中性子散乱を用いたらせん磁気秩序由来の交差相関物性研究の発展

中島 多朗

(東京大学 物性研究所)

Neutron Scattering Studies on Helical Magnetic Orders and their Cross-correlated Phenomena

Taro Nakajima

The institute for solid state physics, the university of Tokyo

ABSTRACT

Helical magnetic orders have been extensively investigated for many years by means of neutron scattering. Recent intensive studies on multiferroics and magnetic skyrmions have established a consensus that the helimagnetic orders can induce a variety of emergent phenomena, such as spin-driven ferroelectricity, topological Hall effect, etc. In this article, we briefly review a number of key experiments in this research area, and discuss how we develop the neutron scattering techniques to further investigate the physics related to helimagnetism.

Keywords: *helical magnetic orders, multiferroics, magnetic skyrmions*

1. はじめに

今回の波紋は刊行 30 周年の記念特集であり、副題は「これからの中性子コミュニティの在り方とは」である。非常に大きなテーマで、これに対して広範囲な分野を俯瞰した記事を書くのは難しいが、著者が個人的に関わってきた磁性研究の中から、特にマルチフェロイック物質研究、及びそれに続く磁気スキルミオン研究という「らせん型」の磁気秩序を含む現象を中心として、それに対する中性子の役割について書いてみたい。個々のトピックについてはすでにレビュー論文[1,2,3]等があるので、この分野に精通されている方にとっては目新しい部分はないかもしれないがご容赦いただきたい。

2. らせん磁性の発見

磁性を専門としない研究者の方々にとって、もっともイメージしやすい固体中の磁気秩序は強磁性秩序であろう。原子の持つ磁気モーメントが交換相互作用によって同じ方向に揃うことでマクロな磁化が生まれる。一方、隣り合う磁気モーメントが反平行に並ぶように秩序化することを反強磁性秩序と呼ぶ。高温超伝導体の母物質を始めとして、このようなスピン配列を取る物質も数多く存在する。らせん磁性はこのどちらとも異なり、隣り合う原子の磁気モーメントが一定の角度ねじれた形で秩序化し、磁気モーメントがらせん階段のような配置を取るものである。

磁性体におけるらせん型の磁気秩序は 1959 年に Yoshimori によって理論的に提案された[4]。JPSJ 誌に発表されたこの論文のタイトルは「A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal」であり、この題名の中に「らせん」を示す *helical* や *screw* という言葉は無いが、これが新しい磁気秩序であることを強調する意図が見て取れる。この論文では、ルチル型の結晶構造を持つ MnO_2 において最近接、次近接、第三近接の相互作用の比によってどのような磁気構造が実現しうるかが理論的に丁寧に述べられており、あるパラメ

Fig. 1. A schematic illustration of the helical magnetic order proposed by Yoshimori (cited from Ref. 4).

一ター範囲ではらせん型の磁気秩序が安定化することが示されている。(計算過程も含めて丁寧に記述されており、磁性を学び始めた学生にもぜひお勧めしたい論文である。)そして論文では、このような理論を提案するきっかけは MnO_2 の単結晶中性子回折であり、そこで c 軸方向に結晶の約7倍周期の磁気ピークが見つかったことであると述べられている。他の磁気測定と比較して、中性子回折の長所は有限の波数 q で空間変調されている磁気モーメント分布を直接観測することができることであるから、これがらせん磁性の発見にあたって本質的な役割を果たしたのも必然であろう。おそらく一般的な磁化測定だけでは「らせん型」というアイディアにたどり着くのは難しかったのではないと思われる。

らせん磁性はその後多くの物質で発見され、現在でも様々な文脈で研究され続けている。最初の例であった MnO_2 は交換相互作用の競合(広義のフラストレーション)の結果生じるらせん磁気秩序である。その場合、スピンの巻き方が右巻きでも左巻きでもエネルギー的に差はない。一方、フラストレーションではなく結晶構造の反転対称性の欠如に起因する Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用、によって生じるらせん磁気構造も存在する。例えば結晶構造がカイラリティ(掌性)を持つ場合、磁気モーメントの配列もこれを反映して右巻きもしくは左巻きのみになる。このようならせん磁気構造のスピンの巻き方は偏極中性子回折を用いて実験的に決定することができ、実際にカイラルな結晶構造を持つ金属磁性体 MnSi において80年代に複数の実験が報告がされている[5,6]。以下では KENS の偏極ビームライン TOP を用いて行われた実験について触れる[5]。

