

金属ヘリカル磁性体 MnP における逆 Dzyaloshinsky-Moriya 効果の可能性

Possibility of the inverse Dzyaloshinsky-Moriya interaction in metallic helimagnet MnP

山崎照夫

東京大学物性研究所

Teruo Yamazaki

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

We discovered two novel chiral orders stabilized by the Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interaction in the metallic magnet MnP. One is the canted antiferromagnetic order, which is the antiferro-vector-chiral order, in $47 \text{ K} < T < 282 \text{ K}$. The other is the alternate tilted helical order, which is the modulated ferro-vector-chiral order, below 47 K. Moreover, a quite peculiar temperature-hysteresis was observed in the canted antiferromagnetic phase. The temperature-hysteresis can be realized by the lattice-distortion due to the inverse effect of the DM interaction. This is the first observation of the inverse effect of the DM interaction in metallic magnets.

1. はじめに

近年、固体物理における中心的なトピックの一つとして、カイラリティという概念が注目されている。カイラリティとは、鏡映対称操作によってその性質を変え、「右手系」と「左手系」とで区別される量である。化学の分野では、分子の光学異性体(キラリティ)として古くからよく知られている概念である。磁性体においては、ベクトルカイラリティとスカラーカイラリティの二種類のカイラリティ(スピニカイラリティ)が定義されている。図1に示すように、ベクトルカイラリティ χ_{ij} は2つの спин S_i, S_j によって $\chi_{ij} = S_i \times S_j$ と定義され、スカラーカイラリティ χ_{ijk} は、3つの спин S_i, S_j, S_k によって、 $\chi_{ijk} = S_i \cdot (S_j \times S_k)$ と定義される。これらのスピニカイラリティは、1990年頃にフラストレート磁性体における秩序状態を記述するための自由度として固体物理に導入された。

最近では、このスピニカイラリティ(以下では、スピニカイラリティを単にカイラリティと書く)が他の物理量と結合して、新規な物理現象を引き起こすものとして注目されている。その例としては、カイラリティ起源異常ホール効果や、ヘリカル磁性体におけるマルチフェロイック現象などが挙げられる。前者は、伝導電子がスピニによって散乱を受ける事による、従来から知られる異常ホール効果

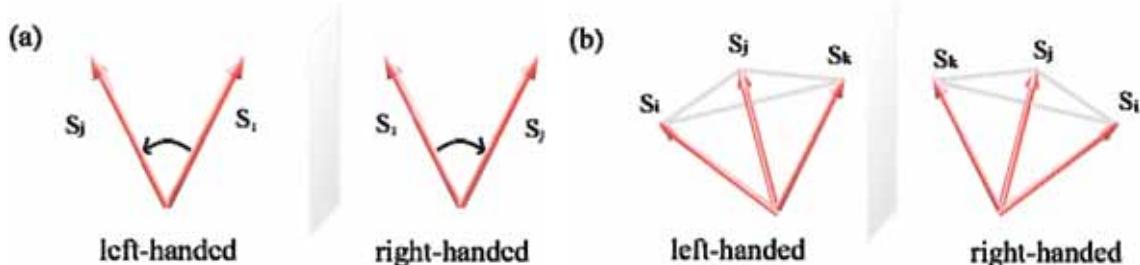


図1.(a) ベクトルカイラリティ, (b) スカラーカイラリティ, の概念図

に加えて、カイラリティによる散乱の寄与がホール効果に現れる、というものであり[1,2]、後者は、カイラル秩序の出現に伴って誘電分極が生じる、というものである[3-6]。中でも、マルチフェロイック物質ではカイラリティと誘電分極が結合することにより、電場による磁化の反転や、その逆の、磁場による電気分極の反転など、通常考える事の出来ない外場に対する応答を生み出すことが出来、応用面も睨んだ精力的な研究がなされている。これらの現象が生じる上で重要な役割を果たしているのがDzyaloshinsky-Moriya(DM)相互作用である。

