

回折実験から探るマルチフェロイクの巨大電気磁気応答の発現機構

有馬孝尚

東北大学多元物質科学研究所

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

理化学研究所放射光科学総合研究センター

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 マルチフェロイクと称される一群の磁性強誘電体では、磁場による電気分極の誘起、回転、消失といった巨大な電気磁気応答が見られる。多くのマルチフェロイクでは一般にスピンス系に働くいくつかの交換相互作用の競合によって長周期のらせん磁気構造が生じている。スピン偏極中性子回折実験により、 TbMnO_3 や MnWO_4 のらせん磁気秩序のヘリシティと強誘電分極が一つ一つに対応していることが明らかになった。一方、放射光 X 線を用いた回折実験によって、磁気秩序の周期や型に関する情報が得られる。これを利用することで、さまざまなマルチフェロイクについて磁場印加による磁気構造の変化が研究されている。

1. 多重強秩序性 (multiferroic) とは

巨大磁気抵抗効果の発見^{1,2)}に対するノーベル物理学賞の授与に象徴されるように、物質中における磁気と電気結びつきは自然科学の観点からも技術応用の観点からも注目されています。磁性金属多層膜の巨大磁気抵抗効果はハードディスクの高精度読み取りに 응용されて、情報記録の高密度化を牽引し続けています。また、磁性金属の微細構造を利用することで、磁気ランダムアクセス記録 (MRAM) の実用化を目指す研究が急ピッチで進められています。このように磁気を組み込んだ電子技術はスピントロニクスと称されています。スピントロニクスの研究では磁性金属や磁性半導体を対象としたものが主流です。応用に最も近い位置にある磁性金属のスピントロニクスでは磁気構造、スピン分布、あるいはスピン流といった磁性が電流あるいは電気抵抗と結合しています。しかし、有限の電気抵抗を持つ磁性伝導体に電流を流して磁気を制御するよりも、絶縁体への電圧の印加による磁気の制御のほうがジュール熱損失がなく電力消費は小さくて済むはずですが。そのような観点から磁性半導体とともに磁性強誘電体が注目を浴びだしています。すなわち、磁性強誘電体は絶縁体であるため、静電場による磁化の変化や静磁場による電気分極の変化といった電気磁気効果が期待できます。

磁性誘電体における電気磁気効果の研究自体は決して新しいものではありません。物質が特殊な磁気対称性を持つと線形応答としての電気磁気効果が出現することは、古くから理論的に提案されていました³⁾。1960 年ごろには、反強磁性体である Cr_2O_3 における一次の電気磁気効果が予測され、その直後に実験的にも確認されました^{4,5)}。それ以降も、多くの物質で線形の電気磁気効果が観測されま

したが、どれも小さな効果にとどまっています。これまでに知られている物質では、電気分極 P [C/m^2] と磁界 H [A/m] の比にして LiCoPO_4 や TbPO_4 といったリン酸塩がおおよそ $30 \text{ ps}/\text{m}$ の電気磁気効果を示すのが最大です⁶⁻⁸⁾。1 T の磁束密度を磁界の単位になおすと $(10^7/4\pi) \text{ A}/\text{m}$ ですから、これらの物質に 1 T の磁束密度が作用しても約 $30 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の電気分極が生じるにすぎません。ところが、2003 年に TbMnO_3 における強誘電性と巨大な非線形電気磁気効果が報告されました⁹⁾。この物質は、ゼロ磁場下で $500 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の電気分極を持ちますが、5 テスラ程度の磁場を印加することで突然分極の向きが 90 度回転するのです。電気分極を磁界で割った値は従来の電気磁気効果より一桁以上大きい効果になります。分極フロップ付近の分極の磁場変化率はさらに大きくなります。 TbMnO_3 およびその類縁物質の GdMnO_3 や DyMnO_3 では、磁場による電気分極の回転以外にも、電気分極の消失や出現といった現象も見られています (Fig. 1 参照)¹⁰⁾。それ以来、マルチフェロイク (multiferroic) という新しいキーワードのもとで電気磁気効果の研究が盛んになっています。

では、multiferroic とはそもそもどういう意味なのでしょう。線形の電気磁気効果の大きさは分極率と磁化率の積の平方根を超えられないことが理論的に示されています¹¹⁾。そこで、電気磁気効果の大きな物質を探す指針の一つとして、分極率と磁化率がともに大きくなりうる強磁性強誘電体が注目されました。そこで、強磁性、強誘電性、強弾性という強秩序 (ferroic)¹²⁾ を多重に兼ね備えた多重強秩序 (multiferroic) という概念が 1990 年代に H. Schmid によって提唱されました¹³⁾。しかし、強磁性と強誘電性の共存する multiferroic 物質はあまり見つからず、なぜ共存しにくいのが理論として提唱され

