

# 研究終了報告書

## 「イメージング分光による非相反量子輸送物質の開拓」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：小川直毅

### 1. 研究のねらい

反転対称性の破れた構造においては、一般に、電子、光子、マグノン(スピン波の量子)、フォノン(格子振動の量子)の非相反応答が期待される。例えば、界面を用いた電子の整流(ダイオード素子)や、物質表面に局在するマグノンやフォノンの一方向伝搬はよく知られているが、バルク結晶中でもこれら量子の整流現象が存在する。本研究のねらいは、結晶中で発現する非相反物性の基礎物理と限界を明らかにし、バルク物質の熱流制御への応用可能性を探索することにある。特に、実空間で直感に訴える画像情報は非常に強力な物性解析ツールであることを鑑み、非相反流を光により選択励起し、その分散/空間伝搬をイメージング分光により検出、これにより方向性を有した量子流/熱流の空間構造と非平衡ダイナミクスを理解を試みる。非相反現象として、特にマグノン/フォノンの伝搬現象と光電流に注目する。

マグノンやフォノンが熱を運ぶことが可能であり、その運動が非相反である場合には熱を整流すると期待される。例えば、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた結晶中においては、磁気カイラル効果と呼ばれるマグノンの非相反伝搬が報告されている。しかし、研究開始時点において、その熱輸送への効果はほとんど知られていなかった。またこれらマグノン非相反を示す物質群においては、磁気弾性結合によりフォノンも非相反伝搬を示す可能性がある。本研究では、この磁気カイラル非相反を示す物質に注目し、時間領域分光(超高速レーザーによるマグノン/フォノン広帯域励起とそのパケットの空間伝搬計測)、また準定常領域では磁場中における熱伝導率の直接評価、またブリルアン散乱分光による非相反分散計測と局所温度の定量評価を行う。将来的に、ナノ加工に依存しない熱機能物質の設計、また物質そのものの性質に基づく熱制御に繋げたい。

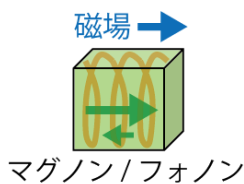
光起電力は光励起を伴った電子の整流とみなすことができる。結晶中の光電流は古くから知られているが、近年、その起因が電子波動関数の量子位相にあることが明らかとなり、「シフト電流」と呼ばれている。これは、空間反転対称性の破れた物質中で電子雲の実空間シフトが起きる現象であり、その高速応答や非散逸性が特徴である。各種空間反転対称性の破れた物質群において、シフト電流の探索を行う。特に赤外領域においては、現行の熱型光センサーより高速・高効率の受光素子の実現が期待される。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

物質中の熱は、電子、マグノン(スピン波)、フォノン(格子振動)等によって輸送される。したがって、これら量子の運動が非相反性(ダイオード特性)を示す場合には、熱の流れを整流できる可能性がある。一方、Onsagerの相反定理によれば、担体の量子が非相反性を有していても、(拡散現象とみなすと)熱伝導は相反になると考えられる。これら基礎物性を実験検証するため、バルクを伝わるマグノンが大きな非相反性を示すカイラル格子磁性体に対して、マグノンによ

る熱伝導が顕となる低温での熱伝導の評価(テーマ A), 応用を見据えて, 室温以上での非相反マグノン伝搬の実証, またその熱流との相互作用, 定量マグノン温度イメージングの可能性を追求した(テーマ B). 磁気カイラル非相反効果の利点は, 外部磁場の反転により, そのダイ



オード特性が逆転できる点にある(左図). 本研究では, 測定精度の範囲内で定常熱伝導率のダイオード性は確認されず, 相反定理を支持する結果となった. 一方, 特定のマグノンモードを励起/観測した場合には温度勾配による伝搬の変調が確認され, 熱流によるマグノンの変化と, その逆過程として, マグノンによる熱流制御の可能性が明らかとなった.

