

# 非線形および線形光学効果を活用した奇パリティ磁気多極子分域の観察

佐藤 樹<sup>1</sup>, 関根 大輝<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 有馬・徳永研究室

<sup>2</sup> 東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻 松原研究室

## 0. 著者紹介

**佐藤 樹:** 専門は固体物理学の実験的研究であり、特に遷移金属化合物における電気磁気結合の研究に取り組んできた。本研究では試料作製と線形光学効果を用いたイメージング実験を行った。

**関根 大輝:** 専門は非線形光学測定であり、特にナノ～メゾスケールで実現する多極子秩序を対象に研究に取り組んできた。本研究では光第二高調波発生を用いたイメージング実験を行った。

## 1. 研究の背景および目的

磁化のない反強磁性体を特徴づける自由度として、磁化の拡張である磁気多極子自由度がある。最近では、反強磁性体における異常ホール効果や電気磁気効果などの電気磁気応答と磁気多極子自由度との関連が明らかにされつつある[1,2]。これを踏まえると、反強磁性体の機能を活用するには、磁気多極子自由度を制御する必要があるといえる。一般に、マクロな磁性体において、二つの相異なる磁気状態は、その二状態が空間的に入り混じって分域を形成する中間状態を経由してスイッチされる。このため、磁気多極子分域パターンの理解は、反強磁性体の活用の助けとなることが期待される。

分域パターンを研究する最も直接的な方法は、その実空間観察である。分域パターンの実空間観察のためには、適切な光学効果の活用が必要である。強磁性体における磁気イメージングには磁気旋光が活用されるが、磁化がなく磁気旋光がゼロである反強磁性体における磁気イメージングは困難な課題であり、現在も様々な観察手法が研究されている[3]。その中でも、磁気光学 Kerr 効果や方向二色性といった線形光学効果、あるいは非線形光学効果である光第二高調波発生(SHG)を活用したイメージング手法は、テーブルトップで行える観察手法として様々な系の研究に用いられている。

異なる特長を持つイメージング手法を組み合わせることで、磁気多極子分域パターンに関してより多くの情報を得ることができる。本研究では、線形および非線形の光学効果を併用した磁気多極子分域パターンの観察に取り組んだ。我々は、空間反転対称性を破り、非相応答の源となる磁気多極子である磁気トロイダルモーメントの分域構造を研究対象とした。厚さ方向に平均化された分域構造の線形光学効果を活用した研究と、表面近傍の分域の非線形光学効果を活用した研究を相補的に活用組み合わせることで、強トロイダル分域パターンを理解することを目指した。

## 2. 磁気トロイダルモーメントを有する反強磁性体 $\text{MnTiO}_3$

本研究では、磁気トロイダルモーメント  $\mathbf{T}$  を有する反強磁性体  $\text{MnTiO}_3$  を対象物質とした。

MnTiO<sub>3</sub> は反転心のある点群-3 に対応するイルメナイト型の結晶構造を持つ反強磁性体である。Mn<sup>2+</sup>イオンは *c* 面内で図 1(a)に示すハニカム構造を形成する。各 Mn<sup>2+</sup>イオンは 6 つの O<sup>2-</sup>イオンに八面体配位され、スピン  $S = 5/2$  を持つ。反強磁性転移点  $T_N$  は 65 K であり、 $T_N$  より低温では容易軸型で磁気対称性-3'の反強磁性秩序が生じる。磁気単位胞を図 1(b)に示している。反強磁性秩序変数は単位胞中の二つの磁気モーメントの差である交替磁化  $L$  である。

磁気対称性-3'の下では、トロイダルモーメント  $T$  は主軸と平行になる。図 1(b)に示すように、磁気モーメントが反転した二状態は互いに逆向きの  $L$  で特徴づけられる。反強磁性秩序変数  $L$  とトロイダルモーメント  $T$  はともに時間反転操作に対して反転することを考えると、 $L$  の向きと  $T$  の向きは図 1(b)に示す通りそれぞれ一対一対応するとわかる。

