

博士論文（要約）

Magnetoelectric responses
in magnetic insulators
without inversion symmetry

(反転対称性の破れた磁性絶縁体における電気磁気応答)

車地 崇

背景と目的

近年のフラストレーション系におけるスピン誘起強誘電性および反転中心のない磁性体における強い電気磁気(ME)結合の発見は磁気構造と誘電特性の相関物性に関する研究を再び活性化している。ME 応答に関する多くの研究があるが固体中における ME 相関の理解はまだ確立されたものとは言えない。本研究では三角格子らせん磁性体 MX_2 系(M は遷移金属、 X はハロゲン)とそれぞれ、結晶学的キラリティー、結晶学的極性を持つことによって反転中心の破れた磁性体 $RFe_3(BO_3)_4$ (R は希土類元素)および $M_2Mo_3O_8$ (M は遷移金属)の3種類の物質群を対象にそれらの ME 結合を観測するとともにその起源を解明することを目的とした。

MX_2 系は三角格子上に様々なタイプのらせん磁性が発現する。三角格子らせん磁性体はこれまで $CuFeO_2$ や $CuCrO_2$ など強誘電性が発現することが知られているが、自発分極の起源は多くのらせん磁性強誘電体のふるまいをよく説明する逆 Dzyaloshinskii-Moriya (D-M)機構では説明できないものである。 MX_2 系で実現する多様ならせん磁性の ME 相関に注目し、逆 D-M 機構の破れを検証するとともに、自発分極の起源の解明を目指した。 $RFe_3(BO_3)_4$ においては今まで明らかにならなかった R 、 Fe それぞれの磁性イオンの ME 特性を明らかにするとともに、4f や 3d 電子という特徴の異なる複数の磁性イオンが存在する複雑な系の ME 応答をそれぞれの磁性サイトの ME 応答へ分解することを目的とした。 $M_2Mo_3O_8$ においては自発分極と自発磁化が平行な関係にある新規マルチフェロイクスの開発を目指し、結晶学的極性と ME 結合の起源の関係を追究した。

I. 三角格子らせん磁性体 MX_2 におけるマルチフェロイック特性と電気磁気応答

MX_2 (M は遷移金属、 X はハライド)は M と X がそれぞれ三角格子を形成し、それらが積層した結晶構造をとる。磁気的相互作用の幾何学的フラストレーションにより、いくつかの物質ではらせん磁性相が発現する。われわれはらせん磁性体 MnI_2 , NiI_2 , CoI_2 , VCl_2 それぞれの単結晶を使って磁性・誘電性を測定し、すべてにおいてらせん磁性に伴う強誘電性を発見した。また磁場下での磁性・誘電性を詳細に調べ磁気相図を作成し、多彩ならせん磁性強誘電相が実現していることを発見した。

MnI_2 においては磁場によってマルチフェロイックドメインがスイッチできることを実証した。特に低磁場と高磁場で安定ならせん磁性相が異なり、それぞれの磁性相でスイッチングにともなう電気分極の応答が異なること、2種類の相が競合するよう調整された磁場下では電気分極が磁場の回転に伴って滑らかに回転できることを明らかにした。これは今までにない柔軟性をもった応答であり、マルチフェロイクスにおけるドメイン制御の潜在性を示している。 NiI_2 , CoI_2 , VCl_2 においてはドメイン再配列や磁場誘起相転移に伴う非線形な ME 応答が観測され、シンプルな構造の反強磁性体がフラストレーションにより多彩な ME 応答を示すことを実証した。

これら MX_2 系における ME 相関は多くのらせん磁性強誘電体のふるまいに当てはめられてきた逆 D-M モデルでは説明できないものである。逆 D-M モデルを M サイト間の対称性を考慮することにより一般化したモデルを適用すること、また M と X の間の d および p 軌道の混成がスピン依存することで電気分極が生じることを予言する d-p 軌道混成モデルの2次の効果まで考慮して適用することにより、観測された ME 相関を再現できることを示した。このことから三角格子磁性体の ME 結合を理解するには M サイト、 X サイトの配置や局所的対称性などの結晶格子の詳細を考慮したモデルが必要であることが示唆された。

II. カイラル磁性体 $RFe_3(BO_3)_4$ における希土類・鉄イオンそれぞれからの電気磁気応答

$RFe_3(BO_3)_4$ (R は希土類)は結晶学的キラリティーを持った結晶構造をもち、磁場誘起の電気分極が生

じるなどの ME 応答を示すマルチフェロイクスである。R と Fe イオンが共に反転対称性のないサイトに位置しており、ME 応答に寄与していると考えられる。しかし、スピン誘起の電気分極の微視的な起源に対する理解が不十分であるため、ME 特性に対するそれぞれの役割は分かっていなかった。

