

反転心のない磁性体における電場誘起磁化回転

多元物質科学研究所 有馬孝尚 (arima@tagen.tohoku.ac.jp)、
齋藤充、石川健太、金野翔太、谷口耕治

1. 電界による磁化制御

電磁気学は、ファラデーやマクスウェルの研究によって19世紀に完成している。それによれば、電氣的に磁気を生じさせるには、電荷の運動あるいは電界の時間変化が必要である。電磁石はその典型例であり、定常磁界を発生させるには電流を流し続けなければならない。この事情はデバイス応用に関しても同じであり、磁気記録の書き込みには電流によって発生する磁界が用いられている。

では、マクスウェル方程式を逸脱する形での電気と磁気の結合はないのだろうか。この問題は電磁気学完成からそれほど間をおかずに考えられてきたようだ。例えば、P. Curieは媒質中では、真空と見かけ上違った関係式が出てくることもあるに違いないと考えている[1]。20世紀半ばには、特殊な磁性体においては静電場Eによる磁化の変化 ΔM が生じることがDzialoshinskiによって予測され[2]、その直後に Cr_2O_3 などで実験的にも確認された[3]。これを電気磁気効果と呼ぶ。線形応答の範囲では、 $\Delta M_j = \alpha_{ij} E_i$ という式で表される。ここで、磁化Mあるいは電界Eの添え字はそれらの方向を表している。なお、上記の電気磁気効果を示す物質に磁界を印加すると、 $\Delta P_i = \alpha_{ij} H_j$ なる式で表される電気分極が現れる。

電気磁気効果は当初固体中の電磁気学という学問的な興味から研究されたが、応用の観点からも魅力的な一面を持っている。電気磁気効果による磁化制御では変位電流以外の電流が不要となり、導線に電流を流す際に発生するジュール熱がほとんど発生しない。すなわち、原理的には消費電力をほとんど使わないで磁化制御が可能にな

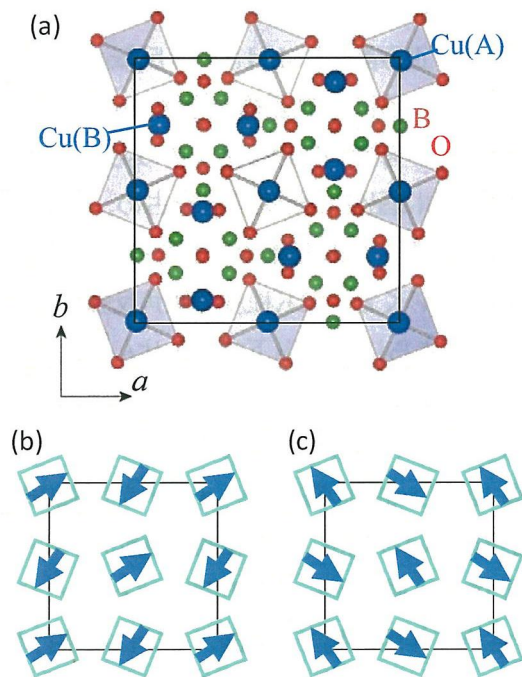


図1 メタホウ酸銅の(a)結晶構造と(b,c)中間温度領域(10~21K)における磁気構造。矢印はCu(A)サイトの磁気モーメントを表す。

る。

ところが、今のところ電気磁気効果の応用例はない。その主な理由は、変化する磁化の大きさが大変小さいことと、電気磁気効果を示すために要求される結晶構造と磁気構造に関する必要条件が厳しいことにある。前者に関しては、理論的に α_{ij} の値には制約があり、比誘電率と比透磁率の相乗平均より必ず小さいことが分かっている。したがって、電気磁気効果を大きくする舞台としては、軟磁性体などが有望である。また、後者に関しては、一次の電気磁気効果が生じるためには、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている必要があることが知られている。磁化を持つ物

