

強磁場軟X線分光によるマルチフェロイック物質 CuFeO_2 のスピンと軌道状態

東北大学理学研究科物理学専攻博士後期課程 森岡貴之

概要

マルチフェロイック物質 CuFeO_2 の Fe-L 吸収端において、最大 25T の磁場環境で X 線吸収および磁気円二色性 (MCD) の測定を行った。L₃ 吸収端近傍での MCD 強度の磁場依存性は、最大磁場まではほぼ線形な振る舞いで、また強誘電相を含む 15T までのエネルギー依存性でも顕著なスペクトル構造の変化は見られなかった。バルクの磁化測定では、強誘電相を含む磁場誘逐次相転移の際に不連続な磁化の増加が報告されており、得られた結果から判断すると、クライオスタットの温度表示と試料温度の間にズレがあり、CF0 が強誘電性を示す転移温度以下には無かったと推測される。今回の実験で、パルス強磁場下における絶縁性の単結晶に関する MCD 測定の可能性に関して、技術的にある程度の目処が付いたという意味では一定の成果が得られたので、今後クライオスタットや試料ホルダー等の改良を行った上で、最低温相での追実験を実施し、強誘電性と磁気異方性を担う 3d 軌道の磁気偏極状態を明らかにしたいと考えている。

序論

近年、複数の反強磁性体において、巨大磁気抵抗効果や電気磁気効果といった、磁化以外の物理量である電気抵抗や誘電性が磁場の変化によって誘起される現象が、新しいデバイス開発への期待から精力的に研究されている。 CuFeO_2 (以下 CF0) はマルチフェロイック物質と呼ばれる磁性と誘電性が関与した電気磁気効果を示す物質群の一つである。室温の結晶構造はデラフォサイト型の三方晶、形式価数から期待される Fe の価数が軌道磁気モーメントを持たない 3 価となるため、磁気異方性の小さな幾何学的フラストレーションを有する $S=5/2$ ハイゼンベルグ型三角格子反強磁性体のモデル物質と考える事ができる。CF0 は、図 1 に示すように温度 (T)、磁場 (B) をパラメータとした複数の相転移を示すことが知られている [1-6]。T_{N2} 以下の磁気構造は、フラストレーションを解消するために三方晶から単斜晶へと構造相転移を伴うことで [7, 8]、古典的に期待される 120 度構造ではなく、4 副格子 (4SL) からなるコリニアな反強磁性スピン配列

となっている。そしてこの 4SL 相に磁場を加えると、 $B_{c1} < B < B_{c2}$ の領域 (IC 相) においてのみ誘電性に自発分極が現れることが、木村らの研究により明らかになった[9]。IC 相のスピンは、波数ベクトルに垂直方向に向いてらせんを描く、プロパーヘリカル構造であることが中性子回折実験により確認されており[10]、有馬は CFO の磁場誘起強誘電性の起源としてこれまで知られていない新しいタイプの電気磁気効果の機構を提案している[11]。本課題では、我々が最近開発したパルス強磁場軟 X 線分光装置を使って[12]、IC 相における磁性を微視的に検証することで、CFO における磁場誘起強誘電性と磁気異方性の起源を明らかにすることを目的としている。

