

「スピン誘起マルチフェロイクスの発見と開拓」
“Discovery and Exploration of Spin-Induced Multiferroics”

有馬 孝尚、木村 剛

業績要旨

磁性と誘電性はともに物質の基本的な性質である。木村・有馬両氏は 2003 年に、 TbMnO_3 という磁性体において長周期磁気秩序と強誘電状態が共存し、更に磁場を印加して磁気構造を変化させると電気分極の方向がスイッチするという現象を見出した。フェロイクスとは、固体中の原子やイオンのミクロな磁気双極子や電気双極子がマクロなスケールでそろった強磁性状態や強誘電状態などを指す総称であるが、両氏の発見は二つの異なるフェロイクスの間の未知の結合機構を示すものであり、これを契機としてマルチフェロイクスという物性物理学の新しい分野が急速に発展した。その後、有馬氏は放射光 X 線や中性子を用いた精密な結晶構造およびスピン（磁気）構造の解析によって、非共線的スピン構造の一種であるスピンスクロイド構造が自発的な電気分極を誘起するという理論予測を実証し、また別のマルチフェロイクス物質（ CuFeO_2 ）においては、これと異なるメカニズム（配位子混成とスピン軌道相互作用の相乗効果）を提案するなど、マルチフェロイクスの基礎学理の発展に大きく貢献した。木村氏は、マルチフェロ状態を室温で実現し弱磁場で電気分極の制御が可能な物質を始めとする様々な新奇物質を開拓し、マルチフェロイクスの普遍性と応用への可能性を開拓した。

業績の詳細

磁性と誘電性はともに物質の最も基本的な性質である。多くの物質では磁場をかけることにより電子のスピン分布に偏りが生じて磁化が発生する。また電場をかけることにより金属では電子の流れ（電流）が生じ、絶縁体では電子やイオンの電荷分布に偏りが生じて電気分極が発生する。さらにある種の絶縁体では、1960 年代から電気磁気効果と呼ばれる磁場印加によって電気分極が、また電場印加によって磁化が発生する現象が知られていた。しかしこの効果は非常に微弱であり、大きな研究分野とはならなかった。

今世紀に入ってこの状況は大きく変わった。木村・有馬両氏を含む研究グループは 2003 年に、 TbMnO_3 という絶縁磁性体において磁気構造の変化が強誘電状態を誘起することを発見した [1]。この物質は $T_N=41\text{ K}$ 以下の温度で、 Mn^{3+} イオンの電子スピンが結晶格子と不整合な長周期構造を形成して配列する。また $T_C=27\text{ K}$ を境にスピン構造の変化が示唆されていたところ、図 1 に示すように、ゼロ磁場下において T_C 以下の温度領域で自発的な電気分極が結晶の c 軸方向に発生することが観測された。さらに、結晶の b 軸方向に磁場を印加すると、 c 軸方向の電気分極が抑制され、代わりに a 軸方向の電気分極が成長した。フェロイ

クスとは、固体中の原子やイオンのミクロな磁気双極子や電気双極子がマクロなスケールでそろった強（反強）磁性状態や強（反強）誘電状態などを指す総称である。有馬・木村両氏の発見は二つの異なるフェロイクスの間の未知の結合機構を示すものである。

磁気秩序が誘起する強誘電状態を説明するために、桂一永長-Balatsky は非共線的スピン構造が自発的な分極を誘起する機構を提案した（図2）。TbMnO₃の結晶ではスピンを持つ二つのMnイオンが酸素を介して隣り合っているが、Mn-O-Mnの結合に関わる電子軌道の形状は、相対論的なスピン軌道相互作用のためにスピンの方向に依存する。二つのスピンの方向が異なる非共線的な配置を取る場合、スピン面と二つのMnイオンを結ぶベクトルが垂直でない限り、電子軌道に非対称な偏りが生じて、図2に示すような分極を発現することが理論的に予測された。有馬氏等は、中性子回折実験によってDyをドーブしたTbMnO₃単結晶の

スピン構造を精密に解析した結果、図3に示すように、強誘電転移温度（T_c）以上では全てのMnスピンの方向が同一で、大きさや向きが長周期の変調を示す共線的構造を取るのに対し、T_c以下ではスピンの方向がある面内で回転しながら伝搬する非共線的サイクロイド構造に変化することを見出し、理論予測を実証した [2]。

