The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電気磁気効果 ： 物質の対称性が生む電気と磁気の絡み合い
Author(s)	木村, 剛
Citation	高大連携物理教育セミナー報告書. 2016, 27
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/54461
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

大阪大學

Osaka University
School of Engineering Science

電気磁気効果

-物質の対称性が生む電気と磁気の絡み合い-

大阪大学基礎工学部
電子物理科学科 物性物理科学コース
木村 剛

高大連携 物理教育セミナー
2015年8月4日　@大阪大学

講演の概要

- イントロダクション
- 結晶対称性、磁気対称性
- 対称性と電気磁気効果
- マルチフェロイクス
- サマリー

「物性物理」とは？

物理学を基礎に「物質中のミクロな原子の世界」と「マクロな性質や現象」との関連を明らかにし、モノの性質（物性）を理解し、デザインし、これまでにない可能性を実現する先端科学

「物質の電気的、磁気的、光学的性質の理解」
「物質における未知の現象の探求」
「物質の性質を調べるための新しい測定方法の開発」
「新物質の創成」

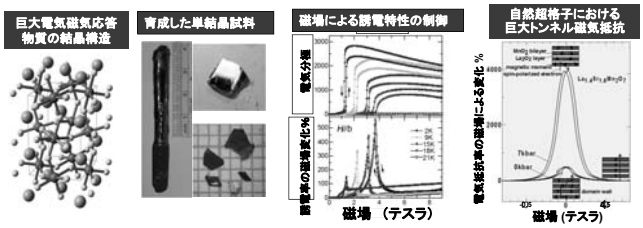
[関連するキーワード]
超伝導、ナノサイエンス、半導体、レーザー、
磁性、分子エレクトロニクス、量子情報など

木村研究室 (機能性物質科学研究グループ)

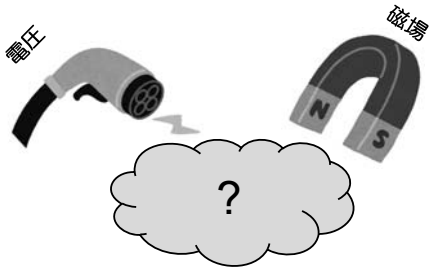
固体電子物性の実験的研究　ー物質設計・合成から物性測定までー

多彩な固体物性（磁性、電気伝導性、誘電性、構造歪みなど）を組み合わせることによって生み出される普通でない物理現象を利用した機能性物質の開発・高機能（巨大、高温など）な電気磁気応答(磁気抵抗効果、磁気容量効果、電気磁気効果)の発現を目指した研究を行っていきます。

物質設計・単結晶育成から多彩な固体諸物性の精密測定までを一貫して手がけ、さらに観測される現象の背後にある物理を探求する。



電圧や磁場をかけると物質が変身する！



電子ライター

これらの製品の共通点は？

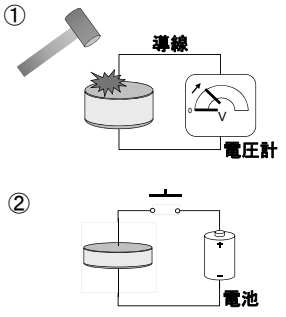
超音波洗浄器

クォーツ時計

圧電（あつでん）効果

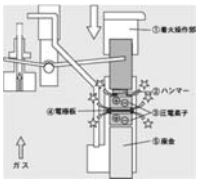
①物質に外力をかけると電気（電圧）が発生

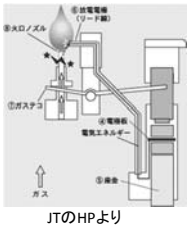
②物質に電圧をかけると物質が変形



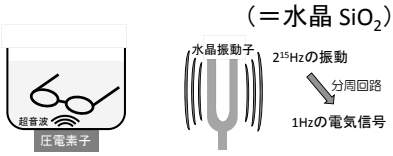
圧電効果の発見（1880年）
by ジャック・キュリー(左)
ピエール・キュリー(右)兄弟

電子ライター　超音波洗浄器　クォーツ時計（＝水晶 SiO_2）





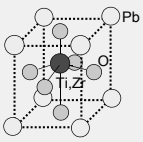
JTのHPより



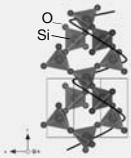
交流電圧をかけると振動

圧電素子に使われる物質（圧電体）の例

$PbTiO_3$(チタン酸鉛)
$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)



SiO_2(水晶)



「楽しい鉱物図鑑」(草思社) より

➡ 圧電体には共通点がある

物質における対称性と物性

空間反転対称性

物質に空間反転操作を施したときに

[(x, y, z) → ($-x, -y, -z$)]

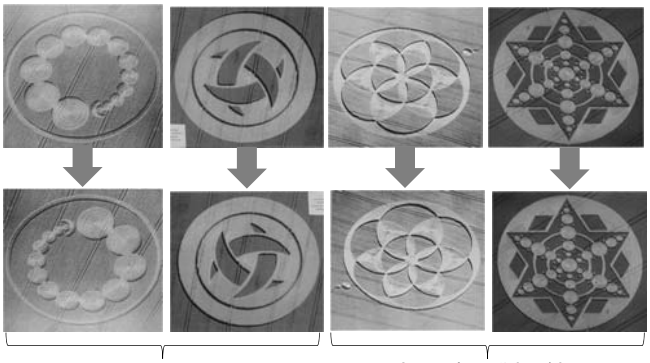
操作をする前とした後で見た目が変わらない物質構造

⇕

圧電効果と密接な（相反する）関係

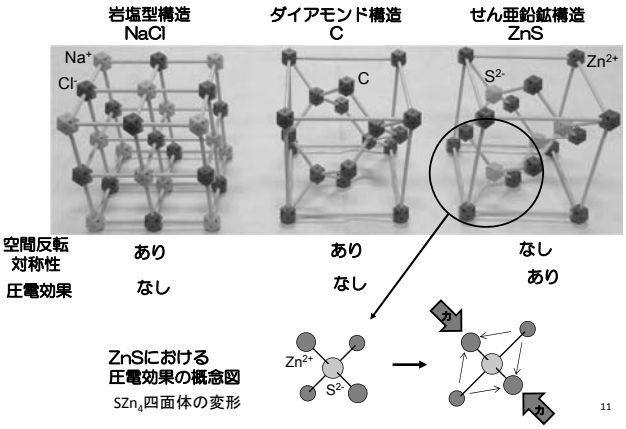
下のミステリーサークルに空間反転操作を施すとどうなる？

サークルの中心を原点として　(x, y, z) → ($-x, -y, -z$)



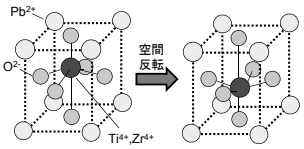
空間反転対称性がない　　空間反転対称性がある

物質における空間反転対称性

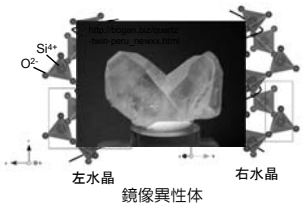


よく使われる圧電体における空間反転対称性の破れ

$PbTiO_3$(チタン酸鉛), $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)
ペロブスカイト構造



SiO_2(水晶)



鏡像異性体

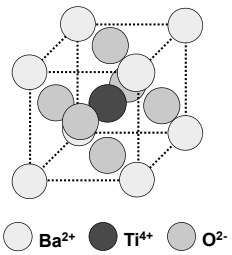
反転対称性のない物質（結晶）における
様々な機能性（圧電性、強誘電性など）

強誘電体とは？

代表的な強誘電体

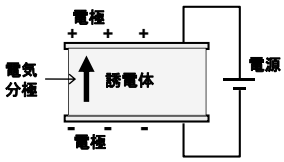
ロッシェル塩(1921年)$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$
チタン酸バリウム　$BaTiO_3$
チタン酸鉛　$PbTiO_3$
チタン酸ジルコン鉛　$Pb(Zr,Ti)O_3$
ニオブ酸リチウム　$LiNbO_3$
ビスマス系酸化物　$Bi_4Ti_3O_{12}$, $SrBi_2Ta_2O_9$

