

第1章 序章

空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた物質においては、新規な磁気光学効果が予測されている。そのうちの1つが電気磁気効果における外場を光の周波数領域に拡張した非相対的光学効果であり、特にキラリな物質においては磁気カイラル効果として近年注目を集めている。この現象は電磁波の波数ベクトル \mathbf{k} と磁化 \mathbf{M} (磁場 \mathbf{H}) に線形な吸収や屈折率の変化として特徴付けられる。すなわち、効果が \mathbf{k} に比例することから、光の進行方向によって異なる光学応答を示すことが分かる。これらの効果は、反強磁性体 Cr_2O_3 や常磁性体などにおいて強磁場下で観測されてはいるものの、低い磁場での巨視的磁化の反転が可能な強磁性体 (フェリ磁性体) での報告はほとんど皆無である。

しかしながら、このような新しい磁気光学効果に対して現在までに報告されている効果の大きさは、一部の例外を除くと非常に小さいことが分かっている。例えば $\text{Er}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶に比較的大きな電場 (2.36 kV/cm) と磁場 (1.85 T) を印加して吸収の変化を $\Delta\alpha = \gamma\mathbf{k}\cdot(\mathbf{E}\times\mathbf{B})$ と表したときの吸収の変化量は $\Delta\alpha/\alpha \sim 10^{-6}$ 程度である。本研究で対象とする物質の1つである極性磁性体 GaFeO_3 は、自発電気分極と自発磁化を同時に持つことにより空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている珍しい物質である。

本研究の目的は、種々の (変調) 分光技術を駆使して、空間反転対称性と時間反転対称性がともに破れた系において現れることが期待される非相対的光学効果を光 (近赤外・可視)、X線をを用いて量子力学的な視点から解明することである。将来のスピン트로ニクスにおける展開を考える上でもこの効果の微視的メカニズムを明らかにすることの意義は大きいと思われる。構成は以下の通りである。第2章で実験方法について説明し、第3章では $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ の磁気カイラル発光について、そして第4章で光学領域における電気磁気光学効果を、極性磁性体 GaFeO_3 について議論する。第5章では、同じく GaFeO_3 についてX線磁気散乱の手法を用いてより微視的な視点に立って考察する。さらに第6章では、マクロには反転対称性が破れていないスピネル型酸化物 Fe_3O_4 と MnCr_2O_4 について同じくX線磁気散乱によってミクロな立場からその起源について議論する。最後に第7章では、本研究の結論を述べる。

第2章 実験方法

略

第3章 $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ の磁気カイラル発光

略

第4章 極性磁性体 GaFeO_3 における電気磁気光学効果

第1章で述べた通り、電気磁気光学効果は電気磁気効果の光の周波数での振る舞いに対応するものである。まず GaFeO_3 において電気磁気光学効果を検討してみる。磁化容易軸に磁場を