質では時間反転対称性はおのずと破れているので、それに加えて空間反転対称性が破れていればよいことになる。本研究では反転対称心を持たない軟磁性体として、メタホウ酸銅にニッケル置換を少し施した磁性体(Cu,Ni)B₂O₄を取り上げ、電場印加による磁化回転を目指した。

2. メタホウ酸銅

メタホウ酸銅は組成式CuB₂O₄で表される青色の絶縁体で、正方晶系I-42dという反転心の破れた空間群に属する[4]。結晶構造を図 1aに示す。磁気モーメントを持つCu²⁺イオンのうち1/3は酸素が正方形的に配位したサイトを占め、残りのCu²⁺イオンは歪んだ八面体サイトを占めている。温度を下げていくと、21K程度で傾角反強磁性相へと転移し、さらに10K以下ではらせん磁性に移り変わる。中性子回折実験によれば、傾角反強磁性相では図 1bに示すように、正方形サイトのCu²⁺(図 1aのCu(A))の磁気モーメントが反強磁性的に配列している[5,6]。この結晶は反転対称心を持たないため、磁気モーメント間にジャロシンスキー守谷相互作用が働き、隣接スピンは反平行から少し傾く。その結果、c軸に垂直な面内に巨視的な磁化が現れる。

メタホウ酸銅の傾角反強磁性相は方向二色性という大変興味深い光応答を示す[7]。すなわち、[110]方向に磁化が向いた図 1c の状態で、[1-10]方向に進む光子と[-110]方向に進む光子では吸収される率が大きく異なるのである。このように光子が一方方向にのみ透過しやすいという性質はこれまでにほとんど観測例がない。しかし、メタホウ酸銅における方向二色性は大変大きいいため、本研究では、この特異な磁気光学効果を磁化方位の観測手段として用いている。

3. 実験方法

メタホウ酸銅ニッケルの単結晶はフラックス法により成長させた。狙い通りニッケルの導入により軟磁性体となっているかどうかを確認するため、傾角反強磁性相における磁化過程を測定し

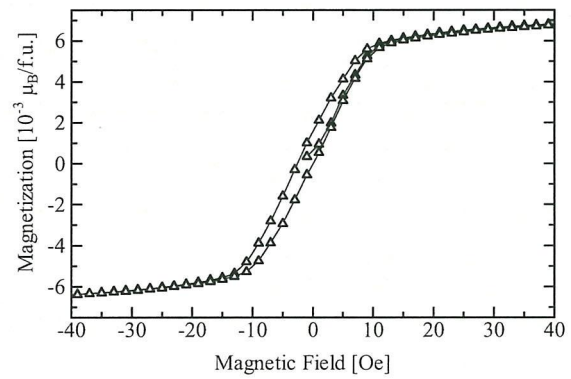


図2 15Kにおける(Cu,Ni)B₂O₄の磁化過程。文献[8]より転載。

た。図 2 に示す通り、わずか1mT程度の磁場によって磁化が飽和した。ニッケルを導入していない単結晶における値が30mTであることを考えると、透磁率は大変大きいと言える。

この単結晶を(010)面に平行な板状に切り出したのち、c軸方向に電界が印加できるように電極を設置した。この試料に対し、垂直に光を入射させると、磁化の方位によって吸収係数 α が変化する。具体的には、c軸と垂直な面内にある磁化ベクトルがb軸となす角度を θ とすると、吸収係数は

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{2} \Delta\alpha \cos\theta$$

と表される。あらかじめ、 $\theta=0, \pi, \pi/2$ の場合について1.405eVの光の吸収係数を測定しておくことで、 α_0 と $\Delta\alpha$ の値を求めた。

4. 実験結果

試料を15Kに冷却し、a軸方向に3mTの弱い磁場を印加することで磁化がa軸方向に揃った短軸状態を実現した。その磁場を印加したままで、さらに直流電場Eをc軸方向に印加し、光吸収の変化から磁化の回転角度を求めた。図 3 にその結果を示す[8]。縦軸は、磁化の方向が印加磁場からどれだけ回転したかを示している。磁場が3mTの場合、20kV/cmの電場によって磁化がおおよそ30度回転したことが分かる。外部磁場が大きくなると、容易に想定される通り電場の効果は小さくなっていく。同様の効果は交流電場に対しても観測される。2kHzの電場を印加した際の磁化方位の時

