

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05154

研究課題名(和文) 螺旋磁性強誘電体におけるエレクトロマグノンの微視的解明

研究課題名(英文) Microscopic mechanism of electromagnetic excitations in multiferroics

研究代表者

佐賀山 基 (Sagayama, Hajime)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：90436171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は螺旋磁性強誘電体におけるスピン秩序と強誘電性の相関を微視的に解明し、エレクトロマグノンと呼ばれる電気磁気素励起の描像を得ることを目的としている。代表的な螺旋磁性強誘電体であるTbMnO<sub>3</sub>の非弾性中性子散乱実験を行い、その磁気励起が基本的にはスピン波励起として理解できることを示し、さらに、スピン波描像では再現できない励起が存在することを明らかにした。また、TbMnO<sub>3</sub>と同じペロブスカイト構造を有する磁性反強誘電体であるYFeO<sub>3</sub>に着目し、研究を行った。円偏光X線回折実験を行い、Feスピンと格子との結合を直接的に観測した。

研究成果の概要(英文)：The object of this project is clarifying microscopic mechanism of the cross-correlation properties and understanding dynamical magnetoelectric phenomena in multiferroic materials. First, in order to understand the electromagnetic excitations observed around  $E \sim 2.5$  meV in representative spin-spiral multiferroic material TbMnO<sub>3</sub>, we have performed inelastic neutron scattering experiments. We found parabolic magnetic excitations around  $(1 -1 0)$  which is one of the crystallographic gamma point, although theoretical studies previously predicted that non-dispersive excitations in the  $L = 0$  plane. Energy gap at the gamma is estimated to be 2.5 meV, which is close to that of the electromagnetic excitations.

To obtain fine-understanding of the electromagnetic interaction in multiferroic materials, we have performed circularly polarized x-ray diffraction experiment on single crystal sample of YFeO<sub>3</sub>. We have succeeded in observing direct coupling of the antiferroelectricity and ferromagnetism.

研究分野：強相関、磁性

キーワード：電気磁気効果 交差相関 スピン格子相互作用 スピン軌道相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

磁性と強誘電性が強い相関をもちつつ共存するマルチフェロイック(MF)物質は、2003年に $R\text{MnO}_3$  ( $R$ :希土類イオン)において「磁場による電気分極回転」が発見されて以来、多自由度交差相関物性の舞台として精力的に研究されている。磁性と強誘電性の微視的な結合メカニズムは単純化されたクラスター模型を用いて理論的に考察されている。しかし、実際の系にそのまま適用するのは難しく、定性的な理解に留まっている。デバイスへの応用を目指すためには感度、動作温度について大幅な改善が必要であり、その指針を得るために実際の系について精緻に動作機構の理解することが必要不可欠である。

磁性と誘電性の結合は準静的な過程のみならず、動的特性においても現れる。磁気と電気が強く結合した揺らぎはエレクトロマグノンと呼ばれ、新しい素励起としての可能性を秘めている。エレクトロマグノンはデバイスへの応用を考える際にも重要な概念であり、積極的に利用することで高速の巨大電気磁気応答が可能になる。また、波数 $\mathbf{q}=0$ の誘電揺らぎ $\epsilon_{\omega}$ と磁性揺らぎ $\chi_{\omega}$ とが結合するエレクトロマグノンでは、ともに光の電場成分と磁場成分とに作用することから、非相反効果などの新しい磁気光学応答を生じさせ得る。その微視的な機構についてはスピン軌道相互作用を介した強い磁気格子結合が起源として示唆されていたものの、実験的な証拠は得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は物質中の磁性と誘電性の結合について理解を深め、MF物質の動的な電気磁気特性を微視的に理解することである。そこで、サイクロイド型MFの典型例である $R\text{MnO}_3$ に着目し、電気磁気結合の発現機構を微視的に明らかにすること、また、光の非相反効果が観測されているエレクトロマグノンに注目し、その発現メカニズムを明らかにすることを目指した。特にTHz分光測定によって観測された2.5meV帯のエレクトロマグノンについて、磁性のセクターから直接的にアプローチするために、磁気的な揺らぎを直接的に調べた。さらに、同じくペロプスカイト型遷移金属酸化物である $\text{YFeO}_3$ について、反強誘電性と強磁性が結合する系として着目し、その結合機構を調べることとした。

### 3. 研究の方法

(1) $\text{TbMnO}_3$ の磁気強誘電相において非弾性中性子散乱実験を行い、広範囲のエネルギー、逆空間における動的帯磁率を観測する。その結果から微視的な磁気相互作用を実験的に決定し、これを用いて動的な強誘電磁気揺らぎに関する微視的な描像を得る。

