

マルチフェロイクス物質  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の中性子散乱研究

物質系専攻 47-136029 林田翔平  
 指導教員：益田 隆嗣 (准教授)

キーワード：マルチフェロイクス、中性子散乱法

## 【研究背景】

物質の誘電性と磁性との相互相関をもつマルチフェロイクス物質の研究は、2003年の  $\text{TbMnO}_3$  における非線形の電気磁気効果の発見[1]に端を発する。電場による磁気モーメントの高速制御の可能性などの観点からデバイスへの応用が期待されているため、盛んに研究が行われている。その中でも、希土類ホウ酸鉄  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}$ =希土類)は希土類イオンと鉄イオンの両方が電気磁気効果に寄与する新しいタイプのマルチフェロイクス物質群として注目されている。この  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  は希土類イオンの種類によって多様な電気磁気効果を示すため非常に興味を持たれる[2]。

この希土類ホウ酸鉄の中でも  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  は磁気秩序と同時に自発分極が発現する物質である。比熱測定と磁化率測定から 30K で反強磁性転移する容易面型の反強磁性体であることがわかっている[3]。結晶構造を図 1 (a) に示す。結晶構造は三方晶であり、空間群は  $R\bar{3}2$  に属する。Fe サイトが  $c$  軸方向に 3 回螺旋の 1 次元鎖を形成するという特徴をもつ。

磁気構造は中性子回折実験によって調べられており、反強磁性転移後は図 1(a) に示すように磁気モーメントが  $a$  軸方向を向き、それらが磁気伝搬ベクトル  $k = (0, 0, 3/2)$  で  $c$  軸方向に伝搬する構造を取る。更に、13.5 K 以下ではこのコリニアな磁気構造から螺旋型の磁気構造へ転移する[4]。電気磁気効果の機構については  $d$ - $p$  混成機構によって説明されることがわかっており、図 1 (b) に示すようにスピンの方向と同じ方向に電気分極を生じる[5]。

これまで、 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  については比熱や磁化率、電気磁気効果などの巨視的な物性や磁気構造といった静的な状態の情報に関しては報告されてきた。一方で、秩序相における動的な状態については波数  $q=0$  の付近の様子は調べられているが、広い波数空間での観測は行われていない。そのためこの系の詳細なスピンモデルについては明らかになっていない。

そこで、より広い波数空間での磁気モーメントのダイナミクスを観測するために、非弾性中性子散乱実験を行った。中性子はスピン 1/2 の磁気モーメントを有し、またエネルギースケールも磁気励起と同程度である。そのため、中性子散乱実験は磁気モーメントのダイナミクスを観測するには非常に適した実験手法である。更に、磁気励起のシミュレーションを行い本物質のスピンモデルを決定した。

## 【実験】

実験ではフラックス法で作成された単結晶試料  $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$  を用いた。Fe の 1 次元鎖方向とそれに垂直方向の分散関係を観測するために  $a^*c^*$  面が散乱面となるように単結晶の軸立てを行った。非弾性中性子散乱実験は茨城県東海村にある J-PARC/MLF の高分解能チョッパー型分光器(HRC)にて行った。測定温度はコリニア反強磁性相の 15K に設定した。図 2(a)は  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の逆格子空間の  $(H, L)$  面に観測される Bragg 反射点を表している。 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の磁気反射は  $(H, K, L) = (0, 0, -1.5)$  に現れる。実験では、この磁気反射点  $(H, K, L) = (0, 0, -1.5)$  からの磁気励起の観測を行った。

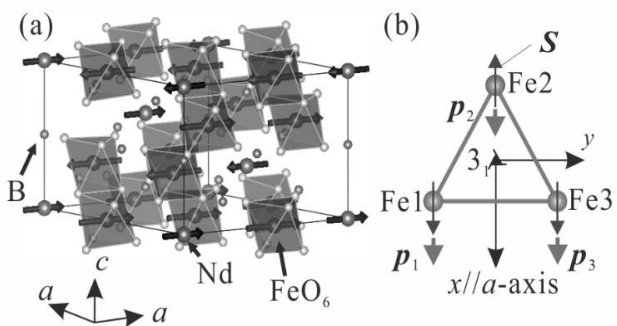


図 1 : (a)  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の結晶構造と磁気構造。  
 (b) スピン  $S$  と電気分極  $P$  の関係。

