マルチフェロイク物質の構造物性研究

東京大学新領域創成科学研究科, 東北大学多元物質科学研究所, 理化学研究所放射光科学総合研究センター

有馬孝尚

Taka-hisa ARIMA: Studies of Crystal and Magnetic Structures in Multiferroics

The interplay between magnetism and electricity in matter has become a central issue of condensed-matter physics. Here I focus on the ferroelectricity induced by magnetic order mostly in frustrated magnets, which is nowadays referred to as magneto-electric (ME) multiferroic. Some distinct types of microscopic origins relevant to the spin-driven ferroelectricity are discussed. It is also shown that the frustration based spin-driven ferroelectrics can exhibit nonlinear and giant ME responses of phase transition type.

1. マルチフェロイクとは

固体物理の分野で磁性と強誘電性を併せもった物質が注目されています。現在, 多くの大容量記憶素子に磁性材料が用いられています。この記録の読み書きには, 磁気の情報と電気信号の相互変換が必要となります。電気と磁気の相互変換には, 古くから電流による磁界の発生(アンペールの法則)と磁束の変化に伴う電界の発生(ファラデーの電磁誘導の法則)が用いられてきました。しかし, 磁気から電気への変換については, 今から二十数年前に巨大磁気抵抗効果が発見され, それを磁気読み取りヘッドに応用することで, ハードディスクの記録密度が飛躍的に向上しました。また, 磁気センサー, すなわち, 磁気から電気へのアナログ変換素子には, ローレンツ力に基づく Hall 効果も広く用いられています。

一方で, 電気から磁気への変換の主流は, 現在でもアンペールの法則を用いたものとなっています。しかし, 異なる原理による電気磁気変換も提唱されています。例えば, 金属磁性体の微細構造に電気を流すことによる磁壁移動などが注目されています。電気信号として電流でなく電界を用いる方法としては, 磁性誘電体の電気磁気効果があります。電気磁気効果, すなわち, 電界(磁界)による磁気(電気)分極変化自体は今から 50 年以上も前に発見されていますが, その大きさは大変小さなものでした。それを大きくするための 1 つの方策として, 磁性誘電体に強誘電性や強磁性を付与することも提唱されました。その両方が兼ね備えられた場合が, マルチフェロイクと呼ばれていました。この語源は, 元来, 強誘電性(ferroelectricity), 強磁性(ferromagnetism), 強弾性(ferroelasticity)の複数の特徴をもっているものという意味です。¹⁾ 現在では, このあと詳しく述べるとおり, ある種の反強磁性と強誘電性の組み合わせでも大きな電気磁気効果が得られることが明らかに

なっています。したがって, このような場合でも一般にマルチフェロイクと呼ばれるようになっていきます。

2. スピン系が誘起する強誘電性

2.1 スピン系のフラストレーションと磁気強誘電性

はじめにフラストレーションという概念を紹介します。局在磁性体を考えてみましょう。磁気モーメント間には種々の相互作用が働いています。スピン系はこの相互作用のもとで, 自由エネルギーが最小になるように振舞います。温度を下げていって, 熱エネルギーが磁気モーメント間の相互作用よりも小さくなると, エントロピーが重要ではなくなるため, 一般的にはスピンの秩序配列を起こすようになります。これが磁気相転移です。例えば, 隣り合った磁気モーメントが平行になるような相互作用の場合は, すべての磁気モーメントが平均的に同じ向きを向いた強磁性状態へと転移します。では, 隣り合った磁気モーメントが反平行になるような相互作用が働いた場合はどうなるでしょうか。初歩的な磁性の教科書では, 磁気モーメントが上, 下, 上, 下, と交互に並ぶ状態になると書いてあります。確かに, 強い相互作用のみを考えて磁気モーメント間を線で結んでできるすべての多角形が偶数個の頂点をもつ場合は, 単純な反強磁性状態が安定となり得ます(その場合でさえ, 低次元性や量子性があると単純ではありません)。しかし, 実際は,それほど単純な状態が実現するとは限りません。例えば, 奇数個の磁気モーメントが多角形を作る場合があります。この場合に上, 下, 上, 下, と磁気モーメントを並べていくと, どこかでその関係性が破れてしまいます。このように, 局所的な相互作用を満たす配列が存在しないとき, スピン系がフラストレーションを有するなどと言います。例えば, 二次元系では, 最隣接のモーメントの間にだけ反強磁性的な相互作用が働く三角格子などがその良い例の 1 つです。図 1a のように三角形

図1 三角反強磁性体のスピン配列. (Spin arrangement in a triangular antiferromagnet.) (a) 各頂点に磁性イオンが存在して、隣り合う磁気モーメントの間に反強磁性的な交換相互作用が働く場合、モーメントは単純な反強磁性をとりにくい. (b) 量子性を無視すれば、120度構造が安定となる. (c) 原子変位を考えれば二等辺三角形に変形して上、下、下と並ぶ可能性も考えられる.