(2) $\text{YFeO}_3$ の円偏光X線回折実験を磁場下

で行う。磁気散乱は散乱体であるスピンの方向に依存して散乱X線の偏光方向や位相が変化するため、回折配置を適当に選ぶことでトムソン散乱と干渉させることができる。単一磁区の状態でトムソン散乱と磁気散乱の干渉効果を測定し、外部磁場によりスピン方向を反転させてその干渉効果の変化を調べる。得られた結果からスピン配列と格子変位の位相を決定する。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{TbMnO}_3$ のエレクトロマグノンの解明

$\text{TbMnO}_3$ は横滑り螺旋スピン配列が電気分極を誘起する磁性強誘電体の典型例である。 $T_c = 27\text{K}$ 以下で、 $bc$ 面内に回転し伝播ベクトル $\mathbf{q}_{\text{mag}} = (0\ q\ 1)$  ( $q \sim 0.27$ )を有するサイクロイド型スピン構造が $c$ 軸方向に電気分極を誘起する。この物質ではTHz吸収分光測定により、 $E \sim 2.5, 7.5, 17\text{meV}$ にエレクトロマグノンが存在することが報告されている。 $E \sim 7.5, 17\text{meV}$ のエレクトロマグノンはブリルアンゾーン境界近傍のスピン波励起、 $\text{Tb}$ の結晶場励起、にそれぞれ起因することが報告されているものの、 $E \sim$

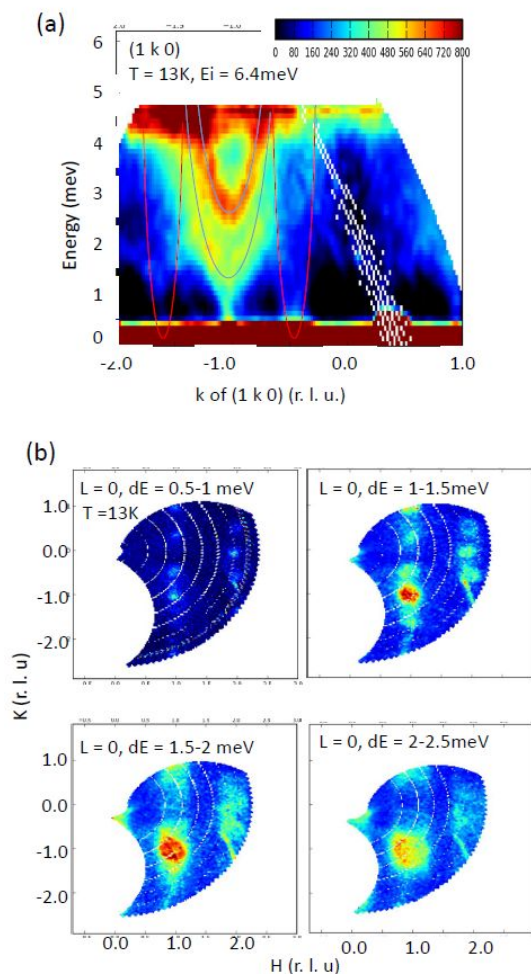


図1  $\text{TbMnO}_3$ の強誘電反強磁性相における非弾性中性子磁気散乱実験の結果

2.5meV についてはその発現機構はいまだ明らかになっていない。これまで、海外のグループにより磁氣的  $\Gamma$  点  $q_{\text{mag}}$  近傍において非弾性中性子散乱実験により磁気励起が観測され、その結果からエレクトロマグノン螺旋面の振動モードに対応するとの主張がなされた。しかし、その後の貴田らの詳細な THz 分光測定から、螺旋面回転とは異なる振動モードであることが明らかになった。そこで、 $L = 0$  のレイヤーに着目し、J-PARC, MLF, BL14 の冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS を用いた非弾性中性子散乱実験を行った。

図 1 は  $H=1, L=0$  で  $K$  方向の磁気散乱の分散関係と、トランスファーエネルギーが  $0.5\text{-}1, 1\text{-}1.5, 1.5\text{-}2, 2\text{-}2.5$  meV の散乱強度を  $HK0$  面でスライスした中性子散乱強度のカウンターマップである。ギャップを有した二つの円錐状の分散が  $(1\text{-}1\text{-}0)$  から立ち上がっていることがわかる。エネルギーが高い方の分散の下端が  $2.5\text{meV}$  であり、ちょうどエレクトロマグノンに対応している。温度変化を調べたところ、反強磁性常誘電相である  $30\text{K}$  においては形状がぼやけてギャップをはっきり確認することはできない。この変化についても THz 吸収の測定と対応している。スピン波モデルを使った計算で測定された分散関係を概ね再現することができ、この磁気構造の結晶学的ガンマのスピン波モードは、 $b$  方向の強磁性的な振動と antiphase の phason、であることが分かった。この磁気振動モードがエレクトロマグノンとしてどのように光で誘起されるのか、今後、検討を進めていく。

