

単次元鎖磁石の HF-ESR による磁化緩和機構の解明

東北大院理 宮坂 等、東北大金研 野尻浩之・大島勇吾

1. はじめに

1963 年 Roy J. Glauber は、「Ising 鎖におけるスピン反転の時間依存性」(Glauber dynamics) を発表し、強磁性的、或いはフェリ磁性的 Ising chain が、相関エネルギー $\Delta_s = 4J'S^2$ に依存した Arrhenius 型の磁化緩和を示すことを予想した。この機構を利用すれば、スピン鎖を用いて極小の磁気メモリを実現できる可能性がある。しかしながら当時は制御された有限次元鎖を合成することが困難であり、このアイデアの実験的検証は 40 年後に持ち越された。宮坂らは 2002 年に類似の性質を示す世界で初めての強磁性型孤立次元磁性鎖 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ を発表し「単次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet)」と命名した。この化合物のように、有限な一軸異方性を持つ SCM では、 $\Delta_{\text{SCM}} = 8J'S^2 + D|S|^2$ ($D > 4J'/3$) として考えると実験値をよく表すことが明らかとなっている (ここで D は異方性定数である)。ただし、この磁化緩和は、ただ一つの交換相互作用 J' で相関したレギュラーな次元鎖であり、 J'_1 と J'_2 で形成される交互強磁性鎖は、単純な Δ_{SCM} では記述できないと予想される。このような交互次元鎖のスピン反転機構を、High-field and High-frequency ESR (HF-ESR) 測定で励起スピン状態の挙動を検討することにより明らかにすることを本研究の目的とした。

2. 研究経過

強磁性的相互作用が二種類の場合、即ち J_{F1} と J_{F2} の交互鎖を形成している場合の磁化緩和エネルギー障壁はどのように考えることができるだろうか。以下に予想される磁化緩和機構とエネルギー障壁を示す。特筆すべき点は、 Δ_{DSF1} 及び Δ_{DSF2} 、 Δ_{CF} は、double-spin flip の機構を示すと予想される点である。これらの機構の解明は、未知である。

SCM with J'_1 and J'_2 : $\Delta_{r3} = 4(J'_1 + J'_2)S^2 + \Delta_A$ for systems with $J'_1 \approx J'_2$ ($L > \xi$)

$$\Delta_{r4} = 2(J'_1 + J'_2)S^2 + \Delta_A \quad (L \leq \xi)$$

Double-spin flip $\Delta_{\text{DSF1}} = 8J'_2 S^2 + 2\Delta_A$ for systems with $J'_1 \gg J'_2$ ($L > \xi$)

$$\Delta_{\text{DSF2}} = 4J'_2 S^2 + 2\Delta_A \quad (L \leq \xi)$$

Cluster flip $\Delta_{\text{CF}} = n|D|S^2$

$[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}] S_T = 3$ SMM が J'_1 と J'_2 で連結した次元鎖、 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (1) が見出され、磁化測定により $J'_1 \approx +0.6$ K および $J'_2 \approx +0.01$ K が明らかとなった。極めて弱い J'_2 が示すように、 J'_1 で強くカップリングした dimer としてみなすことができる。実際、相関長は $S_T = 3$ ユニットの 2 つ繋がったのみと解釈される。一方、 $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}] S_T = 7/2$ SMM が二種類の強磁性交換相互作用 J'_1 と J'_2 で連結した次元鎖(2)は、相関長がユニット数にして $n \approx 150$ にも達する。 $T_{\text{c.o.}} = 3.5$ K を境に磁化緩和の有限鎖長効果が現れた。これらの磁化緩和は double-spin flip 機構で解釈したほうがよさそうである。経過として、上記化合物の化合物(1)について、いくつかの単結晶を配列して HF-EPR 測定を行った。

