OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	幾何学的フラストレーション系磁性体の強磁場物性
Author(s)	萩原, 政幸; 木村, 尚次郎; 八代, 晴彦 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 144, p. 6-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5871
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

幾何学的フラストレーション系磁性体の強磁場物性

極限量子科学研究センター　萩原　政幸、木村尚次郎、八代　晴彦*、
山口　博則**、吉居　俊輔***（内線6685）

１．はじめに

“三角関係”や“三すくみ”など人の世で三角をベースにした人間関係にはとかくフラストレーション（欲求不満）がつきものである。人の思惑とは別に純粋に磁性体の世界でも三角関係はフラストレーションを生じる場合がある。図1(a) に示すように正三角形の頂点に磁性イオンを配置し、磁性イオン間に磁気モーメント（スピン）の向きを反対に向ける相互作用（反強磁性相互作用）が働く場合、二つの磁性イオン間で磁気モーメントの向きを指定すると三番目の磁性イオンの磁気モーメントはどちらに向けても納まりが良くない。この状態を幾何学的フラストレーションと言う。磁気モーメントが空間のある方向のみ上向きか下向きしかとらない場合（イジングスピン）、三番目の磁気モーメントは本当に困ってしまってふらふら上を向いたり、下を向いたり最もフラストレーションの大きな状態になる。一方、空間の任意の方向に磁気モーメントを向けることのできる場合（ハイゼンベルグスピン）、図1(b) のようにお互い譲り合って120°構造を作って安定する。

このような三角形が多数存在し織り成す様々な構造を持った幾何学的フラストレーション系磁性体が本研究の対象である。具体的に図2には擬一次元、二次元、三次元のフラストレーション系磁性体の例を、正三角形あるいは正四面体の頂点を共有しあうか、辺を共有しあうかで分けて記載している。一般に頂点共有の方が周りのスピンとの

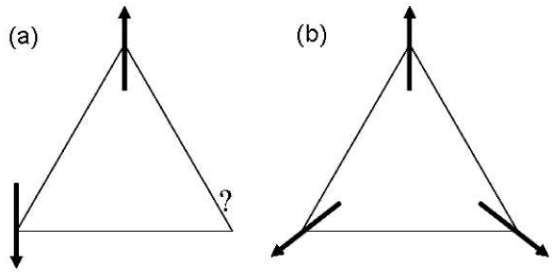

図1　正三角形上のスピン配列
(a) イジングスピンの場合
(b) ハイゼンベルグスピンの場合

---

*　科学技術振興機構「さきがけ」研究員
**　理学研究科博士後期課程2年
***現所属：東北大学金属材料研究所

結合の数が少なくその分スピンはフラフラしやすくフラストレーションの影響を受けやすい。それぞれの名称は一次元系ではジグザグ鎖、デルタ鎖、二次元系では三角格子、カゴメ格子（英語でもこの格子のことを**Kagomé lattice**と言う）、三次元系では面心立方格子、パイロクロア格子である。もっと複雑な格子もあるが、基本的にはこれらがベースになっていると考えてよい。

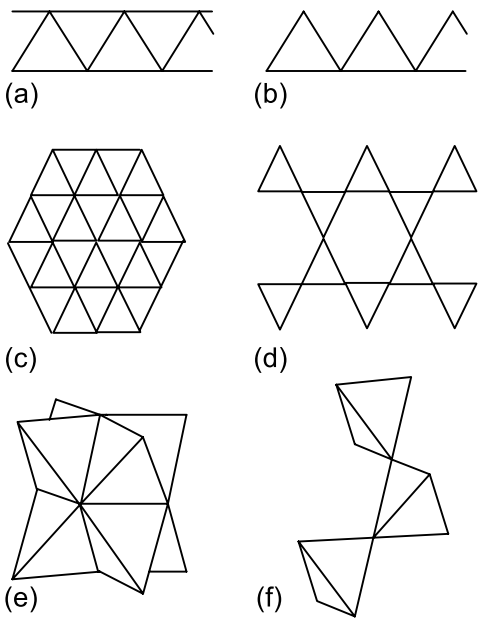

図 **2**　様々な幾何学的フラストレーション系

さて多数の磁性イオンからなる磁性体であるが、基本は正三角形であるのでその頂点に存在する磁性イオンのスピンが相互作用をする簡単な場合から初めてどのような状態が最低エネルギーの状態（基底状態）に成り得るのかを考察してから具体的な例に移ろう。正三角形の頂点に存在するハイゼンベルグスピンを$\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2, \boldsymbol{S}_3$（斜体太文字はベクトルを表す）としてスピンハミルトニアンを記載すると

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{J}(\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2+\boldsymbol{S}_2\cdot\boldsymbol{S}_3+\boldsymbol{S}_3\cdot\boldsymbol{S}_1) \qquad (1)$$

となり、これを記載しなおすと

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{J}/2(\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2+\boldsymbol{S}_3)^2-\boldsymbol{const} \qquad (2)$$

となり、合成スピン$\boldsymbol{S}_{com}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2+\boldsymbol{S}_3$でエネルギー状態を仕分けることができることがわかる。反強磁性的な相互作用を持つ場合（$\boldsymbol{J}>0$）には$\boldsymbol{S}_{com}$の最も小さい状態が最もエネルギーが低くなり基底状態となる。さて磁性体を構成する磁性イオンのスピンの大きさが大きい場合（我々の直感ともほぼ一致して古典スピンという）には図 **1**(**b**）のようにお互い譲り合って**120**°構造を作りあうが、三角形の頂点を右回りに見て矢印が時計回りと反時計回りの二つの場合(カイラリティーが異なる）がエネルギー的に等しい（エネルギー縮退)。スピンの大きさが小さい場合（量子スピン）には量子効果によりベクトルを表す矢印が意味を持たずシングレット状態を形成する場合がある。これら三角形が多数集まっても基本的には同じで合成スピンが **0** の状態は無数に存在し基底状態は多くの状態が縮退したものになる。