$(1\text{-}1\text{-}0)$  から立ち上がる磁気励起とは別に、 $(1\text{-}0.5\text{-}0), (1\text{-}1.5\text{-}0)$  から立ち上がる放物線様の分散関係をもつ励起が新たに観測された。反強磁性常誘電相では消失することから、強誘電性に関連した磁気励起であることが期待されるが、単純な Mn スピンのスピン波解析では再現できず、Tb の磁気モーメントの寄与も考える必要がある。

## (2) 円偏光線を用いた反強誘電性と強磁性の結合状態の観測

横滑り螺旋磁性体ではスピンと局所的な強誘電分極が Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用の逆効果で結合していると理解解釈されている。二つの遷移金属イオンとその中間にある配位子から構成される単純なクラスターモデルにおいて、非平行な二つのスピンのスピン軌道相互作用を通じて電子の空間分布に偏りを生じさせて強誘電極を発現することが理論的に示された。さらにスピン配列の対称性を考慮することで実際の系の振舞いを定性的に説明することに成功している。しかし、スピン軌道相互作用が極端に大きい、原子変位を無視している、等、現実性に欠けることが指摘されており、最も代表的な例である  $\text{TbMnO}_3$  や  $\text{MnWO}_4$  におい

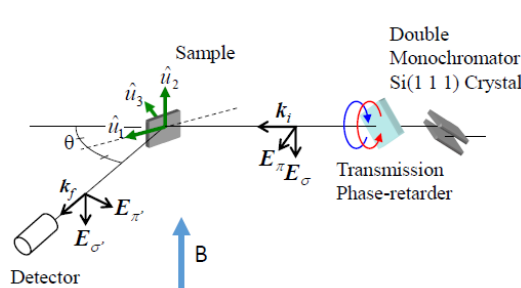


図 2 ダイヤモンド位相子を用いた円偏光 X 線回折実験の概念図

てさえ、局所的な電気分極モーメントとスピンカイラリティとの方向関係を再現できていない。期待される原子変位は pm 程度であり、X 線回折等で実験的に決定することは難しい。そこで、反強磁性原子変位を有し、DM 相互作用を介して格子系とスピンが結合した結果として強磁性を発現する斜方晶ペロブスカイト型フェライトについて、円偏光 X 線回折を行い、その方向関係を決定することを目指した。

DM 相互作用のハミルトニアンは  $E_{\text{DM}} = \mathbf{D}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  と定式化され、 $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  は隣り合うスピン、 $\mathbf{D}$  は  $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  の間に空間反転心がないことに起因するベクトル、である。格子がジグザグ鎖状に歪む、すなわち反強誘電的に変調している場合、交替的に並ぶスピンは DM 相互作用により傾き、強磁性成分を生じる。 $\text{YFeO}_3$  は  $\text{GdFeO}_3$  型に歪むペロブスカイト構造を有し G 型反強磁性的にスピンの整列するので、このような状況が実現している。 $\text{FeO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に交替的に傾いているので、 $\mathbf{D}$  ベクトルの符号も交替的に並んでいる。DM 相互作用は  $\text{Fe}$  のスピンを傾け、結果的に  $b$  方向の A 型反強磁性と  $c$  方向の強磁性を発現させる。格子とスピンの位相関係は二つの可能性があり、それは  $\mathbf{D}$  ベクトルの符号の正負に対応する。

Blume と Gibbs により与えられた非共鳴 X 線散乱の散乱断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &\propto F(\mathbf{K})^2(1 + \cos 2\theta)^2 \\ &+ 4 \frac{\hbar\omega}{mc^2} F(\mathbf{K})^2 S_1(\mathbf{K}) \cos\theta \sin^2\theta (1 + \cos 2\theta) \\ &+ \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2 S_1^2(\mathbf{K}) \cos^2\theta \sin^4\theta (1 + \cos 2\theta)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $F(\mathbf{K})$  と  $S(\mathbf{K})$  は電荷散乱とスピン散乱の構造因子である。第一項と第二項はそれぞれの散乱に独立に起因する項であり、第二項は干渉項である。入射 X 線の偏光状態が円偏光の場合、第二項は生き残り、スピンが反転する、あるいは円偏光の方向が逆転するとその符号が反転する。

