

# マルチフェロイック物質 $\text{MnWO}_4$ の巨大な磁気クロミズム

## Giant Magnetochromism in Multiferroic $\text{MnWO}_4$

豊田新悟<sup>1</sup>, Nguyen Duy Khanh<sup>1,2</sup>, 阿部伸行<sup>1</sup>, 有馬孝尚<sup>1</sup>, 木村尚次郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東大・新領域, <sup>2</sup>東北大・多元研, <sup>3</sup>東北大・金研

S. Toyoda<sup>1</sup>, Khanh Duy Nguyen<sup>1,2</sup>, N. Abe<sup>1</sup>, T. Arima<sup>1</sup>, S. Kimura<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

<sup>3</sup> Institute of Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

21世紀に入り、磁気秩序が駆動する電子強誘電体、すなわちマルチフェロイックを舞台としたさまざまな巨大応答が見出され、注目を集めている。この種のマルチフェロイックは、多くの場合、磁気的なフラストレーションを有することが知られている。この場合、局所的な交換相互作用が競合し、磁気モーメントの配列について、擬似的な縮退が残りやすい。このため、磁場、電場、熱などの外部刺激によって、比較的簡単に磁気モーメントの配列が変化し、その結果、巨大な外場応答が実現するのである。

本研究では、マルチフェロイック物質  $\text{MnWO}_4$  の光学応答の磁場変化に着目して、研究を行った。 $\text{MnWO}_4$  は単斜晶の結晶構造を有し、 $\text{MnO}_6$  八面体が稜を共有して  $c$  軸方向につながりジグザグ次元鎖を形成している (Fig.1)。イオン結晶と考えると、 $\text{W}$  は6価の陽イオンとなり  $5d$  軌道は空である。電気的中性条件より  $\text{Mn}$  は2価の陽イオンとなり  $3d^5$  の電子配置となる。 $3d^5$  イオンはフント結合のため安定な  $S=5/2$  として振る舞っており、磁性絶縁体となる。鎖内での最近接の超交換相互作用は稜共有のため比較的弱く、反強磁性的な次近接の超交換相互作用と競合する。さらに、鎖間の相互作用や磁気異方性などさまざまなエネルギーも顔を出し、温度低下とともに、3段の逐次磁気相転移が観測される。これらの磁気秩序相は低温から、AF1, AF2, AF3 と名づけられ、中性子回折実験より、それぞれ、up-up-down-down 型の整合反強磁性、不整合らせん磁性、不整合スピン密度波であることが分かっている[1]。このうち、らせん磁性となる AF2 相では、単斜晶の  $b$  軸方向に自発電気分極が発生する[2]。最低温の整合反強磁性状態は、単一イオンの磁気異方性の影響があると考えられる。

実際、AF1 相で磁気モーメントと平行に磁場を印加

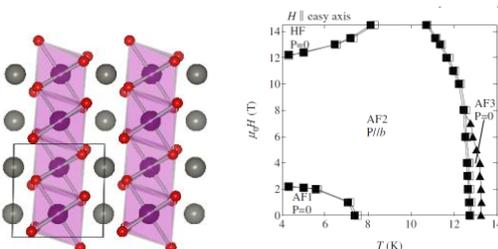


Fig. 1 (Left) Crystal structure of  $\text{MnWO}_4$  projected onto (010) plane. (Right) Phase diagram of  $\text{MnWO}_4$ , when a magnetic field is applied along the single-ion easy axis.

すると、AF2 相に転移し、電気分極が回復する。さらに興味深いことには、12T 以上の磁場を印加すると、再び電気分極が消失してしまうことが発見された (Fig. 1 右)[3]。この相転移は、不整合整合相転移であるらしいことが、パルス磁場中性子回折実験によって示唆されている[4]が、磁気構造は明らかになっていない。

マルチフェロイック物質  $\text{MnWO}_4$  は赤紫色の美しい色をしているが、この色は、 $\text{Mn}$  の原子内  $d-d$  遷移に伴う吸収によるものである[5]。 $\text{Mn}^{2+}$  イオンの  $d-d$  遷移は、スピン状態に敏感であると予想されるため、磁気相転移に伴って可視光の吸収が大きく変化する磁気クロミズムが期待されると考えた。また、磁気クロミズムが観測されればそれをもとに磁気構造を明らかにすることができるのではないかという期待もある。

