

CuFeO₂-フラストレーションが生み出す多彩な磁性と交差相関

寺田典樹

物質・材料研究機構
terada.noriki@nims.go.jp

中島多朗

東京大学物性研究所
taro.nakajima@issp.u-
tokyo.ac.jp

物質の磁氣的性質の多くは各原子(イオン)の磁気モーメント、つまり原子が持つ小さな棒磁石の配列によって決まっている。磁気モーメントが1対だけの場合、基底状態は単純に決まるが、物理学の諸問題と同様に三体問題以上になると状況は複雑になる。最もよく知られた例として、正三角形の3つの頂点に磁気モーメントを配置し、それぞれの間に**反強磁性相互作用**が働く系が挙げられる。3つの磁気モーメントのうち2つは互いに反平行になることができるが、残り1つは上向きでも下向きでもエネルギー的に等しく、配列が一意に決まらない。このように、相互作用を全ての原子間にわたって満足させることができないことを「フラストレーション」と呼ぶ。

磁性体におけるフラストレーションの研究は、1970年代後半からフラストレーションに起因する特異な現象が実験的に発見されて以降、理論・実験の両面から盛んに研究されている。実際の物質では当初理論モデルでは想定されていなかった形でフラストレーションを解消して、より安定な基底状態を実現しようとする。前述の三角格子を例に出すと、理論は常に理想的な正三角形を要求するが、実際の物質は自発的に格子を歪めることでフラストレーションを解消しようとする。これはさらに豊かな物理現象を生み出し、フラストレーション磁性がスピン以外の自由度と結合する**交差相関物性**の研究の舞台に発展していった。現在では、磁気秩序と強誘電性や格子歪み、軌道秩序などの複数自由度の結合による新しい物性創成の試みは、一般化されつつある。

三角格子反強磁性体 CuFeO₂ は先に例として述べた「正三角形の3つの頂点に磁気

モーメントを配置した系」を実現した物質のひとつである。この物質は、1990年頃からフラストレーション研究の舞台を長年提供してきた。例としては、温度を下げていったときに基底状態にたどり着く前の中間状態として、一部のスピンの秩序化していない**部分無秩序状態**が現れることが挙げられる。また、CuFeO₂の最低温度相は三角格子レイヤーの特定の方向に↑↓↓の順にスピンの配列した構造を取るが、これは結晶構造が元々持っていた三角形の対称性を破っている。この秩序の起源を詳しく調べてみると、磁気秩序の過程で結晶が三角格子から不等辺格子に自発的に格子変形し、フラストレーションを解消していることが明らかになった。

CuFeO₂のFeサイトを僅かに非磁性不純物で置換すると基底状態が↑↓↓から、らせん構造に変化する。すなわち、フラストレーションを化学的に制御することも可能である。また、CuFeO₂のらせん磁性相では、磁気配列が空間反転対称性を破るため、スピン軌道相互作用を通じて結晶の反転対称性が破れ、巨視的な強誘電分極が出現する。**(スピン秩序駆動型マルチフェロイクスと呼ばれる)**

このようにCuFeO₂では純粋なフラストレーションの研究に端を発し、そこから格子との結合、磁氣的反転対称性の破れによる強誘電性など多彩な現象が多数見つかり、この研究分野で長年研究されてきた典型的な物質である。また、銅と鉄と酸素という身の回りの元素だけでできた物質であっても、結晶の幾何学によって、多彩な磁性や交差相関物性を示すという大変興味深い例でもある。

用語解説

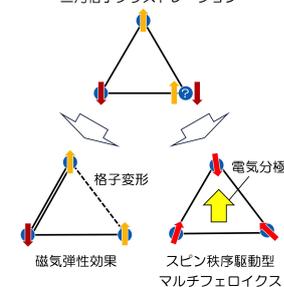
反強磁性相互作用：

磁気モーメントの間に働く相互作用。2つの磁気モーメントに対して両者が平行な配置の時にエネルギー的に安定なものを強磁性相互作用、反平行が安定なものを反強磁性相互作用と呼ぶ。

交差相関物性：

スピン、誘電分極、結晶格子といったそもそもの対称性が異なる自由度が物質内部の相互作用によって結合し、微視的、および巨視的な応答として現れる物性。三角格子フラストレーションでは、結晶の対称性を低下させてフラストレーションを解消したり、複雑なスピン秩序によって結晶の反転対称性が破れ、電気分極が発生する場合がある。

三角格子フラストレーション



部分無秩序状態：

主にフラストレーション系磁性体の熱誘起状態としてあらわれる、一部のスピンの常磁性的で秩序化していない状態。

スピン秩序駆動型マルチフェロイクス：

サイクロイドらせん秩序のようにスピン秩序が極性をもつ構造をとるとき、スピン軌道結合を通じて物質内部の相互作用によって結晶が強誘電性を示す現象。

1. はじめに

物性物理学の主な研究対象の一つは原子やそれが持つ磁気モーメントなどの集団が起こす協力現象「相転移」である。一般にもよく知られている、水蒸気、水、氷の相転移のように、2粒子間に働くミクロな相互作用自体からは想像できないほどダイナミックな変化を物質は見せてくれる。特に磁性体は、原子が持つ磁気モーメント（スピン）の間に働く相互作用によって様々な相を示し、理論と実験の両面から相転移の研究の題材として長く研究されてきた。スピンの間に働く相互作用には様々なものがあるが、2つのスピンに対して両者が平行な配置の時にエネルギー的に安定なものを強磁性相互作用、反平行が安定なものを反強磁性相互作用と呼ぶ。ミクロなスピン間の相互作用は比較的簡単な形で記述され、1対のスピンペアについてエネルギー的に最も安定な状態は比較的簡単に求まる。一方、原子が多数集まった時には、相互作用同士の競合が起こる場合がある。特に原子位置に局在するスピン系では、結晶構造の幾何学的性質が相互作用の競合を生み出し、相転移に様々な影響を与えることがある。これを「(幾何学的) フラストレーション」と呼ぶ。

