

博士論文

エレクトロマグノンにおける
テラヘルツ帯での光機能性の研究

肉倉洋恵

目次

第 1 章	序論	7
第 2 章	研究背景	9
2.1	マルチフェロイクスと電気磁気効果	9
2.2	電気分極発現機構	10
2.2.1	磁気交換歪機構	11
2.2.2	逆ジャロシンスキ・守谷機構	13
2.3	エレクトロマグノン	15
2.3.1	磁気交換歪機構のエレクトロマグノン	16
2.3.2	逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノン	20
2.4	テラヘルツ帯の物理	21
2.5	磁気光学効果-ファラデー効果-.	24
2.5.1	ファラデー効果の現象論	24
2.5.2	テラヘルツ帯でのファラデー効果	27
2.6	ヘキサフェライト	29
2.6.1	ヘキサフェライトの分類と結晶構造	30
2.6.2	磁気構造と電気分極の起源	31
2.6.3	ヘキサフェライトとマルチフェロイクス	33
2.6.4	エレクトロマグノンの先行研究	34
2.7	光による磁化制御	38
2.8	本研究の目的	39
第 3 章	実験手法	41
3.1	テラヘルツ光の発生・検出	41
3.1.1	ZnTe によるテラヘルツ波発生	41
3.1.2	光伝導アンテナによるテラヘルツ波発生	43
3.1.3	光伝導アンテナによるテラヘルツ波検出	44

3.1.4	実際に用いた光源の比較	46
3.2	テラヘルツ時間領域分光法	47
3.3	高強度テラヘルツ光発生光学系の構築	50
3.4	解析方法	51
3.4.1	複素屈折率の解析方法	51
3.4.2	ファラデー回転角および楕円率の導出法	53
3.5	試料の準備	54
第 4 章	エレクトロマグノンの特性の解明	57
4.1	$\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の基礎的性質	58
4.2	エレクトロマグノンの偏光選択則と温度依存性	59
4.3	エレクトロマグノンの磁場依存性	61
4.4	EM2 と EM3 の帰属	63
4.5	議論	64
4.6	結論	65
第 5 章	室温エレクトロマグノンの探索と巨大な磁気クロミズム	67
5.1	$\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の基礎特性	68
5.2	$\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の偏光選択則	70
5.3	$\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ におけるエレクトロマグノン	71
5.3.1	室温エレクトロマグノンと磁気クロミズム	71
5.3.2	低温でのエレクトロマグノンの振る舞い	72
5.4	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の基礎特性	73
5.5	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の偏光選択則	75
5.6	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ におけるエレクトロマグノン	75
5.6.1	磁場中でのエレクトロマグノンの振る舞い (H_{dc}/c)	75
5.6.2	磁場中でのエレクトロマグノンの振る舞い ($H_{dc}\perp c$)	78
5.7	議論	81
5.8	結論	83
第 6 章	エレクトロマグノンによる巨大ファラデー回転	85
6.1	測定配置と得られる誘電率テンソル	85
6.2	観測された旋光性の考察	88
6.3	誘電率テンソル-磁場依存性-	89
6.4	ファラデー効果と磁気構造の相関	93
6.5	ファラデー効果の大きさの評価	98

6.6	結論	99
6.7	付録 (誘電率テンソル-温度依存性-)	100
第 7 章	テラヘルツ電場によるエレクトロマグノンを介した磁化制御	103
7.1	研究対象物質 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の光学特性	103
7.2	テラヘルツポンプ・可視 (近赤外) プローブ分光	105
7.3	テラヘルツ励起によるコヒーレント振動の観測	107
7.3.1	高周波成分	108
7.3.2	低周波成分	110
7.4	議論	113
7.5	結論	114
第 8 章	結論と展望	115
参考文献		119
謝辞		127

第 1 章

序論

電磁気学における磁気と電気の結びつきはマクスウェルの方程式によって理解されており、発電機や電磁石からのエレクトロニクスデバイスなどの応用へ大いに貢献し我々の生活に深く根付いている。もし静電場で磁化を、静磁場で電気分極を制御することが可能となればあらゆる科学技術にとって画期的な発展となると考えられるが、このような関係性はマクスウェルの方程式においては不可能とされている。しかしながらある種の凝縮系物質における対称性の自発的な破れはこれを可能とする。このような物質のことを広義に電気磁気マルチフェロイクスという。

マルチフェロイクスという概念を初めに提唱したのは H. Schmid であり [1]、複数の強的な性質を持ちあわせる物質のことを指していた。具体的には強誘電性 (ferroelectricity)、強磁性 (ferromagnetism)、強弾性 (ferroelasticity) などである。研究が進んでいくにつれこの概念は拡張されていき、マルチフェロイクスは磁気秩序と自発電気分極を併せ持つ物質のことを指す場合に用いられることが増えた。本論文でもこのように用いる。

マルチフェロイクスでの電気と磁気の結びつきから生じる性質として非線形な電気磁気効果や方向二色性と呼ばれる光学効果が挙げられる。またマルチフェロイクスでは遠赤外領域において新しい素励起が生じる。エレクトロマグノンである。

エレクトロマグノンは振動電場からスピン系を直接駆動できるという、新しい機能性から物理の基礎学問としても非常に興味をもたれている。一方で、エレクトロマグノンはテラヘルツ帯に発現するため、テラヘルツ帯での光学素子など応用の観点からも有望でありスピン系的高速制御が期待される。本研究においてはこのマルチフェロイクスにおけるエレクトロマグノンの研究として、基礎特性の解明、室温化、ファラデー効果への応用、磁化制御の研究を行った。

第 2 章

研究背景

2.1 マルチフェロイクスと電気磁気効果

マルチフェロイクスという言葉は広義には磁気秩序と自発電気分極を併せ持つ物質を含む。ここではマルチフェロイクスの示す特徴として電気磁気効果を取り上げ、現在におけるまでの研究の流れを紹介しながら説明していく。

物質はマクスウェルの方程式における磁気と電気の結びつきに従った応答を示す。19 世紀に確立された電磁気学においては静磁場と静電場の結合は記述されていなかった。静磁場と静電場の結合は電気磁気効果と呼ばれるが、この可能性は 1894 年に Curie によって最初に予言されている [2]。

磁場を印加すると破れるのは時間反転対称性であり、電場を印加したときに破れるのは空間反転対称性である。これに対し磁化は時間反転対称性が破れたときに生じ、電気分極は空間反転対称性が破れたときに生じる。このため静磁場による電気分極の出現や、静電場による磁化の生成は困難であると考えられる。つまり対称性が高い場においては線形の電気磁気効果が現れないと思われる。一方、時間反転対称性と空間反転対称性がもともと破れた物質が存在すれば、対称性の要請から線形の電気磁気効果の発現が許容されると予想される。

この反転対称性の観点から Dzyaloshinskii は Cr_2O_3 によって電気磁気効果が反強磁性相において発現することを最初に予測した [3]。この Dzyaloshinskii の予測を元にすぐに検証する実験が行われ、同年 1960 年、同物質で初めて電気磁気効果の観測が報告された [4, 5]。

電磁気学にない応答である線形の電気磁気効果は様々な技術へ応用されることが期待されていた。しかし実際には応用化できるほど大きな線形電気磁気効果を示す物質は見つからず一時期電気磁気効果の研究は停滞していた。その後マルチフェロイクスの発現により、研究は非線形な電気磁気効果へシフトした。

非線形な電気磁気効果を実現するには磁気秩序と電気分極が結びついている系が必要である。当初このような物質の探索は非常に難航していたが、2003年に木村らがペロブスカイト型 TbMnO_3 でスピンがらせん型の秩序に由来した自発的な電気分極が発現することを発見し大きなブレイクスルーとなった。この磁気秩序由来の強誘電性を用いて、外部磁場によって電気分極の方向を90度回転させることに成功し非線形電気磁気効果が実現された(図2.1)。この研究を契機となりマルチフェロイクスの研究が盛んになった。

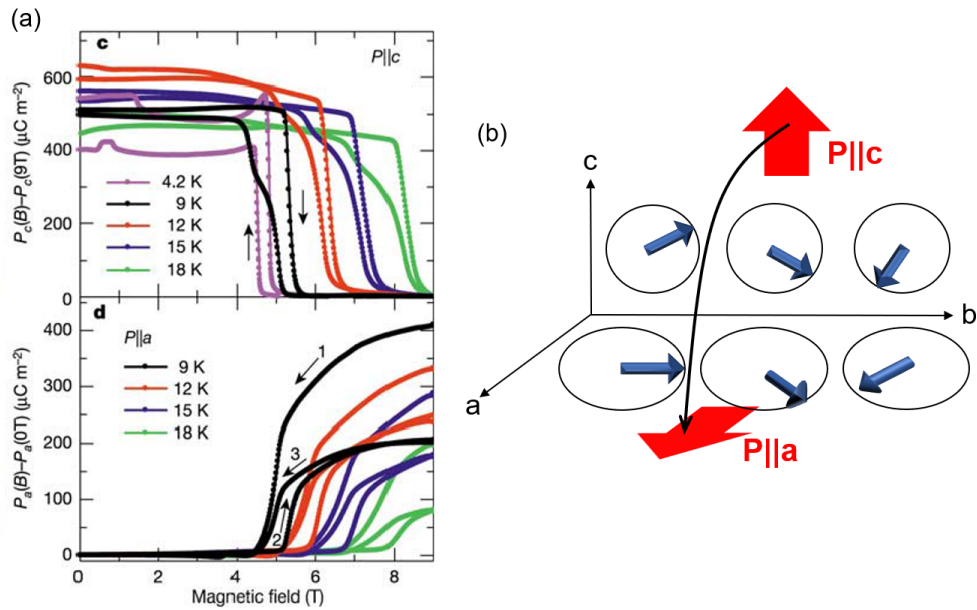


図2.1 (a) TbMnO_3 での電気分極の磁場依存性 [6]。 (b) サイクロイド磁性による分極の発現。

2.2 電気分極発現機構

多くのマルチフェロイクスでは磁気的なフラストレーションによって生じる磁気秩序が電気分極を生み出す。一般的に対称性の高い物質ではスピンはエネルギーが得るように配列し結晶構造の対称性を低下させるような寄与は起こらない。しかし三角格子のような磁気的なフラストレーションを有した結晶構造をとる物質においては、磁気秩序下で結晶の対称性が低下する可能性がある。このような理由からマルチフェロイクスでは自発的な分極が誘起されるのである [7]。

マルチフェロイクスにおける電気分極の発現には主に3つの機構があり、磁気交換歪機構によるもの、逆ジャロシンスキ・守谷相互作用によるもの、d-p 混成軌道機構によるものである。磁気交換歪機構と d-p 混成軌道機構は物質の結晶構造と磁気秩序の両者に由来した電気分極が生じる。一方逆ジャロシンスキ・守谷相互作用機構では結晶構造によらずらせん磁気秩序に由来した電気分極が生じる。各機構による電気分極の発現について以下

で詳しく説明する。

2.2.1 磁気交換歪機構

まず始めに磁気交換歪機構 (Magneto-striction mechanism) における分極の発現を説明する。陰イオンを介して遷移金属イオン A、B が超交換相互作用 J によって結びついている系を考える (図 2.2)。この超交換相互作用 J は図 2.2 で示したような結合角 θ に強く依存するため [8, 9, 10]、 $J(\theta)$ であらわされる。各金属イオンのスピン S_i 、 S_j に対して超交換相互作用は

$$H = -J(\theta)S_i \cdot S_j$$

で表される。この超交換相互作用が得するように結合角が変化し実際的には陰イオンがの位置が変位する。この陰イオンの変位が結晶全体において打ち消さないときにマクロな分極が発現する。この交換歪による局所的な分極は

$$P_{ij} = \pi_{ij}(S_i \cdot S_j)$$

で表される。

図 2.3(a) のように up-up-down-down($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) のスピンを遷移金属イオン上に配列した系を考える。図 2.3 では緑が遷移金属イオンを表わし、青が陰イオンを表わしている。このとき仮に超交換相互作用 J が強磁性的と考えるとスピンの $\uparrow\uparrow$ と $\downarrow\downarrow$ のとき J は得をし近付く方向へ結合角が変位する。一方 $\uparrow\downarrow$ のようにスピンの反強磁性的に並んでいるところは J が損をしてスピンの離れる方向へ結合角が変位する。その結果図 2.3(b) のように陰イオンが全て同じ方向へ変位しマクロな分極が発現する。

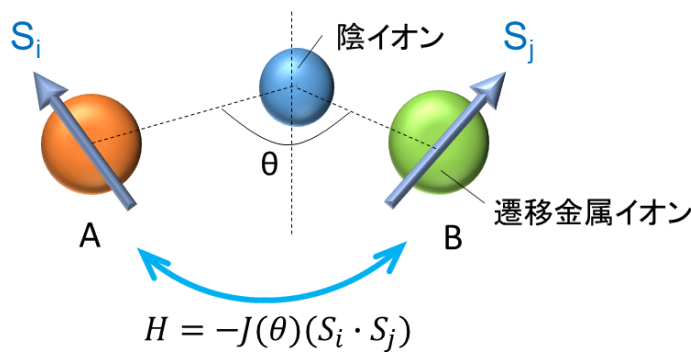


図 2.2 陰イオンを介して遷移金属イオンが超交換相互作用で結びついた系

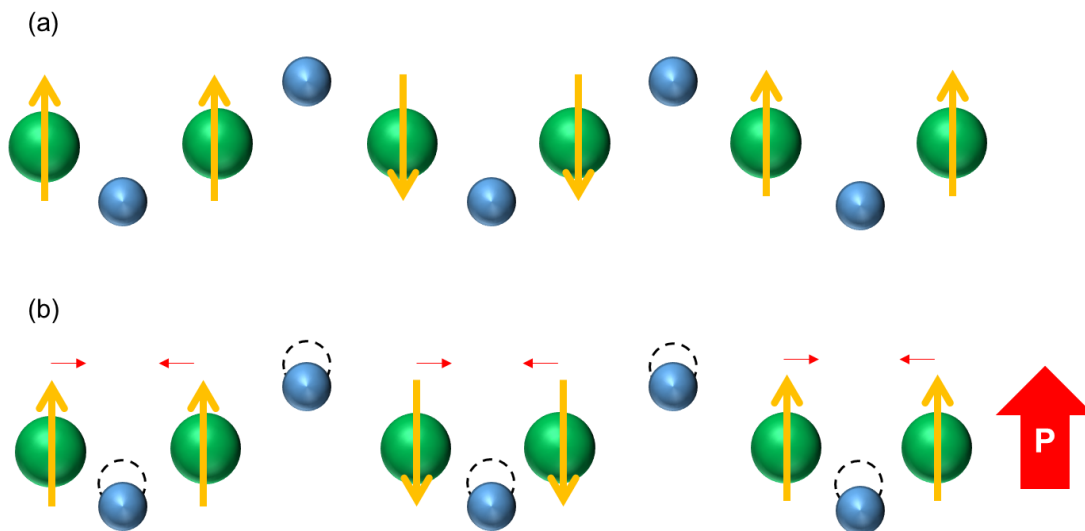


図 2.3 (a)4 倍周期で遷移金属イオンのスピンの配列した系。(b) 超交換相互作用の利得によって陰イオンが変位しマクロな分極がでる系。

この機構での強誘電性はペロブスカイト希土類マンガン酸化物において報告されている [11, 12]。図 2.4 に示したペロブスカイト型マンガン酸化物 YMnO_3 では遷移金属イオン (Mn^{3+}) が磁性の起源である。図 2.4(c) において 50 K の常磁性相では遷移金属イオンに対して両隣の結合角は等しいが、21 K の反強磁性相は E-type と呼ばれる $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ 型のスピン秩序が現れて両隣の結合角に違いが生じマクロな分極が生じている [13]。

またペロブスカイト型希土類鉄酸化物 (RFeO_3) においても交換歪機構によるマクロな分極が発現する。希土類イオン上の局在スピンと最近接の鉄イオンのスピンのどちらかと平行でもう一方とは反平行となる。これはスピン配列としては $\uparrow(\text{Fe}^{3+}) \uparrow(\text{R}^{3+}) \downarrow(\text{Fe}^{3+}) \downarrow(\text{R}^{3+})$ となり、R サイトと Fe サイトの非等価性を含めると反転中心が消える。そのために超交換相互作用における磁気的なフラストレーションによって希土類イオンが変位する。この変位が結晶全体で同じ方向であればマクロな分極が生じるが実際に徳永らによって GdFeO_3 において強誘電分極が観測され [14]、更に $(\text{Dy}, \text{Gd})\text{FeO}_3$ で電場誘起磁化発現に成功した [15]。これは反強磁性常誘電相と強磁性強誘電相の境界で電場を印加し常誘電相と強誘電相への転移を起こし反強磁性から強磁性へ転移させたことによる。

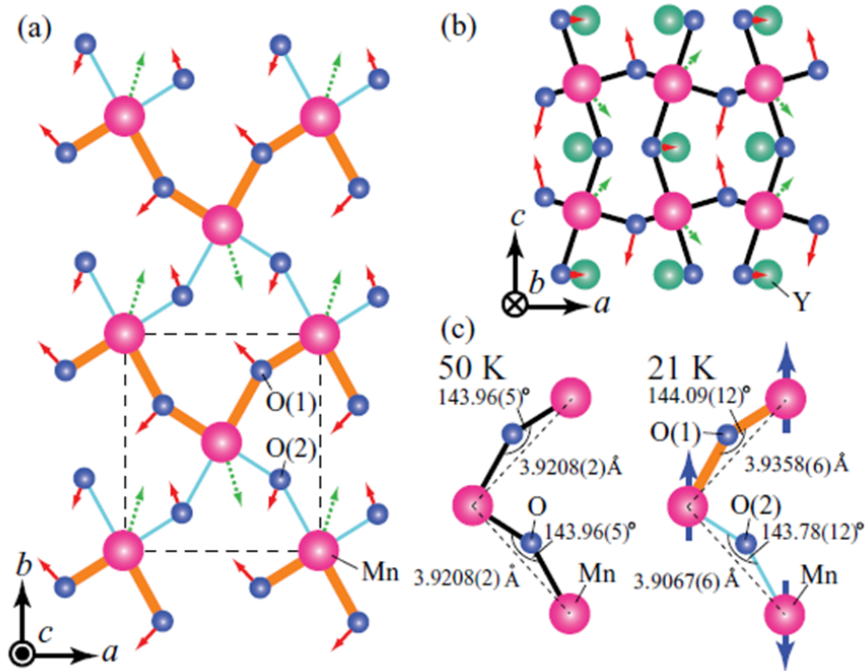


図 2.4 YMnO_3 でのマンガン原子と酸素原子の模式図 (a) ab 面 (b) ac 面 (c) 50 K(常磁性相) と 21 K(反強磁性相) における Mn-O-Mn の結合角の変化と隣り合う Mn イオン距離 [13]

2.2.2 逆ジャロシンスキ・守谷機構

2003 年に木村らによって TbMnO_3 でスピンがらせん磁気秩序を持つときマクロな電気分極が発現することが明らかになり [6]、微視的な機構を説明する理論的なモデルが研究された。2 年後の 2005 年に桂らによってスピncalentモデル提唱された初めとして [16]、翌年 2006 年に Mostovoy や Sergienko らによって逆ジャロシンスキ・守谷機構によるモデルが提案された [17, 18]。

逆ジャロシンスキ・守谷機構を簡単な系を用いて説明する。前節で説明した磁気交換歪機構と同様に陰イオンを介して遷移金属イオンが結びついている系を考える (図 2.5)。超交換相互作用に加えてこの系にはスピン軌道相互作用に由来した相互作用が存在する。この相互作用は

$$H = -D \cdot (S_i \times S_j)$$

で表され、ジャロシンスキ・守谷相互作用と呼ばれる [19, 20]。ここで D はイオンの位置やスピン軌道相互作用の大きさなどによる物質固有の値である。

ジャロシンスキ・守谷相互作用は S_i と S_j の入れ替えで符号が反転するため、有限な値を持つためには局所的に空間反転対称性が破れている必要がある。このとき $D \neq 0$ と

なりスピンの互いに傾くような力がはたらく。今度は逆にスピンの非共線的 (ノンコリニア) な場合を考える。2つのスピン S_i と S_j が非共線的となると図 2.5 の方向に局所的に

$$p_{ij} = Ae_{ij} \times (S_i \times S_j)$$

という電気双極子 p_{ij} が存在すると考えることができる。係数 A はスピン軌道相互作用や飛び移り積分に依存した定数である。

ここでスピン S_i と S_j を固定するとジャロシンスキ・守谷相互作用を得するように陰イオンが変位しこの変位が結晶全体で打ち消されないときに先ほどの局所的な分極 p_{ij} によってマクロな分極が発現する。

一次元スピン配列においてマクロな分極は図 2.6 のような磁気サイト i, j を結ぶ e_{ij} とスピンの回転面が平行となるサイクロイド型のらせん磁気秩序において面内に生じる。図 2.6 のように電気分極は巻く方向 (スピンのヘリシティ) で生じる向きが異なる。このため分極の向きが反転可能な強誘電性がサイクロイド型らせん磁気秩序により生じることになる。

このような理論モデルが提唱される一方、実験的には中性子磁気構造解析による研究により強誘電相でサイクロイド型磁性が発現していることが確かめられた [21, 22]。更なるスピン編極中性子回折実験によってサイクロイドのヘリシティの反転が電気分極の反転により一対一の関係にあることも実験的に明らかになった [23, 24]。

このサイクロイド型磁気秩序が自発分極を生じることがわかるまで強誘電物質の探索は非常に困難であると考えられていたが、一連の理論研究と実験結果に触発され様々なサイクロイド型磁気秩序に由来した強誘電体が報告された。(Ni₃V₂O₈、MnWO₄、CoCr₂O₄、LiCu₂O₂、LiVCuO₄ など)

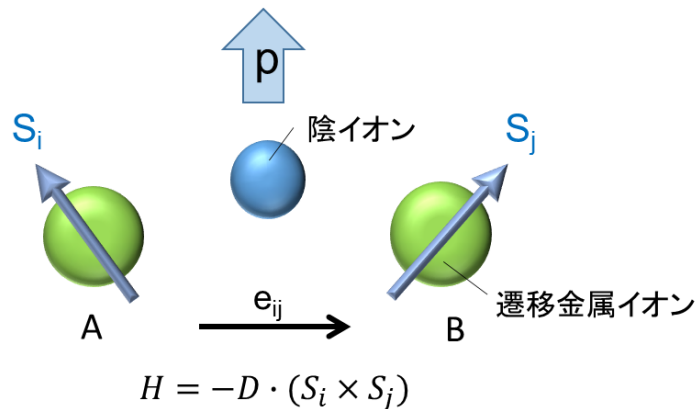


図 2.5 非共線的なスピンの電気双極子 p を出す系。

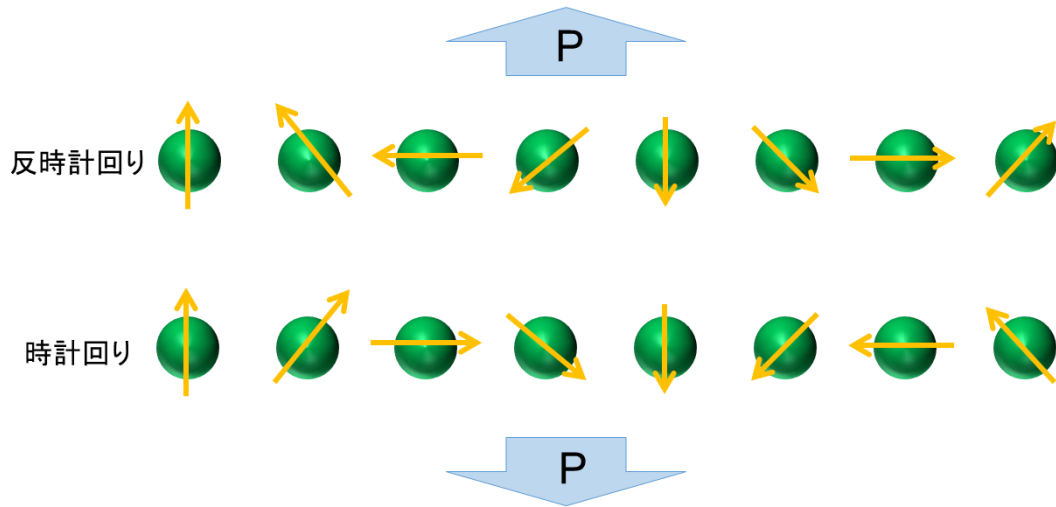


図 2.6 サイクロイド型らせん磁性がマクロな分極 P を生み出す系。

2.3 エレクトロマグノン

前節でマルチフェロイクスは基底状態で磁気秩序由来の電気分極が発現することを説明した。このような電気と磁気の結合を反映してマルチフェロイクスではテラヘルツ帯にエレクトロマグノンと呼ばれる新奇な励起状態が発現する。電気分極と磁気秩序が強く結びついているため、この電気分極を光の振動電場と作用させ磁気秩序を直接揺らしスピン波(マグノン)を励起することができる。電場でマグノンを励起することからエレクトロマグノンと呼ばれる。

TbMnO₃ におけるらせん磁気秩序由来の自発分極の発現により [6]、同機構によるエレクトロマグノンの存在が RMnO₃ において示唆されてきた。2006 年に Pimenov らによって遠赤外領域において初めて実験的に観測された [25]。当初このエレクトロマグノンは逆ジャロシンスキ・守谷相互作用機構によるものと考えられていた [26, 27]。しかしその後の詳しい共鳴の偏光依存性を DyMnO₃ において行ったところサイクロイド面には無関係に $E\omega$ を特定の結晶軸に平行にしたときのみにおいて励起されることがわかった [28]。その後 2009 年に TbMnO₃ においても同様の結果が実験的に示されこのエレクトロマグノンが磁気交換歪機構に由来していることが明らかになった [29]。エレクトロマグノンの発現機構は複雑であるため 2006 年の Pimenov らの発見から機構の解明までおよそ 3 年もの年月を用した。

RMnO₃ における磁気交換歪機構に由来したモードでは微視的な機構の解明に迫る多くの研究がなされた。2.3.1 節で詳しく説明するが RMnO₃ において R サイトを異なるイオン半径で置換するとボンド角の変化を介して超交換相互作用 J の大きさを変調すること

ができる。この特徴を活かし $R=\text{Gd,Tb,Dy}$ で置換し物質において測定を行ったところ、2009年にエレクトロマグノンの共鳴エネルギーが 9 meV から 5 meV へ系統的に変化することがわかった [30]。この結果はスピン波の計算によって得られたヘリカル磁性体におけるゾーン端のマグノンのエネルギーの J 依存性とよく一致する [31]。このことからこの磁気交換歪機構のエレクトロマグノンはゾーン端のモードであると考えられている。

以下ではエレクトロマグノンの発現機構として磁気交換歪機構と逆ジャロシンスキ・守谷相互作用機構の2つを詳しく説明する。

2.3.1 磁気交換歪機構のエレクトロマグノン

まずは簡単なモデルを用いて説明する。 GdFeO_3 型歪みによって図 2.7(a) のように異なる遷移金属イオン A、B が陰イオンを介して超交換相互作用 $J(\theta)$ によって結びついている系を考える。このとき遷移金属イオン間の相互作用は以下のハミルトニアンによって書き表される。

$$H_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}(\theta) S_i \cdot S_j$$

ここでは磁気異方性は無視した。陰イオン間では反転中心が破れているため遷移金属イオン間にミクロな分極 P が存在する。図 2.7(b) において陰イオンの変位に対する超交換相互作用 J を示しているが、反転中心があると一次の項がなくなりゼロ点で極値をもつ形となるので陰イオンの微小変化 (Δx) に対して J の一次の項はゼロである。一方反転中心が破れているときは超交換相互作用 J に Δx の一次の項があるために陰イオンの微小振動で J が大きく変調を受ける。

ここで図 2.7(a) を拡張したモデル 2.8 において電場を分極 P に平行な方向に印加したときを考える。図 2.8 の中央の緑の遷移金属イオンを見たときに両隣の交換相互作用が反強磁性的と強磁性的な逆向きの変調を受けるため両隣の遷移金属イオン (オレンジ) から同方向の有効磁場をうける。スピン波はスピンの向きに直交した磁場により励起される。このため振動電場が印加されたときにスピンの振動が誘起される。さらに両隣のスピンの振動方向は逆向きである。

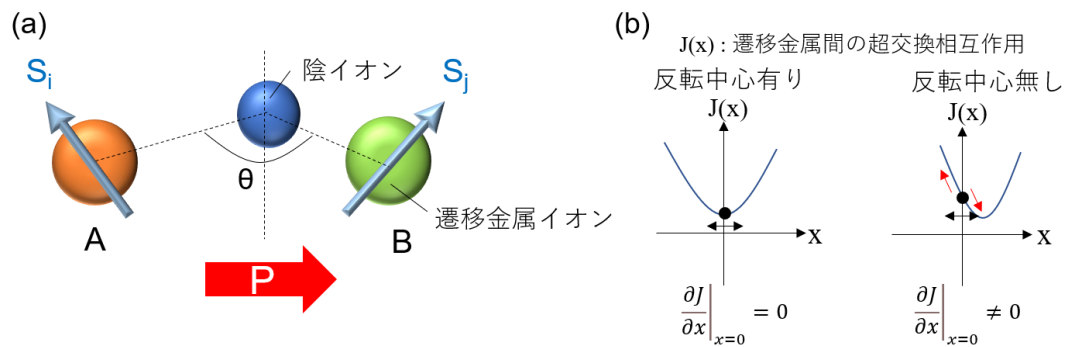


図 2.7 (a) 反転対称性が破れている系 (b) 反転中心があるとき (左) とないとき (右) の超交換相互作用

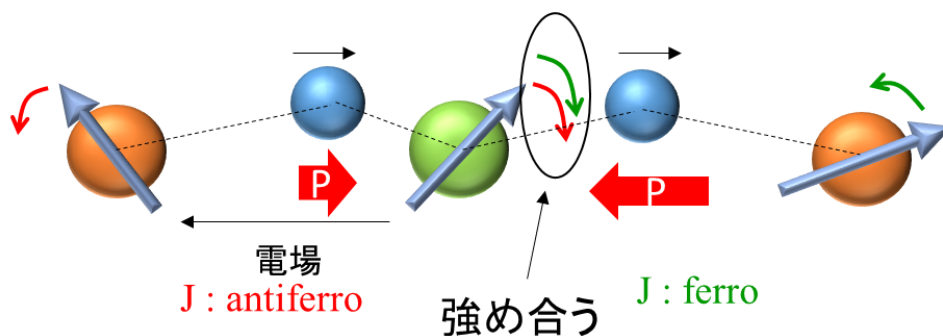


図 2.8 2.7(a) を拡張した系

ここで説明した磁気交換歪機構のエレクトロマグノンの微視的機構は Mostovoy らによって理論的に指摘されたものであるがマグノンとしてはアコースティック型の分散を持つフェイゾンモードである。図 2.9 において破線の分散曲線であらわされている。交流電場によって隣合うスピンの逆位相で振動するため、図 2.9 の青い丸で示されたゾーン端のモードが励起される。

またこの機構によるエレクトロマグノンは非共線的なスピン配置においてのみ励起される。これは共線的なスピン配置のとき光電場によって生じる有効磁場がスピンに平行となりスピン波が活性にならないためである。

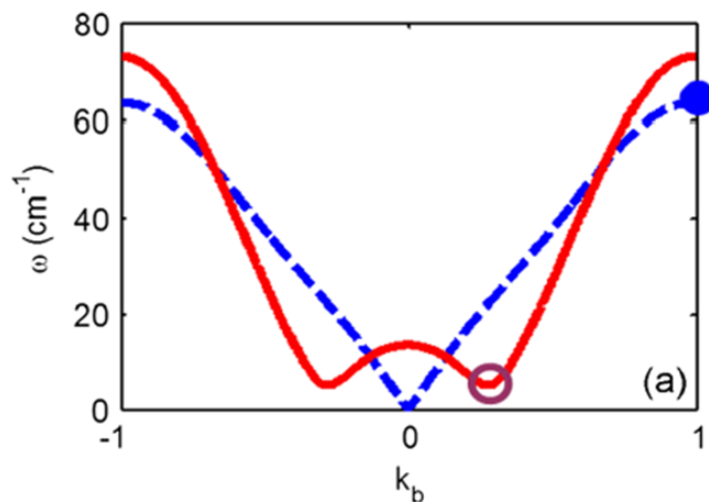


図 2.9 マグノンの分散 [29]。青い丸が磁気交換歪機構のエレクトロマグノンを示す。

図 2.10 は最初に発見された GdMnO_3 と TbMnO_3 の磁気交換歪由来のエレクトロマグノンのスペクトルである。当初の測定では 20 cm^{-1} (およそ 2 meV) 付近に 1 つのピークが観測されていたが、その後の研究により高周波側の 60 cm^{-1} (およそ 8 meV) 付近により大きな共鳴が存在していることがわかった (図 2.11) [32]。現在この高周波のモードがゾーン端のマグノンに対応するエレクトロマグノンであると考えられている。一方最初に観測された 20 cm^{-1} のモードは $\pi - 2q_m$ (q_m : 磁気変調波数) の波数を持つエレクトロマグノンであると考えられている [33]。

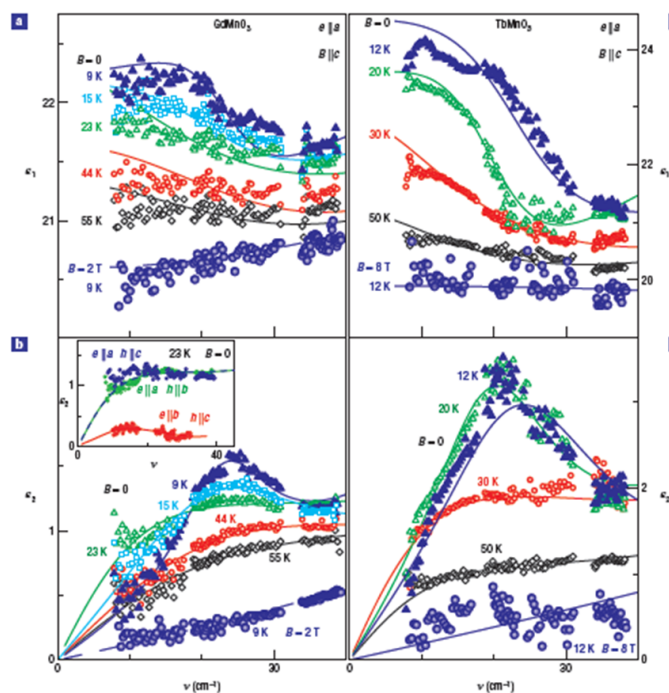


図 2.10 TbMnO_3 と GaMnO_3 における磁気交換歪由来のエレクトロマグノン [25]。

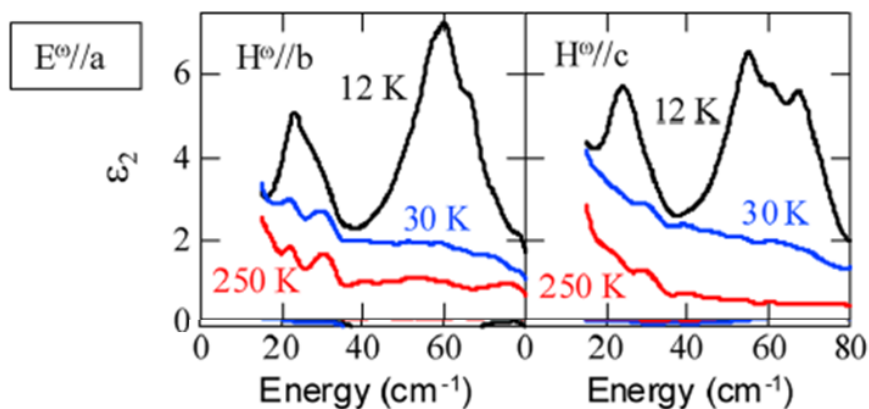


図 2.11 TbMnO_3 のスペクトル [32]。他の偏光 ($E^\omega // b, c$) ではエレクトロマグノンは観測されない。

ここで実際にテラヘルツ帯も含めた赤外領域の吸収スペクトルをみていく。図 2.12 は TbMnO_3 の吸収スペクトルであるがエレクトロマグノンやオプティカルフォノンまた電子のバンド間遷移の関係がよくわかる。エレクトロマグノンが数 meV に発現していて、その高エネルギー側の数十 meV に非常に強いオプティカルフォノンの吸収がある。そしてさらに高エネルギー側に電子のバンド間遷移の非常にブロードな吸収が存在する。エレクトロマグノンはこのように数 meV つまり数 THz に発現する。

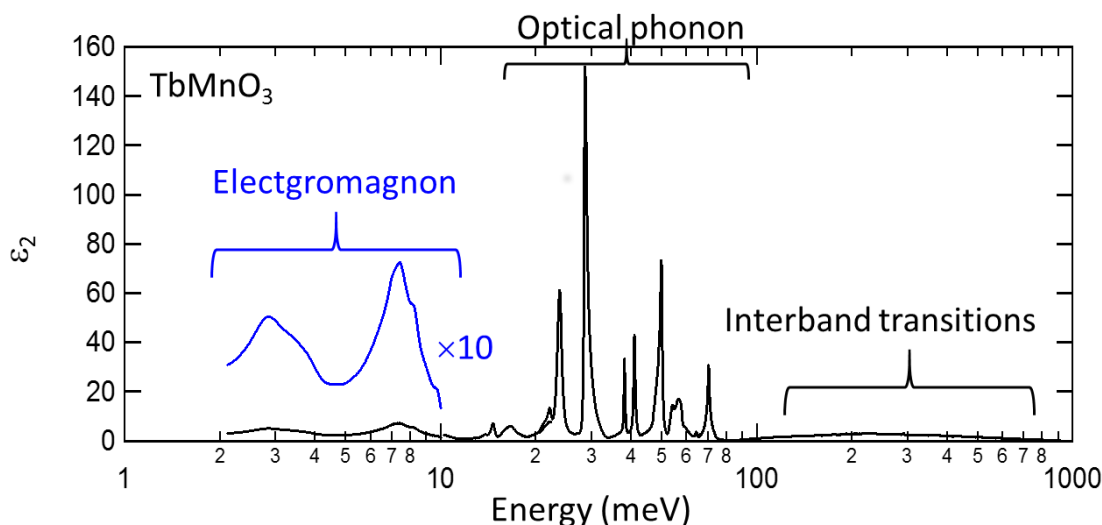


図 2.12 エレクトロマグノンと赤外領域の励起 [32]

2.3.2 逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノン

2006 年に発見されたエレクトロマグノン [25] が磁気交換歪機構であることが明らかになって以降も逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノンの観測は難航していた。結論から述べると逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノンは図 2.9 の赤い実線上の丸で示されるゾーンセンターのマグノンであったため磁気交換歪機構のエレクトロマグノンよりも発現するエネルギーが低く測定上の理由から観測ができていなかった。磁気交換歪機構のエレクトロマグノンは 4 meV (1 THz) あたりに発現するため測定上感度よい周波数に位置しており共鳴強度も大きいため観測も容易である。

そんな中 2012 年に高橋らによって初めて逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノンが報告された [34]。図 2.14 で赤い矢印で示したピークが逆ジャロシンスキ・守谷機構のエレクトロマグノンである。2.5 meV 付近の共鳴は交流磁場によって励起された反強磁性共鳴である。この結果を見ると 1 meV (~ 0.3 THz) と磁気交換歪機構のエレクトロマグノンに比べかなり低エネルギー側に発現する。また 0 T では明確な共鳴は確認できず 7 T まで磁場をかけることで共鳴があらわれた。これは磁場をかけることでゼーマンエネルギーによる共鳴の高エネルギー側へのシフトすることによる。このエレクトロマグノンはサイクロイド型磁気秩序によって生じる分極に対し垂直に光の電場が偏光したときに活性となる (図 2.13)。分極 P の回転振動は同時にらせん面の回転振動に相当する。このため電場に応答するマグノン励起が可能となる。応答強度は分極 P の 2 乗 P^2 によりスケールされることが予想される。図 2.14(b) はエレクトロマグノンの強度と分極の大

