

正方晶らせん磁性体 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 CuB_2O_4 における磁場誘起電気分極と結晶対称性の研究

物質系専攻 47-186010 尾亦恭輔 (指導教員: 有馬孝尚教授、徳永祐介准教授)

キーワード: キラリティ操作、マルチフェロイクス、らせん磁性、温度磁場相図

・総論

らせん磁気秩序は、物質内の電子が持つ磁気モーメントが、らせん状に整列している磁気秩序である。らせん磁気秩序は、キラリティや電気分極の起源にもなりうるという興味深い性質を持つ。

キラリティは、鏡像を重ね合わせることができない性質のことである。互いにキラルな関係にある鏡像のうち、一方のみに偏った状態をホモキラリティと呼ぶ。ホモキラルな状態にある物質は、旋光性や円二色性といった種々の特殊な性質を示す。キラリティを選択的に偏らせることは容易ではなく、キラリティの選択方法は生命科学、物質科学、宇宙科学など様々な分野で探求されている。

キラリティの一方を選択するためには、キラルでない系の鏡映対称性を破り、キラルな対称性へと低下させる「キラリティの起源」を何らかの方法で操作する必要がある。さらに、キラリティが実際に選択されたかを実験的に確認するには、キラリティに特有の現象を直接観測するか、キラリティと結合した何らかの物性を測定する必要がある。こうした点を考慮すると、磁気秩序による対称性の破れは、操作可能なキラリティ起源の有力な候補となりうる。例えば、アキラルな点群 $\bar{4}2m$ に属する構造を持つ CuB_2O_4 の、傾角反強磁性相と呼ばれる磁気秩序相においては、 $[100]$ 方向や $[010]$ 方向の磁化が結晶の (110) 、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面鏡映対称性を破るため、磁場を $[100]$ 方向に印加するか、 $[010]$ 方向に印加するかによって一方のキラリティを選択できる[1]。

操作可能なキラリティ起源候補としてさらに興味深い磁気秩序が、らせん磁気秩序である。その理由としてまず、らせん磁気秩序のうち、proper screw型と呼ばれるねじらせん状の磁気秩序は、それ自身がキラルである点が挙げられる。ねじの右巻きと左巻きは、互いに鏡像の関係にあり、重ね合わせることができないので、らせんの巻きとキラリティが対応する。これにより、アキラルな系に proper screw型磁気秩序が発生するだけで、系はキラルになる。二点目として、らせん磁気秩序が電気分極の起源にもなりうる点が挙げられる。磁気秩序由来の電気分極は、2003年にKimuraらによって発見されて以来、活発に研究がなされている[2][3]。このような電気磁気結合現象自体も、従来エレクトロニクス分野で多用されてきた磁性体や強誘電体の性質とは大きく異なり、探求する意義は大きいと言える。さらに、らせん磁気秩序がキラリティと電気分極両者の起源になることによって、キラリティと電気分極の1対1対応が成立しうる。この場合、磁場に誘起された電気分極の大きさや符号は、キラリティの偏りを反映する。加えて、もし磁場を取り除いても電気分極が残留するならば、それは磁場に誘起されたキラリティの偏りが無磁場下でも保存することを意味する。

このように、らせん磁性体では、興味深い電気磁気結合が生じうる上に、それを利用してキラリティの外場制御ができる可能性が高い。本研究では、キラリティ制御を実現するらせん磁性体の候補として、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と CuB_2O_4 という2つの物質に注目した。これらはともに、アキラルな結晶構造にscrew型の磁気秩序が発生することで系がキラルに変化する[4][5]。また、この磁気秩序は電気分極を誘起しうるものであり、キラリティと強制的電気分極の結合が期待される。これらの物質について、電気分極測定や光学測定により、対称性の温度磁場依存性を調べるのが本研究の目的である。

