

$S=1/2$ スピンの不整合磁気秩序により誘起された強誘電転移

物質がどのような磁性を示すかは、原子が持っている微視的な磁石（スピン）の振舞いによって決まる。高温では、各原子のスピンは、いろいろな方向を自由に向いて時間変動しているが、低温になると規則的な方向を向いて止まり、磁気相転移を起こす。スピン間に強磁性的な相互作用が働く磁性体では、スピンは低温で同じ方向を向いて平行に整列し、また相互作用が反強磁性的な場合には、隣り合うスピンが反平行になるように整列する。ところが、スピン間に反強磁性的な相互作用をもつ三角格子のように隣り合うスピンを全て反平行に配列することが不可能な場合（幾何学的フラストレーションと呼ばれる）や、もっと広く捉えてスピン間相互作用に競合がある磁性体では、極めて低温まで磁気相転移が抑えられた特異な状態が実現したり、磁気相転移を生じてもそこでの磁気構造が複雑で **non-trivial** なものになることが多い。磁気構造は中性子散乱により決定することができ、このような磁性体ではスピンが中途半端な角度に傾いた磁気構造や、原子配列の周期とは不整合な長周期磁気構造をとることがある。**non-trivial** な磁気構造をとる物質では磁性だけでなく他の物性量にもさまざまな異常が観測されており興味もたれる。このような物質の異常ホール効果の特異な振舞いが注目すべき問題の1つであるが、最近、**non-trivial** な磁気構造に起因する強誘電転移がいくつかの物質で報告され注目されている。この現象は（反）強磁性と強誘電性が同時に現れることからマルチフェロイックと呼ばれ、磁性と強誘電性は共存しにくいという従来の概念を覆した。どのようなメカニズムで、磁性により強誘電性が誘起されるか大きな問題である。

我々は LiCuVO_4 の磁化率及び誘電率の測定や中性子散乱を行い、 x^2-y^2 軌道のみスピンを持つ $S=1/2$ の系で初めて磁気・強誘電同時転移（マルチフェロイック）を発見した。これまでに報告されているマルチフェロイック物質はいずれも複数の軌道にスピンを持ち ($S \geq 1$)、また多くが複数の磁性サイトを含むような複雑な磁性体であったが、ここで取り上げる LiCuVO_4 は単一の磁性サイトに Cu^{2+} スピン ($S=1/2$) がある最も単純な磁性体で、マルチフェロイックの微視的メカニズムを理解する上で非常に重要な物質例となる。

LiCuVO_4 は Cu^{2+} イオン ($S=1/2$) を含む CuO_4 面が辺共有で形成された1次元鎖を持つ（図1左上図）。磁化率の温度依存性を測定した結果、 $T_c \sim 2.4$ Kにおいて反強磁性転移にともなう磁化率の急激な減少が観測された（図1右上図）。この物質の磁気構造は不整合な長周期を持つ横滑りらせん構造である（図1左上図）。なお、25 K付近の磁化率のブロードなピークは、1次元磁性体に特徴的な振舞いである。 LiCuVO_4 の単結晶を作成し誘電率を測定したところ、電場 E を a 軸方向にかけ

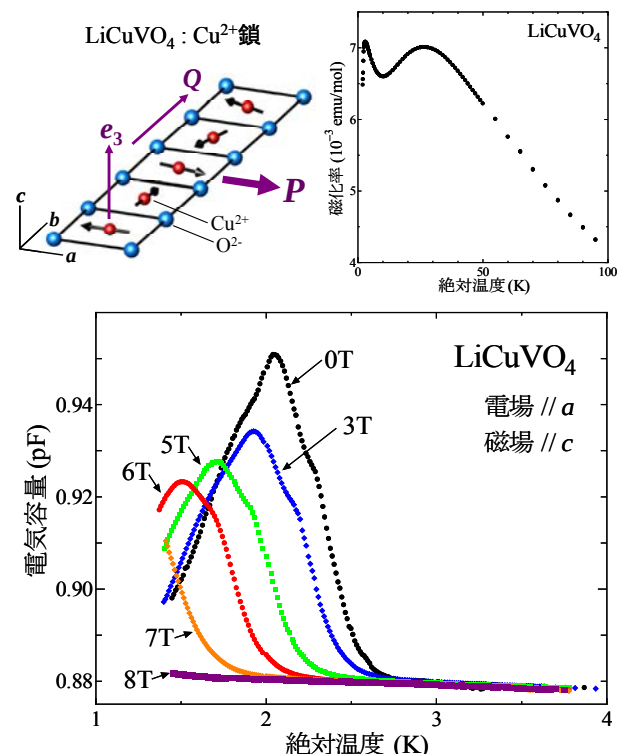


図1. 左上図： LiCuVO_4 の Cu^{2+} 鎖の結晶構造とその磁気構造の模式図。右上図：磁化率の温度依存性。下図：電場// a 、磁場// c で測定した電気容量の温度依存性。ここでは浮遊電気容量が正確に見積もれていないので誘電率ではなく電気容量でプロットした。浮遊電気容量がゼロの場合、誘電率は電気容量に比例する。

た場合のみ、磁気転移がある 2.4 K 付近で発散的振舞いが観測され、同時に強誘電転移も起きていることがわかった (図 1 下図)。c 軸方向に磁場を印加して誘電率 ($E//a$) を測定すると、磁場とともに強誘電転移が徐々に抑制されていくこともわかった。横滑りらせん構造の場合、分極 $\mathbf{P}$ は $\mathbf{P} \propto \mathbf{Q} \times \mathbf{e}_3$ ($\mathbf{Q}$ は不整合 modulation ベクトル、 $\mathbf{e}_3$ はスピン回転軸方向) の方向に誘起されるといくつかのグループから理論的に提案されているが、 LiCuVO_4 では $\mathbf{Q}//\mathbf{b}$, $\mathbf{e}_3//\mathbf{c}$ となっているので $\mathbf{P}//\mathbf{a}$ になることが期待され実験結果と一致している。

単一の磁性サイトに x^2-y^2 軌道のみスピン ($S=1/2$) がある最も単純な磁性体 LiCuVO_4 において磁気・強誘電同時転移を観測したことは、non-trivial な磁気構造が誘起する強誘電性の微視的メカニズムの理解に貢献するとともに、今後のマルチフェロイック研究を大きく進展させるものと期待される。

論文掲載誌: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) No. 2

電子版: <http://jpsj.ipap.jp>