最近の研究動向

共鳴X線散乱による マルチフェロイック物質 SmMn_2O_5 の磁気秩序観測

東北大学理学研究科物理学専攻 石井祐太

Yuta ISHII: Observation of Magnetic Ordering in Multiferroic SmMn_2O_5 by Resonant X-ray Scattering

近年、強誘電性や(反)強磁性、強弾性といった複数の強制的秩序が共存することで、多彩な性質を示すマルチフェロイックス¹⁾と呼ばれる物質が注目を集めている。特に、磁気秩序が強誘電性を誘起する Type-II マルチフェロイック系²⁾では、磁場(電場)印加により電気分極(磁化)が回転するなどの現象(非線形電気磁気効果)が発現することから、基礎と応用の両方から盛んに研究が行われている。これらの物質に対しては、サイクロイド磁気構造が電気分極を誘起し、磁気モーメントの外積にその大きさが依存する「逆Dzyaloshinskii-Moriya(逆DM)効果」や、交換相互作用に起因し、磁気モーメントの内積に電気分極が依存する「交換歪モデル」など、スピン配列を起源とする強誘電性機構が提唱された³⁾したがって、物質の磁気秩序を知ることは、電気分極の微視的起源を理解するうえできわめて重要になる。

RMn_2O_5 系(R :希土類元素)は、反強磁性と強誘電性が結合するマルチフェロイック物質である。この系は、希土類元素を変えることでさまざまな電気磁気効果を示す。例えば、 TbMn_2O_5 では低温で磁場により電気分極が反転する。また TmMn_2O_5 では、磁場により電気分極が90度回転する。このような電気磁気効果は非常に注目を集め、さまざまな RMn_2O_5 に対して研究が行われた。その結果、上記の逆DM効果と交換歪モデルを介して強誘電性が発現すると議論されている⁴⁾。本研究の対象である SmMn_2O_5 は、 RMn_2O_5 やほかのマルチフェロイック物質の中でも大きな電気分極を有する。一方で、これまでその磁気秩序は明らかにされてこなかった。そこで、筆者らはPhoton Factory(KEK)にて共鳴X線散乱により SmMn_2O_5 の磁気秩序を観測し、この物質の強誘電性の起源を調べた⁵⁾。

共鳴X線散乱は、元素のX線吸収端を利用する。例えば、 Mn K 吸収端の場合、試料にX線を入射すると Mn の $1s$ 軌道から $4p$ 軌道への電子遷移が起こる。遷移された電子は、入射X線と同じエネルギーのX線を放出しながら元の $1s$ 軌道に戻る。 $4p$ 軌道が磁気秩序に対応して偏極している場合には、磁気秩序に由来した共鳴X線散乱が

観測される。共鳴X線磁気散乱の散乱振幅は、X線の偏光ベクトルに依存して次のように表される⁶⁾

$$f = \begin{pmatrix} \sigma - \sigma' & \sigma - \pi' \\ \pi - \sigma' & \pi - \pi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -u_y \cos \theta - u_z \sin \theta \\ u_y \cos \theta - u_z \sin \theta & -u_x \sin 2\theta \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 σ および π はX線の偏光ベクトルの成分であり、散乱面内の成分を σ 、これに直交する成分を π と定義する。また、散乱波の偏光成分はそれぞれ、 σ' および π' と定義した。 $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ は磁気モーメントの単位ベクトルである。これらの方向の定義と実験配置を図1aに示す。

SmMn_2O_5 の Sm L_{III} 端周辺における共鳴散乱のエネルギースペクトルを、図1bに示す。入射X線は π 偏光である。温度は $T = 5 \text{ K}$ で、逆格子点は $\mathbf{Q} = (5.5, 0, 0)$ で実験を行った。散乱強度は $E = 6.723 \text{ keV}$ で極大値をもち、共鳴散乱が起こっていることがわかる。このことから、 Sm の磁気モーメントは磁気伝搬ベクトル $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ で配列していることが確認された。

図1 (a) $\psi = 90^\circ$ のときの実験配置. (b) Sm L_{III} 端の共鳴散乱のエネルギースペクトル. (c) 磁気相図(上段)および電気分極 P_s と誘電率 ε (下段). ((a) Experimental geometry at $\psi = 90^\circ$. (b) Energy spectrum around Sm L_{III} edge. (c) Magnetic phase diagram and electric polarization in SmMn_2O_5 .)

