

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2015～2017  
課題番号：15K05145  
研究課題名(和文) Coオケルマナイトにおける新奇磁気状態の解明

研究課題名(英文) Novel spin state in Co akermanite

研究代表者

赤木 暢 (AKAKI, MITSURU)

大阪大学・理学研究科・特任助教(常勤)

研究者番号：60610904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：スピン多極子秩序は、理論研究が進んでいるが実験観測はあまり進んでいない。この研究では、マルチフェロイックSr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においてパルス強磁場電子スピン共鳴から飽和磁場以上の強制強磁性状態において2マグノン励起を観測した。この特異な磁気励起は、オケルマナイト物質特有の電気分極とスピンの相関によるスピンネマティック相互作用(電気磁気結合)に起因するスピン四極子励起として説明できることが、理論解析からわかった。

研究成果の概要(英文)：Exotic spin-multipolar ordering in spin transition metal insulators has so far eluded unambiguous experimental observation. A less studied, but perhaps more feasible fingerprint of multipole character emerges in the excitation spectrum in the form of quadrupolar transitions. Such multipolar excitations are desirable as they can be manipulated with the use of light or electric field and can be captured by means of conventional experimental techniques. Here we study single crystals of multiferroic Sr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and observe a two-magnon spin excitation appearing above the saturation magnetic field in electron spin resonance (ESR) spectra. Our analysis of the selection rules reveals that this spin excitation mode does not couple to the magnetic component of the light, but it is excited by the electric field only, in full agreement with the theoretical calculations. Due to the nearly isotropic nature of Sr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, we identify this excitation as a purely spin-quadrupolar two-magnon mode.

研究分野：強磁場物性

キーワード：マルチフェロイック 電気磁気効果 パルス強磁場 電子スピン共鳴 スピン四極子

### 1. 研究開始当初の背景

2003年のTbMnO<sub>3</sub>における磁場誘起電気分極フロップの発見[T. Kimura *et al.*, Nature **426**, 55 (2003).]以降、「電場(磁場)による磁化(電気分極)の制御」といった電気磁気効果は、新規の省エネルギー磁気記録デバイスの開発への期待もあり、マルチフェロイックの一分野として基礎・応用両面から注目を集めている。私は、オケルマナイト構造を持つCa<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>がスピン誘起の電気分極を持ち、大きな電気磁気効果を示すことを見出し、そのマルチフェロイック特性を研究してきた。

その研究の中で、パルス強磁場を用いた強磁場磁化測定から、低温で特異な磁化過程を示すことを発見した(図1参照)。磁場をc軸方向に印加した時(M<sub>c</sub>)、20~50Tという広い範囲で平坦な領域(プラトー)が観測された。プラトーでの磁化の大きさは、飽和磁化の85%程度であり、その磁気状態を予想することは容易でない。さらに、磁場を[110]方向に印加した場合(M<sub>110</sub>)は、電気分極の反転とともに起こる磁化ジャンプが、a軸方向に印加した時(M<sub>a</sub>)には多段転移が観測されている。このような磁化過程は、他のオケルマナイト物質(Sr<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ba<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> など)では観測されておらず、Ca<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>特有の現象である。この特異な磁化過程の起源及びその詳細な磁気状態を解明することが本研究の目的である。Ca<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、他のオケルマナイト物質と違い、低温ではCoO<sub>4</sub>四面体の歪み・回転によって(3×3×1)の超格子構造を示すことが知られている。この超格子構造の有無が、磁性にどのように寄与しているのかが大きな焦点になってくる。

