

論文の内容の要旨

論文題目 極限超強磁場下での磁気光学的手法
によるフラストレート磁性体の研究

氏名 宮田 敦彦

1. 研究背景と目的

近年、フラストレート磁性体は、物性物理学の多岐にわたる分野の中で多くの関心を集めている。フラストレート磁性体では、競合する磁氣的相互作用に起因して最低エネルギーをとりうる状態数が巨視的な数になり、この巨視的な縮退を解消するために複数の自由度（スピン、軌道、格子等）が協調し、新奇な磁気秩序相や相転移が出現する。また、磁場印加によっても磁化プラトー現象やマグノンの結晶化など特異な現象が出現する可能性があり、盛んに研究が進められている。

本論文で扱っているクロムスピネル酸化物 (ACr_2O_4 , $A = Zn, Cd, Hg$)では、基底状態の巨視的な縮退を解くために、スピン - 格子相互作用が重要な役割を果たす。特に、磁場印加により、飽和磁化の半分値のところ磁化プラトーが現れ、スピン - 格子相互作用を取り入れた **Penc** 等の理論と $CdCr_2O_4$, $HgCr_2O_4$ の全磁化曲線はよく一致する。一方、 $ZnCr_2O_4$ は、格子定数が小さく、スピン - 格子結合が弱い領域に位置していると考えられる。**Penc** 等によると弱結合の極限では異なる磁気相が出現すると考えられており、また、スピン - 格子結合以外の摂動の寄与が顕著になり、新奇な物理現象が現れる可能性もある。しかし、 $ZnCr_2O_4$ は、大きな反強磁性交換相互作用を示し、飽和磁化までの測定には、400 T の超強磁場が必要であると予測されており、その解明は困難とされてきた。本論文では、電磁濃縮法を用いた物性測定の開発を行い、5 K、600 T の複合極限環境下における磁気光学測定を可能とし、飽和磁化までの全磁気相の解明を行った。また、一卷コイル法を用いて 200 T までの磁化過程の温度依存性を詳細に調べた。

2. 実験手法

超強磁場発生には、一卷コイル法 (< 190 T) と電磁濃縮法 (< 600 T) を用いた。近年、電磁濃縮法において銅を内張りしたプライマリーコイルが開発され、直径 6 mm の空間に 730 T の室内世界最高の磁場発生に成功している。物性測定向けに磁場発生空間を大きくしようと大口径のプライマリーコイルを開発し、それに適合させたミニチュア・クライオスタット (スタイキャスト 1266 製) を自作開発することにより、600 T、5 K に至る世界最高磁場、最低温度の複合極限環境下での実験を可能とした。超強磁場を発生する際は、短時間 (マイクロ秒) に大電流 (メガアンペア) をコイルに流すため、大きな電磁波ノイズの発生を伴う。磁気光学測定は、電磁波ノイズの影響を受けないため、超強磁場下でも測定が可能である。そこで、磁気光学測定としてファラデー回転測定及び磁気光学吸収スペクトル測定を行った。ファラデー回転測定では、光源に

半導体レーザー（波長 635 nm）を用い、検出には、高速応答のシリコン PIN フォトダイオードを用いている。磁気光学吸収スペクトル測定では、光源に Xe フラッシュランプを用い、ストリークカメラシステムを用いて時間分解の検出をした。試料は、化学輸送法により作製された ZnCr_2O_4 の単結晶を厚さが 50 μm 程度(磁気光学吸収分光測定用)と 100 μm 程度(ファラデー回転測定用)になるように光学研磨したものを用いた。

3. 実験結果と考察

図 1 に一巻きコイル法を用い、ファラデー回転測定により得られた ZnCr_2O_4 の磁化過程の温度依存性を示してある。磁化曲線を見てみると、反強磁性相とプラトー相の間に CdCr_2O_4 と HgCr_2O_4 では観測されていない相を観測している（図中の緑矢印と青矢印の間の相）。これは、Penc 等が提案した弱結合の極限でのみ現れるキャントした 2:1:1 相を観測している。また、反強磁性相からキャントした 2:1:1 相への転移磁場（緑矢印）とキャントした 2:1:1 相から 1/2 プラトー相への転移磁場（青矢印）は、温度の上昇に対して低磁場側へシフトしているのがわかり、1/2 プラトー相からキャントした 3:1 相への転移磁場（赤矢印）は、ほぼ変化しないことがわかる。これらの転移点から温度 - 磁場相図を作製した(図 2)。図 2 より、温度が上がるにつれて 1/2 プラトー相の磁場領域が広がり、安定化するのがわかる。これは、“order by disorder”現象と呼ばれており、熱揺らぎを考慮した自由エネルギーの補正によってコリニアな磁気構造のエネルギーが下がるために、この構造が安定化する現象である。2 次元系では、理論と実験ともに活発に研究されているが、3 次元系で実験的に観測したのは初めてのことである。また、スピン - 格子相互作用を含んだ 4 副格子の有効スピンモデルに対してモンテカルロシミュレーションをした結果ともよく一致しており、この系においてスピン - 格子相互作用が重要な役割を果たしているのを裏付ける結果を得た。

