

共鳴軟 X 線磁気散乱によるマルチフェロイック物質の磁気秩序の研究

岡本 淳 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 構造物性研究センター
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨 近年、スピンプラストレートした磁性体で巨大電気磁気結合が観測される例が相次いで報告されたことで、誘電性がスピン間の相互作用に由来するマルチフェロイックスへの関心が再燃している。共鳴軟 X 線磁気散乱という実験手法は、選択した電子構造が関与する磁気秩序の情報を得ることができる。スピンプラストレーション系マルチフェロイック物質 TbMn_2O_5 の磁気秩序を Mn L_3 端共鳴軟 X 線磁気散乱で解析し、反対称スピン相互作用が対称スピン相互作用同様に Mn $3d$ 電子のスピン相互作用に由来するマルチフェロイックスに関与していることを明確に示した。また、擬一次元量子スピン系・マルチフェロイック物質 LiCu_2O_2 の磁気秩序を解析し、ネール点以上の磁気相関から外挿される基底状態のスピン秩序は長周期 2 次元的なものであること、電気分極の誘起には c 軸方向のスピン結合が不可欠なことを示した。最後に、軟 X 線領域の放射光利用研究の成果報告が著しい台湾 NSRRC の情報を紹介する。

1. スピン相互作用に由来するマルチフェロイックス

近年 RMnO_3 や RMn_2O_5 ($R = \text{希土類と Y}$) といったプラストレート磁性体で、磁性と強誘電性が共存し、巨大な電気磁気 (ME) 効果が発見されたことで、マルチフェロイック的挙動への関心が再燃している¹⁻³⁾。従来の磁性と強誘電性が共存し結合していると思われるマルチフェロイック物質とは異なり、これらの磁性体の特徴は、反強磁性 (AFM) 転移温度が強誘電性転移点よりも高いことから、電気分極 (\mathbf{P}) が磁気秩序により誘起されている点にある。これらの物質では、格子の磁気秩序への結合が強く、電気分極を生じさせるエネルギー利得が特殊な磁気秩序を安定化する。結果として、磁気秩序が変化すると \mathbf{P} が現れる。安定した磁性相では反転対称性が破れるが、これは磁気秩序の成分が \mathbf{P} に最低次で線形に結合していることを示唆している^{4,5)}。

磁性と強誘電性が強く結合して共存する状態—マルチフェロイシティーを示す物質は、電気的磁気的性質を相互に制御する可能性を提示する大変に魅力的な題材である。そのような相互制御の鍵となる現象は、磁化を電場で誘起するもしくは電気分極を磁場で誘起するという ME 効果である^{6,7)}。ME 効果はマルチフェロイシティーの重要な性質であるがあまり理解が進んでいない。この効果は内部電場や磁場が存在することで強く増幅される。しかし、そのような増幅には、磁性と強誘電性が共存し強く ME 結合していることが必要であるが、実際にはなかなか見られなかった。最近のプラストレート磁性体での巨大 ME 効

果の発見は^{1,2)}、マルチフェロイックの応用のみならずその科学的な理解を進めるよい機会を与えた。これらの物質の ME 結合のメカニズムを解明するため、詳細な磁気秩序構造の情報が基礎研究・応用研究の両面から必要とされている。

2. 共鳴軟 X 線磁気散乱について

共鳴軟 X 線散乱 (Resonant Soft X-ray Scattering = RSXS) は、共鳴遷移過程を利用することで遷移先の電子状態が関係する秩序構造を増幅して観測する実験手法である。特に軟 X 線領域は遷移金属元素の $p \rightarrow d$ 遷移や酸素の $1s \rightarrow 2p$ 遷移が対応していることで、多彩な物性を示す強相関電子系酸化物の遷移金属 d 状態⁸⁻¹¹⁾ や配位子酸素 $2p$ 状態の秩序構造を直接解析できる点で有力な手法である。近年では、磁気秩序構造の研究に効果的な実験手法として注目され成果を挙げている。磁気散乱の測定は、非共鳴散乱では磁気散乱断面積が電荷散乱断面積に比べて $\sigma_{\text{mag}} / \sigma_{\text{charge}} \sim (\hbar\omega/mc^2)^2$ と小さく (軟 X 線領域では $\sim 10^{-6}$) 困難である^{8,12)}。共鳴 X 線散乱では、共鳴散乱振幅の磁気モーメントに比例した項 $f_{\text{mag}}^{\text{res}} - i(3\lambda/8\pi)(e^* \times e) \cdot \hat{z}(F_{1,1} - F_{1,-1})$ によって、磁気散乱を観測可能なまでに増幅することができる。これは、磁気量子数 Δm が ± 1 変化する散乱振幅 ($F_{1,1} - F_{1,-1}$) がスピン軌道相互作用や交換相互作用の強い系では吸収 X 線磁気円二色性のように、有意な値をとるためである⁸⁾。RSXS は入射波長が長いために、長周期の秩序構造しか測定できない短所があるとはいえ、中性子散乱と比べても元素選択性と高い運動量分解能とい

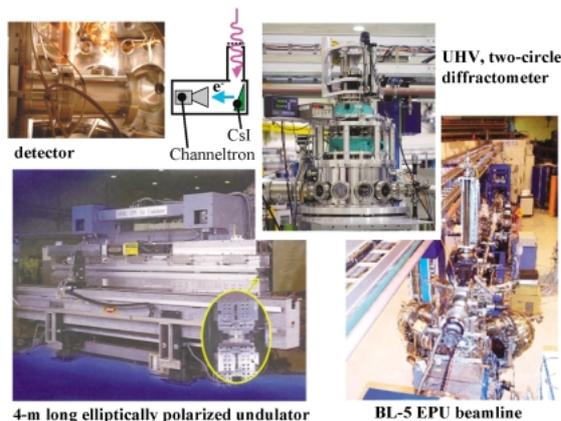


Fig. 1 Photos of experimental for RSXS measurement at NSRRC: BL-5 EPU beam line at NSRRC, 4-m elliptically polarized undulator, two-circle diffractometer for ultra high vacuum, and detector composed from CsI photocathode and a channeltron.

