

(Cu,Ni)B₂O₄ の電気磁気効果 Magneto-electric Effect in (Cu,Ni)B₂O₄

阿部 伸行¹, Nguyen Duy Khanh^{1,2}, 有馬 孝尚^{1,2}, 佐々木 孝彦³

¹ 東大・新領域, ² 東北大・多元研, ³ 東北大・金研

N. Abe¹, Khanh Duy Nguyen^{1,2}, T. Arima^{1,2}, T. Sasaki³

¹ Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

³ Institute of Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

CuB₂O₄ は点群 D_{2d} に属し、空間反転が破れている正方晶結晶である(Fig.1)[1]。さらに、およそ 20K と 9K で二段の磁気相転移を起こす[2]。中間温度領域は傾角反強磁性相であり、巨大な方向二色性や方向複屈折を示す[3]。また、磁化を a 軸方向に揃えると、結晶学的なキラリティが誘起され、磁化方向を 90 度回転させて b 軸方向にすることにより、そのキラリティが反転するという興味深い性質を示す[4]。また、Cu サイトを少量 Ni で置き換えることにより保磁力が低下し、その状況で c 軸方向に電場を印加すると、磁化方位が再現性良く回転することが分かっている[5]。

これらの性質は、D_{2d} 点群を持つ磁性体に共通していると考えられる。対称性の議論から、この点群では、[110]方向あるいは[1-10]方向に磁化を持たせると、c 方向に電気分極が生じる。さらに、この磁化の方位を 45 度回転させて、[100]あるいは[010]方向にすると、掌性が現れるはずである。この予測が正しければ、外部電場を c 軸に印加することで、磁化の方位を[110]と[1-10]の間で回転させることが可能になる。しかし、これまで (Cu,Ni)B₂O₄ における電気分極の報告はない。

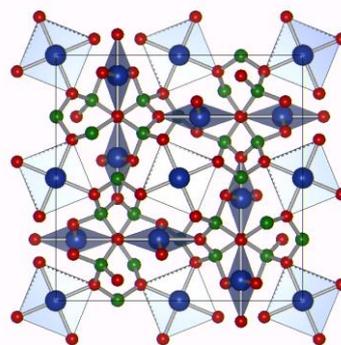


Fig. 1 Crystal structure of (Cu,Ni)B₂O₄ projected along the tetragonal c-axis.

そこで、本研究では、(Cu,Ni)B₂O₄ における電場誘起磁化回転現象の機構を調べる目的で、単結晶の電気磁気効果を測定した。特に、磁化の方位を少しずつ変化させることにより、電気分極の値がどのように変化するかを詳細に調べた。

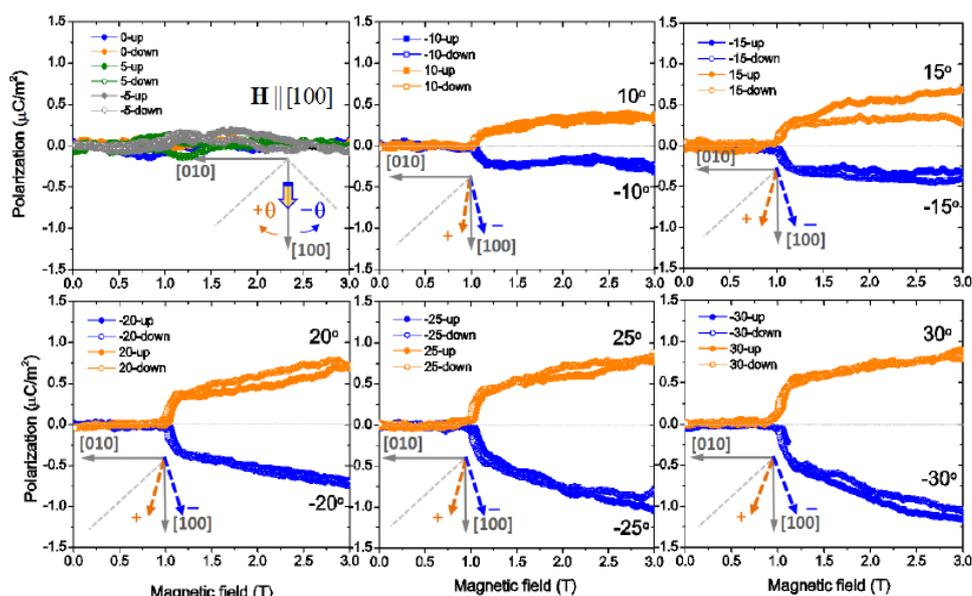


Fig. 2 Magneto-electric effect at 4.2 K in (Cu,Ni)B₂O₄. A magnetic field is applied perpendicular to the c axis, in the direction away from the a axis by the angle θ .

