

反強磁性体を用いたテラヘルツ受動素子の開発

Development of passive THz components by using antiferromagnets

研究代表者 京都大学化学研究所 准教授 森山貴広

Takahiro Moriyama

Antiferromagnets are one of the few candidate materials which can work at THz frequency and are therefore a potential material for THz technology recently attracting interests from high-speed communication and sensing applications. In this work, we investigate an antiferromagnetic resonant frequency tunability for cation doped NiO and α -Fe₂O₃. It is found that, with various cation dopants, the resonant frequency can be tuned in a range between millimeter-wave band and THz band. A good frequency tunability as well as the resonant linewidth shown in this work suggests that cation doped antiferromagnets are useful materials for millimeter-wave and THz applications such as filters and absorbers.

要旨

反強磁性体は、THz 電磁波に応答することができる数少ない材料の1つであり、高速通信やセンシングアプリケーションから注目を集めている THz 技術の潜在的な材料である。本研究では、反強磁性体 NiO や α -Fe₂O₃ にカチオンドーピングを行うことで反強磁性共鳴周波数や共鳴線幅を制御し、その可変性について調査を行った。さまざまな種類のカチオンドーピングにより、反強磁性共鳴周波数がミリ波帯から THz 帯までの範囲で調整可能であることが分かった。また、共鳴線幅の制御性もカチオン元素に大きく依存することが分かった。本研究で示された良好な周波数可変性は、カチオンドーピングされた反強磁性体が、フィルターや吸収体などのミリ波および THz アプリケーションに有用な材料であることを示唆している

[1][2][3]

1. まえがき

情報通信機器が扱う膨大な情報量に伴い、情報処理・通信速度の更なる向上が必要になってきている。特に、beyond5G や 6G における通信周波数はテラヘルツ帯域が想定されており、これらの周波数帯に対応する材料やデバイスの開拓・創製が早急に望まれている。これまでのマイクロ・ミリ波帯域における応用では当該周波数で応答性がよい強磁性体が主に用いられてきた。代表的なものとしてアイソレータやフィルタ材料としてよく用いられるイットリウム鉄ガーネット (Y₃Fe₅O₁₂) などがある。これは、一般的な強磁性体の特性周波数 (磁気共鳴周波数) がち

ようどマイクロ・ミリ波の範囲にあり、これらの周波数帯域での応答性が良いからである。つまり、強磁性体は、その磁気共鳴周波数より 1~2 桁も高いテラヘルツ帯域ではほとんど応答しないため利用できない。そこで本研究では、これらを解決するために、テラヘルツ帯域に磁気共鳴を有する反強磁性体に着目した。反強磁性体は、様々な固定概念から「役に立たない磁性材料」⁽¹⁾ として応用・基礎研究がほとんど行われてこなかった材料・物理系である。しかしながら、近年、申請者自身の主導するものを含む研究成果から、反強磁性体におけるテラヘルツに及ぶ超高速スピンドYNAMICS 機構⁽²⁾⁽³⁾ やスピン自由度に関連した物理現象⁽⁴⁾⁽⁵⁾ が実験的に明らかになりつつある。本研究は、これらの研究成果をさらに発展させることで、反強磁性体特有のテラヘルツ帯域スピンドYNAMICS とスピン自由度を積極利用した次世代テラヘルツ材料の創製、およびそれを用いたテラヘルツ受動素子の開発を目的とする。具体的には、最近申請者らが確立した THz 帯における反強磁性共鳴評価手法を利用して、様々な反強磁性秩序をもつ材料について共鳴緩和の物理的起源や機構を調査し、THz フィルタや THz 波吸収体などのテラヘルツ受動素子に供する技術基盤を構築する。本報告では、NiO や α -Fe₂O₃ などの反強磁性材料に様々なカチオンを添加し、共鳴周波数や共鳴線幅を自在に制御する手法を確立する。

2. 反強磁性共鳴とは

まず、反強磁性スピンドYNAMICSを議論する上で重要となる反強磁性共鳴の基礎について解説する。

2つの磁気副格子を有し、それぞれの副格子の磁気モーメントが反平行に結合しているようなコリニア反強磁性体を考える。このような磁気構造を持つ代表的な材料にNiO, CoO, MnO 等がある。副格子をAおよびBとし、それらに付随する磁気モーメント(単位ベクトル)を \mathbf{m}_A および \mathbf{m}_B とすると、これらのDYNAMICSは以下で記述される⁽⁶⁾。

$$\dot{\mathbf{m}}_A = -\gamma_A(\mathbf{m}_A \times \mathbf{H}_A) + \alpha_{AA}(\mathbf{m}_A \times \dot{\mathbf{m}}_A) + \alpha_{AB}(\mathbf{m}_A \times \dot{\mathbf{m}}_B) \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{m}}_B = -\gamma_B(\mathbf{m}_B \times \mathbf{H}_B) + \alpha_{BB}(\mathbf{m}_B \times \dot{\mathbf{m}}_B) + \alpha_{BA}(\mathbf{m}_B \times \dot{\mathbf{m}}_A) \quad (2)$$