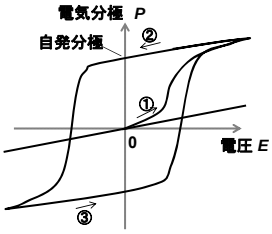
チタン酸バリウム



常誘電体と強誘電体の違いとは？

強誘電体に電圧を印加したとき



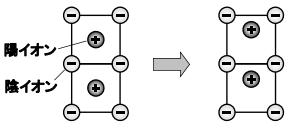


強誘電体では電場を与えなくても分極を示す（自発分極）。
また強誘電体ではこの自発分極の向きは電場により反転することが可能。

常誘電体と強誘電体の違いとは？　- イオン性結晶の場合 -

常誘電体

電場 が ゼロのとき



陽イオンと陰イオンの重心が一致。

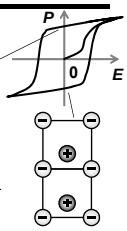
無極性結晶

電場印加されたとき

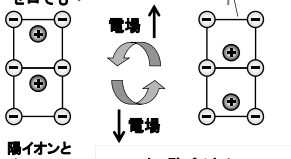
陽イオンと陰イオンの重心がずれる。

有限の電気分極が誘起される。

強誘電体



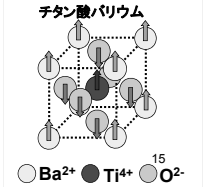
電場がゼロでも



陽イオンと陰イオンの重心が既にずれている。

極性結晶

チタン酸バリウム



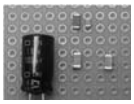
強誘電体における様々な機能

電場による電気分極の制御
不揮発性強誘電メモリー
[Non-volatile ferroelectric memory（FeRAM）]

圧電性 (Piezoelectricity);
応力の印加による電気分極の出現
電場の印加による歪みの出現
ライター、ガスレンジ、インクジェットプリンタ、超音波洗浄器 など

焦電性(Pyroelectricity)
温度変化による電気分極の出現
赤外線センサー (例えば人の動きの検知)

巨大な誘電率
セラミックコンデンサー



物質における対称性と物性

時間反転対称性

物質に時間反転操作を施したときに
(時間 t を巻き戻す $t \rightarrow -t$)
操作をする前とした後で見た目が変わらない物質構造

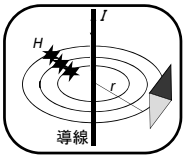
⇕

磁気的な性質(磁性)と密接な関係

磁場(磁界)と時間反転

アンペールの法則による定義

磁場（磁界）H
電流(I)の周りに生じる渦状の場　$H = \dfrac{I}{2\pi r}$



単位長さあたりn回巻きのソレノイドコイルの内部の磁場の強さは、　$H = nI$

+175ガウス

時間反転操作
＝ 電流の向きを反転

＝ 磁場の向きを反転

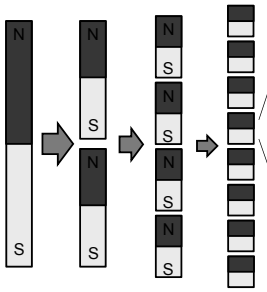
-177ガウス

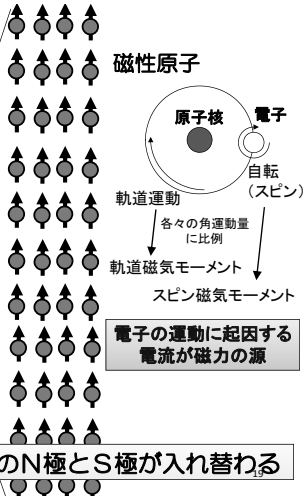
ガウスメーター

永久磁石の場合は？

永久磁石の磁力の源

磁石（磁性体）を小さく分割していく



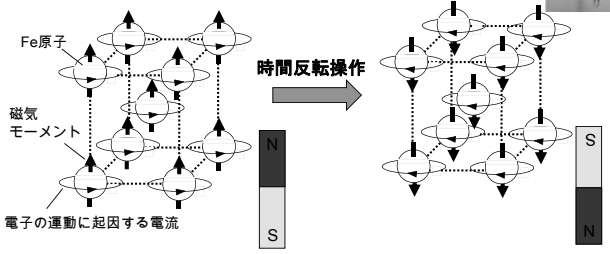


時間反転操作によって永久磁石のN極とS極が入れ替わる

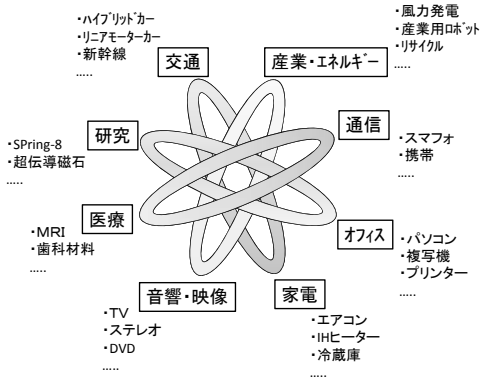
磁石（強磁性体）

時間反転対称性を破った物質

鉄の結晶



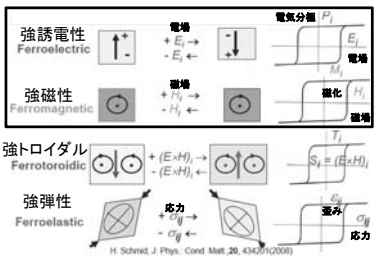
世の中にある磁石を使った製品



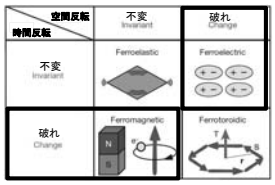
フェロイクス “Ferroics” 強的秩序

“Ferroic”: 相津敬一郎氏(日立中央研究所)による造語 [PRB 2, 754 (1970)]

強的秩序(ferroic order)を示す物質



Ferroic: 対称性での分類

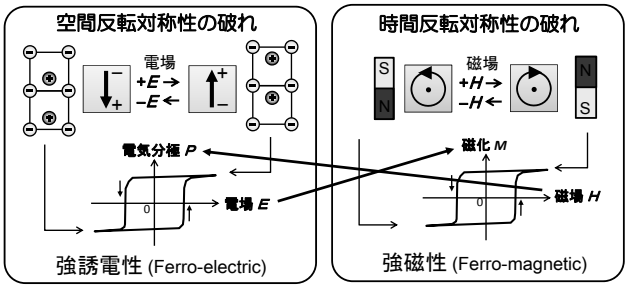


Van Aken et al. Nature 449, 702 (2007)

マルチフェロイクス（Multi-ferroics） ⇒ 複数の強的秩序を1つの相で示す物質

[H. Schmid, Ferroelectrics162, 317 (1994).]

Ferroelectric（強誘電）+ Ferromagnetic(強磁性) ⟹ Magnetoelectric multiferroics



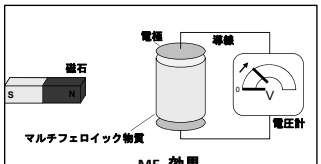
空間反転対称性と時間反転対称性の両方が同時に破れると？

マルチフェロイック(Multi-Ferroic)物質

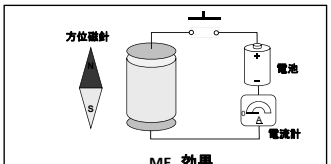
電気と磁気の不可思議な絡み合いが生まれる。

電気磁気効果（Magnetoelectric effect）

電気磁気効果 (ME効果) ⇨ 電気分極 P を 磁場 H で誘起
磁化 M を 電場 E で誘起



ME_E 効果
［磁場印加による電気分極（電圧）の誘起］



ME_H 効果
［電圧印加による磁化の誘起］

電気磁気効果黎明期の歴史

人名 ［年］

- キュリー ［1894］ 最初にME効果というものがあってもいいのではと想像した。
- デバイ[1926] そのような効果は不可能であると提案した。
- ヴァンブレック [1932] なぜME効果が存在しないかを本の1節を使って説明した。
- ランダウ ［1957］ 磁気結晶ではME効果が存在すべきことを示した。
- ジャロジンスキー [1959] Cr_2O_3 の磁気対称性ならME効果が存在することを理論的に予測。
- アストロフ [1960] ME効果をCr_2O_3 結晶を使って最初に実験的に観測した。

