

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740237

研究課題名 (和文) マルチフェロイック磁性体のスピんキラリティを介した磁気光学応答制御

研究課題名 (英文) Control of the Magneto-optical effect by spin-chirality in multiferroic magnet

研究代表者

谷口 耕治 (TANIGUCHI KOUJI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・講師

研究者番号：30400427

研究成果の概要 (和文)：近年、空間反転対称性の破れたスピん系において、不斉磁気光学効果のような磁気光学応答が関心を集めている。本研究では、スピん配置により発生するキラリティに起因する不斉磁気光学効果を用いて、電気磁気ドメインの観測を試みた。その結果、空間反転対称性の破れた弱強磁性体の(Cu,Ni)B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>において、ドメインの可視化に成功した。またマルチフェロイック物質のMnWO<sub>4</sub>において、スピん状態に起因した吸収係数の違いを利用し、スピんキラリティを持たないドメインと、持つドメインの二相共存状態の可視化を行った。

研究成果の概要 (英文)：Recently, the magneto-optical effect, such as magneto-chiral effect in the spin systems without space-inversion symmetry, has been attracting much attention. In this study, we have tried to observe the magnetoelectric domain, in which the space-inversion symmetry is broken by the spin arrangement. We have succeeded to visualize the magnetoelectric domain in (Cu,Ni)B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which is the weak ferromagnet without space-inversion symmetry. We have also visualized the two-phase coexisting state, in which the domain with spin chirality and that with the collinear spin arrangement exist, through the difference of the optical absorption of each domain.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：マルチフェロイクス、光学的電気磁気効果、イメージング

## 1. 研究開始当初の背景

近年、一つの物質内で複数の秩序が共存しているマルチフェロイック物質への関心が高まっている。特に強誘電秩序と磁気秩序が強く結合した系では、電気分極の磁場に対する顕著な応答が報告され、そのメカニズムに関して、精力的な研究が行われてきた。これまでの研究からは、マルチフェロイック物質

の多くで、「らせん磁気構造」が強誘電性発現の原因であり、そのらせん磁気構造のキラリティと電気分極の方向の間に対応関係があることが明らかになっている。

ところで、「キラリティ」を有する磁性体が示す興味深い磁気光学効果として、不斉磁気光学効果が知られている。これは、キラルな磁性体における自然光学活性と磁気光学

活性の協奏効果であり、無偏光の光が物質に入射した際に、表からと裏からとで吸収量が異なる現象（方向二色性）等として観測される。この効果は、キラルな常磁性体で初めて観測されたが、これまで非常に小さな効果しか報告されてこなかった。これに対し、磁気秩序状態で磁気光学活性が大きくなるのを利用し、不斉磁気光学効果を増大させようという試みが、キラルな分子磁性体を中心にして盛んに行われてきている。特に、従来の1000倍にも及ぶ非常に大きな効果が  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  という物質において発見されたことを受け、この新しい磁気光学効果の研究は大きな進展を見せつつある。

## 2. 研究の目的

これまで、不斉磁気光学効果は磁気光学活性と自然光学活性の干渉で生じると考えられていたが、小さな応答しか期待されてこなかった。しかし最近の研究で、スピン配列と原子配列の組み合わせがキラリティを与える系において、CCDカメラで観測出来るレベルの巨大な不斉磁気光学応答が見付かっている。これは、不斉磁気光学効果を発現する為の「磁性」+「キラリティ」という2つのパラメータが独立に存在するのではなく、相関を持っている場合に、大きな効果として観測される可能性を示唆している。そこで本研究では、スピン配列自身が「キラリティ」を与える系に着目し、巨大な不斉磁気光学効果等を利用したドメイン構造の可視化を研究目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、スピン配列自身が「キラリティ」を与える系の磁気光学応答を利用して、ドメイン構造の観測を行う。研究対象としては、巨大な不斉磁気光学効果が報告されている  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  と、らせん磁性のキラリティが電気分極を発生することが知られているマルチフェロイック物質の  $\text{MnWO}_4$  をそれぞれ取り上げる。