ここで、 γ_A および γ_B はそれぞれの副格子における磁気回転比、 α_{AA} および α_{BB} はそれぞれの副格子内でのダンピング定数、 α_{AB} および α_{BA} は副格子間のダンピング定数である。さらに、副格子AおよびBに作用する有効磁場 $\mathbf{H}_{A,B}$ は以下で記述される。

$$\mathbf{H}_{A,B} = JM_{B,A}\mathbf{m}_{B,A} + 2K_{A,B}M_{A,B}\mathbf{a} + h_{\pm}e^{-i\omega t}\mathbf{b} \quad (3)$$

ここで $M_{A,B}$ 、 $K_{A,B}$ はそれぞれの副格子に付随した磁化の大きさおよび異方性エネルギーで、 $J(>0)$ は分子場定数、 $h_{\pm} = h' \pm ih''$ は周波数 ω の励起磁場の大きさである。 \mathbf{a} および \mathbf{b} は磁気異方性および励起磁場の方向を決める単位ベクトルである。以下で紹介する実験は全て外部静磁場無しで行っているため、簡単の為ここでは静磁場の項は含めていない。NiOの場合、両副格子とも Ni^{2+} カチオンに付随した磁気モーメントで構成されており、副格子の磁化の大きさ、および異方性エネルギーは同じなので $\gamma_A = \gamma_B \equiv \gamma$ 、 $M_A = M_B \equiv M_0$ 、 $K_A = K_B \equiv K$ とする。ダンピング定数は副格子内でのダンピングのみ

を考慮し $\alpha_{AA} = \alpha_{BB} \equiv \alpha$ 、 $\alpha_{AB} = \alpha_{BA} = 0$ とする。微小振動 $m_{A,B} = m_{A,B\pm}e^{-i\omega t}$ を仮定し、式(1)および(2)を線形化すると以下の連立方程式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \pm\omega - \Omega - i\omega\alpha & -\gamma JM_0 \\ \gamma JM_0 & \pm\omega + \Omega + i\omega\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A\pm} \\ m_{B\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma M_0 h_{\pm} \\ \gamma M_0 h_{\pm} \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで $\Omega = \gamma M_0(J + 2K)$ 。 $m_{A,B\pm} = m'_{A,B} \pm im''_{A,B}$ は円偏向の極性を示す。式(4)をそれぞれ $m_{A\pm}$ 、 $m_{B\pm}$ について解くと、

$$m_{A\pm} = \frac{\gamma M_0(\pm\omega + 2\gamma M_0 K + i\omega\alpha)}{\omega_r^2 - \omega^2 - 2\Omega i\omega\alpha} h_{\pm} \quad (5)$$

および、

$$m_{B\pm} = \frac{\gamma M_0(\pm\omega - 2\gamma M_0 K - i\omega\alpha)}{\omega_r^2 - \omega^2 - 2\Omega i\omega\alpha} h_{\pm} \quad (6)$$

となる。ここで、 $\omega_r = 2\gamma M_0\sqrt{K(J+K)} \approx 2\gamma M_0\sqrt{KJ}$ は反強磁性共鳴周波数である。つまり、共鳴周波数が分子場定数の平方根に比例していることがわかる。さらに、全磁化は以下で表される。

$$m_{\pm} = m_{A\pm} + m_{B\pm} = \frac{\pm\omega\gamma M_0}{\omega_r^2 - \omega^2 - 2\Omega i\omega\alpha} h_{\pm} \quad (7)$$

式(7)を有理化し、 $\omega_r \approx \omega$ で近似すると、高周波磁化率 χ は

$$\chi = \frac{m_{\pm}}{h_{\pm}} = \frac{\gamma M_0[(\omega_r - \omega) + \Omega i\alpha]}{(\omega_r - \omega)^2 + \Omega^2\alpha^2} \quad (8)$$