ピエール・キュリー(左)
www.nobelprize.org

期待される応用例 ： 多値メモリ材料、磁場制御による光学素子、磁場変調型圧電素子など

ただし、電気磁気効果を示す物質は少なくその、また効果の大きさが小さいため、実際の応用例はない。

大阪大学における電気磁気効果黎明期に関する研究

伊達宗行先生、金森順次郎先生、立木昌先生

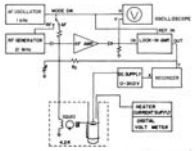
J. PHYS. SOC. JAPAN **16** (1961) 2589

Origin of Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3

By Muneyuki DATE, Junjiro KANAMORI, and Masashi TACHIKI

Department of Physics, Osaka University, Nakanoshima, Osaka

(Received September 26, 1961)



喜多英治先生、田崎明先生、白鳥紀一先生

JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS
VOL. 18, NO. 7, JULY, 1979 pp. 1361–1366

Application of SQUID Magnetometer to the Measurement of Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3

Eiji KITA, Akira TASAKI* and Kiiti SIRATORI†

Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka
† Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University

(Received December 13, 1978)

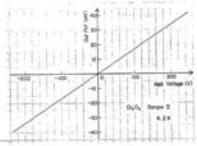
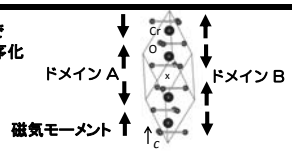


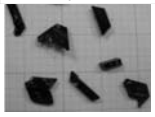
Fig. 3. A typical output of the magnetometer recorded against the applied voltage.

クロム酸化物Cr_2O_3における電気磁気効果

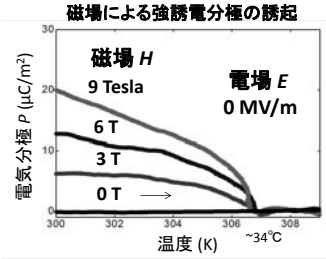
307K (=34℃)以下で
磁気モーメントが秩序化



Cr_2O_3単結晶

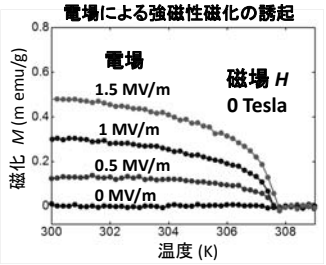


磁場による強誘電分極の誘起



$P = \alpha H$

電場による強磁性磁化の誘起



$M = \alpha E$

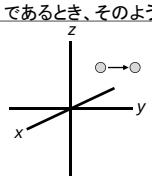
講演の概要

- イントロダクション
- 結晶対称性、磁気対称性
- 対称性と電気磁気効果
- マルチフェロイクス
- サマリー

対称操作（symmetry operation）

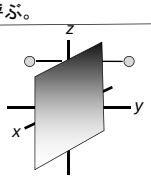
対称操作： 物体に対してある操作を行った後でも、物体が不変(invariant)であるとき、そのような操作を対称操作と呼ぶ。

並進操作
(Translation)

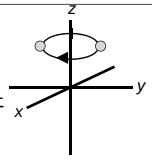


$T = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3$ （整数）

鏡映操作
reflection

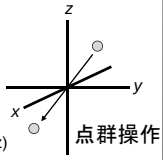


回転操作
(Rotation)



ある軸のまわりに
360°/n=2π/n
(n=1,2,3,4,6)

反転操作
Inversion

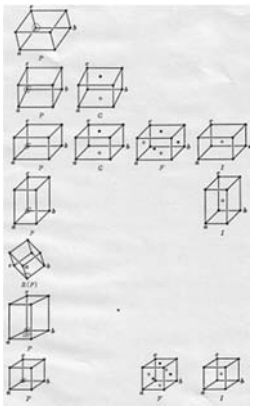


(x,y,z) =(-x, -y,-z)

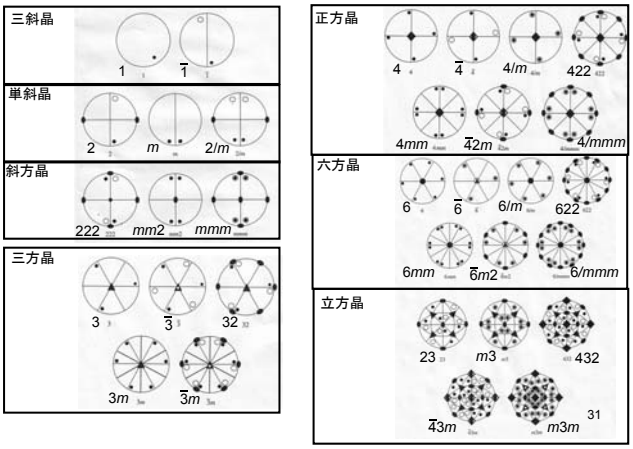
点群操作

crystal systems（結晶系）& 14 Bravais lattices （ブラベー格子）

Triclinic (三斜)
Monoclinic (単斜)
Orthorhombic (斜方)
Tetragonal (正方)
Trigonal (三方)
Hexagonal (六方)
Cubic (立方)

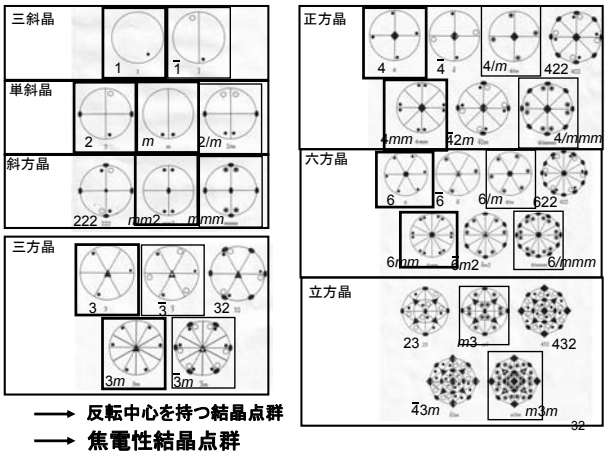


結晶における32の点群（ステレオ投影図）



31

結晶における32の点群（ステレオ投影図）



→ 反転中心を持つ結晶点群

→ 焦電性結晶点群

32

磁気的現象に関連する対称性　― 磁気対称性 ―

磁気構造と結晶構造をあわせて考えた対称性

磁気秩序を示す物質における代表的な磁気構造

通常の結晶対称操作 ： 並進t, 回転C_n, 鏡映σ...

⇕

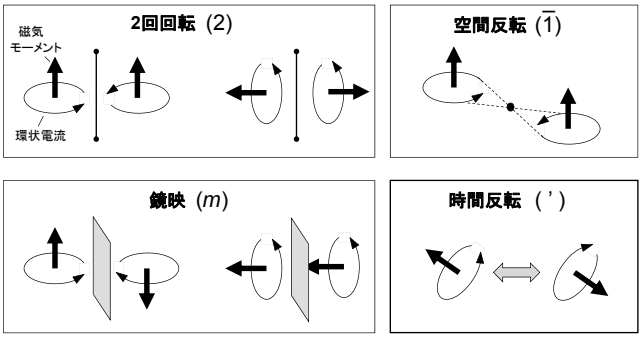
磁気モーメントは環状電流にその起源を持つため、
磁性体では非磁性体にはみられない対称操作が現れる。

時間反転操作 R

磁気対称操作には通常の結晶対称操作とRとの合成操作が現れる

33

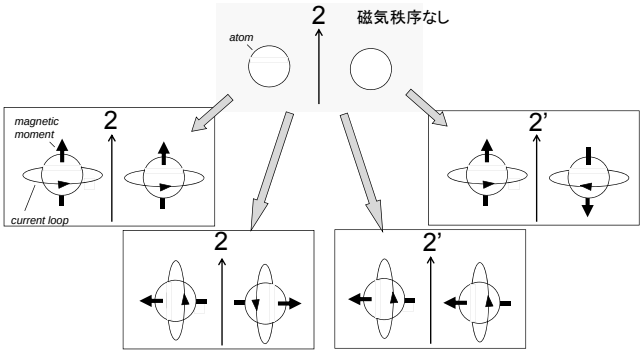
環状電流(磁気モーメント)に対する対称操作



磁気秩序を持つ系では、回転、鏡映、空間反転に加えて、
時間反転 操作も対称操作になる。

34

磁気点群　－簡単な例－



時間反転操作の導入により点群の数が増加する
→ 90 の磁気点群 (*c.f.* 32の結晶点群)