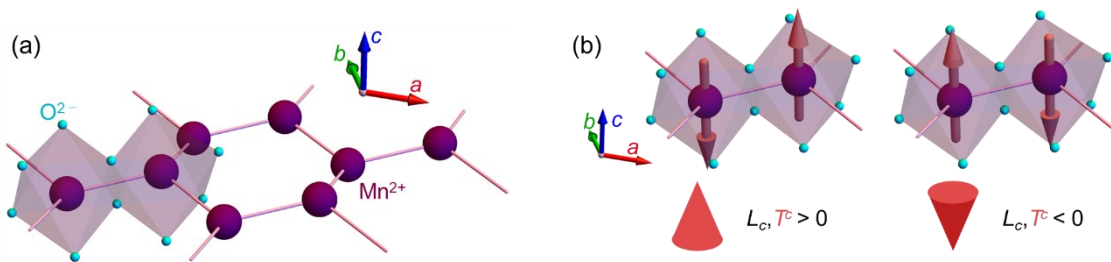


図 1: (a) MnTiO<sub>3</sub>におけるハニカム構造。(b) 反強磁性秩序変数  $L$  とトロイダルモーメント  $T$  の関係。赤円錐はトロイダルモーメントの向きを表す。

### 3. 方法

#### 3.1 線形光学効果による強トロイダル分域のイメージング

磁気トロイダルモーメント  $T$  を有する系において、無偏光の吸収係数  $\alpha$  は光の進行方向  $e_k$  と  $T$  の相対的な向きによって変化する。このことは、平行および反平行を意味する記号である  $\uparrow\uparrow$  と  $\uparrow\downarrow$  を用いると

$$\alpha(e_k \uparrow\uparrow T) \neq \alpha(e_k \uparrow\downarrow T) \quad (1)$$

と書ける。無偏光の吸収係数のこのような変化は磁気キラル二色性(MCHD)と呼ばれる。

MnTiO<sub>3</sub> における MCHD の様子を図 2(a)に示す。MnTiO<sub>3</sub> において  $T$  は *c* 軸と平行である。このため  $T$  の向きを固定すると、MCHD は *c* 軸に沿って進む光に対する方向二色性として観測される。一方、光の向き  $e_k$  を固定して  $T$  の向きを反転することによっても、吸収係数の変化がみられる。

MCHD を活用すると強トロイダル分域パターンを可視化することができる。式(1)より、光の向き  $e_k$  が *c* 軸に平行に固定された場合、図 1(b)に示した  $T^c > 0$  と  $T^c < 0$  の二状態は透過光強度の差によって区別される。本研究では、図 2(b)に示す実験配置で強トロイダル分域パターンの可視化を試みた。図のような透過配置でのイメージングを行うと、3 次元的な分域パターンが光の進行方向に平均化された像が観測される。入射光の波長は先行研究[4]で MCHD が顕著に観測された 575 nm とした。