の頂点にある任意の2つの磁気モーメントを上、下と並べると、最後に残った1つのモーメントをうまく並べることができません.

フラストレーションをもつスピン系での強誘電状態が認識されるきっかけとなったのが、ペロブスカイト型 TbMnO_3 における強誘電性の発見と、電気分極の磁場応答でした.²⁾ TbMnO_3 では Mn の形式価数が +3 であり、Mn の 3d 軌道に4つずつ電子が入っています. 電子間の反発のため、この電子は低温では遍歴性を失います. フント結合のため4つの電子のスピンは平行配置となり、 $S=2$ の局在したスピンとして振舞います. また、5つある d 軌道のうち4つが占有されることから、残った空の軌道方向にある酸素イオンが Mn に近づくヤンテラー変形を起こします. TbMnO_3 では、図2上に示すように、八面体の伸びる方向が ab 面内で互い違いになるような共同ヤンテラー変態とそれに伴う軌道整列が室温よりはるかに高い温度から出現しています. さらに、 MnO_6 八面体を並べたときのすき間より Tb^{3+} イオンが小さいために、そのすき間を小さくするように八面体が回転する GdFeO_3 型の歪みも伴います. さて、B サイトに磁性イオンが入ったペロブスカイト型の固体では磁性イオンが擬立方晶を形成するため、一般的にはスピン系にフラストレーションはないと考えられます. ところが、 RMnO_3 (R は希土類) では、軌道整列と GeFeO_3 型歪みによって、b 軸方向の次近接 Mn (図2の Mn1 と Mn4) の間の2つの酸素イオンが近づいて (図2上の太い線)、この次近接 Mn の間に比較的強い反強磁性的な交換相互作用が働くようになります. この相互作用は最近接の Mn (図2の Mn1 と Mn2 など) の間の強磁性的な相互作用と拮抗するようになります. その結果、スピン系にフラストレーションが生じるのです.³⁾ 実際、 RMnO_3 では Mn のスピンの交互に上、下、上、下、と並ぶ単純な磁気秩序は出現しません.

さて、一般的に、フラストレーションをもったスピン系は、温度が下がるとどうなるのでしょうか. 1つの可能性

図2 ペロブスカイト型 TbMnO_3 の結晶構造. (Crystal structure of perovskite-type TbMnO_3 .) 協力的なヤンテラー歪みが発生している. 上図の太い線はヤンテラー歪みと MnO_6 八面体の回転によって近づいた酸素の対を示す.

として、隣り合った磁気モーメントが角度をもって並ぶ状態があり得ます. 例えば、先ほど述べた反強磁性三角格子の場合、少なくとも計算上は120度構造と呼ばれる状態 (図1b) が安定だとされています. このような妥協の産物とでも言うべき磁気秩序が発生するとき、これまで無視してきた磁性体中の原子の動きを考慮する必要があります. つまり、2つの磁気モーメントが角度をもつような相互作用が働くように磁性イオンやほかの原子が変位することで、全体としてエネルギーを得する可能性があります. もう1つの可能性として、三角格子が二等辺三角形になって、相互作用が弱くなった磁気モーメント対が平行配置になるかもしれません (図1c).

このように、フラストレーションを有するスピン系が秩序配列すると、固体中の原子の並び方が少し変わる可能性があります. ほとんどすべての電気絶縁性の磁性体は多かれ少なかれイオン結合性を有しますから、原子の並び方が変わると電気双極子モーメントが新たに発生します. それが全体として打ち消し合わない場合は、巨視的な電気分極が生じることになります. すなわち、スピン系の秩序配列に伴って強誘電性が発生するのです.

2.2 サイクロイド型らせん磁性が誘起する強誘電性

強誘電性を誘起する最も典型的な例としてサイクロイド型らせん磁性が挙げられます. この現象は2005年に桂

図3 サイクロイド型磁気秩序によって誘起される電気分極。(Electric polarization induced by cycloidal magnetic order.) (a) 陰イオンを挟んで相互作用する2つのスピンの傾きをもつと、電気分極が発生する可能性がある。(b, c) 絶縁性磁性体におけるサイクロイド磁気秩序が誘起する電気分極。