う長所を持つ。また、入射光（そして散乱光）の偏光成分 $e(e')$ を制御することで共鳴磁気散乱振幅 f_{mag}^{res} の偏光依存性を利用し、磁気秩序構造を担うスピン相互作用の対称性についてより詳細な情報を得ることもできる⁸⁾。

本稿の実験は全て、台湾國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan = 台湾 NSRRC) の軟 X 線楕円偏光アンジュレータービームライン、BL-5 EPU に設置されている超高真空用 2 軸回折計を用いて測定した (Fig. 1 参照)。

3. $TbMn_2O_5$ のマルチフェロイックスの対称性

マルチフェロイックスを生じさせるスピン相互作用としては、Figs. 2(a), (b) に示されるように、対称性から 2 つのモデルが考えられている。一つは交換歪みによるもので、遷移金属 (TM) サイト間の対称スピン相互作用 $S_j \cdot S_{j+1}$ を通している¹³⁻¹⁵⁾。Fig. 2(a) のように、配位子 O を介した TM 間の超交換相互作用が安定する \angle TM-O-TM 角が、磁性によって強磁性では $\sim 180^\circ$ 、反強磁性では $\sim 90^\circ$ と異なると、結晶の反転対称性を破るよう配位子 O 原子の変位が誘起され、電気分極 P が生じる。スピンの変調は格子に整合 (CM) している¹⁶⁾。例は、斜方晶 $RMnO_3$ の E 型反強磁性相^{15,17)} や $\uparrow-\uparrow-\downarrow-\downarrow$ スピンチェーンを取る Ising 磁性体である¹⁸⁾。他のモデルはスピン軌道相互作用によるもので、TM スピン間の反対称超交換相互作用 $S_j \times S_{j+1}$ を通している。Fig. 2(b) 左のように、らせん状に回りながら隣り合う TM スピン間の配位子 O 原子が逆 Dzyaloshinskii-守谷相互作用¹⁹⁾ によって矢印方向に分極 P を起こすように変位する、もしくは Fig. 2(b) 右のように、隣り合う TM サイト (TM1, TM2) のスピン間に生じるスピncurrent²⁰⁾ ($j_s = S_1 \times S_2$) によって TM サ

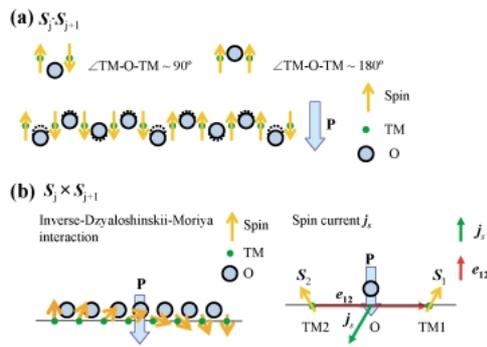


Fig. 2 Spin interactions in multiferroics. (a) Symmetric spin interactions induce polarization through exchange striction. (b) Antisymmetric spin interactions induce polarization through inverse-Dzyaloshinskii-Moriya interaction or spin current.

イト間のベクトル (e_{12}) とスピncurrent j_s の外積方向へ TM サイト間にある配位子 O $2p$ 電子が転移する作用が働いて分極 P が生じる。この場合、スピン構造の非平行性が分極状態を誘起するのに必要であり、スピンの変調は格子に CM である必要はない。例は斜方晶 $TbMnO_3$ である^{19,20)}。これら二つのモデルは互いに排他的ではなく、大體において共存している⁵⁾。

$RMnO_3$ や RMn_2O_5 ($R = Tb, Dy, Ho$) といったフラストレート磁性体では^{1,2,13,14,16,21-26)}、自発電気分極 P は AFM 相で現れる。古いマルチフェロイックスの例と異なり、ME 結合がこれらの物質では巨大で、磁性相は複雑であり、たいていが格子に対して不整合 (ICM) である。磁気転移温度は強誘電性への転移温度よりも高く、強誘電性が磁気秩序によって誘起されていることを示唆している。その上、空間反転対称性が強誘電性のある磁性相で破れており^{16,26)}、磁気秩序が奇数次の P と結合していることを示す。加えて、これらの磁性体は誘電定数 ϵ の温度依存性に異常を示す。 $RMnO_3$ 系では強誘電転移は ICM 正弦波的な反強磁性かららせん反強磁性への転移を伴い^{16,26)}、Kenzelmann らは Ginzburg-Landau 理論をマルチフェロイックな振る舞いの理解に応用した²⁶⁾。対して RMn_2O_5 系では、Chapon らは¹⁴⁾ YMn_2O_5 の強誘電性が格子の反転中心とスピン密度波の反転中心とがずれていることに由来するとしたが、Fig. 3(a) に見られるように、Mn の価数が異なる MnO_5 ピラミッド ($Mn^{3+} : d^4$) と MnO_6 八面体 ($Mn^{4+} : d^3$) が辺共有と点共有でつながっている複雑な構造をとるため、マルチフェロイシティのメカニズムについてはよくわかっていない。中性子散乱^{13,23)} から、スピン構造は ab 面内に平行及び反平行に近い配置をとり対称スピン相互作用が少なくとも CM 相では非常に強く関与していることはわかっているが、対称スピン相互作用が強誘電性を CM 相で安定化させるために関与しているのか、電気分極を発現させるもしくは強い ME 結合をもたらす要因になっているのかはわかっていない。フラストレート磁性体における AFM 秩序と強誘電性の正確な関係

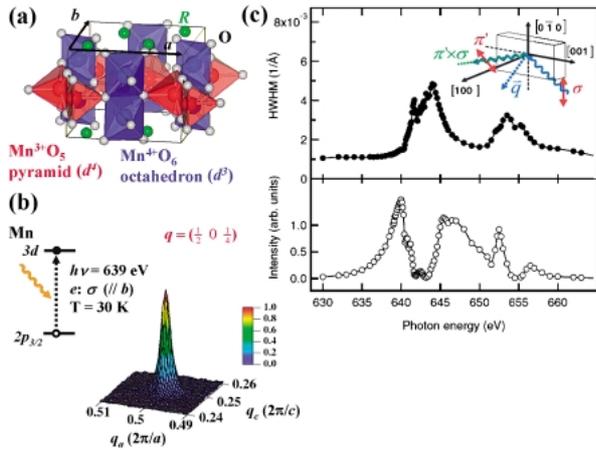


Fig. 3 (a) Crystal structure of RMn_2O_5 . (b) AFM ordering peak of $TbMn_2O_5$ with $q = (1/2, 0, 1/4)$ and σ polarization at $h\nu = 639$ eV and 30 K plotted in q_a, q_c plane. (c) Photon-energy dependence of HWHM and scattering intensity of $TbMn_2O_5$ with $q = (1/2, 0, 1/4)$ and σ polarization at 30 K. Inset shows scattering geometry with σ and π' polarizations for incident and scattered photons, respectively.