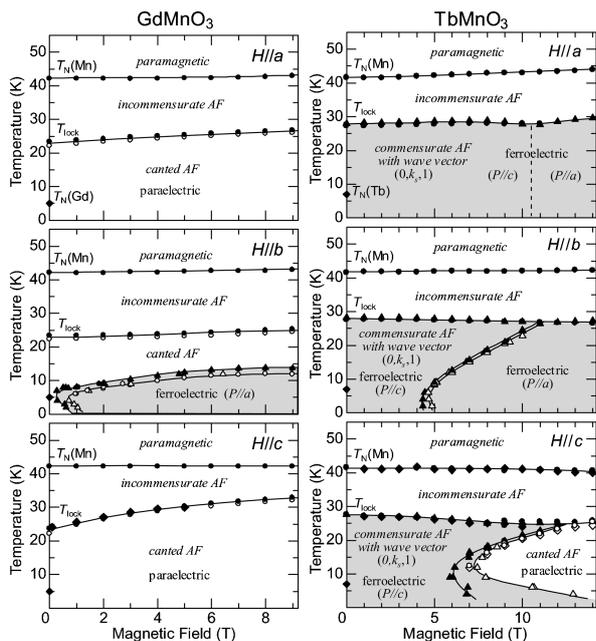


Fig. 1 Magneto-electric phase diagram of perovskite GdMnO₃ and TbMnO₃.¹⁰⁾

る¹⁴⁾という状態に陥っていました。乱暴な言い方をすれば、遷移金属化合物で強誘電性が発現するためには空の *d* 軌道を伝導帯として持つことが好ましく、それが磁性と共存しにくい原因となっているのです。ところが、先ほど述べた TbMnO₃ における強誘電性の発見は、磁気秩序が作り出す強誘電性という新しい概念を作り出しました^{9,15)}。その後相次いで発見された一連の磁気秩序誘起の強誘電体は、反強磁性 (antiFERROmagnetic) と強誘電性 (FERROelectric) の共存という意味で multiferroic と呼ばれています。しかし、反強磁性体では磁化率が大きくなるわけではありませんから、電気磁気効果を発現させる基本原理が本来の multiferroic である強磁性強誘電体とは異なっているのです。筆者としては、ベクトルスピカイラリティという物理量の強誘電性 (ferroic) 秩序を導入することで、より multiferroic としての物性の理解が進むと考えています。

2. Multiferroic における回折実験の意義

従来の multiferroic が強磁性と強誘電性の偶発的な共存状態だったのに対して、新型の multiferroic では磁気秩序が直接強誘電性を創出しています。したがって、multiferroic の物性を理解する上では、磁気構造と強誘電性の関係を明らかにすることが何よりも重要になります。磁気構造解明のためには、中性子回折実験が必要不可欠です。実際、multiferroic 物質を対象として、磁気構造解析やらせん磁性の観測が盛んにおこなわれています。

では、multiferroic の分野で、放射光 X 線回折実験はど

のような役割を担っているのでしょうか。強誘電体の研究における放射光 X 線回折の役割といえば、まず精密な結晶構造解析が考えられます。すなわち、強誘電体の最も基本的な性質の一つに原子の変位とそれに伴う対称性の低下があります。こういった情報は、本来、X 線や中性子の回折実験によって得られるはずですが、ところが、新型の multiferroic において常誘電相と強誘電相の結晶構造の違いを明らかにした例は筆者の知る限り存在しません。その最大の理由は電気分極の小ささにあると推察されます。磁気秩序が誘起する強誘電分極は最も大きな DyMnO₃ でも 2000 μC/m² 程度で、典型的な強誘電性遷移金属酸化物である PbTiO₃ の十分の一以下です¹⁶⁾。構造相転移に伴う回折強度の変化はかなり小さくなるでしょう。しかし、放射光 X 線を用いた精密構造解析によって原子位置あるいは電子密度分布の変化を測定することは原理的に可能です。近い将来、このような研究が進むことが期待されます。

現在、multiferroic を対象とした放射光 X 線回折は主に磁気的な長周期超構造の検出に関するものです。磁気構造に由来する結晶の周期的なひずみを利用する場合もありますし、X 線の磁気回折を観測する場合もあります。例えば、中性子回折による磁気構造解析が現実的に難しいような場合に放射光 X 線を用いて超格子反射の測定を行うことによって、磁気構造に関する貴重な情報が得られています。また、RMnO₃ では共鳴磁気散乱によって希土類とマンガンの磁気情報を分離するというも行われています¹⁷⁾。

3. 磁性強誘電性の発現機構

TbMnO₃ が低温で強誘電性を示す機構については、当初は整合波数へのロックイン機構などが想定されていました⁹⁾。しかし、桂らが、磁気変調と格子の整合性とは無関係に強誘電性を発現できることを理論的に示しました²⁰⁾。Fig. 2(a) に示すように、隣接する磁性イオンが平行あるいは反平行配置からずれてベクトルスピカイラリティ $S_1 \times S_2$ を有するとしましょう。彼らは、このスピ配置によって、

$$p_{12} = A e_{12} \times (S_1 \times S_2) \quad (1)$$

と表現される電気双極子モーメント p_{12} が発生することを予測したのです。ここで、 A は比例係数、 e_{12} は二つのイオンを結ぶ方向を表す単位ベクトルです。なお、この式はジャロシンスキー守谷相互作用と同一のハミルトニアンからも導出することが可能なため、逆ジャロシンスキー守谷相互作用と呼ばれることもあります²¹⁾。さて、(1) 式の効果は磁気秩序による強誘電性の発現を可能にします。Fig. 2(b) に、サイクロイドと呼ばれる磁気秩序を示します。各サイトの磁気モーメントの向きを θ_n で表す時、 $\theta_m \sim n\Delta\theta$ のように磁気モーメントの向きが変化するものをらせん磁