きさの関係を表したものであるが、分極 P の 2 乗の振る舞いとよく一致しておりこの機構のエレクトロマグノンが分極の揺らぎに由来したものであることを示している。

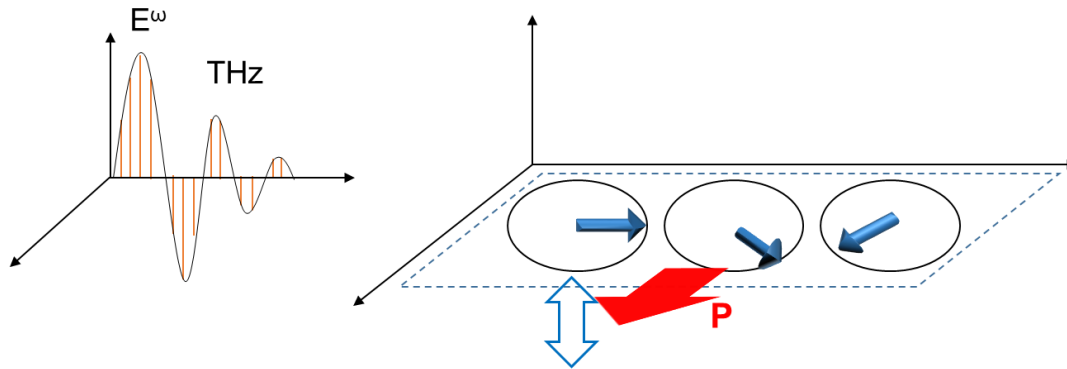


図 2.13 逆ジャロシンスキー・守谷相互作用機構のエレクトロマグノン

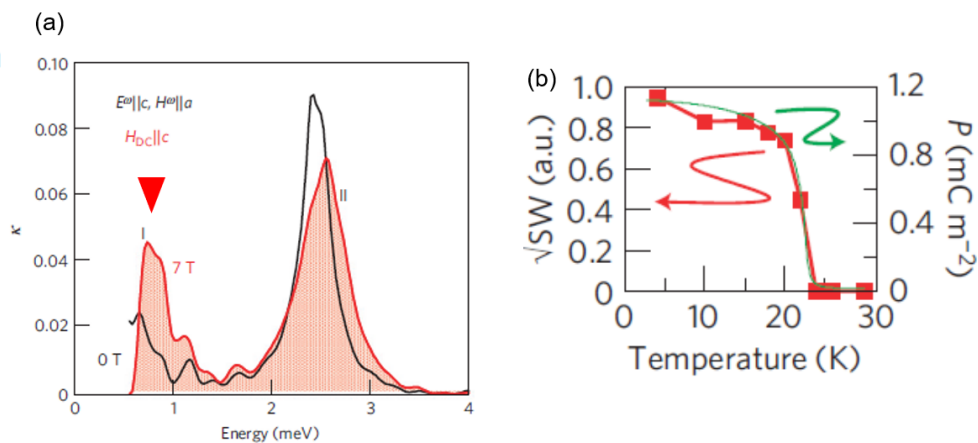


図 2.14 (a) 逆ジャロシンスキー・守谷相互作用機構のエレクトロマグノンの先行研究 [34] (b) エレクトロマグノンの強度と分極の大きさの関係 [34]

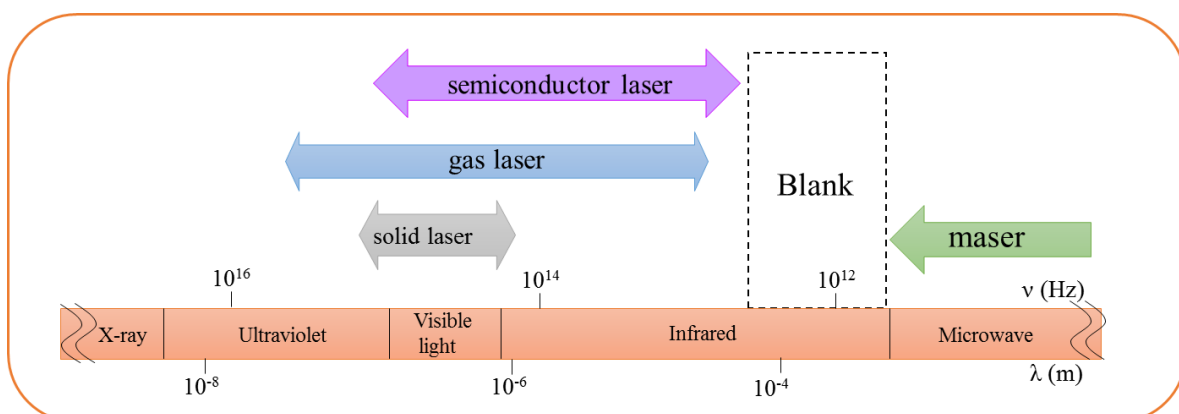
2.4 テラヘルツ帯の物理

前節まででエレクトロマグノンの特性について詳しく説明してきたが、実験的にはテラヘルツ帯の分光計測が必要となる。本研究では近年著しく発展した時間領域テラヘルツ分光法を光学測定に用いており、テラヘルツ帯の技術について述べる。またテラヘルツ帯における物理現象やテラヘルツ光のもつ特徴なども説明する。

1954 年にタウンズ、バーゾフ、プロコロフによってマイクロ波領域のメーザーが発明され、1960 年にはマイマンらによるルビーレーザー、ジャバンらがヘリウムネオンレーザ

の発振に成功し様々な周波数帯においてレーザの開発が急速に進んだ [35]。しかし図 2.15 に示したように、可視や赤外領域またマイクロ波領域におけるレーザの開発が進んでいる中、テラヘルツ帯は有力なレーザ光源がないのが現状である。テラヘルツレーザとして今最も有力なのは半導体レーザの一種である量子カスケードレーザである。量子カスケードレーザは量子カスケード構造をつくりサブバンド間遷移によって電子の反転分布をつくり発振するが、光の強度や駆動温度が低温に限られていることから分光測定や実用化にはまだ遠い段階である。

テラヘルツ光の技術は非常に難航していたが 1970 年代に発達してきた超短パルスレーザを用いた電磁波パルス発生、検出が可能となり分光技術が大きく進歩した。テラヘルツ波発生と検出の機構は第 3 章で詳しく説明するがこの方法により数十 GHz～数 THz の広帯域スペクトルを得ることができるようになりテラヘルツ帯の物理現象の研究が非常に盛んになった。



Examples

	Laser medium	Wavelength (μm)
Solid laser	Nd:YAG	1.06
	Nd:YAG SHG	0.532
	Ti:sapphire	0.653~1.150
Gas laser	Excimer F ₂	0.157
	CO ₂	9.30~10.6
Semiconductor laser	GaAs	0.808
	GaN	0.350

図 2.15 様々な周波数帯のレーザ

テラヘルツ帯が注目される理由として様々な励起状態などの物理現象が存在することが挙げられる。実際的に物質がどのエネルギーの電磁波に応答するかはドルーデ・ローレンツ振動モデルにおける固有振動数に対応し量子力学的に計算される。例えば分子の回転や格子振動であるフォノンの一部はテラヘルツ帯に共鳴をもつ。また超伝導における超伝導

ギャップもテラヘルツ帯に位置し、高強度テラヘルツ光源を用いた超伝導体におけるヒッグスモードの観測などの研究も進んでいる [36]。本研究対象であるマルチフェロイクスにおけるエレクトロマグノンはテラヘルツ帯に共鳴をもつ。

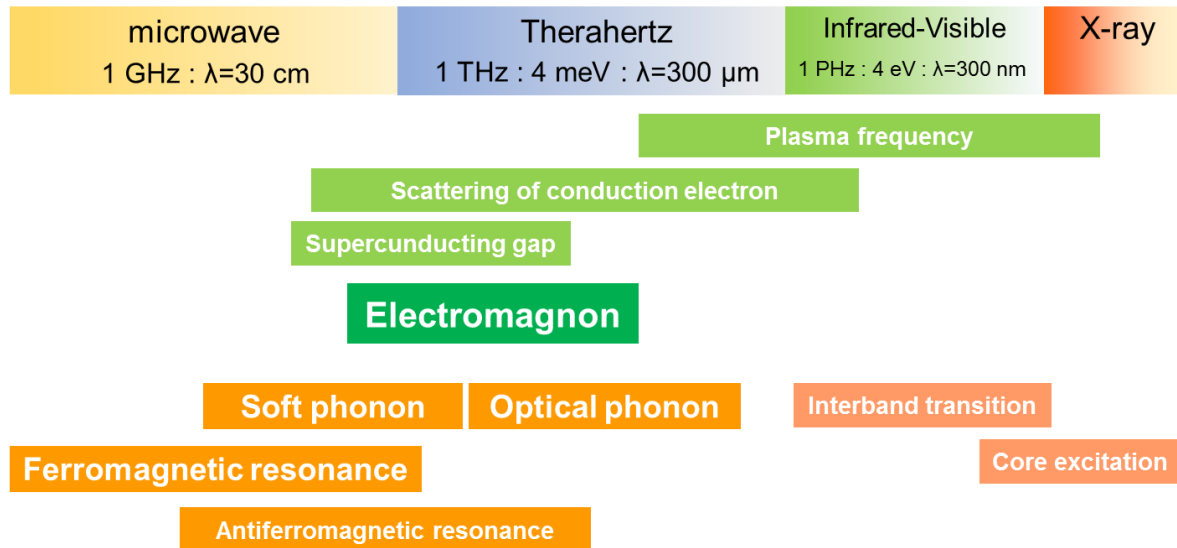


図 2.16 固体中の励起の発現領域

マイクロ波が携帯電話や電子レンジの活用で、可視光は液晶テレビなどへの活用で私たちの生活に欠かせない技術となっているが、テラヘルツ光の応用として最も活用されているのは天文研究であり実用化はほとんど進んでない。

テラヘルツ光は先ほどの図 2.16 に示したようにマイクロ波と可視光の中間に位置する光である。光のエネルギーは 4 meV、波長は 300 μm である。テラヘルツの高周波側の可視光と比べるとエネルギーは 1/1000 小さく、波長は 10^3 長い。一方携帯電話の周波数として使われているマイクロ波と比べるとエネルギーが 10^3 大きい。このような特徴から図 2.17 に挙げられるような様々な応用が期待されている。

可視光より長い波長また高い透過性の特徴から、計測やイメージングの分野においてセキュリティ、バイオセンシング、非破壊測定への活用が考えられている。またマイクロ波に比べると高周波であることまた高い指向性があることから、通信やコンピューティングの分野で軍用通信、大容量通信、短距離ワイヤレス通信への活用が考えられている。本研究で対象とするエレクトロマグノンはマルチフェロイクスの最も基本的な素励起として物理的に重要である一方、テラヘルツ帯の現象という観点で見たとき光学材料としてテラヘルツ光の制御に大きな役割を果たす可能性を秘めている。

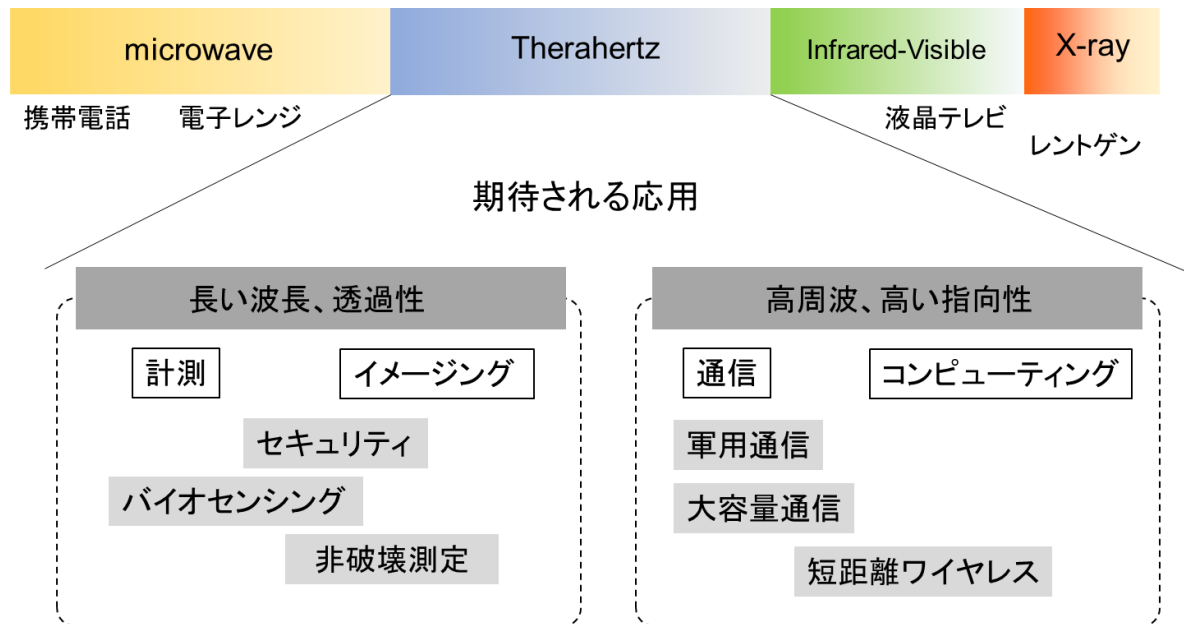


図 2.17 テラヘルツ帯で期待される応用

2.5 磁気光学効果-ファラデー効果-

これまでエレクトロマグノンやテラヘルツ光について説明してきたが、テラヘルツ帯への技術の発展のためにエレクトロマグノンの光学効果や他の物理現象への応用が期待される。そこで本研究ではエレクトロマグノンによるファラデー効果の研究を行った。ファラデー効果はギガヘルツ帯では磁気共鳴を利用したアイソレーターとして応用されている。この節においてはファラデー効果の古典的な振る舞いを説明する。

2.5.1 ファラデー効果の現象論

光とはマクスウェルの方程式によって記述される電磁波である。真空中においては静磁場の影響を受けないが物質中を透過したりもしくは物質表面を反射すると物質の磁気に影響を受ける。このような光の磁気の結びつきは磁気光学効果とよばれファラデー効果やカー効果がある。ガラス棒にコイルを巻き電流を流すとガラス棒にそって磁界が生じる。このガラス棒に直線偏光を入射させたところ偏光が回転することが Michael Faraday によって発見された [37]。この効果を発見者 Faraday にちなんでファラデー効果という。ファラデー効果による回転角 θ_F は透明領域においては磁界の強さ H に比例するため

$$\theta_F = V l H$$

で表される。ここで V はヴェルデ定数という物質固有の値である。ファラデー効果は磁界の向きを反転させると回転する方向も逆方向となる。ファラデー効果は強磁性体において非常に大きな回転を示し、鉄において 578 nm の波長の光は 1 cm あたり 3.8×10^5 度も回転する。しかし実際には 1 cm の鉄では光は透過せず 30 nm の鉄の薄膜でおよそ 1 度回転する。

このように物質中に磁界があると光が回転するが次にこの現象論について説明する。まず始めに偏光が回転する現象について説明する。図 2.18 に示したように直線偏光とは回転速度の等しい右円偏光と左円偏光の足し合わせであるが、物質を透過したとき右円偏光と左円偏光で位相差が生まれると 2 つの円偏光の合成は直線偏光はもとの偏光位置より傾いたものになる。この旋光角 θ は 2 つの円偏光の位相差の半分に等しい。

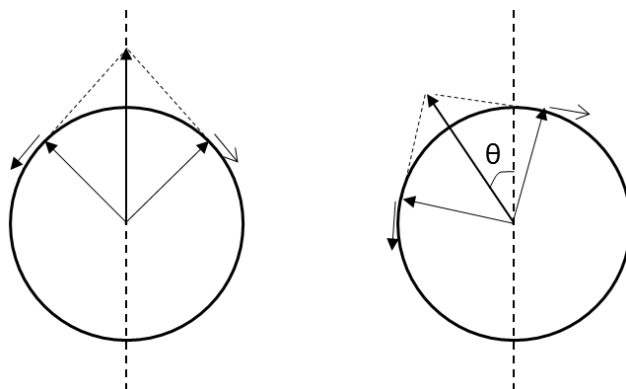


図 2.18 右回り円偏光と左回り円偏光の足し合わせで表される直線偏光

今度は物質を透過したときに右回り円偏光と左回り円偏光のベクトルの振幅に差ができたときについて考える。図 2.19 において左回り円偏光のみ吸収され振幅が小さくなると、合成したベクトルは楕円偏光となる。さらに 2 つの円偏光に位相差が生じると図のような主軸が傾いた楕円偏光なる。このように右回り円偏光と左回り円偏光の吸収に差があることを円二色性 (circular dichroism) と呼ぶ。

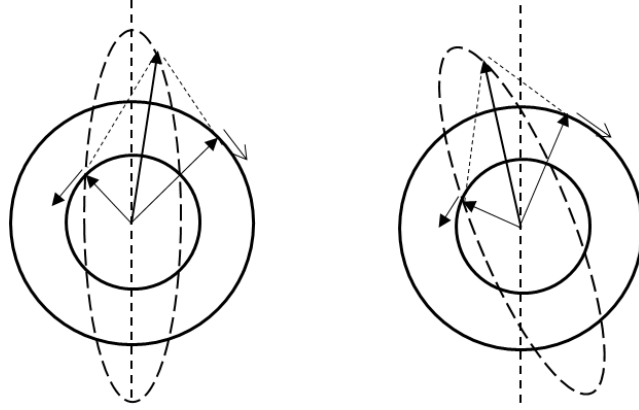


図 2.19 円二色性の概念図

このように左右円偏光に対する物質の応答は誘電率テンソルの非対角項成分によって生じる。以下で誘電率テンソルの観点から説明する。磁気光学効果になぜ誘電率テンソルを用いるかというと、誘電率テンソルは物質固有の量であり物質中の電子構造や光学応答に直接結びつける物質固有の量であるからである。磁気共鳴では透磁率 μ もファラデー効果を引き起こす。光学応答は ϵ と μ の積 $\epsilon\mu$ によって記述できるがここでは便宜上有効誘電率にそれらの効果を押し込めて考える。

誘電率は

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon}\epsilon_0\mathbf{E}$$

の関係で表され $\tilde{\epsilon}$ は 2 階のテンソル量つまり 3×3 の行列を表す。実際にこの比誘電率テンソル $\tilde{\epsilon}$ は

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

で表されここで各成分は複素数であるので

$$\epsilon_{ij} = \epsilon'_{ij} + i\epsilon''_{ij}$$

で表される。絶縁体においてはこの比誘電率テンソル $\tilde{\epsilon}$ が用いられるが金属においては伝導率テンソル $\tilde{\sigma}$ が用いられる。

等方的な物質において磁化がない場合誘電率テンソルは

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{xx} \end{pmatrix}$$

のように非対角項は全てゼロになる。磁化が z 軸方向に生まれると z 軸方向へ一軸異方

性がうまれる。このとき誘電率テンソルは

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

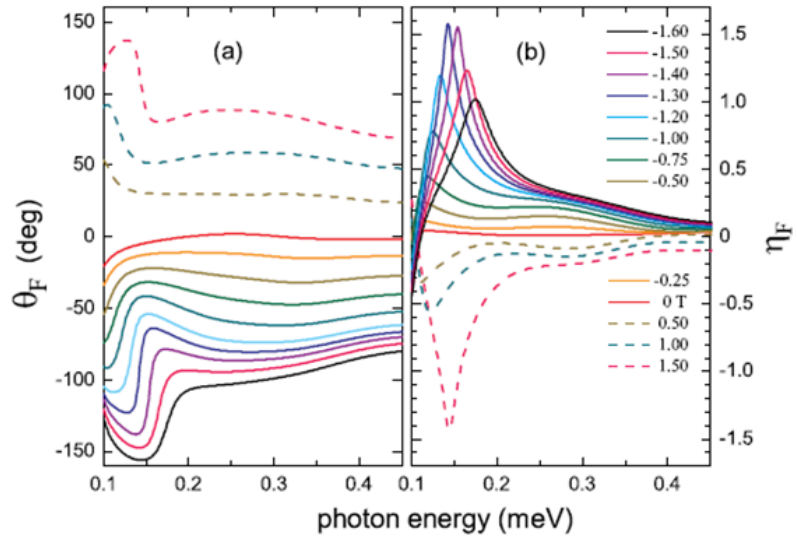
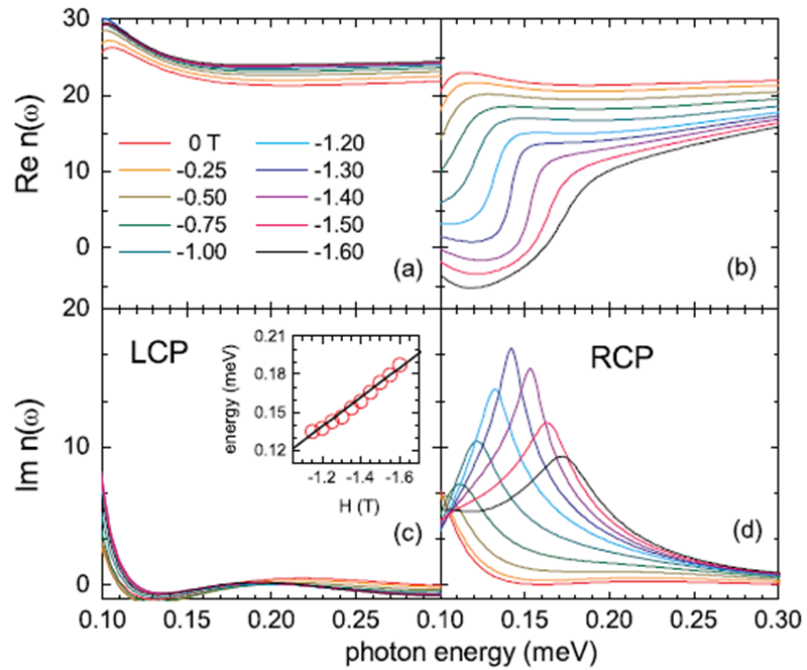
と 3 つの独立の成分がでてくる。ここで非対角項について ε_{yx} は ε_{xy} に対して反対称となるため

$$\varepsilon_{yx} = -\varepsilon_{xy}$$

で書き表される。ここで光学効果にきくのは非対角成分である。非対角成分が有限の値をもつと光学効果つまりここではファラデー効果が生じる。また左右円偏光に対し吸収がない場合には非対角項は純虚数となる [38]。この時の固有偏光は右回り、左回りの円偏光であり、それらの応答を表す固有値は $\varepsilon_{xx} \pm \varepsilon_{xy}$ である。このため非対角成分の上限は $\varepsilon_{xx} > \varepsilon_{xy}$ によって制限される。

2.5.2 テラヘルツ帯でのファラデー効果

テラヘルツ帯で報告されているファラデー効果について先行研究を紹介する。まずペロブスカイト型の結晶の EuTiO_3 において巨大なファラデー回転が報告されている [39]。590 度/mm(1.6 T、0.3 THz、4.5 K) の回転が見えており報告されている中で最も大きなファラデー効果であると考えられる。図 2.20 は実際の回転角と楕円率であるが、分散型、ピーク型の構造が観測されている。フォノンのソフト化によってテラヘルツ帯での屈折率は 20 程度と非常に大きく (図 2.21)、これに加え大きな磁気モーメントを持つ $\text{Eu}^{2+}(J=7/2)$ によって巨大なファラデー回転が引き起こされている。図 2.21(c)(d) は円偏光の吸収を表しており LCP が左回り円偏光、RCP が右回り円偏光であるが、RCP のみ吸収が観測されており巨大な円二色性が起こっているのがわかる。図 2.21(d) をみると $\text{Im}[n(\omega)]$ でおよそ 16 と非常に大きな吸収が起きおり線幅もブロードである点を考えると、ファラデー素子として用いる時には損失が問題となる。

図 2.20 EuTiO₃ でのファラデー回転 [39]図 2.21 EuTiO₃ での複素屈折率の実部と虚部 [39]

一方で M 型フェライト SrFe₁₂O₁₉ においてもテラヘルツ帯の大きなファラデー効果が観測されている [40]。図 2.23(a) に表されているようにこの物質では磁化の大きさに比例した回転が見えている。回転角は 70 度/mm(300 K、0.08~0.8 THz) である。図 2.22 はテラヘルツ帯の回転スペクトルを表すが広い周波数帯にわたるブロードな回転スペクトルが得られている。つまり広帯域のファラデー回転が得られている。しかし図 2.23(c) をみ

ると 0.6 THz では透過光強度はおよそ三分の一になってしまいそれ以上高い周波数ではほとんど吸収され透過が得られないという難点がある。

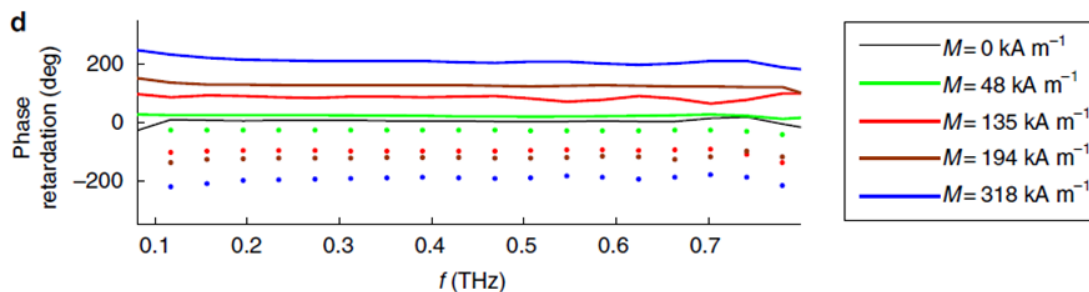


図 2.22 M 型フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ におけるファラデー回転 [40]

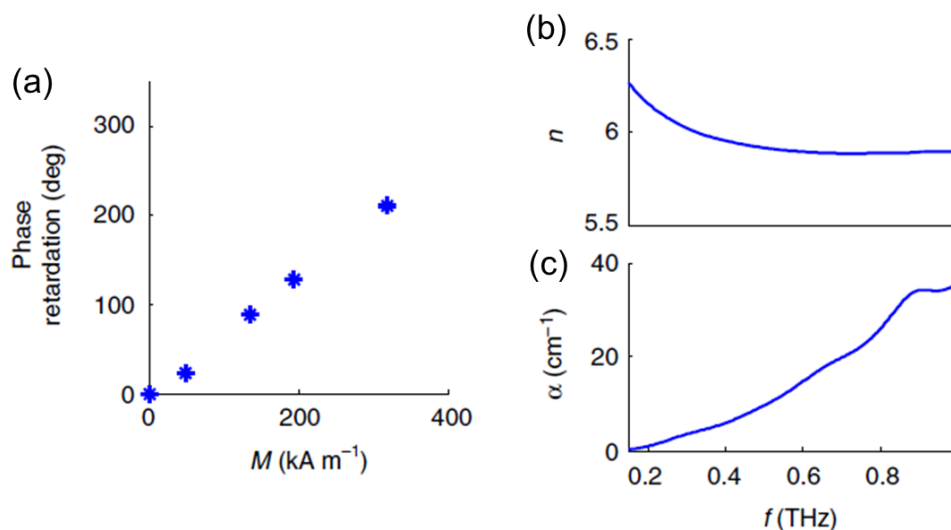


図 2.23 (a) 磁化と回転角の関係 (サンプルの厚み:3 mm)。M 型フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ における (b) 屈折率と (c) 吸収係数 [40]

2.6 ヘキサフェライト

TbMnO_3 でらせん磁気秩序が強誘電性を発現することが明らかになって以降 [6]、様々ならせん磁性体の探索が行われた。その結果様々な物質で強誘電性が発見されたがいずれも低い温度や大きな外部磁場を印加しなければならなかった。ヘキサフェライトはらせん磁気秩序を有するため近年マルチフェロイクスの分野で盛んに研究されていて、実際に室温かつ低磁場で電気磁気効果を示す物質が見つかっており [41]、応用化に有望な物質である。この章ではヘキサフェライトの物性を詳しく説明する。

2.6.1 ヘキサフェライトの分類と結晶構造

フェライトとは主要な金属成分として鉄を含んだ酸化物のことを指すが、室温で強磁性と絶縁的な性質を示すため既に磁石として応用化が進んでいる [42, 43]。フェライトの中でも結晶構造が六方晶の物をヘキサフェライトといい永久磁石として古くから使われており、高周波のマイクロ波材料としても注目を集めている。ヘキサフェライトの結晶構造は以下の3つのブロックが積層した構造で表される [42, 44, 45, 46, 47]。

- S $ME^{2+}Fe_4O_8$; スピネルブロック
- R $[(Ba,Sr)Fe_6O_{11}]^{2-}$
- T $[(Ba,Sr)_2Fe_8O_{14}]$

ME は遷移金属イオンを表す。ヘキサフェライトは表 2.1 で示したように化学式と積層構造によって主に6つの型に分けられる。表 2.1 において * は c 軸に沿ってブロックが180度回転することを示す。またアポストロフィ (') は c 軸に沿ってブロックが120度回転することを示す。本研究において用いたのは Y 型のヘキサフェライトである。Y 型ヘキサフェライトの結晶構造は図 2.24 のようになっている。

表 2.1 ヘキサフェライトの6つの型 [49]

Type	Chemical formula	Stacking sequence	$c(\text{\AA})$	Space group
M	$(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}$	RSR*S*	~23	$P6_3/mmc$
W	$(Ba,Sr)Me_2Fe_{16}O_{27}$	RS ₂ R*S* ₂	~33	$P6_3/mmc$
Y	$(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	TST'S'T'S''	~43	$R\bar{3}m$
Z	$(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR*S*T*S*	~52	$P6_3/mmc$
X	$(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	(RSR*S* ₂) ₃	~84	$R\bar{3}m$
U	$(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	(RSR*S*TS*) ₃	~113	$R\bar{3}m$

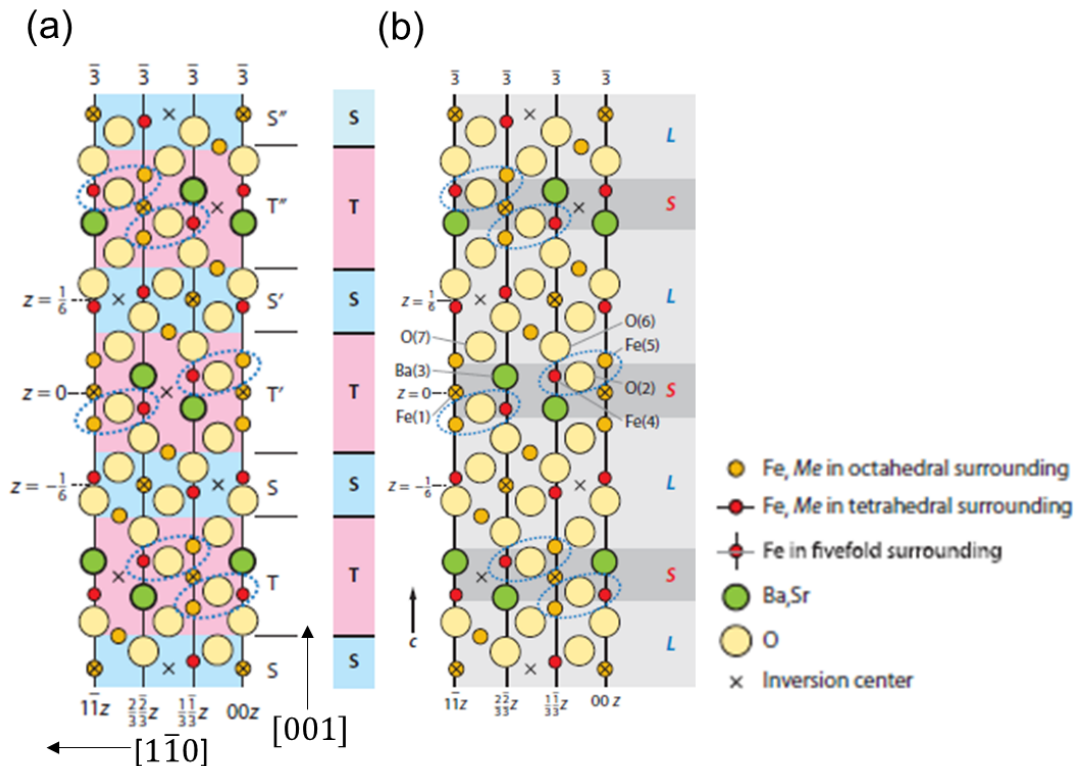


図 2.24 (a)Y 型ヘキサフェライトの結晶構造 (b)S、L スピンブロック [49]

2.6.2 磁気構造と電気分極の起源

ここでは Y 型ヘキサフェライトの磁気構造について説明する。

Y 型ヘキサフェライトの結晶構造は図 2.24 のように複雑である。そこで Y 型ヘキサフェライトの磁気構造を考えるのによく用いられるのが 2 つのフェリ磁性ブロックによるモデルである。

図 2.24(b) を見ると Large spin block(L) と Small spin block(S) が c 軸方向に互い違いに積層した構造となっているのがわかる。遷移金属イオン Me や酸素、鉄は L、S どちらのブロックにも含まれている。Ba、Sr は S ブロックのみに含まれている。ブロックの境界は図 2.24(b) においてブルーのドットの楕円で囲まれている Fe(4) と Fe(5) の間に位置している。つまり L ブロックと S ブロックは Fe(4)-O(2)-Fe(5) の超交換相互作用によって結びついており、Ba を Sr で置換するとこの相互作用は強められる [47]。Ba を Sr で置換すると変わるのは Fe(4)-(2)-Fe(5) の結合角であり、具体的には $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ において Ba を Sr に 75 %置換すると結合角は 113 度から 118 度へ変化する [48]。

このような磁気相互作用より主に図 2.25 のような磁気構造を示すが以下で詳しく説明していく。

Proper-screw

L スピンと S スピン ab 面に倒れており c 軸に対して巻いているヘリカル磁性である。この磁気構造はカイラリティを持つ。マクロな自発電気分極は発現しない。

Longitudinal conical(LC)

L スピンと S スピンが円錐上を回転するようなコニカル磁性である。L スピンの c 軸成分は全て同じ向きで巻いている。マクロな自発電気分極は発現しない。

Alternating longitudinal conical(ALC)

LC と同様のコニカル磁性であるが、LC との違いは L スピンが互い違いの方向を向きながら c 軸方向に回転する点である。よって反強磁性的なコニカル磁性である。マクロな磁化は発現しない。

Transvers conical(TC)

図のようにコーンが c 軸に対し垂直に倒れたコニカル磁性である。重要なのは円錐の底面を含む面内ではサイクロイド型磁気構造となることである。

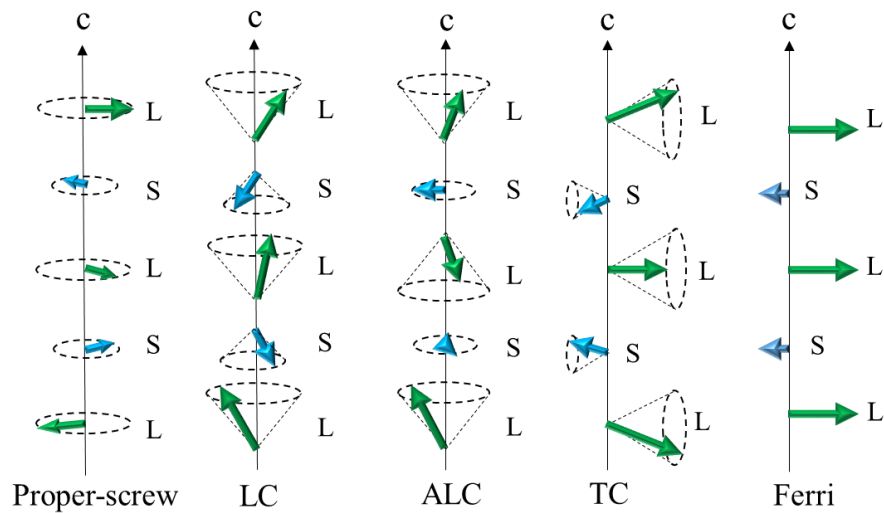


図 2.25 Y 型ヘキサフェライトの磁気構造の例 [49]

Y 型ヘキサフェライトにおいて巨視的な分極は TC のみで存在する。図 2.26 において円錐の底面を含む面内でサイクロイド方磁気構造となるため、逆ジャロシンスキ・守谷機構による分極が面内に存在する。

また L スピンブロックと S スピンブロックの間で空間反転中心が破れているため、磁気交換歪機構による分極がブロック間に存在する (図 2.26 の右図)。しかし結晶全体で見ると空間反転中心があるために、この磁気交換歪機構によるマクロな分極は存在しない。

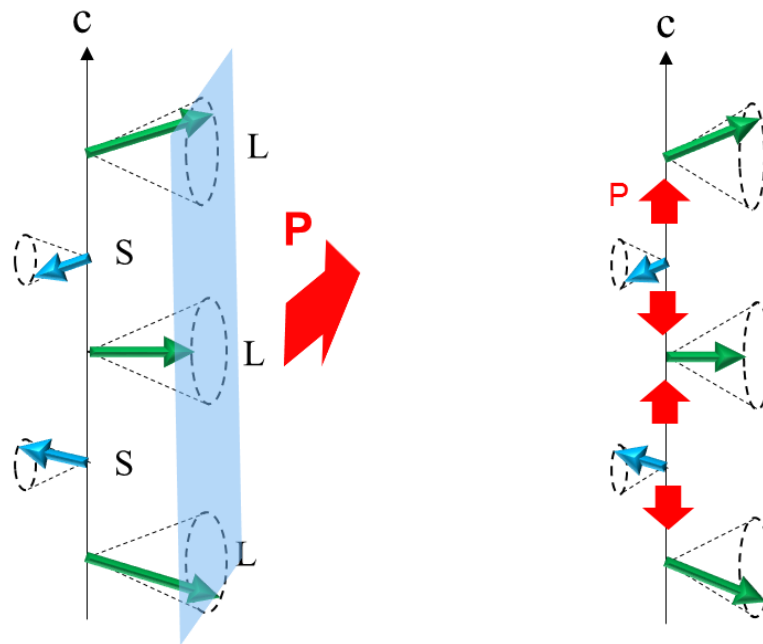


図 2.26 Y 型ヘキサフェライトでの磁気構造と分極の関係

2.6.3 ヘキサフェライトとマルチフェロイクス

ヘキサフェライトではいくつかの型においてらせん磁性由来のマルチフェロイクスが報告されている。

マルチフェロイクスにおいてヘキサフェライトが注目されるようになったのは 2008 年に Y 型ヘキサフェライトの $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において低い磁場 (~ 0.01 T) で電気磁気効果 (ME 効果) が誘発されることが報告されたことがきっかけである [50][51]。Y 型ではこの他に $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Zn}_2(\text{Fe},\text{Al})_{12}\text{O}_{22}$ [52]、 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ [53]、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{CoZn}(\text{Fe},\text{Al})_{12}\text{O}_{22}$ [54] において ME 効果が報告されている。Zn を含む Y 型ヘキサフェライトでは室温以上まで磁気秩序が発現するが ME 効果は 110 K 以下に留まっている。

ヘキサフェライトにおいて初めて室温で ME 効果が報告されたのが Z 型ヘキサフェライトの $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ である [41]。室温で磁場によって電気分極をスイッチングできることから応用化にとっても有望な物質である。

他の型においては M 型ヘキサフェライト $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Sc},\text{Mg})_{12}\text{O}_{19}$ で ME 効果が報告され