### (1) $\text{CuB}_2\text{O}_4$ の磁気ドメインイメージング

#### ① 試料準備

研究対象物質の  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  の単結晶試料の育成を行った。単結晶試料の育成にはフラックス法を選択した。フラックス剤としては炭酸リチウムを使用した。得られた単結晶試料の写真を図1に示す。青味がかった透明の結晶が得られ、最大面がa面となっている。また、試料の磁気異方性を小さくして、ドメインを外部磁場で揃えることを可能にする為、Cuサイトの一部(5%)をNiで置換した単結晶試料を同様の方法により育成を行った。

得られた単結晶試料は背面ラウエ法によ

り結晶面を決定した後、クリスタルカッターを用いて測定する面(b面)の切り出しを行った。その後、試料を薄片に成形し、研磨を行い透過光の測定が出来る形状に加工した。



図1.  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  の単結晶試料

#### ② 測定方法

薄片状にした単結晶試料を冷凍機に取り付け、弱強磁性転移温度以下に冷却を行いながら透過光の測定を行った。この際、試料の磁気ドメインを揃える為に、b軸方向に磁場の印加を行った(図2)。光の入射はb軸に沿って行い、ファラデー配置での測定となっている。この場合、磁化がb軸方向へ完全に揃ったときに不斉磁気光学効果は最大となる。一方で、磁化がab面内でb軸から傾いているときには、不斉磁気光学効果と電気磁気光学効果が足し合わされた応答を示す。その為、ドメイン毎に透過光が異なってくる為、磁場下での磁気ドメイン変化を観測することが可能となる。透過光はCCDカメラを用いて検出し、磁気ドメインのイメージングを試みた。

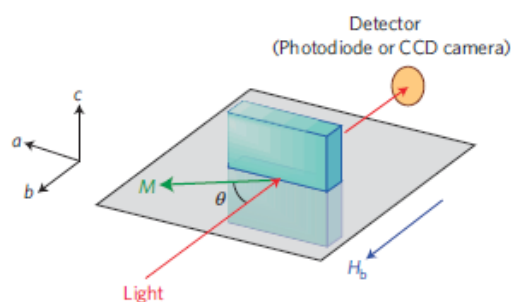


図2. 測定系の概念図

### (2) $\text{MnWO}_4$ の電気磁気ドメインイメージング

#### ① 試料準備

透過光測定を行う為、 $\text{MnWO}_4$  も単結晶試料の育成を行った。試料の合成手順は以下の通りである。第一段階として、 $\text{MnO}$  と  $\text{WO}_3$  から固相反応法により、多結晶試料を合成した。合成した多結晶試料を棒状に成形し、フローティングゾーン法によって単結晶試料を育成した。得られた単結晶試料を図3に示すが、赤味がかった透明色をしており、透過光測定が

可能であることが分かる。また、この単結晶試料は、へき開性を持っており、b面に平行な薄片が得られる。そこで背面ラウエ法により、b面内の結晶軸を決定した後、研磨を行って表面を鏡面状に仕上げ、透過光測定用に試料準備を行った。

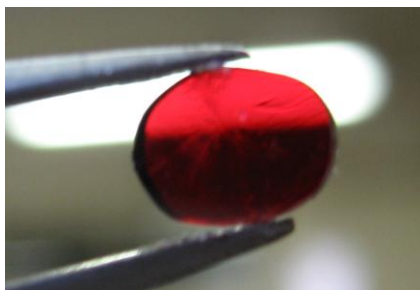


図3. MnWO4の単結晶試料

## ②測定方法

CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じく薄片状の試料を冷凍機に取り付け、ファラデー配置の磁場下において不斉磁気光学効果の測定を行った。イメージング測定にはCCDカメラを使用した。

## 4. 研究成果

### (1) CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁気ドメインイメージング

最初に、CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁気ドメイン観察を試みた。以前に報告されているように、大きな不斉磁気効果や電気磁気光学効果が観測された。しかし、ドメイン構造は観測することは出来なかった。この原因としては、光のスポットに対して、磁気ドメインの大きさが小さすぎることなどが考えられる。一方、5%のNi置換を行った(Cu, Ni)B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、図4に示すように、透過光強度の磁場依存性にヒステリシスが観測された。これはドメインの変化を反映した振る舞いである。