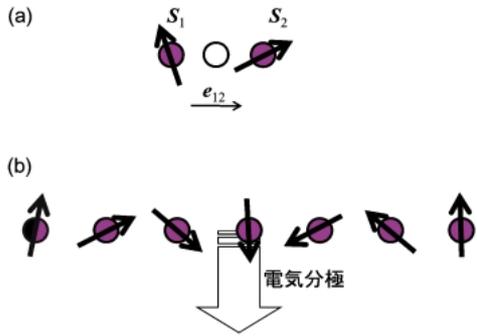


Fig. 2 (a) Electric dipole moment induced by vector spin chirality. (b) Cycloidal magnetic order produces macroscopic electric polarization.²⁰⁾

性と呼びます。らせん磁性には磁気モーメントの回転軸がサイトの並ぶ方向と一致する場合と直交する場合がありますが、それぞれスクリー型（あるいは吉森型）、サイクロイド型と呼ばれます。さて、理想的ならせん磁気秩序ではすべての隣り合うスピン対が等しいスピカイラリティを有します。式(1)の値が0にならないためには、サイクロイド型の磁気秩序の場合です。すなわち、サイクロイド型らせん磁性は強誘電性を誘起するはずで

桂らの提案と並行するように TbMnO₃ の強誘電性発現機構の研究が進められていました。TbMnO₃ の磁気秩序の伝搬ベクトルは (0, Q_m, 1) と表され、Q_m の値は温度に依存しますが大体0.28です¹⁸⁾。すなわち、磁気的な変調は b 軸の方向に走っています。したがって、サイクロイド磁気秩序が c 軸方向の強誘電分極を作り出しているとすれば、bc 面内に寝たスピンの向きが b 軸方向に変調するタイプが想定されます。Kenzelmann らはこの仮説を単結晶中性子回折実験によって確かめました¹⁹⁾。TbMnO₃ の反強磁性磁気秩序は格子に不整合なため、完全な磁気構造解析は困難です。そこで、彼らは 1 Q_m 成分の磁気衛星反射、すなわち、空間変調の基本波成分だけを抜き出して磁気構造を解析しました。その結果、常誘電相では Mn の磁気モーメントの b 軸に平行な成分だけが秩序化しているのに対して、強誘電相では c 軸成分が加わったサイクロイド型磁性に変化していることを明らかにしました。

強誘電分極の発現機構が(1)式で表されるならば、スピカイラリティの符号と電気分極の向きとの間に一対一の対応があるはずで

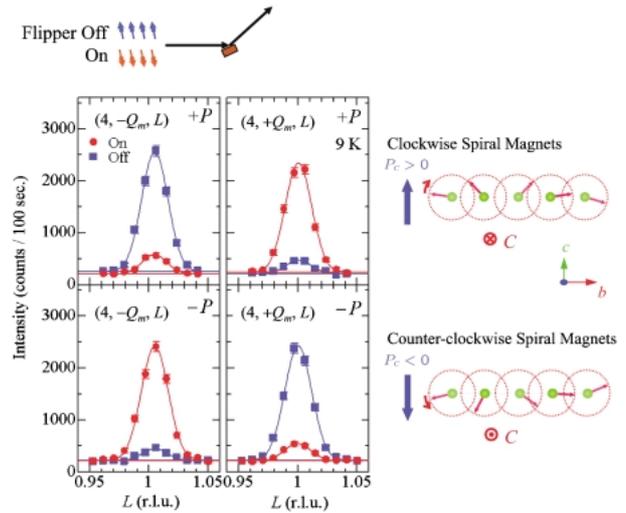


Fig. 3 (Left) Profiles of (4 ± Q_m 1) neutron magnetic reflections in an electrically poled TbMnO₃ crystal.²⁴⁾ The spin direction of incident neutrons is polarized parallel (antiparallel) to the scattering vector, when a spin flipper is turned off (on). (Right) Relation between the helicity of cycloid magnetism and direction of electric polarization.

On/Off によって切り替えることで磁気衛星反射の強度が大きく変化しました。散乱ベクトルと平行あるいは反平行にスピンの向いた中性子によるらせん磁性体の磁気散乱の強度は、Blume によって計算されています²⁵⁾。それによると、らせん面を散乱ベクトルと垂直な面に投影してできる楕円の長軸と短軸の長さを M_L(Q_m), M_S(Q_m) とすると、散乱振幅は M_L(Q_m) ± M_S(Q_m) に比例します。この複号のうちどちらを取るかが中性子のスピンの向きによって変わります。Fig. 3 の場合は散乱ベクトルが (4 Q_m 1) で主軸の中では a 軸の方向に最も近いため、近似的に bc 面内のらせんのヘリシティを検出することになります。らせん磁性のヘリシティはベクトルスピカイラリティの平均値に対応するので、結局、回折強度の比がスピカイラリティの良い指標となるのです。この実験では、磁気回折強度に入射中性子スピンへの依存性が見られ、さらにその関係が電気分極反転に伴って逆転していることが明確に示されました。これは、電気分極の符号がらせん磁性のヘリシティ、すなわちスピカイラリティの向きと対応していることを意味します。