らによって理論的に明示されました。⁴⁾ 彼らは、最も一般的な場合として図3aのように2つの磁気モーメント S_i, S_j が陰イオン X をはさんで並んでいる場合を考えました。ここで、2つの磁気モーメントに角度をもたせたうえ、スピン軌道相互作用を考慮した計算を行ったところ、電子分布が図の上下の方向にずれることを発見したのです。この現象は次の単純な式で表すことができます。

$$p = A e_{ij} \times (S_i \times S_j) \quad (1)$$

ここで、 p は発生する電気双極子モーメント、 A はスピン軌道相互作用や飛び移り積分に依存した定数、 e_{ij} は2つのサイトを結ぶ方向ベクトルです。実は、この式はジャロシンスキーと守谷によって発見された反対称交換相互作用 (DM 相互作用) のハミルトニアンと密接な関係があります。図3aの三原子の系について反対称交換相互作用ハミルトニアンを書き下すと、

$$H = D(\theta) \cdot (S_i \times S_j) \quad (2)$$

となります。この式は元来、結合角 θ が結晶構造で決まる定数であり、結合が一直線でない場合には2つのスピンの傾くという現象を説明したものです。しかし、このハミルトニアンでスピンを固定して結合角を変数にとると、式(1)と同じ意味あいを持ちます。その意味で、傾いたスピン対が電気双極子モーメントを生じさせる効果は逆DM相互作用と呼ばれることがあります。⁵⁾ 桂らはもともと電子分布に注目していて原子変位については無視していますから2つの理論は厳密に同じではないのですが、電子分布由来でも原子変位由来でも式(1)自体は共通になります。

さて、式(1)が成り立つのであれば、固体中の2つの隣接した磁気モーメントの外積が常に同じ向きになれば、電気双極子モーメントも足し合わされて巨視的な電気分極が発現することになります。一次元スピン鎖を考えると、外積が常に同じになるためにはらせん磁性となればよいことがわかります。³⁾ その様子を図3bに示します。なお、このように磁気変調ベクトルとスピンの回転面が平行ならせんのことをサイクロイドと呼びます。式(1)の外積を反転させるためにはサイクロイドの巻き方を変えればよいはずであり、それは図3cのような場合となります。確かに、図3のbとcでは上下が逆転していると考えられます。

式(1)が成り立つことは、桂らの理論の提唱の直後、中性子回折実験によって明らかになりました。巨大な非線形電気磁気効果が見出されたペロプスカイト型 $TbMnO_3$ は、温度低下に伴って、常誘電常磁性相から常誘電反強磁性相を経て強誘電反強磁性相へと逐次的に転移します。Kenzelmannらは2つの反強磁性相について中性子磁気構造解析を行い、強誘電相がサイクロイド型らせん磁性であることを明らかにしました。⁶⁾ 式(1)が成り立っているというさらに決定的な証拠は、スピン偏極中性子回折実験によって得られました。2つの磁気モーメントについての中性子の散乱の位相差は、中性子のスピンの向きが $S_i \times S_j$ と平行か反平行かによって、反転することが知られていました。したがって、らせん磁性の磁気散乱強度は、らせんの巻き方と中性子のスピン状態に強く依存することになります。われわれは、原研東海の実験用三号炉に設置された三軸分光器 TOPAN を用いてスピン偏極中性子回折実験を行いました。⁷⁾ 具体的には、図4上のように、ホイスラー分光器を用いて単色のスピン偏極中性子を得ます。この中性子のスピンの向きをフリッパーとガイド磁場によって散乱ベクトルと平行あるいは反平行にします。 $TbMnO_3$ の単結晶に電極を付けて強誘電分極を一方に揃えたうえで、その中性子の磁気回折散乱の強度を測定しました。すると、電気分極の向きを結晶全体として一様に揃えた状態では、磁気散乱の強度が中性子のスピンの向きに強く依存していることがわかりました。また、電気分極の向きを変えるとその強度の関係が逆転することがわかりました(図4右下)。電気分極の向き、中性子のスピンの向きなどを考慮することで、図4右下のようにサイクロイドらせん磁性の巻き方と電気分極の向きの関係が求められました。これは、式(1)が成り立っていることを直接示しています。

この理論および実験的研究が報告されると、さまざまなサイクロイド型らせん磁性体の誘電応答が集中的に調べられました。その結果、 $Ni_3V_2O_8$, $MnWO_4$, $CoCr_2O_4$, $LiCu_2O_2$, $LiVCuO_4$ など多くの物質で強誘電性が見出されました。⁸⁾⁻¹²⁾ 図5に $MnWO_4$ における例を掲げます。らせん磁性が生じる温度領域(図のAF2相)でのみ電気分極が

図4 偏極中性子散乱法による電気分極とサイクロイドのヘリシティの関係の解明. (Relation between electric polarization and helicity of cycloid studied by polarized neutron diffraction.) (上) 三軸分光器PONTAを用いたスピン偏極中性子回折実験の配置. 中性子のスピンは、ホイッスラー分光器で選択されたのち、フリップパーとガイド磁場によって散乱ベクトル Q_s に平行あるいは反平行とされる. (左下) スピン偏極中性子回折によって得られた TbMnO_3 の磁気回折プロファイル. ●と■はフリップパーをそれぞれオン、オフにして測定した場合を示す. (右下) 実験的に決められた電気分極とサイクロイドのヘリシティとの対応関係. 文献7)からの転載.

