

博士論文

らせん磁性体のエレクトロマグノンに  
おける電気磁気光学現象

増田 亮二



# 目次

第 1 章	イントロダクション	5
1.1	電気磁気光学現象	5
1.1.1	電気磁気光学現象とは	5
1.1.2	電気磁気効果	6
1.1.3	非相反方向二色性	7
1.1.4	旋光性複屈折	11
1.1.5	自然旋光性	14
1.2	マルチフェロイクスとは	16
1.2.1	磁気秩序により誘起される電気分極	18
1.2.2	エレクトロマグノン—マルチフェロイクスの動的応答	21
1.2.3	エレクトロマグノンが誘起する巨大電気磁気光学現象	25
1.3	テラヘルツ帯の光学応答	30
1.4	本論文の目的	32
第 2 章	実験方法	35
2.1	テラヘルツ光の発生、検出	35
2.2	テラヘルツ時間領域分光法	37
2.3	解析方法—複素誘電率解析	40
2.4	偏光測定による誘電率テンソルの解析方法	43
2.5	試料の準備	45
第 3 章	YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> におけるエレクトロマグノンの非相反方向二色性	47
3.1	エレクトロマグノンが示す方向二色性	47
3.2	マルチフェロイック物質 YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の特徴	48
3.2.1	YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の結晶構造	48
3.2.2	YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の磁気構造と電気分極の起源	49
3.2.3	YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> のエレクトロマグノン	54

3.3	Y <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> における方向二色性の観測結果 . . . . .	57
3.4	Y <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> における方向二色性の起源の考察 . . . . .	59
3.5	第3章のまとめ . . . . .	66
第4章	らせん磁性に由来したカイラリティの自然旋光性と電場制御	69
4.1	カイラリティの外場による制御 . . . . .	69
4.2	高温マルチフェロイック物質 CuO の特徴 . . . . .	70
4.3	CuO のエレクトロマグノンにおける自然旋光性 . . . . .	74
4.4	電場によるカイラリティの制御 . . . . .	83
4.5	第4章のまとめ . . . . .	87
第5章	らせん磁性体におけるエレクトロマグノンの電気磁気光学現象の包括的 研究	89
5.1	カイラルかつポーラーな磁気構造が示す電気磁気光学現象 . . . . .	89
5.2	CuO のエレクトロマグノン共鳴における磁気カイラル効果 . . . . .	91
5.3	CuO のエレクトロマグノン共鳴における $P \times M$ タイプ方向二色性 . . . . .	97
5.4	CuO のエレクトロマグノン共鳴における旋光性複屈折 . . . . .	102
5.5	観測された電気磁気光学現象の比較と考察 . . . . .	107
5.6	第5章のまとめ . . . . .	114
第6章	総括	117
	参考文献	119
	研究業績	125
	謝辞	127

# 第 1 章

## イントロダクション

本論文において興味の対象とした電気磁気光学現象とは、ここでは光の電場成分と磁場成分の相関が生み出す非相反な光学現象の総称である。本章ではまず、3種類の電気磁気光学現象について述べた後、巨大な電気磁気光学現象を誘起する、エレクトロマグノンというマルチフェロイック物質に特有の素励起について述べる。また、エレクトロマグノンが存在するテラヘルツ帯の現状と、光技術の観点から見た本研究の意義についても述べる。

### 1.1 電気磁気光学現象

#### 1.1.1 電気磁気光学現象とは

光とは、電場と磁場の振動が空間を波として伝播する現象である。振動電場、あるいは振動磁場は、物質と電氣的、あるいは磁氣的な相互作用を生じ、これによって生じる現象を光学応答と呼ぶ。大抵の場合、光学応答を議論する場合には、光の電場成分と磁場成分のどちらかだけを考えれば十分であり、その場合、光学応答は物質の動的な電場、磁場に対する応答として理解することができる。しかしながら、光の電場成分と磁場成分は独立ではなく、マクスウェル方程式によって結びついている。それゆえに、物質が振動電場と振動磁場の両方と応答する場合に、両者の干渉による効果が生じることがある。このような光学現象のことを、本論文では「電気磁気光学現象」と呼ぶことにする。

電気磁気光学現象の特徴として重要なのは、光の進行方向の反転により非等価な応答が生じる性質（非相反性）である。これは、外部電荷と電流がない場合のマクスウェル方程式より導かれる、角振動数  $\omega$  の光の電場成分  $\mathbf{E}^\omega$  と磁場成分  $\mathbf{H}^\omega$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}^\omega$  の間

の関係式

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^\omega \times \mathbf{E}^\omega &= \omega\mu\mathbf{H}^\omega \\ \mathbf{k}^\omega \times \mathbf{H}^\omega &= -\omega\epsilon\mathbf{E}^\omega \end{aligned} \quad (1.1)$$

により理解できる。ここで、 $\mu$  は媒質の透磁率、 $\epsilon$  は誘電率である。光の進行方向を反転すると、波数ベクトル  $\mathbf{k}^\omega$  が反転することになり、1.1 式より、光の電場成分  $\mathbf{E}^\omega$  と磁場成分  $\mathbf{H}^\omega$  のどちらか一方のみが反転する（図 1.1 参照）。したがって、電場成分と磁場成分の干渉による効果に変化し、非相反な光学応答が導かれる。本論文では、このような観点から、非相反な光学応答である「非相反方向二色性」「非相反旋光性複屈折」「自然旋光性」の3つを電気磁気光学現象として扱うことにする。

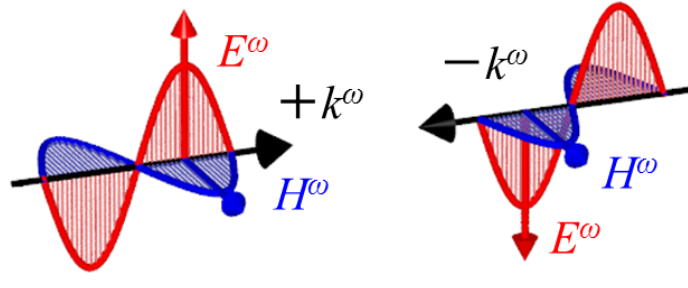


図 1.1 光の進行方向の反転による電場と磁場の向きの変化

### 1.1.2 電気磁気効果

電気磁気光学現象のうち、方向二色性と旋光性複屈折は、電気磁気効果の動的拡張である電気磁気光学効果に由来する効果である。そのため、まず電気磁気光学効果について説明する。電気磁気効果とは、静磁場  $H$  により電気分極  $P$  が、あるいは静電場  $E$  により磁化  $M$  が誘起される現象のことである。この現象は、Curie によりその存在が予言され [1]、その後 Dzyaloshinskii が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の傾角反強磁性相における、電気磁気効果の発現の可能性を指摘し [2]、その後  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の電気磁気効果が実験的に確かめられた [3, 4]。現在では、電気磁気効果を示す物質が多数報告されている。

電気磁気効果の一般的な表式は、自由エネルギーのランダウ展開から導くことができる。系の単位体積当たりの自由エネルギー  $F$  を、電場  $\mathbf{E}$ 、磁場  $\mathbf{H}$  で展開すると、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= F_0 - P_{0i}E_i - M_{0i}H_i \\ &\quad - \frac{1}{2}\epsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j \\ &\quad - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

となる。ここで、 $P_0, M_0$  はそれぞれ自発分極と自発磁化、 $\epsilon, \mu$  は誘電率と透磁率、 $\alpha, \beta, \gamma$  は電場と磁場の相関の大きさを与える係数である。この物質の  $\mathbf{E} = \mathbf{0}$  における分極  $\mathbf{P}$  と、 $\mathbf{H} = \mathbf{0}$  における磁化  $\mathbf{M}$  は、自由エネルギーをそれぞれ電場と磁場で微分することで次のように求まる。

$$\begin{aligned} P_i &= -\frac{\partial F}{\partial E_i} \\ &= P_{0i} + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} M_i &= -\frac{\partial F}{\partial H_i} \\ &= M_{0i} + \alpha_{ji}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

ここで、微分後にそれぞれ  $\mathbf{E} = \mathbf{0}$  または  $\mathbf{H} = \mathbf{0}$  とした。各式の第一項は自発分極または自発磁化である。第二項は、磁場により誘起される分極、あるいは電場により誘起される磁化を表しており、これはすなわち線形の電気磁気効果を表している。ここで、線形の電気磁気効果を表す  $\alpha$  テンソルを、(線形の)電気磁気テンソルと呼ぶ。第三項以降は非線形の電気磁気効果を表している。ところで、1.3, 1.4 式について、系に時間反転操作と空間反転操作を施すと、 $P, E$  は空間反転操作に対し奇、時間反転に対し偶の対称性を持っており、 $M, H$  は空間反転操作に対し偶、時間反転に対し奇の対称性を持っているため、線形の電気磁気テンソル  $\alpha$  は空間反転操作と時間反転操作の両方に対し奇の対称性を持つことがわかる。物性は系の対象操作に対し不変である必要があるため、電気磁気テンソル  $\alpha$  が 0 でない値を持つためには、系の空間反転対称性と時間反転対称性の両方が破れている場合に限られる。

電気磁気光学効果は、電気磁気効果を光学応答に拡張したものである。すなわち、振動電場により磁化の振動が誘起されたり、振動磁場により分極の振動が誘起される効果である。その表式は、1.3, 1.4 式を角振動数  $\omega$  の外場に拡張することで得られ、

$$P_i^\omega = \alpha_{ij}(\omega)H_j \quad (1.5)$$

$$M_i^\omega = \alpha_{ji}(\omega)E_j \quad (1.6)$$

となる。

### 1.1.3 非相反方向二色性

非相反方向二色性とは、光の進行方向の反転により、物質の光吸収が変化する現象のことである (図 1.2)。この現象は 1977 年に Baranova らによって理論的に予想され [47]、そ

の後 Rikken らにより観測がなされた [48–52]。この効果は当初、吸収係数の変化が 0.1% 程度と非常に小さいものであったが、ここ 10 年では吸収係数の変化が 10% を超える巨大な方向二色性が可視領域やテラヘルツ領域、マイクロ波領域で報告されている [53–66]。このような巨大な方向二色性が報告されるようになった理由の一つに、エレクトロマグノンと呼ばれる、マルチフェロイクスに特有の素励起があるのだが、それについては後に述べることにし、ここでは方向二色性の特徴と微視的な起源について説明する。

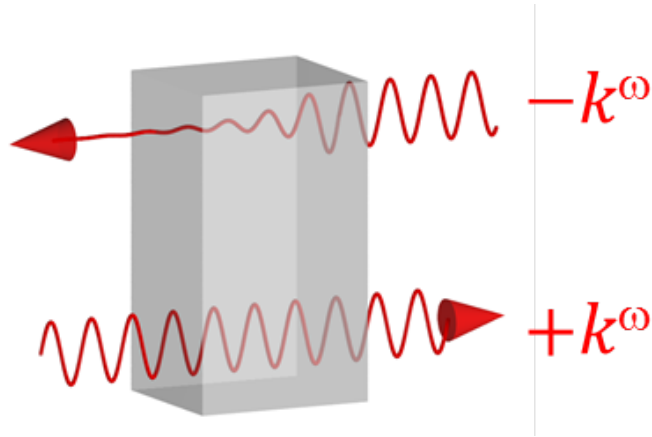


図 1.2 方向二色性の概念図。光の進行方向により吸収が異なる。

方向二色性の起源は、先ほど説明した電気磁気光学テンソルの非対角項である。電気磁気光学テンソルの存在により、光の電場成分  $E^\omega$  と磁場成分  $H^\omega$  の両方が物質の分極の振動を誘起するため、両者の寄与の干渉が生じる。ここで、光の進行方向を反転させると、 $E^\omega$  と  $H^\omega$  のどちらか一方のみがその符号を反転させるため、両者の寄与の干渉の仕方が変化し、非相反な応答が生じることになる。いま、光の電場成分  $E//x$ 、磁場成分  $H//y$ 、光の波数ベクトル  $k//z$  と座標をとる。電気磁気光学テンソルの非対角項  $\alpha_{xy}, \alpha_{yx}$  が 0 でない場合に、方向二色性が生じることを導く [67]。物質の電束密度  $D$ 、磁束密度  $B$  は、電気磁気光学効果を考慮に入れると、

$$D_x = \epsilon_0 \epsilon E_x + \frac{1}{c} \alpha_{xy} H_y \quad (1.7)$$

$$B_y = \mu_0 \mu H_y + \frac{1}{c} \alpha_{xy} E_x \quad (1.8)$$

となる。ここで、 $\epsilon_0, \mu_0$  は真空の誘電率と透磁率、 $\epsilon, \mu$  は物質の比誘電率と非透磁率である。第二項が光速  $c$  で除してあるのは、電気磁気テンソル  $\alpha$  を無次元化するためである。今、入射光として平面波を仮定すると、

$$E_x(r, t) = E_{0x} \exp i(kz - \omega t) \quad (1.9)$$

$$H_y(r, t) = H_{0y} \exp i(kz - \omega t) \quad (1.10)$$



となる。ここで、 $k > 0$  の場合は  $+z$  方向に進む光を、 $k < 0$  の場合は  $-z$  方向に進む光を表している。電流がない場合のマクスウェル方程式

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.11)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.12)$$

を 1.9, 1.10 式に適用すると、

$$kE_x = \omega B_y \quad (1.13)$$

$$kH_y = \omega D_x \quad (1.14)$$

を得る。これらを 1.7, 1.8 式に代入し、整理すると、

$$\begin{bmatrix} E_x \\ H_y \end{bmatrix} = \frac{\omega}{k} \begin{bmatrix} \alpha_{xy}/c & \mu_0\mu \\ \epsilon_0\epsilon & \alpha_{xy}/c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ H_y \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

となる。この方程式が  $E_x = H_y = 0$  以外の解を持つためには、 $k$  が特定の値をとる必要がある。行列  $A$  を

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_{xy}/c & \mu_0\mu \\ \epsilon_0\epsilon & \alpha_{xy}/c \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

と定義し、 $A$  の固有値  $\lambda$  を求めると、

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{c} (\alpha_{xy} \pm \sqrt{\epsilon\mu}) \quad (1.17)$$

となる。ここで、電気磁気テンソル  $\alpha$  は、 $\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_{ii}\mu_{jj}$  という制約を受けることがわかっているため [5]、 $\lambda_+ > 0, \lambda_- < 0$  である。1.15 式が  $E_x = H_y = 0$  以外の解を持つためには、 $[E_x, H_y]$  が  $A$  の固有ベクトルであり、さらに

$$\frac{\omega}{k} \lambda_{\pm} = 1 \quad (1.18)$$

を満たす必要がある。また、光の位相速度  $\nu$  について、

$$\nu = \frac{\omega}{|k|} = \frac{c}{n} \quad (1.19)$$

という関係がある。ここで、 $n$  は物質の屈折率である。1.17, 1.18, 1.19 式より、 $n$  を求める。光が  $+z$  方向に進む場合、 $k > 0$  であるので、 $\lambda = \lambda_+ > 0$  となり、このときの屈折率  $n_+$  は、

$$n_+ = c\lambda_+ = n_0 + \alpha_{xy} \quad (1.20)$$

となる。ここで、 $n_0 = \sqrt{\epsilon\mu}$  であり、これは電気磁気光学効果がないときの屈折率に等しい。一方、光が  $-z$  方向に進む場合、 $k < 0$  であるので、 $\lambda = \lambda_- < 0$  となり、このときの屈折率  $n_-$  は、

$$n_- = c|\lambda_-| = n_0 - \alpha_{xy} \quad (1.21)$$

となる。1.20, 1.21 式を比べると、 $\alpha_{xy}$  が 0 でないとき、光の進行方向によって屈折率が異なることになり、方向二色性が導かれた。

すでに述べたように、空間反転対称性と時間反転対称性がともに破れている場合にのみ電気磁気光学テンソル  $\alpha$  は 0 でない値をとる。非相反方向二色性は、対称性を破る要因により、 $P \times M$  タイプ方向二色性と磁気カイラル効果の 2 つに分けることができる。

分極と磁化の存在により、空間反転対称性と時間反転対称性を破ることで発現する方向二色性を、本論文では  $P \times M$  タイプ方向二色性と呼ぶことにする。方向二色性を生じる、電気磁気テンソルの非対角項が許容となる配置としては、分極  $P$  と磁化  $M$  が直交している系があり (図 1.3)、これらに直交する波数ベクトル  $k$  を持つ光に対し、方向二色性を生じる。ところで、電気磁気テンソルは空間反転操作と時間反転操作の両方について奇の対称性を持つことをすでに述べた。分極  $P$  と磁化  $M$  が直交している系に空間反転操作 (時間反転操作) を施すと、分極  $P$  (磁化  $M$ ) の向きが反転し、電気磁気テンソル  $\alpha$  の符号も反転する。すなわち、分極  $P$  または磁化  $M$  の向きを反転することで、電気磁気テンソル  $\alpha$  の符号の反転が生じる。よって、 $P \times M$  タイプ方向二色性による屈折率  $n$  は、 $k, P, M$  に依存し、

$$n = n_0 + k \cdot (P \times M)\zeta \quad (1.22)$$

と表せる。ここで、 $\zeta$  は比例係数である。

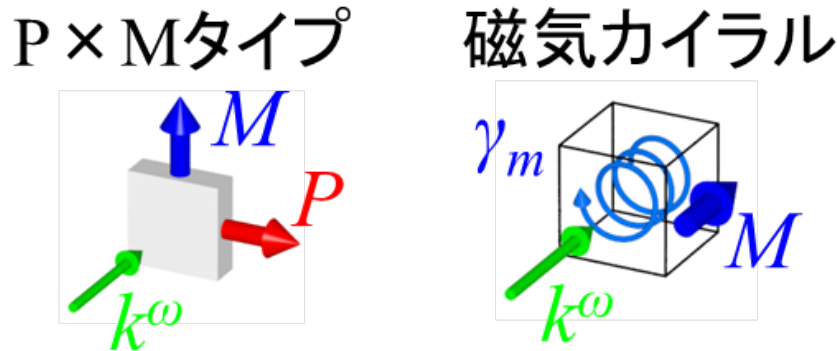


図 1.3  $P \times M$  タイプ方向二色性と磁気カイラル効果が許容となる配置

$P \times M$  タイプ方向二色性を直感的に理解するためには、図 1.4 のような、分極  $P$  と磁化  $M$  が直交して生じており、分極と磁化がなす角が一定に保たれている系を考えるとよい。このような系に、光が左側から右側に伝播する場合、光の電場成分  $E^\omega$  と磁場成分  $H^\omega$  が同じ方向に  $P$  と  $M$  を揺らすため、大きな  $P$  と  $M$  の振動が誘起され、光のエネルギーが効率的に物質に移る。すなわち、物質が強く光を吸収することが予想される。ここで、光の進行方向を逆転させると、光の電場成分と磁場成分のうちどちらか一方のみが反

転することになる。すると、 $E^\omega$  と  $H^\omega$  は逆方向に  $P$  と  $M$  を揺らすようになり、強い光の吸収が期待できなくなる。また、 $P$  または  $M$  の反転により、 $P$  と  $M$  を同じ方向に揺らす応答と、逆方向に揺らす応答が互いに入れ替わり、光の進行方向を反転させたときと同様の屈折率変化を生じることも、このモデルに基づいて考えれば納得できるであろう。

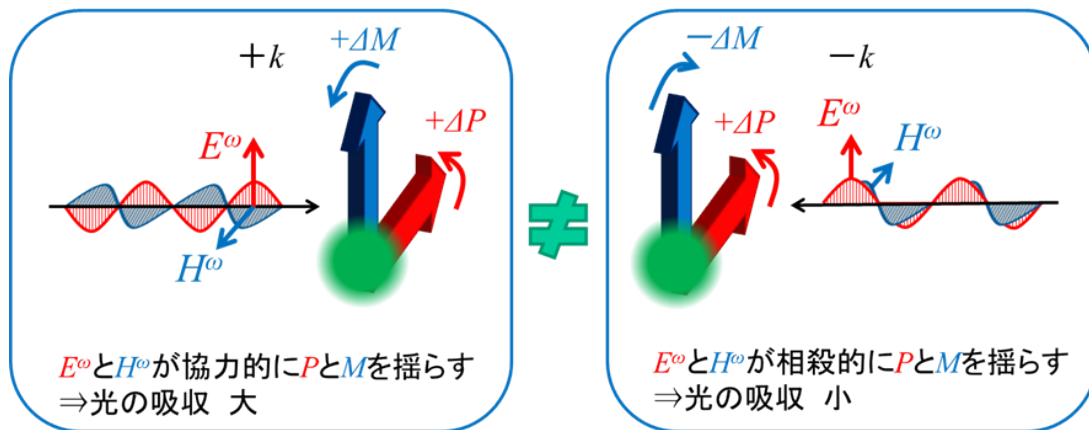


図 1.4  $P$  と  $M$  が直交している系における方向二色性。光の進む向きにより、光の電場と磁場成分が  $P$  と  $M$  を同じ方向あるいは逆方向に揺らす。

カイラリティと磁化の存在により、空間反転対称性と時間反転対称性を破ることで発現する方向二色性は、磁気カイラル効果と呼ばれている。ここで、カイラリティとは、元の像とその鏡像が一致しない性質のことであり、カイラリティが存在する場合、系は空間反転対称性を持たない。方向二色性を生じる、電気磁気テンソルの非対角項が許容となる配置としては、系がカイラリティと磁化を持ち、磁化と平行に光が入射した場合である（図 1.3 参照）。磁気カイラル効果の場合も、カイラリティ  $\gamma_m$  と磁化  $M$  の符号を反転することで電気磁気テンソル  $\alpha$  の符号も反転するので、磁気カイラル効果による屈折率  $n$  は、

$$n = n_0 + k\gamma_m M\zeta \quad (1.23)$$

となる。ここで、 $\zeta$  は比例係数である。

#### 1.1.4 旋光性複屈折

旋光性複屈折とは、物質の光学軸が回転し、しかもその回転方向が光の進行方向の反転により逆になる現象のことである（図 1.5 参照）。異方性を持つ物質に、光学軸からずれた偏光の光を入射すると、複屈折により偏光が回転するので、旋光性複屈折は一般に偏光の回転により検出される。この現象は Brown らによって 1963 年に初めて指摘され [68]、その後理論的に研究され [69–72]、その後、反強磁性体である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  において、実験的な観測がなされている [73–75]。  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  において観測された旋光性複屈折は、電気磁気光学

テンソル  $\alpha$  の値にして  $10^{-4}$  程度のオーダーと小さいものであったが、近年、マルチフェロイック物質である  $(\text{Fe,Zn})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  において、 $\alpha$  の値にして  $10^{-2}$  程度の巨大な旋光性複屈折が報告された [76]。

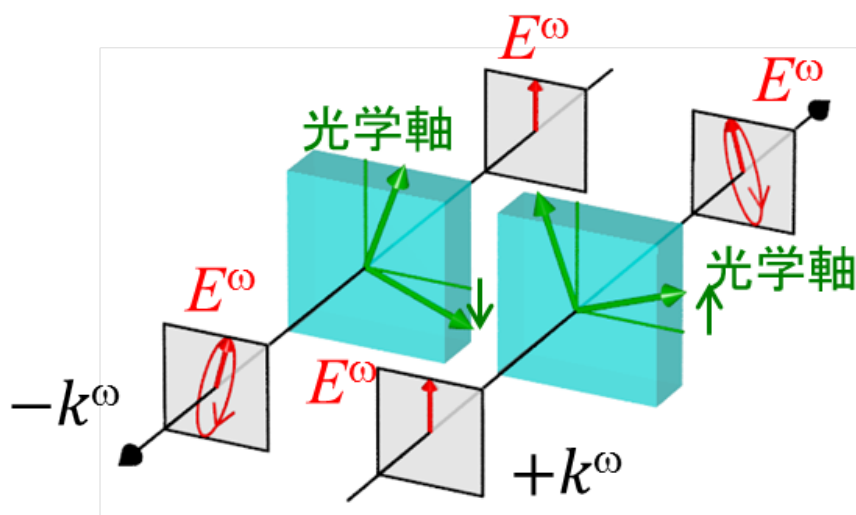


図 1.5 旋光性複屈折の概念図。

非相反方向二色性の起源は電気磁気光学テンソルの非対角項であったが、旋光性複屈折の起源は、電気磁気光学テンソルの対角項である。非相反方向二色性と同様、電気磁気光学テンソルの存在により、光の電場成分  $E^\omega$  と磁場成分  $H^\omega$  の両方が物質の分極の振動を誘起するため、両者の寄与の干渉が生じる。ここで、光の進行方向を反転させると、 $E^\omega$  と  $H^\omega$  のどちらか一方のみがその符号を反転させるため、両者の寄与の干渉の仕方が変化し、非相反な応答が生じることになる。非相反方向二色性の場合には、電気磁気光学テンソルの非対角項が寄与するため、 $E^\omega$  により誘起される分極と  $H^\omega$  により誘起される分極は平行であり、偏光回転は生じなかったのだが、旋光性複屈折の場合、電気磁気光学テンソルの対角項が寄与するため、 $E^\omega$  により誘起される分極と  $H^\omega$  により誘起される分極は直交しており、偏光の回転を伴うことになる。

旋光性複屈折は偏光の回転を伴う効果であるので、誘電率テンソルを用いて議論する。本来、旋光性複屈折は電気磁気的な効果であるが、光の磁場成分により生じた分極をすべて光の電場成分により生じたものと考えることにより、電気磁気光学効果の寄与を誘電率テンソルに押し込めることができる。光の波数ベクトルが一定であれば、光の磁場成分を電場成分で表すことが可能であるため、誘電率テンソルだけでかくことが可能となる。電

気磁気光学効果が存在する場合の構成方程式は、

$$\mathbf{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \mathbf{H} + \frac{1}{c} \tilde{\alpha} \mathbf{E} \quad (1.24)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \tilde{\alpha} \mathbf{H} \quad (1.25)$$

となる。平面波を仮定し、マクスウェル方程式 (1.11 式) と 1.24 式から  $\mathbf{E}$  以外のベクトルを消去し、 $\mathbf{E}$  が満たすべき条件を求めることができる。ここで、誘電率の非対角項を 0 とし、電気磁気テンソルの対角項を仮定した場合、すなわち、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 \\ 0 & \epsilon_y \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

$$\tilde{\mu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.27)$$

$$\tilde{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_x & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

とした場合と、電気磁気テンソルの対角項を 0 とし、誘電率の非対角項を仮定した場合、すなわち、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_y \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

$$\tilde{\mu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

$$\tilde{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

とした場合の結果を比べると、

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = \alpha_x \sqrt{\epsilon_y} \quad (1.32)$$

となる。すなわち、旋光性複屈折を誘電率テンソルで表現すると、非対角項に対称な成分が現れる。

旋光性複屈折も電気磁気光学効果に由来する効果であるため、系の空間反転対称性と時間反転対称性が破れている必要がある。旋光性複屈折を誘起する、電気磁気光学テンソルの対角項が許容となるのは、分極  $P$  と磁化  $M$  が平行に生じている状況である (図 1.6 参照)。この場合、電気磁気光学テンソルの対角項の全ての成分が許容となるので、どの方向に進む光に対しても、旋光性複屈折が生じうる。この場合も、電気磁気光学テンソル  $\alpha$  は  $P, M$  の反転により符号が反転するため、旋光性複屈折による誘電率テンソルは、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & k(P \cdot M)\zeta \\ k(P \cdot M)\zeta & \epsilon_{yy} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

となる。ここで、 $\zeta$  は比例係数である。

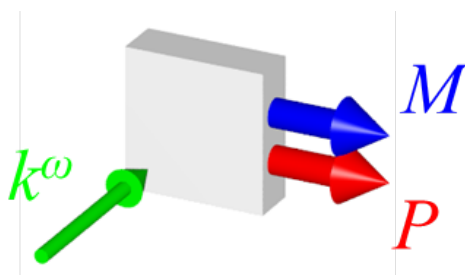


図 1.6 旋光性複屈折が許容となる配置。光の入射方向は任意。

### 1.1.5 自然旋光性

自然旋光性は、カイラリティを持つ物質中を伝播する光の偏光方向が回転する現象である。この現象は方向二色性や旋光性複屈折と異なり、電気磁気光学効果に由来する効果ではないが、光の進行方向を反転すると、偏光が回転する方向が反転するため（図 1.7 参照）、本博士論文では電気磁気光学現象の一種として扱う。自然旋光性は方向二色性や旋光性複屈折に比べ、古くからよく知られている現象である。この現象は 19 世紀初頭、Arago らにより水晶において見出された。その後糖類やアルコールなど、さまざまな物質において自然旋光性が観測されている。自然旋光性を誘起するカイラリティの起源としては、結晶構造や分子構造が一般的であるが、近年では、カイラルではない結晶に磁場を印加することで磁気構造に由来するカイラリティが生じ、自然旋光性が観測されたという報告がなされている [53, 57]。

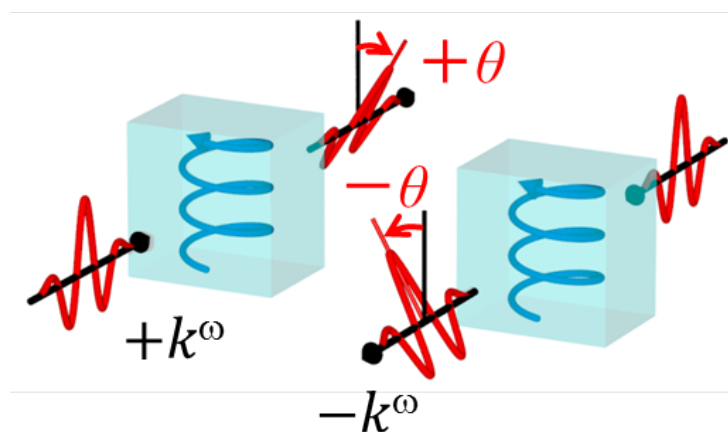


図 1.7 自然旋光性の概念図

自然旋光性は本質的には電磁誘導に由来する。自然旋光性を生じる系として、金属のコイル構造がある [77]。このコイルに、図 1.8 のように光が入射すると、コイルを貫く磁束

密度が変化し、 $H^\omega$  に平行な方向に電流が流れ、電場が生じる。電磁誘導によって生じた電場はもともとの光の電場と直交しており、偏光回転が生じることになる。また、コイルの巻き方（カイラリティ）を反転することで、生じる電場の向きが反転するため、偏光回転の符号がカイラリティと対応していることもわかる。

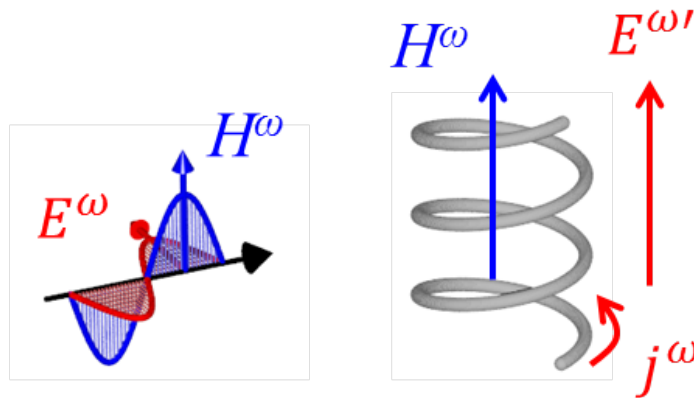


図 1.8 自然旋光性を生じるモデル。

自然旋光性が存在する場合の構成方程式は、

$$\mathbf{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \mathbf{H} + \frac{1}{c} \tilde{\beta} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.34)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} - \frac{1}{c} \tilde{\beta} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1.35)$$

となる [77]。ここで、 $\beta$  は電磁誘導の大きさを表す係数である。平面波を仮定すれば、時間微分は  $-i\omega$  がかかるだけなので、 $\beta/\omega$  を改めて  $\beta$  と定義することにより、構成方程式は

$$\mathbf{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \mathbf{H} - i \frac{1}{c} \tilde{\beta} \mathbf{E} \quad (1.36)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} + i \frac{1}{c} \tilde{\beta} \mathbf{H} \quad (1.37)$$

となる。これは旋光性複屈折の場合の構成方程式と似ているが、 $B$  と  $D$  で第二項の符号が反転している点異なる。旋光性複屈折の場合と同様にして誘電率テンソルと  $\beta$  の関係を求めると、

$$\epsilon_{xy} = -\epsilon_{yx} = i\beta_x \sqrt{\epsilon_y} \quad (1.38)$$

となる。すなわち、自然旋光性を誘電率テンソルで表現すると、非対角項に反対称な成分が現れる。

自然旋光性は電気磁気光学効果に由来する効果ではないため、系の時間反転対称性は破れている必要はない。自然旋光性が生じるのは、系がカイラリティを持つ場合であり、必

然的に空間反転対称性は破れている。自然旋光性は、光の進行方向だけでなく、カイラリティの反転によっても符号が反転するので、自然旋光性による誘電率テンソルは、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & ik\gamma_m\zeta \\ -ik\gamma_m\zeta & \epsilon_{yy} \end{bmatrix} \quad (1.39)$$

となる。ここで、 $\zeta$  は比例係数である。

## 1.2 マルチフェロイクスとは

マルチフェロイクスと呼ばれる物質群は、巨大な電気磁気効果の探索の過程で注目されるようになった。電気磁気テンソル  $\alpha$  は、 $\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_{ii}\mu_{jj}$  という制約を受けることがわかっており [5]、その値は、通常非常に小さなものとなる。例えば、初めて電気磁気効果が観測された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  では、 $\alpha$  の値は、 $5 \times 10^{-4}$  程度であった [4]。この制約のもとで、巨大な電気磁気効果が期待できる物質として、転移点近傍で大きな  $\epsilon$  と  $\mu$  が期待できる、強誘電強磁性体が注目されるようになった。

強誘電強磁性体などのように、磁気秩序と誘電秩序を併せ持つ物質は、マルチフェロイックと呼ばれる。しかし、マルチフェロイックはごくわずかしか発見されていない。多くの磁性体や誘電体を有する遷移金属酸化物では、空の  $3d$  軌道を持つ遷移金属陽イオンと、完全に占有された  $2p$  軌道を持つ酸素陰イオンが、その共有結合性を高めるために変位することで強誘電性を生じると考えられており、強誘電性の発現には空の  $d$  軌道が必要とされる。他方、有限の磁気モーメントの発現には、不完全に占有された  $d$  軌道が必要であり、空の  $3d$  軌道は通常磁性に寄与しない。この相反する条件により、強誘電性と強磁性の両立は難しいものとなっている [6]。この二律背反は、磁性と誘電性の起源を異なるイオンに求めることによって回避できる。そのようなマルチフェロイックとして、 $\text{BiMnO}_3$  や  $\text{BiFeO}_3$  などがある。これらの物質では、Mn や Fe の  $3d$  軌道から磁性が生じ、 $6s$  軌道の寄与による Bi イオンの変位によって強誘電性が生じる。しかし、磁性と分極の起源が異なるイオンとなるため、磁性と誘電性の結合は非常に弱く、また、秩序相への転移もバラバラに起こるために、巨大な電気磁気効果は期待できない [7]。

巨大な電気磁気効果の探索についてのこうした状況は、2003年に Kimura らによって行われた、 $\text{TbMnO}_3$  についての実験により一変した。彼らは、 $\text{TbMnO}_3$  が、温度低下により特定の磁気相への転移が起こると同時に、強誘電分極を生じるようになることを発見し、この強誘電分極の方向を磁場印加によって  $90^\circ$  回転させることに成功したのである [8]。図 1.9 は  $\text{TbMnO}_3$  の  $b$  軸方向に磁場を印加した場合の、 $c$  軸方向の分極（上）と  $a$  軸方向の分極（下）である。磁場を印加することにより、低温で分極の向きが  $c$  軸方向から  $a$  軸方向に変化していることが分かる。後の研究で、この物質の強誘電相においてスピンのサイクロイド構造をとっており、このサイクロイド構造が電気分極の起源となって



いること、および、磁場の印加によりサイクロイド面が $90^\circ$ 回転し、それに伴って分極も $90^\circ$ 回転することがわかっている [9–12]。

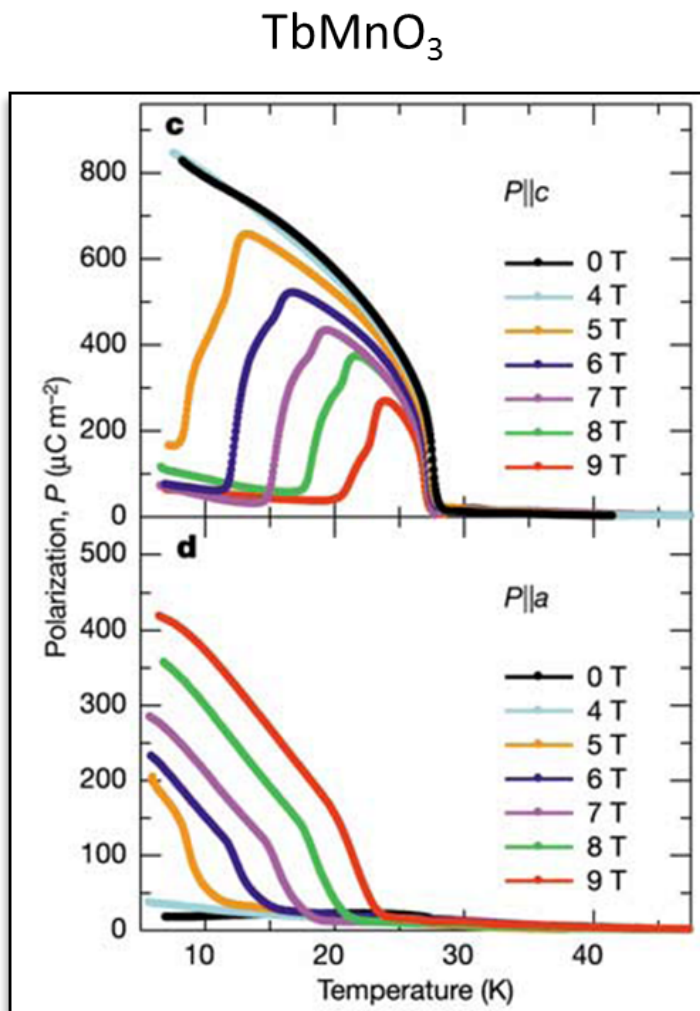


図 1.9  $\text{TbMnO}_3$  の b 軸方向に磁場を印加した場合の、c 軸方向の分極（上）と a 軸方向の分極（下） [8]。磁場により分極のフロップが低温で生じている。

$\text{TbMnO}_3$  についての報告の後、このような、磁気秩序に由来した強誘電性を持ったタイプのマルチフェロイクスに関する研究が盛んとなり、このタイプの物質として  $R\text{MnO}_3$  [13, 14],  $R\text{Mn}_2\text{O}_5$  [15],  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [16],  $\text{CuFeO}_2$  [17],  $\text{CuCrO}_2$  [18],  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [19],  $\text{MnWO}_4$  [20],  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [21] などが報告されている。このタイプのマルチフェロイクスでは、磁場によって磁気構造を制御し、それによって磁気秩序由来の誘電秩序をコントロールすることにより、巨大な電気磁気効果を示すことが報告されている [8, 19, 22]。また、このタイプのマルチフェロイクスでは、スピン波の励起によるスピン系のゆらぎが磁気秩序由来の電気分極のゆらぎを誘起することが報告されており、この

ようなスピン波をエレクトロマグノンと呼ぶ。エレクトロマグノンについては後に詳しく述べる。

次節でも述べるが、磁気秩序に由来した強誘電性を持ったタイプのマルチフェロイクスでは、一般に、磁気的なフラストレーションによりらせん磁性のような複雑な磁気構造を有しており、これが分極の発現に重要な役割を果たしている。本研究では、このようなタイプのマルチフェロイクスの代表例である、らせん磁性体を研究の対象とする。

### 1.2.1 磁気秩序により誘起される電気分極

磁気秩序に由来した強誘電性を持ったタイプのマルチフェロイクスでは、一般に、磁気的なフラストレーションが生じている。これはつまり、磁気双極子間に働く複数の相互作用による利得を考えた場合、すべての利得を最大化することができない状況である。このような場合、一般には、らせん磁性などの非共線的で複雑な磁気構造をとる。この状況では、スピン系の利得を大きくするために、イオンの変位や、価電子の軌道の変調などが起こり、局所的な分極を誘起することがある。これが磁気秩序由来の強誘電性の源となっている。このような分極の起源として、現在、3つの機構が提案されている。

1つ目は磁気交換歪み (exchange striction) である。この機構は、図 1.10 のような、陰イオン  $X$  を介した2つの遷移金属イオン  $M_1$ 、 $M_2$  のスピン間に働く超交換相互作用  $J$  を考えることで説明できる。この超交換相互作用は、 $M_1 - X - M_2$  のなす角  $\theta$  に大きく依存することが知られている (Goodenough-Kanamori 則 [23–25])。磁性イオンのスピン  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  を固定したとき、超交換相互作用  $\mathcal{H} = -J(\theta)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  による利得を大きくする方向に結合角  $\theta$  がわずかに変化する。つまり、陰イオン  $X$  が変位する。この陰イオンの変位による局所的な分極が結晶全体で打ち消し合わない場合、マクロな分極が生じることになる。磁気交換歪み機構により、 $i$  サイト、 $j$  サイトのスピン  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  により局所的に生じる分極  $\mathbf{P}_{ij}$  は、

$$\mathbf{P}_{ij} = \pi_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (1.40)$$

と表せる。ここで、 $\pi_{ij}$  は  $i$  サイト、 $j$  サイト付近の原子の局所的な配置で決まる定ベクトルである。交換歪みによる分極は、スピン間の内積に比例するため、共線的なスピン配置においても生じるが、巨視的な分極を生じるためには、(磁気交換歪み機構に限った話ではないが) 磁気構造により反転対称性が破れている必要がある。また、後に述べる他の2つの機構と異なり、交換歪み機構による分極の発現については、スピン軌道相互作用を必要としないという特徴がある。

交換歪み機構によって巨視的な分極が生じる典型的な例は、図 1.11 のように陰イオンがジグザグに並んでいる場合で、このような構造はペロブスカイト型 Mn 酸化物などで見られるものである [26]。隣り合うスピン間の向きが平行か反平行かで、Mn-O-Mn の結

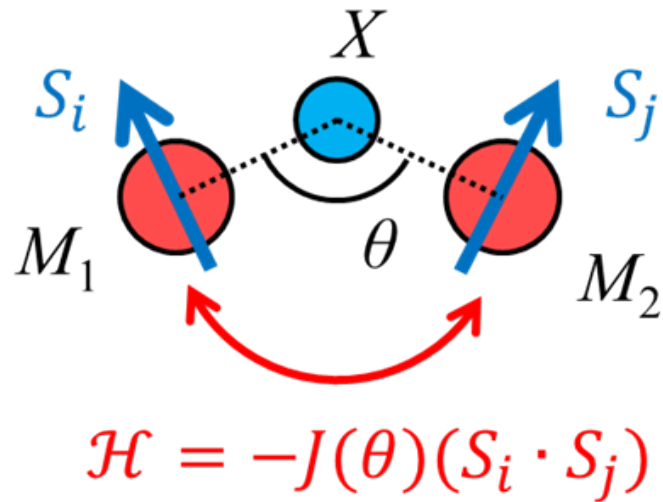


図 1.10 2つの遷移金属が陰イオンを介して相互作用している系。結合角  $\theta$  によって超交換相互作用の大きさが変化する。

結合角が大きくなるか小さくなるかが決まるので、図 1.11 のような 4 倍周期の共線的な磁気秩序 (up-up-down-down 構造) が生じると、すべての酸素イオンが同じ方向に変位し、巨視的な分極が生じる。分極の生じる方向は、磁気秩序の位相によって決まる [27]。したがって、磁気伝播ベクトルが格子と整合しない場合 (磁気伝播ベクトルが簡単な整数比で表せない場合) には、基本的には生じた微視的な分極は打ち消しあい、巨視的な分極は生じない。

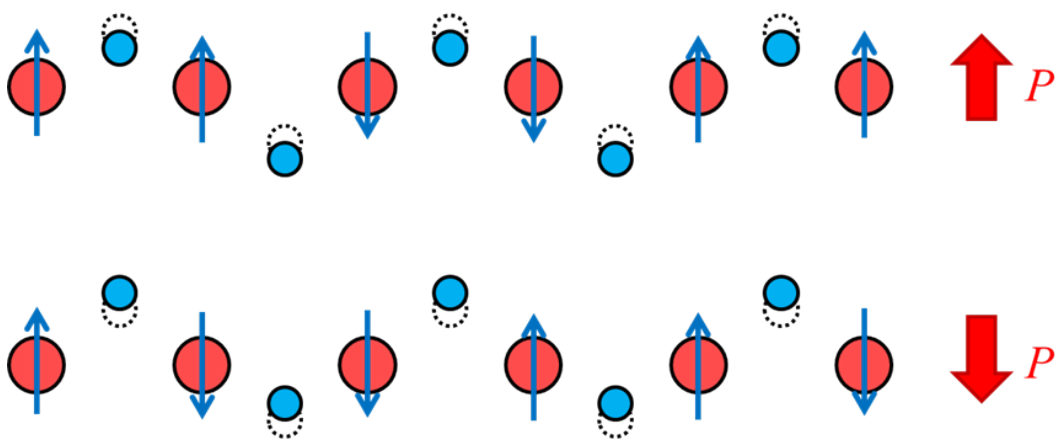


図 1.11 磁気交換歪みで一様な分極が生じる例。図は、隣り合うスピンの平行のとき、結合角が大きくなるように変位する場合。

2つ目は逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用である。先ほどと同様、陰イオン  $X$  を介した 2つの遷移金属イオン  $M_1, M_2$  のスピン間に働く相互作用を考えると (図 1.12 参照)、先

ほど考えた超交換相互作用に加え、 $\mathcal{H} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  で与えられる相互作用が存在する。これを、Dzyaloshinskii-守谷 (DM) 相互作用という [28, 29]。ここで、 $\mathbf{D}$  は各イオンの位置関係やスピン・軌道相互作用などにより決まる定ベクトルである。超交換相互作用と異なり、この相互作用は、 $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  の入れ替えに対して反対称である。したがって、 $\mathbf{D}$  が有限の値を持つためには、スピン対の midpoint において空間反転対称性が破れている必要がある。ここで、磁性イオンのスピン  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  を固定したとき、Dzyaloshinskii-守谷相互作用の利得を大きくするために陰イオンが変位し、 $\mathbf{D}$  の値を変化させるので、陰イオンの変位による微視的な分極が結晶全体で打ち消しあわなければ、やはり巨視的な分極が生じることになる。このような分極の発生機構を逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用という [30]。逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用により、 $i$  サイト、 $j$  サイトのスピン  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  により局所的に生じる分極  $\mathbf{P}_{ij}$  は、

$$\mathbf{P}_{ij} = A \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.41)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{e}_{ij}$  はスピン間を結ぶ単位ベクトル、 $A$  はスピン軌道相互作用に依存する係数である。分極がスピン間の外積に比例することから、逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用による分極の発現には、非共線的なスピン配置が必要不可欠であることがわかる。

