

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340073

研究課題名(和文)複合スピン秩序パラメータのダイナミクスによるエレクトロマグノン

研究課題名(英文)Electromagnon driven by dynamics of the complex spin order parameter

研究代表者

木村 尚次郎(Kimura, Shojiro)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20379316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、代表的な複合スピン秩序パラメータの一つであるベクトルスピンカイラリティーの揺らぎが、光電場によるスピン波励起-「エレクトロマグノン」-をフラストレート磁性体に引き起こすことを偏光を用いた強磁場ESR測定により実証した。更に、基底状態がスピンシングレット状態となるスピンギャップ系において、スピンカイラリティーが媒介する分極機構によってエレクトロマグノンが生じうることを示し、この考えに基づいて磁場誘起によって起こる磁気励起子のBose凝縮による強誘電を発見した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that a dynamic magneto-electric phenomenon called "electromagnon", for which magnon is excited by the electric component of light, can be driven by dynamics of the vector spin chirality in the frustrated magnet. Furthermore, we suggested that such a phenomenon also occurs in quantum spin gap systems due to the spin current mechanism, which brings about a electric polarization proportional to the vector spin chirality. According to this idea, we succeeded in observing ferroelectricity induced by Bose-Einstein condensation of magnon quasi-particles.

研究分野：強磁場物性

キーワード：エレクトロマグノン 電気磁気効果 フラストレート磁性体

1. 研究開始当初の背景

現在マルチフェロイック物質等で精力的に研究されている電気磁気効果の重要な点は、共役でないため通常は小さな値しかとり得ない磁場に対する電気分極あるいは、電場に対するスピンの特異な巨大(交差)応答が起り得ることである。なかでも特に興味深い現象が、スピンと電気分極の結合を通じて、磁性体の基本的素励起であるスピン波を光の振動電場により励起するエレクトロマグノンと呼ばれる現象である。この現象は電子スピンの集団運動をテラヘルツ領域の光電場で駆動する顕著な動的交差応答現象である。このため、電気磁気効果に関する物理の先進的課題であるスピンと電荷自由度のダイナミカルな相関を探求する上で格好の対象となるのと同時に、スピンの高速制御を実現する新手法としても興味深く、その特性の評価と励起機構の解明が極めて重要視されている。しかし、その理解が確立していたのはペロフスカイト型マンガ氧化物に関するのみに限られており、詳細は未解明であった。

2. 研究の目的

本研究では複数のスピンが特有の配置をするときに現れる「複合スピン秩序パラメータ」のダイナミクスによって、フラストレート磁性体にエレクトロマグノンが励起されることを提案し、これを実験的に見いだして精査することを目指した。この複合スピン秩序パラメータは、エキゾチックな物性をフラストレート系に発現させる核となる物理量である。その典型例として、スピン構造が「右手系」か「左手系」かを表すスピカイラリティーは、新奇普遍クラスの相転移やスピン液体の異常ホール効果等を誘発し重大な関心が寄せられてきた。また、スピンがドーナツ状に並ぶことで生じる特殊な複合秩序パラメータであるトロイダルモーメントは、空間・時間反転対称性を同時に破るため、新種の秩序を実現する物理量として注目されるとともに電気磁気効果との深い関連が議論されており、その豊富な物理の開拓が待望されている。我々は、フラストレート磁性体には有限の複合秩序パラメータの動的な振動を生じる特有のスピン波モードが存在し、これがスピン軌道相互作用を介して電気分極の揺らぎを発生させエレクトロマグノン励起を誘起することを提案した。本研究ではこの複合秩序パラメータの動的揺らぎによるエレクトロマグノンを実証することを目的とした。

3. 研究の方法

本課題の遂行のため、ミリ波光源と超伝導

磁石を組み合わせた高周波強磁場 ESR 装置を立ち上げ、この装置にワイヤグリッド偏光子を組み込んで直線偏光を測定試料に照射し ESR 信号の偏光依存性を測定出来る様にした。また、直線偏光を円偏光に変換する直線-円偏光変換器を内蔵し ESR 信号の円二色性を観測可能な装置を開発した。これらの装置を用いてフラストレート磁性体及びスピギャップ系の ESR 信号の選択則を明らかにし、複合スピン秩序パラメータの揺らぎによるエレクトロマグノンの発生の実証を行った。