図5 MnWO_4 の逐次相転移と電気分極の温度変化. (Successive phase transitions and temperature dependent electric polarization.) 電気分極が出現するAF2相は右に示すようにらせん磁性である. 文献9)からの転載.

生じていることがわかります. また, らせん磁性が誘起した強誘電体のいくつかについては, スピン偏極中性子散乱実験によって電気分極とらせん磁性の巻き方に関係があることも確かめられています.¹³⁾⁻¹⁶⁾ 式(1)ほど物性発現を正確に予測した理論も珍しいと思います.

2.3 ねじ型らせん磁性が誘起する強誘電性

サイクロイド型らせん磁性体がマルチフェロイクとして振舞うことが次々と発見されたため, サイクロイド以外のらせん磁性体についても電気的性質が測定されるようになりました. そのような試みで見出された強誘電体の1つにデラフォサイト型 CuFeO_2 があります. CuFeO_2 では, CuとFeの形式価数はそれぞれ+1, +3であり, Fe^{3+} のみが磁気モーメントをもちます. 図6aに示すとおり, デラフォサイト構造の中で Fe^{3+} は二次元の三角格子を形成し, その層が非磁性の Cu^+ をはさんでc軸方向に積層しています. ab面内だけに強い交換相互作用が働き, その符号は反強磁性的です. この物質は, ゼロ磁場では上, 上, 下, 下という4副格子反強磁性状態ですが, c軸方向に磁場を印加すると, 不整合な磁気秩序を経て, 上, 上, 上, 下, 下という5副格子磁気相へ移ります. この不整合な磁気秩序相で巨視的な電気分極が発見されました.¹⁷⁾

さて, この物質のFeのスピンはc軸を容易軸としています. したがって, らせん磁性が出現するならば, スピン回転面はc軸を含むはずですが, すなわち, 隣り合うスピンの外積はc軸と垂直となります. また, 二次元面内の三角格子がフラストレーションの起源ですから, 磁気伝搬ベクトルもc軸に垂直なはずですが, これを式(1)に当てはめると, 電気分極 $\mathbf{p}$ が創りだされるとすればc軸方向でなくて

図6 CuFeO_2 の結晶構造. (Crystal structure in CuFeO_2 .) (a) デラフォサイト構造と (b) その中に存在する対称要素.

はいけません。ところが、実際に観測された電気分極はc軸とは垂直な方向でした。単純に式(1)を当てはめることはできないようです。

対称要素を注意深く考えていくと、デラフォサイト型構造でねじ型らせん(図11a参照)が出現すれば、c軸とは垂直な方向に電気分極が出ていいことがわかりました。¹⁸⁾ 図6bに示すとおり、この構造の空間群は $R-32/m$ です。磁気伝搬ベクトルが三角格子の面内にあるようなねじ型のらせん磁性が発現すると、少なくとも空間反転(-1)、三重回転(3)、鏡映(m)が失われます。磁気秩序のもとで残る可能性があるのは2重回転軸が1つだけです。2重回転軸と垂直な方向には電気分極が発生しませんが、2重回転軸に沿った方向の電気分極をゼロにする対称要素はありません。このように群論の立場からはc軸と垂直方向の電気分極の発生が予言されます。では、具体的にはどのような微視的な機構によって電気分極が発生するのでしょうか。これについては、完全に確立したとは言えませんが、私は磁性イオンのd軌道と陰イオンのp軌道の共有結合性のスピンによる変調を提唱しました。物理化学では、隣り合った異種原子間の共有結合性は、2つの軌道のエネルギー準位の差と、飛び移り積分によって決まることを習います。図7のような磁性イオンと陰イオンの対を考えてスピン軌道相互作用を考慮すると、その二次の摂動項より、原子軌道の準位がスピンの向きによって変化するという項が出てきます。すなわち、スピンの向きによって共有結合性自体も変化するはずで、異種原子間の共有結合性は、微視的な電気双極子モーメントにはかなりませんが、スピンの向きが電気双極子モーメントに影響を与えることになります。この効果は、

$$\Delta P = C(S_i \cdot e_{MX})^2 e_{MX} \quad (3)$$

のように表すことができます。ここで、 e_{MX} は図7で示すように2つの原子を結ぶ単位方向ベクトルです。この効果をCuFeO₂の三角格子層全体について考慮すると、ねじ型らせん磁性が出現すれば層に平行に電気分極が出ることが期待できます。さらに、ねじ型らせん磁性の巻き方と電気分極の向きの間に一対一の対応があることも予測されます。

