

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800167

研究課題名(和文)単分域化したボラサイト化合物における光学的電気磁気効果

研究課題名(英文)Optical magnetoelectric effect in ferroelectric ferromagnet boracite

研究代表者

阿部 伸行 (ABE, NOBUYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：70582005

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では強磁性強誘電体であるボラサイト化合物を対象として、方向二色性を調べた。この中で特にCo<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Iでは磁化の磁場履歴に対応した光吸収変化を観測した。単結晶化に成功した他の物質についても、遷移金属イオンのd-d遷移に対応した光吸収において方向二色性が現れることがわかった。本研究で目的とした外場を用いた単分域化は達成されていないものの、イメージングの手法を用いることによって分域がそろった領域における方向二色性の評価を行うことができるようになった。今後は本研究で構築した測定系および得られた知見をもとに光学的電気磁気効果の研究を推進していく。

研究成果の概要(英文)：Directional dichroism in a well-known magnetoelectric multiferroic boracite has been investigated. In the ferroelectric and weak ferromagnetic phase, we have found that the optical absorption of intra d-d transitions exhibits a fairly large directional dichroism, which shows up as a change in absorption by the application of a magnetic field. Especially, in the case of Co<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I, magnetic-field dependence of the optical absorption shows a hysteresis like the magnetization curve, which indicates that the change in optical absorption should originate from the rotation of the magnetic moments of Co<sup>2+</sup>.

研究分野：物質科学

キーワード：マルチフェロイクス 電気磁気効果 ドメイン

### 1. 研究開始当初の背景

磁性と強誘電性が共存する強磁性強誘電体では、物質の磁化と電気分極が互いに相関を持ち、磁場による電気分極の操作あるいは電場による磁化の操作が可能となる。この現象は電気磁気効果と呼ばれ1960年代から研究が行われている。しかし、実際に強磁性強誘電体となる物質は限られており、近年活発に研究が行われたマルチフェロイクスにおいてもその多くは反強磁性体であった。本研究で対象としたボラサイト化合物M3B7O13X(M=3d遷移金属 および X=Cl, Br, I)は強誘電体かつ傾角反強磁性による磁化を持つことから強磁性強誘電体として1960年代から外場に対して一次の電気磁気効果についての研究が行われてきた。

電気磁気効果は静電場や静磁場だけではなく、電磁波の振動電場や振動磁場に対しても現れる。この効果は光学的電気磁気効果と呼ばれ、光の入射方向の反転によって光吸収が変化する方向二色性や、屈折率が変化する方向複屈折が現れる。近年の研究によりマイクロ波から X 線までの幅広い周波数帯において生じることが報告されている。特に THz 領域においては磁気励起に伴う巨大な方向二色性が現れることが報告されている。一方で可視光～近赤外光の周波数領域では、GaFeO<sub>3</sub>における方向二色性は光吸収に対し0.3%程度と小さいが、CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>においては最大で100%と特に大きな応答を示すことが報告されている。この周波数領域は遷移金属イオンの d-d 遷移に対応していることから、巨大な方向二色性を発現させるための方針として、遷移金属イオンが CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるCuサイトと同じサイトシンメトリーを持つ物質を探索するという方針が考えられる。この候補物質としてボラサイト化合物が挙げられる。

### 2. 研究の目的

本研究ではボラサイト化合物M3B7O13X(M=3d遷移金属 および X=Cl, Br, I)を対象として、(1)単分域化した強誘電強磁性相における光学的電気磁気効果の観測と、(2)元素置換による光学的電気磁気効果の系統的測定との2つの研究を行うことで、近赤外光～可視光領域の光学的電気磁気効果の巨大化を目指した。また、ボラサイト化合物は遷移金属イオンとハロゲンイオンが置換可能であるため、元素置換による系統的な物性測定も可能であり、系統的に調べることによって光学的電気磁気効果の巨大化への指針を得ることを目指した。

### 3. 研究の方法

まず光学測定に必要な単結晶試料を育成し、磁化や電気分極などの基礎物性を調べた。結晶学的ドメインについては偏光顕微鏡および光学測定によって観測した。結晶学的ドメインおよび強誘電ドメインの制御には電

場印加および作成した治具による一軸応力によって制御を試みた。

### 4. 研究成果

結晶育成には密閉した石英管内での化学気相輸送法を用いた。今回用いた方法では原料試薬が含んでいる水分も利用して結晶成長する機構が報告されているが、水分が多すぎると石英管が爆発するため、合成が難しい。今回物性測定が行える大きさで育成できた試料はCo-I、Ni-I、Cr-Cl、Cu-Clの4種類であった。