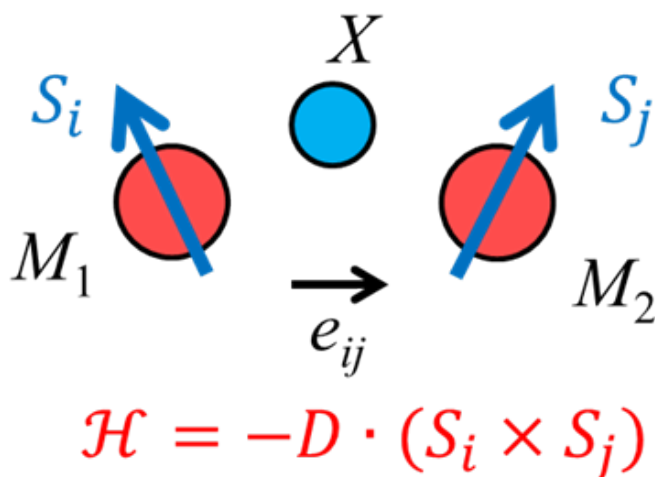


図 1.12 逆 DM 相互作用が生じる系。DM 相互作用による利得を大きくするために、イオンが変位し、分極が生じる。

逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用により巨視的な分極が生じる典型的な例は、図 1.13 のようなサイクロイド構造である。このような構造は  $\text{TbMnO}_3$ 、 $\text{MnWO}_4$  などに見られるものである。 $\text{TbMnO}_3$  における分極の  $90^\circ$  回転は、このサイクロイド面の  $90^\circ$  回転に起因するものであった [31]。このような構造では、隣り合うスピン間の外積は常に同じ方向（サイクロイド面に垂直な方向）を向くので、サイクロイド面に平行かつ磁気伝播ベク

トルに垂直な方向に巨視的な分極が生じることになる。また、スピンの巻き方（ヘリシティ）を反転すると、スピン間の外積の向きが反転するため、分極の向きも反転する。

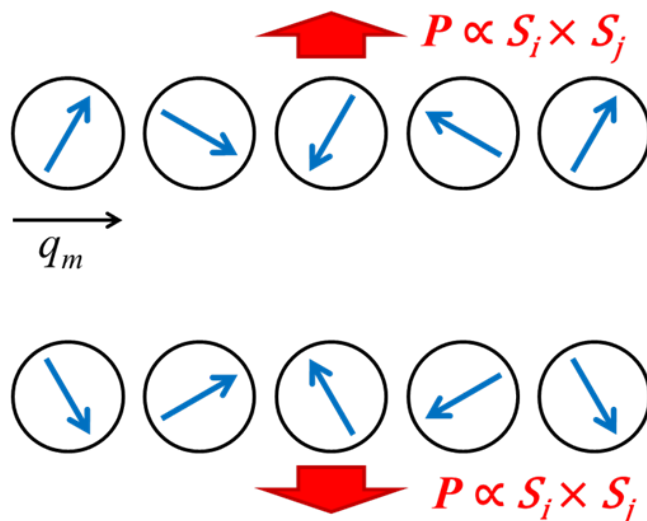


図 1.13 逆 DM 機構により巨視的な分極が生じる例。このように、スピンの回転する面が磁気波数  $q_m$  と平行ならせん構造を、サイクロイドと呼ぶ。

3 つ目は  $d-p$  軌道混成機構である。図 1.14 のような遷移金属イオン  $M$  と陰イオン  $X$  の結合を考える。金属イオンの  $d$  軌道と陰イオン  $X$  の  $p$  軌道は混成し、その混成の仕方は軌道間のエネルギー差と飛び移り積分で決まる。今、金属イオンの  $t_{2g}$  軌道と陰イオンの  $p$  軌道間の  $\pi$  結合を考える。スピン軌道相互作用により、 $l_z = \pm 1$  に対応する  $d$  軌道、 $p$  軌道のエネルギーは、金属イオンの電子スピンの向きにより変化する。このエネルギーの変化により、軌道間の混成の仕方が変化し、電荷分布が変化することにより、局所的な分極が生じることになる [32]。  $d-p$  軌道混成機構によって誘起される分極は、

$$\mathbf{P} = a\mathbf{e}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{e})^2 \quad (1.42)$$

となる。ここで、 $a$  はスピン軌道相互作用などによる係数、 $\mathbf{e}$  は結合軸方向の単位ベクトルである。この機構は、 $\text{CuFeO}_2$  などの、磁気伝播ベクトルとスピン面が垂直なプロパースクリュウ構造（図 1.15 参照）における分極の起源として提案されている [32]。

### 1.2.2 エレクトロマグノン—マルチフェロイクスの動的応答

これまで、主にマルチフェロイクスの静的な応答について説明した。その一方、マルチフェロイクスの動的応答、すなわち、磁性と誘電性の動的な結合もまた、基礎的な観点のみならず、電気磁気効果を利用する応用的な観点でも重要である [33]。マルチフェロイクスにおける磁性と誘電性の動的な結合の典型的な例として、エレクトロマグノンが挙げら

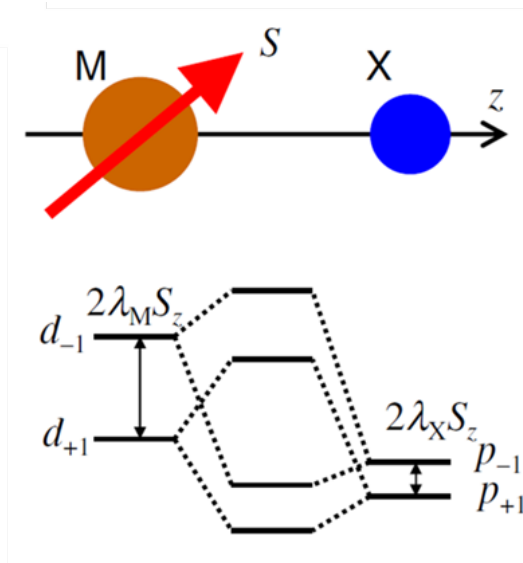


図 1.14  $d-p$  混成機構によって分極が生じる系 [32]。スピン軌道相互作用によって、遷移金属イオンの  $d$  軌道と陰イオンの  $p$  軌道のエネルギーが変化し、軌道混成の様子が変化する。

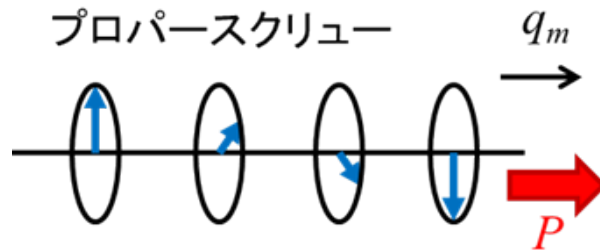


図 1.15  $d-p$  混成機構により巨視的な分極が生じる例。スピンの回転する向きと分極の向きが 1 対 1 に対応している。

れる。通常の磁性体においては、個々のスピンの歳差運動し、その運動が全体として集団的な波が結晶中において伝わる現象をマグノンと呼ぶ。通常、マグノンはマイクロ波からミリ波領域の振動磁場によって励起され、電場成分とは相互作用しない。しかしながら、マルチフェロイックにおいては、磁気的秩序によって電磁分極が生じており、磁気秩序が誘起する電磁分極の大きさなどはスピンの向きに依存する。したがって、マグノンの励起によってスピンの揺らぐと、それに応じて磁気秩序由来の誘電分極もまた揺らぐことがある。マグノンが分極のゆらぎを伴う場合には、逆に、光の電場成分によって分極のゆらぎを誘起することにより、スピンのゆらぎをも誘起することができる。このような、電場によって励起できるマグノンをエレクトロマグノンと呼ぶ [34, 35]。エレクトロマグノンの励起エネルギーは磁気異方性やスピン間の相互作用定数などによるが、テラヘルツ領域

(1THz の光の光子エネルギーは約 4.1 meV) において観測されることが多い。

エレクトロマグノンが初めて実験的に観測されたのは、ペロブスカイト型マンガン酸化物  $R\text{MnO}_3$  においてである [36]。図 1.16 は、 $\text{DyMnO}_3$  の、可能なすべての偏光方向における複素屈折率の実部と虚部である [33]。テラヘルツ光の電場成分が結晶の  $a$  軸方向と平行な場合にのみ、2 meV と 5 meV に大きな吸収ピークが生じており、電場活性な磁気励起の存在を示唆している。

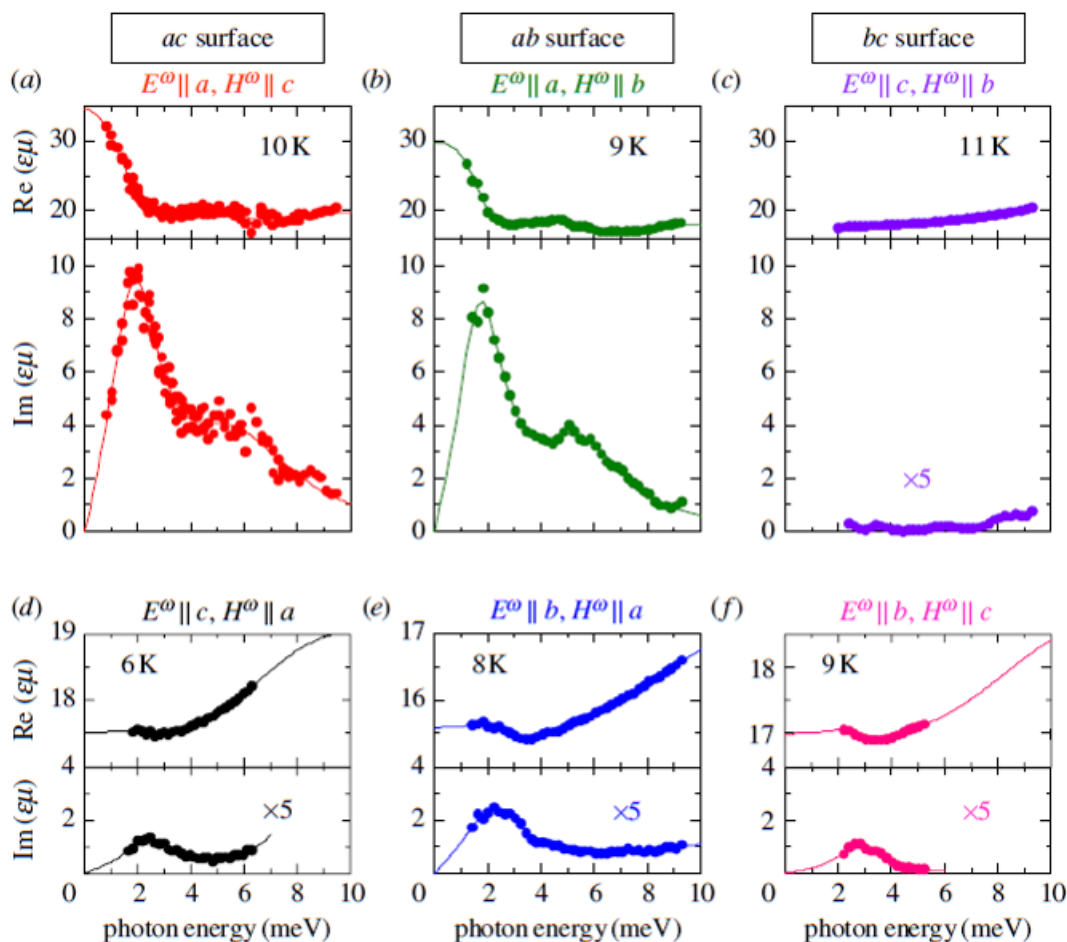


図 1.16  $\text{DyMnO}_3$  のテラヘルツ帯の複素誘電率スペクトル [33]。光の電場成分が  $a$  軸に平行なときのみ、強い吸収が生じており、交換歪み由来のエレクトロマグノンによるものだと考えられる。

研究当初、このエレクトロマグノンの起源として、逆 DM 相互作用により生じた分極が揺れるモードが提案された。具体的には、図 1.17 のように、サイクロイド面が、磁気伝播ベクトルと平行な方向を軸として回転するモードである [37]。このモードでは、サイクロイド面の回転に伴い、逆 DM 相互作用により生じた分極もサイクロイド面と一体となって回転するため、分極のゆらぎと結合しており、エレクトロマグノンとして観測され



る可能性がある。このモードは、サイクロイド面に垂直な電場成分をもつテラヘルツ光により励起される。DyMnO<sub>3</sub> は *bc* サイクロイド構造を持っているため、このモードによる吸収はテラヘルツ光の電場成分が結晶の *a* 軸方向と平行な場合に生じるはずであり、実験結果と矛盾しない。しかしながら、磁場の印加により、サイクロイド面が 90° 回転した状態でも、エレクトロマグノンの偏光選択則が変化しないことが明らかとなり [38]、逆 DM 相互作用起源のモードの可能性は否定された。

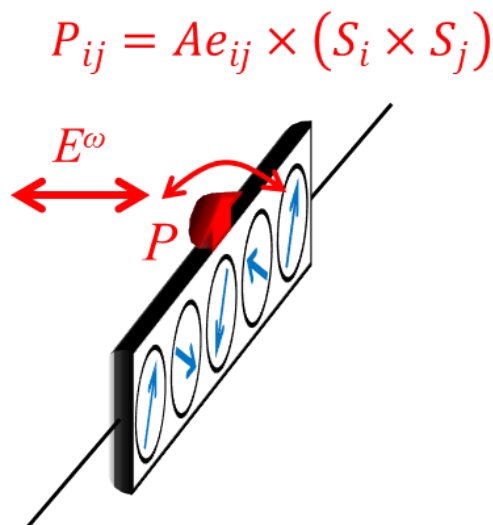


図 1.17 逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンモード

現在、このエレクトロマグノンの起源は、図 1.18 のような交換歪み機構による電気分極のゆらぎであると考えられている [35, 38]。具体的には、隣り合うスピンの逆位相で振動することにより、 $\mathbf{S}_{i-1} \cdot \mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  が逆位相で振動することになり、超交換相互作用  $\mathcal{H} = -J(\theta)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  による利得を大きくするために結合角  $\theta$  もまた逆位相で振動する。その結果、O イオンの変位は *a* 軸方向についてはそろっており、*a* 軸方向の巨視的な分極の振動を生じるため、エレクトロマグノンとして観測される [39]。ここで、スピンのゆらぎ  $\Delta\mathbf{S}_i$  による交換歪み機構由来の分極のゆらぎ  $\Delta\mathbf{P}_{ij}$  は、

$$\Delta\mathbf{P}_{ij} = (\Delta\mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.43)$$

となるが、 $\Delta\mathbf{S}_i$  は  $\mathbf{S}_i$  と垂直になるので、 $\mathbf{S}_i // \mathbf{S}_j$  の場合、 $\Delta\mathbf{P}_{ij} = 0$  となり、分極のゆらぎは誘起されない。すなわち、交換歪み由来のエレクトロマグノンを誘起するためには、非共線的な磁気構造が不可欠であることを付け加えておく。

一方、図 1.17 のような逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンについては、Eu<sub>0.55</sub>Y<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> などにおいて観測されている [56]。(図 1.19 参照)

RMnO<sub>3</sub> におけるエレクトロマグノンの報告の後、RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [40]、六方晶型 YMnO<sub>3</sub> [41]、BiFeO<sub>3</sub> [42]、Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [43, 44]、CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [45]、



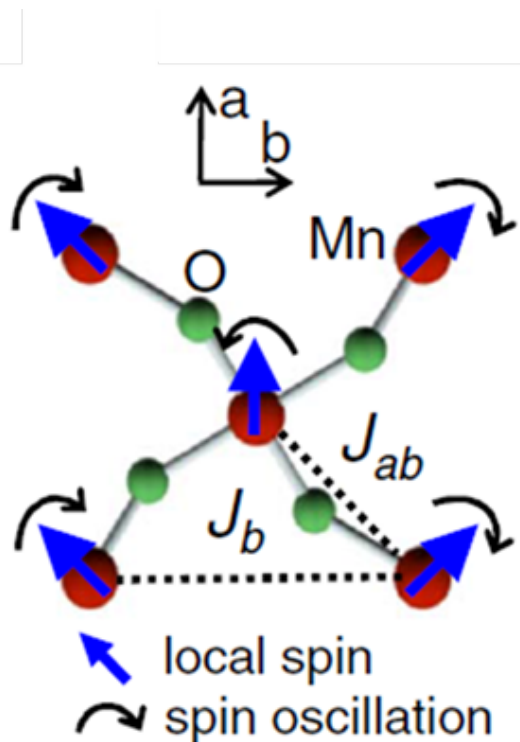


図 1.18  $\text{DyMnO}_3$  における交換歪み由来のエレクトロマグノン [39]

$\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  [55]、 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [46] など、さまざまな磁性体についてエレクトロマグノンの報告がなされている。中でも、強磁性体である  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  や  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、反強磁性体である  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  については、強誘電性を示さない磁気相においてもエレクトロマグノンが観測されている。これは、エレクトロマグノンが存在するためには、基底状態における巨視的な分極は必ずしも必要でないことを示している。

### 1.2.3 エレクトロマグノンが誘起する巨大電気磁気光学現象

すでに述べたように、マルチフェロイクスは電気分極の起源が磁気構造であるため、誘電性と磁性が強く結びついており、巨大な電気磁気効果を示す。この電気磁気的な強い結合がもたらす動的な応答がエレクトロマグノンであり、エレクトロマグノンは電気磁気効果の動的拡張である、電気磁気光学効果を強く示すことが期待される。実際、2011年に Kézsmárki らにより、エレクトロマグノン共鳴において、吸光度比で 60% の巨大方向二色性が報告された。これは、方向二色性が観測された当初の吸光度比が  $10^{-4}\%$  のオーダーであった [50] ことを考えると桁違いに大きい値であるといえる。その後も、エレクトロマグノンによる巨大な方向二色性がいくつかの物質において報告されている [56–58, 60, 62, 65, 66]。

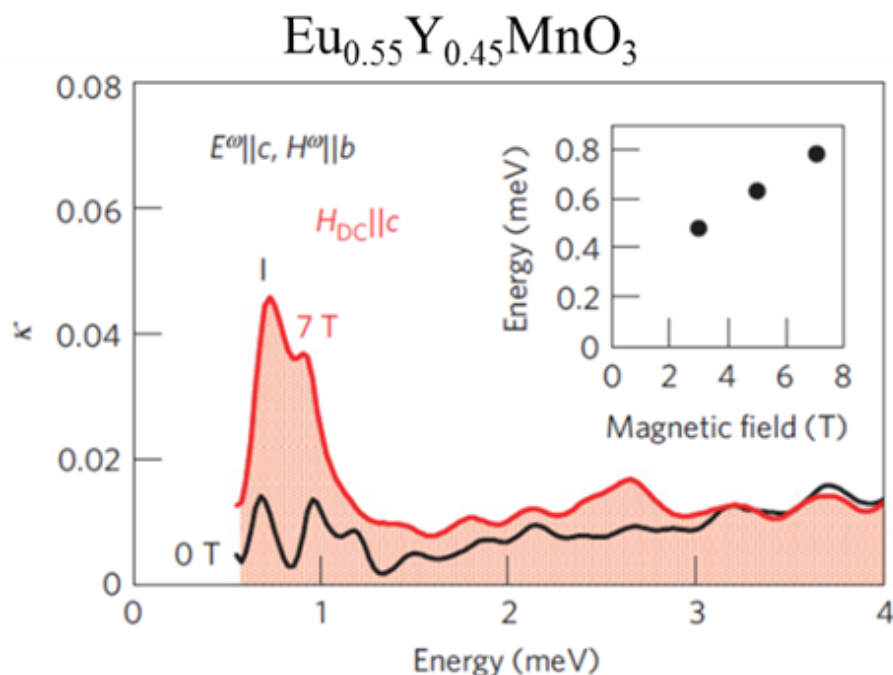


図 1.19 逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンの観測例 [56]。7 T の磁場下で、0.9 meV 付近に見えているモードが逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンと考えられている。このエレクトロマグノンのエネルギーは、外部磁場の印加により高周波側にシフトする。

エレクトロマグノンが方向二色性を示すことについては、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンについては、単純なモデルが提案されている [67]。まず、サイクロイド磁気構造の面直方向に磁場を印加した場合を考える。このとき、スピンは面直方向の磁化を持ち、図 1.20 に示したような構造となる。この構造を、横コニカル磁気構造と呼ぶ、この構造は、逆 DM 相互作用により、磁化に垂直な方向に分極を生じる。すなわち、磁気構造のみにより分極  $P$  と磁化  $M$  が直交し、 $P \times M$  タイプ方向二色性が許容となる状況を作ることができる。このような状況で、図 1.20 のように  $P, M$  に垂直に光を入れると、光の電場成分  $E^\omega$  と磁場成分  $H^\omega$  がそれぞれ  $P, M$  と相互作用し、スピン面が一様に回転する逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンモードが励起される。ここで、光の進行方向の反転（すなわち  $E^\omega$  と  $H^\omega$  のどちらか一方のみ反転）により、 $E^\omega$  と  $H^\omega$  がそれぞれ  $P, M$  を同じ方向に揺らそうとする場合と、逆方向に揺らそうとする場合の 2 通りの応答が起こりうる。これが、横コニカル磁気構造において、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンが  $P \times M$  タイプ方向二色性を示すモデルである。

次に、プロパースクリュー構造の磁気波数の向きに磁場を印加した場合を考える。このとき、スピン系は図 1.21 のような縦コニカル構造となる。縦コニカル構造はカイラリティと磁化を併せ持つため、磁気構造のみにより磁気カイラル効果を生じる構造となって

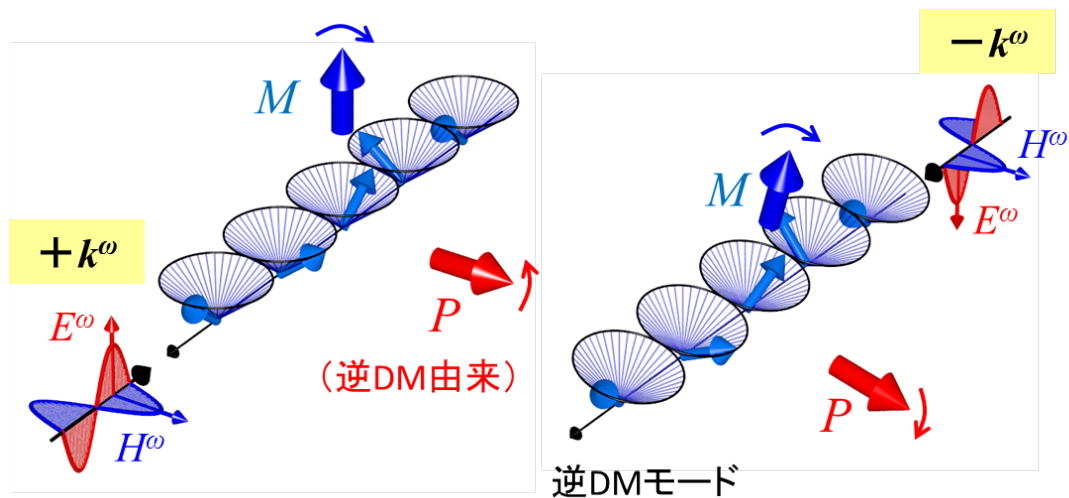


図 1.20 横コニカル磁気構造において、逆 DM 相互作用由来の електроマグノンが  $P \times M$  タイプ方向二色性を示すモデル

いる。このような状況で、図 1.21 のように  $M$  に平行に光を入れると、光の磁場成分  $H^\omega$  により、コーンが傾く。すると、サイクロイド磁気構造の成分が生じ、逆 DM 相互作用により  $E^\omega$  に平行な向きに分極  $\Delta P$  が生じる。光の進行方向により、 $E^\omega$  が  $\Delta P$  に平行な場合と反平行な場合の 2 通りの応答が起こりうる。これが、縦コニカル磁気構造において、逆 DM 相互作用由来の електроマグノンが磁気カイラル効果を示すモデルである。

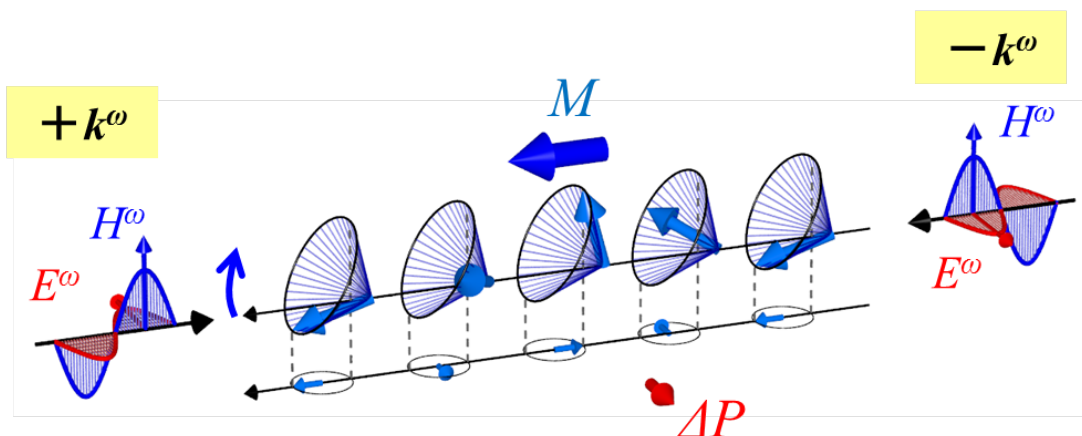


図 1.21 縦コニカル磁気構造において、逆 DM 相互作用由来の електроマグノンが磁気カイラル効果を示すモデル

実際に、横コニカル構造や縦コニカル構造において、逆 DM 相互作用由来の електроマグノンがそれぞれ  $P \times M$  タイプ方向二色性と磁気カイラル効果を示すことが観測されている。図 1.22 の左側は、サイクロイド構造を持つ  $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$  に、サイクロイ

ド面に垂直に磁場を印加した時の複素屈折率の実部（上）と虚部（下）のスペクトルである [58]。虚部のスペクトルの 1 meV の大きなピークは逆 DM 相互作用由来の電磁マグノンによるものである。このピークの大きさが、 $P \times M$  の符号に依存して 6 割程度変化しており、巨大な  $P \times M$  タイプ方向二色性が観測されている。

また、図 1.22 の右側は、プロパースクリュー構造を持つ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  に、磁気波数の向きに平行に磁場を印加した時の複素屈折率の実部（上）と虚部（下）のスペクトルである [60]。虚部のスペクトルの 1.3 meV の大きなピークは逆 DM 相互作用由来の電磁マグノンによるものである。このピークの大きさが、 $P \times M$  の符号に依存して 7 割程度変化しており、巨大な磁気カイラル効果が観測されている。

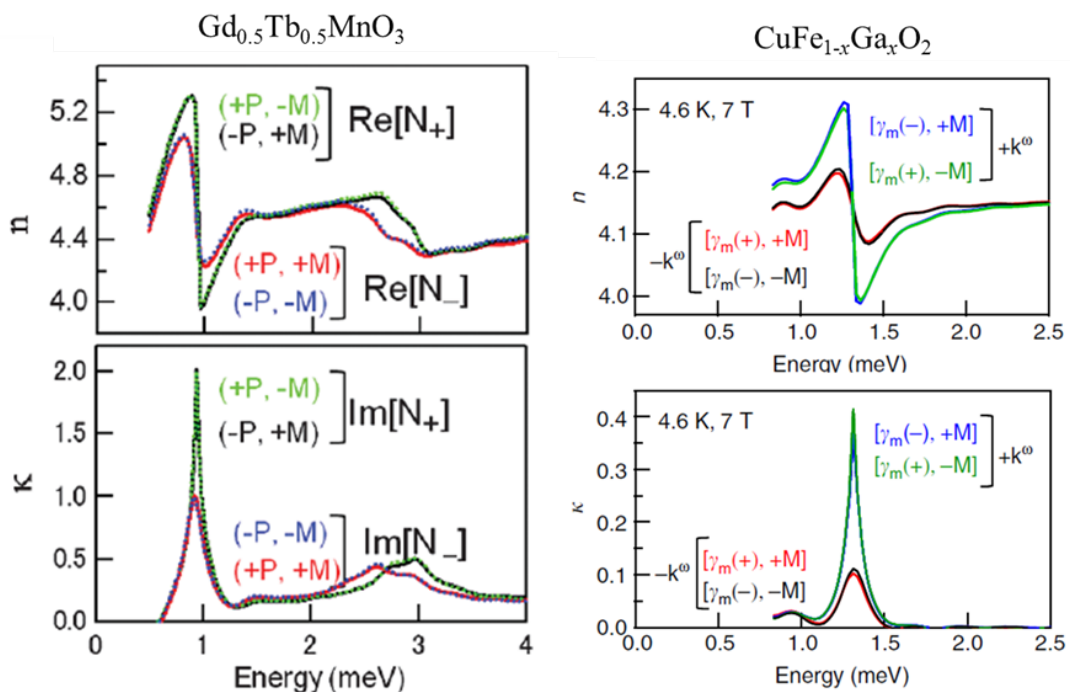


図 1.22  $\text{Ga}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$  (左) と  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  (右) において観測された巨大な方向二色性 [58,60]。テラヘルツ領域において、分極  $P$  ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  についてはカイラリティ  $\gamma_m$ ) または磁化  $M$  の反転によって複素屈折率スペクトルが大きく変化している。

このように、逆 DM 相互作用由来の電磁マグノンについては、方向二色性を説明する簡単なモデルが存在するのだが、それ以外の、交換歪み由来の電磁マグノンモードなどについてはわかっていないことが多い。方向二色性が許容となるような対称性の条件を満たしている場合でも、電磁マグノン共鳴が必ずしも方向二色性を示すわけではなく、特に交換歪み由来の電磁マグノンモードについては、方向二色性の観測例はごくわずかである。このように、電磁マグノンによる方向二色性の研究は数

年前に始まったばかりで、まだまだ発展途上であるといえよう。

旋光性複屈折については、2017年に Kurumaji らによってエレクトロマグノン共鳴での旋光性複屈折の観測が初めて報告された [76]。図 1.23 は  $(\text{Fe,Zn})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  において観測された、透過光の偏光回転角  $\theta$  (上段)、楕円率  $\eta$  (中段) と、ローレンチアンでフィッティングすることで求めた電気磁気テンソルの対角成分である。エレクトロマグノン共鳴がある 1.4 THz で  $\theta, \eta$  がそれぞれ分散型、ピーク型の構造を示している。観測された電気磁気テンソル  $\alpha$  の値は、真空の特性インピーダンス  $Z_0 = \sqrt{\mu/\epsilon}$  をかけて無次元化すると、 $4.2 \times 10^{-2}$  程度である。これは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  において観測された旋光性複屈折での  $\alpha$  の値である  $4.7 \times 10^{-4}$  [75] に比べ二桁大きい値であり、エレクトロマグノン共鳴において巨大な旋光性複屈折が期待できることがわかった。しかし、エレクトロマグノン共鳴における旋光性複屈折の観測例はごくわずかであり、その性質については不明な点が多いのが現状である。

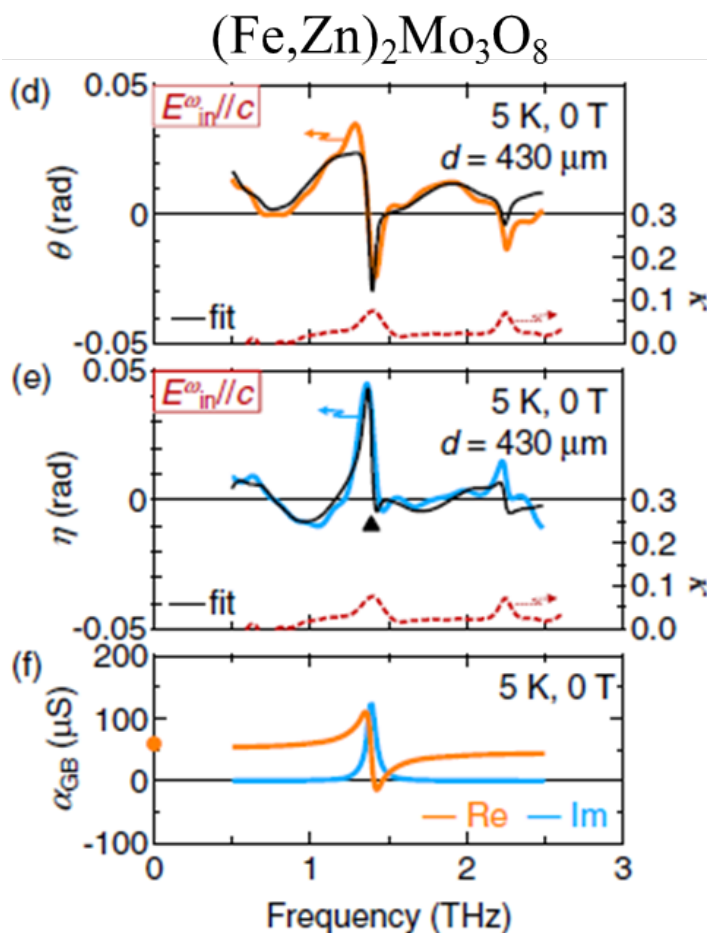


図 1.23  $(\text{Fe,Zn})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  における、エレクトロマグノン共鳴が示す旋光性複屈折 [76]。上から、透過光の偏光回転角  $\theta$ 、楕円率  $\eta$ 、フィッティングで求めた電気磁気テンソルの対角成分スペクトル。

自然旋光性についても、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を示すことが報告されている [57, 65]。図 1.24 は、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  に [001] 方向に光を入れたときの、吸収係数  $\alpha$  (上段)、透過光の偏光回転角  $\theta$  (中段)、楕円率  $\eta$  (下段) のスペクトルである [57]。吸収スペクトルの、0.27 THz, 0.44 THz, 0.98 THz の 3 つのピークはエレクトロマグノン共鳴によるものである。この物質の点群は  $\bar{4}2m$  であり、カイラルではないが空間反転対称性が破れている。この物質の [010] 方向または [100] 方向に磁場を印加することにより、鏡映対称性が破れ、カイラリティを示す。ここで、[010] 方向に磁場を印加した場合と、[100] 方向に磁場を印加した場合は、カイラリティの符号が異なるため、磁場の印加方向によってカイラリティの制御が可能となっている。 $\theta, \eta$  のスペクトルを見ると、エレクトロマグノン共鳴のある周波数で、 $\theta$  は分散型、 $\eta$  はピーク型の構造をとっており、さらに磁場を [010] 方向に印加した場合 (オレンジ) と、[100] 方向に印加した場合 (青) で  $\theta, \eta$  の符号が反転していることから、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を示していることが観測された。その大きさは、7 T の磁場下で、最大  $90^\circ / \text{mm}$  である。このように、エレクトロマグノン共鳴における自然旋光性の観測例は存在しているがその数は少ない。さらに、これまで観測されたエレクトロマグノン共鳴における自然旋光性は、結晶構造がカイラル [65] あるいはカイラルではないが空間反転対称性を破る特殊な点群である。プロパースクリュー構造等のらせん磁性体は、結晶の対称性によらず、純粹に磁気構造のみによりカイラリティを持つ。そのため、対称性の観点からは、広くらせん磁性体においてエレクトロマグノン共鳴における自然旋光性が観測されてもよいはずであるが、今のところらせん磁性のみに由来する自然旋光性の報告例はなく、未開拓の領域となっている。

### 1.3 テラヘルツ帯の光学応答

ここで、光科学の観点から見たエレクトロマグノンの重要性についても述べておく。エレクトロマグノンが存在するのは、テラヘルツ帯と呼ばれる周波数帯域である。この領域は、光と電波のちょうど中間に位置する領域であったため、光としても電波としても発生、検出が困難であり、長らく未開拓領域とされてきた。しかしながら、1970 年代半ばごろから長短光レーザー技術が発展したことにより、フェムト秒パルスレーザーを用いた発生、検出法が確立され、この分野の研究が進むようになったという背景がある [78]。テラヘルツ光の発生検出法については次章で述べる。さて、技術的な問題で長らく未開拓とされてきたテラヘルツ領域であるが、この領域には興味深い励起現象が多数存在する。前述のエレクトロマグノンをはじめ、反磁性共鳴、分子振動、フォノン、半導体の不純物や励起子、超伝導ギャップなどである [78]。次章で述べるテラヘルツ時間領域分光法が他にはない長所を持っていることもあり、分光、分野への応用が期待されている。それ以外にも、高い透過性を利用したイメージングやバイオセンシング、マイクロ波より高い周波数



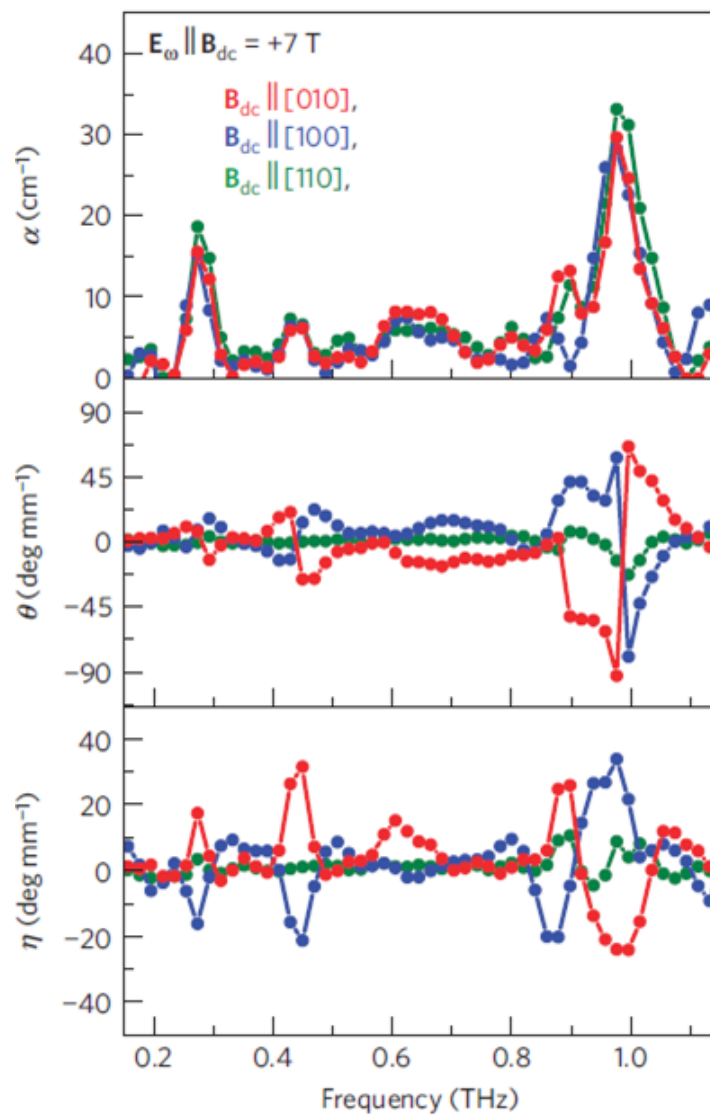


図 1.24  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  における、吸収係数  $\alpha$  (上段)、透過光の偏光回転角  $\theta$  (中段)、楕円率  $\eta$  (下段) のスペクトル [57]

と指向性を利用した光通信など、さまざまな分野への応用が考えられている [78]。しかしながら、長年未開拓領域であったためにテラヘルツ関連の技術はまだ発展途上であり、今のところ、テラヘルツ光の応用は天文分野に限られている。

このような状況を踏まえると、テラヘルツ帯に存在するエレクトロマグノンと、それが示す多彩な電気磁気光学現象についての研究は、テラヘルツ帯の光学材料の探索、物質によるテラヘルツ光制御という側面を持っているといえる。本博士論文では、エレクトロマグノン共鳴が示す多彩な電気磁気光学現象を主に興味の対象とするが、エレクトロマグノン共鳴を利用したテラヘルツ帯の光機能の探索という側面も含む。

## 1.4 本論文の目的

第1.2.3節で述べたように、ここ数年でエレクトロマグノンが巨大な電気磁気光学現象を示すことが報告されている。とはいえ、エレクトロマグノンによる電気磁気光学現象の研究は発展途上であるといえる。電気磁気光学現象のなかで最も研究が進んでいる方向二色性においても、縦コニカル構造や横コニカル構造などの比較的単純な磁気構造において、逆DM相互作用由来のエレクトロマグノンが方向二色性を示す単純なモデルが提案され [67]、実際にそのような系での方向二色性の観測がなされているが、交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンについては、方向二色性の観測例はわずかであり [58]、その性質についてはわかっていないことが多い。交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンは逆DM相互作用由来のエレクトロマグノンに比べ振動子強度が大きいことが多く、巨大な電気磁気光学現象の実現という面でも交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンが示す方向二色性の性質を明らかにすることは重要である。これを踏まえ、本論文の目的の一つとして、エレクトロマグノンが示す方向二色性の性質の解明を目指した。

また、旋光性複屈折については、2017年に Kurumaji らによってエレクトロマグノン共鳴での旋光性複屈折の観測が初めて報告された [76] ばかりであり、観測例も少なく、わかっていない点が多い。また、自然旋光性についても、エレクトロマグノン共鳴における観測例は少ない [57, 65]。さらに、磁気構造が生み出すカイラリティとしてもっとも単純ならせん磁気構造に由来する自然旋光性はこれまで観測されていなかった。このように、旋光性複屈折と自然旋光性は方向二色性にも増して観測例が少なく、不明な点が多いといえる。また、電気磁気光学現象は、電気磁気光学テンソルの非対角項に由来する効果 ( $P \times M$  タイプ方向二色性、磁気カイラル効果) と、対角項に由来する効果 (旋光性複屈折) など、共通点、類似性があるのだが、これらの観測は基本的に異なる物質において行われており、その統一的な理解からは程遠いのが現状である。これを踏まえ、本論文の目的の一つとして、スピン構造に由来した多彩な電気磁気光学現象の実証とその統一的な理解を目指した。

また、エレクトロマグノンはこれまで未開拓な領域であったテラヘルツ帯に位置する励起現象である。そのため、エレクトロマグノンの研究は、テラヘルツ光の制御などの研究につながる可能性を秘めている。特に、電気磁気光学現象は、物質のマクロな物理量の反転により異なる応答が生じるため、エレクトロマグノン共鳴における電気磁気光学現象を利用することで、テラヘルツ光の制御が可能となりうる。これを踏まえ、本論文の目的の一つとして、電気磁気光学現象を利用したテラヘルツ光の外場制御の実現を目指した。

まとめると、本博士論文では、エレクトロマグノンが示す方向二色性の性質の解明、スピン構造に由来した多彩な電気磁気光学現象の実証とその統一的な理解、電気磁気光学現



象を利用したテラヘルツ光の外場制御の実現を目的とした。

以下、本博士論文の構成を述べる。第 2 章では、テラヘルツ時間領域分光法による偏光解析により、テラヘルツ帯における試料の複素屈折率や複素誘電率テンソルの各成分を測定する方法について述べる。第 3 章では、典型的なマルチフェロイック物質である  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  において、磁気波数が格子と整合する相と非整合な相における  $P \times M$  タイプ方向二色性の測定を行い、磁気波数と方向二色性を示すエレクトロマグノンのモードとの相関を明らかにした。第 4 章では、高温マルチフェロイックとして知られ、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ  $\text{CuO}$  において、自然旋光性の測定を行い、らせん磁気構造に由来するカイラリティを反映し、エレクトロマグノンが自然旋光性を示すことを実証した。また、 $\text{CuO}$  の磁気構造由来のカイラリティの符号が電気分極の向きと対応していることを利用し、電場によるカイラリティの制御に成功した。第 5 章では、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ  $\text{CuO}$  に外部磁場を印加することにより、すべての電気磁気光学現象を同一の物質において観測し、包括的に理解することを目標に、磁場下でのテラヘルツ分光を行い、エレクトロマグノンがすべての電気磁気光学現象を示すことを実証するとともに、観測された各種電気磁気光学現象の関係について考察を行った。第 6 章では、本博士論文全体の総括を行った。



## 第 2 章

# 実験方法

本研究においては、らせん磁性体におけるエレクトロマグノンが示す電気磁気光学現象を主な観測対象としている。前章で述べたように、エレクトロマグノン共鳴はテラヘルツ帯に現れる。そこで本章では、テラヘルツ光の発生・検出法について述べた後、テラヘルツ領域の光学応答を観測するために通常用いられる手法であるテラヘルツ時間領域分光法と、解析による複素屈折率の決定方法を説明する。また、本研究で扱う電気磁気光学現象には、光の偏光方向の回転を伴うもの（自然旋光性、旋光性複屈折）がある。それらの定量的な解析に必要な、有効誘電率テンソルの各成分を測定する方法を説明する。その後、本研究で実際に用いた光学系について紹介した後、サンプルの準備方法について述べる。

### 2.1 テラヘルツ光の発生、検出

テラヘルツ光とは、周波数が 1 テラヘルツ ( $10^{12}$  Hz) 程度の電磁波のことである。1 テラヘルツの光の波長は約  $300 \mu\text{m}$ 、光子エネルギーは  $4.1 \text{ meV}$  程度となる。このエネルギー領域にはマグノンやフォノンなどといった素励起が存在するため、テラヘルツ光を用いた測定は、これらの素励起の性質を調べるのに大変重要である。しかしながら、テラヘルツ光は、ちょうど「光」と「電波」の中間に位置する波長領域の電磁波であるため、「光」としても「電波」としても発生・検出が困難であり、長い間未開拓な領域とされていた。ところが、近年のフェムト秒パルスレーザーの技術の進歩により、フェムト秒パルスレーザーを励起光としてテラヘルツ光を発生・検出する方法が広く用いられるようになり、ここ十年ほどの間にテラヘルツ領域の研究は大いに進んでいる [78]。フェムト秒パルスレーザーを用いたテラヘルツ光の発生・検出法としては、主に光伝導アンテナを用いる方法と、ZnTe などの非線形光学結晶を用いる方法があるが、ここでは本研究で用いた光伝導アンテナによる発生・検出法を説明する。

一般に、電波は、アンテナなどの放射素子に電流変調を加え、電気双極子放射を起こさ

せることにより発生する。この方法でテラヘルツ光を発生させるためには、テラヘルツ光の周期（ピコ秒からサブピコ秒）と同じ時間スケールで変調する電流が必要となるが、通常の電気回路や発信器ではそのような変調電流を得るのは難しい。しかしながら、フェムト秒パルスレーザーを半導体に照射することで、サブピコ秒で変調される光伝導電流を容易に発生させることができる。この変調電流が電気双極子放射によりテラヘルツ光を放射する。サブピコ秒の光伝導電流はサブピコ秒のモノサイクルパルスの電磁波を発生させるため、発生する電磁波は数十 GHz～数 THz ほどの広帯域なテラヘルツ光となる。このように、フェムト秒レーザーで励起することでサブピコ秒の光伝導電流を生じる半導体素子を光伝導アンテナと呼ぶ。

図 2.1 に光伝導アンテナの模式図を示す。光伝導アンテナは、高速応答する半導体（低温成長 GaAs、イオン注入 Si など）の基板と、その上に作られた平行伝送線路、およびそこから突き出たアンテナから成る。このアンテナ部分の形により、ボウタイ型、ダイポール型などの名前がついており（図 2.2 参照）型によって発生するテラヘルツ光の周波数特性も変化する。ほとんどの型に共通して、アンテナの中央には数ミクロン程度の微小なギャップが開いている。テラヘルツ光の発生の際は、ギャップ部分の半導体に、半導体のエネルギーギャップより高い光子エネルギーを持つフェムト秒パルスレーザー（ポンプ光）を照射し、光キャリアを生成する。アンテナ間にあらかじめバイアス電圧を印加しておけば、生成した光キャリアが電場によって加速され、サブピコ秒程度の変調電流が生じ、電気双極子放射により、キャリアの加速方向（すなわち電場の印加方向）に偏光したテラヘルツ光が放射される。

