

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

修士論文

正方晶らせん磁性体

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 CuB_2O_4 における
磁場誘起電気分極と結晶対称性の研究

令和2年1月 提出

指導教員 有馬 孝尚 教授
徳永 祐介 准教授

47-186010 尾亦 恭輔

目次

第 1 章	序論	2
1.1	Maxwell 方程式と磁化・電気分極	2
1.2	物質の対称性と物性	3
1.2.1	点群	3
1.2.2	ステレオ投影	4
1.2.3	空間群	5
1.2.4	結晶の点群と物性	5
1.3	光学効果と物質対称性	6
1.3.1	直線偏光と円偏光	6
1.3.2	屈折率と吸収率	7
1.3.3	結晶対称性と光学応答	8
1.4	磁性の起源	10
1.4.1	電子の角運動量と磁気モーメント	10
1.4.2	電子軌道と角運動量	11
1.4.3	固体中電子の電子軌道と磁気モーメント	13
1.4.4	スピンスピン相互作用	14
1.4.5	局在電子系の代表的な磁気秩序	16
1.5	らせん磁気秩序とその起源	17
1.5.1	らせん秩序とその種類	17
1.5.2	らせん秩序の起源	17
1.5.3	らせん磁気秩序と対称性	19
1.6	磁気秩序による電気分極の発生	22
1.6.1	電気磁気効果	22
1.6.2	強制的秩序間の相互結合	24
1.6.3	磁気秩序由来電気分極のモデル	24
1.6.4	磁気秩序由来電気分極の磁場方向による逆転	25
1.7	磁気秩序由来のキラリティとその操作	26

1.7.1	磁気秩序によるキラリティ	26
1.7.2	自然旋光性の操作	27
1.7.3	磁気キラル二色性とその操作	28
第 2 章	研究対象物質の概要と研究目的	29
2.1	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	29
2.1.1	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶構造とその対称性	29
2.1.2	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の磁性と磁気秩序	30
2.1.3	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のフラストレーション	32
2.1.4	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の磁気ドメイン構造	33
2.1.5	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の磁場誘起電気分極	34
2.2	CuB_2O_4	35
2.2.1	CuB_2O_4 の結晶構造とその対称性	35
2.2.2	CuB_2O_4 における弱強磁性相とらせん相	36
2.2.3	CuB_2O_4 弱強磁性相のキラル光学効果	36
2.2.4	CuB_2O_4 弱強磁性相の電気磁気効果	38
2.2.5	CuB_2O_4 らせん相の対称性と線二色性	39
2.2.6	CuB_2O_4 における新たならせん磁気相	40
2.3	本研究の目的	40
2.3.1	本研究における $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ を対象とした実験の目的	41
2.3.2	本研究における CuB_2O_4 を対象とした実験の目的	42
第 3 章	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対する実験内容と結果	43
3.1	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプルの合成 (CVT 法)	43
3.2	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ における電気分極の測定方法	48
3.3	c 軸方向電気分極の温度依存性	50
3.4	c 軸方向電気分極の c 面内磁場方向依存性	52
3.5	c 軸方向の電気分極の磁場依存性 (Sample A)	53
3.6	c 軸方向の電気分極の磁場依存性 (Sample B)	56
3.7	自発的結晶対称性低下の光学的手法による確認	56
3.7.1	反射偏光顕微鏡による光学異方性の観測	58
3.7.2	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の c 面内線二色性の測定	61
3.8	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対する実験結果の考察	63
第 4 章	CuB_2O_4 に対する実験内容と結果	66
4.1	CuB_2O_4 サンプルの合成 (Flux 法、阿部伸行氏による提供)	66

4.2	CuB ₂ O ₄ における電気分極の測定方法	67
4.3	<i>c</i> 軸方向の電気分極の温度依存性 (固定磁場下)	68
4.4	<i>c</i> 軸方向の電気分極の磁場依存性	70
4.5	実験結果の考察	71
第 5 章	結論	73
5.1	Cu ₂ Te ₂ O ₅ Cl ₂ に対する実験のまとめ	73
5.2	CuB ₂ O ₄ に対する実験のまとめ	73
謝辞		74
参考文献		75

はじめに

この論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士課程における尾亦恭輔の研究内容をまとめたものである。

本研究においては、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と CuB_2O_4 という 2 つの物質を研究対象としている。

第 1 章では、研究を理解するために必要な事柄について概説する。

第 2 章では、研究対象とした 2 つの物質について先行研究の内容を述べ、これをふまえて各物質に対する測定の目的を定める。

第 3 章では、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対して行った電気分極測定や光学測定について、その詳細な実験方法、実験結果を説明し、結果の考察を行う。

第 4 章では、 CuB_2O_4 に対して行った電気分極測定について、詳細な実験方法、実験結果を説明し、結果を考察する。

最後に、第 5 章では、以上の全ての実験について結論をまとめる。

第 1 章

序論

この章では、本研究の内容を理解するために必要となる概論的な背景を広く解説する。

1.1 Maxwell 方程式と磁化・電気分極

\mathbf{E} を電界の強さ（電場）、 \mathbf{B} を磁束密度とする。古典電磁気学においてこれらは、荷電粒子が受ける力を規定する量として定義される。荷電粒子が帯びている電荷を q とすれば、荷電粒子の受ける力 \mathbf{F} は次の式で表される。

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.1)$$

1864 年、J.C.Maxwell は古典電磁気学の基礎方程式として、Maxwell 方程式を次の通り整理した。[1]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (1.5)$$

ここで、 ρ は電荷密度、 \mathbf{J} は電流密度ベクトルである。2 つの比例定数 ϵ_0 、 μ_0 の間には、

$$\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2} \quad (1.6)$$

の関係がある (c は光速)。

物質内においては、微視的な電荷の偏りや環電流が分布することがある。単位体積あたりの電気双極子モーメントは「電気分極」(\mathbf{P})、単位体積あたりの磁気モーメントは「磁化」(\mathbf{M}) と呼ばれる。また、電気分極を発生させている電荷の密度 ($-\nabla \cdot \mathbf{P}$) を「拘束電荷密度」、磁化を発生させている電流 ($\nabla \times \mathbf{M}$) を「拘束電流密度」、電気分極変化による

電流密度 ($\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$) を「分極電流密度」とよぶ。これらの電荷密度と電流密度を、全電荷密度 ρ と全電流密度 \mathbf{J} から分離すると、次のようになる。

$$\rho = \rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_f + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.8)$$

ρ_f は「自由電荷密度」、 \mathbf{J}_f は「自由電流密度」と呼ばれる。式 (1.7)、(1.8) をそれぞれ Maxwell 方程式の式 (1.2)、(1.5) に代入し、整理すると、

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho_f \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \left(\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \right) - \frac{\partial (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})}{\partial t} = \mathbf{J}_f \quad (1.10)$$

ここで、電束密度 \mathbf{D} と磁界の強さ (磁場) \mathbf{H} を、

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.11)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (1.12)$$

と定義すれば、物質内の Maxwell 方程式は次のように書き直すことができる。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (1.13)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.14)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.15)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}_f \quad (1.16)$$

1.2 物質の対称性と物性

一般に結晶構造は、格子と基本構造により決定される。平行移動を伴わない基本構造の対称操作には次の 4 種類がある。

回転操作 ある軸を中心として 360° , 180° , 120° , 90° , 60° いずれかの回転を行う。

鏡映操作 ある平面に関して面对称な点に移動する。

反転操作 ある点に対して点对称な点に移動する。

回反操作 回転操作をしたのち反転操作を行う。

1.2.1 点群

4 種の対称操作のうち、ある結晶構造のもつ対称操作をすべて考えると、これらで閉じた群を構成することができる。基本構造の対称性はこの群 (点群) によって記述される。点群は全部で 32 種類存在する。