### 2. 実験方法

強磁場超伝導材料研究センターに設置された超伝導磁石 18T-SM の中に、光ファイバーを1対通したプローブを入れた。片方のファイバーから出た白色光を偏光子と単結晶試料を通過させた後に、もう一方のファイバーに入れる。このファイバーを透過した光を分光することで透過分光を行った。参照として、試料を抜いた配置での測定を行い、二つのスペクトルの割り算を行うことで、光吸収の絶対値が得られる。なお、本系は、単斜晶系に属するため、 $ac$  面内の光学主軸が単純には決まらない。無磁場における光学測定より、可視光領域の主軸は擬似的に  $a$  および  $c$  軸から  $b$  軸を中心として +17 度だけ回転していることが分かっているため、今回は、そらの軸(以下、 $u$  および  $v$  とする)に平行な直線偏光での測定を行った。

### 3. 実験結果

Fig. 2 に、4.2K における  $E//v$  偏光の光学吸収スペクトルの磁場変化を示す。相転移ごとに明らかに吸収強度の変化が見られる。AF1 相ではスピンの容易軸方向に向いているが、AF2 相ではらせん磁性となってスピンの  $b$  軸成分が加わることを考えると、12T 以上の相 (Fig. 1 右の HF 相) では、磁気モーメントが  $b$  軸成分だけを向いているのが最も素直な解釈である。また、このモデルは、HF 相において電気分極が消失することとも矛盾しない。

次に、 $E//u$  偏光の光学吸収スペクトルに移る。こちらの偏光では、ゼロ磁場でスペクトルの形状が温度変化することが分かっていた。今回の測定では、磁場印加によ

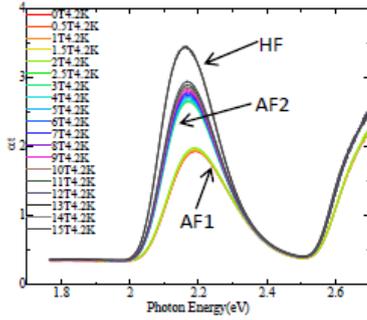


Fig. 2 Magnetic-field-induced change in optical absorption spectra for a light polarization along the  $v$  axis of  $\text{MnWO}_4$  at 4.2 K.

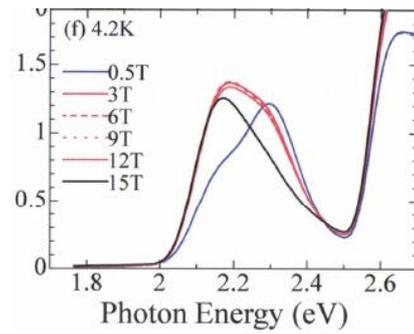


Fig. 3 Magnetic-field-induced change in optical absorption spectra for a light polarization along the  $u$  axis of  $\text{MnWO}_4$  at 4.2 K.

るスペクトル形状の変化の観測に成功した。Fig. 3 に示す通り、AF1 相では 2.3 eV の吸収ピークが 2.15 eV より強いが、AF2 相に移ると、突然 2.15 eV の吸収強度が成長していることが分かる。さらに、12 T 以上の HF では、2.3 eV の吸収はさらに強度を失って肩構造として見られるのみとなり、主要な吸収は 2.15 eV に移っている。この結果も、 $E//v$  偏光の結果と同じく、スピンモーメントが  $b$  軸方向を向いたのだと解釈できる。

以上の結果は次のようにまとめられる。 $\text{MnWO}_4$  の低温での磁場印加に伴う逐次相転移は、スピンが容易軸を向いた up-up-down-down 型の整合反強磁性相(AF1 相)から、スピンが容易軸と  $b$  軸からなる平面上で回転している不整合らせん磁性強誘電相(AF2)相を経由し、スピンが  $b$  軸方向を向いた up-up-down-down 型の整合反強磁性相(HF 相)へと転移する。この相転移に伴い、大きな磁気クロミズムが生じる。すなわち、 $E//v$  偏光の  $d-d$  吸収は大きな強度変化を示し、 $E//u$  偏光では、スペクトル形状の大きな変化を示す。

#### 参考文献

- [1] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet, H. Fuess, Phys. Rev. B **48**, 6087 (1993).
- [2] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, Phys. Rev. Lett. **97**, 097203 (2006).
- [3] K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama, S. Otani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, Phys. Rev. B **77**, 064408 (2008).
- [4] H. Nojiri et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 237202 (2011).
- [5] K. Taniguchi, M. Saito, T. Arima, Phys. Rev. B **81**, 064406 (2010).