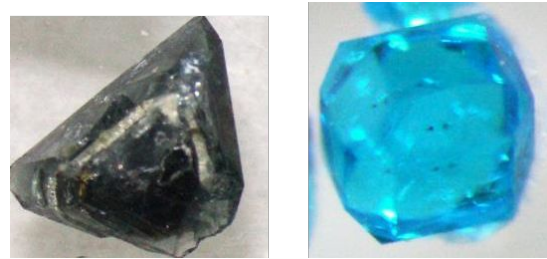


図1 単結晶試料 (左) Cu-Cl (右) Cr-Cl

作成した試料について磁化測定を行った結果、Co-IおよびNi-Iについては報告されているように弱強磁性転移が観測された。Cu-Clも上述の2つの試料よりは小さいが弱強磁性に伴う磁化を持っていることがわかった。一方でCr-Clは低温で反強磁性転移が観測され自発磁化を持たない反強磁性体であった。このため光学測定はCr-Cl以外の試料について行うこととした。

ドメイン制御方法として電場及び一軸圧力の2通りの方法を試した。まず電場のみで制御可能か調べるため、Co-Iを対象として電場印加下での冷却を行い、複屈折を用いた結晶学的ドメイン観察を行った。しかし、電場印加前後での結晶学的ドメインに顕著な変化は見られなかった。このことは測定に用いた試料が薄片であること、測定のために固定した光学ガラスと膨張係数が異なり試料に対して応力が働いていること、電圧が足りないこと、などが原因として考えられた。このためまず室温以上の100℃付近で構造相転移するCu-Clを対象として応力による効果を調べることとした。測定系としては偏光顕微鏡の上にアルミの金属加工によって作成した一軸応力印加治具を設置し、温度計とヒーターを取り付けることで温度制御も行えるようにした。また試料温度は放射温度計によってモニターした。この測定系を用いることで構造相転移および応力印加によるドメイン構造の変化を観測することができた。光学測定を行うために薄片試料に成形していたため、応力印加中に試料が割れてしまい、現状では単ドメイン化に成功していないが、[110]方向への応力印加によりc軸の向きをそろえることができると考えられる。

Co-I、Ni-I、Cu-Clの試料については光吸収スペクトルを測定し、近赤外から可視光領域にそれぞれの遷移金属イオンの d-d 遷移に対

応した吸収があることがわかった。これらの吸収を正確に測定するためには試料の厚さを  $10\ \mu\text{m}$  程度まで薄くする必要があった。Co-I および Ni-I については磁場の反転のみでも方向二色性が生じた。この原因を調べるため Co-I を対象として方向二色性が大きな周波数において CCD カメラを用いたイメージングをおこなった。この結果いくつかの結晶学的ドメインに分かれているものの、7 割程度は単ドメイン化していた。この領域について光の偏光を  $[110]$  および  $[001]$  の二通りの場合で方向二色性を評価したところ、磁場の反転に伴う光吸収の増減が  $[001]$  偏光の場合と  $[110]$  偏光の場合で反転することがわかった。これは電気磁気テンソルの成分の符号が反転していることを示している。今後は Ni-I および Cu-Cl についても同様の測定を行い、光の周波数領域における電気磁気テンソルの評価を行っていく予定である。

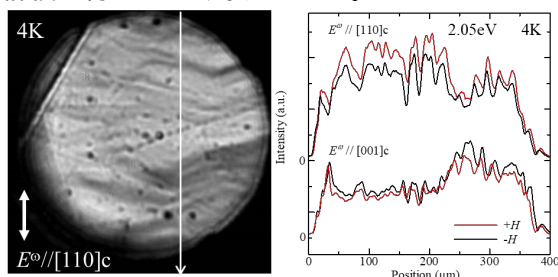


図 2 (左) 複屈折を用いたドメイン構造評価 (右) 偏光方向に依存した方向二色性

本研究を推進するためにいくつかの装置開発を行った。まず強磁場下で方向二色性を観測するために、超伝導マグネット付属のヘリウムフロー冷凍機に光ファイバーを通し、光学測定系を構築した。この測定系を使用することで 9 テスラまでの磁場印加下での光学測定が可能となり、ボラサイト化合物の弱強磁性相における磁化の磁場履歴曲線に対応する光吸収変化を測定できるようになった。また、本研究で構築した偏光顕微鏡下での一軸応力印加測定系は室温以上で構造相転移するような物質のドメイン観察およびドメイン制御に有用であり、実際に観測に使用している。本研究と並行して、 $\text{CuB}_2\text{O}_4$  などの磁性誘電体に光学的電気磁気効果の研究も行った。特にパルス強磁場の利用による方向二色性の巨大化、発光における非対称性、磁場誘起相転移による磁気クロミズムなど、磁性強誘電体を含めたマルチフェロイクスにおける光学応答の可能性を広げることができたと考えられる。本研究によって作成した装置や得られた知見をもとにして、電気磁気光学応答の研究を推進していく。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

S. Toyoda, N. Abe, T. Arima

‘Gigantic directional asymmetry of luminescence in multiferroic  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ’

Physical Review B, 査読有, 93 巻, 2016, 201109(R)

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.201109>

N. D. Khanh, N. Abe, H. Sagayama, A. Nakao, T. Hanashima, R. Kiyonagi, Y. Tokunaga, and T. Arima

‘Magnetoelectric coupling in the honeycomb antiferromagnet  $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ’