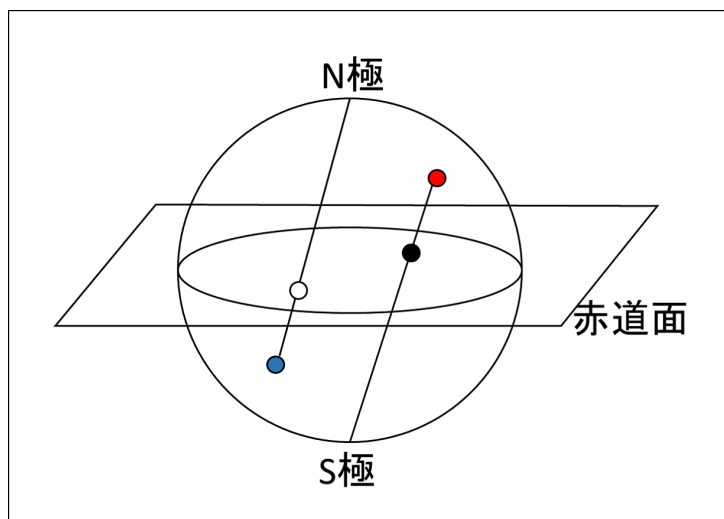


図 1.1 ステレオ投影の概念。

点群の記法は、主なものにシェーンフリース記号とヘルマンモーガン記号があるが、固体物性分野ではヘルマンモーガン記号が用いられることが多い。当論文においてもヘルマンモーガン記号を採用している。ヘルマンモーガン記号では、最も対称性の高い軸(主軸)について対称要素をまず記し、他の対称軸がある場合はさらにその軸についても対称要素を記すので、最大3つの軸についての記述がなされる。対称要素は $\frac{360^\circ}{n}$ 回転操作を n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$)、 $\frac{360^\circ}{n}$ 回反操作を \bar{n} と書く。また、 $\frac{360^\circ}{n}$ 回転対称軸に垂直な対称面が存在する場合には、 n/m と書く。 $1/m$ は単純な鏡映対称であり、 $\bar{2}$ も適切な軸を取り直せば鏡映対称に他ならないので、これらは代わりに m と書く。

1.2.2 ステレオ投影

点群の特徴をわかりやすく図にする方法が「ステレオ投影」である(図 1.1)。ステレオ投影では、ある一点が点群に属する対称操作によって移るすべての点を、主軸と垂直かつ不動点を通る平面(赤道面)に投影する。不動点を中心とする球を想定し、球面上の点で赤道面から最も離れた2点を「極」と呼ぶ。投影先は、投影される点と極を結ぶ直線が、赤道面を貫く点である。

投影図において、赤道面を挟んで一方の半球に属する点は黒丸で、もう一方の半球に属する点は白丸で記される。

1.2.3 空間群

点群において考慮した回転、鏡映、回映、反転操作のほかに、平行移動操作(すべての点を一定のベクトル分だけ移動する操作)を含めて、これらの対称要素を元とする群を考えたものが「空間群」である。結晶構造の対称性は、空間群で記述される。ヘルマンモーガン記号において、多くの結晶の空間群は、点群の前にブラベ格子の種類(表 1.1)を記すことで指定できる。ただし、平行移動操作によって生まれる特殊な対称要素を備えるような一部の空間群については、応用的な記述方法が用いられる。

表 1.1 ヘルマンモーガン記号におけるブラベ格子の指定

記号	ブラベ格子の種類
P	単純格子
A, B, C	底面心格子、側面心格子
F	面心格子
I	体心格子
R	菱面体格子

1.2.4 結晶の点群と物性

結晶がどの点群に属しているかによって、結晶の性質をある程度知ることができる。ここでは、結晶の性質のうち、極性とキラリティについて述べる。

極性とは、結晶構造のある方向と、その方向と反並行な方向とが非等価である性質を言う。結晶構造による電気分極が生じるためには、結晶に極性がなければならない。ステレオ投影図において黒丸(白丸)しか投影されない点群に属する結晶構造は、赤道面について非対称であるから、主軸方向に電気分極が発生する余地がある。

キラリティは、鏡像を重ね合わせることができない性質のことである。互いにキラルな関係にある鏡像のうち、一方のみに偏った状態をホモキラリティと呼ぶ。ホモキラルな状態にある物質は、旋光性や円二色性といった種々の特殊な性質を示す。キラリティを選択的に偏らせることは容易ではなく、キラリティの選択方法は生命科学、物質科学、宇宙科学など様々な分野で探求されている。鏡映面あるいは回映軸を持たない点群に属する結晶は、鏡映することで元の結晶構造と重ねることができなくなるキラルな結晶と言える。

1.3 光学効果と物質対称性

1.3.1 直線偏光と円偏光

電磁波である光は、真空中において、Maxwell 方程式 (式 (1.13)~(1.16)) から導出される波動方程式

$$(\nabla^2 - \frac{1}{c^2})\mathbf{E} = 0 \quad (1.17)$$

$$(\nabla^2 - \frac{1}{c^2})\mathbf{H} = 0 \quad (1.18)$$

に従う。このため、 \mathbf{E} の振動方向、 \mathbf{H} の振動方向、光の伝播方向は互いに垂直である。通常の光では伝播方向と垂直な平面内のあらゆる方向に振動する波が混合している（非偏光）。一方、振動方向に規則性がある光線を「偏光」と呼ぶ。代表的な偏光には直線偏光と円偏光がある。

電場の振動方向が 1 つの平面内にあるような偏光を直線偏光と呼ぶ。伝播方向を $+z$ とし、電場の振動を xy 平面内の x 方向と y 方向に成分分解する（ただし、 xyz 軸は右手系とする）と、それぞれ

$$E_x = E_{x0} \sin(\omega t + \phi_0) \quad (1.19)$$

$$E_y = E_{y0} \sin(\omega t + \phi_0) \quad (1.20)$$

となり、 x 成分と y 成分には位相差がない。

一方、電場ベクトルが伝播方向と垂直な平面内で円を描くような偏光を円偏光と呼ぶ。伝播方向に z 軸（正）をとり、電場の振動を xy 平面内の x 方向と y 方向に成分分解すると、それぞれ

$$E_x = E_0 \sin(\omega t + \phi_0 \pm \frac{\pi}{2}) \quad (1.21)$$

$$E_y = E_0 \sin(\omega t + \phi_0) \quad (1.22)$$

となり、 x 成分と y 成分には $\frac{\pi}{2}$ の位相差がある。 x 成分の位相が $\frac{\pi}{2}$ 進んでいるものは、

$$E_x = E_0 \sin(\omega t + \phi_0 + \frac{\pi}{2}) \quad (1.23)$$

$$= E_0 \cos(\omega t + \phi_0) \quad (1.24)$$

$$E_y = E_0 \sin(\omega t + \phi_0) \quad (1.25)$$

と変形でき、伝播方向を向いて左回りに電場が回転するため、左円偏光と呼ぶ。一方、 x 成分の位相が $\frac{\pi}{2}$ 遅れているものを右円偏光と呼ぶ。

波数ベクトルと強度が等しい左円偏光と右円偏光

$$\mathbf{E}_L = \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega t \\ E_0 \sin \omega t \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

$$\mathbf{E}_R = \begin{pmatrix} E_0 \cos(-\omega t) \\ E_0 \sin(-\omega t) \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

を重ね合わせると、

$$\mathbf{E}_L + \mathbf{E}_R = \begin{pmatrix} 2E_0 \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

