

# マルチフェロイック物質における共鳴 X 線回折による磁気ドメイン観察

上田大貴

Paul Scherrer Institute Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen, Switzerland

田中良和

理化学研究所放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

木村 剛

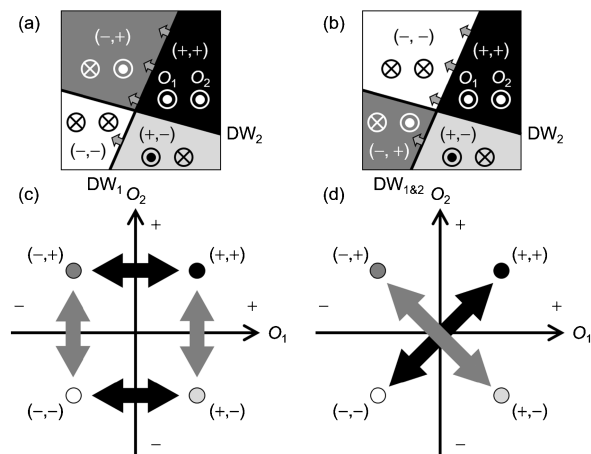
東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

## 要旨

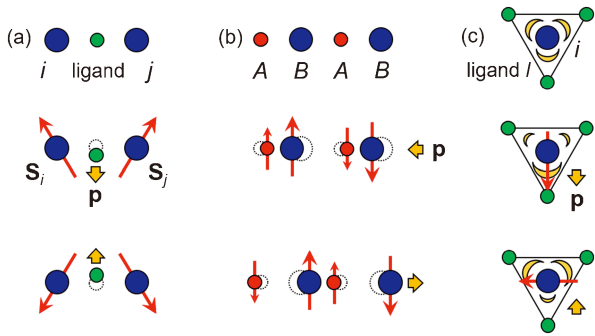
磁気秩序や強誘電性といった複数の秩序変数を併せ持つマルチフェロイック物質において、これらの秩序変数の結合性は、非自明な交差相関現象の発現に寄与し、同物質に特有の物理的理解と制御に対して重要な因子である。共存する複数の秩序変数はそれぞれが不均一な空間分布、つまり強誘電ドメインや強磁性ドメインといったドメインを形成し、各ドメインは秩序変数の状態によって記述される。したがってマルチフェロイック物質中の秩序変数の結合性を明らかにするためには、秩序変数の状態に対応したドメインを観察することが最も直接的なアプローチである。共鳴 X 線回折は、そのようなアプローチを可能とする有効な測定手法の一つとして挙げられる。共鳴 X 線回折では大きな磁気散乱強度が得られ、また回折条件を満たす特定の周期構造のみを抽出できる。この特徴を利用することにより、磁気構造が複数の磁気秩序変数を内包し、磁気秩序誘起の強誘電性を示すマルチフェロイック物質において共存するマルチフェロイックドメインを独立に観察することが可能となる。本稿では、マルチフェロイック特性を示す二種類の六方晶フェライトを対象物質として、円偏光 X 線を用いた共鳴回折実験によって共存する二種類の秩序変数が形成するドメイン構造をそれぞれ可視化し、外場応答の検証によって結合性を明らかにした研究を紹介する。得られたドメイン観察結果を Landau 理論に基づいた対称性の考察と組み合わせ、結合性の有無から電気磁気応答の起源を解明した。複雑な磁気構造が創発する様々な物性とその絡み合いをドメイン（秩序変数）観察によって議論する本研究のアプローチが、今後、多様な量子物質に対して適用されていくことが期待される。

## 1. はじめに

磁場による磁化  $M$ 、電場による電気分極  $P$ 、応力による歪みの履歴応答を示す物質をそれぞれ、強磁性体、強誘電体、強弾性体と呼ぶ。こういった履歴応答を伴う強制的（フェロイック）な秩序を複数併せ持つ物質はマルチフェロイックス、もしくはマルチフェロイック物質と総称される<sup>1)</sup>。特に共存する秩序が複雑に絡み合う交差相関現象、たとえば電気磁気効果と呼ばれる電場（磁場）による  $M(P)$  の制御はマルチフェロイック物質が示し得る特異な物性の一つである。強制的秩序には外場による履歴応答に対応する秩序変数の最安定状態が複数存在するため、強制的秩序を示す物質中には秩序変数の状態に応じて空間的に分離されたドメインが形成され、各ドメインの境界をドメイン壁と呼ぶ。秩序変数の外場制御はドメイン壁の生成や移動によってなされる。マルチフェロイック物質の興味深い点はこれらの強制的な秩序の結合性にあり、共存する秩序が Fig. 1(a), 1(c) に示すように互いに結合していなければ適切な外場による複数のドメイン間の遷移が、Fig. 1(b), 1



**Fig. 1** Concepts of coupled/decoupled coexisting two order parameters ( $O_1, O_2$ ). (a) A decoupled state, where a domain switching of  $O_1$  does not accompany that of  $O_2$ , (c) allowing to access to possible four states in a multiferroic by applying an appropriate conjugate field(s). (b) A coupled state, where a domain switching of  $O_1$  accompanies that of  $O_2$ , (d) leading to switch both parameters simultaneously. DW denotes a domain wall. The signs in brackets represent the signs of the order parameters, “+” or “-”.



**Fig. 2** (Color online) Mechanisms of magnetically-induced electric polarization: (a) spin-current (inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction) mechanism, (b) exchange striction mechanism, and (c) spin-dependent  $d$ - $p$  hybridization mechanism. (c) shows a top view of a magnetic site  $i$  with surrounding ligand sites  $l$  forming a tetrahedron. Electron distribution from orbitals hybridized among  $i$  and  $l$  is also shown.

(d)に示すように互いに結合していれば例えば先に述べた電場(磁場)による強誘電(磁気)ドメインの制御を介した磁気(強誘電)ドメインの制御等が可能である。特に後者はより消費電力の少ない電場による磁気ドメインの書き込みを可能とするものであり、基礎研究のみならず応用の観点からもマルチフェロイック物質が関心を集める理由である。

(反)強磁性と強誘電性を結びつけるのは磁気秩序による対称性の低下であり、微視的には(i)スピントラント(Inverse Dzyaloshinskii-Moriya (I-DM) 相互作用)機構<sup>2,3</sup>, (ii)交換歪み機構<sup>4</sup>, (iii)  $d$ - $p$  混成機構<sup>5</sup>の三種類が知られている。それぞれの機構の模式図を Fig. 2 に示す。I-DM 相互作用によって、Fig. 2(a)に示すような非共線的なスピン  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$  が空間反転対称性を破ることで  $P$  が生じ、局所的には二つの磁性サイト  $i$ ,  $j$  を結ぶ単位ベクトル  $\mathbf{e}_{ij}$  を用いて

$$\mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1)$$

と表される。 $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$  ( $= \mathbf{C}_{ij}$ ) はベクトルスピントラントと呼ばれ、 $i$  サイトから  $j$  サイトへの並進によるスピンの回転方向に応じて符号を変えるため  $\mathbf{p}_{ij}$  の符号を決定づける。すなわちある種のらせん磁気構造のヘリシティが強誘電ドメインと一対一の対応関係を持つことになる。交換歪み機構では Fig. 2(b)に示すように、二つの磁性原子  $A$ ,  $B$  を結ぶボンド上に反転心が存在しない場合、 $A$ ,  $B$  の間に働く交換歪みに応じて  $P$  が生じ、局所的には

$$\mathbf{p}_{AB} \propto \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (2)$$

