

# Tender X 線 RIXS によるルテニウム酸化物反強磁性体のマグノン分散の観測

鈴木博人

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

Hlynur Gretarsson

Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany

Hasan Yavaş

Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany

現所属：SLAC National Accelerator Laboratory 2575 Sand Hill Rd, Menlo Park, CA 94025, USA

Bernhard Keimer

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

## 要旨

近年の装置分解能の飛躍的な向上に伴い、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を利用した量子物質における素励起の研究が重要性を増している。 $3d$  遷移金属の  $L$  吸収端に対応する軟 X 線領域や  $5d$  遷移金属の  $L$  端に対応する硬 X 線領域ではエネルギー分解能の向上が実現し、銅酸化物高温超伝導体やイリジウム酸化物における磁気励起分散が観測されている。一方で、その間の Tender x-ray 領域 ( $2\text{ keV}$ – $5\text{ keV}$ ) においては RIXS 装置が存在せず、 $4d$  遷移金属化合物の  $L$  端における RIXS を用いた物性研究が不可能であった。本稿では、著者らが開発した Tender x-ray 領域における新規 RIXS 装置を紹介する。特に Ru  $L_3$  端 ( $\sim 2.84\text{ keV}$ ) において装置分解能  $140\text{ meV}$  を達成し、反強磁性体  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  におけるマグノン分散の観測に成功した。理論計算との比較から、Ru 化合物における多様な機能性の起源であるフント結合、交換相互作用、スピン軌道相互作用等の拮抗した物理パラメーターを精密に決定した。

## 1. 共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS)

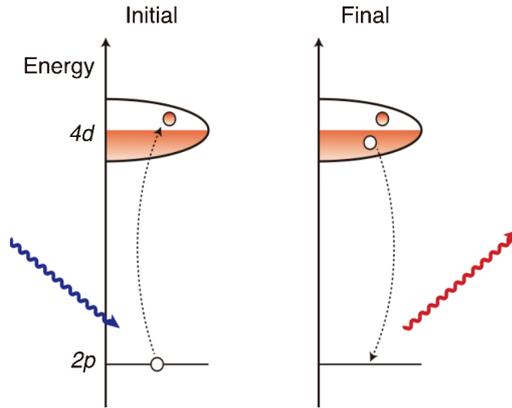
固体物理学においては、原子核が構成する格子の上に配置された電荷・軌道・スピンの自由度を持つ電子系が多様な相を実現する。相の理解には格子系と電子が形成する多様な基底状態と、その上での素励起を理解することが重要である。素励起は構成要素の集団的な運動によって構成されるものでありながら、素粒子物理学における“素粒子”と同等の数学的性質を持ち、系の低エネルギーにおける物性は創発された“素粒子”たちの集団の振る舞いとして理解することができる。従って量子物質の物性の理解のためには、素励起の分散関係 (エネルギーと結晶運動量の関係) と、その間の相互作用を理解することが肝要である。

小さな固体試料を舞台とする素励起の分散関係をどのように実験的に測定できるであろうか。自然界ではエネルギーと運動量の保存則が成り立つ。光子や中性子などを固体試料に照射して、いろいろな立体角方向で、粒子が飛んでくるか、さらにその粒子のエネルギーは元々のエネルギーと同じかどうかを調べる。エネルギー・運動量保存則から、散乱粒子のエネルギーと運動量の入射時からの変化はどこかへ受け渡されているはずなので、それは対象の固

体のはずである。粒子の散乱強度を運動量とエネルギーの変化の関数としてプロットしてみると、そこから逆に固体内でどのような素励起が生成されているのかを知ることができる。

この散乱実験を、我々は放射光から生み出される高強度の光子を使って行うことができる。ここで、放射光のエネルギースペクトルは数 eV から数十 keV まで 4 桁にもわたり、どのエネルギーを入射光として使うかの自由度がある。入射エネルギーを特に、試料中の化学元素の (X 線) 吸収端に合わせた場合の実験手法が本稿で紹介する共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) である<sup>1-3)</sup>。以下著者の専門である強相関遷移金属化合物群を例に、近年の進展を紹介する。

Fig. 1 に  $L$  端 RIXS 過程の概念図を示す。 $L$  端とは吸収の初状態が  $2p$  軌道の場合である。まず入射 X 線によって内殻  $2p$  準位の電子が価電子帯の非占有側 (本研究では Ru  $4d$  準位) に励起される。次に内殻準位に生じた空孔が占有側の電子によって埋められ、その際 X 線を発する。結果として、入射光と出射光の差によって与えられる移行エネルギー・運動量を持つ素励起が価電子帯に形成される。出射光のエネルギーが入射光のエネルギーよりも小さくなるので、光の“色”が波長の長い方向に変わって出て



**Fig. 1** (Color online) Schematic of the resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) process. X-ray photons tuned to a chemical absorption edge ( $2p$ - $4d$  transition for the Ru  $L_3$  edge) excite core electrons to the valence state. The excited system then undergoes radiative decay, thereby filling the core holes and emitting x-ray photons. As a result, the energy and momentum difference between the incoming and outgoing photons is transferred to the valence state, which creates elementary excitations.