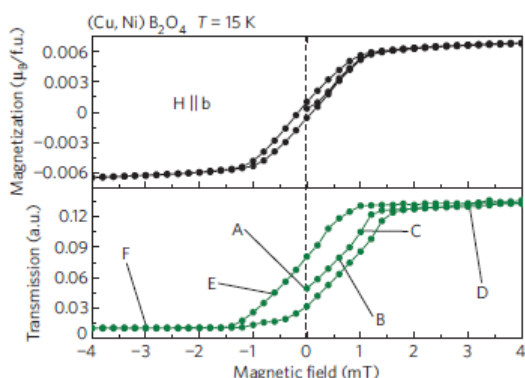


図4. 透過光強度の磁場依存性

このヒステリシスを見ると分かるように、磁気ドメイン内の磁化の方向が異なっていれば、透過光強度に違いが見られる。この結果

は、不斉磁気光学効果と電気磁気光学効果により生じるコントラストとして理解出来る。

この性質を用いてCCDカメラにより、透過光を検出し、イメージングを試みた。この結果を図5に示す。例として、ゼロ磁場のとき

(A)に着目すると、c軸に垂直な縞状のイメージが得られている。上記の透過光強度の磁場依存性を基に考えると、白黒の領域は、それぞれ逆方向を向いた磁化を持つ磁気ドメインとして解釈することが出来る。実際に印加磁場を強くしていくと、ドメインが一様に発達していく様子が確認出来る(A~D)。さらに磁場の符号を反転させると、ドメインの明暗も反転することが確認出来た。これは+3mTと-3mTとで磁化の向きが反転したことを反映している。

このように本研究では、不斉磁気光学効果等を利用して、磁気ドメインの可視化に成功した。

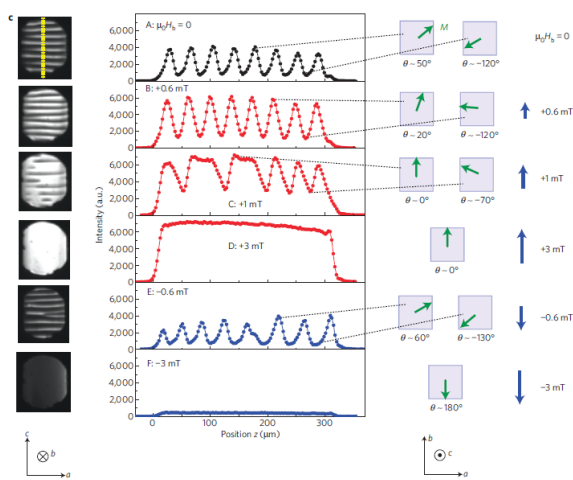


図5. 磁気ドメインのイメージング

### (2) MnWO<sub>4</sub>の電気磁気ドメインイメージング

まず研究の目的にあるように、スピンのキラリティを持つ、MnWO<sub>4</sub>のらせん磁性相において、不斉磁気光学効果の測定を試みた。しかし、有意な大きさの不斉磁気効果を観測することは出来なかった。対称性に基づいた考察からは、不斉磁気光学効果の発現は許容されている為、この系が示すシグナルが非常に小さく検出限界以下であったのではないかと推測される。

一方、不斉磁気光学効果の測定と同時に、各温度における透過スペクトル測定を行い、吸収係数スペクトルを求めたところ、図6に示すように、磁気秩序相ごとにスペクトルが変化することが観測された。MnWO<sub>4</sub>では、低温において3つの長周期磁気秩序相(AF1, AF2, AF3)の存在が知られている。図6には、常磁性相(15.4K)、AF3相(13.2K)、AF2相(8.5K)、AF1相(5.8K)のスペクトル