と表される。 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  反強磁性構造では巨視的な  $P$  が発現し、 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ,  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$  といった反強磁性位相  $\Delta$  が  $P$

の符号を決定する。 $d$ - $p$  混成機構では磁性イオン  $i$  と配位子  $l$  のスピン方向に依存した軌道混成によって  $P$  が現れ、局所的には

$$\mathbf{p}_{il} \propto \mathbf{e}_{il} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{il})^2 \quad (3)$$

と表される。ここで  $\mathbf{e}_{il}$  は  $i$  と  $l$  を結ぶ単位ベクトルである。結晶全体として巨視的な  $P$  が発現し得るか否かは結晶の対称性が密接に関連している。例えば Fig. 2(c)に示した局所構造であれば、スピンの向きを  $90^\circ$  回転させることで  $P$  の向きが反転するため、スピンの配向が強誘電ドメインに対応する。

こういった非自明な磁気構造を有するマルチフェロイック物質において共存する複数の秩序変数間の結合性を議論するためには、磁気構造を詳細に調べることができる中性子回折から各ドメイン分布を算出する方法<sup>6</sup>も有効であるが、ドメインそのものを観察することが最も直接的なアプローチである。近年になって複雑な磁気構造が形成する磁気ドメインを可視化する様々な手法が開発されつつある。例えば非線形光学効果を用いたイメージング<sup>7,8</sup>, 中性子回折を用いたトポグラフィ<sup>9</sup>が有用な手法であり、本研究で用いた円偏光共鳴回折もまた複雑な磁気構造が形成する磁気ドメインを可視化する強力な手法である。

## 2. 円偏光 X 線を用いた共鳴回折

入射 X 線のエネルギーを特定元素の吸収端に合わせて行う共鳴回折は、エネルギーを調整することのできる放射光の発展とともに進展を見せてきた。特に磁性を支配する遷移金属元素の  $d$  軌道や希土類元素の  $f$  軌道への内殻電子の遷移を中間過程とすることで、つまり  $L_{2,3}$  端 ( $2p \rightarrow 3d$ ) や  $M_{4,5}$  端 ( $3d \rightarrow 4f$ ) を用いることで、非共鳴条件下では非常に小さな磁気散乱強度を大きく増大させることが可能である。これが共鳴回折を磁性材料研究の強力なプローブたらしめる要因である。

電気双極子遷移において共鳴条件下での単一原子からの弾性散乱長  $f$  は、入射、散乱 X 線の偏光ベクトルをそれぞれ  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}'$  として

$$\begin{aligned} f = & f_0(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - \frac{3}{4\pi q} (F_{-1}^1 + F_{+1}^1)(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \\ & - i \frac{3}{4\pi q} (F_{-1}^1 - F_{+1}^1)(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{m} \\ & - \frac{3}{4\pi q} (2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_{+1}^1)(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{m})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{m}) \end{aligned} \quad (4)$$

と表される<sup>10</sup>。ここで  $f_0$  は Thomson 散乱に起因する散乱長を、 $F_{\Delta l}^{\Delta l}$  は方位量子数が  $\Delta l$ , 磁気量子数が  $\Delta m$  だけ変化する遷移強度を表し、 $\mathbf{m}$  は磁気モーメントと平行な単

位ベクトル,  $q$  は入射 X 線の波数ベクトルの大きさを表す。第一項は Thomson 散乱による非共鳴電荷散乱を, 第二項は電荷散乱による異常分散を, 第三項は磁気散乱による円二色性を, 第四項は磁気散乱による線二色性を表す。本研究では入射 X 線として円偏光 X 線を用いるため, (4)式の第四項を無視して散乱断面積を得ると, その円偏光依存成分は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{P_2} = -P_2 \text{Im}(a^* b \mathbf{F}_m) \cdot (\hat{\mathbf{q}} + \hat{\mathbf{q}}' \cos 2\theta) + P_2 |b|^2 \text{Im}\{[\mathbf{F}_m \cdot (\hat{\mathbf{q}}' \times \hat{\mathbf{q}})](\mathbf{F}_m^* \cdot \hat{\mathbf{q}}')\} \quad (5)$$

となる。ここで  $a = \sum_j [f_0 - \frac{3}{4\pi q} (F_{-1}^j + F_{+1}^j)]_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j)$  ( $\mathbf{R}_j$  は  $j$  番目の原子の位置ベクトル,  $\mathbf{q}(\mathbf{q}')$  を入射 (散乱) X 線の波数ベクトルとして  $\mathbf{Q} = \mathbf{q} - \mathbf{q}'$  は散乱ベクトルを表し, 和は結晶全体でとる) は結晶構造因子,  $b = -i \frac{3}{4\pi q} (F_{-1}^j - F_{+1}^j)$ ,  $P_2$  は Stokes パラメータの円偏光成分を表す成分 (右 (左) 円偏光:  $P_2 = +(-)1$ ),  $\hat{\mathbf{q}}(\hat{\mathbf{q}}')$  は  $\mathbf{q}(\mathbf{q}')$  に平行な単位ベクトル,  $\theta$  は Bragg 角,  $\mathbf{F}_m = \sum_j \mathbf{m}_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j)$  は磁気構造因子である (Fig. 3 参照)。詳細な導出は文献11を参照されたい。第一項は電荷散乱と磁気散乱の干渉による円偏光依存性を, 第二項は磁気散乱のみによる円偏光依存性を表す。

磁気散乱のみによる円偏光依存性は既に, ヘリカル構造をとる Y 型六方晶フェライト (以下 Y 型)  $(\text{Ba,Sr})_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  やサイクロイダル構造をとる  $\text{DyMnO}_3$  などに見られる磁気衛星反射に対して報告されている<sup>12,13)</sup>。一方で電荷・磁気散乱の干渉による円偏光依存性は, 強磁性体を除いては報告例に乏しい。この干渉効果が有限となるためには磁気散乱強度のみならず電荷散乱強度が有限である必要がある。この条件を満たす例としては, (i) 磁気構造の周期を表す磁気伝播ベクトル  $\mathbf{k}$  が  $\mathbf{0}$  である反強磁性体 (例えば  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{BaMn}_2\text{As}_2$ ) での Bragg 反射, (ii) ATS (Anisotropic Tensor Susceptibility) 散乱 (例えば  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ <sup>14)</sup> や  $\text{GdB}_4$ <sup>15)</sup>) や (iii) 軌道秩序 (例えば  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ <sup>16)</sup>) など他の秩序に起因する有限の電荷散乱強度を利用することが挙げられる。

