



Title	BiFeO ₃ におけるマグノン-フォノン結合
Author(s)	松原, 英一; 永井, 正也; 芦田, 昌明
Citation	大阪大学低温センターだより. 2017, 167, p. 2-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/62130
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

BiFeO₃における マグノン-フォノン結合

基礎工学研究科 松原 英一¹, 永井 正也, 芦田 昌明*

E-mail: ashida@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

ビスマス鉄酸化物 (BiFeO₃) は高いキュリー温度 (1180 K) とネール温度 (640 K) をもち、室温で強誘電性と反強磁性の両方を示すため、基礎および応用の視点から盛んに研究が行われている物質である [1]。BiFeO₃は長くその存在を知られていたが、品質の高い単結晶を得ることが非常に難しく、マグノンやフォノンによる赤外吸収やラマン散乱の偏光選択則など、基本的な光学特性すら最近に至るまでよく調べられてこなかった。近年、フラックス法によってBiFeO₃の単結晶が作製されるようになったが、得られる結晶のサイズが小さいため、(001)_{pc} (pc; pseudocubic、擬立方晶) 以外の配向をもつ試料の光学測定を行うことができなかった [2,3]。しかし、このような単結晶試料をもちいて、BiFeO₃が方向2色性を示すことや、一部のマグノンモードがエレクトロマグノンであることがわかった [4]。これに対し、2011年に伊藤らは半導体レーザーを浮遊帯域溶融法の加熱源として用いることで、直径4 mm、長さ数十mmの大型のBiFeO₃単結晶の作製に成功した [5]。この結晶は、成長中の酸素分圧を制御することによって酸素欠損が抑制されたため絶縁性が非常に高く、磁化曲線にヒステリシスを示さないという特徴をもつ。また、偏光顕微鏡による分析結果から、反強誘電ドメインは90%以上の領域で単一(シングル)ドメインとみなすことができる。

BiFeO₃の単位胞は室温で菱面体構造を示す。これは立方晶を [111]_{pc} 方向に引き伸ばしたようなものであり、 $R3c(C_{3v}^6)$ の対称性をもつ。図1(a)に示すように、分極 P に垂直な面内に、3回対称をなす3つの反強磁性サイクロイドスピンの波数ベクトルが存在する [6]。図1(b)および(c)はそれぞれ、反強磁性サイクロイド波数ベクトルと強誘電分極ベクトル P を、(111)_{pc}面、および(001)_{pc}面に投影したものである。3方向の磁気ドメインは、強誘電ドメインとは無関係であり、数テスラといった強磁場を印加しない限り、一方向にそろうことはないと考えられている [7]。それにも関わらず、フラックス法で作製された単結晶におけるマグノン吸収は、偏光に大きく依存したものとなっている [2,3]。

本研究では、BiFeO₃におけるマグノン吸収の起源を明らかにするため、浮遊帯域溶融法で作製したBiFeO₃単結晶におけるマグノン吸収の配向および偏光依存性を、テラヘルツ時間領域分光法を使って調べた。その結果、マグノンに

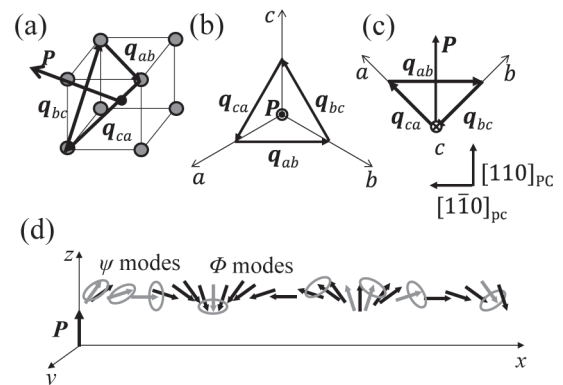


図1. (a)単位格子と強誘電分極との関係. (b,c)(111)_{pc}面 (b) および(001)_{pc}面 (c) に射影された強誘電分極ベクトルとサイクロイドスピン波数ベクトル. (d)反強磁性サイクロイドスピンの磁気モーメントと回転面.