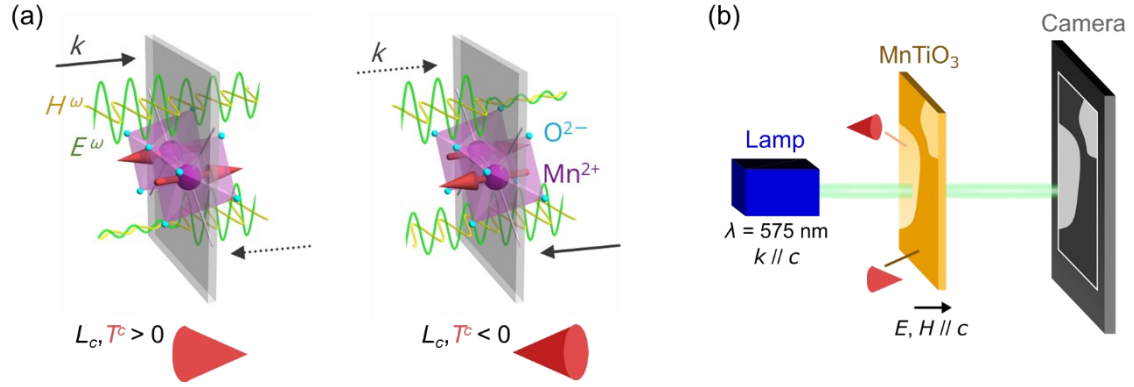


図 2: (a) MnTiO<sub>3</sub> における磁気キラル二色性。 (b) 磁気キラル二色性を活用した強トロイダル分域パターンの可視化。

### 3.2 非線形光学効果による強トロイダル分域のイメージング

空間反転対称性の破れた系において、2 次の非線形光学効果の一種である光第二高調波発生 (SHG) が活性となる。この現象は非線形感受率テンソル  $\chi_{ijk}$  を用いて次のように書ける。

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (2)$$

入射光の電場  $E(\omega)$  によって誘起された分極  $P(2\omega)$  がソース項となり、入射光の 2 倍の周波数を持つ光を放出する。また、 $\chi_{ijk}$  は物質の対称性を反映した成分を持っているため、SHG は物質の対称性に敏感なプローブである。本系で対象とする磁気トロイダルモーメント  $\mathbf{T}$  は空間反転対称性を破るため、SHG でその秩序を直接検出することが可能で、 $T_N$  以下でのみ有限となる。また、 $\chi_{ijk}$  は  $\mathbf{T}$  の符号の違いで符号を変える、すなわち  $\chi_{ijk}(-\mathbf{T}) = -\chi_{ijk}(\mathbf{T})$  という特徴を持つ。

ここまでは電気双極子遷移のみを考慮した議論であるが、光学遷移として磁気双極子遷移を用いると空間反転対称性のある系でも SHG が有限となる。具体的には、入射光の電場  $E(\omega)$  と磁場  $H(\omega)$  で分極  $P(2\omega)$  が誘起される

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk} E_j(\omega) H_k(\omega) \quad (3)$$

という SHG 項が現れる。これは反転中心のある結晶構造に起因する SHG で、すべての温度領域で有限である。

ここで、式(2), (3)の非線形感受率テンソルをそれぞれ  $\chi^T, \chi^{cr}$  と表すと、 $T_N$  以下での SHG 強度の表式は

$$I(2\omega) \propto |\chi^{cr} + \chi^T(\pm\mathbf{T})|^2 I(\omega)^2 = |\chi^{cr} \pm \chi^T|^2 I(\omega)^2 \quad (4)$$

と書ける (図 3(a))。式(4)は結晶構造に起因する SHG と磁気トロイダルモーメントに起因する SHG が干渉することで SHG 強度にコントラストがつくこと意味し、図 3(b)のように SHG によって強トロイダル分域を可視化することができる。表面近傍の分域パターンを観測するために、電荷移動遷移のある 400 nm に SHG の波長を合わせて (入射光: 800 nm) 透過配置で測定を行った。この波長では表面から約 50 nm 程度までの分域パターンを捉えることができる。