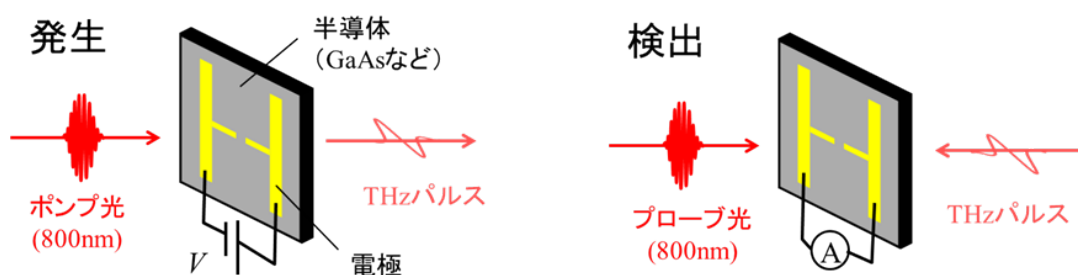


図 2.1 光伝導アンテナによるテラヘルツ光の発生および検出の概念図。ポンプ光やプローブ光は、半導体中に光キャリアを生成するために用いるので、ポンプ光やプローブ光の偏光と発生および検出するテラヘルツ光の偏光方向は無関係である。

光伝導アンテナはテラヘルツ光の検出にも用いられる。検出には、上記のテラヘルツ光発生時の逆過程を利用する。まず、発生するときと同様に、ギャップ部分の半導体にフェムト秒パルスレーザー（プローブ光）を照射し、光キャリアを生成する。このとき、ギャップ部分に同時にテラヘルツ光が到達していた場合、テラヘルツ光の電場成分により、生成し

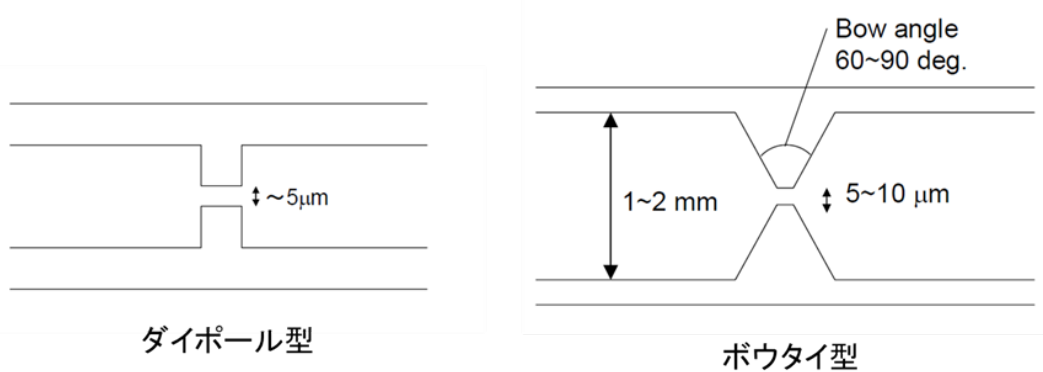


図 2.2 光伝導アンテナの種類 [79]。このほかにも、スプリットライン型やスパイラル型などが存在する。

た光キャリアが加速され、(テラヘルツ光の偏光方向がアンテナ間を結ぶ方向と一致していれば) 電流が流れる。したがって、テラヘルツ光の電場強度を、アンテナ間を流れる電流として検出することができる。この測定の時間分解能は、光キャリア生成に用いるパルスレーザーの時間幅と、半導体中に生成した光キャリアの寿命によって決まる。そのため、パルスレーザーの時間幅と、半導体中に生成した光キャリアの寿命がテラヘルツ光の周期より十分に短ければ、可動ステージなどを用いてパルスレーザー照射のタイミングを少しずつずらしながら電流の測定を行うことにより、テラヘルツ光の電場強度の時間波形を得ることができる。

## 2.2 テラヘルツ時間領域分光法

前節で説明したような、フェムト秒パルスレーザーをポンプ光、プローブ光として用いることによりテラヘルツ光を発生、検出する分光法を、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) という [78, 79]。テラヘルツ時間領域分光法は、主に励起エネルギーが数 meV 程度の素励起 (フォノンやマグノン、半導体のキャリアダイナミクス、金属の伝導電子ダイナミクス等) を調べるのに用いられる。本研究においては、エレクトロマグノンの観測のためにテラヘルツ時間領域分光を行った。テラヘルツ時間領域分光法ならではの利点として、テラヘルツ光の時間波形が測定できるため、信号の振幅情報だけではなく、位相情報も得ることができる点が挙げられる。従来の遠赤外のフーリエ分光法などでは、得られるのは信号の振幅情報のみであり、Kramers-Kronig の関係式を使って複素屈折率を計算する必要があるが、テラヘルツ時間領域分光法では、位相情報も得られるので、得られたテラヘルツ光の電場の時間波形から直接複素屈折率を求めることができる。具体的な解析方法については、次節で述べる。

図 2.3 に、本研究でテラヘルツ時間領域分光法に用いた光学系の配置図を示す。テラヘルツ光の発生・検出に用いるフェムト秒パルスレーザーとして、モード同期 Ti:Sapphire レーザー (Mai Tai, Spectra-Physics 社) を使用した。これにより、中心波長 800 nm、パルス幅 90 fs、繰り返し周波数 80 MHz の直線偏光のパルス列を生成した。生成したパルス列を、偏光ビームスプリッターを用いて二手に分け、一方をテラヘルツ光の発生のための光 (ポンプ光)、もう一方を検出のための光 (プローブ光) として用いた。ここで、一般の媒質は正の群速度分散を持つため、レンズやビームスプリッター等の媒質中を伝播するパルス光の異なる周波数成分の間に位相差が生じ、パルスの時間幅が広がってしまう。広帯域のテラヘルツ光発生のためには、パルスの時間幅は短い方が望ましいため、光学系の伝播により発生する位相差を打ち消すような負の位相差を、負分散ミラーまたはプリズム対により与えることにより、パルス時間幅を最小化した。

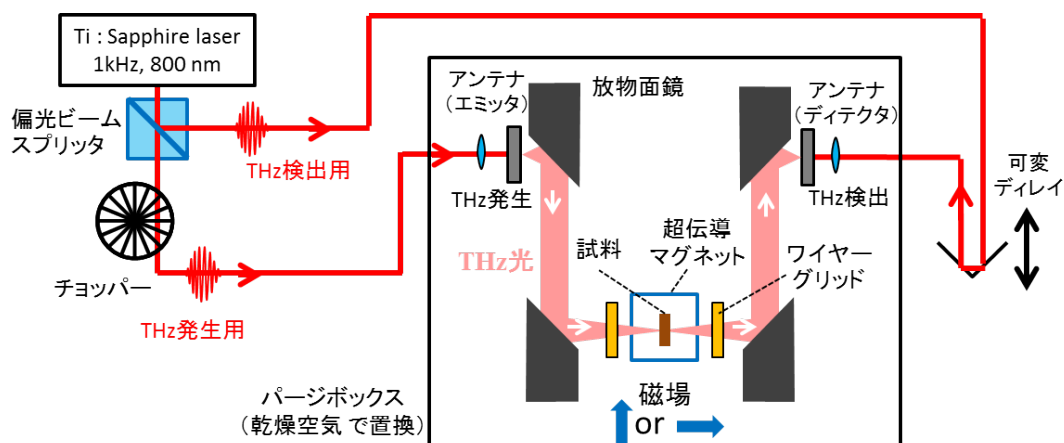


図 2.3 本研究で用いたテラヘルツ時間領域分光法の光学系。実験に応じて、磁場を印加しない optistat、テラヘルツ光の進行方向と磁場が垂直となるフォークト配置の超伝導マグネット、光の進行方向と磁場が平行となるファラデー配置の超伝導マグネットを使い分けた。

テラヘルツ光の発生には、低温成長させた GaAs を半導体基板に用いたボウタイ型の光伝導アンテナ (浜松ホトニクス社) およびアンテナをアレイ状に集積した TeraBlast (Protemics GmbH 社) を、テラヘルツ光の検出には、ダイポール型の光伝導アンテナ (浜松ホトニクス社) をそれぞれ使用した。TeraBlast 使用の際には、入射するポンプ光の強度は 200 mW 程度としたが、光伝導アンテナ使用の際には、ポンプ光およびプロー

ブ光による、光伝導アンテナへの損傷（具体的には半導体基板や電極）を避けるために、ポンプ光およびプローブ光の強度は 10 mW 程度に調整した。

ポンプ光は、対物レンズによってエミッタ側のアンテナのギャップ部分に集光され、テラヘルツ光を発生させる。アンテナから放射状に発生したテラヘルツ光は、1つ目の軸外し放物面鏡によって平行化され、ワイヤーグリッド（テラヘルツ帯の偏光子）によって直線偏光化される。その後、2つ目の軸外し放物面鏡によって、テラヘルツ光は平板上の試料表面に集光される。試料を透過したテラヘルツ光は3つ目の軸外し放物面鏡によってふたたび平行化され、ワイヤーグリッドによって直線偏光化された後、4つ目の放物面鏡によりディテクタ側のアンテナのギャップ部分に集光される。

一方、プローブ光は、可動ステージ上に設置されたコーナーキューブミラーに反射された後、対物レンズによってディテクタ側のアンテナのギャップ部分に集光されている。可動ステージを動かし、プローブ光の光路長を変えることにより、プローブ光がアンテナに到達するタイミングを調整することができる。本研究では、パソコンから可動ステージを制御しており、可動ステージを等間隔のステップで動かしながら、ステージの位置とその時の信号強度（ディテクタ側のアンテナに流れる電流）を記録することにより、テラヘルツ光の時間波形を測定した。

また、測定の S/N 比を向上させるため、まず、ポンプ光を光チョッパー（Model 3501, New Focus 社）に通すことで、ポンプ光およびそれによって生成されるテラヘルツ光に 4 kHz 程度の変調を加えておき、変調されたテラヘルツ光を、二位相ロックインアンプ（Stanford Research Systems, SR830）によってロックイン検出を行った。

また、テラヘルツ光は空気中の水分子によって吸収されるため、テラヘルツ光の発生から検出までの光学系をパージボックスで覆い、測定前から気体窒素または乾燥空気をパージボックス内部に流し込んでおくことで、空気中の水分を追い出し水分子による吸収の影響を取り除いた。

本研究においては、低温、磁場下でのテラヘルツ時間領域分光を行う必要がある実験では、試料を超伝導マグネット（SM4000, Oxford Instruments 社）内に、外部磁場が不要な実験では、試料をマイクロスタット（Optistat, Oxford Instruments 社）内に設置した状態で測定を行った。試料は穴の開いた銅板に、穴を試料で塞ぐようにワニスで貼り付け、この試料の付いた銅板と、同じ大きさの穴が開いた、何もついていない銅板の2枚を、プローブの先端に取り付ける（図 2.4 参照）。超伝導マグネットおよびマイクロスタットの側面には光学測定用の窓があるので、試料を取り付けたプローブを超伝導マグネット等に挿入し、窓の位置に試料が来るようにした。なお、窓は、サンプル層と真空断熱層を隔てる内窓はダイヤモンド窓、真空断熱層とマグネット外部を隔てる外窓は Tsurupica 窓を使用した。プローブを上下することにより、テラヘルツ光が試料が取り付けられている銅板の穴を通る場合と、何も取り付けられていない銅板の穴を通る場合の2通りの測定が可能と

なっている。この2通りの測定結果から試料の複素屈折率を求める方法は次節で述べる。

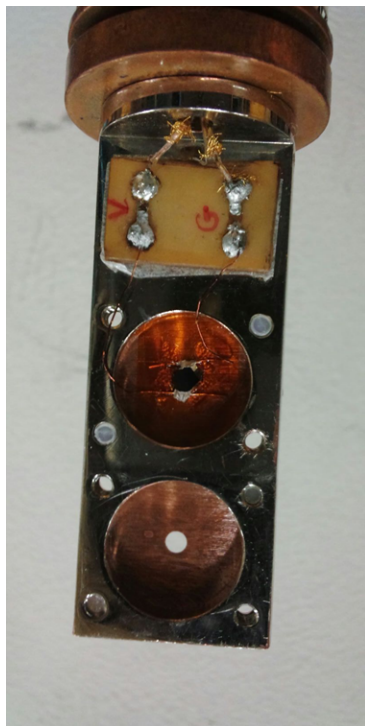


図 2.4 プローブの先端に取り付けられた試料。上が試料、下がリファレンス用の穴である。試料の上下に銀ペーストにより電極を形成し、試料に電場を印加できるようにしてある。

超伝導マグネットは、スプリット型の超伝導コイルを内蔵しており、テラヘルツ光の光軸方向に対し、平行（ファラデー配置）または垂直（フォークト配置）に 7 T までの磁場を印加することができる。液体ヘリウムにより、マグネット内の試料を 4 K まで冷却することが可能なので、測定は、4 K, 7 T までの範囲で行うことができる。

### 2.3 解析方法—複素誘電率解析

この節では、テラヘルツ時間領域分光法を用いて、試料の複素屈折率を決定する方法について述べる。テラヘルツ光を真空中に置かれた試料に照射すると、試料の界面における反射と、試料中の伝播により、テラヘルツ光の振幅と位相が変化する。振幅と位相の変化は、試料の（テラヘルツ領域における）複素屈折率によって決定されるので、試料を透過する前と、透過した後のテラヘルツ光の時間波形から、振幅と位相の変化を知ることによって、試料の複素屈折率を求めることができる。

以下、試料の複素屈折率とテラヘルツ光の振幅と位相の変化の関係を導く。周波数  $\omega$  の光に対する試料の複素屈折率を  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$  ( $n, \kappa$  はそれぞれ屈折率の実



部と虚部)、試料の厚みを  $d$  とする。入射テラヘルツ光の電場の時間波形を  $E_{in}(t)$  とし、そのフーリエ変換を  $E_{in}(\omega)$  とする。テラヘルツ光が空気中から試料に入るとき、試料内部から空気中に出ていくときの振幅透過率  $t_{as}, t_{sa}$  は (図 2.5 参照)、それぞれ  $t_{as} = 2/\{1 + \tilde{n}(\omega)\}, t_{sa} = 2\tilde{n}(\omega)/\{1 + \tilde{n}(\omega)\}$  で与えられる。また、試料を距離  $d$  だけ伝播することで生じる減衰および位相遅れは、 $\exp\{i\tilde{n}(\omega)d\omega/c\}$  である ( $c$  は光速)。したがって、試料を透過したテラヘルツ光  $E_{sam}$  は、

$$E_{sam}(\omega) = t_{as}t_{sa} \exp\{i\tilde{n}(\omega)d\omega/c\}E_{in}(\omega) = \frac{4\tilde{n}(\omega)}{\{1 + \tilde{n}(\omega)\}^2} \exp\{i\tilde{n}(\omega)d\omega/c\}E_{in}(\omega) \quad (2.1)$$

と表せる。一方、試料がない場合のテラヘルツ光  $E_{ref}$  は、2.1 式に  $\tilde{n}(\omega) = 1$  を代入して、

$$E_{ref}(\omega) = \exp\{id\omega/c\}E_{in}(\omega) \quad (2.2)$$

2.1、2.2 式から  $E_{in}(\omega)$  を消去し、

$$\frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}(\omega)}{\{1 + \tilde{n}(\omega)\}^2} \exp\left[\frac{id\omega\{\tilde{n}(\omega) - 1\}}{c}\right] \quad (2.3)$$

を得る。ここで、2.3 式の左辺は、テラヘルツ時間領域分光法により、試料がある場合とない場合の透過テラヘルツ光の時間波形  $E_{sam}(t)$  と  $E_{ref}(t)$  を測定し、フーリエ変換を行うことにより、振幅のみならず位相も含めて (すなわち  $E_{sam}(\omega)/E_{ref}(\omega)$  を複素数として) 得ることができるため、Kramers-Kronig 変換を用いることなく 2.3 式から直接複素屈折率スペクトル  $\tilde{n}(\omega)$  を決定することができる。

以上の計算では、入射光のうち、試料の表面および裏面で反射することなく通過する成分のみを考えているが、実際には、試料の裏面および表面で複数回反射され、試料内部を複数回往復した後、試料を抜けてディテクタに到達するような成分も存在する。しかしながら、そのような光は試料を複数回往復しているために、試料の表面および裏面で反射することなくダイレクトに通過する光に比べ、時間的な遅れを伴ってディテクタに到達することになる。したがって、テラヘルツ光の時間波形を測定できるテラヘルツ時間領域分光法では、試料の厚さ  $d$  と屈折率の実部  $n$  の積が十分に大きければ、試料をダイレクトに透過してくる成分のみを含むような時間領域でフーリエ変換を行うことにより、試料の裏面反射による影響を排除し、先ほどの計算結果をそのまま適用することができる。

2.3 式は  $\tilde{n}(\omega)$  に関して解析的に解くことができないため、 $\tilde{n}(\omega)$  の決定には、ニュートン法による数値解析的な手法を用いた。解析は、十分なダイナミックレンジが得られている周波数領域で行った。ニュートン法を行うために必要な解の初期値については、まず、 $E_{sam}(t)$  と  $E_{ref}(t)$  の波形の立ち上がりの時刻の差  $\Delta t$  と試料の厚み  $d$  から試料の屈折率の実部の推定値  $n_0 = c\Delta t/d + 1$  を得る。次に、パワースペクトルが周波数についてあまり変化していない領域の周波数  $\omega_0$  を 1 つ選び、 $n_0$  (虚部については 0 または解析結果を

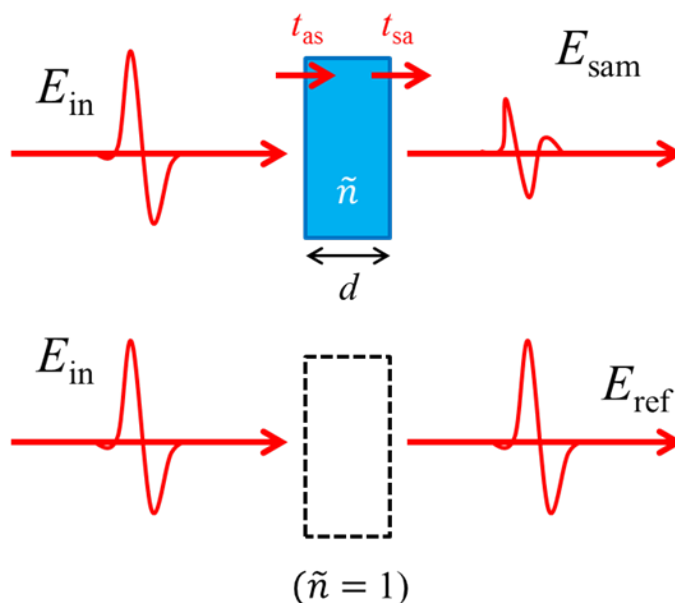


図 2.5 試料の透過光（上）と参照光（下）。

見て調整した) を初期値に用いてニュートン法により  $\tilde{n}(\omega_0)$  を求める。次に、得られた  $\tilde{n}(\omega_0)$  を新しい初期値として、求めた周波数の前後の周波数における  $\tilde{n}$  を求める。以下同様に、初期値を逐次更新しながら解析範囲内の全ての周波数について  $\tilde{n}(\omega)$  を求めた。

図 2.6 に  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  における誘電率解析の例を示す。試料を透過した光は、強度が小さくなり、時間的に遅れているのがわかる。解析結果は、屈折率の実部が分散型、虚部がピーク型のスペクトルを示しており、解析が正しく行われていることを示唆している。

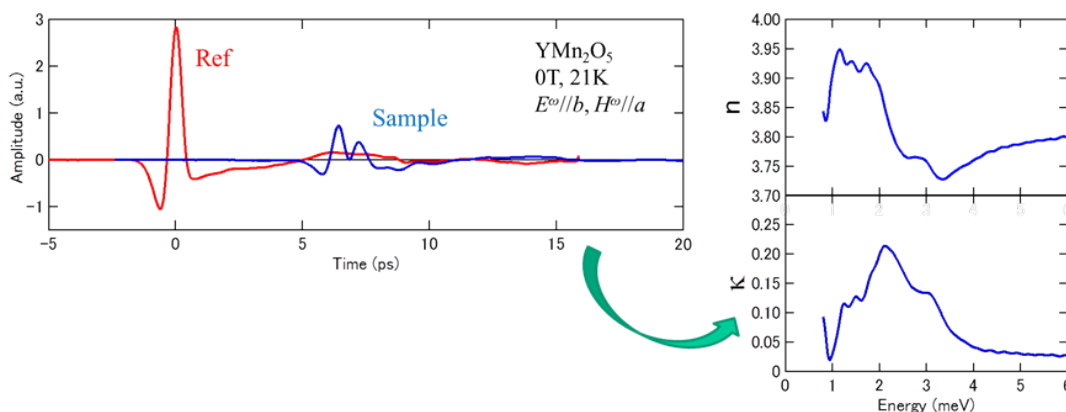


図 2.6 誘電率解析の例。左図は試料がないときの透過光 (Ref) および試料があるときの透過光 (Sample) の時間波形。右図は解析によって得られた試料の複素屈折率スペクトル (上が実部、下が虚部)。

## 2.4 偏光測定による誘電率テンソルの解析方法

本研究では、偏光回転を伴う光学現象を扱うため、それらの現象の理解のためには、誘電率テンソルの各成分を求める必要がある。本節では、ワイヤーグリッドを用いた偏光測定により試料のジョーンズ行列を測定し、誘電率テンソルを求める方法について述べる。

光の進行方向と物質の光学軸が一致しているような場合を考える。光の進行方向を  $z$  軸方向にとると、 $z$  に関わるテンソル成分は光学応答に寄与しないため、考えるべきテンソル要素は、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

となる。

次に、ジョーンズベクトルとジョーンズ行列について説明する。ジョーンズベクトルは、光の偏光状態を表す複素ベクトルのことで、光の電場ベクトルの  $x$  成分、 $y$  成分  $E_x, E_y$  がそれぞれ

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp\{i(kz - \omega t + \phi_x)\} \\ E_{y0} \exp\{i(kz - \omega t + \phi_y)\} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

と表わされるとき ( $k$  は光の波数、 $\omega$  は光の角振動数)、この光に対応するジョーンズベクトル  $\mathbf{J}$  は、

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp(i\phi_x) \\ E_{y0} \exp(i\phi_y) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

と表わされる。

ジョーンズ行列はあるジョーンズベクトルを別のジョーンズベクトルに変換する、二行二列の行列であり、これは光の偏光状態を変化させる光学素子に対応している。今、ある光学素子のジョーンズ行列  $M$  が、

$$M = \begin{bmatrix} m_{xx} & m_{xy} \\ m_{yx} & m_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

で与えられるとき、 $x$  偏光、 $y$  偏光を表すジョーンズベクトル  $\mathbf{J}_{ix} = [E_{ix}, 0]$ ,  $\mathbf{J}_{iy} = [0, E_{iy}]$  を入射させたときの透過光のジョーンズベクトル  $\mathbf{J}_{tx}, \mathbf{J}_{ty}$  はそれぞれ、

$$\mathbf{J}_{tx} = M\mathbf{J}_{ix} = \begin{bmatrix} m_{xx}E_{ix} \\ m_{yx}E_{ix} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{J}_{ty} = M\mathbf{J}_{iy} = \begin{bmatrix} m_{xy}E_{iy} \\ m_{yy}E_{iy} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

となる。

ここで、2.4式で表される誘電率テンソルを持つ、厚さ  $d$  の試料のジョーンズ行列  $M_s$  を考えると、

$$M_s = \begin{bmatrix} m_{sxx} & m_{sxy} \\ m_{syx} & m_{syy} \end{bmatrix} \\ = \frac{1}{2\Delta\epsilon'} \begin{bmatrix} (\Delta\epsilon' + \Delta\epsilon)T(n_+) + (\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon)T(n_-) & \epsilon_{xy}\{T(n_+) - T(n_-)\} \\ \epsilon_{yx}\{T(n_+) - T(n_-)\} & (\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon)T(n_+) + (\Delta\epsilon' + \Delta\epsilon)T(n_-) \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

となることが導かれる。ここで、

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} \quad (2.11)$$

$$\Delta\epsilon' = \sqrt{\Delta\epsilon^2 + \epsilon_{xy}\epsilon_{yx}} \quad (2.12)$$

$$n_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \pm \Delta\epsilon' \quad (2.13)$$

$$T(n) = \frac{4n}{(n+1)^2} \exp(inkd) \quad (2.14)$$

と定義した。ここで、 $\Delta\epsilon$  は試料の異方性の大きさを表す量である。また、 $\Delta\epsilon'$  は異方性と誘電率テンソルの非対角項の両方の寄与を表していると考えられ、特に誘電率の非対角項が異方性に比べ十分小さい場合、 $\Delta\epsilon' \approx \Delta\epsilon$  となる。試料のジョーンズ行列を測定することにより、2.10式から誘電率テンソルの各成分を解析的に求めることができる。

以下、具体的に誘電率テンソルを求める手順について述べる。まず、試料のジョーンズ行列  $M_s$  を求める。入射光として、 $\mathbf{J}_{ix} = [E_{ix}, 0]$ ,  $\mathbf{J}_{iy} = [0, E_{iy}]$  ( $x$  偏光と  $y$  偏光) を試料に照射したときの透過光のジョーンズベクトル  $\mathbf{J}_{sx} = [J_{sxx}, J_{sxy}]$ ,  $\mathbf{J}_{sy} = [J_{syx}, J_{syy}]$  は、

$$\mathbf{J}_{sx} = M_s \mathbf{J}_{ix} = \begin{bmatrix} m_{sxx} E_{ix} \\ m_{syx} E_{ix} \end{bmatrix} \\ \mathbf{J}_{sy} = M_s \mathbf{J}_{iy} = \begin{bmatrix} m_{sxy} E_{iy} \\ m_{syy} E_{iy} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

となる。 $x$  偏光と  $y$  偏光はワイヤーグリッドを用いて生成することができる。また、ワイヤーグリッドにより透過テラヘルツ光の  $x$  成分、 $y$  成分のみを測定することが可能であるため、 $J_{sxx}$ ,  $J_{syx}$ ,  $J_{sxy}$ ,  $J_{syy}$  の4つを測定できる。

一方、試料がない (すなわち真空を距離  $d$  だけ伝播した) ときのジョーンズ行列  $M_r$  は、

$$M_r = \begin{bmatrix} \exp(ikd) & 0 \\ 0 & \exp(ikd) \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

となることが知られているため、試料がない場合に、入射光として、 $\mathbf{J}_{ix} = [E_{ix}, 0]$ ,  $\mathbf{J}_{iy} = [0, E_{iy}]$  ( $x$  偏光と  $y$  偏光) を入れたときの透過光のジョーンズベ

クトル  $\mathbf{J}_{rx} = [J_{rxx}, J_{rxy}]$ ,  $\mathbf{J}_{ry} = [J_{ryx}, J_{ryy}]$  は、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{rx} &= \exp(ikd)\mathbf{J}_{ix} = \begin{bmatrix} \exp(ikd)E_{ix} \\ 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{J}_{ry} &= \exp(ikd)\mathbf{J}_{iy} = \begin{bmatrix} 0 \\ \exp(ikd)E_{iy} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。2.15, 2.17 式より  $E_{ix}, E_{iy}$  を消去し、

$$\begin{bmatrix} m_{xx} & m_{xy} \\ m_{yx} & m_{yy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{J_{sxx}}{J_{rxx}} \exp(-ikd) & \frac{J_{sxy}}{J_{ryy}} \exp(-ikd) \\ \frac{J_{syx}}{J_{rxx}} \exp(-ikd) & \frac{J_{syy}}{J_{ryy}} \exp(-ikd) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

を得る。2.18 式より、測定データから直接、試料のジョーンズ行列を求めることができる。

次に、得られたジョーンズ行列から試料の誘電率テンソルの各成分を数値解析的手法により求める。基本的には前節と同様、パワースペクトルに構造がない周波数  $\omega_0$  を一つ選び、ニュートン法により 2.10 式を解くことでその周波数での誘電率テンソルの各成分を求める。以下、得られた誘電率テンソルを新しい解の初期値として逐次更新しながら、その前後の周波数における誘電率を求める作業を繰り返し、求める領域での誘電率スペクトルを得る。解の初期値については次に述べる方法により決定した。

まず、偏光回転角が十分小さいと仮定し、入射光が  $x$  偏光のときの、試料があるときとないときの透過光の  $x$  成分  $J_{sxx}, J_{rxx}$ 、 $y$  偏光のときの透過光の  $y$  成分  $J_{syy}, J_{ryy}$  から、前節で述べた方法により  $x$  方向、 $y$  方向の複素屈折率  $\tilde{n}_x(\omega), \tilde{n}_y(\omega)$  を求める。誘電率テンソルが対角行列として表される場合、ある方向の複素屈折率  $\tilde{n}$  と、対応する複素誘電率テンソルの対角成分  $\tilde{\epsilon}$  の間には、 $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$  という関係が成り立つ。誘電率テンソルの非対角項が 0 でない場合でも、非対角項が十分小さい場合には、 $\tilde{\epsilon}_{xx} \approx \tilde{n}_x^2, \tilde{\epsilon}_{yy} \approx \tilde{n}_y^2$  が成り立つと考えられるので、ある周波数での  $\tilde{\epsilon}_{xx}, \tilde{\epsilon}_{yy}$  の初期値として、同じ周波数における  $\tilde{n}_x^2, \tilde{n}_y^2$  を採用した。非対角成分  $\tilde{\epsilon}_{xy}, \tilde{\epsilon}_{yx}$  については、解析を始める周波数では 0 とし、それ以降は得られた値を逐次新しい初期値として更新した。

## 2.5 試料の準備

本論文の第 3 章で光学測定等に用いた  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の単結晶試料は、理化学研究所の金子良夫博士にフラックス法により作成していただいた。試料は ab 面で、直径 2.3 mm、厚さ 0.8 mm である。この試料を穴の開いた銅板の上にワニスで固定し、銅板ごとプローブに取り付けた。また、この試料の b 面に銀ペーストにより電極を作成し、分極の向きに電場を印加できるようにした。

本論文の第 4 章、第 5 章で光学測定等に用いた  $\text{CuO}$  の単結晶試料は、理化学研究所の金子良夫博士にレーザーフローティングゾーン法により作成していただいた。ラウエパ

ターンから結晶の面方位を決定し、 $(10\bar{1})$  面を切り出した。試料の大きさは、 $[10\bar{1}]$  方向が 1.1 mm、 $[101]$  方向が約 3 mm、 $[010]$  方向が 2.4 mm である。なお、電場をなるべく試料に均一に印加するために、試料を  $(010)$  面に平行に切り、サンプルの形状を整えた。この試料を穴の開いた銅板の上にワニスで固定し、銅板ごとプローブに取り付けた。また、この試料の  $(010)$  面に、導電性の基盤を銀ペーストで試料に接着することで電極を作成し、分極の向きに電場を印加できるようにした。

## 第 3 章

# YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> におけるエレクトロマグノンの非相反方向二色性

エレクトロマグノンは磁気構造由来の分極の振動を伴うが、その分極の起源により性質が異なる。例えば、交換歪み機構に由来するモードは、一般に大きな振動子強度を持つが、電気磁気光学現象への寄与が観測された例は非常に少ない。本章ではこの交換歪み機構に由来するモードが電気磁気光学現象を生じるための条件を明らかにすることにより、巨大な電気磁気光学現象の実現のための指針を示すことを目的として、代表的なマルチフェロイックである YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の方向二色性の観測を行った。その結果、交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンが、磁気波数が格子と整合する整合相でのみ、方向二色性を示すことを観測した。また、この結果は、磁気構造によるゾーンの折り返しを考えることで説明できることを示した。

### 3.1 エレクトロマグノンが示す方向二色性

既に述べたように、マルチフェロイック物質に特有の素励起であるエレクトロマグノンは、動的な電気磁気結合を示すために、巨大な方向二色性が報告されている [55–58, 60–62, 65, 66]。ただ、エレクトロマグノンが常に電気磁気光学現象を示すというわけではない。たとえば、代表的なマルチフェロイック物質であるペロブスカイト型 RMnO<sub>3</sub> では、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンと、交換歪み機構由来のエレクトロマグノンの両方が観測されているが、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンのみが方向二色性を示すことが報告されている [56]。交換歪み機構由来のエレクトロマグノンが方向二色性を示さない理由は、次のように考えることができる。方向二色性は、光の電場成分と磁場成分の干渉による効果であるため、あるモードが方向二色性を示すためには、そのモードが光の電場成分と磁場成分の両方と応答する必要がある。エレクトロマグノンは電場活

性であるため、エレクトロマグノンが光の磁場成分によっても励起できる場合には、エレクトロマグノンが方向二色性を示してよいことになる。光の磁場成分によるスピン波の励起を考えると、光吸収の前後で運動量（波数ベクトル）は保存するが、スピン波の波数に比べると光の波数は非常に小さいため、光の磁場成分により励起されるスピン波は、波数ベクトル  $q = 0$  のモードとなる。磁気構造によるブリルアンゾーンの折り返しを考えると、波数が磁気波数  $q_m$  に等しいモードも磁場活性となる。一方、光の電場成分により励起されるマグノン、すなわちエレクトロマグノンについては、モードごとに異なる波数を持つ。具体的には、逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンモードの場合、スピン面が一様に回転するモードであるため、その波数は  $q = q_m$  となる [37]。これは常に磁場活性なモードとなるため、方向二色性を示すと考えられる。一方、交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンモードの場合は、通常隣り合うスピンの逆位相で揺れるモードであり、その波数は  $q = \pi$  となる。したがって、交換歪み機構由来のエレクトロマグノンモードは磁場活性とならず、方向二色性を示さないことになる。 $\text{RMnO}_3$  の場合には交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンモードの波数は  $q = \pi - 2q_m$  となっているが [80]、やはりこれも磁場活性とならないため、方向二色性を示さなかったと考えられる。

交換歪み機構由来のエレクトロマグノンは、一般に逆 DM 相互作用由来のモードなどと比べ振動子強度が大きく、巨大な光学応答が期待できる。しかし、ゾーン端のモードであることから、通常は磁場活性とならず、電気磁気光学現象に寄与しないと考えられる。交換歪み機構由来のエレクトロマグノンによる方向二色性の観測例としては、交換歪み機構由来のエレクトロマグノンと、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンの間のカップリングにより両モードが方向二色性を示すことが報告されているが [58]、モード間のカップリングが生じるための条件など、よくわかっていないことが多い。本章では、 $q = q_m$  のモードが磁場活性になることから、磁気波数  $q_m$  の値を変化させることで、交換歪み機構のエレクトロマグノンが方向二色性を示す可能性を探ることを目的とした。

## 3.2 マルチフェロイック物質 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ の特徴

### 3.2.1 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ の結晶構造

研究の対象としたのは、代表的なマルチフェロイック物質として知られる  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R = \text{Y}$ ) である。この物質の結晶構造を図 3.1 に示した [15]。 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  は空間群  $Pb2_1m$  に属する斜方晶で、単位格子あたり  $\text{Y}^{3+}$  イオンを 4 つ含んでいる。Mn については、O イオンが八面体型に配位した  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  と、ピラミッド型に配位した  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  の、価数の異なる 2 種類の Mn イオンが存在し、これらがそれぞれ  $S = 3/2$  と  $S = 2$  のスピンを持つ。 $\text{Y}^{3+}$  は非磁性であるため、この物質の磁性の担い手は、 $\text{Mn}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{3+}$  の 2 種類の



Mn イオンとなっている。 $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  の八面体構造は、互いに一辺を共有しながら  $c$  軸方向に一直線状に並んでおり、 $\text{Mn}^{4+}$  による  $c$  軸方向の一次元鎖を形成している。この一次元鎖は単位格子あたり 2 本含まれている。この一次元鎖同士を連結するように  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  のピラミッド構造が存在している。図 3.1 に示したように、この系では、Mn スピン間に、 $J_1 \sim J_5$  の 5 種類の交換相互作用が働いており、これらが磁気的なフラストレーションを生じているため、後に述べるように、低温で複雑な磁気相転移が起こり、長周期の非共線的な磁気秩序相が出現する。

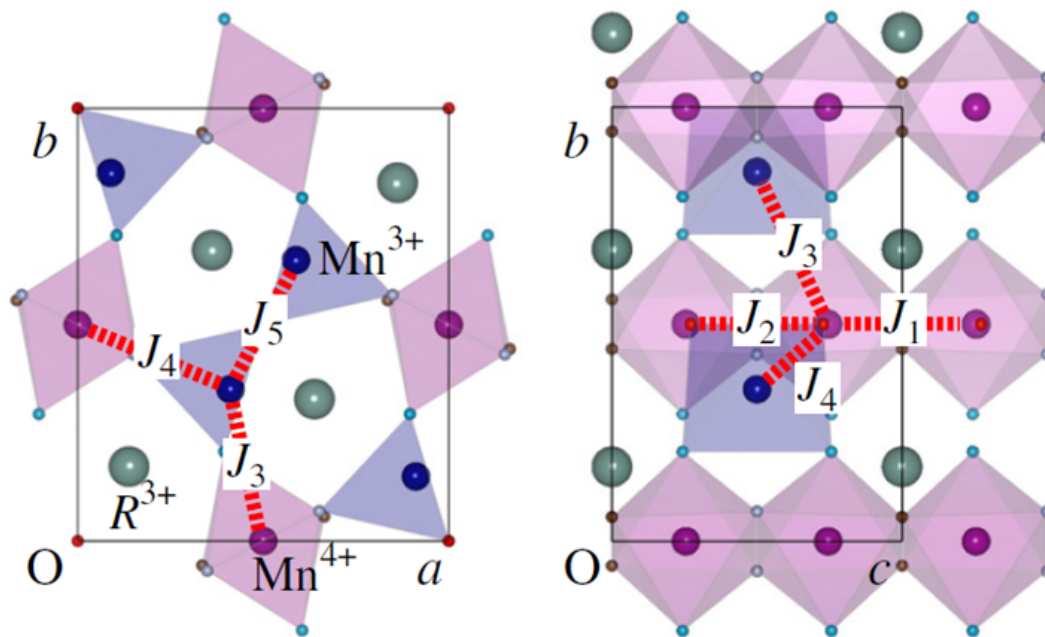


図 3.1  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  の結晶構造 [15]。赤色が  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  からなる八面体型構造、青色が  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  からなるピラミッド型構造である。図に示したように、Mn スピン間に 5 種類の交換相互作用が働いており、この複数の交換相互作用のフラストレーションが、後述する非共線的な磁気構造を生む。

### 3.2.2 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ の磁気構造と電気分極の起源

次に、この物質の磁気構造について述べる。図 3.2(a)(b) に、非弾性中性子散乱により得られた  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の磁気波数の  $a$  軸成分  $q_x$ 、 $c$  軸成分  $q_z$  の温度変化を示す [15]。この物質は、 $T_N = 45$  K 以下で磁気秩序が生じる。その後、 $q_x$  と  $q_z$  の値は温度低下により連続的に変化するが、 $T_{\text{CM}} = 40$  K において、 $q_x = 1/2, q_z = 1/4$  に磁気波数が固定される。磁気波数の  $b$  軸成分は常に 0 であるので、この磁気相は磁気波数が格子と整合しており、以後整合相と呼ぶことにする。磁気波数は、 $T_{\text{ICM}} = 19$  K において突然その値を変化させ、 $q_x = 0.48, q_z = 0.288$  というという格子と非整合な値で固定される。この磁気相

を以後非整合相と呼ぶことにする。他方、図 3.2(c) に、この物質の  $b$  軸方向の分極の温度依存性を示す。整合相への転移に伴い、 $b$  軸方向に分極が生じ、その後、非整合相への転移により、分極の向きが反転するという特徴的な変化を示している [15]。このように、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の磁気波数と電気分極の間には密接な関係があり、この物質が磁気秩序由来の強誘電性を持つことを強く示唆している。

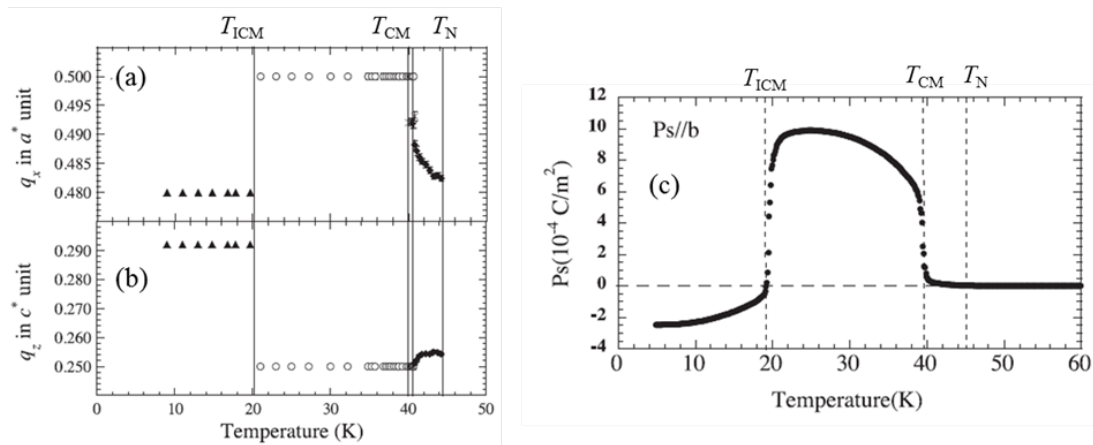


図 3.2 (a),(b) $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の磁気波数と、(c) 電気分極 [15]。磁気構造と電気分極の密接な関係は、磁気秩序由来の強誘電性の存在を強く示唆する。

その後、非弾性中性子散乱によって、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の整合相、非整合相の詳細な磁気構造が明らかとなり [81]、両相での分極が交換歪み機構、逆 DM 相互作用機構によって説明できることが報告された [82]。まず、整合相 (19 K ~ 40 K) における磁気構造について説明する。整合相における磁気波数は  $q_{CM} = (1/2, 0, 1/4)$  であるため、磁気構造は、 $a$  軸方向は単位格子の 2 倍周期、 $c$  軸方向は単位格子の 4 倍周期となる。整合相においては、 $c$  軸方向に伸びた  $\text{Mn}^{4+}$  の一次元鎖が、図 3.3 のような 4 倍周期のサイクロイド構造をとっている。 $\text{Mn}^{4+}$  の一次元鎖は単位格子あたり 2 本存在するが、それらのサイクロイド面は、 $bc$  面から同じ角度だけ互いに逆方向に傾いている (図 3.4 参照)。第 1 章で述べたように、サイクロイド構造は、逆 DM 相互作用機構により、サイクロイド面に平行かつらせんの巻く方向に垂直な方向に分極を誘起する。このような 2 本の傾いたサイクロイド構造では、図 3.3 のように、 $a$  軸に平行な分極の成分は打ち消しあうため、巨視的な分極は  $b$  軸方向に生じる。これが整合相における分極の起源の 1 つとなっている。

一方、 $ab$  面内の磁気構造については、図 3.5 のように、すべてのスピンの向きが  $a$  軸方向を向いているような構造となっている。 $a$  軸方向に伸びる  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  の zig-zag なチェーン (図 2-18 緑点線) に注目すると、チェーン内でスピンの向きが反強磁性的に並んでいることがわかる。他方、単位格子中央に  $b$  軸方向に伸びる  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  という zig-zag なチェーンに注目すると、スピンの向きは up-up-down 型と

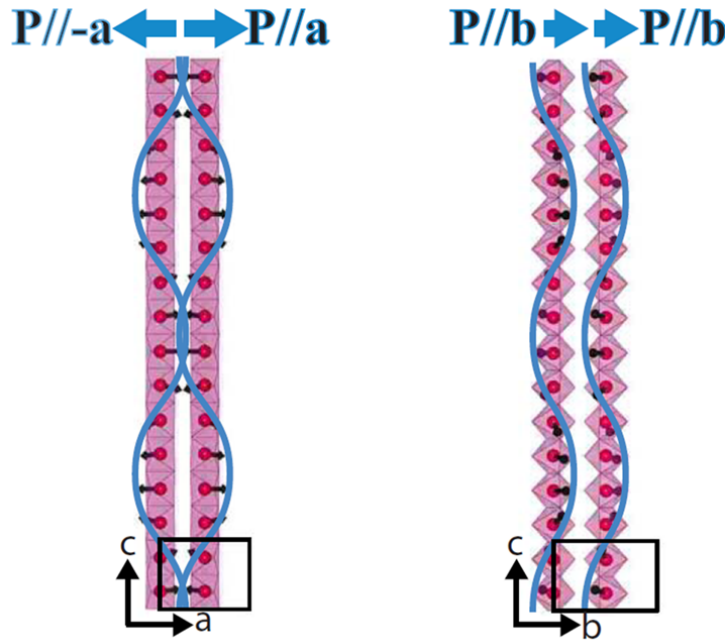


図 3.3  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の整合相におけるサイクロイド構造 [81]。黒い長方形が単位格子。サイクロイドの周期は格子の 4 倍である。

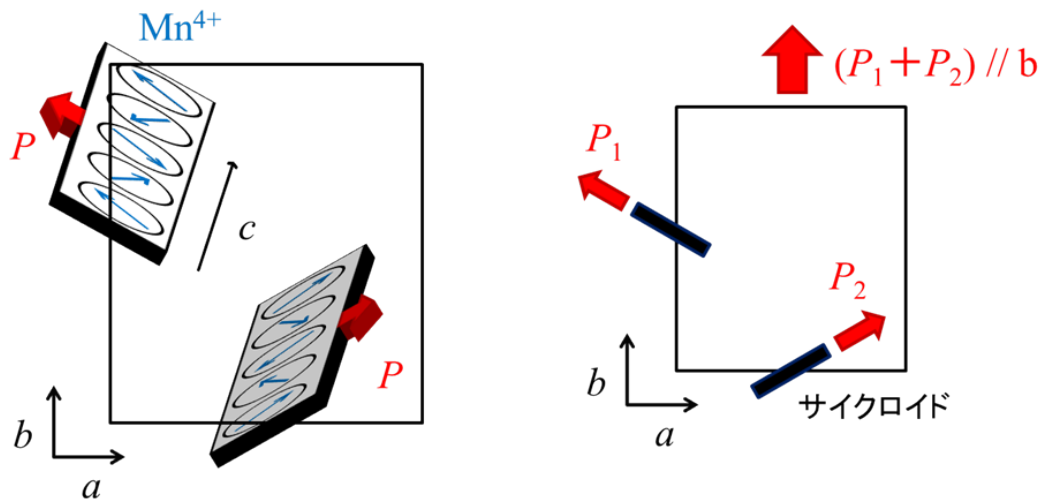


図 3.4 2 本のサイクロイド構造の位置関係と分極の方向。2 本のサイクロイドが誘起する逆 DM 相互作用由来の分極は、 $a$  軸成分は打ち消し合い、 $b$  軸成分のみ残る。

なっている。このチェーンは、結晶構造のみに注目した場合、2つの  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの中点に空間反転対称中心を持っているが、これらの Mn イオンのスピンの向きに注目すると、上側の  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$  のペアはスピンの向きが反平行的で、下側の  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  のペアはスピンの向きが平行的となっており、磁気構造によって反転対称性が破れているた

め、交換歪み機構による電気分極が生じている [7]。したがって、整合相においては、逆 DM 相互作用と交換歪みに由来する 2 種類の分極が、どちらも  $b$  軸方向に生じていることになる。