またMnについても、 K 吸収端近傍で同様の実験を行った。このようにして、SmとMnの磁気秩序を調べて決定した磁気相図を図1c上段に示す。下段は自発分極 P_s と誘電率 ϵ である。 $T_{N3} = 28$ K以下の大きな電気分極は、SmとMnのモーメントが $\mathbf{q}_M = (1/2 + \delta', 0, 0)$ で配列するICM2(Incommensurate magnetic 2)相と同時に誘起される。この相は、 $T_{CM} = 26$ K以下で $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ のCM(Commensurate magnetic)相に変わる。 T_{N3} よりも高温のICM1相では、Mnのみ $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 1/3 + \delta)$ で磁気整列しCM相よりも小さな電気分極が発現する。また、 $T_{CM} < T < T_{N3}$ の温度領域では、ICM1相とICM2相が共存している。

CM相における大きな電気分極の起源を理解するには、CM相での磁気構造を明らかにする必要がある。式(1)からもわかるように、共鳴散乱強度は磁気モーメントの方向に依存する。したがって散乱ベクトルの周りでサンプルを回転させて散乱強度を観測すれば、磁気モーメント方向の絞り込みが可能になる。実験結果を図2aに示す。実験は σ 偏光のX線を用いた。Sm L_{III} とMn K , L_{III} の共鳴散乱強度は、アジマス角 $\psi = 90^\circ$ のときに消失した。これは、 c^* 軸方向が散乱面に垂直となるときである(図1a)。図2aの実線は、磁気モーメントが c 軸を向いていると仮定したときの計算値であり、実験結果をよく再現している。したがって、SmとMnの磁気モーメントは、 c 軸方向を向いていることがわかる。これらの結果から、既約表現の方法を利用して磁気構造の推定を行った。

既約表現法によれば、物質の磁気空間群は結晶空間群の部分群のうち、磁気伝搬ベクトルを不変にする部分群の既約表現で表される。また、その磁気構造はその既約表現に付随する基底ベクトルを用いて描くことができる。 RMn_2O_5 系の室温での空間群は、 $Pbam$ である。強誘電相では b 軸方向に電気分極が発現することから、 a -glideの対称性が破れる

はずである。したがって、強誘電相での結晶空間群は $Pbam$ の部分群である $Pb2_1m$ が妥当であると考えられる。また、CM相での磁気伝搬ベクトルは、上述したように $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ である。 $Pb2_1m$ の4個の対称操作(1, b -glide, 2_1 らせん, 鏡映)は、 $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ を不変にするため、 $SmMn_2O_5$ に対しては4つの既約表現($\Gamma_1 \sim \Gamma_4$)が与えられる。詳細は省略するが、これらの既約表現のうちSmとMnの磁気モーメントが c 軸成分をもつことを許容するのは Γ_1 か Γ_4 の既約表現であった。これらを用いると、16通りの磁気構造が可能になる。さらに候補を絞るため、ほかの RMn_2O_5 と同様に、 b 軸方向に連なるMn鎖が $\uparrow\downarrow\uparrow$ のスピンの配列をもつと仮定した(図2b参照)。これらより導かれる磁気構造は4通りある。4つの磁気構造は、Mnの磁気構造だけを見れば等価なものであり、SmとMnのスピンの関係だけが異なる。図2bにそのうちの1つを示す。このMnの磁気構造は、 c 軸方向に共線的であり、交換相互作用の効果が強くなる。したがって、 $SmMn_2O_5$ の強誘電性に対しては交換歪モデルが支配的であり、サイクロイド磁気構造に起因する逆DM効果はほとんど寄与しないと考えられる。また、 RMn_2O_5 系では格子変調は磁気秩序の2倍で生じることが確認されている。⁷⁾すなわち、格子変調ベクトルを $\mathbf{q}_L$ とすると、 $\mathbf{q}_L = 2\mathbf{q}_M$ である。 $SmMn_2O_5$ についてもこれを仮定すれば、CM相では、 $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ であるから、 $\mathbf{q}_L = (0, 0, 0)$ となる。したがって、 a, b, c 軸の全方向において、格子変調による歪みは打ち消し合うことなく、強め合う。このような機構が大きな電気分極の起源であると考えられる。