三角形をベースにした多体系である幾何学的フラストレーション系において一つの三角形での議論は重要な意味を持つ。多体系の研究の醍醐味は協同現象による相転移であるが、磁気エントロピーの観点から上の二つの部類わけは基底状態の描像を明確にする。つまり、古典スピンに対応する前者は磁気秩序をして合成されたスピンが **0** となる場合を意味し、量子スピンに対応する後者はスピンシングレット状態を形成し無秩序状態（スピン液体）になることを意味する。つまり、エントロピーの開放は秩序化か無秩序化によって行われることを示している。余談になるがスピン量子数の最も小さい$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{1/2}$の三角格子反強磁性体の基底状態は当初シングレット状態の可能性が指摘されたが[1]、**120**°構造を有することが最近の理論で示されている[2]。

以下に幾何学的フラストレーション磁性体の最も典型的な例である正三角格子反強磁性体を例にとり、秩序化する場合とそうでない場合を具体的な物質の研究を通して紹介したい。

2．三角格子反磁性体$RbFe(MoO_4)_2$（スピン量子数S＝5/2）

三角格子反強磁性体$RbFe(MoO_4)_2$中のFe^{3+}イオンは図2(c)に示すような結晶格子を有しており、低温まで正三角形の構造を保ったまま存在することが知られている[3]。この化合物の場合、反強磁性磁気秩序温度（ネール温度T_N＝3.8 K）以下で図1(b)のような120°構造をもつスピン配列をすることがこれまでの研究でわかっている[4]。このスピン配列の場合、磁場をどの方向に加えるかによって磁化の振る舞いが異なる。つまり、磁場を120°構造をもつ面内にかけるとスピンが徐々に磁場の方向に向いていく磁化過程の途中に飽和磁化の三分の一で磁化の値が変わらない領域(磁化プラトー)が現れる（図3）[5]。これは三角格子のスピンの二つが磁場方向に向き、残りの一つが磁場の反対方向を向くスピン構造に対応し、単一の三角格子では現れずに協同現象として現れるものである。図4に比熱、磁化や核磁気共鳴（NMR）で得られた面内に磁場をかけたときの相図を示しているが、この磁化プラトーは熱揺らぎの大きな高温領域が広く、揺らぎが秩序を作るorder by disorder（無秩序による秩序化）の一つの例となっている。この磁化プラトーは系に量子揺らぎあるいは熱的な揺らぎがない場合には現れないもので興味深いものである。また、この相図は面間の相互作用により複雑になっているが、隣り合うスピン構造を実線と破線のスピンで示している。さらに低次元性を反映して、磁場によりスピンが強制的に磁場方向に