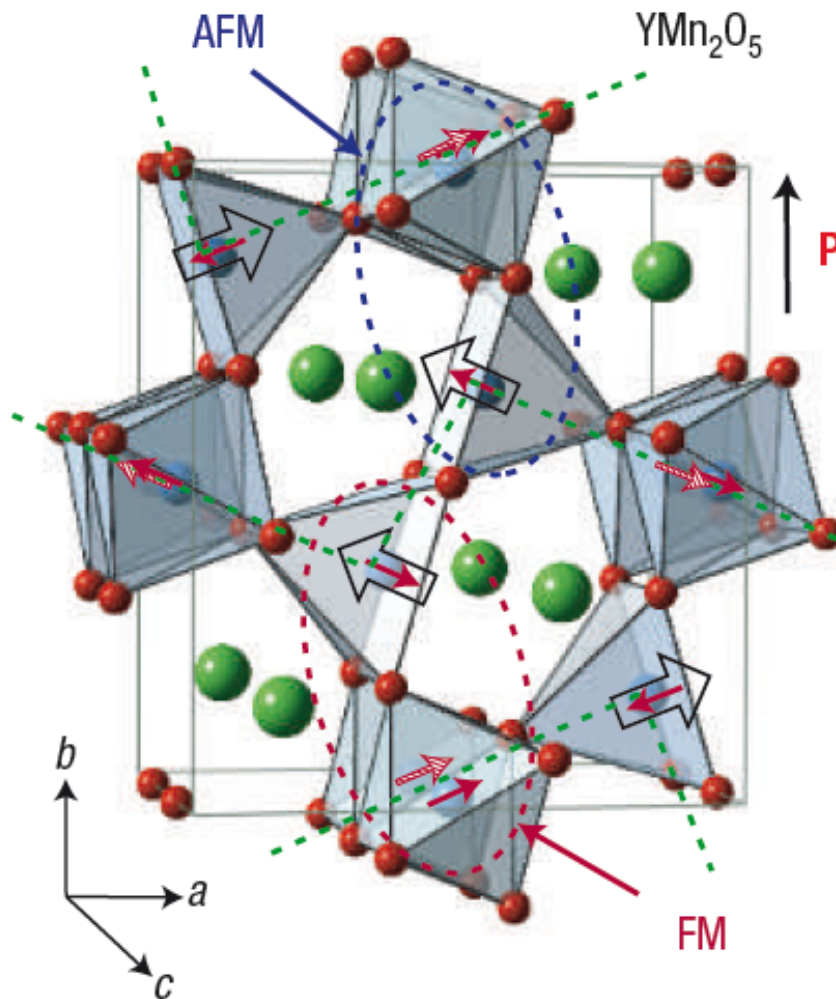


図 3.5  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の整合相での磁気構造 [7]。Mn イオン付近の小さい矢印はスピンの向き、大きな白抜き矢印は  $\text{Mn}^{3+}$  の変位を表す。中央に up-up-down 型のチェーンが存在しており、交換歪み機構により、 $b$  軸方向に分極が生じている。

一方、19 K 以下の非整合相における磁気構造は、非整合相における磁気波数  $q_{\text{ICM}}$  が  $(0.48, 0, 0.288)$  という格子と非整合な値をとるため、 $a$  軸と  $c$  軸方向については、長周期の磁気構造を形成している。その構造は複雑であり、次に述べるような特徴を有している。まず、 $c$  軸方向に伸びた  $\text{Mn}^{4+}$  スピンの一次元鎖については、非整合相においても、(らせんの周期は異なるが) おおむね整合相と同様のサイクロイド構造を形成している [81]。このサイクロイド構造は、整合相におけるそれと同様に、 $b$  軸方向に巨視的な分

極を生じる。また、 $ab$  面内の構造については、整合相で見られた  $a$  軸方向にスピンの向く共線的な構造は崩れ、 $a$  軸に沿ってスピンの反強磁性的に並んでいた zig-zag チェーンは、 $ab$  サイクロイドのような構造に変化する。 $b$  軸方向に沿ってスピンの up-up-down 構造を形成していたチェーンにおいては、隣り合うスピン間の角度がほぼ  $90^\circ$  に変化している。交換歪み由来の分極は、隣り合うスピンの内積に比例するため、非整合相においては、交換歪み由来の分極は生じないと考えられる。したがって、非整合相においては、分極の起源は逆 DM 相互作用のみとなる。

この2つの分極起源から、図 3.2(c) のような分極の温度変化を説明することができる。Fukunaga らによる  $D$ - $E$  ループの測定から、整合相がフェリ誘電性的、非整合相が強誘電性的であることがわかっており [82]、各磁気相における、逆 DM 相互作用および交換歪みによる分極への寄与は図 3.6 のようになると考えられる [82]。すなわち、整合相においては交換歪み由来の分極と逆 DM 相互作用由来の分極が共存しており、これらが互いに逆方向を向いている。分極の大きさは、交換歪み由来の分極のほうが大きい。非整合相に転移すると、交換歪み由来の分極が消失し、逆 DM 相互作用由来の分極のみが残るが、逆 DM 相互作用由来の分極は整合相における交換歪み由来の分極と逆方向を向いているため、非整合相への転移に伴い分極の反転が起こるといえるわけである。

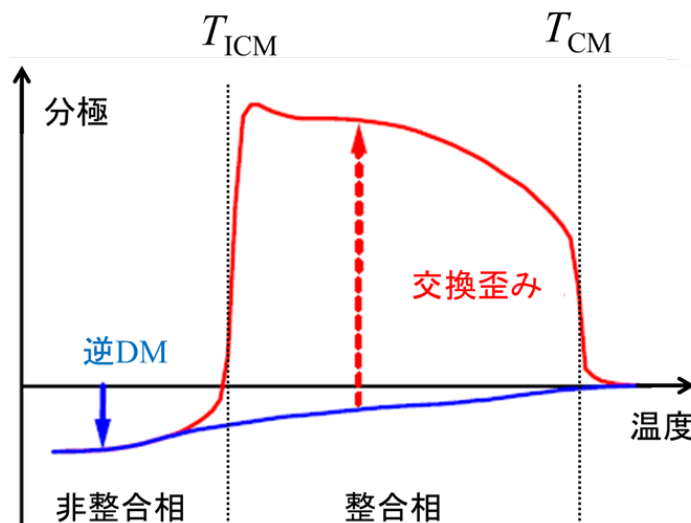


図 3.6  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の各相での分極の起源 [82]

これまでに述べた  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の磁性、誘電性についてまとめると、図 3.7 のようになる。本研究においては、磁気秩序由来の強誘電性を生じている非整合相および整合相について、方向二色性の測定を行った。



	$T_{\text{ICM}} = 19 \text{ K}$		$T_{\text{CM}} = 40 \text{ K}$	
誘電性	$P // b$ 逆DM相互作用	$P // b$ 逆DM&交換歪み	常誘電性	
磁性	非整合相 $q_m = (0.48, 0, 0.288)$	整合相 $q_m = (1/2, 0, 1/4)$	非整合相2	常磁性
			$T_N = 45 \text{ K}$	

図 3.7  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の磁性と誘電性 [83]

### 3.2.3 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ のエレクトロマグノン

次に、この物質におけるエレクトロマグノンの先行研究を紹介する。Sushkov らは、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  において、遠赤外領域での透過測定を行うことにより、整合相および非整合相において、テラヘルツ領域に吸収ピークが存在することを見出した [40]。図 3.8 に観測されたエレクトロマグノンのスペクトルを示す。さまざまな偏光配置での測定により、この吸収ピークは光の磁場成分の方向にはよらず、光の電場成分が  $b$  軸（すなわち分極の方向）に平行なときのみ観測される、電場活性なモードであることがわかった。また、非弾性中性子散乱の結果 [84] および微視的なモデル計算 [85] から、これらのピークの起源が交換歪み由来のエレクトロマグノンであると結論された。なお、交換歪み由来の分極は非整合相においては 0 となるが、基底状態における分極が 0 となる磁気相でも、励起による磁気構造のゆらぎが有限の分極を誘起する場合、エレクトロマグノンが存在してもよいと考えられる。非整合相における 3 つのピークについては、具体的なモードのアサインが行われている [84]。先ほど述べたように、非整合相における  $ab$  面内の構造は  $ab$  サイクロイドである ( $c$  軸方向に伸びたサイクロイド構造については、今は考えない)。そこで、まず、サイクロイド構造におけるスピン波の固有モードについて説明する。

サイクロイド構造におけるスピンの集団励起については、Katsura らによって理論的に調べられている [37]。サイクロイド構造の固有モードは 3 つ存在し、たとえば、スピンの  $a$  軸方向に連なる  $ab$  サイクロイドの場合、 $c$  軸（サイクロイド面に垂直な軸）に沿ってスピンの回転する位相モード (phason mode)、 $a$  軸（スピンの連なっている方向に平行な軸）に沿ってスピンの回転するモード、 $b$  軸（サイクロイド面内かつスピンの連なる方向と直交する軸）に沿ってスピンの回転するモードの 3 つが存在する。サイクロイド構造では、逆 DM 相互作用由来の電気分極が生じており、この場合、分極は  $b$  軸方向に生じている。3 つの固有モードのうち、逆 DM 相互作用由来の電気分極のゆらぎを伴うのは、 $a$  軸

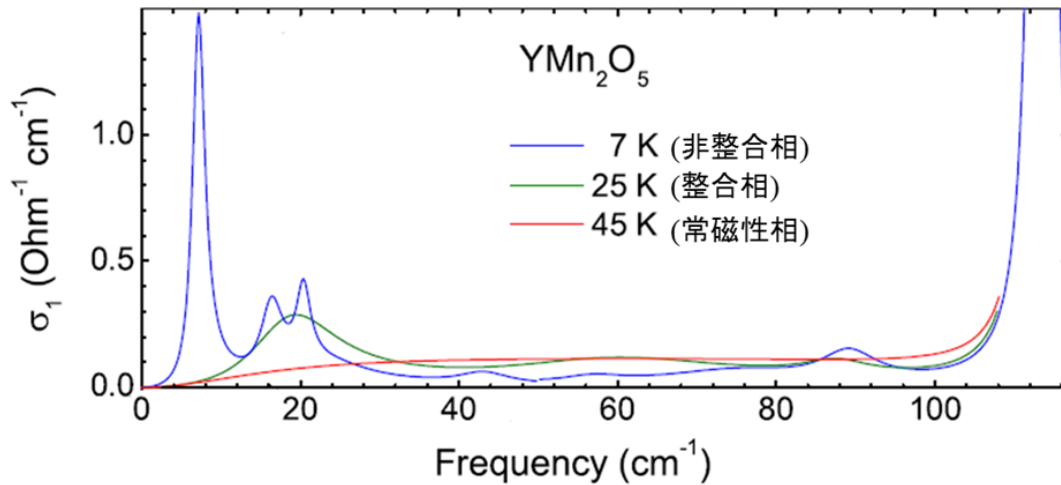


図 3.8  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  のテラヘルツ領域における光学伝導度スペクトル [40]。非整合相および整合相の  $20 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域において、エレクトロマグノンによる吸収が観測された。 $110 \text{ cm}^{-1}$  付近の強い吸収はフォノンによるもの。

(スピンの連なっている方向に平行な軸) に沿ってスピンの回転するモードである。サイクロイド面が一体となって  $a$  軸方向に回転するため、逆 DM 相互作用由来の電気分極もまた、サイクロイド面と一体となって回転振動する。このとき、分極の変化  $\Delta P$  は  $c$  軸に平行となる。したがって、このモードは  $c$  軸方向の振動電場によって励起されるモード、すなわちエレクトロマグノンである。この、サイクロイド面に垂直な振動電場で励起できるモードを、ここでは、逆 DM モードと呼ぶことにする。

$\text{YMn}_2\text{O}_5$  においても、非整合相における  $ab$  サイクロイド構造に由来して、先ほど述べた 3 つのモードが存在する。しかし、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  では、単位格子内に 2 つの  $ab$  サイクロイド構造が存在するため、この 2 つのサイクロイドが同位相で振動するモードと逆位相で振動するモードの 2 種類が 3 つのモードそれぞれに存在する。したがって、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  における固有モードは 6 つとなる [84]。ここで、2 つのサイクロイドが同位相で振動するモードを音響的モード、逆位相で振動するモードを光学的モードと呼ぶことにする。

Kim らは、交換相互作用と磁気異方性を取り入れたスピンハミルトニアンを用いたモデル計算により、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  における 6 つの固有モードのエネルギーを計算した [84]。ここで、相互作用定数は非弾性中性子散乱の結果から求めたものを用いた。その結果、光学的な位相モード (スピンのサイクロイド面に垂直な方向を軸として回転するモード、図 3.9 参照) のエネルギーが  $1 \text{ meV}$  程度となり、非整合相において  $7.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.9 \text{ meV}$ ) にピークを持つモード (図 3.8 参照) に近いエネルギーを持つ。また、光学的位相モードによるスピンの変化は、隣り合う  $ab$  サイクロイドごとに逆位相となっているため、 $b$  軸方向に伸びた up-up-down 構造の zig-zag チェーンに注目すると、隣り合うスピン間の相対的

な角度が変化することになるため、交換歪みによる  $b$  軸方向の分極の値もスピンとともに振動することになる。すなわち、このモードは  $b$  軸方向の振動電場で励起できるエレクトロマグノンであり、遠赤外での透過測定において観測された  $7.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.9 \text{ meV}$ ) にピークを持つモードの起源であると同定された。このモードは整合相においては消失しているが、これは  $b$  軸方向に伸びた up-up-down 構造の zig-zag チェーンが共線的な構造をとるためであると考えられる [85]。共線的な構造では、スピンのゆらぎが交換歪みに由来する分極の変化を誘起しないことはすでに述べたとおりである。

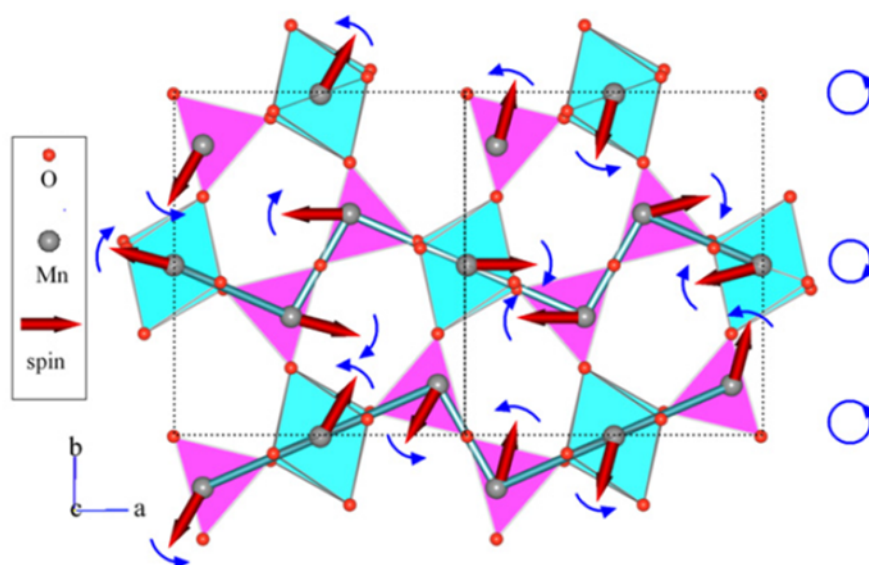


図 3.9  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の光学的な位相モード [86]。  $a$  軸方向に延びるサイクロイド構造に注目すると、同じサイクロイドを構成するスピンはすべて同じ方向に回転し、隣り合う別のサイクロイドを構成するスピンはそれとは逆方向に回転する。

一方、スピンの  $a$  軸、  $b$  軸を基準に回転するモードの光学的なモードについては、そのエネルギーは  $2.5 \text{ meV}$  程度となる。また、スピンは基本的には  $ab$  サイクロイド構造であるが、  $c$  軸成分も持っているため、  $a$  軸、  $b$  軸を基準に回転する光学的なモードによって交換歪み由来の分極のゆらぎを励起できる、すなわち電場活性であると考えられ、光学測定で観測された  $16 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.0 \text{ meV}$ ) と  $21 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 \text{ meV}$ ) のピークの起源であると考えられている。

なお、  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の分極の起源としては、交換歪みのほかに逆 DM 相互作用も存在するため、逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノンの存在も予想されるが、今のところ報告例はない。



### 3.3 YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> における方向二色性の観測結果

YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は  $b$  軸方向に電気分極  $P$  を生じているため、 $a$  軸方向に外部磁場  $H_{DC}$  を印加し、磁化  $M$  を誘起することで、 $c$  軸に平行に進む光に対して、 $P \times M$  タイプ方向二色性が許容となる。なお、光の波数ベクトル  $k^\omega$  と外部磁場  $H_{DC}$  が直交しているため、Faraday 効果は生じない。 $a$  軸方向に外部磁場  $H_{DC} = 7$  T を印加した時の各磁気相における、消衰係数  $\kappa$  のスペクトルを図 3.10 に示す。光の電場成分  $E^\omega // b$  の配置 (上段) では、非整合相 (16 K) では 1.1 meV、2.0 meV、2.5 meV に吸収ピークが、整合相 (21 K) では、2.2 meV 付近にブロードな吸収ピークが観測されており、常誘電相 (41 K) ではピーク構造は観測されず、測定した周波数領域全体でわずかに吸収が見られている。これらの特徴は先行研究の結果とよく一致しており、非整合相および整合相で観測された吸収ピークは交換歪み機構由来のエキシトンであると考えられる。これらのモードに加え、整合相、非整合相の両相において、3.5 ~ 3.7 meV に小さな吸収ピークが観測されている。また、光の電場成分  $E^\omega // a$  の配置 (下段) では、非整合相 (4 K) において、2.7 meV に小さな吸収ピーク (マグノン共鳴によるものと思われる) が観測された他は、どの磁気相においても顕著なピーク構造は観測されなかった。

$P \times M$  タイプ方向二色性は、光の進行方向、すなわち  $k^\omega$  の反転により試料の光吸収が変化する現象であるが、実験的に光の進行方向を反転することは難しい。 $P \times M$  タイプ方向二色性では分極  $P$  および磁化  $M$  の反転によっても、 $k^\omega$  の反転と同様の光吸収の変化が生じる (すなわち、 $k^\omega \cdot (P \times M)$  の符号に依存して消衰係数が変化する) ため、方向二色性の観測のために、試料の電気分極  $P$  と磁化  $M$  の反転による消衰係数  $\kappa$  の変化を測定した。分極  $P$  については、試料の温度を上げ、常磁性相にし、試料に  $\pm 130$  V/mm の電場を印加したまま試料の温度を下げ、非整合相または整合相にすることで、 $+P$  または  $-P$  のシングルドメイン状態を形成した。なお、測定は電場を切った状態で行った。磁化については、外部磁場を印加した状態で測定を行った。

非整合相 (4 K) と整合相 (21 K) における、外部磁場  $H_{DC} = \pm 7$  T と分極  $\pm P$  の符号のとりうる 4 通りの条件での消衰係数  $\kappa$  のスペクトルを図 3.11(b)(e) に示す。非整合相では、交換歪み由来のエキシトンによる、0.9, 2.1, 2.6 meV のピークの大きさは、 $P \times M$  の符号によらず一定であり、すなわち方向二色性を示していないことがわかった。一方、3.7 meV の小さなピークは  $P \times M$  の符号に依存して吸収強度が変化しており、方向二色性の観測に成功した。このピークは以後モード I と呼ぶことにする。 $P \times M > 0$  となる測定配置 (以後  $+k^\omega$  と表す) における消衰係数  $\kappa(+k^\omega)$  と、 $P \times M < 0$  となる測定配置 (以後  $-k^\omega$  と表す) における消衰係数  $\kappa(-k^\omega)$  の差分  $\Delta\kappa = \kappa(+k^\omega) - \kappa(-k^\omega)$  のスペクトルと、 $\Delta\kappa$  を  $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置における  $\kappa$  の平均  $\kappa_0 = [\kappa(+k^\omega) + \kappa(-k^\omega)]/2$

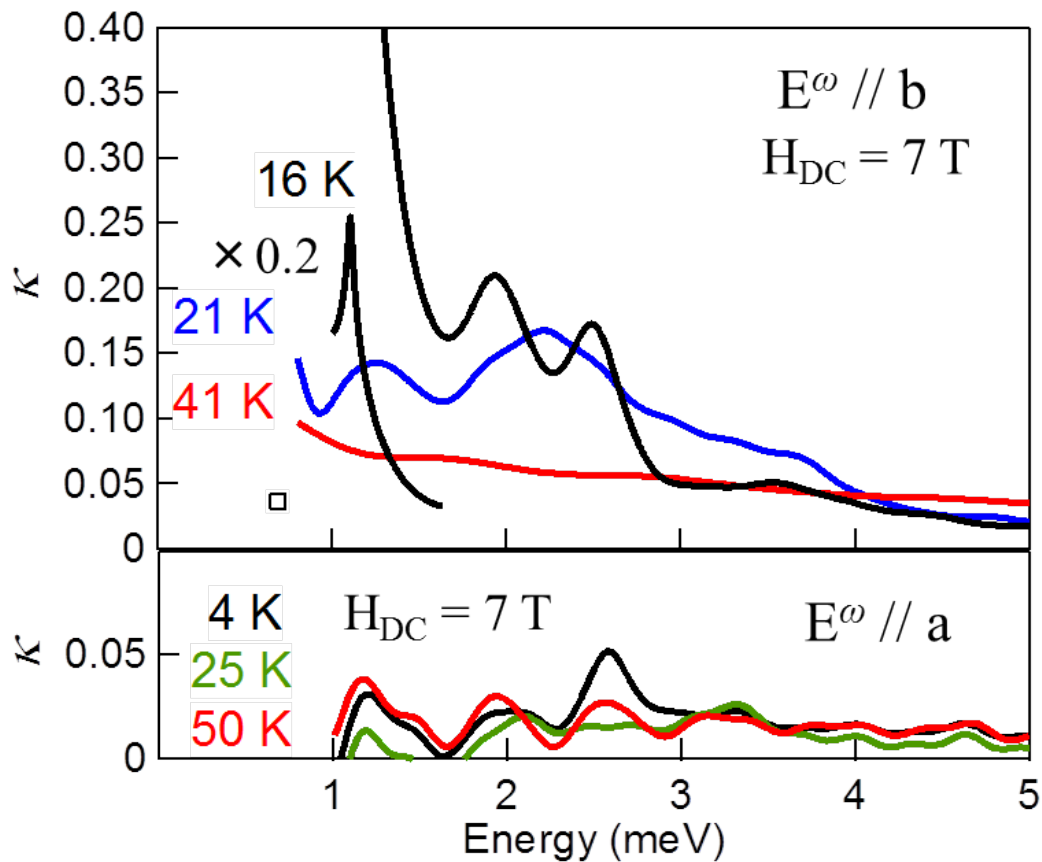


図 3.10  $a$  軸方向に外部磁場  $H_{DC} = 7$  T を印加した時の各磁気相における、消衰係数  $\kappa$  のスペクトル。上が  $E^\omega // b$  の偏光配置で、下が  $E^\omega // a$  の配置である。 $E^\omega // b$  の偏光配置では、非整合相 (16 K) では 1.1 meV、2.0 meV、2.5 meV に吸収ピークが、整合相 (21 K) では、2.2 meV 付近にブロードな吸収ピークが観測されており、常誘電相 (41 K) ではピーク構造は観測されなかった。また、 $E^\omega // a$  の配置では、顕著なピークが見られなかった。

で規格化した  $\Delta\kappa/\kappa_0$  のスペクトルを図 3.11(c)(d) に示した。ここで定義した  $\Delta\kappa$  および  $\Delta\kappa/\kappa_0$  は方向二色性の大きさを表している。どちらのスペクトルにおいても、モード I がピーク型の形状を示しており、モード I が方向二色性を示していることが明らかになった。モード I の方向二色性の大きさは、 $\Delta\kappa/\kappa_0 = 13\%$  であった。また、このモード以外のエレクトロマグノン共鳴が存在する 3 meV 以下では、 $\Delta\kappa/\kappa_0$  は誤差と同程度の大きさとなっており、これらのエレクトロマグノンが方向二色性を生じないことが明らかとなった。なお、 $\Delta\kappa$  および  $\Delta\kappa/\kappa_0$  のスペクトル中のいくつかの点においてエラーバーを表示しているが、これは同じ測定条件のもとでの複数回のデータ群の標準偏差から見積もっている。 $\Delta\kappa$  スペクトルのエラーバーを見ると、エレクトロマグノン共鳴による強い吸収のピーク付近では元々の  $\kappa$  の値が大きいため、 $\kappa$  の誤差の値が大きくなってしまふ。その

ため、以後の方向二色性の議論には、 $\Delta\kappa$  を  $\kappa$  の平均で規格化した  $\Delta\kappa/\kappa_0$  を用いることにする。

整合相では、5 meV 以下の広い周波数領域において  $P \times M$  の符号に依存した吸収強度の変化、すなわち方向二色性が観測された。整合相における  $\Delta\kappa/\kappa_0$  のスペクトル 3.11(g) を見ると、その形状は非整合相のものと大きく異なっている。規格化した方向二色性  $\Delta\kappa/\kappa_0$  スペクトルを見ると、1.0, 2.5, 3.7 meV の 3 か所にピークが存在している。非整合相と同様、3.7 meV にあるモード I が方向二色性を生じているが、その符号は負であり、非整合相とは逆符号の方向二色性が観測された。モード I に加え、整合相では 1.0 meV (以後モード II とする) と、2.5 meV (以後モード III とする) に正の方向二色性を生じるモードが存在しており、方向二色性の大きさは最大で  $\Delta\kappa/\kappa_0 = 30\%$  程度であった。これらのモードは、2 meV 付近にブロードな吸収を持つエレクトロマグノン共鳴に由来するものと考えられる。

方向二色性は線形の電気磁気効果に由来するため、外部磁場と方向二色性の大きさは比例関係にあることが予想される。図 3.12(a) は、さまざまな外部磁場の値での、整合相 (21 K) での方向二色性のスペクトルである。外部磁場に対し、方向二色性の大きさはおおむね単調に増加している様子が観測された。方向二色性を示している 3 つのモードについて、外部磁場の大きさとピークの値の関係をプロットしたのが図 3.12(b) である。各モードとも、その大きさが外部磁場におおむね比例している様子が観測された。

次に、方向二色性を示す 3 つのモードの温度依存性について述べる。図 3.13 は外部磁場が 7 T のときの、各温度点における、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置での消衰係数  $\kappa$  と、方向二色性のスペクトルである。また、各モードの大きさを温度ごとにプロットしまとめたのが図 3.14 (下) である。モード I は、非整合相 (4 K ~ 19 K) では正の方向二色性を示しており、温度上昇により方向二色性の大きさは小さくなっている。その後、非整合相から整合相への磁気転移により、方向二色性の符号が反転している。整合相 (20 K ~ 40 K) でも、温度上昇により方向二色性の大きさは小さくなっていき、常誘電相 (41 K ~) ではモード I は消え、方向二色性は生じなくなる。一方、モード II、モード III は、非整合相では方向二色性を示さないが、整合相への転移により突然方向二色性を示すようになる。温度上昇により、これらのモードが示す方向二色性は小さくなっていき、常誘電相に入るとこれらのモードは消失する。整合相においてのみ方向二色性を生じるこれらのモードの振る舞いは、磁気波数  $q_m$  と方向二色性に相関があることを思わせる。

### 3.4 YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> における方向二色性の起源の考察

ここで、非整合相から整合相への転移によるエレクトロマグノン共鳴と方向二色性の大きさの変化を議論するために、振動子強度の大きさを表すスペクトラルウェイト (SW)

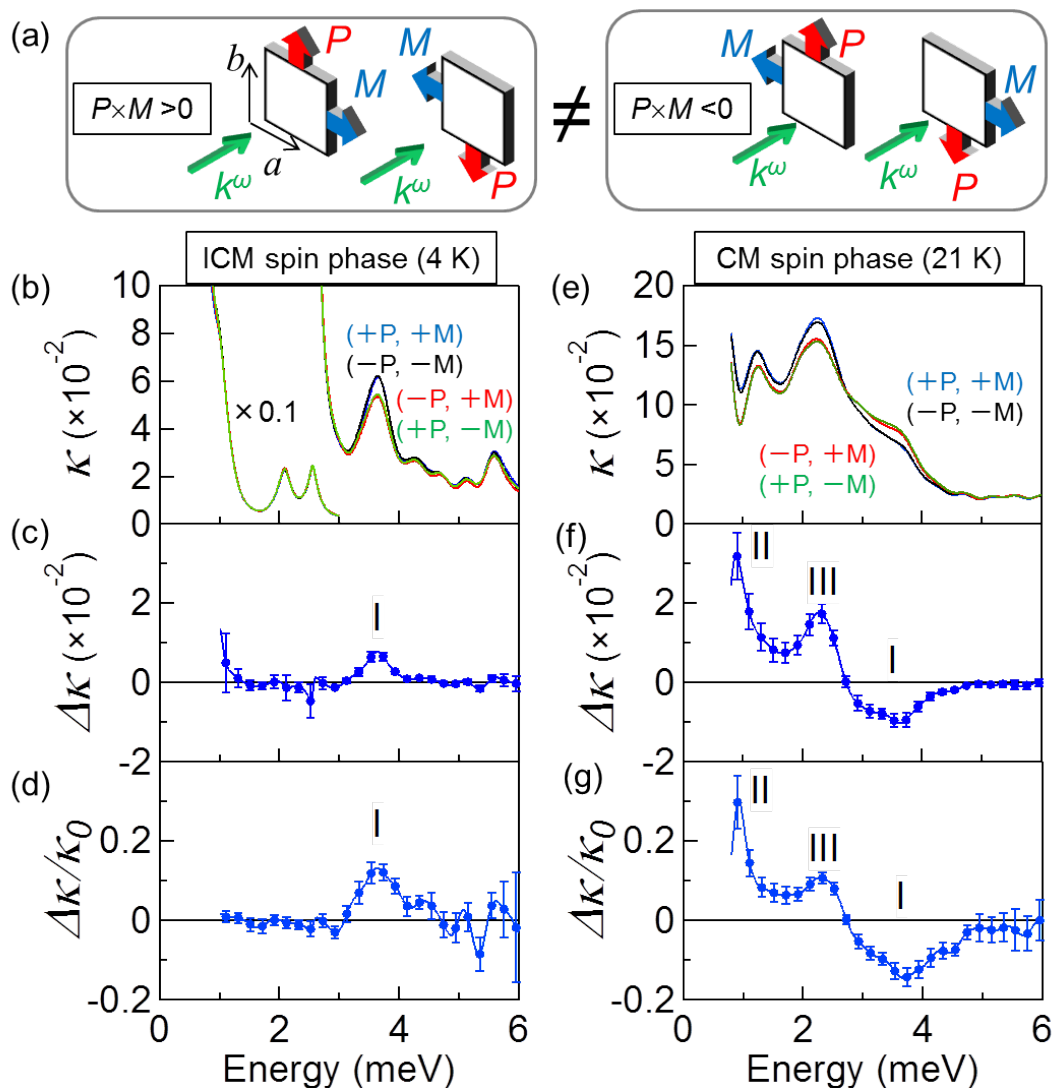


図 3.11  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  における方向二色性の観測結果。(a) は非等価な応答が期待される二通りの配置を示している。(b)(e) は非整合相、整合相での  $P, M$  に関する 4 通りの条件での消衰係数  $\kappa$  のスペクトル。(c)(f) は非整合相、整合相での方向二色性  $\Delta\kappa$  スペクトル。(d)(g) は  $\Delta\kappa$  を  $\kappa$  で規格化したスペクトル。

を光学伝導度  $\sigma(\omega)$  を用いて次のように定める。

$$SW = \int_{1\text{meV}}^{5\text{meV}} \sigma(\omega) d\omega \quad (3.1)$$

なお、積分の上端、下端は、今回測定できた周波数領域に制限した。非整合相において観測されている、1.0 meV の大きな吸収ピークについては、積分範囲に収まっていないため、このピークによる振動子強度を過少に評価してしまっていると考えられる。同様に、方向二色性に寄与する振動子強度の大きさを、方向二色性のスペクトラルウェイト ( $\Delta SW$ )

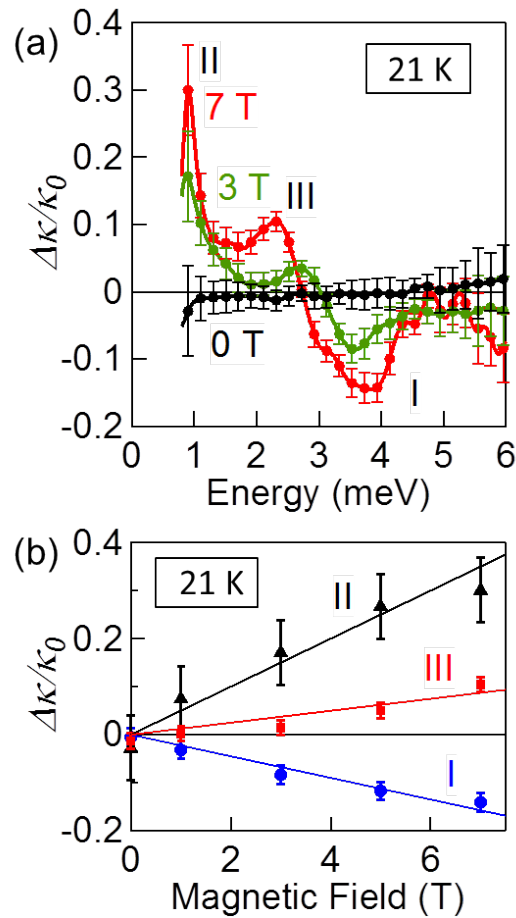


図 3.12 (a) 整合相 (21 K) における、さまざまな外部磁場の値での  $\Delta\kappa/\kappa_0$  のスペクトル。磁場が大きくなるにつれて、各ピークの大きさが増加している。(b)  $\Delta\kappa/\kappa_0$  の 3 つのピーク値の磁場依存性。方向二色性の大きさがおおむね磁場に比例している。

として、次のように定義する。

$$\Delta\text{SW} = \int_{1\text{meV}}^{5\text{meV}} |\sigma(\omega, +k^\omega) - \sigma(\omega, -k^\omega)| d\omega \quad (3.2)$$

ここで、 $\sigma(\omega, +k^\omega)$  は  $+k^\omega$  配置での光学伝導度である。周波数領域によって正符号と負符号の方向二色性が観測されているが、ここでは方向二色性の大きさについて議論するため、絶対値をとることで両者の寄与を合算している。SW と  $\Delta\text{SW}$  の温度依存性を図 3.15 に示した。SW は、非整合相から整合相への転移が生じて大きく変化せず、それ以降は温度上昇により緩やかに減少している。これは、非整合相と整合相でエレクトロマグノン共鳴のスペクトル形状は大きく変化しているが、その振動子強度はあまり変化していないことを表している。なお、非整合相において SW が温度上昇によってわずかに増加しているのは、1 meV 付近の大きな吸収ピークが温度上昇によりわずかに高周波側にシフトし、SW の積分範囲内に含まれる部分が増大したことによると考えられる。一方、方向二

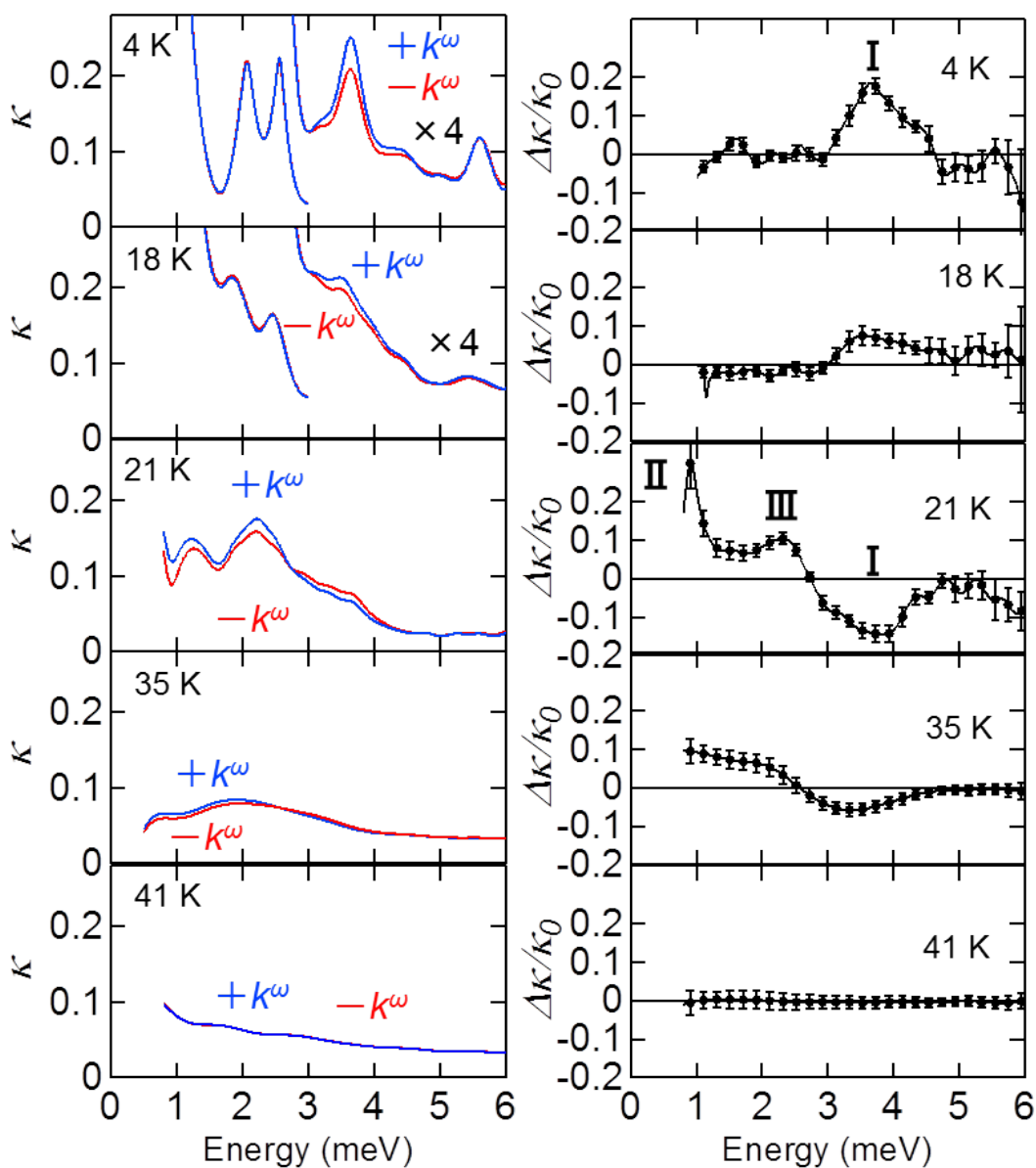


図 3.13 各温度における消衰係数  $\kappa$  (左) と  $\Delta\kappa/\kappa_0$  (右) のスペクトル。モード I は整合-非整合相転移に伴い方向二色性の符号が反転しており、モード II, III は整合相でのみ方向二色性を示している。

色性を表す  $\Delta\text{SW}$  は、非整合相から整合相への転移により、急激に大きくなっている。これは、整合相で方向二色性を示しているモード II、モード III が非整合相では方向二色性を生じなくなることに起因する。非整合相においても有限の  $\Delta\text{SW}$  が観測されているのは、整合相、非整合相の両相で方向二色性を生じているモード I によるものである。

非整合相から整合相への転移により、方向二色性が急激に増大しているのは、交換歪み機構由来のエレクトロマグノン共鳴によるものと考えられる。交換歪み機構は整合相では

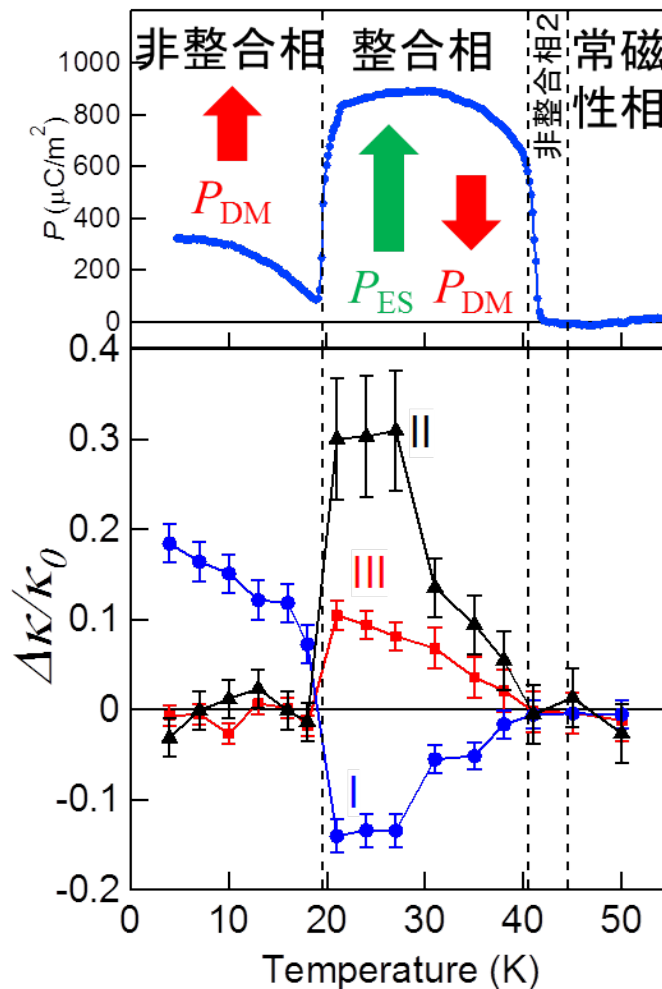


図 3.14 各温度における電気分極（上）と、各モードの  $\Delta\kappa/\kappa_0$  のピーク強度の温度依存性（下）。モード I は整合-非整合相転移に伴い方向二色性の符号が反転しており、モード II, III は整合相でのみ方向二色性を示している。

巨視的な電気分極を生じるが、非整合相では局所的な電気分極が全体で打ち消しあうため、巨視的な電気分極を生じない。その一方で、交換歪みに由来するエレクトロマグノン共鳴は、整合相だけでなく非整合相でも観測されている。これは  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  に限った話ではなく、代表的なマルチフェロイックであるペロブスカイト型  $R\text{MnO}_3$  においても報告されている [36, 40]。エレクトロマグノン共鳴が方向二色性を生じるためには、エレクトロマグノンが光の電場成分のみならず磁場成分に対しても応答する必要がある。そこで、交換歪み由来のエレクトロマグノンが磁場活性となるかを考える。光の磁場成分により励起されるマグノンの波数は、 $q = 0$  または  $q = q_m$  に限られる。一方、交換歪み由来のエレクトロマグノンはゾーン端のモードであり、その波数は  $q = \pi$  となる。 $q_m$  が格子と非整合な値をとる非整合相では、明らかに交換歪み由来のエレクトロマグノンは磁場活性に



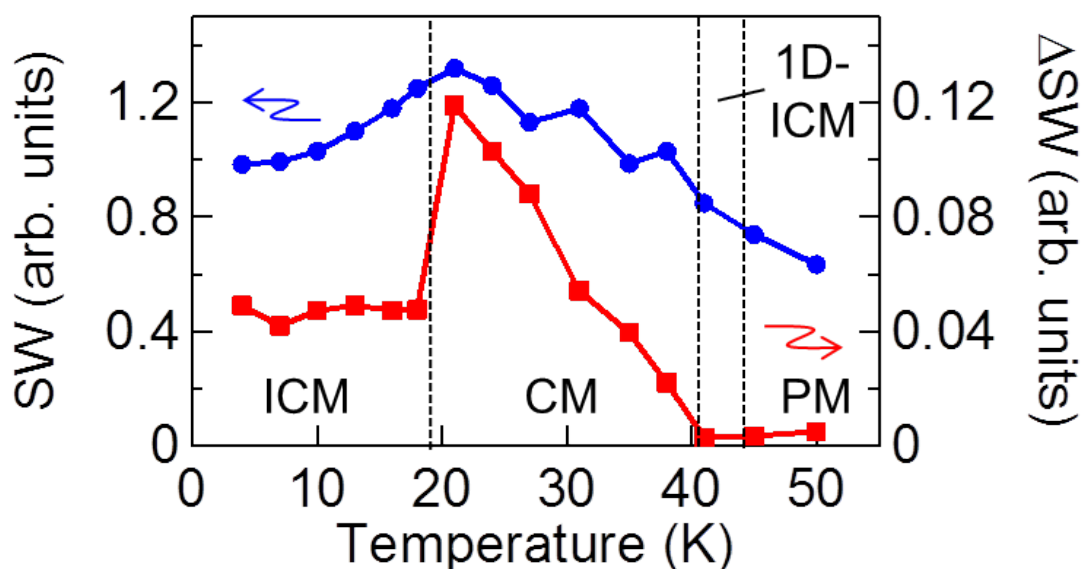


図 3.15 エレクトロマグノン共鳴の大きさを表すスペクトラルウェイト (SW) と、方向二色性の大きさを表すスペクトラルウェイト ( $\Delta\text{SW}$ ) の温度依存性。SW は整合-非整合転移でその大きさはあまり変わらないが、 $\Delta\text{SW}$  は急激な変化がみられる。

ならず、したがって方向二色性を示さないと考えられる。一方、 $q_m$  が格子と整合する整合相では、磁気構造によるブリルアンゾーンの折り返しを考えると、交換歪み由来のエレクトロマグノンが磁場活性になってもよいと考えられ、方向二色性を示してもよいことになる。実際に、2 meV 付近にブロードな吸収を持つ、交換歪み由来のエレクトロマグノン共鳴に起因すると思われるモード II、モード III は整合相でのみ方向二色性を示しており、これらのモードが磁場活性になっていることが分かる。

交換歪み由来のエレクトロマグノンが整合相でのみ電気磁気光学現象を生じうるという前述の議論には、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  に特有の性質を前提としていないため、広く一般に交換歪み由来のモードについて成り立つものと考えられる。この推論が正しいことを示唆する結果として、Y 型ヘキサフェライトにおいて、磁気波数が格子と整合する磁気相において、交換歪み由来のエレクトロマグノン共鳴が示すファラデー効果の増強が報告されている [87]。ファラデー効果は磁気光学効果の一種であり、電気磁気光学現象ではないが、ファラデー効果の増強の起源として、整合相における交換歪みモードの電気磁気結合が指摘されており [87]、交換歪み由来のエレクトロマグノンにおける各種光学応答の増強のための手法として、磁気波数の格子との整合が有用であることを示す結果であると考えられる。

モード I については、非整合相においても方向二色性を生じているため、交換歪み機構によるエレクトロマグノンとは考えにくい。この物質の分極の起源としては、交換歪みのほかに逆 DM 相互作用が存在するため、モード I の起源は逆 DM 相互作用由来のエレ



クトロマグノンであると考えられる。YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> では  $c$  軸方向に伸びた Mn<sup>4+</sup> の一次元鎖が、整合相、非整合相の両相でサイクロイド磁気構造を形成している。サイクロイド磁気構造は逆 DM 相互作用により分極をサイクロイド面内方向に生じるため、サイクロイド面に垂直な方向の振動電場により、分極がサイクロイド面とともに一様に回転振動するエレクトロマグノンモードが存在することが知られており、このモードの波数は  $q = q_m$  となる [37]。したがって、このモードは磁気波数  $q_m$  の値によらず磁場活性となるため、整合相、非整合相の両相で方向二色性を生じることになる。

YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は単位格子内に傾いた 2 つのサイクロイド磁気構造が生じており、 $a$  軸方向の分極は打ち消しあっているが、局所的には  $a$  軸方向の分極成分が存在している。そのため、 $b$  軸方向の振動電場により、サイクロイド面が一様に回転振動するモードを励起できると考えられる。このとき励起されるモードは、単位格子内の 2 つのサイクロイドが互いに逆位相で回転振動するモード（以後光学的逆 DM モードと呼ぶことにする）となる（図 3.16 の右を参照）。単一のサイクロイド磁気構造が回転するモードは南部-Goldstone モードであり、ギャップレスなモードとなるが、YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の場合は 2 つのサイクロイドが互いに逆方向に回転するため、有限のエネルギーギャップが存在するため、3.7 meV という比較的高い励起エネルギーを持っていると考えられる。YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の中性子散乱の結果 [84] から、この物質では磁気  $\Gamma$  点において、3.7 meV にある程度のマグノンの振動子強度が存在することが観測されており、今回の結果と矛盾しないものと考えられる。