ている [55]。室温で LC が安定となるため室温の ME 効果が期待されるが抵抗が低いため室温での ME 効果の観測はまだできていない。

最後に U 型ヘキサフェライト $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ においても ME 効果が報告されている [56]。

2.6.4 エレクトロマグノンの先行研究

このようにヘキサフェライトは様々な物質で ME 効果が報告されているがエレクトロマグノンは現在 Y 型ヘキサフェライトの $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ においてのみ報告されている [57, 58]。

図 2.28 は各偏光方向のスペクトルを現しているが光の振動電場を c 軸に平行にしたときにおいてのみ (赤) 明確なピークが発現している。これよりエレクトロマグノンが c 軸に平行に偏光していることがわかる。エレクトロマグノンの微視的な機構は磁気交換歪機構によるものである。図 2.28 に示したように L スピンブロックと S スピンブロックの間に生じているミクロな分極 P と光の振動電場 E^ω が結合することでこのサイト間の分極が変調され隣合うスピンの逆位相で振動する。

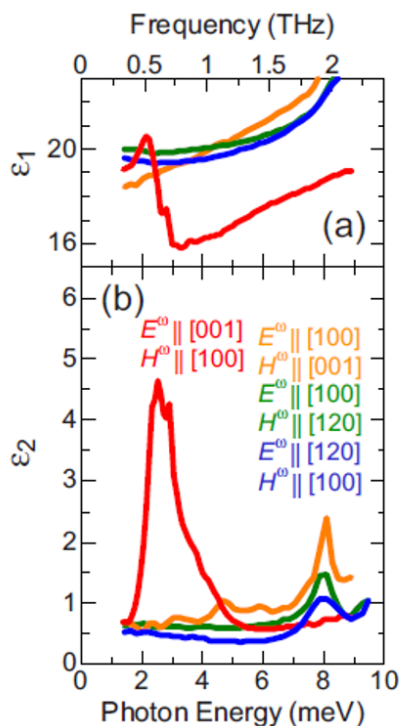


図 2.27 各偏光配置でのスペクトル (a) 実部 (b) 虚部 [57]

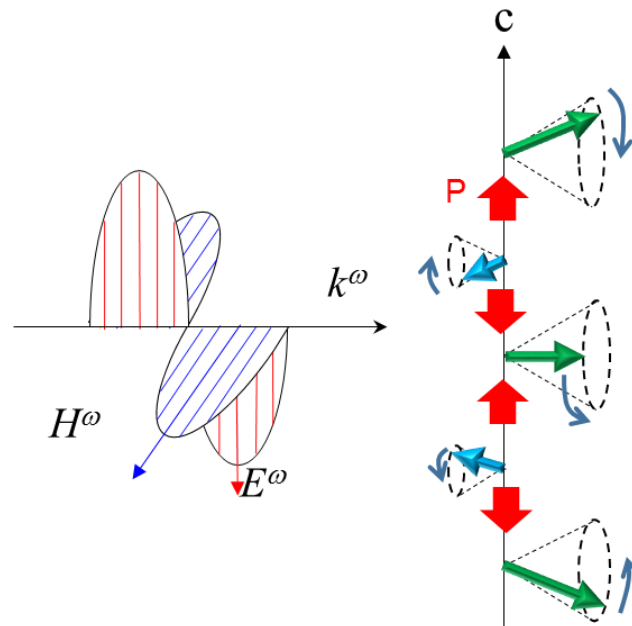


図 2.28 ヘキサフェライトにおいてエレクトロマグノンが発現する原理

$\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ のゼロ磁場での磁気構造は 553 K 以下で共線的なフェリ磁性、195 K 以下で c 軸に方向にらせんが巻いたプロパースクリュー、50 K 以下で LC となる [59, 60, 61]。ここで磁場中のエレクトロマグノンの振る舞いを見ていく。まず図 2.29 を見ると、これは磁場を c 軸に平行に印加したときの (H_{dc}/c) スペクトルである。図 2.29 で 6 K の LC では 0.5 THz 付近にピークが出現している。磁場を印加すると 1 T では 0.7 THz 付近にピークエネルギーがシフトし共鳴が大きくなっている。その後磁場を上げていくと 4 T ではエレクトロマグノン共鳴は消滅していて LC のコーンが閉じフェリ磁性になったことに由来する。次に 64 K の結果を見るとゼロ磁場のプロパースクリューではエレクトロマグノンは発現しないと考えられている。磁場を印加すると 0.5 T 付近でシャープなピークが発現するがこれは磁気構造が LC となったことによると考えられている。164 K まで温度をあげると磁場を印加してもエレクトロマグノン共鳴は発現していない。

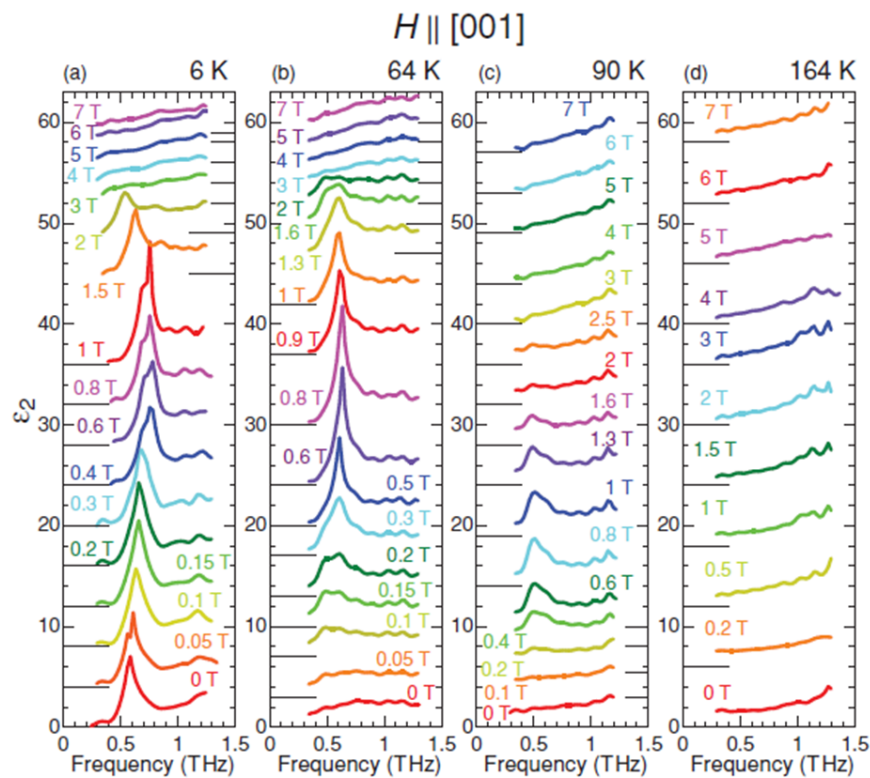
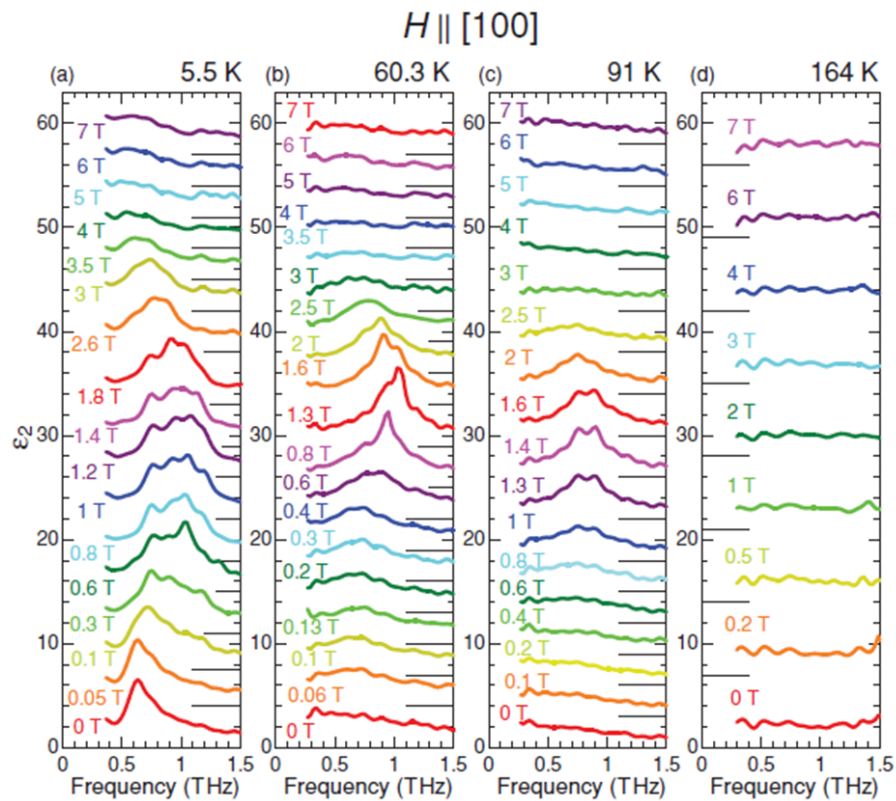


図 2.29 c 軸に平行に磁場印加したときのスペクトル [58]

次に図 2.30 で $H_{dc} \perp c$ の各磁場でのスペクトルをみていく。 $H_{dc} \perp c$ に磁場をかけると LC が磁場印加で TC に磁気相転移する。5.5 K を見ると 0 T で 0.7 THz 付近にピークが出ており、0.3 T まで磁場をあげると高エネルギー側にピークが成長してきて、1 T となると 0.8 THz から 1.2 THz 付近に複雑なピークが出現している。60.3 K の結果をみると磁場中で共鳴が発現しプロパースクリューから TC へ磁気構造が変化したことによると考えられている。

図 2.30 c 軸に垂直に磁場印加したときのスペクトル [58]

さらに 2016 年には中島らによる非弾性中性子散乱の結果よりこのエレクトロマグノン
はゾーン端のモードであると考えられている [62]。図 2.31 はエレクトロマグノンの吸収
スペクトルとゾーン端の非弾性中性子散乱の結果であるが、非弾性中性子散乱によって 5
meV 付近にピークが見られ同様の 5 meV 付近に (赤い矢印) エレクトロマグノンの共鳴が
見られこのエレクトロマグノンの共鳴がゾーン端のモードであることを対応づけている。

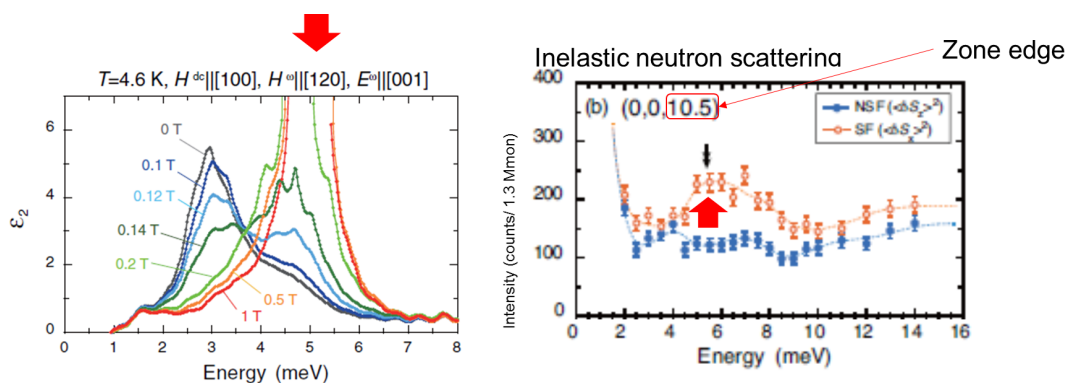


図 2.31 エレクトロマグノンのスペクトルとゾーン端の中性子散乱の結果 [62]

2.7 光による磁化制御

近年光による超高速磁化制御が注目されている。光によって磁化の大きさや向きを変えることでスピントロニクスや磁気レコーディングの分野へ応用される可能性を秘めている。

2008年にマルチフェロイクスのY型ヘキサフェライト $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において、磁化ダイナミクスのポンププローブの研究が報告されている [63]。ここでは $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ でのマグノンのコヒーレント励起を、フェムト秒パルスを用いた磁化の歳差運動をみることによって観測している。ここで磁化の歳差運動は反射率の振動を見ることで検出している。図 2.32(a) は各磁場でのポンププローブ反射率を表わしているが、磁場中で振動が見えている。この振動を磁場に対してプロットしてあるのが図 2.32(b) で、磁場増加によって周波数が減少しているのがわかる。この結果よりマグノンが光によってコヒーレント励起されていると考えられる。このマグノンは、ポンプ光のエネルギーを吸収し熱の効果で交換相互作用が変化することで励起されたと考察されている。

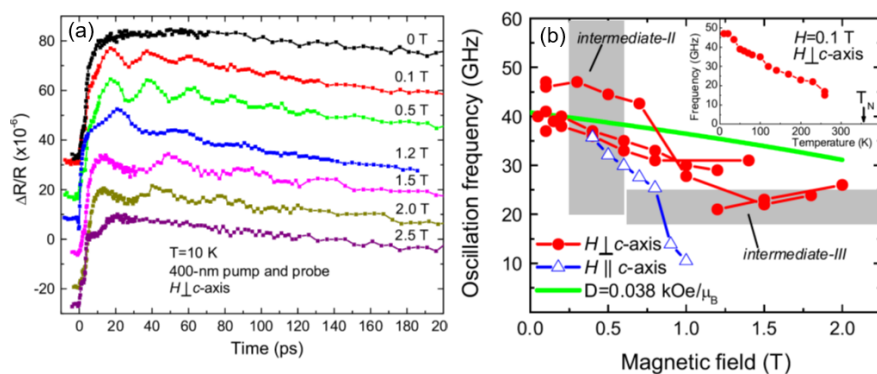


図 2.32 (a) ポンププローブ反射率 (b) 振動周波数の磁場依存性 [63]

次に高強度テラヘルツ光をポンプ光に用いた磁化制御の先行研究を説明する [64]。この論文では図 2.33(a) のように TmFeO_3 に高強度テラヘルツ光を照射し (ポンプ光)、807 nm の光を透過させ (プローブ光) 偏光回転を測定することで磁化の変化を観測している。実際に観測された偏光回転が図 2.34 であり振動が観測されている。ここで観測された偏光回転は、図 2.33(a) でテラヘルツ光入射によってプラズモニックエンハンスメントをおこし Tm^{3+} の f 電子を励起する。そして Fe^{3+} のスピン異方性を変えることでマグノンを励起している。

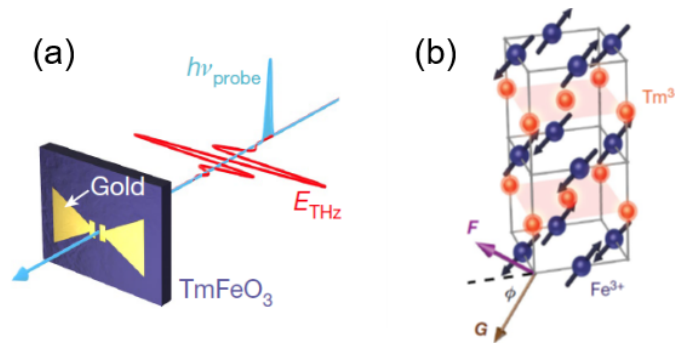


図 2.33 (a) 実験配置 (b) 結晶構造 [64]

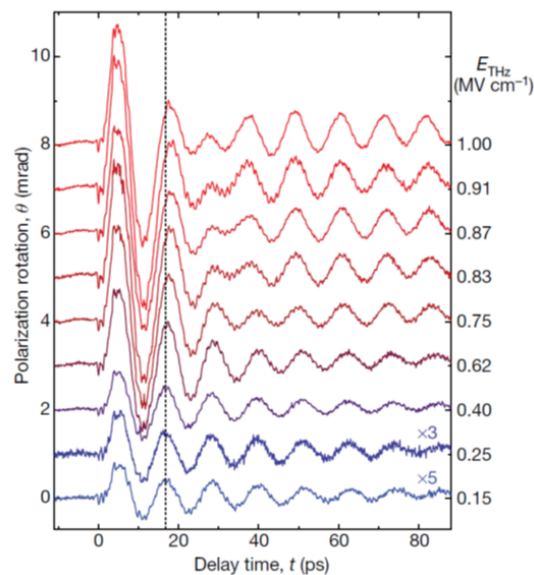


図 2.34 各電場強度での偏光回転角 [64]

2.8 本研究の目的

エレクトロマグノンにおけるテラヘルツ帯の光機能性の開拓を目指して研究を行った。エレクトロマグノンの発現は低温領域に限られており室温化が課題であった。2.6 節で説明したようにヘキサフェライトでは室温でらせん磁気秩序由来のマルチフェロイクスが Y 型も含めいくつかの組成で報告されている。またヘキサフェライトにおいてエレクトロマグノンは Y 型でのみ報告されているため、本研究で Y 型ヘキサフェライトを対象とした。そこではエレクトロマグノンの室温化、基礎特性の解明、光機能性の探索、そして磁性の制御を目指して研究を行った。

第4章 エレクトロマグノンの特性の解明

ヘキサフェライトでは様々な組成で ME 効果が報告されているが、エレクトロマグノンの報告は Y 型ヘキサフェライトである $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ のみにとどまっている [57, 58]。Y 型ヘキサフェライトでのエレクトロマグノンの研究をする上で特性を解明することは、エレクトロマグノンを制御する上で極めて重要である。そこで今回は先行研究において中性子散乱により詳しく磁気構造が調べられている $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ をモデル物質として詳細なスペクトルと磁気構造との対応からエレクトロマグノンの磁気特性を明らかにすることを目的に研究を行った。

第5章 室温エレクトロマグノンの探索と巨大な磁気クロミズム

現在報告されているエレクトロマグノンの最高温度は CuO における 230 K である [65]。そこでエレクトロマグノンの室温化は応用上の観点から不可欠な要素である。今回は Y 型結晶とらせん磁性に着目してエレクトロマグノンの室温化を目指した。一方磁気構造を強く反映するエレクトロマグノンの特性を用いて巨大な磁気クロミズムの実験を目指した。

第6章 エレクトロマグノンによる巨大ファラデー回転

エレクトロマグノンは動的な ME 結合を用いた様々な光学現象を生み出す可能性がある。磁気交換歪機構のエレクトロマグノンによる光学応答の探索として、今回ファラデー効果を対象として研究を行った。ファラデー効果を対象としたのは可視光、マイクロ波領域でアイソレーターなどに活用されており、テラヘルツ帯での応用上の展開も考えられるためである。今回はファラデー効果とエレクトロマグノンの詳しい関係を調べるために第4章で詳しい特性を解明した $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ にを用いて研究を行いエレクトロマグノン独自のメカニズムによるファラデー効果の探索を行った。

第7章 エレクトロマグノンによる磁化制御

エレクトロマグノンは磁気共鳴の 100 倍以上の振動子強度をもち、テラヘルツ帯のさらなる物理の発展や応用化へ非常に期待されている素励起である。その中でも近年高強度テラヘルツ光による磁性の制御の研究が盛んに行われており [64]、エレクトロマグノンを介した高効率な磁性の制御が期待されていた。今回は第5章で詳しく調べた Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ を用いて、高強度テラヘルツ光を用いてエレクトロマグノンを強励起し、磁化変調を目指して研究を行った。

第 3 章

実験手法

3.1 テラヘルツ光の発生・検出

テラヘルツ光の発生にはいくつかの方法があるが、ここでは実際に本研究で用いたテラヘルツ発生・検出の原理を説明する。

3.1.1 ZnTe によるテラヘルツ波発生

テラヘルツ光を発生させる方法はプランク放射や電子の運動による電磁波放射などいくつかの方法があるが、本研究においては非線形光学効果によるものを用いた。以下で非線形光学効果によるテラヘルツ波発生について説明する [35]。

今誘電体に強いレーザー光が入射したとき物質中に誘起される電気分極は

$$P = \varepsilon_0 \chi(E)E = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \dots)$$

のように展開される。 χ の添え字は非線形光学効果の次数を表す。レーザー光の電場成分は

$$E = \frac{1}{2} \sum_j E_j e^{i\omega_j t} + c.c.$$

のように書けるので、2 次以上の分極において周波数の重ね合わせが起こる。これによって入射した光の周波数と異なる周波数の光が誘電体から放射される。実際には低次の非線形効果の方が変換効率が高いため、2 次の非線形効果がよく用いられる。

この 2 次の非線形効果を用いたテラヘルツ波発生は、パラメトリック発生や差周波発生また光整流効果が挙げられるが、光整流効果を利用したテラヘルツ波発生を行った。

光整流効果では入射光の差周波によるテラヘルツ波 (周波数: ω_T) 発生を行っている。周波数 ω_1 、 ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) の光が非線形光学結晶に入射すると、先ほど説明した 2 次の非線形

分極によって

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_T$$

差周波混合が起こりテラヘルツ光が発生する。実際に用いたレーザーはある周波数を中心として周波数の広がりをもつパルス光を用いているために、様々な周波数で差周波混合が起こりテラヘルツ帯の周波数に広がりをもつテラヘルツ光が発生する。パルス光での差周波によるテラヘルツ光発生は当初 LiNbO_3 で盛んに行われてきた [66]。その後の研究によりチタンサファイアレーザによる 800 nm 付近の波長をもつ超短パルスにおいて ZnTe など閃亜鉛鉱型結晶構造の半導体がテラヘルツ発生に用いられるようになった。

非線形結晶を用いたテラヘルツ発生における重要な点は位相整合条件である。非線形分極によるテラヘルツ発生は発生効率がそこまで良くない。しかし非線形結晶中を伝播したときに位相整合条件が合えば各位置でのテラヘルツ波が足し合わされ高強度のテラヘルツ波の発生が可能となる。差周波発生による位相整合条件は波数 k に対して

$$k_1 - k_2 = k_3$$

である。この k_3 がテラヘルツ波の波数である。一軸性結晶においてこの位相整合条件を満たすために複屈折を用いている。しかしテラヘルツ帯では光学フォノンの存在により複屈折性を用いても位相整合条件を満たすのが困難となる。そのようなときは屈折率の分散に着目する。分散を持つ媒質中では位相整合条件は

$$\frac{k(\omega_{THz})}{\omega_{THz}} \doteq \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{opt}$$

と書け、これは THz 波が群速度 v_g のときに位相が合うことを示している。 v_g とはこの場合の入射光である近赤外光の群速度である。800 nm のパルス光を入射させたときの ZnTe の位相整合条件を満たす屈折率はおおよそ 2 THz で一致する [67]。

ZnTe は無機非線形結晶であり数 THz の帯域に LO フォノンがあるためにおおよそ 2.5 THz 付近までしか効率よくテラヘルツ光を発生できないが、有機非線形結晶を用いることで高周波の発生も可能となる。しかし有機非線形結晶は無機非線形結晶に比べ損傷しきい値が低いことや湿度に弱いことなど取り扱いが難しい。

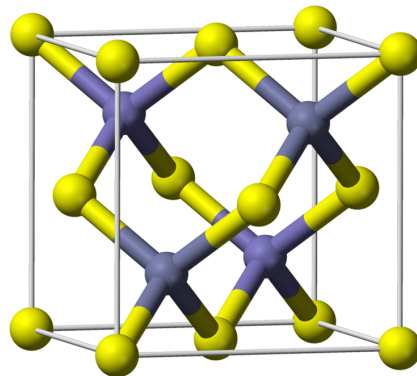


図 3.1 閃亜鉛鉱方結晶構造 [68]

3.1.2 光伝導アンテナによるテラヘルツ波発生

前節では非線形光学結晶でのテラヘルツ波発生を説明したが、これと並んでよく用いられる手法として光伝導アンテナによるテラヘルツ波発生が挙げられる。アンテナで発生したテラヘルツ波は非線形光学結晶 ZnTe でのテラヘルツ光と比べ低周波側の強度が大きい。一方高周波側はおよそ 2 THz 付近までの発生となり ZnTe に比べやや劣る。そのため実験内容に対応して光源を使い分けている。

アンテナでは電子の運動による電磁波放射を用いてテラヘルツ波を発生させている [35]。点電荷が加速度運動すると時間変化する電流が流れ電磁波が放出される。

アンテナにはいくつかの型があり、図 3.2 でしめしたように主にダイポール型やボウタイ型が用いられるが、今回の実験ではダイポール型を用いている。図 3.2(a) に示してあるとおり、半導体である低温成長 GaAs の上に、数 μm のギャップが空いている Ni や Ge や Au が貼り付けられてある。このギャップにバンド間エネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光を入射させると半導体の価電子帯から伝導帯へキャリアが励起される。このキャリアを励起した半導体にバイアス電圧をかけ電流を流すことでテラヘルツ波を発生させる [35]。

実際に実験では terablast というアンテナが平面上に集積している素子を用いた。特殊な構造をしており、バイアス電圧をかけずにレーザー光を入射させるだけでテラヘルツ光を発生させることができ取り扱いが容易である。また従来のアンテナよりもハイパワーのテラヘルツ光を発生でき安定性が高い。また静電気による絶縁破壊の危険が少ないという利点がある。

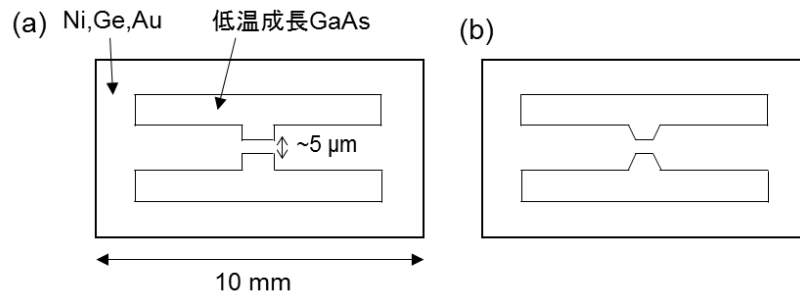


図 3.2 (a) ダイポール型 (b) ボウタイ型 [35]

3.1.3 光伝導アンテナによるテラヘルツ波検出

光伝導アンテナはテラヘルツ波発生と共にテラヘルツ波の検出にも使用される。

光学系については 3.2 節で詳しく説明するが、レーザー光をテラヘルツ波発生光とテラヘルツ波検出光に分けこのパルス光を検出用のアンテナのギャップに入射させることでキャリアを励起しておく。一方発生側で作られたテラヘルツ波の電場成分がギャップに入射すると励起されたキャリアによってテラヘルツ波の電場の大きさに依存した電流が流れる。この電流をプリアンプで増幅したのちロックインアンプで電圧として検出している。

図 3.3 に示したようにこの検出光を遅延ステージで光路長を変化させることでパルス光が入射するタイミングが変えることができテラヘルツ波の各点での電場成分を測定することができる。

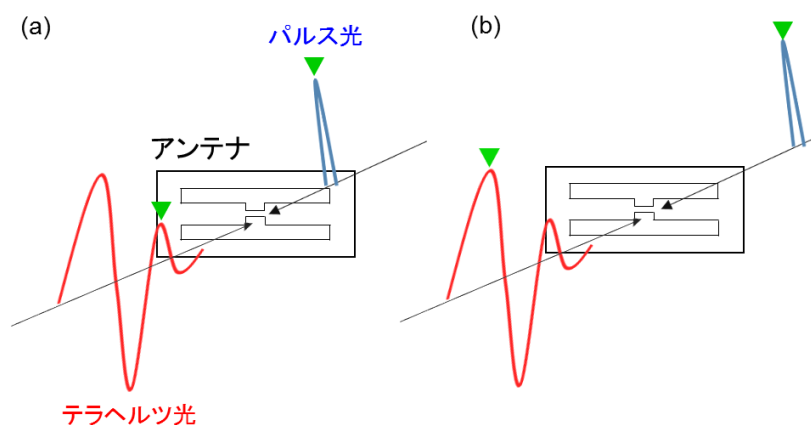


図 3.3 (a) アンテナに入射するパルス光とテラヘルツ光。 (b) パルス光に遅延をつけた場合。 三角マーク (緑) はアンテナに同時に入る成分を示している。

本研究においてこの光伝導アンテナによる検出は 3.2 節で説明するテラヘルツ時間領域分光法に用いているが、反射型と透過型の 2 つの検出法があるのでここで説明する。

- 反射型

反射型ではテラヘルツ波検出アンテナ、発生アンテナ共にアンテナ構造を作製した面に光を入射させ同じ面からテラヘルツ波を出射させる。非線形光学結晶ではフォノンの吸収によって 5-10 THz の領域に感度を持たないが、光伝導アンテナを用いることで高周波側を高感度に検出することができる。実際に 20 fs のレーザパルスを用いた測定では 11 THz 程度まで感度が得られている [69, 70]。また中赤外領域へ感度を広げるために超広帯域テラヘルツ技術の研究が盛んに行われており、10 fs のパルスレーザを用いて厚さ 30 μm の GaSe を光源に、光伝導アンテナを検出に用いることで 120 THz を超える電磁波の観測に成功している [71]。

このように反射型ではかなり高周波側まで高感度に測定ができるが透過型の光学系に比べて調整が難しく電場強度が 3 桁以上小さいという欠点があり分光測定に用いるのは非現実的である。

- 透過型

一方検出、発生側共にレーザ光を透過させて電磁波を発生させるのが透過型である。透過型ではテラヘルツ光が基板に吸収されてしまったりパルス形状が劣化してしまったりするために利用周波数成分は大幅に低下してしまい、低周波側 (~ 3 THz) に留まってしまう。透過型ではアンテナ作製面の反対側に Si 半球を取り付け、Si 半球からのテラヘルツ波放射、検出側は入射を測定する。実際に用いたのが 3.4(a)(b) である。反射型に比べると低周波側に感度が限られてしまうが、光学系の組み上げ、また調整が反射型に比べると容易であり、超伝導マグネットを挟んだ長距離をテラヘルツ波を飛ばす場合には透過型の方が適している。実際に透過型の光学系を用いた。

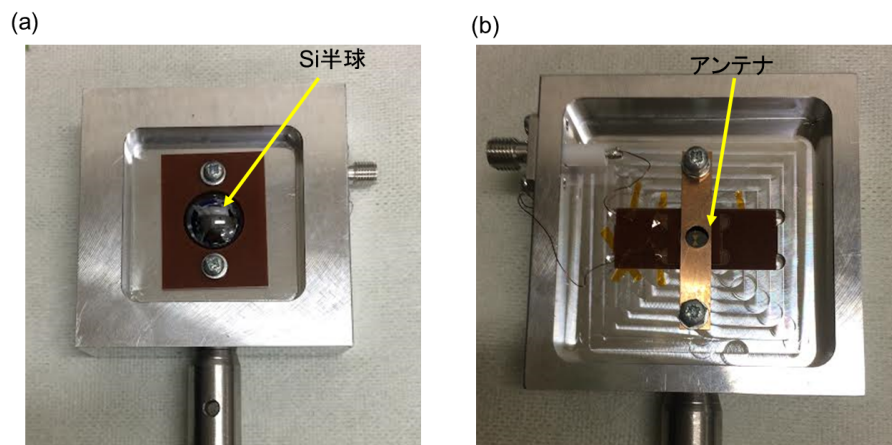


図 3.4 (a) Si 半球 (裏側)。 (b) アンテナ構造面 (表側)。

それではここで光伝導アンテナによるテラヘルツ波検出の原理を説明する。アンテナに流れる平均電流 J はテラヘルツ電場を $E(t)$ 、光を照射した部分のアンテナの光伝導度を $\sigma(t)$ とすると

$$J(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\tau - t)E(t)dt$$

とかける。ここで τ は検出光の時間遅延である。 $\sigma(t)$ をキャリアの電荷 e 、移動度 μ 、光生成キャリア数 $N(t)$ で書き直すと上式は

$$J(\tau) = e\mu \int_{-\infty}^{\infty} N(\tau - t)E(t)dt$$

となる。

ここで重要なのが検出光によって励起されたキャリアの寿命がパルス光の間隔に比べ非常に短い点である。実際に用いたレーザは 80 MHz の周期のパルスレーザだが、もしキャリアの寿命がこの周期よりも長いとテラヘルツ波の電場の積分値となってしまう位相と振幅の高精度な測定ができなくなってしまう。また今回用いたレーザは 100 fs の超短パルスであり、テラヘルツ波は 1 THz で 1 ps であり 10 倍長い波形となる。このように検出光のパルス幅とキャリアの寿命がテラヘルツ電場の時間変化に比べて無視できるほど短ければ $N(t)$ はデルタ関数で置き換えることができ

$$J(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\tau - t)E(t)dt$$

となり、アンテナに発生する平均電流は入射テラヘルツ電場の瞬間値となる。

3.1.4 実際に用いた光源の比較

前節までで説明したようにテラヘルツ発生にはそれぞれの特徴をもったいくつかの光源が存在する。今回の研究においても目的に合わせて様々な光源を用いたので各特長を実際に測定した波形を用いて説明する。

図 3.5(a) に各光源から発生したテラヘルツの電場波形を示した。DSTMS は有機非線形結晶である。横軸は delay stage でつけた遅延の長さを表していて 4 つ全ての図に置いて大きさをそろえてある。光源によってテラヘルツの波形に大きな違いがあるのがわかる。ZnTe では薄い (~ 0.5 mm) ものと厚いもの (~ 2 mm) で薄いものの方がスペクトル幅が広いなど違いがでた。これは薄い結晶の方が光学フォノンによる吸収を抑えられるからである。

これらの波形をフーリエ変換したものが図 3.5(b) である。光源によって発生するテラヘルツ波の周波数領域が異なる。まず ZnTe の薄いものと厚いものを比べると厚い方が 2

THz 付近まで強度があるが、薄い方は 3 THz 付近の高周波側まで強度がある。アンテナアレイである terablast は低周波側に大きな強度を持つが高周波側は 2 THz 付近までしか強度がない。有機非線形結晶の DSTMS は 3.5 THz 付近の高周波側まで高い強度を持つ。現在の段階では用いた光源の中で最も高周波側に強度があるが強い 800 nm の光を入れると溶けたことや、薄い結晶なので多重反射が乗りやすいなど取り扱いが難しい問題がある。

低周波側を感度よく測定したい場合は terablast を、高周波側を感度よく測定したい場合は ZnTe(thin) を用いた。また DSTMS は高周波領域の測定には有効である。

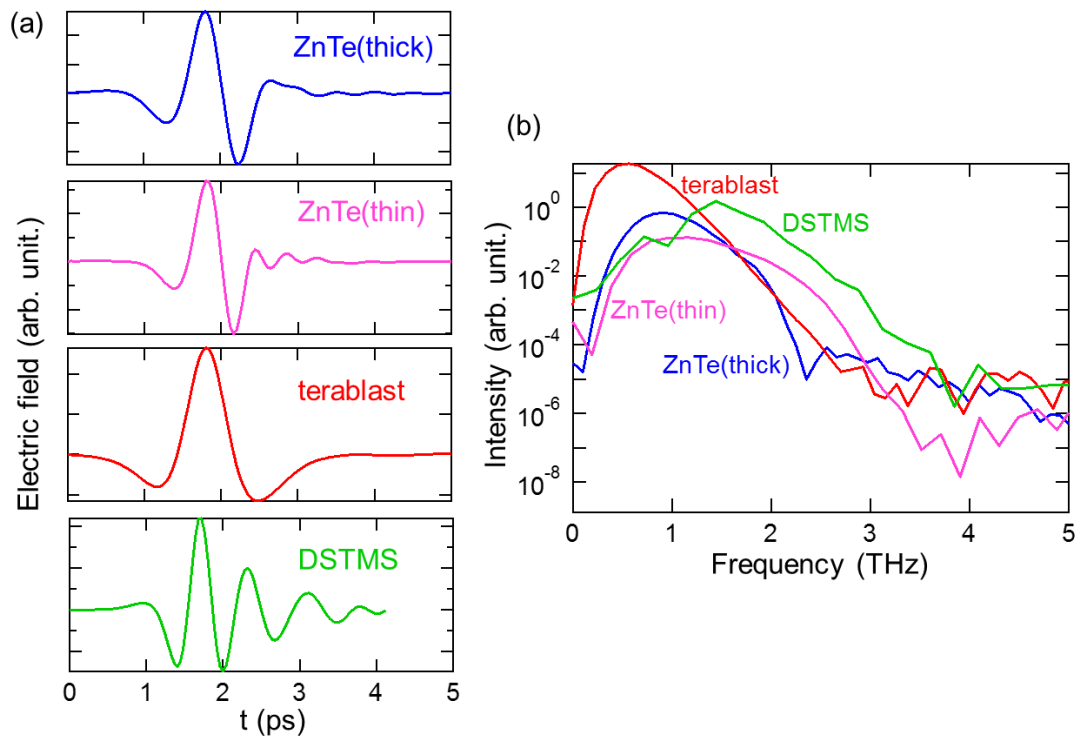


図 3.5 (a) 実際に測定したテラヘルツの電場波形。 (b)(a) の電場波形のフーリエ変換。

3.2 テラヘルツ時間領域分光法

フェムト秒の超短パルスレーザでのテラヘルツ時間領域分光法 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS) と呼ばれる分光手法を行っている。この分光法を用いるとテラヘルツ波の位相と振幅の両方情報を直接得ることで複素屈折率や複素誘電率をクラマースクロニツヒの関係を用いらずに精度よく測定することができる。可視光の実験では波長が非常に短い (数百 nm) ことから信号強度のみしか得られないが、テラヘルツ光では位相の情報を得られる点が有利な点である。試料がないときのテラヘルツ波と試料を透

過したときのテラヘルツ波をそれぞれフーリエ変換したものの比をとることで、テラヘルツ帯の吸収スペクトルを求めている [35]。

ここで実際に用いた透過型光学系を図 3.8(a) を見ながら説明していく。フェムト秒パルスレーザはモード同期 Ti:Sapphire レーザ (Mai Tai, Spectra-Physics 社) を用いた。中心波長 800 nm、パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 80 MHz、直線偏光である。図では割愛してあるが光を取り回すのには 800 nm 用の誘電体多層膜ミラーを用いている。レーザ光をテラヘルツ検出光とテラヘルツ発生光に分けるのにはビームスプリッターを用いている。

- プリズム対 -パルス圧縮-

まずレーザ光を分ける前に入射するのがプリズム対である。プリズム対はパルス圧縮をするために光学系に入れている。100 fs のパルス幅でレーザから出射したパルスはレンズなどの分散媒質を透過することでチャープによりパルス幅が広がってしまう。パルス光が周波数に対し分散をもつ。そのため光学素子に入射したとき、周波数に比例して屈折率が大きくなる正常分散効果によって光学素子を伝播する速度に差が出てパルスが伸びる。

高周波を検出するためには時間幅が短いパルスを使う必要があるためプリズム対を用いて負の分散をかけパルス幅を圧縮している。

- ロックインアンプ

ノイズの中に埋もれた微小な信号を検出するのにロックインアンプがよく用いられる。測定信号と同一の周波数の基準信号を位相弁別検波器 (phase sensitive detector:PSD) に入れ雑音除去し検出する。この測定信号と基準信号を同一周波数、一定の位相関係を保つためにチョッパーを用いてパルス列を断続し、この断続周波数を検出することで基準信号を作っている [72]。レーザから出射されたパルス列をチョッパーをいれずに常に検出器へ入射させたときバックグラウンドにノイズがあるため高精度の測定ができない。チョッパーを入れることでパルス列が入射したときと入射していないときの差を見るのでノイズを除去したパルス光由来の信号を高精度に測定することができる。実際にはおよそ 1 kHz でチョッパーを回しロックインと同期させることで測定を行っている。(チョッパー: Model 3501, New Focus 社、ロックインアンプ: Stanford Research Systems, SR830)

- 平凸レンズ、 $\lambda/2$ 板

テラヘルツ波を効率よく発生させるためレーザ光を平凸レンズ、または対物レンズで光源に集光させる。光源に光伝導アンテナである terablast を用いる場合には焦

点の長い平凸レンズを用い ($f=1000$ mm など) ビームを緩やかに集光させる。これは対物レンズなどで光を絞りすぎてしまうと素子が壊れてしまう場合があるのと、ビーム径を絞って入射させたときテラヘルツ光の信号の大きさがある所で飽和したためである。一方 ZnTe では対物レンズを用いて集光させた。また光源は偏光依存性があるために $\lambda/2$ 板をいれ偏光を最適化している。