2つの物質のうち $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ については、結晶キラリティの一方を磁場印加方向によって選択できること、磁場により選択されたキラリティの偏りは磁場除去後も残存することを、修士課程中間発表会において示した。修士論文審査会においては、もう1つの対象物質である CuB_2O_4 について、研究の成果を発表する。

・ CuB_2O_4 測定のための目的と実験手法

CuB_2O_4 は常温において常磁性であり、冷却していくと $T_1 = 21\text{ K}$ において傾角反強磁性に、さらに $T_2 = 9\text{ K}$ においてらせん磁性に転移する[5]。傾角反強磁性相(CAF相)においては先述の通り、キラリティを外部磁場で選択できることが報告されており、これを利用することで一方向透明現象などの極めて特異な性質の制御に成功している[6]。本研究において着目するのは、より低い温度領域で現れるらせん磁性相(ICH相)である。 CuB_2O_4 結晶構造の点群は $\bar{4}2m$ であり、ICH相では c 方向に伝搬する

proper screw 磁気秩序によって回映対称性と鏡映対称性を失う。残る対称性は点群 222 で表されるが、これは非極性の点群であり、電気分極の発現を許さない。しかしながら、Boldyrev らによる 2015 年の報告では、外場を印加しない状態でも、点群 222 において線二色性が期待されない[110]方向と[110]方向に線二色性が観測されている[7]。このことから、CuB₂O₄ の ICH 相においては点群 222 から a 軸、b 軸周りの 2 回回転対称性が失われ、c 軸周り 2 回回転の対称性のみが残っていると考えられる。この対称性のもとでは、c 軸方向の電気分極が生じる。しかしながら、CuB₂O₄ の ICH 相において c 方向の電気分極は報告されていない。この系においてキラリティとポラリティが結合することは自明ではないが、これらが同一の磁気秩序に誘起されるならば、結合する可能性はあると言える。そのため、もし CuB₂O₄ の ICH らせん相において c 軸方向の電気分極が確認できれば、それは新たな電気分極磁場誘起現象として興味深いのみならず、キラリティ由来の巨大応答を示した実績のある物質の、新たな相におけるキラリティ制御方法を切り拓きうるという意義がある。

以上に述べた興味から、CuB₂O₄ の c 方向電気分極を、焦電電流法により測定した。なお、分極測定に使用した、flux 法合成による CuB₂O₄ サンプルは、阿部伸行氏から提供を受けたものである[9]。

・実験結果

まず、一定の磁場を[110]方向に印加しながら、温度を 5 K から 30 K まで掃引した際の、[001]電気分極推移を図 1 に示す。なお、焦電電流を積分する上では、対称性から分極が生じ得ない $T > T_1 = 21$ K の温度領域において分極値が 0 となるよう、オフセット電流と積分定数を設定した。図 1 のグラフから明らかなように、 $T < T_2 = 9$ K の ICH 相においても、有限の電気分極が確認できた。 $T < 5$ K の温度領域では、4 つの異なる有限磁場強度下で同程度の電気分極が誘起されている。一方、 6 K $< T < 9$ K の温度領域では、電気分極の挙動は複雑である。昇温過程において、 $\mu_0 H = 1$ T 磁場下では $T = 6$ K で電気分極が正方向に急増加したのち、 $T = 7$ K 付近で Λ 状の異常を示し、電気分極は減少へと転ずる。しかし、 $\mu_0 H \leq 0.5$ T の有限磁場下では、昇温にともない $T = 6$ K 付近で一度電気分極が負の値まで急減少する。この異常がみられる温度磁場領域は、従来の ICH 相の領域内である。さらに温度を上昇させていくと、電気分極値は上昇に転じ、8 K ~ 9 K 付近を境界に、電気分極は再び減少に転ずる。また、2 K まで無磁場冷却後、そのままただちに無磁場下で温度を昇温掃引した際の電気分極(黒実線)と、4 K まで無磁場冷却後、3 T の磁場を印加してから無磁場に戻し、温度を昇温掃引した際の電気分極(黒点線)の差も興味深い。 $T < 9$ K において黒点線は黒実線の上に位置している。