なお、 $E^\omega//a$  の配置において、2 つのサイクロイドが同位相で回転振動するモードの存在が予想されるが、 $E^\omega//a$  の測定では、吸収ピークは観測できなかった。これは、同位相で回転振動するモードはギャップレスとなるため、測定した周波数領域（1 ~ 5 meV）より低い領域に存在する、あるいは、振動子強度が小さく、観測できなかったものと考えられる。

今回方向二色性が観測された配置は、単一のサイクロイド構造による逆 DM モードが方向二色性を誘起する配置と磁場の印加方向が異なっている。単一のサイクロイド構造の場合、サイクロイド面に垂直（すなわち逆 DM 相互作用由来の分極に垂直）な方向に磁場を印加することで、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンが方向二色性を示すことが、ペロブスカイト型  $RMnO_3$  において報告されている。しかしながら本研究では、傾いた 2 つのサイクロイド面に対し、垂直に近い、 $b$  軸方向に磁場を印加した場合には、各サイクロイド磁気構造が示す局所的な分極  $p$  と磁化  $m$  の外積  $p \times m$  は 2 つのサイクロイド構造で逆符号となり、方向二色性は打ち消しあって生じないと予想される。（図 3.16 の右）一方、磁場をサイクロイド面に対し、平行に近い、 $a$  軸方向に印加した場合、2 つのサイクロイド磁気構造の  $p \times m$  は同符号となり、方向二色性が打ち消されことなく生じたと考えられる（図 3.16 の左）。

ところで、モード I が示す方向二色性は、非整合相と整合相でその符号が反転している。

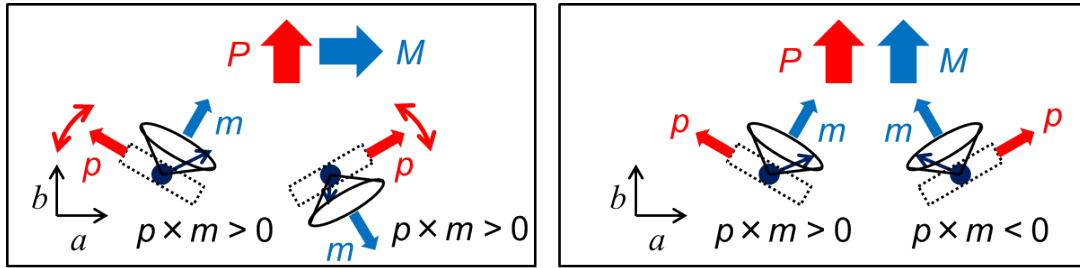


図 3.16 磁場を  $a$  軸方向に印加した場合（左）と、 $b$  軸方向に印加した場合の、各サイクロイド構造を持つ局所的な分極  $p$  と磁化  $m$  の向き。左の場合は、 $p \times m$  の符号が 2 つのサイクロイドで一致しているため、方向二色性が生じると考えられる。また、このとき 2 つのサイクロイドが互いに逆位相で回転するモードが励起されると考えられる。右の場合は、 $p \times m$  の符号が 2 つのサイクロイドで逆になっているので、方向二色性は生じないと考えられる。

これは、正味の分極  $P$  と、逆 DM 相互作用由来の分極成分  $P_{\text{DM}}$  の関係から説明できる。常磁性相から電場を印加したまま温度を下げた場合の分極の温度依存性を図 3.14（上）に示した。非整合相では分極の起源が逆 DM 相互作用由来の  $P_{\text{DM}}$  のみであるので、全体の分極  $P$  は、 $P = P_{\text{DM}}$  で両者は平行となる。一方、整合相では分極の起源として逆 DM 相互作用由来の  $P_{\text{DM}}$  に加え、交換歪み由来の  $P_{\text{ES}}$  が存在する。この 2 種類の分極は反平行であり、 $P_{\text{ES}}$  の方が大きいため、 $P = P_{\text{ES}} - P_{\text{DM}}$  となり、 $P$  と  $P_{\text{DM}}$  は反平行となる。したがって、正味の分極  $P$  の向きを電場クーリングにより揃えると、整合相と非整合相で、逆 DM 相互作用由来の  $P_{\text{DM}}$  の向きは反転することになる（図 3.14（上））。光学的逆 DM モードが示す方向二色性の符号は、各サイクロイド磁気構造が示す分極と磁化の外積  $P_{\text{DM}} \times M$  により決まると考えられるので、整合相と非整合相でモード I の方向二色性の符号が反転する実験結果を説明できる。

### 3.5 第3章のまとめ

本章では、代表的なマルチフェロイックである  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R=\text{Y}$ ) について、磁場下でのテラヘルツ分光を行うことにより、整合相と非整合相の両相において非相反方向二色性の測定を行った。その結果、整合相においてのみ、交換歪み由来のエレクトロマグノンモードが方向二色性を示すことを観測した。また、エレクトロマグノンモードが磁場活性となるためのモードの波数の条件を考えることで、交換歪み由来のエレクトロマグノンが整合相でのみ方向二色性を示すという実験結果を矛盾なく説明できることを示した。これは  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  に特有の性質ではなく、広く一般に成り立つものと考えられ、一般に大きな振動子強度を持つ交換歪み由来のエレクトロマグノンを電気磁気光学現象に利用するため

の指針を示したと考えられる。また、非整合相と整合相の両相において、2つのサイクロイド構造が逆位相で回転する逆 DM 相互作用由来のモードが方向二色性を示すことを観測した。



## 第4章

# らせん磁性に由来したカイラリティの自然旋光性と電場制御

カイラリティとは、らせん構造のように、元の像とその鏡像が一致しない性質のことである。物質の持つカイラリティは自然旋光性などの光学応答に反映されるため、カイラリティの制御は光の偏光状態を制御する手法となり得る。本章では、らせん磁気構造に由来するカイラリティが、結晶構造や分子構造に由来する従来のカイラリティと同様に自然旋光性を示すことを実証すること、および磁気構造由来のカイラリティの外場による符号反転を実現することを目的とした。本章の前半では、カイラルかつポーラーならせん磁気構造を持つ CuO について、テラヘルツ時間領域分光法による偏光解析を行い、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を生じていることを明らかにした。また、自然旋光性の詳細な温度依存性の測定により、観測された自然旋光性がらせん磁気構造に起因することを明らかにした。本章の後半では、試料にパルス状の電場を印加した際の偏光回転角を測定することにより、カイラリティと電気分極の符号が一对一に対応しているカイラルかつポーラーな磁気構造において、電場によるカイラリティの反転が可能であることを、自然旋光性により直接観測した。これは、電場によるテラヘルツ光の偏光制御を可能にする新しい手法であり、エレクトロマグノン共鳴を利用したテラヘルツ光の外場制御の可能性を示した。

### 4.1 カイラリティの外場による制御

カイラリティとは、ある物質の鏡像に平行移動と回転を施しても元の像と一致しない性質のことである。カイラリティの持つもっとも基本的な性質の一つが、自然旋光性、すなわちカイラリティの符号に依存した偏光回転であり、歴史的にはカイラリティの発見よりも前に自然旋光性という光学現象は観測されていた。カイラリティに由来する光学応答と

しては、自然旋光性のほかに磁気カイラル効果がある。これらの光学現象を利用すると、物質の持つカイラリティを制御することにより、光を制御することが可能となる。しかしながら、カイラリティは電気分極や磁化と異なり、共役な外場が存在しないため、外場によるカイラリティの制御は容易ではない。カイラリティの制御の先行研究としては、カイラルな構造を持つメタマテリアルや液晶が作るカイラルな超構造を電場により変形させることで、自然旋光性の大きさの変調が可能であることが報告されているが [88, 89]、カイラリティの符号の反転には至っていない。また、カイラルでないが反転対称性を持たない、特殊な結晶構造に磁場を印加することで、鏡映対称性を破り、自然旋光性や磁気カイラル効果が発現することが近年報告されている [53, 57]。この場合、カイラリティの起源は結晶構造と磁気構造となる。この系では、結晶の元々の対称性により、磁場の印加方向を  $90^\circ$  回転することによりカイラリティの符号を反転することが可能となっている。

磁気構造は、結晶構造や分子構造と異なり、外場によりその構造を比較的容易に変化させることが可能であるため、磁気構造由来のカイラリティは、カイラリティの制御を考える上で重要であると考えられる。結晶構造によらずカイラリティを持つ磁気構造としてもっとも単純なものの一つがらせん磁気構造（より正確にはプロパースクリュー構造）である。らせん磁気構造では、らせんの巻き方とカイラリティの符号が対応しており、磁気スピンからなるらせん構造の巻き方を反転することによりカイラリティの反転が可能となる。また、らせん磁性体において、エレクトロマグノン共鳴が、カイラリティに依存した光学現象である磁気カイラル効果を示すことが報告されており [60, 66]、らせん磁性体において、カイラリティの制御を介した光の制御が期待できる。

しかしながら、プロパースクリュー磁気構造の場合、らせんの巻き方を反転するのは容易ではない。そこで、私はスピン面の傾いたらせん磁気構造に注目した (図 4.1 参照)。この構造は、プロパースクリュー構造とサイクロイド構造の中間のような磁気構造であり、両者の構造の和として表現できる。サイクロイド磁気構造は、逆 DM 相互作用により電気分極を生じるため、スピン面の傾いたらせん磁気構造は、カイラリティと電気分極を併せ持った磁気構造となる。さらに、カイラリティと電気分極の符号はともにスピンの巻き方（ヘリシティ）に依存しているため、分極の反転に伴いカイラリティも反転することになり、電場のみによるカイラリティの反転が可能となる。このような磁気構造を持つ物質としては、CuO や  $\text{MnWO}_4$  などがあるが、本研究では、高温マルチフェロイックとしても知られる CuO において、カイラリティの電場制御を試みた。

## 4.2 高温マルチフェロイック物質 CuO の特徴

CuO は単斜晶系に属し、その結晶点群は  $C2/c$  である。[010] 軸は [100] 軸と [001] 軸の両方と直交しているが、[100] 軸と [001] 軸のなす角は  $99.54^\circ$  となっている [90]。[010]

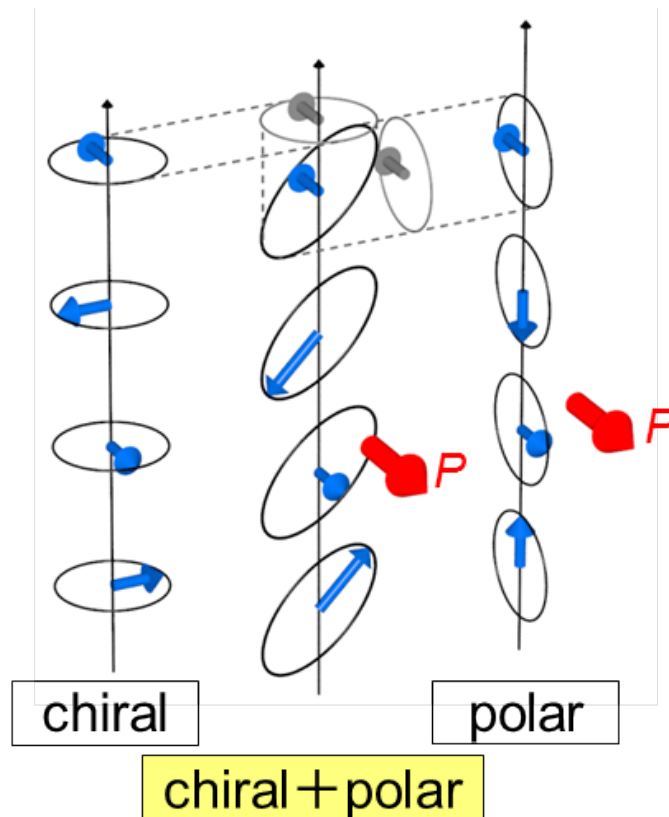


図 4.1 スピン面の傾いたらせん磁気構造。プロパースクリュー成分とサイクロイド成分を併せ持つため、磁気構造由来のカイラリティとポラリティを持つ。

軸に平行に二回回転軸が存在し、この軸に直交する鏡映面が存在する。したがって、この物質の結晶構造はカイラルではない。この物質の結晶構造を図 4.2 に示す。この物質は単位格子内に 4 つの Cu イオンと O イオンを含んでいる。Cu イオンは長方形に近い形を成す 4 つの O イオンに配位されており、CuO<sub>4</sub> の面を形成している。一方、O イオンは 4 つの Cu イオンに四面体型に配位されている。この物質では Cu<sup>2+</sup> イオンがスピン  $S = 1/2$  を持っており、Cu イオン同士が O イオンを介した超交換相互作用により結びついている。スピン間の相互作用の中でも重要なのは、[101] 方向と [10 $\bar{1}$ ] 方向に伸びる Cu-O-Cu の構造に由来するものである。[10 $\bar{1}$ ] 方向の Cu-O-Cu の結合角は 146° となっており (図 4.3 参照)、スピン間には反強磁性的な相互作用が働く。これは Cu サイトのスピン間に働く相互作用の中で最も強く、相互作用定数  $J_1 = 67$  meV 程度と見積もられている [91]。一方、[101] 方向の Cu-O-Cu の結合角は 109° となっており、スピン間には強磁性的な相互作用が働く [90]。

この物質は  $T_1 = 213$  K と  $T_N = 230$  K において磁気転移を生じることが報告されている [91]。  $T_1 = 213$  K 以下の相 (以降コリニア相と呼ぶ) では、スピンは [010] 方

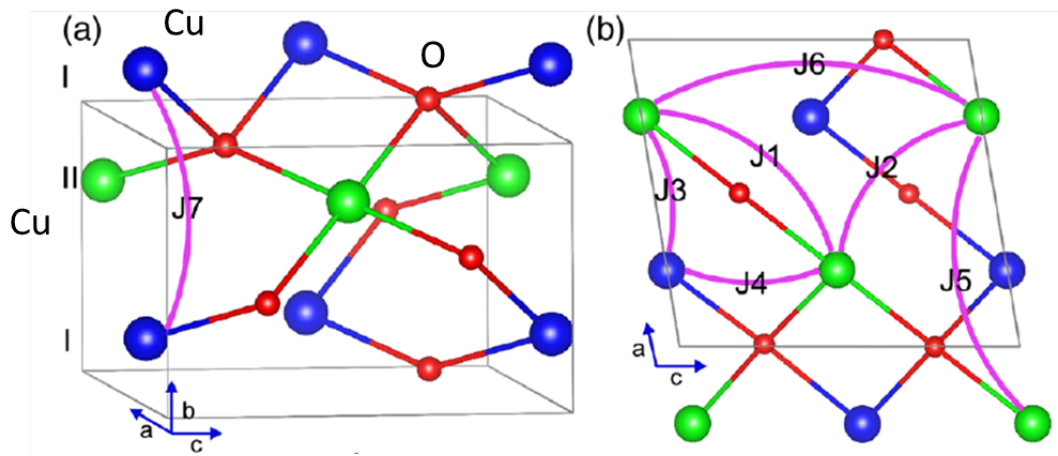


図 4.2 CuO の結晶構造 [98]。図中の大きな青球と緑球が Cu で、小さな赤球が O を表す。青球と緑球では  $b$  軸方向の高さが異なる。

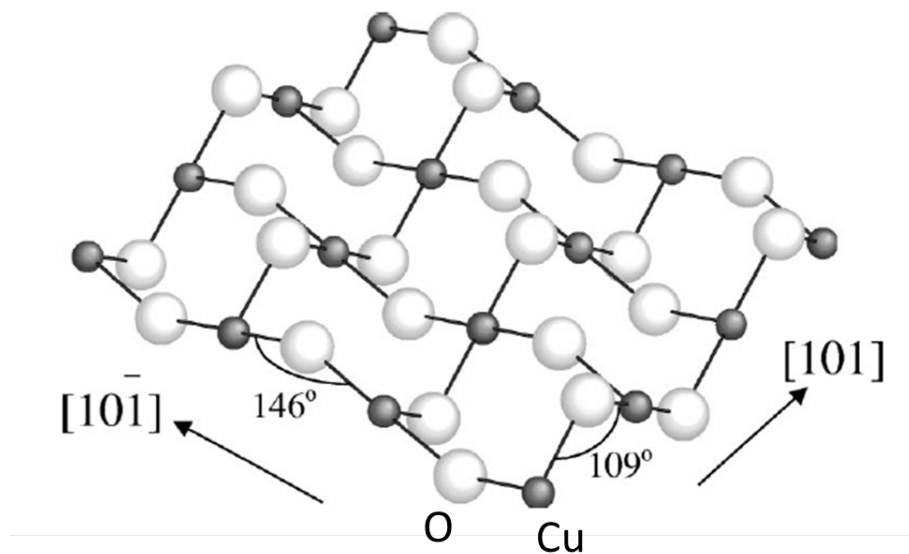


図 4.3 Cu-O-Cu の結合角 [97]。 $[10\bar{1}]$  方向の結合角は  $146^\circ$  となっており、スピン間には強い反強磁性的な相互作用が働く。一方、 $[101]$  方向の結合角は  $109^\circ$  となっており、スピン間には強磁性的な相互作用が働く。

向を向いたコリニアな構造となっている (図 4.4 参照)。コリニア相における磁気波数  $q_1$  は、 $q_1 = (0.5, 0, -0.5)$  となっており、 $[101]$  方向にはスピンの向きがそろった強磁性的な構造、 $[10\bar{1}]$  方向には up-up-down-down な構造となっている。 $T_1 = 213$  K と  $T_N = 230$  K の間の相 (以降らせん相と呼ぶ) においては、スピン面の傾いたらせん磁気構造が実現している。この相における磁気波数  $q_2$  は、 $q_2 = (0.506, 0, -0.483)$  となっており [92]、コリニア相からわずかに波数が変調され、非整合な値となっている。スピン



面は、 $[010]$  と  $0.506a^* + 1.517c^*$  を含む面内に存在する [92]。ここで、 $a, b, c$  はそれぞれ  $[100], [010], [001]$  方向の単位格子ベクトルであり、 $a^*, b^*, c^*$  はそれぞれその逆格子ベクトルである。スピン面と磁気波数  $q_2$  のなす角は  $73.16^\circ$  となっており、スピン面の傾いたらせん磁気構造が実現している。 $T_N = 230$  K 以上の相は常磁性相となっている。

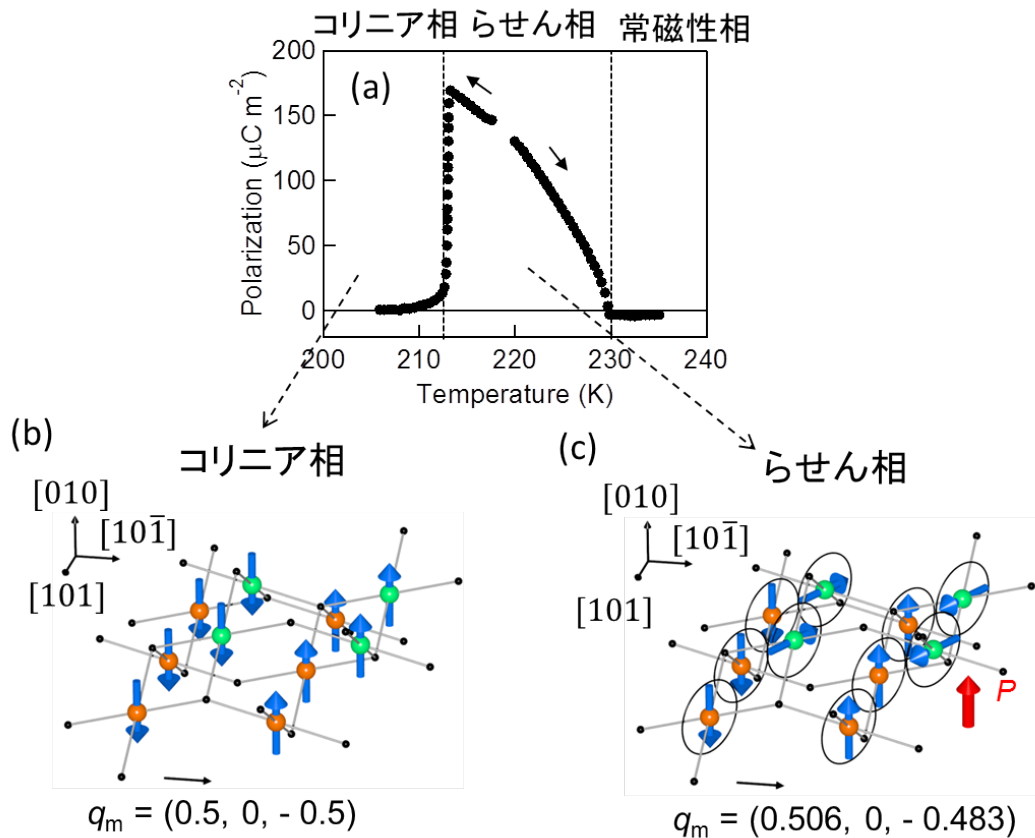


図 4.4 (a) 分極の温度依存性 [93]。CuO は  $213 \sim 230$  K で逆 DM 相互作用由来の電気分極を持つ。(b) コリアニア相における磁気構造。スピンは容易軸である  $b$  軸を向いており、共線的な構造となっている。(c) らせん相における磁気構造。らせん面は磁気波数に対し傾いており、カイラルかつポーラーな磁気構造が実現している。

この物質が注目されるきっかけとなったのは、この物質のらせん相においてのみ、磁気構造由来の電気分極が生じていることが報告された [93] ことである (図 4.4)。電気分極の向きは  $[010]$  方向であり、その大きさは  $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$  と、マルチフェロイック物質の中でもかなり大きい。CuO のキュリー点は  $230$  K であり、これは他のマルチフェロイック物質のキュリー点が  $40$  K 以下であることを考えると、非常に高い値であることが分かる。磁気構造が電気分極を誘起するためには、基本的には非共線的で複雑な磁気構造をとる必要があり、非共線的な構造は磁氣的相互作用のフラストレーションによって生じる。しかし、フラストレーションの存在により磁気秩序形成が阻害されるため、マルチフェ

ロイック物質のキュリー点は低くなる。CuO のキュリー点が高温である理由として、交換相互作用が強い ( $J_1 = 67$  meV) 点や、フラストレーションが弱い点が指摘されている [94]。中性子散乱により、分極の符号とスピンのヘリシティが対応していることなどが分かり [95]、電気分極の微視的な起源は逆 DM 相互作用であると結論された。すなわち、スピン面の傾いたらせん磁気構造はサイクロイド成分を含むため、巨視的な分極が逆 DM 相互作用により生じている。

また、らせん相において、テラヘルツ帯にエレクトロマグノン共鳴が観測されている [96]。図 4.5 は各磁気相におけるテラヘルツ帯の吸収スペクトルである。この物質の光学軸は  $[101]$ ,  $[010]$ ,  $[10\bar{1}]$  とほぼ一致しているため [97]、これらの軸を光の偏光方向にとっている。図 4.5 を見ると、らせん相においてのみ、3 meV 付近に吸収ピークが観測されている。この吸収ピークは光の電場成分  $E^\omega // [101]$  の偏光配置でのみ観測されており、エレクトロマグノンであると結論された。その後、理論計算により、このエレクトロマグノンが逆 DM 相互作用に由来するものであることがわかった [98]。サイクロイド構造における逆 DM 相互作用由来のモードは、磁気波数の向きを軸として、全体が一様に回転振動するモードであることが知られているが [37]、CuO はスピン面の傾いたらせん磁気構造をしているため、通常の逆 DM 相互作用由来のモードとは異なっている。CuO の場合は、磁気波数をスピン面内に投影した向き (すなわち  $0.506a^* + 1.517c^*$  方向) を軸として、各スピが一様に回転振動するモードであると考えられている [98] (図)。このモードは、逆 DM 相互作用により  $[101]$  方向の分極の振動を伴うため、 $E^\omega // [101]$  の配置で励起可能となる。本章と次章では、このエレクトロマグノン共鳴が示す電気磁気光学現象に注目する。

### 4.3 CuO のエレクトロマグノンにおける自然旋光性

カイラリティが示す最も基本的な性質は自然旋光性であるため、らせん磁気構造由来のカイラリティの観測に自然旋光性を用いることが考えられる。らせん磁気構造由来のカイラリティに依存した光学現象として、磁気カイラル効果の観測例があるが [60, 66]、ゼロ磁場での自然旋光性の観測例はないため、本節ではらせん磁気構造由来のカイラリティが示す自然旋光性の観測を試みた。自然旋光性が電気磁気光学現象であること、マグノンおよびエレクトロマグノンが磁気構造を反映する励起現象であることから、エレクトロマグノンが自然旋光性を示すことを期待し、CuO のテラヘルツ分光を行った。測定配置を図 4.7 に示す。試料には CuO の単結晶の  $(10\bar{1})$  面を用いた。今、試料の  $[101]$ ,  $[010]$ ,  $[10\bar{1}]$  軸をそれぞれ  $x, y, z$  軸にとることにする。なお、測定はゼロ磁場で行っているため、ファラデー効果などの磁気光学効果は生じない。

図 4.8 は、各温度における、 $[101]$ ,  $[010]$  方向の誘電率  $\epsilon_x, \epsilon_y$  の実部 (上段)、虚部 (下

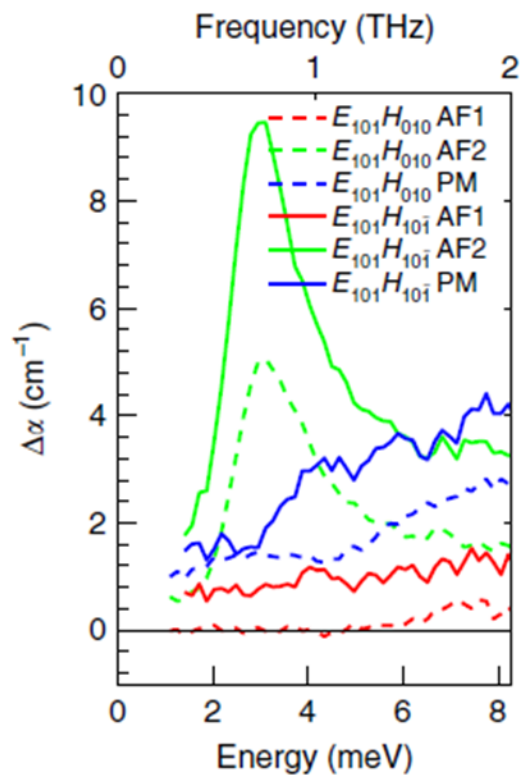


図 4.5 CuO のテラヘルツ帯の吸収スペクトル [96]。らせん相、 $E^\omega // [101]$  の偏光配置でのみ、3 meV にエレクトロマグノンによる吸収ピークが生じている。

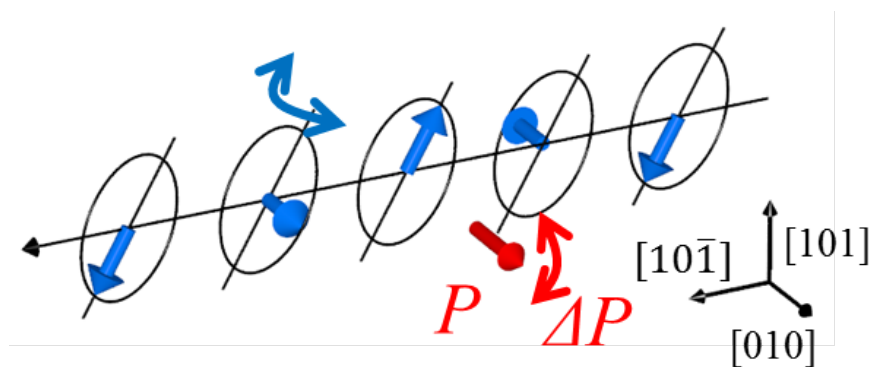


図 4.6 CuO の逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンモード [98]。らせん面内の  $0.506a^* + 1.517c^*$  方向を軸として、全体が一様に回転するモード。逆 DM 相互作用由来の分極が  $[101]$  方向に揺れるため、 $[101]$  方向の電場に対し活性となる。

段) のスペクトルである。 $\epsilon_x$  を見ると、らせん相 (213 K ~ 230 K) においてのみ、吸収を表す虚部のスペクトルにピーク構造が観測されている。ピークの大きさは最大で  $\text{Im}[\epsilon_x] = 0.2$  程度である。ピークのエネルギーは 214 K で 2.8 meV、222.5 K で 2.0 meV であり、温度の上昇によりピークのエネルギーと強度が減少している様子が観測された。

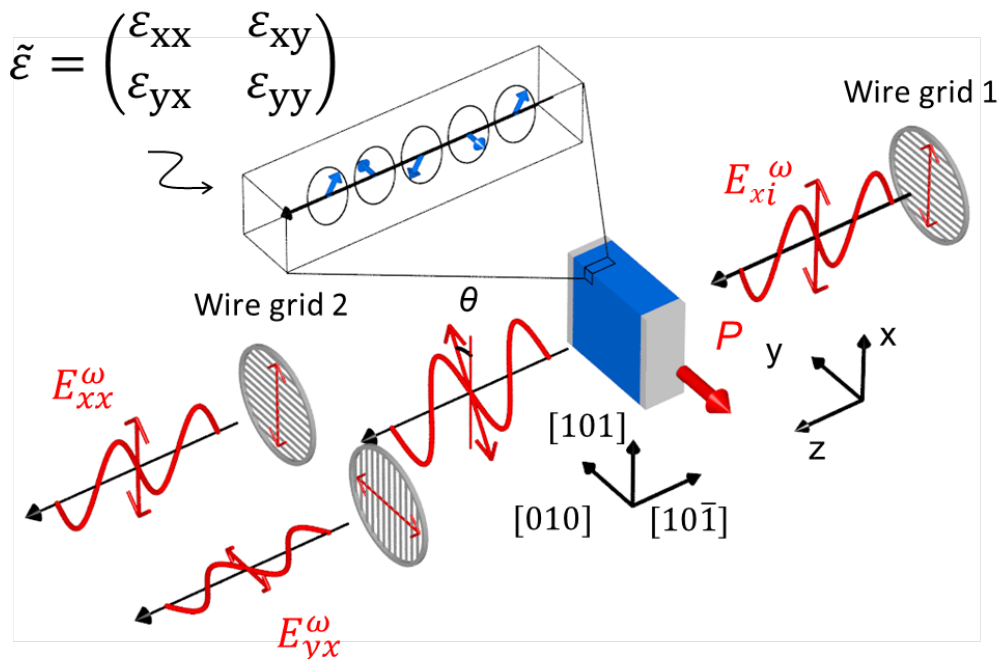


図 4.7 測定配置図。複数のワイヤーグリッドを組み合わせ、入射偏光が x 偏光、y 偏光それぞれの場合について、透過光の x 成分と y 成分の両方を測定した。

これらの特徴は、既に報告されている CuO の逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンの特徴とよく一致している [96]。また、 $\epsilon_x$  の実部のスペクトルを見ると、やはりらせん相でのみ、虚部のピークに対応するエネルギーにおいて分散型の構造が観測されている。 $\epsilon_x$  の実部の大きさは約 9.7 程度である。一方、 $\epsilon_y$  を見ると、すべての磁気相において、顕著な構造は見られなかった。実部、虚部ともに、温度の上昇につれわずかに値が大きくなるような振る舞いが見られている。 $\epsilon_y$  の実部の大きさは約 10.9 程度であり、 $\epsilon_x$  と比べると、結晶の持つ異方性により値が 1 割程度異なっていることが分かる。

次に、自然旋光性による偏光回転角の測定を試みた。ここで、試料に  $i$  偏光を照射したときの、透過光の  $j$  成分を  $E_{ji}$  ( $i, j = x$  or  $y$ ) と表すことにする。自然旋光性による偏光回転が生じた場合、 $E_{xy}$  と  $E_{yx}$  が 0 でない値をとることが予想される。そこで、自発分極を持たないコリニア相において [010] 方向に 130 V/mm の電場を印加し、そのままらせん相まで温度を上げ、その後電場を切ることで、試料の分極とカイラリティを揃え、その後  $E_{xy}$  と  $E_{yx}$  の測定を行った。図 4.9 は、214 K での、分極が  $+P$  と  $-P$  の状態での  $E_{yx}$  の時間波形である。分極の向きにより波形が変化していることから、自然旋光性による偏光回転が生じたと考えられる。自然旋光性の偏光回転角は、カイラリティの反転により反転することを考えると、両者の波形は反対称になるべきであるが、観測された結果は反対称になっていない。これは、ワイヤーグリッドのミスアライメントや、ワイヤー

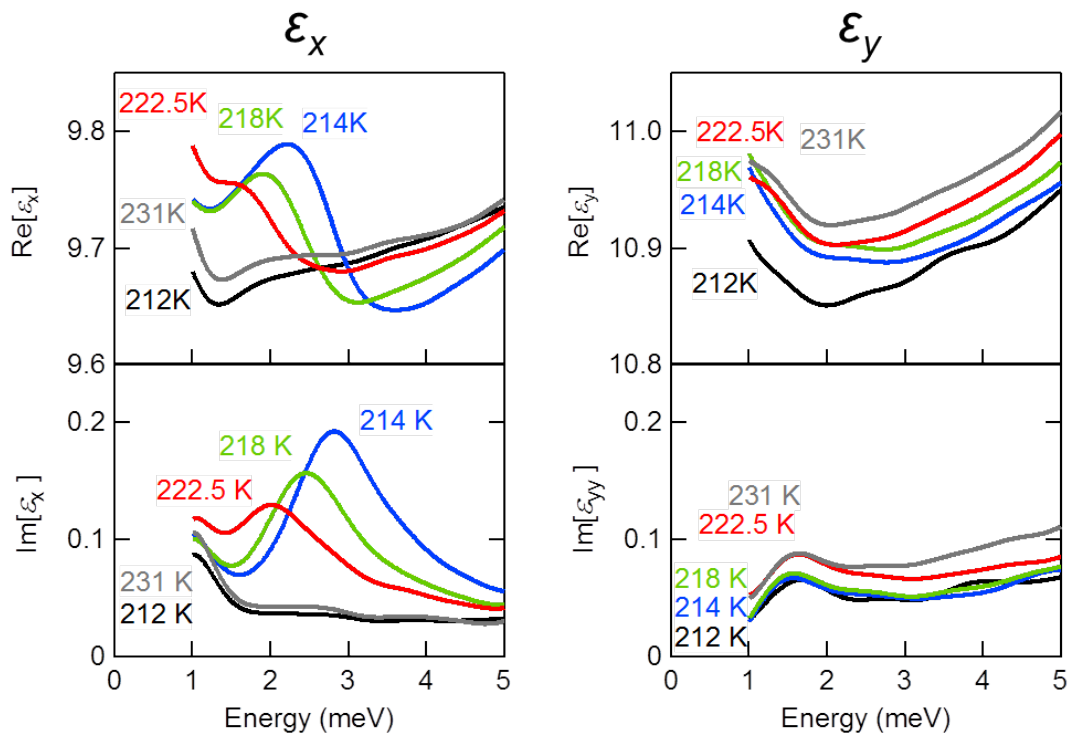


図 4.8 [101], [010] 方向の誘電率  $\epsilon_x, \epsilon_y$  の実部（上段）、虚部（下段）のスペクトル。入射偏光が [101] の場合のみ、エレクトロマグノン共鳴がらせん相で観測された。

グリッドの消光比が有限であり、クロスニコル配置でも透過光が 0 にならないことなどによると考えられる。これらの要因で生じた、カイラリティの符号によらないバックグラウンドを消去するため、分極が  $+P$  のときの波形から、 $-P$  のときの波形を引き、2 で割ったものを  $E_{xy}$  および  $E_{yx}$  とした。

このようにして得た、214 K における  $E_{xy}$  および  $E_{yx}$  の時間波形を図 4.10（上）に示す。これを見ると、 $E_{xy}$  と  $E_{yx}$  がほぼ反対称になっている。この結果について考察する。今、光の進行方向を  $+z$  軸にとり、 $-z$  方向から見た場合を考えると、 $y$  軸は  $x$  軸を  $90^\circ$  時計回りに回転させた位置に存在する。 $x$  偏光の光がわずかに時計回りに回転すると、透過光の  $y$  成分が正となり、 $E_{yx} > 0$  となる。一方、 $y$  偏光の光がわずかに時計回りに回転すると、透過光の  $x$  成分は負となり、 $E_{xy} < 0$  となる。このことから、 $E_{xy}$  と  $E_{yx}$  がほぼ反対称になっているのは、試料に  $x$  偏光を照射したときと、 $y$  偏光を照射したときで、偏光が回転する方向が同じであることを意味している。これは自然旋光性の特徴と合致している。

214 K における  $E_{xx}$  と  $E_{yy}$  を図 4.10（下）に示す。すでに述べたように、CuO には異方性が存在するため、両者の波形は異なっている。特に、 $\epsilon_x$  と  $\epsilon_y$  の実部の値が異なるため、波形が時間軸方向にずれている。また、 $E_{xy}, E_{yx}$  の大きさと比較すると、 $E_{xy}$  と

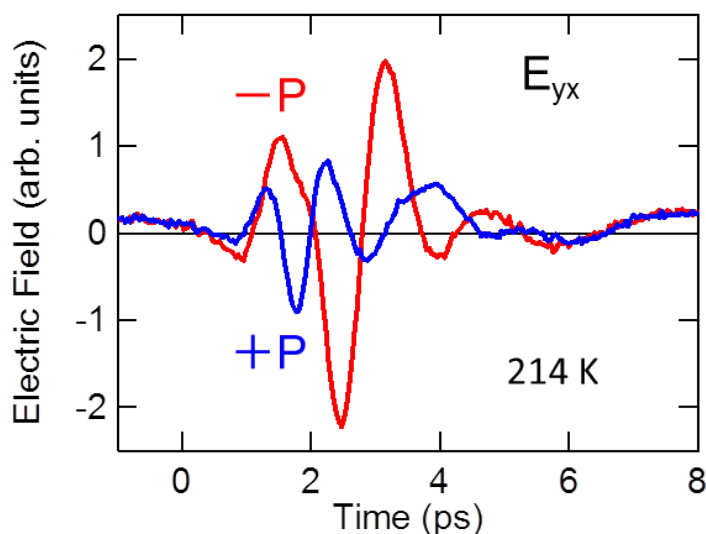


図 4.9 分極ドメインを揃えた時の  $E_{yx}$  の時間波形。分極とカイラリティの反転により波形が変化しており、自然旋光性の発現を示唆している。

$E_{yx}$  は  $E_{xx}$  と  $E_{yy}$  の 1.6% 程度の大きさとなっている。さて、 $E_{yx}$  と  $E_{xx}$  をフーリエ変換した  $E_{yx}(\omega)$  と  $E_{xx}(\omega)$  から、入射光が x 偏光の場合の透過光の偏光回転角  $\theta_x(\omega)$ 、楕円率  $\eta_x(\omega)$  を、

$$\theta_x(\omega) + i\eta_x(\omega) = \frac{E_{yx}(\omega)}{E_{xx}(\omega)} \quad (4.1)$$

として求めることができる。同様に、 $E_{xy}$  と  $E_{yy}$  から、入射光が y 偏光の場合の透過光の偏光回転角  $\theta_y$ 、楕円率  $\eta_y$  を、

$$\theta_y(\omega) + i\eta_y(\omega) = -\frac{E_{xy}(\omega)}{E_{yy}(\omega)} \quad (4.2)$$

として求めることができる。なお、光源側から見た偏光回転の方向が反時計回りの方を正にとった。各温度点における  $\theta_x, \eta_x, \theta_y, \eta_y$  を図 4.11 に示す。これを見ると、どちらの偏光配置においても、らせん相 (213 K ~ 230 K) においてのみ偏光回転が観測されている。偏光回転角の大きさは、厚さ 1.1 mm の試料で最大 2.2°であった。また、両偏光配置でのスペクトルにはある程度の類似性がみられる。両配置において、 $\theta$  は単一ピーク型、 $\eta$  は分散型の構造となっており、ピークのエネルギーはおおむね  $\epsilon_x$  の虚部におけるエレクトロマグノン共鳴のエネルギーと対応している。また、温度上昇に伴い、 $\theta, \eta$  の大きさは単調に減少しており、これもエレクトロマグノン共鳴の温度依存性と一致している。したがって、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を生じていると考えられる。エレクトロマグノンを励起できる  $E^\omega // x$  の偏光配置だけでなく、エレクトロマグノンが励起できない  $E^\omega // y$  の偏光配置においても、偏光回転が観測されていることを改めて強調しておく。

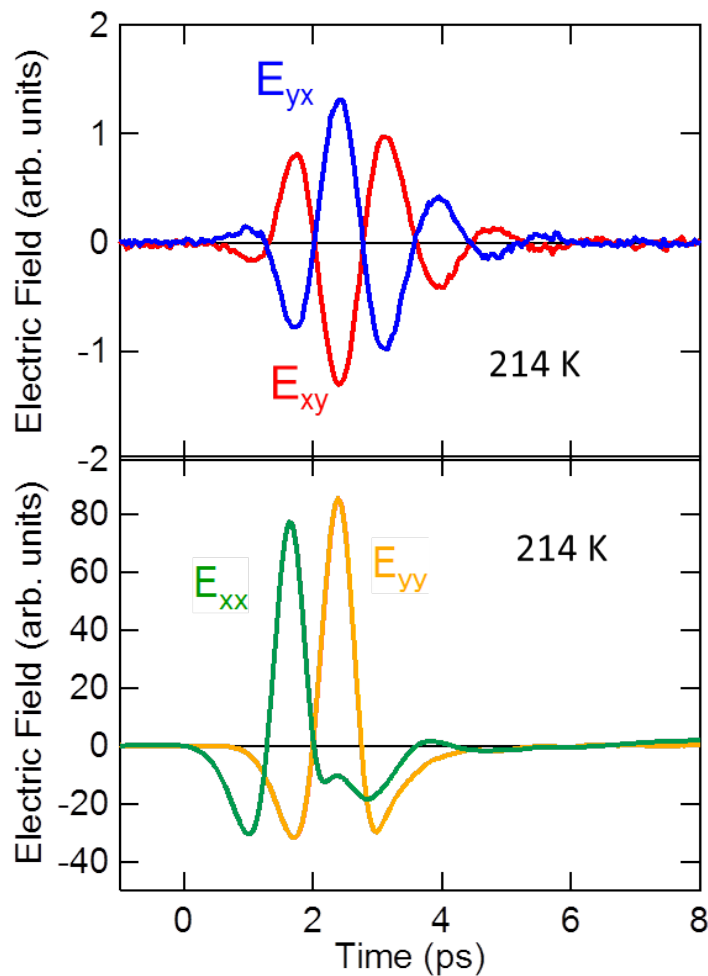


図 4.10  $E_{xy}, E_{yx}$  (上) と、 $E_{xx}, E_{yy}$  (下) の時間波形。 $E_{xy}$  と  $E_{yx}$  がほぼ反対称になっており、自然旋光性の発現を強く示唆している。

しかしながら、両偏光配置での  $\theta, \eta$  のスペクトルには、偏光回転角の大きさやピークの幅など、いくつかの相違点がある。特に、両偏光配置で偏光回転角の符号が異なっており、これは自然旋光性の特徴には当てはまらない（両偏光配置で、偏光回転角は反時計回り方向が正になるようにとっている）。これらの違いが生じた理由は、CuO が異方性を持っているためと考えられる。

偏光回転が生じる場合には、直線偏光を入射させると、透過光に入射偏光と直交する成分が生じることになる。この直交成分は、一般に入射偏光に対し位相遅れを生じており、入射偏光と同位相で振動する成分と、 $90^\circ$ 遅れた位相で振動する成分がそれぞれ  $\theta$  と  $\eta$  に対応している。試料が等方的で、入射偏光の方向と、それに直交する方向の屈折率が等しい場合には、入射偏光に対する、透過光の直交成分の位相遅れは試料の物性にのみ依存する量となる。しかし、試料が異方的で、入射偏光の方向と、それに直交する方向の屈折率が異なる場合には、互いに直交する偏光の光は、試料中を伝播した距離に依存した位相差



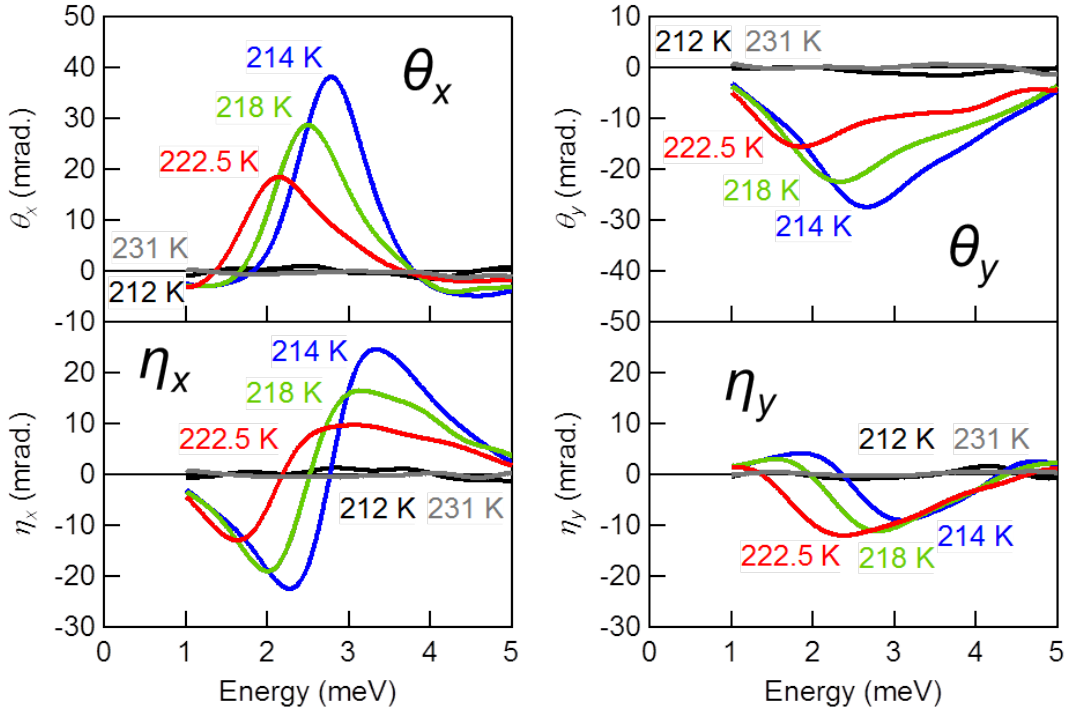


図 4.11 各温度点における  $\theta_x, \eta_x, \theta_y, \eta_y$  のスペクトル。らせん相ではどちらの入射偏光でも偏光回転が観測されたが、入射偏光によりそのスペクトル形状は異なる。

を生じるため、入射偏光に対する、透過光の直交成分の位相遅れは試料の厚みに依存する量となり、 $\theta$  と  $\eta$  は光学特性を記述するパラメータとしては不適となる。そこで、今回は試料の形状に依存しない物理量として、誘電率テンソルの非対角項  $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  を求めた。