幾何学的フラストレーションの最も有名な例は、2次元平面上に形成された三角格子の格子点上にスピンを配置し、スピン間に反強磁性の相互作用が生じる「三角格子磁性体」である。三角格子の2つの頂点のスピンを反平行に配置した場合に、残った1つのスピンが安定化せず（リードページの図を参照）、系全体にわたってスピンを安定に揃えることができないため、フラストレーションをもつ。¹⁾ 磁気フラストレーションの研究は、1970年代から統計力学の格好の対象となり、様々な理論モデルや、それらのモデルが成り立つ物質群が発見され、盛んに研究されて来た。1990年代までは、主にスピン自由度のみに焦点が当てられた研究が主であったが、1990年代後半に入るとフラストレーション磁性が格子変形や電気分極など、スピン以外の自由度と結合する、いわゆる交差相関の研究の舞台に発展していった。フラストレーションが生み出す多彩な磁気秩序と、強誘電性や結晶格子などの他自由度の結合による新しい物性創成の試みは、現在では一般化されつつあるが、ここに行き着く過程を、一つの物質に焦点を当てる形で今一度振り返ってみることは、物質研究と新概念の創出、最新の物性物理学の展開を理解する上で重要であると思われる。

CuFeO₂ は「正三角形の3つの頂点に磁気モーメントを配置した系」を実現した物質のひとつである。電気的には絶縁体であり、磁性はFe³⁺ (S=5/2, L=0) の局在スピンが担っている。Cu¹⁺ は非磁性である。図1(a)に示した六方晶のc軸方向に長い結晶構造をとる。^{2,3)} この構造から想像されるように、Feスピンの三角格子を形成した層状構造をもつ。三角格子面内のFeスピン間には間の酸素を介した反強磁性的な超交換相互作用がはたらくため、フラスト

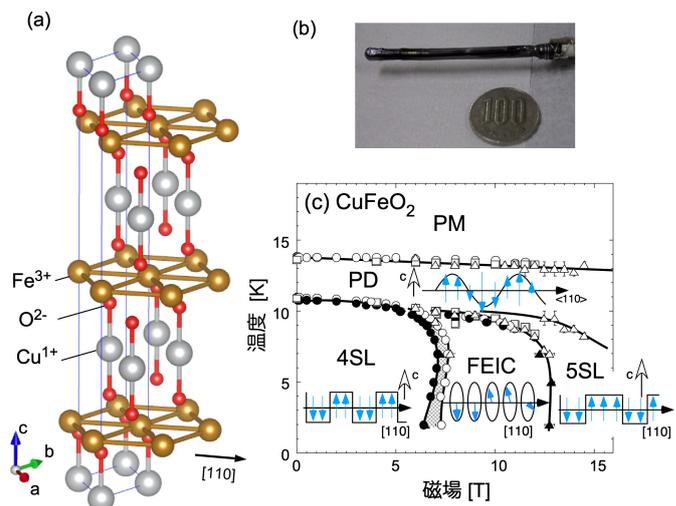


図1 (a) CuFeO₂ のデラフォサイト型結晶構造 (空間群: $R\bar{3}m$) (b) Floating-Zone 法によって育成された CuFeO₂ の単結晶. (c) CuFeO₂ 温度磁場磁気相図.⁷⁾

レーションが生じる。また CuFeO₂ は、浮遊帯域溶融法により図1(b)に示ような大型の単結晶育成が可能であることも重なり、⁴⁾ フラストレーション磁性の実験的研究の舞台を長年提供してきた物質である。

CuFeO₂ が示すフラストレーション系特有の現象としては、一部のスピンの無秩序状態のまま安定化する部分無秩序状態や、⁵⁾ 磁場を加えた際に階段状に磁化する多段階メタ磁性転移、^{6,7)} 結晶格子変形や、^{8,9)} 磁場印加時の対称性の回復現象があり、^{10,11)} 続いては、らせん磁気構造による強誘電性 (スピン秩序駆動型マルチフェロイクス) の発現がある。^{12,13,14,15)} 電気と磁気の結合による交差相関の舞台として、コリニア磁気相でのエレクトロマグノン (磁気双極子と電気双極子の結合による動的応答)、^{16,17,18)} そして最近では、磁気相と誘電応答との関係、¹⁹⁾ 圧力誘起相転移、²⁰⁾ 一軸応力と磁場下での非線形新規強誘電機構の可能性へと研究が展開し、²¹⁾ 新しい概念が創出され続けている。銅と鉄と酸素という身近な元素だけでできた CuFeO₂ という一つの物質が示すフラストレーション磁性はそれほど多彩で奥が深いということでもある。

本稿では、CuFeO₂ という一つの物質を軸に、様々な概念が創出されてきた過程をたどりつつ、物質とその物理の理解がどのようになされてきたのか、フラストレーション磁性や交差相関の物理も含めて俯瞰的に解説する。

2. CuFeO₂ の磁性

2.1. 部分無秩序状態

フラストレーションの物理では、系がどのようにして強固なフラストレーションを解消するのかが重要な概念となる。つまり、最近接交換相互作用間にフラストレーションが生じている場合には、弱い次近接交換相互作用を通じて、ある磁気秩序状態に安定するし、後述するように結晶格子と

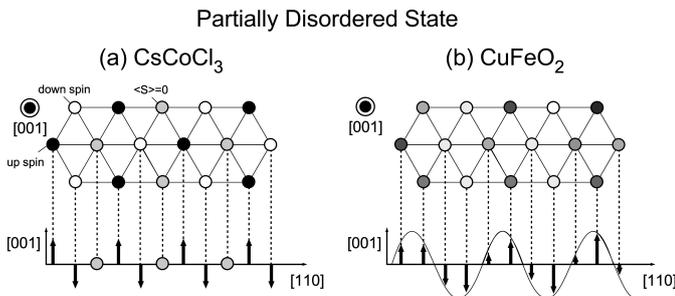


図2 フラストレーション系磁性体に特有の部分無秩序状態の模式図、(a) CsCoCl₃ の場合には↑↓○↑↓○…と結晶格子と整合する3倍周期となるが、(b) CuFeO₂ の場合にはおおよそ5倍周期の結晶格子非整合な正弦波変調された構造をとる。(図のグレーの濃淡はスピンの大きさに対応する。)