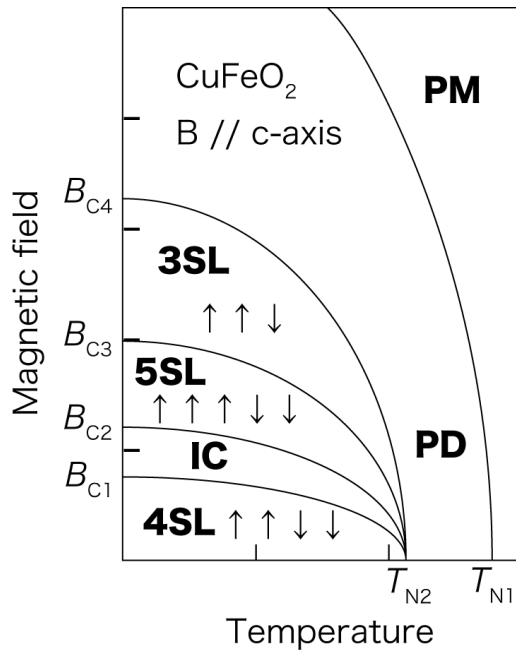
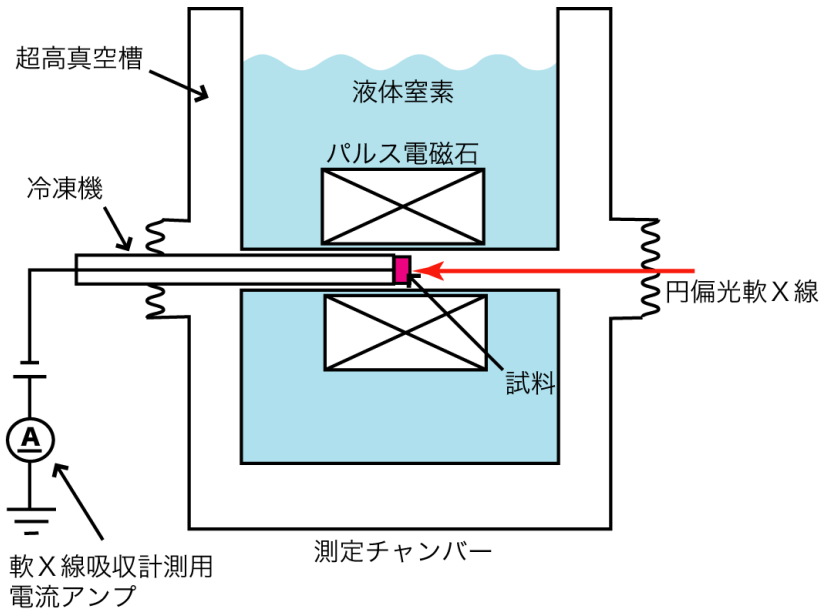


図1 c 軸に磁場を印加した場合の CuFeO₂ の磁場温度相図の概略図。転移温度、転移磁場はそれぞれ、 $T_{N1} = 14\text{K}$, $T_{N2} = 11\text{K}$, $B_{C1} = 7\text{T}$, $B_{C2} = 13\text{T}$, $B_{C3} = 20\text{T}$, $B_{C4} = 34\text{T}$ 。各相の略語はそれぞれ、PD：部分無秩序、PM：常磁性、SL：副格子、IC：非整合を意味する。矢印は磁気構造の概念図。

実験方法

本課題の実験は、ツイーンヘリカルアンジュレーターを備えた軟 X 線ビームライン BL25SU にて実施した。図 2 に測定装置の概要を示す。ボアを貫く形で超高真空パスが溶接されたパルスマグネットは、磁場発生時に液体窒素で冷却できるように超高真空チャンバーの大気側に装着される。パルスマグネットには最大 27kJ のエネルギーを蓄積可能な可搬型のコンデンサ電源が接続され、そこから短時間に供給される約 10kA の大電流により、約 50msec の間に最大 30T の磁場発生が可能となっている。実験装置はビームラインの最下流に設置され、下流側から挿入されたヘリウムフロー型クライオスタットの先端の試料にビームが照射される。印加磁場方向は c 軸で、円偏光 X 線も同じ c 軸に平行に入射される。軟 X 線吸収の検出は全電子収量法により行い、1Hz で切り替わる円偏光 X 線にパルス磁場の発生を同期させた状態で、電流アンプからの出力を 1 マイクロ秒の時間分割で記録する。単結晶の実験では清浄な試料表面を得るために、

10⁻⁷Pa 以下の超高真空中で試料を破断し、その後伝導性を確保するために金蒸着を行った。吸収エネルギーの確認や低磁場の予備測定として行った 1.9T 電磁石の実験では、カーボンテープ上に塗布した粉末試料を用いた。



実験結果

図 3 は常設 1.9T の電磁石を用いた測定結果で、Fe の X 線吸収スペクトル (XAS) と、1.9T の印加磁場下において測定した X 線磁気円二色性 (XMCD) の結果を示している。測定温度は T_{N2} 直上の 11K である。710 および 723eV の吸収ピークはそれぞれ $2p_{3/2}(L_3)$ と $2p_{1/2}(L_2)$ からの内殻吸収に対応し、それぞれのピークにおいて $3d^6(Fe^{3+})$ の正 8 面体配位であることを反映した多重項構造に起因するピーク分離が見られる。全てのピーク位置で観測された明瞭な MCD 信号は、粉末試料での実験であるため有限の