と相互作用は未知であり依然議論の対象である^{14,16,19,20,27}。

我々は、Mn L_3 吸収端での RSXS 測定を行い、 $TbMn_2O_5$ における強誘電性と反強磁性の密な結合を明らかにした。散乱振幅は磁化 S_q に比例する。 S_q はスピンモーメント S_j のフーリエ変換成分で位置ベクトル r_j を用いて $\sum_j S_j e^{iq \cdot r_j}$ と示される。単結晶 $TbMn_2O_5$ から (100) 面を切り出して表面を鏡面研磨し、高温でアニールして研磨での歪みを取り除いた。**Fig. 3(c)** の挿入図は散乱配置を示しており、測定される散乱ベクトル q は a 軸と c 軸で定義される散乱面内に位置し、 $q = (q_a, 0, q_c)$ として示される。639 eV の入射光での q 分解能は、**Fig. 3(b)** の $q = (1/2, 0, 1/4)$ での散乱構造ピーク幅から、光侵入長の効果を含めて 0.001 \AA^{-1} と見積もられる。**Fig. 3(c)** は $q = (1/2, 0, 1/4)$ での散乱構造の HWHM (X 線吸収スペクトルに対応する) と強度のエネルギー依存性を示す。自己吸収効果を軽減するために、以下の温度依存性や偏光依存性の議論では、Mn L_3 X 線吸収構造の強度が弱い立ち上がりのエネルギー 639 eV を使用した。このエネルギーでの光の侵入長は $\sim 1800 \text{ \AA}$ で、HWHM の逆数で定義される AFM 秩序の相関長 $\sim 800 \text{ \AA}$ より十分に長い。

磁気秩序構造の q_a, q_c 成分の温度依存性の測定 (**Fig. 4**) は、 $TbMn_2O_5$ の ICM 磁気秩序が 42 K 以下で変調ベクトル $(1/2 \pm \delta_a, 0, 1/4 + \delta_c)$ で生じていることを示している。 δ_a と δ_c は ICM 性を示す。 I_c, I_{\pm} は各々、CM 秩序構造、 q_a の ICM 性が $\pm \delta_a$ である ICM 秩序構造のピークを示している。温度の減少につれて、 $TbMn_2O_5$ の AFM 秩序の ICM 性は 42 K から成長し始め、これは中性子散乱の結果²³)とも合う。中性子散乱ではさらに温度を下げると 37 K で ICM 秩序が消えて CM 秩序が生じ 24 K まで CM 相

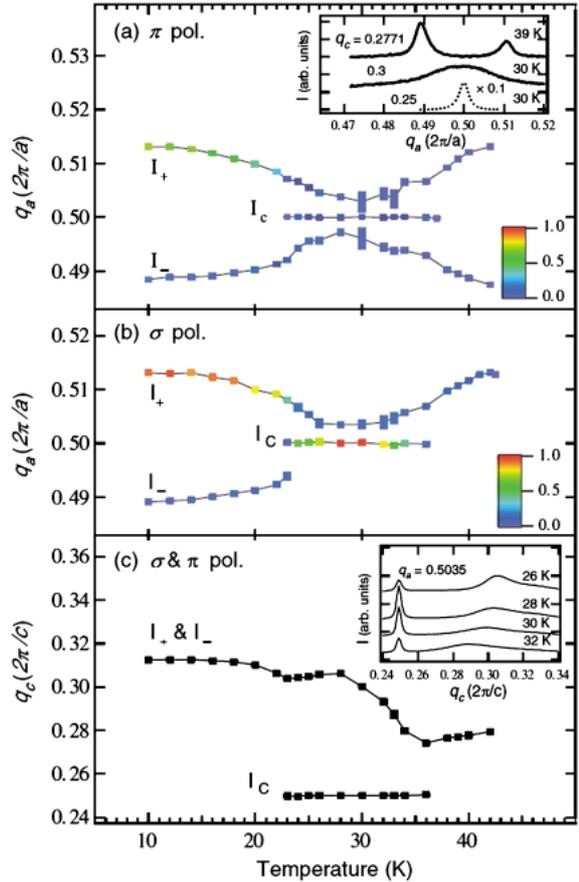


Fig. 4 Temperature dependence of q components of AFM ordering of $TbMn_2O_5$: (a), (b) q_a component measured with π and σ polarizations; (c) q_c component. I_c and I_{\pm} correspond to the peak structures of commensurate ordering and incommensurate orderings with incommensurability of q_a as $\pm \delta_a$. Intensities normalized to that of the commensurate AFM ordering at 30 K with σ polarization are expressed by means of color. The insets of (a) and (c) are scattering intensities of q_a and q_c scans at selected temperatures, respectively.

が続くが、RSXS では ICM 秩序の様相が異なる。ICM 散乱強度は 37 K から 30 K まで単調に減少するものの有意に存在し、 q_a の ICM 性は 0.5 へ向かうように変化するが q_c の ICM 性は 0.28 から 0.3 まで緩やかに増加し CM 構造へ溶け込むことはない。**Figs. 4(a)** と **(c)** の挿入図に見られる 30 K での q_a, q_c 散乱強度分布は、ICM 秩序構造が $q_c \sim 0.3$ で二つの ICM 構造 (I_+, I_-) が近づいて $q_a \sim 0.5$ を中心に非常に広い散乱構造をとっていること、つまり CM 秩序と共存していることを示している。これは YMn_2O_5 で CM と ICM の AFM 相が共存しているのに似ている¹⁴)。自発電気分極が生じるのは 37 K で、ICM-CM 転移を伴うことになるが、これは $RMnO_3$ とは反する^{1,16,26})。さらに温度を下げると、CM-ICM 転移が 23 K で生じ、CM 秩序が消滅する。

二章でふれたように、RSXS の偏光依存性 ($e' \times e$) $\cdot \hat{z}$ から、磁気モーメントの方向依存性についての情報を得る

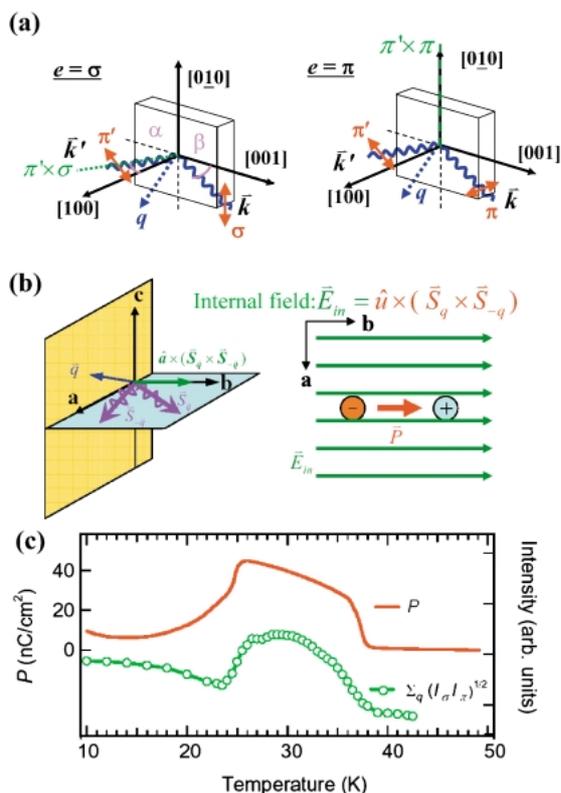


Fig. 5 (a) Schematic views of polarization dependence of resonant magnetic scattering of TbMn₂O₅ with σ and π polarizations for incident photons. α and β are $\sim 6^\circ$ and $\sim 20^\circ$, respectively. (b) Illustrations of internal field \vec{E}_{in} , shown as antisymmetric spin interactions. (c) Comparison of P and intensities $\Sigma_q (I_n I_\pi)^{1/2}$.