次に、飽和磁化までの全磁気相を明らかにするために電磁濃縮法を用いた。図 3 は、600 T, 4.6 K でのファラデー回転測定結果であり、全磁化過程を得ることができた。410 T で磁化に折れ曲がりを観測し、それ以上の磁場領域で磁化が $3 \mu\text{B}/\text{Cr}^{3+}$ であることから 410 T で強磁性相へ相転移したと考えられる。また、プラトー相からキャントした 3:1 相へ転移する 160 T と 410 T の間で磁化は連続的に増加し、異常が観測されていない。しかし、ファ

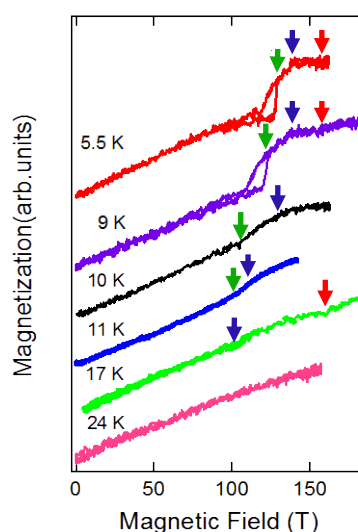


図 1 ZnCr_2O_4 の磁化過程の温度依存性

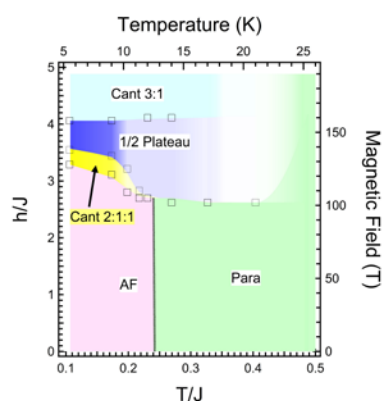


図 2 ZnCr_2O_4 の温度 - 磁場相図

ラダー回転測定の際に同時に測定される光吸収強度 (波長 635 nm) には 350 T から急減する異常が観測された。光吸収強度の異常は、120 T、135 T でも観測されており、それぞれ磁気相転移の磁場値に対応している。このことから 350 T で光吸収強度が急減したのも磁気相転移によると考えられるが、これは、従来のスピン - 格子結合を取り入れた理論では説明できない。実際には、波長 635 nm の光吸収は、d-d 遷移 ($4A_2 \rightarrow 4T_2$) と励起子 - マグノン - フォノン(EMP)遷移が寄与するため、磁気相転移が存在するのには超強磁場下において、これらの遷移の振る舞いを調べる必要がある。そこで、電磁濃縮法を用いた磁気光学吸収分光測定により $4A_2 \rightarrow 4T_2$ 遷移と EMP 遷移の振る舞いを調べた (図 4(a))。強磁性相に転移していると考えられる 540 T の吸収スペクトルでは、EMP 遷移が消失するのを観測した。EMP 遷移は、 $\Delta S_z = -1$ となる励起子遷移 ($4A_2 \rightarrow 2E, 2T_1$ 遷移) と $\Delta S_z = +1$ となるマグノン、及びフォノンを協同励起することによりスピン量子数と運動量を遷移前後で保存し、電気双極子遷移が可能となっている。しかし、強磁性相では、 $\Delta S_z = +1$ となるマグノン励起が起きず、EMP 遷移が消失する。図 4(b) に示したように磁場下での各波長の光吸収強度の変化を見てみると、110 T と 270 T に異常を観測した。結晶場を反映する $4A_2 \rightarrow 4T_2$ 遷移(610 nm)とマグノン励起を反映する EMP 遷移(660 nm)において観測される異常は、それぞれ結晶構造と磁気構造変化に異常が起きたと考えることができる。実際、一巻きコイル法での測定から 110 T では、結晶構造変化を伴う磁気相転移であることが分かっており、両遷移での光吸収強度に異常が観測されている。同様に、270 T においても両遷移での光吸収強度に異常があることから結晶構造変化を伴う磁気相転移を観測したと考えられる。また、これらの磁気相転移は、温度に対して敏感であり、12 K での転移磁場値と 4.6 K での転移磁場値は、異なっている。これらの磁気相の温度依存性を調べ

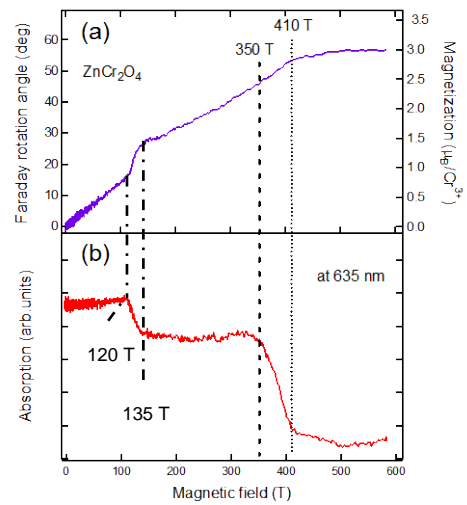


図 3 電磁濃縮法を用いたファラデー回転測定による $ZnCr_2O_4$ の全磁化過程(4.6 K)