結合することで格子歪みによってフラストレーションを解消する場合もある。また、常磁性相と基底相の間に中間温度相として部分無秩序状態（英語では Partially Disordered (PD) state）が存在する 경우가多く見受けられる。PD相は、一部のスピンは秩序化するが一部のスピンは常磁性状態として振る舞う状態で、スピン系のフラストレーションを解消するために、熱揺らぎで生じるエントロピーによる自由エネルギー（= [内部エネルギー] - [温度] × [エントロピー]）の利得により安定化する。PD状態を示す典型物質の三角格子反強磁性体 CsCoCl₃ では、三角形の3つ頂点のうち1つが常磁性状態（無秩序な状態）で揺らいでおり、残りの2つが秩序化した状態、すなわち図2(a)に示したように三角格子の特定の方向（例えば [110] 方向）の射影成分の並びは↑↓○↑↓○…となる。²²⁾

CuFeO₂ も例外ではなく、部分無秩序状態が存在する。図1(c)に示すように、4-sublattice (4SL) 相では、正弦波構造からスピンの長さが飽和値にそろった矩形波構造に逐次相転移する。一方 11 K から 14 K の間の PD 相では、スピンの変調ベクトルは $\mathbf{k} = (q, q, 3/2)$ をもち、変調波数 q は $q = 0.18 \sim 0.23$ の範囲で、顕著な温度依存性を示す。^{5, 23)} ただし、遍歴電子磁性で見られるようなスピン密度波とは異なり、静的にスピンの長さが変調されているわけではないことに注意してほしい。PD状態では、各々のスピンの熱揺らぎで揺らいでおり、それらの時間平均が空間的に変調されているのである。また、正弦波の初期位相は定まっておらず、動的に揺らいでいるため PD 相でのスピンの相関長は有限であり、完全な長距離秩序ではない。このような特徴は、2次元三角格子 Ising モデルを対象とした Monte Carlo シミュレーションによってよく再現されている。⁵⁾

2.2. 磁場誘起多段階磁気相転移

異方性の比較的強い反強磁性体のスピンの平行方向に磁場を加えたときに、ある特定の磁場で急激に磁化が増大する現象をメタ磁性転移という。フラストレーション系磁性体の場合には、ゼロ磁場の基底状態のエネルギー近傍に多

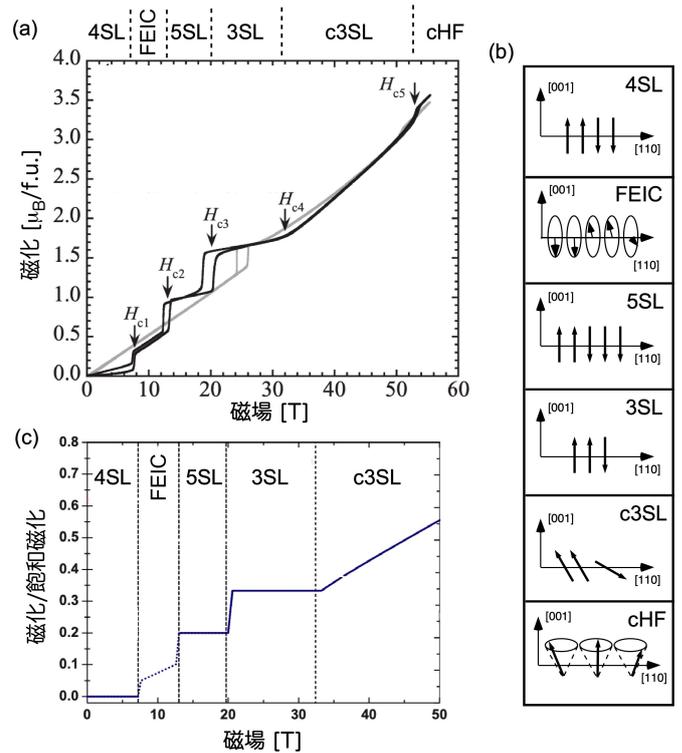


図3 (a) CuFeO₂ の 4.2 K における六方晶 c 軸方向の磁化過程。⁴³⁾ (b) 磁場誘起相における磁気構造の模式図。(c) 双2次交換相互作用を用いて計算された磁化過程。²⁵⁾

くの状態が存在しているため、磁場印加によるゼーマンエネルギーの利得により、次々に異なる磁気状態が出現し、多段階メタ磁性転移を起こす。例えば、異方性の強い Ising 三角格子反強磁性体である FeI₂ では、フラストレーションの結果、飽和磁化に至るまでに5回ものメタ磁性転移を引き起こす。²⁴⁾ CuFeO₂ では、図3(a)に示したように、上述の4SL相(↑↑↓↓)から、らせん磁性相(強誘電性を示すことから Ferroelectric incommensurate (FEIC) 相)とも呼ばれる、5SL相(↑↑↓↓↓), 3SL相(↑↑↓), キヤントした3SL相(Canted 3SL (C3SL) 相), コニカル相(conical high field (cHF) 相), 常磁性相と6回の磁気相転移が発現する。^{25, 26)} 図3(b)に各磁気相の磁気構造の模式図を示した。