ことを試みた。Fig. 5(a)で示されるように入射光が σ 偏光の場合、散乱光で $e' \parallel b$ のもの(σ' 偏光)は磁気散乱に全く寄与せず、 $e' \perp b$ の散乱光(π' 偏光)が主として寄与することで a 軸に平行な磁気モーメント $|S_q^a|$ に敏感になる。これは $\pi' \times \sigma$ が a 軸から $\sim 6^\circ$ しかずれていないからである。逆に、入射光が π 偏光の場合、散乱光は σ' , π' 両方の偏光をとる。 $\pi' \times \pi$ は b 軸に平行であるが、 $\sigma' \times \pi$ は主として c 軸に平行である。中性子散乱で示されているように磁気モーメントは ab 面内のみあるため^{13,23)}、 π 偏光での散乱は主として b 軸に平行な磁気モーメント $|S_q^b|$ に敏感であることが分かる。

磁気モーメント成分 $|S_q^a|$ と $|S_q^b|$ の情報をもとに、電気分極 \mathbf{P} が磁化によってどのように誘起されているのかGinzburg-Landau理論による手法^{4,26,28,29)}で調べた。反転対称性の破れから想定されることは、 S_q に結びついた奇数次の \mathbf{P} が存在するはずである。自由エネルギー F の最低次は、明らかに内部電場 \mathbf{E}_{in} が \mathbf{P} と結びついているため、 F は電気感受率 χ_0 を使って $F = P^2/2\chi_0 - \mathbf{E}_{in} \cdot \mathbf{P}$ と記述でき、 F の極小値から $\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E}_{in}$ が導かれる。時間反転では \mathbf{P} の符号は変わらないが S_q の符号が変わるため、 \mathbf{E}_{in} は偶数個の S_q を含んでおらねばならない。実空間で

\mathbf{P} が不変なためには、 q と $-q$ が対でなければならず、 \mathbf{E}_{in} は S_q と S_{-q} をともに含まねばならない。反転対称操作 $r_j \rightarrow -r_j$ において S_q は S_{-q} となり、 \mathbf{P} が符号を変えるので、 F を不変にするために \mathbf{E}_{in} は符号を変えねばならない。対称性についての以上の観点から、 \mathbf{E}_{in} については三通りの磁気秩序と格子のパラメータの組み合わせ、 $S_q \times S_{-q}$ と $\hat{u} \times (S_q \times S_{-q})$ と $(S_q \cdot S_{-q})\hat{q}$ が考えられる。 \hat{u} は \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} , あるいはそれらを組み合わせたもので、スピン間相互作用で最も重要な異方性を示している。 $S_q \times S_{-q}$ は、格子と結合しておらず、方向が実験とあっていないため考慮しない。内部電場が $(S_q \cdot S_{-q})\hat{q}$ の形をとっていた場合、 $(S_q \cdot S_{-q}) = |S_q|^2$ はNeel点以下の全ての磁性相で有限なため \mathbf{P} が消える転移点は T_N と一致するはずであるが、TbMn₂O₅の実験結果はそれに合わず、電気分極のICM-CM転移近傍での誘起のメカニズムの候補としては不適切である。一方、 $\hat{u} \times (S_q \times S_{-q})$ はスピンの平行だったり磁性相が反転対称だったりすると消えるので、 $\mathbf{E}_{in} = \Sigma_q i\gamma_q \hat{u} \times (S_q \times S_{-q})$ がTbMn₂O₅の対称性の考察に合う唯一の候補と結論付ける。 γ_q はマイクロモデルで決められる、 q の変化がもたらす内部電場への変調を示す関数である。誘起分極 \mathbf{P} は $\chi_0 \Sigma_q i\gamma_q \hat{u} \times (S_q \times S_{-q})$ となる⁴⁾。

TbMn₂O₅では S_q^c が0なので、 $\hat{u} = \hat{q}$ ととれば \hat{a} 成分のみが残ってFig. 5(b)のように \mathbf{P} は b に平行となり、観測内容²⁾と合う。 $\hat{u} = \hat{q}$ というのは、Mostovyの研究⁴⁾とも合致し、さらにこの表記の空間平均をとると \mathbf{P} は $S_q \times S_{-q}$ で決められる。 \mathbf{P} の大きさ P は $S_q^{a/b}$ の位相 $\phi_{a/b}$ を用いて、 $\chi_0 \Sigma_q \gamma_q |S_q^a| |S_q^b| \sin(\phi_a - \phi_b)$ と示されるので、 \mathbf{P} が消えないためには $\phi_a - \phi_b$ が消えないことが必要となり、分極を誘起するには非平行スピンの存在する必要があることに対応する。 q の変化は小さいので γ_q はほとんど温度に依存しない。 $\phi_a - \phi_b$ があまり温度に依存しないと仮定すると、分極の大きさ P は $\Sigma_q (I_n I_\pi)^{1/2}$ に比例する。これを基にFig. 5(c)で P とCM, ICM磁気秩序の $(I_n I_\pi)^{1/2}$ 強度の和を比較した。明らかに互によく合っており、定義した \mathbf{E}_{in} と $\phi_a - \phi_b$ が温度に依存しないという仮定が妥当であることを示している。これらの観測は、ICM秩序とCM秩序が反転対称の破れた相に共存していることも示唆している。さらに、 \mathbf{P} は S_q の各成分の奇関数であるので、強い磁場によって1つでも S_q の成分の符号が変われば、結果として \mathbf{P} の向きが反転するのを観測することができる。これは実験結果²⁾にあった描像である。

我々は、RSXSと対称性を考察して、TbMn₂O₅のME効果は $\hat{u} \times (S_q \times S_{-q})$ で示される内部電場 \mathbf{E}_{in} から生じることを示した。この結果は反対称スピン相互作用が対称スピン相互作用同様に電気分極の発現要因に非常に関与していることを明確に示している。