4. 研究成果

(1) CuFeO₂ のエレクトロマグノン

三角格子反強磁性体 CuFeO₂ は、低磁場の反強磁性相と、磁場誘起相転移に伴って逐次的にあらわれる 1/5 及び 1/3 プラトー相において、通常の磁気双極子遷移では起こらない禁制なマグノン励起が ESR 測定から観測されていた。注目すべき点は、これらの禁制モードが励起される際、スピンの歳差運動によって動的なベクトルスピカイラリティーが発生することである。すなわち、スピンの歳差運動する際に平衡方向から傾くとき、ベクトルスピカイラリティーが生じ、これが歳差運動とともに振動する。ベクトルスピカイラリティーの発生は系の空間反転対称性を破るため、これに引きずられて動的な電気分極が発生する。この分極が光の電場成分と結合すればエレクトロマグノン励起が起こるだろう。本研究では過去のテラヘルツ時間領域分光測定から観測された反強磁性相のエレクトロマグノンに加え、偏光 ESR 実験により、13T 以上の磁場領域に現れる 1/5 プラトー相における禁制モードも光の電場成分によって励起されることを明らかにし、エレクトロマグノンの発生が CuFeO₂ の collinear な磁気相に共通する特徴であることを示した。図 1 は、162GHz の電磁波を用い Voigt 配置で行った偏光 ESR 測定の結果であ

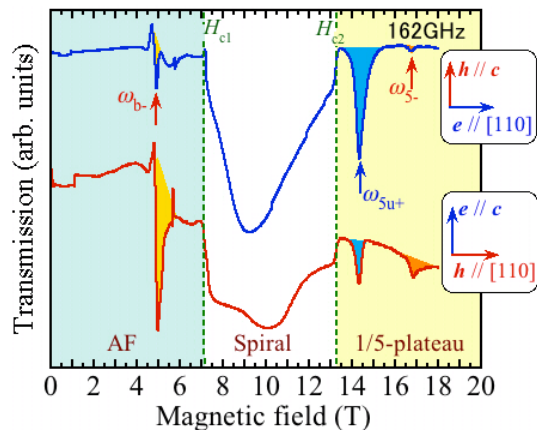


図 1. CuFeO₂ の偏光 ESR スペクトル

る。禁制遷移 ω_{5u^+} が $[1\ 1\ 0]$ 方向の振動電場と強く結合する振る舞いが明瞭に観測されている。三角格子上でスピンの collinear な磁気構造をとると、幾何学的な条件により平行に並んだスピンの周辺環境の違いのため互いに別々の副格子に区別される特殊な状況が生じ、スピンの互いに位相を 180° ずらして歳差運動するモードが波数 $k = 0$ に現れる。このようなモードは、歳差運動によるスピンの振動成分を互いにキャンセルし合うため、電磁波の振動磁場とは結合出来ないが、スピンカイラリティーを発生する。これが、 CuFeO_2 の collinear な磁気相に共通してエレクトロマグノンが観測される原因と考えられる。更に、円偏光を用いた測定を行い $1/5$ プラトー相のエレクトロマグノンが、通常の ESR 信号で観測される円二色性を示さない特徴的な振る舞いをする事が明らかになった。これは、マグノン励起によるスピン歳差運動に伴って直線的な電気分極の振動が生じていることを示唆する。我々のスピン波計算によると、禁制モードの励起によって歳差運動が生じてスピンの結晶の $[1\ -1\ 0]$ 方向に傾いた瞬間に、 $[1\ 1\ 0]$ 方向に進行方向をもつ螺旋型のスピントクスチャーが形成される。この状態からスピン歳差運動の位相が 180° 回転すると、螺旋スピントクスチャーが右巻きから左巻きに転換される。これが $[1\ 1\ 0]$ 方向に直線的に振動する電気分極を発生させて光電場と結合することが、円二色性のみられない原因になっていると結論した。実際、偏光実験により、エレクトロマグノンは $[1\ 1\ 0]$ 方向の振動電場とは強く結合するが、 $[1\ -1\ 0]$ 方向の振動電場ではほとんど励起されることが確かめられた。また、 CuFeO_2 の磁場誘起螺旋磁気秩序による自発電気分極の発生を説明する d-p 混成機構に基づいた計算を行った。この機構によると、スピンの向きと Cu-O ボンドとの間の角度に依存して Cu と O 間の電荷移動量が変化する。従って歳差運動によるスピンの振動は Cu-O ボンド上に局所的な電気分極の振動を引き起こすが、これを結晶格子全体で足し合わせたとき、打ち消し合いが起こらず有限の値が残れば巨視的な分極振動が起こり電磁場の振動電場と結合出来る。我々の計算は、磁気双極子遷移に対して禁制なマグノンモードは電気分極の振動を伴うのに対して、許容なモードには電気分極振動が生じない結果となり実験と合致した。