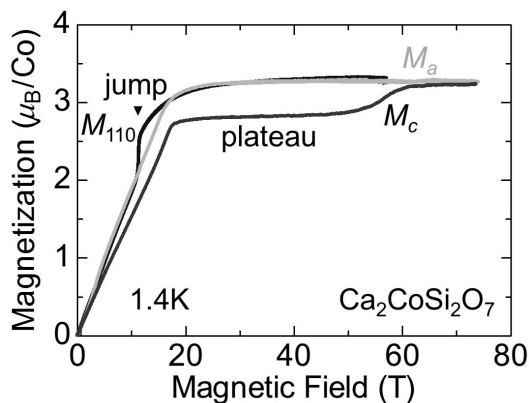


図1. Ca<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における強磁場磁化過程

### 2. 研究の目的

本研究は、Ca<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>において観測された電気磁気効果を起源とすることが期待される特異な磁化過程の解明を目的とするものである。

### 3. 研究の方法

本研究では、パルス強磁場下での電子スピン

共鳴(ESR)測定を軸に進めた。ESRは、電磁波による磁気励起を観測する実験手法であり、磁気パラメータや異方性の決定に力を発揮する。また、スピンを微視的に観察できる点も特徴である。ESR測定では、電磁波の電場成分による磁気励起(エレクトロマグノン)を観察することもできるため、スピンと電気分極の相関について情報を得ることができる。

本研究では、オケルマナイト物質における電気磁気効果を含む磁気状態を解明するために、Sr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のパルス強磁場ESR測定を行った。

測定対象のSr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は以下のような特徴から単純な解析が可能となり、電気磁気効果から現れる複雑な磁気励起を理解することができた。

- (1) 飽和磁場が20T程度でパルス強磁場を用いることで強制強磁性状態でのマグノン、エレクトロマグノンを観測できる。
- (2) オケルマナイト構造を持ち、そのスピン誘起電気分極は、スピンと配位子の関係のみで説明できるp-d混成機構を起源とする。(単一磁性サイトでスピンと電気分極の関係が記述できる。)
- (3) 異方性が小さく磁気相関が単純である。

### 4. 研究成果

図2にパルス強磁場ESR測定から求めたSr<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における共鳴磁場の周波数-磁場プロットを示す[M. Akaki *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 214406 (2017).]. 磁場はc軸方向に印加し、(a)ファラデー配置、(b)フォークト配置で測定したものである。電気磁気結合を取り入れたハミルトニアンを使用した双極子励起モード(D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub>)の理論計算の結果を実線にて示している。この理論計算から交換相互作用J=2.36K, J<sub>z</sub>=2.16K、電気磁気結合相互作用J<sub>pz</sub>=2.4×10<sup>-3</sup>K、単イオン異方性Λ=2.39K、g値g<sub>ab</sub>=2.28, g<sub>c</sub>=2.23と磁気パラメータを決定できた。また、図2(b)の測定で飽和後の強磁場領域において2マグノン励起(Q<sub>1</sub>モード)が観測された。この2マグノン励起は、双極子励起モードでは説明できない。この特異な磁気励起は、オケルマナイト物質特有の電気分極とスピンの相関によるスピンネマティック相互作用(電気磁気結合相互作用)[M. Soda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 127205 (2014).]に起因するスピン四極子励起として説明できることが、理論解析からわかった。本成果は、スピン四極子励起の直接観測の初めての例である。このスピン四極子は、理論解析から単一サイトで励起されるものであることがわかった。ネマティック相などでこれまでに考えられていたスピン四極子とは大きく異なっており、興味を持たれている。また、この励起は電磁波の電場成分によってのみ励起される”真の”エレクトロマグノンであり、偏光依存性を実験・理論の両面から確認することができた。これらの成果は、エレクトロ

マグノンを微視的に理解したはじめての例であり、今後のエレクトロマグノン研究の基礎となっていくと考えている。さらに、典型的なオケルマナイト物質の磁性を理解することができたので、複雑な超格子構造を持つ  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の研究を進めていく土壌を整えることができたといえる。