4. LiCu₂O₂ の磁気基底状態と量子マルチフェロイック転移

磁性と強誘電性が巨大な ME 結合をもって共存するマルチフェロイクス現象は、フラストレートした磁性体においては電気分極が磁気秩序に誘起されていることで、関心が再燃している¹⁻³。こういったマルチフェロイクスの大半は Mn 化合物に見られるが、Mn イオンのスピンの大きいため、スピンを半古典的に考えることができる。近年のマルチフェロイクスを示す Cu 化合物 LiCu₂O₂³⁰⁻³², LiCuVO₄³³, CuO³⁴ は、Mn 化合物のマルチフェロイクスと同様のメカニズムを持つ (らせんスピン) 材料系である可能性を示唆している。しかし、Mn 化合物と異なり、LiCu₂O₂ や LiCuVO₄ は量子スピンをもつスピンチェーン物質であると考えられており、低次元性と量子スピン性 ($S=1/2$) から、強い量子ゆらぎがマルチフェロイクスに顕著な影響を及ぼすはずである^{35,36}。それゆえ、電気分極を生じさせるメカニズムに加えて、磁性によって誘起された電気分極が量子揺らぎからどのように生き残っているのかが重要な問題となる。

中性子の結果から、LiCu₂O₂ のスピンチェーン構造はらせん型とわかっている³⁷。LiCu₂O₂ に生じる電気分極 \mathbf{P} は、チェーン上で隣り合う 2 つのスピン S_i, S_j から誘起され $S_i \times S_j$ の形で示されるスピncレントモデル²⁰ か逆ジャロシンスキー・守谷相互作用¹⁹ で最もよく理解できるように見え、ベリー位相を用いた第一原理計算ではスピン軌道結合でらせんスピンの \mathbf{P} を誘起することが示されている³¹。これに対して、Moskvin らはスピncレントモデルでは、2 つの連なった CuO₄ 平面によってチェーン沿いに誘起された分極は完全に打ち消されると主張している³⁸。彼らはさらに、パリティを破る交換相互作用に基づいて、スピンの c 軸結合がマルチフェロイシティには不可欠と提言している³⁹。

実験では、LiCu₂O₂ の磁気構造と観測された分極 \mathbf{P} との関係については、相反する結果が報告されている^{30,32,37}。例えば、らせんスピンの ab 面内³⁷ かそれとも bc 面内³² にいるのかが依然問題になっている。もっとも、スピncレントモデルによると、 c 軸方向に強誘電性が観測されるためには、らせんスピンは bc 面内に存在せねばならない。LiCu₂O₂ は、また、古典的と量子的いずれのスピン交換相互作用をとるので大いに問題となっている。Li 核磁気共鳴の測定では、24 K 以下で局所磁場が静的に ICM 変移している状態に対応する NMR スペクトルが観測されている⁴⁰。この古典的なスピン相関の証左に対して、電子スピン共鳴の測定では LiCu₂O₂ は磁気励起スペクトルにおいて、エネルギーギャップを持ったスピン液体に特有の性質を示している^{41,42}。加えて、二重の磁気転移が示されており、誘電応答には異常が 24 K と 22 K に見られるが^{30,32,37}, \mathbf{P} は 22 K 以下³² で観測される。これ

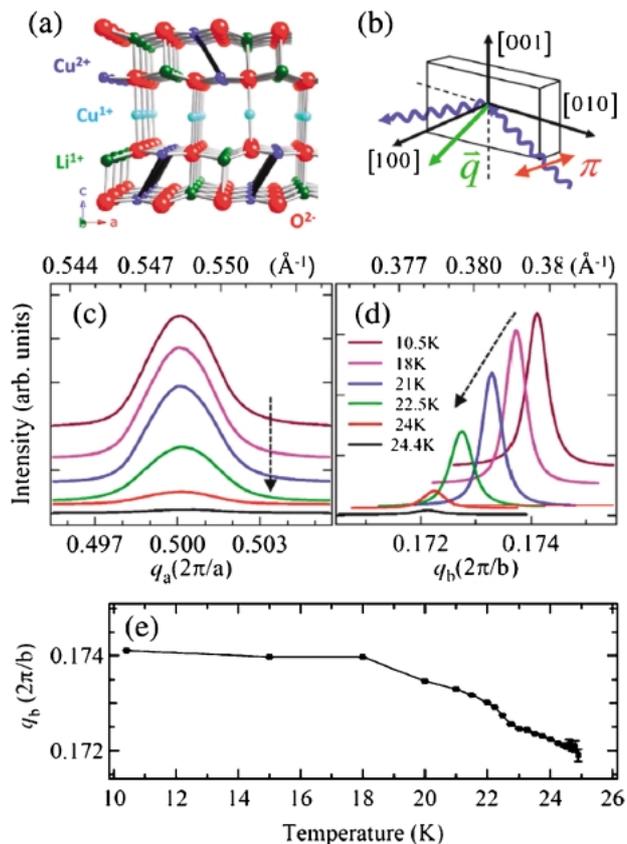


Fig. 6 (a) Illustration of crystal structure of LiCu₂O₂. (b) Scattering geometry with π polarization in ab plane, i.e., scattering vector $q = (q_a, q_b, 0)$. (c), (d) q_a and q_b scans at selected temperatures below 25 K. (e) Temperature dependence of q_b .

らの結果は磁気相と電気分極の関係は理論モデルにあてはめられているものよりも複雑であることを示している。

LiCu₂O₂ の磁気基底状態の性質を特定することは、誘起された電気分極における量子ゆらぎの影響を明らかにするのに決定的である。磁気秩序研究では 0 K 秩序相を明らかにするために、ネール点以上でのスピン間相互作用を調べる必要がある。たとえば、2次元スピン1/2量子ハイゼンベルグ反強磁性の 0 K での秩序は有限温度へ展開でき、再規格化古典領域^{43,44}として知られ、有限温度で観測することができる。そのような場合、スピン相関長 ξ は隣接したスピンの任意に回転する確率に反比例し、 ξ は温度の上昇とともに指数関数的に減衰する。

LiCu₂O₂ は空間群 Pnma で層状の斜方晶構造をとり、格子定数は室温で $a = 5.73$, $b = 2.86$, $c = 12.4$ Å である。Fig. 6(a) に示されるように、辺共有する CuO₄ 平面の鎖が b 軸にそって伸び、Cu²⁺ の二重層が Cu⁺ イオンの層に挟まれて c 軸に伸びている。磁気秩序を理解するために、LiCu₂O₂ の RSXS を台湾 NSRRC の楕円偏光ビームラインで測定した。光エネルギーは Cu²⁺ の $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ 遷移に対応する 930 eV に調整し非磁性 Cu⁺ でなく磁気的 Cu²⁺ からの

