

「金属における電気磁気交差応答の微視的・系統的評価と高機能材料の開発」

神戸大学理学研究科 小手川 恒

1 研究の背景と目的

電場で磁性を制御する、いわゆる電気磁気交差応答はマルチフェロイクスという一大分野を築いているが、近年、絶縁体ではなく金属磁性体において、その磁気状態を電流で制御する新しい試みが始まっている。本研究では、黎明期にある「電流誘起磁化」に対して核磁気共鳴 (NMR) 法によって、微視的観点から電流が与える効果の本質的理解を与えること、さらにその結果をフィードバックすることで、より高出力・高応答材料の開発を行うことを目的とした。対象とする効果はスピン-軌道結合、空間反転対称性・時間反転対称性の欠如により出現すると考えられており、強い効果が期待できる  $f$  電子系化合物を主な対象とした。

「電流誘起磁化」は渦上の磁気構造を持つ  $UNi_4B$  においてバルクの磁化から観測されているが [1], 理論予想とは異なる電流方向でも磁化が発生するなど、現象の完全な理解に至るには多くの問題が残されている。加えて、スピン-軌道結合の大きな U 系 (核燃料物質) では観測されたが、応用を考える点では安全性の高い元素材料での実現が必須である。また、微視的な観測がその現象の理解、及び今後の発展のために必須であり、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いることによって、微視的観点から電流が与える効果の本質的理解を与えることが重要であると考えた。

[1] H. Saito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 033702 (2018).

2 研究方法・研究内容

「テーマ1  $CeRu_2Al_{10}$  の Al-NMR を通した電流誘起磁化の微視的測定手法の確立」

すでに磁化測定で交差応答が報告されている反強磁性体  $CeRu_2Al_{10}$  を対象とし、パルス電流印加状態での NMR 測定を行った。 $CeRu_2Al_{10}$  は磁気秩序状態での NMR スペクトルの由来が完全に理解されており、定量的評価に適した試料である。その上で、微視的

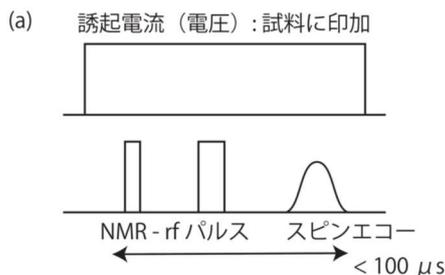


図1: NMR パルス系列と印加電流の関係。

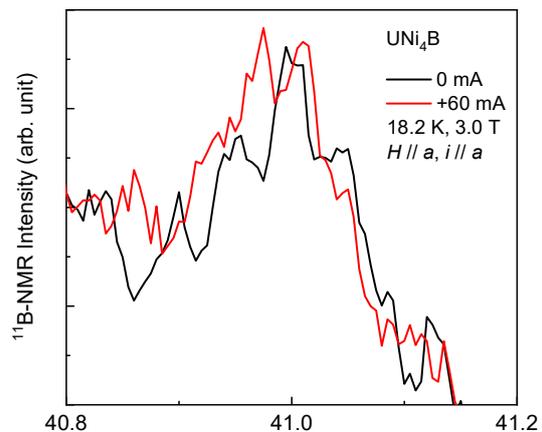


図2:  $UNi_4B$  の B-NMR スペクトル。電流印加により内部磁場の変化を受けてスペクトル形状が変化する。再現性を含めて確認している。

情報から理論的予想との一致・不一致を精査し、本現象の本質的理解を与えることを目指した。

本研究では、NMR法を用いて電流誘起磁化の観測を試みた。図1に示すようにNMR信号(スピンエコー)観測時間に合わせて $\mu\text{s}$ オーダーの誘起電流を印加し、試料の温度上昇による問題を大幅に改善することを可能とした。前段階の実験として、 $\text{UNi}_4\text{B}$ において反強磁性状態で電流印加による $^{11}\text{B}$ -NMRスペクトルの変化を観測し、再現性の確認も行った。

(図2参照)つまり、電流印加により何らかの磁気的状態の変化の観測に成功した。ただし、 $\text{UNi}_4\text{B}$ ではBサイトが多数存在するために定量的な解析が難航している。より高対称な結晶構造における測定が望まれた。

### 「テーマ2 重希土類系を中心とした高出力交差応答の探索」

交差応答に必要なパラメータは「スピン-軌道結合」、「磁気秩序状態での空間反転対称性の欠如」だが、それらに加えて、より高出力な交差応答を得るために磁気モーメントが大きな重希土類化合物として $\text{TbB}_4$ を対象とした。

まずはフラックス法で単結晶試料作製し、NMR実験に移行する前にゼロ磁場ホール効果測定を試みた。また、他の候補物質となり得る磁性体の探索も試みた。

## 3 研究成果

### 「テーマ1 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ のAl-NMRを通じた電流誘起磁化の微視的測定手法の確立」

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の単結晶試料に電流端子を付けた後、NMR用コイル中に設置し、Al-NMR測定を行った。図3は電流を印加する前に測定したAl-NMRスペクトルである。常磁性体状態である30 KではAlが結晶中に5サイトあるため、多くの遷移が観測されている。