同様の実験を他のらせん磁性強誘電体 MnWO₄ について行ったところ、やはり、電気分極とスピカイラリティの間に明瞭な関係が得られました²⁷⁾。ただし、式(1)の係数 A の符号は TbMnO₃ とは異なっていました。すなわち、TbMnO₃ では A > 0 であるのに対し、MnWO₄ では A < 0 となっています。この違いは、基本的にはスピン軌道相互作用の符号によると思っています。すなわち、TbMnO₃ では Mn の形式価数が 3 価であるのに対し、MnWO₄ では Mn の形式価数が 2 価となっています。スピン軌道相互作用

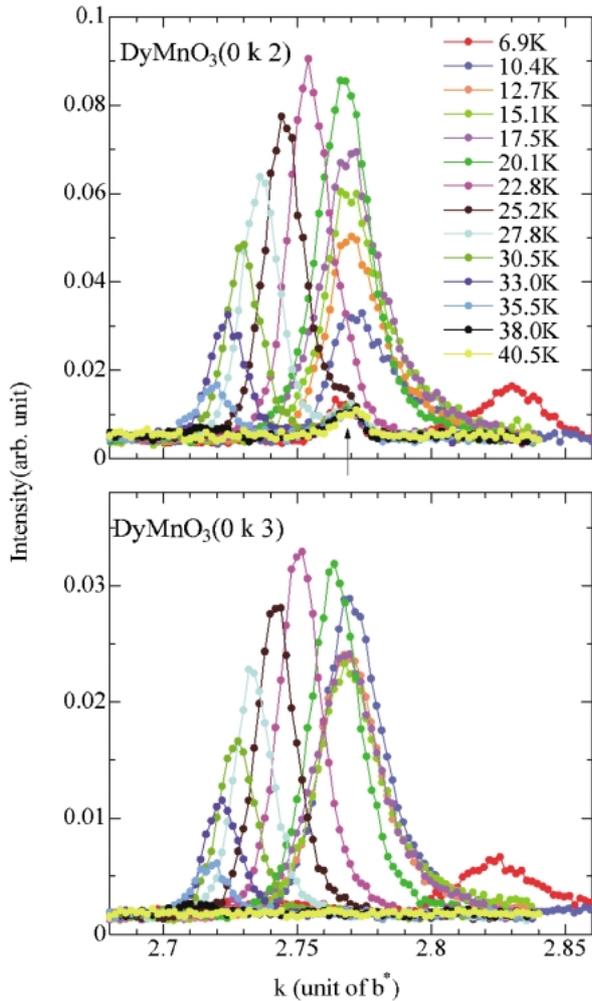


Fig. 4 Profiles of synchrotron x-ray diffraction in a DyMnO₃ single crystal along (a) (0 *k* 2) and (b) (0 *k* 3) at various temperatures below Néel temperature.

用の符号は *d* 電子の数が 5 より多いか少ないかで決まりますが、Mn³⁺ は 3*d* 電子が 4 個であるのに対し、Mn²⁺ では 3*d* 電子は 5 個であり、超交換相互作用の中間状態に *d*⁶ 状態が入ってきます。このことが *A* の符号の違いの原因ではないかと考えています。

ところで、そもそもなぜ TbMnO₃ でサイクロイド磁気構造が出現するのでしょうか。これについては、完全な合意に至っているわけではありませんが、少なくとも、磁気的な相互作用の競合が長周期磁気構造を作り出していることはわかっています²²⁾。この研究の際には、放射光 X 線回折実験が重要な役割を果たしました。一連の斜方晶ペロプスカイト型マンガ氧化物 RMnO₃ 系で磁気秩序の出現と同時に (0, 2*k* + 2*Q*_{*m*}, *l*) の位置に超格子反射が出現することがわかったのです。たとえば、Fig. 4 は、DyMnO₃ について (0 *k* 2) および (0 *k* 3) に沿って放射光 X 線回折プロファイルを測定した結果です。この実験は、この物質が強誘電体であることを知る以前に Photon Factory の

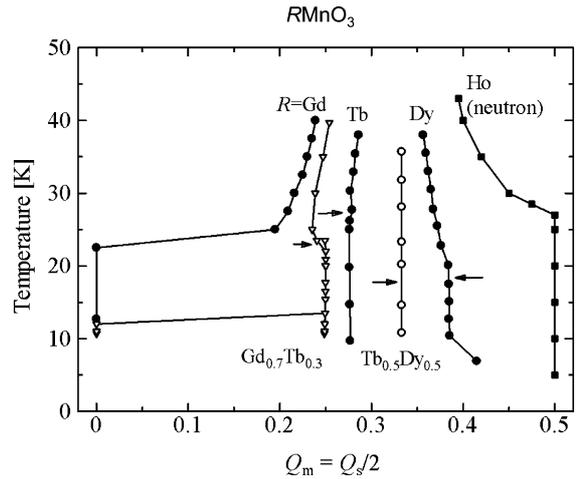


Fig. 5 Wavenumber *Q*_{*m*} of magnetic modulation in various distorted perovskite-type manganese oxide compounds RMnO₃ as a function of temperature, which is deduced from the superlattice modulation of charge with *Q*_{*s*} = 2*Q*_{*m*}. Arrows indicate ferroelectric transition temperatures.