2. 実験方法

(Cu,Ni)B₂O₄の単結晶を、Li₂CO₃とB₂O₃の混合フラックスを用いることで成長させた。広いc面を持つ薄片状に結晶を切りだして研磨した。その両面に電極を作ってフェムトアンペアメータを接続することで、変位電流を測定できるようにした。この試料を自作の回転機構付き試料プローブ[6]に設置し、15テスラ超伝導磁石中で9K以下に冷却した。9K以下のらせん磁性相は、無磁場下では電気分極を持たないと考えられるため、磁場掃引に伴う変位電流を時間積分することで、c軸方向の電気分極の値を求めた。

3. 実験結果

磁場掃引に伴う電気分極の変化を、磁場印加角度を5度ずつ変えて測定した結果の一部をFig.2に示す。測定温度は4.2Kでありゼロ磁場ではらせん磁性相であるが、1テスラ程度の磁場で傾角反強磁性相へと転移し[8]、それに伴い電気分極が発生する。磁場方位が[100]軸のときは電気分極がほぼゼロであるが、c面内でa軸からずらしていくと、電気分極が大きくなっていく。Fig. 3に2テスラにおける電気分極の値P_cを磁場の方位の関数としてまとめた。データにばらつきはあるものの、この振る舞いは、

$$P_c = P_0 \sin 2\theta$$

という関数でフィットできる。この依存性は、点群D_{2d}の磁性体で予測されるものと一致している。また、P₀の値はおよそ1μC/m²で、15Kにおける電場誘起磁化回転のデータから推測されている値[6]の40%程度である。これは、温度の違いを考慮すれば、それほどおかしくはない値である。

このようなD_{2d}点群磁性体における電気分極発生は、遷移金属の3dと配位子の2p軌道の混成が、3d電子の磁気モーメントの方向によって影響を受けるという機構によって説明されている[9,10]。(Cu,Ni)B₂O₄の場合は、傾角反強磁性を担う4bサイトのCuがほぼ正方形配位の状態にあるが、その隣のBイオンまで考えることが必要となる。また、正方形がc軸周りに±23度回転しているため、配位子の向きとスピンの方向は単調に近づいたり遠ざかったりするわけではなく、磁場依存性が複雑になる可能性がある。今後はより強磁場における磁場依存性について調べる必要がある。

4. まとめ

(Cu,Ni)B₂O₄は傾角反強磁性相においてc軸方向に電気分極を有することが明らかになった。この電気分極は磁化の方向と関連している。この電気分極の磁化方位依存性が、電場印加による磁化回転現象を生じさせる原因であると考えられる。

参考文献

- [1] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27**, 677 (1970).
- [2] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A.

Balaeu, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer,

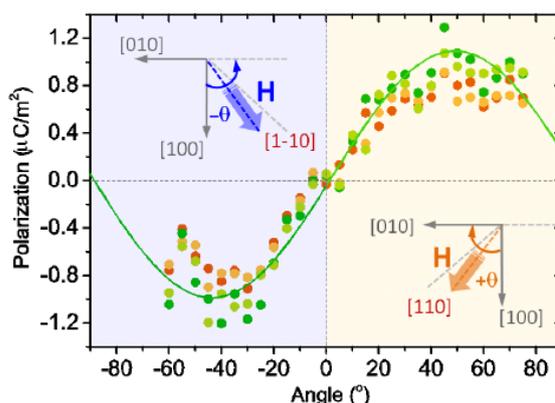


Fig. 3 Electric polarization along the c axis as a function of the direction of an applied magnetic field H. The field is perpendicular to the c axis. The abscissa shows the angle between the a axis and the direction of H.

- U. Staub, *J. Mag. Mag. Mat.* **205**, 105 (1999).
- [3] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, B. Ouladdiaf, A. Amato, C. Baines, U. Staub, G. A. Petrakovskii, *Physica B* **318** (2002) 277.
- [4] M. Saito, K. Taniguchi, T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 013705 (2008).
- [5] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
- [6] M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi, T. Arima, *Nature Materials* **8**, 634 (2009).
- [7] 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター 平成18年度年次報告書 4-1 (2006).
- [8] R. V. Pisarev, I. Sänger, G. A. Petrakovskii, M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037204 (2004).
- [9] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [10] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202 (2010).