ねじ型らせん磁性の場合も、スピン偏極中性子散乱に

図7 陰イオンXと磁性イオンMの間の価電子のpd混成は、Mのスピン方向によって変化する。(Modification in hybridization between magnetic ion and ligand with spin direction.) 本文中式(3)。

よってスピンの巻きかたを調べることができます。CuFeO₂ではスピン回転面がc軸に平行ならせん磁性が出現するので、中性子のスピンをc軸と垂直にする必要があります。しかし、この相はc軸方向に磁場を印加したときに現れるため、この磁場のもとでは中性子のスピンは+cあるいは-cを向いてしまい、実験に必要な配置を実現することができません。こうした中で、中島らはCuFeO₂のFeイオンの一部を非磁性のAlイオンで置換して、無磁場でねじ型らせん磁性強誘電相を出現させてスピン偏極中性子の磁気回折実験を行いました。その結果、結晶全体の電気分極の向きをある程度揃えると、それに平行にスピンの伝搬する磁気ドメインにおけるらせん磁性の巻き方が偏っていることが発見されました。¹⁹⁾ 電気分極を反転するとスピンの巻く向きも変わります。同じくデラフォサイト構造のCuCrO₂についてはゼロ磁場での電気分極の出現が確かめられ、スピン偏極中性子によるらせん磁性の検出実験も行われています。^{20),21)}

なお、サイクロイド型らせん磁性の場合とは異なり、ねじ型らせん磁性が強誘電性を発現するためには、もとの結晶がある程度低い対称性に落ちている必要があります。サイクロイドらせん磁性があれば自然に上下の区別が出ますが、ねじ自体には(ねじの頭をとってしまえば)頭とお尻の区別がないからです。群論の表記を使うのであれば、格子の背景がない場合、サイクロイドが極性をもつ点群2mmで表されるのに対して、ねじは点群 $\infty 22$ で表されるからです。後者の点群には掌性はありますが極性はありません。

2.4 交換歪が誘起する強誘電性

フラストレーションを有する系では、らせん磁性以外の磁気秩序が実現する場合でも強誘電性を誘起する可能性があります。例えば、図8aのように磁性イオン(M)と陰イオン(X)が交互に並び、陰イオンが両側の磁性イオン

図8 格子に整合した磁気秩序が誘起する強誘電性の例。(An example of ferroelectricity induced by commensurate magnetic order.) (a) 磁性イオンMと陰イオンXが形成するジグザグ鎖。ここに4倍周期の反強磁性が生じると、(b)の濃い円で示すように陰イオンが変位し、強誘電性が生じる。ここでは、強磁性の結合角が直線に近くなると仮定している。

の中点からは少し上下に交互にずれているという場合を考えます。特殊な場合を考えていると思われるかもしれませんが、ペロブスカイト型構造などでこのようなイオンの配列はよく現れます。ここに、4の倍数個の磁性イオンが周期となるような磁気秩序が生じると、強誘電性が出現します。その起源は、2つの磁気モーメントが平行か反平行かによって $M_i-X_i-M_{i+1}$ の結合角や結合長が変化することにあります。このような現象を交換歪とよんでいます。交換歪が強誘電性を誘起する典型的な例として先ほどの図の一次元鎖において上、上、下、下というように4つの磁性イオンが周期となる磁気秩序が生じた場合を考えます(図8b)。図では、山の位置にあるXの両側の磁気モーメントはいつも平行になっており、反対に、谷の位置にあるXの両側の磁気モーメントはいつも反平行になっています。したがって、山側の M_i-X-M_{i+1} と谷側の M_i-X-M_{i+1} の結合角に差ができます。これは、すべてのXイオンが同じ向きに動くことを意味します。これは1本の鎖についてですが、このような関係が三次元の結晶の中ですべてで成り立てば、巨視的な電気分極が発現します。2つの磁気モーメントが平行か反平行かによって生じる原子の位置関係の違いは、スピン軌道相互作用とは無関係です。このタイプで強誘電性が発現している典型的な例はペロブスカイト型Mn酸化物 $RMnO_3$ で、希土類RがHo、Yあるいはそれより小さい場合です。²²⁾ これらの報告によると、交換歪の効果による電気分極は、らせん磁気秩序が生み出す電気分極よりは大きいようです。