3. 研究成果

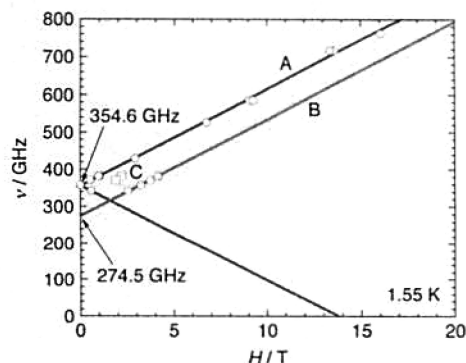
HF-EPR 測定 (東北大金研、野尻・大島) により得られた容易軸方向のスペクトルから見積もられたエネルギー準位図を示す。A 及び B のスピン準位のエネルギー差は、 $2D$ として解析される。ゼロ磁場での値から見積もられる有効スピン S_{eff} の値は、おおよそ $S_{\text{eff}} \approx 5$ のようになる。 $S_T = 3$ ユニットを考えれば、このスピン励起は double-spin 励起であると思われ、磁化緩和でも double-spin flip 機構として考えるほうが有効である。

4. まとめ

J'_1 と J'_2 で連結した交互強磁性単次元鎖磁石を合成し、HF-EPR を測定した。さらなる検討が必要であるが、Glauber dynamics 磁化緩和における double-spin flip 機構の可能性が高いことを示した。

5. 発表 (投稿) 論文

1) H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwar, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9661-9671.



マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 における巨大電気磁気効果の研究

東北大・多元研 木村宏之, 西畑敬介, 福永守, 野田幸男,
東北大・金研 平賀晴弘,
原子力機構 脇本秀一, 加倉井和久,
東大・物性研 上床美也, 阿曾尚文,
山口大 藤原哲也,
早稲田大 近圭一郎

1. はじめに

電気磁気効果 (ME 効果), 即ち磁場誘起による電気分極或は電場誘起による自発磁化, を示す物質は古くから存在していたが, その効果の大きさは, 実用化するにはあまりにも小さすぎた. しかし最近, 極めて大きな ME 効果 (Colossal Magnetoelectric effect; CME effect) を示す RMnO_3 や RMn_2O_5 (R は Bi, Y, 希土類) という物質が発見され, 基礎科学, 応用科学の両面で大きな注目を浴びている. これらの系の特徴は, 強誘電転移温度と磁気秩序転移温度が極めて近く, また磁気伝播ベクトルの変化が誘電率, 電気分極の変化に密接に対応していることである. しかしながら, CME 効果の起源, 即ちスピンと電気分極 (原子変位) の相互作用の起源はまだ明らかにされていない.

2. 研究経過

前年度の研究で磁気伝播ベクトルと誘電率・分極の同時測定を行った結果, 微視的磁性と巨視的誘電性の対応関係の詳細を決定することができた. 今年度は 1. 電場印加によって磁気構造を変えることができるかどうかの検証. 2. 圧力下中性子回折実験による微視的磁性の圧力効果. 3. 電場下偏極中性子回折実験によるスピнкаイラリティと分極の関係. について研究を行った.

3. 研究成果とまとめ

TmMn_2O_5 を用いて磁気伝播ベクトルの電場下での測定を行った. その結果 a 及び b 軸に最大 5kV/mm の電場をかけても変化が一切見られなかった. しかしながら, 磁気相転移に伴って分極が b 軸から a 軸へと回転する現象を発見した. このような磁気転移に伴う分極の回転はこの系では初めて発見された現象である. HoMn_2O_5 を用いて静水圧力下における磁気伝播ベクトルの測定を行った. この実験は金研所有の中性子散乱装置 AKANE を用いて行われた. その結果, 圧力により, 格子不整合磁気相—格子整合磁気相の相転移が誘起される事を見いだした. さらに得られた圧力—温度相図は, 誘電性に関する圧力—温度相図と相境界が完全に一致する事や, 以前に得られている磁場—温度相図に極めて類似している事も発見した. この結果は, この系の磁気基底状態の起源や, CME 効果の起源を解明する上で重要な情報である. HoMn_2O_5 を用いて電場下での偏極中性子回折実験を行った. その結果, 電気分極の方向とスピнкаイラリティのカイラルベクトルの方向が比例関係にある事を見出した. これは, この系で誘起される分極にスピнкаイラリティが本質的に重要な役割を果たしている事を示しており, この系の誘電性の微視的起源を解明する上で極めて重要な情報を得る事が出来たと考えている.