で表される。共鳴吸収スペクトルは χ の虚部を取って、

$$\chi_i = \frac{\gamma M_0\Delta\omega}{(\omega_r - \omega)^2 + \Delta\omega^2} \quad (9)$$

となり、ローレンツ関数で表される。ここでローレンツ関数の半値半幅は $\Delta\omega = \gamma M_0(J + 2K)\alpha$ となる。したがって、共鳴スペクトルの半値半幅を測定することで、反強磁性磁化DYNAMICSの緩和を示すパラメータであるダンピング定数 α を求めることができる。

3. THz スペクトロスコピー

本研究では、連続波および周波数掃引が可能なTHz技術を用いて分光を行っている。図1に概略を示す。2つの分布帰還型レーザー光源（Distributed feedBack Laser: DFB Laser）を利用して、波長が異なる（ λ_1 および λ_2 とする）レーザー光をファイバー型結合器を介して混合する。混合されたレーザー光には、波長差に対応した周波数 $\Delta f = |c/\lambda_1 - c/\lambda_2|$ で強度変調（ビート）が起こる。ここで、 c は光速。このビートレーザー光を光伝導スイッチ（photoconductive switch: PCS）に導入すると、 Δf の周波数でオン・オフを繰り返す。ここにバイアス電圧を加えるとPCSに掛かる電場が Δf で振動し、電磁波を放射する（エミッタ：図1左側）。例えば、 $\lambda_1 = 780\text{nm}$ 、 $\lambda_2 = 782\text{nm}$ とすると、 $\Delta f = 1\text{THz}$ となる。

放射された電磁波はSi球面レンズで試料に集光され、透過電磁波の強度はデテクタ（図1右側）により検出される。デテクタもエミッタと同様にPCSで構成されており、PCS上での電磁波とビートレーザー光のヘテロダイン検波を利用して電流信号として検出する。本実験では波長可変分布帰還型レーザー光源を利用して Δf は0～2THzで調整可能であり、電磁波強度は 10^{-6}W 程度、周波数精度は10MHz以下である。

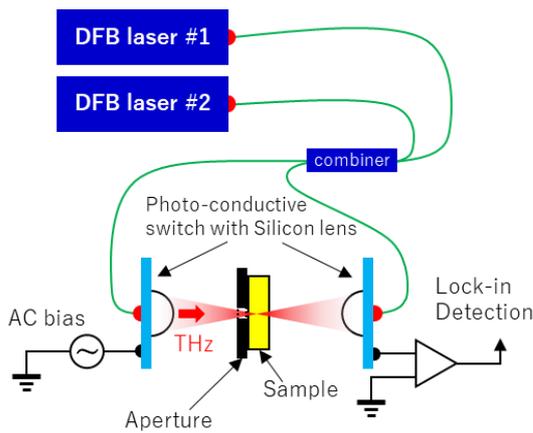


図1 THz スペクトロスコピーの概略図

4. 反強磁性共鳴および磁気ダンピングの評価手法

典型的なコリニア反強磁性体であるNiOについて、

THz分光を行った結果を示す。本実験では、(111)面で劈開したバルク単結晶体（厚さ0.45mm）と、粉末焼結法により得た多結晶体（厚さ1.4mm）の反強磁性共鳴を無磁場下において試料温度（ T ）を変化させて測定し、比較した。図2(a)にX線回折の結果を示す。線幅およびSEMによる試料断面の解析から、多結晶体については結晶粒の大きさは100nmから10 μm で分散していることが分かった。これらの試料を $T = 305\text{K}$ において測定したテラヘルツ透過スペクトルを図2(b)に示す。単結晶試料では厚さ方向の多重反射による干渉（ファブリペロー干渉）のせいで周波数に対して透過強度が周期的に振動しているのが見られる（図2(b)上段）。図2(b)中段は、適切なモデルによりこの振動成分を排除したスペクトルである。単結晶試料および多結晶試料共に1THz付近に鋭い吸収がみられており、先行研究におけるNiOの反強磁性共鳴周波数と良い一致を示している⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

