共鳴 X 線散乱を用いた等方的電気磁気効果の微視的機構の研究

石井 祐太, 木村 宏之*

(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 東北大学 多元物質科学研究所*)

Isotropic Magnetoelectric Effect in Multiferroic Material Studied by Resonant X-ray Scattering

Yuta Ishii and Hiroyuki Kimura*

KEK-IMSS and Tohoku Univ. IMRAM*

ABSTRACT

Isotropic ME effect was observed in multiferroic $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, where electric polarization reappears along the b axis as a response to application of a magnetic field along each crystallographic axis. This isotropic ME effect is distinct from those observed in other RMn_2O_5 and multiferroic materials. Employing resonant X-ray scattering, we revealed that the isotropic ME effect is attributed to competition between two different magnetic ordering. In addition, measurement of oxygen spin polarization under magnetic field suggests that charge transfer between Mn and O ions have microscopic contribution to the ME effect.

Keywords: Multiferroic, Magnetoelectric effect, Resonant x-ray scattering

1. はじめに

複数の強秩序の結合により, 新奇な物性現象は発現するのか. これは, 強秩序が共存するマルチフェロイックス系と呼ばれる研究分野の大きなテーマであろう. 特に物性におけるマルチフェロイックス研究においては, 磁気秩序が強誘電性を誘起する磁気誘起強誘電体が長らく注目を集めており, これまで多彩な現象が観測されてきた.

今日まで至るマルチフェロイックス研究の火付け役となったのは, ペロブスカイト型酸化物 TbMnO_3 における, 強誘電性の非線形磁場応答の発見である[1]. この物質では, 磁場により自発電気分極が 90° 回転する. このような磁場 (電場) により電気分極 (磁化) が変化する現象は, 電気磁気 (Magnetoelectric, ME) 効果と呼ばれ, その後数多くのマルチフェロイックス物質において発見された. 近年までの精力的な研究により, いくつかの特殊な磁気配列により強誘電性が誘起される機構が次第に明らかにされてきた. 例えば, TbMnO_3 では Mn スピンの横滑りらせん磁気構造により電気分極が発現される, 「Spin Current (SC)モデル」が提案されている[2]. また, E-type 磁気構造を有する斜方晶ペロブスカイト酸化物等では, スピン間に働く交換相互作用により電気分極が誘起される「Exchange Striction (ES)モデル」が提唱された[3]. その他, 磁性イオンと酸素(O)間の軌道混成

Fig. 1. Magnetic structure of YMn_2O_5 [9].

が磁気秩序により変調を受ける「 $d-p$ 混成モデル」も提唱されており[4], $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 等における物性を良く説明することが知られている.

TbMnO_3 に並び, マルチフェロイックス系において古くから研究がなされてきた物質が RMn_2O_5 (R :希土類)である[5]. この物質は, 希土類サイト R を変えることで多彩な ME 効果を示す. 例えば TbMn_2O_5 や TmMn_2O_5 では, 磁場印加により電気分極が 180° や 90° 回転する現象が見られる[6,7]. また, HoMn_2O_5 では, 磁場により電気分極は回転せず, そのまま増大する[8]. これらの ME 効果は, Mn イオンの磁気秩序に由来した SC モデルと ES モデルから理解されている. これについて, 簡単に記そう. Fig. 1 に, 希土類サイトが非磁性である YMn_2O_5 の磁気構造を示す[9]. ab 面内には Mn^{4+} と Mn^{3+} の部分的にコリニアな磁気構造が形成されている一方で, c 軸方向へは, Mn^{4+} のらせん構造が見られる. 従って, コリニア構造に起

Fig. 2. Temperature dependence of electric polarization (solid line, left y-axis) and dielectric constant (dashed line, right y-axis) with $x = 0.0, 0.5, 1.0$ [10].

因した ES モデルとらせん構造に起因する SC モデルが 1 つの磁気構造に共存する．これらが外場に応答し、らせん面の回転や、ES と SC モデルの強誘電性への寄与が変化することで、多彩な性質が示される訳である．

以上のような RMn_2O_5 系の ME 効果は、単一の磁気伝搬ベクトルで特徴付けられる磁気構造に 2 つの強誘電機構が内包された結果である．それでは、2 つの異なる磁気伝搬ベクトルが存在する場合、それらの競合で更に多彩な ME 効果が発現するのではなかろうか．そこで、着目したのが $Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ である．後述するように $TbMn_2O_5$ と $GdMn_2O_5$ は、大きく異なった磁気秩序を示す．従って、これらの混晶系では 2 つの磁気秩序の競合により新奇な ME 効果が現れる“はず”である．本解説記事では、原著論文[10]を基に、 $Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ において発見した新奇な ME 効果とその微視的機構について紹介したい．

