

2009年1月14日
先端科学技術セミナー

強相関電子系における 多彩な電子物性

-強相関電子を持つ遷移金属酸化物における巨大な磁気応答物性-

超巨大磁気抵抗効果 & 電気磁気効果

木村 剛

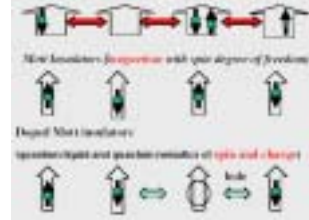
電子物理科学科物性物理科学コース



強相関電子とは？

一般的な金属や半導体では

動き回る(遍歴する)電子は電荷の特徴のみを色濃く持ち、電子の持つその他の自由度の特徴をあまり示さない。



従来のエレクトロニクスでは、電子の持つ電荷のみが重要な役割を担っていた。

↓
固体中の動き回れる電子の密度が上がって、互いに相互作用し始めると、

電子の「有効質量」はどんどん重くなり、電子はもともと属していた原子上にとどまる(局在する)ようになる。

↓
電子の持つ電荷以外の自由度(スピン、軌道)があらわになってくる。

↓
強相関電子 相互に強く排斥し合う電子集団を指し、電子はまだかろうじて動けるが、ほとんど局在しかけて、磁性も色濃く帯びる状態を表す。

遷移金属や希土類を含む系、電子の運動が特定の軌道に制限されるなどによって、局在性が高まる

重い電子系、高温超伝導、超巨大磁気抵抗効果などの、新物理現象・新機能の宝庫

スピントロニクス

固体中の電子の自由度のうち電荷(⊖)の自由度だけでなくスピン(↑↓)の自由度も利用して、これまでのエレクトロニクスでは実現できなかった機能や性能を持つデバイスが実現する分野。主にスピンの配列を磁場で変化させることによって電荷の動きを制御することを利用する。

(代表的な例)

1988年に発見された巨大磁気抵抗効果を利用した、ハードディスクドライブのヘッドなど

スピントロニクス素子の例

[Wolf et al., Science 294, 1488 (2001)]



スピバルブ構造

強磁性トンネル接合構造

主にスピンの配列を磁場で変化させることによって電荷の動きを制御することを利用する。

動きまわることのできる電荷が必要

2007年のノーベル物理学賞受賞者

授賞理由: for the discovery of Giant Magnetoresistance" (巨大磁気抵抗の発見)

Albert Fert

アルベール・フェール
パリ南大(仏)

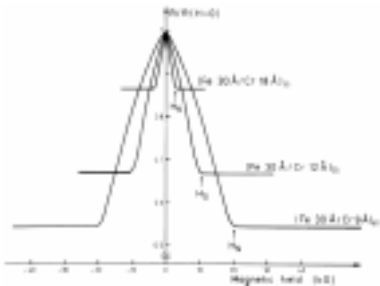
Phys. Rev. Lett.
61, 2472 (1988)



Peter Grünberg

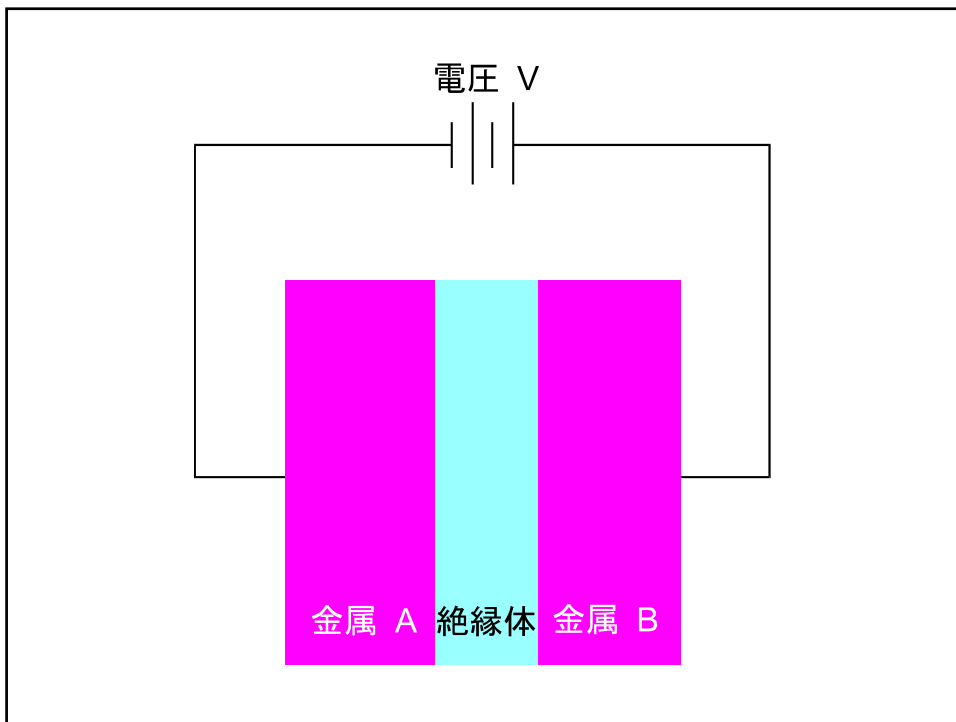
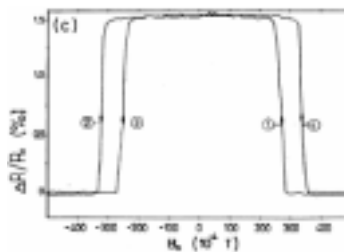
ペーター・グリュンベルク
ユリヒ固体物理研究所(独)

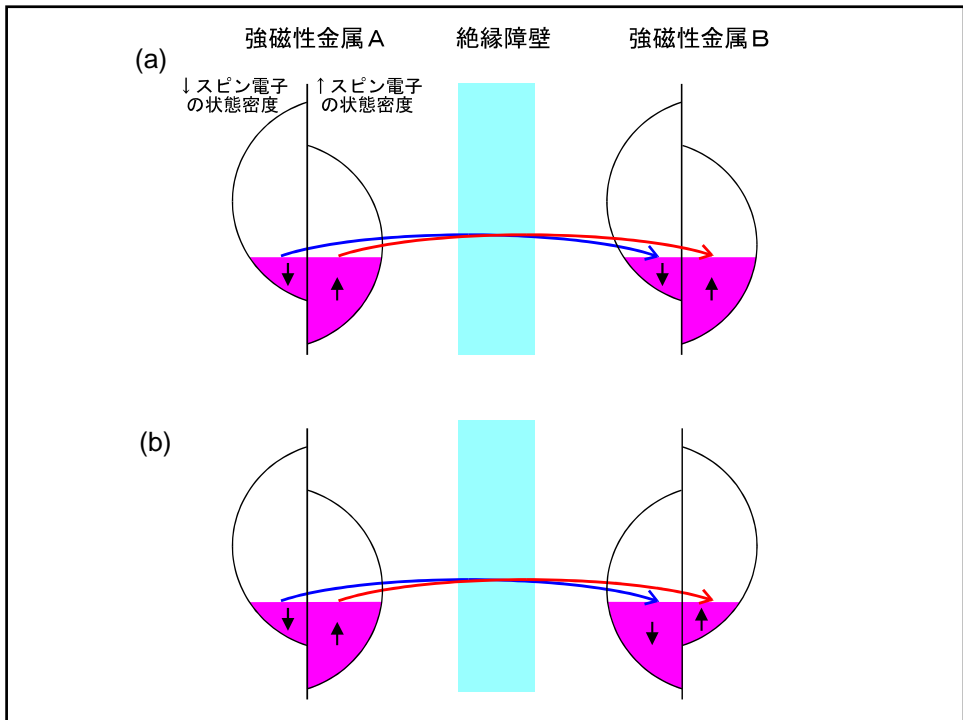
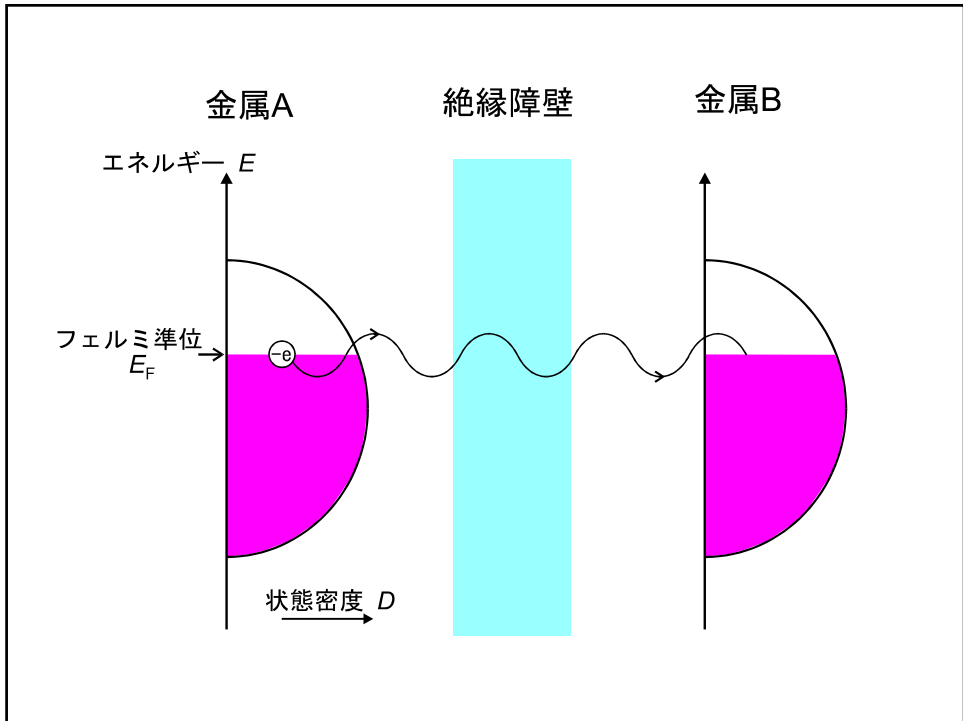
Phys. Rev. B
39, 4828 (1989)