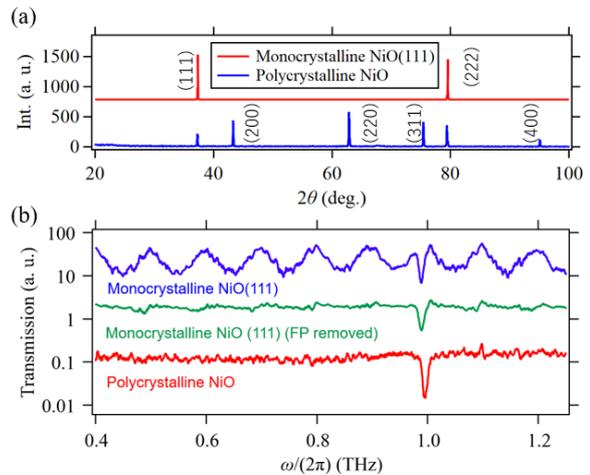


図2(a) 単結晶および多結晶NiOのX線回折 (b) 透過スペクトル

図3(a)(b)および図4に共鳴周波数および共鳴線幅（半値半幅）の温度依存性を示す。単結晶および多結晶どちらの試料においても、共鳴周波数はNiOのネール温度（ $T_N = 523\text{K}$ ）に向かって急激に減少しているのが分かる。共鳴周波数は、式(6)から、 $\omega_r \approx 2\gamma M_0 \sqrt{KJ}$ であるが、分子場定数 J は温度に依存しないので、温度に依存する変数は M_0 および K のみと考えられる。異方性エネルギー K は M_0 のべき乗に比例するので、共鳴周波数の温度依存性は

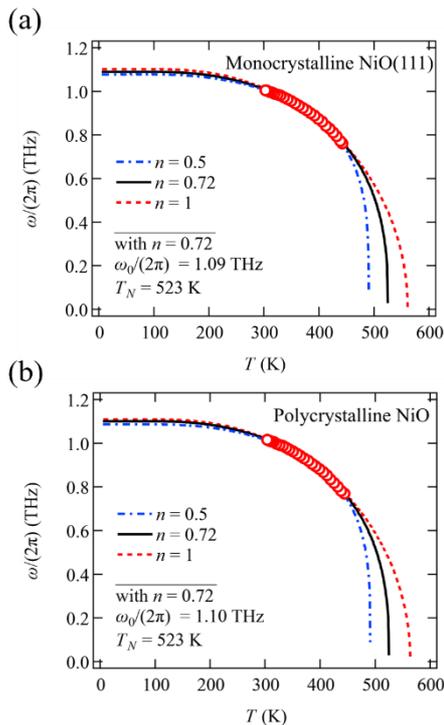


図3 (a)単結晶NiO(b)多結晶NiOにおける ω_r の温度依存性

$\omega_r(T) = \omega_0(M_0'(T))^n$ で記述できる. ここで, ω_0 は 0 K における共鳴周波数, $M_0'(T) = M_0(T)/M_0(0K)$ は $T=0K$ での M_0 で規格化された副格子磁化である. $M_0'(T)$ は, N^{2+} のスピン量子数を考慮して, ブリルアン関数 $B_{S=1}(T)$ から導かれる. $T_N = 523 K$ として, 図 3(a, b) に得られたデータをフィッティングすると, 両試料において, $n=0.72$ が得られた. これは, 分子場近似 ($n=1$) が必ずしも正確でないことを示している⁹⁾. ω_0 についても, 単結晶および多結晶ではほとんど差異が無い. これらは, 分子場定数 J や副格子磁化 M_0 , 異方性エネルギー K が NiO の結晶性にほぼ依存しないことを示唆している.

一方, $\Delta\omega$ は多結晶の方が単結晶よりも 1.5 倍程度大きいことが分かる. $T = 305 K$ において, 単結晶のダンピング定数は $\alpha = 5.0 \pm 0.4 \times 10^{-4}$, 多結晶では $7.4 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ であった. さらに, 多結晶の $\Delta\omega$ は温度に対してより急峻に増加することが分かった. これらの違いは, 強磁性体の場合と同様に, 反強磁性ダイナミクスにおいても内因性および外因性の磁気ダンピングが存在することを示唆している.

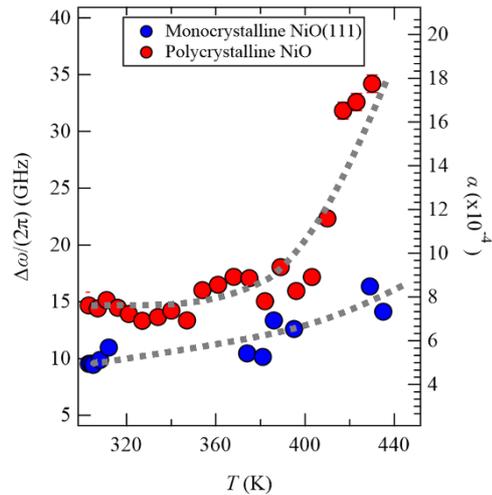


図4 $\Delta\omega$ および α の温度依存性

5. カチオンドーブによる共鳴周波数およびダンピング制御

5. 1 NiO へのカチオンドーブ (図 5)