¹ 大阪歯科大学 物理学教室 講師

よる光吸収は、 E モードのフォノンによる吸収がみられる偏光配置で観測されることがわかった [8]。これは、最近、方向2色性の研究で明らかになった、 Ψ_1 モードがエレクトロマグノンであるとする報告例と整合する [4]。

2. BiFeO₃ の基礎物性

2-1 磁気構造

ここでは、BiFeO₃の磁気構造（マグノン）について簡単に説明する [6]。反強磁性ベクトル L を隣り合うFeサイト（1,2）間の磁気モーメントベクトル M_1 、 M_2 の差、

$$L \equiv M_1 - M_2 \quad (1)$$

と定義する。 L は62 nmの周期で緩やかに回転する。波数の大きさ $q=2\pi/\lambda$ は反強磁性相互作用と電気-磁氣的相互作用との拮抗で決まる。ベクトル L の微小変化 δL は、

$$\delta L = (\phi(r)\hat{D}(x) + \psi(r)\hat{y})e^{-i\omega t} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、ベクトル $\hat{D}(x)$ 、

$$\hat{D}(x) = \cos(qx)\hat{x} - \sin(qx)\hat{z} \quad (3)$$

はサイクロイド面内にあり、ベクトル L に対して垂直である。(2,3)式はマグノンが面内の Φ モードと面外の Ψ モードに分けられることを示す。波数0の面内サイクロンモード (Φ_0) はギャップレスである一方、 Ψ_0 モードは固有エネルギー、

$$h\omega_0^\Psi = \gamma hP/\sqrt{2A} \quad (4)$$

をもつ。ここで A は交換ステイフネス定数、 γ は電気-磁気係数を示す。波数0の一般的なマグノンモード (Φ_0, Ψ_0) のほか、非一般的なモード (Φ_n, Ψ_n) が、マグノンの周期構造にともなうブリルアンゾーン折返しによってBiFeO₃のテラヘルツ領域の吸収スペクトルに現れる。非一般的なモードの固有エネルギーは、0でない整数 n をもちいて、それぞれ以下のように表される。

$$h\omega_n^\Psi = h\gamma(P/\sqrt{2A})\sqrt{n^2 + 1}, \quad (5)$$

$$h\omega_n^\Phi = h\gamma(P/\sqrt{2A})|n|. \quad (6)$$

2-2 フォノン特性

既に述べたように、BiFeO₃の単位胞は立方晶 (O_h^1) を [111]_{pc} 方向に引き伸ばしたものであるため、フォノンは立方晶の場合と同様に $4A_1 + 5A_2 + 9E$ に分類することができる。ここで A_1 モードは赤外活性であり、[111]_{pc} 方向の偏光をもつ光で励起することができる。 E モードは(111)_{pc} 面内の偏光をもつ光に対して活性であり、 A_2 モードはサイレントである。Loboらはフラックス法で作製したBiFeO₃単結晶試料において9個の E モードフォノンを観測し、強誘電転移が E_1 モードのソフト化によってもたらされることを明らかにした [9]。

3. 実験方法

BiFeO₃の結晶成長の方法は参考文献 [5] に詳述されている。試料は直径4 mmの単結晶を3つの面方位

(001)_{pc}, (111)_{pc}, (120)_{hex} で切り出してから研磨し、厚さを約0.2 mmとした。強誘電ドメインは、粒径0.3 μmのアルミナ研磨剤で仕上げた試料を、クロスニコル配置にした偏光顕微鏡で観察した。試料の温度は、10–300 Kの温度領域は液体ヘリウム冷却のクライオスタットを使用し、300–800 Kの温度領域はクライオスタットに取り付けてあるヒーターを使用した。テラヘルツ吸収スペクトルの測定は、チタンサファイアレーザー再生増幅器を光源としたテラヘルツ時間領域分光法で行った[10]。テラヘルツパルス発生に傾斜波面配置のLiNbO₃結晶を使用し、検出にZnTe結晶を使った電気光学サンプリグ法をもちいた。