Fig. 2 に Ref. 5 より引用した TOP での実験配置図を示す。ビームの入射方向に対して垂直方向に偏極した中性子が試料に入射し、試料によって Bragg 散乱された中性子が L と R と書かれた2つの検出器に入る。 MnSi は基底状態でスクリュウ型のらせん磁気秩序を示し、その磁気周期は 170 Å 以上と比較的長く、最低角の磁気反射は小角領域にある。この実験では位置敏感検出器は使われていないものの、パルス中性子の time-of-flight diffraction 法による時間分解能を生かして精度よく磁気 Bragg peak を捉えている。

らせん磁性体において、ある逆格子点 τ の周りに現れる磁気衛星反射を偏極中性子を用いて観測する場合の散乱断面積は以下のように書ける[5]。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\kappa=\tau\pm q} \propto [1 + (\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{e}_z)^2](V_{RH} + V_{LH}) \mp 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_\kappa)(\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{e}_z)(V_{RH} - V_{LH}) \quad (1)$$

ここで、 q は磁気伝播ベクトル、 $\mathbf{e}_\kappa$ は散乱ベクトル $\kappa (= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$ の単位ベクトル、 $\mathbf{e}_z$ はらせん軸方向を表す単位ベクトル、 $\mathbf{p}$ は中性子の偏極方向と偏極

Fig. 2. A schematic showing the experimental setup of the polarized neutron scattering experiment at TOP (cited from Ref. 5).

Fig. 3. SANS profiles of magnetic Bragg peaks in MnSi . Labels of “L” and “R” correspond to the detectors depicted in Fig. 2. Left and right two panels show the data measured with flipper OFF and ON, respectively (cited from Ref. 5).

率を表すベクトルである。簡単のため、磁気構造は単純なプロパースクリュー型を仮定している。 V_{RH} , V_{LH} は結晶内における右巻きらせんと左巻きらせんの体積分率である。スピン配列が片方の巻き方のみ存在している場合、磁気サテライトピークに強度差が生じることになる。さらにその強度差は $\mathbf{p}$ と $\mathbf{e}_\kappa$, $\mathbf{e}_z$ の3つのベクトルが平行になった時に最大化され、理想的には $+q$ もしくは $-q$ の位置での反射しか観測されなくなる。しかし式(1)から分かるように、結晶内に右巻きと左巻きらせんが同じだけ存在する場合や、そもそも非偏極中性子を入射した場合 ($p=0$) はこの差は観測されない。これを踏まえて実験結果 (Fig. 3) を見てみよう。spin flipper が OFF の状態では中性子スピンは Fig. 2 において下向きとなっている。この時 Fig. 3 の左側のパネル2枚に示されたように、検出器 L でのみ強度が観測されている。一方 flipper を ON にして入射中性子の偏極方向を反転させると、今度は検出器 R のみ強度が観測されている。検出器 L と R で観測している磁気反射は、逆格子空間において $-q$ と $+q$ の関係になっており、この結果をもって、 MnSi では結晶構造のカイラリティに由来する DM 相互作用によって、片方の巻き方のらせん磁気構造のみが実現することが実験的に確かめられた。