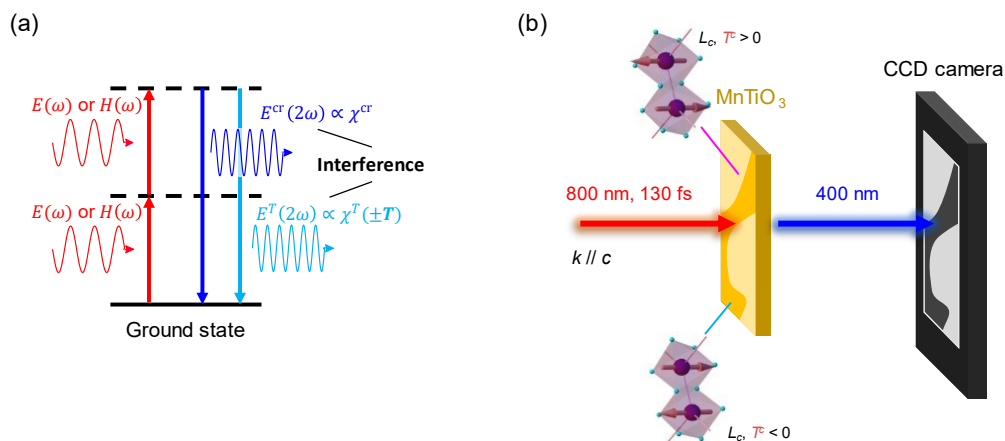


図 3: (a) MnTiO<sub>3</sub>における SHG の概略図。 (b) SHG による強トロイダル分域パターンイメージング。

## 4. 結果と考察

### 4.1 MCHD を活用した強トロイダル分域パターンの可視化

MCHD を活用して得た強トロイダル分域像を図 4 に示す。円形の領域が MnTiO<sub>3</sub> 試料に対応する。試料の中に、紙面右側の明るい領域と左側の暗い領域が確認される。図 4 に示しているのは、 $T_N$  より低温である 55 K で撮った像から、分域構造のない 65 K で撮ったリファレンス像を引いた差像である。この差像には、入射光強度や試料厚さの不均一性の影響はほとんど現れない。よって、試料の中の明暗の異なる二つの領域は、それぞれ  $T$  の向きが逆向きの二状態に対応付けられる。

図 4 から、強トロイダル分域パターンの構造的特徴をいくつか読み取ることができる。まず、透過配置で分域パターンが明瞭に観測されたことから、分域壁は  $c$  軸と平行に走りやすいことが見て取れる。また、分域パターンにおいては、結晶構造の持つ三回対称性が欠落していることもわかる。面内の磁気異方性によって反強磁性磁壁の走りやすい向きが規定される場合、60° 構造ないしは 120° 構造が反強磁性分域パターンに現れるはずであり、 $L$  と  $T$  の結合を考えると、そのような構造は強トロイダル分域パターンにも現れるはずである。該当する構造が見られないことは、そのような  $c$  面内の磁気異方性が反強磁性磁壁および強トロイダル分域壁の向きを規定するほど強烈ではないことを示唆する。

最後に、 $T^>0$  と  $T^<0$  の二状態それぞれに対応する各分域の典型的な幅が 0.5~1 mm 程度であることが見て取れる。この長さスケールは、同様の結晶構造・反強磁性構造を有する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における反強磁性分域の大きさ[5]と同程度である。

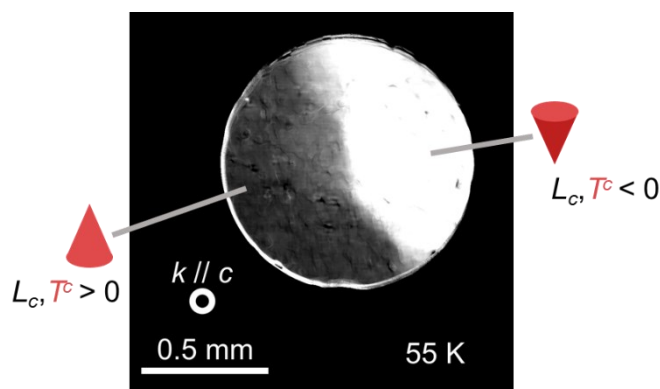


図 4: MnTiO<sub>3</sub>における 55 K での強トロイダル分域パターン。

#### 4.2 光第二次高調波発生による強トロイダル分域の可視化

SHG を用いて得られた強トロイダル分域像を図 5 に示す。 $T_N$  以下の 45 K において右回り円偏光を入射し、SHG の左回り円偏光成分を検出する配置で実験を行い、撮影した 3 枚の像を繋げたものが図 5 である。明瞭なコントラストのついた像が得られ、このパターンは  $T_N$  以上の温度では確認されなかったことから、この明暗は向きの異なる強トロイダル分域であることが分かる。