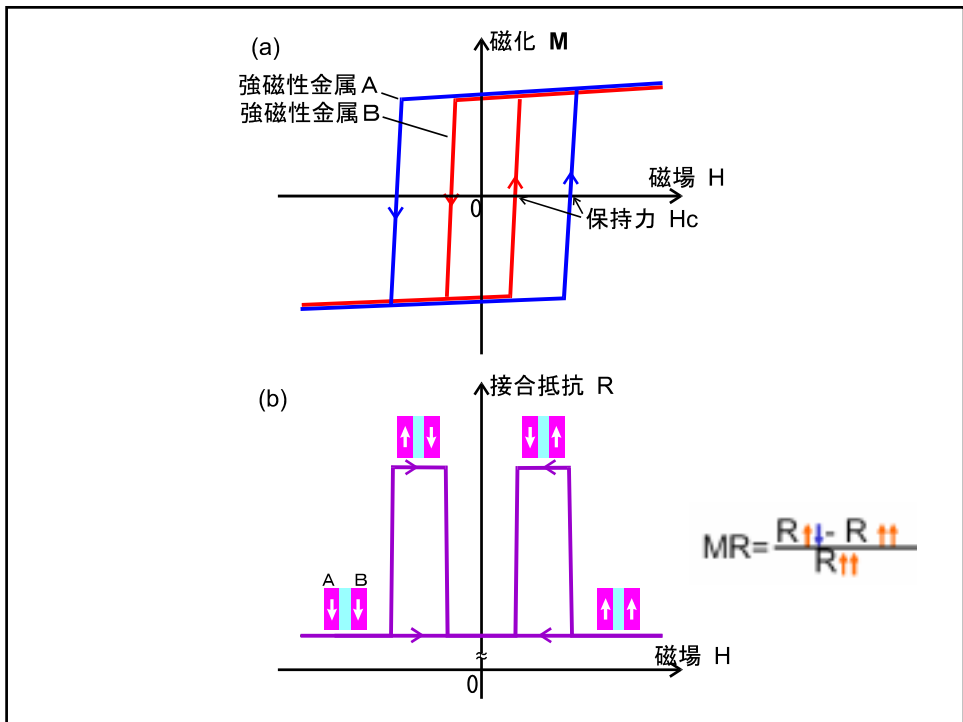


縦軸: 電気抵抗

横軸: 磁場



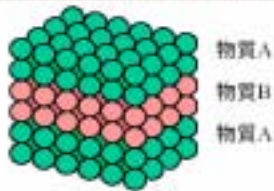




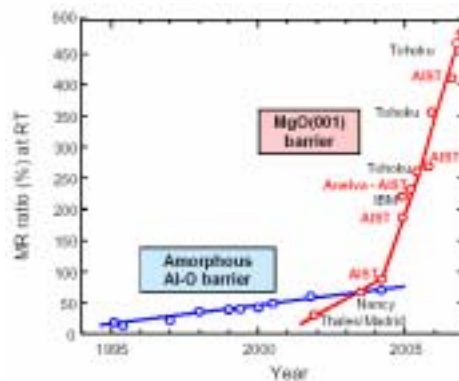
昨年度の鈴木先生の講義スライドより

人工格子

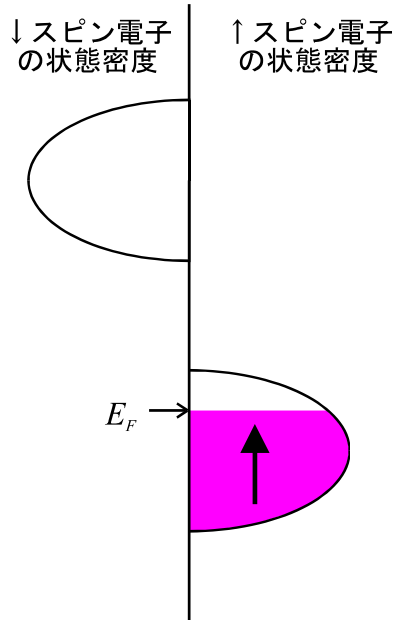
1980年「人工格子」通読 新庄輝也 京大



➡ 新物質

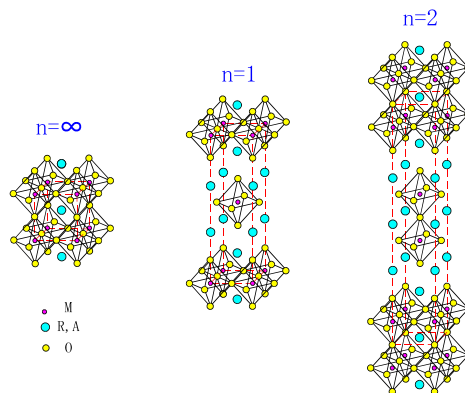


ハーフメタル(half metal)の電子状態



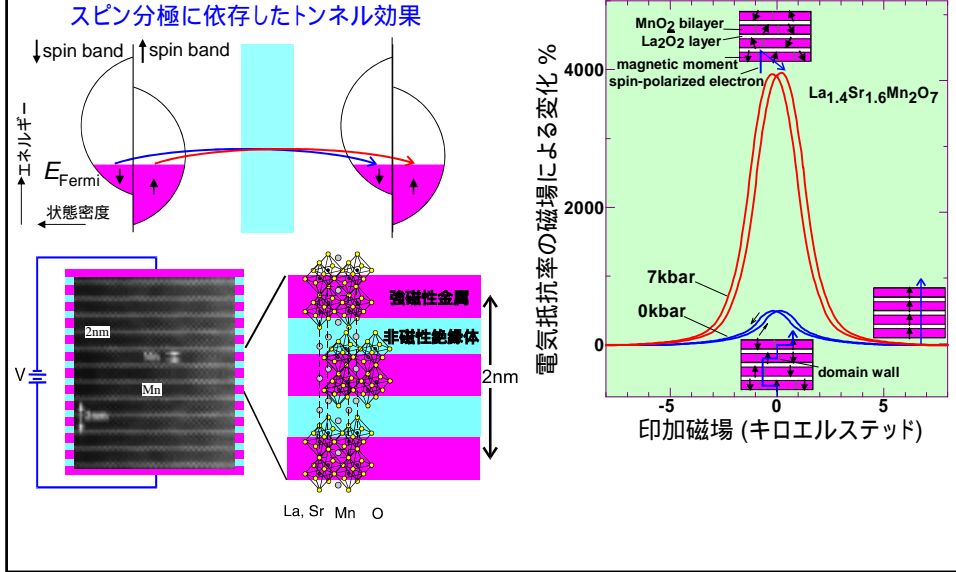
ペロブスカイト関連構造を持つ遷移金属酸化物における多彩な物性

- 強誘電性……BaTiO₃, PbTiO₃, LiNbO₃など
- 超伝導……BaKBiO₃, (La, Sr)₂CuO₄, (Nd, Ce)₂CuO₄など
- 超巨大磁気抵抗……(La, Sr)MnO₃, (La, Sr)₃Mn₂O₇など

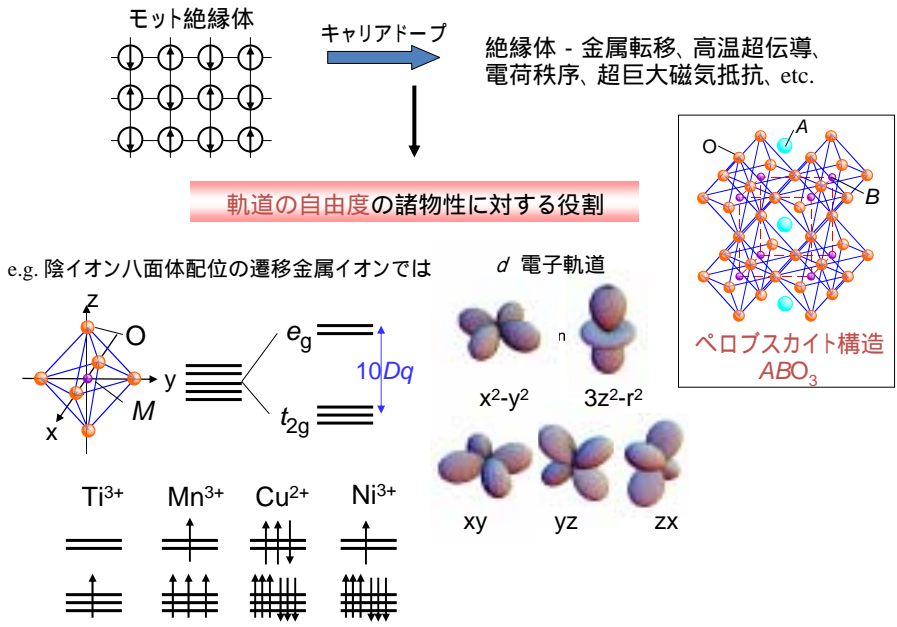


Ruddlesden Popper phase (R, A)_{n+1}M_nO_{3n+1}

層状マンガン酸化物 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ におけるトンネル磁気抵抗

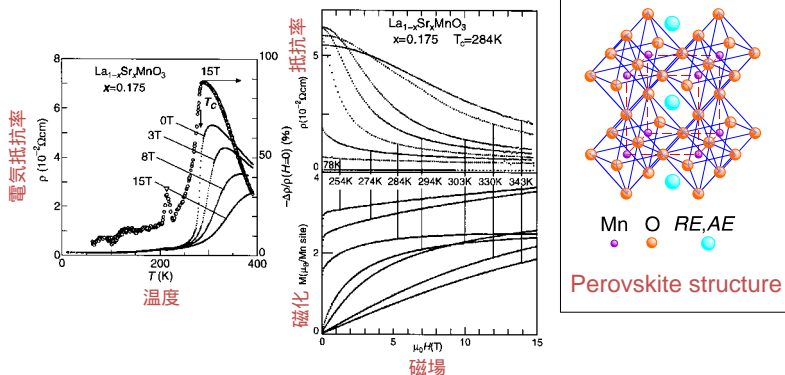


ペロブスカイト関連構造を持つ遷移金属酸化物



マンガン酸化物 $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ における超巨大磁気抵抗 (CMR)

