

結晶構造の時計回りと反時計回りを識別する

[1] 要旨

グラセライト型化合物 $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ (M は 2 価の金属) は、最近、データベーススクリーニングを用いた物質探索の手法によりフェロアキシシャル秩序の発現が予言され、さらに粉末中性子線回折実験により同秩序に起因する構造相転移が実証された新たなフェロアキシシャル物質である。フェロアキシシャル秩序に敏感な光学現象である電気旋光効果を用いた偏光顕微イメージング測定により、 $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ のフェロアキシシャルドメイン構造が可視化されたことが報告された。また、この手法における微小な電気旋光シグナルが検出可能となる測定条件が明らかになり、同手法が多様なフェロアキシシャル物質のドメイン観測に適用可能であることが示された。

[2] 本文

強磁性、強誘電性、強弾性に加わる新たなフェロイック秩序として、結晶内の部分的な回転歪みによって特徴づけられる「フェロアキシシャル秩序」がここ数十年議論されている。フェロアキシシャル秩序は軸性ベクトル対称性を伴う回転構造の歪みに特徴づけられた秩序状態として定義され、当初は同構造歪みにらせん磁気秩序が重なることでマルチフェロイック特性と呼ばれる物性が発現することから興味を集めた。さらに、ここ数年の間にフェロアキシシャル秩序そのものが、新たなフェロイック秩序として着目されるようになり、印加外場に対して垂直方向に物性が発現するといった特異な現象が予測されるなど、新たな物性・機能の舞台として関心が高まっている。しかしながら、非フェロアキシシャル相からフェロアキシシャル相への転移（いわゆるフェロアキシシャル転移）を示す物質は限られており、フェロアキシシャル物質の探索に関する体系的な研究はほとんど行われていなかった。

最近、東京大学と大阪公立大学のメンバーにより構成される研究グループは、フェロアキシシャル秩序に敏感な光学現象である電気旋光効果を用いた偏光顕微イメージング測定により、グラセライト型化合物 $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) のフェロアキシシャルドメイン構造を可視化することに成功した。この成果は JPSJ の 2025 年 6 月号に掲載された。

グラセライト型化合物は化学式 $X_{(\square;1)}Y_{(\square;2)}[M(\text{TO}_4)_2]$ で表され、データベーススクリーニングによる物質探索の手法によって、いくつかのグラセライト型化合物がフェロアキシシャル物質の有力な候補となりうることが提示されていた。実際に候補物質として挙げられたグラセライト型 $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ が 540 - 750 K でフェロアキシシャル転移を示すことが粉末中性子線回折測定により示され、室温において図 1 上図に示すような時計回り構造と反時計回り構造に相当する縮退した 2 つのドメイン状態が共存していることが示唆された。

本研究では、同物質の単結晶試料を作製し、図 1 中図に示すような電場印加によって旋光性が誘起される電気旋光効果という現象を用いた光学的な手法を用いて、フェロイック秩序の特徴の一つであるドメインの空間分布を明らかにした。この手法の空間分解能は μm スケールだが、偏光顕微鏡を応用した簡便な測定によって、結晶中の広い領域におけるフェロアキシシャルドメイン構造を可視化することができるという特長を持つ。結晶対称性の要請から、符号の異なるフェロアキシシャルドメイン間では電場で誘起された旋光角が互いに逆向きになることが予想され、このことを利用することにより試料全体に電場を印加したときに誘起される旋光角の空間分布を調べることで、ドメ

インを可視化することが可能となる。同手法による $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$ の観測結果を図 1 下図に示す。赤と青のコントラストがフェロアキシシャルドメイン構造に対応するものとなっている。観測される電場誘起の旋光角の最大値は 10^{-6} °/V のオーダーと非常に微小であるが、微小な透過率変化の空間分布を高感度に検出することを可能とする電場変調イメージング技術を応用することで、 $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ におけるフェロアキシシャルドメインの観測が実現した。また、このイメージング手法において異符号のドメイン間のコントラストを高めるための実験条件を検討し、偏光子と検光子の配置を適切な角度にとることで、より微小な電気旋光シグナルが検出できることを明らかにした。本研究により、電気旋光効果を用いた偏光顕微イメージングが多様なフェロアキシシャル物質のドメイン観測に適用可能であることが明らかになったのみならず、データベーススクリーニングによる物質探索の手法がフェロアキシシャル物質に適用可能であることが示され、今後の同物質系の物質開発・物性開拓のさらなる展開が期待される。

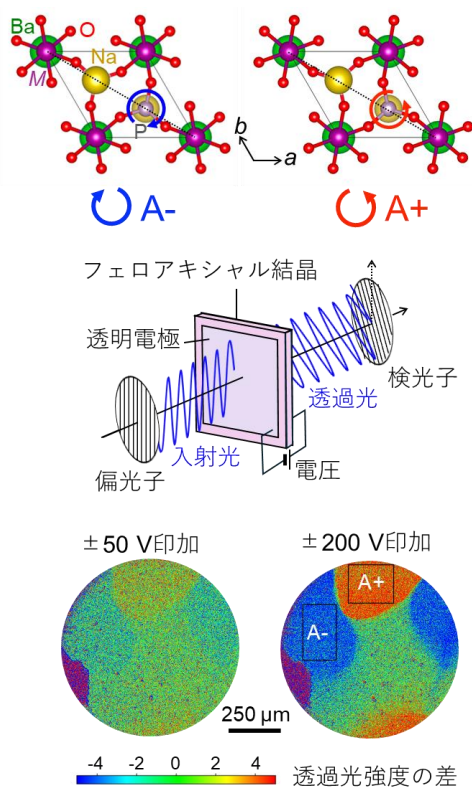


図 1. (上) $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ のフェロアキシシャルドメイン。(中) フェロアキシシャル結晶において発現する電気旋光効果。(下) 電気旋光効果を利用して観測された $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$ のフェロアキシシャルドメイン。青と赤の領域はそれぞれ A-および A+ドメインのどちらかに相当し、緑は両者が共存する領域に相当する。

原論文 (2025 年 5 月 13 日公開済)

Ferroaxial Domain Imaging in Glaserite-type $\text{Na}_2\text{BaM}(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{and Ni}$)

Y. Kajita, T. Hayashida, S. Yamagishi, K. Kimura, and T. Kimura

J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 063702 (2025).

< 情報提供：木村剛（東京大学大学院工学系研究科） >