4. 実験結果

図2上段に、(111)_{pc}配向のBiFeO₃単結晶の室温におけるテラヘルツ吸収スペクトルの偏光依存性を示す。ここで、試料の面内の軸方位は確かめていないので、角度は面内の任意の一方向を基準としたものである。まず、17.8、18.7、24.5 cm⁻¹の3箇所に吸収ディップがみとれる。偏光を変えていくと、吸収ディップの深さの相対比は若干変化するものの、選択則に偏光依存性はないといえる。これら3つの吸収ディップは、過去の文献でそれぞれ $\Psi_1^{(2)}$ 、 $\Psi_1^{(1)}$ 、 $\Phi_2^{(1,2)}$ とアサインされているピークに対応すると考えられる。ここで、マグノン吸収に偏光依存性がないことは、図1(a)、(b)に示すような3方向の波数ベクトルが許される磁気ドメインの分布に偏りが無いことを示唆する。

次に、(001)_{pc}配向試料の測定結果を図2の下段に示す。この試料面と強誘電分極および磁気波数ベクトルとの関係は図1(c)に表されている。偏光が $[1\bar{1}0]_{pc}$ 軸に平行、すなわち強誘電分極の(001)_{pc}面への射影に垂直なときは、17.8 および 18.7 cm⁻¹における吸収ディップははっきりと表れているが、偏光が $[110]_{pc}$ 軸に平行なときは、吸収が見られなかった。この結果は、3方向の磁気ドメインが一樣に分布していると考えたと説明できないものであり、従来の理論の枠組みでは(111)_{pc}配向試料の測定結果と相反する。

(001)_{pc}配向試料におけるテラヘルツ透過スペクトルの温度依存性を図3に示す。 $\Psi_1^{(2)}$ 、 $\Psi_1^{(1)}$ 、 $\Phi_2^{(1,2)}$ とアサインされた3つの吸収ディップは、 $[1\bar{1}0]_{pc}$ 方向の偏光に対して300 Kでははっきりと確認できる。温度を下げていくと吸収ディップは高周波側にシフトしている。これに対して $[110]_{pc}$ 方向の偏光については、さきの偏光で $\Psi_1^{(2)}$ 、 $\Psi_1^{(1)}$ モードが観測されていた周波数帯に弱い吸収がみられるものの、その深さは小さい。よって、図2の結果と合わせて考えると、この浅い吸収は偏光が結晶軸の方向と完全に一致していなかったために、本来は不活性な偏光で観測されてしまったものと考えられる。 $[110]_{pc}$ 方向の偏光の場合、10 Kにおいては、16 cm⁻¹に小さ

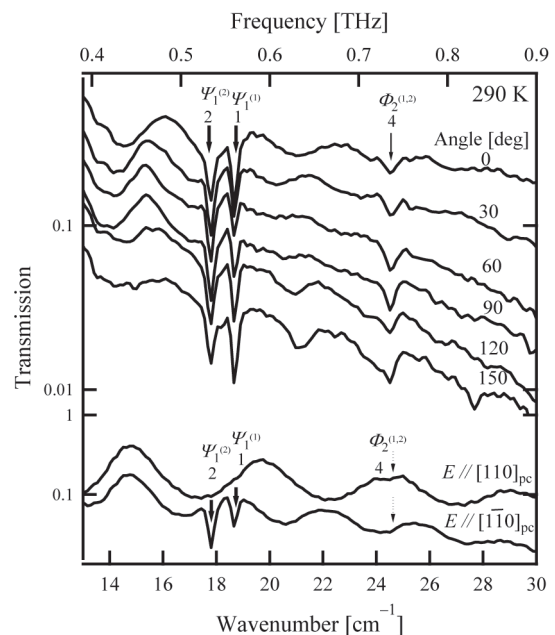


図2. (111)_{pc}(上)および(001)_{pc}(下)配向試料におけるテラヘルツ透過スペクトルの偏光依存性。

な吸収ディップがみられた。これは、Nagelらによって Ψ_0 、 $\Phi_1^{(1)}$ とアサインされた吸収モードに対応していると考えられる[3]。この吸収はまた、温度低下とともに低周波にシフトし、 $[1\bar{1}0]_{pc}$ 方向の偏光に対して弱く観測されているが、これはNagelらの実験結果と相反しない。