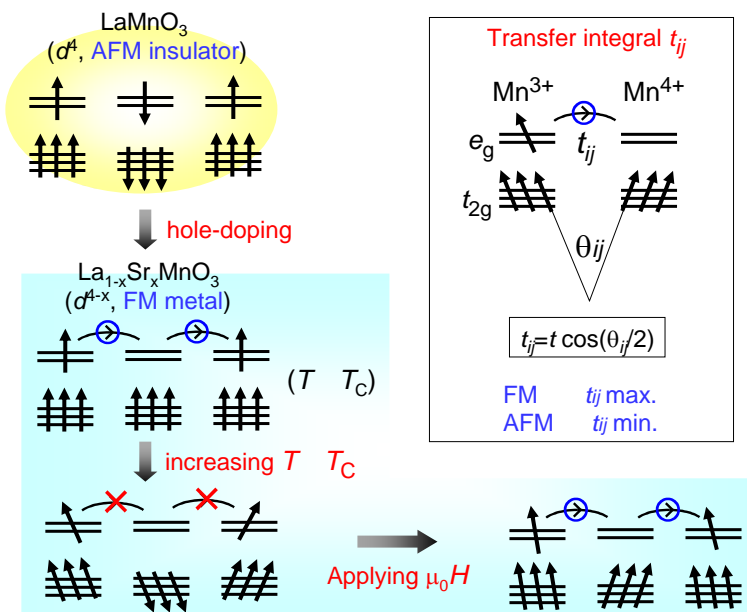
CMR effect



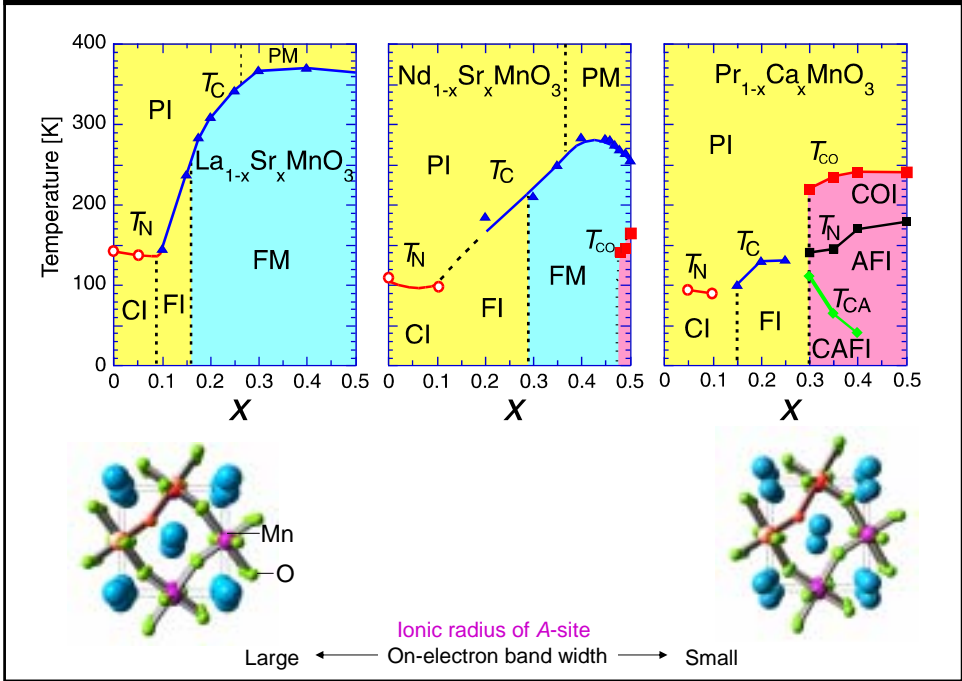
マンガン酸化物における多彩な磁場誘起現象に関連するキーワード

- ・ 2重交換相互作用 **強磁性金属状態**
- ・ 電子 - 格子相互作用 (e.g. Jahn-Teller 効果)
- ・ 軌道の自由度
- ・ 電荷秩序 ・ 軌道秩序
- ・ ハーフメタリック **~100%スピン偏極**

Double-exchange mechanism [C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951)]



Phase Diagram of Perovskite Manganites (by Y. Tomioka et al.)



構造を通じた物性研究

実験室, 大型施設を利用した回折実験



(例) 電子の局在化の
構造を通じた観測



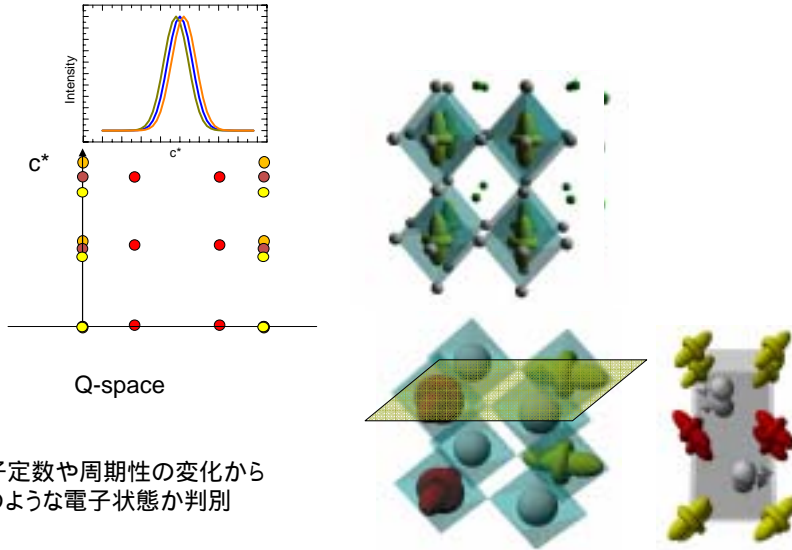
立ち上げ中のX線回折計



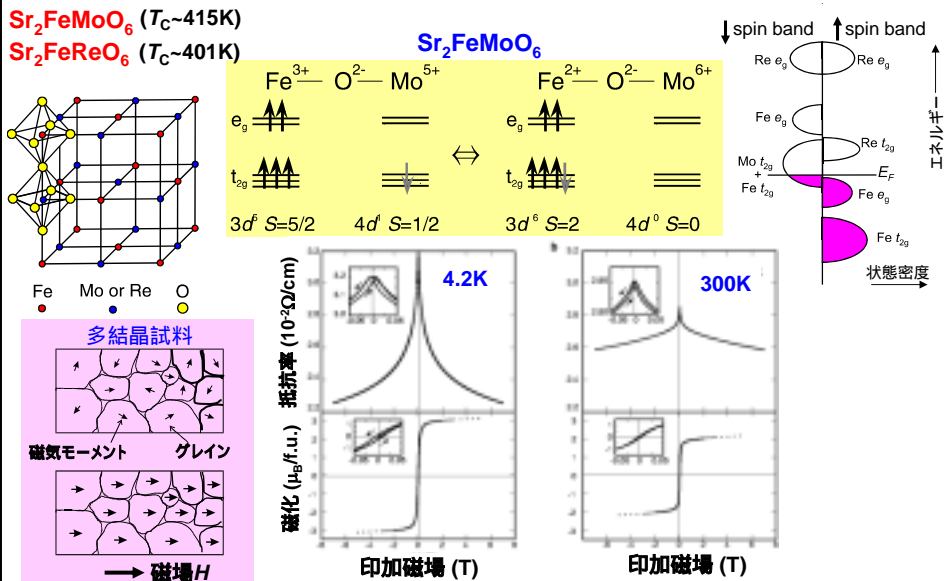
KEK PFのX線回折装置



電子の状態を 回折実験で見る



ハーフメタル2重整列ペロブスカイトにおける室温トンネル磁気抵抗



動き回ることのない電荷を利用したデバイス

フラッシュメモリ



強誘電体を使ったデバイス

- *赤外線センサー (焦電性)
- *コンデンサ、トランスデューサ(高誘電率)
- *インク噴霧素子(圧電性)
- *強誘電メモリ(強誘電性)



携帯電話



プリンタ

動きまわることのない電荷とスピンを絡めた(とくに電場で直接スピンを制御するといった)デバイスはこれまであまり研究されてきていない。

強誘電体とは？

代表的な強誘電体

ロッシェル塩(1921年) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

チタン酸バリウム BaTiO_3

チタン酸鉛 PbTiO_3

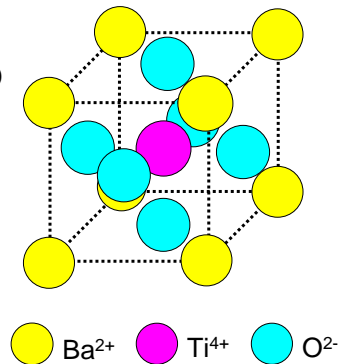
チタン酸ジルコン鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

ニオブ酸リチウム LiNbO_3

ビスマス系酸化物 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,

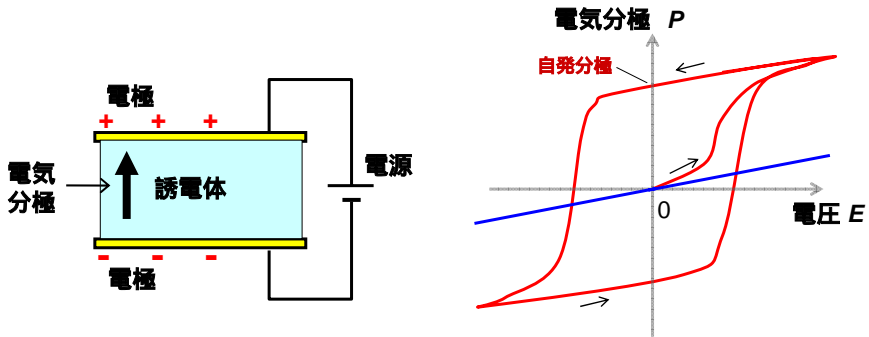
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$

