

論文の内容の要旨

Magnetoelectric response in low-dimensional frustrated spin systems (低次元フラストレーション磁性体における電気磁気応答)

関 真一郎

近年、ある種のフラストレーション磁性体において、らせん磁気秩序をはじめとする複雑な磁気秩序が、しばしば強誘電性を誘起しうることが発見され、大きな注目を集めている。こうした強い電気磁気相関を利用すると、磁場による誘電性の制御、あるいは電場による磁性の制御といった、非自明な外場応答が可能となることから、特にスピントロニクス分野における新たな基本材料として、応用の可能性が期待されている。

一般にこうした系では、フラストレーションによって生じた磁気秩序の低い対称性が、交換歪・スピン軌道相互作用のいずれかによって電荷分布にもフィードバックされることで、強誘電性が生じていると考えられる。特に、スピン軌道相互作用を起源とする逆 Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) モデルは、らせん磁気秩序と強誘電性の結合を説明するための微視的なモデルとして、一定の成功を収めてきた。一方で、この逆 D-M モデルに従わない振る舞いを示す物質もいくつか報告されており、微視的な電気磁気結合の機構については、決着がついていない点も多い。加えて、従来発見されていた一連の強誘電らせん磁性体は、複雑な結晶構造を伴うものがほとんどであり、物質ごとに異なるモデルの構築が必要となることから、観測された電気磁気応答の一般化に際しては、大きな困難が伴っていた。

このため本研究では、磁気的なフラストレーションを実現するための最小かつ最も典型的な構成要素として、特に三角格子・一次元スピン鎖の2つに焦点を絞り、その電気磁気応答と微視的な起源を明らかにすることを試みた。加えて、得られた結果を物質の設計指針としてフィードバックすることで、現象の一般化をはかることを目的とした。

(1) 三角格子物質

本研究では、特に Delafossite 構造を持つ物質群 (CuFeO_2 , ACrO_2 ($A = \text{Li, Na, Cu, Ag}$)) に焦点をあてた結果、

- ・ 三角格子上で最も普遍的に見られる 120° 磁気秩序が、その磁気異方性によらず強誘電性を誘起しうること
- ・ 三角格子の三回対称性に起因したドメイン構造を利用することで、磁場によって不揮発スイッチ可能な電気分極ベクトルの方向を、最大6とおりまで多値化できること
- ・ 典型的なフラストレーション系である三角格子上では、数%程度の少量の不純物ドーピングにより、系の磁気・誘電相図を劇的に変化させられること

などを発見した。ごく最近の理論によると、三角格子上では逆 D-M モデルだけでなく、スピン軌道相互作用を通じた金属・配位子間の軌道混成の変調が強誘電性の起源となりうる可能性が報告されており、今回観測された強誘電性は、基本的に後者に由来するものだと考えられる。また、この系のダイナミクスを THz 時間領域分光によって調べた結果、**スピン軌道相互作用に由来すると思われる初めてのエレクトロマグノン（電場で駆動可能な磁気励起）**を常誘電・共線磁気相において観測することができた。

(2) 量子スピン鎖物質

一次元スピン鎖を伴う強誘電らせん磁性体としては、 LiCu_2O_2 が最初の例として知られていたが、この物質において報告されていた強誘電性と磁性の対応関係は、逆 D-M モデルの予測と矛盾しており、その電気磁気結合の起源は明らかにされていなかった。特に、 $S = 1/2$ を伴う 1 次元物質では量子ゆらぎの効果が非常に大きいことが予想され、これが観測された矛盾の起源となっている可能性が指摘されていた。我々は、偏極中性子散乱を用いて、

- ・従来報告されていた磁気構造が誤りであり、らせんスピン面は異なる方向を向いていること
- ・電場を加えて電気分極ベクトルを反転させることで、らせんスピンのカイラリティ（右巻き・左巻きの自由度）も反転できること

を確認し、**古典スピン系で確立されていた電気磁気結合機構である逆 D-M モデルが、強い量子ゆらぎの下でも依然として有効に機能していることを証明した。**

(3) ハロゲン化物への展開

以上の結果を踏まえた上で、従来研究が集中していた酸化物から離れ、さらにハロゲン化物への展開をはかった。特に、最も単純な系として MX_2 の組成を持つハロゲン化物に焦点を絞って**研究を行った結果、**

- ・量子スピン鎖物質 : CuCl_2
- ・三角格子物質 : $\text{MnI}_2, \text{VCl}_2, \text{CoI}_2$

といった多くの物質で、らせん磁性と結合した強誘電性が存在することを発見できた。これらは、非カルコゲン化物における強誘電性らせん磁性体として最初の例となる。

これらハロゲン化物における電気磁気応答とその起源については、前述の(1)・(2)で発見された振る舞いと基本的によく対応しており、特に三角格子系で得られた 120° 磁気秩序による強誘電性、ドメイン構造の活用による電気磁気応答の多様化といったコンセプトは、ここでもほぼそのまま適用することが可能であった。

冒頭で述べたように、本研究で扱った三角格子・一次元鎖は、一般の物質に広く見られる基本的な構成要素であり、今回観測された様々な電気磁気応答は、他の多くの磁性体においてもごく普遍的に観測できる可能性が強く示唆される。今後、より応用に適した物質を設計・探索していく過程で、本研究の結果が現象の統一的な理解に役立つことが期待される。