

電気磁気効果に関連する物質および現象の研究  
— 三角格子反強磁性体  $\text{CuCrO}_2$  における電気-磁気結合 —

Study on magnetoelectric materials and phenomena  
— Magnetoelectric coupling in a triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  —

代表研究者 大阪大学 木村 剛 Osaka University Tsuyoshi KIMURA  
協同研究者 大阪大学 木村 健太 Osaka University Kenta KIMURA  
大阪大学 中村 浩之 Osaka University Hiroyuki NAKAMURA

$\text{CuCrO}_2$  with the delafossite structure is a typical triangular lattice antiferromagnet (TLA). In  $\text{CuCrO}_2$ , magnetic properties are dominated by  $\text{Cr}^{3+}$  ions ( $3d^3$ ,  $S = 3/2$ ) forming triangular lattice planes, and are well represented by a  $S = 3/2$  Heisenberg TLA. An early neutron powder diffraction study has indicated that  $\text{CuCrO}_2$  undergoes magnetic ordering into the out-of-plane  $120^\circ$  structure characterized by the commensurate propagation vector  $(1/3, 1/3, 0)$  below  $T_N \approx 24\text{K}$ . Recently, magnetically-induced ferroelectricity has been reported for a polycrystalline sample below  $T_N$ . More lately, we have successfully grown single crystals of  $\text{CuCrO}_2$ . We investigated magnetic, magnetostrictive, and magnetoelectric properties of the single crystal samples, and observed a spin flop transition, a magnetoelectric effects, electric control of spin chirality, and lattice distortion coupled with the magnetic ordering.

### 研究背景・目的

近年、磁性と誘電性が強く相互作用した物質は「マルチフェロイクス(multiferroics)」と総称され、その研究はここ7-8年の間に急速な進展をみせている。同物質系を使うと2つのオーダーパラメータ(磁化と電気分極)を利用した多値メモリ材料などへの応用が考えられるのみならず、「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった単なる強磁性体や強誘電体では期待できない物理現象が可能となり、基礎および応用の両面から注目を集めている。さらにごく最近、磁気フラストレーションを内包する系において、スピンの配列によって生じるカイラリティ(対掌性)の出現に起因して、しばしば磁性と強誘電性に強い結合(電気磁気結合)が現れることが明らかとなり、これらの物質系は新たなマルチフェロイクスの有力物質となり得るとの認識がなされ始めている。ノンコリニアな磁気構造を示すフラストレート磁性体においては、スピンのカイラリティがある種のノンコリニア相転移に重要な役割を果たすことが理論的に予見されている[1]。しかし、カイラリティは複数個のスピンのによって定義される多スピン量であるため、検出・制御は容易ではない。カイラリティを検出する強力な手法として偏極中性子回折法が挙げられるが、実験施設の制限や大型単結晶の必要性など種々の問題点を抱えている。したがって、より簡便で実用的なカイラリティ研究手法の確立が強く望まれる。

本研究にて着目したのは、「フラストレート磁性体における誘電特性」である。近年、ノンコリニアな螺旋スピン構造を示す多くのフラストレート磁性体において、磁気秩序と誘電特性が強い相

関を持つことが発見された[2]。これまでに、Fig. 1 に示すようなサイクロイド型螺旋（らせん）磁気構造において、磁気秩序に起因した強誘電性が出現することが明らかになっている。また、偏極中性子回折による実験結果から、これらの強誘電体ではカイラリティの符号が電気分極の符号を決定していることが確認されている[3]。これは、強誘電特性を利用することでカイラリティの検出・制御が可能であることを意味する。したがって、フラストレート磁性体の磁気特性の解明においては、強誘電特性の利用が強力な研究手法となることが期待できる。