チタン酸バリウム



常誘電体と強誘電体の違いとは？

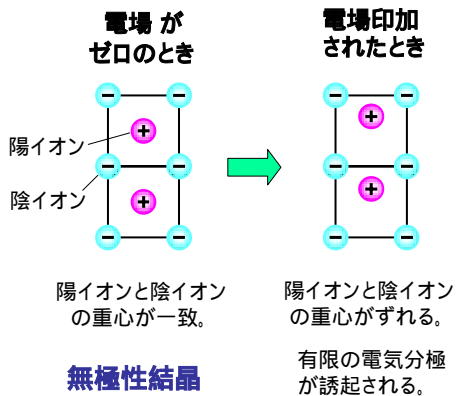
強誘電体に電圧を印加したとき



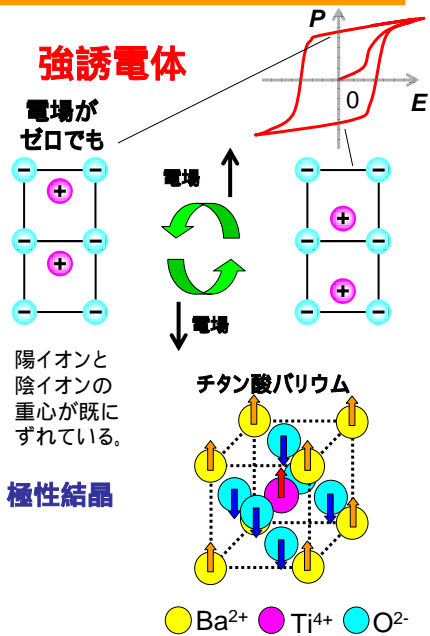
強誘電体では電場を与えなくても分極を示す(自発分極)。また強誘電体ではこの自発分極の向きは電場により反転することが可能。

常誘電体と強誘電体の違いとは？ - イオン性結晶の場合 -

常誘電体



強誘電体



強誘電体の役に立つ性質

電気分極の外部電場による制御性

不揮発性強誘電メモリー (FeRAM)



圧電性; 応力を加えることにより分極(および電圧)が生じる性質。
また逆に電圧を印加することで応力および変形が生じる。

電子ライター、ガスレンジ、インクジェット式プリンタ、超音波洗浄器

→ 1880年 ビエール・キュリー、ジャック・キュリー兄弟

焦電性; 温度変化に応じて電気分極(およびそれによる起電力)が生じる性質。

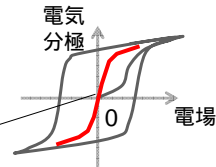
赤外線センサー

高誘電率特性; 一般に強誘電体には誘電率が大きなものが多い。

コンデンサー

(誘電率; 電場に対する電気分極の応答のし易さ)

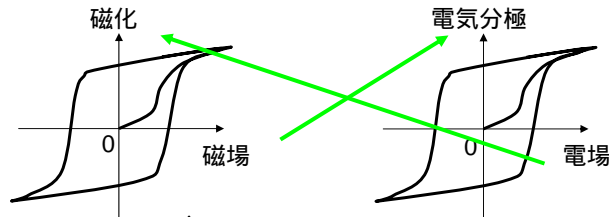
傾き



磁気秩序と強誘電秩序の共存

強磁性体(ferro-magnets)

強誘電体(ferro-electrics)



磁性誘電体

マルチフェロイクス (Multi-ferroics)

磁性と強誘電性の相互作用が期待できる。

電気磁気効果 (Magnetolectric effect)

電気磁気効果 (ME効果) \Rightarrow 電気分極を磁場で誘起
磁化を電場で誘起

電気磁気効果黎明期の歴史 ["The electrodynamics of magneto-electric media" by T. H. O'Dellより]

人名 [年]

P. Curie [1894]	最初にME効果というものがあってもいいのではと想像した。
Piccard [1924]	そのような効果は不可能であると提案した。
Debye [1926]	同上。
Van Vleck [1932]	なぜME効果が存在しないかを本の1節を使って説明した。
Landau & Lifshitz [1957]	磁気結晶ではME効果が存在すべきことを示した。
Dzyaloshinskii [1959]	反強磁性体Cr ₂ O ₃ の磁気対称性ならME効果が存在できることを理論的に予測。
Astrov [1960]	ME効果をCr ₂ O ₃ 結晶を使って最初に実験的に観測した。



Pierre Curie
(left)



Prof. Igor E. Dzyalohinskii

期待される応用例 : 多値メモリ材料、磁場制御による光学素子、磁場変調型圧電素子など

ただし、これまで観測された電気磁気効果はその大きさが小さいため、実際の応用例はない。

2001年アメリカ物理学会 (@シアトル) のプログラムより

Session C21. DMP: Multiferroics

Monday morning, 11:00, 12 March 2001, Room 604, Washington State Convention Center

C21.001 Materials being simultaneously ferroelectric, ferromagnetic, ferrotoroidic and ferroelastic

Hans Schmid (Dept. of Inorganic, Analytical and Applied Chem., University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland)

C21.002 Magnetism and ferroelectricity; why do they so seldom coexist?

Daniel Khomskii (Laboratory of Solid State Physics, Groningen University, The Netherlands)

C21.003 Biferroic (ferroelectric-ferroelastic) Characteristics of Oriented Piezoelectric Crystals

Dwight Viehland (Dept. of the Navy)

C21.004 Study of stress induced polarization switching in ferroelectrics using 2-D simulation

Rajeev Ahluwalia, Wenwu Cao (Pennsylvania State University)

C21.005 Piezoelectric characterization of Ferrite/Ferroelectric magnetolectric composite system.

Srinivas Kuchipudi, Prasad Goduru, S.V Suryanarayana (Dept. of Physics, Osmania University, Hyderabad-7, INDIA)

C21.006 Prediction of coupling magnetolectric effect in ferromagnetic rare-earth-iron alloys filled ferroelectric polymers

Ce-Wen Nan (Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

C21.007 Why are there so few magnetic ferroelectrics?

Nicola Hill (Materials Department, University of California at Santa Barbara)

C21.008 A Thermodynamic Theory for a Multiferroic

Avadh Saxena (Los Alamos National Laboratory), Pradeep Kumar (University of Florida)

Science Magazine Online

Home » Science Magazine » 21 December 2007 » vol. 318-5848

Science 21 December 2007
 Vol. 318, No. 5848, pp. 1848-1849
 DOI: 10.1126/science.1151588

米サイエンス誌の編集者が選んだ2008年に注目すべき研究分野

NEWS

BREAKTHROUGH OF THE YEAR: **マイクロRNA**
Areas to Watch: **欧州大型衝突型加速器** **人工細菌** **古遺伝学** **マルチフェロイクス**

Scientists editors will be watching Europe's Large Hadron Collider, microRNAs, hard-to-culture microbes, paleogenetics, metagenetics, the human microbiome, and neural circuitry genes.

ヒト微生物群ゲノム 神経回路

Microbiology. Research on small RNA molecules that control gene expression continues at a rapid clip, and microRNAs are surging to the front of the pack. Roughly 500 papers on the tiny molecules were published in 2007, tying them to a slew of cancers, heart, liver, skeletal, a healthy immune system, stem cell differentiation, and more. But it's still early days. In 2008, researchers will start using microRNAs to unravel disease mechanisms and will make leaps into solving fundamental puzzles about how they function.
[See Web Link: sciencemag.org/mirnas](#)

Cell to evolve. It's hard to separate the hype from the real science, but synthetic biologists say two-strand molecules are in reach. By the first half year, one group hopes to put a synthesized genome into DNA-free bacteria, another is incrementally replacing natural DNA with synthetic DNA. The goal is to make lifeforms—perhaps even microbe-derived genomes—or other molecules.
[See Web Link: sciencemag.org/syntheticbiology](#)

Paleogenetics. Expect a very rough draft of the Neanderthal genome by the end of 2008 and more comparisons between the genes of Neanderthals and modern humans that will continue to flesh out these fossil bones, filling out many features of the extinct human. Thanks to cheaper, faster technologies, there will be more genomes, from more extinct species, rolling out of the sequencing pipelines.
[See Web Link: sciencemag.org/paleogenetics](#)

Multiferroics. Pairs of ceramic oxides—perovskites, the compounds called multiferroics form a group in which single molecules display multiple electronic, magnetic, and structural behaviors. Physicists recently used electric fields to manipulate magnetic domains in a multiferroic. Now, they are racing to better control the switching and shape the materials into novel computer chip devices. Success could pave the way for chips that combine the logic functions normally handled by semiconductor with the memory functions now carried out by magnetic materials.
[See Web Link: sciencemag.org/multiferroics](#)

Metagenetics. Focused in both the U.S. National Institutes of Health and the European Union, plans for 2008, the human microbiome will go under the microscope this year in many labs around the world. Expect the genomes of 200 of the bacteria that call humans home to be sequenced, as well as the first steps toward extensive surveys of gut, skin, mouth, and reproductive-tract microbial communities. Meanwhile, researchers are mapping the distribution of microbes in other environments, including seabeds and hot salt.

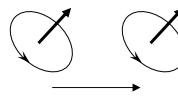
磁気対称性

磁気構造と結晶構造をあわせて考えた対称性

磁性体は、磁気構造を持っているため、通常の結晶とは異なる対称性を示し、この対称性によって磁氣的性質を整理することが可能。

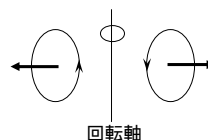
通常の結晶対称操作

並進 t , 回転 C_n , 鏡映 ...

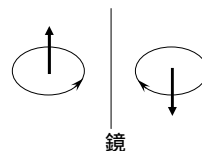


磁気モーメント m は方向の他に向きを持つため、磁性体では非磁性体にはみられない対称操作が現れる。

時間反転操作 R

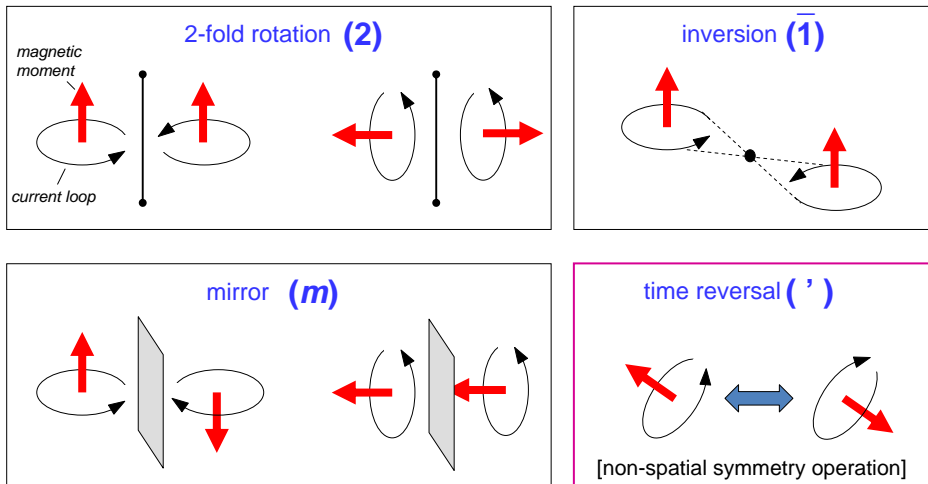


磁気対称操作には通常の結晶対称操作と R との合成操作が現れる



磁気対称性が問題となる物理現象 (磁気と分極、磁気と光)

Transformations of a current loop (magnetic moment) under 4 symmetry operations



In addition to rotation, mirror inversion operations, *time reversal operation* can be a symmetry operation in magnetically ordered materials.