35

磁気対称性の議論

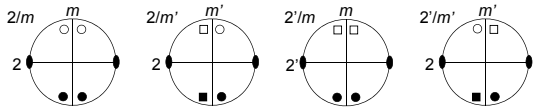
磁気対称性を議論する際、結晶点群と磁気点群を区別する必要あり

2/*m*1' : 結晶点群

結晶点群 2/*m*1' に関する4つの磁気点群

- 2/*m* : containing 2, *m*, & $\bar{1}$, but not 2', *m*', and $\bar{1}$'
- 2/*m*' : containing 2, *m*', & $\bar{1}$'
- 2'/*m* : containing 2', *m*, & $\bar{1}$'
- 2'/*m*' : containing 2', *m*', & $\bar{1}$

上記4つの磁気点群のステレオ投影図
○と□のシンボルは時間反転によって関連付けられる。

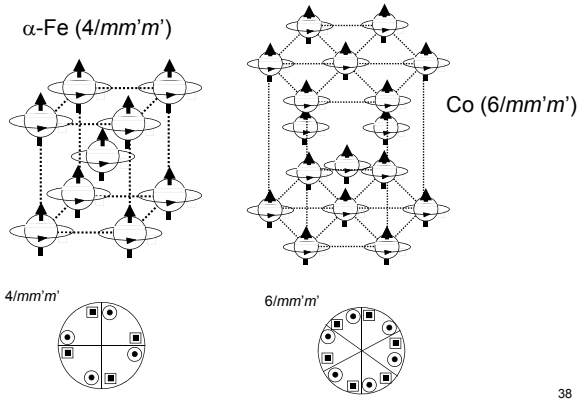


36

90 ある磁気点群（magnetic point groups）のうちの一部

磁気点群	電気磁気係数	生成するための要素
Triclinic		
1	9(9)	1
$\bar{1}$	0	$\bar{1}$
$\bar{1}'$	9(9)	$\bar{1}'$
Monoclinic		
2	5(5)	$2 \parallel Z_2$
2′	4(4)	$2' \parallel Z_2$
m	4(4)	$m \perp Z_2$
m'	5(5)	$m' \perp Z_2$
$2/m$	0	$2 \parallel Z_2, m \perp Z_2$
$2'/m'$	0	$2' \parallel Z_2, m' \perp Z_2$
$2/m'$	5(5)	$2 \parallel Z_2, m' \perp Z_2$
$2'/m$	4(4)	$2' \parallel Z_2, m \perp Z_2$
Orthorhombic		
222	3(3)	$2 \parallel Z_2, 2 \parallel Z_3$
2′2′2	2(2)	$2' \parallel Z_2, 2 \parallel Z_3$
$mm2$	2(2)	$m \perp Z_2, 2 \parallel Z_3$
$m'm'2$	3(3)	$m' \perp Z_2, 2 \parallel Z_3$
$m'm2'$	2(2)	$m \perp Z_2, 2' \parallel Z_3$
mmm	0	$m \perp Z_1, m \perp Z_2, m \perp Z_3$
$m'm'm$	0	$m' \perp Z_1, m' \perp Z_2, m \perp Z_3$
$m'm'm'$	3(3)	$m' \perp Z_1, m' \perp Z_2, m' \perp Z_3$
$m'mm$	2(2)	$m' \perp Z_1, m \perp Z_2, m \perp Z_3$
Trigonal		
3	5(3)	$3 \parallel Z_3$
$\bar{3}$	0	$\bar{3} \parallel Z_3$
$\bar{3}'$	5(3)	$\bar{3}' \parallel Z_3$
32	3(2)	$2 \parallel Z_1, 3 \parallel Z_3$
32′	2(1)	$2' \parallel Z_1, 3 \parallel Z_3$
$3m$	2(1)	$m \perp Z_1, 3 \parallel Z_3$
$3m'$	3(2)	$m' \perp Z_1, 3 \parallel Z_3$
$\bar{3}m$	2(1)	$m \perp Z_1, \bar{3} \parallel Z_3$
$\bar{3}m'$	0	$m' \perp Z_1, \bar{3} \parallel Z_3$
$\bar{3}'m'$	3(2)	$m' \perp Z_1, \bar{3}' \parallel Z_3$
$\bar{3}'m$	0	$m \perp Z_1, \bar{3}' \parallel Z_3$

強磁性体における磁気対称性（簡単な例）



磁気対称性が問題となる物理現象（磁気と分極、磁気と光）

空間反転対称性 I の破れ、時間反転対称性 R の破れに関連して現れる物理現象

122種の磁気結晶族のうち、許容される磁気結晶族が制限

・電気磁気(ME)効果 (58種)

$$M = \alpha E \qquad P = \alpha H$$

・ピエゾ磁気(PM)効果 (66種)

$$M = QT$$

・磁気誘起第2高調波発生(MSHG) [非線形Kerr効果]

$$P_i^{(2)}(M) = \chi_{ijk}^{(D)}(M)E_jE_k + \chi_{ijkl}(M)E_j \nabla_l E_k$$

・不斉磁気二色性(Magneto-Chiral Dichroism)

講演の概要

- イントロダクション
- 結晶対称性、磁気対称性
- 対称性と電気磁気効果
- マルチフェロイクス
- サマリー

E, *H*を示強変数とする系の自由エネルギー

$$F = -\underbrace{\sum_n a_n E^n}_{\text{分極 } \vec{P} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{E}}} - \underbrace{\sum_n b_n H^n}_{\text{磁化 } \vec{M} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{H}}} - \underbrace{\sum_{m,n} c_{m,n} E^m H^n}_{\text{電気磁気効果}}$$

電気磁気効果（magneto-electric effect,ME効果）

$$F_{ME} = -\sum_{i,j=1}^{3} \alpha_{ij} H_i E_j - \sum_{i,j,k=1}^{3} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \sum_{i,j,k=1}^{3} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \sum_{i,j,k,l=1}^{3} \delta_{ijkl} H_i H_j E_k E_l - \ldots$$

$$\vec{P} = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial \vec{E}} \rightarrow P_i = \sum_{j=1}^{3} \alpha_{ij} H_j$$ … 磁場をかけると分極が出る(ME_H効果)。

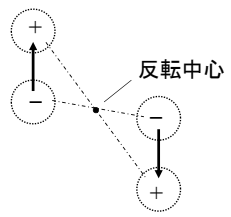
$$\vec{M} = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial \vec{H}} \rightarrow M_j = \sum_{i=1}^{3} \alpha_{ij} E_i$$ … 電場をかけると磁化が出る(ME_E効果)。