特定モードや, バリスティックに伝搬するフォノンやマグノンを用いれば, 熱輸送の磁気カイラル非相反は実現可能と考えられる. これを実証するため, フォノンイメージング法を援用した高周波フォノン分光を行った(テーマ C). 高感度フォノンセンサーである超伝導ポロメータの磁場中動作を明らかにし, 超伝導ギャップの変調によりフォノンスペクトルが取得可能であること, また先行研究に比して1桁大きなフォノンの磁気カイラル非相反現象を見出した.

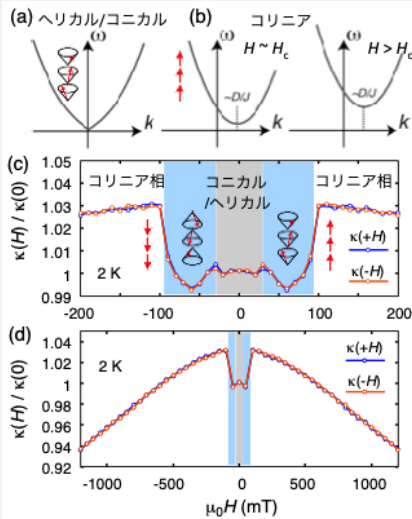
強磁性体やフェリ磁性体など, 共線的なスピン構造の励起ダイナミクスはこれまでによく理解されているが, より複雑な空間構造, 例えばヘリカル, コニカル, スキルミオン, ヘッジホッグ上のスピン波はその研究の途上にある. カイラル磁性体のコニカルスピン相において特異なマグノン非相反伝搬を観測したことから, 基礎物性の興味によりその理論解析を進めた. 結果, ジャロシンスキー守谷相互作用と双極子相互作用の協奏により, 新たな非相反スピン波分散が発現し, このモデルが定量的に実験をよく再現すること, つまりカイラル格子磁性体において全ての磁気相において非相反物性が現れることを明らかにした(テーマ D).

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「非相反マグノン伝搬を示す物質の熱伝導」

カイラル格子磁性体中には, 弱い外部磁場のもと, ヘリカルやコニカルのスピン構造が現れる. さらに強い磁場を印加すると, スピンは一方向に揃い(コリニアスピン相), バルクのマグノンが非相反伝搬を示すこと(磁気カイラル非相反)が知られている(図 1(a)(b)). 例えば, 絶縁性のカイラル格子磁性体  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  試料では, ブリルアン散乱法で観測すると 30%に及ぶ大きなマグノン非相反伝搬が観測され, また酸化物磁性体としては大きなマグノン熱伝導を示すことから, これを利用した方向性熱輸送を実証することが本研究の主テーマの一つであった. そこで, マグノン熱伝導が露わとなる低温において, 定常熱伝導率を評価した. 不純物散乱による影響を低減するため, 試料は 5N 純度の原料を用いて合成した. 熱伝導率は磁気秩序に依存し, コニカル-コリニア転移の際に約 3%, コリニア相においては 7%/テスラ以上の変化を示した(図 1(c)(d)). 磁気カイラル非相反においては磁場の反転によって非相反性が逆転するが, 実験精度 0.1%の範囲で, 磁場の反転による熱伝導率の変化は観測されなかった(背景温度の制御精度は約  $3 \times 10^{-4}$  K). この結果は, 拡散現象に対する相反定理が磁場の反転に対して同一の熱伝導率を予言することに矛盾しない. 金属伝導を示すカイラル格子磁性体  $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$  においても同様の結果となり, 磁場の反転による熱伝導率の変化は測定精度以下という結果となった.