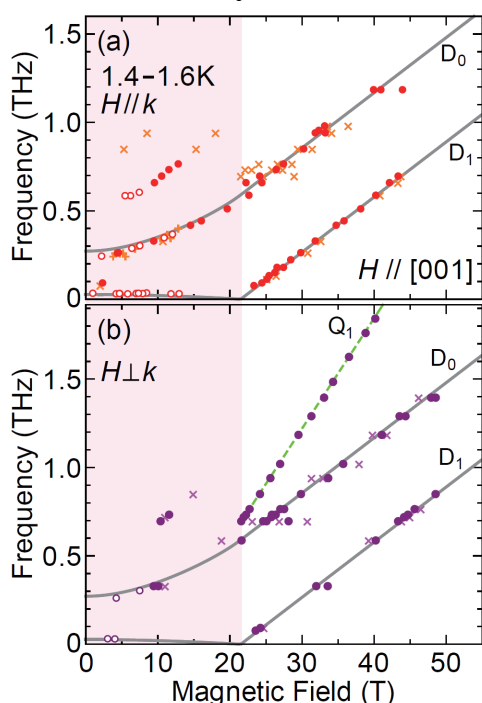


図 2.  $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  における共鳴磁場の周波数-磁場プロット

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- [1] M. Akaki, K. Kanaida and M. Hagiwara: "Magnetolectric properties of  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  studied by high-field electron spin resonance", Journal of Physics: Conf. Series **969**, 012102 (2018). 査読あり
- [2] S. Kimura, M. Matsumoto, M. Akaki, M. Hagiwara, K. Kindo, and H. Tanaka: "Electric dipole spin resonance in a quantum spin dimer system driven by magnetolectric coupling", Physical Review B **97**, 140406(R) (2018). 査読あり
- [3] Y. Kato, K. Kimura, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Akaki, M. Hagiwara, M. Sera, T. Kimura, and Y. Motome:

"Magnetolectric Behavior from  $S=1/2$  Asymmetric Square Cupolas", Physical Review Letters **118**, 107601 (2017). 査読あり

- [4] M. Soda, S. Hayashida, T. Yoshida, M. Akaki, M. Hagiwara, M. Avdeev, O. Zaharko, and T. Masuda: "Magnetic Structure and Dielectric State in the Multiferroic  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ ", Journal of the Physical Society of Japan **86**, 064703 (2017). 査読あり
  - [5] M. Akaki, D. Yoshizawa, A. Okutani, T. Kida, J. Romhányi, K. Penc, and M. Hagiwara: "Direct observation of spin-quadrupolar excitations in  $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  by high-field electron spin resonance", Physical Review B **96**, 214406 (2017). 査読あり
- [学会発表] (計 19 件)
- [1] 赤木暢, 吉澤大智, 奥谷顕, 木田孝則, J. Romhányi, K. Penc, 萩原政幸: " $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  におけるスピン四極子励起の観測 (実験)", 日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月.
  - [2] M. Akaki, D. Yoshizawa, A. Okutani, T. Kida, J. Romhányi, K. Penc, and M. Hagiwara: "Observation of spin-quadrupolar excitations in  $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  (Theory)", 日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月.
  - [3] 木村尚次郎, 松本正茂, 赤木暢, 萩原政幸, 金道浩一, 田中秀数: "スピンギャップ系  $\text{KCuCl}_3$  の振動電場による ESR", 第 56 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2017), 東京工業大学, 2017 年 11 月.
  - [4] M. Akaki, Y. Aoki and M. Hagiwara: "Magneto-lectric spin excitations in forced-ferromagnetic state of  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ ", The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, Kashiwa, Japan, November 9-11, 2017.
  - [5] M. Tokunaga, Y. Sato, A. Miyake, M. Akaki, M. Hagiwara, and H. Kuwahara: "Magnetolectric effects in  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  beyond the saturation field", The 9th APCTP Workshop on Multiferroics,

Kashiwa, Japan, November 9-11, 2017.