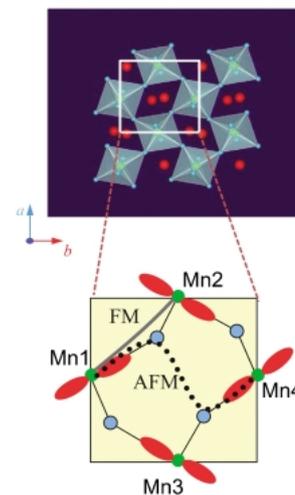


Fig. 6 (Top) Crystal structure of perovskite-type rare-earth manganese oxide compound projected along the *c* axis. (Bottom) GdFeO₃-type distortion and orbital order result in ferromagnetic superexchange interaction between the next-nearest neighbor Mn ions along the *b* axis but not along the *a* axis.²²⁾

BL-4C の 4 軸回折計を用いて行われたものです。低温で不整合の格子ひずみが存在することがわかります。このような実験を希土類 *R* の種類を変えながら行いました。Fig. 5 に磁気変調波数 *Q*_{*m*} と温度の関係を示します。この振る舞いは、イジングスピンの一次元鎖で最近接のスピ間に強磁性的な相互作用が働き第二近接のスピ間に反強磁性的な相互作用が働くという模型 (ANNNI 模型) での超構造の周期の振る舞いとそっくりです²³⁾。すなわち、第二近接の Mn イオン間に反強磁性的な結合があることがうかがえます。石原は、軌道秩序と MnO₆ の回転がこのよ

うな相互作用を生み出すことを説明しました²²⁾。Fig. 6に示すとおり、 MnO_6 の回転角が大きくなると、 ab 面内で2つの酸素イオンが近付く対が形成され、その結果、 Mn-O-O-Mn という電子の飛び移りが大きくなるでしょう。軌道整列を加味すれば、 b 軸方向の第二近接 Mn^{3+} イオン間のみ反強磁性的な超交換相互作用が働くこととなります。この相互作用は最近接 Mn^{3+} イオン間の強磁性的な超交換相互作用と競合します。実際、希土類 R のイオン半径が小さくなって MnO_6 の回転が大きくなるにつれて Q_m の値が大きくなります。斜方晶 HoMnO_3 では $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ という4サイト周期の磁気秩序($Q_m=1/2$)が出現しますが、これは第二近接イオン間の交換相互作用が完全に優勢になった結果として理解できます。一般には、二種類の交換相互作用の競合の結果、安定な磁気伝搬波数 Q_m が決定されます。 Q_m が長波長で、かつ、 Mn^{3+} イオンの磁気異方性が弱ければ、磁気構造は一般的にらせんとなるでしょう。ただし、このらせん面がなぜ bc 面となっているのかについてはいくつかの説があり、まだ合意が得られていない状態です。

4. スピン系と格子系の結合

すでに述べたように、 RMnO_3 においては、 $(0\ 2Q_m\ 0)$ という格子の変調が観測されます。この微視的な機構について考えてみましょう。長周期磁気反射と格子の超構造の関係は例えば希土類の長周期磁気秩序相でも調べられています²⁸⁾。Fig. 7は、種々のらせん磁性体の場合においてどのような超格子が出現すると予想されるのかを示したものです²⁹⁾。なお、ここでは、交換歪みと逆ジャロシンスキー守谷相互作用の二つの要因のみを考えています。すると、完全な円形のサイクロイド型らせん磁性は超格子歪みを伴わないという結論に達します。しかし、らせんの軌跡が楕円になると $2Q_m$ に対応する位置に超格子が出現するはずですが、 TbMnO_3 で $2Q_m$ の位置に超格子が観測されていることはすでに述べたとおりですが、その強度はFig. 8のように振舞います⁹⁾。すなわち、冷却に伴い、ネール温度直下から超格子反射が次第に成長し始めて、強誘電相に入ると強度は逆に減少し始めます。強誘電相に入るとスピンの c 軸成分が成長してらせんが円形に近づいて、その結果として $2Q_m$ の位置の超格子ひずみが弱くなるのだと考えられます。このことはスピン偏極中性子回折による楕円率の測定とも一致しています²⁴⁾。

Fig. 7によれば、サイクロイド型円錐磁性の場合は、 Q_m の位置に超格子が現れるはずですが。この起源は純粋に式(1)で表した逆ジャロシンスキー守谷相互作用から来ています。このような磁気秩序を有する CoCr_2O_4 ^{30,31)}について放射光X線実験を行った結果をFig. 9に示します。予測通り Q_m の位置では超格子が観測され、 $2Q_m$ の位置では観測されませんでした²⁹⁾。このことから、逆ジャロシンス

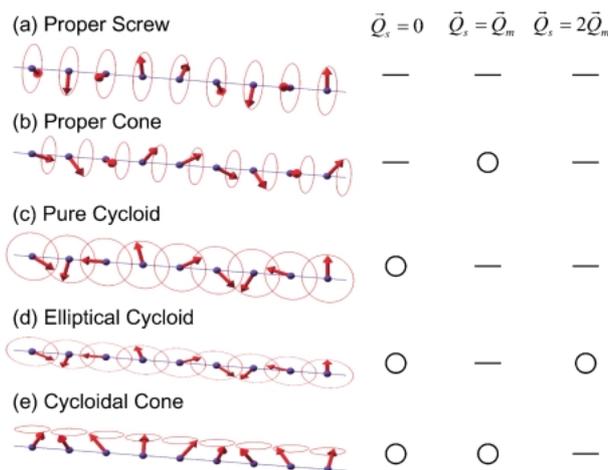


Fig. 7 Uniform ($Q=0$) and spatially modulated ($Q=Q_m, 2Q_m$) displacement of atoms induced by various spiral magnetic order through the exchange striction and inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction.²⁹⁾

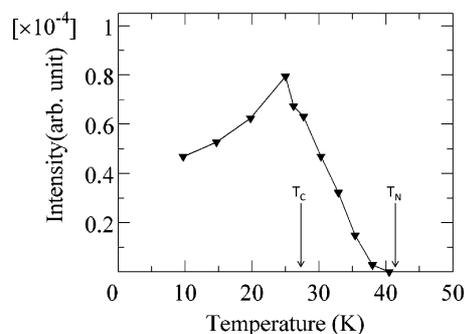


Fig. 8 Temperature dependence of intensity of an x-ray superlattice reflection ($0\ Q_s\ 3$) in TbMnO_3 ⁹⁾.