CuFeO₂ の磁場誘起磁気相転移は、スピンの方向が一方方向に制限される Ising スピン系で見られるようなものとは異なっている。軌道角運動量をもたない Fe³⁺ ($S = 5/2, L = 0$) の持つ異方性が比較的弱く、後述するように交換相互作用と競合する。そのため、ゼロ磁場の基底状態として存在する4SL相や、磁場誘起状態の5SL相、3SL相では図3(a)(b)に示したようにスピンの方向が六方晶のc軸に平行(または反平行)となるコリニア構造をもち、磁化は磁場に対して変化しないプラトー構造を示す。それに対して、らせん磁性相、C3SL相、cHF相では、スピンの方向に限定されないノンコリニア磁気構造をもち、磁化も印加磁場に大きく依存する。また、後述するように CuFeO₂ の場合には交換相互作用と磁気弾性効果も競合することがわかって

おり、磁場誘起磁気相転移の際に顕著な結晶格子変形を伴う。^{10, 11)} このようなコリニアとノンコリニアが混在した磁場誘起相転移は、図 3(c) に示したように、三角格子面内の第 3 近接までの交換相互作用、面間の交換相互作用に加えて、磁気弾性効果に起因する相互作用を用いて説明される。^{27, 25, 28)} このように、フラストレーション系 CuFeO_2 が示す 6 段階もの磁場誘起相転移は、単に交換相互作用の競合だけでなく、結晶格子の自由度が強く結合することによって生じているのである。

2.3. 微量置換効果、圧力・一軸応力効果

フラストレーション系磁性体では、交換相互作用が強く競合するため、磁性イオンサイトの一部を僅かに他のイオンで置換することによって、本来とは異なる基底状態が発現する場合がしばしば起こる。たとえば、上述した三角格子 Ising 反強磁性体 CsCoCl_3 の Co サイトを僅か 0.2% だけ非磁性 Mg に置換すると、基底状態であった $\uparrow\downarrow$ という配列のフェリ秩序が消失し、図 2(a) に示した中間状態の PD 相が凍結して最低温度まで生き残ることが知られている。²⁹⁾ フラストレーション系磁性体に対する劇的な微量置換効果は、スピン系の基底状態が強く競合した、交換相互作用の微妙なバランスのもとに成り立っていることを意味している。 CuFeO_2 ではさらに大きな変化が生じる。図 4(a) に示したように、Fe イオンサイトを僅か数% だけ非磁性の Al や Ga で置換すると、無置換系の基底状態であったコリニア $\uparrow\downarrow$ の 4SL 構造が消失し、ノンコリニアらせん磁性相 (プロパースクリュウ構造) に相転移する。^{14, 30)}

プロパースクリュウ磁気構造は、スピンが変調ベクトルと垂直な面内で回転するねじ巻き型の構造である。鏡写しにするとねじの巻き方向が反転するため、 CuFeO_2 の結晶構造が元々持っている空間反転対称性を破る。後述するように、スピン系と格子系はスピン軌道結合を介してつながっており、スピン系で空間反転対称性が破れると、格子系もそれを反映して空間反転対称性がやぶれることになり、絶縁体では電気分極を生じる。実際に、 CuFeO_2 では巨視的な強誘電性が発現する。^{12, 31, 32, 33)} さらに希釈量を増やすと、傾角部分無秩序相 (Oblique Partially Disordered (OPD) 状態) に変化する。²³⁾ このような非磁性イオン微量置換による磁気秩序の劇的な変化は、中性子回折実験等によって詳細に調べられている。

一方、物理的な圧力印加によっても磁気秩序の劇的な変化を引き起こす。数 GPa 程度以上の圧力 (静水圧) を結晶に加えた場合には一般に結晶格子は数% 程度変化する。たとえば、 CuFeO_2 に 10 GPa を加えた場合の格子定数の変化量は六方晶面内で 2.6% で面間で 0.7% 程度である。³⁴⁾ 一方、後述するように CuFeO_2 で磁気弾性効果を通じて生じる自発的格子歪みの量は、六方晶面内で 0.3% で面間で 0.07% であることを考えると、圧力による格子変化は十分

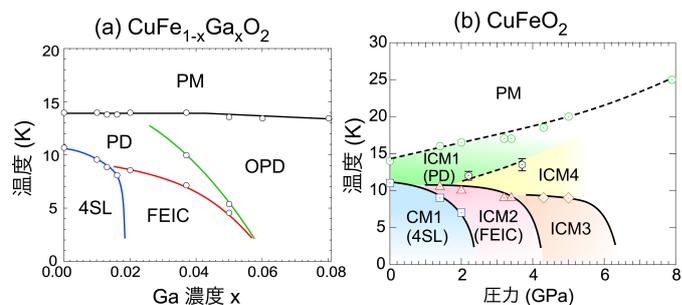


図 4 (a) $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ の $x-T$ 磁気相図,³³⁾ (b) CuFeO_2 の圧力温度磁気相図。²⁰⁾

交換相互作用を変化させ得る。つまり圧力印加によって、十分大きな交換相互作用の変化が生じ、交換相互作用間の競合のバランスを変化させることができる。実際に CuFeO_2 に圧力を印加すると、2.5 GPa 以上で、4SL 基底状態は消失し、化学的微量置換の際と同様に、らせん磁気相 (FEIC 相) が出現する。^{20, 35)} 図 4(b) の圧力温度磁気相図に示されているように、さらに高圧では 4 GPa 以上で変調波数が $k = (0, 0.34, 0.42)$ となるらせん磁気相 (general spiral 構造 (ICM3 相)) や、傾いた楕円軸を持ったプロパースクリュウ相 (Canted ellipsoidal proper screw 構造 (ICM4 相)) が出現する。²⁰⁾

一軸圧力は三角格子面内に加えた場合に三角格子を強制的に変形させることができるため、より直接的にフラストレーションを解消させることができる。 CuFeO_2 の場合には、100 MPa の一軸圧力を六方晶 $[1\bar{1}0]$ 方向に加えた場合の格子定数の変化量は約 0.02% と小さいが、異方的な結晶変形を生み出すことで、フラストレーションが解消され、磁気相転移温度が一軸圧力によって大きく上昇する。^{36, 37, 38)} 上述の静水圧の場合の転移温度の上昇率が $dT_{N1}/dP \sim 1.2\text{K/GPa}$ であるのに対し、一軸応力の場合には $dT_{N1}/dP \sim 9.2\text{K/GPa}$ という大きな値を示す。