反強磁性共鳴周波数は, 分子場定数 J や副格子磁化 M_0 , 異方性エネルギー K に依存する. これらは, Ni²⁺ カチオンを種々のカチオンで置換することで変化させることができる. 図 6 および図 7 は磁性イオンである Mn²⁺, 非磁性イオンの Li⁺, Mg²⁺ で置換したときの ω_0 および T_N , $\Delta\omega$ である. Mn 10% 置換の試料以外は全て母相 NiO の結晶構造を保ちつつカチオン置換されていることを X 線回折において確認している. Mn で置換した場合, 置換量 x に対して ω_0 の方が T_N よりも大きく減少していることが分かる. ここで, 交換磁場を $H_E = JM_0$, 異方性磁場 $H_A = 2KM_0$ とす

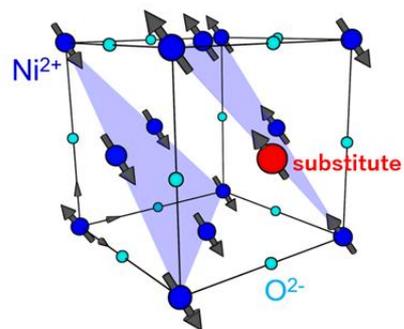


図5 NiO へのカチオンドーブのイメージ図

ると、 ω_0 は交換磁場と異方性磁場の積の平方根に比例する (式(6)). T_N は交換磁場に比例すると考えると⁽¹⁰⁾, ω_0 と T_N の減少率から, Mn 置換は, 主に異方性磁場を減少させることが分かった. 一方 Mg や Li で置換した場合は, ω_0 と T_N の減少率から異方性磁場と交換磁場両方にほぼ同等に作用することが分かった. これらは, 交換相互作用が非磁性イオンで阻害されるのに対して, 磁性イオンではそれほど影響がないということと説明できる⁽¹¹⁾.