発生したテラヘルツ光は放物面鏡を用いてサンプル位置に集光させ透過光も放物面鏡を用いて検出器へ集光させている。テラヘルツ光は水の吸収があるためボックスで覆い乾燥空気でパージして測定を行った。テラヘルツ光が検出器に入射し流れた電流をプリアンプで増幅したのちロックインアンプへいれ電圧に変換して検出した。低温、磁場中での測定を行うために超伝導マグネット (SM4000, OXford Instruments 社) にサンプルを入れて測定を行った。

この分光法で実際に測定したテラヘルツの電場波形が図 3.8(b) である。真空中の波形が Reference(赤) でサンプルを透過した波形が Sample(黒、緑) である。図を見てわかるようにサンプルを通った際にサンプルの屈折率によって位相が遅れる。緑で示したサンプルの透過光はテラヘルツ帯に共鳴があるときのものであるが、ある周波数の光だけが吸収されるため黒のものと比べて波形が大きく変化する。

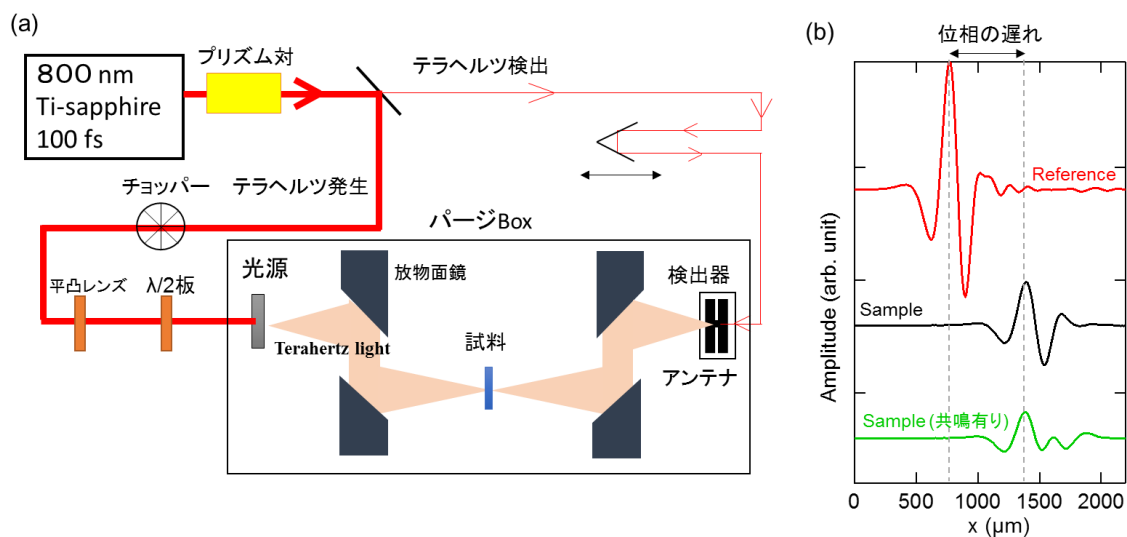


図 3.6 (a) 光学系 (b) 実際に測定したテラヘルツの波形

3.3 高強度テラヘルツ光発生光学系の構築

第2章でヘキサフェライトでのエレクトロマグノンの説明をしたが、ヘキサフェライトにおけるエレクトロマグノンは非常に振動子強度が大きいいため、このエレクトロマグノンを利用した新しい光機能性が期待される。エレクトロマグノンを高密度に励起することによって、光誘起相転移や超高速な磁性の制御などの実現が非常に注目されていた。しかしながら3.1節で説明したテラヘルツ光の発生方法では、テラヘルツ光電場は数十 V/cm と小さいため試料にテラヘルツ照射効果をほとんど与えることができない。テラヘルツ光と物質の相互作用を見るためにはテラヘルツ光電場の高強度化が必須となる。

テラヘルツ光電場の高強度化は非常に困難とされていたが、2011年に1 MV/cmを超える電場強度をもつテラヘルツ光の発生に成功した研究が報告され高強度テラヘルツ光の研究が活発になった [73]。テラヘルツ光を高強度化するためには、光源である可視の超短パルスレーザーを高強度化することと、非線形光学結晶 LiNbO_3 を用いた斜入射法によるテラヘルツ発生を行うことの2つが必要である。 LiNbO_3 を使ってパルス面を傾斜させて効果的に位相整合させたテラヘルツパルスを生成する方法は2002年に Hebling らによって提案されてから急速に発展してきた [74]。図3.7は LiNbO_3 (LNO) を用いたパルス面傾斜法の模式図である [73]。グレーティングに角度をつけて入射する ($\theta_i=35.3^\circ$ 、 $\theta_d=55.7^\circ$)。グレーティングによって斜めになったパルスをシリンドリカルレンズ2つを使ってLNOに入射する。これによってポンプパルスの非線形な速度とLNO内で発生したテラヘルツパルスの速度を一致させることで効果的にテラヘルツ光を生成する。

図3.8が実際に構築した光学系の模式図である。アンプレーザーを用いて5 Wに高強度化した超短パルス (中心周波数 800 nm、1 kHz) を、上で説明したパルス面傾斜法によってLNOに入射させる。LNOで発生したテラヘルツパルスを3枚の放物面鏡を用いてサンプル位置に集光する。サンプル位置でのテラヘルツ電場強度を測定するために ZnTe によるEOサンプリングを用いた。テラヘルツ光と同じ時間遅延をつけた800 nmの直線偏光の光を ZnTe に入射すると楕円偏光となる。この楕円偏光を $\lambda/4$ を用いて直線偏光とし、ウォラストンプリズムへ入射させることによって横偏光と縦偏光にわけ、この強度差をバランス検出し、サンプル位置でのテラヘルツ電場強度を測定する。

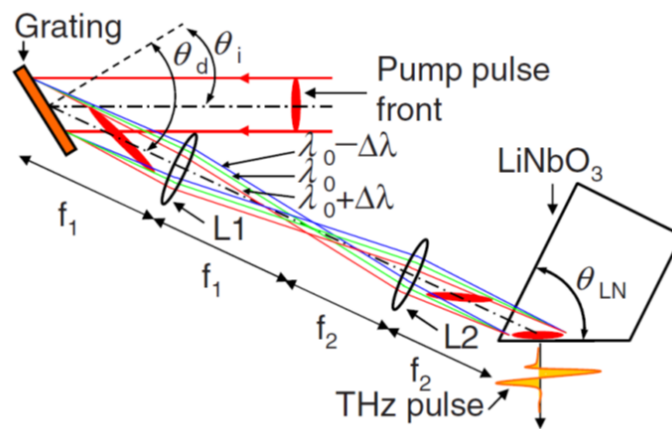


図 3.7 パルス面傾斜法 [73]

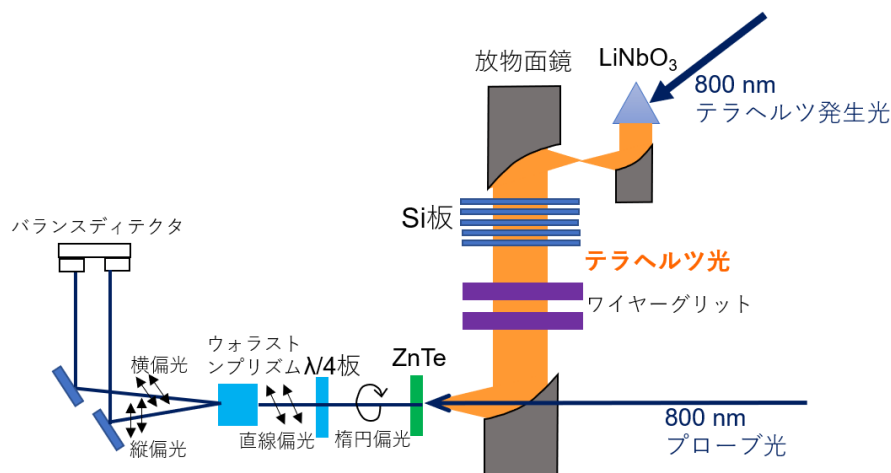


図 3.8 構築した高強度テラヘルツ光発生光学系の模式図

3.4 解析方法

3.4.1 複素屈折率の解析方法

この節ではテラヘルツ時間領域分光測定によって得られた電場波形を用いた複素誘電率解析の方法を説明する。光が試料を透過するとき物質固有の複素屈折率に対応して吸収と位相の遅れが生じる。真空中を進む光の速さを c とすると屈折率 n をもつ試料内部では c/n の速さで伝播する。そのため屈折率 n の大きさに比例して試料内部を進む光は真空中を進む光よりも位相が遅れる。また複素屈折率の虚部が有限の値をもつと試料内では吸収がおきる。この性質より真空中を進んだ光と試料内を進んだ光の時間波形から複素屈折

率を求めることができる。

複素屈折率 \tilde{n} は

$$\tilde{n} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

のように周波数の関数で書き表される。ここで試料の厚みを d 、試料に入射するテラヘルツ電場波形 $E_{in}(t)$ のフーリエ変換を $\tilde{E}_{in}(\omega)$ 、試料を透過した電場波形 $E_{sam}(t)$ のフーリエ変換を $\tilde{E}_{sam}(\omega)$ とする。また真空中から試料へ、試料から真空へ透過するときの振幅透過率 t_{as} 、 t_{sa} はそれぞれ

$$t_{as} = \frac{2}{\tilde{n}(\omega) + 1}$$

$$t_{sa} = \frac{2\tilde{n}(\omega)}{\tilde{n}(\omega) + 1}$$

で表される。試料を透過したときに生じる吸収と位相の遅れは $\exp(\frac{i\tilde{n}d\omega}{c})$ であり、試料を透過した光 $\tilde{E}_{sam}(\omega)$ は

$$\tilde{E}_{sam} = t_{as}t_{sa}\exp(\frac{i\tilde{n}d\omega}{c})\tilde{E}_{in}(\omega) = \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n} + 1)^2}\exp(\frac{i\tilde{n}d\omega}{c})\tilde{E}_{in}(\omega)$$

で書き表される。真空中を通った光は $\tilde{n}=1$ なので

$$\tilde{E}_{ref}(\omega) = \exp(\frac{id\omega}{c})\tilde{E}_{in}(\omega)$$

でありこれを先ほどの式に代入すると振幅透過率 $t(\omega)$ は

$$t(\omega) = \frac{\tilde{E}_{sam}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n} + 1)^2}\exp(\frac{id\omega(\tilde{n} - 1)}{c})$$

が得られる。

ここで実際に測定される電磁波のフーリエ変換スペクトルは

$$E(\omega) = r(\omega)\exp(-i\theta(\omega))$$

であり r は振幅の大きさを表す。これより振幅透過率 $t(\omega)$ は

$$t(\omega) = \frac{\tilde{E}_{sam}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{r_{sam}}{r_{ref}}\exp(-i(\theta_{sam} - \theta_{ref}))$$

である。この式によって実際に得れる値と先ほどの理論式を対応づけることで複素屈折率 \tilde{n} を得ることができる。ここで重要なのは式にも表れているように振幅の情報だけでなく位相の情報も同時に得ることができる。そのためクラマースクロニツヒの関係を持ちいらずに直接複素屈折率を求めることができる。また試料透過時に試料の裏面と表面での多重反射が起こるが、試料内部で反射されることなく透過した光に対して時間的な遅れを伴

う。サンプルの厚さを d 、屈折率を n とすると多重反射による光はディテクタまでの距離が最初に透過した光より $2dn$ だけ距離が長くなる。テラヘルツの波長はおよそ $300 \mu\text{m}$ なので $2dn > 300 \mu\text{m}$ となると多重反射の効果を無視できる。例えば n が 4 のときは試料が $40 \mu\text{m}$ より十分厚ければ多重反射の効果を無視することができる。

3.4.2 ファラデー回転角および楕円率の導出法

次にファラデー効果を解析するときの測定配置と解析方法について示す。

図 3.9 は 2 つの偏光子の配置図を表している。光はワイヤーグリットのワイヤー方向に対し垂直な成分のみが透過する。平行配置はワイヤーグリットの向きを平行にした配置で透過波は入射波と平行の成分のみが検出できる。クロスニコル配置はワイヤーグリットの向きを垂直にした配置で透過波は入射波に対し垂直な成分のみが検出できる。つまり偏光回転が起きない場合はクロスニコル配置はゼロになる。

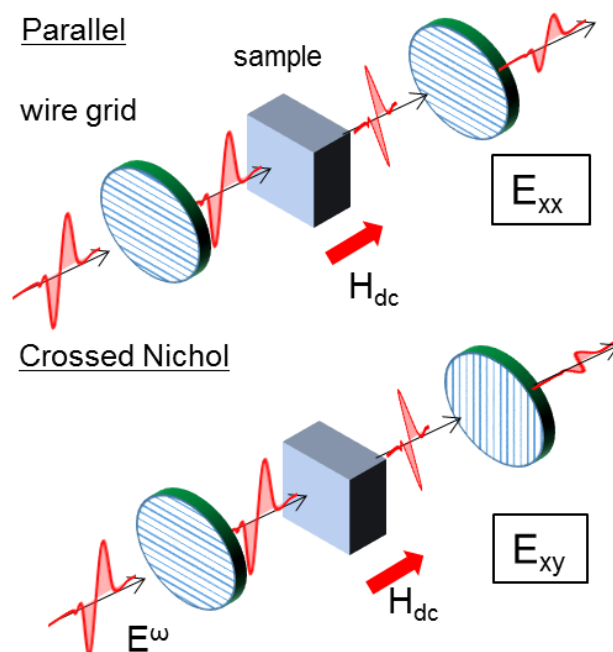


図 3.9 パラレル配置とクロスニコル配置

この二つの光の電場成分をフーリエ変換した \tilde{E}_{xx} と \tilde{E}_{xy} を用いて左右円偏光のフーリエ変換が以下の式で求められる。

$$\tilde{E}_R = \frac{\tilde{E}_{xx} + i\tilde{E}_{xy}}{\sqrt{2}}$$

$$\tilde{E}_L = \frac{\tilde{E}_{xx} - i\tilde{E}_{xy}}{\sqrt{2}}$$

これからファラデー回転角と楕円率が求められて

$$\theta = \frac{\text{Arg}[\tilde{E}_R - \tilde{E}_L]}{2}$$

$$\eta = \frac{|\tilde{E}_R| - |\tilde{E}_L|}{|\tilde{E}_R| + |\tilde{E}_L|}$$

となる。

またこの2つの偏光配置からは以下の4つの誘電率テンソルの成分 (実部と虚部) も求められる。

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix}$$

ここで非対角項は反対称となるので

$$\varepsilon_{yx} = -\varepsilon_{xy}$$

となる。

3.5 試料の準備

試料は共同研究者の方に合成していただいた [75]。Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ と BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ はレーザー FZ で単結晶を育成している。Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ はフラックス法で単結晶を育成している。

サンプルの準備としてまず各実験に則しラウエ写真を撮ることで軸出しを行った。今回の研究対象である Y 型ヘキサフェライトは六方晶の結晶構造であり三回対称軸をもつ。c 面のラウエをとると三回対称な像となる。c 軸を含む面は c 軸に対し対称なラウエ像となるのでこれを元に軸出しをした。

ラウエで軸出しをした後反射の損失を抑えるために鏡面研磨を行い、サンプルホルダーヘワニスでサンプルを固定した。その後図 3.10 のようにサンプルホルダーをプローブに取り付けた。上が真空中の測定のためのリファレンスの穴であり、下が試料である。

今回用いた物質は図 3.11 のように c 軸はクラックに対し垂直に入っているため c 軸の方向はクラックから判断した。サンプルは全て単結晶であるが Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ は結晶の外側がマルチドメインになっている。図 3.11 は光学顕微鏡でドメインの観察をしたものであるが、色の違いがドメインの違いであり外側に違うドメインが混ざっていることがわかる。この外側のドメインを測定に含まないように注意して中央部のみ測定に用いた。



図 3.10 プローブに取り付けたサンプルホルダー。上が真空中の測定のための穴、下が試料である。

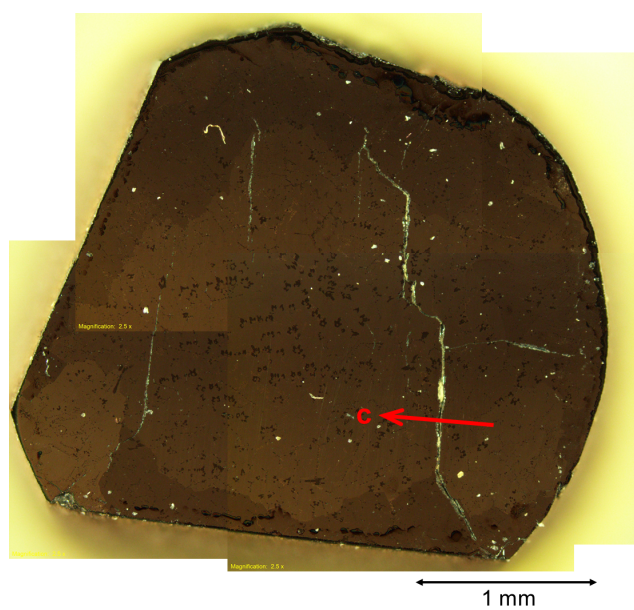


図 3.11 偏光顕微鏡で撮った $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の写真

第 4 章

エレクトロマグノンの特性の解明

Y 型ヘキサフェライトにおいては非常に強い共鳴と巨大な磁気クロミズムが報告されている [57, 58]。しかしながら Y 型ヘキサフェライトで観測される巨大なエネルギーシフトがどのような起源で起こるのかは様々な議論が起こっており未解明な部分が多い [58, 76, 77]。2011 年に報告された $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ におけるエレクトロマグノンの巨大磁気クロミズムの論文では TC のコーンの開き方（コーンアングル）によって、エレクトロマグノンのエネルギーが変化すると議論されている [58]。2018 年に報告された Z 型ヘキサフェライトにおける論文では、DM 相互作用が原因であると議論されている [76]。

エレクトロマグノンと光学フォノンとマグノンの間にはカップリングがあり、これらの間でのスペクトラルウェイト (SW) の移動の原因と分かっている。この特徴によってエレクトロマグノンはマルチモードやブロードなスペクトルとなることが多い [25, 30, 34, 78, 79, 80] このモード間結合は動的な電気磁気結合に重要な役割を担っていると指摘されているが [80]、このことがエレクトロマグノンの本質の解明を阻害することもある。このようなとらえどころのないエレクトロマグノンの特徴は、磁気や格子のパラメーターで正確に表現される通常の磁気共鳴や光学フォノンの振る舞いとは対照的である。

本研究では Y 型ヘキサフェライトにおけるエレクトロマグノンの基礎特性の解明を目指した。ヘキサフェライトは様々な組成においてスピン由来の強誘電性を示すことから代表的ならせん磁性由来のマルチフェロイクスである [41, 81, 82]。またヘキサフェライトでは低磁場でのスピン由来強誘電性制御やエレクトロマグノン制御が報告されている [50, 52, 57, 76, 77]。このようなヘキサフェライトでの柔軟なスピン構造変化によってエレクトロマグノンの特性の解明に迫れる可能性がある。実際に温度や磁場変化で様々な種類のらせん磁気構造をとることが知られている [59, 83]、らせん磁性の周期、つまり磁気変調ベクトル \mathbf{q}_m も磁場によって大きく変化させることができる。

本研究ではテラヘルツ時間領域分光法を用いて、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の各らせん相でのエ

レクトロマグノンを調べた。エレクトロマグノンのスペクトルの不連続性は q_m の変化を伴う磁気相転移と明確な相関を現しており、巨大な磁気クロミズムにおける q_m の重要な役割を明らかにした。

4.1 $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ の基礎的性質

結晶構造は常磁性相において $R\bar{3}m$ の中心対称の空間群に所属する。図 4.1 に磁気構造を示したが、ラージスピン (L) とスモールスピン (S) の二つのフェリ磁性スピンプロックが $[001]$ 方向に互い違いに積層した構造となる。195 K 以下では L と S スピンによるらせん磁性が $[001]$ 方向に磁気波数ベクトル q_m で発現する。偏光中性子散乱の先行研究によって磁場中でいくつかのらせん磁気相が現れることが明らかになった (図 4.2)[59]。 $H_{dc} \perp [001]$ の方向へ磁場をかけたとき、0.08 T 以下の低磁場領域で c 軸に垂直方向へ少し傾いた Longitudinal conical 磁性となり、FE1 という強誘電磁気構造となる。FE1 は $q_m=(0, 0, 0.59)$ のインコメンシュレイト (格子非整合) な磁気相である。30 K において磁場を増加させていくとらせんスピン相が傾き、Transverse conical の FE2' へ一次転移的に磁気相転移する。FE2' は $q_m=(0, 0, 3/4)$ のコメンシュレイト (格子整合) な磁気相である。さらに磁場を増加していくと FE2 相と共存して FE3 相が誘起される。FE2 と FE3 はどちらも $q_m=(0, 0, 3/2)$ のコメンシュレイトな磁気相であるが、スピン面の向きが 90 度異なるという違いがある。4 T 以上ではらせん磁性成分は消滅し強誘電性は消滅する。本測定では光学スペクトルと強いヒステリシスをもつスピン構造の間の関係調べるため、サンプルは 0.5 T 印加して 30 K まで field-cool した。そののちテラヘルツのスペクトルを 0 T から 4 T まで増加させて測定した。これは先行研究である $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ の偏光中性子散乱の測定と同じ条件である [59]。

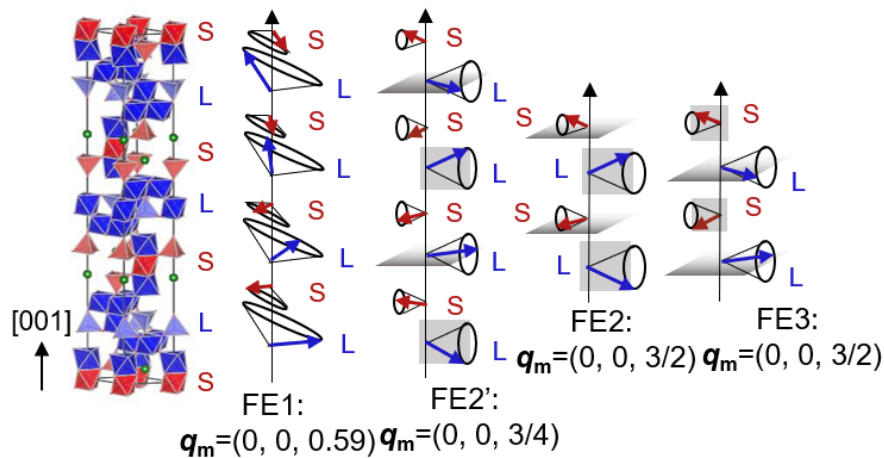
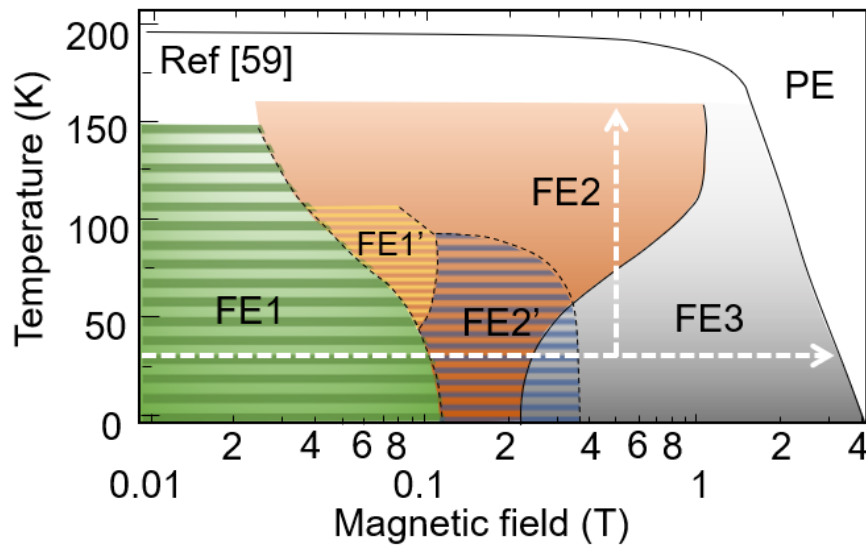


図 4.1 $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ の結晶構造と磁気構造

図 4.2 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の温度磁気相図 [59]

4.2 エレクトロマグノンの偏光選択則と温度依存性

まずエレクトロマグノンの偏光選択則について説明する。図 4.4 で示した 3 つの偏光方向についてそれぞれ吸収スペクトルを測定した。図 4.3(a-b) の光の電場を $E^\omega \perp [001]$ としたときは、 H^ω の向きに関わらず明確なピークが観測されなかった。一方図 4.4(c) の光の電場を $E^\omega \parallel [001]$ とすると明確なピークが観測された。ここで 0.01 T、0.1 T、0.5 T、4 T の 4 つの大きさの外部磁場印加でのスペクトルを示した。ここで 0.01 T と 0.1 T と 0.5 T のらせん磁性相でピークが出現し、4 T のフェリ磁性相ではピークが見られなかった。このエレクトロマグノンの偏光選択則はヘキサフェライトにおける先行研究の結果と一致している [57]。先行研究において、エレクトロマグノンは常に $[001]$ 方向へ偏光しており、 $E^\omega \perp [001]$ ではエレクトロマグノンは発現しない。これらの偏光選択則の性質はエレクトロマグノンが磁気交換歪機構に由来していることを示している。

図 4.3(d-f) は $E^\omega \parallel [001]$ 、 $H^\omega \perp [001]$ とし、磁場を 0.5 T に固定し温度依存性を測定した。測定は低温から高温へ上げて行った (図 4.2 の縦方向への白線矢印)。温度を上げていくとエレクトロマグノンは減少とソフト化がらせん成分の減少によって起こる [57]。

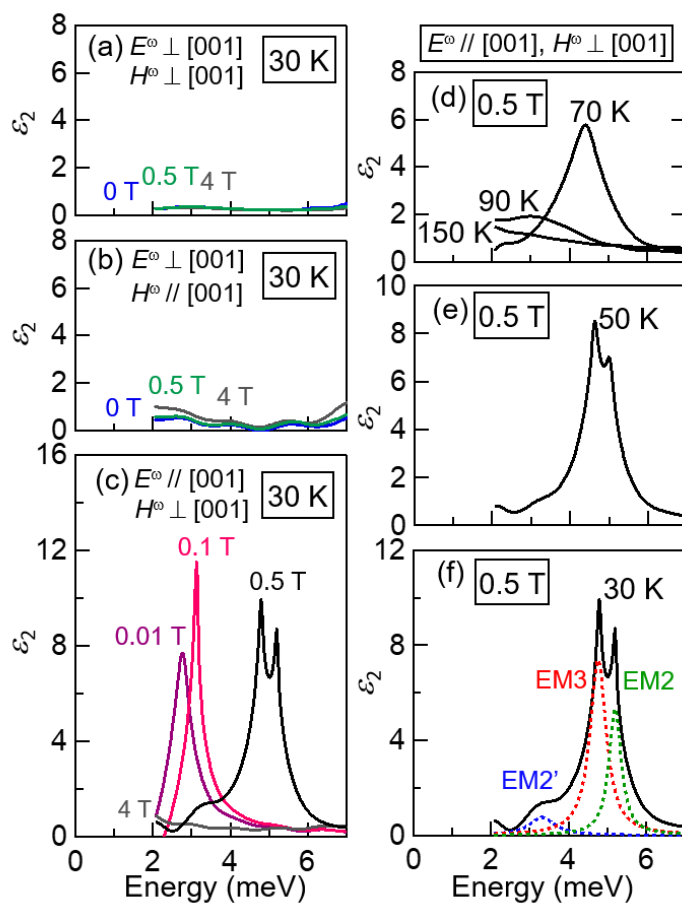


図 4.3 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ での (a-c) 偏光依存性 (d-f) 温度依存性

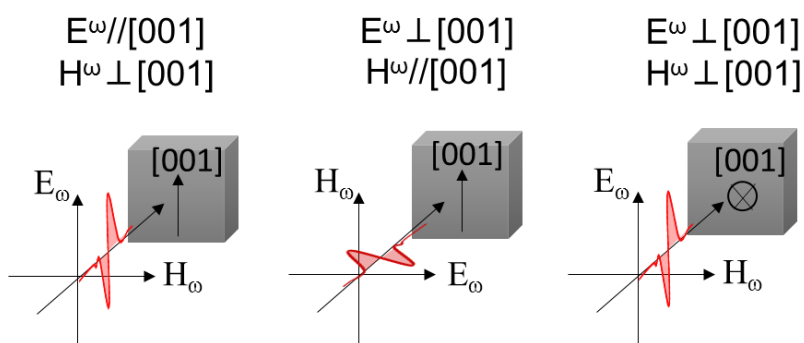


図 4.4 偏光方向の模式図。

4.3 エレクトロマグノンの磁場依存性

それではここで $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ におけるエレクトロマグノンの磁場依存性について説明する。 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ は強い磁場履歴をもつため、中性子散乱によって磁気構造を調べた先行研究と同じ磁場履歴で測定を行った (0.5 T 印加して 30 K に冷却) [59]。

まず始めに結果の全体像として、図 4.5 の 30 K におけるエレクトロマグノンのカラープロットを説明する。赤色が強いエレクトロマグノンを示す。磁場を増加させていくとある磁場点で一次転移的なエネルギーのとびがみられた。これは図 4.2 と比べると磁気相転移する点でエネルギー変化が起きていることがわかる。このようにエレクトロマグノンの共鳴エネルギーと磁気構造の間に強い相関があることが考えられる。ここで FE1、FE2'、FE2、FE3 の各磁気相で発現するエレクトロマグノンのモードをそれぞれ EM1、EM2'、EM2、EM3 とする。この振る舞いを各磁場でのスペクトルを用いて詳しくみていく。

図 4.6 は 30 K で $E^{\omega} \parallel [001]$ 、 $H^{\omega} \perp [001]$ としたときの各磁場でのスペクトルを表している。実線が実際に実験で得られたスペクトルで、点線はローレンツ関数によってフィッティングしたものである。まず図 4.6(a) を見ると、0.01 T で 2.8 meV(EM1) にシングルピークが発現している。このとき磁気構造は FE1 となる。磁場を増加させ 0.1 T とすると (図 4.6(b))、3.2 meV(EM2') にシングルピークが発現する。ここでの磁気相転移では格子非整合である longitudinal conical(LC) の FE1 から、格子整合の transverse conical(TC) の FE2' へ磁気構造が変化する。この結果からエレクトロマグノンは各らせん相において異なる共鳴エネルギーを持つことが示唆される。図 4.6(c) をみると 0.35 T となると、3.2 meV(EM2') のピークと併せて高エネルギー側の 4.8 meV(EM3) にも共鳴が出現する。0.35 T では FE3 と FE2 の共存相へ磁気相転移することによって q_m が増加する。さらに磁場を増加させ図 4.6(d) で示した 0.37 T となると、3.2 meV(EM2') のピークが減少し、高エネルギー側のピークが成長し新たに 5.2 meV(EM2) にピークが出現する。そして図 4.6(e) の 0.4 T となると 3.2 meV(EM2') のピークはかなり小さくなり、4.8 meV(EM3) と 5.2 meV(EM2) の高エネルギー側のピークが支配的となる。これらの結果は磁気相転移がエレクトロマグノンのエネルギー変化に重要な役割を持つことを示唆している (図 4.5)。

図 4.2 の磁気構造と比べると一つの磁気構造に対し一つのエレクトロマグノンのモードが存在すると考えられる。FE2 と FE3 の共存相ではダブルピーク構造となったが (図 4.6(e))、各ピークがどの磁気構造に対応するのか決めるために次節でスペクトラルウェイトを使って考察する。

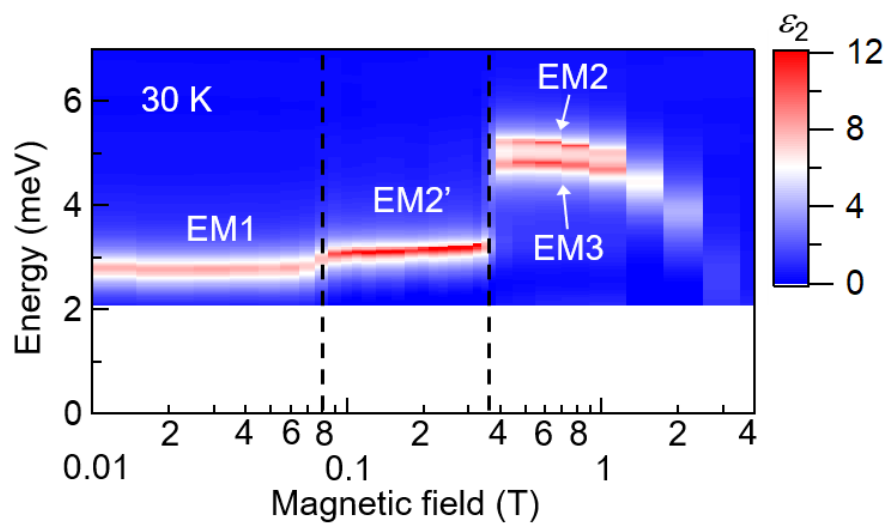


図 4.5 エレクトロマグノンのカラープロット

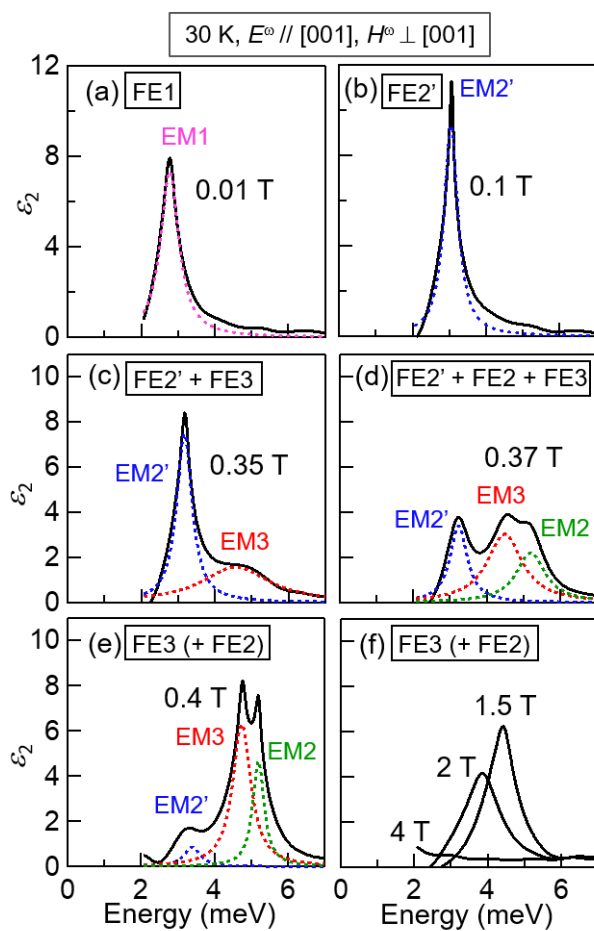


図 4.6 各磁場でのエレクトロマグノンのスペクトル

4.4 EM2 と EM3 の帰属

共存相に存在する EM2 と EM3 の帰属を決定するためにスペクトラルウェイト (SW) を計算した。SW は以下の式で計算した。

$$SW = \int_{2 \text{ meV}}^{7 \text{ meV}} \varepsilon_2(\omega) \omega d\omega,$$

ここで使った $\varepsilon_2(\omega)$ は得られたスペクトルをローレンツ関数でフィッティングしたものを使用した。図 4.7(b) が SW の磁場依存性である。FE3(+FE2) へ相転移する点以上で、黒は EM2' と EM2 と EM3 を足し合わせたものである。ここで磁場を増加させていくと EM3 が増加し EM2 が減少する。この結果は中性子散乱の先行研究と一致している (FE3 の体積分率が磁場増加で増加し、FE2 は減少する) [59]。これらの結果から 4.8 meV のモードを EM3、5.2 meV のモードを EM2 とアサインした。

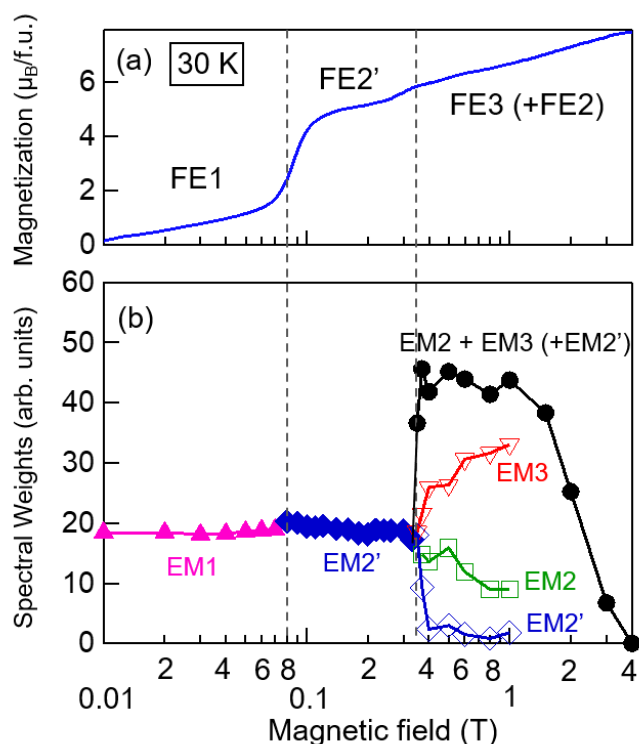


図 4.7 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の 30 K における (a) 磁化曲線、(b) スペクトラルウェイト

4.5 議論

前節でエレクトロマグノンの共鳴エネルギーと磁気構造の間に強い相関関係があることがわかったが、この起源について考察する。

らせん磁性相ではらせん磁性由来の強誘電性 \mathbf{P} が発現する。この \mathbf{P} は、 i と j の隣り合うスピンによるベクトルスピнкаイラリティ ($\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$) を用いて $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ で書き表される。ここで \mathbf{e}_{ij} は \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j をつなぐ単位ベクトルである [16]。このベクトルスピнкаイラリティの変化は電子遷移双極子モーメントを作り、その結果 1 meV 以下の低エネルギー領域に Goldstone モードのエレクトロマグノンが発現する [27, 34]。この機構に加えて、らせん磁性由来の多くのマルチフェロイクスが格子歪とカップルした交換相互作用 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ によるエレクトロマグノンが発現する。例えば RMnO_3 (R : レアアースイオン) [25, 84]、 RMn_2O_5 [79]、 CuO [65]、 Y - [57, 58] と Z -type [85] ヘキサフェライトなどである。この交換歪機構のエレクトロマグノンはブリュリアンゾーンのゾーン端のマグノンであり、ヘキサフェライトでの L -と S -スピンプロックが互い違いに積層しているような結晶格子の配列によってブリュリアンゾーンのセンターへ折り返される [29]。この結果、エレクトロマグノンの偏光方向は結晶構造によって決定され、エレクトロマグノンの共鳴エネルギーは内因的にギャップが開く。ヘキサフェライトにおいて、らせんスピン面に対して独立なエレクトロマグノンの厳格な偏光選択則 ($E \parallel [001]$) は ES 機構のエレクトロマグノンの強い証拠である [57]。 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の非弾性中性子散乱の先行研究はエレクトロマグノンのスピンドイナミクスがゾーン端のマグノンのモード、つまり隣り合うスピンが逆位相に揺れるモードと一致していることを示している [62]。スピン構造の変化はマグノンの分散を変化させる。その結果交換歪機構のエレクトロマグノンのエネルギーが変化すると考えられる。らせん磁気構造では様々なパラメーターが存在する。例えばスピン構造のコーンアングルや、らせんの周期である q_m や q_m の向きなどである。これらのいくつかを $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の各らせん相に依存して変化させられることができる。