のように直線偏光となる。

1.3.2 屈折率と吸収率

物質中においては、 $\mathbf{J} \neq \mathbf{0}$ なので、真空中の波動方程式 (式 (1.17)、(1.18)) は成立しない。代わりに、物質中の Maxwell 方程式 (式 (1.13)~(1.16)) と、電気伝導度 σ の定義

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.29)$$

から導出される、物質中の波動方程式

$$(\nabla^2 + \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 (\epsilon_r + j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0})) \mathbf{E} = 0 \quad (1.30)$$

$$(\nabla^2 + \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 (\epsilon_r + j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0})) \mathbf{H} = 0 \quad (1.31)$$

$$(1.32)$$

が成立する (j は虚数単位)(非透磁率 $\mu_r = 1$ とした)。ここで、複素数 $N = n + \kappa j$ を、

$$N^2 = (n + \kappa j)^2 = \epsilon_r + j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (1.33)$$

となるように定義すると、波動方程式 (1.30) の解は、伝搬方向を x として、

$$E(z, t) = E_0 \exp\left(\frac{-\kappa \omega z}{c}\right) \cdot \exp\left(j\omega\left(\frac{n z}{c} - t\right)\right) \quad (1.34)$$

となる。すなわち、物質中において光は、位相速度 c/n で進む。また、 κ は吸収係数と呼ばれ、これが大きいほど光波が強く吸収されることを示す。

このように、式 (1.33) で定義した N の実数成分 n は物質内の光速度を、虚数成分 κ は光の減衰の強さを表す。 n は屈折率、 κ は消光係数、 N は複素屈折率と呼ばれる。

光の強さ I は電場の大きさに比例するので、式 (1.34) より、

$$I \propto \left(E_0 \exp\left(\frac{-\kappa \omega z}{c}\right)\right)^2 \quad (1.35)$$

$$\propto \exp\left(\frac{-2\kappa \omega}{c} z\right) \quad (1.36)$$

となる。この式から、物質内の光の強度は吸収により指数関数的に減少し、その吸収の強さは $\alpha = 2\kappa\omega$ に支配される。この α を吸収係数と呼ぶ。

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (1.37)$$

1.3.3 結晶対称性と光学応答

異方性結晶の直線偏光に対する応答

異方性をもつ結晶においては、一般に入射光の直線偏光面によって異なる屈折率を示す。これを「直線複屈折」(linear birefringence) と呼ぶ。結晶における直線偏光の屈折率異方性を表現するには「屈折率楕円」を用いる。また、異方性結晶において入射光の直線偏光面によって吸収係数が異なる現象を「線二色性」(linear dichroism) と呼ぶ。結晶における直線偏光の吸収異方性を表現するには、屈折率楕円と同様に定義された「吸収楕円」を用いる。

キラルな結晶の円偏光に対する応答

右円偏光と左円偏光の屈折率が異なる現象を「円複屈折」(circular birefringence)、左円偏光と右円偏光の吸収率が異なる現象を「円二色性」(circular dichroism) と呼ぶ。円複屈折や円二色性はキラリティをもつ結晶においてのみみられる。

円複屈折の大きさは、左円偏光に対する屈折率 n_L と右円偏光に対する吸収率 n_R の差

$$\Delta n = n_L - n_R \quad (1.38)$$

で定義される比旋光度 Δn によって表される。鏡像異性の関係にある結晶においては、 Δn の符号が逆転する。

円複屈折は旋光性とも呼ばれる。その由来は、円複屈折を示す物質に直線偏光を入射すると、物質内で直線偏光の方向が回転することによる。円複屈折を示す結晶に直線偏光を入射すると、その直線偏光は式 (1.26)~(1.28) で示したように、直線偏光は右円偏光と左円偏光に分解することができる。ただし、物質に光が入射した瞬間を $t = 0$ とする。

$$\mathbf{E}_{into} = 2E_0 \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega t \\ E_0 \sin \omega t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_0 \cos(-\omega t) \\ E_0 \sin(-\omega t) \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

式 (1.39) における第 1 項は左円偏光、第 2 項は右円偏光である。物質内では、左円旋光は c/n_L の速さで、右円旋光は c/n_R の速さで伝搬する。光が物質を通過する距離を d とする

と、物質を出た光の電場は、

$$\mathbf{E}_{out} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega(t - \frac{n_L d}{c}) \\ E_0 \sin \omega(t - \frac{n_L d}{c}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_0 \cos(-\omega(t - \frac{n_R d}{c})) \\ E_0 \sin(-\omega(t - \frac{n_R d}{c})) \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

$$= \begin{pmatrix} 2E_0 \cos(\frac{\omega n_L d/c - \omega n_R d/c}{2}) \cos(\omega t - \frac{\omega n_L d/c + \omega n_R d/c}{2}) \\ -2E_0 \sin(\frac{\omega n_L d/c - \omega n_R d/c}{2}) \cos(\omega t - \frac{\omega n_L d/c + \omega n_R d/c}{2}) \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

$$= 2E_0 \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega(n_R d/c - n_L d/c)}{2} \\ \sin \frac{\omega(n_R d/c - n_L d/c)}{2} \end{pmatrix} \cos(\omega(t - \frac{n_L d/c + n_R d/c}{2})) \quad (1.42)$$

$$= 2E_0 \begin{pmatrix} \cos \frac{-\pi d \Delta n}{\lambda} \\ \sin \frac{-\pi d \Delta n}{\lambda} \end{pmatrix} \cos(\omega(t - \frac{d}{c} \cdot \frac{n_L + n_R}{2})) \quad (1.43)$$

と表される。これは、直線偏光を表し、その偏光方向は入射光から右回りに $\frac{\pi d \Delta n}{\lambda}$ だけ回転している。

一方、円二色性の大きさは左円偏光に対する吸収率 α_L と右円偏光に対する吸収率 α_R の差

$$\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_R \quad (1.44)$$

で定義される円二色性吸光度 $\Delta\alpha$ によって表される。鏡像異性の関係にある結晶においては、 $\Delta\alpha$ の符号が逆転する。

円二色性を示す結晶に直線偏光を入射することを考える。式 (1.26)~(1.28) で示したように、直線偏光は右円偏光と左円偏光に分解することができ、

$$\mathbf{E}_{into} = 2E_0 \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega t \\ E_0 \sin \omega t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_0 \cos(-\omega t) \\ E_0 \sin(-\omega t) \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

と表せる。ただし、物質に光が入射した瞬間を $t = 0$ とする。左円偏光の吸収係数を α_R 、右円偏光の吸収係数を α_L 、透過距離を d とすると、透過後の光線の電場は、

$$\mathbf{E}_{out} = \exp(-\alpha_L d) \begin{pmatrix} E_0 \cos \omega(t - d/c) \\ E_0 \sin \omega(t - d/c) \end{pmatrix} + \exp(-\alpha_R d) \begin{pmatrix} E_0 \cos(-\omega(t - d/c)) \\ E_0 \sin(-\omega(t - d/c)) \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

$$= \begin{pmatrix} (e^{-\alpha_L d} + e^{-\alpha_R d}) E_0 \cos \omega(t - d/c) \\ (e^{-\alpha_L d} - e^{-\alpha_R d}) E_0 \sin \omega(t - d/c) \end{pmatrix} \quad (1.47)$$

となり、伝播方向と垂直な平面内で楕円を描くことが分かる。この楕円の短軸長と長軸長から

$$\tan^{-1} \left(\frac{e^{-\alpha_L d} - e^{-\alpha_R d}}{e^{-\alpha_L d} + e^{-\alpha_R d}} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{1 - e^{(\alpha_L - \alpha_R)d}}{1 + e^{(\alpha_L - \alpha_R)d}} \right) = \Theta \quad (1.48)$$