(2) HgCr_2O_4 の偏光 ESR

Cr^{3+} がパイロクロア型反強磁性格子を成すスピネル酸化物 HgCr_2O_4 は、 3up-1down のスピン構造をとる強磁場下の Ferri 秩序相において、図 2 に示した様な特徴的なスピン波モ

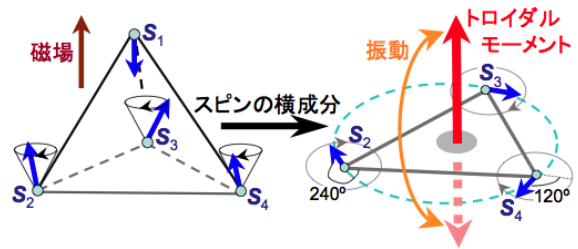


図 2. CdCr_2O_4 の禁制 ESR モード

ードを持つ。その励起時において down スピンは静止し、3つの up スピンは位相を互いに 120° ずつずらして歳差運動する。このときスピンの横振動成分に注目すると、これらはキャンセルし合うため、このスピン波モードは磁気双極子遷移に対して禁制となる。しかし、この歳差運動によって生じた横振動成分の配置を注意深く調べると、スピンのドーナツ状に配列してトロイダルモーメントを生じ、これがスピンの歳差運動とともに上下に伸縮するように見える。スピン軌道相互作用の存在下でトロイダルモーメントはベクトルポテンシャル \mathbf{A} と同等の働きをされると考えられる。従って、その振動は Maxwell 方程式 $d\mathbf{A}/dt = -\mathbf{E}$ に従って振動電場 \mathbf{E} を生じ、結晶内に動的な分極電流を発生すると期待される。そこで、これと電磁波の振動電場が結合してエレクトロマグノン励起が起こり得ると我々は考えた。これを検証するため、直線偏光を用いた ESR 測定を行ったところ、禁制モードの信号強度は偏光方向に対する依存性をほとんど示さない特徴的な振る舞いを示すことが分かった。この結果から、我々は禁制モードの励起に伴って、電気分極モーメントが、外部静磁場に垂直な面内の円運動と静磁場方向の伸縮運動が足し合わされた楕円運動をしているため、その光学応答に偏光依存性が現れないのではないかと考えた。磁場中の中性子回折から決められた HgCr_2O_4 の実際の Ferri 構造は、down スピンが 4 種類のサイトを占めるため 16 副格子で記述される複雑なものであるが、この 16 副格子の構造を仮定してスピン波理論に基づき共鳴モードを計算しトロイダルモーメントを求めた。しかし、計算の結果、結晶全体の和をとると予想に反し磁気構造の $P4_132$ 対称性からトロイダルモーメントが消失してしまうことが分かった。この Ferri 構造では、 Cr^{3+} 上の空間反転中心が破れているため、d-p 混成機構によるスピン-電気分極間の結合が生じるので、今後この機構に依るエレクトロマグノン発生を検討する必要がある。