われわれは様々な R (= Eu, Gd, Tb) の単結晶試料に対して回転磁場中の電気分極を測定し、R ごとに明確に異なる角度依存性がみられることを発見した。EuFe₃(BO₃)₄ においてはほとんど角度に依存しない一定の電気分極 (P) が生じ、H が c 軸から傾いたときにわずかに変調する。H の c 軸からの角度を θ_H とすると角度依存性は $P = P_0 - A \sin^2 \theta_H$ と表せる。Gd と Tb においては R の磁気モーメントに由来する特徴的な角度依存性がみられた。ある角度領域において P は Gd と Tb でそれぞれ $P = P_0 - K \sin 2\theta_H$, $P = P_0 - \Gamma \sin \theta_H$ と表せる。

我々は R・Fe それぞれの磁性サイトの対称性・多重項の特徴に注目し、ME 結合の微視的モデルを構築し、観測された ME 応答は R と Fe それぞれの寄与の足し合わせでうまく説明できること、上式の第一項、第二項がそれぞれ共線的 Fe スピンからの自発分極、H の下での R の ME 効果に対応していることを明らかにした。それぞれの項の温度・磁場依存性は量子統計力学による理論的予言とよい一致を示しており、微視的起源の妥当性が確かめられている。本研究により複数の磁性イオンが存在する複雑なシステムにおける ME 応答の起源を解明するとともに、遷移金属元素 (Fe) のみならず希土類元素に対する ME 特性の理解も深めることができた。

III. 極性磁性体 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ における電気磁気結合

$M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (M は遷移金属) は極性を持った結晶構造をとり、M = Fe, Co においては 40 ~ 60 K で反強磁性磁気秩序を示すことが知られている。また Fe₂Mo₃O₈ の Fe サイトには Zn を置換することができ、置換量 (y) のある範囲においては強磁性を発現することが知られている。われわれは化学輸送法により M = Fe, Co, Ni および y = 0.125 ~ 0.5 の範囲で Fe に Zn をドーブした単結晶を育成し、磁性・ME 特性を調べ、これらが磁気転移に伴い自発分極の大きな変化を示すことを発見した。磁気転移点と誘電性の異常が起きる点は一致しており、強い ME 相関があることを確認した。また (Fe, Zn) の系においてはこれらが強磁性を伴うマルチフェロイクスであること・磁場下で線形の ME 応答を示すことを確かめた。大きさはこれまでの ME 物質の中で最高でマグネタイト (Fe₃O₄) の 2 ~ 3 倍であり、反転対称性の破れが ME 係数を増強することを示した。

Zn のドーブ量に伴う線形の ME 応答の大きさ・符号の変化を詳細に調べた結果、磁気転移に伴う電気分極の変化は M スピン間の交換歪効果として説明でき、結晶場由来の磁歪は無視できるほど小さいことが示唆された。また線形の ME 効果はユニットセル内の 2 種類の M サイトのうち片方への Zn の選択的ドーブにより説明できる。結晶極性軸 (c 軸) と自発磁化の方向が平行なタイプのマルチフェロイクスはいままでにあまり例がなく、新規な ME 機能性の発現が期待できる。

結論

I. MX_2 系におけるらせん磁性と強誘電性の相関は逆 D-M モデルでは説明できないものである。一方、逆 D-M モデルを一般化したモデルや d-p 軌道混成モデルを当てはめることによりこれらの問題は解消する。磁性誘起の電気分極の起源を理解するためには格子の対称性や配位子の位置などの結晶構造の詳細を考慮したモデルが必要であることが示唆される。

II. $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ における磁場誘起の電気分極は、共線的に配列した Fe スピンの自発分極と R イオンのスピンもしくは磁場誘起の電気分極の足し合わせとして理解できる。磁性イオンごとに分解された電気分

極の温度・磁場依存性は Fe スピンや R サイトの 4f 電子の多重項を量子力学的に取り扱うことにより説明できる。

III. $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ における磁気転移に伴う自発分極の変化は交換歪効果を通じた圧電性として理解できる。また $M = \text{Fe}$ の系では Fe サイトへの Zn のドーピング量により線形の ME 効果の符号・大きさを系統的に制御することができる。