空間反転対称性 I の破れ、時間反転対称性 R の破れに関連して現れる物理現象

122種の磁気結晶族のうち、許容される磁気結晶族が制限

- ・電気磁気(ME)効果 (58種)

$$M = E \quad P = H$$

- ・ピエゾ磁気(PM)効果 (66種)

$$M = QT$$

- ・磁気誘起第2高調波発生(MSHG) [非線形Kerr効果]

$$P_i^{(2)}(M) = \sum_{ijk} \chi_{ijk}^{(D)}(M) E_j E_k + \sum_{ijkl} \chi_{ijkl}(M) E_j E_l E_k$$

- ・不斉磁気二色性(Magneto-Chiral Dichroism)

E, H を示強変数とする系の自由エネルギー

$$F = - \underbrace{\sum_n a_n E^n}_{\text{分極 } \vec{P}} - \underbrace{\sum_n b_n H^n}_{\text{磁化 } \vec{M}} - \underbrace{\sum_{m,n} c_{m,n} E^m H^n}_{\text{電気磁気効果}}$$

$$\vec{P} = - \frac{\partial F}{\partial \vec{E}}, \quad \vec{M} = - \frac{\partial F}{\partial \vec{H}}$$

電気磁気効果 (magneto-electric effect, ME効果)

$$F_{ME} = - \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij} H_i E_j - \sum_{i,j,k=1}^3 \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \sum_{i,j,k=1}^3 \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \sum_{i,j,k,l=1}^3 \delta_{ijkl} H_i H_j E_k E_l - \dots$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{P} = - \frac{\partial F_{ME}}{\partial \vec{E}} \rightarrow P_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} H_j \quad \dots \text{磁場をかけると分極が出る (ME}_H \text{効果)} \\ \vec{M} = - \frac{\partial F_{ME}}{\partial \vec{H}} \rightarrow M_j = \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} E_i \quad \dots \text{電場をかけると磁化が出る (ME}_E \text{効果)} \end{array} \right.$$

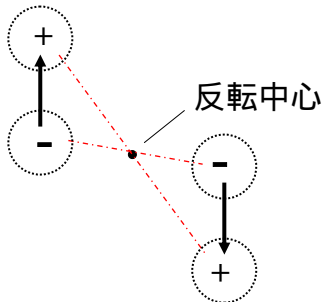
1次の
ME効果

1次の電気磁気効果には、空間反転対称性 I と時間反転対称性 R の破れが必要。

空間反転操作 I

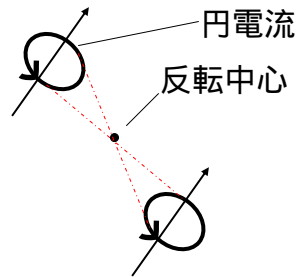
$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

空間反転対称性が保たれていない(破れている)例



例: 分極 \vec{P} 、電場 \vec{E}
このようなベクトルを極性ベクトルという。

空間反転対称性が保たれている例

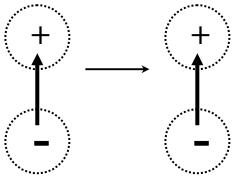


例: 磁化 \vec{M} 、磁場 \vec{H}
このようなベクトルを軸性ベクトルという。

時間反転操作 R $t \rightarrow -t$

時間反転対称性が
保たれている例

$$t \rightarrow -t$$

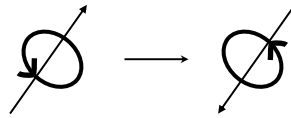


例: 分極 \vec{P} 、電場 \vec{E}

このようなベクトルを
i-tensorという。

時間反転対称性が
保たれていない(破れている)例

$$t \rightarrow -t$$



例: 磁化 \vec{M} 、磁場 \vec{H}

このようなベクトルを
c-tensorという。

群論的には... $\vec{P} = A \vec{H} \dots$

I が保存している系
(対称要素に I を持つ系。
即ち $IA = A$)

の両辺に I を施すと、

$$I \vec{P} = I (A \vec{H})$$

$$\Leftrightarrow I \vec{P} = (IA) (I \vec{H})$$

$$\Leftrightarrow -\vec{P} = A \vec{H} \dots$$

と から $A \equiv 0$

R が保存している系
(対称要素に R を持つ系。
即ち $RA = A$)

の両辺に R を施すと、

$$R \vec{P} = R (A \vec{H})$$

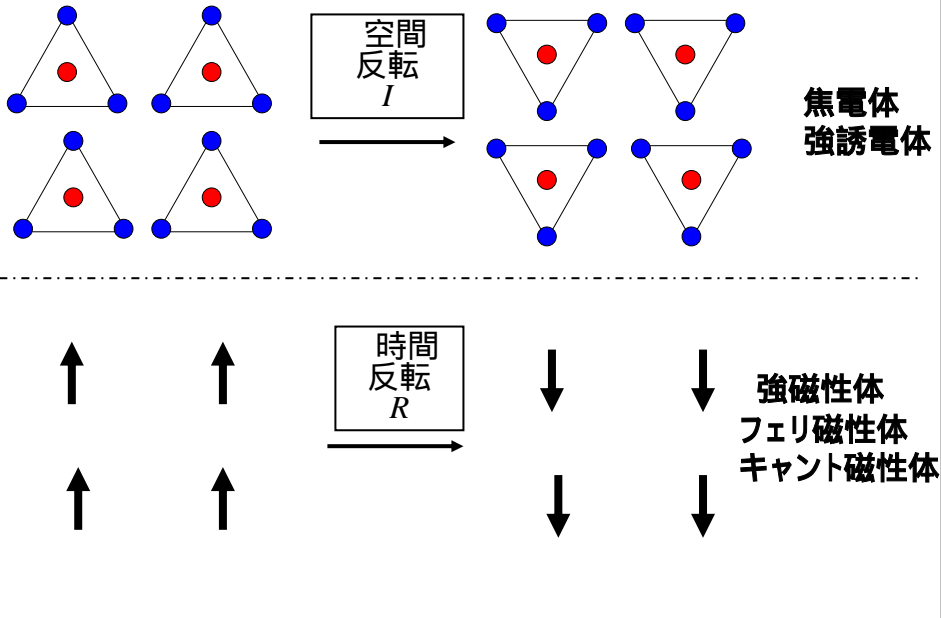
$$\Leftrightarrow R \vec{P} = (RA) (R \vec{H})$$

$$\Leftrightarrow \vec{P} = A (-\vec{H}) \dots$$

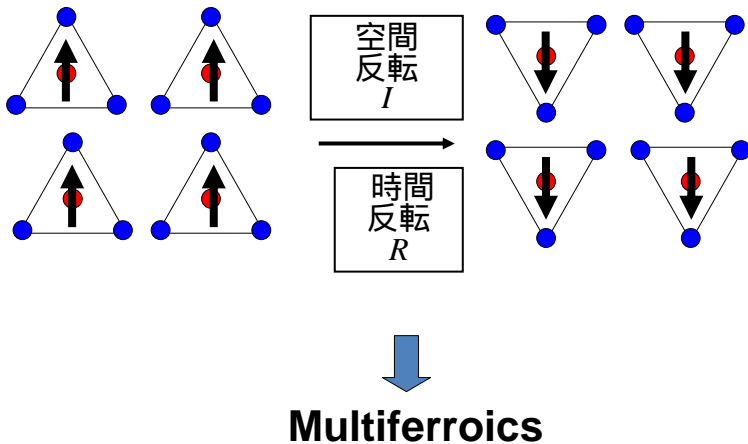
と から $A \equiv 0$

ゆえに I と R がともに破れている必要がある。

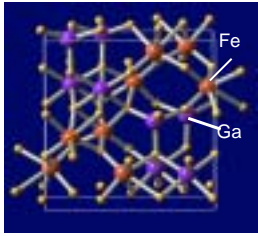
I の破れた系、 R の破れた系



I & R がともに破れた系

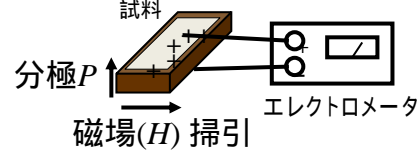


従来型の電気磁気効果



GaFeO₃

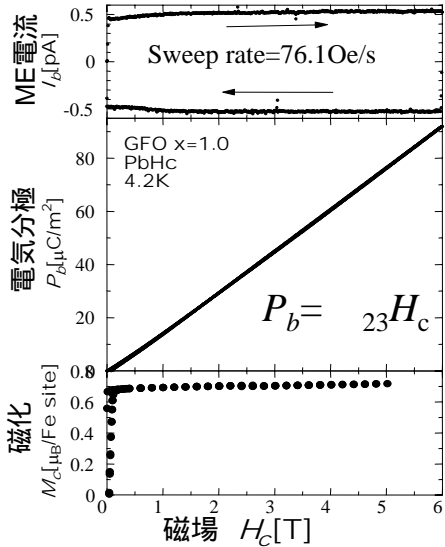
焦電性
フェリ磁性



$$P = \alpha H$$

↓ 時間(t)微分

$$\frac{I}{S} = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{dP}{dt} = \alpha \frac{dH}{dt}$$