- [6] 赤木暢, 吉澤大智, 奥谷顕, 木田孝則, J. Romhányi, K. Penc, 萩原政幸:  
"強磁場電子スピン共鳴測定によるスピン四極子励起の観測",  
強磁場コラボトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端, 物質・材料研究機構, 2017年11月.
- [7] 赤木暢, 萩原政幸:  
"オケルマナイト酸化物  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  のパルス強磁場 ESR",  
日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017年3月.
- [8] 木村尚次郎, 渡辺和雄, 赤木暢, 萩原政幸, 松本正茂, 田中秀数:  
"量子スピンギャップ系  $\text{KCuCl}_3$  の電場励起 ESR",  
日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017年3月.
- [9] 加藤康之, 木村健太, 三宅厚志, 徳永将史, 松尾晶, 金道浩一, 赤木暢, 萩原政幸, 世良正一, 木村剛, 求幸年:  
"正四角台塔系における磁気秩序の多極子分解と電気磁気応答",  
日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017年3月.
- [10] M. Akaki, K. Kanaida and M. Hagiwara:  
"Magnetoelectric properties of  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  studied by high-field electron spin resonance",  
28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), Gothenburg, Sweden, August 9-16, 2017.
- [11] S. Kimura, M. Akaki, M. Hagiwara, M. Matsumoto, and H. Tanaka:  
"Electric dipole spin resonance in the quantum spin dimer system  $\text{KCuCl}_3$ ",  
28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), Gothenburg, Sweden, August 9-16, 2017.
- [12] 赤木暢:  
" $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  におけるパルス強磁場 ESR 測定",  
量子スピン系研究会, 福井大学, 2016年12月.
- [13] 徳永将史, 佐藤由昌, 赤木暢, 三宅厚志, 萩原政幸, 桑原英樹:  
"強磁場下における  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  の電気磁気効果",  
日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016年9月.

- [14] M. Akaki, D. Yoshizawa, A. Okutani, T. Kida, and M. Hagiwara:  
"Studies on magnetoelectric properties of  $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  by high-field electron spin resonance",  
Multiferroic & Magnetoelectric Materials Gordon Research Conference, Lewiston, USA, August 7-12, 2016.
- [15] 赤木暢:  
"パルス強磁場を用いたオケルマナイト物質における磁気誘電特性の研究",  
東京大学物性研究所短期研究会 強磁場コラボトリー、国際協力と強磁場科学, 東京大学物性研究所, 2016年6月.
- [16] M. Akaki, Y. Aoki, D. Yoshizawa, A. Okutani, T. Kida, and M. Hagiwara:  
"High-field electron spin resonance in  $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  single crystal",  
International Symposium on Present and Future of Material Sciences, Osaka, Japan, November 17-18, 2015.
- [17] 左右田稔, 吉田俊, 赤木暢, 萩原政幸, Oksana Zaharko, Maxim Avdeev, 伊藤晋一, 横尾哲也, 益田隆嗣:  
"マルチフェロイック物質  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の磁気構造",  
日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016年3月.
- [18] 赤木暢, 青木勇磨, 奥谷顕, 吉澤大智, 木田孝則, 萩原政幸:  
" $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  におけるパルス強磁場 ESR 測定",  
日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016年3月.
- [19] Y. Aoki, M. Akaki, T. Kida, A. Okutani, D. Yoshizawa, T. Morioka, and M. Hagiwara:  
"High Field ESR in the Åkermanite  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ ",  
International Symposium on Present and Future of Material Sciences, Osaka, Japan, November 17-18, 2015.

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

赤木 暢 (AKAKI, Mitsuru)

大阪大学・理学研究科・特任助教

研究者番号: 60610904

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

益田 隆嗣 (MASUDA Takatsugu)  
東京大学・物性研究所・准教授  
研究者番号：9031014

小濱 芳允 (KOHAMA Yoshimitsu)  
東京大学・物性研究所・准教授  
研究者番号：90447524

木原 工 (KIHARA Takumi)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：80733021