くるとイメージすればよい。運動量移行を変化させるには試料と入射・出射光の配置を変化させればよい。光は系の電荷と相互作用するため自然に電荷の励起を捉え得るが、中間状態  $2p$  正孔における強いスピン軌道相互作用の結果、磁気励起をも捉え得るのが最大の特長である。磁気励起の測定は歴史的に中性子散乱が用いられてきたが、中性子と電子・原子核の磁気結合定数は非常に小さいため、多量の測定試料（数グラム）を必要とする難点がある。一方 RIXS は量子電磁力学における共鳴散乱過程であるため散乱断面積が格段に大きく、薄膜試料のような少量の試料に対しても十分なシグナルが得られる長所がある。さらに、元素ごとに共鳴エネルギーが異なり元素選択的に測定可能であること、X 線からの大きな移行運動量のため逆格子空間の比較的広い部分を測定できることなどから、既存の手法（中性子非弾性散乱や可視光ラマン散乱）を相補う特長を持っている。今までに RIXS で観測されている固体中における素励起としては数 10 meV 程度のフォノン（格子振動）、数 10–100 meV のマグノン（磁気励起）、1–4 eV 程度の結晶場 ( $dd$ ) 励起、および数 eV の電荷移動励起等がある。2000 年以前にはエネルギー分解能が 1 eV 以上であったため低エネルギーの集団励起の観測には不十分であったが、近年の放射光輝度の増加により、著しいエネルギー分解能向上が可能になった。

RIXS 装置は大きく分けて、グレーティングを用いる軟 X 線領域 (< 2 keV) と結晶光学を利用する硬 X 線領域 (> 5 keV) において独立に発展してきた。前者の軟 X 線領域においては、2009 年銅酸化物超伝導体母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  におけるマグノン分散の観測<sup>4)</sup>以降 (SLS SAXES<sup>5)</sup>)、研究分野が世界的に急成長している。さらに、

2015 年以降の新規大型分光器群の建設ラッシュに伴い著しい分解能向上が実現された (ESRF ID32 ERIXS<sup>6)</sup>, DLS I21<sup>7)</sup>, NSLS-II SIX<sup>8)</sup>, TPS AGM-AGS<sup>9)</sup> など)。本稿執筆 2020 年 6 月現在 Cu  $L_3$  端 35 meV 以下の装置分解能が実現されており、銅酸化物における電荷密度波とフォノンの相互作用<sup>10)</sup>、詳細なマグノン分散<sup>11)</sup>、プラズモン励起<sup>12)</sup>、超伝導ギャップ励起<sup>13)</sup> など、高温超伝導の本質に迫る結果が日々報告されている。一方、硬 X 線領域の RIXS 装置は主に  $3d$  遷移金属の  $K$  端 RIXS の進展とともに発展してきたが、近年  $5d$  遷移金属  $L$  端に適用され成功を取めている。とりわけイリジウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における擬スピン  $1/2$  が構成する磁気励起分散の Ir  $L$  端 RIXS による観測<sup>14)</sup> は、スピン軌道相互作用が重要な役割を果たす強相関電子系の物理<sup>15)</sup> の発展に大きな貢献をもたらした。