(001)_{pc} 配向試料では、磁気ドメインをそろえていないのに関わらず、マグノン吸収に異方性が現れた。これまでBiFeO₃のマグノン吸収を説明してきた理論の枠組みでは、マグノン吸収における光学異方性は磁気ドメインがそろっていることが原因と考えられてきた[2,6]。我々が測定したBiFeO₃単結晶試料の磁気ドメインが何らかの原因でそろっている可能性があると考えたため、試料をネール温度以上に加熱し、完全に消磁してからテラヘルツ吸収を測定した。その結果、加熱前と変わらない実験結果が得られた。このことより、浮遊帯域溶融法で作製したBiFeO₃単結晶のマグノン吸収における光学異方性は、磁気ドメインがそろっていることが原因ではないとわかった。

5. 考察

$\Psi_1^{(2)}$ 、 $\Psi_1^{(1)}$ とアサインされている2つの吸収ディップが、(001)_{pc} 配向試料では $[1\bar{1}0]_{pc}$ 軸に平行な入射偏光でのみ観測された理由について考える。既に述べた通り、磁気ドメインがそろっていたためという解釈は、加熱消磁後も選択則が変わらなかったという測定結果と、偏光に依存しない(111)_{pc} 配向試料の測定結果から完全に否定される。そこで我々は、(001)_{pc} 配向試料における $\Psi_1^{(2)}$ および $\Psi_1^{(1)}$ モードのマグノン吸収の有無が、入射テラヘルツ波の偏光が強誘電分極の試料面への射影に平行か垂直かで決まっている点に着目し(図1(c)参照)、マグノン吸収の選択則が、強誘電分極と関係しているのではないかと考えた。そこで、分極に平行な(111)_{pc}軸を面内に含む、(120)_{hex}配向の試料を用意し、テラヘルツ透過スペクトルの偏光依存性を調べた。その結果、図4に示すように、 $\Psi_1^{(2)}$ および $\Psi_1^{(1)}$ モードのマグノン吸収は強誘電分極に平行な偏光($[001]_{hex}$)では観測されず、これに垂直な面に平行な偏光($[100]_{hex}$)の場合にのみ観測されることがわかった。こ

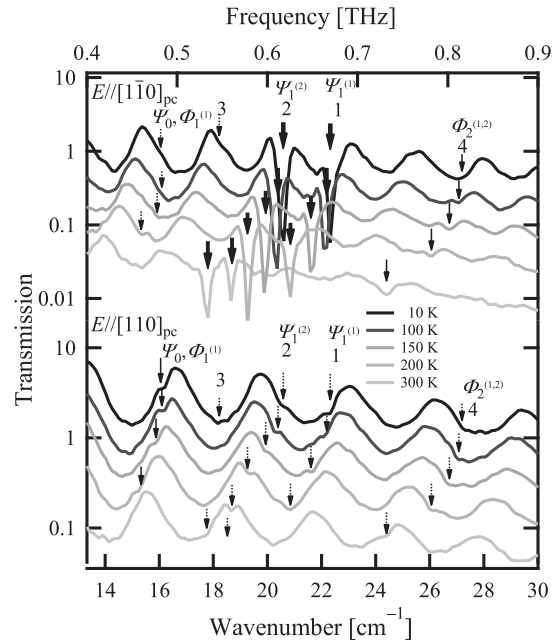


図3. (001)_{pc} 配向のBiFeO₃単結晶の偏光, および温度依存性. 上は $[1\bar{1}0]_{pc}$ に平行な偏光, 下は $[110]_{pc}$ に平行な偏光に対しての結果.

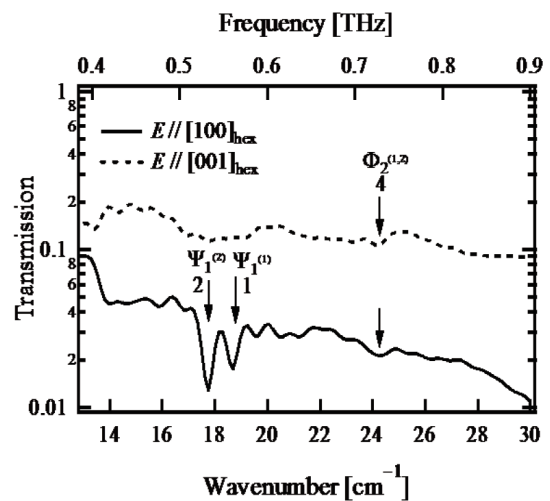


図4. (120)_{hex} 配向のBiFeO₃単結晶試料における室温でのテラヘルツ透過スペクトルの偏光依存性.

