

氏名・(本籍)	たけ 武	だ 田	まさ 全	やす 康
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第1199号			
学位授与年月日	平成3年3月28日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻			
学位論文題目	擬一次元反強磁性体の強磁場磁化過程と光吸収			
論文審査委員	(主査)			
	教 授 遠 藤 康 夫		教 授 中 川 康 昭	
			助 教 授 木 戸 義 勇	

論 文 目 次

- 1 序論
 - 1-1 はじめに
 - 1-2 $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について
 - 1-2-1 結晶構造および磁氣的性質
 - 1-2-2 Fe^{2+} の結晶場中でのエネルギー準位とイジング性の起源
 - 1-2-3 光学的性質
 - 1-3 本研究の概要
- 2 実験方法
 - 2-1 試料作製
 - 2-2 外部磁場発生装置
 - 2-2-1 水冷マグネット
 - 2-2-2 ハイブリッドマグネット

2-3 磁化測定

2-3-1 SQUID 磁化測定装置

2-3-2 VSM (試料振動型磁化測定装置)

2-3-3 試料引き抜き型磁化測定装置

2-4 吸収スペクトル測定装置

2-4-1 波長掃引型のスペクトル測定装置

2-4-2 マルチチャンネル型の吸収スペクトル測定装置

2-4-3 試料部

3 実験結果

3-1 磁化測定

3-1-1 SQUID 磁化測定

3-1-2 強磁場磁化過程

3-1-3 磁化曲線の温度変化

3-2 吸収スペクトル

3-2-1 室温での可視領域の吸収スペクトル

3-2-2 スペクトルの偏光特性

3-2-3 スペクトルの温度変化

3-2-4 スペクトルの磁場変化 (4.2 K)

3-2-5 ホットバンドの磁場依存性

4 考察

4-1 強制強磁性相で現れる新しい吸収線について

4-2 磁気的なパラメータの決定

4-3 ホットバンドについて

4-4 A0'吸収線について

4-5 一次元イジングモデルによるA0'線の吸収強度の磁場、温度依存性の計算

4-6 HA0 線の吸収強度の磁場、温度依存性

4-7 $H \parallel c$ の外部磁場下での HA0 線について

4-8 選択則と吸収機構について

4-9 高エネルギー領域のスペクトルの構造について

5 結論

謝辞

AppendixA 各吸収線の磁場中でのエネルギー計算

- A-1 A0 エキシトン線のエネルギー
- A-2 A1 線のエネルギー
- A-3 A2 線のエネルギー
- A-3 ホットバンド HA1 線のエネルギー
- A-4 ホットバンド HA2 線のエネルギー
- A-5 ホットバンド HA0+1 線のエネルギー
- A-6 ホットバンド HA0+2 線のエネルギー

AppendixB 一次元イジング模型によるエネルギー状態の異なるスピンの数の計算

- B-1 N 個のりんごを M 人に分けたとき,
n 個 ($n > 0$) のりんごをもらう人の数
- B-2 一次元イジング模型の厳密解

論文内容要旨

1. 序論

反強磁性体の光吸収スペクトルの研究は、マグノンサイドバンドの発見をきっかけとして、これまでに数多くの研究がなされてきた。しかし、低次元系、特に一次元イジング型反強磁性体の光吸収スペクトルによる分光学的研究は、 CsCoCl_3 と本研究で扱った $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ に限られていた。これは、実際に一次元イジング系と見なせる物質のうち、光学的に透明な物質がほとんどないことに起因している。したがって、一次元イジング型反強磁性体の可視光領域の吸収スペクトルの分光学的な研究に関しては、いまだに多くの未知の分野が残されている。

$\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ は擬一次元イジング型反強磁性体としての性質を持っており、ともに $\text{ABX}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($A=\text{Cs}, \text{Rb}$; $B=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $X=\text{Cl}, \text{Br}$)と記述される一連の水和物の中のひとつである。結晶系は斜方晶に属しており、単位胞には4つの Fe^{2+} を含んでいる。a軸方向の最近接スピ間に働く交換相互作用はb,c軸方向に比べて、50~100倍と大きく、ネール点(ともに、約12 K)から高温までは、一次元磁性体と考えることができる。したがって、磁気的な一次元の鎖は、a軸方向に反強磁性的に連なるイジングスピンからできている。しかし、各サイトごとにイジングスピンの容易軸は、ac面内でa軸から約20度ほどジグザグに傾いており、ひとつの鎖がc軸方向に弱強磁性モーメントを持っているのが大きな特徴である。

$\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ の光吸収スペクトルの研究は、すでに京都大学のグループによって行われている。その結果、 24250 cm^{-1} 付近に低温で現れる微細構造の中に、エキシトン線とそのマグノンサイドバンドが見いだされた。さらに、一次元イジング型反強磁性体に特有な、一次元格子内に熱的に励起される磁壁ソリトン(反強磁性配列の逆位相境界)の存在を示唆する特別なエキシトン線が、10 K以上でホットバンドとして観測され、この物質に対する分光学的研究の有用性が示されている。