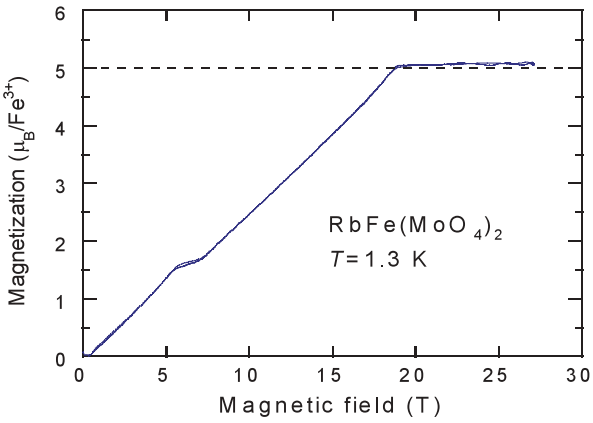

図3　$RbFe(MoO_4)_2$の磁化過程（$H//c$-plane）

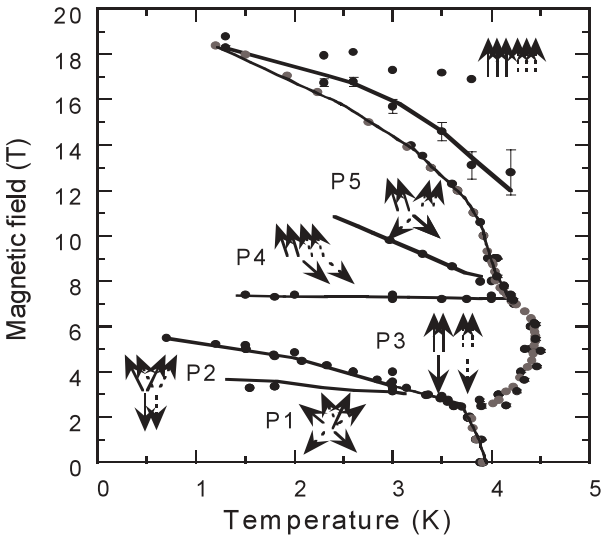

図4　$RbFe(MoO_4)_2$の磁気相図（$H//c$-plane）

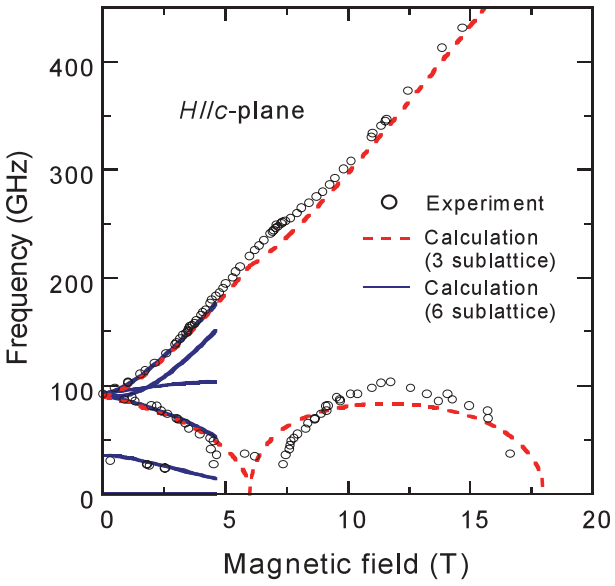

図5　共鳴磁場の周波数―磁場プロット

向けられた状態（飽和磁化）とP5に示すような傾いた状態で秩序化した状態の間に無秩序でありながら完全に飽和した状態ではない領域の存在がこれらの研究でわかった。この単結晶試料での強磁場多周波（数）電子スピン共鳴（ESR）の測定を行ったところ、磁場を面内に印加した場合には磁化プラトーの前後に共鳴ブランチがソフト化する（基底状態とクロスする）モードが観測された（図5）。また、観測された共鳴磁場の周波数変化は高磁場側では三副格子を用いた分子場近似による解析（図の赤い破線）によりほぼ説明できたが、低磁場側に見られる細かい共鳴ブランチは面間のスピンの相互作用を入れた六副格子の同様な解析[6]（図に示す青い実線）によって初めて説明できた[5]。分子場近似では揺らぎを考慮していないので磁化プラトー領域は出ないため、その部分の共鳴ブランチは実験結果と大きく異なっている。一方、図には示さないが、面に垂直に磁場を加えた際には傘型のスピン構造が徐々に閉じていき、飽和磁場で磁気モーメントがすべて磁場方向に向く線形な磁化過程とそのスピン構造で説明できる共鳴磁場の周波数変化が観測された[5]。

3．三角格子反強磁性体$NiGa_2S_4$（スピン量子数$S=1$）

これまでに測定が行われてきた三角格子反強磁性体は低温で磁気秩序をする場合がほとんどであったが、三角格子反強磁性体$NiGa_2S_4$は0.35 Kまで磁気秩序を示さずに当初上述のスピンシングレット状態（スピン液体）に対応するのではないかと考えられ[7]、実験理論両面で大変精力的に研究が進められた。

この化合物も$RbFe(MoO_4)_2$と同様に低温まで正三角形の構造が保たれるものである。帯磁率は高温から徐々に大きくなり8.5 Kに小さなピークを示し低温で有限の値に落ち着く振る舞いをしている。高温の帯磁率から見積もられたワイス温度はおよそ-80 Kで、最近接の相互作用を仮定して反強磁性的な交換相互作用定数およそ20 Kが求められている。比熱の温度変化は特徴的な振る舞いを示し、およそ10 Kおよび80 Kにピークを持ち、10 K以下ではT^2に比例することが報告されている[7]。これらの結果は基底状態と励起状態間にエネルギーギャップがないことを示している。また、0.35 Kで行われた粉末試料での中性子散乱実験からおよそ7格子間隔のスピン相関長を持ち、隣り合う格子点で約60°回転する磁気構造が提案されている[7]。また、同様に中性子散乱実験から相関長はおよそ80 Kあたりから緩やかに増加し、およそ30 Kで二格子間隔、およそ23 Kで三格子間隔、十分低温でも上述のように七格子間隔程度までしか伸びないことがわかっている。

図6には$NiGa_2S_4$単結晶試料のc軸方向に磁場を加えた際のESRシグナルの温度変化を示している[8]。高い周波数でないと低温までシグナルを観測できず、この測定では584.8 GHzを用いている。挿入図には共鳴磁場の

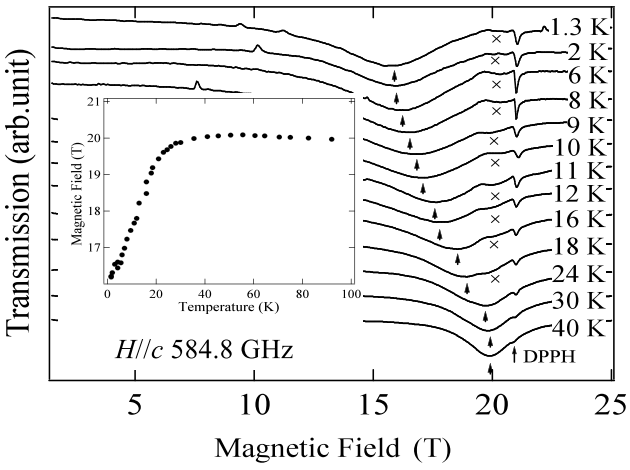

図6　$NiGa_2S_4$のESRシグナルの温度変化、
挿入図：共鳴磁場の温度変化

温度変化を示しているが、およそ30 Kあたりから共鳴磁場が低磁場側にシフトしているのがわかる。線幅（全半値幅）の温度変化を図7に示しているが、特徴的な三つの温度領域があることがわかる。およそワイス温度に対応する80 Kあたりから徐々に線幅が大きくなり、およそ23 Kに変曲点が存在して増加が抑えられ、10 Kあたりに弱いピークをもって低温で緩やかに小さくなっている。先ほど記載した相関長の温度変化と比較すると、80 K以下の増加は相関長の発達に対応し、23 Kは三格子間隔に相関長が発達した温度に対応することがわかる。線幅の温度変化を我々は次のように解釈し解析した。23 Kから80 Kの温度領域では二次元短距離相関（2D SRO）が発達して線幅が増大し、23 Kから8.5 K （帯磁率でピークを持つ温度）まではハイゼンベルグスピン三角格子で理論予想されているカイラリティーによるZ_2渦（vortex）の形成[9]とその動きに伴う短距離相関の発達の阻害によるもの、8.5 K以下ではこのZ_2渦が束縛状態を形成して動き回れずに相関長がほぼ一定になるというものである。この解釈に従って8.5 K以上の温度変化を解析した。最初に23 Kから80 Kの線幅の温度変化を短距離相関の発達による線幅変化に関して用いられている次の関係式を用いて実験結果のフィッティングを行った。