DM相互作用は、 $E_{\text{DM}} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ の形で記述される反対称相互作用である。この相互作用は、ベクトルカイラリティ χ_{ij} を用いて $E_{\text{DM}} = -\mathbf{D}_{ij} \chi_{ij}$ と表すこともできるため、DMベクトル \mathbf{D}_{ij} に平行なベクトルカイラリティ χ_{ij} を誘起する相互作用と看做せる。ただし、DM相互作用はどのような磁性体においても存在出来るのはではなく、磁性原子(i,j)間の中点に反転対称性がない場合にのみ有限のDMベクトル \mathbf{D}_{ij} が生じる。前述のマルチフェロイック物質においては、これとは逆に、元々は反転対称性がある(もしくは弱く破れた)状態にある物質が、DM相互作用によるエネルギー $E_{\text{DM}} = -\mathbf{D}_{ij} \chi_{ij}$ を得るために、格子を歪ませてDMベクトルを発生(もしくは増強)させて、ベクトルカイラリティを誘起する現象(DM相互作用の逆効果)が観測されている。DM相互作用の逆効果によって格子が歪むと誘電分極が生じ、結果として強誘電が発生する、それと同時に、ベクトルカイラリティの強秩序であるヘリカル秩序が形成される、というのがマルチフェロイック現象である。

我々は最近、古典的な金属磁性体MnPにおいて、DM相互作用起源の新たなカイラル秩序を発見した。またそのカイラル秩序相では極めて特異な温度履歴現象が現れることを見出し、それがカイラリティによって誘起される格子歪み、即ちDM相互作用の逆効果に起因する可能性がある事を突き止めた。本稿では、その内容について紹介する。これまで、幾つかの磁性体においてDM相互作用の逆効果の観測はなされているものの、それらは全て絶縁体であり、我々の発見は金属におけるDM相互作用の逆効果の発現を初めて観測したものである可能性がある。

2. これまでに考えられてきたMnPの磁気秩序

本研究の対象物質であるMnPは、古く1960年頃からその磁性が詳しく調べられ、磁場中および零磁場中で多様な磁気秩序を示すことが知られる物質である[7]。ゼロ磁場では、 $T_C = 292\text{ K}$ で磁化容易軸であるc軸方向に秩序モーメントが向いた強磁性相に相転移し、さらに $T_N = 47\text{ K}$ でヘリカル構造へと逐次転移する[8,9]。ヘリカル相では、スピンがbc面内にあり、伝搬ベクトルがa軸に平行な($\delta = (\delta, 0, 0), \delta = 0.117$)ヘリカル構造をとることが知られている。また、最近、 $T^* = 282\text{ K}$ で新たな磁気転移が観測されており、 $T_N < T < T^*$ の中間温度域では、磁気秩序モーメントのb軸成分が存在すること

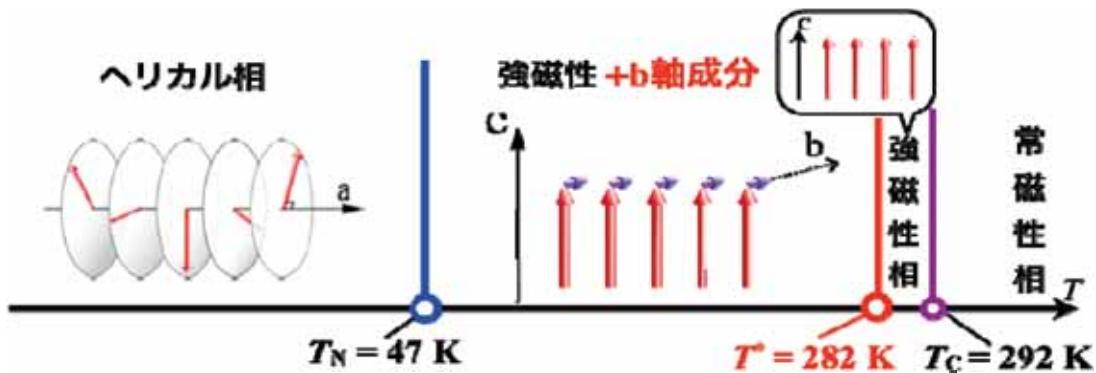


図2. これまでに知られてきたMnPの磁気構造の模式図

が指摘されている[10]. これらの磁気構造の模式図を図2に示す.