### 【結果・考察】

図 2(b) (c)に非弾性散乱実験によって得られた  $c^*$ 軸方向と  $a^*$ 軸方向の磁気励起を示す。この磁気励起は分散をもつためスピン波励起であることを意味している。6meV までのモードは  $\text{Fe}^{3+}$ イオンのスピン波励起を、1meV 付近のモードは  $\text{Nd}^{3+}$ イオンからのスピン波励起を表している。図 2(a) (b)のエネルギー分散の傾きを比較すると  $c^*$ 軸方向の分散の傾きが  $a^*$ 軸方向に比べて大きい。したがって  $\text{Fe}$  の 1 次元鎖内の相互作用が鎖間の相互作用よりも大きいと考えられる。

図 3(a)は図 2(a)のスペクトルの  $L=[-1.0, -0.3]$ の範囲を積算したデータである。これにより、1.0meV に励起エネルギーがあることがわかった。この 1.0meV の励起は  $\text{Nd}^{3+}$ の基底状態のクラマース二重項が  $\text{Fe}^{3+}$ と交換相互作用することによって分裂したエネルギーである。

図 3(b)は磁気反射点  $(H,K,L) = (0,0,-1.5)$  で切り出したデータを表している。これを見ると、0.49 meV と 1.4 meV に励起状態があることがわかった。この 0.49 meV のピークはスピン波のエネルギーギャップを表しており、この系に容易軸タイプの磁気異方性があることを示唆している。これらの値は光散乱[6]や ESR[7]の実験結果と一致する。

更に、 $(H,K,L) = (0,0,-1.5)$  付近の  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  イオンのモードが重なっている部分を詳しく見るためにピーク位置を求め、データ上に白丸でプロットした(図 2(a)(b))。これを見ると  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  の 2 つのモードが重ならずアンチクロスしていることがわかった。これは  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  イオンの間に相互作用がはたらいて 2 つのモードが反発していることを意味している。

このスピン波励起のエネルギー分散を再現するスピンモデルを明らかにするためにスピン波のシミュレーションを行った。スピンハミルトニアンとしては以下のものを仮定した。

$$H = -J_1 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_2 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_3 \sum_{i,k} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_k - D \sum_i (S_i^x)^2 \quad (1)$$

第 1 項、第 2 項は  $\text{Fe}^{3+}$ イオンの最近接、次近接交換相互作用を表している。これは鎖内、鎖間の相互作用に対応している。第 3 項は  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  イオン間の最近接交換相互作用を表している。第 4 項は  $\text{Fe}^{3+}$ イオンの  $a$  軸方向の 1 軸異方性に対応する項である。

このスピンハミルトニアンをもとに線形スピン波理論を用いてスピン波のシミュレーションを行った。図 2(b)(c)の実線は計算結果を表している。この計算結果と実験結果を比較すると、実験結果をよく再現している。したがって、この系のスピンモデルは式(1)で与えられるスピンハミルトニアンとなる。また、スピンハミルトニアンの中のパラメータを決定した。これによって得られたパラメータは、 $J_1 = -0.48$  meV,  $J_2 = -0.050$  meV,  $J_3 = -0.016$  meV,  $D = 5$   $\mu\text{eV}$  となった。このパラメータから  $\text{Fe}^{3+}$ の鎖内の相互作用が鎖間の相互作用よりも 10 倍ほど大きいことがわかった。

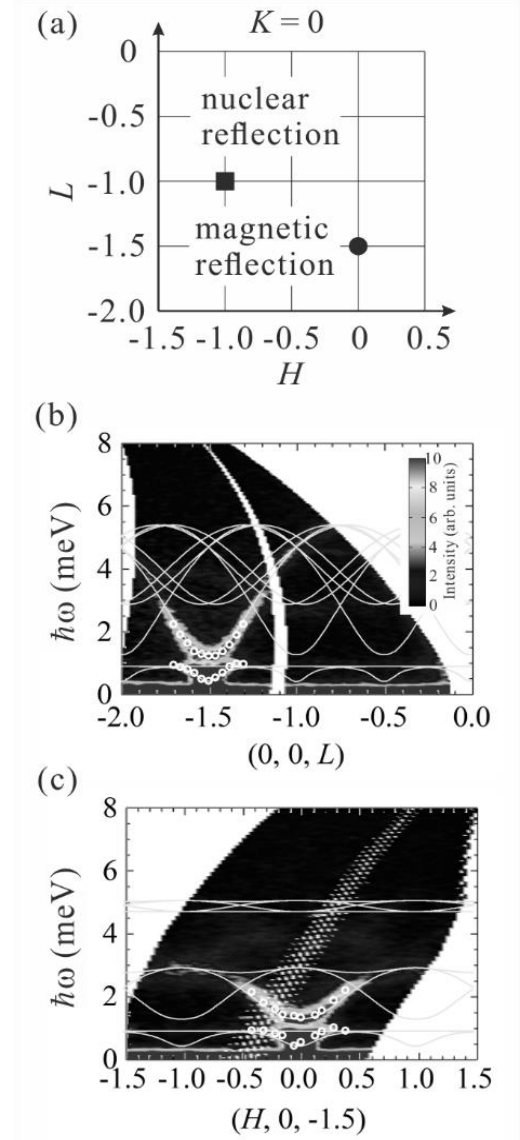


図 2 : (a)  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  における逆格子空間  $(H, L)$  面で観測される Bragg 反射点。非弾性中性子散乱実験によって得られた (b)  $c^*$ 軸方向と (c)  $a^*$ 軸方向のエネルギー分散関係。実線は計算によって得られた分散関係。