以上、SmとMnに焦点を当てて強誘電性を議論したが、最近では酸素サイトにも磁気モーメントが観測されている。酸素の磁気モーメントは、周囲の陽イオンとの軌道混成を介して酸素の $2p$ 軌道にホールが生じることで発生する。したがって、酸素磁性を捉えることで電荷移動を調べることができ、強誘電性についてさらに微視的な機構の議論が可能になる。現在筆者らは、共鳴X線散乱を用いて RMn_2O_5 系における酸素磁性の観測も行っている。

本研究は、木村宏之教授(東北大)、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、本研究は科研費(A)(15H020308)、(B)(24340064)、KEK量子ビーム研究の助成を受けた。実験は、KEK-PFの課題2008S2-004、2012S2-005、2013G045、2013G071、2015G029の下に行った。

文 献

- 1) 木村 剛: 日本物理学会誌 **71**, 144 (2016).
- 2) D. Khomskii: *Physics* **2**, 20 (2009).
- 3) Y. Tokura, et al.: *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- 4) S. Wakimoto, et al.: *Phys. Rev. B* **88**, 140403 (R) (2013).
- 5) Y. Ishii, et al.: *Phys. Rev. B* **93**, 064415 (2016).
- 6) J. P. Hill and D. F. McMorrow: *Acta Crystallogr. Sect. A* **52**, 236 (1996).
- 7) Y. Noda, et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).

図2 (a) 共鳴散乱強度のアジマス角依存性。(b) $SmMn_2O_5$ の磁気構造。点線は、 $\uparrow\downarrow\uparrow$ のMn鎖。((a) Azimuthal dependence of resonant scattering intensities. (b) Magnetic structure of $SmMn_2O_5$. The dashed line indicates $\uparrow\downarrow\uparrow$ Mn spin chain.)

最近の研究動向 プロフィール

PDF解析による局所構造解析の最近の展開

杉本邦久 Kunihisa SUGIMOTO
(公財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: ksugimoto@spring8.or.jp
最終学歴：近畿大学大学院化学研究科 博士(理学)
専門分野：構造物性学, 放射光科学, 錯体化学
現在の研究テーマ：精密構造解析による物性解明

共鳴X線散乱によるマルチフェロイック物質 SmMn_2O_5 の磁気秩序観測

石井祐太 Yuta ISHII
東北大学理学研究科 物理学専攻
Department of Physics, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-Shi, Miyagi 980-8577, Japan
e-mail: yuta.ishii.s4@dc.tohoku.ac.jp
最終学歴：東北大学大学院理学研究科 修士
専門分野：構造物性
現在の研究テーマ：量子ビームを用いた構造物性
趣味：ランニング, ゴルフ

局所構造変調による酸化物遍歴強磁性体の磁気異方性制御

菅 大介 Daisuke KAN
京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
Gokasyo, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
e-mail: dkan@scl.kyoto-u.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻
専門分野：固体化学・薄膜材料
現在の研究テーマ：遷移金属酸化物の原子レベル制御と機能開発

金属補因子である鉄硫黄クラスターの機能と生合成メカニズム

平林 佳 Kei HIRABAYASHI
東京大学大学院農学生命科学研究科
Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657
e-mail: ahira@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp
最終学歴：大阪大学大学院理学研究科生物科学専攻
専門分野：構造生物学
現在の研究テーマ：植物ホルモン情報伝達機構の解明と有用制御剤の創製
趣味：旅行