上述の研究手法を確立するためには、磁気特性と誘電特性の相関の解明が必須である。三角格子反強磁性体を示す  $120^\circ$  スピン構造は、最も典型的なフラストレート磁気構造の 1 つである。 $120^\circ$  スピン構造には、単一原子異方性  $D$  の符号により、Fig. 2 に示すようなスパイラル面が三角格子面に平行な面内  $120^\circ$  スピン構造 ( $D > 0$ ) と、三角格子面に垂直な面直  $120^\circ$  スピン構造 ( $D < 0$ ) の 2 種類が存在する[1]。いずれも磁気構造が比較的単純（変調ベクトルが温度変化せず、結晶格子に対して整合）であることから、 $120^\circ$  スピン構造は電気磁気相関を研究する上で恰好の対象である。さらに最近、面内  $120^\circ$  スピン構造を示す三角格子反強磁性体  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  において磁気秩序に起因した強誘電性が報告されており[4]、 $120^\circ$  スピン構造を示す三角格子反強磁性体において強誘電特性を利用したカイラリティ検出・制御が可能であることが強く示唆される。そこで本研究では、粉末中性子線回折実験から面直  $120^\circ$  スピン構造を示すと提案されており[5]、またごく最近、多結晶試料において磁気秩序誘起型の強誘電性が観測された[6]三角格子反強磁性体  $\text{CuCrO}_2$  (Fig. 3 挿入図に結晶構造を示す) を対象とし、その電気磁気相関に関する知見を得るため、単結晶育成および磁化率・比熱・分極測定を行った。

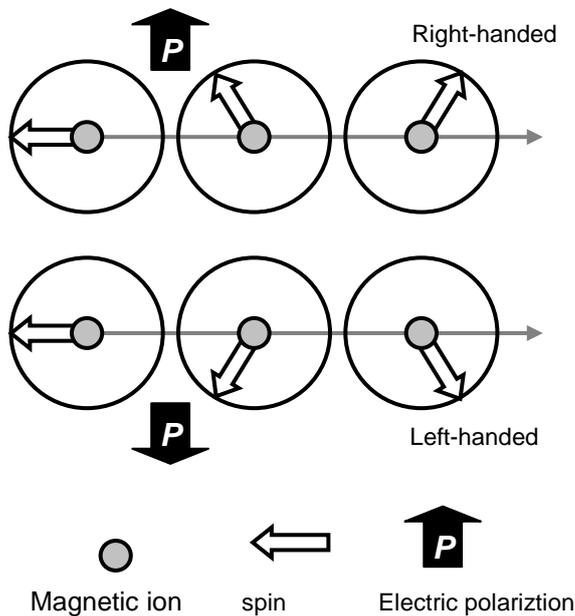


Fig. 1 Relationship between spin-chirality and electric polarization in cycloidal spin structures.

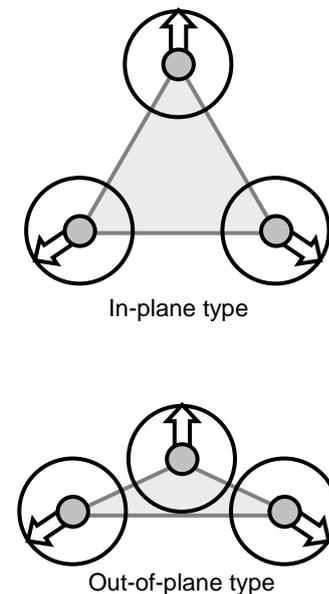


Fig. 2  $120^\circ$  spin structures on triangular lattice

## 研究経過

### 1. 磁氣的・電氣的性質

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  をフラックスとするフラックス法によって  $\sim 3 \times 3 \times 0.5 \text{mm}^3$  程度の大きさの  $\text{CuCrO}_2$  単結晶を育成することに成功した。Fig. 3 は、育成した単結晶試料の磁化率、比熱、分極の温度プロフ

ァイルである。 $c$  軸、 $ab$  面内方向の磁化率  $\chi_c$  と  $\chi_{ab}$  はそれぞれ  $T_{N2} \approx 24.2\text{K}$ 、 $T_{N1} \approx 23.6\text{K}$  で異常を示す。 $T_{N2}$ 、 $T_{N1}$  に対応する 2 つのピークが比熱に見られることから、磁化率の異常は 2 段階の磁気転移を示している。粉末中性子回折の結果[5]と  $D < 0$  の三角格子反強磁性体における磁気転移の一般的特徴から[7]、 $T < T_{N1}$  において面直  $120^\circ$  スピン構造が実現していると予想できる。また、 $T < T_{N1}$  において面内方向の分極( $P_{ab}$ )のみが出現し、分極方向が電場によって反転することを観察した。以上の結果から、 $\text{CuCrO}_2$  において面直  $120^\circ$  スピン構造への相転移に起因して面内方向に強誘電性が発現することが明らかとなった。また、この強誘電性は、電場によるカイラリティ反転の可能性を強く示唆している。さらに、これまで未解明であった面直  $120^\circ$  スピン構造のスパイラル面の向きについて考察し、 $ab$  面内方向に分極が出現するという実験結果と磁気対称性の議論から、スパイラル面が電気分極方向に垂直であることが明らかとなった。また、スパイラル面は  $(110)$  面に平行である可能性が高い。このように、分極方向を決定することでスピン構造についての知見を得ることが可能となる。