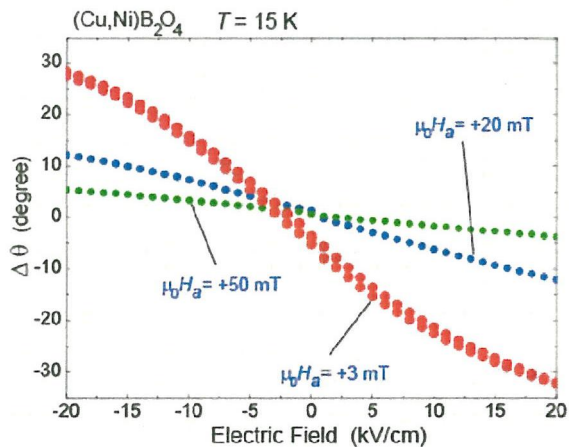


図3 (Cu,Ni)B₂O₄単結晶に対して、15Kでa軸方向に弱い磁場を印加し、さらにc軸方向に電場を印加した際に、磁化の方位がa軸からどれだけずれるかを調べた結果。磁化方位は1.405eVの光の透過率の観測によって求めている。文献[8]より転載。

間変化を図4に示す[8]。磁化ベクトルが±20度の範囲で振動を繰り返しているのがわかる。このような交流電場による磁化方位の振動は少なくとも10⁷回は振幅が減衰することなく繰り返されることが分かった。

5. 定量的な解析

なぜメタホウ酸銅に電場を印加すると磁化方向が回転するのであろうか。その理由は、スピン配列に起因する電気分極発生に求めることができる。

メタホウ酸銅は常磁性相ではc軸方向の電気分極はゼロである。これはメタホウ酸銅の空間群I-42dによって説明される。I-42dの対称操作のうち、c軸周りの4回反とaおよびb軸周りの1/2回転の3つが+cと-cを入れ替える。すなわち、c方向の電気分極は許されない。しかし、この空間群は厳密にはスピン秩序を有しない常磁性状態に関するものである。近年の磁性強誘電体に関する集中的な研究によると、3d遷移金属酸化物の場合、スピン秩序が対称性を破ることで数 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ あるいはそれ以上の電気分極を生み出すことがある。この電気分極は、通常の強誘電体よりはかな

り小さいが、観測可能である。c軸周りの4回反もa軸あるいはb軸周りの180度回転も、明らかに図1bのスピン配列によって破れる。すなわち、+cと-cが区別されるようになる。これはc軸方向に電気分極P_cが生じてよいことを意味する。

次に、このように出現するc軸方向の電気分極が反転した状態について考える。例えば、図1bのスピン配列によって、+c方向に電気分極が生じたとしよう。この図を、c軸周りに90度回転させた後に空間反転対称操作を行う。これは4回反操作に他ならず、空間群I-42dの対称操作なので、原子の基本的な配列には影響を与えない。一方、スピン構造はこの4回反により図1cのようになる。さて、この4回反で+c軸方向を向いていた電気分極ベクトルは逆を向くようになるはずである。すなわち、図1bのスピン配列と1cのスピン配列ではc方向の電気分極が反転することになる。

図1bと図1cは元来同じエネルギーを有するが、c軸方向に電場を印加すると、電気分極と電場の積の分だけエネルギー差が生じる。ここで、図1bと図1cのそれぞれにおける磁化方位は[110]および[-110]であり、90度異なっている。結局、c軸方向に電場を印加することで図1bと図1cのスピン配列の安定性に差が生じ、磁化の方位が決まることになる。