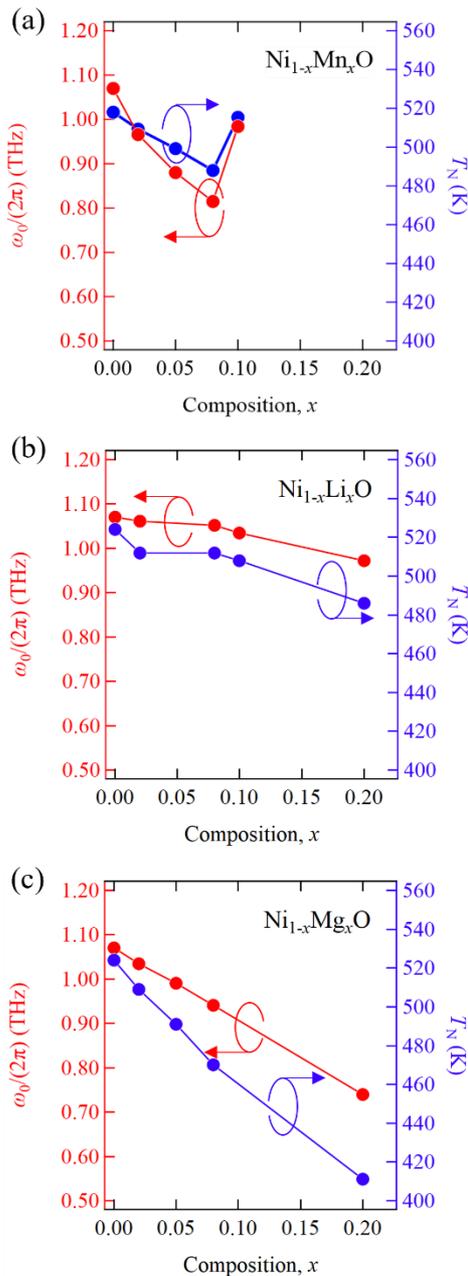


図6 ω_0 および T_N の(a)Mn 組成依存性, (b)Li 組成依存性, (c)Mg 組成依存性

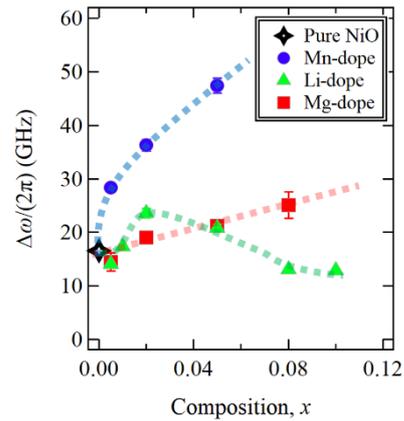


図7 $\Delta\omega$ の組成依存性

5. 1 α - Fe_2O_3 へのカチオンドーブ

NiO へのカチオンドーピングでは 0.7~1.1THz の範囲で共鳴周波数を変調することができた. 本項目では, サブテラヘルツ~テラヘルツ領域をカバーするために α - Fe_2O_3 に着目し調査を行った. α - Fe_2O_3 の結晶構造はコランダムである (図8 (a)). 隣り合う Fe^{3+} の磁気モーメントは反強磁的に結合しており, 2つの磁気副格子磁化 M_1 および M_2 を構成している. α - Fe_2O_3 には反強磁性-常磁性転移温度であるネール温度 ($T_N=950$ K)に加えて反強磁性秩序軸 (磁気異方性) が結晶軸に対して変化する温度 (モーリン温度 $T_M=260$ K) が存在する. $T < T_M$ の場合, 図1(b)に示すように M_1 と M_2 は c 軸に沿って反対方向に整列する. $T > T_M$ では, Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (DMI) による a - b 平面内の微小な磁化の出現とともに, M_1 と M_2 はそれぞれ a - b 平面内に整列する (図8(c)). モーリン温度での磁気相転移, つまりモーリン転移は, 複数の磁気異方性起源とそれらの温度依

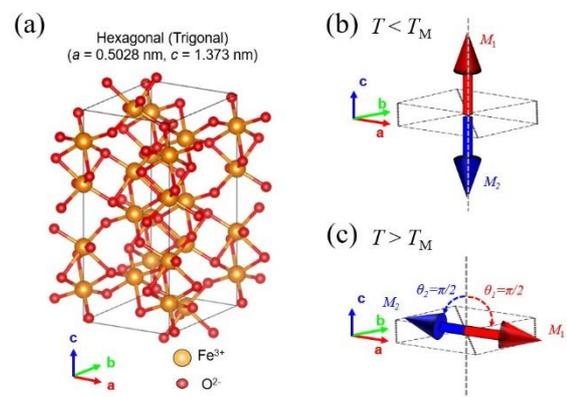


図8 α - Fe_2O_3 の結晶構造と磁気異方性

存性の競合から生じることが知られている⁽¹²⁾。すでに先行研究において、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へのカチオンドーピングによりモーリン温度を変調できることが報告されている⁽¹²⁾。これはつまり、カチオンドーピングにより磁気異方性やその温度依存性を変調されているということを示唆しており、異方性エネルギー K に依存する反強磁性共鳴周波数も変調できると考えられる。

本研究では、 Al^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Rh^{3+} 、および In^{3+} をドーパントとして調査した。図 9 にそれぞれドーパントにおけるモーリン温度のドーパ量依存性について示す。X 線回折 (XRD) による結晶構造解析では、図 9 に示したドーパ量の範囲ではこれらのドーパントは Fe^{3+} サイトを置換していることが分かった。純粋な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のモーリン温度は 255K であり、先行研究と良い一致を見せている⁽¹³⁾。 Ru^{3+} および Rh^{3+} をドーパした場合は、モーリン温度が上昇するのに対して、 Al^{3+} および In^{3+} の場合はモーリン温度が下降する。これらのドーパントは磁気異方性やその温度依存性に関して、相反する効果を与えることが分かる。

図 10 にそれぞれのカチオンドーピングにおける共鳴周波数 ω_r の温度依存性を示す。純 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に関しては 100~450K の温度範囲で明瞭な共鳴吸収ピークが観測されており、共鳴周波数はモーリン温度で極小になっていることが分かる。つまり、図 8 に示したように、磁気異方性が C 面直から C 面内に移り変わるモーリン温度において磁氣的に等方的になり、有