次に、CuB₂O₄ サンプルを無磁場下で常磁性相温度領域から ICH 相温度領域まで冷却したのち、温度一定下で[110]方向および[110]方向の磁場を 0 T から 3 T まで掃引した際の、[001]方向電気分極変化を図 2 に示す。磁場をかける方向が[110]と[110]とでは、c 方向電気分極が反転していることが分かる。このことは、もとの結晶構造の c 軸周り 4 回回映対称性から予想される挙動と一致する。また、 $T = 2$ K と $T = 6$ K では、同じ[110]方向の磁場掃引でも、電気分極磁場強度依存性の挙動が大きく異なる。 $T = 2$ K では 0.1 T 以下の弱磁場で 0.2 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の電気分極が誘起され、その後磁場を強くしても電気分極が変化しないプラトーがある。さらに磁場を強くしていくと、1.3 T 程度の磁場強度で電気分極が急上昇する異常がみられる。その後電気分極は直線的に上昇し、2.4 T 付近で直線の傾きは不連続に減少する。一方、 $T = 6$ K では、0.5 T 未満の磁場領域で負の電気分極が誘起されるが、その後電気分極はなだらかに上昇し、0.5 T 付近で正になる。磁場を強めていくとさらに電気分極は放物線状に上昇するが、1.1 T 付近で電気分極値の上昇が突如直線的になる。さらに、1.3 T 付近で、直線の傾きは不連続に減少する。

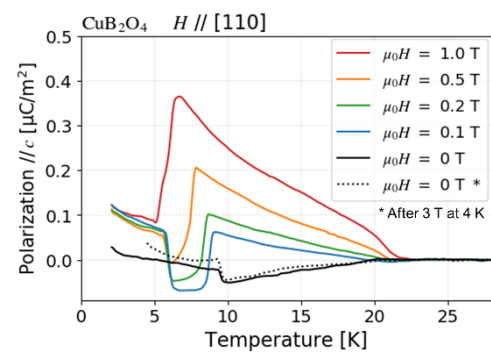


図 1: 磁場一定 ($H // [110]$) で温度を昇温掃引した際の c 方向電気分極温度依存性。黒点線のグラフでは、 $T = 4$ K で一度 3 T の磁場を印加してから、無磁場下で昇温掃引した。

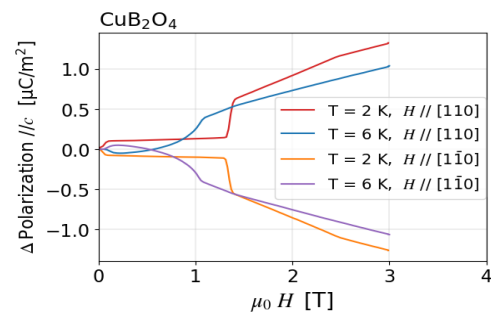


図 2: 無磁場下で冷却後、温度を一定にして磁場を 3 T まで掃引したときの、c 方向電気分極変化。磁場は[110]方向および[110]方向に印加している。

・ 結果の考察

まず、低温域で一度磁場を印加したか否かで、無磁場下における c 電気分極値に差が生じた (図 2 の黒色点線と黒色実線) 点について考察する。これは、 $T < 9$ K の温度領域において、同じ無磁場下であっても有限の自発分極が存在することを示しており、上述の議論からこの系の対称性が点群 2 (112) 以下に低下していることが分かる。