図 4.12 に各温度点での  $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  の実部（上段）と虚部（下段）を示した。らせん相でのみ、 $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  の実部は単一ピーク型、虚部は分散型の構造が観測された ( $\text{Im}[\epsilon_{xy}]$  の 231 K は 4 meV 以上で正の値をとっているように見えるが、測定誤差であると思われる)。これらのスペクトルは  $\theta, \eta$  のスペクトルと類似している。注目すべきは、 $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  が反対称になっている点であり、これは、自然旋光性の特徴と一致している。

試料が自然旋光性を示す場合、誘電率テンソルは次のような形となる。

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & \epsilon_S + i\epsilon_A \\ \epsilon_S - i\epsilon_A & \epsilon_y \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

ここで、 $\epsilon_A$  は実部が偏光回転、虚部が円二色性に対応する量である。また、 $\epsilon_S$  は、設定した  $x$  軸、 $y$  軸（今回は入射偏光の向きにとった）と試料の光学軸がずれている場合に生じる、複屈折に由来する量である。解析により得られた  $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  から、 $\epsilon_A$  と  $\epsilon_S$  を求め、図 4.13 に示した。これを見ると、非対角項の反対称成分である  $\epsilon_A$  は、らせん相（213 K ~ 230 K）において、実部は分散型、虚部は単一ピーク型の構造をとっており、それ以外の磁気相では 0 となっていることが分かる。らせん相における実部と虚部の構造は、単



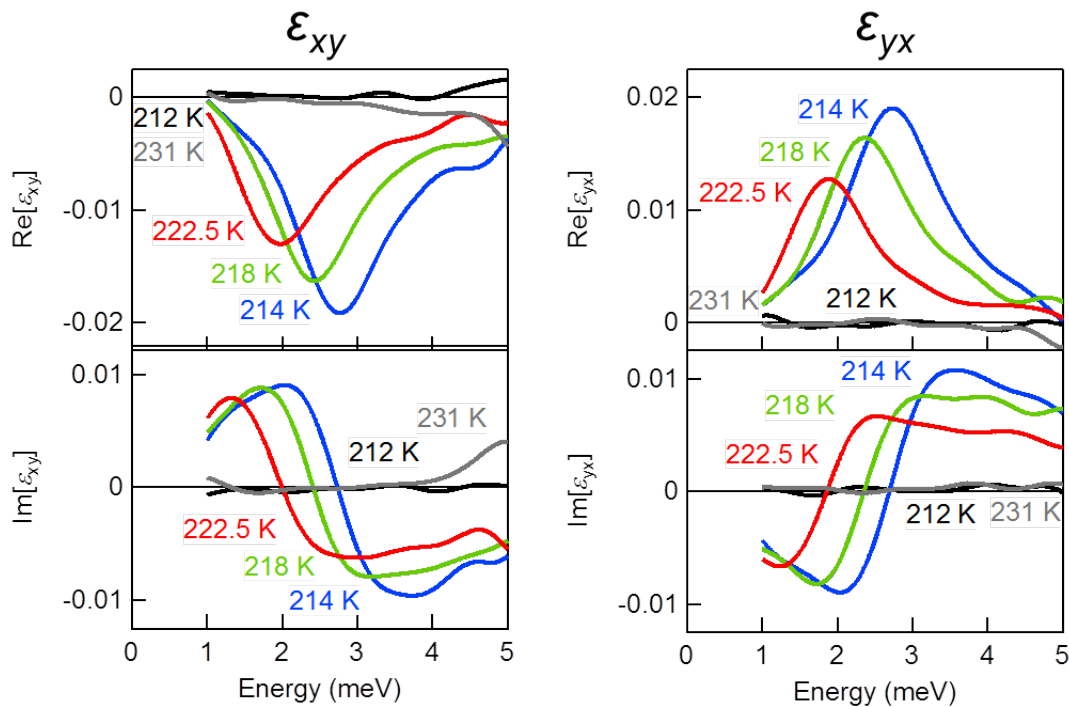


図 4.12 各温度点での  $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  の実部（上段）と虚部（下段）スペクトル。 $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  が反対称になっており、これは自然旋光性の特徴に一致する。

一の振動子モードを持つ系に見られるものである。また、虚部のピーク構造は  $\epsilon_x$  の虚部にみられるエレクトロマグノン共鳴と形状や温度依存性がよく一致していることから、エレクトロマグノン共鳴がらせん磁気構造のカイラリティを反映して自然旋光性を生じていることがわかった。214 K における  $\epsilon_A$  の虚部のピークは 0.02 程度であり、 $\epsilon_x$  の虚部のピークの 10% 程度である。一方、非対角項の対称成分である  $\epsilon_S$  はどの磁気相においても 0 となっている。 $\epsilon_S$  は複屈折性に由来する成分であるが、設定した座標軸と試料の光学軸がよく一致していたために、異方性があってもそれが非対角項に寄与しなかったと考えられる。したがって、観測された偏光回転の起源は自然旋光性であり、らせん磁気構造に由来するカイラリティが自然旋光性を示すことを初めて観測することに成功した。

次に、自然旋光性とエレクトロマグノン共鳴の詳細な温度依存性について見ていく。図 4.14 の一番上は、電気分極の温度依存性である [93]。コリニア相かららせん相への転移に伴い、分極が急速に発達している。その後、温度上昇に伴い分極の値は単調に減少していき、常磁性相への転移点で分極は消失している。すでに述べたように、この分極の起源は、スピン面の傾いたらせん磁気構造による逆 DM 相互作用であり、したがってらせん相でのみ分極が生じている。図 4.14 の上から 2 番目は、 $\epsilon_x$  の虚部の大きさ、すなわちエレクトロマグノン共鳴の強度を表すカラープロットである。縦軸がエネルギー、横軸が温度を表している。これを見ると、コリニア相かららせん相への転移に伴いエレクトロマグノ

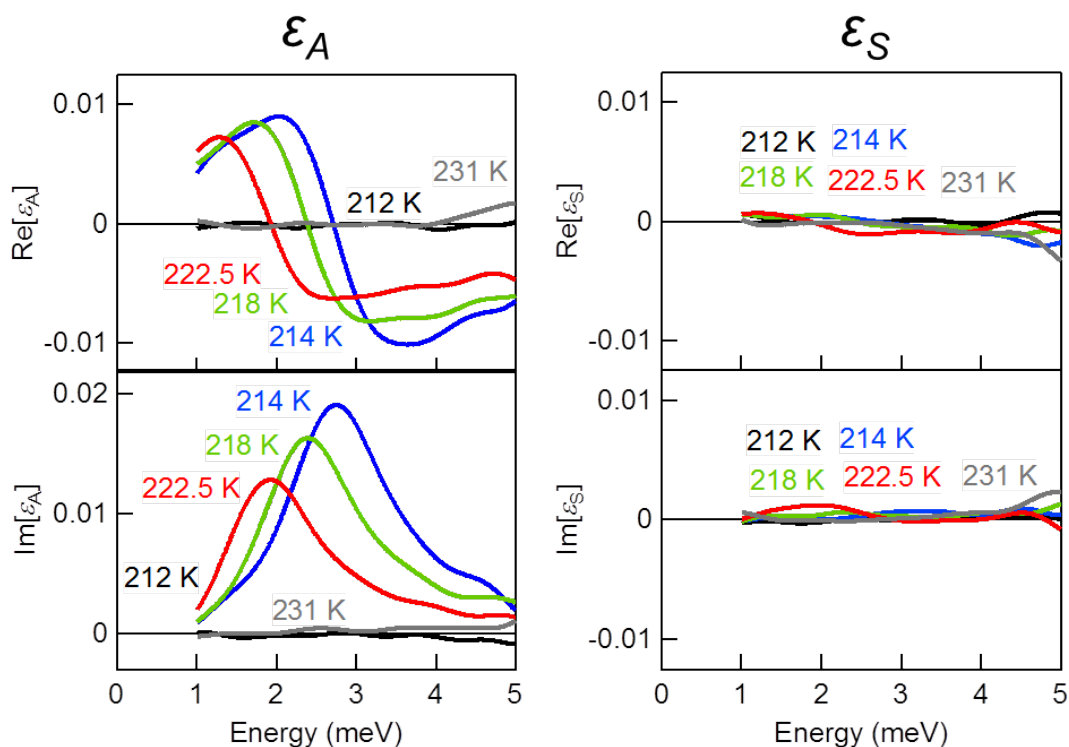


図 4.13  $\epsilon_A, \epsilon_S$  のスペクトル。 $\epsilon_A$  はらせん相 (213 K~230 K) において、実部は分散型、虚部は単一ピーク型の構造をとっており、らせん磁性由来の自然旋光性が観測された。 $\epsilon_S$  は全温度領域で 0 であり、観測された偏光回転がほぼ自然旋光性由来であることがわかった。

ンが急速に発達し、その後温度上昇に伴い励起エネルギーと強度が単調に減少していき、常磁性相への転移点でエレクトロマグノンが消失している（カラープロット中の点線はエレクトロマグノンのピークのエネルギーを表すガイド線である）。このふるまいは電気分極と似通っている。このように、らせん相でのみ、磁気構造由来の電気分極とエレクトロマグノン共鳴が存在することがわかる。図 4.14 の上から 3 番目と 4 番目は、自然旋光性を表す  $\epsilon_A$  の実部（偏光回転）と虚部（円二色性）の大きさを表すカラープロットである。虚部に注目すると、その温度依存性はエレクトロマグノン共鳴とよく一致しており、らせん相でのみ自然旋光性が生じていること、温度上昇に伴い強度とピークエネルギーが単調に減少していることが分かる（カラープロット中の点線はピークのエネルギーを表すガイド線である）。実部についても、スペクトル形状が分散型である点を除けば、エレクトロマグノンと同様の温度依存性を示している（カラープロット中の点線は 0 を横切るエネルギーを表すガイド線である）。これらの結果からも、改めてらせん磁気構造に由来するカイラリティを反映し、エレクトロマグノンが自然旋光性を生じていることがわかった。

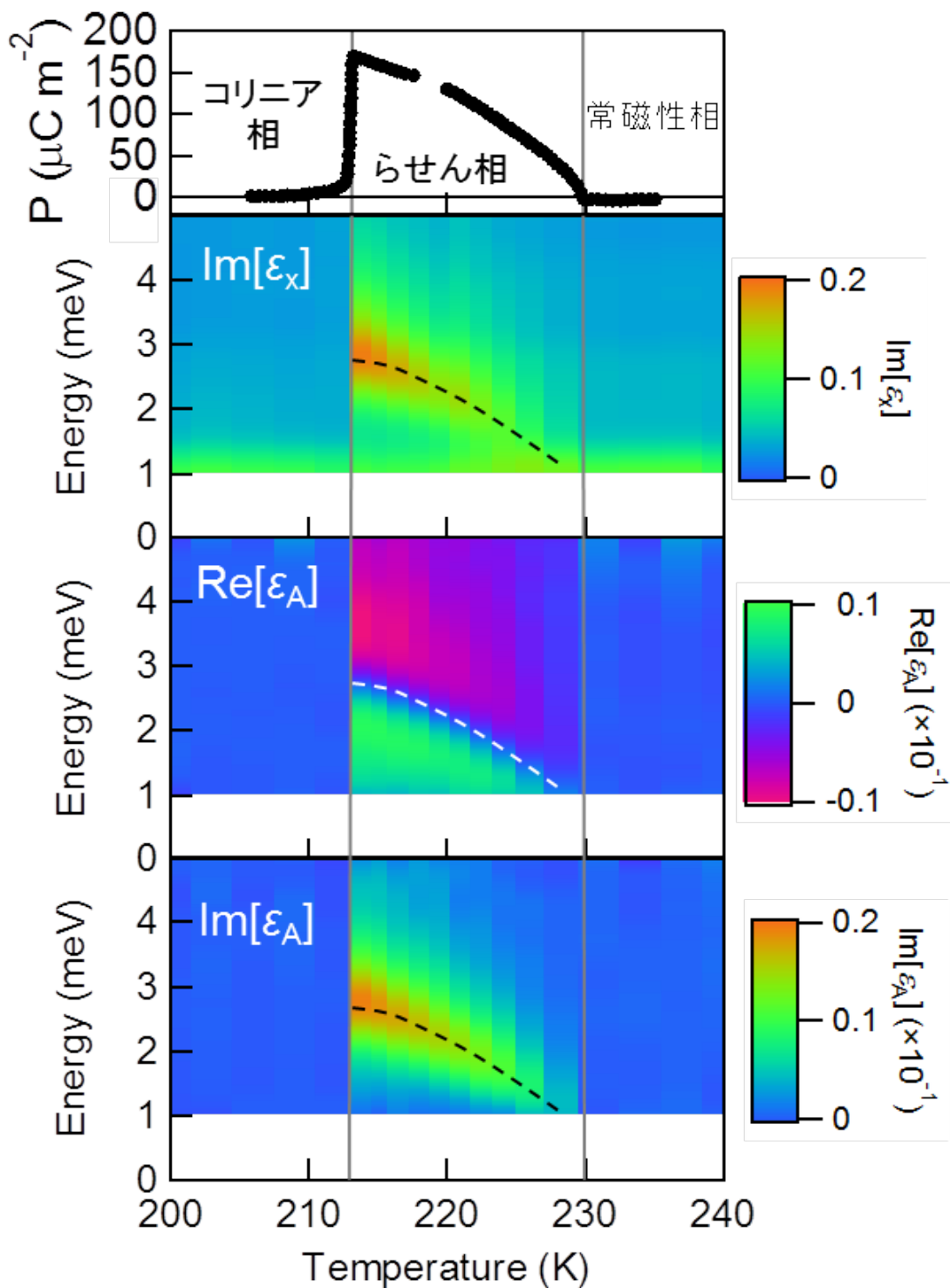


図 4.14 上から、電気分極、エレクトロマグノン共鳴、偏光回転、円二色性の温度依存性。エレクトロマグノン共鳴と、円二色性の温度依存性がよく一致している。

#### 4.4 電場によるカイラリティの制御

前節の結果から、らせん磁気構造に由来するカイラリティを反映し、エレクトロマグノンが自然旋光性を生じていることが明らかになった。すでに述べたとおり、スピン面の傾

いたらせん磁気構造では、カイラリティと電気分極が一對一に対応しており、電場によってカイラリティの制御が可能と考えられる。本節では、試料に電場を印加したことによるカイラリティの変化を、自然旋光性によりプローブすることで、電場によるカイラリティ制御とその観測を試みた。本節では、カイラリティの時間発展をプローブするために、クロスニコル配置での透過テラヘルツ電場の時間波形をとることはせず、分極ドメインを  $+P$  で揃えた場合と  $-P$  で揃えた場合の、クロスニコル配置での透過テラヘルツ電場波形  $E_{yx}$  において、その差分が最も大きくなる点（図 4.15 の黒い三角形）における値の時間発展をプローブした。この点での透過テラヘルツ電場強度  $E_{\text{THz}}$  と、偏光回転角  $\theta$  の間に一次関数的な関係  $\theta = aE_{\text{THz}} + b$  が成り立つと仮定し、分極ドメインを  $+P$  で揃えた場合と  $-P$  で揃えた場合での  $\theta$  の値から、 $a$  と  $b$  の値を求め、各時刻における  $E_{\text{THz}}$  から、各時刻における  $\theta$  の値を見積もった。また、試料に電場を長時間印加することで、最大 4 K 程度の温度上昇が観測されたため、温度上昇による影響を低減するため、試料にパルス状の電場（パルス時間幅：300 ms）を印加した。この場合の試料の温度上昇は 0.3 K 程度である。なお、試料の温度上昇の見積もりは、パルス状の電場を印加した時の透過テラヘルツ信号の変化と、試料の温度を上昇させたときの透過テラヘルツ信号の変化を比較することで得た。

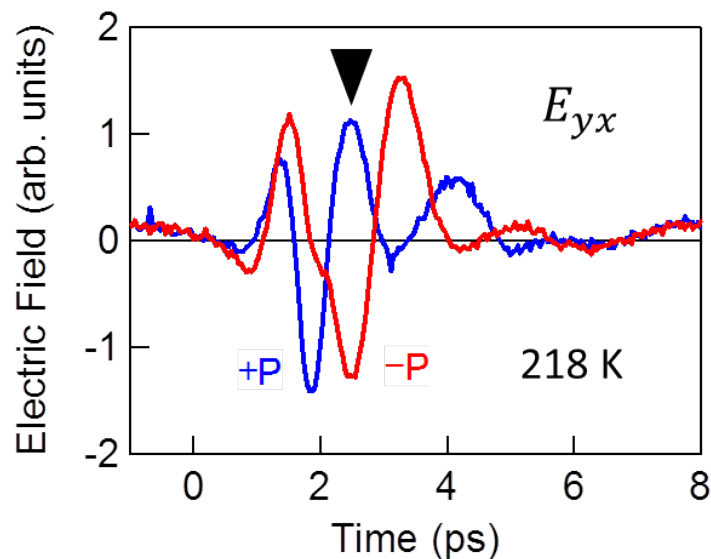


図 4.15 分極反転による  $E_{yx}$  の変化。最も変化の大きい位置（黒い三角形）に可動ステージを固定し、信号の時間変化をプローブした。

試料に試料に印加した電場の大きさと偏光回転角  $\theta$  の関係を図 4.16 に示す。試料に電場を印加せずに常磁性相かららせん相（218 K）まで温度を下げた状態から始め、試料に所定の電場を 300 ms 程度印加し、電場を切り、10 s 程度待った後、偏光回転角を測定することを繰り返した。試料に印加する電場は、0 V/mm から 150 V/mm まで単調に増加

させた後、150 V/mm から  $-150$  V/mm まで単調に減少させ、その後  $-150$  V/mm から 150 V/mm まで単調に増加させた。図中の青と赤の破線はそれぞれ、 $\pm 130$  V/mm の電場を印加した状態で、コリニア相かららせん相 (218 K) まで温度を上げることでドメインを揃え、その後電場を切った時の偏光回転角を表している。初期状態では、偏光回転角はほぼ 0 であるが、試料に正の電場を印加することにより、偏光回転角が増加していく。偏光回転角は 50 V/mm 程度の電場印加により、正の電場下でのフィールドクール時とほぼ同じ値に達する。その後は 150 V/mm まで電場を上昇させても偏光回転角はほとんど変化しない。次に、この状態から、負の電場を印加していくと、 $-40$  V/mm 程度で偏光回転角が減少し始め、 $-75$  V/mm 程度で偏光回転角の符号が反転し、 $-120$  V/mm 程度で飽和し、負の電場下でのフィールドクール時とほぼ同じ偏光回転角を示すようになる。その後、正の電場を印加していくと、50 V/mm 程度で偏光回転角が増加し始め、100 V/mm 程度で飽和し、再び正の電場下でのフィールドクール時とほぼ同じ偏光回転角を示すようになる。結果、 $P - E$  ヒステリシスループのようなループが観測された。ここで、偏光回転角  $\theta$  は自然旋光性を通じて試料のカイラリティ（より正確にはカイラルドメインの割合）をプローブしているため、この結果は、らせん磁気構造由来のカイラリティが電場により反転する様子を直接観測した初めての例となる。なお、CuO のゼロフィールドクール後のドメインサイズは 10  $\mu\text{m}$  程度であり [99]、これはテラヘルツ光のスポット径 ( $\sim 1$  mm) に比べ、十分小さい。したがって、カイラルドメインの局所的な偏りは十分平均化されていると考えられる。また、 $\pm 120$  V/mm 程度の電場を試料に印加することで、 $\theta$  の値は、カイラルドメインを揃えた場合の  $\theta$  の値（赤青点線）にほぼ等しくなっているため、 $\pm 120$  V/mm 程度の電場によりカイラルドメインをほぼ反転することが可能であることがわかった。

電場によるカイラリティの反転のデモンストレーションの結果を図 4.17 に示す。上段は偏光回転角  $\theta$ 、下段は試料に印加した電場の時間変化である。なお、試料に印加した電場の時間変化は、データロガー（Graphtec 社、GL900）を用いて計測した。また、初期状態は  $-100$  V/mm の電場を印加した状態で、コリニア相かららせん相 (218 K) まで温度を上げることでドメインを揃え、その後電場を切った状態とした。100 V/mm のパルス状の電場（持続時間 300 ms）を印加することで、 $\theta$  の値が負から正へと変化している様子が観測された。その後電場を切っても  $\theta$  の値は維持されている。その後、正または負のパルス電場を印加することで、 $\theta$  の値は正または負の値を取り、その状態は電場を切っても維持されることがわかった。すなわち、電場のみによるカイラリティの不揮発的なスイッチング現象を、自然旋光性を用いて直接観測することに成功した。これは、見方を変えれば、電場によるカイラリティ制御を介した、電場のみによるテラヘルツ光の新しい偏光制御手法の実現でもある。

カイラリティの反転が起こる前後の  $\theta$  のダイナミクスを図 4.18 に示す。上段が  $\theta$ 、下

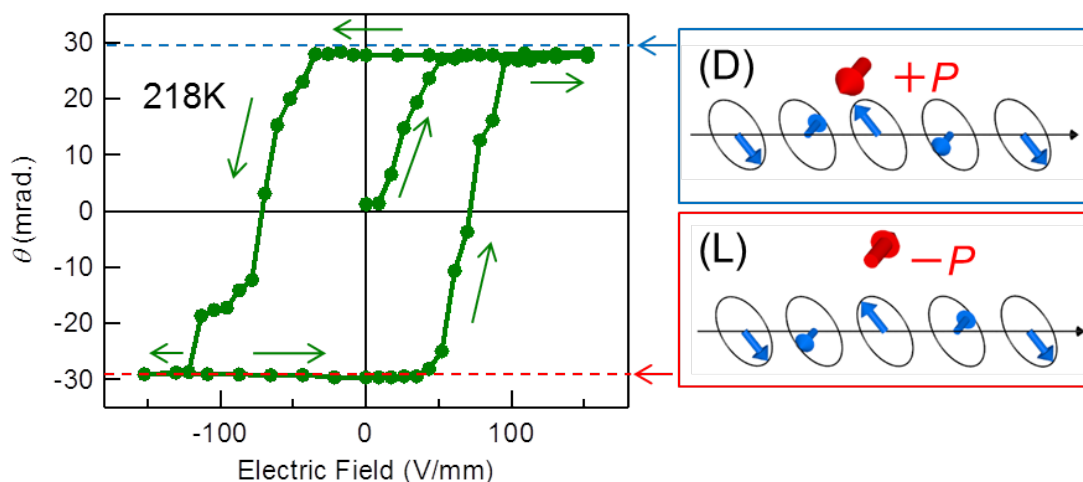


図 4.16 試料に印加した電場と偏光回転角の関係。±100 V/mm 程度の電場により、偏光回転角が反転しており、電場によるカイラリティの制御に成功した。

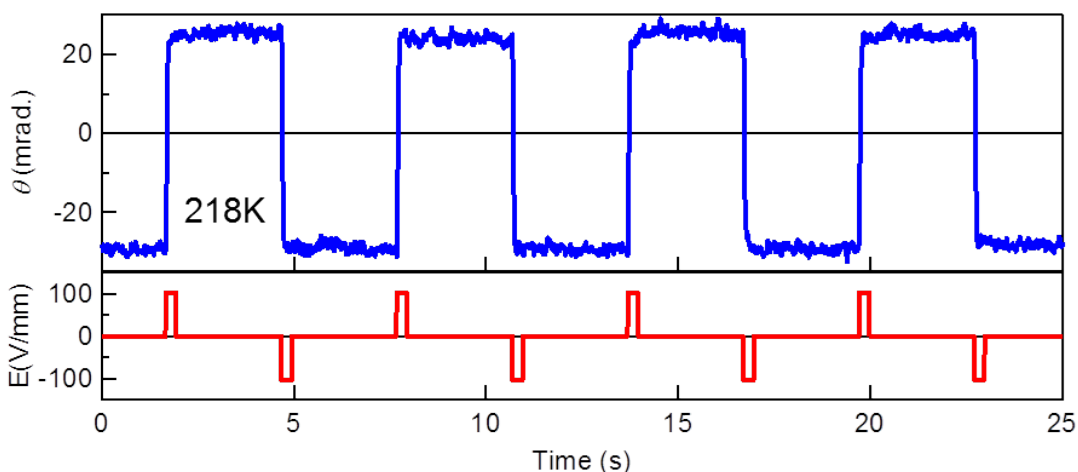


図 4.17 電場によるカイラリティスイッチング。上が偏光回転角、下が印加電場である。100 V/mm のパルス電場印加により、偏光回転角の符号がスイッチする。

段が印加した電場のダイナミクスである。これを見ると、5 ms 程度の時間で  $\theta$  の反転が生じている様子が観測されている。しかし、この測定では、試料を透過したテラヘルツ光の検出にロックインアンプを使用しており、ロックインアンプの時定数を 1 ms に設定した。したがって、この測定の  $\theta$  の時間分解能は 5 ms と同程度であり、実際には 5 ms 以下の時間でカイラルドメインの反転が生じている可能性もある。

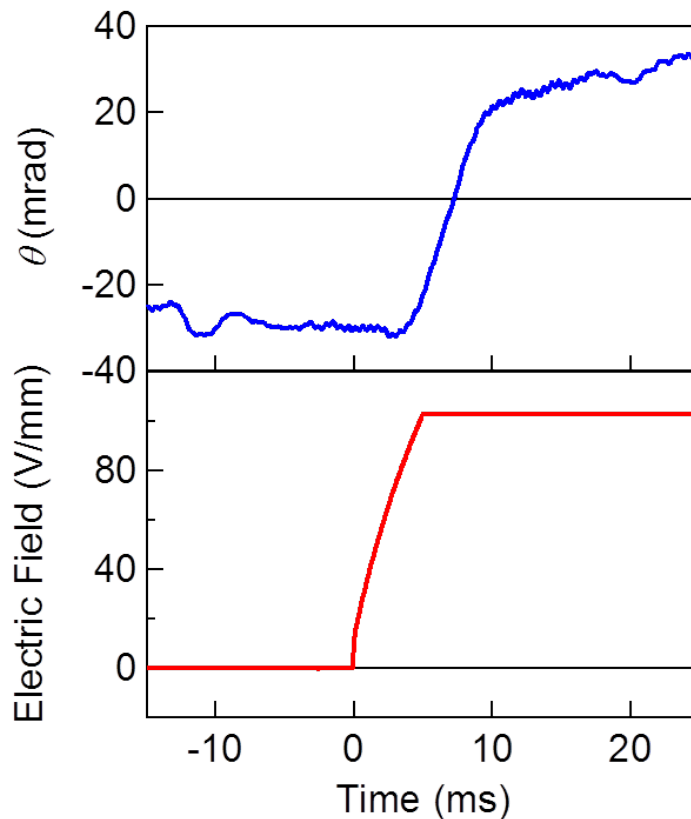


図 4.18 カイラリティ反転が起こる瞬間の  $\theta$  のダイナミクス。 $\theta$  の反転にかかる時間は 5 ms 程度であったが、測定系の時間分解能も 5 ms 程度であるため、より速い速度でカイラリティドメインの反転が生じている可能性もある。

## 4.5 第4章のまとめ

本章では、らせん磁気構造に由来するカイラリティが、結晶構造や分子構造に由来する従来のカイラリティと同様に自然旋光性を示すことを実証すること、および磁気構造由来のカイラリティの外場による符号反転を実現することを目的とした。本章の前半では、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ CuO について、テラヘルツ時間領域分光法による偏光解析を行い、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を生じていることを明らかにした。また、自然旋光性の詳細な温度依存性の測定により、観測された自然旋光性がらせん磁気構造に起因することを明らかにした。本章の後半では、試料にパルス状の電場を印加した際の偏光回転角を測定することにより、カイラリティと電気分極の符号が一一に対応しているカイラルかつポーラーな磁気構造において、電場によるカイラリティの反転が可能であることを、自然旋光性により直接観測した。これは、電場によるテラヘルツ光の偏光制御を可能にする新しい手法であり、エレクトロマグノン共鳴を利用したテラヘルツ

光の外場制御の可能性を示した。



## 第5章

# らせん磁性体におけるエレクトロマ グノンの電気磁気光学現象の包括的 研究

本博士論文で電気磁気光学現象と総称している、方向二色性 ( $P \times M$  タイプ方向二色性、磁気カイラル効果)、旋光性複屈折、自然旋光性は、基本的に別々の物質において観測がなされてきた。これらの光学現象は光の進行方向の反転により非等価な応答が生じるという共通点がある。また、対称性の観点からは、カイラリティ、分極、磁化の三つの要素の組み合わせにより、これらの光学現象が許容となりうる。特に、カイラルかつポーラーな磁気構造においては、磁化の向きによってこれらすべての光学現象が許容となる。そこで、本章では、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ CuO について、すべての電気磁気光学現象の観測、及びその統一的な理解を目指し、さまざまな磁場配置下でのテラヘルツ分光を行った。

### 5.1 カイラルかつポーラーな磁気構造が示す電気磁気光学現象

本博士論文で扱う、4種類の電気磁気光学現象 ( $P \times M$  タイプ方向二色性、磁気カイラル効果、旋光性複屈折、自然旋光性) は、光の電場成分と磁場成分の干渉効果に由来するものであり、特に  $P \times M$  タイプ方向二色性、磁気カイラル効果、旋光性複屈折の3つは、電気磁気テンソルの異なる成分に由来する効果であるなど、類似性がみられる。しかし、これらの光学現象はそれぞれ異なる物質において観測が報告されてはいるものの、これらの包括的な理解は進んでいないのが現状である。

4種類の電気磁気光学現象は、対称性の観点からは、カイラリティ、分極、磁化の3つの要素の組み合わせにより、許容となる。したがって、カイラリティと分極を併せ持つ系においては、磁化の向きにより、すべての電気磁気光学現象を実現することが可能となる。また、ここ数年で、これら4種類の電気磁気光学現象が、エレクトロマグノンにより共鳴的に増大することが報告されている。したがって、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つCuOに外部磁場を印加することで、エレクトロマグノン共鳴がすべての電気磁気光学現象を示すことが考えられ、これらの現象の包括的な研究につながると考えられる。前章では、ゼロ磁場におけるCuOの自然旋光性の観測を行ったが、本章では、さまざまな方位に磁場を印加した条件下でテラヘルツ分光を行い、 $P \times M$ タイプ方向二色性、磁気カイラル効果、旋光性複屈折の観測を行った。また、前章の結果も合わせ、4種類の電気磁気光学現象について比較を行い、これらの現象の統一的な理解を目指した。

磁場を印加する方向と期待される電気磁気光学現象は、図5.1のようになる。試料は前章と同様、CuOの $(10\bar{1})$ 面を用いる。磁場を光の進行方向と平行な $[10\bar{1}]$ 方向に印加する配置では、磁気カイラル効果が許容となり、磁化とカイラリティの符号の積に依存した非相反な方向二色性が期待できる。磁場を $[101]$ 方向に印加する配置では、 $P \times M$ タイプ方向二色性が許容となり、 $P \times M$ の向きに依存した非相反な方向二色性が期待できる。また、磁化を分極に平行な $[010]$ 方向に印加した場合には、旋光性複屈折が許容となり、 $P$ と $M$ の符号の積に依存した光学軸の回転が期待される。次節以降では、これらの光学現象の観測結果について述べる。

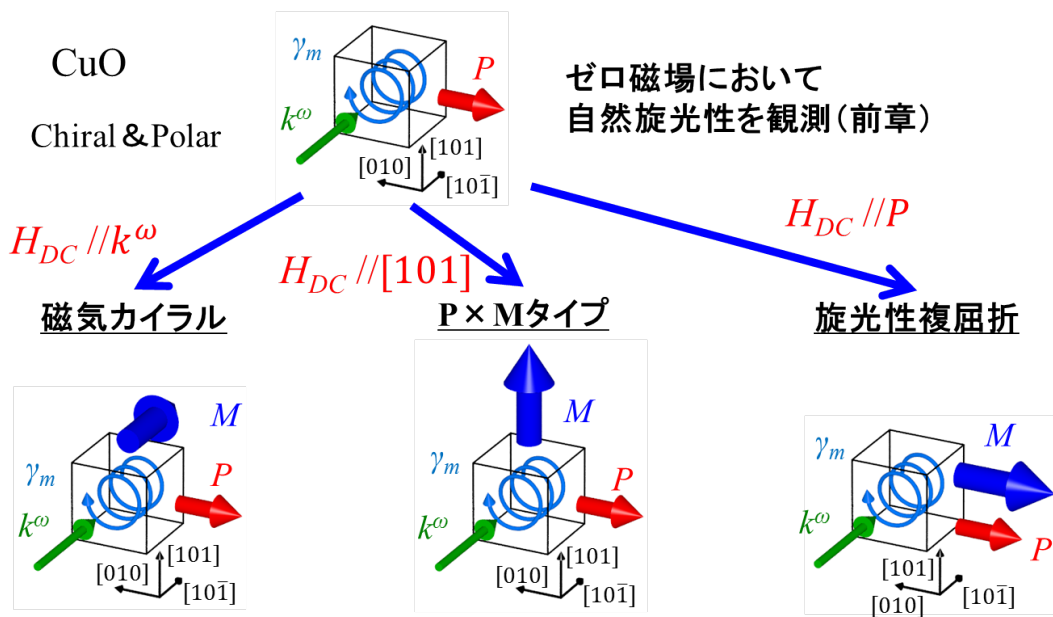


図5.1 磁場の印加方向と期待される光学現象。磁場の印加方向を変えることで、すべての電気磁気光学現象を生じうる。

## 5.2 CuO のエレクトロマグノン共鳴における磁気カイラル効果

### 磁気カイラル

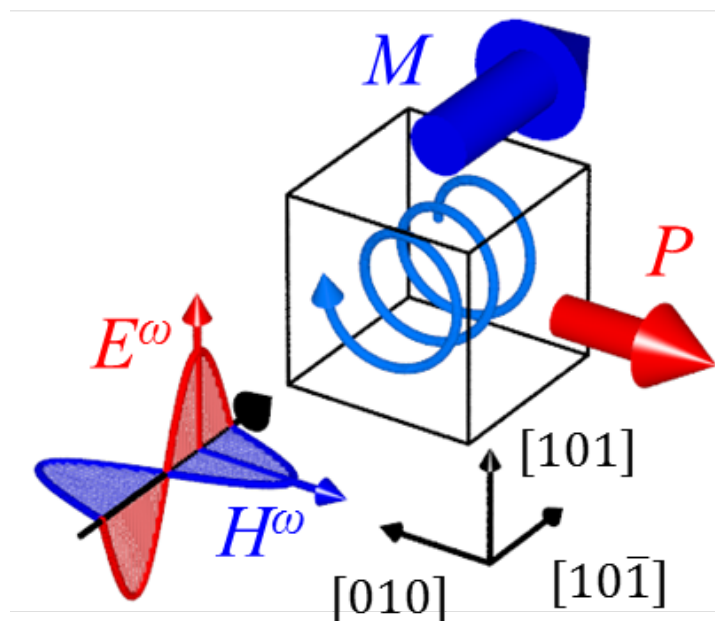


図 5.2 磁気カイラル効果の測定配置。

まず、磁場を光の進行方向と平行な  $[10\bar{1}]$  方向に印加する配置（図 5.2 参照）における、磁気カイラル効果の測定結果について述べる。磁気カイラル効果は、光の進行方向、すなわち  $k^\omega$ 、磁化  $M$ 、カイラリティ  $\gamma_m$  の符号の積に依存して試料の光吸収が変化する現象である。実験的に光の進行方向を反転することは難しいため、磁化  $M$ 、カイラリティ  $\gamma_m$  の反転による、消衰係数  $\kappa$  の変化を測定した。CuO は反強磁性体であるため、外部磁場を印加し、磁化を誘起した状態で測定を行った。カイラリティについては、 $\pm 130$  V/mm の電場を印加した状態で、分極を持たないコリニア相から分極を有するらせん相まで試料の温度を上げ、その後電場を切ることによりカイラリティを揃え、測定を行った。

214 K（らせん相）、外部磁場  $H_{DC} = 7$  T での、磁化とカイラリティの符号について、とりうる 4 通りの条件での消衰係数  $\kappa$  のスペクトルを図 5.3(a) に示した。なお、入射偏光は、エレクトロマグノン共鳴を励起できるように、 $E^\omega // [101]$ ,  $H^\omega // [010]$  とした。ゼロ磁場のときと同様、3.1 meV 付近にエレクトロマグノン共鳴による吸収ピークが観測され

た。このピークにおいて、カイラリティと磁化の符号の積が正（以後この配置をまとめて  $+k^\omega$  と呼ぶ）の場合と、符号の積が負（以後この配置をまとめて  $-k^\omega$  と呼ぶ）において、消衰係数  $\kappa$  の値が 30% ほど変化しており、磁気カイラル効果が観測された。また、このピークより低エネルギー側の 2 meV 付近においても、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置で、 $\kappa$  の値が異なっているのが観測された。 $+k^\omega$  の配置における  $\kappa$  と、 $-k^\omega$  の配置における  $\kappa$  の差分である  $\Delta\kappa$  のスペクトルを図 5.3(b) に示す。 $+k^\omega$  の配置と  $-k^\omega$  の配置が 2 種類ずつ存在するので、これらの差分として 4 通りの  $\Delta\kappa$  スペクトルを示している。4 通りの  $\Delta\kappa$  スペクトルがほぼ一致していることから、 $\kappa$  の値がカイラリティと磁化の符号にのみ依存していることが改めてわかる。また、スペクトルの形状に注目すると、エレクトロマグノン共鳴がある 3.1 meV で  $\Delta\kappa$  も最大となっており、エレクトロマグノン共鳴が磁気カイラル効果を示していることがわかる。また、2.5 meV 以下では逆符号の磁気カイラル効果が生じており、3.1 meV のエレクトロマグノンモードよりも低エネルギー側にも、磁気カイラル効果を示すモードが存在することを示唆している。 $\kappa$  スペクトルを見ると、2 meV 付近にわずかにピークのような構造が見られており、これが磁気カイラル効果を生じるモードである可能性がある。

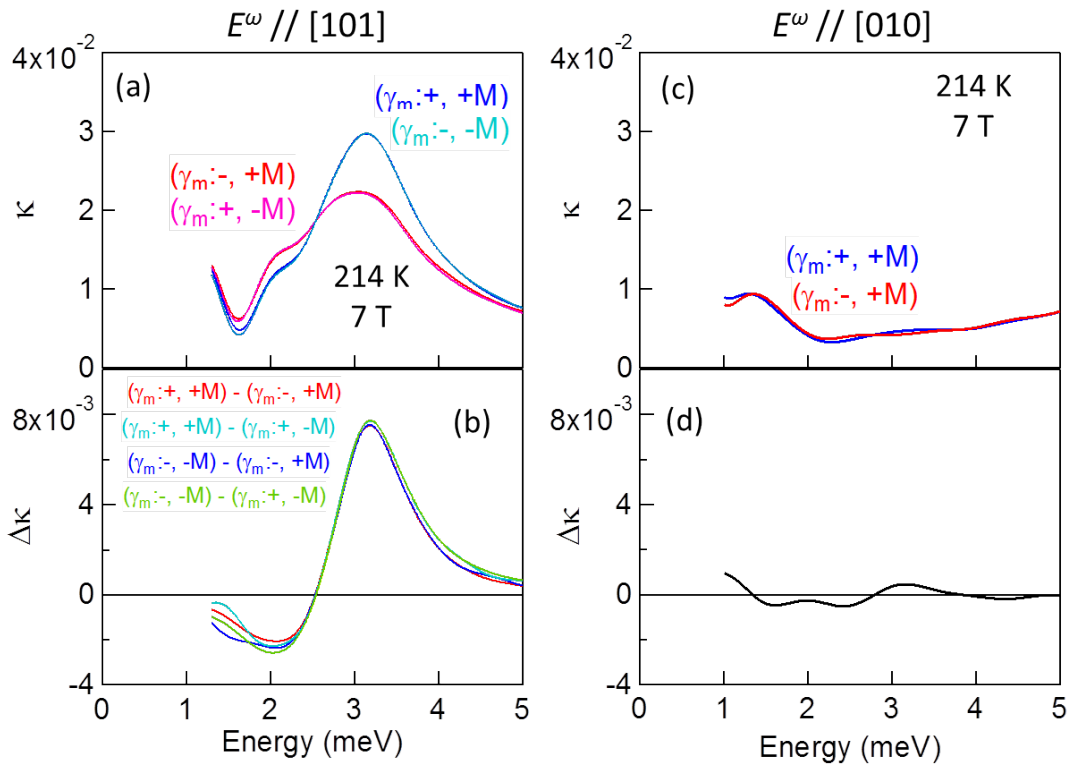


図 5.3 磁化とカイラリティの符号がとりうる 4 通りの条件での消衰係数  $\kappa$  (上) と方向二色性  $\Delta\kappa$  (下) のスペクトル。左が  $E^\omega // [101]$ 、右が  $E^\omega // [010]$  の偏光配置である。 $E^\omega // [101]$  の配置においてのみ、エレクトロマグノンが磁気カイラル効果を生じている。

図 5.3(c) は、温度、外部磁場は先ほどと同条件で、入射偏光のみを  $90^\circ$  回転させ、 $E^\omega//[010], H^\omega//[101]$  としたときの  $\kappa$  スペクトルである。カイラリティの符号が正と負の場合のスペクトルを示してある。これを見ると、 $\kappa$  は有限の値を持つが、ピークのような構造は観測されなかった。図 5.3(d) は、カイラリティの符号が正と負の場合の差分である  $\Delta\kappa$  のスペクトルである。測定した周波数領域において、 $\Delta\kappa$  は 0 であり、この偏光配置では磁気カイラル効果が生じないことがわかった。対称性の観点からは、この偏光配置でも磁気カイラル効果は許容となることから、エレクトロマグノン共鳴の存在が、磁気カイラル効果の発現に重要な役割を果たしていることがわかった。

ところで、磁気カイラル効果の測定配置においては、自然旋光性やファラデー効果により、試料を透過した光の偏光が回転することが予想される。そこで、試料を透過した光の偏光回転角を測定したところ、最大で 50 mrad. の偏光回転が観測された。この偏光回転により、透過光のうち、入射光と平行な偏光成分は 0.1% 程度減少し、 $\kappa$  の値としては  $2 \times 10^{-4}$  程度の誤差を生じることになる。観測された  $\Delta\kappa$  は  $8 \times 10^{-3}$  であり、偏光回転による影響に比べ、十分大きい。したがって、自然旋光性やファラデー効果の影響は無視できると考えられる。実際、 $+k^\omega$  の 2 つの配置における  $\kappa$  の値はほぼ一致している。よって、本節ではこれ以降偏光回転の影響は考えないことにする。

次に、磁気カイラル効果の外部磁場依存性を見ていく。磁気カイラル効果は電気磁気テンソルに由来する効果であるため、磁化  $M$  に対して線形な関係を示すことが期待される。図 5.4 は、214 K において、さまざまな外部磁場の大きさの下での、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置（本測定ではカイラリティを反転した）における  $\kappa$  の平均  $\kappa_0$ (a) と差分  $\Delta\kappa$ (b) のスペクトルである。 $\kappa_0$  を見ると、外部磁場を大きくすると、エレクトロマグノン共鳴のピークのエネルギーがわずかに高エネルギー側にシフトするとともに、ピーク強度がわずかに減少している。なお、0 T のデータのみ、この系統性からわずかに外れているが、これは 0 T のデータのみ、1 ~ 7 T のデータを測定した光学系とは別の光学系で測定を行ったことによる誤差であると考えられる。磁気カイラル効果の大きさを表す  $\Delta\kappa$  を見ると、3.1 meV 付近のピークは磁場を大きくするにつれ単調に増加している様子が観測された。2.5 meV 以下の、逆符号の磁気カイラル効果を生じている部分については、おおむね外部磁場が大きくなるにつれてその絶対値が大きくなっているように見えるが、3.1 meV 付近のピークほどきれいに単調増加しているわけではない。これは、2.5 meV 以下の磁気カイラル効果あまり大きくないために、測定誤差の影響が相対的に大きくなっているためであると考えられる。また、0 T においては  $\Delta\kappa$  は測定した周波数領域にわたりほぼ 0 となっており、磁気カイラル効果の発現には磁化の存在が必要であることがわかる。図 5.4(c) は各磁場での 3 meV 付近の  $\Delta\kappa$  のピークの値をプロットしたものである。エラーバーは同じ測定条件での複数回の測定で得られた  $\kappa$  の値のばらつきから見積もった。これを見ると、磁気カイラル効果の大きさはおおむね外部磁場に比例している（斜めの直線はガイド線で

ある)。エレクトロマグノン共鳴の大きさが磁場の値によって若干変化しているため、厳密に  $\Delta\kappa$  が磁場に比例するわけではないが、観測された磁気カイラル効果の磁場依存性は妥当であると考えられる。

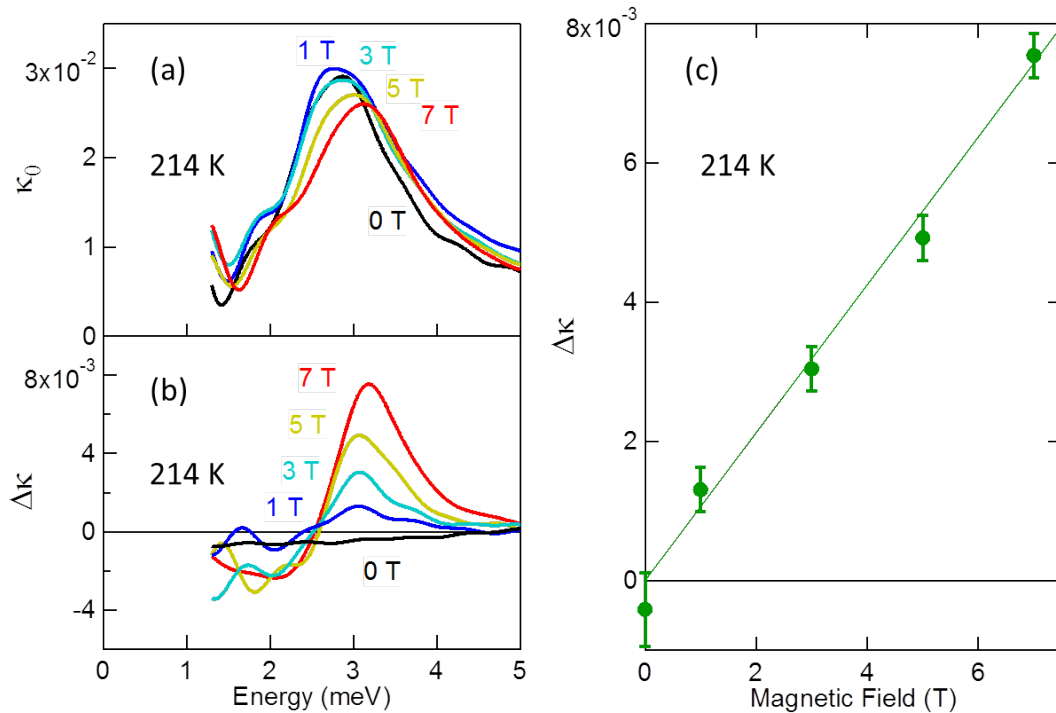


図 5.4 (a) 消衰係数と (b) 磁気カイラル効果の磁場依存性。 (c)  $\Delta\kappa$  のピーク値の磁場依存性。

次に、磁気カイラル効果の温度依存性についてみていく。図 5.5 は、7 T の外部磁場で、各温度点での、 $+k\omega$  と  $-k\omega$  の配置（本測定ではカイラリティを反転した）における  $\kappa$  の平均  $\kappa_0$  (上) と差分  $\Delta\kappa$  (下) である。 $\kappa_0$  を見ると、0 T におけるエレクトロマグノンの温度依存性と同様、らせん相 (213 K ~ 230 K) でのみエレクトロマグノン共鳴が観測されており、温度上昇に伴い、エレクトロマグノンのピークのエネルギーが低エネルギー側にシフトするとともに、吸収強度も小さくなっていく様子が観測された。 $\Delta\kappa$  を見ると、こちらもしらせん相でのみピークが観測されている。また、スペクトル形状は、214 K で見られた、低エネルギー側で  $\Delta\kappa$  の符号が反転する構造を維持したまま、温度が上がるにつれスペクトルが全体的に低エネルギー側にシフトするとともに、 $\Delta\kappa$  も小さくなっていく様子が観測された。これは、エレクトロマグノンの温度依存性とよく似ている。ただし、低エネルギー側の、負の  $\Delta\kappa$  を示す部分については、温度上昇によっても大きさがあまり変わっていないように見えるため、負の  $\Delta\kappa$  を示す部分については逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンとは異なる温度依存性を示す可能性がある。7 T の磁場下での、 $\kappa_0$  と  $\Delta\kappa$  のより詳細な温度依存性を図 5.6 に示す。一番上が分極、二番目が  $\kappa_0$  の大きさを表すカラープロット、三番目が  $\Delta\kappa$  の大きさを表すカラープロットである。 $\kappa_0$  の