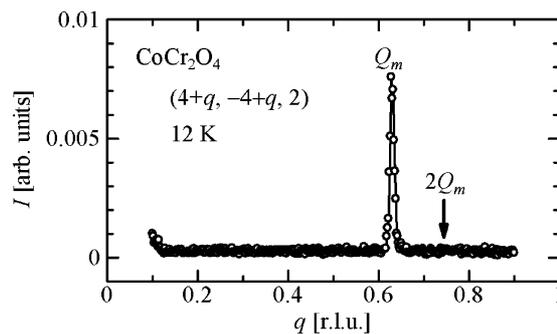


Fig. 9 Superlattice reflection in the conical magnetic phase of CoCr_2O_4 .²⁹⁾ The peak position corresponds to the magnetic propagation vector obtained by previous neutron diffraction studies.^{30,31)}

キー守谷相互作用による原子あるいは電子密度分布の変化は、強誘電相の測定にかかるだけではなく、X線でも検出可能な大きさであることがわかります。

5. 巨大電気磁気効果の発現機構

multiferroic の物性が注目されている最大の理由は、磁場によって誘電分極が大きく変化するという巨大電気磁気効果にあります。このような巨大な電気磁気効果は、磁気的な相互作用が競合してスピンのなかなか秩序化しないような磁性体(フラストレート磁性体)で発見されています。実は、この巨大な電気磁気効果は、フラストレート磁性体ならではの性質とすることができます。第一に、フラストレート磁性体の磁気秩序パターンは競合する交換相互作用の妥協の産物であって、必ずしも局所的な原子配列にとって好ましいものではありません。したがって、磁気秩序の出現によって、多少なりとも原子の配置(より一般的には電子密度分布)が再編成すると考えられます。この一つの帰結が磁気強誘電性です。第二に、フラストレート磁性体では交換相互作用が競合するため、複数の磁気秩序のエネルギーが縮退に近い状況になるはずですが。このような系では弱い摂動によって、熱平衡状態が入れ替わる可能性があります。すなわち、弱い外場による磁気的な相転移が期待されます。これらの2つが組み合わさることで、比較的弱い磁場で強誘電性に関する相転移を誘起することが可能になります。

巨大な電気磁気効果が相転移現象であることから、この発現機構の解明には磁場下での回折実験が有効です。実際、ここ数年の間に、多くの multiferroic に対して磁場下での放射光 X 線回折実験が行われました。 $2Q_m$ の位置に生じる超格子反射を観測することで、さまざまな multiferroic 物質の磁場誘起強誘電性転移の理解が進んでいます。ここでは、 $TbMnO_3$ や $GdMnO_3$ における実験例³²⁾を紹介しましょう。**Fig. 1**に示すとおり、 $TbMnO_3$ の電気分極は無磁場下では c 軸に平行ですが、 b 軸方向に磁場を印加することで a 軸方向に90度回転します。この電気分極回転はどのような磁気構造の転移によるものかを調べるために、SPring-8 の BL22XU において、磁場中の放射光 X 線回折実験を行いました。

$TbMnO_3$ の超格子反射プロファイルの磁場印加による変化を **Fig. 10** に示します。無磁場下では超格子反射が $(0\ 4.57\ 1)$ の位置に見えます。磁場を印加すると、そのピークが広がっていきます。これは Mn のらせん磁性が Tb の磁気秩序の影響を受けていることで説明されています。さらに磁場を印加すると、電気分極の90度回転とともに、超格子反射が $(0\ 4.50\ 1)$ の位置に突然移動します。この結果から、磁気伝搬ベクトルが格子と整合な $Q_m = (0\ 1/4\ 1)$ に変化すると同時に、電気分極の回転が起きることがわかります。この実験では、そのほかの位置にも超格子反射が観測されていますが、これらは、Tb イオンの磁気秩序と、磁場印加によるサイクロイドの変形を考慮することで、すべて説明がついています^{17,32)}。

$GdMnO_3$ の無磁場下での基底状態は、研究グループに

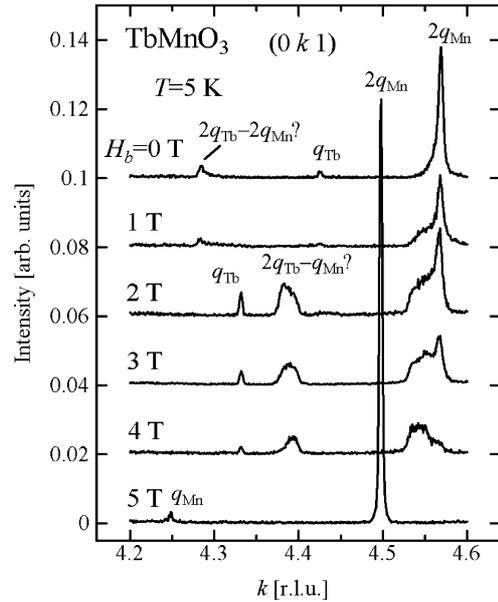


Fig. 10 Change in profile of synchrotron x-ray diffraction along $(0\ k\ 1)$ in $TbMnO_3$ with magnetic field.³²⁾