フォノン/マグノンを波として励起することによって分散に従う輸送を実現し, 熱伝導の非相反性を誘起することを目的として, 試料端のヒーターを交流加熱した際の熱伝搬をロックイン検出

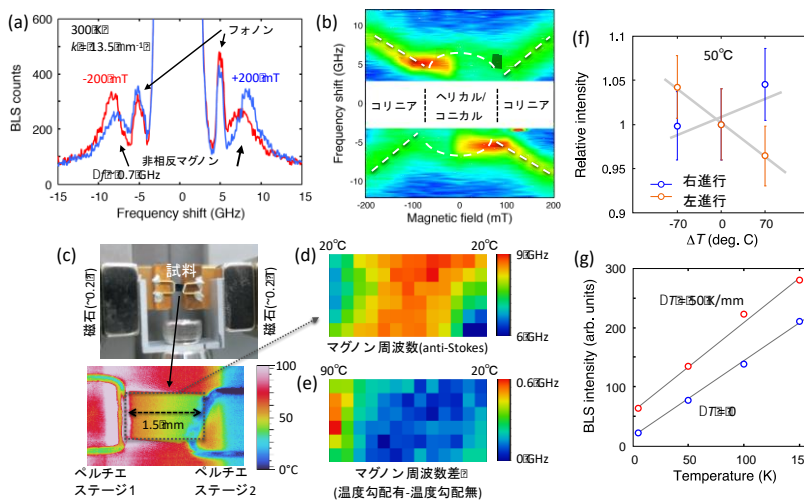


する実験を行った. 12 Hz 以下の交流励起では熱伝搬を介して磁気相が同定できることが明らかとなったが, 温度ドリフト等を考慮しながら測定を繰り返した結果, 0.1%の実験精度において磁気カイラル効果が見られないことが結論された.

図 1. (a)(b)カイラル磁性体のマグノン分散. 磁場印加に伴って, ヘリカル/コニカル相からコリニア相に移行する. コリニア相では極小点がジャロシンスキー守谷相互作用( $D$ )と交換相互作用( $J$ )の比だけ  $\Gamma$  点からシフトした非相反分散となる. コニカル相における分散の折り返しは省略. (c)(d)外部磁場によるカイラル格子磁性体  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  熱伝導率の変化. コリニア相では, スピンギャップの増大により, 高磁場においてスピン熱伝導が減少する.

### 研究テーマ B 「室温マグノン非相反物質の局所マグノン/フォノン温度測定」

ブリルアン散乱分光により, フォノンやマグノンの局所温度計測が可能である. 具体的には, フォノンやマグノンによる散乱強度がボルツマン因子に比例し, またマグノンの周波数が磁化(マグノン密度)の関数であること等を用い, 試料の各温度における信号をリファレンスとして, それぞれの量子の温度を決定する. 本研究では「実用が期待される材料の探索」も課題となっていることから, 室温においてカイラルな磁気構造を示す合金  $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$  単結晶を候補として非相反マグノン伝搬を確認するとともに, 熱勾配下でのマグノン/フォノンダイナミクスの観測を試みた. 金属伝導(散乱)を示す試料系であるが,  $T_C$ に近い温度( $\sim 400$  K)まで非相反マグノン伝搬が観測され(図 2), またフォノンとの相互作用点において, 非相反マグノンが増強する興味深い現象を見出した.



り現象を見出した. ブリルアン散乱のマッピング測定による定量マグノン温度イメージングを試みたが(図 2(c)-(e)), 試料の大型化や薄膜化が難しく, 反磁場効果により均一磁化状態が達成できなかったため, デモンストレーションにとどまることとなった. 一方, 試料

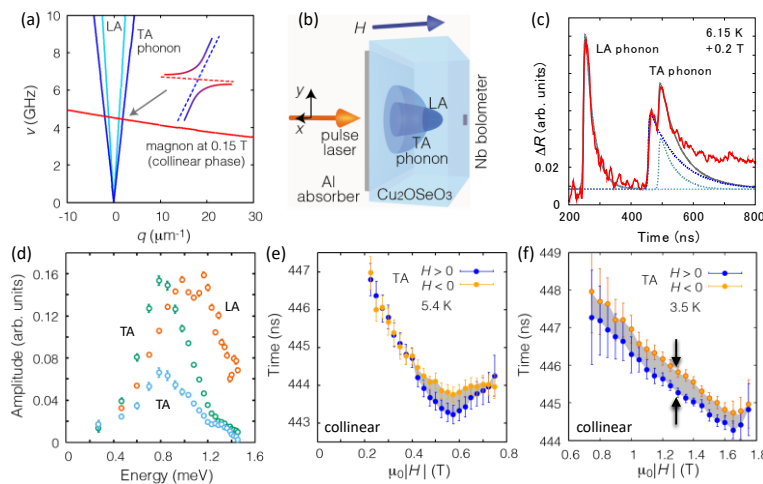
中心に測定点を固定した場合には, バルクマグノン, 表面マグノン双方において, 熱勾配によ