電荷・磁気散乱の干渉効果は  $a$  と  $\mathbf{F}_m$  の双一次であるという点が特徴であり, 通常の X 線回折では得ることのできない位相の情報, 例えば時間反転操作によって重なる

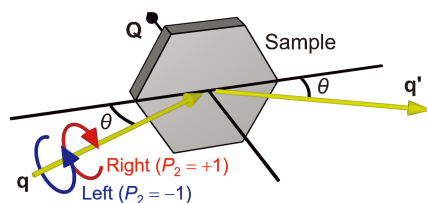


Fig. 3 (Color online) A sketch of the diffraction geometry. Here  $\mathbf{Q} (= \mathbf{q} - \mathbf{q}')$  represents the momentum transfer.

180°反強磁性ドメインを検出することが原理的に可能である。特に  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  の反強磁性秩序はパリティ対称性を破る磁気多極子秩序として電気磁気効果や Edelstein 効果など様々な機能を宿すことが知られており<sup>17)</sup>, そのドメイン観察・制御はこういった機能の理解・制御に不可欠である。磁気多極子の符号の違いを可視化し得る電荷・磁気散乱の干渉効果は非常に有用な磁気ドメイン観察原理となる。

### 3. 対象物質—六方晶フェライト—

六方晶フェライトは主に三種類の基本構造の積層によって構成されており, その組み合わせや積層順序によっていくつかの型に分類される<sup>18)</sup>。本研究の対象物質である Y 型ではスピネル構造である S ブロック  $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$  ( $\text{Me}$  は遷移金属元素) と T ブロック  $(\text{Ba,Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$  が [001] 軸方向に交互に積層しており, Z 型六方晶フェライト (以下 Z 型) ではこれらのブロックに R ブロック  $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}$  が加わることで互い違いに積層した R ブロックと T ブロックの間に S ブロックが挿入された結晶構造を持つ。それぞれの結晶構造を Fig. 4(a) および 4(g) に示す。空間群はそれぞれ, Y 型は  $R\bar{3}m$ , Z 型は  $P6_3/mmc$  である。結晶構造が複雑であるため, Y 型および Z 型の磁気構造は, スピンが共線的に結合した磁気ブロック (S ブロックおよび L ブロック) に結晶構造を分割して表される。これらの磁気ブロック間には弱い超交換相互作用に起因した磁氣的フラストレーションが存在するため, S ブロックと L ブロックの磁気モーメントが非共線的な配置を取る<sup>19)</sup>。さらに  $\text{Me}$  サイトの磁気異性が加わることで, (001) 面に平行ならせん面を持ったヘリカル構造 [Fig. 4(c), 4(d)], ヘリカル構造に [001] 軸成分が加わった alternating longitudinal conical (ALC) 構造 [Fig. 4(b)], らせん面が 90° フロップした transverse conical (TC) 構造 [Fig. 4(h)] など多様な磁気構造をとることが知られている。

マルチフェロイック相で現れる TC 構造は, S ブロックと L ブロックのコニカル構造が反強磁性的であることによる (001) 面内フェリ磁性成分と, それに垂直な面をらせん面とし [001] 軸に平行な  $\mathbf{k}$  を持ったサイクロイダル成分の二成分によって構成されている。フェリ磁性成分が巨視的な  $M$  を担う一方, サイクロイダル成分は I-DM 相互作用によって巨視的な  $P$  ( $P_{I-DM}$ ) を生む。 $P_{I-DM}$  は (1) 式よりらせん面内にあり, かつ  $\mathbf{k}$  に垂直であるため, (001) 面内かつ  $M$  に対して直交する。

六方晶フェライトはスピンの大きな  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) を主たる構成要素とするため, 他のマルチフェロイック物質と比べて高い温度でマルチフェロイック相が安定化することを特徴とし, 室温を優に超える動作温度の報告もなされている<sup>20)</sup>。また近年では ALC 構造もマルチフェロイックであることが報告されており<sup>21)</sup>, TC 構造とは異なり [001] 軸に平行な  $\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$  反強磁性成分が (2) 式で表され





ある。本研究では Y 型に対しては新たなマルチフェロイック相とされる ALC 相を, Z 型に対しては  $M$  と  $C$  の結合性が電気磁気応答に重要な TC 相を対象とした。

## 4. 実験結果

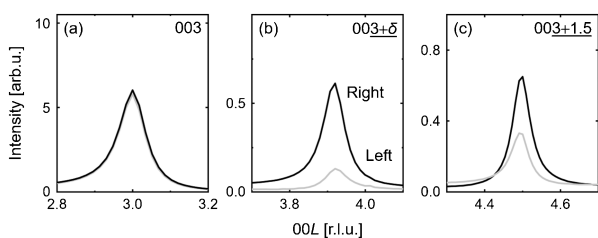
実験は SPring-8 BL17SU にて行った。入射 X 線のエネルギーは Fe の  $L_3$  端近傍 ( $\approx 710$  eV), KB ミラーによって集光したビーム径は試料位置において  $\approx 30 \times 15 \mu\text{m}^2$ , 入射 X 線の偏光は左右円偏光である。検出器には Si フォトダイオードを用いた。試料はともにフラックス法によって育成した単結晶試料であり, (001)面に沿って劈開した。Y 型に対する測定はすべてゼロ磁場で行い, 磁場印加効果の検証には SmCo 磁石 ( $\approx 0.2$  T) を用いた。一方, Z 型は磁場中 ( $\approx 0.3$  T) で測定を行った。測定温度はともに室温である。反射強度の実空間二次元マップ測定は, 検出器を反射位置に固定した状態で試料位置を走査することによって得た。結果は左右円偏光での強度の差分を和で規格化した反転比 (Flipping Ratio: FR) として示している。

### 4.1 Y 型六方晶フェライト $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$

Y 型  $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$  単結晶試料から得た 00L 共鳴回折プロファイルを図 5 に示す。003 Bragg 反射に加えて, ALC 構造を持つ二種類の磁気構造成分の周期を反映し, 格子不整合な  $003+\delta$  反射と格子整合な  $003+1.5$  反射が存在する。Bragg 反射に円偏光依存性が見られない一方で, 超格子反射はともに明瞭な円偏光依存性を示す。ヘリカル成分を反映した  $003+\delta$  反射に見られる円偏光依存性は, 類似物質である Y 型のヘリカル構造に対する先行研究<sup>13)</sup>と同様に磁気散乱によるものであると考えられ, 回折強度の円偏光依存成分は (5) 式第二項より