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ は27 Kに転移温度を持つ反強磁性体であり、10 Kでは内部磁場の出現によりスペクトルの形状の変化が見られる。常磁性状態においても反強磁性状態においても試料の純良性を反映して非常に鋭いピークが観測されており、電流による微細な変化を捉えることが出来ると期待された。

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ は空間反転対称性を保つ結晶構造を持つため、一般的には常磁性状態では電流誘起磁化の発現条件を満たさず、反強磁性状態で電流誘起磁化が生じる可能性がある。また、中性子散乱実験で報告されている磁気構造では反強磁性状態においても空間反転対称性を失わないため、電流誘起磁化は出現しないと思わ

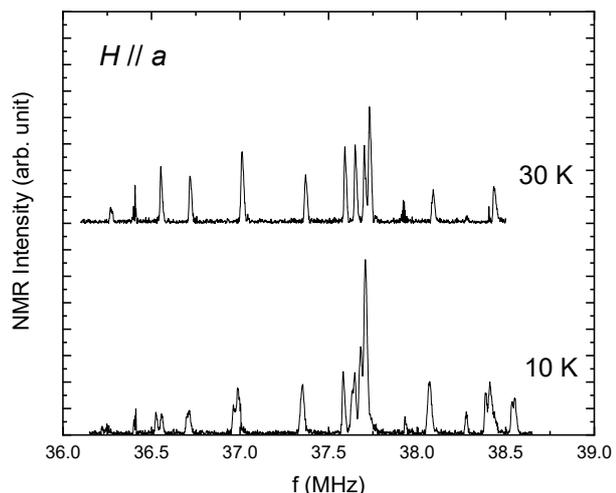


図3： $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ のNMRスペクトル。電流非印加。反強磁性状態では内部磁場の影響でスペクトルが変化する。

れていた。実際には、磁化測定では反強磁性状態でのみ電流誘起磁化が観測されており、その起源は未解明であった。

図 4 に電流印加によるスペクトルの変化を示す。37–38 MHz 付近を拡大している。左側にシフトしているのが  $290 \text{ A/cm}^2$  の電流密度の電流を印加した際に測定したスペクトルであり、右側にシフトしているのが逆方向の  $-290 \text{ A/cm}^2$  の電流を印加した際のスペクトルである。わずかだが小さな NMR スペクトルの電流依存性が観測されている。しかし、常磁性状態 (27 K 以上) と反強磁性状態 (27 K 以下) での変化が同程度であるため、非本質的な影響による異常の可能性が高いと考えられる。磁場中でパルス電流を印加するため、試料にローレンツ力が発生し、わずかに試料が外部磁場に対して傾くこと ( $0.2^\circ$  程度) によってスペクトルに変化した可能性が高いと現時点では判断した。現状の実験結果から言えることは、少なくともそれを越える程度の本質的な変化は反強磁性状態で発生していない事である。定量的比較より、本実験結果は磁化で報告された異常の本質性を否定するものであり、むしろ  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の磁気構造では電流誘起磁化は出現しないという理論予想と合致する結果と言える。

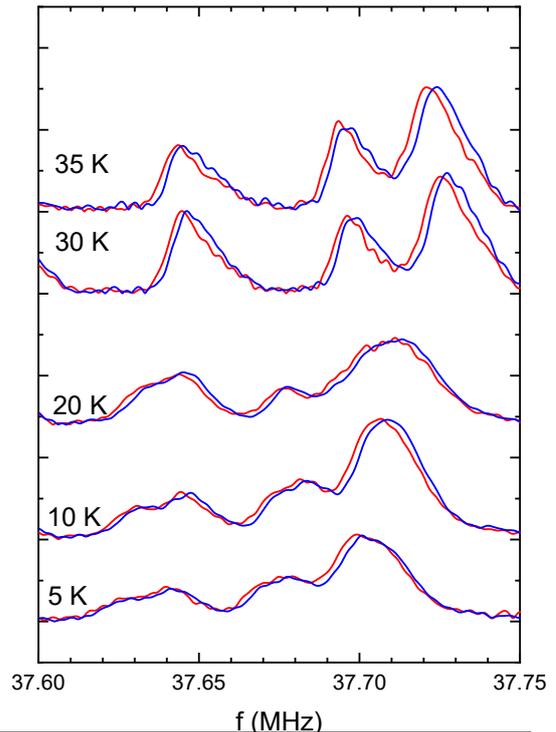


図 4:  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の NMR スペクトルの電流印加による変化。赤:  $+290 \text{ A/cm}^2$ 、青:  $-290 \text{ A/cm}^2$