2.5 D_{2d} 点群に属する結晶における磁気秩序誘起強誘電性

結晶学会では解説は不要かもしれませんが、 D_{2d} 点群とは4回反転軸、それに垂直な2本の2回軸、2回軸から45度ずれた方向にある2枚の鏡映をもつ正方晶の点群です。例えば、図9の左上図のように正四面体のある方向につぶした(あるいは伸ばした)分子がこの点群に属します。この点群の特徴は、空間反転心がないにもかかわらず鏡があるため掌性は存在せず、4回反転があるため極性もないことです。磁気秩序によって、これらのバランスが崩れると、掌性や極性が生じる可能性があります。例えば、c軸に垂直に巨視的な磁化をもつ場合は、その方向によって図9のようにc軸方向の極性や、掌性が現れます。この現象は、 CuB_2O_4 や $Ba_2CoGe_2O_7$ で、電気分極測定や旋光性といった巨視的な応答によって確認されました。^{23), 24)} また、 $(Cu, Ni)B_2O_4$ ではこの電気分極の発生を逆手にとって、磁化方位を外部電場によって制御することができます。²⁵⁾ 図10は、 $(Cu, Ni)B_2O_4$ を15 Kにして傾角強磁性状態とし、弱い外部磁場で単結晶の磁化の方位を揃えたうえで、c軸方向に電場を印加した場合に磁化が磁場の方向からどれだけ回転したかを表しています。このように、 D_{2d} 対称性をもつ物質群の磁気秩序誘起強誘電性は興味深い電気磁気結合を示してくれます。ただし、その効果は必ずしも大きく

図9 D_{2d} 対称性をもつ磁性体の特異な磁場応答. (Novel magnetic response of a magnet with D_{2d} symmetry.) 磁化の方向によって、掌性やc軸方向の極性が生じる。左上は、 D_{2d} 対称性をもつ簡単な分子。

図10 $(Cu, Ni)B_2O_4$ における外部電場による磁化方位の回転. (Rotation of magnetization vector in $(Cu, Ni)B_2O_4$ by an electric field.) H_a は磁化を揃えるためにa軸方向に印加した磁場。 $\Delta\theta$ は磁化がその磁場からどれだけ回転したかを測定したもの。文献25)からの引用。

はないようで、X線や中性子、電子の回折によって、極性や掌性の発現を担う原子(あるいは電子や原子核)の変位を観測した例はまだありません。

ところで、この場合の強誘電性の微視的な起源は何でしょうか。 CuB_2O_4 や $Ba_2CoGe_2O_7$ で、強誘電性がほぼコリニアな反強磁性状態でも出現することから、逆DM相互作用

図 11 らせん磁気秩序のもとで期待される格子歪みのパターン。(Lattice distortion expected in several helimagnetic orders.) 文献 26) より転載。

用や交換歪では説明できそうもありません。村川らは、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ にさまざまな方向の磁場を印加してその電気分極の振る舞いを詳細に調べました。その結果、Co-O の間の軌道混成 (すなわち共有結合性) が Co のスピンの向きによって変調を受けているとすると、うまく説明できることを見出しました。²⁴⁾

2.6 スピン系によって誘起される歪みの放射光 X 線による研究

以上のように、近年盛んに研究されているマルチフェロイクでは磁気秩序が電気分極を直接発現させています。さらに、磁気秩序によって生じる原子の変位は逆格子空間において $Q = 0$ だけでなく、ほかの点にも影響を与えることがあります。いくつかのらせん磁性体を例にとって、逆 DM や交換歪の機構によってどのような原子変位が期待されるのかを図 11 にまとめました。²⁶⁾ 図の Q_m はらせん磁性の波数を表しています。これらのらせん磁性の周期が格子と不整合な場合は、 Q_m や $2Q_m$ での原子変位はもとのブラッグ反射と異なる位置に超格子反射として観測される可能性があります。

多くのマルチフェロイクについてこのような超格子反射が単結晶の放射光 X 線回折によって見出されています。ほとんどの場合、その強度は、基本ブラッグ反射よりも 6 桁以上弱く、実験室 X 線や中性子での測定は現実的ではありません。図 12 には、 $(\text{Tb,Dy})\text{MnO}_3$ と CoCr_2O_4 における超格子反射プロファイルを掲げます。²⁷⁾ 前者では、b 軸方向に波数 $Q_m \sim 0.34$ で伝搬する楕円に歪んだらせん磁性が出現しますが、 $0.4 - Q_m$ の位置には反射がなく、 $0.4 - 2Q_m$ の位置には反射が見えます。一方、 CoCr_2O_4 は、伝搬波数が $(0.38, 0.38, 0)$ の円錐磁性であることが知られています。放射光 X 線回折プロファイルを見ると、 $(5 - Q_m - 3 - Q_m, 2)$ の位置で超格子反射が見られる一方、 $(4 + 2Q_m - 4 + 2Q_m, 2)$ の位置にはピークがありませ