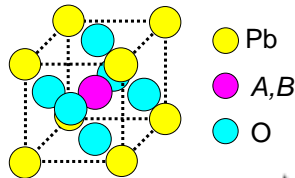


従来までに知られていたマルチフェロイクス

G. A. Smolenskii and E. Chupis, Sov. Phys. Usp. 25, 475 (1982).

ペロブスカイト型酸化物

- Pb(A,B)O₃ (A=Fe, Mn, Co...; B=W, Nb...)
[T_C(誘電)~300~400K T_N(磁性)~100~200K]
- BiFeO₃
[T_C(誘電)~1123K T_N(磁性)~650K]
- BiMnO₃
[T_C(誘電)~773K T_C(磁性)~110K]



六方晶マンガン酸化物

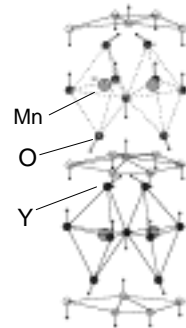
- RMnO₃ (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc)
[T_C(誘電)~900K T_N(磁性)~80~120K]

ボラサイト

- M₃B₇O₁₃X (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni; X=Cl, Br, I)
[T_C(誘電)~400~600K T_N(磁性)~20~90K]

フッ化物

- BaMF₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni)
[T_C(誘電)~1100~1500K T_N(磁性)~20~70K]



磁気秩序と強誘電秩序の転移温度が大きく異なる。

従来知られていたマルチフェロイクスでは両秩序の出現機構に関連性がない。

マルチフェロイクス物質を得るための制約

1 磁気点群 (122ある磁気点群)

自発分極の出現を許す点群 31

自発磁化の出現を許す点群 31

自発分極、自発磁化を許す点群 **13のみ**

(1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6, 6m'm')

2 電気伝導特性

強誘電 絶縁体

3 磁気特性

多くの強誘電体 遷移金属サイトに**d電子がゼロ** 例; $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_2$



遷移金属を含む多くの磁性体 遷移金属サイトをd電子が部分的に占有。

強誘電体および強磁性体中の遷移金属サイトの電子状態

4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	11B
22 Ti d^0 titanium 47.88	23 V d^1 vanadium 50.94	24 Cr d^2 chromium 52.00	25 Mn d^3 manganese 54.94	26 Fe d^5 iron 55.85	27 Co d^6 cobalt 58.93	28 Ni d^8 nickel 58.69	29 Cu d^9 copper 63.55
40 Zr d^2 zirconium 91.22	41 Nb d^4 niobium 92.91	42 Mo d^4 molybdenum 95.94	43 Tc d^5 technetium (98)	44 Ru d^5 ruthenium 101.1	45 Rh d^5 rhodium 102.9	46 Pd d^8 palladium 106.4	47 Ag d^9 silver 107.9
72	73	74	75	76	77	78	79

強誘電体

$\text{BaTiO}_3, \text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3, \text{LiNbO}_3 \Rightarrow \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$
すべて閉殻構造 (d電子ゼロ)

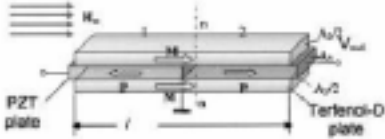
強磁性体

$\text{YFeO}_3, (\text{La,Sr})\text{MnO}_3, \text{CrO}_2 \Rightarrow \text{Fe}^{3+} (d^5), \text{Mn}^{4+} (d^3), \text{Cr}^{4+} (d^2)$
(d電子ゼロでない)

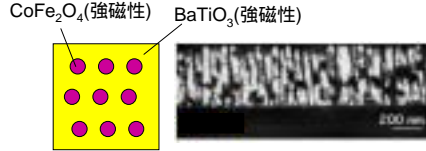
どうやってマルチフェロイクス(磁性強誘電体)をつくるか？

1. 強磁性体と強誘電体を混合する。

強磁性体/強誘電体の積層構造の作製
[S. Dong et al., APL (2003)]



強磁性体円柱の強誘電体への埋め込み
[H. Zeng et al., Science (2004)]

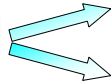


2. 一化合物の各構成元素に役割分担させる。

ペロブスカイト型酸化物

$\text{Pb}(\text{Fe,W})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe,W})\text{O}_3$, BiFeO_3 , BiMnO_3

ABO_3



A・・・強誘電性を誘起する格子歪み

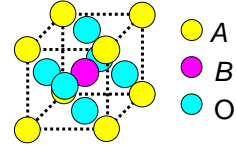
B・・・磁気特性

強誘電体

e.g. PbTiO_3 , PbZrO_3 , Bi 層状酸化物, etc.

強磁性体

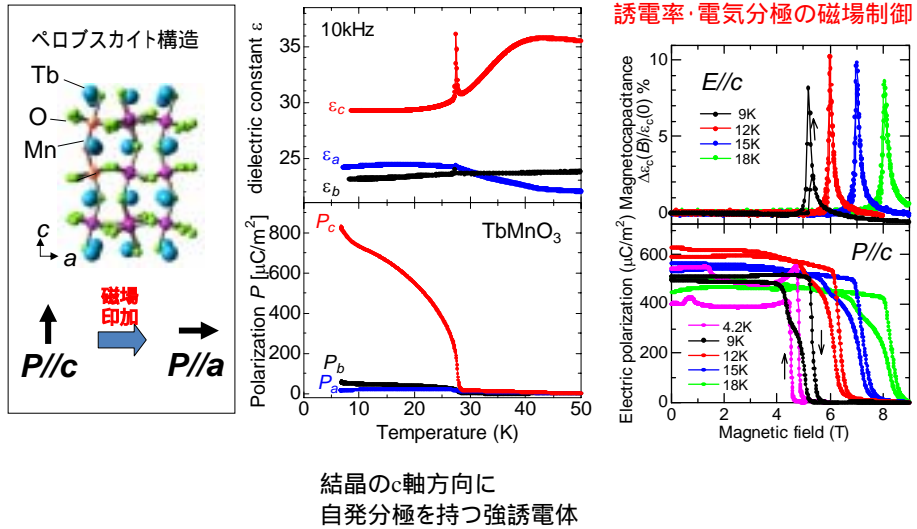
e.g. YFeO_3 , $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, etc.



磁気秩序と強誘電秩序の起源が関係した
マルチフェロイクスをつくることができないか？

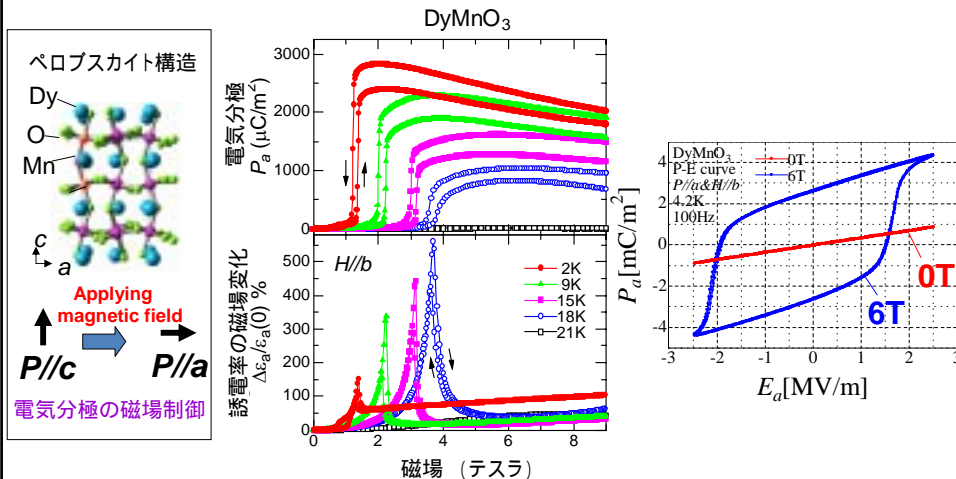
新規なmultiferroicsの発見 - $TbMnO_3$ -

T. Kimura *et al.* Nature 426, 55 (2003).



DyMnO₃における巨大な電気磁気(magnetoelectric)効果および 磁気容量(magnetocapacitive)効果

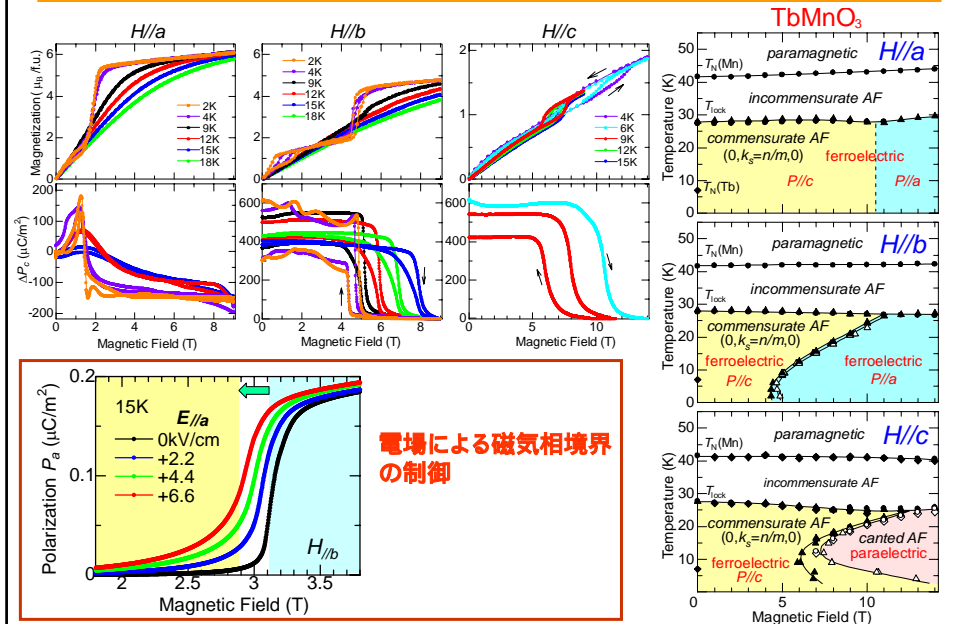
T. Goto *et al.* Phys. Rev. Lett. 92, 257201 (2004).