今までにエレクトロマグノンの磁場効果についていくつかの議論がある。例えばらせん磁性のコーンアングルが $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の SW にスケールしているというものや [58]、 Z 型ヘキサフェライトにおいてジャロシンスキ守谷相互作用が重要な役割を担っているというもの [76] である。 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ におけるエレクトロマグノンの磁場効果を明らかにするために、0.35 T の Transverse conical 相 ($\text{FE}2' + \text{FE}3 + \text{FE}2$) の磁気相転移に着目する。ここでの相転移では q_m が $3/4$ から $3/2$ へ飛ぶことで特徴づけられる (図 4.1、図 4.5)。一方スピン面とコーンアングルはこの磁気相転移点においては変化しない。0.35 T で磁化曲線に異常はほとんど見られず、コーンアングルはこの磁気相転移点では変化し

ない。対照的に SW の黒い線 (図 4.7(b)) を見ると、0.35 T の磁気相転移点で急激な増加が見られた。この結果より FE2' から FE3 (+FE2) への転移で起こる q_m の変化が SW の増加の主な原因になっていると考えられる。

次にエレクトロマグノンのエネルギー変化を通常のゼーマンシフトによるエネルギー変化と比べる。図 4.5 で見られるように $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ではエレクトロマグノンに大きなエネルギー変化が起きている。この大きさは FE3 への磁気相転移において 1.6 meV である。次章での研究結果において 1.3 meV/T の巨大なエネルギーシフトが $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ において観測された [77]。この大きさはマグノンのゼーマンシフト (0.12 meV/T) とくらべても非常に大きいことが分かる。また Z 型ヘキサフェライトで、ジャロシンスキ守谷相互作用がエレクトロマグノンの磁気クロミズムに寄与しているという報告があるが [76]、今回観測されたエレクトロマグノンの磁気クロミズムをジャロシンスキ守谷相互作用で説明するのは難しい。図 4.5 をみると q_m の不連続変化を含む磁気相転移が、エレクトロマグノンの共鳴エネルギーシフトの原因であることがわかり、 q_m がエレクトロマグノンのスペクトルを特徴づける重要な要素であることがわかる。また FE2 と FE3 は同じ q_m の値をもつため、EM2 と EM3 のピークエネルギーが近い値をもつ ($\Delta E \sim 0.4$ meV) ことは上記の考察と矛盾しない。FE3 では L-スピンは [001] に垂直な面にあり、FE2 では [001] を含む面に存在するが (図 4.1)、EM2 と EM3 のエネルギーの違いは L-と S-スピンの異方性で説明することができる。

4.6 結論

Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ で磁気構造の逐次転移を利用してらせん磁性相で発現するエレクトロマグノンの異常な磁場誘起光学応答を観測した。エレクトロマグノンと磁気構造の間に強い相関があり、磁気変調ベクトル q_m の大きさがエレクトロマグノンのスペクトラルウェイトに重要な役割を担うことがわかった。このようなエレクトロマグノンの強い磁場効果は通常の磁気共鳴やフォノンや電子励起とは異なる振る舞いを示す。最近の研究ではらせん磁性相で発現するエレクトロマグノンのテラヘルツ応答に光が当てられている。らせんのピッチの制御が、外部磁場に敏感なエレクトロマグノンを利用することで新しい光機能性につながり、マルチフェロイクスにおけるテラヘルツデバイスにつながる可能性を秘めている。

第 5 章

室温エレクトロマグノンの探索と巨大な磁気クロミズム

マルチフェロイクスは磁性と強誘電性が強く結びついていることから、強誘電性の磁場制御 [6, 50] や磁性の電場制御 [14, 86] が報告されている。このようなスピン秩序の変動は常に電場成分を持つため、エレクトロマグノンが生じる。エレクトロマグノンは 2007 年に TbMnO_3 で初めて報告され [25]、のちの研究でこのエレクトロマグノンは磁気交換歪機構によるものとわかった。磁気交換歪機構のエレクトロマグノンは 1 THz 付近の比較的高い周波数を持ち、強い振動子強度をもつという特徴がある。このような特徴からエレクトロマグノンはテラヘルツ帯での有力な素励起として注目されている。またエレクトロマグノンは磁気共鳴と比べても 100 倍以上の強い振動子強度をもつため、エレクトロマグノンを介した効果的な光学効果や磁性制御が期待される。

しかしながらエレクトロマグノンの発現温度は研究開始当初極低温に限られており、将来的な応用を考えると室温化が望まれていた。そんな中 2013 年に Jones らによってマルチフェロイクス物質である CuO において 230 K でのエレクトロマグノンが報告された [65]。しかし CuO では室温でらせん磁性となるのは高压化においてであり、室温化にはまだ課題が残る状況であった。

ここでエレクトロマグノンの室温化をするためにヘキサフェライト物質に注目した。ヘキサフェライトは強い ME 効果を示し [50]、また室温マルチフェロイクスが報告されている数少ない物質の一つである [41, 55, 56, 87]。ヘキサフェライトにおいて Y 型と Z 型においてエレクトロマグノンが報告されている [57, 58, 85]。第 4 章では Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ におけるエレクトロマグノンの基礎特性を説明したが、各磁気相に対して一つのモードが発現し、磁場に対して大きなエネルギー変化がみられた。また Y 型ヘキサフェライトは様々ならせん磁性相を室温でもち、室温エレクトロマグノンを示す可能性があり、さらには磁性の外場による柔軟な制御が可能となる。これらの理由から Y

型ヘキサフェライトに注目し、エレクトロマグノンの室温化を目指した。

本研究において $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の二つの組成の Y 型ヘキサフェライトに着目した。

5.1 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の基礎特性

現在 Y 型ヘキサフェライトでは多結晶であるが Co を含んだ物質においてのみ室温で ME 効果が報告されている [87]。図 5.1 は $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の分極の磁場依存性であるが分極と磁場が強く結びついているのがわかる。

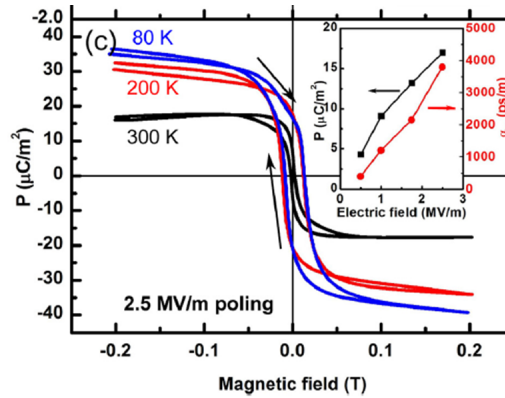


図 5.1 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ での室温の ME 効果 [87]

結晶構造は図 5.2(a) のようになっており、二つのフェリ磁性ブロックが c 軸方向に 120 度ずつ回転しながら互い違いに積層している。磁気構造も 2 つのフェリ磁性ブロックの互い違いな積層構造で考えられる。図 5.2(b-d) のように L スピンと S スピンの二つのスピンのらせん構造となることでらせん磁性となる。

中性子散乱の結果から単結晶の $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の磁気構造が確定された [88]。ここで $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の磁気構造を説明する。 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の磁気温度相図は図 5.3 のようになっている。それぞれ外部磁場の方向を c 軸に対して 90 度変化させたときの相図である。ゼロ磁場での磁気構造は全て Alternating longitudinal conical(ALC) であることが中性子散乱の結果からわかっている。ALC は図 5.2(b) のように L -スピンの互い違いの方向を向いてらせんとなる磁気構造である。図 5.4(b) をみると H_{dc}/c において磁化が徐々に増加していくのがわかる。この磁化曲線より、 H_{dc}/c の方向へ磁場をかけていくと Longitudinal conical(LC) へ磁気相転移し、さらに磁場を印加していくと徐々にコーンアングルが小さくなっていき最終的にフェリ磁性となることがわかる (図 5.3(a))。磁場を印加すると 300 K 以下では両相の間でヒステリシスがある。一方 $H_{dc} \perp c$ の方向へ磁場をかけると、図 5.4(b) より磁化にとびがみられある磁場を超えると飽和す

る様子がみてとれる。この磁化曲線より、ALC が Transverse conical(TC) へ磁気相転移し、最終的にはフェリ磁性となることがわかる。(図 5.3(b))[88]。また $H_{dc} \perp c$ でも弱磁場で ALC と TC の間でヒステリシスが存在することが明らかになっている [88]。

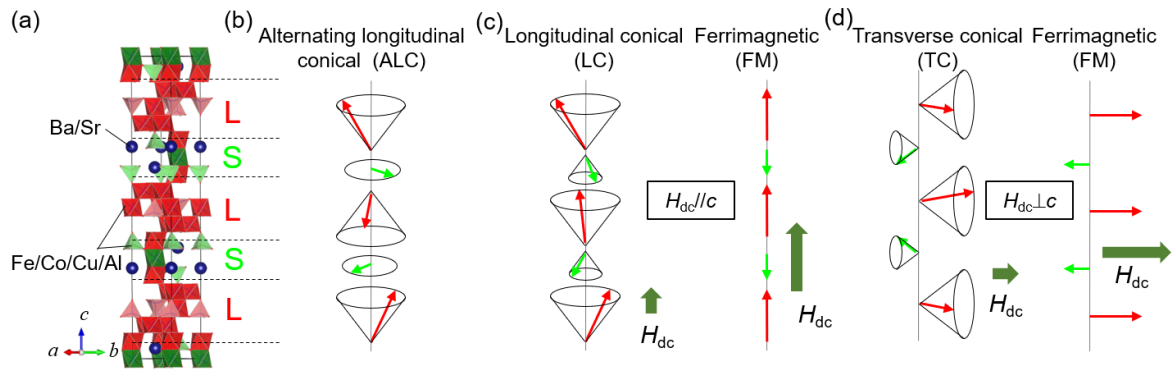


図 5.2 結晶構造と磁気構造 [77, 88]

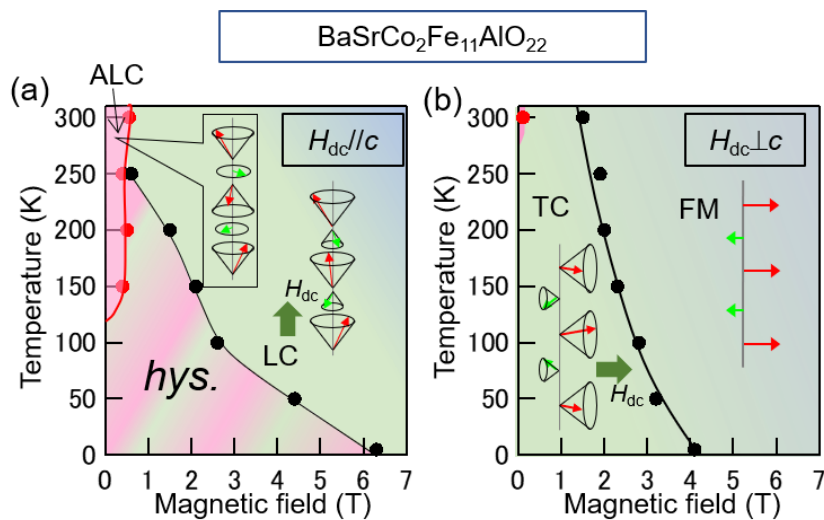


図 5.3 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の磁気相図 [77, 88]

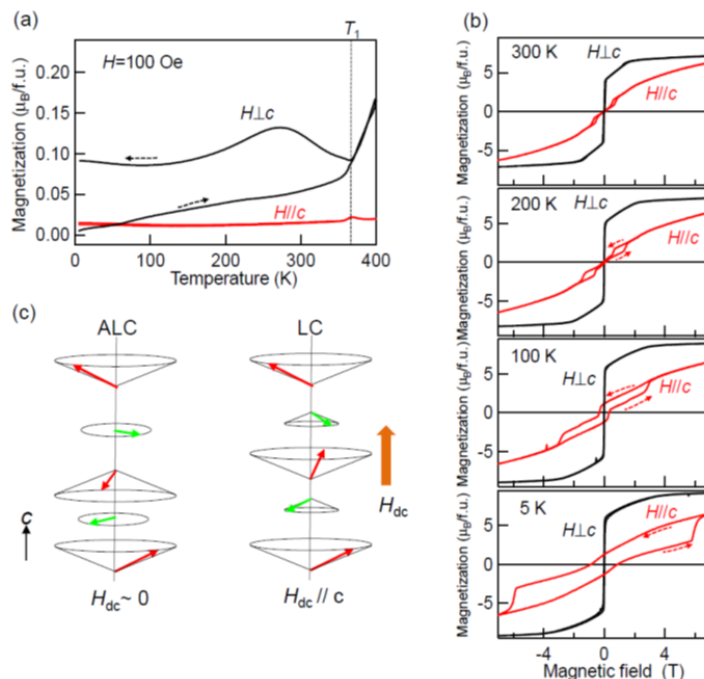
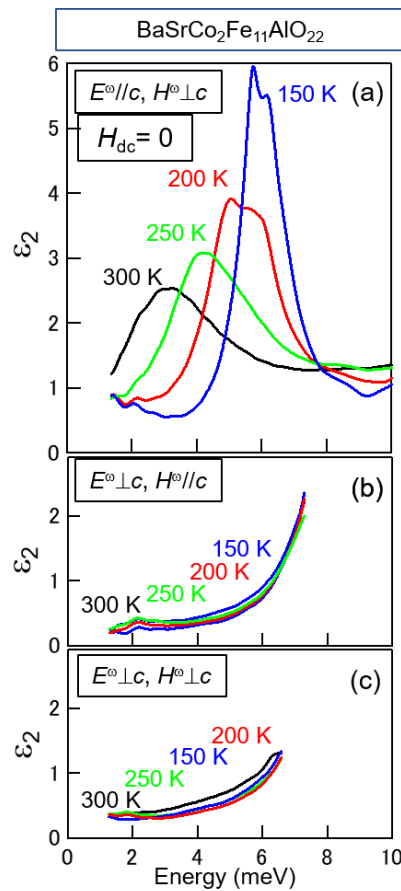


図 5.4 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の磁気特性 (a) 磁化の温度依存性 (赤: $H_{dc} \parallel c$ 、黒: $H_{dc} \perp c$) (b) 300 K、200 K、100 K、5 K の磁化曲線 (赤: $H_{dc} \parallel c$ 、黒: $H_{dc} \perp c$) (c) ALC と LC の磁気構造 [77]

5.2 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の偏光選択則

まず初めに偏光選択則を説明する。図 5.5 に BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ における各偏光方向での吸収スペクトルを示した。3 つのグラフを比較すると光の電場が c 軸に平行にしたときのみ明確なピークが発現した (図 5.5(a))。一方光の電場を c 軸に垂直とすると光の磁場の方向によらずピークは発現しなかった (図 5.5(b-c))。この偏光選択則の結果は Y 型ヘキサフェライト Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ の先行研究や 4 章の結果と一致しており [57]、交換歪機構の特徴を示している。

以下本論文において観測されたエレクトロマグノン、用いたエレクトロマグノンは全てこの偏光選択則を満たす。

図 5.5 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ での偏光依存性

5.3 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ におけるエレクトロマグノン

5.3.1 室温エレクトロマグノンと磁気クロミズム

それでは室温での実験結果を説明する。図 5.6 は BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ における 200 K と 300 K のときの磁化曲線を表している。0 T では磁気構造は ALC となっており、微小磁場で磁化が立ち上がりこれは TC への相転移を意味する。そののち磁化が徐々に増加していき、これは TC のコーンが徐々に閉じることで c 軸に垂直方向の磁化が増えるからである。そして▲で磁化にキンク構造があり、これはフェリ磁性に磁気相転移したことを意味する。

図 5.7(a) は 300 K における各磁場のスペクトルを示している。磁場は $H_{dc} \perp c$ とした。ゼロ磁場で 3.5 meV に中心エネルギーを持つような吸収スペクトルが発現し、室温においてエレクトロマグノンを観測するのに成功した。このとき磁気構造は ALC のらせん磁性となっている。そののち磁場を増加させていくと ALC から LC への磁気相転移に伴い

中心エネルギーが 4 meV へ変化し、磁場の増大に伴い共鳴が減少し、4 T ではほとんど共鳴が消失した。この振る舞いをカラープロットにしたものが図 5.7(b) である。これらの結果は室温でらせんスピンに由来したエレクトロマグノンが存在すること、磁気相転移を用いた磁気クロミズムが可能であることを示している。

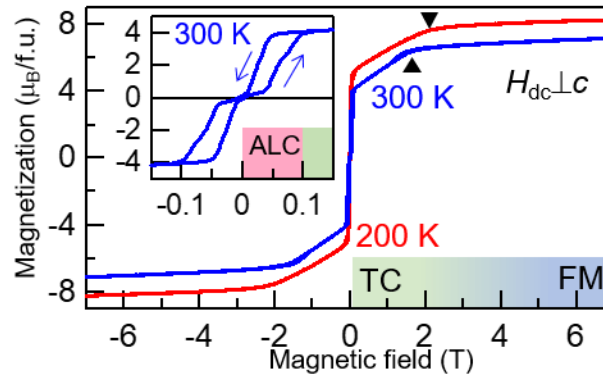


図 5.6 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の 200 K と 300 K の磁化曲線

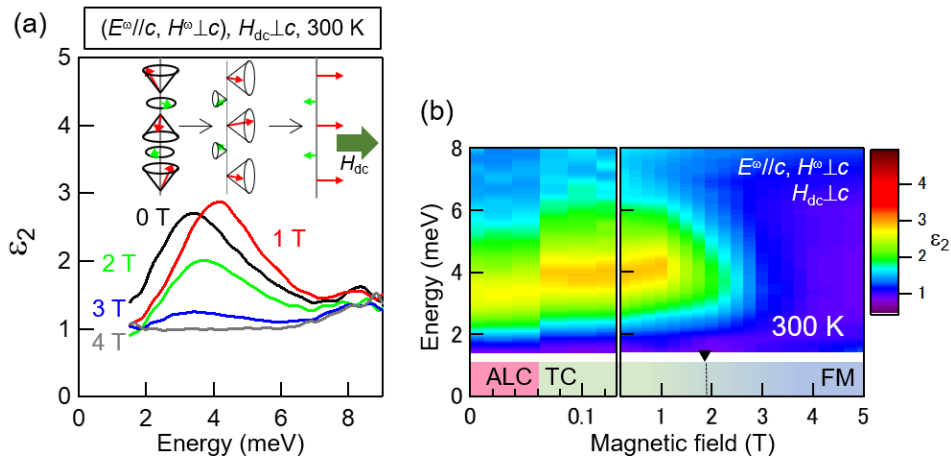


図 5.7 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の 300 K における (a) エレクトロマグノンのスペクトル
(b) エレクトロマグノンのカラープロット

5.3.2 低温でのエレクトロマグノンの振る舞い

先ほど室温で得られた磁気クロミズムが観測されたが、200 K の結果を用いて磁気構造とエレクトロマグノンの関係を詳しく見ていく。

図 5.8(a) は $H_{dc} \perp c$ 、200 K のエレクトロマグノンのスペクトルである。Field-cool し

ゼロ磁場で磁気構造は TC となっている。6 meV に中心エネルギーを持つエレクトロマグノンが観測された。図 5.8(a) をみると磁場をあげていくと徐々にエネルギーが低エネルギー側にシフトしていく。そして 4 T 以上ではエレクトロマグノンは消失した。これらの結果はスピン構造がノンコリニアならせん磁気構造からコリニアなフェリ磁性となったことで共鳴が消失したと考えられる。磁場印加で TC のコーンが徐々に閉じていき、磁気成分が減少し共鳴強度が小さくなっていると考えられる。これらの振る舞いをカラープロットにしたのが図 5.8(b) である。カラープロットをみると、0 T で 6 meV 付近に出現したエレクトロマグノンが、磁場増加によって共鳴エネルギーが徐々に減少していく振る舞いがみられる。

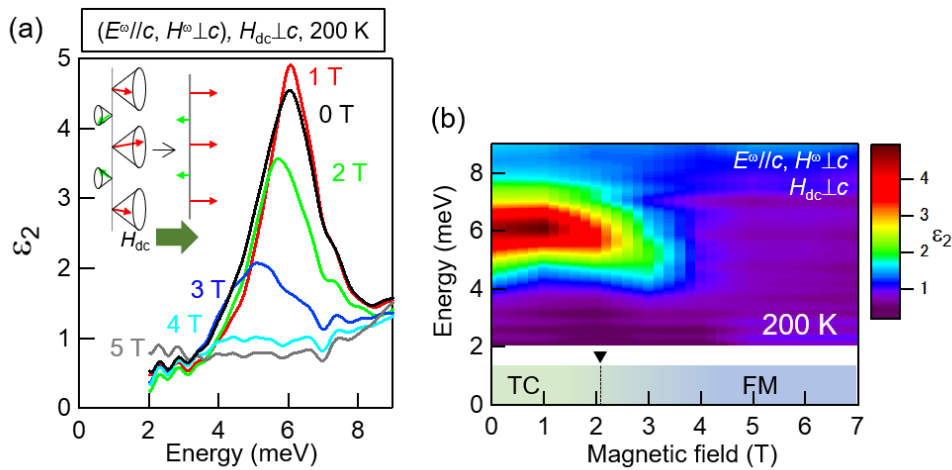
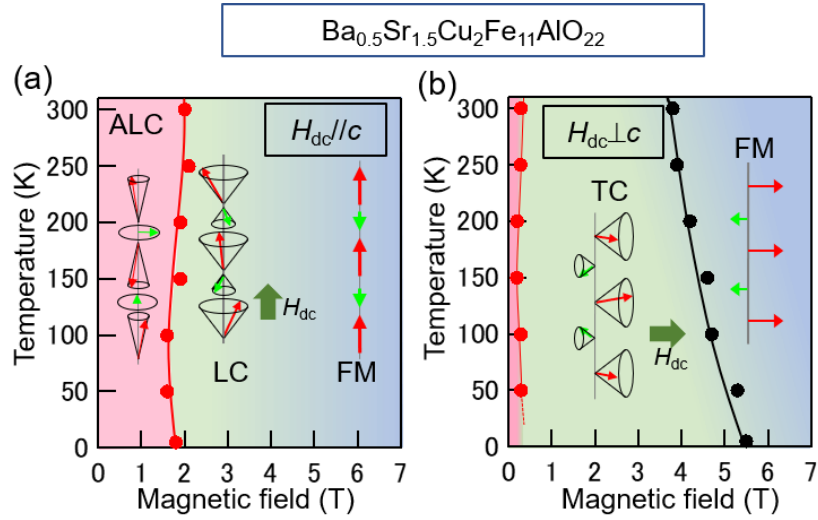
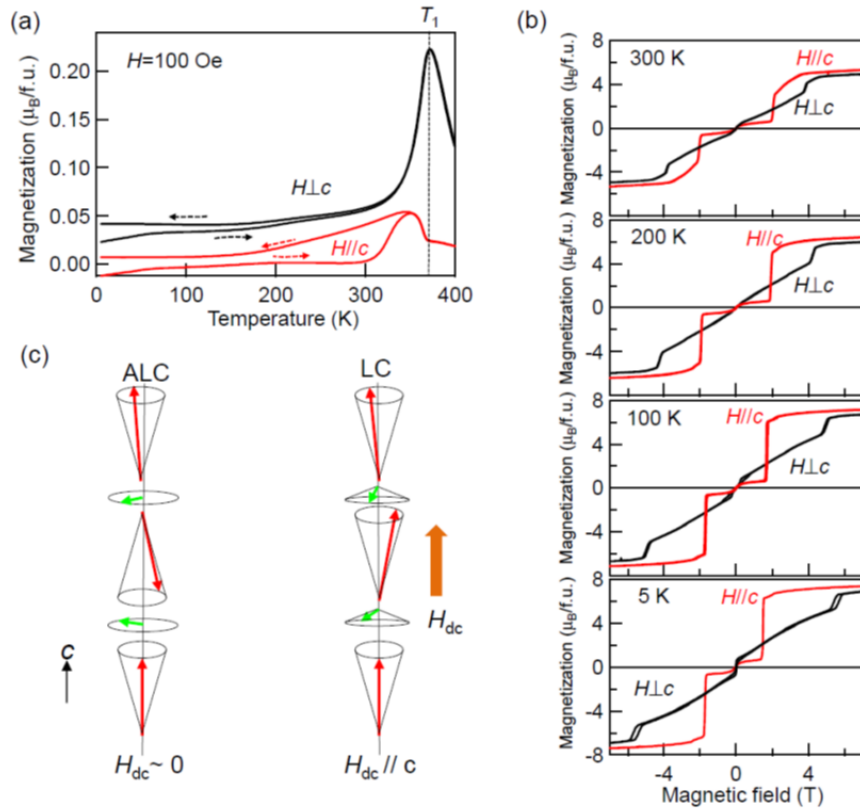


図 5.8 BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の 200 K における (a) エレクトロマグノンのスペクトル
(b) エレクトロマグノンのカラープロット

5.4 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の基礎特性

Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の磁気温度相図は図 5.4 のようになっている。ゼロ磁場、室温では ALC となる。図 5.10(b) の磁化曲線をみると、 $H_{dc} // c$ のとき低磁場では磁化はほとんど増加せず、2 T 付近で急激に増大する。そののち磁化が徐々に増加していったのち飽和する。これより、低磁場ではほとんどコーンが閉じた ALC となっていることがわかる (図 5.10(c))。2 T 付近で ALC から LC へ磁気相転移し徐々にコーンが閉じていき、最終的にはコーンが完全に閉じたフェリ磁性となる。次に図 5.10(b) の $H_{dc} \perp c$ をみると、低磁場で磁化にとびがみられたあと徐々に増加していき 4 T 付近で磁化がとび飽和する。これは低磁場で磁場が ALC から TC へ磁気相転移し、TC になると徐々にコーンが閉じていき、4 T 付近でフェリ磁性に磁気相転移することを示唆している。

図 5.9 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の磁気相図 [77]図 5.10 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の磁気特性 (a) 磁化の温度依存性 (赤: $H_{dc} // c$ 、黒: $H_{dc} \perp c$) (b) 300 K、200 K、100 K、5 K の磁化曲線 (赤: $H_{dc} // c$ 、黒: $H_{dc} \perp c$) (c) ALC と LC の磁気構造 [77]

5.5 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の偏光選択則

Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の偏光依存性を見ていく。図 5.11 は光の偏光を $E^\omega // c$ としたときと、 $E^\omega \perp c$ としたときの吸収スペクトルである。図 5.11(a) をみると磁場中で明確なピークが観測された。一方図 5.11(b) ではピークは観測されず高周波でのフォノンの裾がみられた。この偏光選択則は 5.2 の BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ の偏光選択則と一致しており、Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ でも交換歪機構の特徴を示している。

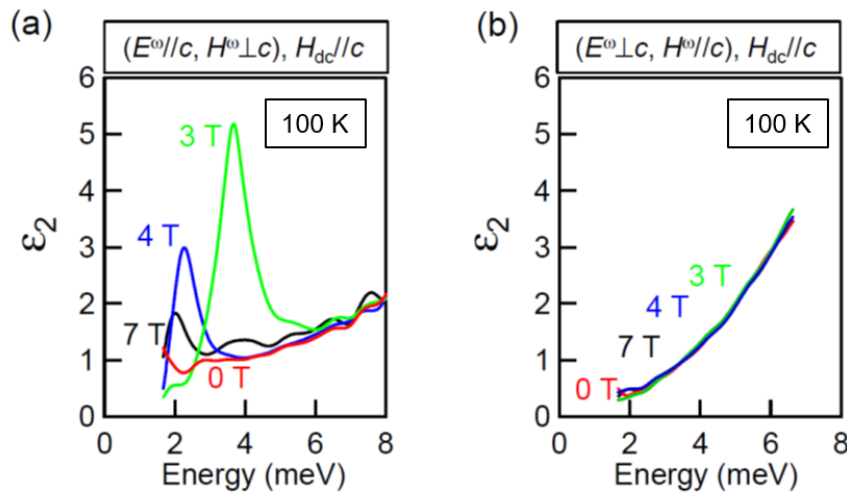


図 5.11 (a) $E^\omega // c$, $H^\omega \perp c$ のスペクトル (b) $E^\omega \perp c$, $H^\omega // c$ のスペクトル

5.6 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ におけるエレクトロマグノン

次に Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ のエレクトロマグノンの結果を説明する。Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ においても図 5.15 と図 5.20 に示すように室温でエレクトロマグノンが観測された。しかしながら Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ においてはゼロ磁場で ALC（らせん磁性）となるにも関わらずエレクトロマグノンが観測されなかった。以下で磁場印加方向を c 軸に対し平行と垂直にしたときの 2 つの場合にわけ詳しく説明、考察していく。

5.6.1 磁場中でのエレクトロマグノンの振る舞い ($H_{dc} // c$)

$H_{dc} // c$ としたときのエレクトロマグノンの磁場中での振る舞いを説明する。まず図 5.12 の磁化曲線 ($H_{dc} // c$) をみると、200 K、300 K とともに 2 T 付近で磁化が急峻に立ち

上がる。これは ALC から LC へ磁気構造相転移したことによる。そののち磁化が徐々に増加していき、これは磁気構造のコーンが徐々に閉じていくことを現す。そして最終的にコーンが完全に閉じることで FM となる。

図 5.13 は H_{dc}/c のときのエレクトロマグノンのスペクトルである。図 5.13(a) が 0 T から 2.05 T までの低磁場側のスペクトルを現し、図 5.13(b) が 2.05 T から 7 T までの高磁場側のスペクトルを現す。図 5.13(a) をみると 0 T の ALC 相では明なピーク構造が見られなかった。これについてはあとで考察する。しかし磁場を増加していくと 1.95 T からピーク構造が現れ始め、1.97 T で急激にピークが立ち上がり 2.05 T で最大となるまで共鳴が増大していく。図 5.13(b) をみると、2.05 T 以降は共鳴エネルギーが低エネルギー側へシフトしていきながら (4 meV(2.05 T) から 2.5 meV(3 T)) 共鳴が減少していく。そして 4 T 以上ではエレクトロマグノンは消失した。これらの振る舞いをカラープロットへまとめたのが図 5.14 である。図 5.14 をみると 2 T 付近で ALC から LC への磁気相転移に伴い急激にエレクトロマグノンが発現しているのがわかる。この結果は巨大な磁気クロミズムへつながる磁気相転移を利用したエレクトロマグノンオンオフ制御を実現したと考えられる。

またこの振る舞いは 300 K でも同様にみられた (図 5.15)。0 T では共鳴ピークはないが、磁場を増加させていくと 2 T 付近での ALC から LC への磁気相転移に伴い、3 meV 付近にエレクトロマグノンのピークが現れる。このエレクトロマグノンのピークは 2.5 T で最大となり、さらに磁場を印加するとピークの大きさが減少し、共鳴エネルギーも低エネルギー側へシフトしていく。そして 4 T 以上では共鳴は消滅する。図 5.16 をみると 2 T 付近の ALC から LC の磁気相転移に伴いエレクトロマグノンが急激に出現する様子がみられる。この結果より室温においても磁気相転移を利用したエレクトロマグノン制御を実現することに成功した。

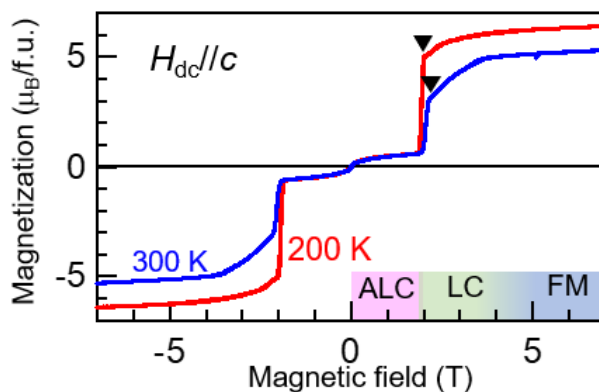


図 5.12 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の H_{dc}/c における磁化曲線

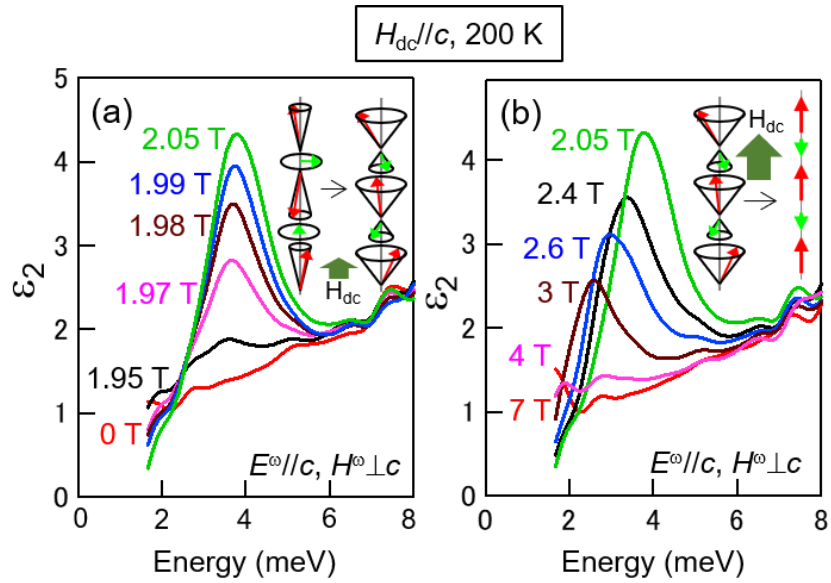


図 5.13 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の 200 K ($H_{dc} // c$) におけるエレクトロマグノンのスペクトル

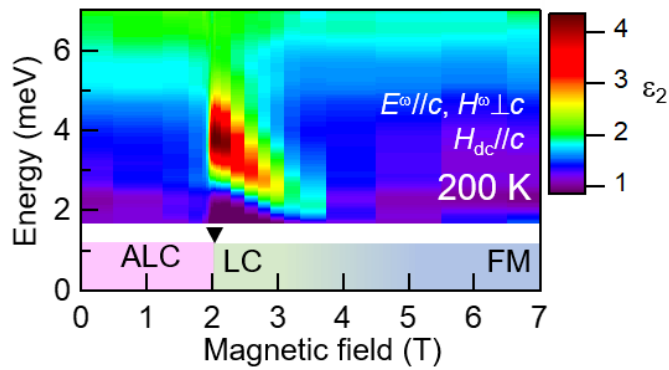


図 5.14 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の 200 K ($H_{dc} // c$) におけるエレクトロマグノンのカラープロット

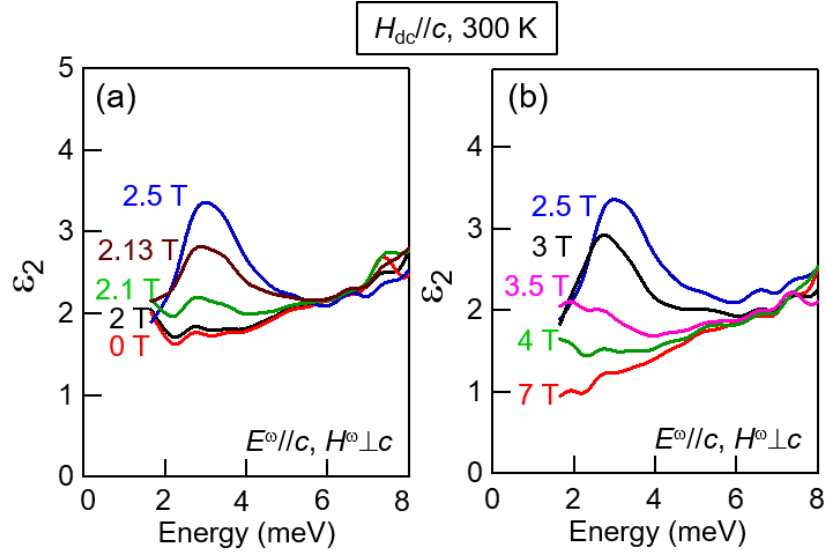


図 5.15 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の 300 K ($H_{dc} // c$) におけるエレクトロマグノンのスペクトル

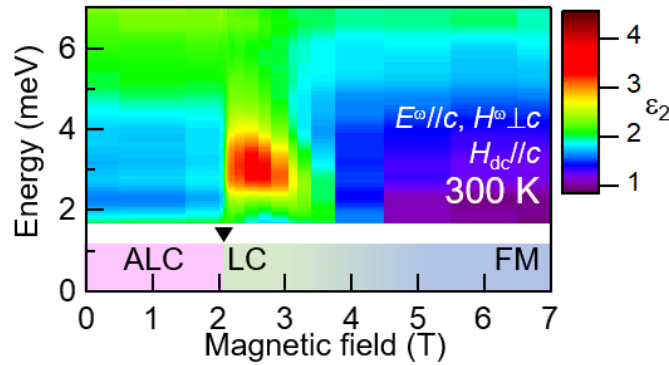


図 5.16 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の 200 K ($H_{dc} // c$) におけるエレクトロマグノンのカラープロット

5.6.2 磁場中でのエレクトロマグノンの振る舞い ($H_{dc} \perp c$)

次に磁場を $H_{dc} \perp c$ としたときの結果を説明する。 c 軸に垂直に微小磁場を印加するとすぐに ALC から TC へ磁気相転移する (図 5.17)。図 5.17 の磁化曲線をみると TC に磁気相転移したのち、磁場を増大させていくと磁化が単調に増加していく。これはらせん磁気構造のコーンが徐々に閉じていくことでおきる。そして▲で磁化曲線にキック構造がみられ、これは TC から FM へ磁気相転移したことを示している。

まず図 5.18 の 200 K の結果を見ると、先ほどと同様に 0 T では共鳴は見られなかつ

たが磁場を増加させていくと徐々にピークが成長し、3.8 T で最大となる。ここで特徴的なのがエレクトロマグノンの共鳴エネルギーが顕著に変化する点である。1 T のときに 2 meV だったのが 3.8 T では 5 meV となり、磁場を印加することで連続的に増加する。図 5.18(b) は 3.8 T 以上の磁場における各スペクトルを表しているが、4 T 以上で急激にピークが減少していく。これは TC から FM への磁気相転移に伴い、らせん成分が消失するからと考えられる。そして 5 T 以上では共鳴は消失する。これらの振る舞いをカラープロットにしたのが図 5.19 である。このカラープロットをみるとエネルギーが顕著に変化している様子が見える。

この振る舞いは 300 K でも同様に観測された。図 5.20 をみると、磁場印加によってエレクトロマグノンの共鳴エネルギーは徐々に高エネルギー側へシフトしていき 3.8 T で最大となる。さらに磁場を増加させていくとエレクトロマグノンによる共鳴は急速に小さくなっていき 5 T 以上では共鳴は消失した。図 5.21 のカラープロットをみると 300 K でも顕著な磁気クロミズムが見られることがわかる。

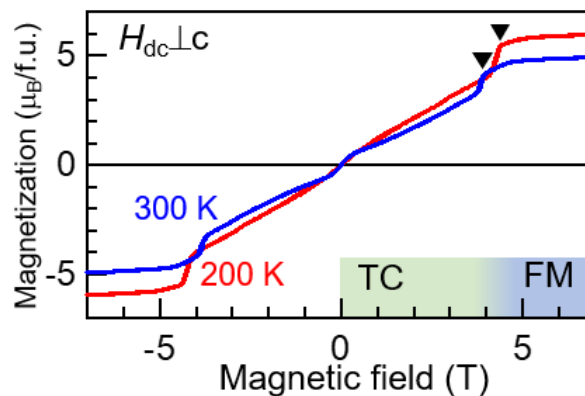


図 5.17 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の $H_{dc} \perp c$ における磁化曲線