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{P_2} \propto \text{sgn}(C) P_2 \cos \theta \sin 2\theta (F_{-1}^1 - F_{+1}^1)^2 \quad (6)$$

と表される。ヘリカル成分の符号に応じて円偏光依存性の



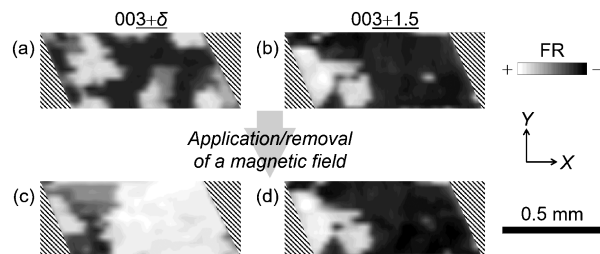
**Fig. 5** Resonant x-ray diffraction profiles along 00L from Y-type  $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ : (a) around  $L=3$ , (b) 3.9 ( $\approx 3+\delta$ ), and (c) 4.5 ( $=3+1.5$ )<sup>23)</sup>. Black and gray curves are profiles obtained by using right and left circularly polarized x rays, respectively.

符号が反転する。一方で  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  反強磁性成分を反映した  $003+1.5$  反射に見られる円偏光依存性は,  $\mathbf{Q} // \mathbf{F}_m$  であるため  $\mathbf{F}_m \perp (\hat{\mathbf{q}}' \times \hat{\mathbf{q}})$  となり, 磁気散乱のみ ((5) 式第二項) では説明できない。また,  $003+1.5$  は逆格子点でないため電荷散乱が存在せず, 電荷・磁気散乱の干渉効果 ((5) 式第一項) も円偏光依存性の起源となり得ない。しかしながら, 電子線回折によって  $003+1.5$  に格子歪みに起因する超格子反射の存在が見いだされたため<sup>23)</sup>,  $003+1.5$  に見られる円偏光依存性は電荷・磁気散乱の干渉効果によって説明できることが分かった。回折強度の円偏光依存成分は (5) 式第一項より

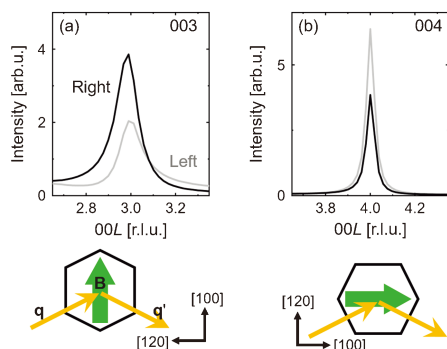
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{P_2} \propto P_2 [\text{sgn}(\Delta) \mu_S \cos \alpha \text{Im}(a^* b) + \mu_L \cos \beta \text{Re}(a^* b)] \sin^3 \theta \quad (7)$$

となる。ここで  $\mu_S$  および  $\alpha$  ( $\mu_L$  および  $\beta$ ) は S ブロック ( $L$  ブロック) の磁気モーメントおよびコニカル構造の開き角の  $1/2$  (ヘリカル構造に対して  $90^\circ$ ) を表す。  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  反強磁性構造の位相に応じて円偏光依存性の符号が反転する。

$003+\delta$  反射と  $003+1.5$  反射の実空間二次元強度マップを図 6 に示す。両反射とも反射強度は非一様であり, それぞれヘリカルドメイン構造 (Fig. 6(a),  $\text{sgn}(C) = \pm 1$ ),  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  反強磁性ドメイン構造 (Fig. 6(b),  $\text{sgn}(\Delta) = \pm 1$ ) を反映しているが, これらのドメイン構造は明らかに異なる。さらに (001) 面内に磁場を印加した後にゼロ磁場にて再び測定した結果, ヘリカルドメイン構造 (Fig. 6(c)) は大きく変化するのに対して  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  反強磁性ドメイン構造 (Fig. 6(d)) はほとんど変化を示さない。すなわち二種類の秩序変数  $C, \Delta$  は結合しておらず, 一方のドメイン構造を変化させることなく他方のドメイン構造を制御可能である (Fig. 1(a))。



**Fig. 6** Real-space two-dimensional FR profiles obtained from Y-type  $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$  at (a), (c)  $003+\delta$  and (b), (d)  $003+1.5$ . (a) and (b) [(c) and (d)] were taken before [after] application of a magnetic field ( $\approx 0.2$  T) along the basal plane. Hatched areas are out of the sample. The profiles obtained at (a), (c)  $003+\delta$  and (b), (d)  $003+1.5$  correspond to domain structures due to the helical and  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  antiferromagnetic components, respectively.



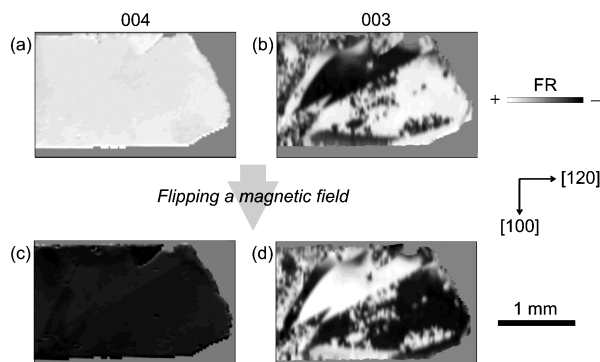
**Fig. 7** (Color online) Resonant x-ray diffraction profiles along 00L from Z-type  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ : (a) around  $L=3$  and (b) 4. Black and gray curves are profiles obtained by using right and left circularly polarized x rays, respectively. Lower panels show the experimental setups where the respective profiles were taken<sup>25</sup>.

#### 4.2 Z型六方晶フェライト $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Z型  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  単結晶試料から得た 00L 共鳴回折プロファイルを図 7 に示す ( $L$  が奇数の場合、消滅則より結晶学的反射は禁制である)。各プロファイルの下に示したように、003 反射はフェリ磁性成分が散乱面に垂直 (らせん面が散乱面に平行)、004 反射はフェリ磁性成分が散乱面に平行 (らせん面が散乱面に対して垂直) な配置で測定した (ここではそれぞれの反射に対して顕著な円偏光依存性が観測された配置での結果を示している。他の配置での実験結果は参考文献<sup>25</sup>) を参照されたい。これらの反射はともに明瞭な円偏光依存性を示す。004 反射が示す円偏光依存性は  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  のフェリ磁性成分による磁気散乱が電荷散乱と干渉した結果であり、回折強度の円偏光依存成分は (5) 式第一項より

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{P_2} \propto \text{sgn}(M) P_2 \text{Im}(a^* b) \cos^3 \theta \quad (8)$$