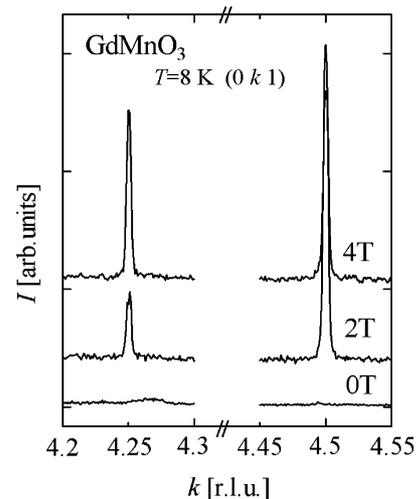


Fig. 11 Change in profile of synchrotron x-ray diffraction along $(0\ k\ 1)$ in $GdMnO_3$ with magnetic field.³²⁾

よって強誘電体か常誘電体かの結果が分かれています^{10,33,34)}。**Fig. 1**に示すとおり、強誘電相と常誘電相の境界付近に位置するためでしょう。いずれにせよ、 b 軸に磁場をかけると a 軸方向に電気分極を持つ強誘電相が安定になります。この様子を放射光 X 線回折で観察した結果を **Fig. 10** に示します。 $(0\ 4.25\ 1)$ および $(0\ 4.50\ 1)$ のところに超格子反射が育ってくるのがわかります。すなわち、この物質でも磁場誘起強誘電相は格子と整合な $Q_m = (0\ 1/4\ 1)$ という磁気伝搬ベクトルを持った状態になっています。もちろん、最終的に磁気構造をきめるには中性子回折実験が必要です。幸いなことに、 $GdMnO_3$ や $TbMnO_3$ の磁場誘起強誘電状態の出現に必要な磁場強度

はこれらの二つの物質の混晶を作ることで低下し、 $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ 付近の組成では無磁場下でもこの相が見られます³⁵⁾。そこで、この組成の単結晶について4軸回折計 FONDER および三軸分光器 PONTA を用いて中性子回折実験を行いました³⁶⁾。その結果得られた磁気構造は格子に整合なサイクロイドで、さらにそのスピカイラリティは電気分極の向きと対応して変化しました。これらのことから、 $TbMnO_3$ の磁場誘起電気分極回転現象は磁場印加によるサイクロイド磁気秩序の波数の飛びとらせん面の回転が担っていると結論付けました。

このほかにも、例えば、 $CuFeO_2$ や $MnWO_4$ では、磁気伝搬ベクトルが格子に不整合になった場合にのみ強誘電相が現れることが報告されています^{37,38,39)}。一方、 RMn_2O_5 では、磁気伝搬ベクトルが格子に整合になる温度・磁場の領域で大きな電気分極が観測されます^{15,40)}。このように、磁気伝搬ベクトルの値と強誘電分極の間には密接な関係があるようです。もちろん、個々の物質における磁気強誘電性の発現機構を理解するためには、磁気伝搬ベクトルの値だけでなく磁気秩序の型を調べることが必要ですが、放射光 X 線回折が貴重な情報を与えてくれていることも確かです。

6. 終わりに

初めに述べたように、磁性金属や磁性半導体を舞台としたスピントロニクスはスピン流と電流・電界の結びつきを利用して使っています。これに対して、磁気強誘電体では格子や電子密度分布の変位と磁気秩序が結合しているので、回折実験による研究が大いに活躍しています。では、今後は、multiferroic における散乱実験の役目はどのように展開するのでしょうか。これまでは主に、バルクの単一ドメイン状態を対象とした回折実験が行われて、各相の磁気秩序、原子配列、電子密度分布変化を明らかにしてきました。しかし、multiferroic の研究は次第にダイナミクスやドメイン状態の解明へと移ってきています。ダイナミクスに関しては、現在のところ電磁波の吸収と中性子の非弾性散乱が中心になっています。しかし、移行運動量について広い範囲をカバーできる非弾性 X 線散乱も面白いかもしれません。一方、ドメイン構造も ferroic の物性と深く関連しています。たとえば、軟磁性体の大きな透磁率に代表されるように強磁秩序を持つ物質の巨大な外場応答は主に分域壁(磁壁)、あるいは相境界壁の運動が担っています。このような境界の運動と巨大外場応答の対応は、multiferroic においても例外ではないはずです。したがって、今後は、マイクロビームやコヒーレントビームを用いた多ドメイン状態の解明が行われるのではないのでしょうか。本稿で紹介した研究は、(以下、当時の所属)、東京大学工学系研究科十倉研究室、ERATO スピン超構造プロジェクト、物質構造科学研究所澤研究室、日本原子力研究開発機構関西研究