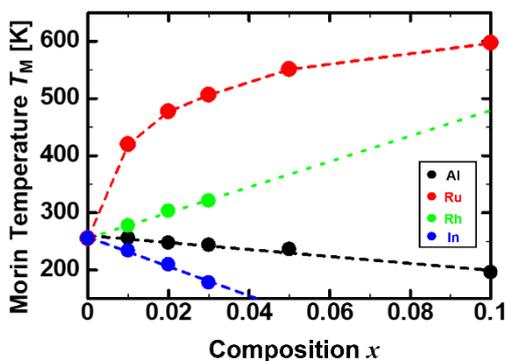


図9 モーリン温度のカチオンドーピング依存性

効的な磁気異方性が極小値をもつことと対応している。一方、カチオンドーパ量が増加すると共鳴吸収ピークが不明瞭になる傾向が見られた。カチオン種や測定温度範囲によっては共鳴吸収ピークが観測できなかった。NiO の場合と同様にカチオンドーピングによって急激に共鳴線幅が増加している可能性が示唆される。

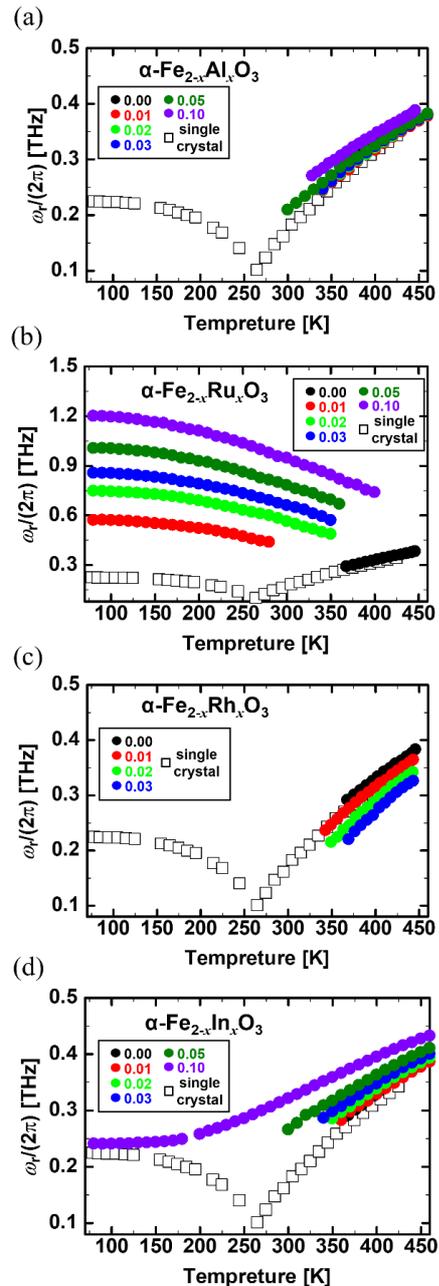


図10 それぞれのカチオンドーピングにおける共鳴周波数 ω_r の温度依存性

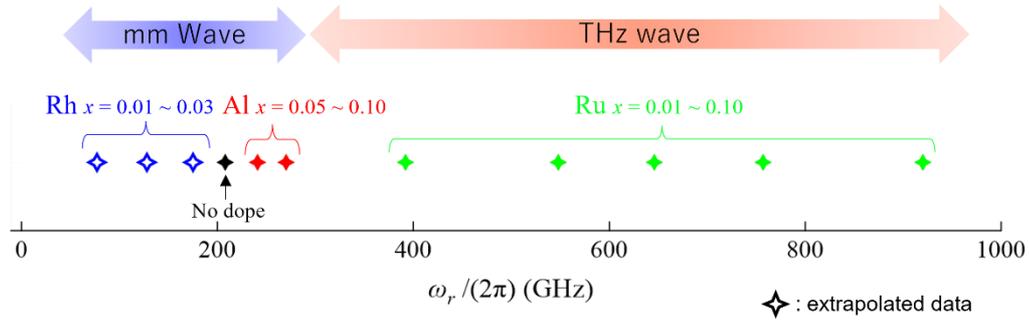


図 11 α - Fe_2O_3 へのカチオンドーピングによる室温(300K)における共鳴周波数の制御性(一部のデータは外挿値)

図 10 は共鳴吸収ピークが観測できた範囲でプロットしている。Al³⁺およびIn³⁺ドーピングについては、モーリン温度より高い温度範囲で共鳴周波数を増加させる効果があることが分かる。一方、Rh³⁺ドーピングは共鳴周波数を減少させる効果があることが分かった。Ru³⁺ドーピングはモーリン温度より高い温度範囲での共鳴吸収ピークが観測されなかったが、モーリン温度以下では共鳴周波数を増加させることが分かった。モーリン温度で共鳴周波数が極小値を持つということを考慮すると、それぞれのカチオン種による共鳴周波数の温度依存性の変化は図 9 で示したモーリン温度のカチオンドーピング量依存性と矛盾しないことが分かった。