図 2 強磁場軟 X 線分光測定用チャンバーの概念図。試料がマウントされる超高真空槽は、マグネットを冷却するための液体窒素容器としての断熱真空も兼ねている。

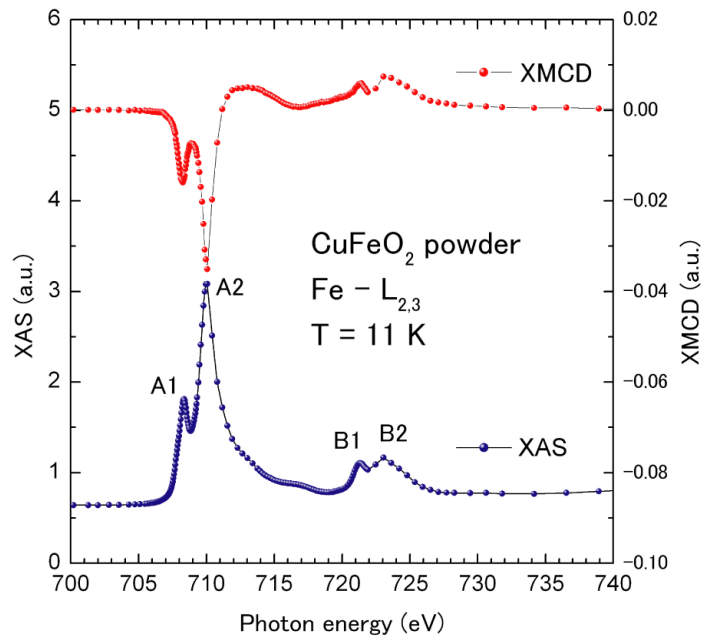


図 3 1.9T 電磁石で測定した CuFeO₂ 粉末試料での Fe-L 吸収端での XAS (青) および XMCD (赤)。実線は補助線。

傾きを持つc軸に垂直な磁化成分を反映した結果であると考えられる。

図4は図3のMCD最大(710eV付近、A2)にエネルギーを固定して測定した、最大25Tまでのパルス磁場MCDの結果である。測定温度は4SL相となる T_{N2} 以下の8.6Kである。データの再現性を確認するために最大磁場を25T(赤)、15T(青)に制限して測定した結果を合わせて示している。両データの最大磁場付近でヒステリシスが見られるが、二つの測定で再現性は無く、本質的な振る舞いではないと判断している。A1、B1、B2においても同様の磁場依存性が見られることを総合すると、Feの3d軌道に起因する磁気偏極は磁場に対してほぼ線形な振る舞いであると結論することができる。

図5は最大15Tまでの磁場中におけるMCDのエネルギー依存性である。図4の結果から明らかなように、磁場の増加とともにスペクトル全体の強度も増加する傾向が見られる。しかし、そのエネルギー構造に明瞭な磁場依存性を見いだす