MnP の磁性を遍歴磁性として扱うべきか, 局在スピン系として扱うべきなのかについて過去に議論されてきた. 磁気モーメントの大きさ(1.3 m_B)等, 遍歴的な解釈が必要な物性も存在するが, 一方で, これまでの多くの実験に対する解析が, Mn 3d の局在モーメントを前提とした s-d モデルによってなされている. たとえば磁化の温度変化や中性子散乱実験から観測されたスピン波励起は, RKKY タイプの長距離相互作用を仮定したハイゼンベルグハミルトニアンでよく記述できている[11]. 従って, 本稿では, MnP の磁性について, 基本的に局在スピンモデルによって議論する.

これまで, MnPにおいてゼロ磁場中および磁場中で現れる多様な磁気秩序は全て, 強磁性的および反強磁性的な対称相互作用(スピンの内積の形で書かれる相互作用)の競合によって安定化すると考えられてきた. 例え低温のヘリカル構造は, 第7次近接までの対称相互作用の競合を考慮することで説明できると考えられている[12]. ところが, MnP の結晶構造を考えると, 最近接 Mn 間の中点では反転対称性ではなく, DM 相互作用が生じうる. また, 結晶の対称性から考えられる DM ベクトルは, c 軸に平行もしくは反平行な方向に交差に並んだ, 図3のような状態をとるはずである. しかし, MnP における DM 相互作用の影響はこれまで見出されてはこなかった.

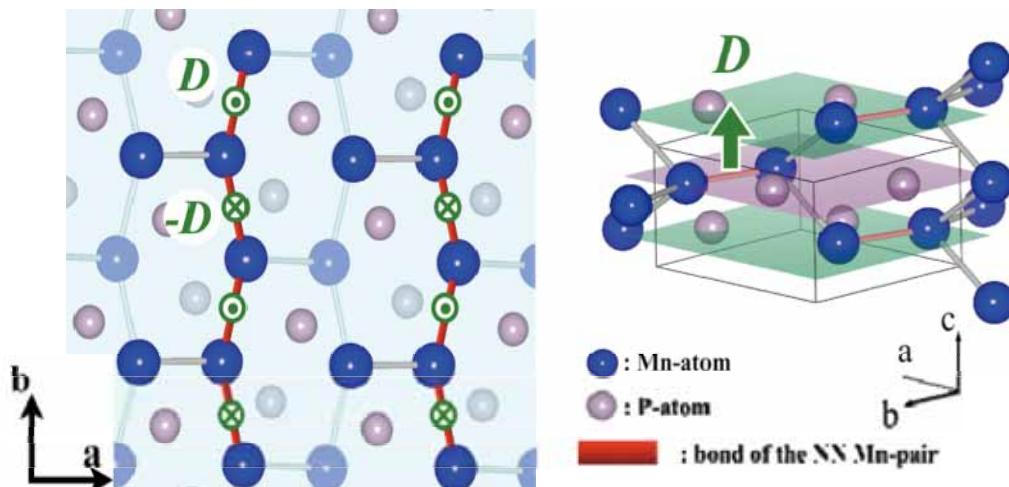


図3. MnP の結晶構造と, 再近接 Mn 間に作用する DM ベクトル.

一般に, 絶縁体に較べ, 金属では DM 相互作用の影響は現れにくい. しかし, 金属磁性体においても, MnSi の様に, DM 相互作用が重要な役割を果たし, 長周期ヘリカル構造やスカーミオン格子(スピンの向きがある点を中心に渦を巻き(スカーミオン), その渦が超格子を組んだ状態)などの興味深い現象が観測されている[13]. そこで我々は, 同じ金属磁性体である MnP においても DM 相互作用の効果による新奇な現象が発見できるのではないかと期待して, 極低磁場での詳細な磁化測定, および零磁場での中性子散乱実験を行なった.