Magnetocapacitance (誘電率の磁場変化)

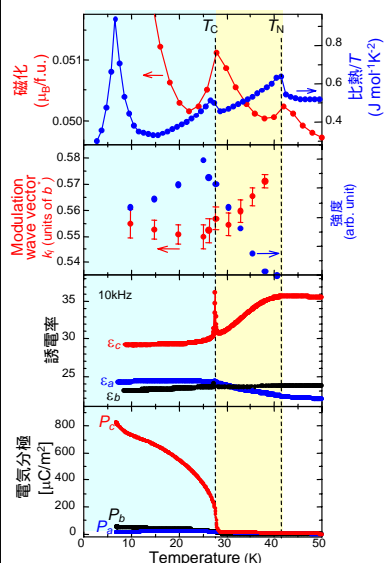
~500%以上 ← これまで観測された最大の値

メタ磁性転移 (磁場による反強磁性から強磁性への転移) に伴う巨大な電気磁気効果



電場による磁気相境界の制御

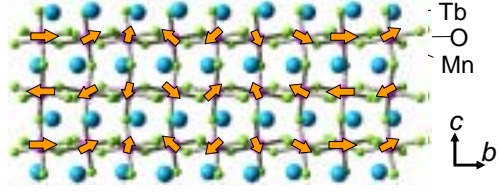
TbMnO3の長周期反強磁性相における強誘電性の出現



TbMnO3の磁気構造モデル

M. Kenzelmann et al. PRL 95, 087206 (2005).
T. Arima et al., PRL 96, 097202 (2006).

at $T < T_c(E)$



サイン波的磁気構造
↑↑↑↑↑ ↓↓↓↓↓ スピンヘリシティなし

らせん(スパイラル)的磁気構造
↻↻↻↻↻ ↻↻↻↻↻ スピンヘリシティあり

なじみのある対掌性(キラリティー)の例

手のひら

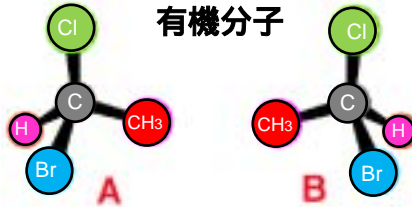


かたつむりの殻の巻き方

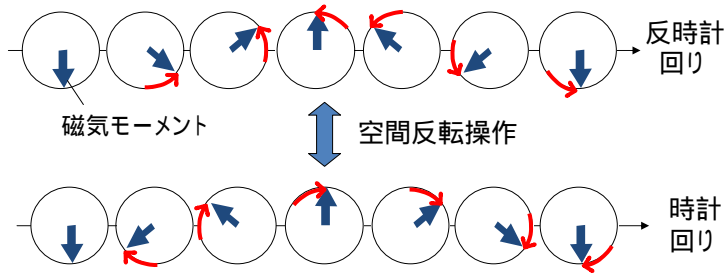


Ueshima et al., Nature (2003)

不斉炭素を持つ
有機分子



らせん磁性体における反転対称の破れ



らせん磁性体では空間反転操作が対称操作とならない。

強誘電体における反転対称の破れとの類似性

対称性等を考慮した理論的計算



ある種のらせん磁気構造で
有限の電気分極が出現

1. "Spin current and magnetoelectric effect in non-collinear magnets" Katsura, Nagaosa, & Balatsky, PRL 95, 057205 (2005)
2. "Magnetically driven ferroelectric order in $Ni_3V_2O_8$ " Harris et al., PRL 95, 087205 (2005)
3. "Key Role of D-M interaction in the multiferroic phenomena" Sergienko and Dagotto, PRB 73, 094434 (2006)
4. "Ferroelectricity in spiral magnets" Mostovoy, PRL 96, 067601 (2006)

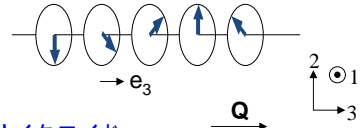
サイクロイド型らせん磁気構造で出現する強誘電性

対称性の議論から誘起される電気分極 P は

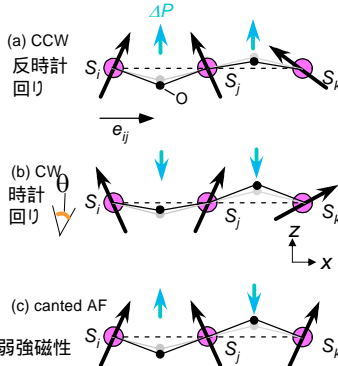
$$\bar{P} = \frac{1}{V} d^3x P = \gamma \chi_e M_1 M_2 [e_3 \times Q]$$

(Q : 変調ベクトル, e_3 : スピン回転軸)

スクリュー



サイクロイド



ノンコリニアな秩序に誘起される原子変位

$$\delta z_n = \frac{\gamma}{K} S_0^x S_0^z \sin\theta \sin(\alpha_x - \alpha_z)$$

$$P \sim e_x \times (S_n \times S_{n+1})$$

サイクロイド型らせん磁気構造では電気分極が有限になる。

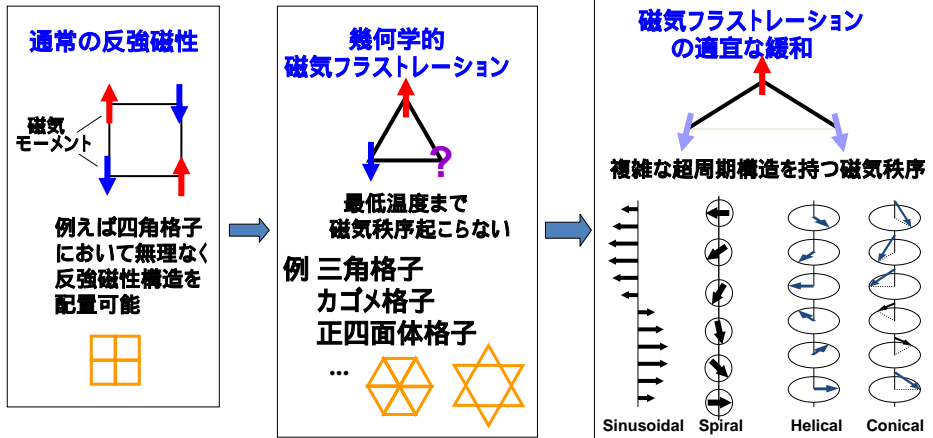
マルチフェロイクス材料の設計

どうやって螺旋(らせん)磁気秩序を
を生ま出すか？

競合する磁氣的相互作用の利用

さらに高性能(巨大・低外場)な応答を示すマルチフェロイクスの
設計・合成を目指したユニークなアプローチ

超周期の変調磁気構造を持つ磁性絶縁体を
マルチフェロイクスの候補として着目



適宜な磁気フラストレーションを有する系

らせん磁気秩序に関連したマルチフェロイクスの結晶構造

- 競合する磁気的相互作用 -

$RMnO_3$ ($R=Tb, Dy$)

次近接相互作用 J_2

最近接相互作用 J_1

$MnWO_4$

$J_{21} > 0$

$J_{12} < 0$

J_{11}

赤外線集光加熱型単結晶育成炉

$Ni_3V_2O_8$

J_1

J_2

$CuFeO_2$

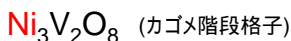
J_1

J_2

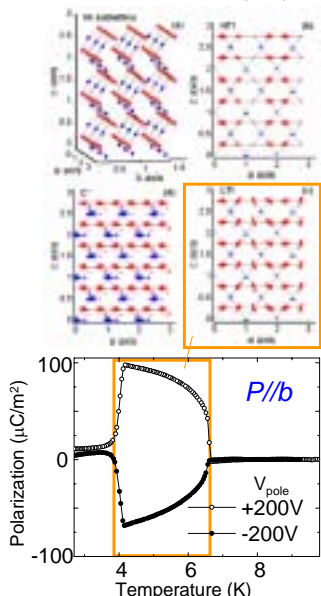
集光加熱炉により育成中の単結晶

白金るつば

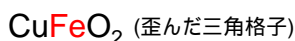
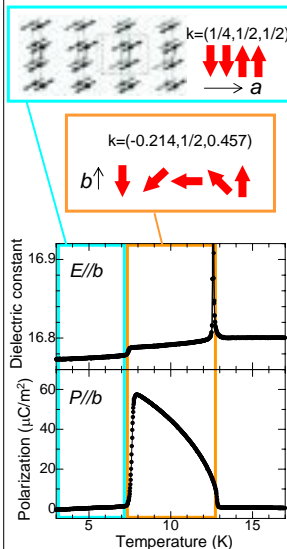
いくつかの「らせん磁性体」における電気分極の出現



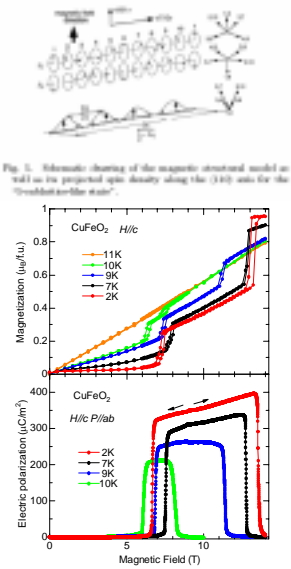
Lawes et al., PRL 95, 087205 (2005)



Arkenbout et al. PRB 184431 (2006).



Kimura et al. 73, 220401(R) (2006).