## 2. 電気磁気効果

続いて、強誘電分極に対する磁場効果を調べた。Fig. 4 は、 $ab$  面内方向の磁場 ( $H_{ab} < 8\text{T}$ ) を印加した場合の  $P_{ab}$  の温度プロファイルである。 $H_{ab} \parallel P_{ab}$ (a) の場合では  $P_{ab}$  は増大し、逆に、 $H_{ab} \perp P_{ab}$ (b) の場合では  $P_{ab}$  は減少する。しかし、 $c$  軸方向に磁場を印加した場合は  $P_{ab}$  に変化は見られない。また、どの方向に磁場を印加しても  $P_c$  は現れない。この結果を説明するために、我々はスパイラル面の磁場応答に着目した。外場が無い場合、面直  $120^\circ$  スピン構造は、三角格子面の 6 回対称性に起因してスパイラル面の向きが互いに  $120^\circ$  を成す 3 種類のドメインが存在するはずである。磁化測定データのデータおよび類似の三角格子反強磁性体との比較から[8]、

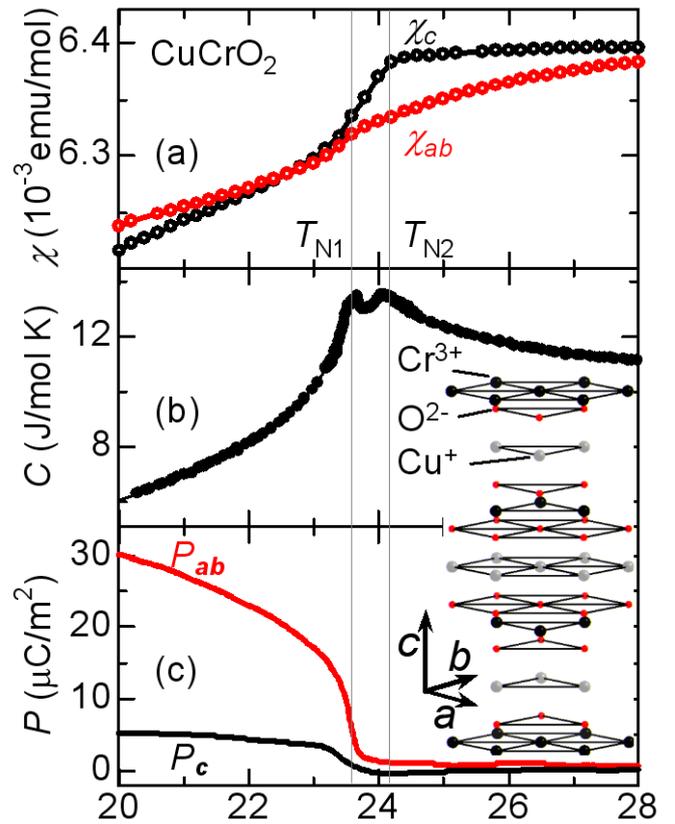


Fig. 3 Temperature profiles of (a) magnetic susceptibility, (b) specific heat, and (c) electric polarization in  $\text{CuCrO}_2$ . The inset shows a schematic crystal structure of  $\text{CuCrO}_2$ .