図 11 に α - Fe_2O_3 へのカチオンドーピングによる室温(300K)における共鳴周波数の制御性を示した。Al³⁺、Ru³⁺、およびRh³⁺のカチオンドーピングによって 0.2~0.95THz のサブテラヘルツ~テラヘルツ領域で共鳴周波数を制御可能であることが分かる。

6. まとめ

本研究では、反強磁性体 NiO や α - Fe_2O_3 にカチオンドーピングを行うことで反強磁性共鳴周波数や共鳴線幅を制御し、その可変性について調査を行った。さまざまな種類のカチオンドーピングにより、反強磁性共鳴周波数がミリ波帯から THz 帯までの範囲で調整可能であることが分かった。また、共鳴線幅の制御性もカチオン元素に大きく依存することが分かった。特に α - Fe_2O_3 へのカチオンドーピングでは 0.2~0.95THz と広範囲の周波数制御を行うことができた。本研究で示された良好な周波数可変性は、カチオンドーピングされた反強磁性体が、将来 beyond5G や 6G において利用される通信周波数帯においてフィルターや吸収

体などの応用に有用な材料であることを示唆している。

発表論文

- [1] Y. Sasaki, G. Li, T. Moriyama, T. Ono, R. V. Mikhaylovskiy, A. V. Kimel, and S. Mizukami, "Laser stimulated THz emission from Pt/Co0/FeCoB", Appl. Phys. Lett. 117, 192403 (2020).
- [2] T. Moriyama, and S. Mizukami, "The 2021 Magnonics Roadmap: 14. Antiferromagnetic Magnonics" Journal of Physics: Condensed Matter 33, 413001 (2021).
- [3] K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, T. Ono, and T. Moriyama, "Control of antiferromagnetic resonance and the Morin temperature in cation doped α - $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Al, Ru, Rh, and In)" Appl. Phys. Lett. 119, 032408 (2021).

口頭発表

- (1) 反強磁性体テラヘルツスピントロニクスに向けて(招待講演), 日本物理学会第76回年次大会 シンポジウム, 3/12/2021, 森山貴広
- (2) 「 α - $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Al, Ru, Rh, In)における反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性」, 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 3/18/2021, 林 兼輔, 山田 啓介, 嶋 睦宏, 大矢 豊, 小野 輝男, 森山 貴広
- (3) Laser pulse induced ultrafast spin current through the antiferromagnetic insulator in Pt/Co0/FeCoB, INTERMAG 2021, online, 4/28/2021, Yuta Sasaki, Guanqiao Li, Takahiro Moriyama, Teruo Ono, Rostislav Mikhaylovskiy, Alexy Kimel, Shigemi Mizukami
- (4) Controlling antiferromagnetic resonance (Invited talk), INTERMAG 2021, online, 4/29/2021, Takahiro Moriyama
- (5) 反強磁性体を用いたテラヘルツスピントロニクス(招待講演), 電気学会専門調査委員会, 8/26/2022, 森山貴広

受賞

- (1) 2021年春季応用物理学会 ポスター賞 α - $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Al, Ru, Rh, In)における反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性

参考文献

- (1) L. Néel, Noble Lecture (1970):
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1970/neel/lecture/>
- (2) T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono, Phys. Rev. Mater. **3**, 051402 (2019).
- (3) T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, Y. Tserkovnyak, and T. Ono, Phys. Rev. B **101**, 060402 (2020).
- (4) T. Moriyama, M. Kamiya, K. Oda, K. Tanaka, K.-J. Kim, and T. Ono, Phys. Rev. Lett. **119**, 267204 (2017).
- (5) T. Moriyama, K. Oda, T. Ohkochi, M. Kimata, and T. Ono, Sci. Rep. **8**, 14167 (2018).
- (6) C. Kettel, Phys. Rev. **82**, 565 (1951).
- (7) T. Satoh, S.-J. Cho, R. Iida, T. Shimura, K. Kuroda, H. Ueda, Y. Ueda, B. A. Ivanov, F. Nori, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **105**, 77402 (2010).
- (8) T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Meahrlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, Nat. Photon. **5**, 31 (2011).
- (9) A. Sievers and M. Tinkham, Phys. Rev. **129**, 1565 (1963).
- (10) P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 705 (1950).
- (11) T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono, Phys. Rev. Mater. **3**, 074402 (2020).
- (12) A. H. Morrish, Canted Antiferromagnetism: Hematite (World Scientific Publishing, Singapore, 1994) 1st ed.
- (13) F. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950).