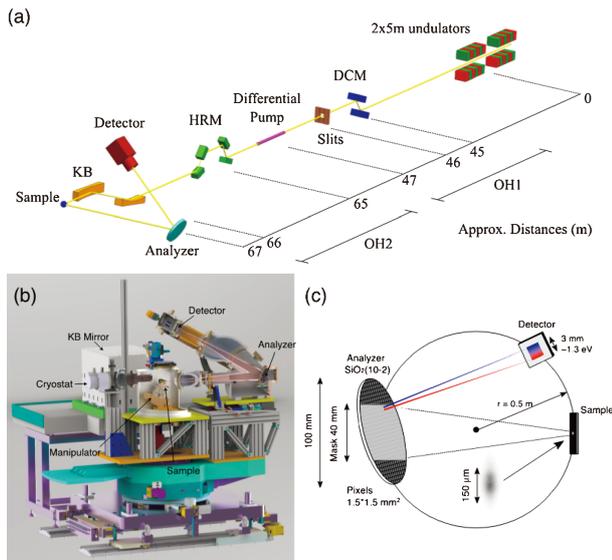
## 2. Tender-X-ray 領域 IRIXS 装置

このように強相関量子物質研究における  $L$  端 RIXS の重要性が増す中、存在する装置が軟 X 線領域および硬 X 線領域に限られていたため、適用範囲は主に  $3d$  及び  $5d$  遷移金属化合物に限られていた。この間の  $4d$  遷移金属化合物には Ru, Rh 酸化物等の高機能触媒材料<sup>16)</sup> のみならず、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の非従来型超伝導<sup>17)</sup> やハニカム物質  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  における Kitaev スピン液体<sup>18)</sup> (トポロジカル量子コンピューティング実現の候補) など、凝縮系物理学における重要な問題が多く存在する。しかし、 $4d$  遷移金属の  $L$  吸収端 (Ru  $L_3$ : 2.84 keV, Rh  $L_3$ : 3.00 keV) が Tender X 線領域 (2–5 keV) に存在し、RIXS を用いた物性研究が不可能であった。

この状況を打開するため著者らはドイツ電子シンクロトロン DESY における 6 GeV 蓄積リング PETRA III, Dynamics Beamline P01<sup>19)</sup> において、Tender X 線領域をカバーする新規 RIXS 装置 “Intermediate-energy Resonant Inelastic X-ray Scattering” (IRIXS) の建設を行った<sup>20)</sup>。

**Fig. 2(a)** に IRIXS 装置に関連するコンポーネントを示したビームライン P01 の光学系を示す。大まかな流れは以下の通りである。1) 2 本のアンジュレーターで Tender X 線を生成する 2) 2 結晶分光器 (DCM) と高分解能分光器 (HRM) でバンド幅を絞った ( $\sim 60$  meV) 入射光を得る 3) Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーでサンプルに集光する 4) 散乱光のエネルギーをアナライザーで分光し、CCD デテクターで観測する。以下個別に詳細を述べる。

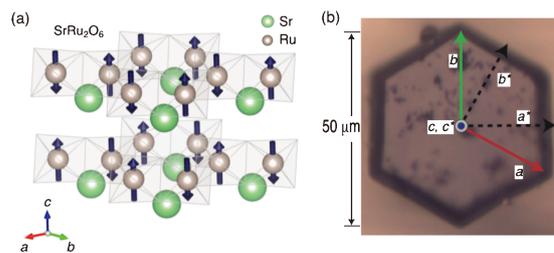
Dynamics Beamline P01 はもともと核共鳴散乱と非弾性 X 線散乱に特化した硬 X 線ビームラインとして構成され、最小光子エネルギーは 6 keV であったが、2017 年の本プロジェクトの開始に合わせ 2 本の新規アンジュレーターを導入し、光エネルギーの下限を Tender X 線領域を含む 2.5 keV まで拡大した。これらのエネルギー領域では、大気および光学窓による X 線の吸収が大きくなるた



**Fig. 2** (Color online) (a) Optical layout of the IRIXS instrument at the P01 Beamline. The positions of the beamline components with respect to the center of the undulators are indicated. (b) Drawing of a section of the IRIXS instrument, including the KB mirror, sample chamber and spectrometer. (c) Schematic of the spectrometer specifying the position of the sample, analyzer, and detector.

め、IRIXS 装置の光学系はすべて真空中に置かれている。Si (111) Pseudo Channel Cut で構成される 2 結晶分光器 (DCM) は、IRIXS 装置と高分解能モノクロメーター (HRM) の差動排気の上流にある。DCM によってアンジュレーター光の単色化を行い、Ru  $L_3$  端 2.84 keV で約 600 meV のバンド幅がまず得られる。DCM の後に配置されたスリットシステムによって水平、鉛直方向のビーム系を定義する。低エネルギー励起 (<100 meV) の観測のためにはさらに絞られたバンド幅が必要であるため、これを新規に開発された HRM で更なる単色化を行う。HRM の構成はプロジェクト開始以降段階的に改良・向上させてきたが、本稿投稿時の HRM は 4 つの非対称切断面 Si (111) で構成されており、系のバンド幅は 600 meV から 60 meV まで向上する。一方でビームの divergence は  $20 \mu\text{rad}$  から  $150 \mu\text{rad}$  に増加する。Si 結晶あたりの反射率は 2.84 keV でおおよそ 65% であり、HRM の後のビーム強度は HRM 前の 13% に低下してしまうため、最終的なビームの強度と測定に必要な分解能をバランスすることが重要である。単色化されたビームは KB ミラーによって集光され、サンプル位置へと導かれる。サンプル位置でのビーム径は HRM のスキームにも大きく依存するが、現状の 4-bounce HRM の場合  $40 \mu\text{m}$  (水平) \*  $150 \mu\text{m}$  (鉛直) 程度である。