1次のME効果

1次の電気磁気効果には、空間反転対称性 I と時間反転対称性 R の破れが必要。

空間反転操作 I $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$

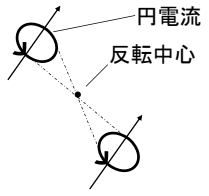
空間反転対称性が保たれていない（破れている）例



例：分極 $\vec{P}$、電場 $\vec{E}$

このようなベクトルを極性ベクトルという。

空間反転対称性が保たれている例



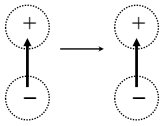
例：磁化 $\vec{M}$、磁場 $\vec{H}$

このようなベクトルを軸性ベクトルという。

時間反転操作 R　$t \to -t$

時間反転対称性が
保たれている例

$t \quad \to -t$



例：分極 $\vec{P}$、電場 $\vec{E}$

このようなベクトルを

i-tensorという。

時間反転対称性が
保たれていない（破れている）例

$t \quad \to -t$

例：磁化 $\vec{M}$ 、磁場 $\vec{H}$

このようなベクトルを

c-tensorという。

群論的には…　$\vec{P} = A\ \vec{H}$　・・・①

I が保存している系

（対称要素に I を持つ系。
即ち　$IA \to A$　）

①の両辺に I を施すと、

$$I\vec{P} = I\left(A\vec{H}\right)$$

$$\Leftrightarrow\ I\vec{P} = (IA)\left(I\vec{H}\right)$$

$$\Leftrightarrow\ -\vec{P} = A\vec{H} \cdots ②$$

①と②から　$A \equiv 0$

R が保存している系

（対称要素に R を持つ系。
即ち　$RA \to A$　）

①の両辺に R を施すと、

$$R\vec{P} = R\left(A\vec{H}\right)$$

$$\Leftrightarrow\ R\vec{P} = (RA)\left(R\vec{H}\right)$$

$$\Leftrightarrow\ \vec{P} = A\left(-\vec{H}\right) \cdots ③$$

①と③から　$A \equiv 0$

ゆえに I と R がともに破れている必要がある。

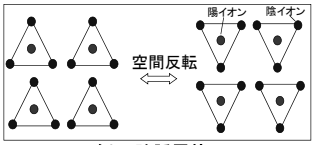
90の磁気点群における電気磁気係数テンソル

$$P_i = Q_{ij}H_j$$

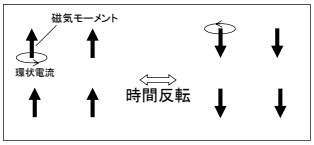
$1, \bar{1}'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix}$
$2, m', 2/m'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & Q_{13} \\ 0 & Q_{22} & 0 \\ Q_{31} & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}$
$2', m, 2'/m$	$\begin{pmatrix} 0 & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & 0 & Q_{23} \\ 0 & Q_{32} & 0 \end{pmatrix}$
$222, m'm'2, m'm'm'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}$
$22'2', 2mm, m'm2', m'mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{23} \\ 0 & Q_{32} & 0 \end{pmatrix}$
$3, \bar{3}', 4, \bar{4}', 4/m', 6, \bar{6}', 6/m'$,	$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ -Q_{12} & Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}$
$4', \bar{4}, 4'/m'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & -Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$32, 3m', \bar{3}'m', 422, 4mm', \bar{4}'2m', 4/m'm'm', 622, 6mm', \bar{6}'m'2, 6/m'm'm'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}$
$4'22, 4'mm', \bar{4}2m, \bar{4}2'm', 4'/m'mm'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$32', 3m, \bar{3}'m, 42'2', 4mm, \bar{4}'2'm, 4/m'mm, 62'2', 6mm, \bar{6}'m2', 6/m'mm$	$\begin{pmatrix} 0 & Q_{12} & 0 \\ -Q_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$23, m'3, 432, \bar{4}'3m', m'3m'$	$\begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{11} \end{pmatrix}$
Other magnetic groups	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Only 58 of the 90ある磁気点群のうち58の点群のみが1次の電気磁気効果を示す。

電気磁気効果が出現するための制約
—空間反転対称性と時間反転対称性の破れ—



例：　強誘電体



例：　強磁性体

⇩

Multiferroics

講演の概要

- イントロダクション
- 結晶対称性、磁気対称性
- 対称性と電気磁気効果
- マルチフェロイクス
- サマリー

2001年アメリカ物理学会（@シアトル）のプログラムより

Session C21. DMP: Multiferroics
Monday morning, 11:00, 12 March 2001, Room 604, Washington State Convention Center

C21.001 Materials being simultaneously ferroelectric, ferromagnetic, ferrotoroidic and ferroelastic
Hans Schmid (Dept. of Inorganic, Analytical and Applied Chem., University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland)

C21.002 Magnetism and ferroelectricity; why do they so seldom coexist?
Daniel Khomskii (Laboratory of Solid State Physics, Groningen University, The Netherlands)

C21.003 Biferroic (ferroelectric-ferroelastic) Characteristics of Oriented Piezoelectric Crystals
Dwight Viehland (Dept. of the Navy)

C21.004 Study of stress induced polarization switching in ferroelectrics using 2-D simulation
Rajeev Ahluwalia, Wenwu Cao (Pennsylvania State University)

C21.005 Piezoelectric characterization of Ferrite/Ferroelectric magnetoelectric composite system.
Srinivas Kuchipudi, Prasad Goduru, S.V Suryanarayana (Dept. of Physics, Osmania University, Hyderabad-7, INDIA)

C21.006 Prediction of coupling magnetoelectric effect in ferromagnetic rare-earth-iron alloys filled ferroelectric polymers
Ce-Wen Nan (Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

C21.007 Why are there so few magnetic ferroelectrics?
Nicola Hill (Materials Department, University of California at Santa Barbara)

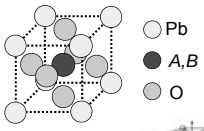
C21.008 A Thermodynamic Theory for a Multiferroic
Avadh Saxena (Los Alamos National Laboratory), Pradeep Kumar (University of Florida)

従来までに知られていたマルチフェロイクス

G. A. Smolenskii and E. Chupis, Sov. Phys. Usp. 25, 475 (1982).

ペロブスカイト型酸化物

Pb(A,B)O_3 (A=Fe, Mn, Co…; B=W, Nb…)
[T_C(誘電)~300~400K T_N(磁性)~100~200K]
$BiFeO_3$
[T_C(誘電)~1123K T_N(磁性)~650K]
$BiMnO_3$
[T_C(誘電)~773K T_C(磁性)~110K]



六方晶マンガン酸化物

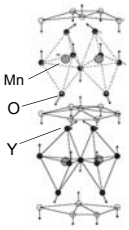
RMnO$_3$ (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc)
[T_C(誘電)~900K T_N(磁性)~80~120K]

ボラサイト

$M_3B_7O_{13}X$ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni; X=Cl, Br, I)
[T_C(誘電)~400~600K T_N(磁性)~20~90K]

フッ化物

BaMF$_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni)
[T_C(誘電)~1100~1500K T_N(磁性)~20~70K]



磁気秩序と強誘電秩序の転移温度が大きく異なる。
従来知られていたマルチフェロイクスでは両秩序の出現機構に関連性がない。

マルチフェロイクス物質を得るための制約

1 磁気点群 （122ある磁気点群）

自発分極の出現を許す点群 31
自発磁化の出現を許す点群 31

自発分極、自発磁化を許す点群 13 のみ
(1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6, 6m'm')

2 電気伝導特性

強誘電 ⇒ 絶縁体

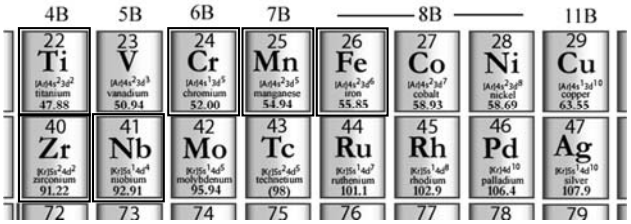
3 磁気特性

多くの強誘電体 ⇒ 遷移金属サイト上にd電子がゼロ 例; $Ba^{2+}Ti^{4+}O^{2-}{}_3$

⇕

遷移金属を含む多くの磁性体 ⇒ 遷移金属サイトをd電子が部分的に占有。

強誘電体および強磁性体中の遷移金属サイトの電子状態



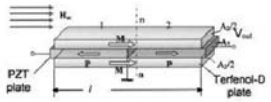
強誘電体
$BaTiO_3$, Pb(Ti,Zr)O_3, $LiNbO_3$ ⇒ Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}
すべて閉殻構造 (d 電子ゼロ)

強磁性体
$YFeO_3$, (La,Sr)MnO_3, CrO_2 ⇒ Fe^{3+} (d^5), Mn^{4+} (d^3), Cr^{4+}, (d^2)
(d 電子ゼロでない)

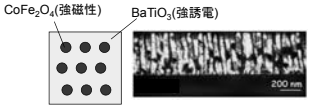
どうやってマルチフェロイクス（磁性強誘電体）をつくるか？

1. 強磁性体と強誘電体を混合する。

強磁性体/強誘電体の積層構造の作製
[S. Dong et al., APL (2003)]



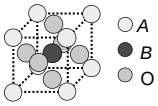
強磁性体円柱の強誘電体への埋め込み
[H. Zeng et al., Science (2004)]



2. 一化合物の各構成元素に役割分担させる。

ペロブスカイト型酸化物

Pb(Fe,W)O_3, Pb(Fe,W)O_3, $BiFeO_3$, $BiMnO_3$



ABO_3 ⇒ **A…強誘電性を誘起しする格子歪み**
⇒ **B…磁気特性**

強誘電体 ⇒ e.g. $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, Bi 層状酸化物, etc.
強磁性体 ⇒ e.g. $YFeO_3$, (La,Sr)MnO_3, etc.