非共線のスピン構造は、フラストレートしたスピン間相互作用を持つ磁性体において普遍的に見られる構造

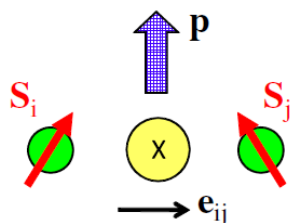


図2. 非共線的磁気構造が分極を誘起する機構。隣り合うスピン S_1 、 S_2 が互いに傾いた（非共線な）配置を取ると、スピン面に平行でかつ二つのスピンを結ぶベクトルに垂直な方向に電気分極 P が発生する。

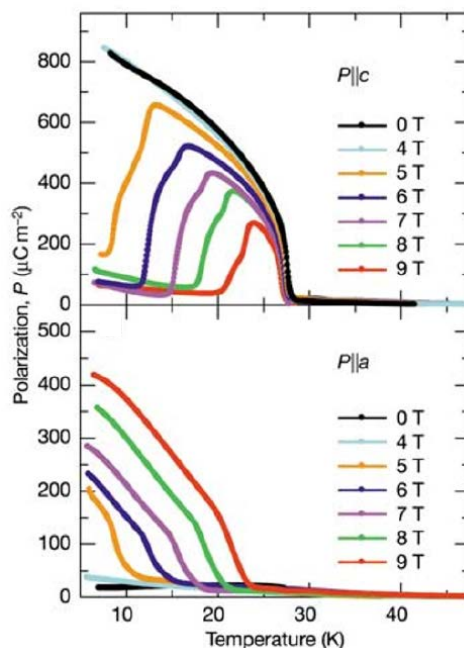


図1. ゼロ磁場およびb軸方向の磁場下におけるTbMnO₃のc軸方向（上）およびa軸方向（下）の電気分極の温度依存性。

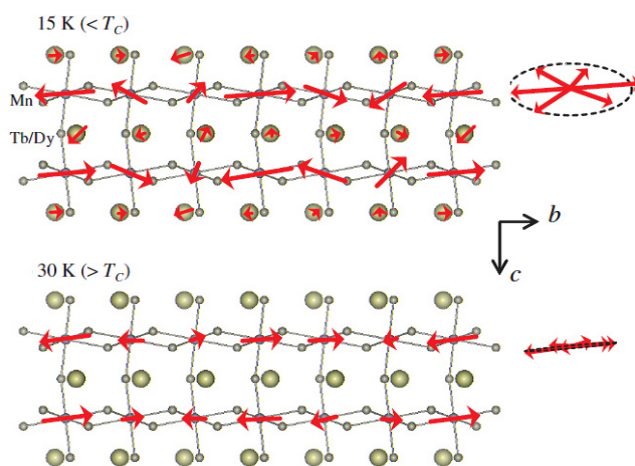


図3. DyをドーブしたTbMnO₃のスピン構造。T_c（強誘電転移温度）以上ではスピンの方向が同一の共線的構造を取るが（下図）、T_c以下では非共線的サイクロイド構造を示す（上図）。

であり、有馬・木村両氏の発見に続いてこの機構によって強誘電性を示す磁性体が次々と見つかった。また磁場によって磁気構造を変えることにより電気分極の方向を制御する、あるいはその逆に電場によって電気分極の方向を変えることにより磁気構造を制御するという応用上も重要な現象が確立し、マルチフェロイクスという物性物理学の新しい分野が急速に発展した。

その後、有馬氏は多くのマルチフェロイクス物質について放射光 X 線や中性子による（磁気）構造解析を進め、同じ非共線構造でもサイクロイドとは異なるスクリュウ構造を取る CuFeO_2 に対して、上記とは異なる分極発生機構（配位子混成とスピン軌道相互作用の相乗効果）を提案するなど、マルチフェロイクスの基礎学理の発展に大きく貢献した [3,4]。木村氏は、マルチフェロイック状態を室温で実現し、弱磁場で電気分極の制御が可能なヘキサフェライト型の物質を始めとする様々な新奇物質を開拓し、マルチフェロイクスの普遍性と応用への可能性を開拓した [5-7]。

参考論文

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, “*Magnetic control of ferroelectric polarization*”, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [2] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, “*Collinear to Spiral Spin Transformation without Changing the Modulation Wavelength upon Ferroelectric Transition in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$* ”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006).
- [3] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, “*Ferroelectric Polarization Flop in a Frustrated Magnet MnWO_4 Induced by a Magnetic Field*”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
- [4] T. Arima, “*Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [5] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, “*Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites*”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [6] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez; “*Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2* ”, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006).
- [7] Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, “*Low-field magnetoelectric effect at room temperature*”, *Nat. Mater.* **9**, 797 (2010).