3. 中間温度域における b 軸弱強磁性と特異な温度履歴現象

図4(a)は, b 軸方向の磁化の温度依存性である. 図には, 350 K で極低磁場 3 Oe を印可後, 降温過程(プロセス(A)), T_N より高温の 55 K まで冷却した後の昇温過程(プロセス(B)), T_N より低温の 5 K, および 35 K まで冷却した後の昇温過程(プロセス(C), (D)), の 4 つの異なるプロセスで測定した結果を示している. いずれのプロセスにおいても, T^* において, 磁気転移を示す磁化の急激な増加が観測さ

れている。しかし、 $T_N < T < T^*$ の中間温度域では、測定プロセスによって磁化の値が著しく異なっていることが分かる。プロセス(A)と(B)、もしくはプロセス(C)と(D)の磁化の振る舞いを比べると、それほど同様の振る舞いを示している。ところが、試料が T_N 以下のヘリカル温度領域を経由せずに測定した前者の(A),(B)のプロセスに比べると、試料を一旦 T_N 以下まで冷却した後に測定した後者の(C),(D)のプロセスの磁化は著しく大きな値を示している。つまり、 $T_N < T < T^*$ の温度域では、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否かによって全く異なる磁化の値を示す、という極めて特異な温度履歴が現れることが分かった[14]。

次に、 $T = 100$ K で測定した b 軸方向の磁化過程の様子を図 4(b)に示す。磁場範囲は極低磁場の-30 Oe $< H < 30$ Oe で測定している。また、図には、試料を 350 K から直接測定温度まで冷却してから測定したもの(プロセス(A')), 試料を一旦 T_N 以下の 5 K まで冷却し、さらに 100 K まで昇温してから測定したもの(プロセス(C'))の 2 つの結果を載せている。いずれのプロセスにおいても、微小な自発磁化を持つ強磁性的なヒステリシスループが観測されている。このことから、中間温度域における秩序モーメントの b 軸成分は弱強磁性であることが分かった。ただし、ここでも上で見られたのと同様の、試料を一旦 T_N 以下に冷却したか否か、による違いが観測されている。プロセス(A')に比べると、プロセス(C')で測定した場合の自発磁化は 5 倍程度も増強されている(とはいえ~ 10^{-3} m_B 程度)。すなわち、中間温度域の b 軸弱強磁性には、磁化の小さな状態(SM-state)と、試料を一旦 T_N 以下まで冷却した後に現れる磁化の大きな状態(LM-state)、の二つの状態が現れているわけである。

では、SM-state と LM-state のどちらが真の平衡状態であろうか。それを確認するため、上記の (A') と (C') のそれぞれのプロセスにおいて、 $H = 30$ Oe の磁場を印加した状態で保持し、磁化の時間変化を調べた。その結果は、図 4(c)に示すように、どちらの状態においても磁化の緩和は観測されず、どちらが真の平衡状態なのかを判別できなかった。これは、SM-state と LM-state とが非常に高いエネル