この計算では容易面内の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの異方性を単イオン異方性として取り入れたが、実際には  $\text{Fe}^{3+}$  の容易面内の磁気異方性の起源は明らかになっていない。一般的に  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの磁気異方性は磁気双極子相互作用や単イオン異方性によって決まる。そこで、磁気双極子相互作用と単イオン異方性が容易面内の異方性の起源となり得るか考察を行った。まず、最近接間の磁気双極子相互作用についてだが、これは  $\text{Fe}$  サイトが  $c$  軸方向に3回螺旋の対称性をもつことからコリニアな磁気構造の異方性とはならないことが直ちにわかる。次に単イオン異方性については、 $\text{Fe}^{3+}$  では  $S=5/2$  であるため4次の項まで考える必要がある。 $\text{Fe}^{3+}$  サイトの対称性を考慮した計算を行うと、単イオン異方性は

$$A(S^z)^2 + B(S^z)^4 + C\left\{(S^y)^2 - 3(S^x)^2\right\}S^yS^z \quad (2)$$

と書き表される。第1項、第2項は面内の異方性を与えない。第3項に関しては面内の異方性を与えるが、コリニアな磁気構造を仮定して計算を行うと  $a$  軸方向の異方性を与えないことがわかった。したがって、単イオン異方性もこの系の磁気異方性とはならない。

#### 【結論】

本研究ではマルチフェロイクス物質  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の単結晶試料に対して、コリニア反強磁性相で非弾性中性子散乱実験を行った。その結果、励起エネルギー6 meV以下に  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  イオンのスピン波励起を観測した。線形スピン波近似によるシミュレーションとの比較によってこの系のスピンモデルを決定し、磁気異方性について議論した。しかし、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの磁気異方性の起源を特定するには至らなかった。今後、更に詳しくこの系の磁気異方性について考察する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003).
- [2] A. M. Kadomtseva *et al.*, Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
- [3] N. Tristan *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **316** (2007).
- [4] M. Janoschek *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
- [5] T. Kurumaji *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 194126 (2014).
- [6] M. N. Popova *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
- [7] A. M. Kuz'menko *et al.*, JETP Lett. **94**, 294 (2011).

#### 【学会発表】

1. 日本物理学会 2013 年秋季大会「マルチフェロイクス物質  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の中性子散乱」(口頭発表)
  2. International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, “Magnetic structure of Kagome-Triangular lattice compound  $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$ ”, Grenoble. (poster)
  3. 日本物理学会 2014 年秋季大会「マルチフェロイクス物質  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  の非弾性中性子散乱」(口頭発表)
- 他 口頭発表 2 件、ポスター発表 2 件

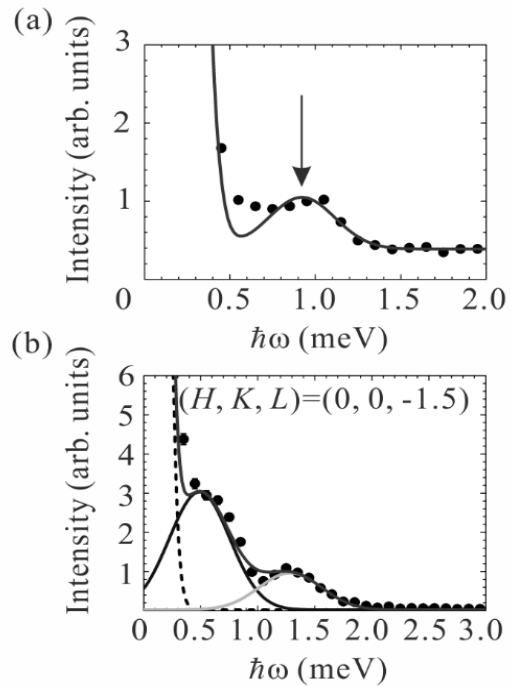


図 3 : (a) 図 2(b)の  $L=[-1.0, -0.3]$  の範囲を積算した散乱強度のエネルギー依存性。(b)  $(H, K, L) = (0, 0, -1.5)$  における散乱強度のエネルギー依存性。