

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

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



^{*} 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。

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



図2 様々な幾何学的フラストレーション系

ハイゼンベルグスピンを*S*₁, *S*₂, *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

 $H = J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_1)$ (1) となり、これを記載しなおすと

 $H = J/2 (S_1 + S_2 + S_3)^2 - const$ (2)

となり、合成スピン $S_{com} = S_1 + S_2 + S_3$ 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 (J>0)には 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S=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(MoO₄) (スピン量子数S=5/2)

三角格子反強磁性体RbFe(MoO₄),中のFe³⁺ 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 ー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NiGa₂S₄ (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NiGa₂S₄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(MoO4)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7℃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80Kあたりか ら緩やかに増加し、およそ30Kで二格子間 隔、およそ23K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NiGa₂S₄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



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Z₂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Z₂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。

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

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Z₂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。

 $_{1/2} = B \exp(E_v / k_{\rm B} T),$ (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HCrO₂やLiCrO₂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 =1.65JS²、 T_v =0.31JS²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,)次近接 (J₂) 第三近接(J₂)の交換相互作用の大きさ の関係J₁/J₃ = -0.2とJ₂ = 0が求まる。そこで最 も大きいふ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(1,4)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(2,5)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(MoO₄) $_2$ 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($_3$, $_6$)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Z₂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Z₂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NiGa₂S₄では実現していると考えられる。

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(MoO₄)と類似のKFe(MoO₄)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J₁,J₂とする)を形成する。 KFe(MoO4)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CdCr₂O₄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AB₂O₄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Cr³⁺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、CdCr₂O₄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TbB₄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Tb³⁺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J₁、J₂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



図 9 TbB₄のH//cの際の磁化過程とc面内結晶 格子

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]。

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TbMnO₃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TbMnO₃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Ni₃V₂O₈、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CuFeO₂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(J₁)と次近接の相互 作用(J₂)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。

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).

以上のように、スピンフラストレーションが

- [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。