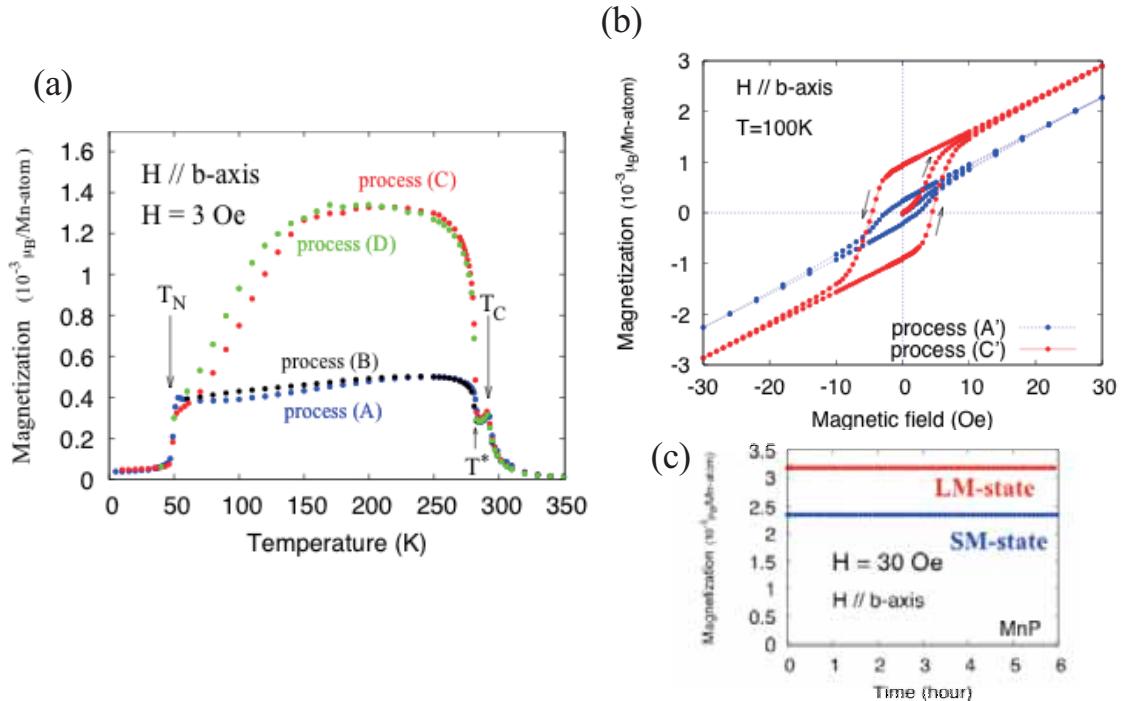


図 4 (a) 様々な測定プロセスで測定した b 軸方向の磁化の温度依存性。 (b) 試料を一旦 T_N 以下まで冷却する前(プロセス A')と後(プロセス C') に 100 K で測定した b 軸方向の磁化過程。 (c) LM-state と SM-state で測定した b 軸方向の磁化の時間変化。

ギー障壁で隔てられている事を示している。

4. 中性子核反射強度に見られる温度履歴

さらに我々は、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否か、による温度履歴が、中性子散乱実験における核反射にも現れることを見出した。図 5 に、単結晶試料を用いて観測した (1,1,0) 核反射強度の温度依存性を示す。測定は降温過程と昇温過程の両方で行なっており、図中の矢印は温度変化の方向を示している。中間温度領域における(1,1,0)核反射強度は、降温過程で測定した時に比べると、一旦 T_N 以下まで冷却した後の方が明らかに大きな強度を示していることが分かる。一方、我々は粉末試料においても同様の実験を行なったが、粉末試料では、このような温度履歴は観測されなかった。

以上の結果をどのように解釈するかについては現在も頭を悩ませているが、今のところ、以下の様な解釈が妥当であると考えている。

中性子散乱実験において単結晶試料を用いたときのみ現れる効果に、二次消衰効果が挙げられる。純良な単結晶試料を用いて核ブラッグ散乱などの散乱断面積の大きい散乱を観測しようとしたとき、その強い散乱能のために試料内で入射中性子が減衰し、観測される積分散乱強度が試料体積に比例しなくなり、結果として弱い強度を観測してしまう。これを二次消衰効果と呼ぶ。これが、例えば、モザイク幅の広い“悪い”試料を用いたときであれば、二次消衰効果は軽減され、散乱強度は試料体積に比例し、結果として強い散乱強度が得られる。本測定に用いた試料においても、室温での核反射強度の相対比較からこの二次消衰効果が生じている事が分かる。その事実を踏まえると、実験結果を以下のように解釈できる。まず、単結晶試料の純良性から、降温過程のときには二次消衰効果によって、弱い散乱強度が観測される。一方、試料を一旦ヘリカル温度領域まで冷却した後には強い散乱強度が観測されているが、これは、低温のヘリカル相で何らかの格子歪みが生じ、その結果試料の結晶性が悪くなり、二次消衰効果が軽減されているため、と考えることができる。温度をヘリカル温度以上に上げてもこの歪みは緩和されないため、強い散乱強度がそのまま観測され、結果としてヒステリシスが観測される。ただし、この格子歪みは非常に微小なものであると考えられ、粉末中性子回折実験では、降温過程と昇温過程の間で各ピークの位置や強度に全く差が見られず、具体的な格子歪みの情報は得られていない。より精度の高い実験、例えば、四軸回折計を使った単結晶中性子回折実験や放射光 X 線回折実験を行う必要がある。

5. 低温相における交替傾斜ヘリカル構造

中性子散乱実験は、中性子が電子スピンによっても散乱されることから、物質の磁気構造を知る上で非常に強力なプローブとなる。例えば、 T_N 以下で伝搬ベクトル $\delta = (\delta, 0, 0)$ のヘリカル構造をとる MnP では、逆格子空間上で逆格子点から $\pm \delta$ だけ離れた位置(例えば、 $(2 \pm \delta, 0, 0)$) に磁気反射が観測される。