2. RMn_2O_5 ($R = Tb, Gd$)の強誘電性と磁気秩序

$Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ の母物質である RMn_2O_5 ($R = Tb, Gd$)の強誘電性と磁気秩序について、焦点を絞って概説する．

$TbMn_2O_5$ では磁気伝搬ベクトル $\mathbf{q}_M = (1/2 + \delta_x, 0, 1/4 + \delta_z)$ で特徴づけられるノンコリニアな磁気秩序が形成され、格子整合磁気(CM)相($\delta_x = \delta_z = 0$)や格子不整合磁気(ICM)相と共存した強誘電相を有する (Fig. 2(a)) [11]. また低温では、Tb の磁気モーメントの増大に伴い電気分極が再増加する (Fig. 2(a)の FE3 相)．この FE3 相で Tb の磁気モーメントの方向(a 軸方向)に磁場を印加すると、電気分極が反転する顕著な ME 効果を示す．一方で、 $GdMn_2O_5$ は $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ のコリニアな磁気構造を有し[12]、大きな電気分極を持つ相 (Fig. 2(c)の FE4 相) が低温まで続く．この物質では、磁場を印加しても顕著な ME 効果は示さない[13]．このように、2 つの物質は異なった磁気秩序とそれに誘起される異なった強誘電性を示す．

Fig. 3. (a) Temperature profiles for electric polarization under magnetic field along the a , b , and c axes. (b) Magnetic field dependence of electric polarization (solid line, left y-axis) and dielectric constant (dashed line, right y-axis) at $T = 5$ K [10].

3. $Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ における ME 効果

それでは、実際に $Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ がどのような強誘電性を示すのかについて説明したい．Fig. 2 (b)に $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ の電気分極と誘電率の温度依存性を示す． $TbMn_2O_5$ において観測された $T = 14$ K 以下の電気分極の再増加 (FE3 相) は、Gd 濃度が大きくなるにつれて抑制され、 $x = 0.5$ で消失する．この $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ では、 $T_{C1} = 40$ K で電気分極が現れる (FE1 相)．2 目目の強誘電性相転移は $T_{C2} = 18$ K で起こり、FE5 相に移る．その後、 $T_{C3} = 14$ K において、FE6 相が現れ電気分極は消失することが分かる．従って、 $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ では計 3 つの強誘電相が存在しており、何か複雑な状態が形成されているに違いない．

そこで、 $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ に対して磁場下誘電測定を行なった．結果を Fig. 3 (a)に示す． T_{C3} 以下の FE6 相では、磁場印加により、消失していた電気分極が再度現れることが判明した．特筆すべきことは、この ME 効果は、各結晶軸方向に磁場を印加した全ての場合において現れる点である．他の RMn_2O_5 やマルチフェロイック系では、磁場をある特定の結晶軸方向 (特に、 RMn_2O_5 の場合は希土類サイトのモーメント方向[14]) へ印加することで ME 効果が現れる．従って、 $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ で観測された等方的 ME 効果は、マルチフェロイック系の中で特異的であり興味深いと同時に、マルチフェロイックデバイスへの応用の観点からも、新たな可能性を示唆するものであろう．

Fig. 3 (b)に、 $T = 5$ K における電気分極と誘電率の磁場依存性を示す．磁場は b 軸方向へ印加した．図からは、磁場印加に対して 2 つの強誘電相転移が存在することが分かる．電気分極は、はじめ $H \sim H_1$ において増加する．この相を FE7 相とした．その後 $H \sim H_2$ にて 2 つめの強誘電相転移が起こり、電気分極は大きく増加する．Fig. 3 (a)に示す電気分極の温度変化から、この相は FE5 相と等価であることが示唆される．Fig. 4 には、誘電測定から得られた磁場中誘電相図を示した．

Fig. 4. Magneto-electric phase diagram under magnetic field along the b axis. $P_{R,Mn}^{q_i}$ represents the electric polarization driven by the magnetic ordering of rare earth and Mn ions with q_i , where q_1 0 (1/2, 0, 1/4) and $q_2 = (1/2, 0, 0)$ [10].