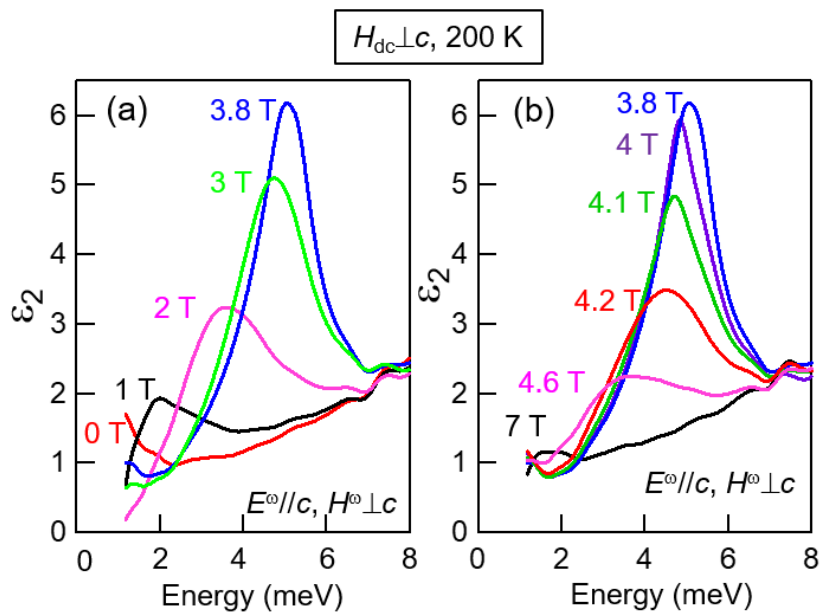


図 5.18 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の 200 K ($H_{dc} \perp c$) におけるエレクトロマグノンのスペクトル

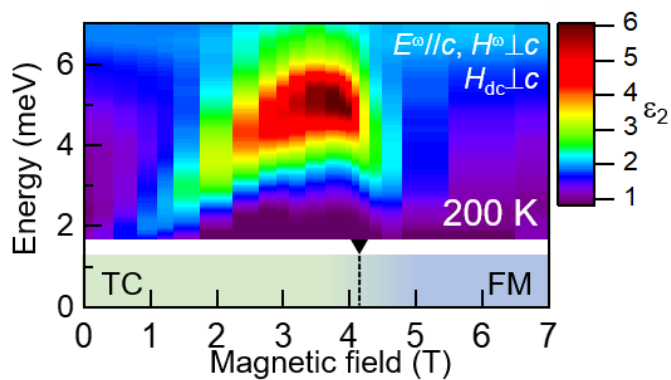


図 5.19 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の 200 K ($H_{dc} \perp c$) におけるエレクトロマグノンのカラープロット

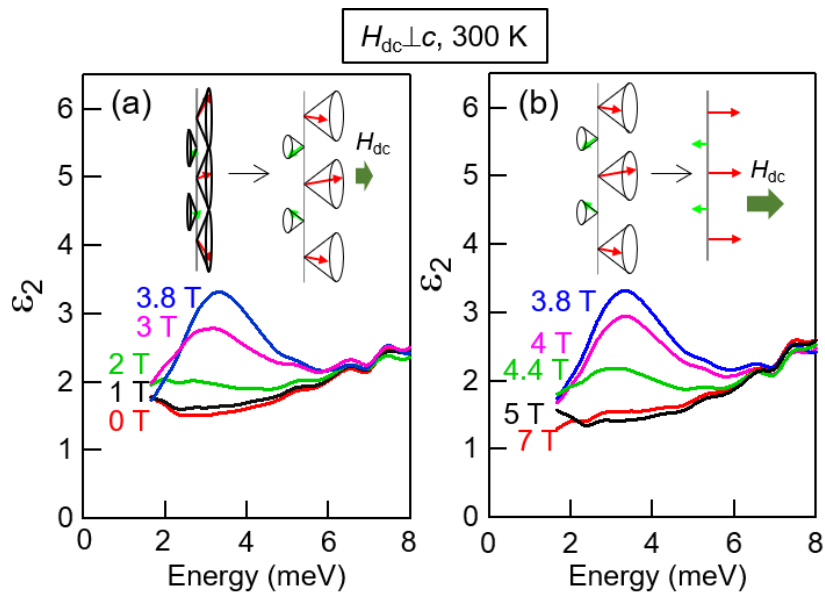


図 5.20 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の 300 K ($H_{dc} \perp c$) におけるエレクトロマグノンのスペクトル

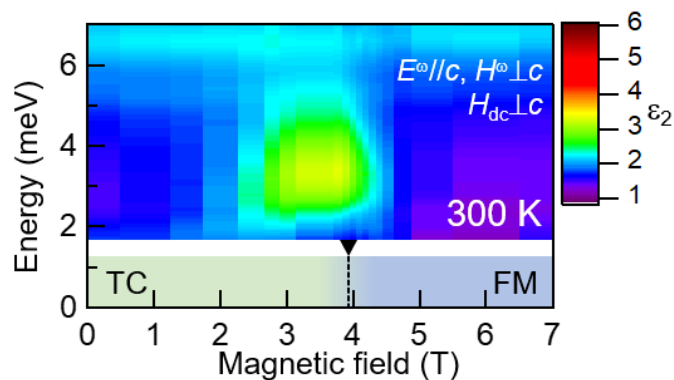


図 5.21 Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の 300 K ($H_{dc} \perp c$) におけるエレクトロマグノンのカラープロット

5.7 議論

以上の結果は室温も含め共鳴エネルギーとエレクトロマグノン共鳴の大きさの磁場制御に成功したことを示している。

それではここで 4.4.1 節で記述した、Ba_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂Fe₁₁AlO₂₂ の 0 T における ALC 相で明確なピーク構造が見えなかった理由について考察する。図 5.7 に示したように BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ では ALC 相で明確なエレクトロマグノン共鳴によるピークが観測

された。これは ALC のらせん磁性成分によって電場活性なモードが励起されたことによると考えられる。一方 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の ALC 相でピークが発現しなかったのはらせん磁性成分がほとんどないことによると考えられる。これはすなわち ALC のコーンがほとんど閉じていることを示す (図 5.10(c))。これらの結果はらせんスピン成分がエレクトロマグノンには重要な役割をはたしているを示している。実際に図 5.10(b) の H_{dc}/c での磁化曲線を見ると低磁場領域で磁化がほぼゼロとなっている。これは磁場に垂直ならせんスピン成分が小さいことを示している。

次にエレクトロマグノンのスペクトラルウェイト (SW) について考察する。この SW はエレクトロマグノンの磁場依存性を明確に表している。SW は 1.6 meV から 7 meV まで $\varepsilon_0\varepsilon_2\omega$ の積分値を、光学フォノンの低エネルギー側への裾を引いた後に計算した値である。計算式は下のようにした。

$$\Delta\text{SW} = \int_{1.6 \text{ meV}}^{7 \text{ meV}} \varepsilon_0\varepsilon_2(\omega)\omega d\omega,$$

ここで ε_2 はフォノンの裾を引いたエレクトロマグノンのスペクトルである。図 5.22 は $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の 200 K と 300 K のときの SW の磁場依存性を現している。黒が $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の ($H_{dc}\perp c$)、青が $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の (H_{dc}/c)、赤が $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の ($H_{dc}\perp c$) の SW を表している。まず各振る舞いを説明する。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の H_{dc}/c の結果を見ると 2 T で LC へ磁気相転移したのに伴い ΔSW が急激に大きくなっている。これは $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の $H_{dc}\perp c$ のときの結果と比べると、 $H_{dc}\perp c$ では TC 相において磁場印加で連続的に ΔSW が増加するのと対照的な振る舞いである。 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ では 200 K、300 K とともに 1 T から ΔSW が単調に減少する振る舞いとなった。次に ΔSW の大きさを説明する。まず図 5.22(a) の 200 K の結果を見ると $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の $H_{dc}\perp c$ において ΔSW の最大値が $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の最大値と同程度の大きさとなる。一方 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の H_{dc}/c の最大値は $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ や $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の $H_{dc}\perp c$ のときと比べて半分程度となった。図 5.22(b) をみると 300 K で各 ΔSW の値の差が小さくなった。

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ におけるエレクトロマグノンのエネルギーの強い磁場依存性は、図 5.14 と図 5.19 のカラープロットでわかるように LC 相と TC 相で観測された。図 5.19 をみると、200 K における TC 相での共鳴エネルギーの磁場勾配は + 1.3 meV/T (1 T から 3 T) である。図 5.14 をみると、200 K における LC 相での共鳴エネルギーの磁場勾配は - 1.2 meV/T (2 T から 3 T) である。これらの磁場によるエネルギーシフトはマグノンのゼーマンシフト ($\mu_B g = 0.116 \text{ meV/T}$, μ_B はボーア磁子、 $g=2$ は g 因子) と比べて顕著に大きい。今回のエレクトロマグノンはブリュリアンゾーンのゾーン端のモードなので、マグノンの分散の変化がエレクトロマグノンの共鳴エネルギーの変化に大きく寄与

していると考えられる。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ において、外部磁場によるスピン構造の連続的な変化がマグノンを変化させ、エレクトロマグノンのエネルギーシフトを引き起こしている。ここで考えられる磁気構造の変化としてらせん磁性の磁気変調ベクトルである \mathbf{q}_m が挙げられる。第4章で、エレクトロマグノンのエネルギーが \mathbf{q}_m に強く依存していることを明らかにした。更に $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ では $H_{dc} \perp c$ (図 5.19) の印加により \mathbf{q}_m が連続的に増加するため、エレクトロマグノンのエネルギーが高エネルギー側へシフトしていると考えられる。Y 型ヘキサフェライトにおいて中性子散乱によって \mathbf{q}_m の温度による連続的な値が報告されている [61, 83, 88]。また $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において中性子散乱によって \mathbf{q}_m の磁場による変化も報告されている [59]。このような Y 型ヘキサフェライトにおける柔軟な \mathbf{q}_m の変化が、本研究で示したようなエレクトロマグノンの磁場制御に重要な役割を担っていると考えられる。一方で $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の TC 相においてエレクトロマグノンのエネルギーがほとんど磁場変化しなかったのは (図 5.7(b)、図 5.8(b))、TC 相において $q_m=1.5$ にロックされているからと考えられる。

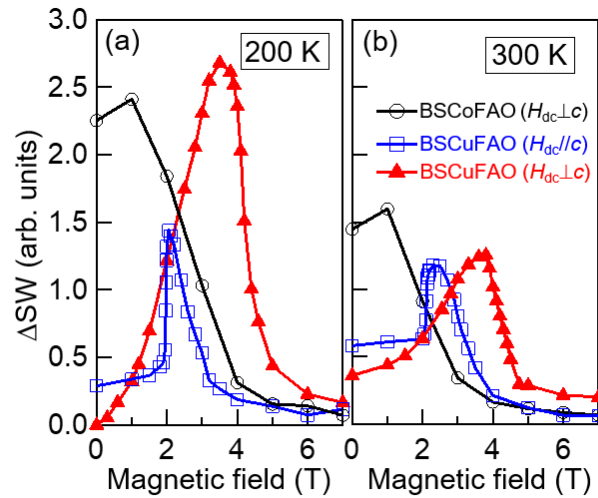


図 5.22 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の SW (a)200 K (b)300 K

5.8 結論

Y 型ヘキサフェライトの $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の二つの物質において、室温も含めらせん磁性相で ES 機構のエレクトロマグノンを観測した。 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ においてはゼロ磁場においても強いエレクトロマグノン共鳴を観測した。このエレクトロマグノンは磁場印加によって磁気構造が FM となると消滅した。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ においては ALC から LC への磁気相転移に伴って巨大な磁気

クロミズムが観測された。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ の LC 相や TC 相でエレクトロマグノンの共鳴エネルギーや強度の大きな磁場依存性が観測され、テラヘルツ吸収の磁場による効果的な磁場制御が実現した。この強いエレクトロマグノン共鳴や顕著な磁場依存性は柔軟なヘリカルスピン構造の変化によるものと考えられる。室温を含めて磁場によってテラヘルツ光の吸収を制御できるため Y 型ヘキサフェライトの幅広い帯域での吸収材への応用が今後期待される。

第 6 章

エレクトロマグノンによる巨大ファラデー回転

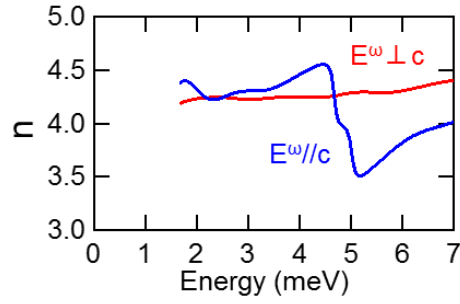
第 4 章で室温エレクトロマグノンを、第 5 章でエレクトロマグノンの基礎特性を説明した。研究開始当初はエレクトロマグノンは低温に限られていたが近年我々の研究も含めいくつかのグループで室温エレクトロマグノンが報告されている [76, 77, 89]。エレクトロマグノンは磁気共鳴に比べて非常に大きい振動子強度をもちテラヘルツ帯の有力な素励起として注目されていたが、室温化されたことでさらに応用化の観点からも注目されている。また外場によってエレクトロマグノンのエネルギーを敏感に変化させられることから新しい光機能性が期待される。これらの観点から振動子強度の大きい磁気交換歪機構のエレクトロマグノンをもちいた様々な光学効果 (方向二色性、ファラデー効果、自然旋光性) の実現を目指した。

本研究ではファラデー効果に着目して交換歪機構の巨大なエレクトロマグノンを用いた光機能性の探索を行った。ファラデー効果はマイクロ波領域でアイソレーターに応用されており、基礎的な光学効果の一つである。

エレクトロマグノンの振る舞いや磁気構造が詳しく調べられている Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ を用いてファラデー効果の観測を目指した。

6.1 測定配置と得られる誘電率テンソル

まず始めに測定配置と得られる誘電率テンソルの関係について説明する。Y 型ヘキサフェライトは光学異方性が大きく (c 面は等方的)、図 6.1 に示したように c 軸方向と c 面内で屈折率に大きな差があり複屈折が生じる。この複屈折も同様に偏光を回す効果があり、ファラデー効果で回った偏光と干渉を起こしてしまう。このため回転角は物理的な意味をもたないため直接誘電率テンソルを求めた。

図 6.1 Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ における屈折率の違い

誘電率テンソルは

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & \epsilon_{ab} & \epsilon_{ac} \\ \epsilon_{ba} & \epsilon_{bb} & \epsilon_{bc} \\ \epsilon_{ca} & \epsilon_{cb} & \epsilon_{cc} \end{pmatrix}$$

のように書き表される。

図 6.2 のように今回は c 軸に平行と垂直にそれぞれ磁場を印加したときの測定を行った。それぞれの磁気構造が Transverse conical(TC) と Longitudinal conical(LC) である。そのため二つの磁場方向で分けて考える。

c 軸に垂直に磁場を印加したときは (磁気構造 : TC)

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & i\epsilon_{ac} \\ -i\epsilon_{ac} & \epsilon_{cc} \end{pmatrix}$$

となり、 3×3 の行列では

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & 0 & i\epsilon_{ac} \\ 0 & \epsilon_{bb} & 0 \\ -i\epsilon_{ac} & 0 & \epsilon_{cc} \end{pmatrix}$$

となる。

一方 c 軸に平行に磁場を印加したときは (磁気構造 : LC)

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & i\epsilon_{ab} \\ -i\epsilon_{ab} & \epsilon_{bb} \end{pmatrix}$$

となり、 3×3 の行列では

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & i\epsilon_{ab} & 0 \\ -i\epsilon_{ab} & \epsilon_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{cc} \end{pmatrix}$$

となる。ここで Y 型ヘキサフェライトにおいては

$$\epsilon_{aa} = \epsilon_{bb}$$

である。

これより今回は ε_{aa} 、 ε_{cc} 、 ε_{ab} 、 ε_{ac} の4つの独立な誘電率テンソルの成分が存在する。全ての誘電率テンソルを得るために図 6.2 にあらわされる配置で測定を行った。まず偏光方向はエレクトロマグノンが活性な $E^\omega // c$ とエレクトロマグノンが不活性な $E^\omega \perp c$ (ac -plane、 c -plane) の3方向である。外部磁場は光の進行方向に対し平行となるファラデー配置であるので、 $E^\omega // c$ と ac 面に入射させた $E^\omega \perp c$ において磁気構造は TC となり c 面に入射させた $E^\omega \perp c$ ときは LC となる。この3つの偏光方向においてワイヤーグリッドを平行にした平行配置と、ワイヤーグリッドを垂直にしたクロスニコル配置をとった。偏光回転が起きたとき平行配置では入射光に対し平行な成分が、クロスニコル配置では垂直な成分が測定できる。クロスニコル配置において磁場を反転させた波形を反対称化することで、ファラデー効果による偏光回転成分を求めた。各測定配置において実際に得られた波形は図 6.3 のようになっている。

これらの波形から解析した誘電率テンソルの4つの成分のスペクトルは図 6.4 のようになる。ここで対角項の ε_{cc} がエレクトロマグノンを表し、非対角項の ε_{ac} が旋光性を表している。次節で説明するが今回 ε_{ac} で観測されたのはファラデー効果である。観測されたファラデー効果とエレクトロマグノンの関係を詳しくみていく。

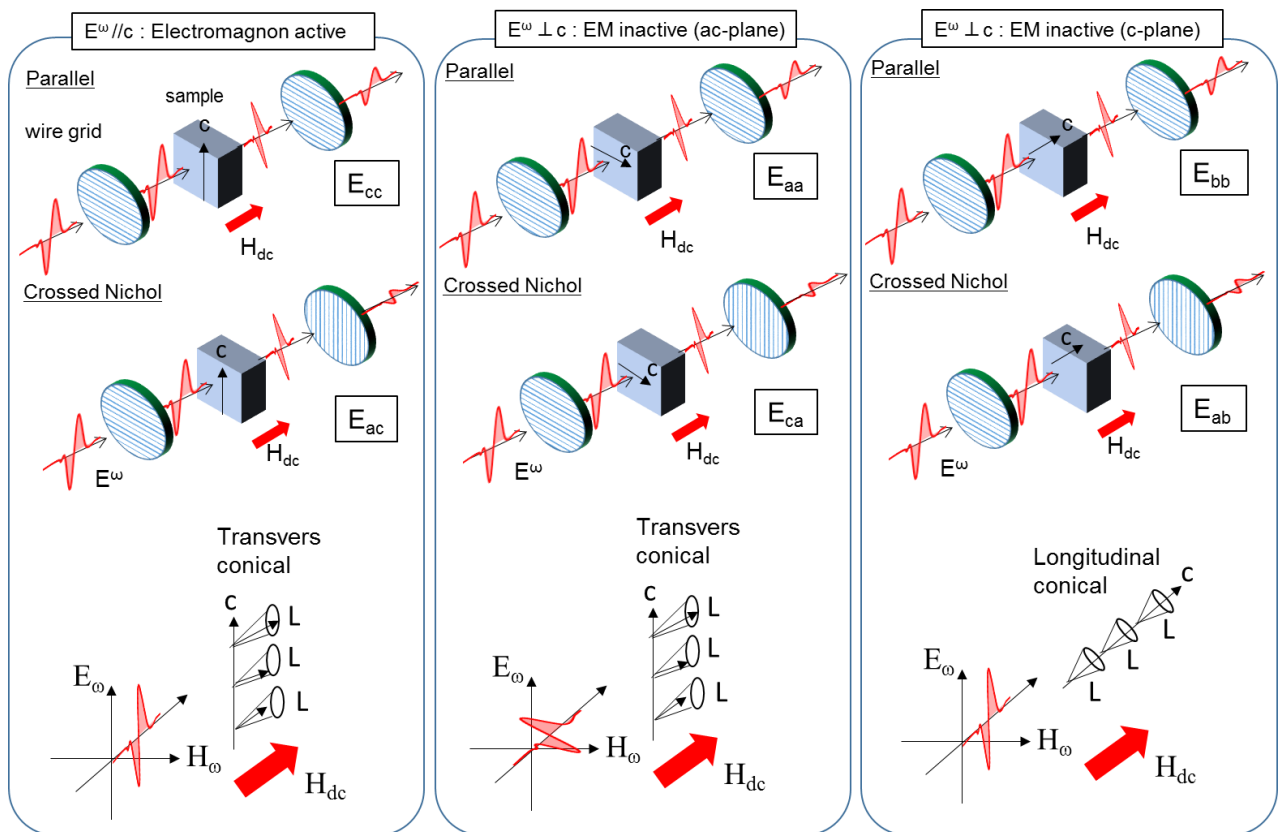


図 6.2 各実験配置と磁気構造

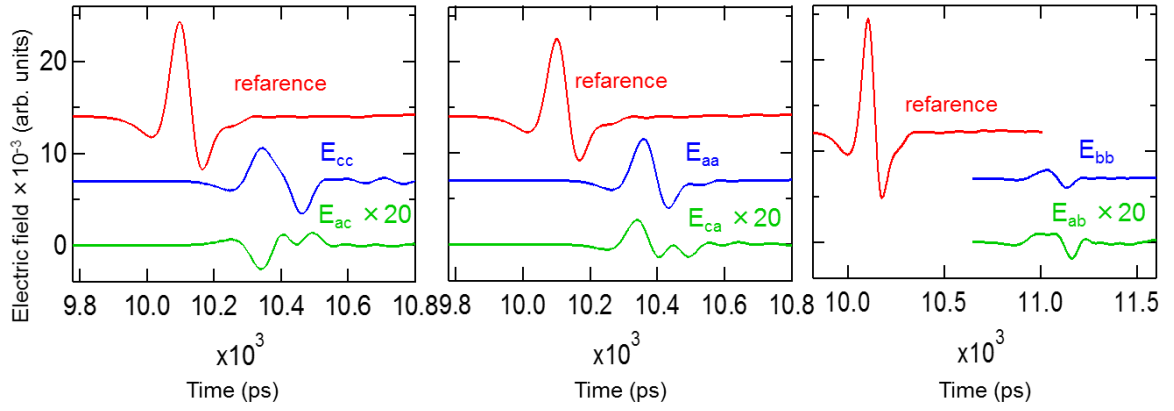


図 6.3 各実験配置での電場波形

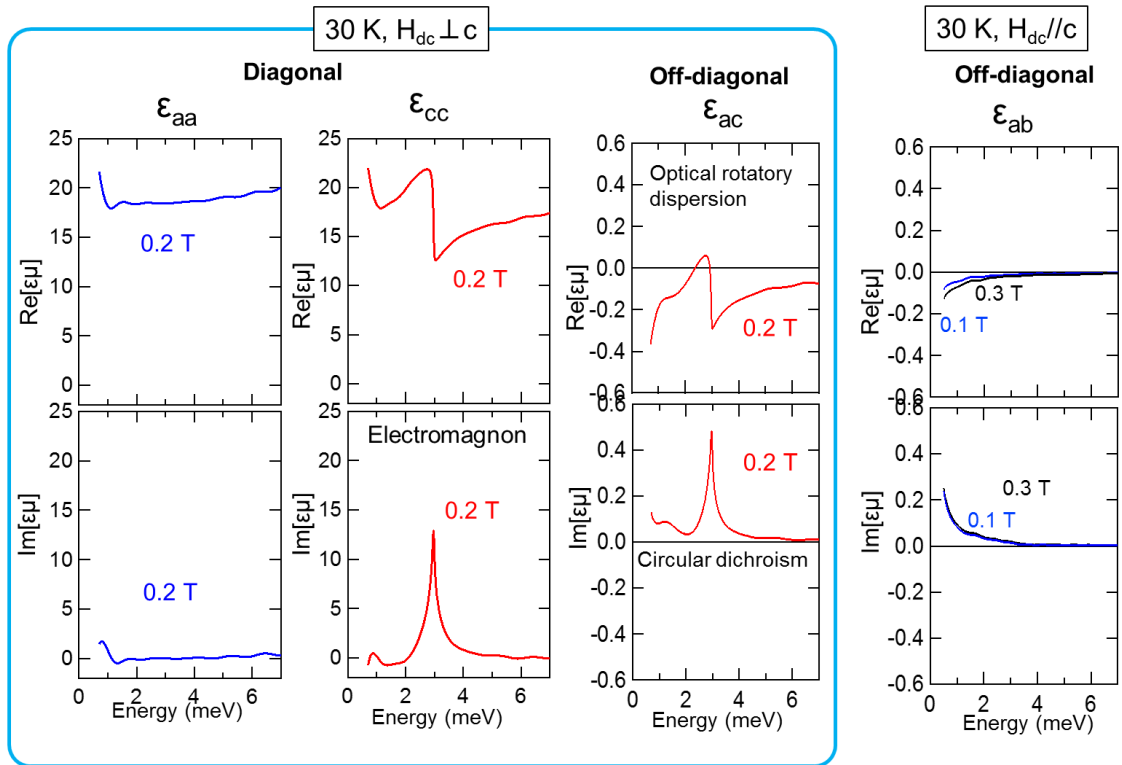


図 6.4 得られる独立な 4 つの誘電率テンソル成分の実部と虚部のスペクトル

6.2 観測された旋光性の考察

それではまず始めに観測された旋光性の起源について考察する。図 6.5 は非対角項の ϵ_{ac} と ϵ_{ca} の実部 (上段) と虚部 (下段) のスペクトルをそれぞれ表している。温度は 30 K で外部磁場の大きさは 0.2 T のときのものである。これを見ると実部と虚部ともに反対称

なスペクトルとなっておりこれはファラデー効果によるものであることを示している。

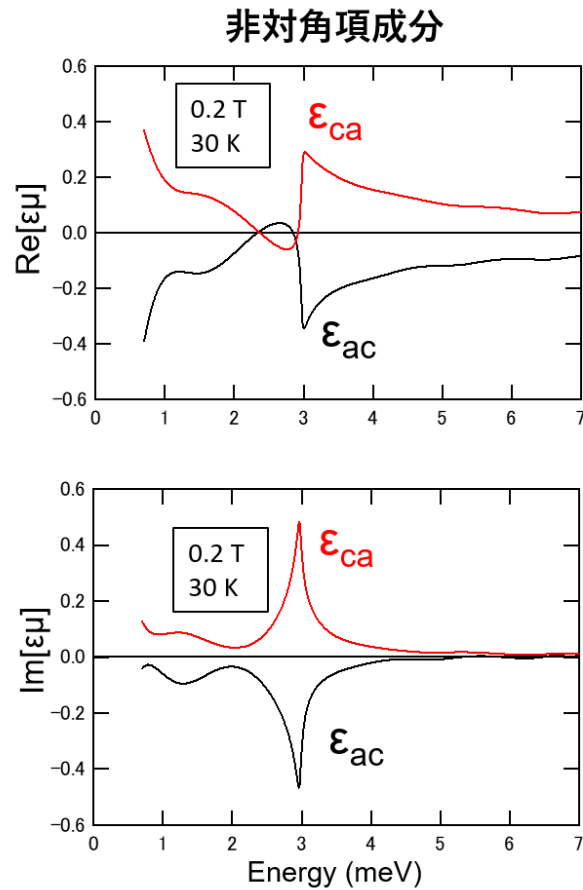


図 6.5 誘電率テンソルの非対角項のスペクトル

6.3 誘電率テンソル-磁場依存性-

まず始めに誘電率テンソルの磁場依存性を見ていく。図 6.6 において白い破線上を上げ過程において測定した。赤い点は図 6.7 に載せた磁場点を示している。第 4 章で $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において得られた研究結果よりエレクトロマグノンの振る舞いとファラデー効果を比べる。

図 6.7 にエレクトロマグノンの寄与がある誘電率テンソル成分の ε_{cc} と ε_{ac} の実部と虚部を示した。上段が実部、下段が虚部を表している。ここで対角項の $\text{Im}[\varepsilon_{cc}]$ はエレクトロマグノンによる吸収を表す。非対角項の $\text{Re}[\varepsilon_{ac}]$ は偏光回転を表し、 $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ はファラデー効果による円二色性を表す。

図 6.7 の $\text{Im}[\varepsilon_{cc}]$ をみると FE1 である 0.03 T と 0.06 T では 2.5 meV 付近にエレクトロマグノン共鳴が発現するが、 $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ はほとんどゼロであり大きなファラデー効果は起

きていない。ここで磁場を FE2' である 0.2 T となるとエレクトロマグノン共鳴と同じエネルギーで $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ にシャープなピークが発現し巨大なファラデー効果が観測された。磁場を上げ FE3 相の 0.8 T となるとエレクトロマグノンの共鳴が 5 meV へ変化するのと同様に、 $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ も 5 meV 付近に大きな円二色性が現れた。更に磁場を上げていくとエレクトロマグノンの共鳴が減少するのに伴い $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ のピークも減少していった。

エレクトロマグノンの共鳴と同じエネルギーでファラデー効果が起きていることから、このファラデー効果がエレクトロマグノンによって増強されたものであると考えることができる。また通常のファラデー効果であれば磁化の大きさに比例して効果も大きくなるが、今回磁場を上げていったときエレクトロマグノンの共鳴が減少するのに伴いファラデー効果も減少したのでこのことから磁化ではなくエレクトロマグノンによって巨大なファラデー効果が発現していると考えられる。

ここで磁場を 4 T まであげたときの結果をみるとエレクトロマグノンの共鳴は消滅しているが非対角項をみるとファラデー効果がまだ起きているのがわかる。高周波成分は電子励起やフォノンによるファラデー効果のすそで、低周波成分は磁気共鳴の高周波側のすそであると考えられる。

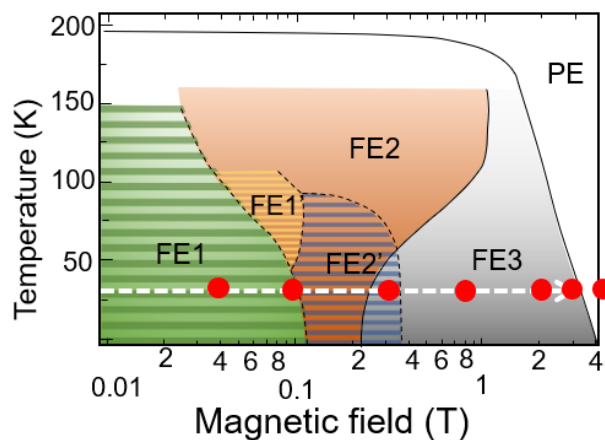
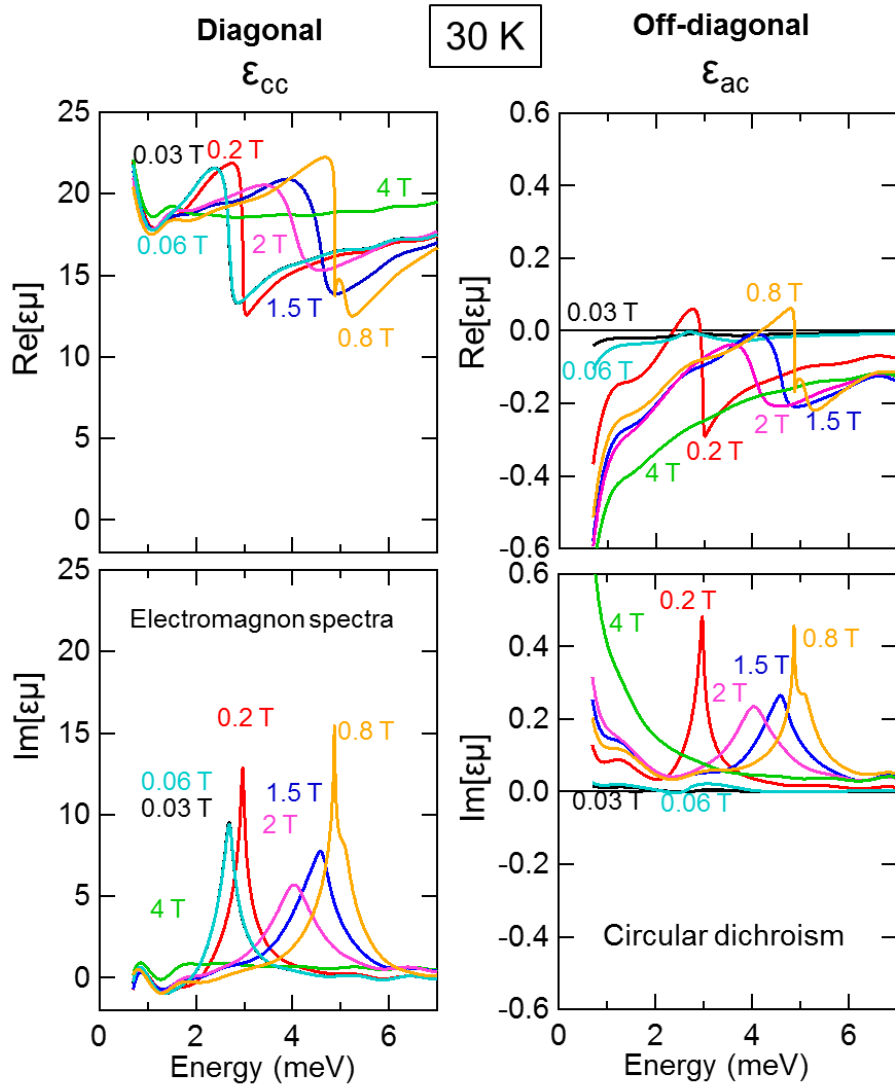


図 6.6 白い破線上を上げ過程で測定した。赤い丸は図 6.7 に載せたデータ点を示している [59]。

図 6.7 30 K での ε_{cc} と ε_{ac} の実部と虚部の磁場依存性

この結果において驚くべき点は FE1 から FE2' へ磁気相転移したところでファラデー効果が急激に増強された点である。図 6.8 は FE1 である 0.03 T と FE2' の 0.2 T のエレクトロマグノンと円二色性のスペクトルである。図 6.8 の左図をみると 0.03 T と 0.2 T でエレクトロマグノンのシャープなピークが発現しているのがわかる。一方図 6.8 の右図をみると 0.03 T ではほとんどゼロであった円二色性が 0.2 T になるとシャープなピークが発現する。

図 6.8 は誘電率テンソルの対角項、非対角項の虚部を表している。上段の黒いスペクトルが 0.03 T を、下段の赤いスペクトルが 0.2 T のものである。図 6.8 の左図は対角項の虚部でエレクトロマグノンのスペクトルであるが共鳴強度に大きな変化はない。しかし図 6.8 の右図の非対角項の虚部つまり円二色性のスペクトルを見ると、0.03 T でほぼゼロで

あったスペクトルが 0.2 T で急激に大きくなっている。FE1 は格子非整合相であり FE2' は格子整合相である。この磁気構造に由来してファラデー効果については次節で詳しく考察する。

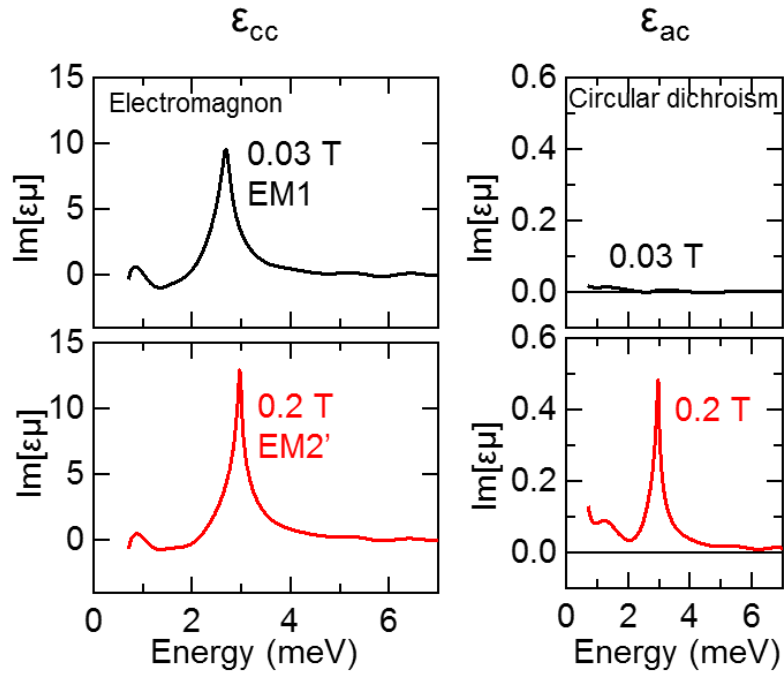
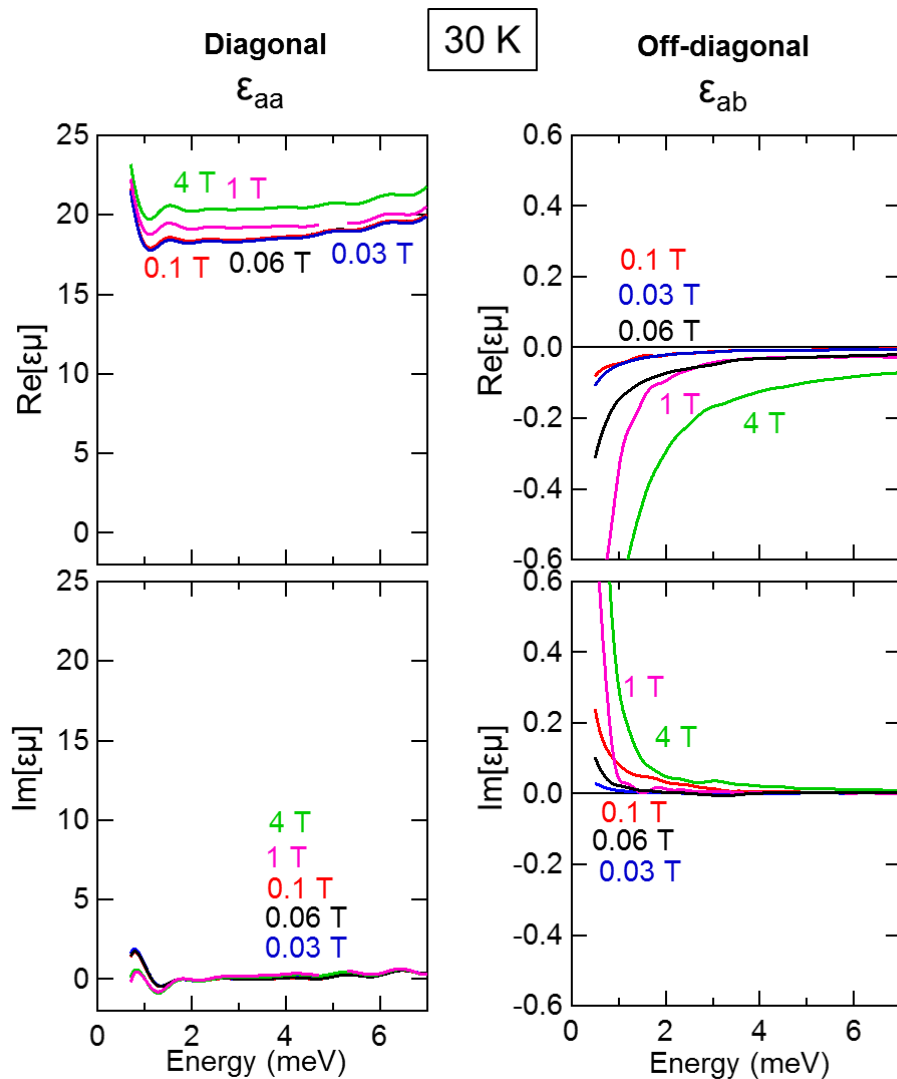


図 6.8 図 6.7 における 0.03 T と 0.2 T の拡大図

次にエレクトロマグノンの寄与がない ε_{aa} と ε_{ab} の実部と虚部のスペクトルを見ていく。まず図 6.9 において対角項である ε_{aa} の虚部を見てみるとほぼゼロとなり共鳴は現れていない。一方非対角項を見てみると実部、虚部共に低エネルギー側に値の増大が見られる。これは低エネルギー側にある磁気共鳴が磁場を印加により高エネルギー側へシフトして偏光回転が起きていると考えられる。低エネルギー側でファラデー効果が生じたが図 6.7 の非対角項虚部のようにエレクトロマグノンの共鳴領域 (3~6 meV) に明確なピークはどの磁場においても現れなかった。このことからエレクトロマグノンがファラデー効果を増大させていることがわかる。