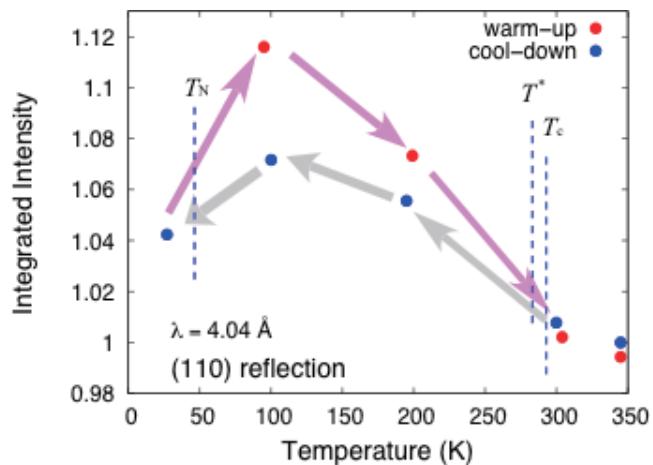


図 5. 単結晶試料を用いた中性子散乱実験における(1,1,0)核反射の温度変化。図中の矢印は、温度変化の方向を表している。

通常このような磁気反射は、禁制反射の脇には現れない。しかし、我々は、MnP の結晶構造からは禁制反射となる(0,1,0)の脇に、 T_N 以下で($\delta,1,0$)磁気反射が現れることを発見した。この($\delta,1,0$)磁気反射は、MnP の低温の構造が、従来考えられてきた(($\delta,0,0$)で表される)ヘリカル構造に、($\delta,1,0$)の変調を加えた構造であることを示している。いくつかの考察により、その磁気構造は、図 6(a)のようなものであると結論付けられた。これは、ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に q もしくは $-q$ だけ交互に傾いた構造になっている。磁気散乱強度から見積もられるその傾き角 q は、 $q \approx 6^\circ$ である。

6. 考察 -MnP における新奇カイラル秩序と DM 相互作用の逆効果

以下に述べる様に、中間温度域の b 軸弱強磁性状態と、低温相の交替傾斜ヘリカル構造とは共に、MnP の最近接 Mn 間に働く DM 相互作用によって生じた新奇カイラル秩序であると考えられる。

まず、磁気構造がはっきりした低温相について議論する。2.で述べた様に、MnP の最近接 Mn スピン S_i, S_j 間には c 軸に平行な DM ベクトル $D_{ij} = (0,0,D_{ij}^c)$ が作用し、 $E_{DM} = D_{ij}^c (S_i^a S_j^b - S_i^b S_j^a) = D_{ij}^c \chi_{ij}^c$ の形の DM 相互作用エネルギーが働く。それゆえ、bc 面内にあるスピン成分の b 軸成分を a 軸方向に傾けた方が安定となるため、ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に傾く。従って、図 3 のように DM ベクトルが c 軸に平行もしくは反平行に並んでいる MnP では、ちょうど図 6(a)のような磁気構造が安定化することが分かる。また、この磁気構造は、DM 相互作用エネルギーのベクトルカイラリティによる表式 $E_{DM} = D_{ij}^c \chi_{ij}^c$ を考えると、反強的に並んだベクトルカイラリティ χ_{ij}^c を誘起した、変調カイラル秩序であると見ることができる。

上記のように、MnP における DM 相互作用の影響が初めて見出されたわけであるが、中間温度域で b 軸方向に見られた弱強磁性も、この DM 相互作用によって生じたものである、と我々は考えている。ここでは詳細は割愛するが、我々の磁化測定の結果、a 軸方向の磁化は、c 軸や b 軸方向とは異なり、 T_c で鋭いカスプ異常を示しており、反強磁性的な a 軸成分の存在を示唆している。そこで、Mn スピンの c 軸成分は従来通り強磁性的になっているが、a 軸成分が最近接 Mn 間で反強磁的に並んだ状態を T_c 以下で仮定すると、a 軸方向の反強磁性的な秩序モーメントが DM 相互作用によって b 軸方向