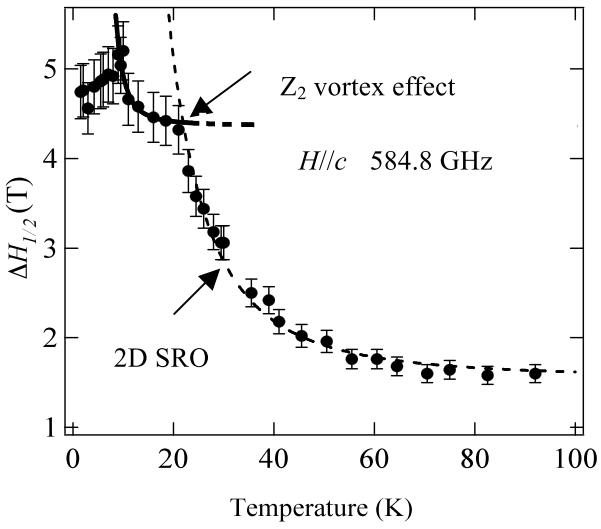

図7　ESR共鳴線幅の温度変化

$$\Delta H_{1/2} = A(T - T_N)^{-p}, \qquad (3)$$

ここでpは臨界指数であり、系の異方性と次元性を反映する。二次元ハイゼンベルグ反強磁性体ではpはこれまでの実験からおよそ2.5と見積もられている[10]。この化合物では0.08 Kまで長距離秩序しない[11]のでT_N～0 Kとして引いた線が図の破線であり、実験との一致は大変良い。また、23 K以下では相関長の発達に伴いZ_2渦が形成され、自由に動き回れる渦の数が以下の熱活性化型の関係式により表されるとして線幅の解析を行った。

$$\Delta_{1/2} = B\exp(E_v/k_B T), \qquad (4)$$

ちなみにこの解析はすでに20年ほど前に三角格子磁性体$HCrO_2$や$LiCrO_2$においてなされたもの[12]でそれを利用した。E_vは活性化エネルギー、Z_2渦の束縛形成温度T_vで共にモンテカルロ計算より交換相互定数Jやスピン量子数Sを用いて$E_v = 1.65JS^2$、$T_v = 0.31JS^2$と求められている[9]。帯磁率に見られたピーク温度をT_vと仮定してE_vを求めると45.2 Kとなり、この値を用いて8.5 Kと23 Kの間でフィットした結果が実線で示されている。この温度範囲でも実験と計算が大変良く一致している。

次に1.3 Kで測定したESR共鳴磁場の周波数依存性を、c軸に（a）平行及び（b）垂直に磁場を加えた場合に分けて図8に示している。零磁場で有限のエネルギーギャップを持つ共鳴ブランチが観測されている。1.3 Kでも長距離秩序を示さないので通常の意味では分子場近似による解析はでき

ないが、中性子散乱実験から予想されている螺旋スピン構造によってESRシグナルが現われていると仮定して解析を行った。ちなみに、隣り合うスピンがおよそ60°回転する螺旋スピン構造から分子場近似により最近接（J_1）、次近接（J_2）、第三近接（J_3）の交換相互作用の大きさの関係$J_1/J_3=-0.2$と$J_2=0$が求まる。そこで最も大きいJ_3によって次近接間に120°の螺旋スピン構造が作られると考えて螺旋共鳴モード[13, 14]で解析した結果が図中の実線である。磁場とともに増加していく共鳴モード（ω_1, ω_4）はc軸に平行垂直両方向で実験との一致も良いが、磁場とともに降りてくる共鳴モード（ω_2, ω_5）に関してはESRシグナルが観測されていない。これは磁場とともに降下するモードは共鳴が起こっている際に磁場に垂直な磁気モーメントの成分が小さいため共鳴の遷移確率が小さく、また磁場変化が少ないことから共鳴線幅が上のモードと比較してより広くなり観測しにくいことが原因ではないかと考えている。この解析から求まった値は$J_3/k_B=21$ K, シングルイオン異方性定数$D/k_B=0.9$ Kであり、ワイス温度から見積もられたJの値とも大変近い[7]。また、磁場をc面内に加えた際の降下する共鳴モードが零になる磁場で磁化過程にアノマリーが観測され、そこでの磁化の値は飽和磁化のおよそ1/3であった。これは$RbFe(MoO_4)_2$における磁化プラトーに対応するものである。さらにこの解析から磁場に依存しないギャップレスの共鳴モード（ω_3, ω_6）の存在もわかり、スピン波近似により波数$q=0$において線形な分散が求められ、詳細は略するがT^2に比例する比熱の結果も定性的には説明できた。この実験結果と解析から$T_v=8.5$ Kの温度以下では相関長は有限であるがスピン波励起で記述できることがわかった。これはZ_2渦の束縛状態における理論描像[9]とも一致し、この系においてZ_2渦誘起のトポロジカル転移が起こっていることを強く示唆している。これらの結果から最初に記載したスピンシングレット状態の可能性は否定され、MHzオーダーで揺らぐ七格子間隔の短距離相関を有する状態が$NiGa_2S_4$では実現していると考えられる。