このように、フラストレーション系磁性体 CuFeO_2 では外部磁場によって 6 つの相、圧力によって 3 つの相、化学置換によって 2 つの相が新たに出現する。最近、氷の 20 番目の相が見つかって話題となっているが、³⁹⁾ CuFeO_2 が示す磁気相の多彩さは、そのスピン版とも言える。

3. 交差相関現象

3.1. スピン格子結合

スピン間にはたらく交換相互作用の強さは、一般的に原子間の距離やボンド角に依存する。スピンが秩序化していない常磁性相では、スピンがバラバラの向きを向いて揺らいているため、交換相互作用は平均場的にゼロであり、原子位置は弾性エネルギーが最低となる位置になる。一方、スピンが秩序化した場合には、交換相互作用のエネルギーを下げようとする効果 (磁気弾性効果) がはたらき、原子変

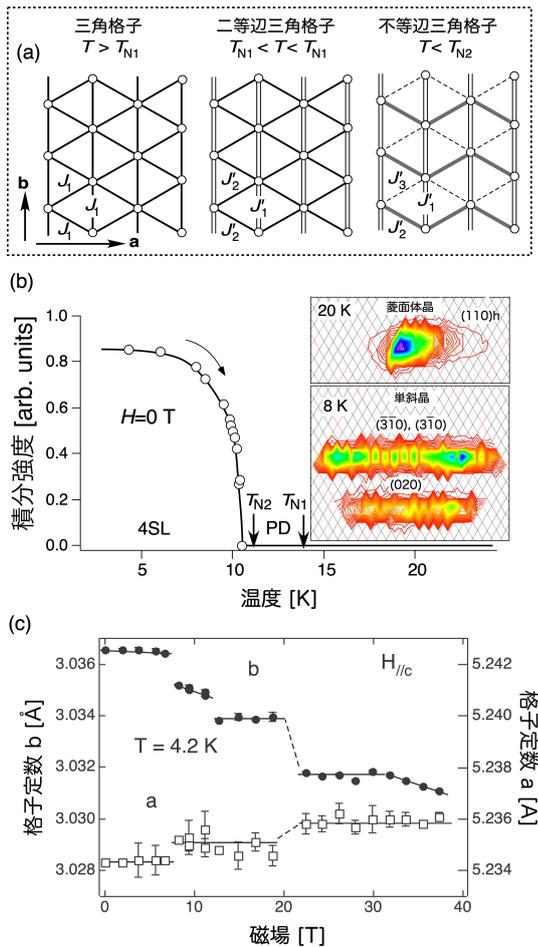


図5 (a) 三角格子, 二等辺三角格子, 不等辺三角格子の模式図. (b) CuFeO_2 の単結晶放射光 X 線回折実験による, T_{N1} 以下で生じる菱面体晶から単斜晶へ対称性の低下を示すブラッグ反射の分裂の様子と,⁸⁾ T_{N2} 以下で出現する不等辺三角格子変形に対応した超格子反射の温度依存性. (c) 結晶格子定数 a, b (単斜晶 $C2/m$) の 4.2 K における磁場依存性.¹¹⁾

位が生じる. フラストレーション系磁性体では, そもそも結晶格子の幾何学によって全てのスピン間の交換相互作用エネルギーを最低にするような秩序が存在しないため, スピンが磁気秩序を起こした場合には, 対称性の低下を伴う結晶格子歪みを生じる. これによって, フラストレーションが部分的に解消される. また磁場を印加すると, 磁場によってフラストレーションが部分的に解消されるため, 結晶格子歪みも解消される.

CuFeO_2 では, 常磁性相における空間群である菱面体晶 $R\bar{3}m$ から T_{N1} (14 K) 以下の温度で, 単斜晶系へ自発的に結晶格子歪みが生じることが放射光 X 線回折実験によって見出された.^{8, 9)} 図 5(b) に実験結果を示した. T_{N1} (14 K) 以下の PD 相では二等辺三角格子への変形を示唆するピークの分裂 (図 5(b) 挿入図) が, そして T_{N1} (11K) 以下の 4SL 相では不等辺三角格子に変形することを示唆する超格子反射が観測された.⁸⁾ このような結晶対称性の低下は, 三角格子の 3 つの辺に対応する交換相互作用に差異を与え, 直接フラストレーションを解消している. また, 図 5(c) に示したように, 外部磁場によって部分的にフラストレーション

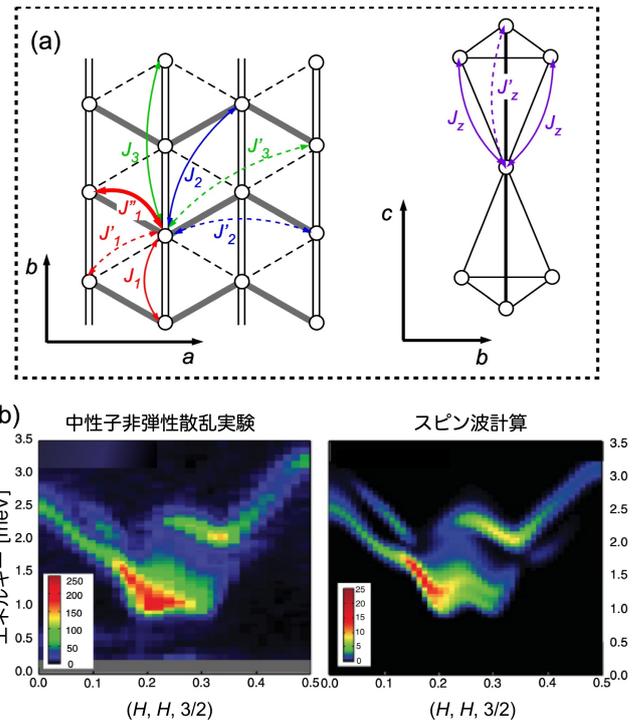


図6 (a) CuFeO_2 の不等辺格子変形を考慮した交換相互作用. (b) 中性子非弾性散乱実験で得られたスピン波分散関係と, スピン波理論によって計算された動的磁気構造因子.¹⁷⁾