試料に集光された X 線は系の電荷によって散乱され、エネルギーが変化する。このスペクトルを測定する IRIXS 装置の CAD 図を Fig. 2 (b) に示す。X 線は図奥側



**Fig. 3** (Color online) (a) Crystal structure and G-type antiferromagnetic order of  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$ . The  $\text{RuO}_6$  clusters are shown as grey octahedra. The local magnetic moments of Ru ions point along the  $c$ -axis. (b) Photograph of a  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  single crystal. It has a clear hexagonal shape with a diameter of  $\sim 50 \mu\text{m}$ .

(KB Mirror 側) からサンプルに到達し、Analyzer 側に散乱される (水平散乱)。スペクトロメーター部分が HUBER ステージに乗っており、散乱角  $2\theta = 80^\circ \sim 100^\circ$  の範囲で動く。試料は真空中の 5 次元マニピュレーター ( $\theta = [0^\circ, 90^\circ]$ ,  $\chi = [5^\circ, 35^\circ]$ ,  $x, y, z = \pm 6 \text{ mm}$ ) の上にマウントされる。試料は銅製ブレードを介して熱的に He クライオスタットと接触しており、 $T = 20 \text{ K}$  まで冷却できる。試料チャンバーとアナライザーの間、およびアナライザーと CCD の間はベローズによって接続されており、運動量移行と測定するエネルギーレンジを真空を保ったまま変更できる。サンプルの交換は、試料チャンバーの上部にある窓から行う。図には示されていないが、試料チャンバー内にはフォトダイオードが設置されており、散乱角度  $0^\circ \sim 100^\circ$  の範囲で動く。これを用いて測定前に試料の Bragg ピークのアライメントを行うことにより試料の角度オフセットを見積もることができる。また散乱角  $2\theta = 135^\circ$  の位置にエネルギー分解蛍光ディテクターが配置されており、試料に入射光が当たっていることを元素別の蛍光をモニターすることで確認することができる。

**Fig. 3 (c)** にスペクトロメーター部分の概念図を示す。発光点から同心円上に進行する出射光を一定の立体角範囲で積分し、異なるエネルギーを異なる CCD ピクセル上に集光させることで RIXS スペクトルを得る。試料・アナライザー・CCD が半径 0.5 m の Rowland Circle 上に置かれている<sup>21)</sup>。アナライザーは  $\text{SiO}_2(10\bar{2})$  ウエハーが  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}$  の格子形状に切断され、それらが  $0.2 \text{ mm}$  の間隔で並んでいる Diced Spherical Analyzer である<sup>22)</sup>。この格子から成る表面が曲率半径 1 m (Rowland Circle の 2 倍) の球面を成すよう湾曲されており、球面波をエネルギーに応じて別の点に集光させる。結晶光学を利用する本スキーム自体は硬 X 線 RIXS でスタンダードなものであり、我々のアプローチは硬 X 線技術の Tender 領域への拡張と言えるが、光学結晶として通常の Si 結晶ではなく  $\text{SiO}_2$  (Quartz) を用いている点で新規性が高い<sup>23)</sup>。試料とアナライザーの間には長方形のマスク (図示せず) が配置され、

アナライザーの垂直方向の露光範囲をおよそ40 mmに制限している。このマスク形状を変化させることで運動量分解能をコントロールしたり、アナライザーの湾曲具合のエラーからくる分解能低下を抑えたりすることができる。格子状のSiO<sub>2</sub>結晶表面は有限の面積を持つため、サンプルから散乱したX線は1つのSiO<sub>2</sub>格子内に異なる角度で入射する。この結果、一定のアナライザー・CCD配置で $\Delta E = 1.3$  eVの有限のエネルギー幅を分光器をスキャンせずに測定することになる。エネルギー分解された発光はピクセルサイズが13.5\*13.5  $\mu\text{m}$ のAndor iKon L CCDカメラ(2048\*2048 pixels)によって計測される。ビームはCCDの鉛直方向にピクセルあたり5.8 meVで分散し、検出器の3 mmをカバーする。実際に数eV範囲でのRIXSスペクトルを得るためには、アナライザーの角度とCCDのRowland Circle上の位置を変化させ、異なるエネルギーを測定する。