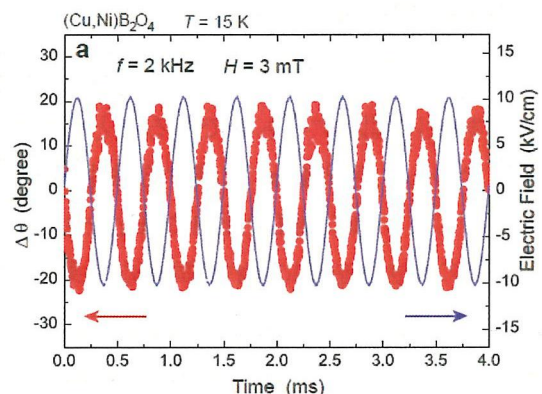


図4 (Cu,Ni)B₂O₄単結晶に対して15Kでa軸方向に3mTの磁場を印加し、さらにc軸方向に2kHzの交流電場を印加し、電場(青)と磁化方位(赤)の時間変化を同時に測定した。文献[8]より転載。

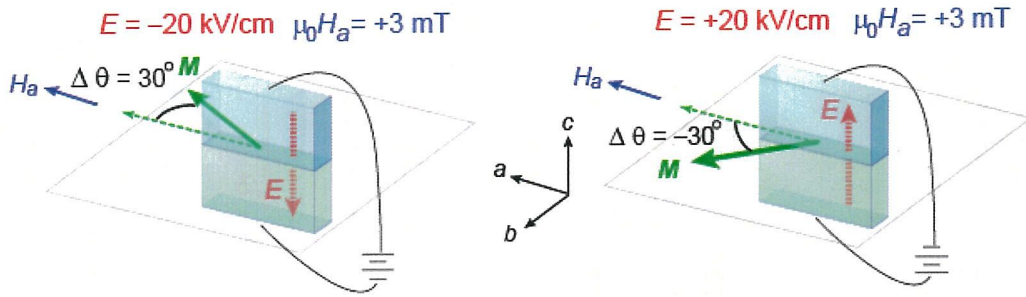


図5 電場 E を c 軸方向に印加することにより、磁化 M の方向が回転する様子を模式的に示したもの。

バイアス磁場 H_a と電場 E_c の双方が存在する場合の磁化 M の方位は簡単に評価することができる。面内の磁気異方性や形状異方性を全く無視して電気エネルギーと磁気エネルギーの和が最小になるような磁化の方位を求めると、

$$\Delta\theta \approx -\sin^{-1} \frac{\sqrt{M^2 H_a^2 + 32 E_c^2 P_c^2} - M H_a}{8 E_c P_c}$$

という関係式が得られる。 H_a や E_c を色々変えて磁化方位を求める実験を行った結果、 P_c はおよそ $2.4 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と見積もることができた。これはスピ起源による強誘電分極の中でも比較的小さなほうである。このような小さな電気分極でさえ、電場誘起磁化回転現象を引き起こすことが可能なのは驚かされる。

5. おわりに

メタホウ酸銅ニッケルの 10K から 21K における傾角反強磁性相で電場を印加することによって磁化方位を大きく回転させることに成功した。考察の結果、この現象は基本的に結晶構造と磁気構造の対称性に起因するものであることが分かった。すなわち、点群-42m に属する磁性体が磁気秩序を有して c 軸に垂直な面内に磁化を生じた場合、効果の大きさを別にすれば同様な効果が期待できることになる。この効果が室温で生じるような物質が開拓されれば、スピエレクトロニクスデバイスの重要な要素である磁化の電気制御への応用が期待される。

参考文献

[1] P. Curie, *J. Physique* **3** (1894) 393.

- [2] I. E. Dzyaloshinski, *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, **37** (1960) 881. [*Soviet Phys. JETP* **10** (1960) 628]
- [3] D. N. Astrov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, **38** (1960) 984 [*Soviet Phys. JETP* **11** (1960) 708].
- [4] M. Martinez-Ripoll, S. Carrera-Martinez, and S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27** (1971) 677.
- [5] M. Boehm *et al.*, *Physica B* **318** (2002) 277.
- [6] M. Boehm *et al.*, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 024405.
- [7] M. Saito, K. Taniguchi, and T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 013705.
- [8] M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi, and T. Arima, *Nature Mat.* **8** (2009) 634.