を解消すると, 結晶格子歪みは上述した多段階磁気相転移に対応して段階的に解消されることが, 磁場中放射光 X 線回折実験によって調べられている.^{10, 11)}

このように, CuFeO_2 の 4SL 相では三角格子の最近接交換相互作用の 3 つのボンドが非等価であることが解ったわけであるが, 10^{-4} Å オーダーの結晶格子変形が交換相互作用の大きさにどの程度影響を及ぼすのであろうか? 交換相互作用の大きさを定量的に調べるのに最も適しているのは, 中性子非弾性散乱によるスピン波分散関係の直接観測である. 観測結果が図 6(b) である. CuFeO_2 の 4SL 相におけるスピン波分散関係は複数の分枝を有するが, すべての分枝を同時に説明するような交換相互作用パラメータセットを実現するには, 結晶格子歪みを導入することが必須であった.⁴⁰⁾ 交換相互作用は図 6(a) に示したように, 三角格子面内の最近接の J_1 が 3 つの非等価な J_1, J'_1, J''_1 , 第二近接は非等価な J_2, J'_2 , 第三近接も非等価な J_3, J'_3 を仮定, 面間交換相互作用に関しても, 格子歪みを考慮して非等価な J_z, J'_z を仮定した. 格子歪みを考慮して決定された交換相互作用パラメータを用いて, 図 6(b) に示したように, 実験で得られたスピン波分散関係がよく説明された. また, 非等価な三角格子の最近接交換相互作用は, $J_1 = -0.455$ meV, $J'_1 = -0.422$ meV, $J''_1 = -0.150$ meV となり結晶格子変形によって大きくフラストレーションが解消されていることが定量的に証明された (図 6(b)).¹⁷⁾ さらに, 磁場誘起磁気相においても同様に, 中性子非弾性散乱実験および ESR 実験によって, 上述した多段階磁気相転移に対応して結晶

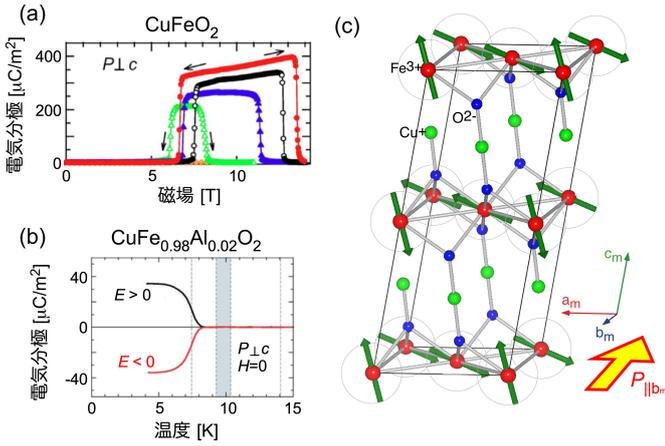


図7 (a) CuFeO_2 における六方晶 c 面内方向の強誘電分極の磁場依存性 ($T = 2\text{K}$ (赤), 7K (黒), 9K (青), 10K (青))¹²⁾ (b) $\text{CuFe}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ の六方晶 c 面内方向の強誘電分極の温度依存性³¹⁾ (c) CuFeO_2 , および $\text{CuFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($B = \text{Al}, \text{Ga}$) の強誘電相 (FEIC 相) がもつプロパースクリュー磁気構造.

格子歪みが段階的に解消される.^{42, 41, 43)}

3.2. スピン秩序駆動型マルチフェロイクス

磁性体においてスピンの配列が秩序化した際に、そのスピン配列と、それを空間反転させたスピン配列とが重ならず、空間反転対称性を破った場合に、絶縁体であれば巨視的な強誘電分極が現れる。この現象は、2003年に斜方晶ペロブスカイト TbMnO_3 において発見された現象で、⁴⁶⁾ スピン秩序駆動型マルチフェロイクス現象と呼ばれる。^{44, 45)} この現象に関しては、その後斜方晶ペロブスカイトのみならずその他のさまざまな物質系で発見され、巨視的な強誘電分極を与えるスピン秩序と結晶格子の結びつきのメカニズムを解明する研究が盛んに行われた。常磁性状態において強誘電性を示さない物質が、スピン秩序が引き金となって強誘電性が発現するマルチフェロイクス物質では、スピン秩序が空間反転対称性を破っていることが必須となる。ここで、話をフラストレーションにもどそう。フラストレーション系磁性体では、そもそも結晶格子の幾何学によって、スピン系を支配する交換相互作用を満足する磁気秩序が存在しない。そのため、結晶格子系と全く異なる低い対称性を持ったスピン秩序が出現する。そしてその内、空間反転対称性を破る磁気構造を示す場合が多く存在する。それ故、フラストレーション系磁性体は2000年代から、スピン秩序駆動型マルチフェロイクス現象の格好の研究の舞台となってきたのである。 CuFeO_2 はその特殊な結晶構造と磁気構造のため、特に注目された。

図7 (a)(b) に示したように、 CuFeO_2 では、磁場印加や非磁性不純物によって誘起されるらせん磁気相 (FEIC 相) では、磁気相転移に伴い強誘電分極が発生する。^{12, 12, 31, 32, 47)} CuFeO_2 は常磁性状態では菱面体晶 ($R\bar{3}m$) である。熱誘起相として現れる PD 相では、正弦波的に変調された磁気