強誘電性を示すらせん磁性体

化合物	室温での結晶構造対称性	磁性イオン	磁気構造の伝播ベクトル	動作温度	電気分極 (μC/m ²)	文献
Cr ₂ BeO ₄	Ortho (<i>mmm</i>)	Cr ³⁺ (<i>S</i> =3/2, <i>L</i> =3)	(0, 0, <i>l</i>)	<28K	-3	Newnham et al. JAP (1979)
ZnCr ₂ Se ₄	Cubic (<i>m3m</i>)	Cr ³⁺ (<i>S</i> =3/2, <i>L</i> =3)	(<i>h</i> , 0, 0)	<20K	?	Siratori et al. JPSJ (1980)
<i>R</i> MnO ₃ (<i>R</i> =Tb, Dy, EuY...)	Ortho (<i>mmm</i>)	Mn ³⁺ (<i>S</i> =2, <i>L</i> =2)	(0, <i>k</i> , 1) <i>k</i> =0.2-0.39	<28K	<-2000	Goto et al. PRL (2004)
Ni ₃ V ₂ O ₈	Ortho (<i>mmm</i>)	Ni ²⁺ (<i>S</i> =1, <i>L</i> =3)	(0, 28, 0, 0)	3.9-6.3K	-100	Lawes et al. PRL (2005)
(BaSr) ₂ Zn ₂ -Fe ₂ O ₂₂	Trigonal (<i>-3m</i>)	Fe ³⁺ (<i>S</i> =5/2, <i>L</i> =0)	(0, 0, 3 <i>d</i>) 0< <i>d</i> <1/2	<-r. t. (possibly)	-150	Kimura et al. PRL (2005)
CuFeO ₂	Trigonal (<i>-3m</i>)	Fe ³⁺ (<i>S</i> =5/2, <i>L</i> =0)	(<i>h</i> , <i>h</i> , 0) <i>h</i> =0.2-0.25	<11K	-300	Kimura et al. PRB (2006)
CoCr ₂ O ₄	Cubic (<i>m3m</i>)	Co ²⁺ , Cr ³⁺ (<i>S</i> =3/2, <i>L</i> =3)	(<i>h</i> , <i>h</i> , 0) <i>h</i> =0.63	<26K	-2	Yamasaki et al. PRL (2006)
MnWO ₄	Monocli (2/ <i>m</i>)	Mn ²⁺ (<i>S</i> =5/2, <i>L</i> =0)	(-0.21, 1/2, 0.46)	<12K	-60	Taniguchi et al. PRL (2006)
RbFe(MoO ₄) ₂	Trigonal (<i>-3m</i>)	Fe ³⁺ (<i>S</i> =5/2, <i>L</i> =0)	(1/3, 1/3, 0.458)	<3.8K	-5	Kenzelmann et al. cond-mat
LiCu ₂ O ₂	Ortho (<i>mmm</i>)	Cu ²⁺ (<i>S</i> =1/2, <i>L</i> =2)	(1/2, 0, 17, 0)	<23K	-8	Park et al. PRL (2007)
LiCuVO ₄	Ortho (<i>mmm</i>)	Cu ²⁺ (<i>S</i> =1/2, <i>L</i> =2)	(0, 0, 532, 0)	<2.4K	?	Naito et al. JPSJ (2007)

フェライト(鉄酸化物)を使った応用の歴史

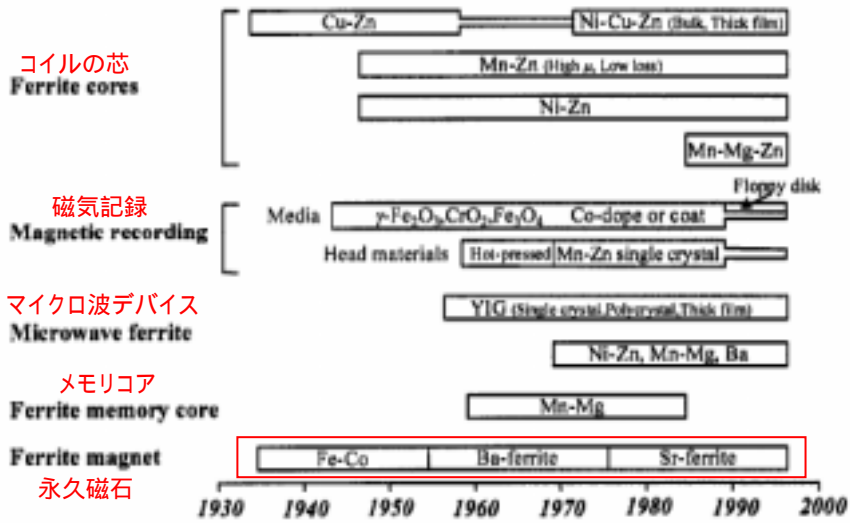
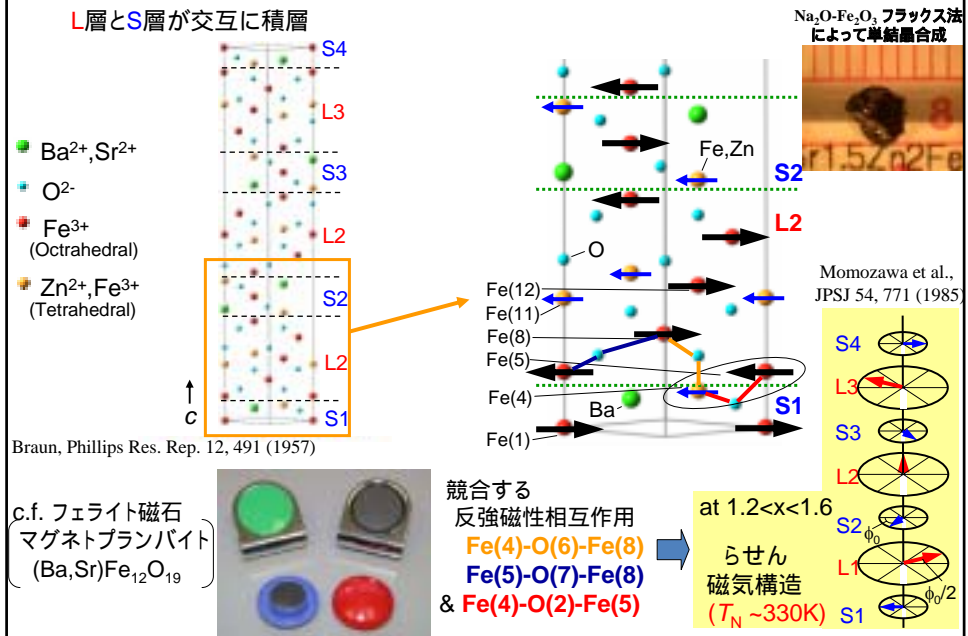


Fig. 4. Historical development of ferrite materials since 1935.

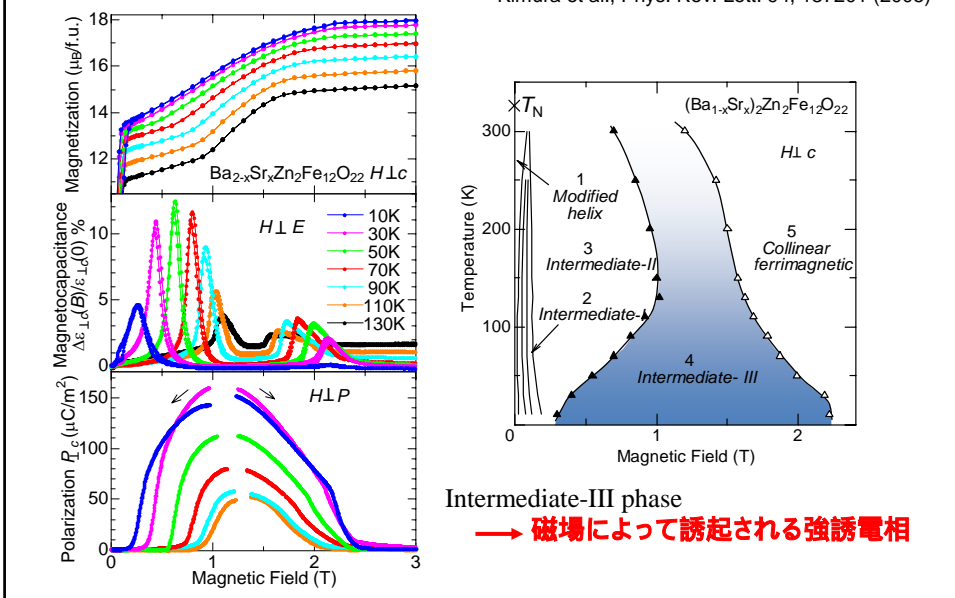
M. Sugimoto, J. Am. Ceram. Soc. 82, 269 (1999).

六方晶フェライト Ba_{2-x}Sr_xZn₂Fe₁₂O₂₂



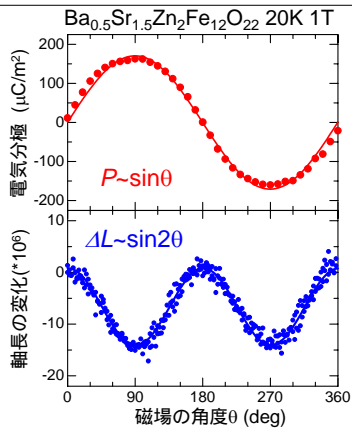
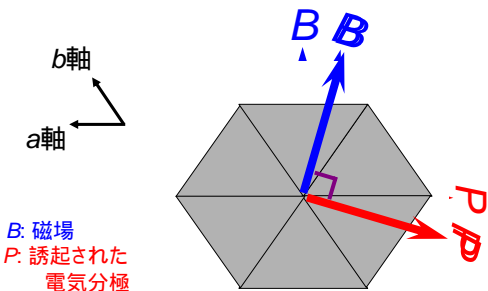
六方晶フェライトにおける室温近くまで維持される 磁場によって誘起された強誘電相

Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 94, 137201 (2005)



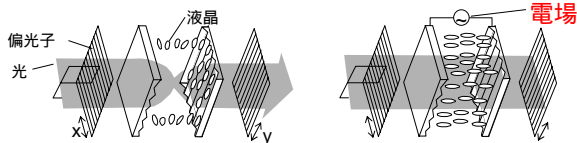
マルチフェロイクスの磁気光学素子への応用の可能性

六方晶フェライト ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) における
磁場で回転する電気分極



磁場 & 電場による光の制御

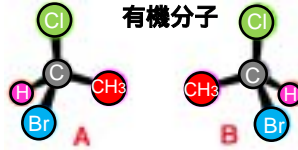
(c.f. 液晶における光の偏光面の電場による制御)



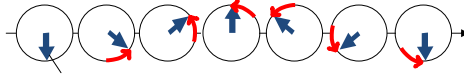
まとめ

マルチフェロイクス材料

- 磁性と強誘電性が共存し、両者の相関が強く働く物質 -
手のひら

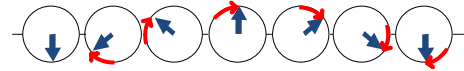


反時計回り



磁気モーメント

時計回り



ある種の「らせん磁性体」では有限の電気分極(強誘電性)が出現



教科書やハンドブックにもリストされるべき、
磁気秩序が強誘電を誘起するという新種の強誘電体