3. マルチフェロイック物質研究

らせん磁性はそれ自体が興味深い秩序状態であるが、スピン自由度の秩序だけに留まらず、電気分極や結晶歪みといった固体中の他の自由度に影響を及ぼす場合がある。これが大きな注目を集めたのが 2000 年代のマルチフェロイック研究である。「マルチフェロイック」とは強磁性、強誘電性、強弾性などの強制的秩序のうち複数が 1 つの固体中に共存する現象である。2003 年に Mn 酸化物の一種である TbMnO_3 が磁気秩序と共に自発電気分極を示すことが Kimura らによって報告された[7]。その後すぐにこの物質の強誘電相の磁気構造解析が行われ、Fig. 4(b)のようなサイクロイド型の磁気構造であることが報告された[8]。先に紹介した MnO_2 と同様に、 TbMnO_3 も結晶構造は反転対称性を持ち磁氣的相互作用の競合によってサイクロイド型のスピン配列が実現している。そのため、Clockwise (CW), Counter-Clockwise (CCW) の 2 種類のスピン配列が存在し、両者の間にエネルギー的な差は無いはずである。しかし両者は対称性の観点では同一では無く、単純な平行移動ではお互い重なり合うことは無い。一方この磁気秩序相で現れる電気分極も、プラスとマイナスの極性の自由度を持っており、空間反転対称性を破っている。よって CW, CCW のスピン配列と分極の符号の間には対応関係があると考えられる。先の MnSi の例で述べたように、偏極中性子回折を用いればスピンの巻き方を実験的に決定することができる。そこで Yamasaki らは JRR-3 の偏極中性子三軸分光器 PONTA(5G)を用いて TbMnO_3 単結晶の電場中偏極中性子回折実験を行なった[9]。Fig. 4 にその結果を示すが、 $I_{\uparrow}, I_{\downarrow}$ と示されたデータ点が入射中性子スピンの方向が up と down で測定した結果に対応する。Fig. 4(a)の上段に正の外部電場によって電気分極がプラス方向に揃えられた場合の結果が示されているが、 $+q$ と $-q$ の磁気反射で散乱強度に差が出ていることがわかる。また入射中性子のスピンの偏極方向を反転すると強度の大小関係が逆転していることから、この状態ではスピンの巻

Fig. 4. (a) The results of the polarized neutron scattering measurements on TbMnO_3 with electric field. (b) The correspondence between the vector spin chirality and polarity of the spin-induced electric polarization (cited from Ref. 9 and its erratum.).

き方が片方 (CW) にほぼ揃っていることが示されている。さらに Fig. 4(a)の下段に示されたように、外部電場によって電気分極の方向を反転するとスピンの巻き方も CW から CCW へと反転していることがわかる。この結果は、サイクロイド型磁気構造とそれによって誘起される電気分極の関係を与える Katsura-Nagaosa-Balatsky model $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ [10] (ここで $\mathbf{e}_{ij}$ は二つのスピン $\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_j$ を結ぶ方向の単位ベクトル) とも見事な一致を示し、マルチフェロイック研究の一つの雛形となった。

これを皮切りとして、らせん磁気秩序を持つマルチフェロイック物質が数多く発見され、その多くにおいて偏極中性子回折により vector spin chirality と電気分極の対応関係が確かめられた。

また、歴史的には同様の実験が 1980 年代に Shiratori らによって JRR-2 の分光器を用いた偏極中性子散乱によってすでに報告されている[11]。彼らはスクリー型らせん磁気秩序をもつ ZnCr_2Se_4 に着目した。この系は自発的には電気分極を持たないが、らせん軸から傾いた方向に外部磁場をかけることによりスピン配列をコーン状に変形させると TbMnO_3 のケースと同様の機構で電気分極が生じる。この性質を利用して、電場と磁場を両方加えて vector spin chirality を制御し、それを偏極中性子で検出するという高度な実験が当時既に行われていた。

4. 磁気スキルミオン研究

マルチフェロイックの研究が大きな注目を集めた数年後、磁性体中に形成される渦状スピン配列である「磁気スキルミオン」が発見され、盛んに研究され始めた。奇しくもその舞台となったのは先の偏極中性子回折による vector spin chirality の決定例の一つとして取り上げたらせん磁性体 MnSi であった。2009 年に Muhlbauer らは MnSi 単結晶試料の磁場中中性子小角散乱実験を報告し、

Fig. 5. (a) The H - T magnetic phase diagram of MnSi and (b) the sixfold SANS pattern observed in the A-phase. (cited from Ref. 12). [(c),(d)] Schematic images of (c) the magnetic skyrmion lattice and (d) the three screw-type magnetic modulations composing of the skyrmion lattice.