4. 共鳴 X 線散乱

上記の等方的 ME 効果の微視的機構を探るためには、磁気秩序の観測が必須であるが、残念ながら天然存在比の Gd は中性子を大きく吸収するため、中性子回折実験が難しい。そこで、我々は共鳴 X 線磁気散乱を用いて、 $Tb_{1-x}Gd_xMn_2O_5$ における磁気秩序の観測を行った。共鳴 X 線散乱は、X 線のエネルギーを元素の吸収端に合わせる事で、X 線の磁気感受率を発散的に大きくすることを利用したものである。例えば、Mn $L_{II,III}$ 端では、X 線が入射した際に $2p$ 軌道から $3d$ 軌道へ電子遷移が生じる。この時、中間状態の $3d$ 軌道が、 $3d$ 電子の磁気モーメントのためスピン分裂を起こしている場合、散乱能はスピン分裂に強く依存する。従って、遷移電子が再び $2p$ 軌道へ戻る際に発生する X 線を観測すれば、 $3d$ 電子の磁気モーメントを捉えることができる。特に磁気モーメントが長周期に磁気秩序化している場合、中性子回折と同様に逆空間上のある点において回折ピークを観測することができる。中性子回折とは異なり、特定の元素の情報を取り出せることや、吸収端周辺において散乱強度のエネルギースペクトルを観測すれば、電子状態の情報まで取り出すことができる。

本研究では、共鳴 X 線散乱を KEK, Photon Factory, BL-3A,4C,16A,19B において行なった。BL-3A,4C は硬 X 線、BL-16A,19B は軟 X 線ビームラインである。また、磁場下での共鳴軟 X 線散乱は、BL-16A,19B にて軟 X 線回折用マグネットを用いて行なった。

5. 零磁場下での共鳴 X 線散乱実験

Fig. 5 (a), 5(b)に、零磁場下での FE6 相において観測された、Mn $L_{II,III}$ 端周辺における磁気反射のエネルギースペクトルを示す。実験では、散乱面内の方向に偏光された π 偏光 X 線を用いた。実験配置は Fig. 5(c)の通りである。磁気反射は、 $q_1 = (1/2, 0, 1/4)$ と $q_2 = (1/2, 0, 0)$ の 2 点において明瞭に観測されたため、 $Tb_{0.5}Gd_{0.5}Mn_2O_5$ の FE6 相ではこ

Fig. 5. Energy spectra of magnetic reflections around Mn $L_{II,III}$ edges (a) $q_1 = (1/2, 0, 1/4)$, and (b) $q_2 = (1/2, 0, 0)$. (c) Experimental geometry. (d) Energy spectrum around O K edge at q_1 , together with fluorescence spectrum [10].

れらに対応した 2 つの磁気秩序が共存していることを示している。注意しなくてはならないのは、 q_1 と q_2 に対応する 2 つの磁気ドメインが共存しているのか、multi- q の磁気構造になっているのかは、現在のところ不明な点である。

また、Gd や Tb の吸収端においても q_1 と q_2 の 2 つの磁気反射が観測された。Fig. 4 には、それぞれの強誘電相において観測された磁気秩序も示されている。FE1 相では、Mn の q_1 の磁気秩序のみ形成されている。温度低下により FE5 相に移ると Mn の q_2 の磁気秩序が形成されると同時に、希土類の磁気秩序が生じる。その後 FE6 相では、希土類の磁気モーメントの増大が観測され、それと同時に電気分極が消失することが判明した。これは、電気分極の消失に希土類の磁気秩序が大きく寄与していることを示唆している。

希土類や Mn イオン以外に、酸素(O)サイトのスピン偏極も観測された。Fig. 5(d)には、O K 端周辺の磁気反射のエネルギースペクトルを示す。磁気反射は、 q_1 でのみ観測されている。 $E = 530$ eV の明瞭なピークは、そのエネルギー位置から、O が Mn との混成を介した電子変位によりスピン偏極を起こしていることを示している。同様のスペクトルは、他の RMn_2O_5 や $RMnO_3$ において観測されている[15,16,17]。この O のスピン偏極は、電気分極の局所的機構と強く結びついていることが示唆されており、詳細は後述する。

6. 磁場中共鳴 X 線散乱実験

次に、ME 効果の微視的機構を探るため磁場中共鳴 X 線散乱実験を行なった。Fig. 6(a), 6(b)に、Mn L_{III} , Gd と Tb M_V 端の磁気反射強度の磁場依存性、Fig. 6(c)に電気分極の磁場依存性を示す。磁場は b 軸方向へ印加しており、温度は $T = 9$ K である。Fig. 6(a)に示すように、 q_1 の磁気反射強度は、磁場を印加してもあまり変化しないことが分かる。一方で、 q_2 の磁気反射強度は $H = H_1$ において劇的に減少し、 $H = H_2$ において消失する (Fig. 6(b))。これらの結果は、ME 効果は q_2 の磁気秩序の消失により誘起されていることを強く示唆する結果で

Fig. 6. Energy spectra of magnetic reflections around Mn $L_{II,III}$ edges (a) $q_1 = (1/2, 0, 1/4)$, and (b) $q_2 = (1/2, 0, 0)$. (c) Experimental geometry. (d) Energy spectrum around O K edge at q_1 , together with fluorescence spectrum [10].