図 12 放射光 X 線を用いて測定したペロブスカイト型 $(\text{Tb,Dy})\text{MnO}_3$ とスピネル型 CoCr_2O_4 における超格子反射。(Synchrotron x-ray superlattice reflections in perovskite-type $(\text{Tb,Dy})\text{MnO}_3$ and CoCr_2O_4 .) 文献 26) より転載。

ん。この反射ピークの現れ方は、交換歪では説明できず、逆 DM 効果の存在を改めて示しています。 Q_m あるいは $2Q_m$ の位置における放射光 X 線の超格子反射の研究は、マルチフェロイクの相図などを調べるうえで一定の役割を果たしてきています。

3. 巨大な電気磁気効果の正体

TbMnO_3 が注目されたそもそものきっかけは、磁性体が強誘電性をもつということだけでなく、その強誘電分極の向きが磁場の印加によって突然 90 度変化したことにあります。すなわち、斜方晶ペロブスカイト TbMnO_3 の強誘電相で b 軸方向に磁場を印加すると、数テスラの磁場によって電気分極が c 軸の方向から突然 a 軸の方向へと回転するのです。向きが突然変わることから、本質的には何らかの磁気相転移らしいということが推察されました。この磁場誘起電気分極回転転移の本質を探るうえでも回折的手法が活躍しました。まず、前章で述べた放射光 X 線の回折実験より、磁場の印加によって Mn のスピンの不整合-整合の転移を起こしていることがわかりました。²⁷⁾ さらに、Tb のスピン状態がかなり変化していることもわかりました。しかし、スピン状態そのものの転移を調べるには、やはり中性子回折が必要でした。われわれは、 TbMnO_3 の磁場印加相と相図上で連続的につながる $(\text{Tb,Gd})\text{MnO}_3$ の無磁場相について磁気構造解析とスピン偏極中性子回折実験を行い、ab 面で Mn のスピンの回転している整合らせん磁性相であることを明らかにしました。²⁸⁾ Alioune らは TbMnO_3 自体について磁場中での単結晶中性子磁気構造

図13 サイクロイド型らせん磁性が誘起した強誘電性に対する外部磁場の効果。(Magnetic-field effect on ferroelectric polarization induced by a cycloidal spin helix.) (a) ゼロ磁場下では図3で示したように電気分極が生じている。(b) 磁場を磁気伝搬ベクトルと垂直に印加すると電気分極が磁場と垂直に向こうとする。(c) 磁場を磁気伝搬ベクトルと平行に印加すると電気分極が消失する。

解析を行い、Mnのスピンの回転面がbc面からab面に変化したことを明らかにしました。²⁹⁾ すなわち、磁場の印加がTbのスピンの系に何らかの効果を及ぼし、それによって、Mnのらせん磁性のスピンの回転面が90度回転するというのです。その結果、逆DM相互作用によって誘起される電気分極も90度回転することになります。

TbMnO₃あるいはそれに類似したDyMnO₃の場合は、磁場が希土類の磁気モーメントに影響を与えて、それがMnに間接的に影響を与えているようです。これでは磁場誘起電気分極回転現象の本質がわかりにくいので、より直接的に巨大な電気磁気効果の起源を探る試みもなされました。その1つは、同じくペロブスカイト型Mn酸化物で希土類サイトをEuとYの混晶としたものを用いた電気磁気効果の測定です。この場合は、外部磁場を印加すると、らせん磁性状態のMnのスピンの外部磁場に対して垂直になろうとすることがわかってきました。³⁰⁾ 一般的に、図13に示すように、らせん磁性のスピンの回転軸に平行に磁場を印加すると、磁気構造が円錐形に変化することでゼーマンエネルギーの利得が生じるのです。³¹⁾ これが巨大な電気磁気効果の正体です。

より一般的に述べると、フラストレーションを有するスピンの系は、秩序配列に伴って強誘電性が発生しやすいという性質に加えて、比較的弱い外部摂動(特に磁場)によって簡単に配列パターンが変化するという性質ももちます。それは、単純なエネルギーの安定構造がないためです。その結果、比較的弱い磁場によって簡単に電気分極の値や向きが変わったり、強誘電体と非強誘電体の間の転移が起きたりするのでした。

4. 今後の課題

以上述べてきたように、マルチフェロイクについては、

どのような磁気秩序が強誘電性を誘起しているのか、磁場印加によって磁気秩序がどのように変化して巨大な電気磁気効果につながるのか、という二点についてはかなりのことがわかってきました。しかし、結晶学的には、マルチフェロイクの強誘電相が各イオンがどのように変位した結果生じているのかという基本的な情報さえほとんど得られていないのが現実です。電気分極の大きさや放射光X線の超格子反射の強度から考えて、イオンの変位はフェムトメートルの桁であることが想像されます。このような変位をどのように解析するかが結晶学の今後の課題でしょう。