が示されている。

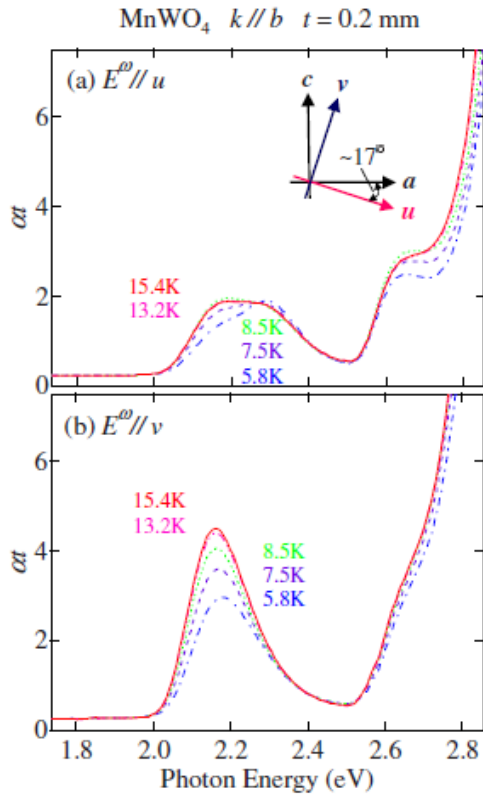


図6. 各温度での吸収係数スペクトル

このように、スペクトルが温度変化を示すことが分かった為、顕著な温度依存性が観測されている 2.0-2.4eV のピークに着目し、2.065eV に入射光のエネルギーを固定して、吸収係数の温度依存性を詳細に調べた。その結果を図7に示す。吸収係数の温度依存性には3つの異常が観測されており、これらは3つの長周期磁気秩序相への逐次相転移に対応付けることが出来る。

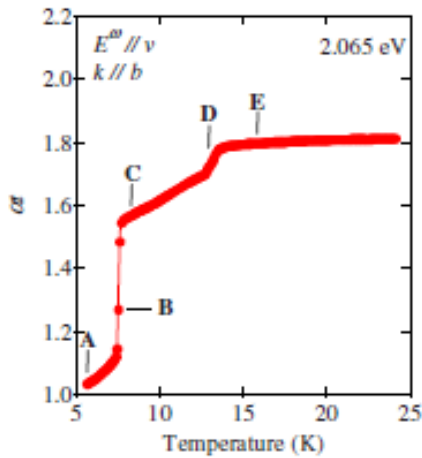


図7. 吸収係数の温度依存性

また、観測された吸収係数の温度依存性と

各磁気秩序相の磁気構造に基づいた考察から、2.0-2.4eV のピークは、 ${}^6A_1$  の基底状態から  ${}^4A_1$ ,  ${}^4B_1$  の励起状態へのスピン・軌道相互作用と電気双極子遷移からなる、スピン禁制遷移として同定することが出来る (図8)。

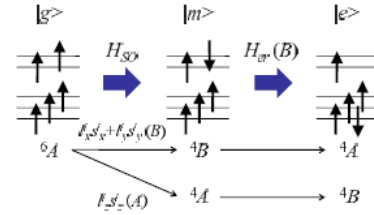


図8. 2.0~2.4eV の光学遷移の同定

ところで、低温側において現れるコリニアースピン構造をとる AF1 相と、らせん磁気構造をとる AF2 相間の相転移は一次相転移である。その為、この両相の間では二相共存状態が実現している可能性が考えられる。そこで、図7のBで表わされる7.5Kにおいて、透過光を CCD カメラで検出しイメージングを行った。その結果を図9に示す。これを見ると、縞状の明暗のコントラストが観測されている。図7から判断すると、AF2 相の方で吸収係数が大きい為、暗い領域が AF2 ドメイン、明るい領域が AF1 ドメインに対応付けられる。つまり、吸収係数の違いを利用することで、二相共存状態のイメージが得られたと言える。ちなみに、AF2 相はらせん磁気構造を持ち、なおかつ強誘電性を示す為、AF2 ドメインは電気磁気ドメインと呼ぶことが出来る。