### 3. 反強磁性体 SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> におけるマグノン分散の観測

2年ほどの装置開発・分解能向上の努力の結果、第一段階として装置分解能140 meVを達成し(この時点では2-bounceのHRMであった)、集団励起の観測の準備が整った。装置性能の明瞭なデモンストレーションにはマグノン分散の観測が試金石となる。我々は蜂の巣格子ルテニウム酸化物反強磁性体SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>24)</sup>を対象物質として選び、マグノン分散の観測を試みた<sup>25)</sup>。SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は極めて高いNéel温度 $T_N = 565$  Kを持つ。高い転移温度は大きな磁気交換相互作用および大きなマグノンのバンド幅(ナイーブには予想させるので、測定上都合が良いと期待して本系を選んだ。物性物理的な興味としては、この高い転移温度の微視的なメカニズムについて異なる理論的描像が提示されており、そのミクロな理解にはスピンハミルトニアンを決定する必要がある。層状物質における擬2次元スピン系での高い温度での磁気秩序は、2次元以下で連続対称性の自発的な破れが生じないことを示すMermin-Wagnerの定理と一見矛盾しているように見える。RIXSによるマグノン励起スペクトルの測定からスピンハミルトニアンを決定し、スピン軌道相互作用が本系の統一的な理解に極めて重要であることを示した流れを以下で概説する。

**Fig. 3(a)**にSrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造と磁気秩序を示す。SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は空間群P $\bar{3}1m$ に属し、格子定数 $a = 5.200(2)$  Åおよび $c = 5.225(2)$  Åを持つ。Ruイオンは酸素イオンによって八面体的に配位され、2次元面内で蜂の巣格子を形成する。SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は絶縁体であり、 $T_N$ 以下でGタイプの反強磁性秩序を示す。この際局在スピンはc軸方向を向く。O<sub>h</sub>結晶場下でRu原子は形式価数5+を取り、 $4d t_{2g}^3$ 原子配置を持つ。高スピン状態での $S = 3/2$ の局所モーメントが予想されるが、中性子磁気回折の結果はRu原子あ

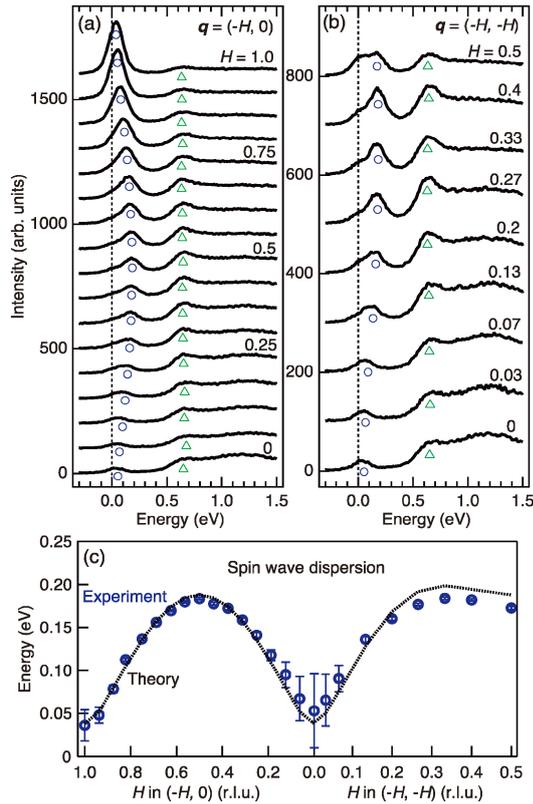
たり1.4  $\mu_B$ のモーメントしか持たないことを示唆しており、この不一致の原因も不明であった。

SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の高い転移温度とモーメントの減少を説明するために提案された理論をテストするためには、基底状態と励起スペクトルを実験的に測定し、理論の予言との整合性を見るのが常套手段だが、本系においては困難が伴う。**Fig. 3(b)**に測定に用いた単結晶の写真を示す。本結晶は水熱法によって合成されており、巨大な単結晶を得ることが困難である。典型的な単結晶は(非常に美しい六角形をとるのだが)直径が約50  $\mu\text{m}$ にしかならず、これは肉眼では確認できないレベルの小ささである。したがって、既存の多くの分光手法、特に中性子非弾性散乱は強度の観点から本系に適用不可能である。従って磁気励起分散を観測するにはRIXS測定が必要である。この状況は他の多くのルテニウム化合物や薄膜試料でも共通しており、IRIXS装置の開発の動機の一つともなっていた。以下に示すSrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のRIXS測定の成功によって、幅広い磁性体に対する磁気励起スペクトルの測定可能性が示され、量子磁性体の分光研究が大きく広がったと言える。