また、マルチフェロイクの研究動向としては、静的な性質から動的な性質へと移ってきています。その代表的なものが、テラヘルツ程度の周波数の光の電場成分を用いたマグノン(電気マグノン)の生成です。これは学術的に興味がもたれているだけでなく、電子スピンの超高速制御の観点からも大変興味がもたれています。^{32),33)} 電気マグノンの本質を明らかにするためには、中性子、X線、電子線の分光的手法によって q , ω の四次元空間における動的な感受率を測定することが大変重要です。地震で大きな損害を被ったJ-PARCの復興を心から期待しています。

謝 辞

本稿で述べた研究結果は、東北大学の私の研究室の谷口耕治氏(現東大)、佐賀山基氏、阿部伸行氏ならびに大学院生の皆さん、東京大学/理化学研究所/ERATOの十倉好紀先生、木村 剛先生(現阪大)、山崎裕一氏(現KEK)およびグループの皆さん、永長直人先生、小野田繁樹氏、東北大学の野田幸男先生、木村宏之氏、石原純夫先生、物性研/大阪大学の故廣田和馬先生、松浦直人氏、左右田 稔氏、KEK物構研の澤 博先生(現名大)、若林裕助氏(現阪大)、村上洋一先生、原研の稲見俊哉氏、東京理科大の満田節生先生、その他大勢の方々との共同研究や議論によって得られたものです。ここに心から感謝の意を述べさせていただきます。また、これらの研究は科学技術振興機構ERATO、科研費、および最先端研究開発支援プログラムに支えられ、物性研中性子、KEK-PF、ならびにSPring-8の共同利用を用いて行われました。

文 献

- 1) H. Schmid: *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- 2) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature* **426**, 55 (2003).
- 3) T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **68**, 060403R (2003).
- 4) H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- 5) I. A. Sergienko and E. Dagotto: *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- 6) 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).

- 7) Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147204 (2007), およびその訂正項 **100**, 219902 (2008).
- 8) G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm and A. P. Ramirez: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087205 (2005).
- 9) K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa and T. Arima: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
- 10) Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. -P. He, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- 11) S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang and S.-W. Cheong: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057601 (2007).
- 12) Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi and M. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 023708 (2007).
- 13) H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, M. Soda, M. Matsuura and K. Hirota: *Phys. Rev. B* **77**, 220407 (2008).
- 14) S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127201 (2008).
- 15) I. Cabrera, M. Kenzelmann, G. Lawes, Y. Chen, W. C. Chen, R. Erwin, T. R. Gentile, J. B. Leão, J. W. Lynn, N. Rogado, R. J. Cava and C. Broholm: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087201 (2009).
- 16) M. Mourigal, M. Enderle, R. K. Kremer, J. M. Law and B. Fåk: *Phys. Rev. B* **83**, 100409 (2011).
- 17) T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez: *Phys. Rev. B* **73**, 220401R (2006).
- 18) T. Arima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- 19) T. Nakajima, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, K. Tanaka, K. Fujii, N. Terada, M. Soda, M. Matsuura and K. Hirota: *Phys. Rev. B* **77**, 052401 (2008).
- 20) S. Seki, Y. Onose and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067204 (2008).
- 21) M. Soda, K. Kumura, T. Kimura, M. Matsuura and K. Hirota: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124703 (2009).
- 22) B. Lorenz, Y. Q. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. B* **76**, 104405 (2007).
- 23) M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi and T. Arima: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
- 24) H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202 (2010).
- 25) M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi and T. Arima: *Nature Materials* **8**, 634 (2009).
- 26) T. Arima, Y. Yamasaki, T. Goto, S. Iguchi, K. Ohgushi, S. Miyasaka and Y. Tokura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 023602 (2007).
- 27) T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **72**, 100102R (2005).
- 28) Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097204 (2008).
- 29) N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokeš, M. Braden and D. N. Argyriou: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207205 (2009).
- 30) K. Noda, M. Akaki, T. Kikuchi, D. Akahoshi and H. Kuwahara: *J. Appl. Phys.* **99**, 08S905 (2006).
- 31) M. Mostovoy: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- 32) A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov and A. Loidl: *Nature Phys.* **2**, 97 (2006).
- 33) N. Kida, Y. Takahashi, J. S. Lee, R. Shimano, Y. Yamasaki, Y. Kaneko, S. Miyahara, N. Furukawa, T. Arima and Y. Tokura: *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, A35 (2009).

プロフィール

有馬孝尚 Taka-hisa ARIMA
 東京大学新領域創成科学研究科
 Department of Advanced Materials Science, University
 of Tokyo
 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5
 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561
 専門分野：物質科学
 現在の研究テーマ：磁気強誘電性