で定義される「楕円率」 Θ が、円二色性の大きさの指標とされることもある。

1.4 磁性の起源

1.1 節の Maxwell 方程式で考えたように、古典的な電磁気学において磁化の起源は物質内の環電流であるとされる。しかしながら、実際には私たちにとってごく身近な磁性現象でさえ、古典モデルは説明することができない。実際、Bohr-van Leeuwen の定理は、古典論モデルにおける磁化が、いかなる有限温度磁場下でも 0 となってしまうことを示している [2]。そこで、磁性について論じるにあたり、まずは磁性の量子力学な起源について確認をしていきたい。

1.4.1 電子の角運動量と磁気モーメント

量子力学においては一般に、特定の状態をヒルベルト空間内のベクトル（状態ベクトル）で表し、観測可能な物理量をヒルベルト空間内のエルミート演算子によって表す。角運動量 \hat{J} は、次の関係を満たす演算子として定義される。

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \quad (1.49)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (1.50)$$

\hat{J}^2 の固有値は $\hbar^2 J(J+1)$ ($J = 0, 1, 2 \dots$ or $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$) であり、この J を角運動量量子数と呼ぶ。角運動量には、軌道角運動量 \hat{L} とスピン角運動量 \hat{S} があり、これらの和を全角運動量 \hat{J} と呼ぶ。 \hat{L} 、 \hat{S} 、 \hat{J} の各演算子によって表される物理量を L 、 S 、 J で表す。

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad J = L + S \quad (1.51)$$

軌道角運動量演算子は、位置演算子 \hat{x} と運動量演算子 \hat{p} を用いて

$$\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p} \quad (1.52)$$

と表される一方、スピン角運動量は座標とは独立したヒルベルト空間（スピノル空間）により表現される。軌道角運動量とスピン角運動量の量子数をそれぞれ L 、 S で表す。軌道角運動量量子数 L は半整数にはなりえないが、スピン角運動量量子数 S は整数にも半整数にもなりえる。 S が整数である粒子をボース粒子、 S が半整数である粒子をフェルミ粒子と呼ぶ。電子、陽子、中性子は $S = 1/2$ のフェルミ粒子である。電子の角運動量は、物質内の微視的磁気モーメントの起源となる。電子の軌道角運動量による磁気モーメント m_l とスピン角運動量による磁気モーメント m_s はそれぞれ、

$$m_l = \frac{-g_l e}{2m_e} L = -g_l \mu_B \frac{L}{\hbar} \quad (1.53)$$

$$m_s = \frac{-g_s e}{2m_e} S = -g_s \mu_B \frac{S}{\hbar} \quad (1.54)$$

である。ここで現れる物理定数 μ_B はボーア磁子と呼ばれ、電子の質量 m_e 、電気素量 e 、換算プランク定数 \hbar により $\mu_B = e\hbar/2m_e$ と定義される。比例定数 g_l 、 g_s は「g 因子」と呼ばれるもので、 g_l は正確に 1 であり、 g_s は場の量子論によるとほぼ 2 となる ($g_s = 2.002319$)[3]。よって、電子の全角運動量 \mathbf{m} は、

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_l + \mathbf{m}_s \approx -\mu_B \frac{\mathbf{L} + 2\mathbf{S}}{\hbar} \quad (1.55)$$

となる。さらに、電子の全角運動量と全磁気モーメントの関係は、

$$\mathbf{m} = \frac{-g_j e}{2m_e} \mathbf{J} = -g_j \mu_B \frac{\mathbf{J}}{\hbar} \quad (1.56)$$

と表される。比例定数 g_j は「ランダウの g 因子」と呼ばれ、

$$\begin{aligned} g_j &= g_l \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} \\ &\quad + g_s \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \\ &\approx \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \end{aligned} \quad (1.57)$$

である。

1.4.2 電子軌道と角運動量

物質の磁気的な性質を主に担っているのは、1.4.1 節で述べた、電子が持つ角運動量由来の磁気モーメントである。孤立した原子について、 $+Ze$ の電荷を持つ原子核に束縛された 1 つの電子は、次のシュレディンガー方程式に従う。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Ze^2}{r} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (1.58)$$

この解は、

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad E_n = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.59)$$

と書ける。固有関数は 3 つの量子数 n, l, m によって指定される。主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m のとりうる数は、

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.60)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.61)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l \quad (1.62)$$

である。原子中の電子は、波動関数 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ で記述される固有状態をとる。これらの、電子がとる状態関数を電子軌道と呼ぶ。

ある電子軌道を占める電子の軌道角運動量は、方位量子数 l および磁気量子数 m によって規定される。 $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ は、式 (1.63)、(1.64) のように、 \hat{L}^2 の固有状態であり、 \hat{L}_z の固有状態でもある。

$$\hat{L}^2 R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.63)$$

$$\hat{L}_z R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.64)$$

よって、軌道角運動量の大きさは $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ 、軌道角運動量の z 成分は $\hbar m$ である。

電子軌道は種類によって名前が付けられている。 $l=0$ の軌道を s 軌道、 $l=1$ の軌道を p 軌道、 $l=2$ の軌道を d 軌道、 $l=3$ の軌道を f 軌道と呼ぶ。 s 、 p 、 d 、 f の記号の前に主量子数 n をつけて、各電子軌道を「 $(1s)$ 軌道」や「 $(3d)$ 軌道」のように呼ぶ。

複数の電子が原子核に束縛されている場合、全体のエネルギーが最も低くなるように、これらの電子軌道に電子が入っていく。 (n, l, m) で指定される1つの電子軌道につき電子は2つずつ入ることができ、これらの2つの電子のスピンはそれぞれ $S = 1/2$ と $S = -1/2$ である (Pauli の排他律 [4])。 $m = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$ であるから、 s 軌道には2個、 p 軌道には6個、 d 軌道には10個、 f 軌道には14個の電子が入りうる。

軌道 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ のエネルギー固有値 E_n は、式 (1.59) では n のみに依存している。しかし、実際には l が大きくなるほど、核電荷 $+Ze$ が周囲の電子が持つ負電荷に遮蔽され、電子のエネルギーは高くなる。このため、電子軌道のエネルギーは低い順に、

$$(1s) < (2s) < (2p) < (3s) < (3p) < (4s) < (3d) < (4p) < (5s) < (4d) \\ < (5p) < (6s) < (4f) < (5d) < (6p) < (7s) < (5f) < (6d) < (7p)$$

となる。電子は、基本的には上記のエネルギーの低い軌道から順に占有していく。

さらに、孤立原子において等しいエネルギーを持つ、主量子数 n と方位量子数 l が同一の $(2l+1)$ 個の軌道を、電子がどのように占有するかを決定するのが、「Hund の規則 [5]」である。Hund の規則によれば、電子は次の条件を満たすように電子軌道を埋める。

1. 全ての電子のスピン角運動量量子数 S が最大になる。
2. 1 を満たす範囲で、全ての電子の軌道角運動量量子数 L が最大になる。
3. 1 と 2 を満たした上で、全角運動量量子数 J は、エネルギーの等しい $(2l+1)$ 個の軌道が半分以下しか埋まっていなければ $J = |L - S|$ 、半分以上埋まっていれば $J = |L + S|$ となる。

以上のルールに従って考えると、ほぼすべての元素について電子軌道を決定できる。例えば Co 原子における電子軌道は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^7$ となる。しかし