の結果と解釈は、(001)_{pc}面および(111)_{pc}面に配向した試料の測定結果と整合する。さらに、この偏光選択則は、*E*モードのフォノンによる赤外吸収の選択則と同一である[9]。このことから、浮遊帯域溶融法で作製したBiFeO₃単結晶においては、マグノンと*E*モードフォノンの結合により、マグノン吸収の偏光選択則が*E*モードのフォノン吸収の偏光選択則に一致することがわかった。これは、最近、方向2色性の研究で明らかになった、 Ψ_1 モードがエレクトロマグノンであるとする報告例と整合する[4]。また、BiFeO₃における強誘電相転移は*E*モードのソフト化によることがわかっている[9]。これまでBiFeO₃を含む強相関遷移金属酸化物におけるマグノンとフォノンの結合に関していくつもの報告例があるが、その発現形態としては、マグノンとフォノンによる光吸収の波数が温度変化に対して同じ依存性を示す、といった間接的なものが多く[11]、本研究結果のようにマグノンによる光吸収が磁気ドメインに関係なく、フォノンと同じ偏光選択則を示すという報告例はあまりみられない。今後は、ラマン散乱における偏光選択則を調べるなどして、理解を深めていきたいと考えている。

6. まとめ

我々は、BiFeO₃単結晶における赤外吸収の偏光選択則を明らかにするために、浮遊帯域溶融法で作製した大型のBiFeO₃単結晶から(001)_{pc}、(111)_{pc}、(120)_{hex}の3種類の面方位をもつ試料を切り出し、その透過スペクトルをテラヘルツ時間領域分光法で測定した。その結果、 Ψ_1 に属する2つの顕著な吸収ディップが、強誘電分極と平行な偏光に対しては不活性、垂直な偏光に対して活性であることがわかった。これは、*E*モードのフォノン吸収における偏光選択則と一致することから、BiFeO₃においてフォノンとマグノンの結合が偏光選択則を支配することがわかった。

謝辞

実験に協力してくれた、卒業生の望月岳志氏に感謝いたします。BiFeO₃単結晶の試料を提供してくださった産総研の伊藤利充氏に感謝いたします。本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・若手研究Bの支援を受けたものです。

参考文献

1. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh, Nat. Mater. **5**, 823 (2006).
2. D. Talbayev, S. A. Trugman, S. Lee, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and A. J. Taylor, Phys. Rev. B **83**, 094403 (2011).
3. U. Nagel, R. S. Fishman, T. Katuwal, H. Engelkamp, D. Talbayev, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and T. R  m, Phys. Rev. Lett. **110**, 257201 (2013).

4. I. Kézsmárki, U. Nagel, S. Bordács, R. S. Fishman, J. H. Lee, Hee Taek Yi, S.-W. Cheong, and T. Rőöm, Phys. Rev. Lett. **115**, 127203 (2015).
5. T. Ito, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, R. Kumai, and Y. Tomioka, Cryst. Growth Des. **11**, 5139 (2011).
6. R. de Sousa and J. E. Moore, Phys. Rev. B **77**, 012406 (2008).
7. M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara, and N. Furukawa, Nat. Commun. **6**, 5878 (2015).
8. E. Matsubara, T. Mochizuki, M. Nagai, and M. Ashida, Phys. Rev. B **94**, 054426 (2016).
9. R. P. S. M. Lobo, R. L. Moreira, D. Lebeugle, and D. Colson, Phys. Rev. B **76**, 172105 (2007).
10. 芦田昌明, 「光科学の世界」(朝倉書店) 4.3 節 (2014).
11. A. Kumar, N. M. Murari, and R. S. Katiyara, Appl. Phys. Lett. **92**, 152907 (2008).