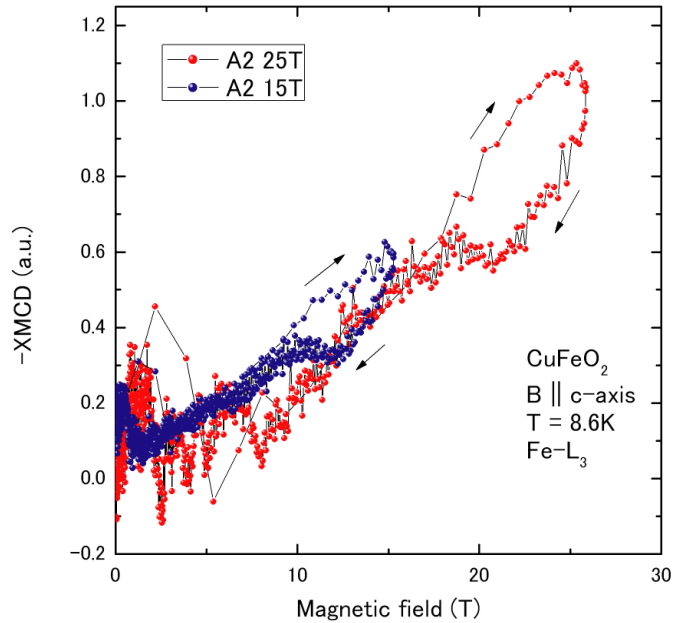


図4 MCDが最大となるエネルギー(図3のA2に対応)で測定したMCD強度の磁場依存性。矢印は磁場の増加、減少過程を示している。実線は補助線。

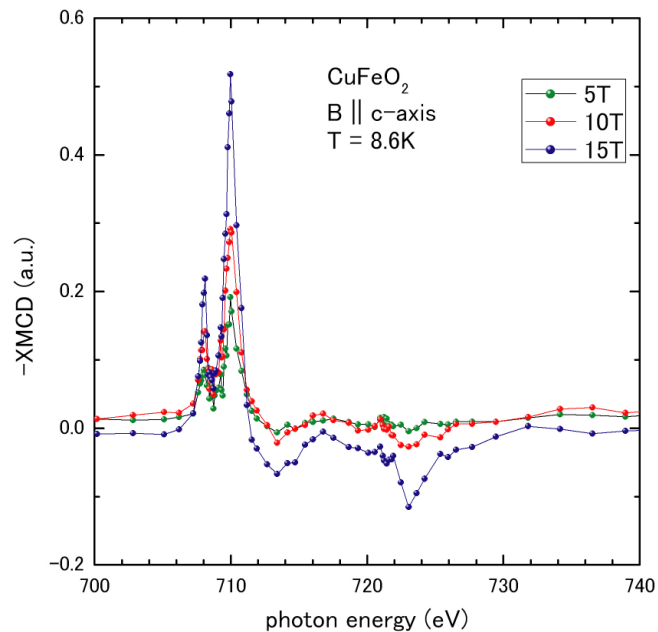


図5 CuFeO2 Fe-L吸収端におけるMCDスペクトルの磁場依存性。5T(緑)、10T(赤)、15T(青)。実線は補助線。

傾向が見られる。しかし、そのエネルギー構造に明瞭な磁場依存性を見いだす

ことは出来なかった。バルクの磁化測定では、強誘電相を含む磁場誘逐次相転移の際に不連続な磁化の増加が報告されており、磁場依存性に有意な非線形性が見られていないことから類推すると、クライオスタットの表示温度と実際の試料温度にズレがあり、試料温度が磁場誘起強誘電を発現する T_{N2} 以下に無かったと考えられる。実際、その後に行った別の化合物に関する実験でも同様の温度シフトが指摘されている。

まとめと今後の課題

BL25SU の円偏光軟 X 線とパルス強磁場を組み合わせ、マルチフェロイック物質 CuFeO_2 に関する強磁場軟 X 線分光実験を行い、Fe の L 吸収端において線形な MCD 強度の磁場依存性を観測した。今回用いた実験装置は、軟 X 線領域では世界で唯一の 10T 以上の磁場印加が可能な装置であり、試料表面の金属成膜により本実験で初めて絶縁体バルク単結晶試料に関しても強磁場軟 X 線吸収の測定が可能であることと確認することが出来き、多くの物質群へ本実験装置の応用が期待できる重要な成果を得ることができた。しかし今回の実験結果から、クライオスタットの表示温度と試料温度との間に不一致が存在することも明らかとなったため、試料の絶対温度の確認、試料ホルダーとの熱接触、輻射熱対策などの改良を行った上で追実験を実施し、CF0 の磁場誘起強誘電、磁気異方性の起源となる 3d 軌道の磁気偏極状態を明らかにしたいと考えている。

参考文献

- [1] S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Yaguchi, and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1885 (1991).
- [2] M. Mekata, N. Yaguchi, T. Takagi, T. Sugino, S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Hosoi, and T. Shinjo, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4474 (1993).
- [3] Y. Ajiro, T. Asano, T. Takagi, M. Mekata, H. Aruga Katori, and T. Goto, Physica B **201**, 71 (1994).
- [4] Y. Ajiro, K. Hanasaki, T. Asano, T. Takagi, M. Mekata, H. Aruga Katori, and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3643 (1995).
- [5] O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. McK. Paul, and A. Hoser, Phys. Rev. B **62**, 8983 (2000).
- [6] S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa, and H. Aruga Katori, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3513 (2000).

- [7] N. Terada, S. Mitsuda, H. Ohsumi, and K. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 023602 (2006).
- [8] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, J. W. Lynn, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404R (2006).
- [9] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401R (2006).
- [10] T. Nakajima, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, K. Prokes, A. Podlesnyak, H. Kimura, and Y. Noda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043709 (2007).
- [11] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [12] T. Nakamura, Y. Narumi, T. Hirono, M. Hayashi, K. Kodama, M. Tsunoda, S. Isogami, H. Takahashi, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, *Appl. Phys Express* **4** (2011) 066602.