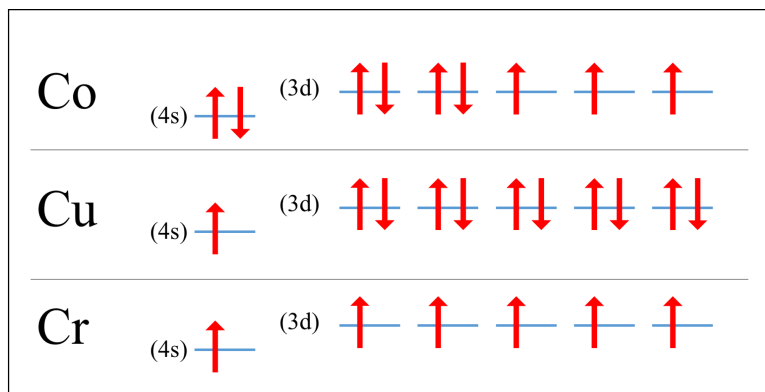


図 1.2 Co, Cu, Cr の電子配置。

ながら、Cu 原子や Cr 原子は、図 1.2 のように、(4s) の軌道を全て埋めずに (3d) 軌道に電子が入る。このように、第 6 族および第 11 族の原子、およびこれらと同一個数の電子を持つイオンは、電子軌道の規則に従わないことがある。

1.4.3 固体中電子の電子軌道と磁気モーメント

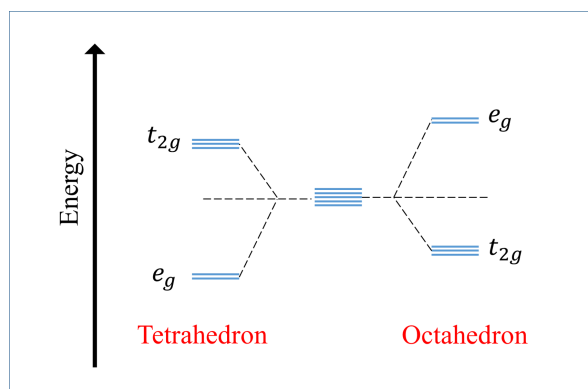
ここまで、孤立している原子について、電子の状態と磁気モーメントを考えてきたが、固体物質中の電子は次のような理由から、孤立原子とは異なった挙動を見せる。

結晶場分裂

球対称な孤立原子においては、5つの d 軌道は縮退している。しかしながら、 d 電子を持つ遷移金属の周囲を、ハロゲンやカルコゲンといった「配位子」が正四面体状や正八面体状に取り囲むと、 d 軌道の縮退が図 1.3 のように解ける (結晶場分裂)。5つの d 軌道が結晶場分裂によって分裂することでできたエネルギー準位のうち、2つの等エネルギー準位を e_g 、3つの等エネルギー準位を t_{2g} と呼ぶ。結晶場分裂により、5つの d 軌道すべてに電子が入る前に、既に 1つ電子が入った d 軌道に電子が加わることがある。

軌道角運動量の凍結

固体物質中においては、電子が受けるポテンシャルが球対称でも軸対称でもなくなり、電子は $l_z = \pm m$ の状態を線形結合した定在波の状態をとる。このとき、軌道角運動量は期待値が 0 になり、磁気モーメントに寄与するのはスピン角運動量のみになる ($m = -g_s \mu_B \frac{S}{\hbar}$)。特に、配位子場分裂によって縮退が解ける $3d$ 電子については、軌道角運動量が強く凍結する。一方、(4f) 電子については、次に述べるスピン軌道相互作用の影響が結晶場の影響よりも強く、軌道角運動量は完全には凍結しない。


 図 1.3 結晶場による d 軌道エネルギー準位の分裂。

スピン軌道相互作用

1.4.1 節において、スピン角運動量は軌道角運動量とは独立した物理量であると述べた。しかし実際には、相対論的な効果によって軌道角運動量 l とスピン角運動量 s の間に相互作用 $\zeta l \cdot s$ が生じ、これをスピン相互作用と呼ぶ。スピン軌道相互作用が生じる原理は、「原子が持つ電子が軌道角運動量を持つとき、電子からみて原子核が回転しているように見えるため、原子核が電子の位置に作る磁場がスピン角運動量に影響を与える」という簡易的な説明がなされるが、正しい議論をするためには相対論的量子力学を用いる必要がある。スピン軌道相互作用は、電子の空間的広がりが大きいほど強くなる。4f 電子においては、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ と $Y_{lm}(\theta, \phi)$ がスピンの向きを考慮すると非等価になるため、 l_z の期待値が 0 からずれ、軌道角運動量の凍結がとける。また、 $\langle l_z \rangle \neq 0$ となることで、スピンにはスピン軌道相互作用を由来とした、「特定の方向を向きやすい傾向」が生じ、電子準位の縮退が解ける。

1.4.4 スピンスピン相互作用

磁性は、遷移金属の d 電子や f 電子が持つスピン由来の磁気モーメントが、種々の相互作用をすることで発生する。ここでは、電子スピン間に働く様々な相互作用について述べる。

双極子-双極子相互作用

スピンによる磁気モーメント同士の相互作用として最も単純に想像しうるものは、一方の磁気双極子がつくる磁場のもとにもう一方の磁気双極子が置かれることによる力（双極子双極子相互作用）であろう。この力によるエネルギー U は、それぞれの磁気双極子モーメントを m_1 、 m_2 、一方に対するもう一方の位置ベクトルを r 、真空透磁率を μ_0 とする

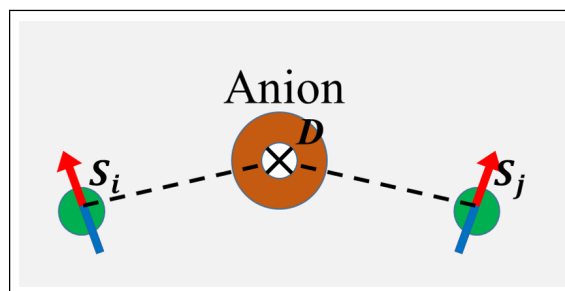


図 1.4 反対称交換相互作用の概念図。

と次の式によって計算できる。

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left\{ \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) \right\} \quad (1.65)$$

実際にスピンによる磁気双極子の大きさやスピン間距離を代入すると、このエネルギーのオーダーは熱エネルギー換算で 1 K 程度であることが分かる。それゆえ双極子双極子相互作用は、一般に 1 K 以上の通常の温度では無視できる程度にしか磁気秩序に影響しない。ただし、スピン系によっては、この古典的相互作用が重要な役割を果たすことがある。

対称交換相互作用

電子は量子力学で言うところのフェルミオンであり、複数の電子が同じスピンを持ち同じ軌道を占有することは許されない (Pauli の排他律 [4])。一方、異なる軌道に入る電子は同じ方向のスピンを持っている方がエネルギーは低い (Hund の規則 [5])。このような古典的には説明できない量子力学的背景から、電子スピンは互いに平行か反平行に揃う力を及ぼしあう [6][7]。この力によるエネルギーは次のような式で表すことができる。

$$U = JS_1 \cdot S_2 \quad (1.66)$$

ただし、 J は比例定数である。隣り合うイオンの電子間における交換相互作用を直接交換相互作用、陰イオンを挟んだイオン同士の相互作用を超交換相互作用と呼ぶ。

反対称交換相互作用

上記の直接交換相互作用はスピンの交換について対称であるため、対称交換相互作用と呼ばれる。一方、陰イオンを介して磁性イオンのスピンの相互作用する場面において、陰イオンの位置がスピン間の中点からずれているとき (図 1.4)、相互作用のエネルギーには新たな項が加わる [8][9]。