RIXS測定はRu  $L_3$ 吸収端のleading edge(2837.5 eV)、 $\pi$ 偏光、散乱角 $2\theta$ は90°に固定して行った。この散乱配置では入射光と出射光の偏光ベクトル同士が必ず直行するため、Thomson Scatteringからくる弾性散乱(偏光ベクトル同士の内積に比例する)を大幅に抑制し、低エネルギーの磁気励起(偏光ベクトル同士の外積に比例する)の選択的な測定を可能にする。Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>蜂の巣格子層は化学的に不活性なSr層で挟まれているため[**Fig. 3(a)**]、面間磁気相互作用は弱いと仮定できるため(解析の結果実際それが正しいとわかる)、移行運動量は試料角度 $\theta_i$ を回転させてスキャンした面内成分 $q$ で表す(面外成分は無視する)。

**Fig. 4(a), (b)**に $q = (-H, 0)$ および $(-H, -H)$ 方向に沿ったSrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のRIXSスペクトルを示す。軟X線RIXSとは異なり、Ru  $L_3$ 端の大きな光子運動量のため、第一ブリルアンゾーン全体の分散関係をマッピングすることができる。低エネルギーの正弦波的に分散したピーク[**Fig. 4(a), (b)**の丸印]がマグノン励起である。 $q = (-H, 0)$ 方向ではピークは反強磁性秩序ベクトル $q = (-1, 0)$ から発生し、 $(-0.5, 0)$ で最大エネルギーを取り、 $(0, 0)$ で強度が最も弱くなる。これは反強磁性体におけるスピンド動的構造因子の振る舞いと一致している。 $q = (-H, -H)$ 方向では $(-0.33, -0.33)$ でエネルギー最大値を取り、 $(-0.5, -0.5)$ でエネルギーが少し低下する。さらに、 $E \sim 0.65$  eVに運動量分散のない顕著なピークが観測される(三角形)。これは $S = 1/2$ を持つ第一励起多重項 ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ への $dd$ 励起である。

得られたスペクトルを複数のVoigt関数にフィットして得られたマグノン分散関係を**Fig. 4(c)**に示す。まず、大きなマグノン励起ギャップが $q = (0, 0)$ および $(-1, 0)$ で36 meVあり、c軸異方性を持った反強磁性基底状態の高



**Fig. 4** (Color online) (a), (b) Ru  $L_3$  IRIXS spectra of SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> along the  $(-H, 0)$  and  $(-H, -H)$  directions (in reciprocal lattice units) taken at 10 K, well below the Néel temperature. The magnon peak positions determined by spectral fitting are shown as blue circles. The green triangles indicate the peak positions of ionic spin-state transitions. (c) Magnon dispersion as a function of in-plane momentum. The dotted line shows the results of a fit of the magnon dispersion to the spin-wave theory defined in eq. (1).

い安定性を反映していることがわかる。36 meV は温度に換算すると約420 K であり、熱的に素励起を生成して長距離秩序を破壊しようとする系をこの程度の温度にしなければならないと予想されるが、これは実際の転移温度  $T_N = 565$  K と定性的に良く一致している。さらに、マグノン分散は  $q = (-0.5, -0.5)$  と  $(-0.33, -0.33)$  の両方で最大183 meV まで到達しており、大きな磁気交換相互作用の存在を示す。

得られたマグノン分散を理論的にフィットするために、以下の2次元  $S=3/2$  スピンハミルトニアンを用いた：

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2 \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$  はサイト  $i$  のスピン 3/2 演算子、 $J$  は等方的な最近接ハイゼンベルグ相互作用、 $K > 0$  はイオン異方性項で  $c$  軸異方性を生み出す。面間磁気相互作用は小さいとして無視されているのでハミルトニアンは2次元であるが、 $K > 0$  の場合このハミルトニアンの対称性

は  $z$  軸周りのスピンの回転に対する不変性に落ちており、観測されている  $c$  軸 ( $//z$  軸) 容易 G 型反強磁性秩序は Mermin-Wagner の定理と矛盾しない。このスピンハミルトニアンに線形スピン波近似を適用し、理論のマグノン分散を得た。二つのフィッティングパラメータの最適化値  $J \cdot S = 65$  meV および  $K/J = 0.028$  に対する分散関係を Fig. 4 (c) 点線で示す。実験との一致は極めてよく、最近接ハイゼンベルグ相互作用に小さな異方性項  $K \cdot S = 1.8$  meV を導入した2次元ハミルトニアンで実験を再現できることがわかる。異方性項  $K$  が小さくとも、マグノンのギャップはおおよそ  $\sqrt{J \cdot K}$  に比例するので、大きな交換相互作用  $J \cdot S = 65$  meV のおかげで大きな励起ギャップが実現されている。文献25) では決定されたスピンハミルトニアンに小さな面間相互作用を入れた模型に対し古典モンテカルロ計算を行い、実験の転移温度  $T_N = 565$  K をよく再現することも示した。