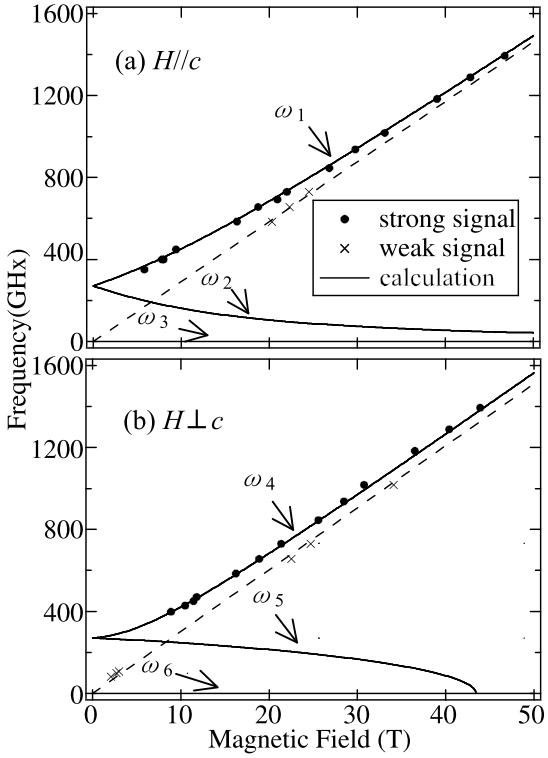

図 8　共鳴磁場の周波数変化

4．おわりに

今回紙面の都合もあり、本文には二つの典型的な三角格子反強磁性体の実験と解析結果を示した。しかしながら、これ以外にもまだいくつかのユニークな幾何学的フラストレーション系の研究も行っているのでそれらにおける実験結果を最後に少しだけ紹介したい。

まずは$RbFe(MoO_4)_2$と類似の$KFe(MoO_4)_2$であるが、これは低温で正三角形の三角格子ではなく二等辺三角形の三角格子（面内の二種類の交換相互作用定数をJ_1, J_2とする）を形成する。

$KFe(MoO_4)_2$においてはこの面内の交換相互作用の大きさが交互に異なる形でc軸方向にスタックしている。この系の磁気秩序温度以下での磁化、ESR、比熱、中性子散乱実験結果から、交互に螺旋構造、コリニア（共線的）構造がスタックした二種類の磁気構造が共存していることがわかった[15]。同一の磁性体内で二種類の磁気構造がドメイン形成でなく秩序良く共存しているということは大変興味深い。

次に三次元幾何学的フラストレーション系に対応するスピネル酸化物$CdCr_2O_4$について観測された面白い結果を記載する。スピネル型酸化物は一般にAB_2O_4と記載される。Bサイトはパイロクロア格子（図2の（f））を形成しており、［111］方向から見るとカゴメ格子と三角格子が交互にスタックした構造をしている。この化合物に磁場を加えた際に飽和磁化の半分のところに磁化プラトーが観測されている。この磁化プラトーは格子のひずみを伴うスピンヤーンテラー効果により現れることが報告されている[16]。この化合物の単結晶試料での強磁場多周波ESR測定からおよそ6 Tまでの低磁場で螺旋磁気構造をとることがわかった。その際に等方的なスピンを持つ際には観測できない螺旋スピン共鳴の高次の共鳴モードが観測された[17]。このことはCr^{3+}イオンがハイゼンベルグスピンであるにもかかわらず、方向によって磁気モーメントの大きさが異なることに対応しており、現在のところ理由はわからないが大変興味深い。我々の報告の後、$CdCr_2O_4$の単結晶試料を用いた偏極中性子散乱実験が行われており、同様に磁気モーメントが異方的に大きさを変えていることが報告されている[18]。

最後に図9の挿入図に示すShastry-Sutherland（SS）型格子[19]を有する金属間化合物TbB_4の強磁場磁化測定の結果[20]を記載して本稿を終えることにする。この試料は希土類イオンTb^{3+}がダイマーを形成し、それらが図9の挿入図のように直交して反強磁性的に相互作用をすると考えられている。図には近接、次近接イオン間の相互作用の大きさをJ_1、J_2としているが、ともに反強磁性的な相互作用の場合、幾何学的フラストレーションが生じる。磁場を加えない状態ではSS格子面内に磁気モーメントが存在するが、SS格子面に垂直なc軸に磁場を加えると磁化容易面に垂直に磁場を加えたにもかかわらず、図9のような多段のステップ状の磁化が現れることが分かった。このステップ状の磁化は結晶場効果では説明できず、幾何学的フラストレーションと四重極子相互作用などの相乗的な効果により現れているものと考えているが、その起源は未だ不明である[20]。

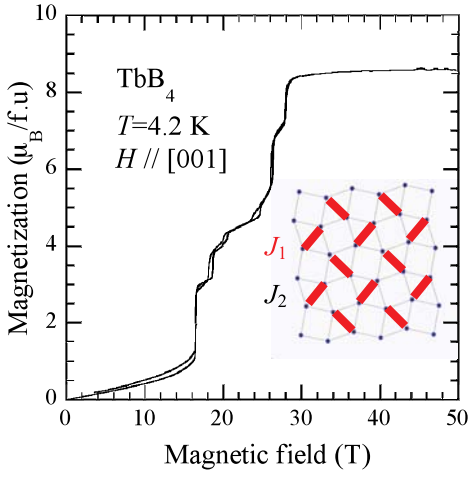

図9　TbB_4の$H//c$の際の磁化過程とc面内結晶格子

謝辞

ここに紹介した研究は国内外の多くの研究グループとの共同研究である。本研究は科学研究費補助金特定領域研究（課題番号17072005や19052003）や基盤研究（B）（課題番号20340089）、そして

21世紀COE「究極と統合の新しい基礎科学」とグローバルCOE「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」の援助で行われてきた。

参考文献

［1］ P. W. Anderson., *Mater. Res. Bull.* 8（1973）153.

［2］ L. Capriotti, A. E. Trumper and S. Sorella., *Phys Rev. Lett.* 82（1999） 3899.

［3］ S. A. Klimin *et al., Phys. Rev.* B 68（2003）174408.

［4］ M. Kenzelmann *et al, Phys. Rev. Lett.* 98（2007）267205.