次に、電気分極の温度・磁場依存性に確認された数々の異常について考察する。これらの異常を温度磁場平面に整理したのが図 3 の赤・青プロットである。赤と青のプロットで、温度磁場平面がいくつかの領域に分割されていることが分かる。この領域と、既に報告のある磁気秩序相との関連を考えるため、先行研究における CuB_2O_4 物性の種々の異常を同平面にプロットした。Kousaka らは、中性子散乱実験の結果から、従来 CAF 相として報告されていた温度磁場領域の一部において非整合らせん磁気秩序が存在することを報告し、従来のらせん相を ICH-1 相、新たならせん相を ICH-2 相と呼んだ[10]。また、Boldyrev らは、ICH-1 相の $6 \text{ K} < T < 9 \text{ K}$ の温度領域と $T < 6 \text{ K}$ の温度領域とでは [110] 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向の線二色性の符号が反転していることを報告した[7][8]。そこで便宜上、 $T < 6 \text{ K}$ の温度領域を ICH-1A 相、 $6 \text{ K} < T < 9 \text{ K}$ の温度領域を ICH-1B 相と呼ぶ。これらの先行研究による新たな相境界は、図 3 に黒色でプロットした。従来の ICH 相と CAF 相の境界のみならず、ICH-2 相、ICH-1B 相についても、電気分極の異常(赤、青プロット)によって明確に領域境界を特定できている。

このように、電気分極がこの系の相図を探索する上で非常に敏感なプローブであることが分かった。

弱磁場領域における電気分極磁場依存性が、5 K 以下ではプラトー、6 K 以上では放物線状と明確に異なることは、ICH-1A 相と ICH-1B 相の秩序が質的に異なるものであることを示唆している。今後この系の電気磁気結合の微視的メカニズムを解明する上で、これらの電気分極の特徴的な挙動は重要な手掛かりになる可能性がある。

・ 結論

CuB_2O_4 らせん相において、 c 面内磁場による c 方向電気分極誘起を初めて観測した。電気分極の符号は c 面内磁場の回転によって逆転した。らせん相の対称性は $\bar{4}2m$ から 2 以下まで低下していることが自発分極の存在から再確認されたと同時に、磁場誘起電気分極を利用したキラリティ制御の可能性が開かれた。また、電気分極の温度・磁場依存性においては多様な異常が観察された。これらの異常は、先行研究における CuB_2O_4 新磁気秩序相の温度磁場境界を示す、明確な指標となることが分かった。

・ 参考文献

- [1] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [3] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- [4] O. Zaharko, A. Daoud-Aladine, S. Streule, J. Mesot, P.-J. Brown, and H. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217206 (2004).
- [5] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub, and G. A. Petrakovskii, *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
- [6] S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267207 (2015).
- [7] K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, arXiv: cond-mat. mtrl-sci 1410.8727 (2014).
- [8] K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247210 (2015).
- [9] G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, N. V. Volkov, and A. F. Bovina, *Crystallogr. Rep.* **45**, 853 (2000).
- [10] Y. Kousaka, S. Yano, M. Nishi, K. Hirota, and J. Akimitsu, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 2170 (2007).

・ 論文・学会発表

1. 尾亦恭輔, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚 「らせん磁性体 CuB_2O_4 における電気分極の温度・磁場依存性」, 第 75 回日本物理学会年次大会 2020 年 3 月 (予定)

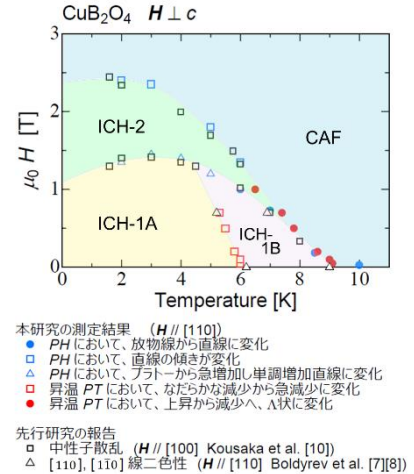


図 3: CuB_2O_4 物性にて確認された異常を、温度磁場平面にプロットしたもの。本研究で観測されたもの他、先行研究によるものもプロットしてある。