-磁場相図を作成した(図 1)。

#### 電場による $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ のらせん磁気秩序の伝搬方向制御

$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  は  $c$  軸方向に自発電気分極を有する焦電体であるが、 $c$  面内に  $q$  を有するらせん磁気秩序が発現すると、対称性が低下し、 $c$  面内でも磁気秩序由来の電気分極が許容される。この電気磁気結合を利用して、外部電場の印加により、 $q$  の方向を制御できることが期待される。しかし、電場印加により  $q$  がどの方向を向くかは対称性から決定できない。

本研究では[110]方向の電場印加下での中性子磁気散乱により  $q$  の配向の変化を調べた。その結果、電場印加により、 $c$  面内で[110]方向から概ね  $45^\circ$  ずれた方向に  $q$  が揃う振舞が見られた。さらに、この配向は電場の符号反転により  $90^\circ$  回転することが明らかになった。モデル計算の結果、この電気磁気応答は、 $c$  面内に  $q$  を有するねじ巻型らせん磁気秩序がスピン依存  $p$ - $d$  混成機構[8]を微視的起源として電気分極を誘起した結果として説明できることを示した。また、試料内の極性・掌性ドメインの他、 $c$  軸回りに  $60^\circ$  回転させたドメインから成る  $2^3 = 8$  通りの結晶学的ドメイン毎のスピン依存  $p$ - $d$  混成機構の寄与を考えることで、それらドメインの寄与の重ね合わせとして実験結果を説明できることを示した。

#### $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ におけるイオン置換による反強磁性ソリトン格子の発現

$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  と同様の結晶構造と磁気構造をとる  $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$  において、Ni サイトを Co に部分置換することで、 $q \perp c$  から  $q \parallel c$  に変化することが多結晶中性子散乱の結果から報告されている[9]。これは  $\text{NiO}_6$  八面体クラスターへの Co 置換により磁気異方性が容易面型になり、 $c$  軸方向の DM 相互作用により、 $q \parallel c$  反強磁性的ねじ型らせんになるのだと説明できる。しかし、 $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$  は単結晶育成が困難であり、詳細な物性は調べられていない。

本研究では単結晶の育成が容易な  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  の Ni サイトに Co 置換を施した系の物性を調べた。Ni を Co に 10% 置換した  $\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{InSbO}_6$  の単結晶を母物質同様 CVT 法により育成した。

[110]方向に磁場を印加すると、磁化では母物質で見られなかった明瞭なヒステリシスが生じる磁気相転移を観測した。等温過程で再度磁場を掃引した磁化過程では初磁化過程から更に履歴が生じた。変位電流は磁化の異常に対応する磁場値でピーク構造を持ち、さらに初磁化過程のみ生じるピークを観測した。

このような磁場応答の起源を中性子磁気散乱により調べた。母物質  $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$  とは異なり、Co 置換を施した系では  $(003 \pm q)$  の磁気衛星散乱を観測した。磁場を [110] 方向に印加すると、さらに  $(003 \pm 2q)$  の高次高調波散乱が観測され、転移磁場を超えると磁気衛星散乱が消失し、 $(003)$  強度が増大した。また、減磁過程では増磁過程よりも磁気変調周期が長くなることが判明した。このような周期の変化が物性の履歴として反映されるのだと考えられる。

これらの結果から Co 置換を施した系の磁気特性をまとめる。まず、母物質の  $q \perp c$  から  $q \parallel c$  の反強的らせんに変化することが分かった。また、高磁場領域では  $(003)$  強度が増大し、ゼロ磁場外挿成分が有限であることから、母物質と同様の傾角反強磁性相となっていることが分かった。ゼロ磁場の反強的らせん相と高磁場の傾角反強磁性相の間では、磁場印加により  $2q$  の高次高調波散乱が観測されたことから、反強磁性  $2\pi$  ソリトン格子を形成することが示唆される。また、磁場掃引によりソリトン密度を小さくした準安定状態をつくり出すことができた。

### $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ における電気磁気効果

$\text{Fe}_3\text{PO}_7$  は空間群  $R3m$  に属する極性磁性体である。磁性は  $\text{Fe}^{3+}$  が担っており、169 K 以下で  $c$  面に伝搬し、 $c$  方向に反強的に積層した反強的らせん磁気秩序が発現する[10, 11]。この物質は最近接、次近接の Fe イオンが三角格子を組み、反強磁性相互作用により磁気フラストレーションが生じる系である。反強磁性相互作用、DM 相互作用、磁気フラストレーションの効果により、特異的な物性が期待される系であるが、単結晶物性は明らかになっていなかった。

本研究では  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  の単結晶を育成し、磁気秩序に基づいた物性がどう発現されるかを調べた。まず、 $\text{FeCl}_3$  を用いた CVT 法により  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  の単結晶育成に成功した。X 線構造解析により、育成した結晶では極性ドメインが概ね揃っていることが明らかになった。物性の温度依存性について、 $[-111]$  方向に  $17 \text{ mC/m}^2$  程の巨大な電気分極変化を観測した。磁場依存性では、磁化と変位電流の両方で初磁化過程と 2 回目の磁化過程で差異が生じるような履歴が観測された。先行研究[11]では、ゼロ磁場相の様々な可能性を提唱しており、今回観測した磁場応答が  $c$  面内の  $q$  flop、に因るものか、相転移に因るものか等の断定ができないため、中性子回折実験などによって磁場応答を詳細に調べることが課題となる。

### 総括

本研究では、結晶学的極性、掌性を有する局在反強的らせん磁性体を対象に、次のことを明らかにした。

#### $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$

- 結晶学的極性・掌性に由来する DM 相互作用と反強磁性相互作用の競合により、反強的ね

じ型らせんやソリトン格子などの多彩な磁気構造が発現することを提唱した。

- 反強的ねじ型らせんの電気磁気結合を利用して、電場の符号反転によりらせん磁気秩序の伝搬方向を  $90^\circ$  回転させることに成功した。
- Ni を Co に部分置換することで、 $q$  の方向を  $c$  面内から  $c$  方向へ変調させ、外部磁場により、反強磁性  $2\pi$  ソリトン格子を形成させることができた。

$\text{Fe}_3\text{PO}_7$

- 単結晶育成法を確立し、育成した単結晶を用いて磁気秩序に由来する巨大な焦電分極を観測した。また、 $c$  面内への磁場印加時は、磁化や電気分極に履歴が生じることが判明した。この磁気特性の詳細を明らかにすることが今後の課題となる。

### 参考文献

- [1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958). [2] T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960).  
[3] V. Baltz, *et al.*, Rev. Mod. Phys. **90**, 015005 (2018). [4] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003).  
[5] S. A. Ivanov, *et al.*, Chem. Mater. **25**, 935-945 (2013). [6] M. Weil, *et al.*, Cryst. Res. Technol. **49**, 142 (2014).  
[7] Y. Araki, *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 054409 (2020). [8] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).  
[9] K.-L. Ji, *et al.*, Chem. Commun. **54**, 12523 (2018). [10] K. A. Ross, *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 134419 (2015).  
[11] C. L. Sarkis, *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 184417 (2020).