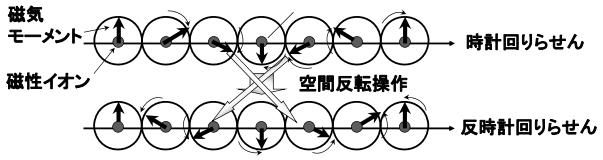
- 空間反転対称性と時間反転対称性の両方が同時に破れたとき

- 磁気モーメントの並び方によって空間反転対称性が破れたとき

⇩

電気と磁気の不可思議な絡み合い(電気磁気効果)が発現する。

らせん磁気構造

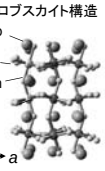


磁気モーメントの配列によって空間反転対称性が消失する。

実際の物質における「らせん磁気構造」の形成

$TbMnO_3$

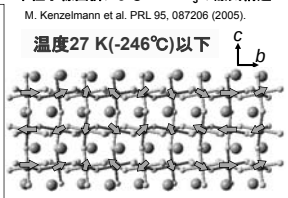
ペロブスカイト構造



磁場の印加
P//c → P//a
電気分極の方向変化

中性子線回折によるTbMnO$_3$の磁気構造
M. Kenzelmann et al. PRL 95, 087206 (2005).

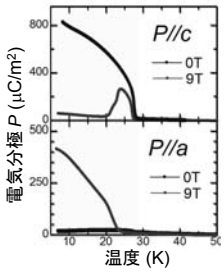
温度27 K(-246℃)以下



らせん磁気構造

⇩ 磁場の印加

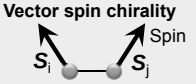
Kimura *et al.*, Nature 426, 55 (2003).



- **らせん磁気構造の形成に伴う反転対称性の破れに起因する強誘電性の発現**
- **磁場による電気分極の方向制御 ⇒ 巨大電気磁気効果**

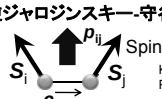
スピン配列が誘起する電気分極 ― Vector spin chirality ―

Vector spin chirality



$\kappa_{ij} \equiv S_i \times S_j \otimes$

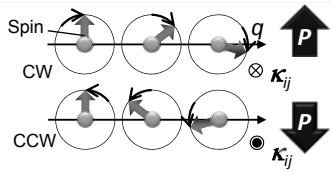
逆ジャロジンスキー-守谷相互作用



Katsura et al., PRL 95, 057205 (2005).

$p_{ij} \propto e_{ij} \times \kappa_{ij}$

• らせん磁気秩序が誘起する強誘電性



✓電気分極 P ⇔ キラリティ κ_{ij}

世界最初の らせん磁気秩序の提案

元基礎工物性
(1976-1991)
吉森昭夫先生

A. Yoshimori, JPSJ 14, 807 (1959).

A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal

By Akio YOSHIMORI

Department of Physics, University of Osaka Prefecture, Mozu-Higashi, Sakai

55

マルチフェロイクス材料の設計

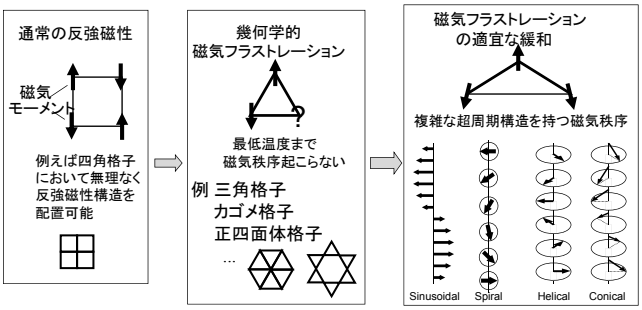
どうやって螺旋（らせん）磁気秩序を生み出すか？

競合する磁気的相互作用の利用

56

さらに高性能(巨大・低外場)な応答を示すマルチフェロイクスの設計・合成を目指したユニークなアプローチ

超周期の変調磁気構造を持つ磁性絶縁体をマルチフェロイクスの候補として着目

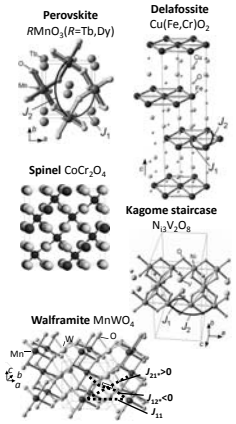


適宜な磁気フラストレーションを有する系

57

List of spiral-spin-driven ferroelectrics

T. Kimura, Annu. Rev. Condens. Matter 3, 93 (2012).



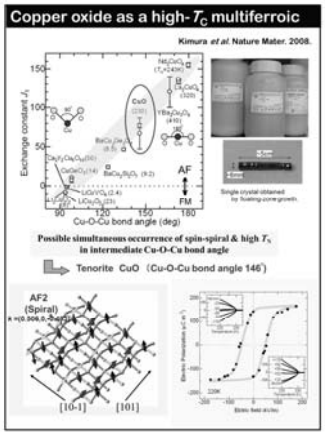
Compound	Crystal structure[a]	Magnetic ion	Proposed spin structure[b] (Reference)	Temperature range (K)	Maximum P ($\mu C/m^2$) (Reference)
Cr_2BeO_4	O (mmm) (olivine)	Cr^{3+} $S=3/2$	cycloidal (35)	≤28	~3[c] (36)
$ZnCr_2Se_4$	C (m3m) (spinel)	Cr^{3+} $S=3/2$	screw ($\beta=0$) T-conical ($\beta_1>0$) (37)	≤20	~20 (38, 39)
$RMnO_3$ (R = Tb, etc.)	O (mmm) (perovskite)	Mn^{3+} $S=2$	cycloidal (40)	≤28	< ~2000 (41)
$Ni_3V_2O_8$	O (mmm)	Ni^{2+} $S=1$	cycloidal (42)	3.9–6.3	~100 (43)
$(Ba,Sr)_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$	R (3m) (hexaferrite)	Fe^{3+} $S=3/2$	screw, L-conical ($\beta=0$) T-conical ($\beta>0$) (44, 45)	≤ ~110	~130 (46–50)
$CuFeO_2$	R (3m) (delafossite)	Fe^{3+} $S=3/2$	collinear ($\beta=0$) screw ($\beta>0$) (51, 52)	≤11	~300 (30)
$CoCr_2O_4$	C (m3m) (spinel)	Cr^{3+} Cr^{3+} $S=3/2$ $S=3/2$	T-conical (53)	≤26	~2 (54)
$MnWO_4$	M (2/m) (wolframite)	Mn^{2+} $S=5/2$	cycloidal (55)	7–12.5	~60 (56)
$RbFe(MoO_4)_2$	R (3m)	Fe^{3+} $S=5/2$	screw (57)	≤3.8	~5 (57)
$LiCu_2O_2$	O (mmm)	Cu^{2+} $S=1/2$	cycloidal (58)	≤23	~8 (59)
$LiCuVO_4$	O (mmm)	Cu^{2+} $S=1/2$	cycloidal (60, 61)	≤2.4	~40 (62)
CuO	M (2/m)	Cu^{2+} $S=1/2$	cycloidal + screw (63, 64)	212–230	~150 (65)
$ACrO_2$ (A = Ag, Cu)	R (3m) (delafossite)	Cr^{3+} $S=3/2$	screw (33, 66, 67)	≤24	~130 (32, 68, 69)
$FeVO_4$	Tri (1)	Fe^{3+} $S=5/2$	cycloidal (70)	≤16	~10^{-3} (71, 72)
$CuCl_2$	M (2/m) (distorted CdI_2)	Mn^{2+} $S=5/2$	cycloidal (73)	≤24	~30 (74)
$Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	H (6/mmm) (hexaferrite)	Fe^{3+} $S=5/2$	T-conical + L-conical (75)	≤ ~400	~10^{-3} (15, 75)
$Ba(Fe,Sc,Mg)_{12}O_{19}$	R (3m) (hexaferrite)	Fe^{3+} $S=5/2$	screw ($\beta=0$) T-conical ($\beta>0$) (76, 77)	≤ ~30	~20 (77)

58

Some new magnetoelectric multiferroics

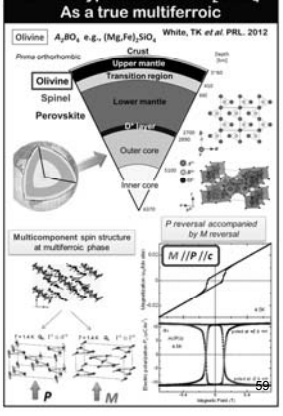
Copper oxide as a high-T_C multiferroic

Kimura *et al.* Nature Mater. 2008.