図 2. (a)カイラル磁性体  $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$  のブリルアン散乱分光. 室温においてフォノンと非相反マグノンが観測され, (b) その分散が交差する点(約 5 GHz)においてマグノンが増強する. (c) 磁場と熱勾配下の試料写真と熱カメラ像. (d) 均一温度におけるマグノン周波数(マグノン温度)マップと (e) 熱勾配の有無によるマグノン周波数の変化. (f) 試料中心位置の温度を  $50^\circ\text{C}$  に保ち, 熱勾配を逆転した際の散乱強度の変化. (g) 完全な非相反性を示す表面マグノンを励起した際の散乱強度の熱勾配と背景温度依存性. (f) (g) は熱流によるマグノン温度の変化を示唆している.

るマグノン温度の変化が観測され、熱流によるマグノンの変調、その逆過程として、マグノンによる熱流制御の可能性が明らかとなった。

### 研究テーマ C 「バリスティックフォノンの磁気カイラル非相反」

マグノンが非相反伝搬を示す物質においては、磁気弾性結合によりフォノンも非相反性を示す可能性がある。実際、本研究の期間中には、超音波エコーを用いた実証実験が海外研究グループにより報告された。しかし、超音波エコーは励起周波数が約 1 GHz 以下に限られており、試料とされた  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  の磁気弾性結合点(マグノンとフォノン分散の交点(図 3(a))に到達していない。そこで、より高周波のフォノン/マグノン励起を行うため、フェムト秒レーザーで試料表面に蒸着した Al 薄膜を瞬時加熱し、誘起された弾道フォノンを試料表面の超伝導ボロメータで検出する time-of-flight 測定を行った(フォノンイメージング法、図 3(b))。約 1 mm 厚の試料に対して 0.1 %程度のフォノン速度変化が検出可能である。本実験の成果として、磁場中での超伝導ボロメータ動作を実証した点が挙げられる。超伝導ボロメータは、その超伝導ギャップより大きなエネルギーを有するフォノンが到達することにより、素子の電気抵抗が増加する。外部磁場と温度を変化することにより、超伝導ギャップを制御することが可能であり、これによってフォノンのエネルギー分解が可能である示唆を得た(図 3(c)(d))。フォノンが高周波(TA フォノンで 0.8



meV 約 200 GHz)で励起されていることから、外部磁場の調節により磁気弾性結合点の周波数を増大した(図 3(e)(f))。結果、超音波エコーによる先行研究より1桁大きなフォノン磁気カイラル非相反が確認された。

図 3. (a)  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  コリニアスピン相 (0.15 T) におけるマグノンとフォノンの分散。分散の交点において磁気弾性結合により非相反フォノンが発現する。(b) フォノン Time-of-flight の模式図と、(c) 超伝導ボロメータ抵抗変化のフィッティング解析。縦波フォノン (LA) と 2 モードの横波フォノン (TA) に分離される。(d) それぞれモードのフォノンスペクトル。(e) 5.4 K におけるフォノン磁気カイラル非相反。磁気弾性結合周波数は約 17 GHz。(f) 3.5 K におけるフォノン磁気カイラル非相反。磁気弾性結合周波数は約 52 GHz。0.1%以上の非相反性が観測された。