カラープロットは、0 T のものと同様であり、らせん相でのみエレクトロマグノン共鳴が観測されており、温度上昇に伴いピーク強度とエネルギーが減少している。 $\Delta\kappa$  についても、らせん相でのみ磁気カイラル効果が観測されている。 $\Delta\kappa$  スペクトルの符号が単純なピーク構造ではなく、途中で  $\Delta\kappa$  の符号が反転しているため、カラープロットの色合いは  $\kappa_0$  と異なっているが、214 K で 3.1 meV に存在するピークに注目すると、温度上昇に伴い、ピーク強度とエネルギーが減少しており、エレクトロマグノンと同じ温度依存性を示していることがわかる。これより、エレクトロマグノン共鳴が磁気カイラル効果を示していることがあらためてわかった。

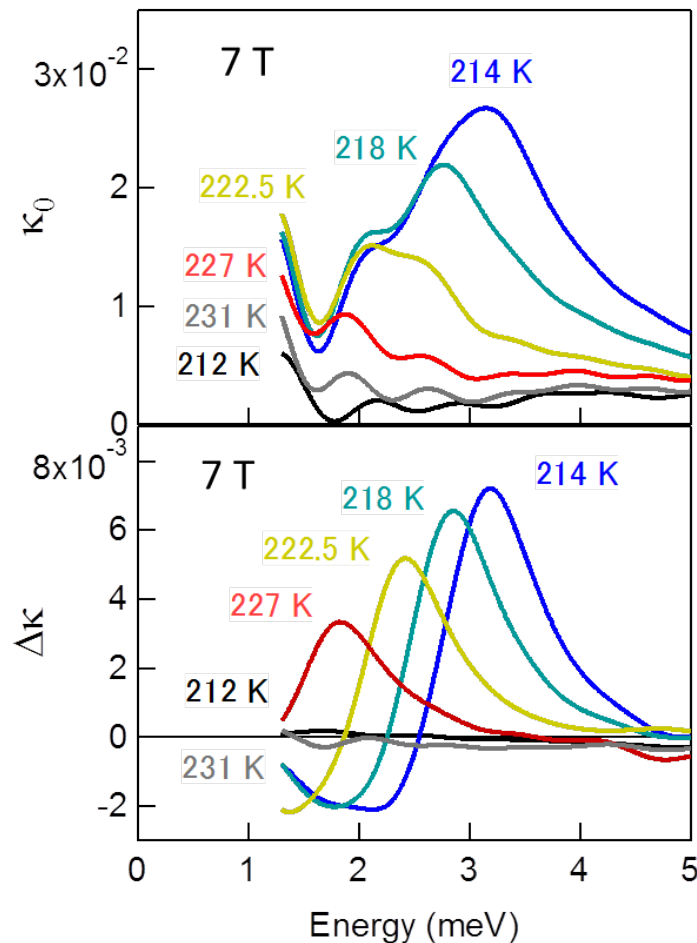


図 5.5 各温度点での、磁気カイラル効果の  $\kappa_0$  (上) と差分  $\Delta\kappa$  (下)。

磁気カイラル効果は、磁化とカイラリティに依存する光学応答であるが、前章で CuO のカイラリティを電場のみにより反転できることがわかっている。したがって、磁気カイラル効果の電場による制御が期待できる。図 5.7(c) は、218 K、7 T における、 $+k^\omega$  の配置と  $-k^\omega$  の配置での  $\kappa$  スペクトルである。カイラリティの反転により、 $+k^\omega$  の配置での  $\kappa$  の値から  $-k^\omega$  の配置での  $\kappa$  の値に変化することが期待される。図 5.7(a,b) は、218



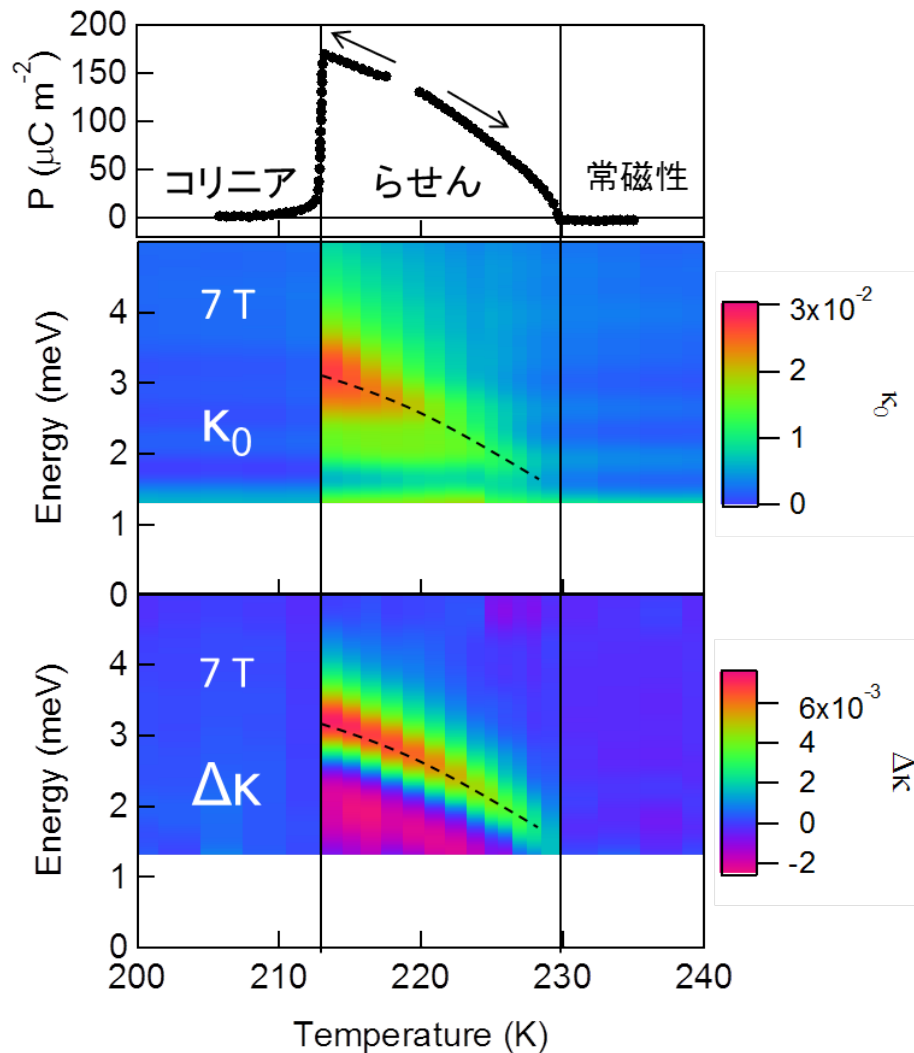


図 5.6 一番上が分極 [93]、二番目が  $\kappa_0$  の大きさを表すカラープロット、三番目が  $\Delta\kappa$  の大きさを表すカラープロット。

K、7 T における、消衰係数  $\kappa$  のピークでの値（上）と、試料に印加した電場の時間変化（下）である。なお、この測定では、前章と同様、カイラリティ反転によりもっとも透過テラヘルツ光の電場が変化する点において時間変化をプローブし、その値から各時刻での消衰係数  $\kappa$  を見積もっている。これを見ると、87 V/mm のパルス電場（持続時間 300 ms）により、消衰係数  $\kappa$  の値が 26% 程度変化しているのがわかる。変化した  $\kappa$  の値は電場を切っても維持され、逆符号の電場により  $\kappa$  の値は元に戻っている。したがって、電場のみによる、磁気カイラル効果のスイッチングに初めて成功したといえる。



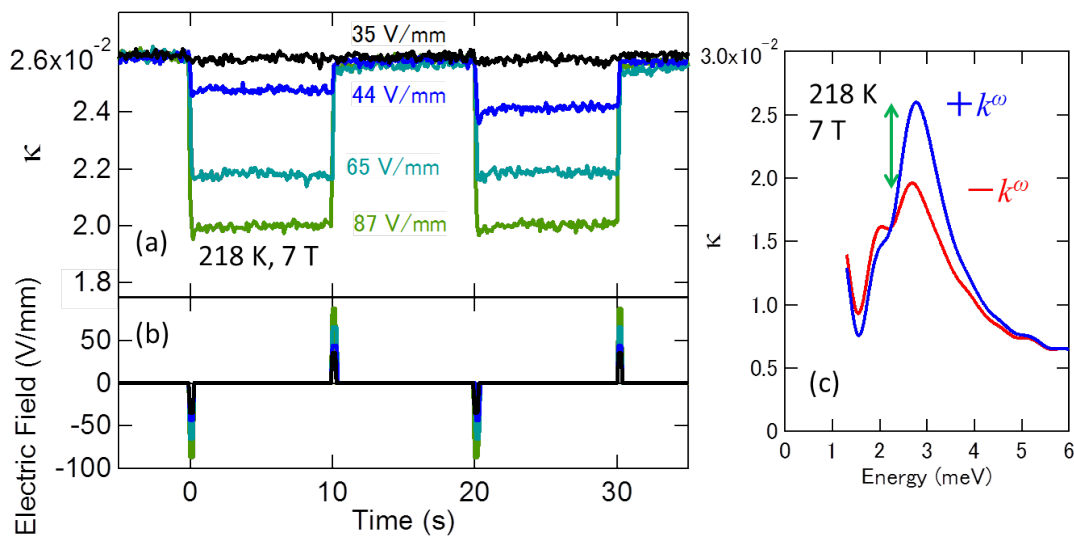


図 5.7 磁気カイラル効果のスイッチング。(a) は消衰係数の時間変化、(b) は印加電場、(c) は  $+k^\omega$  の配置と  $-k^\omega$  の配置でのスペクトル。最も変化が激しい点での  $\kappa$  の値をプローブした。

### 5.3 CuO のエレクトロマグノン共鳴における $P \times M$ タイプ方向二色性

次に、磁場を [101] 方向に印加する配置 (図 5.8 参照) における、 $P \times M$  タイプ方向二色性の測定結果について述べる。 $P \times M$  タイプ方向二色性は、光の進行方向  $k^\omega$ 、磁化  $M$ 、分極  $P$  について、 $k^\omega \cdot (P \times M)$  の符号に依存して試料の光吸収が変化する現象である。前節の磁気カイラル効果と同様、磁化  $M$ 、分極  $P$  の反転による、消衰係数  $\kappa$  の変化を測定した。分極は、カイラリティと同様、 $\pm 130$  V/mm の電場を印加した状態で、分極を持たないコリニア相から分極を有するらせん相まで試料の温度を上げ、その後電場を切ることにより分極を揃え、測定を行った。

214 K (らせん相)、外部磁場  $H_{DC} = 7$  T での、磁化と分極の符号について、とりうる 4 通りの条件での消衰係数  $\kappa$  のスペクトルを図 5.9 (上) に示した。なお、入射偏光は、エレクトロマグノン共鳴を励起できるよう、 $E^\omega // [101]$ ,  $H^\omega // [010]$  とした。ゼロ磁場のときと同様、3.0 meV 付近にエレクトロマグノン共鳴による吸収ピークが観測された。このピークにおいて、分極と磁化の符号の積が正 (以後この配置をまとめて  $+k^\omega$  と呼ぶ) の場合と、符号の積が負 (以後この配置をまとめて  $-k^\omega$  と呼ぶ) の場合において、消衰係数  $\kappa$  の値が 10% ほど変化しており、 $P \times M$  タイプ方向二色性が観測された。また、このピークより低エネルギー側の 2 meV 付近においても、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置で、 $\kappa$  の値

## P × Mタイプ

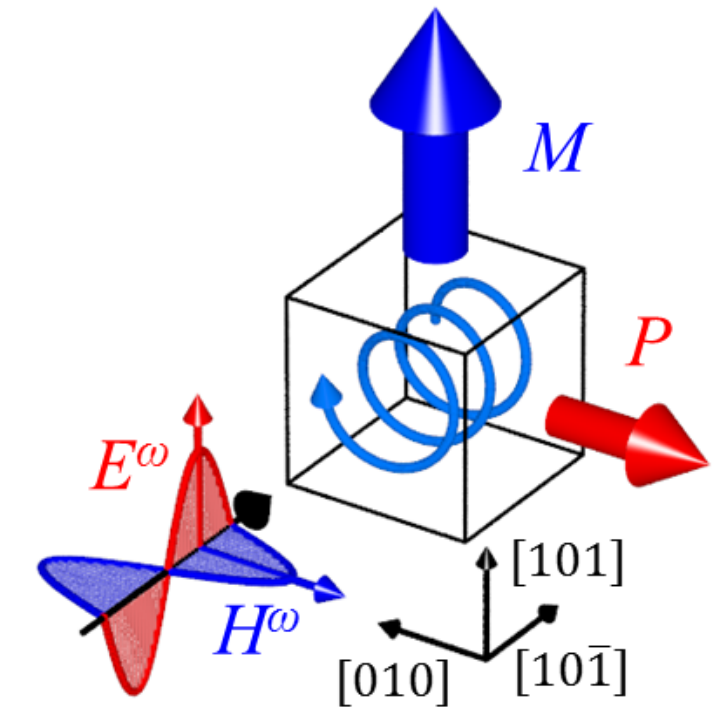


図 5.8  $P \times M$  タイプ方向二色性の測定配置。

がわずかに異なっているのが観測された。 $+k^\omega$  の配置における  $\kappa$  と、 $-k^\omega$  の配置における  $\kappa$  の差分である  $\Delta\kappa$  のスペクトルを図 5.9 (下) に示す。 $(+k^\omega$  の配置と  $-k^\omega$  の配置が 2 種類ずつ存在するので、これらの差分として 4 通りの  $\Delta\kappa$  スペクトルを示している。) 4 通りの  $\Delta\kappa$  スペクトルが概ね一致しており、 $\kappa$  の値が分極と磁化の符号にのみ依存している、すなわち観測された  $\kappa$  の変化が  $P \times M$  タイプ方向二色性に由来するといえる。また、スペクトルの形状に注目すると、エレクトロマグノン共鳴がある 3.1 meV で  $\Delta\kappa$  も最大となっており、エレクトロマグノン共鳴が  $P \times M$  タイプ方向二色性を示していることがわかる。また、2.5 meV 以下では逆符号の  $P \times M$  タイプ方向二色性が生じている。 $\Delta\kappa$  のスペクトルにみられるこれらの特徴は、前節の磁気カイラル効果において観測された  $\Delta\kappa$  のスペクトルとよく似ている。ただし、方向二色性の大きさは異なっており、磁気カイラル効果では、最大で  $\Delta\kappa = 0.008$  程度なのに対し、 $P \times M$  タイプ方向二色性では、最大で  $\Delta\kappa = 0.003$  程度となっており、 $P \times M$  タイプ方向二色性の大きさは磁気カイラル効果の 4 割程度となっている。

次に、 $P \times M$  タイプ方向二色性の外部磁場依存性を見ていく。 $P \times M$  タイプ方向二色性も磁気カイラル効果と同様、電気磁気テンソルに由来する効果であるため、磁化  $M$  に

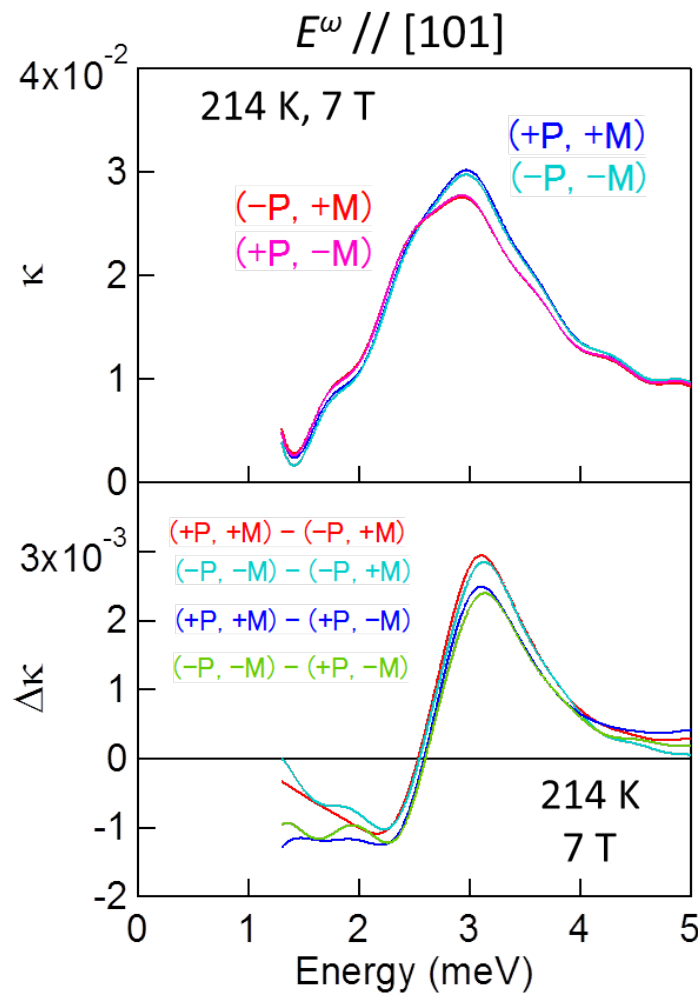


図 5.9  $H_{DC} // [101]$  での消衰係数  $\kappa$  スペクトル (上) と  $P \times M$  タイプ方向二色性のスペクトル (下)。

対して線形な関係を示すことが期待される。図 5.10 は、214 K において、さまざまな外部磁場の大きさの下での、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置 (本測定では分極を反転した) における  $\kappa$  の平均  $\kappa_0$  (a) と差分  $\Delta\kappa$  (b) である。 $\kappa_0$  は外部磁場にほとんど依存せず、3.0 meV にエレクトロマグノンによる吸収ピークが存在している。 $P \times M$  タイプ方向二色性の大きさを表す  $\Delta\kappa$  を見ると、3 meV 付近のピークは磁場を大きくするにつれほぼ単調に増加している様子が観測された。3 ~ 7 T と 0, 1 T で  $\Delta\kappa$  の符号が変化しているように見えるが、同じ条件での複数回の測定で得られた  $\kappa$  の値のばらつきから見積もった測定誤差が  $5 \times 10^{-4}$  程度であったことを考えると、実際には 3 ~ 7 T と 0, 1 T で  $\Delta\kappa$  の符号の変化は起こっておらず、 $\Delta\kappa$  は磁場に対して単調に増加しているものだと考えられる。2.5 meV 以下の、逆符号の  $P \times M$  タイプ方向二色性を生じている部分については、7 T において最小の値をとっているが、それ以外の磁場の値では、測定誤差より小さな差異しか

観測されなかったため、磁場依存性についてははっきりしない。図 5.10(c) は各磁場での 3 meV 付近の  $\Delta\kappa$  のピークの値をプロットしたものである。エラーバーは同じ測定条件での複数回の測定で得られた  $\kappa$  の値のばらつきから見積もった。これを見ると、 $P \times M$  タイプ方向二色性の大きさは外部磁場に対し単調に増加しており、測定誤差の大きさを考慮すると、 $\Delta\kappa$  と外部磁場が比例しているという仮定には矛盾しない（斜めの直線は  $\Delta\kappa$  と外部磁場が比例していると仮定した場合のガイド線である）。したがって、観測された  $P \times M$  タイプ方向二色性の磁場依存性は妥当であると考えられる。

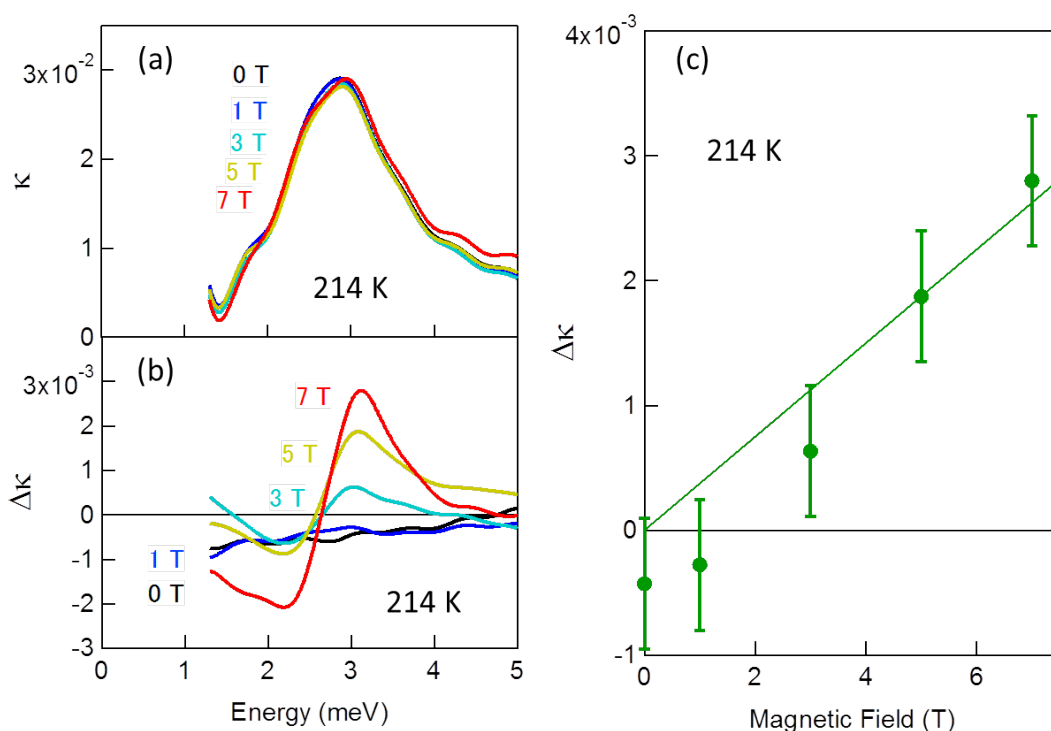


図 5.10 さまざまな磁場強度での (a) $\kappa$  と (b) $P \times M$  タイプ方向二色性のスペクトル。  
(c) $P \times M$  タイプ方向二色性の外部磁場依存性

次に、 $P \times M$  タイプ方向二色性の温度依存性についてみていく。図 5.11 は、7 T の外部磁場下で、各温度点での、 $+k^\omega$  と  $-k^\omega$  の配置（本測定では分極を反転した）における  $\kappa$  の平均  $\kappa_0$  (上) と差分  $\Delta\kappa$  (下) である。 $\kappa_0$  を見ると、0 T におけるエレクトロマグノンの温度依存性と同様、らせん相 (213 K ~ 230 K) でのみエレクトロマグノン共鳴が観測されており、温度上昇に伴い、エレクトロマグノンのピークのエネルギーが低エネルギー側にシフトするとともに、吸収強度も小さくなっていく様子が観測された。 $\Delta\kappa$  を見ると、こちらもしらせん相でのみピークが観測されている。また、スペクトル形状は、214 K で見られた、低エネルギー側で  $\Delta\kappa$  の符号が反転する構造を維持したまま、温度が上がるとつれスペクトルが全体的に低エネルギー側にシフトするとともに、 $\Delta\kappa$  も小さくなっていく様子が観測された。これは、エレクトロマグノンの温度依存性とよく似ている。7

T の磁場下での、 $\kappa_0$  と  $\Delta\kappa$  のより詳細な温度依存性を図 5.12 に示す。一番上が分極、二番目が  $\kappa_0$  の大きさを表すカラープロット、三番目が  $\Delta\kappa$  の大きさを表すカラープロットである。 $\kappa_0$  のカラープロットは、0 T のものと同様であり、らせん相でのみエレクトロマグノン共鳴が観測されており、温度上昇に伴いピーク強度とエネルギーが減少している。 $\Delta\kappa$  についても、らせん相でのみ  $P \times M$  タイプ方向二色性が観測されている。 $\Delta\kappa$  スペクトルの符号が単純なピーク構造ではなく、途中で  $\Delta\kappa$  の符号が反転しているため、カラープロットの色合いは  $\kappa_0$  と異なっているが、214 K で 3.1 meV に存在するピークに注目すると、温度上昇に伴い、ピーク強度とエネルギーが減少しており、エレクトロマグノンと同じ温度依存性を示していることがわかる。これより、エレクトロマグノン共鳴が  $P \times M$  タイプ方向二色性を示していることがあらためてわかった。また、ここで述べた  $P \times M$  タイプ方向二色性の温度依存性は、磁気カイラル効果の温度依存性と非常によく似ていることもわかった。

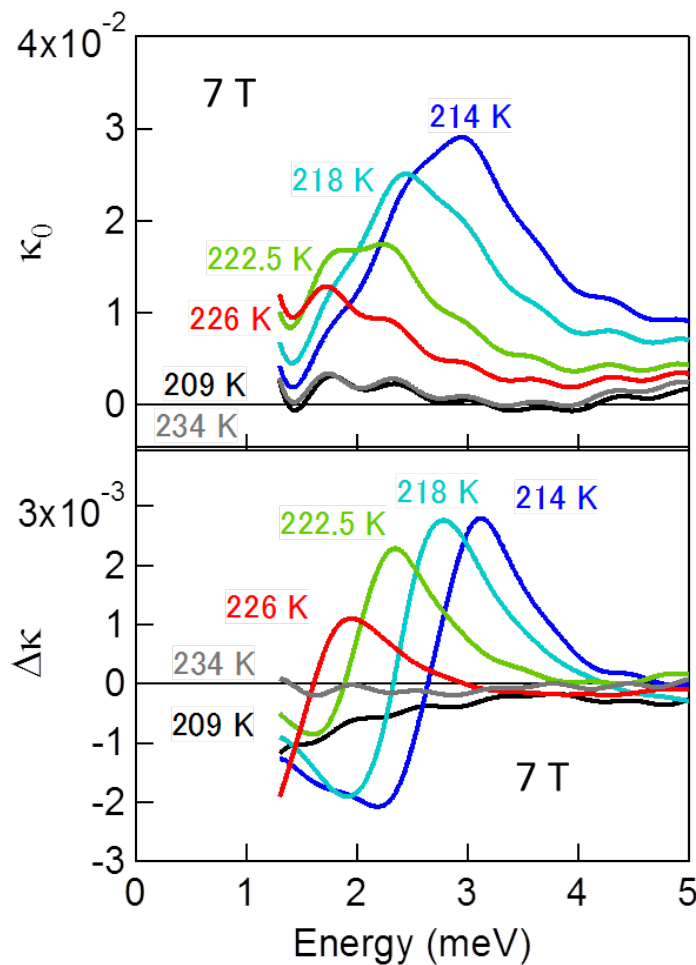


図 5.11 さまざまな温度における消衰係数  $\kappa$  (上) と  $P \times M$  タイプ方向二色性 (下) のスペクトル。

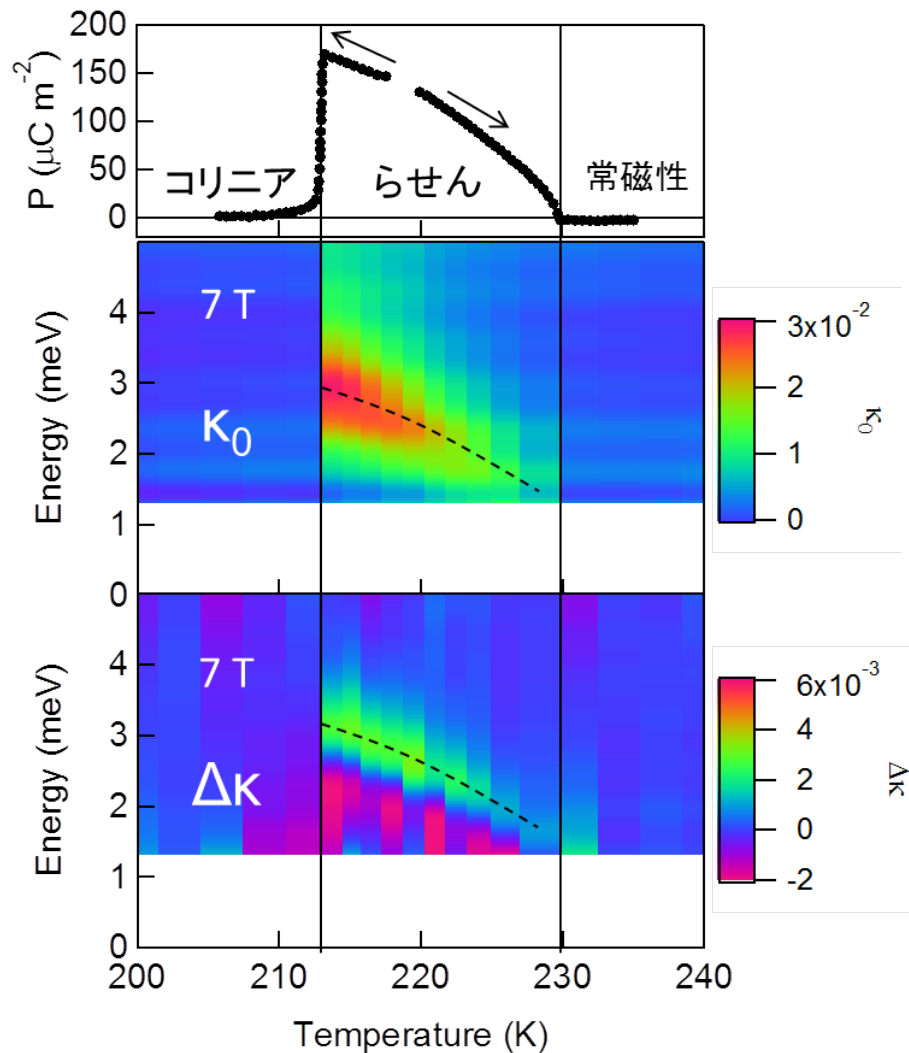


図5.12 エレクトロマグノンの吸収（中段）と  $P \times M$  タイプ方向二色性（下段）の大きさを表すカラープロット。上段は分極の温度依存性 [93]。

## 5.4 CuO のエレクトロマグノン共鳴における旋光性複屈折

次に、磁場を分極と平行な [010] 方向に印加する配置（図 5.13 参照）における、旋光性複屈折の測定結果について述べる。旋光性複屈折は、光の進行方向  $k$ 、磁化  $M$ 、分極  $P$  の符号の積に依存して、試料の光学軸が回転する現象である。光学軸の回転により、誘電率テンソルの非対角項が 0 でない値を持つ。したがって、磁化  $M$ 、分極  $P$  の反転による、誘電率テンソルの非対角項の変化を偏光解析により測定した。磁化  $M$ 、分極  $P$  の反転方法は前節と同様である。また、旋光性複屈折のほかに、カイラリティの存在に由来して、自然旋光性が生じることが予想される。自然旋光性の符号はカイラリティの符号（CuO

## 旋光性複屈折

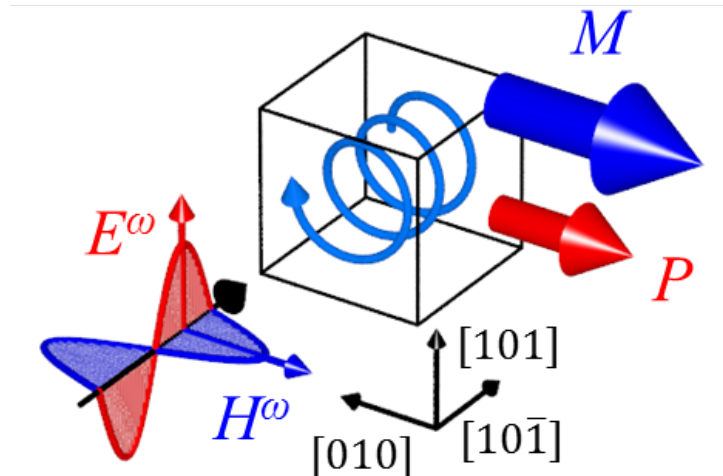


図 5.13 旋光性複屈折の測定配置。

の場合は分極の符号と一対一対応) によって決まるのに対し、旋光性複屈折の符号は分極と磁化の符号の積によって決まる。この対称性の違いを利用することで、旋光性複屈折と自然旋光性を分離することができる。具体的には、誘電率テンソルの旋光性複屈折に由来する成分  $\epsilon_{GB}$ 、自然旋光性に由来する成分  $\epsilon_{NOA}$  は、

$$\epsilon_{GB} = \{\epsilon(+P, +M) - \epsilon(-P, +M) - \epsilon(+P, -M) + \epsilon(-P, -M)\}/4 \quad (5.1)$$

$$\epsilon_{NOA} = \{\epsilon(+P, +M) - \epsilon(-P, +M) + \epsilon(+P, -M) - \epsilon(-P, -M)\}/4 \quad (5.2)$$

により求めることができる。ここで、 $\epsilon(+P, +M)$  は、分極  $P$ 、磁化  $M$  がともに正の配置における誘電率テンソルである。

図 5.14(a)(b) は、214 K (らせん相)、7 T における誘電率テンソルの対角項  $\epsilon_x, \epsilon_y$  の虚部のスペクトルである。なお、座標系の取り方としては、前章と同様、 $x//[101], y//[010]$  とした。ゼロ磁場のときと同様、 $\epsilon_x$  では 3.0 meV にエレクトロマグノン共鳴が観測されており、 $\epsilon_y$  には顕著な構造は見られない。 $\epsilon_y$  の低エネルギー側で負の値をとっているように見えるが、これは試料による光吸収がほとんどないことにより生じた解析上の誤差であると考えられる。

214 K (らせん相)、7 T における、誘電率テンソルの非対角項  $\epsilon_{xy}, \epsilon_{yx}$  について、旋光性複屈折に由来する成分 (図 5.14 (c)(d)) と、自然旋光性に由来する成分 (図 5.14 (e)(f)) を示した。これを見ると、旋光性複屈折に由来する成分では、 $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  のスペクトルが対称になっている。これは、旋光性複屈折の特徴である。なお、このスペクトルは、分極と磁化の符号の積に依存する成分のみを取り出しているため、通常の複屈折に由来する効



果ではない。また、スペクトルの形状を見ると、エレクトロマグノン共鳴が存在する 3.0 meV 付近において、実部が分散型、虚部がピーク型の構造をとっている。このような形状はローレンツ型の単一モード振動子にみられるものであり、エレクトロマグノン共鳴が旋光性複屈折を示していると考えられる。また、観測された旋光性複屈折の大きさは、虚部の値で  $3 \times 10^{-3}$  程度であり、エレクトロマグノンの吸収を表す  $\epsilon_x$  の虚部の 1.5% 程度である。

一方、自然旋光性に由来する成分では、 $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  のスペクトルが反対称になっており、これは、自然旋光性の特徴である。スペクトル形状は、エレクトロマグノン共鳴が存在する 3 meV 付近において、実部がピーク型、虚部が分散型と、旋光性複屈折に比べ位相が  $90^\circ$  ずれており、これも自然旋光性の特徴である。これらのことから、対称性の違いに注目することで、旋光性複屈折と自然旋光性が分離できていることが明らかになった。観測された自然旋光性の大きさは非対角項の実部（前章で定義した  $\epsilon_A$  の虚部にあたる）で  $2.2 \times 10^{-2}$  程度であり、ゼロ磁場で値と同程度であった。7 T での旋光性複屈折と自然旋光性の大きさを比べると、旋光性複屈折は自然旋光性の 14% 程度であり、CuO においては、7 T では自然旋光性による影響の方が大きいことがわかる。さて、旋光性複屈折に由来する成分では、 $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  のスペクトルが対称になっているため、これ以降旋光性複屈折について扱う場合には、5.1 式によって得られる、旋光性複屈折に由来する成分の非対角項  $\epsilon_{xy}$  と  $\epsilon_{yx}$  の平均  $\epsilon_S$  を用いることにする。

次に、旋光性複屈折の外部磁場依存性を見ていく。旋光性複屈折も磁気カイラル効果などと同様、電気磁気テンソルに由来する効果であるため、磁化  $M$  に対して線形な関係を示すことが期待される。図 5.15 は、214 K において、さまざまな外部磁場の大きさの下での、(a) $\epsilon_x$  の虚部（一段目）と、旋光性複屈折の大きさを表す  $\epsilon_S$  の (b) 実部と (c) 虚部である。 $\epsilon_x$  の虚部は外部磁場にほとんど依存せず、3 meV 付近にエレクトロマグノンによる吸収ピークが存在している。 $\epsilon_S$  を見ると、どの外部磁場の値でもエレクトロマグノン共鳴がある 3 meV 付近で、実部が分散型、虚部がピーク型となっており、磁場が大きくなるにつれて  $\epsilon_S$  の値が大きくなっていく様子が観測された。 $\epsilon_S$  の虚部のピークの値と磁場の関係をプロットしたのが図 5.15(d) である。ここで、エラーバーは同じ測定条件での複数回の測定で得られた  $\epsilon_S$  の値のばらつきから見積もった。これを見ると、外部磁場に対し  $\epsilon_S$  が単調に増加しているように見える。測定誤差が大きいため、定量的な議論は難しいが、旋光性複屈折の大きさが磁場の大きさに比例するという予想と矛盾しない結果が得られた。

次に、旋光性複屈折の温度依存性についてみていく。図 5.16 は、さまざまな温度における、7 T での (a) $\epsilon_x$  の虚部と、旋光性複屈折の大きさを表す  $\epsilon_S$  の (b) 実部と (c) 虚部（三段目）である。 $\epsilon_x$  は 0 T のときと同様、らせん相 (213 K ~ 230 K) でのみエレクトロマグノンによる吸収が生じ、温度が上昇するにつれピーク強度とピークエネルギーが



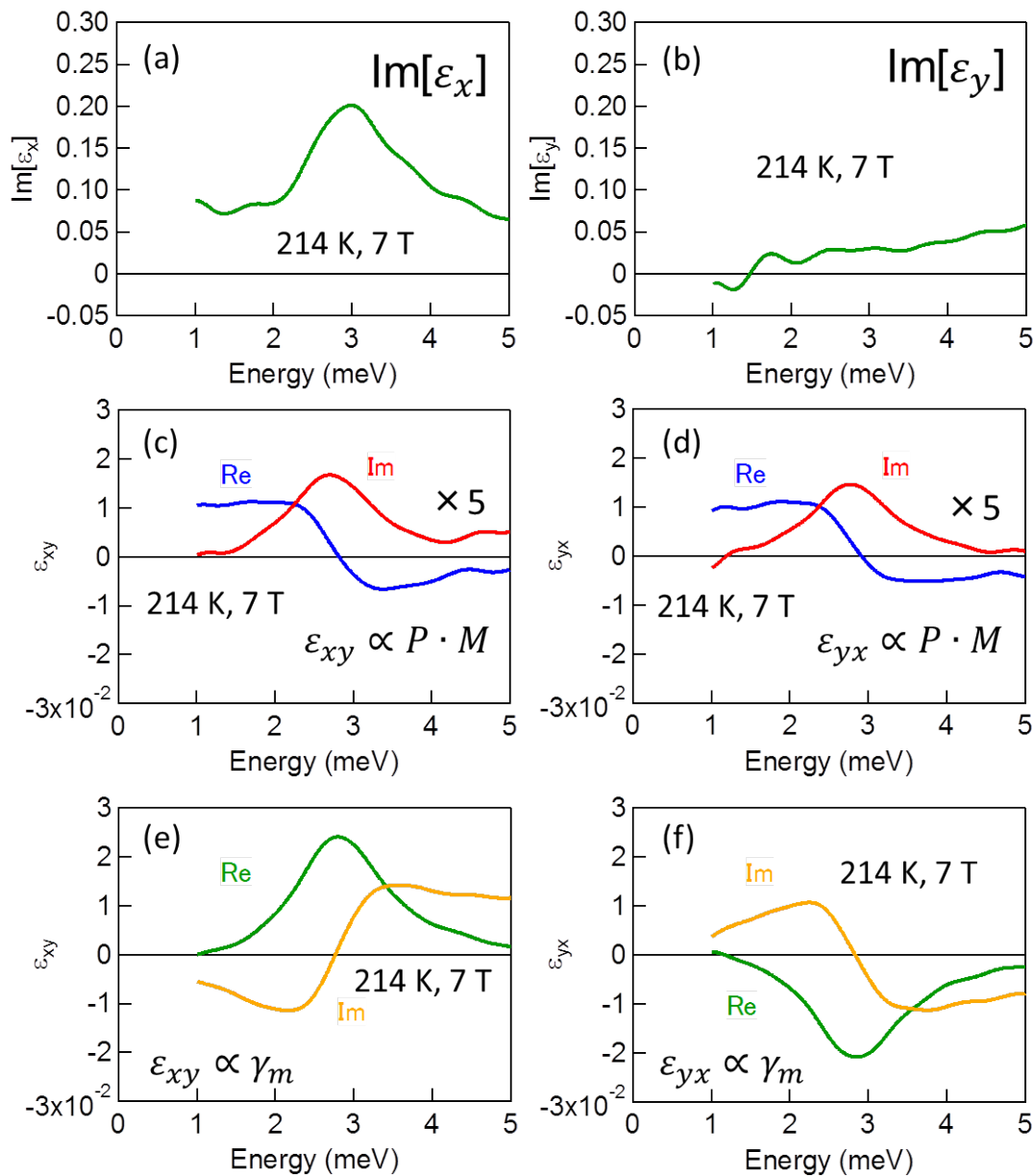


図 5.14  $H_{DC} // [010]$  の配置での、(a)(b) 誘電率テンソルの対角項の虚部  $\epsilon_x, \epsilon_y$  のスペクトルと、非対角項の、(c)(d)  $P \cdot M$  に比例する成分と、(e)(f) カイラリティのみに比例する成分。(c)(d) が旋光性複屈折に由来し、(e)(f) が自然旋光性に由来する成分である。

減少する振る舞いが観測された。旋光性複屈折を表す  $\epsilon_S$  についても、らせん相でのみ実部は分散型、虚部はピーク型の構造が観測されている。これらは、温度が上昇するにつれピーク強度とピークエネルギーが減少していくという、エレクトロマグノンと類似する温度依存性が観測されており、エレクトロマグノンが旋光性複屈折を示していると考えられる。しかしながら、 $\epsilon_x$  の虚部と比べ、 $\epsilon_S$  の虚部は、温度上昇によるピーク強度の現象が

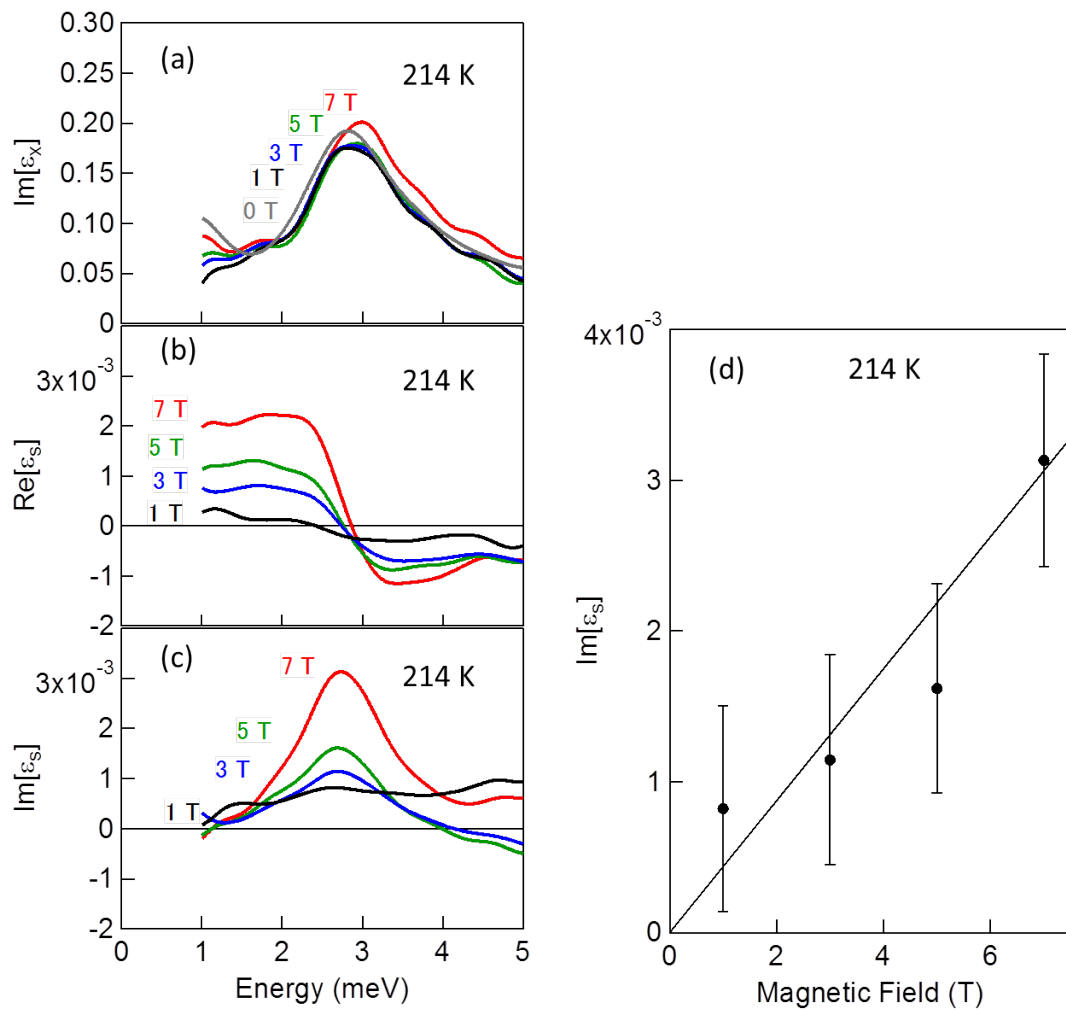


図 5.15 さまざまな磁場強度での、(a) $\epsilon_x$  の虚部と、旋光性複屈折の大きさを表す  $\epsilon_S$  の実部 (b) と虚部 (c) のスペクトル。(d) は  $\epsilon_S$  の虚部のピーク強度の磁場依存性。

緩やかであるように見える。226 K での  $\epsilon_x$  の虚部は、214 K の約半分になっているのに対し、226 K での  $\epsilon_S$  の虚部は、214 K の約 8 割程度の値にとどまっている。磁気カイラル効果による  $\Delta\kappa$  も 227 K での値は 214 K での値の半分程度となっていることから、高温で旋光性複屈折の大きさを増大させる機構が存在する可能性がある。

7 T の磁場下での、旋光性複屈折のより詳細な温度依存性を図 5.17 に示す。一番上が分極、二番目がエレクトロマグノン共鳴の大きさを表す  $\epsilon_x$  のカラープロット、三番目が旋光性複屈折の大きさを表す  $\epsilon_S$  のカラープロットである。エレクトロマグノン共鳴 ( $\epsilon_x$ ) の温度依存性は 0 T のものとほぼ同様で、らせん相でのみエレクトロマグノン共鳴が観測されており、温度上昇に伴いピーク強度とエネルギーが減少している。旋光性複屈折 ( $\epsilon_S$ ) についても、らせん相でのみ観測されていることがわかる。