［5］ A. I. Smirnov *et al, Phys. Rev.* B 75（2007）134412.

［6］ H. Tanaka *et al., J. Phys. Soc. Jpn.* 57（1988）3979.

［7］ S. Nakatsuji *et al., Science* 309（2005）1697.

［8］ H. Yamaguchi *et al., cond-mat:* arXiv:0807.4438.

［9］ H. Kawamura and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 55（1984）4138.

［10］ H. Benner and J. P. Boucher, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, edited by L. J. de Jongh（Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1990）

［11］ H. Takeya et al., *Phys. Rev. B* 77（2008）054429.

［12］ Y. Ajiro *et al., J. Phys. Soc. Jpn.* 57（1988）2268.

［13］ B. R. Cooper *et al., Phys. Rev.* 127（1962）57.

［14］ A. V. Chubukov and D. I. Golosov, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3（1991）69.

［15］ A. I. Smirnov et al., *cond-mat:* arXiv:0807.2804.

［16］ H. Ueda et al., *Phys. Rev. Lett.* 94（2005）047202.

［17］ S. Kimura *et al., Phys. Rev. Lett.* 97（2006）257202.

［18］ M. Matsuda *et al., Phy. Rev. B* 75（2007）104415.

［19］ B. S. Shastry and B. Sutherland, *Physica C* 108B（1981）1069.

［20］ S. Yoshii *et al., Phys. Rev. Lett.* 101（2008）087202.

マルチフェロイックス
－フラストレーションが生み出す磁性と強誘電性の結合－

基礎工学研究科　木村　　剛（内線6455）
E-mail: kimura@mp.es.osaka-u.ac.jp

１．はじめに

近年、磁性と誘電性が強く相互作用した物質は「マルチフェロイクス*（**multiferroics**）」と総称され、その研究はここ **7** － **8** 年の間に急速な進展をみせている。同物質系を使うと **2** つのオーダーパラメータ（磁化と電気分極）を利用した多値メモリ材料などへの応用が考えられるのみならず、「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった単なる強磁性体や強誘電体では期待できない物理現象が可能となり、基礎および応用の両面から注目を集めている。「磁場で電気分極」・「電場で磁化」を誘起するといった磁気と電気の相関現象は、**電気磁気効果**（**Magnetoelectric effect**）と呼ばれ、その研究の歴史は古い。**1960**年にロシアの実験家によって初めて実証された後[1]、**1960**年代から**1970**年代にかけていくつかの先駆的な研究が行われいる。しかしながら、当時研究されていたほとんどのマルチフェロイクスでは、磁気秩序と強誘電秩序が出現する原因が無関係で、これに関連して電気磁気結合が極めて小さく、**20**世紀中は同物質系の研究は大きな広がりを見せることなかった。しかし、**2000**年にカリフォルニア大サンタバーバラ校の **Nicola Hill**が発表した解説論文「**Why are there so few magnetic ferroelectrics?**」[2] が同研究分野への人々の興味を再び喚起することとなり、**21**世紀に入ってマルチフェロイクスの研究はルネッサンスの時代を迎えている。本稿では、ここ数年のマルチフェロイクス研究の進展として、磁気秩序と強誘電秩序が密接に結びつき、巨大な電気磁気応答が実現するマルチフェロイクスにおけるスピンフラストレーションの役割について紹介する。

２．らせん磁性体における強誘電性

2003年にスピンフラストレーションに起因した長周期の変調磁気構造を持つペロブスカイト型マンガン酸化物**$TbMnO_3$**において、磁気秩序に伴う強誘電性、さらに磁場の印加によるメタ磁性転移前後で強誘電性を**ON-OFF**できるなどの劇的な電気磁気効果が発見された[3]。図 **1** にその実験結果の一例を示す。この実験結果を説明するため、いくつかの理論グループが「スピン配列自体が反