(3) スピンダイマー系のエレクトロマグノンと磁気強誘電

本研究からベクトルスピンカイラリティーが磁気励起に関係した電気磁気相関現象

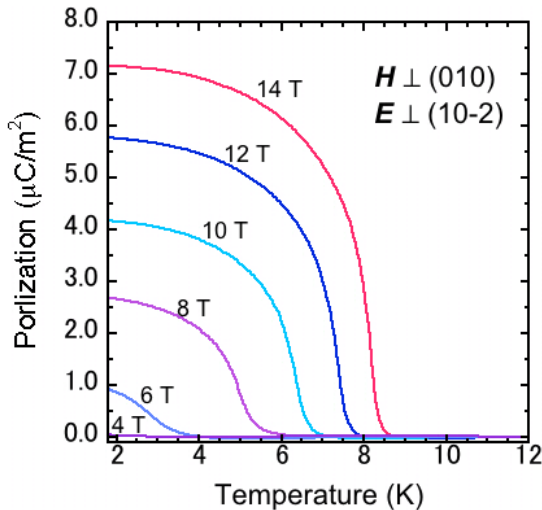


図 3. TiCuCl_3 の磁気強誘電

を引き起こす重要な機能を持つことを理解するに至ったが、この知見に基づき量子スピンギャップ系における電気磁気効果の発現を観測した。 $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ は有効スピン $S = 1/2$ の Co^{2+} が反強磁性ダイマーを組む物質である。この物質の特徴は、スピンシングレットからトリプレット状態への光学遷移が過去の ESR 測定で観測されている点である。このシングレット-トリプレット遷移はパリティ対称性のため磁気双極子遷移では原則的に起こらない。何故なら、シングレット状態はスピンの入れ替えに対し符号を変えるためパリティ「奇」、一方トリプレットは「偶」、これに対し磁場のパリティは「偶」だからである。物質中に両者を混成させる反対称な磁気相互作用がある場合は磁気双極子遷移が生じうるが、 $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ のダイマー構造には空間反転中心があり反対称相互作用は存在し得ない。一方、電気双極子遷移が起こるためには状態間のパリティが異なることが必要である。そこでこのシングレット-トリプレット遷移の選択則を調べるため、ESR 信号強度の円偏光依存性を測定したところ、上述の CuFeO_2 のエレクトロマグノンと同様に円二色性をほとんど示さない振る舞いが観測され、振動電場によって励起されている可能性があることが明らかになった。電気双極子遷移が起こる原因として、ペロフスカイト化合物の磁気強誘電を説明するスピナレント機構を提案した。この機構によると、化合物磁性体一般にベクトルスピカイラリティーに比例する電気分極 $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ が存在する。ここで \mathbf{e}_{ij} は \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j サイトを結ぶボンドベクトルである。ここで、ベクトルスピカイラリティーは、シングレットとトリプレット状態の間に有限の行列要素を持つため、これらの状態間の遷移がスピナレント機

構による電気双極子遷移によって可能になる。この考えを更に進めて、結合ダイマー系 TiCuCl_3 の磁場誘起磁気秩序に伴う強誘電の発生を見いだした。 TiCuCl_3 は Cu^{2+} が成す反強磁性ダイマーが結合して三次元的なネットワークを形成する物質である。この系の第一励起状態は、一つのダイマーにトリプレットを誘起した状態である。この励起状態はトリプロンと呼ばれる準粒子が生成された状態とみなせる。磁場を加えて励起ギャップを潰すと基底状態にトリプロンが誘起され Bose 凝縮を起こすことにより、反強磁性磁気秩序が生じる。この磁場誘起状態の波動関数がシングレットとトリプレット状態の重ね合わせになっていることに注目し、ベクトルスピカイラリティーの期待値を計算すると有限値をとることが分かる。このことから TiCuCl_3 が磁場誘起反強磁性秩序に伴って強誘電を発生することを予測し、図 3 のように磁場中焦電流測定によって実際に、自発電気分極が生じることを明らかにした。これはスピンギャップ系の量子相転移による初めての磁気強誘電現象である。

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 8 件)

① S. Kimura, K. Watanabe, T. Kashiwagi, H. Yamaguchi, M. Hagiwara, and Z. Honda, High field ESR measurements of the spin gap system in polarized microwaves, Appl. Magn. Reson., 査読有り, 印刷中

DOI:10.1007/s00723-015-0661-8

② A. Okutani, S. Kimura, T. Takeuchi and M. Hagiwara, High-field multi-frequency ESR in the quasi-1D $S = 1/2$ Ising-like antiferromagnet $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ in a transverse field, Appl. Magn. Reson., 査読有り, 印刷中

DOI:10.7007/s00723-015-0655-6

③ S. Kimura, M. Hagiwara, T. Takeuchi, H. Yamaguchi, H. Ueda and K. Kindo, Exchange interactions of the chromium spinel oxide HgCr_2O_4 in high magnetic fields examined by the magnetoelastic theory, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有り, **83** (2014) 113709 (1-5)

DOI:10.7566/JPSJ.83.113709

④ S. Kimura, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, N. Terada, Y. Sawada and K. Watanabe, Electromagnon by chiral spin dynamics in the triangular lattice antiferromagnet, Phys. Rev. B, 査読有り, **90**(2014)060413(R) (1-5)