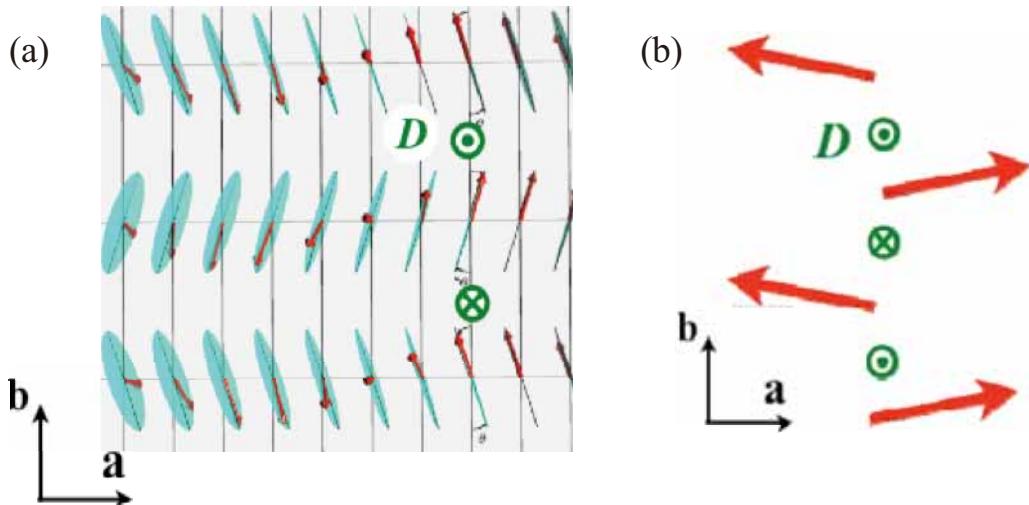


図 6. MnP において、(a) ($d,1,0$) 磁気反射の存在から考えられる T_N 以下の磁気構造。ヘリカル面が bc 面から a 軸方向に交互に傾いている。(b) $T_N < T < T^*$ で予想される磁気秩序モーメントの ab 面内成分の構造。これらは、図中に示すような DM ベクトルによってスピンが傾けられることによって安定化する。

に傾けられ、 b 軸方向に弱強磁性が自然に生じる(図 6 (b)). これは、いわゆる傾角反強磁性(寄生強磁性とも言う)状態である. この傾角反強磁性も、やはり図 3 に示すような DM 相互作用によってベクトルカイラリティが誘起された、反強カイラル秩序とみることができる. 一般的に、DM 相互作用によってスピンの傾き角 q は $\tan^{-1}(D/J)$, つまり対称・非対称相互作用の比で決まる. 低温相でのヘリカル面の傾き角は約 6 度であるが、この値から $D/J \approx 0.1$ と求まり、これは DM 相互作用と対称相互作用の比として妥当な値である.

3. 4. 5. で紹介した実験結果の中で、最も特筆すべきは中間温度域の傾角反強磁性相に見られる、試料を一旦低温のヘリカル相まで冷却したか否かで現れる温度履歴現象である. 中性子散乱実験における核反射強度の温度履歴から、低温相で格子歪みが生じていることについては既に述べた. その事を踏まえた上で、中間温度域の傾角反強磁性や低温の交替傾斜ヘリカル構造が、DM 相互作用によってベクトルカイラリティの c 軸成分 χ_{ij}^c が誘起されたカイラル秩序である事に注目すると、MnP の温度履歴現象は、以下のように解釈する事が出来る.

試料を高温から冷却したとき、中間温度域では、MnP の持つ DM 相互作用の c 軸成分 D_{ij}^c によって、 $0.01 m_B$ 程度の a 軸に平行な反強磁性秩序モーメントが傾けられ、僅かに χ_{ij}^c が誘起された反強カイラル秩序状態となる. さらに T_N 以下まで冷却したとき、やはり DM 相互作用によってヘリカル面が傾けられた磁気構造が発現する. このとき、DM 相互作用によって傾けられるスピン(の b 軸)成分は約 $1.3 m_B$ であり、誘起されるベクトルカイラリティの c 成分 χ_{ij}^c は、中間温度域のそれに比べると桁違いに大きい. それゆえ、DM 相互作用エネルギーの利得分も非常に大きくなる. この利得分がもし格子を歪ませる弾性エネルギーの損失分よりも大きければ、DM ベクトルを増強するように格子が歪む. つまり、試料を T_N 以下に冷却したときに現れる格子歪みは、DM 相互作用の逆効果によって起こったと考えることができるわけである. 再度、中間温度域まで昇温したとき、中性子散乱実験からは格子歪みが残っていることが示唆されているので、このときも DM ベクトルが増強された状態にあると考えられる. この昇温過程では、DM ベクトルが増強されているため、誘起される χ_{ij}^c は降温過程に較べ大きく、結果として大きな反強カイラル秩序モーメント、即ち大きな磁化状態(LM-state)が実現する. さらに試料を常磁性温度域まで昇温すると、格子歪みは緩和して元の状態へと戻る.