まとめると、本研究では、スピンによるキラリティを持つ電気磁気ドメインを可視化することに成功した。

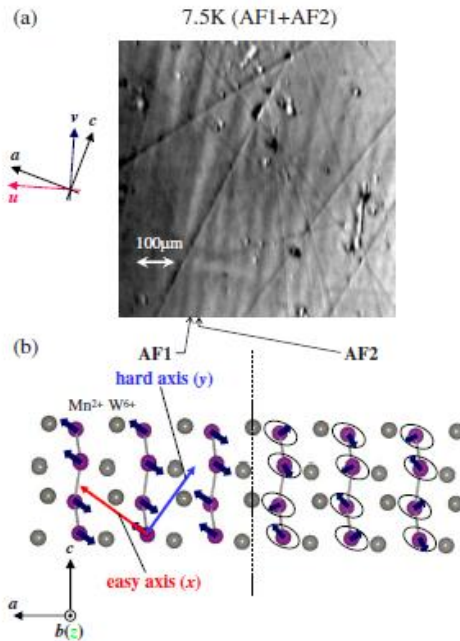


図9. 電気磁気ドメインの可視化

## 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5件)

- ①L. H. Hoang, N. T. M. Hien, W. S. Choi, Y. S. Lee, K. Taniguchi, T. Arima, S. Yoon, X. B. Chen, I.S. Yang, “Temperature-dependent Raman scattering study of multiferroic  $MnWO_4$ ”, Journal of Raman Spectroscopy, 41, 1005-1010, 2010, 査読有
- ②W. S. Choi, K. Taniguchi, S. J. Moon, S. S. A. Seo, T. Arima, H. Hoang, I.-S. Yang, T. W. Noh, Y. S. Lee “Electronic structure and anomalous band-edge absorption feature in multiferroic  $MnWO_4$  : An optical spectroscopic study”, Physical Review B, 81, 205111(1)-205111(7), 2010, 査読有
- ③H. Sagayama, N. Abe, K. Taniguchi, T. Arima, Y. Yamasaki, D. Okuyama, Y. Tokura, S. Sakai, T. Morita, T. Komesu, H. Ohsumi, M. Takata, “Observation of Spin Helicity Using Nonresonant Circularly Polarized X-ray Diffraction Analysis”, Journal of Physical Society of Japan, 79, 043711(1)-043711(4), 2010, 査読有
- ④K. Taniguchi, M. Saito, T. Arima, “Optical imaging of coexisting collinear and spiral spin phases in the magnetoelectric multiferroic  $MnWO_4$ ”, Physical Review B, 81, 064406(1)-064406(5), 2010, 査読有
- ⑤M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi, T. Arima, “Periodic rotation of magnetization in a non-centrosymmetric soft magnet induced by an electric field”, Nature Materials, 8, 634-638, 2009, 査読有

[学会発表] (計6件)

- ①谷口耕治, 齋藤充, 有馬孝尚, “マルチフェロイック物質  $MnWO_4$  の光学特性”、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本
- ②佐賀山基, 谷口耕治, 阿部伸行, 有馬孝尚, 山崎裕一, 奥山大輔, 十倉好紀, 酒井創一朗, 森田健史, 徳田哲久, 米須尚, 大隈寛幸, 高田昌樹, “非共鳴円偏光 X 線回折によるマルチフェロイック物質のスピнкаイラリティの観測”、

日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本

- ③H. Sagayama, N. Abe, K. Taniguchi, T. Arima, Y. Yamasaki, D. Okuyama, Y. Tokura, S. Sakai, T. Morita, T. Komesu, H. Ohsumi, M. Takata, “Observation of Spin Chirality using Circularly-Polarized Synchrotron Radiation X-rays”、Gordon Research conference X-Ray Science、2009 年 8 月 2 日、ウォータールービル (アメリカ合衆国)
- ④K. Taniguchi, N. Abe, H. Umetsu, T. Arima, “Control of the electric polarization flop direction by a canted magnetic field in a magnetoelectric multiferroic material  $MnWO_4$ ”、International Conference on Magnetism、2009 年 7 月 28 日、カールスルーエ (ドイツ)
- ⑤有馬孝尚, 阿部伸行, 谷口耕治, “磁性強誘電体  $MnWO_4$  のスピнкаイラリティ制御”、第 4 回トピカルミーティング「フラストレーションとカイラリティ」、2009 年 7 月 4 日、神戸
- ⑥佐賀山基, 谷口耕治, 阿部伸行, 有馬孝尚, 山崎裕一, 奥山大輔, 十倉好紀, 酒井創一朗, 森田健士, 米須尚, 大隈寛幸, 高田昌樹, “非共鳴円偏光 X 線回折によるスピнкаイラリティの観測”、第 4 回トピカルミーティング「フラストレーションとカイラリティ」、2009 年 7 月 3 日、神戸

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口 耕治 (TANIGUCHI KOUJI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・講師

研究者番号：30400427

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：