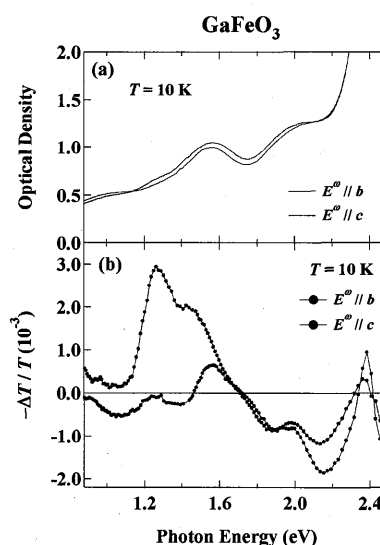


図1 (a) GaFeO_3 の吸収スペクトル (b)磁場変調吸収スペクトル

印加した場合($H \parallel c$)、有限な電気磁気効果のテンソル (ME_H効果の場合) は α_{bc} と α_{cb} である。これを光領域に拡張すると、電気磁気光学効果を $P_i(\omega) = \chi_{ijk} k_j E_k(\omega)$ と表した場合、有限に残るテンソルは χ_{bab} と χ_{cac} である。つまり、 bc 面のサンプルに対して a 軸方向に平行に光を入射するか反平行に光を入射するかで光学応答が異なることになる。図 1(a) に可視・近赤外領域における Fe の $d-d$ 遷移に対応するエネルギー領域での GaFeO₃ の吸収スペクトルを示す。Fe は基本的には 3 価で高スピン状態 $S = 5/2$ をとっており、基底状態では ${}^6A_{1g}$ となっている。得られた吸収スペクトルは、以前測定された結果と一致しており、電気双極子・スピン禁制遷移である ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ への遷移が 1.6 eV 付近に、また ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ への遷移が 2.0 eV 付近に見られる。一方、電気磁気光学効果の実験配置は、波数ベクトル k を a 軸の向き、すなわちマクロな分極 P と磁化 M の外積 $P \times M$ の方向に入射している。今の場合 $k \cdot (P \times M)$ の符号の反転に対して符号を変える光学応答が期待される。図 1(b) に $T = 10$ K における磁場変調吸収スペクトルを示す。これを見ると吸収スペクトルで見られた二つのピークに対応するエネルギー付近にそれぞれ構造が見られるのが分かる。実際にこれが本当に電気磁気光学効果によるものなのかを確かめるため、図 2(a),(b) に $T = 10$ K において分極の向きを反転したときの磁場変調スペクトルをそれぞれ $E \parallel b$, $E \parallel c$ に対して示す。これを見ると分極の向きの変転に対して $E \parallel b$, $E \parallel c$ のそれぞれで符号が反転しているのが分かる。つまり得られたスペクトルは通常の磁気光学効果からではなく、電気磁気光学効果に固有なものとなっている。電気磁気光学効果や磁気カイラル効果は、理論的には電気双極子 $E1$ 遷移と磁気双極子 $M1$ 遷移あるいは電気四重極子 $E2$ 遷移の干渉によって生じることが分かっている。今の場合、電気双極子・スピン禁制遷移である ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ への遷移と ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ への遷移は、マクロな分極やスピン軌道相互作用によって選択則が緩和され、部分的に $M1$ 遷移 (あるいは $E2$ 遷移) 許容となっていると考えられる。得られたピークの詳細な同定は、配位子場分裂や電子相関などの影響で分かっているが、シグナルの大きさは最大 3×10^{-3} 程度であり (サンプルの厚さ $t \sim 30$ μm)、現在までに得られている電気磁気光学効果や磁気カイラル効果の中では非常に大きな値となっている。つまり、自発電気分極と自発磁化をへせてもつような物質 (マルチフェロイクス) においては大きな電気磁気光学効果が期待されることが分かった。

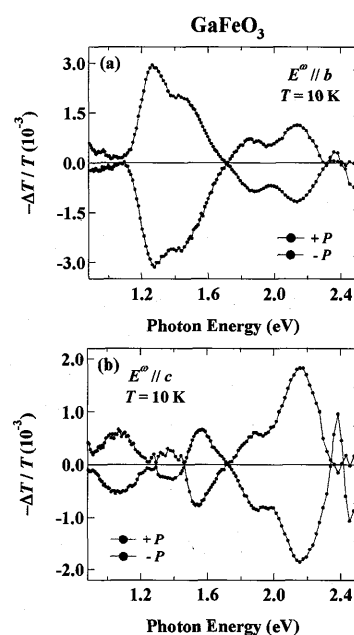


図 2 分極の反転における磁場変調スペクトル (a) $E \parallel b$ (b) $E \parallel c$

第 5 章 極性磁性体 GaFeO₃ における非相反的 X 線散乱

極性磁性体 GaFeO₃ 結晶においては、最近 Kubota らによって X 線領域において非相反的二色性が見出された。これを受けて、X 線回折における非相反的效果の検出を行った。通常、X 線は主に電荷によって散乱を受けるため、その散乱強度を解析することによって、物質中の電荷の空間分布を知ることが出来る。これが通常の X 線構造解析である。一方、X 線はまた物質と磁気的な相互作用をすることができ、この相互作用による散乱強度を解析することによって、物質中の磁気構造を知ることが出来る。この手法が X 線磁気散乱法である。ここで取り上げる非相反的效果は、このような X 線 Bragg 散乱においても、 $P \times M$ の反転に対して散乱強度が異なるような寄与をすることが予想される。実際、GaFeO₃ 結晶を用いて X 線回折における非相反的效果の検出に初めて成功した。図 3 に、Fe の K 吸収端 (~ 7.112 keV) 近傍における GaFeO₃ の吸収スペクトルと (020), (040) 反射における X 線磁気散乱スペクトルを示す。まず吸収スペクトルを見てみる