DOI:10.1103/PhysRevB.90.060413

⑤ T. Fujita, S. Kimura, T. Kida, T. Kotetsu and M. Hagiwara, High-field magnetism of the $S = 5/2$ triangular-lattice antiferromagnet $\text{CuFe}_{1-x}\text{GaO}_2$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有り, **82**(2013)064712(1-9)

DOI: 10.7566/JPSJ.82.064712

⑥ S. Kimura, K. Okunishi, M. Hagiwara, K. Kindo, Z. He, T. Taniyama, M. Itoh, K. Koyama and K. Watanabe, Collapse of magnetic order of the quasi one-dimensional Ising-like antiferromagnet $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ in transverse fields, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有り, **82**(2013)033707(1-4)

DOI: 10.7566/JPSJ.82.033706

⑦ S. Kimura, K. Watanabe, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi and N. Terada, Electromagnon excitation of the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 in high magnetic fields, J. Low. Temp. Phys., 査読有り, **170**(2013) 274-278

DOI:10.1007/s10909-012-0668-6

⑧ S. Kimura, K. Watanabe, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi and N. Terada, Electromagnon excitation in the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 , J. Phys.: Conf. Ser., 査読有り, **400**(2012)032039 (1-5).

DOI:10.1088/1742-6596/400/3/032039

[学会発表] (計 12 件)

① 柿畑研人、澤田祐也、木村尚次郎、萩原政幸、田中秀数、結合ダイマー系 TlCuCl_3 の電気磁気効果, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015.3.21, 東京都

② 木村尚次郎, スピンギャップ系の電気磁気効果 (招待), 大阪大学先端強磁場科学研究センター強磁場科学研究会, 2014.12.5, 豊中市

③ S. Kimura, K. Watanabe, T. Kashiwagi, H. Yamaguchi, M. Hagiwara and Z. Honda, High field ESR measurements of the spin gap system in polarized light, APES-IES-SEST 2014, 2014.11.14, Nara

④ 木村尚次郎、渡辺和雄、柏木隆成、山口博則、萩原政幸、本多善太郎, 反強磁性 Co ダイマーの偏光 ESR, 日本物理学会 2014 年度秋季大会, 2014.9.8, 春日井市

⑤ 木村尚次郎、竹内徹也、萩原政幸、鳴海康雄、金道浩一、植田浩明, クロムスピネル酸化物の強磁場磁化過程, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014.3.27, 平塚市

⑥ 木村尚次郎, クロムスピネル酸化物の強磁場物性 (招待), 東京大学物性研究所短期研究会「極限強磁場科学 - 場、物質、プローブのリンクから融合へ」, 2013.11.1, 柏市

⑦ 木村尚次郎、渡辺和雄、萩原政幸、山口博則、大久保毅、植田浩明, クロムスピネル酸化物 HgCr_2O_4 の偏光 ESR, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25, 徳島市

⑧ 木村尚次郎, フラストレート磁性体のエレクトロマグノン (招待), みちのく磁性談話会, 2013.6.29, 白石市

⑨ 木村尚次郎、渡辺和雄、藤田崇仁、萩原政幸、山口博則、柏木隆成、寺田典樹, 三角格子反強磁性体 CuFeO_2 の円偏光 ESR, 日本物理学会第 68 回年会, 2013.3.27, 東広島市

⑩ S. Kimura, Electromagnon excitation in the frustrated magnets studied by millimeter wave ESR (招待), ICC-IMR Workshop on Development of Functionalized Molecule-based Magnetic Materials, 2013.2.20, Sendai

⑪ S. Kimura, Electromagnon excitation in the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 studied by high field ESR, SMS2012, 2012.11.29, Sendai

⑫ S. Kimura, K. Watanabe, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi and N. Terada, Electromagnon excitation of the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 in high magnetic fields, RHMF2012, 2012.7.5, 武漢, 中国

[図書] (計 1 件)

① S. Kimura, M. Hagiwara, NOVA publishers, New York, SPINELS Occurrences, Physical Properties and Applications, 2013, 115-131

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 尚次郎 (KIMURA SHOJIRO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20379316

(2) 研究分担者

萩原 政幸 (MASAYUKI HAGIWARA)
大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教

授
研究者番号：10221491

(3)連携研究者
なし