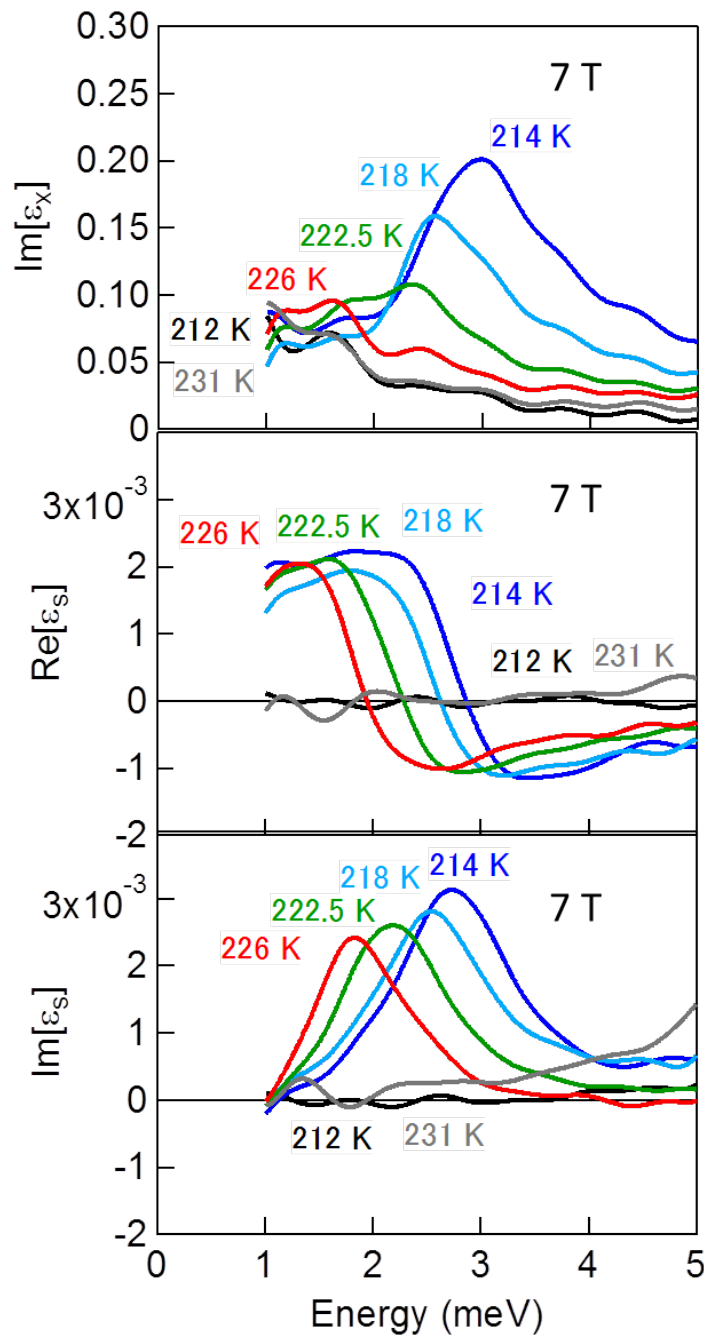


図 5.16 さまざまな温度における、7 T での (a)  $\epsilon_x$  の虚部と、旋光性複屈折の大きさを表す  $\epsilon_s$  の (b) 実部と (c) 虚部のスペクトル。

## 5.5 観測された電気磁気光学現象の比較と考察

これまでの結果をまとめると、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ CuO について、解部磁場を適切な方向に印加することで、エレクトロマグノン共鳴が磁気カイラル効果、

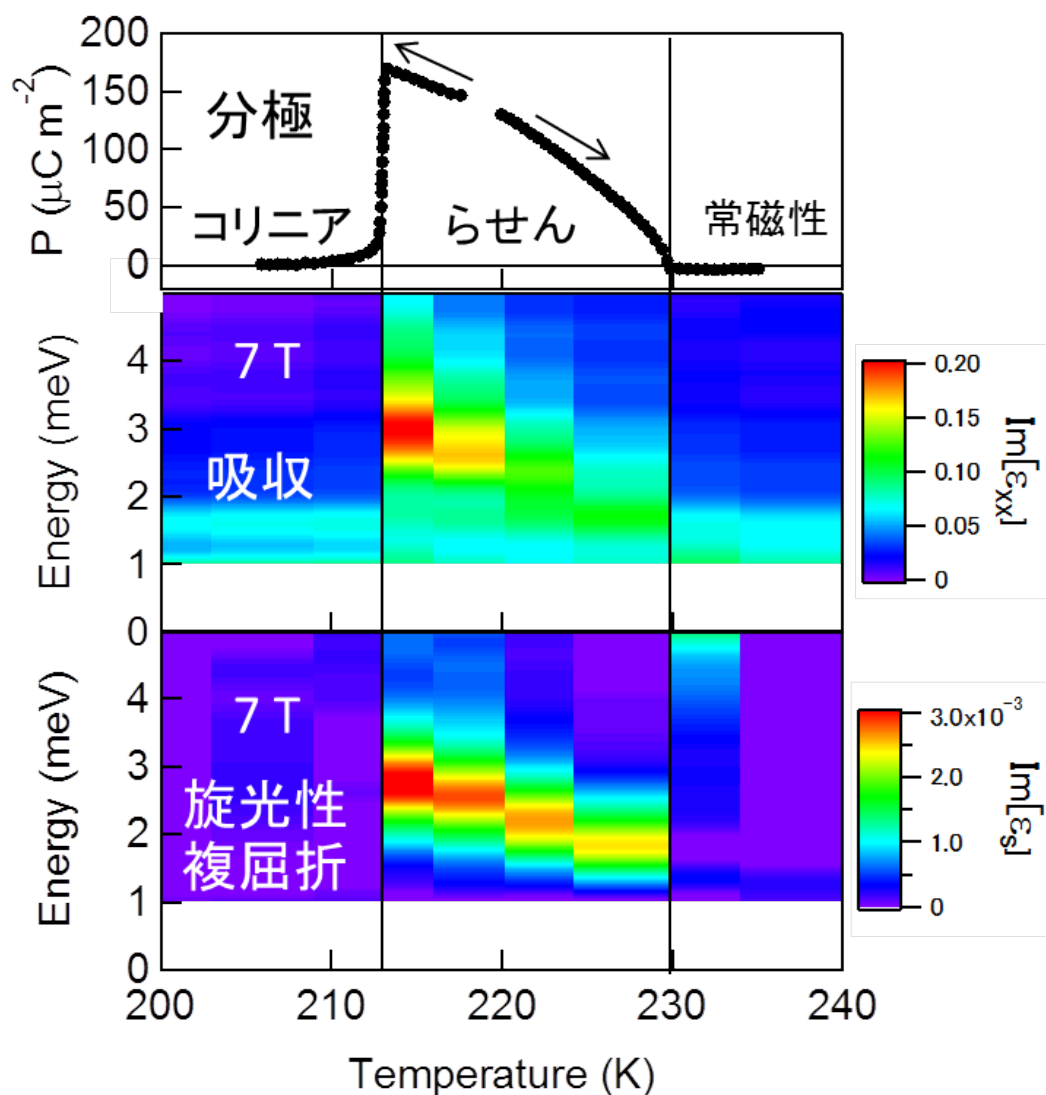


図 5.17 エレクトロマグノンの吸収（中段）と旋光性複屈折（下段）の大きさを表すカラープロット。上段は分極の温度依存性 [93]。

$P \times M$  タイプ方向二色性、旋光性複屈折を示すことを観測した。前章の結果と合わせると、4つの電気磁気光学現象（磁気カイラル効果、 $P \times M$  タイプ方向二色性、旋光性複屈折、自然旋光性）を CuO のエレクトロマグノン共鳴において観測することができた。ただ、これらを比較、考察するに当たり、消衰係数  $\kappa$  や誘電率の非対角項が混在しているのは不便であるため、これらの物理量を電気磁気テンソル  $\alpha$  に直すことにする。磁気カイラル効果、 $P \times M$  タイプ方向二色性の場合、

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{2} \Delta \kappa \quad (5.3)$$

となる。旋光性複屈折の場合、

$$\alpha_{xx} = \frac{\epsilon_S}{\sqrt{\epsilon_y}} \quad (5.4)$$

となる。自然旋光性の場合、電気磁気テンソルに由来する効果ではないため、式 1.36 で定義した、電磁誘導的な相互作用係数  $\beta$  を用いることにする。 $\beta$  は、

$$\beta_{xx} = \frac{\epsilon_A}{\sqrt{\epsilon_y}} \quad (5.5)$$

により計算できる。

4 種類の電気磁気光学現象について、これらの値に直し、その虚部をプロットしたものを図 5.18 (下) に示す。図 5.18 の上段は、214 K (らせん相)、0 T におけるエレクトロマグノンである。図 5.18 の下段は 214 K (らせん相)、7 T での、4 種類の電気磁気光学現象のスペクトルである。ただし、磁場の印加方向については、磁気カイラル効果は  $[10\bar{1}]$  方向、 $P \times M$  タイプ方向二色性では  $[101]$  方向、旋光性複屈折と自然旋光性は  $[010]$  方向となっている。エレクトロマグノン共鳴がある 3 meV において、すべての電気磁気光学現象が観測されているのがわかる。スペクトルの形状としては、自然旋光性と旋光性複屈折については、単一ピークのような構造をしているが、磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性については、2.5 meV 付近で  $\alpha$  の符号が入れ替わるような構造をしている。これらのスペクトル形状が類似している理由として、自然旋光性と旋光性複屈折はともに誘電率テンソルの非対角項に由来する効果であり偏光回転を伴うのに対し、磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性は誘電率テンソルの対角項に由来する効果で、偏光回転を伴わないという共通点があることが考えられる。

また、各スペクトルの大きさを比較すると、旋光性複屈折と  $P \times M$  タイプ方向二色性のピークの大きさはそれぞれ、 $9.5 \times 10^{-4}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$  と、比較的近い値となっている。この 2 つの光学現象は、ともに分極の存在が本質的であり、スピン面の傾いたらせん磁気構造のうち、サイクロイド成分に由来する効果であるという共通点があるため、両者の大きさが同程度となっていることが考えられる。一方、磁気カイラル効果の大きさはこれらより大きく、 $3.8 \times 10^{-3}$  である。一番大きいのが自然旋光性で、その大きさは  $6.6 \times 10^{-3}$  である。磁気カイラル効果と自然旋光性は、カイラリティの存在が本質的であり、スピン面の傾いたらせん磁気構造のうち、プロパースクリュー成分に由来する効果である。CuO の磁気構造は、サイクロイド成分よりプロパースクリュー成分の方が大きいため、プロパースクリュー成分由来の光学現象の方が大きかったことが考えられる。また、7 T の磁場下では、これら 4 種類の電気磁気光学現象がすべて同じオーダーに収まっていることがわかった。

214 K における 4 種類の電気磁気光学現象のスペクトルのピークの値の磁場依存性を図 5.19 に示す。なお、磁場の印加方向は各電気磁気光学現象ごとに異なり、磁気カイラ

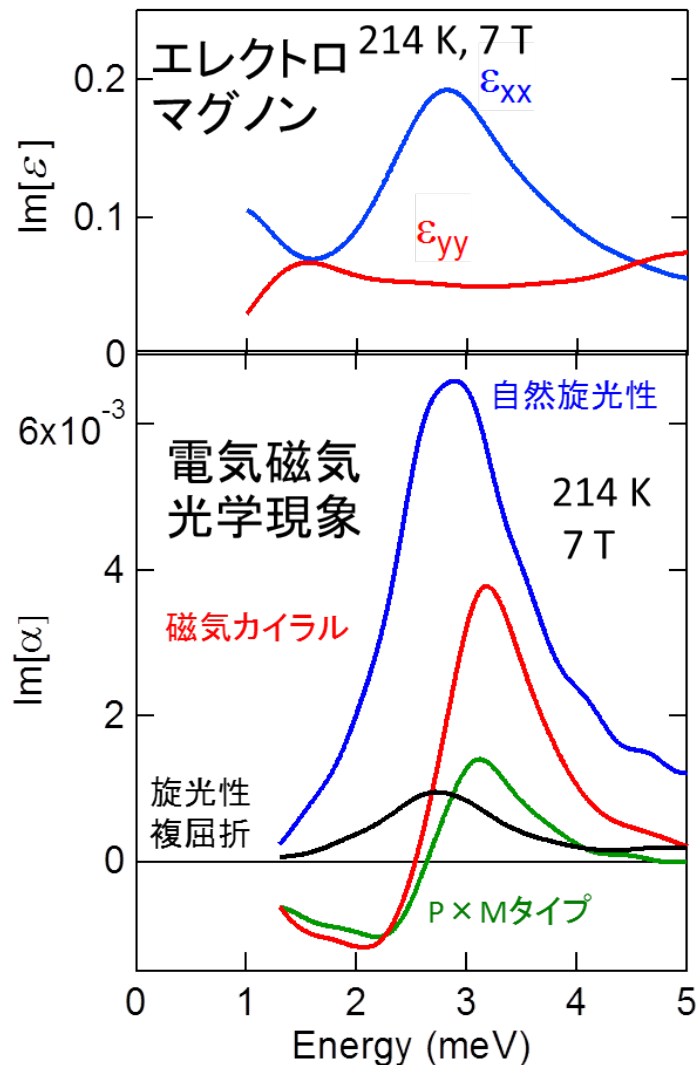


図 5.18 214 K (らせん相の)、0 T における誘電率テンソルの対角項の虚部 (上) と、各方向に 7 T の磁場を印加した時の 4 種類の電気磁気光学現象による、電気磁気光学テンソル  $\alpha$  の虚部 (下) のスペクトル。

ル効果は  $[10\bar{1}]$  方向、 $P \times M$  タイプ方向二色性では  $[101]$  方向、旋光性複屈折と自然旋光性は  $[010]$  方向となっている。電気磁気テンソルに由来する磁気カイラル効果、 $P \times M$  タイプ方向二色性、旋光性複屈折はおおむね磁場に対し線形に増加しているが、自然旋光性は、 $[010]$  方向の磁場にほとんど依存していない。これは、自然旋光性の発現には本質的に磁場を必要とせず、またエレクトロマグノン共鳴のスペクトルが磁場にほとんど依存しないためと考えられる。

次に、スペクトル形状がよく似ている磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の関係について考察する。逆 DM 相互作用に由来するエレクトロマグノン共鳴がこれらの方向二色性を示すことは、別々の物質において報告されている [56, 60]。逆 DM 相互作用

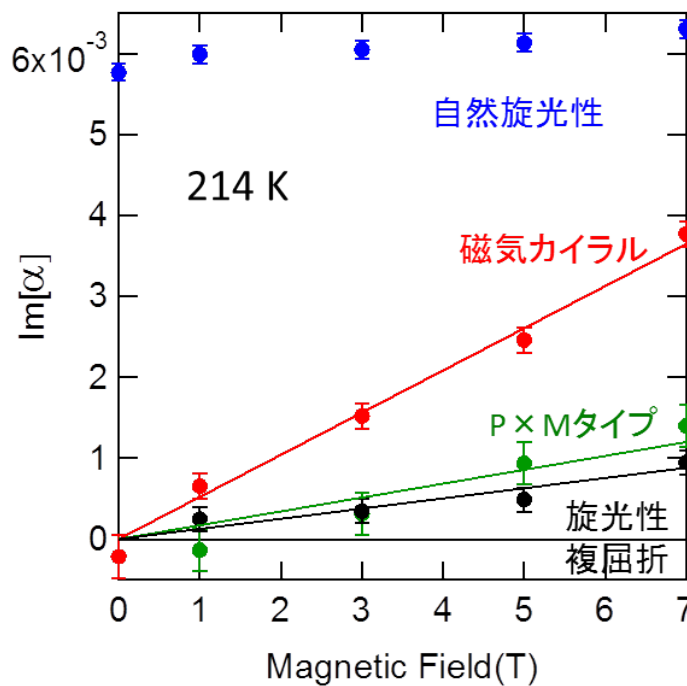


図 5.19 4 種類の電気磁気光学現象の  $\text{Im}\alpha$  スペクトルのピークの値の磁場依存性

に由来するエレクトロマグノン共鳴がこれらの向二色性を示す微視的な起源として、単純なモデルが提案されている [67]。詳しくは第 1.2.3 節で述べたが、プロパースクリュー構造の、磁気波数の方向に外部磁場を印加すると、縦コニカル構造が実現し、磁気カイラル効果を生じる (図 5.20)。また、サイクロイド構造のスピニ面に垂直に外部磁場を印加すると、横コニカル構造が実現し、 $P \times M$  タイプ方向二色性が生じる (図 5.20)。

今回、プロパースクリュー構造とサイクロイド構造を合わせ持つ CuO において、適切な方向に磁場を印加することで、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノン共鳴が磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の両方を示すことを観測した。さらに、観測された二種類の方向二色性のスペクトルを比較すると、その形状はよく似ており、その大きさは、(磁気カイラル) : ( $P \times M$  タイプ方向二色性) = 0.74 : 0.26 であった (図 5.21 参照)。スペクトル形状の一致は、これら 2 種類の方向二色性が同一の起源によるものであることを示唆している。次に大きさの比について考えてみる。磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の起源はそれぞれ、プロパースクリュー構造とサイクロイド構造である。CuO の磁気構造はスピニ面の傾いた磁気構造であり、磁気波数とスピニ面の為す角は  $73.16^\circ$  である [92]。ここからプロパースクリュー成分とサイクロイド成分の比を求めると、(プロパースクリュー) : (サイクロイド) = 0.77 : 0.23 となる (図 5.21 参照)。これは、観測された方向二色性の大きさの比とほぼ等しい。したがって、プロパースクリューとサイクロイドが同程度の方向二色性を示すと仮定すれば、観測された方向二

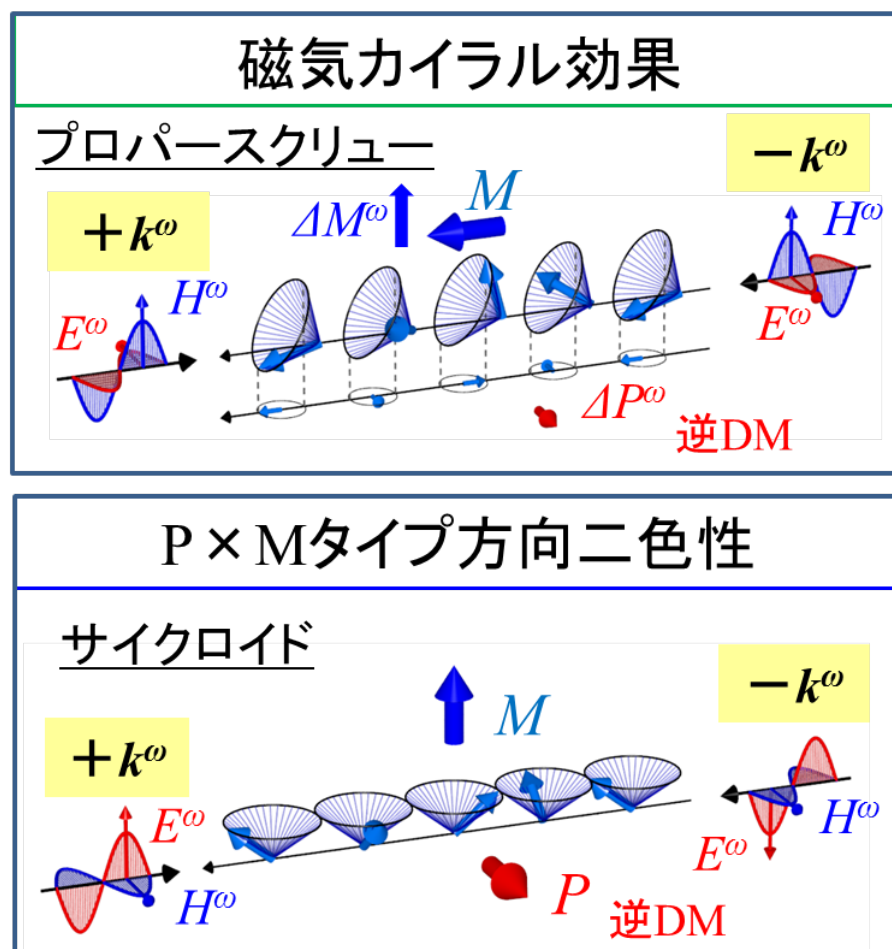


図 5.20 プロパースクリュー構造とサイクロイド構造が方向二色性を示す微視的なモデル。

色性の大きさの比を、磁気構造の比によって説明することができ、プロパースクリュー構造とサイクロイド構造において、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンが磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性を示すモデルが妥当であること、さらに、これら 2 種類の方向二色性を統一的に説明できる可能性があることがわかった。なお、磁場の印加方向が異なる 2 つの配置では、エレクトロマグノン共鳴の強度に差異が生じると考えられるが、CuO の場合には、エレクトロマグノン共鳴の大きさがほとんど外部磁場に依存しなかったため、磁場の向きによるエレクトロマグノン共鳴の差異は無視している。

次に、旋光性複屈折と自然旋光性についても、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンがこれらを生じるモデルについて考えてみる。旋光性複屈折は、対称性の観点からは、分極とそれに平行な磁化が必要であるので、分極を誘起しているサイクロイド構造のみを考えることにする。今、逆 DM 相互作用由来の分極に平行に磁化が誘起されているとする (図 5.22 参照)。この状態で  $E^{\omega} // x$  の光を入射すると、光の電場成分により、スピン面が一様に回転する逆 DM モードが励起され、分極の振動  $\Delta P^{\omega} // x$  が生じる。今、磁化



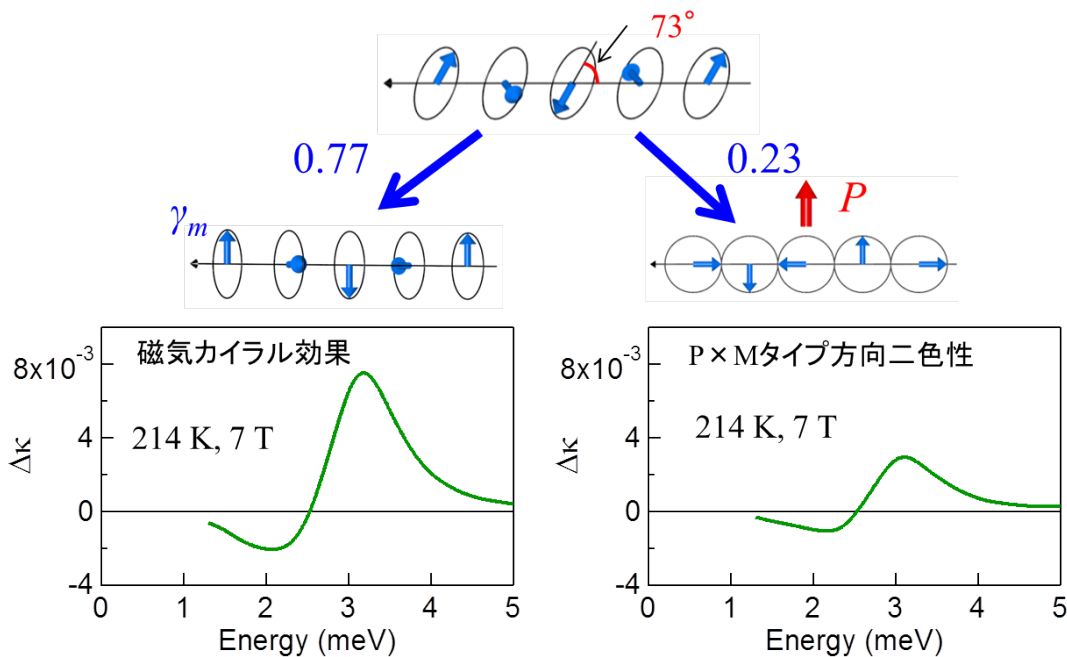


図 5.21 観測された磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の大きさの比と、磁気構造のプロパースクリュー成分とサイクロイド成分の比の関係。観測された 2 種類の方向二色性の大きさの比は、磁気成分の比とよく一致している。

が分極と平行な方向に誘起されているため、このモードは磁化の振動  $\Delta M^\omega // x$  を伴う。したがって、振動電場  $E^\omega // x$  により、それと平行な方向に磁化の振動  $\Delta M^\omega // x$  が誘起される、すなわち、電気磁気テンソルの対角項  $\alpha_{xx}$  が 0 でない値をとることになり、旋光性複屈折が生じることを説明できる。

自然旋光性の場合、スピンの振動磁場の向きを向こうとする効果のみを考えても説明できないため、磁場下でのスピンの運動を記述する Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\gamma S \times H_{\text{eff}} + \alpha \frac{S}{|S|} \times \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5.6)$$

に立ち返って考えてみる。なお、 $\gamma$  は磁気回転比、 $H_{\text{eff}}$  は有効磁場、 $\alpha$  は Gilbert 減衰定数である。右辺の第二項はダンピング項であり、スピンを有効磁場の方向に向けようとする。ダンピング項は時間反転に対し奇の対称性を持つ項であり、磁気カイラル効果、 $P \times M$  タイプ方向二色性と旋光性複屈折、すなわち時間反転対称性が破れた電気磁気光学現象を説明する際には、ダンピング項の寄与、すなわち、スピンを光の磁場成分の方向に向けようとする効果を考えていた。しかし、自然旋光性は磁化の存在を必要とせず、時間反転操作によってらせん磁気構造のカイラリティは不変であるため、時間反転に対し偶の対称性を持っていると考えられる。よって、ここでは、時間反転に対し遇の対称性を持つ、5.6 式の第一項であるトルク項に注目する。この項は、スピンを光の磁場方向の

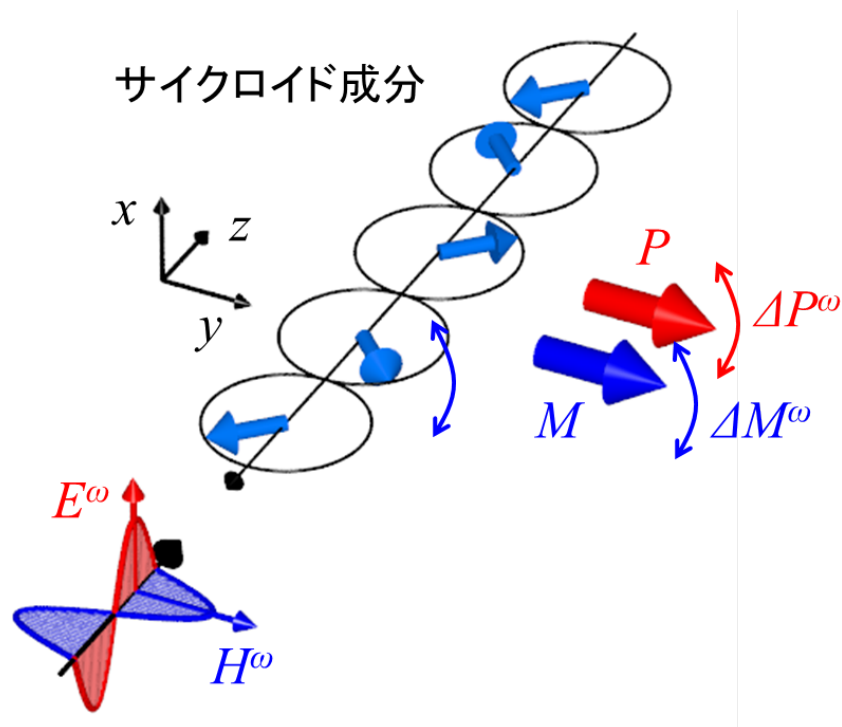


図 5.22 サイクロイド構造が旋光性複屈折を示すモデル。

周りに回転させようとする。今、光の磁場成分  $H^\omega$  が CuO の [101] 方向に平行な場合を考える (図 5.23 参照)。トルク項の存在により、スピンを [101] を軸として回転させるような力が働く。ところで、CuO のエレクトロマグノンモードは、スピスがスピン面内の  $0.506a^* + 1.517c^*$  方向を軸として一様に回転するモードであった。この回転軸と [101] 方向のなす角は約  $17^\circ$  であり、両者は近い方向を向いていることから、トルク項によりエレクトロマグノンモードを励起することができると考えられる。このエレクトロマグノンモードは分極の振動  $\Delta P^\omega // [101]$  を伴い、これは  $H^\omega$  と平行で、 $E^\omega$  に垂直である。よって、この効果により自然旋光性を生じることを説明できる。よって、スピン面の傾いたらせん磁気構造において、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンが示す 4 種類の電気磁気光学現象について、その微視的な起源を説明できるモデルを提案できたことになる。

## 5.6 第5章のまとめ

これまで、4 種類の電気磁気光学現象 ( $P \times M$  タイプ方向二色性、磁気カイラル効果、旋光性複屈折、自然旋光性) の観測は、それぞれ別々の物質において行われてきた。本章では、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ CuO において、さまざまな方向に外部磁場を印加した状態でのテラヘルツ分光測定により、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンがすべての電気磁気光学現象を示すことを観測した。また、観測された 4 種類の電

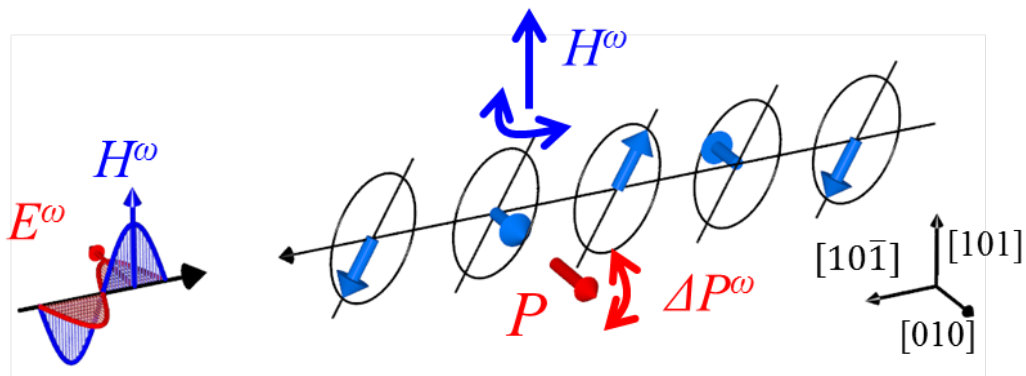


図 5.23 CuO のエレクトロマグノンが自然旋光性を示すモデル。

気磁気光学現象のスペクトルの比較を行うことにより、磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の大きさの比が、CuO の磁気構造に含まれる、プロパースクリュー構造成分とサイクロイド構造成分の比と一致することを見出し、磁気カイラル効果と  $P \times M$  タイプ方向二色性の起源をそれぞれ、プロパースクリュー磁気構造とサイクロイド磁気構造に求めることの妥当性を明らかにした。また、逆 DM 相互作用由来のエレクトロマグノンモードが旋光性複屈折と自然旋光性を示すことを説明できる簡単なモデルを提案した。



## 第6章

# 総括

電気磁気光学現象とは、光の電場成分と磁場成分の相関が生み出す非相反な光学現象である。従来、この効果は小さいものであったが、近年、マルチフェロイックと呼ばれる物質群に特有のエレクトロマグノンと呼ばれる素励起が、巨大な電気磁気光学現象を示すことが報告された。本博士論文では、エレクトロマグノンが示す多彩な電気磁気光学現象に注目し、エレクトロマグノンが示す方向二色性の性質の解明、スピン構造に由来した多彩な電気磁気光学現象の実証とその統一的な理解、また、エレクトロマグノン共鳴が存在するテラヘルツ帯が発展途上の分野であることを踏まえ、電気磁気光学現象を利用したテラヘルツ光の外場制御の実現を目的とし、研究を行った。

第3章では、典型的なマルチフェロイックである  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  において磁場下でのテラヘルツ分光を行うことにより、電気磁気光学現象の1つである  $P \times M$  タイプ方向二色性の測定を行った。その結果、磁気波数が格子と整合する磁気相においてのみ、交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンが方向二色性を生じることを観測した。ところで、方向二色性の発現には、エレクトロマグノンが電場活性かつ磁場活性である必要がある。交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンは一般にゾーン端のモードであり、通常磁場活性ではないが、磁気構造によるゾーンの折り返しを考えると、磁気波数が格子と整合する場合には磁場活性となるため、実験結果を説明できる。この結果は、交換歪み機構に由来するエレクトロマグノンにおいて広く一般に成り立つと考えられ、大きな振動子強度を持つ交換歪み由来のモードを電気磁気光学現象に利用するための指針を示した。

第4章では、らせん磁気構造に由来するカイラリティが、結晶構造や分子構造に由来する従来のカイラリティと同様に自然旋光性を示すことの実証と、カイラルかつポーラーな磁気構造磁気構造において、電場によるカイラリティの制御を通じた、テラヘルツ光の偏光制御の実現を目的とした。カイラルかつポーラーな磁気構造を持つ  $\text{CuO}$  について、テラヘルツ時間領域分光法による偏光解析を行い、エレクトロマグノン共鳴が自然旋光性を生じていることを明らかにした。また、自然旋光性の詳細な温度依存性の測定により、観

測された自然旋光性がらせん磁気構造に起因することを明らかにした。また、試料にパルス状の電場を印加した際の偏光回転角を測定することにより、カイラリティと電気分極の符号が一对一に対応しているカイラルかつポーラーな磁気構造において、電場によりカイラリティを反転し、自然旋光性によるテラヘルツ光の偏光回転角を制御できることを実証した。これは、電場によるテラヘルツ光の偏光制御を可能にする新しい手法であり、エレクトロマグノン共鳴を利用したテラヘルツ光の外場制御の可能性を示した。

第5章では、互いに関連性、類似性を持つ4種類の電気磁気光学現象が、これまで別々の物質においてのみ観測が行われてきたことを踏まえ、カイラルかつポーラーな磁気構造において、適切な方向に磁場を印加することにより、エレクトロマグノンがすべての電気磁気光学現象を示すことを実証し、4つの電気磁気光学現象について統一的な理解を得ることを目的とし、カイラルかつポーラーな磁気構造を持つCuOの磁場下でのテラヘルツ分光を行った。その結果、磁場がテラヘルツ光の伝播方向と平行な配置において、エレクトロマグノンが磁気カイラル効果を示すこと、磁場、テラヘルツ光の伝播方向、分極がすべて直交する配置において、エレクトロマグノンが $P \times M$ タイプ方向二色性を示すこと、磁場が分極と平行な配置において、エレクトロマグノンが旋光性複屈折を示すことを観測した。前章において、ゼロ磁場でエレクトロマグノンが自然旋光性を示すことを観測したことを含め、すべての電気磁気光学現象をCuOのエレクトロマグノン共鳴において観測した。さらに、観測された4種類の電気磁気光学現象のスペクトルについて比較を行い、磁気カイラル効果と $P \times M$ タイプ方向二色性、旋光性複屈折と自然旋光性のスペクトル形状に類似点があること、観測された磁気カイラル効果と $P \times M$ タイプ方向二色性の大きさの比が、磁気構造の成分比によって説明できることを示した。また、逆DM相互作用由来のエレクトロマグノンが旋光性複屈折と自然旋光性を示すことを説明できる単純なモデルを提案した。磁気カイラル効果と $P \times M$ タイプ方向二色性についてはすでにモデルが提案されているため、逆DM相互作用由来のエレクトロマグノンが4種類の電気磁気光学現象を示すことを説明できるモデルがそろったことになる。4種類の電気磁気光学現象の観測と比較考察により、電気磁気光学現象を包括的に理解できる可能性を示した。

本研究で得られたこれらの結果は、エレクトロマグノン共鳴が多彩な電気磁気光学現象を示すことを明らかにすることで、エレクトロマグノン共鳴の、テラヘルツ帯の光学材料としての可能性を示すことができたと考えている。

## 参考文献

- [1] P. Curie, *J. Phys. (Paris)* **3**, 393 (1894).
- [2] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1960).
- [3] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Dtalder, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
- [4] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [5] W. F. Brown, R.M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **168**, 574 (1968).
- [6] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [7] S. -W. Cheong, and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
- [8] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [9] M. Kenzelmann, A. B. arris, S. Jonas, C. Broholm, J. Scefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S. W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [10] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006).
- [11] Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147204 (2007).
- [12] Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T.Arima, K. Sasai, M. matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys, Rev. Lett.* **101**, 097204 (2008).
- [13] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [14] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **71**, 224425 (2005).
- [15] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Cond. Matt.* **20**, 434206 (2008).
- [16] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogato, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A.P. Ramirez,

- Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
- [17] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **73**, 220401(R) (2006).
- [18] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **101**, 067204 (2008).
- [19] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. -P. He, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **96**, 207204 (2006).
- [20] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **97**, 097203 (2006).
- [21] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **98**, 057601 (2007).
- [22] Y. Tokura, Science **312**, 1481 (2006).
- [23] J. B. Googenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [24] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [25] P. W. Anderson, Solid State Phys. **14**, 333 (1951).
- [26] B. Lorenz, Y. -Q. Wang, and C. -W. Chu, Phys. Rev. B **76**, 104405 (2007).
- [27] T. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. Online-News and Comments, **3**, 07 (2006).
- [28] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [29] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [30] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [31] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokeš, M. Braden, and D. N. Argyriou, Phys. Rev. Lett. **102**, 207205 (2009).
- [32] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).
- [33] Y. Tokura and N. Kida, Phil. Trans. Roy. Soc. A **369**, 3679 (2011).
- [34] 永長直人, 固体物理 **44**, 491 (2009).
- [35] N. Kida, Y. Takahashi, J. S. Lee, R. Shimano, Y. Yamasaki, Y. Kaneko, S. Miyahara, N. Furukawa, T. Arima, and Y. Tokura, J. Opt. Soc. Am. B **26**, A35 (2009).
- [36] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Nat. Phys. **2**, 97 (2006).
- [37] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **98**, 027203 (2007).
- [38] N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, R. Shimano, T. Arima, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **78**, 104414 (2008).
- [39] J. S. Lee, N. Kida, S. Miyahara, Y. Takahashi, Y. Yamasaki, R. Shimano, N.



- 
- Furukawa, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **79**, 180403 (2009).
- [40] A. B. Sushkov, R. V. Aguilar, A. Park, S. -W. Cheong, and H.D. Drew, Phys. Rev. Lett. **98**, 027202 (2007).
- [41] S. Pailhès, X. Fabrèges, L. P. Règnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, and S. Petit, Phys. Rev. B **79**, 134409 (2009).
- [42] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacute, R. de souka, D. Lebeugle, and D. Colson, Phys, Rev, Letter. **101**, 037601 (2008).
- [43] N.Kida, D. Okuyama, S. Ishikawa, Y. Taguchi, R. Shimano, K. Iwasa, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **80**, 220406(R) (2009).
- [44] N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y, Tokura, Phys. Rev. B **83**, 064422 (2011).
- [45] S. Seki, N. Kida, S. Kumakura, R. Shimano, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **105**, 097207 (2010).
- [46] P. D. Rogers, Y. J. Choi, E. C. Standard, T. D. Kang, K. H. Ahn, A. Dubroka, P. Marsik, Ch. Wang, C. Bernhard, S. Park, S. -W. Cheong, M. Kotelyanskii, and A. A. Sirenko, Phys, Rev. B **83**, 174407 (2011).
- [47] N. B. Baranova, Y. V. Bogdemov, and B. Y. Zel'dovich, Opt. Commun. **22**, 243 (1977).
- [48] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, Nature **390**, 493 (1997).
- [49] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, Phys. Rev. E **58**, 5081 (1998).
- [50] G. L. J. A. Rikken, C. Strohm, and P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **89**, 133005 (2002).
- [51] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **92**, 137401 (2004).
- [52] J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **93**, 037403 (2004).
- [53] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **101**, 117402 (2008).
- [54] M. Saito, K. Taniguchi, and T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 013705 (2008).
- [55] I. Kézsmárki, N. Kida, H. Murakawa, S. Bordács, Y. Onose, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **106**, 057403 (2011).
- [56] Y. Takahashi, R. Simano, Y. Kaneko, H. Murakawa, and Y. Tokura, Nat. Phys. **8**, 121 (2012).
- [57] S. Bordács, I. Kézsmárki, D. Szaller, L. Demkó, N. Kida, H. Murakawa, Y. Onose, R. Shimano, T. Rõõm, U. Nagel, S. Miyahara, N. Furukawa and Y.

- Tokura, Nat. Phys. **8**, 734 (2012).
- [58] Y. Takahashi, Y. Yamasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **111**, 037204 (2013).
- [59] Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, M. Kubota, S. Seki, S. Ishiwata, M. Kawasaki, Y. Onose and Y. Tokura, Nat. Comm. **4**, 2391 (2013).
- [60] S. Kibayashi, Y. Takahashi, S. Seki, and Y. Tokura, Nat. Commun. **5**, 4583 (2014).
- [61] D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, T. Rőm, U. Nagel, and I. Kézsmárki, Phys. Rev. B **89**, 184419 (2014).
- [62] R. S. Fishman, J. H. Lee, S. Bordács, I. Kézsmárki, U. Nagel, and T. Rőm, Phys. Rev. B **92**, 094422 (2015).
- [63] S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **115**, 267207 (2015).
- [64] Y. Okamura, F. Kagawa, S. Seki, M. Kubota, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **114**, 197202 (2015).
- [65] H. Narita, Y. Tokunaga, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, and Y. Takahashi, Phys. Rev. B **94**, 094433 (2016).
- [66] Y. Takahashi, S. Kibayashi, Y. Kaneko, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **93**, 180404(R) (2016).
- [67] S. Miyahara and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023712 (2012).
- [68] W. F. Brown Jr., S. Shtrikman, and D. Treves J. Appl. Phys. **34**, 1233 (1963).
- [69] R. Fuchs, Philos. Mag. **11**, 647 (1965).
- [70] R. R. Birss and R. G. Shrobsall, Philos. Mag. **15**, 687 (1967).
- [71] R. M. Hornreich and S. Shtrikman, Phys. Rev. **171**, 1065 (1968).
- [72] E. B. Graham and R. E. Raab, Philos. Mag. B **66**, 269 (1992).
- [73] R. V. Pisarev , B. B. Krichevstov and V. V. Pavlov, Phase Transitions **37**, 63 (1991).
- [74] B. B. Krichevstov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and V. N. Gridnev, Phys. Rev. Lett. **76**, 4628 (1996).
- [75] A. A. Mukhin , V. D. Travkin and S. P. Lebedev, Ferroelectrics **204**, 261 (1997).
- [76] T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **119**, 077206 (2017).
- [77] 中崎昌雄 「旋光性理論入門」 培風館
- [78] 「テラヘルツ技術総覧」 明誠企画株式会社
- [79] 谷正彦 「テラヘルツ電磁波の発生・検出とその応用」

- 
- [80] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177206 (2010).
- [81] J. -H. Kim, S. -H. Lee, S. I. Park, M. Kenzelmann, A. B. Harris, J. Schefer, J. -H. Chung, C. F. Majkrzak, M. Takeda, S. Wakimoto, S. Y. Park, S. -W. Cheong, M. Matsuda, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kakurai, *Phys. Rev. B* **78**, 245115 (2008).
- [82] M. Fukunaga and Y. Noda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 054705 (2010).
- [83] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1593 (2004).
- [84] J. -H. Kim, M. A. van der Vegte, A. Scaramucci, S. Artyukhin, J. -H. Chung, S. Park, S. -W. Cheong, M. Mostovoy, and S. -H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 097401 (2011).
- [85] A. B. Sushkov, M. Mostovoy, R. V. Aguilar, S. -W. Cheong, and H. D. Drew, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434210 (2008).
- [86] K. Cao, G. -C. Guo, and L. He, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 206001 (2012).
- [87] 肉倉洋恵 修士論文 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (2017).
- [88] T. Kan, A. Isozaki, N. Kanda, N. Nemoto, K. Konishi, M. K.-Gonokami, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, *Appl. Phys. Lett.* **102** 221906 (2013).
- [89] F. Araoka, G. Sugiyama, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Opt. Mater. Exp.* **1**, 27 (2011).
- [90] S. sbrink and L.-J. Norrby, *Acta Cryst. B* **26**, 8 (1970).
- [91] B. X. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39**, 4343 (1989).
- [92] M Ain, A Menelle, B M Wanklyn and E F Bertaut, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 5327 (1992).
- [93] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist and A. P. Ramirez, *Nat. Matter.* **4**, 291 (2008).
- [94] G. Jin, K. Cao, G.-C. Guo, and L. He, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187205 (2012).
- [95] P. Babkevich, A. Poole, R. D. Johnson, B. Roessli, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **85**, 134428 (2012).
- [96] S. P. P. Jones, S. M. Gaw, K. I. Doig, D. Prabhakaran, E. M. HÅltroy Wheeler, A. T. Boothroyd and J. Lloyd-Hughes, *Nat. Commun.* **5**, 3787 (2014).
- [97] A. B. Kuz' menko, D. van der Marel, P. J. M. van Bentum, E. A. Tishchenko, C. Presura, and A. A. Bush, *Phys. Rev. B* **63**, 094303 (2001).
- [98] K. Cao, F. Giustino, and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 197201 (2015).

- 
- [99] T. Hoffmann, K. Kimura, T. Kimura, and M. Fiebig, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 124714 (2012).

## 研究業績

1. “Electromagnon resonance in a collinear spin state of the polar antiferromagnet  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ”  
T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, and Y. Tokura  
Phys. Rev. B **95**, 020405(R) (2017).
2. “Role of commensurability of spin orders for optical magnetoelectric effect with electromagnons on multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ”  
R. Masuda, Y. Kaneno, Y. Yamasaki, Y. Tokura, and Y. Takahashi  
Phys. Rev. B **96**, 041117(R) (2017).  
Editor’s suggestion
3. “Optical Magnetoelectric Resonance in a Polar Magnet  $(\text{Fe,Zn})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  with Axion-type Coupling”  
T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, and Y. Tokura  
Phys. Rev. Lett. **119**, 077206 (2017).
4. “Control of Natural Optical Activity in a Multiferroic Helimagnet”  
R. Masuda, Y. Kaneno, Y. Tokura, and Y. Takahashi  
(to be submitted)
5. “Electric field control of nonreciprocal directional dichroisms with electromagnon on helimagnet”  
R. Masuda, Y. Kaneno, Y. Tokura, and Y. Takahashi  
(in preparation)



# 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・博士課程に在籍していた、2013年4月から2018年3月までの5年間の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、直接指導していただき、実験の進め方からプレゼンテーションの仕方、日々の生活に関することまで、親身に指導していただきました。今振り返ると、私自身至らない点が多かったと思いますが、ここまでこれたのは先生の熱心な指導のおかげです。

岩佐義宏教授、木村剛教授、石坂香子准教授、徳永祐介准教授には、大変忙しい中、本論文の審査をお引き受けいただき、有益なご指摘を多数いただきました。

理研の金子良夫博士には、本研究においてテラヘルツ分光測定を行った  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  と  $\text{CuO}$  の単結晶試料を提供していただきました。NIMSの山崎裕一博士には、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$  の分極測定に協力していただきました。十倉好紀教授には、主にミーティングの際、ディスカッションを行っていただき、研究を進める上で大変お世話になりました。高橋研究室のメンバーには日々の研究生活やディスカッションなど、さまざまな面でお世話になりました。

最後に、私をここまで育ててくださった両親への感謝の言葉を述べさせていただきます。今まで本当にありがとうございました。

2018年2月 増田 亮二