本研究で  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  において大きな電流誘起磁化が観測されないという結果を得た。これは報告されていた磁化測定とは合致しないが、むしろ理論予想とは合致する。つまり、電流誘起磁化の発生条件に対する理論的示唆の正しさを裏付けることになった。前述のように、まずは電流誘起の応答が大きな物質を発見することが先決であり、理論的予想などに基づいて探索を行うことを重要であると結論付けられる。

## 「テーマ 2 重希土類系を中心とした高出力交差応答の探索」

フラックス法で作成した  $\text{TbB}_4$  の単結晶試料に対してゼロ磁場ホール効果を測定した。ゼロ磁場ホール効果とは磁場を印加せずに電流を印加し、横方向に発生する電圧を測定する手法である。図 5 は実際に端子付けをした写真であり、電流端子と電圧端子を垂直に配置した。通常の金属では電圧が出現しないが、電流印加により磁化が生じた場合、その磁化によるホール電圧が発生するため、電流誘起磁化を検出する有効な手法と言える。今回は交流電流を用いて、その周波数の 2 倍の周波数成分を検知

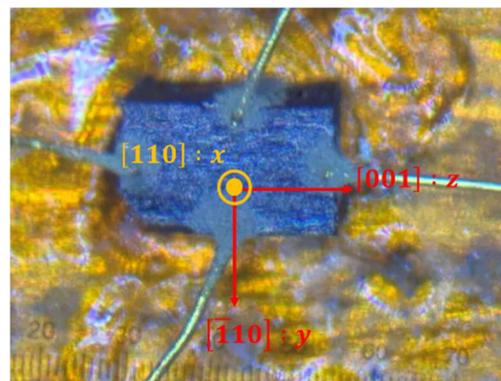


図 5:  $\text{TbB}_4$  の電流・電圧端子の配置

した。2倍の周波数成分はホール電圧である場合に出現が期待される。図6に  $\text{TbB}_4$  のゼロ磁場ホール効果の温度変化を示す。 $\text{TbB}_4$  は 43 K に反強磁性転移点を持ち、その温度以下で電流誘起磁化の発生条件を満たす。また、22 K 程度に磁気モーメントの角度が変化する 2 つ目の転移を持つことが知られている。

図のように横方向の電圧が 20 K 以下で発生する実験結果を得た。この電圧は印加電流の 2 乗に従う関係性を示し、ゼロ磁場ホール効果で期待される関係性と一致する。ただし、反強磁性転移は 43 K であり、なぜ二つ目の転移以下でしか電圧が発生しないのかは未解明である。また、図には示していないが異なる電流方向でも同様の測定を試みたところ、理論的にはホール電圧が出ないと思われる方向に対しても電圧を観測しており、発生した電圧がどのように起源によるものかは更なる調査が必要である。

また、適合材料の探索として、新しい磁性体の探索を行った。 $\text{NbMnP}$  という物質はその存在、及び結晶構造は知られていたが、物性は未報告であった。純良な試料が得られていない事に問題があったが、本研究においてフラックス法を用いて微小な単結晶を作製することに成功し、240 K の転移温度を持つ傾角反強磁性体であること示唆する結果を得た。その後、共同研究者らによる中性子回折実験により、伝播ベクトル  $\mathbf{Q}=0$  のノンコリニア反強磁性体である事も明らかになった。この反強磁性状態では時間反転対称性と空間反転対称性が失われており、電流誘起磁化を発生させることが出来る条件を満たしていることが明らかになった。今後はホール効果測定などを通して外場応答を調査する予定である。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

これらの応答が大きな物質は将来的に新規のメモリデバイス等への応用が期待される。本研究はその応用に向けた基礎研究であり、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の NMR 測定の結果は理論的予想の正当性をサポートする、つまりそれに基づいたアプローチの妥当性を保証する結果を得たと言える。

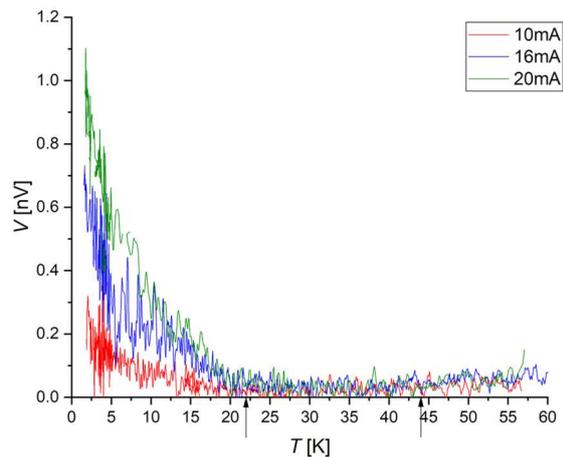


図6:  $\text{TbB}_4$  のゼロ磁場ホール効果測定。交流電流の2倍周期の電圧成分。2つ目の磁気転移点以下で電圧が発生している。