### 研究テーマ D 「コニカルスピン相におけるマグノン非相反の解明」

これまで、カイラル磁性体コリニアスピン相におけるマグノン非相反伝搬の存在は知られていたが、本研究では、 $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  のコニカルスピン相においてもマグノンの非相反性が観測された。つまりカイラル磁性体ではほぼ全てのスピン構造で非相反性が現れることになり、これまでのスピン波理論では説明されない現象であった。理論研究者との共同研究により、現実的な相互作用を導入した解析を進めたところ、マグノンの波数ベクトルが外部磁場に並行な方向からずれた場合に、ジャロシンスキー守谷(DM)相互作用と双極子相互作用の相関により、特異



な非相反分散が現れ、実験と非常に良い整合性を示すことが明らかとなった。このコニカルスピンの非相反性は、外部磁場に垂直な波数成分の絶対値に依存するため、試料中に存在する全ての方向のマグノンに積算すると、磁場方向に有限のマグノン非相反が実現される。

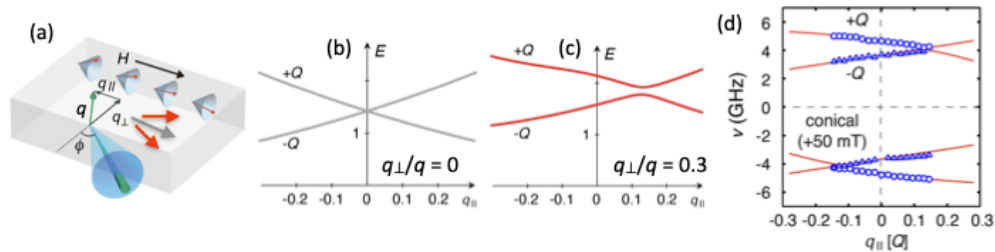


図 4. (a) ブリルアン散乱実験の模式図。試料にレーザー光を集光し、マグノンによる非弾性散乱を受けた後散乱光を検出する。エネルギー保存則、運動量保存則により、試料中マグノンの分散測定が可能となる。(b)(c) DM 相互作用と双極子相互作用を導入したコニカルマグノン分散の理論計算。外部磁場に垂直な波数成分が有限な場合((a)中の赤矢印)に非相反性が現れる。(d) カイラル格子磁性体  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  のコニカルスピン相におけるマグノン分散の実験(点)と理論(線)の比較。

### 3. 今後の展開

本研究では、要素技術として、ブリルアン散乱法によりマグノンやフォノンの局所温度やその熱流との相互作用が観測可能であること、超伝導ボロメータを用いて磁場中でフォノンのスペクトルが取得可能であることを発見し、加えてカイラル格子磁性体において新たなマグノン非相反機構を同定した。ブリルアン散乱による温度(マグノン/フォノン密度)のイメージング分光は、試料が一様に磁化している状況では非常に強力であり、今後薄膜試料等への展開が可能である。超伝導ボロメータを検出器としたフォノンイメージングは比較的歴史のある計測法であるが、新たに各種磁性体や強磁場環境への適用が可能となった。電圧アンプや AD コンバータの改良により時間分解能は1桁以上の改善が期待され、感度は単一フォノン精度までの向上、また励起法の選択により低エネルギーのフォノンやマグノンの選択励起も可能になると考えられる。今回、ボロメータは試料への直接蒸着により作製したが、有機薄膜基板上でのリソグラフィと転写など、近年のソフトエレクトロニクス手法によるスループットの向上も可能である。これら測定手法を発展し、量子輸送、熱輸送の理解に繋げたい。

### 4. 自己評価

本研究では、大きなマグノン非相反伝搬を示す物質を選択し、その高純度結晶を用いても、バルク試料中で、拡散現象である熱伝導係数に実用可能な大きさの非相反性が現れないことを確認した。一方、マグノンやフォノンが「波」の性質を保った状況では、マグノンが熱流により変化し、その逆過程である熱流の制御が期待されること、また磁気弾性結合を介し、先行研究に比して一桁大きな音響フォノンの非相反伝搬現象を見出した。これらは Onsager の相反定理が波数、周波数、磁場の関数であることに基づいて理解される非相反の基礎物理であるとともに、改めて、各種量子の熱輸送への応用には分散の定義できる「波」の状態を利用すべきであることを示している。磁気カイラル効果による非相反伝搬に限定された実験検証ではあるが、研究目的は達成したと考える。初年度に高速レーザーシステムを導

