

Title	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
Author(s)	木村, 剛
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 144, p. 14-18
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5914
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

マルチフェロイックス

ーフラストレーションが生み出す磁性と強誘電性の結合ー

基礎工学研究科 木村 剛 (内線6455)

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「マルチフェロイックス* (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間接現象は、**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ている。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ックスでは、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ッ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ッ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ックスにおけるスピント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年にスピント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ニウム酸化物 $TbMnO_3$ 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。

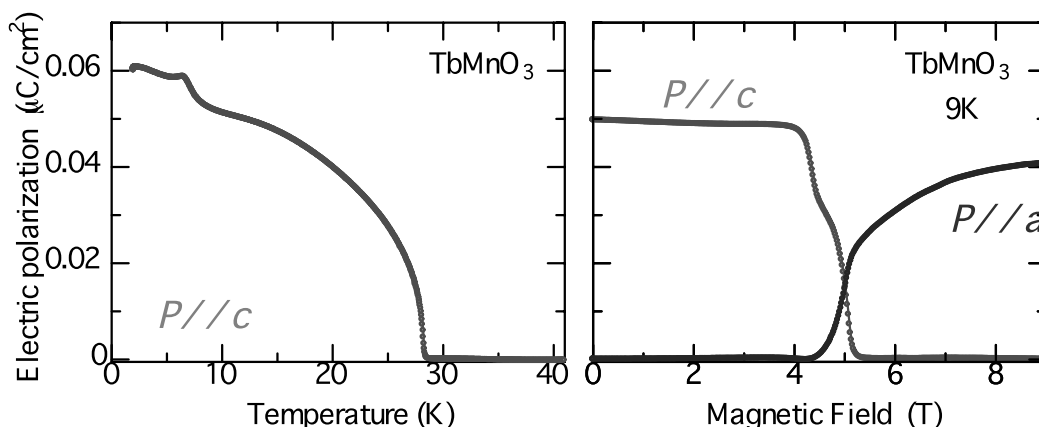


図1 (右図) TbMnO₃における強誘電性の出現。(左図) 磁場印加による分極方向の90°回転。

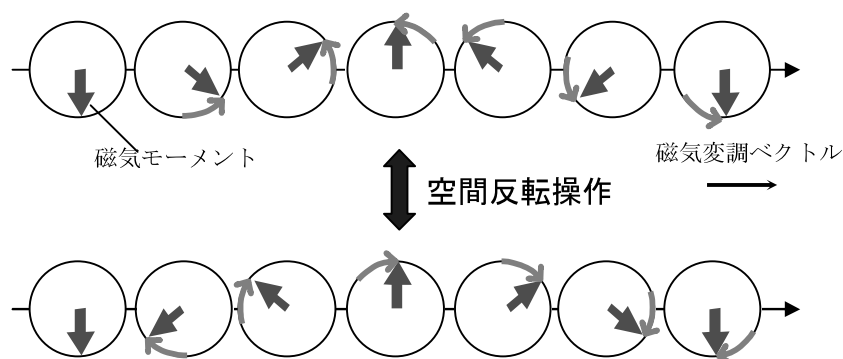


図2 ノンコリニアならせん磁気構造におけるchirality。

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の人々に認識させた。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 . スピンプ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プ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、競合する磁氣的相互作用（スピンプラストレーション）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、スピンプ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 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、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）