と、7.113 keV 付近に Fe 1s → Fe 3d への遷移（プリエッジ）が、また 7.133 keV 付近に Fe 1s → Fe 4p への遷移（メインエッジ）が見られる。一方、磁気散乱のスペクトルにはどちらの反射においてもプリエッジ付近で共鳴している成分が見られる。また、(020)反射においては大きな非共鳴成分がのっているのが分かる。ここでサン

プルの分極の向きを反転させた時の (040) 反射における磁気散乱スペクトルを図 4 に示す。

このように分極の反転によってシグナルが反転

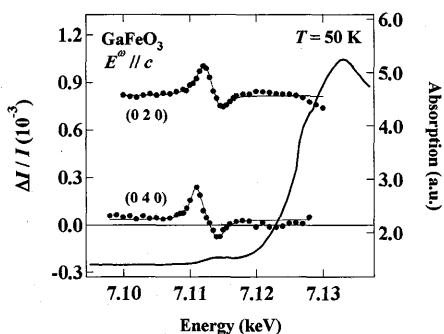


図 3 Fe の K 吸収端近傍での(020), (040)反射における X 線磁気散乱スペクトル

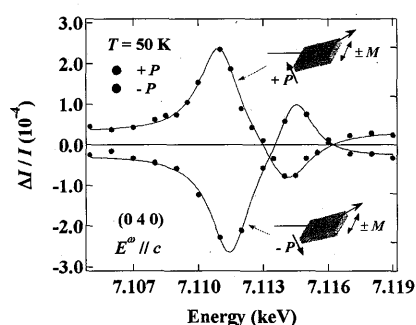


図 4 分極の向きを反転した時の(040) 反射における磁気散乱スペクトル

するようなことは、通常の磁気散乱では考えられず非相対的 X 線散乱の存在を示唆している。それでは次に、得られた磁気散乱スペクトルを微視的な観点から考察する。図 5 にユニットセルにおける Fe サイトのみを抜き出したものを示す。結晶学的には 2 種類のサイト (Fe1 サイト、Fe2 サイト) に分かれる。重要なことは Fe1 サイトと Fe2 サイトにおいて c 軸方向のスピンの向きが逆であるということに加えて、b 軸方向の局所的な変位 (分極) の向きも逆であることである。結局、a 軸方向のトロイダルモーメントは Fe1 サイト、Fe2 サイトで同じ向きを向く。以上のことから、(020)反射において増大していた非共鳴成分は通常の磁気散乱に、一方、(020)反射においてよりも若干大きな共鳴成分が観測された(040)反射においては、非相対的散乱が共鳴効果として観測されたものと考えられる。

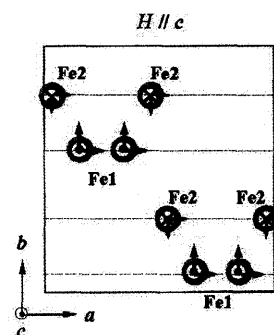


図 5 Fe サイトにおけるスピン(赤)、変位 (青)、トロイダルモーメント (緑)

第 6 章 Fe₃O₄ における非相対的 X 線散乱

前章まで見てきた非相対的効果は、時間反転対称性と空間反転対称性が共に破れた物質においてのみ現れるということが大きな特徴であった。この章では、例え物質がマクロに反転対称性を破っていないとしても局所的に反転対称性が破れていれば、共鳴 X 線磁気散乱の手法を用いることによって同様に非相対的効果を観測することができることを示す。用いたサンプルはスピネル型酸化物 Fe₃O₄ で結晶構造は図 6 のようになっている。Fe₃O₄ は結晶学的に異なった二つのサイト (A サイトと呼ばれる四面体サイトと B サイトと呼ばれる八面体サイト) からなっており、空間群は反転対称を持つ *Fd-3m* に属している。しかしながら A サイトにおいては局所的に空間反転対称性が破れているのが分かる。X 線散乱のサイト選択性を利用すれば、結晶全体としては空間反転対称性を持っているために吸収では非相対効果を観測できない Fe₃O₄ においても、散乱を用いれば遷移強度に位相因子が付け加わり非相対効果を観測できるのではないかと期待される。