以上のように、低温で DM 相互作用の逆効果によって格子歪みが生じ、その格子歪みが高温まで残留すると考える事で、磁化測定および中性子散乱実験で観測された温度履歴現象を矛盾無く説明する事が出来る.

7. おわりに

本稿では、古くからよく知られていた金属磁性体 MnP において筆者らが新たに発見した、(i) $T_N < T < T^*$ の中間温度域の反強カイラル秩序、(ii) T_N 以下の変調カイラル秩序という、DM 相互作用によって誘起された 2 つのカイラル秩序の存在、さらに、(iii) 中間温度の反強カイラル秩序相に見られる、試料を一旦 T_N 以下まで冷却したか否かで磁化や核反射強度が全く異なるという、極めて特異な温度履歴現象について紹介した. この温度履歴現象は、試料を低温の変調カイラル秩序相に冷却したときに、DM 相互作用の逆効果によって格子が歪み、その格子歪みが高温まで残留することによって生じていると解釈し得る. これまでにも DM 相互作用の逆効果は様々なマルチフェロイック物質で観測されているが、それらは全て絶縁体であり、本稿で紹介した温度履歴現象は、DM 相互作用の逆効果が金属において観測された初めての例である可能性がある. 今後の課題としては、格子の変化を直接観測することである.

8. 謝辞

以上の研究は、著者が京都大学工学研究科材料工学専攻に博士後期課程在籍時の成果である。指導教官であった、中村裕之教授、田畠吉計准教授、和氣剛助教に感謝致します。この成果は、極低磁場領域における極めて微小な磁化を精密に測定することによって初めて見出す事が出来たものであり、LTMセンターに設置されている高感度 SQUID 磁化測定装置 MPMS なくしては成し得ませんでした。特に、通称 1T 機と呼ばれる機種では、磁場クエンチを行なっただけでも安定して残留磁場 ~ 0.2 Oe 程度を実現できており、極低磁場実験には最適でした。日頃の寒剤供給にご尽力頂いている LTM センターの方々、MPMS の装置管理をして下さっている LTM センターの大塚晃弘助教と金相学研究室の道岡千城助教と太田寛人氏にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。また本研究は、文部科学省・科学研究補助金特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」とグローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の補助を受けています。

参考文献

- [1] Y. Taguchi *et al.*, Science, **291** (2001) 2573.
- [2] T. Taniguchi *et al.*, Phys Rev. Lett., **93** (2004) 246605.
- [3] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 147204.
- [4] N. Abe *et al.*, Phys Rev. Lett., **99** (2007) 227206.
- [5] K. Kimura *et al.*, Nature, **426** (2003) 55.
- [6] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 207204.
- [7] E. Huber *et al.*, Phys. Rev., **135** (1964) 1033.
- [8] J. B. Felcher, J. Appl. Phys. **37** (1966) 1056.
- [9] G. P. Forsyth *et al.*, Proc. Phys. Soc., **88** (1966) 333.
- [10] C. C. Becerra, J. Phs.: Cond. Matt. **12** (2000) 5889.
- [11] 例えば、A. Takase *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. **47** (1979) 491.
- [12] L. Dobrzynski *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **82** (1989) 67.
- [13] S. Mühlbauer *et al.*, Science **323** (2009) 915.
- [14] T. Yamazaki *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **201** (2010) 032079.

著者略歴



山崎 照夫 (Teruo Yamazaki)
東京大学物性研究所 特任研究員

2004 年 3 月 大阪大学理学部卒業
2006 年 4 月 ローム株式会社研究開発本部
2006 年 10 月 同社ディスクリート・モジュル製造部
2010 年 9 月 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了 工学博士
2010 年 10 月 現職