所、東京大学物性研究所廣田研究室、東北大学多元物質科学研究所野田研究室など多くのグループ、および私の研究グループの佐賀山基さん、谷口耕治さん、阿部伸行さんと共同研究によって得たものです。また、科学研究費補助金の援助を受けました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 2) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- 3) P. Curie: J. Physique **3**, 393 (1894).
- 4) I. E. Dzyaloshinskii: Zh. Exp. Teor. Fiz. **37**, 881 (1959) [Sov. Phys.-JETP **10**, 628 (1960)].
- 5) D. N. Astrov: Zh. Exp. Teor. Fiz. **38**, 984 (1960); **40**, 1035 (1961) [Sov. Phys.-JETP **11**, 708 (1960); **13**, 729 (1961)].
- 6) J. P. Rivera: Ferroelectrics **161**, 147 (1993).
- 7) G. T. Rado, J. M. Ferrari and W. G. Maisch: Phys. Rev. B **29**, 4041 (1984).
- 8) M. Fiebig: J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
- 9) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: Nature **426**, 55 (2003).
- 10) T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura and A. P. Ramirez: Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).
- 11) W. F. Brown, Jr., R. M. Hornreich, and S. Shtrikman: Phys. Rev. **168** 574 (1968).
- 12) K. Aizu: J. Phys. Soc. Jpn. **27** 387 (1969); Phys. Rev. **2**, 754 (1970).
- 13) H. Schmid: Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- 14) N. A. Hill: J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
- 15) ただし、Y. Noda *et al.*: J. Phys.: Cond. Matt. **20** 434206 (2008) にあるように、 RMn_2O_5 に関する近桂一郎氏の一連の研究を現在の視点で見れば、反強磁性誘起強磁性は明らかである。
- 16) T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
- 17) N. Aliouane, O. Prokhnenko, R. Feyerherm, M. Mostovoy, J. Stremper, K. Habicht, K. C. Rule, E. Dudzik, A. U. B. Wolter, A. Maljuk and D. N. Argyriou: J. Phys.: Cond. Matt. **20**, 434215 (2008).
- 18) S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel and E. Roudaut: Physica B & C **86-88**, 916 (1977).
- 19) 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).
- 20) H. Katsura, N. Nagaosa and Balatzky: Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- 21) I. A. Sergienko and E. Dagotto: Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
- 22) T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura: Phys. Rev. B **68**, 060403R (2003).
- 23) P. Bak and J. von Boehm: Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980).
- 24) Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **98**, 147204 (2007).
- 25) M. Blume: Phys. Rev. **130**, 1670 (1963).
- 26) K. Siratori, J. Akimitsu, E. Kita and M. Nishi: J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1111 (1979).
- 27) H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, M. Soda, M. Matsuura and K. Hirota: Phys. Rev. B **77**, 220407(R)

- (2008).
- 28) H. Ohsumi and K. Tajima: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1883 (1998).
- 29) T. Arima, Y. Yamasaki, T. Goto, S. Iguchi, K. Ohgushi, S. Miyasaka and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023602 (2007).
- 30) N. Menyuk, K. Dwight and A. Wold: J. Phys. **25**, 528 (1964).
- 31) K. Tomiyasu, J. Fukunaga and H. Suzuki: Phys. Rev. B **70**, 214434 (2004).
- 32) T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami and Y. Tokura: Phys. Rev. B **72**, 100102(R) (2005).
- 33) A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, K. I. Kamilov, A. P. Pyatakov, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin and A. M. Balbashov: JETP Lett. **81**, 19 (2005).
- 34) K. Noda, S. Nakamura, J. Nagayama and H. Kuwahara: J. Appl. Phys. **97**, 10C103 (2005).
- 35) T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura and Y. Tokura: Phys. Rev. B **72**, 220403 (2005).
- 36) 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).
- 37) T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez: Phys. Rev. B **73**, 220401(R) (2006).
- 38) K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa and T. Arima: Phys. Rev. Lett. **97**, 097203 (2006).
- 39) K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Iwasa and T. Arima: Phys. Rev. B **77**, 064408 (2008).
- 40) H. Kimura, Y. Kamada, Y. Noda, K. Kaneko, N. Metoki and K. Kohn: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113701 (2006).

● 著者紹介 ●

有馬孝尚

東北大学多元物質科学研究所・教授

理化学研究所放射光科学総合研究センタースピ秩序チーム・チームリーダー

E-mail: arima@tagen.tohoku.ac.jp

専門：材料科学

【略歴】

1988東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士修了，1994博士（理学），東レ株式会社高分子研究所，東京大学理学部助手，東京大学工学系研究科助手，筑波大学物質工学系助教授を経て，2004年7月より東北大学多元物質科学研究所教授，現在に至る。2007年4月より理化学研究所兼務。

Diffraction Studies on the Origin of Giant Magneto-electric Effects in Multiferroics

Taka-hisa ARIMA Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-8577
RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5148

Abstract Magnetic ferroelectrics termed multiferroics often exhibit a giant magneto-electric response such as an appearance, disappearance, and rotation of ferroelectric polarization by the application of a magnetic field. In most multiferroics, long-wavelength spiral magnetic order arises from the competition among some magnetic exchange interactions. Spin-polarized neutron diffraction studies reveal that the ferroelectric polarization direction corresponds to the helicity of spiral magnetism. A change in magnetic order with the application of a magnetic field has been investigated for various multiferroics by means of synchrotron x-ray diffraction, because it can provide us some information about the periodicity and type of magnetic order.