$$U = JS_1 \cdot S_2 + D \cdot (S_1 \times S_2) \quad (1.67)$$

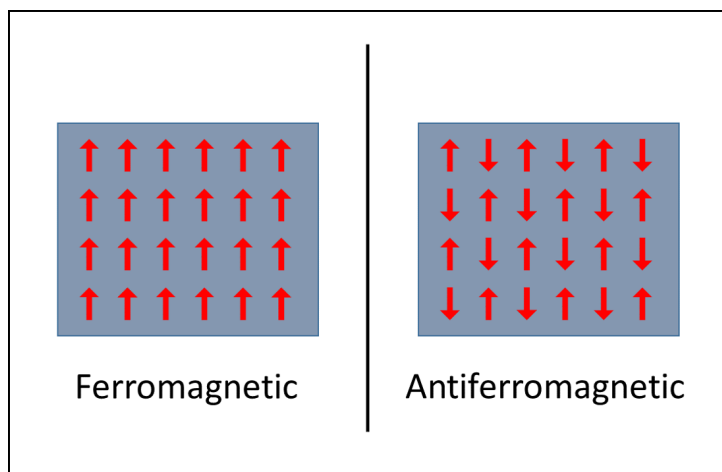


図 1.5 磁気双極子の強磁性的秩序と反強磁性秩序。各矢印は磁気双極子モーメントを示す。

後者の項は \mathbf{D} , \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 のスカラー三重積であり、スピンの交換に対して反対称であるため、反対称交換相互作用という。反対称相互作用の働く向きは \mathbf{D} に依存するが、 \mathbf{D} の決定に関わる微視的な機構はスピン軌道相互作用によって説明される。

2つの磁性イオンの位置をそれぞれ A, B とし、線分 AB の中点を C とすると、 \mathbf{D} の向きは、次の条件を満たす。

- 直線 AB に垂直で、C を通る鏡映面があるとき、 $\mathbf{D} \perp AB$
- 直線 AB を含む鏡映面があるとき、 $\mathbf{D} \perp$ (鏡映面)
- 直線 AB に垂直で、点 C を通る 2 回軸があるとき、 $\mathbf{D} \perp$ (2 回軸)
- 直線 AB を軸とする回転軸があるとき、 $\mathbf{D} //$ (回転軸)

スピン間の反対称相互作用は、提唱者の名をとり、ジャロシンスキー守谷相互作用 (DM 相互作用) とも呼ばれる。

1.4.5 局在電子系の代表的な磁気秩序

各磁性イオンのスピン磁気モーメントを担う電子が局在しているモデルにおいて、磁性は各磁性イオンのモーメントが持つ秩序によって説明される。

これまでに述べたスピン間の相互作用によって、磁気双極子が一定の自発的秩序をもつことがある。磁気双極子が同じ方向を向く秩序を強磁性的秩序 (図 1.5 左) と呼び、自発的に強磁性的秩序を持つ物質を強磁性体と呼ぶ。強磁性的秩序は、対称交換相互作用が磁気双極子を同じ向きに揃える力であるとき ($J < 0$) に現れる。磁気双極子が同じ向きに揃っているため、強磁性体は自発的に磁場をつくる (磁化)。さらに外部から磁場を与えることで、磁気双極子はより揃う方向に並び、磁化は大きくなる。

また、隣り合う磁気双極子が互いに反対の方向を向いて整列する秩序を反強磁性的秩序 (図 1.5 右) と呼び、反強磁性的秩序を示す物質を反強磁性体と呼ぶ。反強磁性的秩序は、交換相互作用が磁気双極子を反対向きに揃える力であるとき ($J > 0$) に現れる。隣り合う磁気双極子が互いに打ち消しあうため、自発的磁化はない。

一方で、多くの物質では、各原子がもつ電子に磁気モーメントが存在しても、その方向が無秩序となる。また、低温において強磁性や反強磁性を示す物質 (強磁性体、反強磁性体) も、ある転移温度以上では各磁気モーメントの方向が熱揺らぎによって無秩序になる。このような、磁気モーメントが無秩序である性質を (狭義の) 常磁性と呼ぶ。常磁性においては物質は自発磁化を持たず、弱磁場領域において磁化は印加磁場に比例する。印加磁場と磁化を結ぶ比例定数 $\chi = M/H$ を磁化率あるいは磁気感受率と呼ぶ。

強磁性体および反強磁性体では、常磁性温度領域における磁気感受率と温度の間に、

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1.68)$$

という関係がある。これをキュリーワイス則と呼び、温度 θ_p を常磁性キュリー温度と呼ぶ。キュリーワイスの法則は、各磁気モーメントが、すべての磁気モーメントによって形成される一様な磁場の影響を受けると仮定したモデルにおいて、統計力学的な考察をすることで導出できる。一般的には、常磁性キュリー温度は強磁性体において転移温度よりわずかに高温になり、反強磁性体において負の温度となる。

1.5 らせん磁気秩序とその起源

1.5.1 らせん秩序とその種類

磁気秩序にはこれまで述べた強磁性的秩序・反強磁性的秩序以外にも複雑なものがある。スピンの位置によって向きが回転するような磁気秩序をらせん秩序 [10] と呼ぶ。らせん秩序には、図 1.6 のような proper screw 秩序と、図 1.7 のような cycloid 秩序がある。

変化するスピンの向きと常に平行となる平面を「回転面」と呼ぶ。さらに、スピンの向きの周期的変化を波と考え、伝搬ベクトル (波数ベクトル) \mathbf{k} を定義する。proper screw 秩序では回転面と \mathbf{k} ベクトルが垂直で、cycloid 秩序では回転面と \mathbf{k} ベクトルが平行である。

1.5.2 らせん秩序の起源

直接交換相互作用のみが支配的な場合、磁気双極子は相互作用によって平行か反平行に並ぼうとするため、磁気秩序は強磁性的あるいは反強磁性的になるであろう。しかし、直接交換相互作用のみが磁性を決定する場合は少ない。実際には次のような要因が複合する

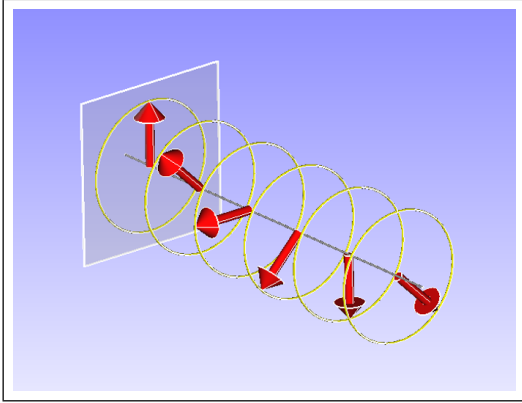


図 1.6 Proper screw 磁気秩序。

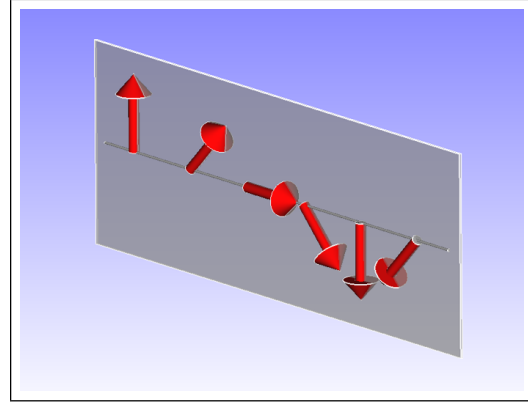


図 1.7 Cycloid 磁気秩序。

ことによって、基底状態は非自明となる。らせん磁気秩序は、こうした複数の要因の拮抗により生じることが多い。ここでは、らせん磁気秩序が発生するいくつかの原因について述べる。