と表される。磁化反転によって円偏光依存性の符号が反転する。一方、003 反射が示す円偏光依存性は  $\mathbf{k} = (0, 0, 1)$  のサイクロイダル成分に起因する。サイクロイダル磁気構造に起因した共鳴回折強度の円偏光依存性は  $\text{DyMnO}_3$  において報告されているが<sup>12)</sup>、Fig. 7(a) の配置ではらせん面が散乱面に平行である ( $\mathbf{F}_m \perp \hat{\mathbf{q}}' \times \hat{\mathbf{q}}$ ) ため、(5) 式第二項、すなわち磁気散乱のみでは円偏光依存性を説明できない。先行研究<sup>24)</sup> によると類似の Z 型において非共鳴の硬 X 線を用いた回折プロファイルに 00odd で表される反射が存在することから、本物質でも同様の反射位置に電荷散乱が存在すると推測できる。実際に観測された回折強度の円偏光依存性は電荷散乱とサイクロイダル成分による磁気散乱の干渉効果によると考えるとよく説明できる。回折強度の円偏光依存成分は (5) 式第一項より



**Fig. 8** Real-space two-dimensional FR profiles obtained from Z-type  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  at (a), (c) 004 and (b), (d) 003. (a) and (b) [(c) and (d)] were taken before [after] flipping a magnetic field ( $\approx 0.3$  T). Surrounding gray area is out of the sample<sup>25</sup>. The profiles obtained at (a), (c) 004 and (b), (d) 003 correspond to domain structures due to the ferrimagnetic and cycloidal spiral components, respectively.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{P_2} \propto P_2 [\text{sgn}(C) \mu_L \cos \beta \text{Re}(a^* b) \cos^3 \theta + \mu_S \cos \alpha \text{Im}(a^* b) \sin^3 \theta] \quad (9)$$

と表され、サイクロイダル成分の符号に応じて円偏光依存性の符号が反転する。

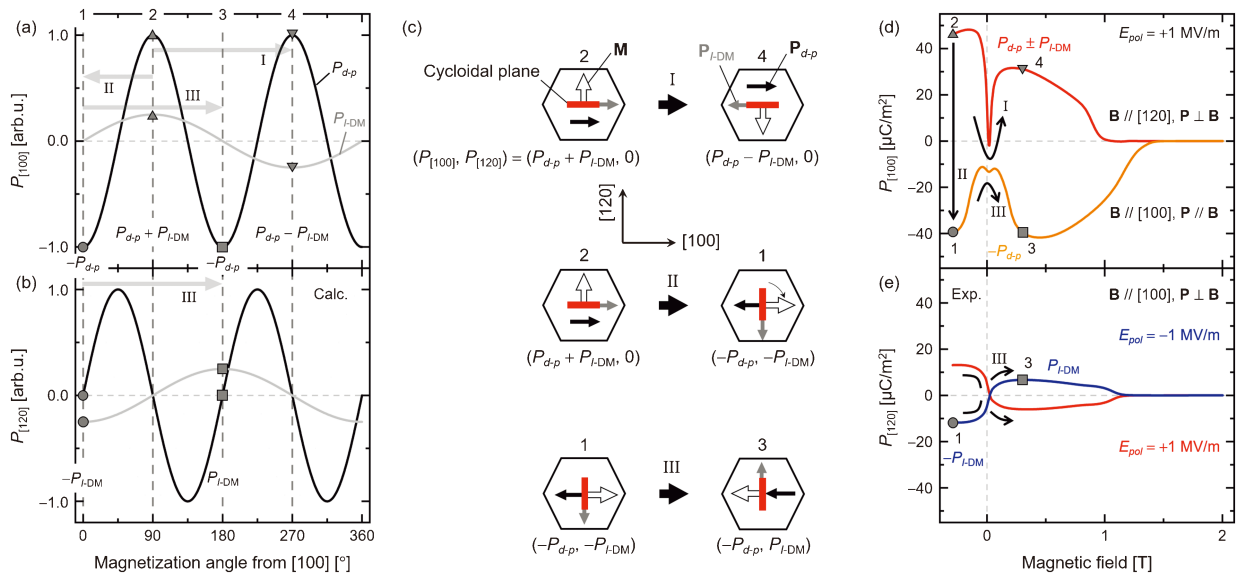
004 反射と 003 反射の実空間二次元強度マップを図 8 に示す。磁場中で測定を行っているため強磁性ドメインに対応する 004 反射強度はほぼ一様である (Fig. 8(a)) 一方、サイクロイダルドメインに対応する 003 反射強度は非一様である (Fig. 8(b))。すなわちフェリ磁性成分は単一ドメイン、サイクロイダル成分はマルチドメイン状態にある。磁場を反転させたところ、両反射ともドメイン構造を変化させることなく円偏光依存性の符号のみが反転した。ここからフェリ磁性成分を反転させることによってサイクロイダル成分も反転すること、つまり  $M$  と  $C$  は強く結合していることが分かる。

## 5. 考察

—Z型六方晶フェライト  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  の電気磁気応答

共鳴回折実験の結果より、2つの秩序変数  $M$  と  $C$  には強い結合が存在することが明らかになった。これは Z 型の TC 相においても Y 型と同様、コニカル構造が [001] 軸まわりに  $180^\circ$  回転することで  $M$  が反転していることを示している。 $P_{\text{I-DM}}$  はこの磁化反転によって符号を反転させるが、実験的には Z 型の TC 相で  $P$  は反転しない<sup>20)</sup>。したがって、他の機構が  $P$  を誘起していることが示唆される<sup>26)</sup>。

Fig. 4(a), 4(g) に示した Y 型と Z 型の結晶構造の違いとして、Y 型は  $L$  ブロックの中心に反転心を有するのに対して Z 型は  $L$  ブロックの中心に反転心を持たず、[001] 軸



**Fig. 9** (Color online) (a), (b) Calculated electric polarization along (a) [100] and (b) [120] in a Z-type hexaferrite with the TC structure induced by the  $d$ - $p$  hybridization ( $P_{d-p}$ ) and the inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction ( $P_{I-DM}$ ) as functions of in-plane magnetization direction measured from [100]. (c) Schematic configurations of ferromagnetic/ferroelectric order parameters at different magnetization directions. The Arabic and Roman numbers correspond to those in (a) and (b), and the latter shows the processes where magnetization is reversed or rotated by  $90^\circ$ . (d), (e) Experimental results of electric polarization along (d) [100] and (e) [120] as functions of a magnetic field along [100] and [120] for Z-type  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . Before each measurement, the sample was poled by an electric field ( $E_{pol}$ ) from a paraelectric ferrimagnetic phase to the TC phase<sup>25</sup>.