次に運動量分散を示さない  $E = 0.65$  eV 多重項  ${}^2E_g, {}^2T_{1g}$  への  $dd$  励起 (三角形) について考察する。 $d^3$  イオン模型においては、これらの多重項はフント結合  $J_H$  をもちいてエネルギー  $\sim 3J_H$  の位置にある。これからフント結合の直接的な見積もり  $J_H \sim 0.25$  eV を得る。これは Ru<sup>5+</sup> 孤立イオンの値 ( $\sim 1$  eV) よりも大幅に小さい。これは Ru  $t_{2g}$  軌道と O  $2p$  軌道との強い混成により、孤立した  $S = 3/2$  イオンに期待される値から磁気モーメントが減少することを示す。軌道間の強い混成は、Ru イオン間の大きな交換相互作用と定性的に整合的である。

さらにこの  $dd$  励起の観測によるフント結合の見積もりはマグノン分散のフィッティングで現象論的に導入した異方性項の由来についても示唆を与える。 $t_{2g}^3$  電子配置の基底状態はスピン角運動量  $S = 3/2$  およびクエンチした軌道角運動量  $L = 0$  を持つため、この多重項内でのスピン軌道相互作用の期待値は0である。しかし励起状態を介するスピン軌道相互作用の2次摂動を考えると、 $S = 3/2$  の状態のうち  $S_z = \pm 3/2$  が  $S_z = \pm 1/2$  よりもエネルギーが下がることがわかる。見積もられた多重項のエネルギーを用いてこのエネルギー差を求めると、これはマグノンのフィッティングで現象論的に導入した磁気異方性項  $K$  の値と極めてよく一致し、全体として統一した理解が得られる。これにより高い転移温度の主要な原因はスピン軌道相互作用と大きな交換相互作用からくる大きなマグノン励起ギャップであると結論付けることができる。

このように RIXS スペクトルから得られる励起分散を理論的な模型と精密に比較することにより、量子磁性体の低エネルギー模型の決定ができることを示した。今回の研究では主にマグノン分散関係と  $dd$  励起のエネルギーレベルを緻密に解析したが、今後は RIXS の強度についても理論と精密に比較することにより、複雑な RIXS の微分散乱断面積に対する知見も得られていくことを期待している。

## 4. 今後の展望

今回の Tender X 線領域 IRIXS 装置の開発により、X 線の幅広いエネルギー領域において RIXS 実験が可能になった。今後もさらなる分解能向上のため、Montel mirror を用いた collimating optics<sup>26)</sup> による新スキームに進む予定であり、理論上は Ru  $L_3$  端にて数十 meV の分解能が達成可能と見込んでいる。X 線領域における photon-in, photon-out プロセスである RIXS はバルク敏感な測定であり、清浄試料表面を準備するための結晶の劈開可能性および超高真空が不要である。従って磁場・電場・一軸圧力等の外場下における実験が比較的容易に実現可能である。固体系に限っても、RIXS の幅広い適用可能性を用いた量子物質のダイナミクス測定や、デバイスの外場に対する応答の元素別直接観測など、応用例は多岐に渡る。RIXS 技術が今後の物性科学の重要な一翼を担うことは疑いようがないと言えよう。

### 謝辞

本研究は European Research Council Advanced Grant “Com4Com”, 日本学術振興会, 独フンボルト財団の支援を受けました。本研究の遂行に協力頂いた文献<sup>25)</sup> の共著者の方々, とりわけ純良単結晶試料を提供してくださった石川孟博士, 高木英典教授, 理論解析を共同で行ってくださった Giniyat Khaliullin 博士に感謝を申し上げます。

### 参考文献

- 1) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 2) L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill and J. van den Brink: Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 3) K. Ishii, T. Tohyama and J. Mizuki: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021015 (2013).
- 4) L. Braicovich, L. J. P. Ament, V. Bisogni, F. Forte, C. Aruta *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 167401 (2009).
- 5) G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, C. Dallera, G. Trezzi, L. Braicovich *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **77**, 113108 (2006).
- 6) N. B. Brookes, F. Yakhou-Harris, K. Kummer, A. Fondacaro, J.C. Cezar *et al.*: Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A **903**, 175 (2018).
- 7) <https://www.diamond.ac.uk/Instruments/MagneticMaterials/I21.html>.
- 8) J. Dvorak, I. Jarrige, V. Bisogni, S. Coburn and W. Leonhardt: Rev. Sci. Instrum. **87**, 115109 (2016); I. Jarrige, V. Bisogni, Y. Zhu, W. Leonhardt and J. Dvorak, Synchrotron