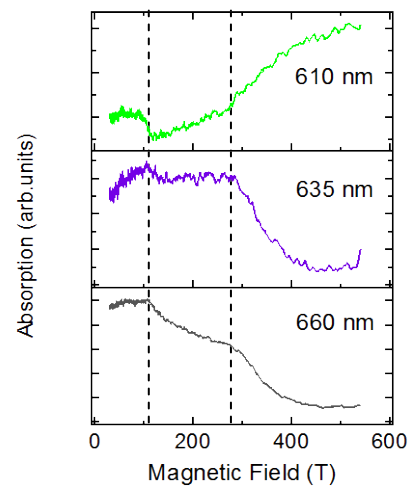
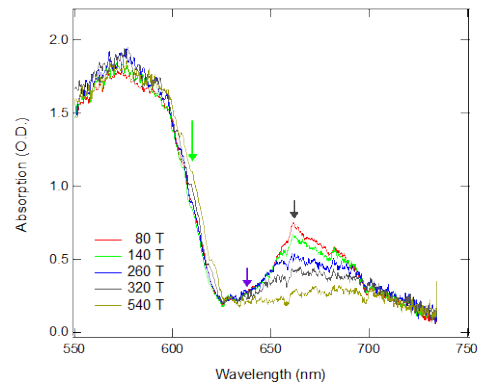


図 4 (a) $ZnCr_2O_4$ の磁気光学吸収スペクトル (b) 磁場下での各波長の光吸収強度変化

これらの磁気相の温度依存性を調べ

るために様々な温度でファラデー回転測定を行った(図5)。図5において、黒矢印より強磁場領域では、光吸収強度が抑制され、強磁性相へ転移したと考えられる。また、赤矢印のところで光吸収強度が減り始め、磁気光学吸収分光測定で観測された新奇な磁気相転移に対応すると考えられる。従来の理論では説明できない新奇な磁気相を推測するために、磁気構造と ^4He の量子相における対称性の破れ方の類似性に着目した(スピン系をボソン描像で捉えることに対応する)。この描像では、スピンの xy 成分が秩序し、回転対称性が破れた状態を超流動体相に対応させ、スピンの z 成分が格子の並進対称性を破った状態を固体相に対応させている。両者の破れが共存すると超固体相に対応している。一般的に超固体相は、相図において固体相と超流動相の間に存在する。以前に我々が観測したキャントした $2:1:1$ 相及びキャントした $3:1$ 相は超固体相に対応することが分かっている。超固体相に対応するキャントした $2:1:1$ 相は、超流動体と固体に対応する反強磁性相と $1/2$ プラトー相の間に位置する。今回観測した新奇な磁気相は、超固体相に対応するキャントした $3:1$ 相に隣接しており、上記の理由により超流動体相であると推測できる。超流動体相に対応する磁気構造として一つ考えられるのは、スピンの z 成分が一様で xy 成分が秩序した傘型の磁気構造である。傘型の磁気構造は、スピン-格子結合に由来する双二次相互作用の係数が正になれば、安定化することがわかっており、高次のスピン-格子結合考慮する必要があると考えられる。

4. まとめ

フラストレート磁性体の ZnCr_2O_4 に対し、一卷きコイル法を用いて200 Tまでの磁化曲線の温度依存性を調べた。また、飽和磁化までの全磁気相を明らかにするために電磁濃縮法での測定システムを自作開発し、600 T、5 Kに至る極限環境下での精度の良い磁気物性測定を可能とした。

この結果、 $1/2$ 磁化プラトーが温度上昇に伴う系の揺らぎによって安定化する“order by disorder”現象を観測した。また、全磁化過程を得ることに成功し、光吸収スペクトルの測定から強磁性相の低磁場側にPenc等による理論では説明できない磁気相があることがわかった。この磁気相を理解するために、磁気構造と ^4He の量子相の間で対称性の破れ方に類似性があることに着目した。これにより ZnCr_2O_4 で新しく観測された磁気相は超流動体に対応する傘型の磁気構造であると推論した。

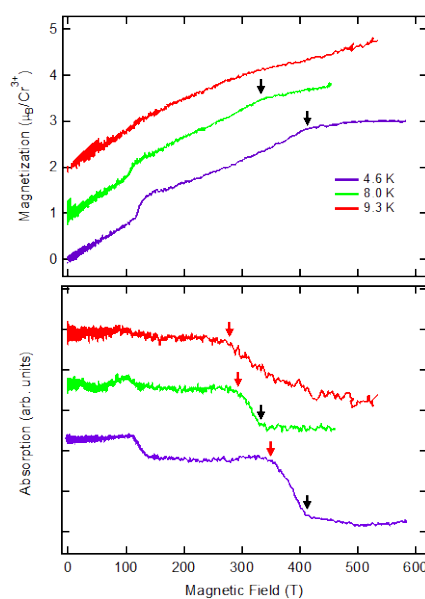


図5 電磁濃縮法を用いたファラデー回転測定による ZnCr_2O_4 の全磁化過程の温度依存性