Physical Review B, 査読有, 93 巻, 2016, 075117

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075117>

S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima

‘One-Way Transparency of Light in Multiferroic  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ’

Physical Review Letters, 査読有, 115 巻, 2015, 267207

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.267207>

K. Matsuura, H. Sagayama, Y. Nii, N. D. Khanh, N. Abe, and T. Arima

‘X-ray magnetic circular dichroism study of an orbital ordered state in the spinel-type vanadium oxide  $\text{AV}_2\text{O}_4$  ( $A=\text{Mn, Fe}$ )’

Physical Review B, 査読有, 92 巻, 2015, 035133

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.035133>

Yuto Kinoshita, Noriaki Kida, Masato Sotome, Ryotaro Takeda, Nobuyuki Abe, Mitsuru Saito, Taka-hisa Arima, Hiroshi Okamoto

‘Visualization of ferroelectric domains in boracite using emission of terahertz radiation’

Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53 巻, 09PD08

<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.09PD08>

Nobuo Ishizawa, Toru Asaka, Tatsunari Kudo, Koichiro Fukuda, Akira Yasuhara, Nobuyuki Abe, Taka-hisa Arima

‘Structural Evolution of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta = 7/18$ ) at Elevated Temperatures’

Chemistry of Materials, 査読有り, 26 巻, 2014, 6503–6517

DOI: [10.1021/cm503132e](https://doi.org/10.1021/cm503132e)

S. Toyoda, N. Abe, T. Arima, and S. Kimura

‘Large magnetochromism in multiferroic  $\text{MnWO}_4$ ’

Physical Review B, 査読有, 91 巻, 2015, 054417

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054417>

[学会発表](計 11 件)

#### 阿部伸行

‘強磁場による電気磁気光学効果の巨大化’、  
東京大学物性研究所短期研究会「強磁場子ラ  
ボラトリー、国際協力と強磁場科学の将来」  
2016年6月23日、東京大学物性研究所

藤間友理、阿部伸行、徳永祐介、有馬孝尚、  
‘反転対称性の破れた GaV4Se8 の磁気相図’、  
日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月  
19 日～22 日、東北学院大学

豊田新悟、阿部伸行、有馬孝尚、  
‘CuB2O4 における発光の方向二色性’、日本  
物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日  
～22 日、東北学院大学

根津正謙、阿部伸行、松田康弘、木村尚次  
郎、田口康二郎、十倉好紀、徳永祐介、有馬  
孝尚  
‘強磁場下におけるカイラル磁性体  
CoTeMoO6 の磁気カイラル二色性’、日本物  
理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日～  
22 日、東北学院大学

阿部伸行、Yumeng Zhang、前島夏奈、Nguyen  
Duy Khanh、徳永祐介、有馬孝尚、  
‘Mn4Nb2O9 における電気磁気効果’、日本物  
理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日～  
22 日、東北学院大学

鷲見浩樹、阿部伸行、賀川史敬、徳永祐介、  
有馬孝尚、  
‘マルチフェロイック物質六方晶(Lu0.5Sc0.5)  
FeO3 の単結晶育成と強誘電ドメイン観測’、  
日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月  
19 日～22 日、東北学院大学

阿部伸行、塩澤俊介、鷲見浩樹、中尾朗子、  
大原高志、佐賀山基、徳永祐介、有馬孝尚、  
‘キラル磁性体 Ba3Fe2O5Cl2 の磁気構造と電  
気磁気効果’、日本物理学会 2015 年秋季大会、  
2015 年 9 月 16 日～19 日、関西大学

N. D. Khanh, N. Abe, N. Netsu, S. Kimura, Y.  
Tokunaga, T. Arimam,  
‘Magnetoelectric response in zig-zag  
antiferromagnetic spin chain MnNb2O6’, 日本  
物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日  
～19 日、関西大学

N. Abe, S. Shiozawa, N. Netsu, N. D. Khanh,  
K. Matsuura, H. Sagayama, A. Nakao, Y.  
Tokunaga, T. Arima,  
‘Weakferromagnetic transition induced by  
structure phase transition in chiral anti-  
ferromagnet Ba3Fe2O5Cl2’, “20th International  
Conference on Magnetism, 2015 年 7 月 5 日～7  
月 10 日、スペイン パルセロナ

N. Abe, N. Watanabe, S. Toyoda, T. Arima, N.

D. Khanh, M. Saito, S. Kimura,  
‘Directional dichroism in Co3B7O13I’, APS  
March Meeting 2015, 2015 年 3 月 2 日～3 月 6  
日、アメリカ合衆国、サンアントニオ

#### Nobuyuki Abe.

‘Directional dichroism in Co3B7O13I’,  
Multiferroic & Magnetoelectric materials,  
Gordon Research Conference, 2014 年 8 月 10 日  
～2014 年 8 月 15 日、アメリカ合衆国、  
University of New England

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

阿部 伸行 (ABE, Nobuyuki)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
助教  
研究者番号：70582005

##### (4)研究協力者

豊田 新悟 (TOYODA, Shingo)  
グエン ドゥイ カーン(Nguyen Duy Khanh)