4. 発表 (投稿) 論文

1 Simultaneous Measurements of Magnetic Neutron Diffraction, Electrical Polarization and Permittivity of Multiferroic ErMn_2O_5
M. Fukunaga, K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn
J. Phys. Soc. Jpn. **76**, (2007) 074710

2 Temperature Dependences of Electric Polarization and Magnetic Ordering of TmMn_2O_5
M. Fukunaga, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn
J. Korean Phys. Soc. **51**, (2007) 768

3 Field-Induced Dielectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic Compounds of $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Er}, \text{Ho}$)

H. Kimura, Y. Kamada, Y. Noda, S. Wakimoto, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, and K. Kohn
J. Korean Phys. Soc. **51**, (2007) 870

4 Magnetically Induced Ferroelectricity in Multiferroic Compounds of $R\text{Mn}_2\text{O}_5$

H. Kimura, S. Kobayashi, S. Wakimoto, Y. Noda, and K. Kohn
Ferroelectrics **354**, (2007) 77

5 Simultaneous Measurements of Magnetic Ordering and Dielectric Properties of Multiferroic TmMn_2O_5

M. Fukunaga., K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn
Submitted

6 Electric Polarization Flop by 90° Coincident with a Magnetic Phase Transition of Multiferroic TmMn_2O_5

Mamoru Fukunaga., Keisuke Nishihata, Hiroyuki Kimura, Yukio Noda, and Kay Kohn
Submitted

7 Pressure-induced commensurate spin state in multiferroic HoMn_2O_5

H. Kimura, K. Nishihata, Y. Noda, N. Aso, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Fujiwara
Submitted

研 究 課 題 名 (TiO₂系希薄磁性酸化物に関する研究)

東北大・金研 川崎雅司 東京大学 一杉太郎

1. はじめに

酸化物透明強磁性体はスピントロニクス材料として大きく期待され、その応用および強磁性発現メカニズムに関する研究開発が活発化している。特に、Co を TiO₂ にドーピングした物質(Co:TiO₂)が強磁性であることが東北大・金研 川崎雅司教授らのグループによって発見され、酸化物スピントロニクス分野で世界をリードし続けている。今後大きく広がっていく分野であるのは確実であり、強磁性発現メカニズムの解明と具体的なデバイス構造に向けた取り組みについて、今後一層の展開が期待される。

2. 研究経過

そこで本研究では、1) 強磁性発現メカニズムにおける、酸素欠損とキャリアの役割、2) 具体的なデバイス作製に向け、GaN 上への TiO₂ 系透明強磁性体成長技術の確立、の 2 点に絞って研究を行った。1)では、薄膜作製時に様々な酸素分圧下において成膜を行い、強磁性発現前後での輸送特性(抵抗率、キャリア濃度、移動度)の変化を詳しく調べた。そして、2)では GaN 発光デバイスへのスピン注入を目指し、GaN 上への薄膜成長条件を検討し、その磁性の評価を行った。

3. 研究成果

1) パルスレーザーデポジション法を用いて成膜したときに、 1×10^{-6} Torr 付近に常磁性—強磁性境界があることがわかった。その境界前後でキャリア濃度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と強磁性体では増大する。これを見る限り、強磁性発現においてキャリア濃度の重要性をうかがうことができるが、Nb をドーピングしてキャリア濃度を増した試料との対比の結果、キャリア電子に加え、酸素欠損が重要な役割を担っていることを明らかにした。

2) GaN 上に TiO₂ 薄膜を作製し、強磁性を実現することに成功した。断面 TEM やカー効果測定から良質な強磁性薄膜が形成できることを示した。今後、GaN 系発光デバイスへのスピン注入が期待される。

4. ま と め

TiO₂ 系透明強磁性体の応用に向け、その強磁性発現メカニズム解明とデバイス作製への取り組みを行った。本研究は酸化物スピントロニクス分野の発展に寄与し、今後、より精緻なデバイス作製が期待される。

5. 発表(投稿)論文

“Heteroepitaxial growth of ferromagnetic rutile Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} on GaN(0001)” Y. Hirose, T. Hitosugi, J. Kasai, Y. Furubayashi, K. Nakajima, T. Chikyow, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 92,042503 (2008).