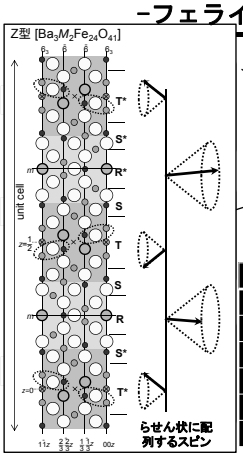
Olivine-type Mn oxide Mn_2GeO_4 As a true multiferroic

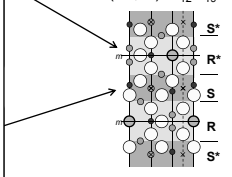
White, TK *et al.* PRL. 2012



59

新たなマルチフェロイック物質の創出
−フェライト磁石に関連した物質−





フェライト磁石

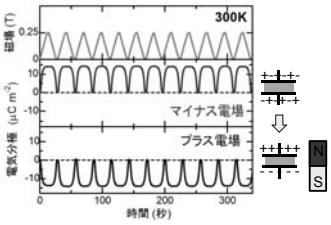
型	化学式	積層	c(Å)	空間群
M	$(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}$	RSR^*S^*	23.19	$P6_3/mmc$
W	$(Ba,Sr)M_2Fe_{16}O_{27}$	$RS_2R^*S^*_2$	32.84	$P6_3/mmc$
Y	$(Ba,Sr)_2M_2Fe_{12}O_{22}$	$(TS)_3$	43.56	R-3/m
Z	$(Ba,Sr)_3M_2Fe_{24}O_{41}$	$RSTSR^*S^*T^*S^*$	52.3	$P6_3/mmc$
X	$(Ba,Sr)_2M_2Fe_{28}O_{46}$	$(RSR^*S^*)_3$	84.11	R-3/m
U	$(Ba,Sr)_4M_2Fe_{36}O_{60}$	$(RSR^*S^*TS^*)_3$	113	R-3/m

60

電場を作り出すフェライト磁石

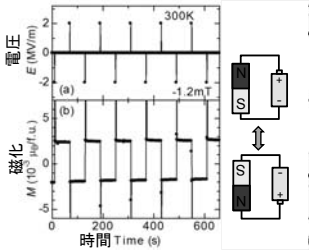
Z型六方晶フェライト $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$

Kitagawa *et al.* Nature Mater. 9, 797 (2010).

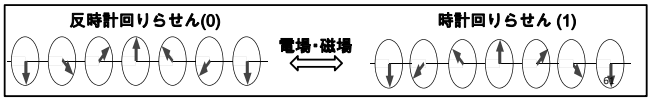


室温における磁場による
不揮発性の電気分極制御

Okumura *et al.*, Appl. Phys. Lett. 103, 032906 (2013).



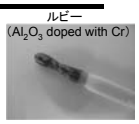
室温における電圧による
不揮発性の磁化反転



試料の合成　ー単結晶試料ー

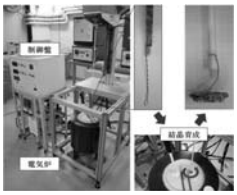
- ブリッジマン法　(Directional Solidification/Bridgeman Method)
- フラックス(溶剤)法(Flux Method)
- チョクラルスキー法(Czochralski growth　引き上げ法)
- 浮遊帯域溶融法(Floating Zone Method)
- 化学気相輸送法(Chemical vapor transport method)

ルビー (Al_2O_3 doped with Cr)

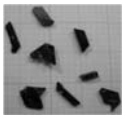


求める化合物が分解溶融するものであれば、溶剤(フラックス)中での育成が必要

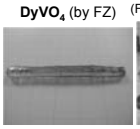
白金るつぼ



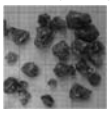
Cr_2O_3 (Flux: Bi_2O_3)



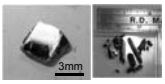
$DyVO_4$ (by FZ)



$RFe_3(BO_3)_4$ (Flux: Bi_2O_3 & MoO_3)

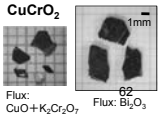


$MnWO_4$



by FZ　by flux

$CuCrO_2$

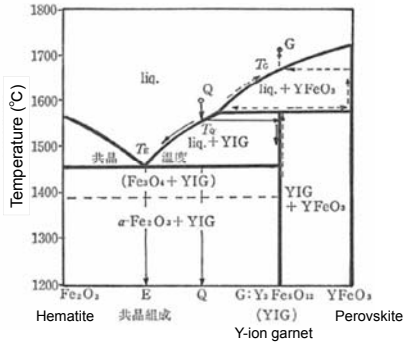


Flux: $CuO+K_2Cr_2O_7$　Flux: Bi_2O_3

単結晶試料の育成Importance of phase diagram to grow single crystals

"Phase Diagrams for Ceramists" American Chemical Society

Example: Phase diagram of Fe_2O_3-$YFeO_3$



浮遊帯域溶融法によるCuO単結晶の結晶成長

CuO多結晶

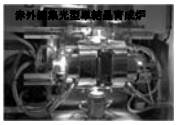
CuO(99.999%)の粉末試薬

よく混ぜる。
静水圧で固め、
形成。

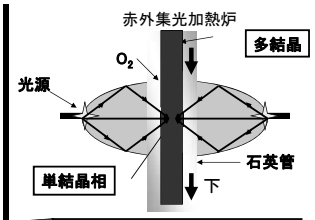
CuOの円柱型ロッド

酸素フロー950℃で
60時間焼結。

7mm　多結晶ロッドを作製　80mm



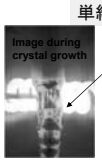
赤外集光加熱炉



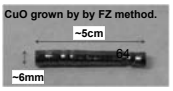
成長レート : 2mm/h　酸素圧下 : 7atm

約30時間成長。

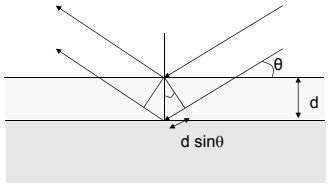
単結晶試料を作製



溶けてる部分が"Float Zone"



結晶の構造や対称性を如何に調べるか　–X線の干渉(回折)–



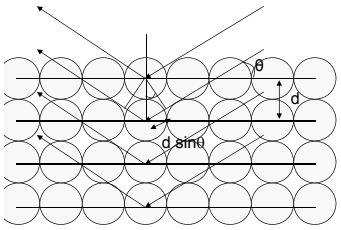
ブラッグの法則

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

X線波長
Aオーダー

結晶では各原子面からの反射がすべて強めあうので非常に強い干渉波が得られる。

原子の配列を厳密に求めることができる

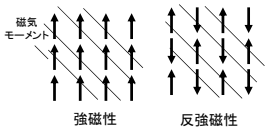


実験室系X線回折装置　高エネルギー加速器研究機構(つくば)

結晶の磁気構造や磁気対称性を如何に調べるか　–中性子線回折–

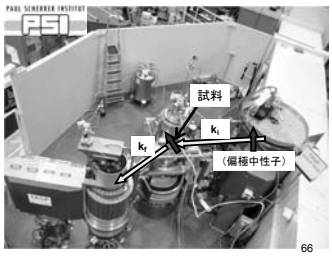
中性子
電荷　0
スピン　1/2

原子核と相互作用　→　軽元素の検出可
スピンを持つため、磁気構造の同定可



最近では特殊なX線を使っても
磁気構造を調べられる。

Paul Scherrer Institut, Switzerland



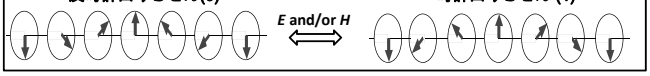
固体の相転移に伴うドメインの形成

強磁性体　強誘電体　強弾性体

らせん磁気秩序誘起マルチフェロイス ⟹ らせん磁気秩序構造のhelicityの制御が可能

電気的に検出および制御可能な不揮発性メモリ等の適用の可能性

反時計回りらせん(0)　時計回りらせん (1)