- Radiat. News **31**, 7 (2018).
- 9) D. J. Huang and C. T. Chen: Synchrotron Radiat. News **31**, 3 (2018).
- 10) L. Chaix, G. Ghiringhelli, Y. Y. Peng, M. Hashimoto, B. Moritz *et al.*: Nat. Phys. **13**, 952 (2017).
- 11) Y. Y. Peng, G. Dellea, M. Minola, M. Conni, A. Amorese *et al.*: Nat. Phys. **13**, 1201 (2017).
- 12) M. Hepting, L. Chaix, E. W. Huang, R. Fumagalli, Y. Y. Peng *et al.*: Nature **563**, 374 (2018).
- 13) H. Suzuki, M. Minola, Y. Lu, Y. Peng, R. Fumagalli *et al.*: npj Quantum Materials **3**, 65 (2018).
- 14) J. Kim, D. Casa, M. H. Upton, T. Gog, Y. J. Kim *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 177003 (2012).
- 15) W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim and L. Balents: Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 57 (2014).
- 16) H. Over: Chem. Rev. **112**, 3356 (2012).
- 17) A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- 18) A. Y. Kitaev: Ann. Phys. **321**, 2 (2006).
- 19) [https://photon-science.desy.de/facilities/petra\\_iii/beamlines/p01\\_dynamics/index\\_eng.html](https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p01_dynamics/index_eng.html)
- 20) H. Gretarsson, D. Ketenoglu, M. Harder, S. Mayer, F. U. Dill *et al.*: J. Synchrotron Rad. **27**, (2020).
- 21) S. Huotari, Gy. Vanko, F. Albergamo, C. Ponchut, H. Graafsma *et al.*: J. Synchrotron Rad. **12**, 467 (2005).
- 22) D. Ketenoglu, M. Harder, K. Klementiev, M. Upton, M. Taherkhani *et al.*: J. Synchrotron Rad. **22**, 961 (2015).
- 23) H. Yavas, J. P. Sutter, T. Gog, H. C. Wille and A. Q. R. Baron: MRS Bull. **42**, 424 (2017).
- 24) C. I. Hiley, D. O. Scanlon, A. A. Sokol, S. M. Woodley, A. M. Ganose *et al.*: Phys. Rev. B **92**, 104413 (2015).
- 25) H. Suzuki, H. Gretarsson, H. Ishikawa, K. Ueda, Z. Yang *et al.*: Nat. Mater. **18**, 563 (2019).
- 26) J. Kim, X. Shi, D. Casa, J. Qian, X. R. Huang *et al.*: J. Synchrotron Rad. **23**, 880 (2016).

### 著者紹介



#### 鈴木博人

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
博士研究員  
E-mail: H.Suzuki@fkf.mpg.de  
専門: 物性物理学, 強相関電子系, 放射光分光

#### 【略歴】

2016年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。2016年4月日本学術振興会海外特別研究員, 2018年4月 Alexander von Humboldt 財団博士研究員, 2020年4月より現職。

---

# Spin waves in a ruthenate high-temperature antiferromagnet revealed by resonant inelastic x-ray scattering in the tender x-ray regime

**Hakuto SUZUKI** Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

**Hlynur GRETARSSON** Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany

**Hasan YAVAŞ** Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany  
Present address: SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Rd, Menlo Park, CA 94025, USA

**Bernhard KEIMER** Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

---

**Abstract** Recent progress in the development of Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) instrumentation in the soft and hard x-ray regimes has enabled comprehensive studies of magnetic compounds with *3d* and *5d* valence electrons, respectively. However, a RIXS instrument with coverage of the *L*-absorption edges of *4d* transition metal compounds was not available, since these edges lie in the tender x-ray regime (2–5 keV), where suitable x-ray optics had not been developed. We have recently constructed the “intermediate-energy” RIXS (IRIXS) spectrometer at the dynamics Beamline P01 at PETRA III, which is equipped with a specifically designed x-ray energy analyzer. By using the IRIXS instrument, we have successfully observed the single magnon dispersion of a high-temperature ruthenate antiferromagnet SrRu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The experiment demonstrates the power of the IRIXS method as a novel probe of elementary excitations in a large class of magnetic materials.