に垂直な鏡映面を持つ。この対称性の違いによって、各磁気ブロック内でスピンは共線的に結合しているという仮定のもと、Y型ではLブロック内で打ち消す(001)面内のPがZ型では有限となり得る。Fig. 9(a), 9(b)に(3)式より得た $d$ - $p$ 混成機構による $P(P_{d-p})$ の(001)面内での磁化方向依存性と $P_{I-DM}$ のそれを比較した。ここから明らかのようにZ型では(001)面内に有限の $P_{d-p}$ が現れ得る。 $P_{I-DM}$ との違いはMが[001]軸まわりに $180^\circ$ 回転することによって符号が反転しないことである (Fig. 9(c) 参照)。この振舞いは共鳴回折実験によって明らかとなったMとCの強い結合と、磁化反転に伴ってPの符号が変わらないZ型の電気磁気応答をよく説明する。

$P_{d-p}$ の存在は Fig. 9(d), 9(e) に示した磁場反転、および $90^\circ$ 回転によるPの振舞いによって実験的に確認され、Z型のTC相でのPは $P_{d-p}$ が主たる成分であり、それと比べて小さな $P_{I-DM}$ も存在することが分かった。なおSブロックには反転心 (Fig. 4(g)) が存在するので、各Lブロック内に誘起される $P_{d-p}$ が巨視的に有限であるためには、隣り合うLブロック ( $L1, L2$ ) の磁気モーメントの配列によってこれらのブロックが挟むSブロックの空間反転対称性が破れる必要がある。Fig. 4(h) に示したようにTC構造では $L1, L2$ の磁気モーメントは非共線的であり、Sブロックの空間反転対称性を破る。したがってこれらの磁気モーメントの間で定義される $C(C_{L1,L2})$ がZ型の電気磁気応答には重要である。

—秩序変数の結合性に関する現象論的考察

二種類の六方晶フェライトでそれぞれ観測された二種類の磁気ドメイン (秩序変数) の結合性について、現象論的考察<sup>6,8)</sup>を行う。六方晶フェライトの結晶構造が持つ対称性の下での各秩序変数の既約表現から、自由エネルギー $F$ を秩序変数で展開した際に含まれ得る結合項について議論する。仮に二つの秩序変数の双一次項が含まれる場合、 $F$ を最小化するために一方の秩序変数の符号反転は他方の符号反転を伴わなければならない。なお $F$ に含まれる項は結晶構造の持つ対称性の全対称な既約表現に属する。

### 5.1 Y型六方晶フェライト $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$

Y型の対称性 $R\bar{3}m$ の対称操作は恒等操作1, [001]軸まわりの3回回転操作3,  $\langle 100 \rangle$ 軸に垂直な鏡映操作 $m$ ,  $\langle 100 \rangle$ 軸まわりの2回回転操作2, 空間反転操作 $\bar{1}$ , [001]軸まわりの3回反転操作 $\bar{3}$ , 時間反転操作 $t$ である。Y型で観測されたヘリカルドメインと $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ 反強磁性ドメインに対応する秩序変数はCと $\Delta$ である。これらの秩序変数および[001]軸方向の電気分極 $P_{[001]}$ の個々の対称操作に対する変換は Table 1 にまとめられる。

ここから全対称な既約表現 $A_{1g}$ に属する項として

$$U = \Delta P_{[001]} \quad (10)$$

が得られる。(10)式は $\Delta$ と $P_{[001]}$ の間に一対一の対応関

係が存在することを表し、 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ 反強磁性構造が交換歪み機構によって誘起する  $P$  を現象論的に示している。また **Table 1** から明らかのように  $C$  と  $\Delta$  は異なる対称性を持ち、これらの双一次項は  $R\bar{3}m$  の全対称な既約表現  $A_{1g}$  に属さない。したがって二つの秩序変数は互いに独立である。これは共鳴回折実験の結果をよく説明する。

## 5.2 Z 型六方晶フェライト $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Z 型の対称性  $P6_3/mmc$  の対称操作は恒等操作 1, [001] 軸まわりの 3 回回転操作 3, [001] 軸まわりの  $6_3$  らせん操作,  $\langle 100 \rangle$  軸に垂直な鏡映操作  $m_{\langle 100 \rangle}$ ,  $\langle 120 \rangle$  軸に垂直な  $c$  グライド操作  $c_g$ ,  $\langle 100 \rangle$  軸および  $\langle 120 \rangle$  軸まわりの 2 回回転操作  $2_{\langle 100 \rangle}$ ,  $2_{\langle 120 \rangle}$ , 空間反転操作  $\bar{1}$ , [001] 軸まわりの 3 回反転操作  $\bar{3}$  および 6 回反転操作  $\bar{6}$ , [001] 軸に垂直な鏡映操作  $m_{\langle 001 \rangle}$ , 時間反転操作  $t$  である。Z 型六方晶フェライトで観測された強磁性ドメインとサイクロイダルドメインに対応する秩序変数は  $M$  と  $C$  である。**Table 2** に個々の対称操作に対する種々の秩序変数の変換を示す。導入する秩序変数は  $\langle 100 \rangle$  軸,  $\langle 120 \rangle$  軸方向の  $M$  および  $P(M_{\langle 100 \rangle}, M_{\langle 120 \rangle}, P_{\langle 100 \rangle}, P_{\langle 120 \rangle})$ ,  $\{100\}$  面,  $\{120\}$  面をらせん面とするサイクロイダル成分による  $C$  ( $C_{\langle 100 \rangle}, C_{\langle 120 \rangle}$ ),  $L1$ ,  $L2$  ブロックの磁気モーメントによって定義される  $C$  ( $C_{L1,L2}$ ), トロイダルモーメント  $T$  ( $\mathbf{T} = \mathbf{T}e_{[001]} = \mathbf{P} \times \mathbf{M}$ ) である。

ここから全対称な既約表現  $A_{1g}$  に属する項として

$$U_1 = c_1 M_{\langle 100 \rangle} P_{\langle 120 \rangle} T = c_1 M_{\langle 100 \rangle} P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}} T \quad (11)$$

$$U_2 = c_1 M_{\langle 120 \rangle} P_{\langle 100 \rangle} T = c_1 M_{\langle 120 \rangle} P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}} T \quad (12)$$

$$V_1 = c_3 C_{\langle 100 \rangle} P_{\langle 120 \rangle} = c_3 C_{\langle 100 \rangle} P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}} \quad (13)$$

$$V_2 = c_4 C_{\langle 120 \rangle} P_{\langle 100 \rangle} = c_4 C_{\langle 120 \rangle} P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}} \quad (14)$$

$$W = c_5 C_{(L1,L2)} P_{\langle 100 \rangle} = c_5 C_{(L1,L2)} P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}} \quad (15)$$

が得られる。ここで Z 型の磁化反転に対応する [001] 軸まわりの 2 回回転操作は  $P6_3/mmc$  の対称操作でないことに注意して、(11)–(15) 式を磁化反転に対する不変項とするため各項に含まれる  $P$  が  $P_{\text{I-DM}}$  もしくは  $P_{d-b}$  であるか明示している。同じ理由により、 $T$  は  $P_{\text{I-DM}}$  と  $M$  の外積で記述される。(13), (14) 式は  $C$  と  $P_{\text{I-DM}}$  の結合、すなわちサイクロイダル成分による I-DM 相互作用を介した  $P$  の誘起を現象論的に示している。一方で (15) 式は、先にも述べた非共線的な  $L1$ ,  $L2$  ブロックの磁気モーメントの配列が誘起する  $P_{d-b}$  を現象論的に示している。