入したことにより、磁場中でのフォトサーマル計測やフォノンイメージング、広帯域の光電流分光等多様な実験が可能となった。基礎研究の範疇であるため社会・経済へ波及効果は推し量れないが、要素技術として、ブリルアン散乱法によって複雑なスピン構造を有する物質のマグノン/フォノン局所温度計測が可能であること、また超伝導ボロメータにより磁性体中や強磁場環境においてもフォノンのスペクトルや非相反物性計測が可能であることを見出した。これらはマグノン/フォノンダイナミクスの新たな計測技術として、今後の基礎物性研究に資するものと考えられる。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:5件

1. N. Ogawa, L. Kohler, M. Garst, S. Toyoda, S. Seki, and Y. Tokura, Nonreciprocity of spin-waves in the conical helix state, Proc. Natl. Acad. Sci. 118, e2022927118 (2021).
カイラル磁性体のコリニアスピン相においては、これまでにマグノンの磁気カイラル非相反現象が報告されている。本研究では、典型的なカイラル磁性体である $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ において、コニカル相を含めたほぼ全てのスピン相においてマグノンの非相反伝搬を観測した。詳細な理論解析を行い、マグノンの波数ベクトルが外部磁場の方向からずれた場合に、ジャロシンスキー守谷(DM)相互作用と双極子相互作用の相関により特異な非相反分散が現れること、またこのモデルが実験と非常に良い整合性を示すことを明らかにした。
2. S. Toyoda, M. Fiebig, T. Arima, Y. Tokura, and N. Ogawa, Nonreciprocal second harmonic generation in a magnetoelectric material, Sci. Adv. 7, eabe2793 (2021).
マルチフェルイック物質である $\text{CuB}_2\text{O}_4$ において、巨大な非相反光第 2 高調波発生(SHG)を見出した。これは非共鳴の電気双極子遷移と共鳴の磁気双極子遷移を干渉させることにより、ほぼ 100%の非相反性を生み出すものである。10 mT 程度の外部磁場によってその効果を反転し、SHG をオンオフすることが可能である。
3. N. Ogawa, M. Sotome, Y. Kaneko, M. Ogino and Y. Tokura, Shift current in the ferroelectric semiconductor SbSI, Phys. Rev. B 96, 241203(R) (2017).
反転対称性の破れた物質中では、シフト電流と呼ばれる量子力学的な光電流発生機構が提唱されている。可視光域にバンドギャップを有する典型的な強誘電性半導体 SbSI を合成して、定常光源とパルス光源を用いてバンドギャップ近傍で光電流分光を行い、シフト光電流の発現とその空間伝搬を検証した。光電流の高速性、低散逸性、長距離の伝播、また磁場への不応答など、シフト光電流に特有のダイナミクスが観測された。

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件(特許公開前のもも含む)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

小川直毅(シンポジウム講演)

「トポロジカル絶縁体におけるスピン偏極光電流」

日本物理学会 2018 年秋期大会

「光と固体中の電子・スピンの織り成す新規量子現象」2018年9月9日

小川直毅（シンポジウム講演）

「トポロジカル物質における光電流」

第43回日本磁気学会学術講演会

「トポロジーが拓くスピントロニクスの新展開」2019年9月26日

2019 理研梅峰賞受賞

小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕

「光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」」

日本物理学会誌 2020年3月号「最近の研究から」

中村優男, 五月女真人, 小川直毅, 川崎雅司

「空間反転対称性の破れた物質における量子力学的光起電力「シフト電流」」

応用物理 2021年2月号「研究紹介」