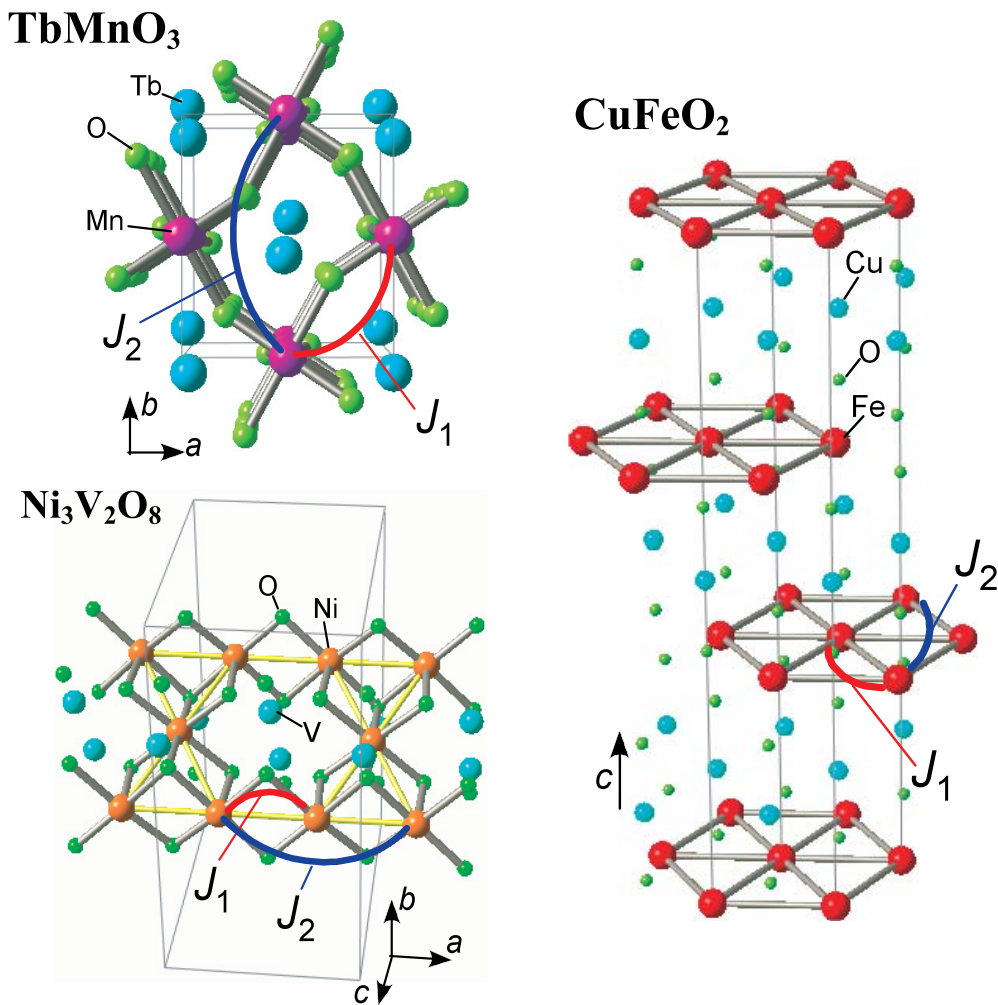


図3 ノンコリニアならせん磁気秩序誘起のマルチフェロイクスの例。最近接相互作用 (J_1) と次近接の相互作用 (J_2) 間に磁氣的競合が存在し、ノンコリニアならせん磁気秩序が生み出される。

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プ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。これまで見つかった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た [図 4]

以上のように、スピンプ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、スピンプ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)

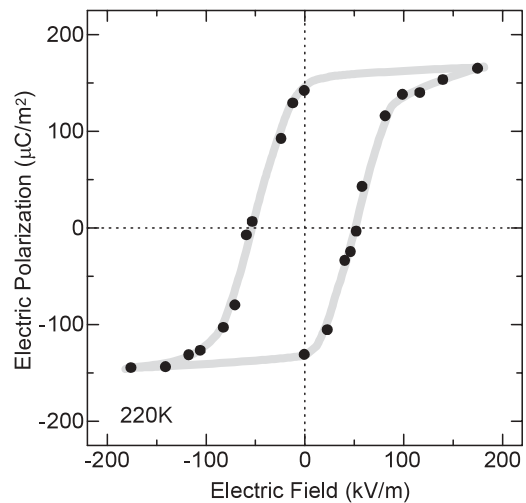
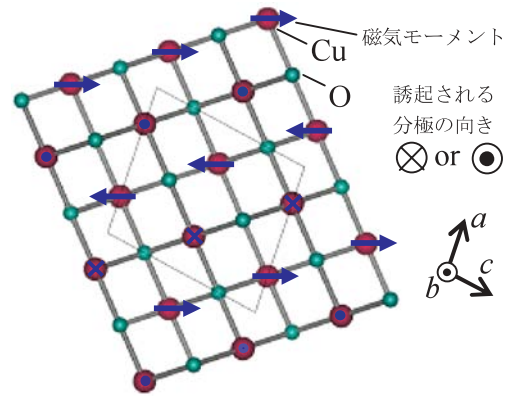


図 4 (上図) 酸化銅CuOの結晶構造および強誘電相における磁気構造。(下図) 酸化銅CuOの220Kにおける強誘電ヒステリシス曲線。

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。