(11)–(15) 式をもとに、まず巨視的な秩序変数  $M$ ,  $P$  の変化から、共鳴回折実験によって観測された  $M$  と  $C$  の結合性について議論する。実験的に得られた電気磁気応答から、磁化反転によってそれぞれの  $P$  は  $(P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}) \rightarrow (-P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}, -P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}})$  と変化する。この変化によってそれぞれの  $C$  は (13)–(15) 式で表される各項を不変に保つため、 $(C_{\langle 100 \rangle}, C_{\langle 120 \rangle}, C_{L1,L2}) \rightarrow (-C_{\langle 100 \rangle}, -C_{\langle 120 \rangle}, C_{L1,L2})$  となる。これは磁化反転によって  $C$  が符号反転することを示しており、共鳴回折によって得られた実験結果と一致する。

次に磁化反転に伴う  $C$  の変化から  $P$  の振舞いを議論する。[001] 軸まわりの  $180^\circ$  回転によってそれぞれの  $C$  は  $(C_{\langle 100 \rangle}, C_{\langle 120 \rangle}, C_{L1,L2}) \rightarrow (-C_{\langle 100 \rangle}, -C_{\langle 120 \rangle}, C_{L1,L2})$  と変化する。この変化によってそれぞれの  $P$  は (13)–(15) 式で表される各項を不変に保つため、 $(P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}) \rightarrow (-P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}}, -P_{\langle 120 \rangle}^{\text{I-DM}}, P_{\langle 100 \rangle}^{\text{I-DM}})$  となる。これは実験的に観測された電気磁気応答をよく説明する。

したがって、磁化反転に伴う巨視的な秩序変数  $P$  の振舞いから微視的な秩序変数  $C$  の振舞いを、逆に  $C$  の振舞いから  $P$  の振舞いを、現象論的に導かれる秩序変数間の

**Table 1** Eigenvalues and irreducible representations of eigenvectors for the symmetry operations in  $R\bar{3}m$ .

Eigenvector	Eigenvalue							Irreducible representation
	1	3	$m$	2	$\bar{1}$	$\bar{3}$	$t$	
$C$	1	1	-1	-1	1	1	1	$A_{2g}$
$\Delta$	1	1	1	-1	-1	-1	1	$A_{2u}$
$P_{[001]}$	1	1	1	-1	-1	-1	1	$A_{2u}$

**Table 2** Eigenvalues and irreducible representations of eigenvectors for the symmetry operations in  $P6_3/mmc$ .

Eigenvector	Eigenvalue												Irreducible representation
	1	3	$6_3$	$m_{\langle 100 \rangle}$	$c_g$	$2_{\langle 100 \rangle}$	$2_{\langle 120 \rangle}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$	$m_{\langle 001 \rangle}$	$\bar{6}$	$t$	
$M_{\langle 100 \rangle}$	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	$B_{1g}$
$M_{\langle 120 \rangle}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	$B_{2g}$
$P_{\langle 100 \rangle}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	$B_{1u}$
$P_{\langle 120 \rangle}$	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	$B_{2u}$
$C_{\langle 100 \rangle}$	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	$B_{2u}$
$C_{\langle 120 \rangle}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	$B_{1u}$
$C_{L1,L2}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	$B_{1u}$



結合性から説明することができた。また(11), (12)式より磁化反転において  $T$  は不変に保たれる。これは TC 相を示す他のマルチフェロイック物質においても議論されている帰結である<sup>27)</sup>。

## 6. おわりに

本稿では、共存する複数の秩序変数が絡み合う二種類の六方晶フェライトにおける異なるマルチフェロイック相を対象に、円偏光 X 線を用いた共鳴回折実験によって様々な磁気ドメインを可視化することで秩序変数間の結合性に対して直接的なアプローチを試みた我々の研究を述べた。一方では互いに独立な、もう一方では強く相関した共存する秩序変数の関係性が明らかとなり、ドメイン観測の結果を巨視的な物性である電気磁気応答と比較しながら Landau 理論に基づいた対称性の議論によって説明した。

本研究で様々な磁気ドメインの観測を可能とした共鳴回折強度の円二色性は、従来から知られていた磁気散乱以外に、磁気散乱と電荷散乱の干渉効果によってももたらされる。2.にも述べたように、この干渉効果は様々な物質に見いだされ得るものであり、多種多様なドメイン構造の可視化を通じた物理や機能性の理解・制御への貢献が期待できる。

定義として複数の秩序変数、すなわち複数の機能を併せ持つマルチフェロイック物質での秩序変数の結合性は、非自明な交差相関を可能とするなど様々な物性を創発し得る。冒頭に説明した三種類の強秩序のうち、強誘電性と(反)強磁性の結合のみならず、強弾性と強誘電性の結合<sup>28,29)</sup>、強磁性と強弾性の結合<sup>30,31)</sup>についても既に知られており、ドメイン観察という直接的なアプローチによる議論も行われている。複雑な磁気構造が形成するドメインを可視化する、放射光を含む実験技術の発展とともに磁性と誘電性が絡み合ったマルチフェロイック物質においてもドメイン観察に基づいた直接的な議論が可能となり、新たなアプローチ方法として今後のマルチフェロイック研究ならびにその周辺分野の発展に貢献していくことを期待しつつ本稿を終える。

## 謝辞

本研究は、若林裕助教授(大阪大学, 現東北大学), 中島宏特任助教(大阪府立大), 森茂生教授(大阪府立大), 大田晃二郎氏(大阪大学), 春木康平氏(大阪大学), 廣瀬左京博士(村田製作所)との共同研究によるものである。この場を借りて感謝を申し上げたい。SPring-8での共鳴回折実験は課題番号20140046, 20150051, 20160049, 20170084, 20180021のもと行われた。また本研究は科学研究費補助金25247054, JP16J02711, JP17H01143, JP1900467, JP19H00661, JP19H05823からの支援を受けて遂行された。