間接交換相互作用

例えば図 1.8 のような、系のエネルギー E が最近接交換定数 J_1 と第 2 近接交換定数 J_2 を用いて、

$$E = -A(J_1 \cos \theta + J_2 \cos 2\theta) \quad (A > 0) \quad (1.69)$$

のように書ける単純化モデルを考える。 $J_2 = 0$ 、すなわち直接交換相互作用しか働かない場合には、 J_1 の符号に応じて $\theta = 0, \pi$ が安定となり、それぞれ強磁性、反強磁性に対応する。

$J_2 \neq 0$ のとき、 E が極値をとるためには

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = A \sin \theta (J_1 + 4J_2 \cos \theta) = 0 \quad (1.70)$$

が必要である。この解は $\theta = 0, \pi$ or $\cos \theta = -\frac{J_1}{4J_2}$ であり、後者の解は強磁性でも反強磁性でもないらせん状の秩序となる。

反対称交換相互作用

先述の通り、対称交換相互作用は磁気双極子を平行または反平行に揃える方向に力を及ぼしあう。一方、反対称交換相互作用は $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$ の形から分かるように、磁気双極子が垂直になるとき安定化する。そしてこれらが拮抗することで、磁気双極子がらせん状の秩序

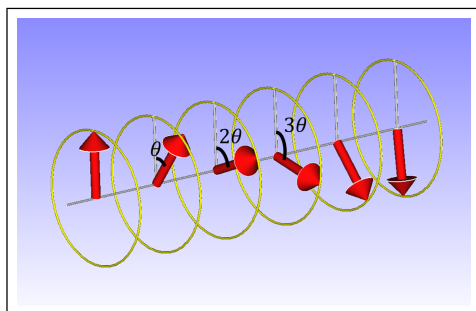


図 1.8 安定な磁気秩序計算のための単純化モデル図。

をとることがある。図 1.8 のモデルで考え、ハミルトニアンが次の形で書けるとする。

$$H_{ij} = -J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.71)$$

このモデルにおいて 2 スピンのエネルギーは、

$$E_{ij} = S^2(-J \cos \theta + D \sin \theta) = -S^2 \sqrt{J^2 + D^2} \cos(\theta + \alpha) \quad (1.72)$$

と表される。ただし、 α は、 $\tan \alpha = -D/J$ を満たす角である。よって、最もエネルギーが低く安定となるのは、 $\theta = -\alpha$ となるときで、これは強磁性でも反強磁性でもないらせん磁性である。

幾何学的フラストレーション

例えば図 1.9 のような三角格子やカゴメ格子に磁気双極子が配置されると、直接交換相互作用同士であっても拮抗が生じる。この原因を、図 1.9 のような 3 つのスピンの構成される単純なモデルにおいて考える。直接交換相互作用が磁気双極子を反平行に揃う向きに存在するとき、スピン A が上向きであるとする、隣り合うスピン B は下向きになると安定である。しかしそうすると、スピン C のは点スピン A, B の両者と隣り合うため、上向きでも下向きでも不安定になってしまう。このような競合（幾何学的フラストレーション）が発生するとき、基底状態は自明でなくなり、多くの状態が縮退することになる。

1.5.3 らせん磁気秩序と対称性

軸性ベクトルである磁気モーメントは、各種対称操作によって極性ベクトルとは異なるふるまいを見せる (図 1.11)。軸性ベクトルに鏡映操作 m 、2 回回転操作 2 を施した結果を、図 1.12 に示す。これらの操作を cycloid 磁気秩序および proper screw 磁気秩序に適用することを考える。

