

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 スピネル型クロム化合物の電子物性

氏名 大串 研也

磁性体におけるスピン軌道結合は、相互作用のエネルギースケールこそ小さいものの、長年、研究対象になってきた。磁気異方性、寄生強磁性、電気磁気効果、磁場誘起スピンギャップ、異常Hall効果、異方的磁気抵抗効果、Faraday効果、Cotton-Muton効果、磁気円二色性、これらは全てスピン軌道相互作用に由来する。これらの現象は基礎科学的な見地から興味深いのみならず、Faraday効果やCotton-Muton効果のように、応用上も重要な地位を占めている。本研究では、「スピン軌道相互作用から新奇な量子現象が生じる可能性」、「いかにして小さなエネルギースケールを持つスピン軌道相互作用から巨大な応答を引き出すか？」の2点に主眼を置いた。

スピン軌道相互作用の物理を調べるにあたり、我々が着目した物質群はスピネル型クロム化合物  $M\text{Cr}_2\text{X}_4$  ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$ ,  $X=\text{O, S, Se}$ ) である。本物質群のうち  $M$  サイトに非磁性イオンをおいた系は、磁性半導体や幾何学的フラストレーションの物理といった観点から活発に研究が行われてきた。我々は寧ろ、 $M$  サイトに磁性イオン ( $\text{Mn, Fe, Co, Cu}$  の2価イオン) をおいた系に着目した。 $M$  サイトの電子、スピン、軌道状態を系統的に変えることによりスピン軌道相互作用の役割を調べることが出来るだけでなく、 $M$  サイトに磁性イオンを配置することで系に一律な磁気モーメントが発生し磁場による容易な相コントロールが可能となるからである。本研究では、酸化物、カルコゲナイドの両者に対し、純良単結晶を気相成長法及びFlux分解法により育成し、その磁氣的、電氣的、光学的性質を系統的に測定することで、スピン軌道相互作用の物理を調べた。

#### 酸化物とカルコゲン化物の磁氣的、光学的性質

中赤外領域から真空紫外領域まで反射スペクトルを測定し、Kramers-Kronig変換により光学伝導度を得た。

$M=\text{Fe, Co}$  の系において低エネルギーに先鋭的な構造を見出し、これらを配位子場理論による解析の結果、Feの原子内d-d遷移 ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  ( $\omega=\Delta\text{E}$ )、Coの原子内d-d遷移 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  ( $\omega=\Delta\text{E}$ )、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  ( $\omega=\Delta\text{E}+12\text{B}$ ) と同定した。これらは全てスピン許容の遷移であるが、スピネル構造の $M$ サイトは四面体配位であり局所的な対称性として反転対称性が破れているために電気双極子遷移許容にもなっている。 $\Delta\text{E}$ は比較的小さく、 $M=\text{Fe}$ の方が $M=\text{Co}$ よりも小さいが、これらは4配位である本系の特徴だと考えられる。硫化物と酸化物に対する比較により、1、硫化物の方が酸化物よりも振動子強度が強い、2、 $\Delta\text{E}$ は酸化物の方が硫化物における値よりも大きい、3、 $M=\text{Co}$ におけるRacah係数 $\text{B}$ は酸化物では自由イオンにお

ける値のおおよそ2/3であるが硫化物においてはおよそ1/3にまで繰り込まれている、4、硫化物の方が酸化物よりもスピン軌道相互作用の定数が小さい、の四点の特徴が明らかになった。これらは全て硫化物における強い硫黄の p 軌道と遷移金属 d 軌道の混成の帰結である。

$M=Cu$  においては、現在までに光電子分光や磁気円二色性により  $CuCr_2Se_4$  では  $Cu$  が一価となり p バンドにホールが注入された状態になっていると議論されてきたが、我々は反射スペクトルから  $CuCr_2Se_4$  においては金属的なスペクトルを示す一方で、 $CuCr_2O_4$  では絶縁体的のままであることを示した。特に  $CuCr_2O_4$  において、その低エネルギー部に配位子場理論から期待される一本より多い数の d-d 遷移由来と思われる構造を見出だした。 $CuCr_2O_4$  においては静的な Jahn-Teller 変態が 860K にあり結晶構造が正方晶の  $I4_1/amd$  に落ちていることが知られているが、この構造相転移由来の d-d 遷移分裂が観測にかかっている可能性がある。