## 参考文献

- 1) H. Schmid: *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- 2) H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- 3) I. A. Sergienko and E. Dagotto: *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- 4) I. A. Sergienko, C. Şen and E. Dagotto: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 227204 (2006).
- 5) T. Arima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- 6) T. Honda, J. S. White, A. B. Harris, L. C. Chapon, A. Fennell, B. Roessli, O. Zaharko, Y. Murakami, M. Kenzelmann and T. Kimura: *Nat. Commun.* **8**, 15457 (2017).
- 7) M. Matsubara, S. Manz, M. Mochizuki, T. Kubacka, A. Iyama, N. Aliouane, T. Kimura, S. L. Johnson, D. Meier and M. Fiebig: *Science* **348**, 1112 (2015).
- 8) N. Leo, V. Carolus, J. S. White, M. Kenzelmann, M. Hudl, P. Tolédano, T. Honda, T. Kimura, S. A. Ivanov, M. Weil, Th. Lottermoser, D. Meier and M. Fiebig: *Nature* **560**, 466 (2018).
- 9) J. Baruchel, G. Aubert, S. B. Palmer and M. Schlenker: *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 1631 (1986).
- 10) S. Lovesey and S. P. Collins: *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*. (Oxford Science Publications, Clarendon Press, 1996).
- 11) H. Ueda, Y. Tanaka, Y. Wakabayashi and T. Kimura: *Phys. Rev. B* **98**, 134415 (2018).
- 12) E. Schierle, V. Soltwisch, D. Schmitz, R. Feyerherm, A. Maljuk, F. Yokaichiya, D. N. Argyriou and E. Weschke: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 167207 (2010).
- 13) Y. Hiraoka, Y. Tanaka, T. Kojima, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Wakabayashi, S. Shin and T. Kimura: *Phys. Rev. B* **84**, 064418 (2011).
- 14) S. Tardif, S. Takeshita, H. Ohsumi, J. Yamaura, D. Okuyama, Z. Hiroi, M. Takata and T. Arima: *Phys. Rev. Lett.* **114**, 147205 (2015).
- 15) S. J. Song, J. Koo, K.-B. Lee, Y. J. Park, J. Y. Kim, J.-H. Park, H. J. Shin, J. S. Rhyee, B. H. Oh and B. K. Cho: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257205 (2003).
- 16) I. Zegkinoglou, J. Stremper, C. S. Nelson, J. P. Hill, J. Chakhalian, C. Bernhard, J. C. Lang, G. Srajer, H. Fukazawa, S. Nakatsuji, Y. Maeno and B. Keimer: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 136401 (2005).
- 17) H. Watanabe and Y. Yanase: *Phys. Rev. B* **98**, 245129 (2018).
- 18) R. C. Pullar: *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1191 (2012).
- 19) T. Kimura: *Annu. Rev. Condens. Mater. Phys.* **3**, 93 (2012).
- 20) S. H. Chun, Y. S. Chai, B.-G. Jeon, H. J. Kim, Y. S. Oh, I. Kim, H. Kim, B. J. Jeon, S. Y. Haam, J.-Y. Park, S. H. Lee, J.-H. Chung, J.-H. Park and K. H. Kim: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177201 (2012).
- 21) S.-P. Shen, X.-Z. Liu, Y.-S. Chai, A. Studer, K. Rule, K. Zhai, L.-Q. Yan, D.-S. Shang, F. Klose, Y.-T. Liu, D.-F. Chen and Y. Sun: *Phys. Rev. B* **95**, 094405 (2017).
- 22) S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose and Y. Tokura: *Science* **319**, 1643 (2008).
- 23) H. Ueda, Y. Tanaka, H. Nakajima, S. Mori, K. Ohta, K. Haruki, S. Hirose, Y. Wakabayashi and T. Kimura: *Appl. Phys. Lett.* **109**, 182902 (2016).
- 24) S. H. Chun, K. W. Shin, K. H. Kim, J. F. Mitchell, P. J. Ryan and J.-W. Kim: *arXiv: 1706.01144*.
- 25) H. Ueda, Y. Tanaka, Y. Wakabayashi and T. Kimura: *Phys. Rev. B* **100**, 094444 (2019).
- 26) Y. S. Chai, S. H. Chun, J. Z. Cong and K. H. Kim: *Phys. Rev. B* **98**, 104416 (2018).

- 27) Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima and Y. Tokuta: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).  
 28) Y. Takagi and Y. Makita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**, 272 (1958).  
 29) A. Kumada: *Ferroelectrics* **3**, 115 (1972).  
 30) M. Chmielus, X. X. Zhang, C. Witherspoon, D. C. Dunand and P. Müllner: *Nat. Mater.* **8**, 863 (2009).  
 31) H. Sagayama, S. Ohtani, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi and T. Arima: *Appl. Phys. Lett.* **99**, 082506 (2011).

## 著者紹介

**上田大貴**

Paul Scherrer Institute, Photon Science Division, Postdoctoral Fellow

E-mail: hiroki.ueda@psi.ch

専門：物性科学，放射光科学，超高速科学

## 【略歴】

2019年3月大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻博士課程修了，博士（理学）。2019年4月日本学術振興会特別研究員（理化学研究所放射光科学研究センター）。2019年6月より現職。

**木村 剛**

東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

E-mail: tkimura@edu.k.u-tokyo.ac.jp

専門：物性科学

## 【略歴】

1996年3月東京大学大学院工学系研究科超伝導工学専攻博士課程修了。博士（工学）。1996年4月アトムテクノロジー研究体博士研究員。2000年4月東京大学大学院工学系研究科講師。2003年3月ロスアラモス国立研究所 Limited term staff member。2005年9月ルーセントテクノロジーズ・ベル研究所 Member of technical staff。2007年4月大阪大学大学院基礎工学研究科教授。2017年4月より現職。

**田中良和**

理化学研究所放射光科学研究センター

専任研究員

E-mail: ytanaka@riken.jp

専門：放射光構造物性

## 【略歴】

1990年東京大学工学系大学院金属工学科博士課程修了，工学博士。同年理化学研究所大型放射光施設建設本部研究協力員，1992年理化学研究所研究員。2007年より現職。

## Observation of multiple magnetic domains coexisting in multiferroics by resonant x-ray diffraction

**Hiroki UEDA**

Paul Scherrer Institute, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen, Switzerland

**Yoshikazu TANAKA**

RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

**Tsuyoshi KIMURA**

Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

**Abstract** An intrinsic coupling among coexisting order parameters is essential to give rise non-trivial cross-coupling phenomena and to control more than two possible domain states in magnetoelectric multiferroics, which exhibit both magnetic and ferroelectric orders. Domain observation is one of the most direct approaches to elucidate such a coupling or decoupling property as an order parameter (s) defines a domain state. Among several techniques for observing domains, resonant x-ray diffraction is one of the most powerful techniques because of its high sensitivity to magnetic signals, possible application to antiferromagnets without net magnetization, and selective detection of coexisting order parameters in a complex magnetic structure. In this Topic, we show our approach using the resonant x-ray diffraction to investigate a coupling/decoupling property between coexisting two order parameters in two types of hexaferrites that show different multiferroic orders. The results are combined with symmetry analyses based on the Landau theory, and the origin of magnetoelectric responses in the hexaferrites are revealed. Our approach to disentangling complex emergent phenomena via domain observations would be applicable for a wide variety of materials.