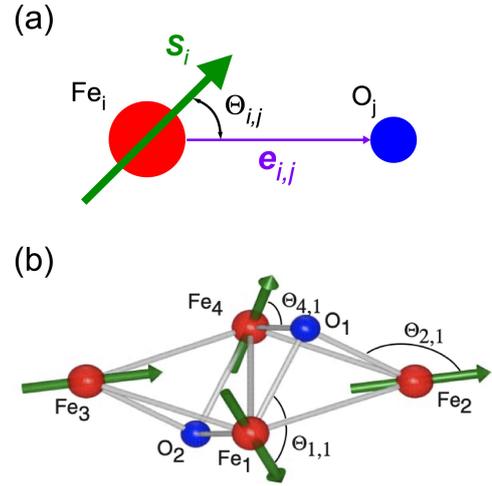


図8 (a) スピン依存 $d-p$ 軌道混成機構では、スピン (S_i) の向きと $\text{Fe}-\text{O}$ のボンドベクトル ($e_{i,j}$) の成す角 ($\theta_{i,j}$) に、 Fe の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ の軌道混成が依存する。(b) CuFeO_2 の FEIC 相のプロパースクリュー構造における Fe_4O_2 クラスタ.^{14, 30)}

構造を持つが、この磁気構造 (磁気点群 $2/m1'$) は $R\bar{3}m$ の3回回転対称性を破るため単斜晶となるが、空間反転対称性は破らない。一方、FEIC 相ではプロパースクリュー構造と呼ばれるらせん磁気構造を示す。^{14, 30)} プロパースクリュー構造 (磁気点群 $21'$) では鏡写しにした場合に、右巻き構造が左巻き構造となってしまう重なり合わないため、空間反転対称性が消失する。

それではなぜスピン秩序の空間反転対称性が失われると、同時に結晶の空間反転対称性も失われてしまうのだろうか? 2006年当時、この問いに答える微視的なメカニズムはわかっていなかった。2006年当時は、スピン秩序と強誘電分極をよく説明する理論として、スピントレント理論⁴⁸⁾ や逆DM効果の理論⁴⁹⁾ が提唱されていたが、 CuFeO_2 の強誘電性を説明するものではなかった。 CuFeO_2 のプロパースクリュー相における強誘電分極を説明する新しい理論が望まれていた中、2007年に有馬氏によって Fe の $3d$ 軌道と酸素 $2p$ 軌道混成がスピンの向きと $\text{Fe}-\text{O}$ ボンドの成す角に依存するという、スピン依存 $d-p$ 軌道混成理論が提唱された。¹³⁾ この理論は、鉄の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の軌道混成が、スピン S_i と、スピンと配位子 (酸素 O_j) をつなぐベクトル $e_{i,j}$ の成す角 $\theta_{i,j}$ に依存し (図8(a)), 局所的な電気分極が、 $p_{i,j} \propto (e_{i,j} \cdot S_i)^2 e_{i,j}$ によって表すことができるというものである。このとき、 Fe_i-O_j ボンドにおける電荷移動は、常磁性相における値を C_0 とすると、

$$C_0 + \Delta C \cos(2\theta_{i,j}) \quad (1)$$

と表すことができる。^{14, 30)} ΔC は Fe_i と O_j の間のスピン軌道相互作用の違いに依存する定数である。

CuFeO_2 の場合には、図8(b) に示したような4つの Fe スピンと2つの酸素からなるクラスタを考えればよい。ここで、 CuFeO_2 の場合には1つの酸素イオンに対して3つ

の鉄イオンが共有されているため、各酸素イオンに対する軌道混成の度合いを考える際には、3つの鉄スピンの影響を多体効果として取り入れる必要があることに注意する。例えば、 O_1 における局所電気分極は、 Fe_1, Fe_2, Fe_4 からの影響を受ける。図のようにプロパースクリューの変調方向が Fe_1 と Fe_4 を繋ぐ方向の場合、 O_1 における局所電気分極は Fe_1-O_1 と Fe_4-O_1 の $d-p$ 混成の度合いの差分に比例し、変調ベクトル方向（単斜晶系の b 軸方向）の電気分極は以下のように書ける。^{13, 30)}

$$p_b \propto (1 + \alpha)(\cos 2\Theta_{1,1} - \cos 2\Theta_{4,1}) - \alpha C' \cos 2\Theta_{2,1}(\cos 2\Theta_{1,1} - \cos 2\Theta_{4,1}) \quad (2)$$

α は多体効果度合いを示すパラメータ、 $C' = \Delta C/C_0$ である。第1項は変調波数 q の2倍で変調された電気分極の $2q$ 空間変調を表し、第2項は巨視的（一様）な電気分極と $4q$ に変調された電気分極を表す。こうして、 $CuFeO_2$ ではスピン依存 $d-p$ 軌道混成機構によって強誘電分極が生じることが説明できる。

一方実験では、 $CuFe_{1-x}B_xO_2$ ($B = Al, Ga$) における電場中での強誘電分極と偏極中性子回折の同時測定によって、電場によって強誘電分極を反転させると、プロパースクリューの右巻きと左巻きも同時に反転すること（式(2)中の $[\cos 2\Theta_{1,1} - \cos 2\Theta_{4,1}]$ の符号の反転に対応）が実証された。^{14, 30)} また、上述の $d-p$ 軌道混成機構によって予想されていた、磁気変調波数 q の2倍に変調された Fe の $3d$ 軌道の $2q$ 変調構造（式(2)の第1項に対応）が、軟X線共鳴散乱実験によって直接確認された。¹⁵⁾ このような $CuFeO_2$ に対するプロパースクリュー磁気構造と強誘電性の結びつきに関する理論、実験的な先駆的な研究をきっかけに、さまざまなスピン駆動型マルチフェロイクスの研究に発展していくことになった。^{50, 51, 52, 53, 54)}