本研究の目的は $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ と、ネール点以下で磁気構造が異なる同族物質、 $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ の強磁場中の光吸収スペクトルを測定することによって、外部磁場が存在する場合に、一次元イジング型反強磁性体の磁性が、スペクトルにどのように反映されるかを調べることである。

2. 実験

測定に用いた試料はすべて単結晶である。試料は RbCl と $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (あるいは CsCl と $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)の飽和水溶液の自然蒸発から得られ、1ヶ月ほどで $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶に成長する。結晶が成長している間に Fe^{2+} が酸化しないように、飽和溶液を作る際、窒素ガスをバブリングして、蒸留水に含まれている溶存酸素を取り除くなどの注意を払った。

磁化率の温度変化はSQUID磁束計を用いて、各結晶軸に平行に100 Oeの磁場を加えて測定

した。4.2 K における 23 T までの磁化測定は、東北大学超伝導材料開発施設 (HFLSM) のハイブリッドマグネットと組み合わせた、試料引き抜き型磁化測定装置を用いた。磁化曲線の温度変化は、VSM と、同じく HFLSM の水冷マグネットを用いて、17 T まで測定した。

吸収スペクトル測定装置は、ハイブリッドマグネットと組み合わせて、効率よくスペクトルを測定することができるように、検出器にマルチチャンネル型のホトダイオードアレーを用いた装置を新たに製作した。励磁中は、マグネットに近寄ることができないので、光源や分光器はマグネットから 30 m ほど離れた場所に置き、試料までの光の伝播には光ファイバーを用いた。焦点距離 1 m の分光器の 2 次回折光を用いることによって、 0.6 cm^{-1} のエネルギー分解能を得ている。外部磁場は各結晶軸に平行に最高 27 T まで加え、1.5 K から 30 K まで試料の温度を変化させた。

本研究では $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ と $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ について測定を行ったが、両者には共通点が多いので、以下、 $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ について説明する。

3. 実験結果

着目した 24000 cm^{-1} 付近の光吸収スペクトルは、 $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ の Fe^{2+} の基底状態 ${}^5\text{T}_{2g}$ (D) から ${}^3\text{T}_{2g}$ (G), ${}^3\text{T}_{1g}$ (F), ${}^3\text{A}_{2g}$ (F) のエネルギー準位が重なりあった領域への d-d 遷移によるものである。この領域のスペクトルには低温で、半値巾が数 cm^{-1} の鋭い数本の吸収線が現れる。これらの吸収線は、エキシトン線とマグノンサイドバンドであることが、 $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ について京都大学のグループによって行われた、同じ領域の吸収線に対する帰属との類推からわかった。

一方、磁化測定から、a 軸に平行に外部磁場を加えると、イジングスピンの反転にともなう反強磁性相から強制強磁性相への、磁場誘起相転移が起きることが明らかになった。この相転移は 4.2 K では 8 T から 20 T にかけて起こるが、転移にともなってスペクトルの様子が大きく変わるのが観測された。磁場誘起相転移の中間相では、 $\text{A0}'$ と名付けた特有の吸収線が現れる。この吸収線は無磁場から磁場を大きくしていった場合、4.2 K において、8 T 付近から観測可能になり、磁場誘起相転移の進行にしたがって、急速に吸収強度が増大する。その後、12 T 付近で最大値をとった後、減少し、強制強磁性相では観測することができない。a 軸に平行な外部磁場を加えることによって、反強磁性相のエキシトン線は、異なる副格子に属しているスピンの、外部磁場に対して平行か反平行かで、副格子分裂を起こす。これに対し、 $\text{A0}'$ 線はエキシトン線の一方の分枝が示すエネルギーシフトと同様に、磁場の大きさに比例して高エネルギー側にシフトする。

ホットバンドとして 10 K 以上で観測される HA0 線と名付けた吸収線は、磁壁ソリトンに接している特別なサイトでのエキシトン励起によるものである。このサイトでは、交換相互作用が相殺されているために、 HA0 線は通常の反強磁性相のエキシトン線に比べて、交換相互作用のエネルギーだけ低エネルギー側に観測される。この吸収線は a 軸に平行な外部磁場によって

副格子分裂を示し、その高エネルギー分枝は4.2 Kで観測されたA0'線に一致する。

c軸に平行に外部磁場を加えると、HA0線に副格子分裂が観測されるが、ふたつの分枝の吸収強度は2 Tと4 Tの間で大きく減少する。一方、通常のエキシトン線は副格子分裂も、吸収強度の減少も示さない。

b軸に平行な外部磁場を加えても、各吸収線に大きな変化は観測されない。

4. 考察

4.2 Kで、磁場誘起相転移の中間状態にのみ観測されるA0'線の磁場中での励起エネルギーは、磁壁ソリトンに接したサイトでのエキシトン励起である、HA0線の高エネルギー分枝と等しい。したがって、A0'線は磁場誘起相転移に際して、一次元格子内に生成される、交換相互作用の相殺されたサイトでのエキシトン励起であることが示唆される。基底状態のスピンはインジグ性をもっているから、磁化が誘起されるのは外部磁場と反平行なスピン磁気モーメントが、磁場の方向に反転する過程である。このような場合は、一次元格子内には強磁性領域と反強磁性領域が共存していることになる。このような二つの相境界に接したサイトを考えると、交換相互作用が相殺されるサイトが存在することがわかる。このサイトは反強磁性相や強制強磁性相の内部には存在しない。さらに、磁化の値が飽和磁化の半分になる磁場で、サイトの数が最大になる。したがって、振動子強度が外部磁場に依存しないとすれば、エキシトン励起による呼吸強度はサイトの数に比例するので、A0'線がこのようなサイトでのエキシトンであると考えることによって、A0'線の吸収強度の磁場変化をうまく説明することができる。