ある。Fig. 4 には、磁場下共鳴 X 線散乱から得られた磁場中の磁気相図も示してある。FE1 相では、Mn の q_1 の磁気秩序はほとんど磁場変化を示さない。一方で FE6 相では、磁場の増大により q_2 の磁気秩序が消失し、それに伴い、FE7 相を介して FE5 相へ移ることが判明した。また、これらの結果から、零磁場下での FE5 相では、 q_2 の磁気秩序は強誘電性にほとんど寄与していないことが示唆される。

以上より、等方的 ME 効果の微視的機構が考察できる。磁場により消失した q_2 の磁気秩序は $GdMn_2O_5$ において観測されている[11]。従って Gd^{3+} イオンが q_2 の磁気構造に大きく関与していると考えられる。この Gd^{3+} イオンは、軌道角運動量が消失しており ($L=0$)、等方的な性質を持つ。従って、各結晶軸方向へ磁場を印加した全ての場合において、 Gd^{3+} イオンの磁気秩序は容易に変調を受けるだろう。これにより、 q_2 の磁気秩序が消失し、電気分極が増加したと考えられる。

話が変わるが、Fig. 6(c)には O K 端 ($E=530$ eV) の散乱強度の磁場依存性も示している。特筆すべきことに、電気分極が増大すると同時に O K 端の磁気反射強度も増加する。近年の RMn_2O_5 ($R=Tb, Y$) に対する共鳴 X 線散乱の研究では、O のスピン偏極は Mn-O 間の電子変位を反映しており、この電子変位が強誘電性の更に局所的な機構であることが示唆されている[15,16]。従って本研究の結果は、ME 効果においても、電子変位が強誘電性に対して重要な役割を果たしていることを示唆するものである。しかしながら、O のスピン偏極の磁場変化を捉えた例はこれが初めてであり、さらなる理論的・実験的アプローチが求められる。

一方で、この物質の磁気構造は明らかになっておらず、ME 効果の詳細な機構は不明である。筆

者らは最近、同位体の Gd を用いた単結晶の作製に成功しており、今後中性子散乱を用いた磁気構造解析を予定している。このように X 線と中性子の相補的利用により、本物質系で発見された等方的 ME 効果の全容解明に取り組みたい。

謝辞

本研究は、野田幸男名誉教授 (東北大)、中尾裕則准教授 (KEK)、村上洋一教授 (KEK) との共同研究である。また、科研費(A)(15H02038, 15H05885(J-Physics)), (B)(24340064), 若手研究(B)(16K17759), 挑戦的研究(萌芽)(2365409), ダイナミックアライアンス, KEK-CMRC 量子ビーム研究の助成を受けた。実験は、KEK-PF の課題 2016PF-BL-19B, 2017G018, 2017G549 の下に行なった。

参考文献

- [1] Y. Noda *et al.*, J. Phys.:Condens. Matter **20**, 434206 (2008).
- [2] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003).
- [3] H. Katsura *et al.*, PRL **95**, 057205 (2005).
- [4] T. Arima *et al.*, PRL **96**, 097202 (2006).
- [5] T. Arima, JPSJ **76**, 073702 (2007).
- [6] N. Hur *et al.*, Nature (London) **429**, 55 (2004).
- [7] M. Fukunaga *et al.*, PRL **103**, 077204 (2009).
- [8] D. Higashiyama *et al.*, PRB **72**, 064421 (2005).
- [9] H. Kimura *et al.*, JPSJ **76**, 074706 (2007).
- [10] Y. Ishii *et al.*, PRB **100**, 104416 (2019).
- [11] S. Kobayashi *et al.*, JPSJ **73**, 3439 (2004).
- [12] N. Lee *et al.*, PRL **110**, 137203 (2013).
- [13] S. H. Bukhari *et al.*, PRB **94**, 174446 (2016).
- [14] H. Kimura *et al.*, JPSJ **78**, 034718 (2009).
- [15] S. Partzsch *et al.*, PRL **107**, 057201 (2011).
- [16] T. A. W. Beale *et al.*, PRL **105**, 087203 (2010).
- [17] S. W. Huang *et al.*, PRB **98**, 174428 (2018).