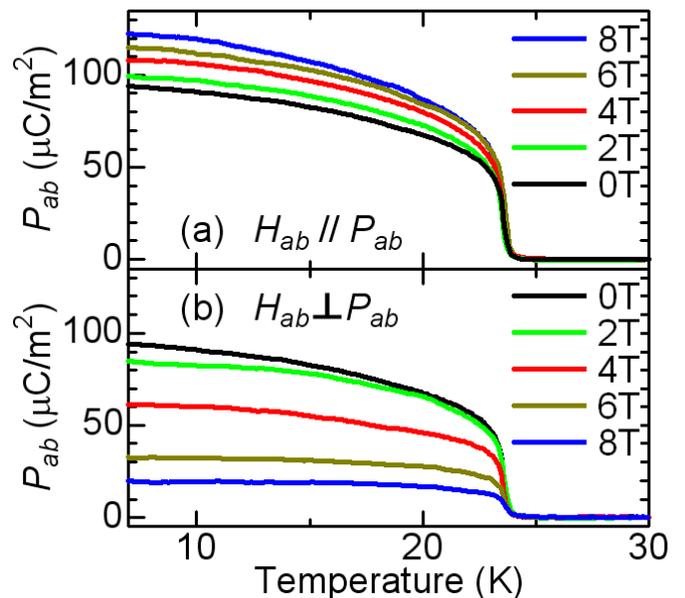


Fig. 4 Temperature profiles of electric polarization in various magnetic fields for a  $\text{CuCrO}_2$  single crystal.

$H_{ab}$  印加下ではスパイラル面が  $H_{ab}$  と垂直となるドメインが安定化すると予測した。スパイラル面と電気分極が垂直であることから、これは  $H_{ab}$  と平行な分極ドメインが安定化することを意味する。このシナリオに基づけば、 $H_{ab}$  の方向に分極を向けるようにドメインが揃うため、上述の実験結果をうまく説明できる。電場による分極反転を合わせると、面直  $120^\circ$  スピン構造は、電場と磁場双方によるユニークな強誘電分極制御が可能であると考えられる。

### 3. 電場と磁場による強誘電分極反転の制御

上述したようにらせん磁気秩序誘起型の強誘電体(誘起型強誘電体)は、磁場による電気分極制御が可能であることから大きな注目を集めているが、最も基本的な強誘電特性の1つである  $P$ (電気分極)- $E$ (電場)カーブ履歴特性に関する報告は非常に少ない。そこで  $\text{CuCrO}_2$  の  $PE$  履歴特性を詳細に調べた。Fig. 5 は、磁場を  $[110]$  方向(六方晶表記)に印加した場合の、5 K における  $[110]$  方向の  $PE$  履歴曲線である。強誘電転移点( $T_c \sim 24$  K)より十分低温であるにもかかわらず、明確な電気分極反転が観測された。0 T における  $E_c$  は  $5.1 \times 10^{-2}$  (MV/m) であり、これは、他の誘起型強誘電体の  $E_c$  に比べて極めて小さい(例えば、 $\text{DyMnO}_3$  の  $E_c$  は  $T_c(20$  K)近傍の  $15.8$  K におい

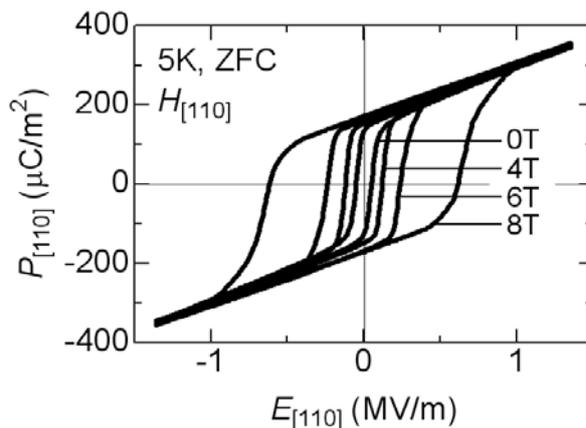


Fig. 5:  $P$ - $E$  hysteresis loops of a  $\text{CuCrO}_2$  single crystal in various magnetic fields at 5 K for  $P \parallel H \parallel [110]$ .