散乱ピークを抽出した。この光エネルギーでの装置の q 分解能 HWHM は 0.0003 \AA^{-1} である。単結晶 LiCu_2O_2 は FZ 法で作られ、X 線散乱で同定した。使用した結晶は文献^{30,32,37})に紹介されているように a 軸と b 軸のドメインが混在しているが、RSXS 測定では結晶方位がよく定まったドメインを選んだ。

LiCu_2O_2 の自然成長した (100) 面を利用した測定では、散乱配置を Fig. 6(b) のようにとり散乱ベクトル $q = (q_a, q_b, 0)$ での測定を行った結果、Figs. 6(c)–(e) に示されるように q_a は 0.5 で固定されているが q_b は 0.172~0.174 と ICM なシフトを見せ、散乱強度が $q = (0.5, 0.174, 0)$ で最大になった⁴⁵)。運動量 q_b スキャンの $1/\text{HWHM}$ で定義される b 軸にそったスピン相関長 ξ_b は 2100 \AA 、 a 軸にそった面内相関長 ξ_a は 1 次元スピンチェーン物質にはかなり長く $\sim 690 \text{ \AA}$ であった。1 次元スピンチェーン物質のチェーン間相互作用は量子スピン相互作用を抑制し半古典的振る舞いを表すことから、チェーン間結合に対応する相関長 ξ_a の情報は、量子スピンチェーン系 LiCu_2O_2 が、古典的な長距離 ICM 秩序の磁気構造を示すことを説明している。つまり、 LiCu_2O_2 でスピン $1/2\text{Cu}^{2+}$ は 2 次元的な磁気秩序を持ち、0 K での磁気特性をネール点 ($\sim 24 \text{ K}$) 以上でのスピン相関測定から外挿して調べることができる。

b 軸方向スピンチェーンとチェーン間のスピン相関からなる ab 面内の二次元的な磁気秩序と c 軸方向に強誘電性を発現させるのに必要な bc 面内らせんスピンの c 軸方向の短距離スピン相関を比較するために、(001) 面をへき開した LiCu_2O_2 の RSXS を測定した。この試料は、(100) と (010) が入れ子になった結晶と比べて、バルク構造の質は同程度であるが、表面の質は優れている。Fig. 7 は、28 K 以下の温度での $q = (0.5, q_b, 1)$ [$q_b \sim 0.17$] の散乱強度と相関長の温度依存性を示している。Fig. 7(a) の挿入図は、散乱面を c 軸と a 軸から $\phi \sim 34.8^\circ$ ずれた面内ベクトル q_{ab} で定義した測定配置である。散乱ベクトル q は ab 面と c 軸への射影成分 (q_{ab}, q_c) に限定され、 q_{ab} と q_c のスピン相関は各々 ξ_{ab} と ξ_c と示される。 ξ_{ab} は二つの極大値を 21.5 K (T_{N1}) と 23.5 K (T_{N2}) でとり、これは比熱や磁気感受率温度変化の二つの異常と合う³²)。温度が T_{N2} を越えて減少するにつれ、 ξ_c で示される CuO_4 層間の結合は熱的揺らぎよりも強くなり、短距離の 3 次元らせん秩序が発達して前兆的な相を形成する。さらに温度をスピン秩序によって電気分極が誘起される T_{M1} ³²) よりも下げると、長距離秩序が形成される。このことから、 c 軸方向のスピン結合が LiCu_2O_2 に電気分極を誘起するのに必要であることが示唆され、これは Moskvin 等の予想³⁹) に合っている。

スピンチェーンにおける二次元スピン秩序構造と分極をもたらす 3 次元らせん秩序についてネール点以上で測定した。Fig. 8 は T_{N1} 以上での $q = (0.5, q_b, 1)$ 散乱の q_{ab} スキャンと q_c スキャンを示している。Fig. 8(b) で示されるよ

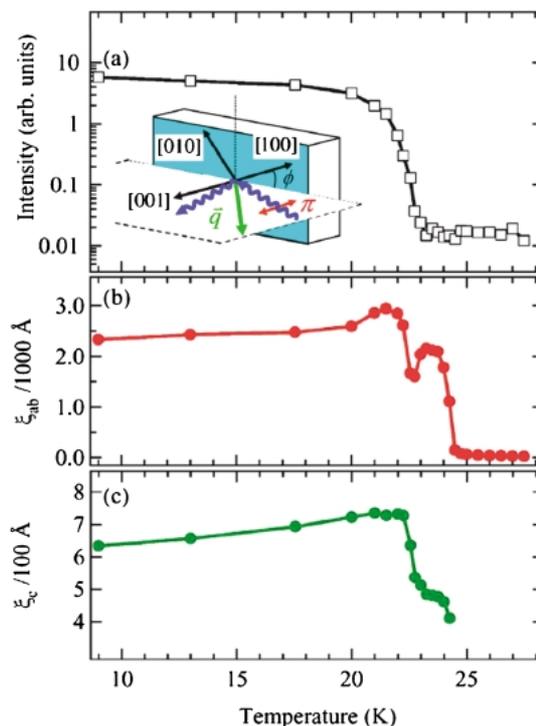


Fig. 7 Temperature dependence of resonant scattering intensity, correlation length ξ_{ab} and ξ_c from a cleaved LiCu_2O_2 (001) with $q = ((0.5, 0.17, 1)$, shown in (a), (b), and (c), respectively. The inset of (a) illustrates the scattering geometry for scattering vector $q = (q_a, q_b, 1)$.

うに、 T_{N2} の近傍では q_b が 0.174 に対応する鋭いピークと $q_b \sim 0.172$ の幅広い構造が生じている。このことは Fig. 7 (b) に示されるように相関長 ξ_{ab} が二つの転移点をとることに対応する。2 つの Lorentz 関数で 22.5 K 以上の q_{ab} スキャンをフィットすると、広い成分が T_{N2} 以上の温度でも消えないことが分かる。それに対して、 q_c スキャンでは散乱強度は Figs. 8(c), (d) に示されるように、24.5 K 以上では q_c に依存しない。この結果は T_{N2} 以上で ab 面内の短距離秩序が存在することを示す。

Fig. 9 に LiCu_2O_2 のスピン相関長 ξ_{ab} の T_{N2} 以上での詳細な温度依存性を示し、 ab 面内の Cu^{2+} スピンの基底状態を特定した。 ξ_{ab} をログスケールで温度の逆数に対しプロットした結果はほぼ直線状にのり、 ξ_{ab} が T_{N2} 以上で温度の上昇とともに指数関数的に減少することを示す。面内の相関長 ξ_{ab} は、スピンの硬さ ρ と Boltzmann 定数を用いて $\xi_{ab} = \xi_0 e^{2\rho/k_B T}$ で示すことができる。平均面内スピン結合 J と $\rho = JS(S+1)$ により、 ξ_{ab} のデータは $J = 4.2 \text{ meV}$ でよくフィットできる。この値は中性子散乱 (5.8 meV)³⁷) や第一原理計算 (8.2 meV)^{40,46}) から求められる最近接結合の大きさと同じオーダーである。この指数関数的減少は、再規格化された古典的 2 次元的なスピン相互作用であること、 LiCu_2O_2 は基底状態ではギャップスピン流体よりは長周期 2 次元的なスピン秩序をとることを示している。