#### カルコゲン化物におけるスピン軌道結合 —磁気光学効果—

我々はカルコゲン化物に対して、中赤外領域から紫外領域において、ピエゾ光学変調器を用いた円偏光変調法により磁気光学スペクトル (Kerr 回転) を測定した。

$FeCr_2S_4$  と  $CoCr_2S_4$  において、d-d 遷移に対応したエネルギー領域に  $4.5^\circ$  に及ぶ巨大な磁気光学応答が存在することを明らかにした。これは、ヘリウム温度以上の永久磁石で到達可能な磁場領域で既存の物質中最大の応答であり、比較的高い磁気転移温度、 $CoCr_2S_4$  における d-d 遷移は光ファイバー通信における長波長帯 (0.8-0.95eV) にかかっていることを鑑みると、今後の磁気光学材料としての展開が強く期待できる。磁場中の Lorentz 振動子モデルに基づいた現象論的な解析により本系の巨大な応答の起源を、硫化物であることに由来する強い p 軌道と d 軌道との混成、及び四面体サイトにおける局所的な反転対称性の破れにより実現された大きな振動子強度に求めることができることが分かった。

$MnCr_2S_4$  において 1.8eV 付近に大きさこそ  $0.1^\circ$  程度と小さいがスピン非許容の d-d 遷移  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  ( $\omega = -\Delta E + 10B + 6C$ ) に対応した構造を観測した。B,  $C \gg \Delta E$  等の近似を使うと Racah 係数 B が自由イオンのおおよそ 1/2 倍であることが分かり、 $FeCr_2S_4$  や  $CoCr_2S_4$  と同様、硫化物における p 軌道と d 軌道の強い混成の結果による強い繰り込み効果が理解できた。

#### カルコゲン化物におけるスピン軌道結合

##### —磁気トルク、異方的磁気抵抗、異常ホール効果—

我々はピエゾ抵抗素子を用いた市販のトルク測定装置を用いてカルコゲナイドの磁気トルクを(110)面に対し測定した。その結果 1、 $CuCr_2Se_4$  のみ  $K_1 < 0$  である、2、 $MCr_2S_4$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) では  $K_1(Fe) > K_1(Co) > K_1(Mn) > 0$  である、の二つの特徴を見出した。前者は  $M=Cu$  のみ電子構造が異なり磁気異方性が  $Cr^{3+}$  に由来すること、後者のうち  $K_1(Fe) > K_1(Co)$  は

$K_1 \propto 1/\Delta E(M)$ であるが光学測定から  $\Delta E(\text{Fe}) < \Delta E(\text{Co})$ であること、を反映していると考えられる。

我々は Ag を 6 % ドープし低抵抗化を図った  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  に対し、電流端子と電圧端子を (1-10) 方向にとり磁場を横磁気抵抗の配置で回転させた時の異方的磁気抵抗効果を測定した。その結果、最低温において既存の物質では最大となる 99% の正の異方的磁気抵抗効果を観測した。同時に本系の異方的磁気抵抗効果では、磁化の 4 次、6 次等に比例する高次の項の寄与が大きいことを明らかにした。これらは異方的磁気抵抗の起源である DM 相互作用が  $\Delta E$  に反比例しており、光学測定で明らかになったように本系では  $\Delta E$  がおよそ 0.3eV と小さいことに起因している結論できる。

我々は、異方的磁気抵抗効果の現象論を拡張することにより異常 Hall 効果にも磁化に対する高次の項が存在することを予期し、異方的磁気抵抗効果を測定した試料に対し異常 Hall 効果を測定した。その結果、1、回転磁場中における測定において Hall 抵抗が  $\cos(\theta)$  からずれること、2、磁場を (111) 方向に固定した時の高磁場極限の値と低磁場極限の値の比が 0.35 であり磁化の比 0.58 から著しく外れていること、の二点から異方的異常 Hall 効果の存在を明らかにした。さらに、NNN ホッピングにおける DM 相互作用を取り込んだダイヤモンド格子上のシングルバンドの強束縛モデルに基づき、異方的異常 Hall 効果を半定量的に再現した。本モデル計算は、Haldane により 2 次元蜂の巣格子で議論された Parity Anomaly を表すモデルの 3 次元への拡張となっており、こうしたエキゾチックな物理現象が異常 Hall 効果の物理に含まれていることが明らかになった。

上記のように、我々はスピネル型クロム化合物に対する系統的な研究を通して、スピン軌道相互作用由来の現象を巨大化させることと、スピン軌道相互作用から新たな量子現象を引き出すことに成功した。