Fig. 5(a)中に「A-phase」と示された転移温度近傍の磁場誘起相において、磁場垂直平面内に6角形の散乱パターンが生じることを示した (Fig. 5(b)) [12]. これが、超伝導体の磁束格子と同様に、磁性体中のスピンの構成される渦が三角格子を形成している状態であると指摘した. これを磁気スキルミオン三角格子と呼ぶ. Fig. 5(c)にそのスピン配列を示す. 一見すると非常に複雑なスピン配列に見えるが、これは Fig. 5(d)に示したような同一平面内で互いに120度方向の異なる3つのスクリュウ型磁気変調を重ね合わせて一様磁化を足したものとして近似できる. よって、スキルミオン三角格子は、複数のらせん磁気変調から構成される multi- q 磁気秩序と捉えることができる.

磁気スキルミオンは金属磁性体において数多く報告され、その特徴的な渦状のスピン配列が伝導電子に対して仮想的な磁場として作用し、余剰なホール効果 (トポロジカルホール効果) を生じることなどが知られている. また、この伝導電子とのカップリングを利用して試料に電流を流しながらスキルミオンを駆動し、それを中性子散乱で観測するという研究も行われている [13,14].

また、磁気スキルミオンのもう一つの特徴はこの渦が粒子としての安定性を持つことである. スクリューは連続場におけるトポロジカル欠陥であり、個々の渦に対して何らかの連続変形を加えても渦の「数」を変えることはできない. それゆえ非常に高い安定性を持つことが期待されるが、実際のところ上記の MnSi において熱平衡相図上で磁気スキルミオン相が安定に存在する領域はわずかであり、温度や磁場を変えると容易に磁気スキルミオンは壊れてしまう. Oike らはこれが転移温度近傍における熱ゆらぎの効果であることを指摘し、この磁気スキルミオンを急冷することで、熱ゆらぎの少ない低温においてトポロジカル欠陥本来の性質として期待される高い安定性が得られることを示した [15]. 彼らは低温磁場中に置いた MnSi 試料にパルス電流を加え試料を急加熱し、その後急冷される過程で熱平衡スキルミオン相の領域を通過した場合にのみホール効果が顕著に増大することを見出し、これが過冷却状態になった磁気スキルミオンによるトポロジカルホール効果の寄与であると報告した. これを直接確かめるため、著者らは ANSTO の中性子小角散乱ビームライン QUOKKA、および J-PARC MLF の小角・広角中性子散乱装置 TAIKAN(BL15)を用いて、単結晶 MnSi 試料にパルス電流を加えながら中性子小角散乱実験を行った. その結果、Fig. 6 に示したようにパルス電流印加による急加熱・急冷後に、磁気スキルミオン格子に特徴的な6角形の散乱パターンを低温で観測することに成功した [16,17].

5. 中性子散乱はいかにして物質開発コミュニティからの期待に応えていくか?

らせん磁気構造の発見が中性子実験の結果をきっかけとしたものだったことから分かる通り、

Fig. 6. (a) The trajectory of the rapid heating and subsequent cooling on the H - T magnetic phase diagram of MnSi. An inset shows the temporal profiles of the applied electric current and sample temperature. (b) Typical SANS patterns measured before and after the current pulse application (cited from Ref. 16).

らせん磁気構造の研究に対して中性子散乱は非常に本質的な役割を果たしている. また、らせん磁性はスピンの巻き方に関する自由度を持っており、これが結晶構造に対して掌性や極性を与えることによって(あるいは元々結晶が持つ対称性を反映して)様々な交差相関物性を生み出す. そのような物性現象の発見を目指して物質合成を進められている研究者の方々から中性子に対する期待は非常に大きいと感じている.

新しいらせん磁性体が発見された時に、興味を持たれるのは以下のような点ではないかと思われる.