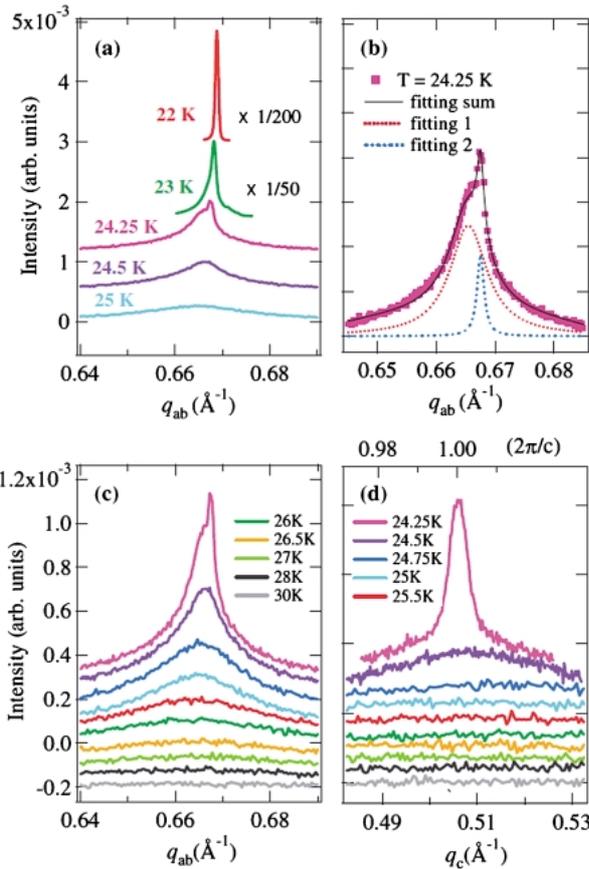


Fig. 8 q_{ab} and q_c scans of soft X-ray scattering on cleaved LiCu_2O_2 (001) with $q = (0.5, q_b, 1)$ at various temperatures above T_{N1} . Curves 1 and 2 in (b) are Lorentzian components obtained from a nonlinear least square fitting. All curves are offset vertically for clarity.

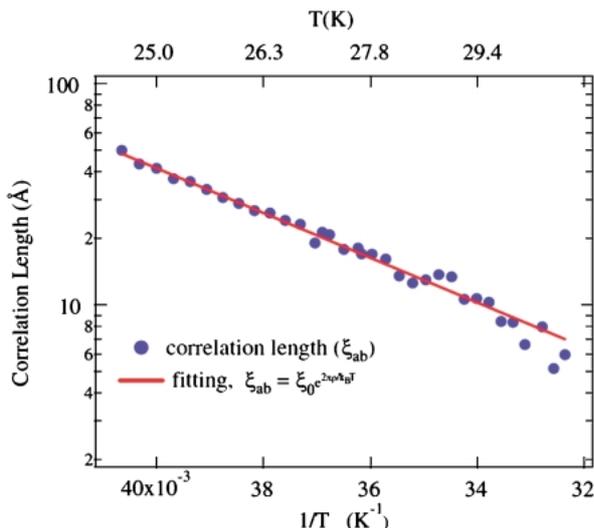


Fig. 9 Temperature dependence of correlation length ξ_{ab} above T_{N2} . The data are fitted with an expression $\xi_0 e^{2\pi D/k_B T}$.

Cu L_3 端 RSXS 測定結果に基づいて、我々は LiCu_2O_2 が、スピンチェーンに沿った量子揺らぎを抑制する巨大な

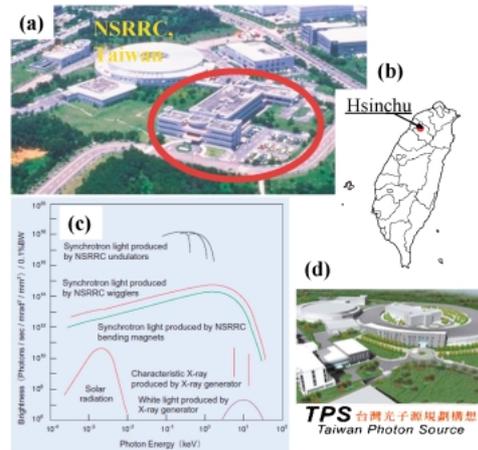


Fig. 10 (a) Bird's eye photo of NSRRC. Red circle shows the area for constructing TPS. (b) Location of Hsinchu in Taiwan. (c) Brightness of synchrotron light produced at NSRRC. (d) Constructing model of TPS.

チェーン間結合を示すこと、擬 2 次元的短距離磁気秩序が磁気転移点 T_{N2} より高い温度で生じていることを発見した。これらの観測は LiCu_2O_2 のネール点 T_{N2} 以上の磁気相関から外挿される基底状態が、量子スピン1/2チェーンの本質から予想されるギャップスピン液体ではなく、長距離 2 次元 ICM 磁気秩序をとることを明らかにした。また、 T_{N1} で相関が最大になる c 軸方向のスピン結合が電気分極を誘起するのに不可欠であることが明らかになった。

5. 台湾 NSRRC の現状・進展について

最後に、以上の研究の測定を行い、近年軟 X 線領域の放射光利用研究の成果報告が著しい台湾 NSRRC の情報を紹介する。台湾 NSRRC は台湾北西部の台湾桃園国際空港 (Taiwan Taoyuan International Airport) から車で 45 分の位置にある新竹市 (Hsinchu) の郊外にある放射光施設である (Figs. 10 (a), (b) 参照)。新竹市は台湾のシリコンバレーともいわれ、台湾の半導体産業に関連した企業や研究施設が林立するだけでなく、台湾の名門大学である清華大学と交通大学を擁する産学連携都市である。台湾 NSRRC は、2000年 2 月に 1.5 GeV リングがフル稼働したのを皮切りに、2004年 10 月に超伝導 RF キャビティを導入してビームの精度を向上させ、2005年 10 月には第 3 世代放射光施設としては世界で 4 番目に Top-Up 運転の導入に成功している。軟 X 線領域での放射光利用研究においては、Fig. 10 (c) のように高い輝度の光を用いて世界でも有数の研究成果を上げている施設であり、世界各地から利用研究者を募っている。現在、台湾 NSRRC は既存の 1.5 GeV リングの外周部に、3 GeV の新リング (Taiwan Photon Source = TPS) を建設する計画を進めている (Fig. 10 (d) 参照)。2007年に予算を獲得した後、2009年から着