円偏光 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-3A で行った。実験配置を図 2 に示す。ダイヤモンド位相子を用いて入射 X 線の偏光状態を直線偏光が

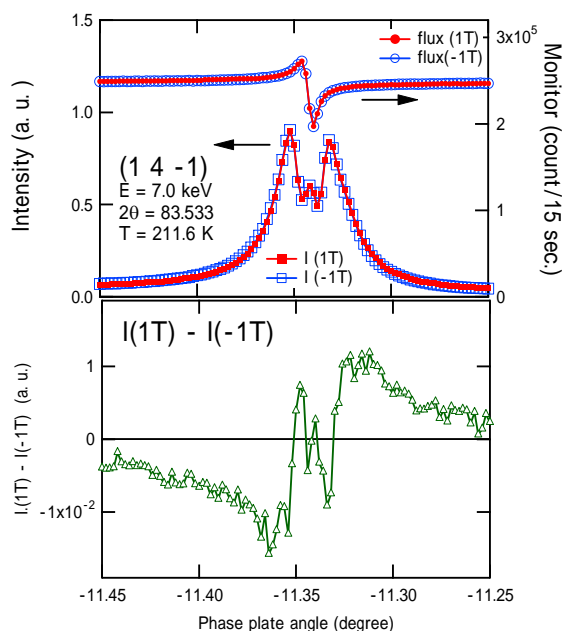


図 3 YFeO<sub>3</sub>の(1 4 -1)反射におけるダイヤモンド位相子角度に対する依存性。磁場 +1T と -T の場合 (上図) と、その差分 (下図)

ら左右円偏光に変更させた。210K で 1T、もしくは -1T の磁場を印加しつつ (1 4 -1) 反射の強度を観測した。図 3 に結果を示す。横軸はダイヤモンド位相子の (222) 反射の Bragg 条件からの差である。磁場の向きによって明確に差が生じている。偏光状態がちょうど完全な円偏光になるときにその差が最大になり、正負は円偏光の回転方向に対応して反転している。すなわち、磁場反転により G 型反強磁性スピンの方向が反転していることを意味する。この結果から、FeO<sub>6</sub> 八面体の交替的な傾きと D ベクトルの方向関係を実験的に求めることができた。D ベクトルは遷移金属イオン間の基底状態、励起状態の交換積分の非対称性に起因する。本研究で得られた結果と理論計算の比較を行うことで、これらの実際の状況に関して情報を引き出すことが可能になる。

##### 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 4 件)

Physical properties and crystal structure analysis of double-perovskite NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by using single crystals  
S. Yamada, H. Sagayama, K. Higuchi, T. Sasaki, K. Sugimoto, and T. Arima, Phys.

Rev. B **95**, 035101 (2017).

Spin-Orbital Correlated Dynamics in the Spinel-Type Vanadium Oxide MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Keisuke Matsuura, Hajime Sagayama, Amane Uehara, Yoichi Nii, Ryoichi Kajimoto, Kazuya Kamazawa, Kazuhiko Ikeuchi, Sungdae Ji, Nobuyuki Abe, and Taka-hisa Arima, Phys. Rev. Lett. **119**, 017201 (2017).

Magnetoelectric coupling in the honeycomb antiferromagnet Co<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

N. D. Khanh, N. Abe, H. Sagayama, A. Nakao, T. Hanashima, R. Kiyonagi, Y. Tokunaga, and T. Arima, Phys. Rev. B **93**, 075117 (2016).

X-ray magnetic circular dichroism study of an orbital ordered state in the spinel-type vanadium oxide AV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Mn, Fe)

K. Matsuura, H. Sagayama, Y. Nii, N. D. Khanh, N. Abe, and T. Arima, Phys. Rev. B **92**, 035133 (2015).

〔学会発表〕(計 3 件)

円偏光 X 線を用いた YFeO<sub>3</sub> における DM ベクトルの符号決定

徳村謙祐, 佐賀山基, 松浦慧介, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚 2017 年日本物理学会秋季大会 2017 年

円偏光 X 線を用いた YFeO<sub>3</sub> における DM ベクトルの符号決定

徳村謙祐, 佐賀山基, 松浦慧介, 阿部伸行, 徳永祐介, 有馬孝尚, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2018 年

Ferroelectricity Driven by Charge  
and Orbital Ordering in the A-site  
Ordered Perovskite Manganite

Hajime Sagayama, BIT's 3rd World  
Congress of Smart Materials - 2017 (招  
待講演)(国際学会) 2017年03月17日～  
Bangkok (Thailand)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐賀山 基 (SAGAYAMA Hajime)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器  
研究機構, 物質構造科学研究所, 准教授

研究者番号 : 90436171