て  $4.0$  MV/m である)。さらに、磁場印加によって  $E_c$  は劇的に増大し、8 T においては  $0.62$  MV/m に達することが明らかになった。これは 0 T における  $E_c$  に比べて 10 倍以上も大きい。このような電場と磁場双方による分極反転の制御といった結果はこれまで報告がなく、本物質が従来にない電場と磁場双方による電気分極反転制御が可能ない誘起型強誘電体であることを示しており、また、その起源を三角格子面内の高い等方性によるものであると解釈している。

### 考察・まとめ

本研究では、幾何学的フラストレーション系の代表である三角格子反強磁性体に着目し、新たな電気磁気結合物質の発見、その電気磁気特性の実験的解明、さらには、三角格子反強磁性体の特性を反映した新規な電気磁気応答の発見を目的として研究を行った。これまでほとんど報告例のなかった  $\text{CuCrO}_2$  の単結晶試料の育成に成功し、同単結晶試料の電気磁気効果等の詳細な測定を行い、 $\text{CuCrO}_2$  の磁気秩序誘起の強誘電分極( $T_c \sim 24$  K)は三角格子面に平行方向にあること、さらに強誘電分極の電場による反転を確認した。このことは、スピンのカイラリティの検出および制御が同系において実現していることを示唆している。(ごく最近、偏極中性子線回折実験により、直接的なスピンのカイラリティの検出に成功し、またその電場による制御も実証した。) 本物質において提案されている面直  $120^\circ$  スピン構造に従えば、(スパイラル面方向の違い)  $\times$  (スピンのカイラリティの違い) で最低 6 種類の強誘電ドメインの存在が予想できるが、強誘電分極の磁場効果の測定を行ったとこ

る磁場によるドメイン分率の変化に起因した電気磁気効果を観測することにも成功した。さらに、このようなユニークな磁気秩序誘起強誘電体においては、電場と磁場の両外場を使った分極反転の制御も可能であることを実証することにも成功した。

## 参考文献

- [1] H. Kawamura, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4704 (1998).
- [2] T. Kimura, Annu. Rev. Mat. Res. **37**, 387 (2007).
- [3] Y. Yamasaki et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 147204 (2007).
- [4] M. Kanzelmann et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
- [5] H. Kadowaki et al., J. Phys.: Condens. Matter **7**, 6869 (1995).
- [6] S. Seki et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 067204 (2008).
- [7] M. F. Collins et al., Can. J. Phys. **75**, 605 (1997).
- [8] M. Sano et. al., Phys. Rev. B **39**, 9753(R) (1989).

## 研究発表

1. Tsuyoshi Kimura, “Dielectric property in frustrated magnet: another approach to study spin chirality” The 7<sup>th</sup> International Workshop on Polarized Neutrons in Condensed Matter investigations, Tokai, Japan, Sep. 2, 2008. (invited)
2. Tsuyoshi Kimura, “Magnetoelectric coupling in a triangular lattice antiferromagnet” The 9<sup>th</sup> Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, Tamsui, Taiwan, Nov. 21, 2008. (invited)
3. Tsuyoshi Kimura, “Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet, CuCrO<sub>2</sub>” The 6<sup>th</sup> Workshop on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals, Santa Barbara, USA, Jan. 2009. (invited)
4. Tsuyoshi Kimura, “Magnetic, magnetoelectric, and magnetostrictive properties of a multiferroic triangular lattice antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub>” 7<sup>th</sup> Workshop on Orbital Physics and Novel Phenomena in Transition Metal Oxides, Berlin, Germany, Oct. 7, 2009. (invited).
5. Tsuyoshi Kimura, "Multiferroic triangular lattice antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub>" 10th Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, Himeji, Japan, March 11, 2010.(invited).

## 誌上発表

1. K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, and T. Kimura “*Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet*” Phys. Rev. B **78**, 140401(R)-1-4 (2008).
2. K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura “*Tuning ferroelectric polarization reversal by electric and magnetic fields in CuCrO<sub>2</sub>*” Phys. Rev. Lett. **103**, 107201-1-4 (2009).
3. Kenta Kimura, Tsuyoshi Otani, Hiroyuki Nakamura, Yusuke Wakabayashi, and Tsuyoshi Kimura “*Lattice Distortion Coupled with Magnetic Ordering in a Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub>*” J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113710-1-4 (2009).
4. Minoru Soda, Kenta Kimura, Tsuyoshi Kimura, Masato Matsuura, and Kazuma Hirota “*Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub> with Proper- screw Order*” J.

Phys. Soc. Jpn. 78, 124703 (2009).