工し、2013年の完成を目指している。詳細はHP (<http://www.srrc.gov.tw/>) を参考にされたい。

謝辞

本研究は筆者が博士研究員として台湾 NSRRC 在職時(2004.3~2009.3)に、台湾行政院國家科學委員會の援助により行ったものである。共同研究者は以下の方々である: D. J. Huang, S. W. Huang, W. B. Wu, S. L. Cheng, H.-J. Lin, C. T. Chen (以上, 台湾 NSRRC), K. S. Chao (交通大), C.-Y. Mou (清華大), S. Park, S.-W. Cheong (以上, Rutgers 大), K. W. Yeh, C. L. Chen, M. K. Wu (以上, Academia Sinica), H. C. Hsu, F. C. Chou (以上, 台湾大, CCMS)。また、研究を進める上で、多くの有益な議論を頂いた C.-H. Hsu 副研究員 (台湾 NSRRC), C. H. Chen 教授, G. Y. Guo 教授, C. D. Hu 教授 (以上, 台湾大), 石原純夫准教授 (東北大理), 藤森淳教授 (東大理), 十倉好紀教授 (東大工), T. K. Lee 教授 (Academia Sinica), T. A. Kaplan 教授 (Michigan 州大), M. Mostovoy 博士, J. van den Brink 教授, D. Khomskii 教授 (以上, Groningen 大) に感謝したい。放射光利用研究においては、台湾 NSRRC の光源・ビームライングループに多大な支援を頂いた。改めて感謝の意を示したい。

参考文献

- 1) T. Kimura *et al.*: Nature (London) **426**, 55 (2003).
- 2) N. Hur *et al.*: Nature (London) **429**, 392 (2004).
- 3) S.-W. Cheong and M. Mostovoy: Nature Mater. **6**, 13 (2007).
- 4) M. Mostovoy: Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
- 5) J. Okamoto *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 157202 (2007).
- 6) M. Fiebig: J. Phys. D **38**, R123 (2005).
- 7) W. Eerenstein *et al.*: Nature (London) **442**, 759 (2006).
- 8) J. P. Hannon *et al.*: Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- 9) S. B. Wilkins *et al.*: Phys. Rev. Lett. **90**, 187201 (2003).
- 10) K. J. Thomas *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92**, 237204 (2004).
- 11) N. Stojic *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 104108 (2005).
- 12) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 13) L. C. Chapon *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 177402 (2004).
- 14) L. C. Chapon *et al.*: Phys. Rev. Lett. **96**, 097601 (2006).
- 15) I. A. Sergienko *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97**, 227204 (2006).
- 16) T. Arima *et al.*: Phys. Rev. Lett. **96**, 097202 (2006).
- 17) S. Picozzi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99**, 227201 (2007).
- 18) Y. J. Choi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100**, 047601 (2008).
- 19) I. A. Sergienko and E. Dagotto: Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
- 20) H. Katsura *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- 21) N. Hur *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 107207 (2004).
- 22) D. Higashiyama *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 174405 (2004).
- 23) S. Kobayashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3439 (2004).
- 24) G. R. Blake *et al.*: Phys. Rev. B **71**, 214402 (2005).
- 25) D. Higashiyama *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 064421 (2005).
- 26) M. Kenzelmann *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
- 27) D. V. Efremov *et al.*: Nat. Mater. **3**, 853 (2004).
- 28) G. Lawes *et al.*: Phys. Rev. Lett. **91**, 257208 (2003).
- 29) G. Lawes *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
- 30) S. Park *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 057601 (2007).
- 31) H. J. Xiang and M.-H. Whangbo, Phys. Rev. Lett. **99**, 257203 (2007).
- 32) S. Seki *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100**, 127201 (2008).
- 33) Y. Naito *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023708 (2007).
- 34) T. Kimura *et al.*: Nature Mater. **7**, 291 (2008).
- 35) S. Furukawa *et al.*: arXiv:0802.3256v2.
- 36) H. Katsura *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101**, 187207 (2008).
- 37) T. Matsuda *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004); **94**, 039706 (2005).
- 38) A. S. Moskvin and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **78**, 024102 (2008).
- 39) A. S. Moskvin *et al.*: arXiv:0801.1975v1.
- 40) A. A. Gippius *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 020406(R) (2004).
- 41) L. Mihaly *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97**, 067206 (2006).
- 42) S. Zvyagin *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 064424 (2002).
- 43) S. Chakravarty *et al.*: Phys. Rev. Lett. **60**, 1057 (1988); Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
- 44) M. Greven *et al.*: Phys. Rev. Lett. **72**, 1096 (1994).
- 45) S. W. Huang *et al.*: Solid State Commun., **147**, 234 (2008).
- 46) V. V. Mazurenko *et al.*: Phys. Rev. B **75**, 224408 (2007).

● 著者紹介 ●



岡本 淳

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 構造物性研究センター 特任助教

E-mail: jun.okamoto@kek.jp

専門: 固体物性, 高エネルギー分光, 共鳴軟 X 線散乱

【略歴】

2000年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 理学博士。2001年4月原研 SPring-8 博士研究員。2004年4月 NSRRC, Taiwan 博士研究員。2009年4月より現職

Magnetic orderings of multiferroics revealed by resonant soft X-ray magnetic scattering

Jun OKAMOTO Condensed Matter Research Center, Institute of MSS, KEK
Tsukuba 305-0801, Japan

Abstract Recent reports about gigantic magnetoelectric coupling in frustrated magnets have attracted a revival of interest in multiferroicity where electric polarization can be induced by spin interactions. We can investigate magnetic orderings originated from specific electronic structures by using resonant soft X-ray magnetic scattering. We have analyzed magnetic orderings in spin-frustrated multiferroic compound TbMn_2O_5 by Mn L_3 -edge resonant soft X-ray magnetic scattering and clearly revealed the importance of antisymmetric spin interaction in the mechanism of multiferroics governed by the Mn $3d$ spin interactions as well as symmetric spin interaction. We have also studied magnetic orderings in quasi-1D quantum multiferroic LiCu_2O_2 and found that the spin-1/2 Cu^{2+} ion in LiCu_2O_2 exhibits a long-range 2D-like spin order in its ground state, which is deduced from its temperature-dependence of magnetic correlation above T_{N2} , and that the spin coupling along the c axis is essential for inducing electric polarization. In the last chapter we make a brief introduction of Taiwan NSRRC, which broadcasts plentiful of outputs in soft X-ray synchrotron radiation research.