---

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

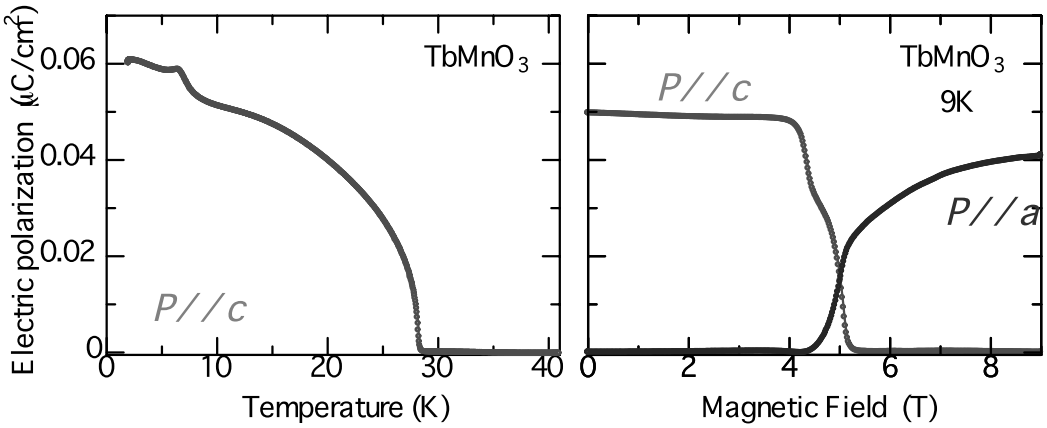

図 **1**　（右図）**TbMnO₃**における強誘電性の出現。（左図）磁場印加による分極方向の**90**°回転。

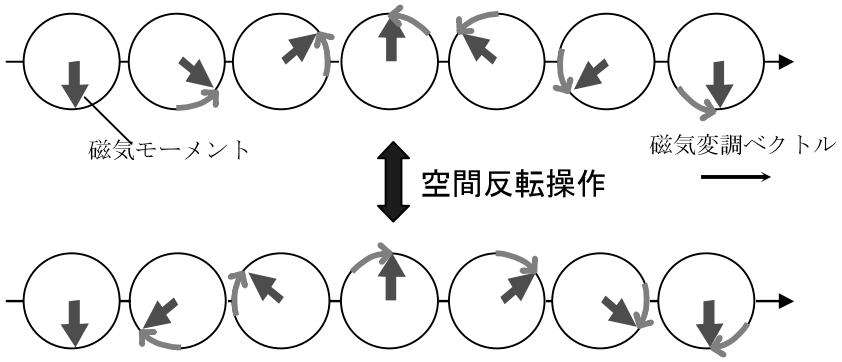

図 **2**　ノンコリニアならせん磁気構造における**chirality**。

転対称を破るノンコリニアならせん磁気秩序による強誘電という新しいタイプの強誘電発現の機構」を提案した[4]。その後、実際に**$TbMnO_3$**における強誘電相における磁気秩序構造がノンコリニアならせん型であることが中性子回折実験で確認された[3]。この新しいタイプの強誘電の機構は直観的には以下のように示される。右手と左手の関係にある不斉炭素を持つ有機分子などのように、鏡像の関係にあっても両者が決して重なり合わない対掌体の性質は、**chirality**と呼ばれ有機化学や生体などの研究分野では重要な問題となっている。このような**chirality**は、スピンを使うことによっても実現する［詳しくは本特集号の川村の研究ノートを参照のこと］。例えば図 **2** のような**スピンのらせん構造**においては、らせんの巻き方に反時計回りと時計回りの **2** つの巻き方が存在する。この **2** つのらせん構造は鏡像の関係にあるが、決して重なり合うことはなく、スピンの配列によって**chirality**が生じたことになる。換言するとスピンの配列が「反転対称を破る」ということになるが、反転対称の破れというのは強誘電体のひとつの**requirement**であり、結晶対称性や磁気対称性にさらなる制約を加えることにより強誘電性が誘起される。この新しい強誘電出現の機構においては、いわば物質中の磁気秩序によって強誘電性が誘起されるということであり、磁性体においてはその強誘電性を決定するのは結晶の対称性ではなく磁気対称性であるということを人々に認識させた。このようなマルチフェロイクスでは磁場で磁気秩序構造を変化させることにより、強誘電性を消失させたり、電気分極の向きを自在に変えたりするなどの巨大な電気磁気効果が実現でき、

また磁場によって誘電率を変化させたりといった、これまであまり考えられてこなかった電気磁気機能の実現が可能となっている。

3．スピンフラストレーションとマルチフェロイクス

上述の研究を契機に、ノンコリニアならせんスピン配列を誘起するスピンフラストレーションが巨大な電気磁気結合の源となるとの考えが認識されはじめた。ノンコリニアならせん磁気構造は、競合する磁気的相互作用（スピンフラストレーション）によって誘起される場合が多い。実際、典型的な幾何学的フラストレーションを包括する三角、カゴメ、正四面体格子を持つ反強磁性体では、しばしばノンコリニアな磁気秩序が実現する。したがって、フラストレートした磁気モーメントを持つ物質または材料は新しいマルチフェロイクスの有力な候補となる。この設計指針に基づいて、昨今、スピンフラストレーションを内包する物質の中から少なからぬ数の新しいマルチフェロイクスが誕生している。その数例を図 **3** に示す。（カゴメ格子階段状に折れ曲がった**Kagome staircase** 構造を持つ$Ni_3V_2O_8$、幾何学的にフラストレートした三角格子を持つデラフォッサイト型$CuFeO_2$など）。