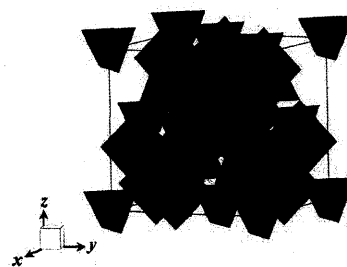


図 6 Fe₃O₄ の結晶構造

まず、図 7 (a) に Fe の K 吸収端近傍における Fe_3O_4 powder の吸収スペクトルを示す。先程の GaFeO_3 の時と同様に 7.117 keV 付近に $\text{Fe } 1s \rightarrow \text{Fe } 3d$ への遷移が、また 7.134 keV 付近に $\text{Fe } 1s \rightarrow \text{Fe } 4p$ への遷移が見られる。次に図 7 (b) に室温における (222), (333), (444) の各 Bragg 反射における X 線磁気散乱スペクトルを示す。ここで X 線の偏光方向と外部磁場の方向はともに $[11\bar{2}]$ に平行である。今、反転対称性が破れている A サイトのみを考えることにする。非相対的 X 線散乱が空間反転に対して符号を変えることを考慮に入れると、(0 0 0) と $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ の位置にある A サイトの Fe は互いに空間反転の関係にある四面体によって取り囲まれているため、(222) 反射において非相対的 X 線散乱が強めあひ、逆に(444)反射においては弱めあつた結果 0 になることが予想される。これらを踏まえ図 7 を見てみると、(222) 反射においては空間反転対称性の破れに敏感なプリエッジ近傍においてのみシグナルが現れていることが分かる。

これらの結果をさらに構造因子の観点から考察した結果、(222) 反射において観測されるシグナルは予想通り Fe の A サイトに起因する非相対的共鳴 X 線散乱に起因することが確かめられた。さらに、得られた非相対的 X 線散乱の微視的なメカニズムを考えてみると、図 8 に示すようにスピン軌道相互作用を介して電気双極子 $E1$ 遷移と電気四重極子 $E2$ 遷移の間でスペクトル強度の移動が起こることによって生じることが導かれる。

さらに同じスピネル型酸化物 MnCr_2O_4 においても、Mn の K 吸収端、プリエッジ近傍で(222) 反射において非相対的 X 線散乱を観測した。

第 7 章 結論

反転対称性を持たない磁性体における非相対的光学効果を調べた。光学領域においては、 $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ の磁気カイラル発光を観測し、また極性磁性体 GaFeO_3 に対して、Fe の $d-d$ 遷移に対応するエネルギー領域で、波数 k , 分極 P , 磁化 M に対して $k \cdot (P \times M)$ で表されるような電気磁気光学効果を観測した。シグナルが従来のものよりも大きな事からマルチフェロイクスにおける電気磁気光学効果の増大を示唆している。また、 GaFeO_3 の X 線磁気散乱では微視的な Fe イオンの変位とスピンの外積であるトロイダルモーメントの検出に成功した。このように考えると、光学領域における電気磁気光学効果もマクロな分極 P と磁化 M の積に比例するというよりは、微視的なイオンの変位とスピンの外積の足し合わせとして見なされると考えられる。さらにマクロには反転対称性を持たない Fe_3O_4 と MnCr_2O_4 に対して、局所的な反転対称性の破れに起因する非相対的 X 線散乱を観測した。この結果は、非相対的 X 線散乱が局所的に反転対称性が破れているサイトにおけるスピンの情報を与える手段となりえることを示唆している。

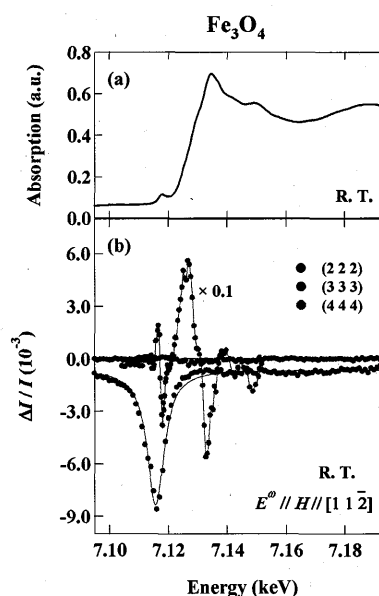


図 7 (a) Fe の K 吸収端における Fe_3O_4 の吸収スペクトル (b) (222), (333), (444) 反射における磁気散乱スペクトル

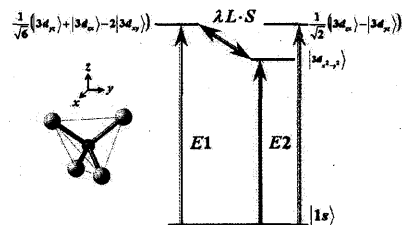


図 8 非相対的 X 線散乱の微視的なメカニズム