図 6.9 30 K での ε_{aa} と ε_{ab} の実部と虚部の温度依存性

6.4 ファラデー効果と磁気構造の相関

先ほどファラデー効果の磁場依存性をみたが、FE2' に磁気相転移する点で急に大きくなる結果が観測された。ここでは観測されたファラデー効果の磁場効果を磁気構造と比べることで考察していく。

図 6.10(b) は 30 K における $H_{dc} \perp c$ のときの磁化曲線である。通常ファラデー効果は磁化に比例して増加していくので、この磁化の大きさで規格化して考えていく。図 6.11(a) は $\text{Im}[\varepsilon_{cc}]$ (エレクトロマグノンのピーク値) と $\text{Im}[\varepsilon_{ca}]$ (非対角項のピーク値) の磁場依存性を表している。 $\text{Im}[\varepsilon_{ca}]$ をみると 0.15 T 付近で急激に増大しているのがわかる。0.2 T で最大となったのち磁場を上げていくと徐々に減少していく。

次に図 6.11(b) を説明する。こちらは円二色性 (CD) で、今回観測されたファラデー効果がエレクトロマグノンに起因するものなので、

$$CD = \frac{Im[\varepsilon_{ac}]}{Im[\varepsilon_{cc}]}$$

のように定義する。図 6.11(b) も 0.15 T で急激に大きくなっているのが分かる。そののち磁場を上げていくとおおよそ横ばいの値をとる。

次に図 6.11(c) について見ていく。通常ファラデー効果は磁化の大きさに比例するので (2.5.1 節)、磁化を用いて下記のように規格化しプロットした。

$$\frac{CD}{Magnetization}$$

ここで通常のファラデー効果であればこの値は、図 6.12 のように磁場に対して定数となる。図 6.11(c) をみると FE1 相ではほとんどゼロとなっているが、FE2' 相へ磁気相転移すると急激に値が大きくなり不連続的な飛びが見られた。そののち磁場を上げていくと FE2' から FE2+FE3 への相転移点では特に異常は見られず、一定の値となった。この結果より今回観測されたファラデー効果が、従来のものとは異なる増強機構をもつと考えられる。

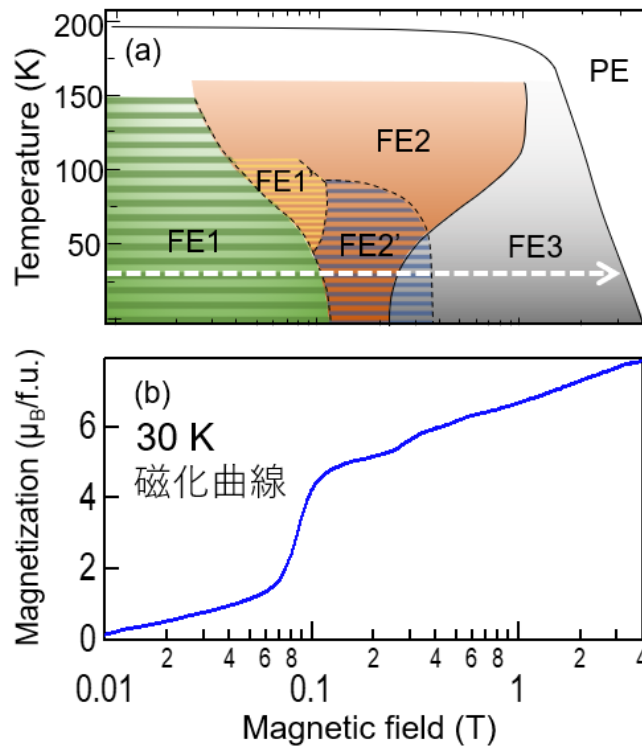


図 6.10 (a) $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ の磁気相図 [59] (b) 30 K における磁化曲線 ($H_{dc} \perp c$)。

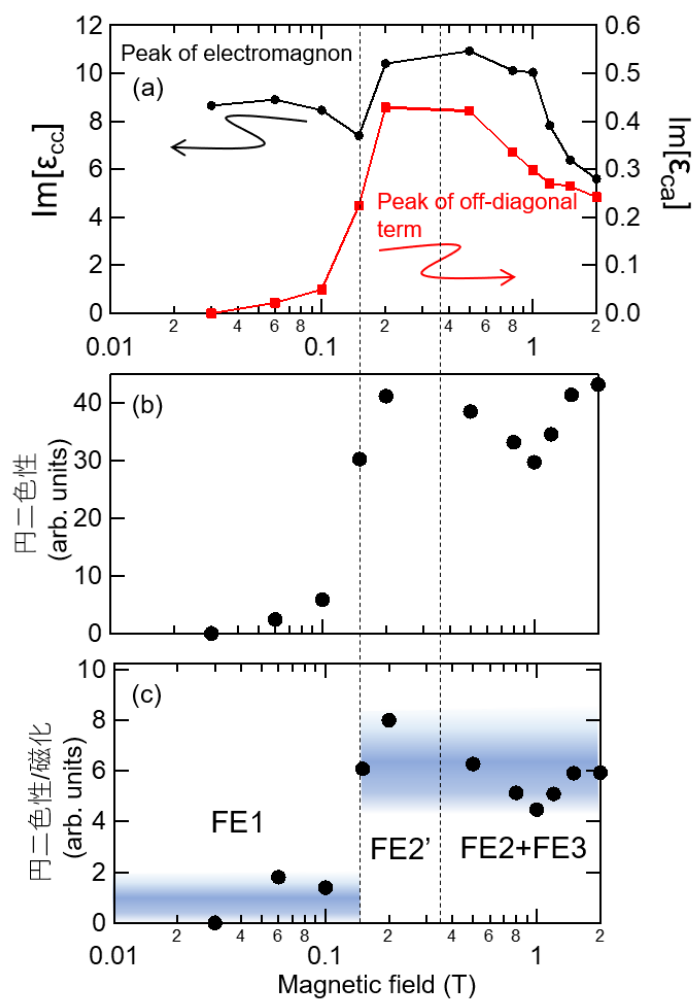


図 6.11 30 K における (a) $\text{Im}[\epsilon_{cc}]$ と $\text{Im}[\epsilon_{ca}]$ (b) 円二色性 (c) 円二色性/磁化

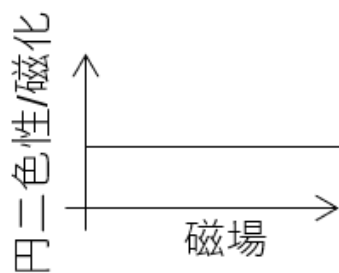


図 6.12 従来の磁化で規格化した円二色性

今回観測された異常なファラデー効果の増強が何に起因して起きているか磁気構造や

エレクトロマグノンと対応させて考察する。 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ では 30 K で磁場を印加していくとらせん相では FE1 から FE2'、FE2' から FE3(+FE2) という 2 つの磁気相転移が存在する。まず図 6.15 のエレクトロマグノンの振る舞いをみる。エレクトロマグノンは磁気相転移に伴い共鳴エネルギーが不連続的に変化し、特に FE2' から FE3(+FE2) への相転移点で大きなエネルギーのとびがみられる。ここで図 6.18 をみると FE2' から FE3(+FE2) への磁気相転移では、ファラデー効果に特に変化は見られなかった。一方 FE1 から FE2' への磁気相転移を見てみると、エレクトロマグノンの変化は小さいのに対し、ファラデー効果には著しい増加が見られた。この結果からエレクトロマグノンのエネルギー変化ではなく他の要因でファラデー効果の増強が起こっていると考えられる。

図 6.13 の磁気構造をみていく。FE1 と FE2'、FE3(+FE2) の違いを考えたとき、磁気波数に顕著な違いがある。FE1 では磁気波数が 0.59 と格子非整合の値をとるのに対して、FE2' や FE3 では $3/4$ または $3/2$ という格子整合の値をとる。図 6.18 において、格子非整合相から格子整合相への磁気相転移で著しい増強が起きていることがわかる。

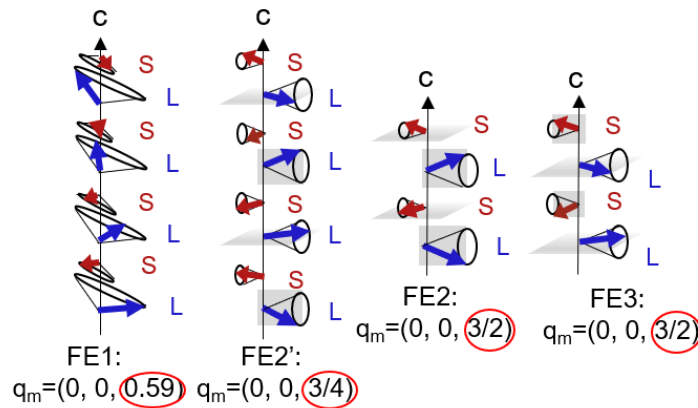


図 6.13 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気構造と磁気波数

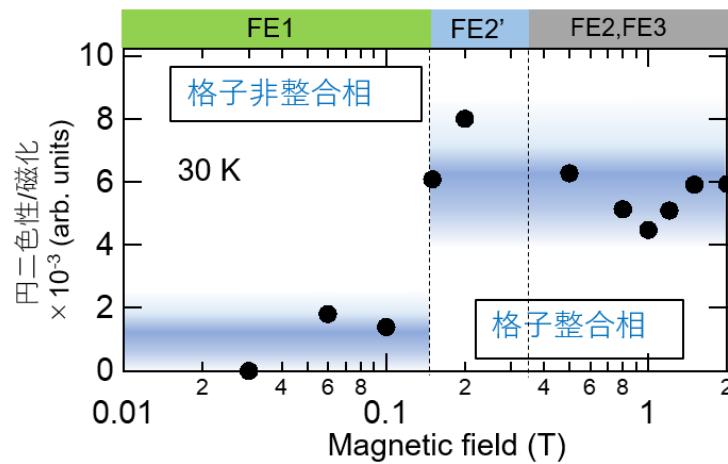
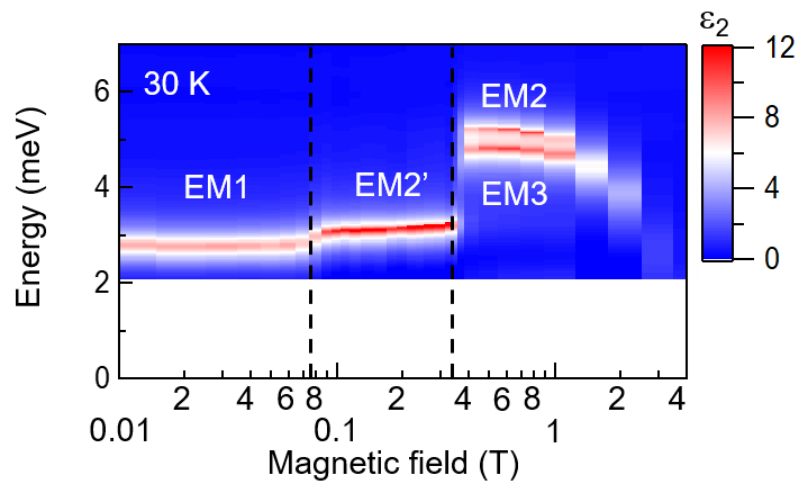


図 6.14 30 K における円二色性/磁化と磁気構造の関係

図 6.15 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の 30 K におけるエレクトロマグノンのカラープロット

このように格子整合条件がファラデー効果の増強に起因していることが考えられるが、先行研究において格子整合条件に着目したものを紹介する。図 6.16 は YMn_2O_5 でエレクトロマグノンを用いた方向二色性の研究である [90]。交換歪機構のエレクトロマグノンはゾーン端の格子整合の波数をもつ。さらに一般的には磁場活性は有しない。一方で振動磁場に活性なマグノンは $q=0$ もしくは $q=q_m$ の波数をもつモードである。先行研究ではエレクトロマグノンにおける電気磁気光学効果を観測しており、これはエレクトロマグノンが電場活性かつ磁場活性であることを示している [90]。磁気波数が格子非整合の場合にはエレクトロマグノンと磁場活性のモードとの間にはカップリングが存在しない。一方で磁気波数が格子整合の場合には両者のカップリングが存在する。このような理由で格子

整合相で観測された巨大な方向二色性が説明されている。

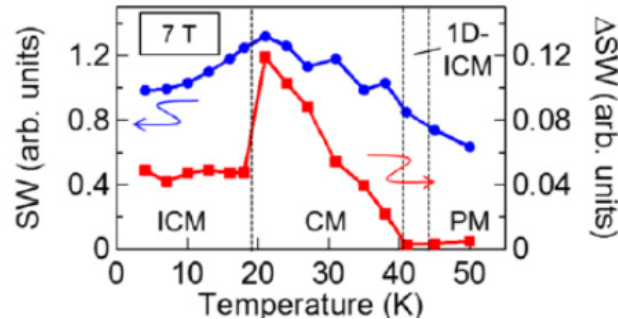


図 6.16 YMn_2O_5 での方向二色性 [90]

本研究でも類似した状況が生じていると考えられる。よく知られているように磁場活性な磁気共鳴は巨大なファラデー効果を示し、特にマイクロ波帯に観測されている。一方で交換歪機構に由来したエレクトロマグノンは格子非整合相では電場活性のみをもつ励起である。磁気波数が格子整合にロックすると両者のカップリングが許されるので、エレクトロマグノンに磁場活性な成分が生じうる。光学効果は磁場活性、電場活性が共存するときには、 ϵ と μ の積で書き表せる。本研究で観測した格子整合相でのファラデー効果の著しい増強は、エレクトロマグノンが電気磁気活性となることで引き起こされることが考えられる。

通常ファラデー効果は磁化に比例した効果であると考えられているが、らせんスピンの持ちうる磁気波数という自由度によって大きく変化しうることを示したものであり、マルチフェロイクスのもつ新しい光機能性であると位置づけることができる。

6.5 ファラデー効果の大きさの評価

最後に本研究で観測されたファラデー効果の大きさを評価する。図 6.17(a)(b) は Bi ドープ YIG の可視光領域における誘電率テンソルの対角項、非対角項を表わしている。ここから円二色性を見積ると $\sim 1\%$ となる。一方本研究の $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ のテラヘルツ領域での円二色性を見積もると、 $\sim 4\%$ の大きさとなる。このように大きなファラデー効果をもつ Bi ドープ YIG と比べても、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ で観測されたファラデー効果は非常に大きいものであることがわかる。

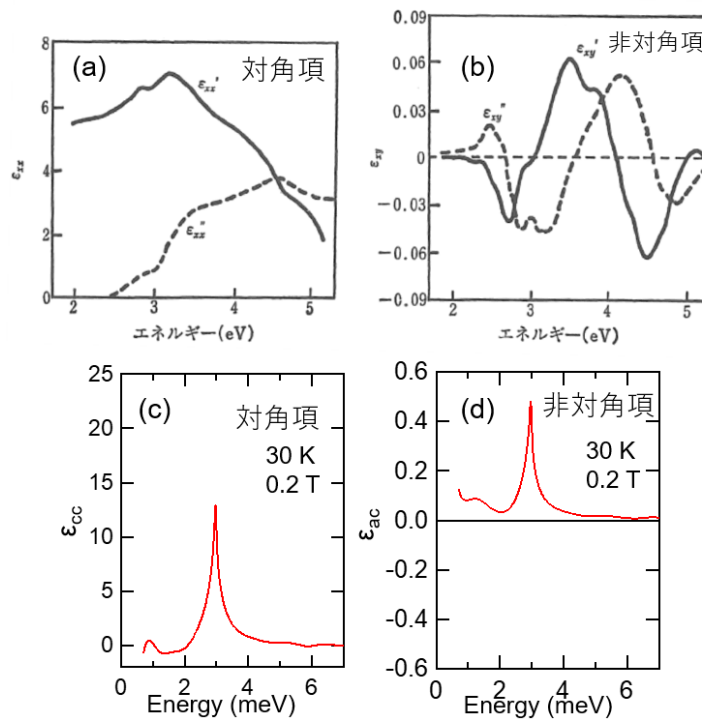


図 6.17 (a)(b)Bi ドープ YIG の円二色性 [38] (c)(d) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の円二色性 (30 K、0.2 T)

6.6 結論

エレクトロマグノンによる巨大なファラデー効果の実現

エレクトロマグノンによってテラヘルツ帯に巨大なファラデー効果が発現した。誘電率テンソルの各成分を解析したところファラデー効果を示す非対角項の虚部 ($\text{Im}[\epsilon_{ac}]$) はエレクトロマグノンと同じ共鳴エネルギーにピークをもつスペクトルとなり、エレクトロマグノンのエネルギーが変化するとファラデー効果も同様に变化した。また磁場を上げていきエレクトロマグノンによる共鳴が減少するとファラデー効果も同様に減少する振る舞いが見られ、エレクトロマグノンによってファラデー効果が増強されていることがわかった。

格子整合相で著しいファラデー効果増大の観測

この $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ で発現したファラデー効果の起源を調べるためにエレクトロマグノンの強度と磁化の大きさの相関について解析を行った。円二色性を磁化で規格化すると従来のファラデー効果であれば磁場の大きさに対して定数となるが、今回の結果では FE1 から FE2' へ磁気相転移するところでファラデー効果が著しく強められていることがわかった。磁気構造やエレクトロマグノンとの関係を詳しく調べたところ、磁気波数の格

子整合条件が今回のファラデー効果増強に大きな役割を担っていることがわかった。

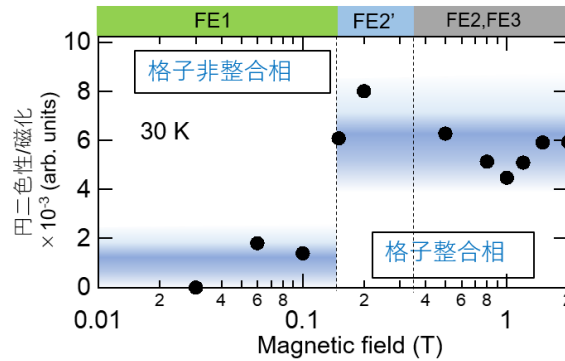


図 6.18 30 K における円二色性/磁化と磁気構造の関係

6.7 付録 (誘電率テンソル-温度依存性-)

付録として誘電率テンソルの温度依存性追加する。6.3 節では 30 K での磁場依存性をとることで各エレクトロマグノンのモードとファラデー効果の対応を詳しく考察したが、6.4 節では図 6.19 の白い破線上を測定することで FE2 と FE3 でファラデー効果に違いがないか調べた。具体的には FE2 と FE3 は図 4.1 に示してあるようにスピン面が 90 度異なるという違いがあり、エレクトロマグノンでは異方性として共鳴ピークに差が生じた。ファラデー効果ではこのスピン面の違いが光の回転方向に違いがでてくるのか、エレクトロマグノン共鳴と同様にファラデー効果の発現エネルギーにも差が出るのかを調べるのが主な目的である。

図 6.19 に測定ラインを示した。赤い丸で示した磁場点を図 6.20 にまとめた。50 K 以下では吸収が大きく解析ができなかった。

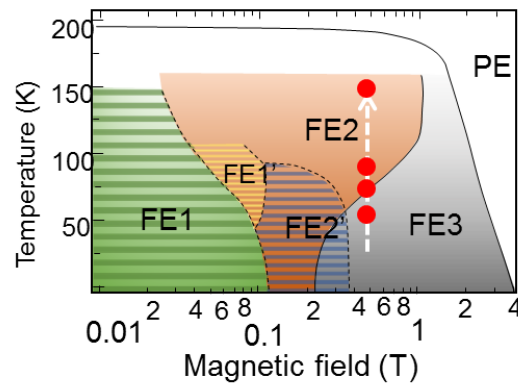


図 6.19 磁場を 0.5 T に固定した白い破線上を上げ過程で測定した。赤い丸は図 6.7 に載せたデータ点を示している [59]。

図 6.20 に誘電率テンソル実部と虚部の温度依存性を示した。まず対角項の虚部の $\text{Im}[\varepsilon_{cc}]$ のエレクトロマグノンのスペクトルをみると 50 K で 5 meV 付近にピークが発現し、温度の増加すると共鳴が減少していく。 $\text{Im}[\varepsilon_{cc}]$ の 50 K のスペクトルをみると 5 meV 付近にピークが発現しエレクトロマグノン共鳴によってファラデー効果が起きていると考えられる。またエレクトロマグノン共鳴は EM2 と EM3 が混ざっていると考えられ、ファラデー効果も 4.7 meV 付近のメインピークに加え 5 meV 付近にもピークがあり、各モードでファラデー効果が起きていると考えられる。FE2 と FE3 で光の回転方向は今回の結果では同方向であると考えられる。温度が 70 K になるとエレクトロマグノンの共鳴が減少するのに伴いファラデー効果も減少した。80 K 以上となると $\text{Im}[\varepsilon_{ac}]$ スペクトルはブロードとなった。ここで低周波側でファラデー効果が増加しているがこれは磁気共鳴のすそであると考えられる。

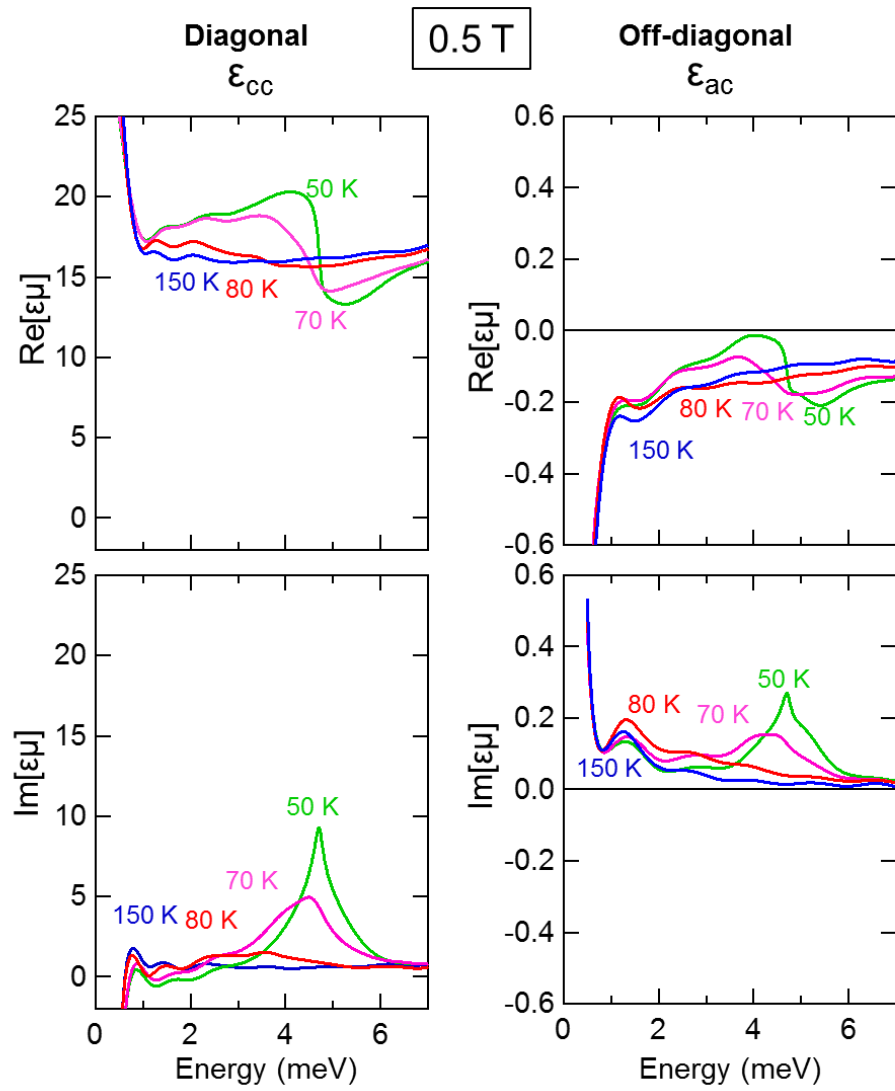


図 6.20 0.5 T での ϵ_{cc} と ϵ_{ac} の実部と虚部の温度依存性

第 7 章

テラヘルツ電場によるエレクトロマグノンを介した磁化制御

Y 型ヘキサフェライトでは非常に大きなエレクトロマグノン共鳴（磁気共鳴の 100 倍の振動子強度）が報告されており [57, 58]、さらには第 4 章における Y 型ヘキサフェライトでは室温でエレクトロマグノンの共鳴が発見されたことから [76, 77, 89]、テラヘルツ帯の新しい機能性の開拓が期待できる。

光による磁性の制御は長年非常に注目されているテーマである。光の磁場成分で磁性を制御しようと思うと、スピンモーメントとの相互作用が小さく効率が悪いという問題がある。そこで近年光電場による磁性の制御の探索が盛んに行われている。光を使った磁化制御の先行研究としては、Y 型ヘキサフェライトにおいて、レーザー照射による昇温を利用したマグノン生成や [63]、逆ファラデー効果や逆コットンムートン効果を利用した光電場による異方性変調や [91, 92]、電子励起を利用した異方性の変調 [64] などが報告されている。このように多くの場合電子励起や熱などの間接的なプロセスをへて相転移点近傍でのみ磁性の制御を実現している一方、エレクトロマグノンをを用いることでより効果的な磁性の制御の可能性がある。そこで高強度電場をもつテラヘルツ光でエレクトロマグノンを高密度に励起することで、超高速・高効率な磁性の制御を目指した。

7.1 研究対象物質 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の光学特性

本研究で研究対象としたのは Y 型ヘキサフェライトの $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ である。 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気構造やエレクトロマグノンの詳しい特徴は第 5 章に記載したため、ここでは本研究に関係する部分のみ説明する。

本研究において $H_{\text{dc}} \perp c$ に 0.12 T の磁場を印加し、磁気構造を $\text{FE2}'$ とした (図 7.1(a))。 $\text{FE2}'$ では図 7.1(b) の赤い▼で示した磁化をとる。図 7.2 は $\text{FE2}'$ でのエレクトロマグノ

ンのスペクトルを示しており、3.2 meV に強いシングルピークが出現する。

次節で説明するが、今回は可視光の透過を測定したため、図 7.3 に 300 K での $E^\omega // c$ と $E^\omega \perp c$ の 2 方向の透過率スペクトルを示した (厚み: 55 μm)。Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ では ac 面内に大きな異方性があり $E^\omega \perp c$ は 700 nm から 900 nm の間でほぼ透過率が 0 となった。一方 $E^\omega // c$ では 750 nm より短波長側では透過率が 0 であったが、750 nm から長波長側にかけて少しずつ透過が増加しはじめる。800 nm では 0.4 % ほどの透過が得られる。

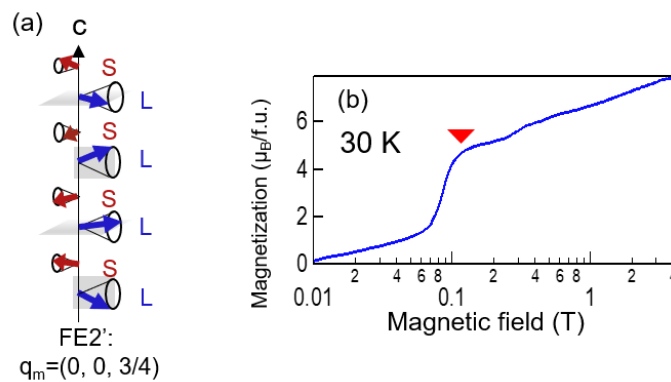


図 7.1 (a)Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ の磁気構造 (FE2') (b)30 K における磁化曲線 ($H^\omega \perp c$)

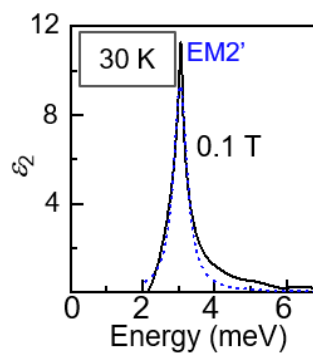


図 7.2 Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ のエレクトロマグノンのスペクトル (30 K、0.1 T)

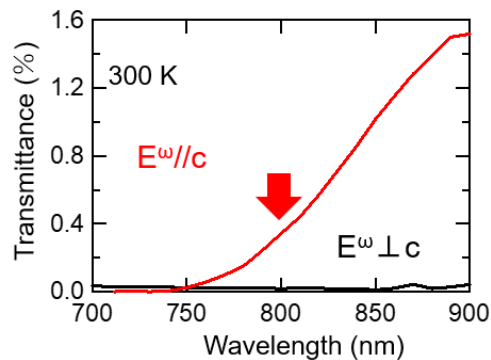


図 7.3 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の 300 K における $E^\omega//c$ と $E^\omega\perp c$ の透過率 (厚み: $55\ \mu\text{m}$)

7.2 テラヘルツポンプ・可視 (近赤外) プローブ分光

図 7.4 に示したように高強度テラヘルツ光を $E^\omega//c$ の向きでサンプルに照射しエレクトロマグノンを強励起する。磁場は $H_{\text{dc}}\perp c$ の向きに 0.12 T 印加して transverse conical の FE2' とした。ここへテラヘルツ光と同じ時間遅延をつけた 800 nm の波長の光を透過させこの透過光変化を測定した。今回透過光を測定することで、impulsive 励起によって生じたエレクトロマグノン、フォノン、マグノンを測定することができる。

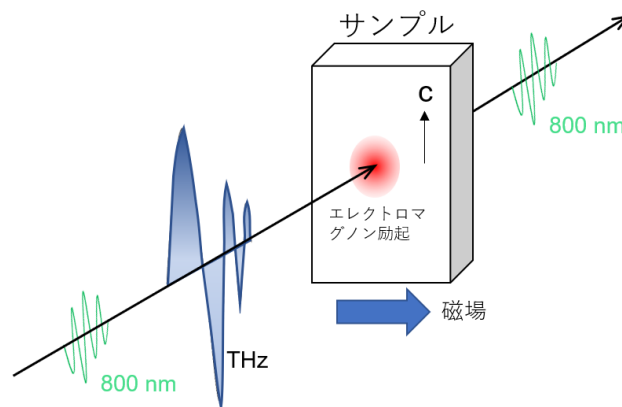


図 7.4 高強度テラヘルツ光ポンプ・可視光透過プローブ

図 7.5(a) は本研究で発生させた高強度テラヘルツ光の電場波形を表わしている。最大で $680\ \text{kV/cm}$ の電場強度をもつ。このテラヘルツ光をフーリエ変換したのが図 7.5(b) であり、0.5 THz から 1.5 THz の帯域の光を含んでいる。今回励起した FE2' でのエレクトロマグノンは 0.8 THz にピークエネルギーを持つため、このテラヘルツ光で十分に励起できている。

プローブ光は 800 nm (1.55 eV) を用いたが、この可視光領域でのヘキサフェライトの光学遷移について考える。図 7.6(a) は M 型ヘキサフェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の可視領域の誘電率スペクトルを表わしている [93]。この物質は可視領域に共鳴を持っており、このピークは鉄イオンと酸素イオンの間の p-d 遷移である。M と Y で結晶構造が違うが、各フェリ磁性ブロック内の鉄サイトの光学遷移は、類似していると考えられる。図 7.6(b) の本研究で対象物質とした Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の吸収係数スペクトルを見ると、1.4 eV 付近から吸収が立ち上がっているのがわかる。先行研究と比較からこのピークは p-d 遷移によるものと考えられる。

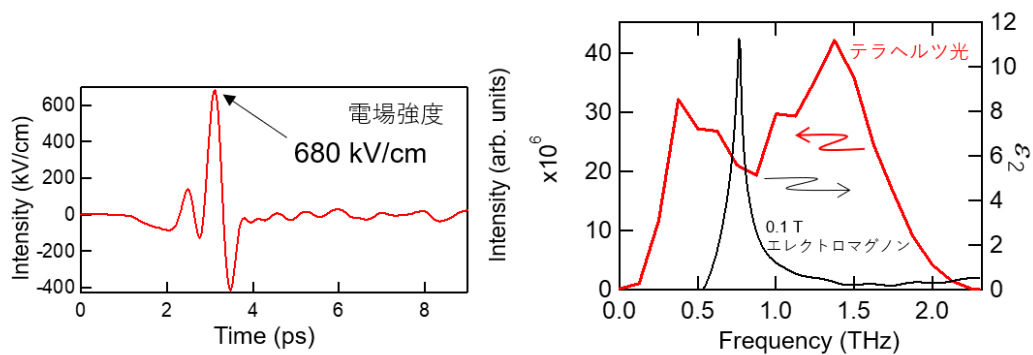


図 7.5 (a) 本研究で用いた高強度テラヘルツ光の電場波形 (b) テラヘルツ光のフーリエ変換と $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ でのエレクトロマグノンのスペクトル (30 K、0.1 T)

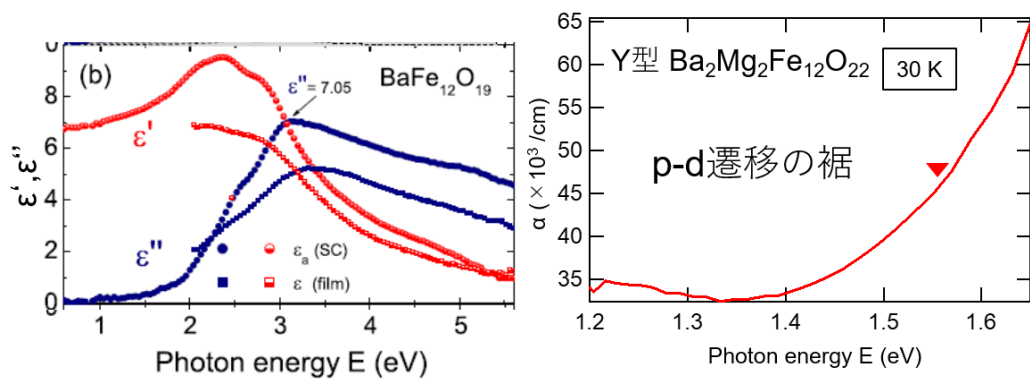


図 7.6 (a) M 型ヘキサフェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の誘電率スペクトル [93] (b) Y 型ヘキサフェライト $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の吸収係数スペクトル

7.3 テラヘルツ励起によるコヒーレント振動の観測

まずポンププローブの実験結果の概要を示す。図 7.7 は透過変化率 ΔT を縦軸にとり、横軸がピコ秒単位の時間を表わしている。これをみると高強度テラヘルツ光が入射したタイミングで透過率が大きく変化し (ΔT)、10 ps 以上で長周期の振動が起きているのがわかる。0 ps 付近を拡大した図をみると初期過程では高周波の振動が観測された。この ΔT をフーリエ変換したのが図 7.8 である。テラヘルツ帯の 0.75 THz と 1.5 THz 付近に二つのモードが励起されているのに加えて、二桁小さい周波数の 14 GHz と 50 GHz 付近にも二つのモードが励起されている。各モードについては温度依存性や先行研究との比較から後で詳しく考察する。このコヒーレント振動を詳しく調べるため、0 ps 付近の短い時間領域と 140 ps 程度の長い時間領域の二つに分けてそれぞれの温度依存性を示す。

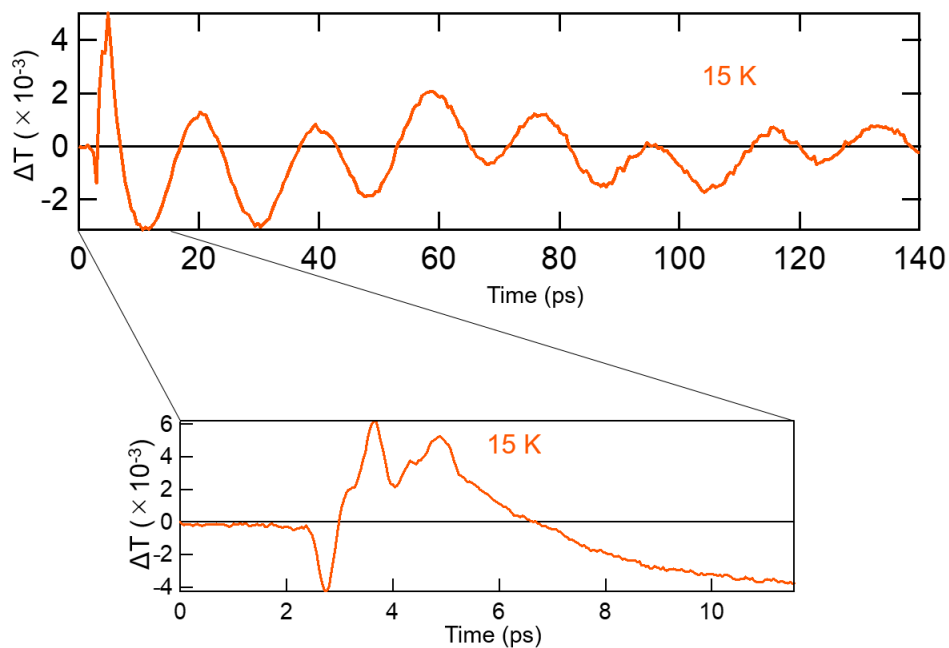


図 7.7 透過変化率の時間波形 (15 K、0.12 T)

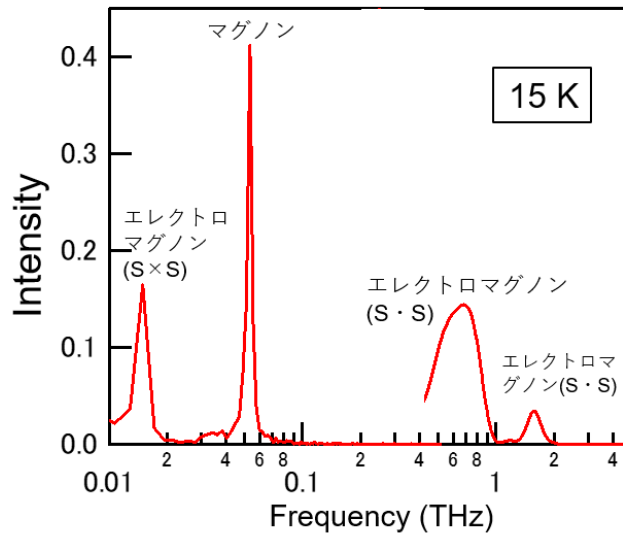


図 7.8 透過変化率のフーリエ変換 (15 K、0.12 T)

7.3.1 高周波成分

0.12 T の透過率の温度依存性を測定した (図 7.9(a) の白い点線)。

図 7.9(b) にテラヘルツ光の電場波形と過渡透過率を示す。高温の 250 K と 200 K の結果からみていくと、テラヘルツ光が入射したタイミングで透過率が負の方向に大きく変化し、すぐに最大の値をとった。そののち徐々に緩和していく振る舞いがみられた。ここから温度をさげていきらせん磁性相へ転移すると、150 K ではテラヘルツ光によって透過率が負の最大値をとったのちすぐにゼロとなった。110 K では ΔT が負の値をとったのち、3 ps 付近で正の成分が出現し振動がみられた。さらに温度を下げていき 70 K、50 K となると、3 ps 付近の ΔT の正の値が大きくなった。40 K まで温度を下げると正の値をとったのち振動が観測された。この振動は温度を下げることで徐々に変化していき、15 K ではいくつかの振動成分がのっている。このようにらせん磁性相で大きな応答を観測したことから、これはエレクトロマグノン共鳴励起の寄与でないかと考えられる。以下でこの観測された振動成分についてフーリエ変換を用いて詳しく考察していく。