- (1) まず q -vector を知りたい
- (2) そもそもらせん磁気構造かどうか、らせんだとすればスクリュウかサイクロイドか決めたい
- (3) 楕円性等も含めて詳細な磁気構造を決めたい
- (4) 外場で vector spin chirality を制御したい
- (5) multi- q 磁気秩序か single- q 磁気秩序か区別したい

この多くが4節までの実験例で挙げてきた中に入っているが、日本の中性子散乱装置群がこのようなニーズにどこまで応えられるかは中性子コミュニティとしても常に考えておきたいところである. まず、粉末試料を用いた回折実験は上記の項目のいくつかを定量的に決定することができる. 実際、最初の物質合成は粉末試料であることが多く、この段階で磁気構造に関して最大限の情報を引き出すために、磁気散乱が強い low- Q 領域も含めた粉末回折パターンを精密に測ることは重要である. ただ一般的には、磁気構造が複雑化するに従って粉末回折のデータから精密な磁気構造を導くのは難しくなってくる. 系の対称性が正確に分かっていれば可能な磁気構造を絞り込むことは可能であるが、実際には「過去の粉末回折から提案

された磁気構造が間違っていた」というケースはしばしば見受けられる。よって単結晶が得られている試料であれば単結晶回折を行うことにより、多くの情報を引き出すことができる。

単結晶を用いた実験装置の一つとして原子炉中性子源における三軸分光器があるが、三軸分光器は必ずしも構造解析向きであるとは言い難い。特にサンプルのモザイク幅が大きく、それに対してタイトなコリメーターを使用すると積分強度を正しく測定できない場合がある。よって、積分強度の測定から磁気構造を探索するための装置としては、白色パルス中性子を用いた TOF-Laue diffraction を行う MLF の SENJU(BL18)や、今後稼働が予定されている JRR-3 の four-circle 回折計 FONDER (T2-2)に期待したい。

また偏極中性子を用いることができれば、積分強度の絶対値に頼らずとも、spin-flip, non-spin-flip scattering の比から磁気構造の対称性を精密に議論することができる。この用途としては、JRR-3 の TAS-1(2G), PONTA(5G), TOPAN(6G)の活躍が期待される。特に TAS-1 では3次元中性子偏極解析装置 CRYOPAD[18]が使用可能であり、限られた数の磁気反射からも磁気構造の情報を多く引き出すことが可能である。また、4章までの実験例でも度々出てきたように、vector spin chirality を決定することができるのも偏極中性子散乱の強みである。一連のマルチフェロイック研究では、絶縁体の試料に対して電場中の偏極中性子散乱が行われたが、最近では金属らせん磁性体 MnP において電流によってらせん磁気構造の巻き方をコントロールすることができるという実験結果も報告されており[19]、同様の現象が他の金属磁性体でも期待されている。このような実験について今後も偏極中性子回折が活躍することが期待されている。

また、(5)の multi- q 秩序に関しては磁気スキルミオン研究の発展に伴い注目されるようになった点であるが、有限の磁気伝播波数 q を持つ磁気秩序全般に関わる問題であると言える。例えば核散乱の周辺に複数ペアの磁気衛星反射を観測した際に、それが multi- q 磁気秩序なのか、それとも一つの q -vector で特徴付けられる single- q 磁気秩序が空間的にドメイン構造を作っているだけなのかを判別するのは難しい。MnSi のスキルミオン格子においては、Adams らが非常に詳細な高次反射の測定を行なうことで、この問題に取り組んでいる[20]。Fig. 5(c)のイラストのように、vortex 状のオブジェクトが格子状に配置した場合、その格子構造の unit vector である q_1, q_2, q_3 に加えて、 q_1+q_2 のようにそれらの和で表される位置にも強度が観測されるはずである。実際、これは多くの実験で観測されているが、これが本質的にスキルミオン格子の周期性から来るものなのか、または単なる多重散乱なのか区別することは簡単ではない。Adams らは q_1+q_2 の位置が Bragg 条件を満たす状態においてその方向を軸として試料とマグネットを回転させてその強度依存性を調べる Renninger