一方、一次元インジグモデルを用いると、一次元格子内で交換相互作用が相殺されたサイトの数を、温度と容易軸に平行な外部磁場の大きさの関数として計算することができる。4.2 Kにおいて、このようなサイト数の磁場変化を計算すると、A0'線の吸収強度がこのサイトの数に比例するとした場合、観測された磁場変化を非常によく再現することができる。以上のことから、A0'線は磁場誘起相転移の過程で、一次元格子内に作られた強磁性領域と反強磁性領域の相境界に接したサイトでの、エキシトン励起であると結論した。上記の計算は、磁壁ソリトンに接し、同じく交換相互作用が相殺されたサイトでのエキシトン励起である、HA0線の副格子分裂のふたつの分枝に観測される、吸収強度の磁場変化も再現することができる。

これまでは一次元格子が持つc軸方向の弱強磁性モーメントの存在を無視していたが、HA0線のc軸に平行な外部磁場による吸収強度の減少は、この弱強磁性モーメントを考慮することによって説明される。14 Kでのc軸に平行な外部磁場をかけた場合の磁化曲線から、6 T以上では弱強磁性モーメントはほとんど外部磁場の方向に向いていることがわかる。この状態で磁壁ソリトンが励起されると、一次元格子はソリトンをはさんで弱強磁性モーメントが互いに反平行なふたつの領域に分割される。したがって、磁壁ソリトンの励起には、弱強磁性モーメントの反転にともなう大きなZeemanエネルギーが必要になり、ソリトンの励起が抑制される。そのために、HA0線の吸収強度が減少すると考えられる。

5. 結論

ハイブリットマグネットと組み合わせて27 T に及ぶ定常強磁場中での光吸収スペクトル測定装置を製作した。強磁場中の磁化測定と、この装置を用いて一次元イジング型反強磁性体、 $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトル測定を行なうことによって、一次元格子内に存在する熱的に励起された逆位相境界(磁壁ソリトン)、および外部磁場によって磁化の誘起にともなって作られる強磁性領域と反強磁性領域の相境界におけるエキシトンの存在を明らかにした。そして、これらのエキシトン線の励起エネルギーと、吸収強度の温度変化、磁場変化の実験を一次元イジングモデルを用いた計算で再現することができた。

論文審査の結果の要旨

武田君提出の論文は、強磁場下における擬一次元反強磁性体である $\text{RbFeCl}_3\text{H}_2\text{O}$ の光吸収スペクトルの実験研究をまとめたものである。この論文においてこのイジング異方性の強い擬一次元反強磁性体が磁場をかけると強磁性状態に遷移する過程で、反強磁性鎖の逆位相境界（磁壁）の励起による光吸収スペクトルを発見し、その吸収線の磁場・温度変化の強度及び波数（エネルギー）変化の解析から磁化過程を理想的なイジング反強磁性模型による磁壁ソリトン理論で解明できる事を初めて示した。

この研究成果をもたらしたものは良質の単結晶の作成、大型の超伝導ハイブリット磁石に設置する光吸収実験を効率的に行える装置の開発、更に光吸収機構の理論的解明が未解決では有るがスピン励起に関する選択則を満足する光吸収が発見されたことと、当然の事ながら超強磁性場を利用可能となった事によるものである。

この論文の最大の評価は、特殊なスピン励起による光吸収スペクトルの発見並びに光吸収スペクトル実験結果が理想的に単純なイジング模型で解明できる事を見事にしめした点にある。しかしながら、スピン励起の基礎となる Fe^{2+} スピン基底状態を与える電子状態が未だ不明である。その原因は複雑な結晶構造による結晶が解かれなかったことにある。スピン励起がイジング異方性の基で起こっているが、その異方性の起源が不明である。そのために光吸収機構の解明が不可能であった。にも拘らず、さきに述べたように理想的な単純なイジング模型が成立することは全くめざましい発見である。光吸収スペクトルの強度が強められる原因やスペクトル線巾の温度、磁場変化の解明も残された課題である。

このように問題も多く残されているものの、全く新しい光吸収の発見は今後この分野の発展に重要な足跡を残す事で高く評価される。武田君は難解な問題をよく勉強し、解決にはいたらなくとも、ある程度理論的な示唆を与えた事、そして何よりも新しい実験技術を修得し、将来実験物理研究者として自立して研究活動を行うに必要な高度な研究能力と、学識を有する事が評価された。

よって、武田全康提出の論文を理学博士の学位論文として合格を認める。