図 4 においても確認された 3 回対称性の欠落した分域パターンが SHG によるイメージングでも観測されているものの、観測された分域のサイズは MCHD 像から得られたものと異なる。典型的なサイズとしては 0.5 ~ 1 mm 程度ではあるものの、0.1 mm 程度や 0.1 mm 未満のサイズの分域が点在している様子が観測された。SHG では表面近傍のみの分域を観測していることに着目すると、表面近傍では 0.1 mm 程度のサイズの分域が形成されることが示唆される。また、試料の厚さ方向で平均化された分域を可視化する MCHD ではこういったサイズの分域は観測されなかったことから、0.1mm 以下のスケールで入り組んだ分域壁は  $c$  軸方向には走りにくいことが考えられる。

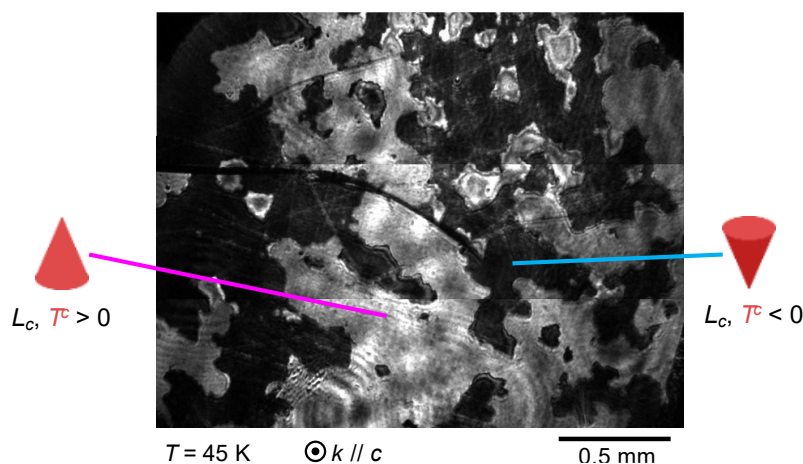


図 5: SHG で得られた 45 K における MnTiO<sub>3</sub> の強トロイダルドメインパターン。

また、 $T_N$ をまたぐ温度変化を複数回行い、その都度 SHG 測定を行ったところ、毎回異なるパターンの分域構造が得られた。このことから、 $\text{MnTiO}_3$ において強トロイダル分域の形成に関してメモリー効果がないことが明らかになった。

## 5. まとめと今後の展望

本研究で、我々は線形および非線形光学効果を用いた反強磁性体  $\text{MnTiO}_3$ における強トロイダル分域パターンの観察に取り組み、両方の光学効果それぞれを活用することで分域パターンを可視化できることを示した。線形光学効果で得られたバルクに分域パターン像(図 4)と非線形光学効果を活用して得られた比較的表面的に分域パターン像(図 5)の比較から、後者で確認された  $0.1\text{mm}$ 以下の構造がバルクのパターンには現れないことが明らかとなった。現段階では、これら二つのパターンがどのように接続されるのかは自明ではなく、これを明らかにすることがこの研究の今後の課題となる。今回は、同一の試料を別の光学系を用いて観察したが、同一の試料を同一の光学系で二種類の光学効果を活用して観察できれば、この点の解決に役立つと思われる。

## 6. 謝辞

本研究の提案を快諾していただいたことに関し、指導教官である有馬孝尚教授、徳永祐介准教授、松原正和准教授、MERIT プログラムの副指導教官である勝本信吾教授に感謝いたします。また、このように共同研究をまとめる場を与えていただいたことに関し MERIT プログラムにも感謝します。

## 7. 参考文献

- [1] M. -T. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 094406 (2017)
- [2] N. A. Spaldin *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434203 (2008)
- [3] S. -W. Cheong *et al.*, npj Quantum Mater. **5**, 3 (2020)
- [4] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **124**, 217402 (2020).
- [5] M. Fiebig *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 2906 (1995).