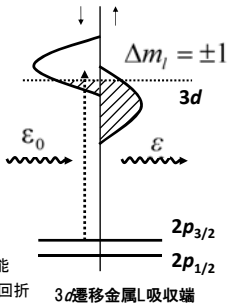
*共鳴軟X線散乱を用いたらせん磁性体マルチフェロイクスにおける
スピンカイラル・ドメインの観測

共鳴軟X線散乱の手法

観測対象となる現象
- 秩序状態
  - 磁気秩序
  - 電荷秩序
  - 多極子（軌道）秩序
- ダイナミクス
  - 電荷励起
  - 磁気励起

対称となる物質系
- 反強磁性体(ex. Cu酸化物)
- 電荷秩序系(ex. Ni酸化物)
- 軌道秩序系(ex. Mn酸化物)
- 多極子秩序系(ex. RB_2C_2)
- マルチフェロイクス
- Oxide Superlattice

軟X線
0.1~2keV程度のX線
(波長λ　10~100Å程度)



[vs. 中性子線散乱] or [vs. 硬X線共鳴散乱]

デメリット
- 長X線波長のため、測定可能な構造が限られる
- 表面敏感、超高真空中での測定

メリット
- 3d遷移金属のL端(4f希土類金属のM端)での観測
- 元素選択性
- 偏光依存性による磁気・軌道構造の詳細な観測
- 中性子吸収断面積の大きな元素含有物質でも可能
- 小さな単結晶試料、微小領域でも測定可能、粉末回折

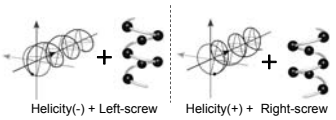
円偏光軟X線を使った共鳴X線散乱

X線における感受率テンソルの異方性の
強いX線偏光依存異方性を利用

共鳴X線回折 ✚ 円偏光X線

⇩

Correlation
between X-ray's helicity & Chirality in crystal

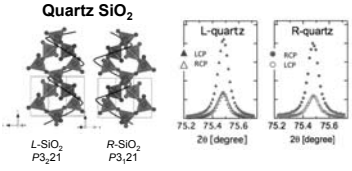


Crystallographic chirality can be verified.

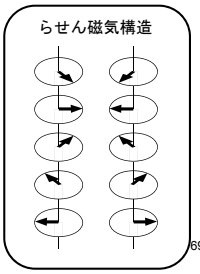
3-fold helix (3_1 or 3_2) ⇨ SiO_2

Y. Tanaka et. al , PRL 100, 145502 (2008)

Quartz SiO_2



Strong scattering

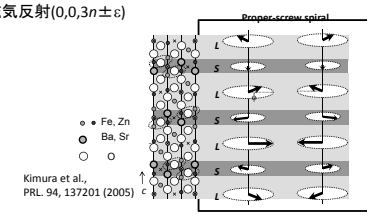


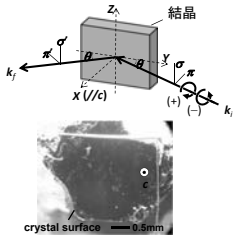
円偏光軟X線共鳴磁気回折によるらせん磁性体 におけるらせん磁気ドメイン観察

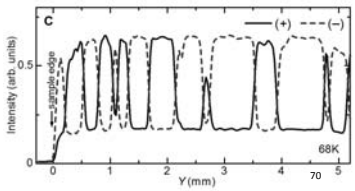
with 田中良和博士(理研播磨研)ら

試料　$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$　T_N ~ 310 K　磁気反射(0,0,3n±ε)

実験条件(*@BL17SU, Spring-8*)
- 入射X線エネルギー 710 eV
  [at Fe L_3 edge ($2p$ → $3d$)]
- X線ビーム径　30 x 15 μm²
  with a 25 μm step
- X線侵入長さ　~40 nm

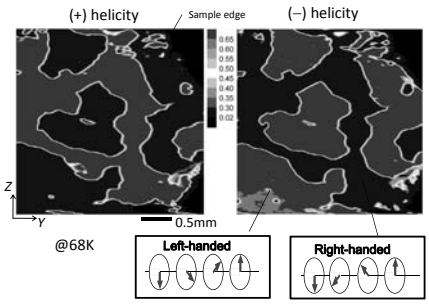






電気磁気効果を示す六方晶フェライト$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ におけるらせん磁区構造の観察

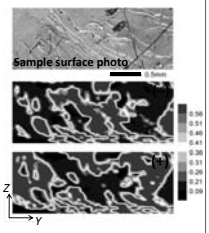
Y. Hiraoka, Y. Tanaka et al., PRB 84, 064418 (2011).



*X線の偏向の反転により赤と青のコントラスト逆転
→ 赤および青い領域が左または右巻きらせん磁区に対応

*らせん磁区はsub-millimer スケール大の不規則な構造

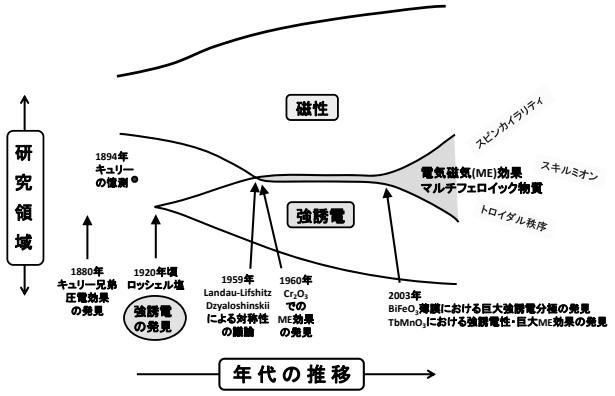
c.f. 表面が清浄でない試料での磁区構造



*表面の欠陥に磁区境界が clampされる傾向あり

*表面の清浄さが落ちると 磁区サイズが減少

磁性と強誘電性の研究領域



将来展望

スピントロニクス研究の潮流　― 電流・電場による磁性制御 ―

スピン・トランスファー・トルク

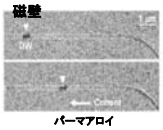
Slonczewski, JMMM (1996)

$\tau_{12} \propto I\,\vec{S}_{12} \times (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$

強磁性 フリー層　非磁性 金属層　強磁性 固定層

電流誘起による磁壁移動

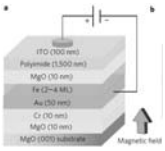
Yamaguchi, Ono et al., PRL (2004)



パーマアロイ

鉄超薄膜での磁気異方性制御

Maruyama et al., Nature Nano. (2009)



電流によって磁化の再配置が可能。　$J > \sim 1.2 \times 10^{12}\,\mathrm{A/m^2}$

＊電場というエネルギー散逸の少ない電気的刺激による磁性の直接制御への異なるアプローチを提供

＊電場と磁場といった複数の外場で操作可能な従来にないRAMの実現

（＊テラヘルツ領域の光の磁場を使った制御）

低電力消費・高密度記録などの次世代に向けた新規電子デバイス原理の構築

まとめ

物質における対称性： 空間反転、時間反転

物質の物性、機能： 圧電効果、強誘電性、強磁性

古典電磁気学の確立

⇒　電気と磁気は無関係なものでなく、それらが時間の関数として変化する場合、お互いが関係することは良く知られる。

現在の磁気記録などのデバイスの多くでは、情報操作としての磁化の制御は主に散逸を伴う「電流」を使う。

電気磁気効果、マルチフェロイック物質

＊エネルギー散逸の少ない電圧による磁性の直接制御の実現

＊電場と磁場という複数の外場で操作可能な電気磁気記録媒体の実現

低電力消費・高密度記録などの新規電子デバイス原理の創成