f 電子系磁性材料の創成と圧力下における誘起物性

金沢大・工 大橋政司 東北大・金研 佐藤伊佐努、山村朝雄、塩川佳伸

九大・院理 大村美央、 宮川英典、 巨海玄道

1. はじめに

層状構造をもつ希土類化合物は電子スピンの起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつことで知られ、その大きさは圧力で容易に制御できる。特に磁気転移温度が低い物質では RKKY 相互作用や近藤効果、および結晶電場効果等の競合がみられる。このような強相関電子系物質について、圧力を制御することによる新しい電子相や、圧力誘起量子相転移の探索が現在国内外で活発に行われている。我々はその中で3つの反強磁性体 CeAl_2 ($T_N=3.8$ K), CeNiGe_2 ($T_N=3.8$ K), CeAu_2Si_2 ($T_N=10$ K) について単結晶の育成をおこない、特に低温高圧下において新奇物性の探索に取り組んでいる。

2. 研究経過

単結晶育成は東北大学金属材料研究所 α 放射対実験室のテトラーク炉を用いておこなった。化学量論的に秤量されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラルスキー法を用いて単結晶を育成した。引き上げ速度は約 0.2mm/min. であった。できあがった単結晶はサイズが約 3.5–4.0mm ϕ の円柱形をしていた。高圧物性測定は主に九州大学の巨海グループ所有の高圧発生装置を用い、電気抵抗、熱膨張、交流帯磁率といった基礎物性測定を行なった。

3. 研究成果

(1) CeAl_2 : T_N は加圧とともに減少し、 $P_C \sim 3$ GPa で消失する傾向が見られる。 P_C 近傍では 4.2 K において磁気抵抗測定が負から正に変化しており、incoherent 状態から coherent 状態へのクロスオーバーを示唆している。また正の磁気抵抗は近藤温度 T_K の大きい近藤化合物に見られることから、加圧にともない T_K は上昇している事が示唆される。低温では 100 mK まで電気抵抗が T に依存する非フェルミ液体的な振る舞いが見られることから、 P_C 近傍に量子相転移が存在していると考えられる。

(2) CeNiGe_2 : 低温高圧下で交流帯磁率測定をおこなった。 T_N は加圧とともに減少し、3 GPa で 1.6 K となった。つぎに電気抵抗測定をおこなったところ、結晶場効果の強い高濃度近藤化合物特有の振る舞いが見られた。高圧下の実験結果から、結晶場分裂の大きさは圧力によってさほど変わらないが近藤温度 T_K は増加する傾向にあると示唆された。その圧力係数は程度である。一方低温での電気抵抗は、常圧から 3 GPa 付近までの広い圧力範囲において、 $T^{2.5}$ に依存している。これは T^2 に依存するフェルミ液体状態と異なっており、反強磁性秩序が安定に存在する事が示唆される。このことから T_N が消失する圧力誘起量子臨界点 P_C はより高圧下に存在すると考えられる。

(3) CeAu_2Si_2 : 本共同研究によってようやく純良な単結晶が得られ磁気抵抗の軸異方性等の測定を行った。圧力効果は多結晶によるこれまでの報告とは異なる結果が得られ、今後より詳細な検討が必要である。

4. まとめと今後の展望

本年度は CeAl_2 , CeNiGe_2 の2つの系について圧力誘起量子相転移の探索をおこなった。どちらも高圧下で電気抵抗や帯磁率が大きく変化する、圧力に敏感な系である。今後 P_C 近傍におけるより詳細な測定から、圧力誘起超伝導など新奇物性の探索を試みる。また CeAu_2Si_2 についても高圧下の詳細な測定を試みる。

5. 発表（投稿）論文

Magnetic susceptibility studies of single crystalline CeNiGe_2 under high pressure, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Isamu Satoh, *Journal of the physical society of Japan* 76 (2007) 114712 1-3.

CeAl_2 における圧力誘起量子相転移の探索, 宮川英典, 大橋政司, 巨海玄道, 佐藤伊佐努, 小松原武美, 九州大学極低温センターだより創刊号 (2007) 8-12.

高濃度近藤物質 CeAu_2Si_2 の電子物性と圧力の効果, 大村美央, 九州大学大学院理学府修士論文(指導教員: 巨海玄道)