Fig. 7. (a) Definitions of the rotation axes and positions of the magnetic reflections in the skyrmion lattice phase of MnSi. (b) A typical SANS pattern. (c) The result of the Renninger scan for the higher order reflection (cited from Ref. 20.).

scan を行なった。その結果、Fig. 7 に示したように多重散乱の効果を排除してもなお強度が残ることを示し、これがスキルミオン格子からの高次反射であると結論づけた。

Multi- q 秩序の他にも、相共存がある場合などにも当てはまるが、逆空間の強度分布として得られた情報から実空間をどのように描き出すかというのは散乱実験に常につきまとう問題である。これに対して X 線など他の量子ビームは coherent diffraction imaging [21]などの実空間観察手法を進化させることでアプローチしている。中性子がこのような実空間問題にどのように対処するかは今後の課題である。平行/集光ビームを用いた測定方法等が考えられるが、技術的にどこまで実空間分解能を上げられるか、それによって中性子ならではの測定対象をどのように見出していかとう点については、今後具体的に検討していく必要があると思われる。

本稿では主に static ならせん磁気秩序とそれを調べるための回折実験について述べてきた。もちろんそれだけではなく、らせん磁性はそのダイナミクスにも非常に興味を持たれている。マルチフェロイック、スキルミオンの両者において、スピン励起と電荷、軌道、格子自由度が結合した動的な交差相関現象やスピン配列に依存した非相反応答などが数多く報告されている[22,23]。これらについても（そのエネルギースケールによっては）中性子散乱の研究対象になり得る。

最後に試料環境について言及したい。本章の冒頭でも述べた通り、らせん磁気秩序は様々な交差相関現象の起源となっているため、これを逆手にとって、電場や磁場、圧力、時には熱勾配なども使って磁気秩序を制御するという研究が数多く行われている。（もっとも、これはらせん磁性に限らず、近年の磁性・強相関係研究全体に言えること

かもしれないが。) そんな中で, 上記の多彩な外場環境の中で磁気構造の変化を観測したいというニーズが高まっており, そのようなオリジナリティの高い実験を実現できるかどうか, 今後中性子散乱が物質科学の発展に本質的な貢献をし続けていくための一つの重要な条件になっているのではないと思われる. 今までやったことがない実験に取り組むのは当然リスクもあるが, 現在の中性子散乱手法を完成系だと思わずに, 新しい物理現象を測定対象として視野に入れて取り組んでいくことで今後の中性子科学のさらなる発展が期待できるのではないかと思う.

参考文献

- [1] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 052001 (2011).
- [2] Y. Tokura *et al.*, Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
- [3] N. Nagaosa and Y. Tokura Nat. Nanotech. **8**, 899 (2013).
- [4] A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 807 (1959).
- [5] M. Ishida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 2975 (1985).
- [6] G. Shirane *et al.*, Phys. Rev. B **28**, 6251 (1983).
- [7] T. Kimura *et al.*, Nature **426**, 55 (2003).
- [8] M. Kenzelmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
- [9] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 147204 (2007). Erratum : Phys. Rev. Lett. **100**, 219902 (2008).
- [10] H. Katsura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [11] K. Shiratori *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1111 (1980).
- [12] S. Muhlbauer *et al.*, Science **323**, 915 (2009).
- [13] F. Jonietz *et al.*, Science **330**, 1648 (2010).
- [14] D. Okuyama *et al.*, Commun. Phys. **2**, 79 (2019).
- [15] H. Oike *et al.*, Nat. Phys. **12**, 62 (2016).
- [16] T. Nakajima *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1602562 (2017).
- [17] T. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 014424 (2018).
- [18] M. Takeda *et al.*, Physica B **356**, 136 (2005).
- [19] N. Jiang *et al.*, arXiv:1907.01798.
- [20] T. Adams *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 217206 (2011).
- [21] V. Ukleev *et al.*, Quantum beam sci. **2**, 3 (2018).
- [22] Y. Takahashi *et al.*, Nat. Phys. **8**, 121 (2012).
- [23] Y. Okamura *et al.*, Nat. Commun. **4**, 2391 (2013)