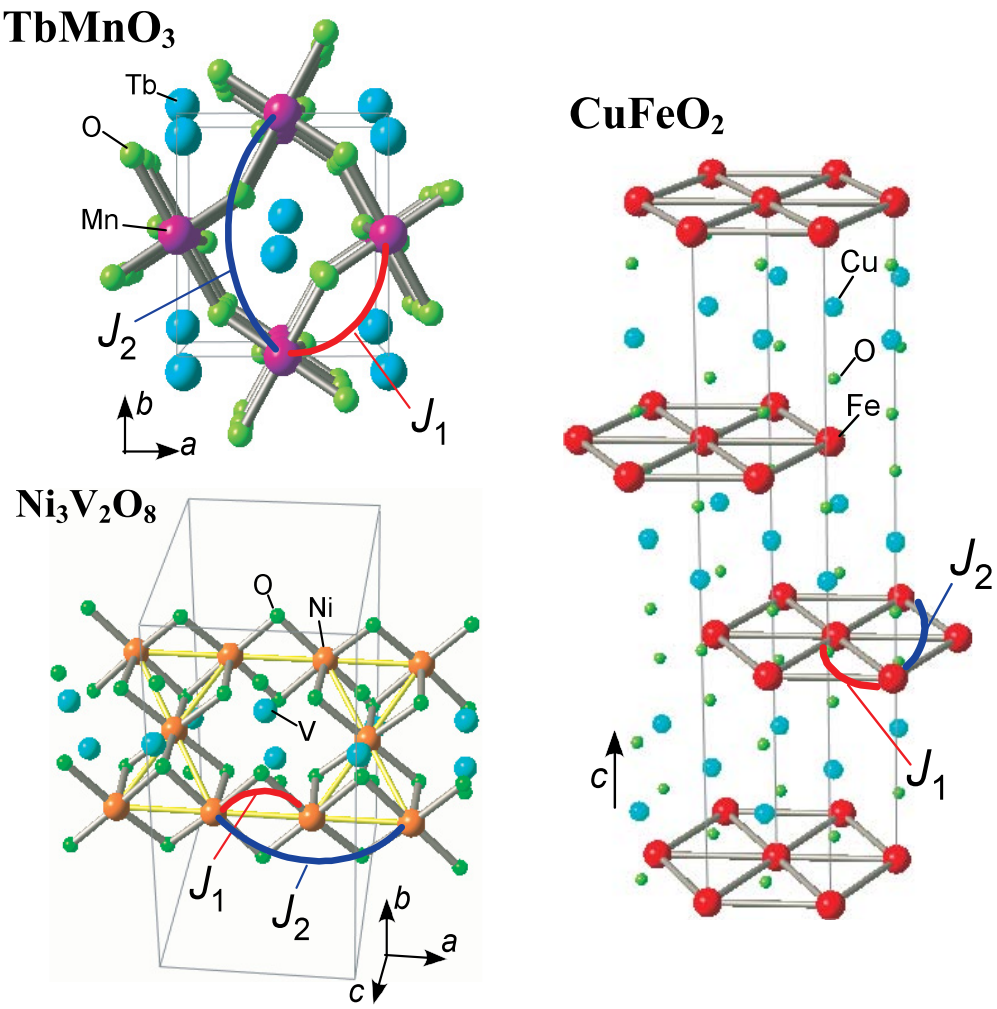

図 **3**　ノンコリニアならせん磁気秩序誘起のマルチフェロイクスの例。最近接相互作用（J_1）と次近接の相互作用（J_2）間 に磁気的競合が存在し、ノンコリニアならせん磁気秩序が生み出される。

1．で述べたようにマルチフェロイクスの研究は応用の点からも注目されているが、この観点からすると磁気秩序を不安定化し転移温度（すなわち動作温度）を低下させるスピンフラストレーションの存在は望ましくない方向に作用する。これまで見つかっているほとんどのらせん誘起磁性起因のマルチフェロイクスの電気磁気効果は**40K**以下の低温でしか生じていない。これは、磁気的な競合が内在することに起因して磁気秩序温度が低く、それによって誘起される強誘電転移温度も低いためである。そこで、いかに高温で動作するらせん磁性起因のマルチフェロイクスを設計するかの方策が求められる。最近、その方策が物質設計の段階から検討され、磁気的エネルギーに影響を与えるパラメータであるスピン量子数***S***や交換相互作用***J***が大きな物質系であるフェライト（鉄酸化物［6］）や銅酸化物［7］において、**200K**前後の比較的高温で動作するフラストレート磁性誘起型のマルチフェロイクスが見つかっている［図 **4**］。

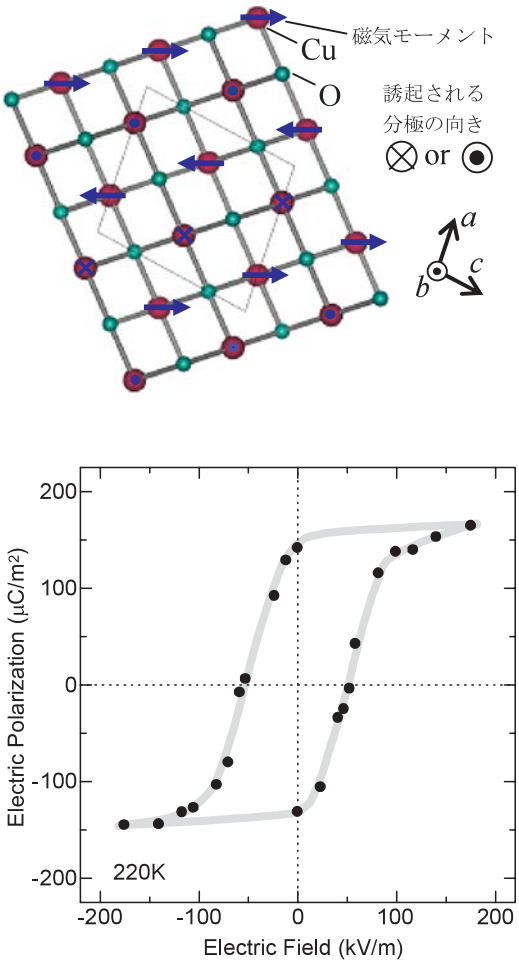

図 **4**　（上図）酸化銅**CuO**の結晶構造および強誘電相における磁気構造。（下図）酸化銅**CuO**の**220K**における強誘電ヒステリシス曲線。

以上のように、スピンフラストレーションが内在する磁性絶縁体においては、磁気秩序に由来した強誘電性の発現さらには巨大な電気磁気応答を生み出す磁気秩序と強誘電秩序の強い相関が期待される。今後、スピンフラストレーションの研究を従来とは少し異なる電気－磁気結合の観点からアプローチしていきたいと考えている。

参考文献

［1］**D. N. Astrov, Zh. Exp. Teor. Fiz. 38. 984（1960）.**

［2］**N. A. Hill, J. Phys. Chem. B 104, 6694（2000）.**

［3］**T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature 426, 55（2003）.**

［4］**H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. 95, 057205（2005）.**

［5］**M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W.Lynn, Phys. Rev. Lett. 95, 087206（2005）.**

［6］**T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. 94, 137201（2005）.**

［7］**T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, and A. P. Ramirez, Nature Mater. 7, 291（2008）.**

用語説明

マルチフェロイクス

ジュネーブ大の**Hans Schmid**によって［**Ferroelectrics 162, 317**（**1994**）］、強磁性秩序、強誘電秩序、強弾性秩序のうち少なくとも **2** つ以上の秩序が同時に起こる物質の総称として造語された。その後、めったに存在しない強磁性秩序と強誘電秩序が同時に存在する物質に対して多く使われるようになり、さらに最近では、強磁性に限らず磁気秩序と強誘電秩序が共存する物質・材料に対して使われるようになっている。