4. おわりに

Wannier の2次元三角格子 Ising モデルの理論研究以来、フラストレーションの物理はスピン自由度のみに着目された極めて閉じた統計物理の研究対象から、スピン間の相互作用の競合が生み出す多彩な磁性の理解、交差相関による他自由度との結合へと発展し、その研究対象を飛躍的に拡大させてきた。これまで見てきたように、三角格子反強磁性体 $CuFeO_2$ は30年以上にわたりフラストレーション物理の歩みに沿って研究され、実験技術の革新や、新しい物性概念の創造が起こるたびにフラストレーション磁性の新しい側面を提供し続けている。現在ではフラストレーションが生み出す多彩な磁気秩序と、強誘電性や結晶格子などの他自由度の結合による新しい物性創成の試みは一般化されつつあるが、本稿では $CuFeO_2$ という1つ物質の長年の研究の歩みを通して、物質研究における新概念の創出がどのようにしてなされてきたかを今一度振り返ってみた。

参考文献

- 1) G. H. Wannier, Phys. Rev. **79** 357 (1950).
- 2) S. Mitsuda et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1885 (1991).
- 3) M. Mekata et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4474 (1993).
- 4) T. R. Zhao et. al., J. Cryst. Growth **166**, 408 (1996).
- 5) S. Mitsuda et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 4026 (1998).
- 6) Y. Ajiro et. al., Physica B **201**, 71 (1994).
- 7) S. Mitsuda et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3513 (2000).
- 8) N. Terada et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 023602 (2006).
- 9) F. Ye et. al., Phys. Rev. B **73**, (2006) 220404.
- 10) N. Terada et. al. J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113702 (2006).
- 11) N. Terada et. al., Phys. Rev. B **75**, 224411 (2007).
- 12) T. Kimura et. al., Phys. Rev. B **73**, 220401(R) (2006).
- 13) T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).
- 14) T. Nakajima et. al., Phys. Rev. B **79**, 214423 (2009).
- 15) Y. Tanaka, et. al., Phys. Rev. Lett. **109** 127205 (2012).
- 16) S. Seki et. al., Phys. Rev. Lett. **105**, 097207 (2010).
- 17) T. Nakajima et. al., Phys. Rev. B **84**, 184401 (2011).
- 18) S. Kimura et. al., Phys. Rev. B **90**, 060413(R) (2014).
- 19) H. Tamatsukuri et. al., Phys. Rev. B **97**, 214407 (2018).
- 20) N. Terada et. al., Nat. Commun. **9**, 4368 (2018)
- 21) H. Tamatsukuri et. al., Phys. Rev. B **100**, 201105(R) (2019).
- 22) M. Mekata and K. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 806 (1977).
- 23) N. Terada et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1561 (2005).
- 24) K. Katsumata et. al., Phys. Rev. B **82**, 104402 (2010).
- 25) T. T. A. Lummen et. al., Phys. Rev. B **81**, 224420 (2010).
- 26) G. Quirion et. al., Phys. Rev. B **80**, 064420 (2009).
- 27) M. L. Plumer, Phys. Rev. B **76**, 144411 (2007).
- 28) T. T. A. Lummen et. al., Phys. Rev. B **80**, 012406 (2009).
- 29) M. Mekata et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 4544 (1987).
- 30) T. Nakajima et. al., Phys. Rev. B **77**, 052401 (2008).
- 31) S. Seki et. al., Phys. Rev. B **75**, 100403R (2007).
- 32) N. Terada et. al., Phys. Rev. B **78**, 014101 (2008).
- 33) N. Terada et. al., J. Phys. Conference Series **145**, 012071 (2009).
- 34) T. R. Zhao et. al., Mater. Res. Bull. **32**, 151 (1997).
- 35) N. Terada et. al., Phys. Rev. B **89**, 220403R (2014).
- 36) T. Nakajima et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 114711 (2013).
- 37) T. Nakajima et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 094710 (2012).
- 38) H. Tamatsukuri et. al., Phys. Rev. B **95**, 174108 (2017).
- 39) R. Yamane et. al., Nature Communications **12**, 1129 (2021).
- 40) F. Ye et. al., Phys. Rev. Lett. **99**, 157201 (2007).
- 41) T. Nakajima et. al., Phys. Rev. B **85**, 144405 (2012).
- 42) T. Nakajima et. al., Phys. Rev. B **88**, 134414 (2013).
- 43) S. Kimura et. al., Phys. Rev. B **84**, 104449 (2011).
- 44) S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nat. Mater. **6**, 13 (2007).
- 45) Y. Tokura and S. Seki, Adv. Mater. **22**, 1554 (2010).
- 46) T. Kimura, Nature **426**, 55 (2003).
- 47) S. Kanetsuki et. al., J. Phys. Condens. Matter **19**, 145244 (2007).
- 48) H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- 49) M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 067601.
- 50) S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura Phys. Rev. Lett. **101**, 067204 (2008).
- 51) K. Kimura et. al., Phys. Rev. B **78**, 140401(R) (2008).
- 52) N. Terada et. al., Phys. Rev. Lett. **109**, 097203 (2012).

53) N. Terada et. al., Phys. Rev. B **99** 064402 (2019).

54) N. Terada et. al., Phys. Rev. B **96** 035128 (2017).

著者紹介または非会員著者の紹介

寺田典樹氏： 専門はフラストレーション磁性，磁気冷凍，中性子散乱。最近は，低温領域の冷却法の開発に興味がある。

中島多朗氏： 専門は磁性体の中性子散乱，外場下の時分割中性子散乱などの技術開発にも力を入れている。

(2024年3月4日原稿受付)

CuFeO₂–Frustrated Magnetism and Cross-Correlation in Triangular Lattice

Noriki Terada and Taro Nakajima

abstract: The triangular lattice antiferromagnetic CuFeO₂ has been studied along the path of frustration physics for more than 30 years, and every time there is an innovation in experimental technology or the creation of a new concept of physics in condensed matter field continues to offer new aspects of frustrated magnetism. At present, attempts to create new physical properties by combining the various magnetic orders produced by frustration with other degrees of freedom such as ferroelectricity and crystal lattices are becoming commonplace, but in this review we once again looked back on the development of frustration research, with a focus on CuFeO₂. I sincerely hope that this paper will be of help to young researchers who are starting to study condensed matter properties related to frustration physics.