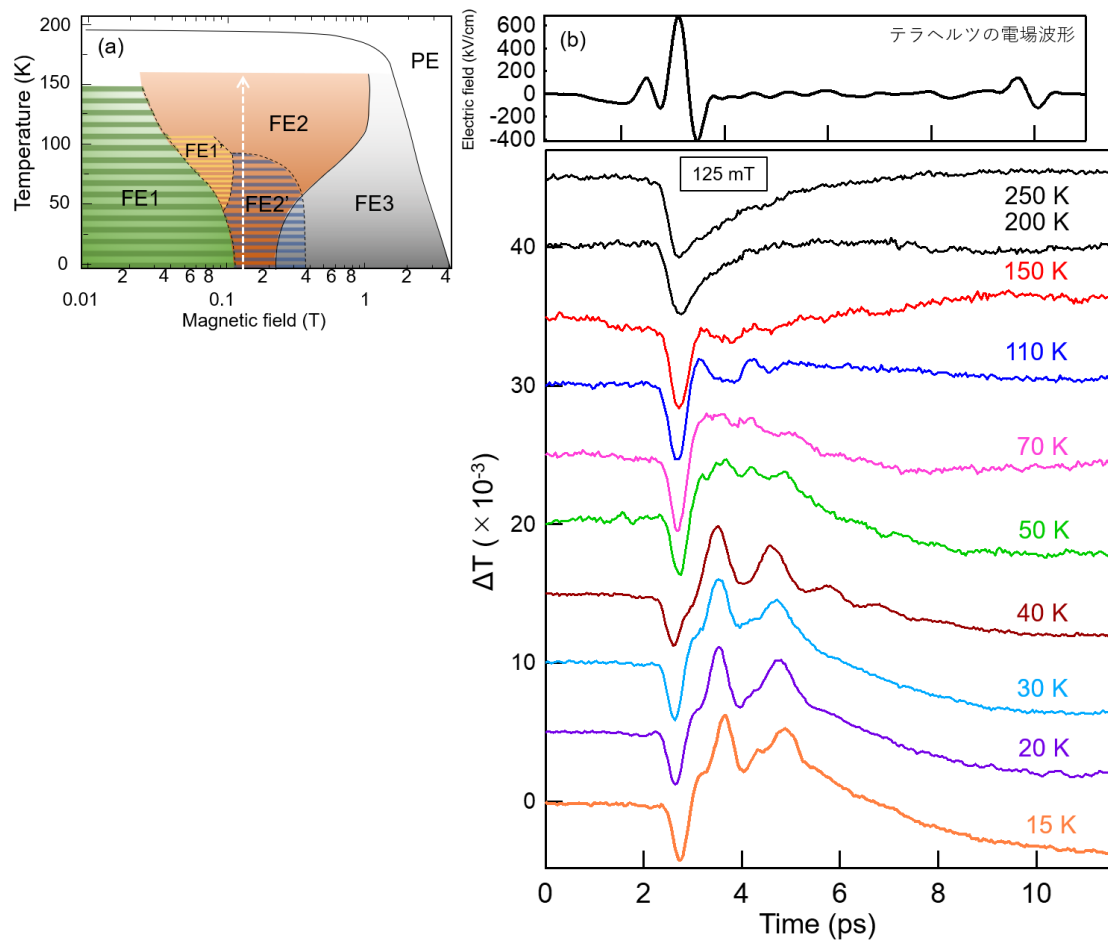


図 7.9 (a) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の相図 [59] (b) 透過変化率の時間波形の温度依存性

図 7.10(a) は図 7.9 の 15 K のデータをフーリエ変換した。図 7.10(a) において 0.75 THz と 1.5 THz に二つのピークが出現した。それぞれどのようなモードなのか、エレクトロマグノンのスペクトルと比較し考察していく。図 7.10(b) はエレクトロマグノンのスペクトルであるが、0.75 THz にピークが出現する。図 7.10(a) の 0.75 THz のピークはエレクトロマグノンのコヒーレント振動であると考えられる。また 1.5 THz の振動はエレクトロマグノンの二倍波であると考えられる。電気光学カー効果は分極の二乗に比例して観測されるため二倍の周波数として観測されるからである。この結果よりエレクトロマグノンに起因した可視光の吸収率変化を観測した。

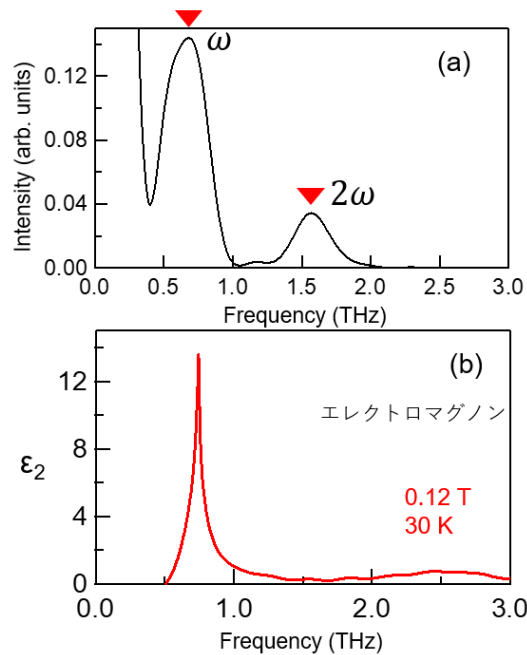


図 7.10 (a) 図 7.9 の 15 K のデータをフーリエ変換したもの。 (b) 30 K、0.1 T でのエレクトロマグノンのスペクトル

7.3.2 低周波成分

次に 140 ps までの長い時間範囲の透過変化率をみていく。図 7.11 において、まず高温の 250 K と 200 K の結果をみると、テラヘルツ光が入ったタイミングで ΔT が負の値をとったのち 10 ps 程度で緩和しその後一定の値をとる。温度を下げ、らせん磁性への転移したのち 70 K まで下げると、 ΔT に長周期の振動が現れる。さらに温度を下げ 50 K になると 70 K でみえた長周期の振動がより大きくなる。30 K 以下まで温度を下げると、およそ 10 ps 周期の顕著な振動が観測された。

図 7.12 は図 7.11 をフーリエ変換したものである。14 GHz と 50 GHz 付近に 2 つの共鳴が観測された。図 7.12(a) の赤い丸で示した値をみると、温度が上昇するにしたがって中心周波数が低周波側へシフトしていくのがわかる。図 7.12(a) の赤丸で示した周波数を、横軸温度でプロットしたグラフをみると 50 GHz から徐々に小さくなっていくのがわかる (図 7.12(b))。50 GHz のモードは著しい温度依存性をみせるため、磁気共鳴であると考えられる。

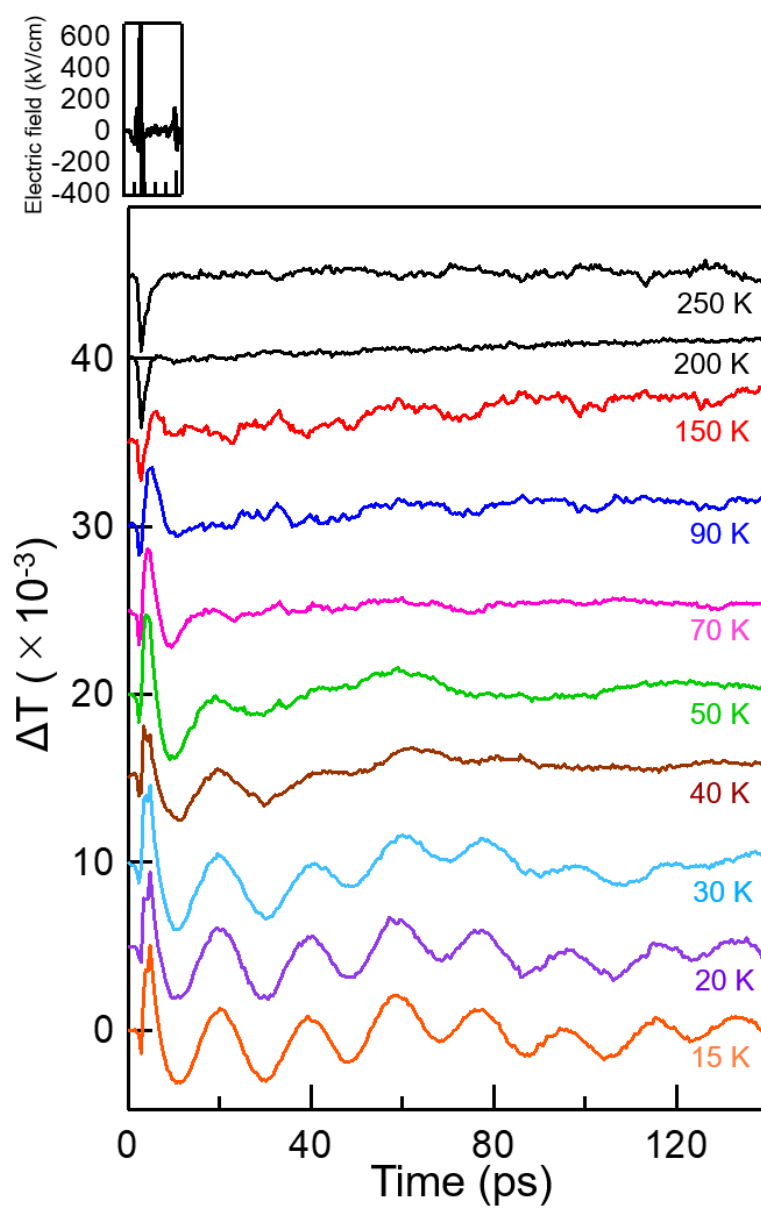


図 7.11 透過変化率の温度依存性

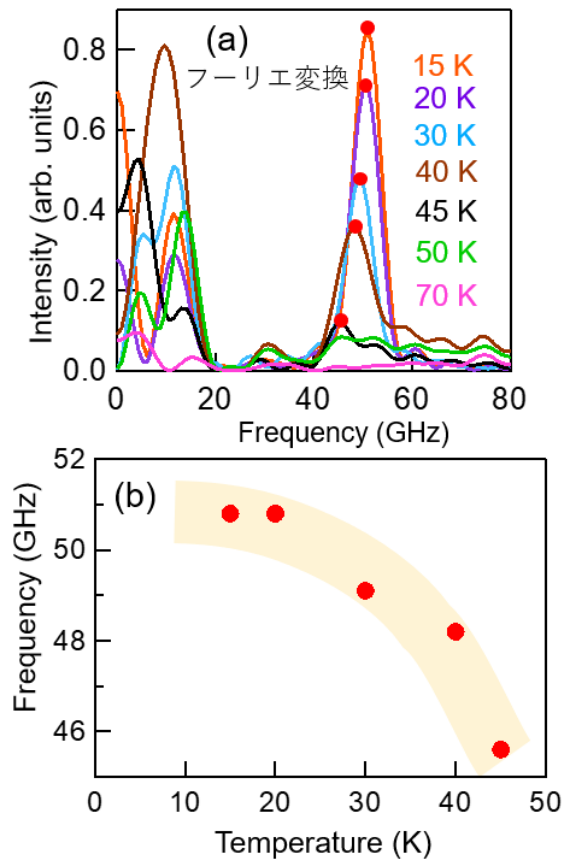


図 7.12 各温度でのフーリエ変換と中心周波数の温度変化

先行研究と比較し、14 GHz と 50 GHz の二つの共鳴がどのようなモードなのか考える。図 7.13(a) は $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気共鳴の先行研究であるが、120 mT では 13 GHz 付近に磁気共鳴が存在する [94]。図 7.13(b) では Y 型ヘキサフェライトにおいて、レーザー光による昇温によって 50 GHz 付近にマグノンが励起された研究である [63]。これは図 7.14(b) のようなスピンの 180 度ずれて同位相に回転するモードである。これらの先行研究と比べると、本研究で観測された 14 GHz のモードは図 7.14(a) のエレクトロマグノンで、50 GHz のモードは図 7.14(b) のモードであると推測される。

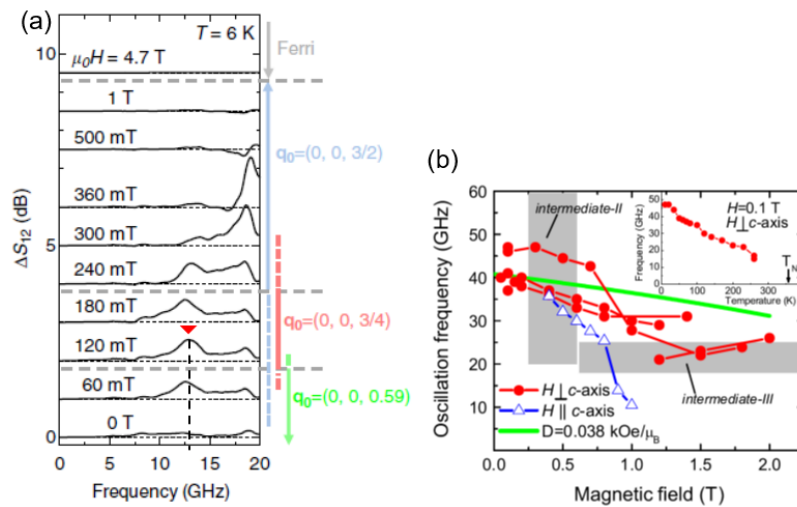


図 7.13 (a) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気共鳴 [94] (b) Y 型ヘキサフェライトの熱によるマグノン生成 [63]

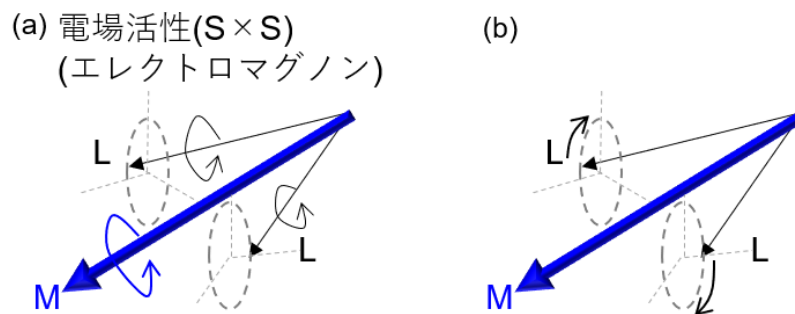


図 7.14 (a) DM 機構のエレクトロマグノンのモード (b) 180 度ずれて同位相にスピ
ンが回るモード

7.4 議論

ここでエレクトロマグノン励起によるマグノン生成について考察する。先行研究において光によるマグノンを生成する過程がいくつか報告されている。例えば可視のレーザーを用いて、電子励起を介することでマグノンを生成することが報告されている [95, 96]。またテラヘルツ光で希土類の f 電子の電子励起を行うことにより、d 電子のスピンの異方性を変調しマグノンを生成する例が報告されている [64]。これに対し、逆ファラデー効果や逆コットンムートン効果と呼ばれる効果を介したマグノン生成も報告されている [91, 92]。逆ファラデー効果は円偏光の光を入射した時に、マグノンが生成される現象であり、本研究では直線偏光を用いていることからこの効果には該当しないと考えられる。一方で逆

コットンムートン効果は直線偏光かつ非共鳴でもマグノン生成が可能である。これは一般には電場の2次による屈折率変化つまり電気光学カー効果と等価であり、光電場によって生じた異方性の変化によってマグノンが駆動される。またこの他にも光の熱の効果によってマグノンが生じることが報告されており、Y型ヘキサフェライトにおける先行研究ではレーザーパルスによる昇温によって交換相互作用が変調され、マグノンが励起されることを報告されている [63]。

本研究ではテラヘルツ帯にはエレクトロマグノンの共鳴があるのみであり、電子励起は存在しない。このため電子状態の変化による異方性の変調というシナリオは排除できる。さらに入射光の帯域が300 GHz以上であることから(図7.5)、共鳴的に25 GHzの磁気共鳴を励起することも不可能である。また入射光が直線偏光であることから逆コットンムートン効果が磁気共鳴の生成に寄与していると考えられる。逆コットンムートン効果は非共鳴であっても過渡的な異方性の変調によってマグノンが生成できることが報告されている [92]。Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂は200 K以上ではコリニアなフェリ磁性体であり、エレクトロマグノン共鳴は存在しないものの、非共鳴なテラヘルツ光による逆コットンムートン効果が生じてよい。しかし図7.11をみると、磁気共鳴の信号を示唆する有意な信号は観測されなかった。一方でらせん相、特にエレクトロマグノンの強度が大きくなる50 K以下でのみ明確にコヒーレントなマグノン生成が観測された。この結果は電場励起であるエレクトロマグノン共鳴が極めて大きな磁気異方性を過渡的に誘起し、大振幅のマグノン共鳴を引き起こしていることを示唆している。交換歪機構のエレクトロマグノンは、共鳴的に格子や電子状態の変調を引き起こしていることからスピン系に対しても大きな異方性の変化を与えられる可能性がある。この結果は電場による磁性の制御の新しい手法を提案と位置づけることができる。

7.5 結論

本研究を通してエレクトロマグノン共鳴を励起を介したでマグノン生成に成功した。今回テラヘルツ光によって生成されたマグノンは、プローブ光に直線偏光を用いており、テラヘルツ帯に電子励起は存在しないことなどから逆コットンムートン効果によるものと考えられる。また逆コットンムートン効果は非共鳴でも過渡的な異方性の変調でマグノン生成が可能であるとされているが [92]、本研究ではエレクトロマグノンが強く発現する50 K以下でのみ、明確なマグノン生成がおきていることから、エレクトロマグノンによって極めて大きな磁気異方性が誘起されていることを示唆している。

第 8 章

結論と展望

マルチフェロイクスは強い電気磁気結合を反映して、エレクトロマグノンと呼ばれる電場活性なマグノンを基本的な励起状態として有する。テラヘルツ帯に共鳴を持つエレクトロマグノンは多彩な光学応答を示すことから、マルチフェロイクスの基礎応答としてのみならず、応用の観点からも注目されている。本研究では、Y 型ヘキサフェライトを舞台として、エレクトロマグノンの基礎特性の解明から室温エレクトロマグノンの実現、磁気光学応答の探索、エレクトロマグノンを介した磁化制御までテラヘルツ分光を用いた包括的な研究を行った。

第 4 章では Y 型ヘキサフェライトにおける交換歪に由来したエレクトロマグノンの特性の解明を目的に、詳細な磁気構造との比較が可能な $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ においてテラヘルツ帯のエレクトロマグノンスペクトルを研究した。その結果、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において磁気構造の逐次転移に伴い、エレクトロマグノンの共鳴エネルギーの飛びが見られ、異常な磁気クロミズムを観測した。エレクトロマグノンと磁気構造の間には強い相関があり、磁気波数がエレクトロマグノンのスペクトラルウェイトに重要な役割を担うことを見出した。この大きな共鳴エネルギー変化は、ゾーン端のマグノンが活性となる交換歪由来のエレクトロマグノン固有の性質であり、マグノンの分散の変化を観測しているものと考えられる。これらの結果から、各磁気相のエレクトロマグノン共鳴が単一モードで構成され、エレクトロマグノンの共鳴エネルギーが磁気波数に大きく依存していること、またエレクトロマグノンがらせん型磁気構造の詳細によらず活性となっていることが明らかになった。

第 5 章では室温でのエレクトロマグノンの実現を目指し、室温でのらせん磁性が示唆されている Y 型ヘキサフェライト $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ におけるエレクトロマグノンの研究を行った。 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ では室温を含む温度域でゼロ磁場において巨大なエレクトロマグノン共鳴が存在することが明らかになった。更に、エレクトロマグノンの偏光選択則、磁場依存性、温度依存性と中性子散乱による磁気構造、非

弾性中性子散乱によるマグノンスペクトルを比較することで、第 4 章で明らかにしたエレクトロマグノンの特性が Y 型に共通したものであることを確認し、 $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ におけるエレクトロマグノン共鳴の全体像を明らかにした。一方 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ では、ゼロ磁場ではエレクトロマグノンの共鳴が見られなかったものの、磁場印加によりエレクトロマグノン共鳴を誘起できることを明らかにした。エレクトロマグノンの特性は磁場の印加方向に大きく依存しており、 c 軸方向に印加した時は一次転移的にエレクトロマグノンが現れることを見出した。これは小さな磁場変化でエレクトロマグノンのオン・オフを制御できることを意味している。一方 c 軸に垂直に磁場を印加すると、エレクトロマグノンが徐々に強度を増し、同時に共鳴エネルギーが大きく高エネルギー側でシフトすることが明らかになった。このエネルギーシフトはゼーマンエネルギーに比べて巨大な値であり、4 章の結果を踏まえると磁気波数の連続的な変化を示唆している。このように、磁場によりエレクトロマグノンの多彩な制御が可能であることが明らかになった。

第 6 章ではエレクトロマグノンの巨大応答を利用した、光学応答の探索としてファラデー効果を対象とした研究を行った。第 4 章でエレクトロマグノンの基礎特性を解明した $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ を用いた。エレクトロマグノンの共鳴で著しく巨大な円二色性が発現することが明らかになった。更にファラデー効果が単に磁化の大きさにスケールするのではなく、磁気構造の詳細に由来した強度変化を示すことが明らかになった。特に磁気波数が格子に整合した時にファラデー効果の著しい増強が観測され、エレクトロマグノンが電気磁気活性となることで巨大なファラデー効果が起きたことが示唆された。

第 7 章では高強度テラヘルツ光電場によってエレクトロマグノンを強励起することで磁化を制御する研究を行った。テラヘルツ光入射によって可視プローブ光の透過変化率が大きく変化し、エレクトロマグノンが発現するらせん相でのみ 50 GHz の振動が観測された。この振動は顕著な温度依存性を示すことから、マグノンであると考えられ、エレクトロマグノンを介したマグノン生成に成功した。このマグノンは、逆コットンムートン効果によって生成されたものであると考えられる。また研究対象物質である $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ は 200 K 以上でコリニアなフェリ磁性体であることから、非共鳴なテラヘルツ光による逆コットンムートン効果が生じてよい。しかしながら本研究では、らせん相となり大きなエレクトロマグノン共鳴が観測される 50 K 以下でのみ、明確なコヒーレントなマグノンが観測されたため、電場励起であるエレクトロマグノン共鳴が極めて大きな磁気異方性を誘起し、大振幅のマグノン共鳴を引き起こしたことが示唆される。この研究結果は、電場による磁性制御の新しい手法の提案と位置づけられる。

本論文では、Y 型ヘキサフェライトの基礎特性の解明から、室温エレクトロマグノンの実現、巨大ファラデー効果、磁化制御まで様々なテラヘルツ帯の応答と磁気構造に着目したコヒーレントな研究の成果を示した。本研究において、エレクトロマグノンの基礎特性を明らかにするところからスタートし、様々な光機能性を実現した。これらの研究成果は

テラヘルツ帯の物理の発展やエレクトロマグノン共鳴のテラヘルツ帯における光学材料への応用の可能性を示している。

参考文献

- [1] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [2] P. Curie, *J. Phys. (Paris)* **3**, 393 (1894).
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, On the magneto-electrical effect in antiferromagnets *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1960).
- [4] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Dtalder, Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
- [5] D. N. Astrov, The magnetoelectric effect in antiferromagnetics *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization *Nature* **426**, 55-58 (2003).
- [7] 有馬孝尚 マルチフェロイクス 共立出版
- [8] J. Goodenough, Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [9] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [10] P. Anderson, Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in insulators and Semiconductors *Solid State Phys.* **14**, 99-214 (1963).
- [11] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura, Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [12] B. Lorenz, Y.-Q. Wang, C.-W. Chu, Ferroelectricity in perovskite HoMnO_3 and YMnO_3 *Phys. Rev. B* **76**, 104405 (2007).
- [13] D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, Magnetically driven ferroelectric atomic displacements in orthorhombic YMnO_3 *Phys. Rev. B* **84**, 054440 (2011).

- [14] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite *Nat. Mat.* **8**, 558-562 (2009).
- [15] Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites *Nat. Phys.* **8**, 838-844 (2012).
- [16] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [17] M. Mostovoy, Ferroelectricity in Spiral Magnets *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- [18] I. A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [19] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of anti-ferromagnetics *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [20] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [21] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, J. W. Lynn, Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO_3 *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [22] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, Y. Tokura, Collinear to Spiral Spin Transformation without Changing the Modulation Wavelength upon Ferroelectric Transition in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$ *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006).
- [23] Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, Y. Tokura, Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147204 (2008).
- [24] Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. SAsai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, Y. Tokura, Cycloidal Spin Order in the a-Axis Polarized Ferroelectric Phase of Orthorhombic Perovskite Manganite *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097204 (2008).
- [25] A. Pimenov, A. Mukhin, V. Ivanov, V. Travkin, A. Balbashov, A. Loidl, Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites *Nat. Phys.* **2**, 97-100 (2006).
- [26] 永長直人, 固体物理 **44** 491 (2009).
- [27] H. Katsura, A. V. Balatsky, N. Nagaosa, Dynamical magnetoelectric coupling

- in helical magnets Phys. Rev. Lett. **98**, 027203 (2007).
- [28] N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, R. Shimano, T. Arima, N. Nagaosa, Y. Tokura, Electrically driven spin excitation in the ferroelectric magnet DyMnO_3 Phys. Rev. B **78**, 104414 (2008).
- [29] R. Aguilar, M. Mostovoy, A. Sushkov, C. Zhang, Y. Choi, S-W. Cheong, H. Drew, Origin of Electromagnon Excitations in Multiferroic RMnO_3 Phys. Rev. Lett. **102**, 047203 (2009).
- [30] J. S. Lee, N. Kida, S. Miyahara, Y. Takahashi, Y. Yamasaki, R. Shimano, N. Furukawa, Y. Tokura, Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of RMnO_3 Phys. Rev. B **79**, 180403(R) (2009).
- [31] S. Miyahara, N. Furukawa, Eprint arXiv 0811.4082.
- [32] Y. Takahashi, N. Kida, Y. Yamasaki, J. Fujioka, T. Arima, R. Shimano, S. Miyahara, M. Mochizuki, N. Furukawa, Y. Tokura, Evidence for an Electric-Dipole Active Continuum Band of Spin Excitations in Multiferroic TbMnO_3 Phys. Rev. Lett. **101**, 187201 (2008).
- [33] M. Mochizuki, N. Furukawa, N. Nagaosa, Theory of Electromagnons in the Multiferroic Mn Perovskites: The Vital Role of Higher Harmonic Components of the Spiral Spin Order Phys. Rev. Lett. **104**, 177206 (2010).
- [34] Y. Takahashi, R. Shimano, Y. Kaneko, H. Murakawa, Y. Tokura, Magneto-electric resonance with electromagnons in a perovskite helimagnet Nat. Phys. **8**, 121-125 (2012).
- [35] テラヘルツ技術総覧 明誠企画株式会社
- [36] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, R. Shimano Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor Science **345**, 1145-1149 (2014).
- [37] M. Faraday, On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force. *Phil.Trans.R.Soc.* **136**, 104-123 (1846).
- [38] 佐藤勝昭 光と磁気 朝倉書店
- [39] J. L. M. Mechelen, D. Marel, I. Crassee, T. Kolodiaznyi, Spin Resonance in EuTiO_3 Probed by Time-Domain Gigahertz Ellipsometry Phys. Rev. Lett. **106**, 217601 (2011).
- [40] M. Shalaby, M. Peccianti, Y. Ozturk, R. Morandotti, A magnetic non-reciprocal isolator for broadband terahertz operation Nat. Commun. **4**:1558 (2013).

- [41] Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, T. Kimura, Low-field magnetoelectric effect at room temperature Nat. Mat. **9**, 797-802 (2010).
- [42] Smit J, Wijn HPJ, Electrical properties Ferrites. Eindhoven, The Netherlands: Phillips Tech. Libr. (1959).
- [43] Sugimoto S. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 269-80 (1999).
- [44] Jonker. Phillips Tech. Rev. **18**, 145-80 (1956).
- [45] Braun PB. Phillips Rev. Rep. **12**, 491-548 (1957).
- [46] Kohn JA, Eckart DW, Cook CF Jr. Science **172**, 519-25 (1971).
- [47] Pollert E. Prog. Cryst. Growth and Charact. **11**, 155-205 (1985).
- [48] S. Utsumi, D. Yoshida, N. Momozawa, Superexchange Interactions of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ System Studied by Neutron Diffraction Journal of the Physical Society of Japan **76**, No.3 034704 (2007).
- [49] T. Kimura: Magnetoelectric Hexaferrites Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 93-110 (2012).
- [50] S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura, Low-Magnetic-Field Control of Electric Polarization Vector in a Helimagnet Science **319**, 1643-1646 (2008).
- [51] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, H. Uemitsu, T. Arima, Ferroelectric Polarization Reversal by a Magnetic Field in Multiferroic Y-type Hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Appl. Phys. Express **1**, 031301 (2008).
- [52] T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, Electric Polarization Rotation in a Hexaferrite with Long-Wavelength Magnetic Structures Phys. Rev. Lett. **94**, 137201 (2005).
- [53] S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, Effect of High-Pressure Oxygen Annealing on Electrical and Magnetoelectric Properties of $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ Ceramics Journal of the American Ceramic Society **98**, [7] 2104-2111 (2015).
- [54] H. Ueda, Y. Tanaka, H. Nakajima, S. Mori, K. Ohta, K. Haruki, S. Hirose, Y. Wakabayashi, T. Kimura, Magnetic structure and effect of magnetic field on its domain structure in magnetoelectric $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ Appl. Phys. Lett. **109**, 182902 (2016).
- [55] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, Multiferroic *M*-Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity Phys. Rev. Lett. **105**, 257201 (2010).

-
- [56] K. Okumura, T. Ishikura, M. Soda, T. Asaka, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, T. Kimura, Magnetism and magnetoelectricity of a U-type hexaferrite $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ Appl. Phys. Lett. **98**, 212504 (2011).
 - [57] N. Kida, D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Taguchi, R. Shimano, K. Iwasa, T. Arima, Y. Tokura: Electric-dipole-active magnetic resonance in the conical-spin magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Phys. Rev. B **80**, 220406(R) (2009).
 - [58] N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura: Gigantic terahertz magnetochromism via electromagnons in the hexaferrite magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Phys. Rev. B **83**, 064422 (2011).
 - [59] S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Neutron diffraction studies on the multiferroic conical magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Phys. Rev. B **81**, 174418 (2010).
 - [60] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, M. Mita, Magnetic Structure Change in $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1350 (1986).
 - [61] N. Momozawa, Y. Nagao, S. Utsumi, M. Abe, Y. Yamaguchi: Cation Distribution and Helimagnetic Structure of the $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ System as Revealed by Magnetization Measurements and Neutron Diffraction J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2724 (2001).
 - [62] T. Nakajima, Y. Takahashi, S. Kibayashi, M. Matsuda, K. Kakurai, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Arima, Electromagnon excitation in the field-induced noncollinear ferrimagnetic phase of $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ studied by polarized inelastic neutron scattering and terahertz time-domain optical spectroscopy Phys. Rev. B **93**, 035119 (2016).
 - [63] D. Talbayev, S. A. Trugman, A. V. Balatsky, T. Kimura, A. J. Taylor, and R. D. Averitt Detection of Coherent Magnons via Ultrafast Pump-Probe Reflectance Spectroscopy Phys. Rev. Lett. **101**, 097603 (2008).
 - [64] S. Schlauderer, C. Lange, S. Baierl, T. Ebnet, C. P. Schmid, D. C. Valovcin, A. K. Zvezdin, A. V. Kimel, R. V. Mikhaylovskiy, and R. Huber Temporal and spectral fingerprints of ultrafast all-coherent spin switching Nature **569**, 383-398 (2019).
 - [65] S. P. P. Jones, S. M. Gaw, K. I. Doig, D. Prabhakaran, E. M. Wheeler, A. T. Boothroyd, J. Lloyd-Hughes High-temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice exchange Nat. Commun. **5**:3787 (2014).
 - [66] K. Yang, P. Richards, Y. Shen, Generation of Far-Infrared Radiation by Pi-

- cosecond Light Pulses in LiNbO₃ Appl. Phys. Lett. **19**, 320 (1971).
- [67] A. Nahata, A. Weling, T. Heinz, A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling Appl. Phys. Lett. **69**, 2321 (1996).
- [68] Wikipedea 結晶構造.
- [69] Y. Shen, P. Upadhyaya, E. Linfield, H. Beere, Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters Appl. Phys. Lett. **74**, 1516 (1999).
- [70] Y. Shen, P. Upadhyaya, E. Linfield, H. Beere, A. Davies, Terahertz generation from coherent optical phonons in a biased GaAs photoconductive emitter Phys. Rev. B **69**, 234325 (2004).
- [71] C. Kubler, R. Hubera, S. Tubel, A. Leitenstorfer, Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared Appl. Phys. Lett. **85**, 3360 (2005).
- [72] 山崎弘郎 電子回路技術 東京大学出版会
- [73] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO₃ Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011).
- [74] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt Express **10**, 1161 (2002).
- [75] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura, private communication.
- [76] S. H. Chun, K. W. Shin, H. J. Kim, S. Jung, J. Park, Y.-M. Bahk, H.-R. Park, J. Kyoung, D.-H. Choi, D.-S. Kim, G.-S. Park, J. F. Mitchell, and K. H. Kim, Electromagnon with Sensitive Terahertz Magnetochromism in a Room-Temperature Magnetoelectric Hexaferrite Phys. Rev. Lett. **120**, 027202 (2018).
- [77] H. Shishikura, Y. Tokunaga, Y. Takahashi, R. Masuda, Y. Taguchi, Y. Kaneko, and Y. Tokura, Electromagnon Resonance at Room Temperature with Gigantic Magnetochromism Phys. Rev. Appl. **9**, 044033 (2018).
- [78] Y. Takahashi, Y. Yamasaki, N. Kida, Y. Kaneko, T. Arima, R. Shimano, Y. Tokura, Far-infrared optical study of electromagnons and their coupling to optical phonons in Eu_{1-x}Y_xMnO₃ (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.45) Phys. Rev. B **79**, 214431 (2009).
- [79] A. B. Sushkov, R. Valdés Aguilar, S. Park, S-W. Cheong, and H. D. Drew, Electromagnons in Multiferroic YMn₂O₅ and TbMn₂O₅ Phys. Rev. Lett. **98**, 027202 (2007).

-
- [80] Y. Takahashi, Y. Yamasaki, Y. Tokura, Terahertz Magnetoelectric Resonance Enhanced by Mutual Coupling of Electromagnons Phys. Rev. Lett. **111**, 037204 (2013).
 - [81] K. Zhai, D.-S. Shang, Y.-S. Chai, G. Li, J.-W. Cai, B.-G. Shen, and Y. Sun, Room-Temperature Nonvolatile Memory Based on a Single-Phase Multiferroic Hexaferrite Adv. Funct. Mater. **28**, 1705771 (2018).
 - [82] V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkaw, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, F. Kagawa, Y. Tokunaga, Y. Tokura, and Y. Taguchi, Magnetization-polarization cross-control near room temperature in hexaferrite single crystals Nat. Commun. **10**, 1247 (2019).
 - [83] H. Chang, H. B. Lee, Y.-S. Song, J.-H. Chung, S. A. Kim, I. H. Oh, M. Reehuis, J. Schefer: Al doping effect on magnetic phase transitions of magnetoelectric hexaferrite $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$ Phys. Rev. B **85**, 064402 (2012).
 - [84] A. Pimenov, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. D. Travkin, V. Yu. Ivanov, and A. M. Balbashov, Terahertz spectroscopy of electromagnon in $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ Phys. Rev. B **77**, 014438 (2008).
 - [85] F. Kadlec, C. Kadlec, J. Vít, F. Borodavka, M. Kempa, J. Prokleška, J. Buršík, R. Uhrecký, S. Rols, Y. S. Chai, K. Zhai, Y. Sun, J. Drahokoupil, V. Goian, S. Kamba, Electromagnon in the *Z*-type hexaferrite $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Phys. Rev. B **94**, 024419 (2016).
 - [86] Y. S. Chai, S. Kwon, S. H. Chunn, I. Kim, B.-G. Jeon, K. H. Kim and S. Lee, Electrical control of large magnetization reversal in a helimagnet, Nat. Commun. **5**, 4208 (2014).
 - [87] S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, Mutual control of magnetization and electrical polarization by electric and magnetic fields at room temperature in Y-type $\text{BaSrCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ ceramics Appl. Phys. Lett. **104**, 022907 (2014).
 - [88] T. Nakajima, Y. Tokunaga, M. Matsuda, S. Dissanayake, J. Fernandez-Baca, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Arima: Magnetic structures and excitations in a multiferroic Y-type hexaferrite $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ Phys. Rev. B **94**, 195154 (2016).
 - [89] J. Vít, F. Kadlec, C. Kadlec, F. Borodavka, Y. S. Chai, K. Zhai, Y. Sun, and S. Kamba, Electromagnon in the Y-type hexaferrite $\text{BaSrCoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ Phys. Rev. B **97**, 134406 (2018).
 - [90] R. Masuda, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, Y. Tokura, Y. Takahashi, Role of com-

- mensurability of spin orders for optical magnetoelectric effect with electromagnons Phys. Rev. B **96**, 041117(R) (2017).
- [91] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov and Th. Rasing Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses Nature **435** 655-657 (2005).
- [92] E. A. Mashkovich, K. A. Grishunin, R. V. Mikhaylovskiy, A. K. Zvezdin, R. V. Pisarev, M. B. Strugatsky, P. C. M. Christianen, Th. Rasing, and A. V. Kimel Terahertz Optomagnetism: Nonlinear THz Excitation of GHz Spin Waves in Antiferromagnetic FeBO₃ Phys. Rev. Lett. **123**, 157202 (2019).
- [93] R. V. Pisarev, A. S. Moskvina, A. M. Kalashnikova, and Th. Rasing, Charge transfer transitions in multiferroic BiFeO₃ and related ferrite insulators Phys. Rev. B **79**, 235128 (2009).
- [94] Y. Iguchi, Y. Nii, and Y. Onose, Magnetoelectrical control of nonreciprocal microwave response in a multiferroic helimagnet Nat. Comm. **8**, 15252 (2017).
- [95] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing Ultrafast optical manipulation of magnetic order Rev. of Mod. Phys. **82**, 2731(2010).
- [96] F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Phys. Rev. B **73**, 014421 (2006).

謝辞

本博士論文は、東京大学工学系研究科物理工学専攻の修士課程・博士過程に在籍していた、2015年4月から2021年3月までの6年間に得られた研究成果をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、ご指導、ご協力いただいた方々への感謝の意を表したいと思います。

指導教官である高橋陽太郎准教授には、修士課程から大変お世話になりました。研究内容についてや研究方針をはじめ、様々な実験技術、研究発表、論文の執筆など、研究におけるあらゆることをご指導していただきました。世界最先端の実験装置で研究をさせていただき、また更には自身で新しい光学系の組み立てをさせていただき、何不自由なく充実した研究を行うことができました。非常に丁寧に研究のご指導していただいたおかげで、このように博士論文をまとめることができました。研究を通じて物事をきちんと評価、分析し、その結果を他者へ伝える力を身に着けることができたと思います。

十倉好紀教授には、ミーティングにおいて様々なご指摘やご提案をいただき、より研究を深く、面白い方向へ進めていくことができました。またご多忙の中、丁寧に論文の添削を行っていただきました。最高の環境で研究させていただき、非常に貴重な経験をさせていただきました。

石坂香子教授、森本高裕准教授、徳永祐介准教授、中島多朗准教授には、大変お忙しい中、本論文の審査をしていただき、様々なご指摘をいただき博士論文をまとめることができました。

金子良子博士、石渡晋太郎教授、徳永祐介准教授には、研究には欠かせない非常にクオリティの高い試料を提供していただき、様々な研究に取り組むことができました。

岡村嘉大助教にはディスカッションなど様々な面でお世話になりました。

最後になりましたが、この6年間健康に気遣い、支えてくださった家族に感謝の意を表したいと思います。

2021年2月肉倉洋恵