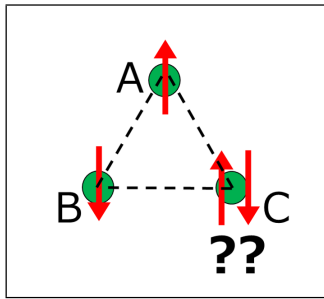


図 1.9 幾何学的フラストレーションの概念。

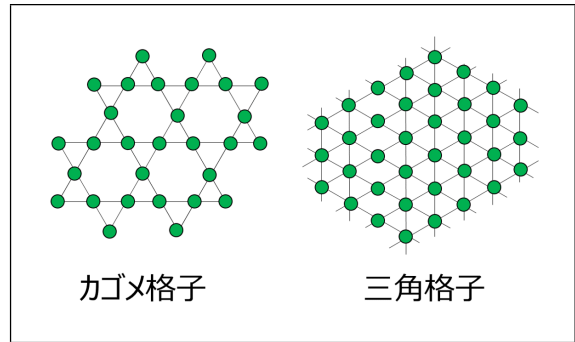


図 1.10 幾何学的フラストレーションの生ずる格子の例。

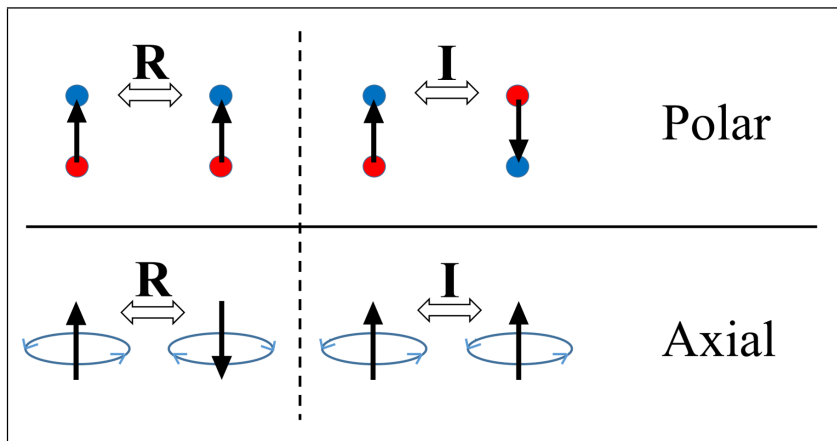


図 1.11 極性ベクトルと軸性ベクトルに空間反転操作 I および時間反転操作 R を行った結果の解説図。

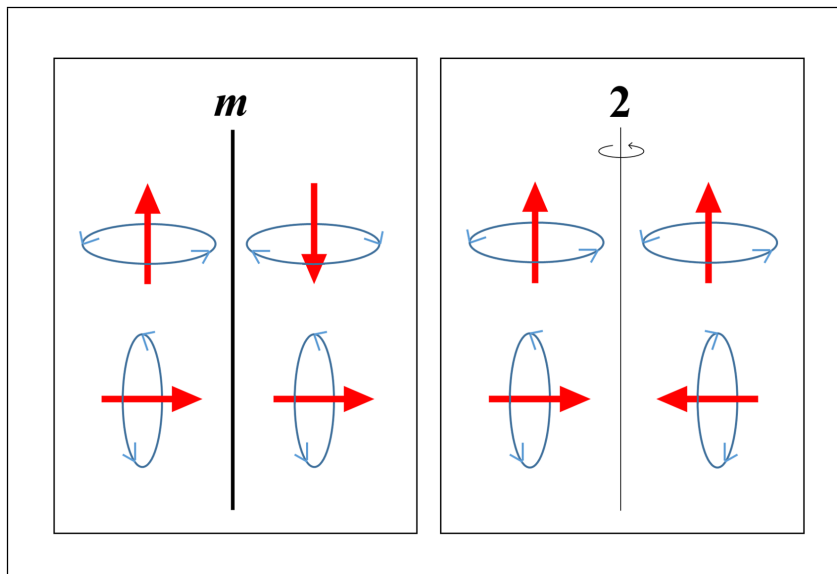


図 1.12 軸性ベクトルに鏡映操作 m および 2 回回転操作 2 を行った結果の解説図。

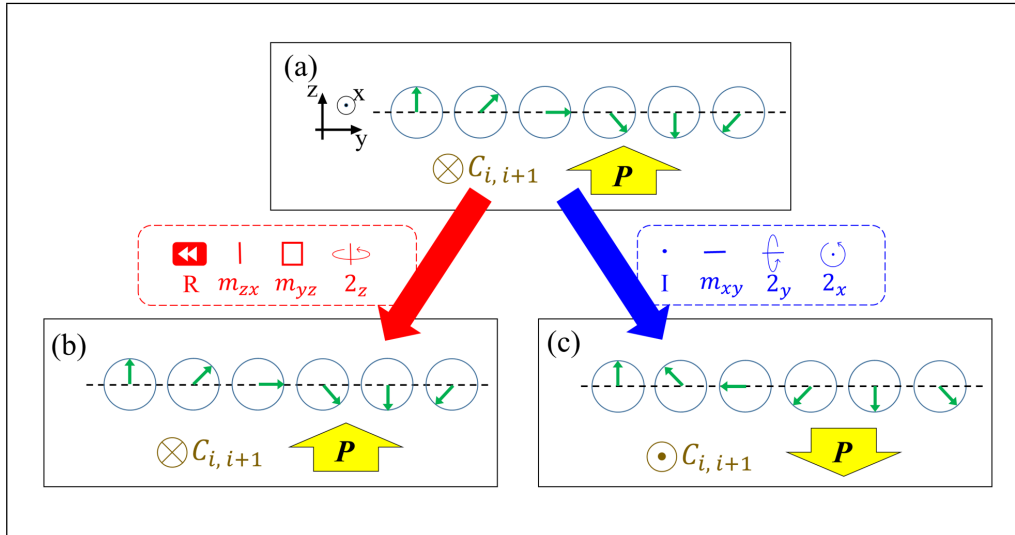


図 1.13 cycloid らせん秩序に各種対称操作を行った図。

Cycloid 磁気秩序の対称性

らせん面を yz 平面、伝播ベクトル \mathbf{k} を y 軸方向にとつたらせん (図 1.13(a)) に対して時間反転操作 R 、鏡映操作 m_{yz} および m_{zx} 、2 回回転操作 2_z を適用したものが図 1.13(b) である。一方、空間反転操作 I 、鏡映操作 m_{xy} 、2 回回転操作 2_y および 2_x を適用したものが図 1.13(c) である。ここで、らせんの回転方向の情報をもつベクトル $\mathbf{C}_{i,i+1}$ を、らせん進行方向に隣り合う磁気双極子 \mathbf{s}_i 、 \mathbf{s}_{i+1} を用いて

$$\mathbf{C}_{i,i+1} = \mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_{i+1} \quad (1.73)$$

と定義し、「ベクトルスピカイラリティ」と呼ぶ。図 1.13(a) のらせん秩序と比べて、(b) においてはベクトルスピカイラリティは同じ向き ($+x$) を向いているが、(c) においてはらせん回転方向の逆転にともないベクトルスピカイラリティが逆転 ($-x$) している。すなわち cycloid らせんは対称要素に m_{xy} や I を含まず、 z 方向 (らせん伝播ベクトルとらせん回転面の両者に垂直な方向) に極性を持っている。この極性ゆえに、この cycloid らせん磁気秩序の極性は、自発的電気分極の起源となりうる。(具体例については 1.6.2 節を参照のこと。)

Proper screw 磁気秩序の対称性

Proper screw 型の磁気秩序については、時間反転対称性を持ち、らせん面内の軸やらせん面と垂直な軸周りの 2 回回転操作によってもらせんの巻きの向きは変わらない。一方、鏡映操作については、どのような面を鏡映面にとっても、らせんの巻きの向きが逆転し、その後どのような回転操作を施しても元のらせん秩序には重ならない。すなわち、proper

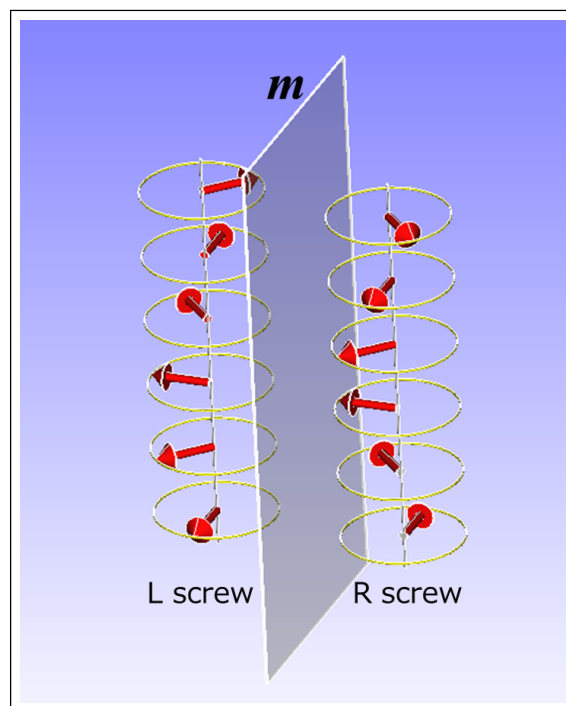


図 1.14 Proper screw 秩序に鏡映操作を行った図。らせんの巻きが反転している。

screw 磁気秩序そのものがキラルであると言える。また、proper screw 磁気秩序は、空間反転対称性も持たない。

1.6 磁気秩序による電気分極の発生

1.5.3 節に述べたように、らせん磁気秩序はそれ自体が特定の非対称性を持っているため、結晶にらせん磁気秩序が発生すると、系全体の対称性が結晶の対称性よりも低くなることがある。らせん磁気秩序のこの性質は、結晶の電気分極の発生起源にもキラリティの発生起源にもなりうる。この節では、磁気秩序由来の電気分極について述べる。

1.6.1 電気磁気効果

外部磁場により磁化が生じたり、外部電場により誘電分極が生じたりすることはよく知られているが、特定の物質中では静磁場と静電場の間に何らかの結合が許される場合がある。中でも、外部磁場に対し線形に電気分極が発生したり、外部電場に対し線形に磁化が生じたりする現象を「線形電気磁気効果」と呼ぶ。

ここで、線形電気磁気効果について巨視的熱力学的に考察することで、線形電気磁気効

果が生じる必要条件を導出する。単位体積あたり自由エネルギー F/V を、

$$\frac{F}{V} = \frac{F_0}{V} + \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{B} + \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{E}\mathbf{E} + \mathbf{a}_4 \cdot \mathbf{E}\mathbf{B} + \mathbf{a}_5 \cdot \mathbf{B}\mathbf{B} \quad (1.74)$$

と展開する。電気分極 P や磁化 M は自由エネルギー F の偏微分として、

$$\mathbf{P} = \frac{(-1)}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{E}} \quad (1.75)$$

$$\mathbf{M} = \frac{(-1)}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \quad (1.76)$$

と表せるから、

$$\mathbf{P} = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_3\mathbf{E} + \mathbf{a}_4\mathbf{B} \quad (1.77)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{a}_2 + {}^t\mathbf{a}_4\mathbf{E} + 2\mathbf{a}_5\mathbf{B} \quad (1.78)$$

\mathbf{P} の \mathbf{B} に対して線形な項と、 \mathbf{M} の \mathbf{E} に対して線形な項に注目し、 $\mathbf{a}_4 = \boldsymbol{\alpha}$ とおくと、

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{B} \quad (1.79)$$

$$\mathbf{M} = {}^t\boldsymbol{\alpha}\mathbf{E} \quad (1.80)$$

となり、線形電気磁気効果の発現には $\boldsymbol{\alpha} \neq 0$ が必要であることがわかる。

さらに、線形電気磁気効果について空間反転操作や時間反転操作の観点から考える。

電気分極や電場は極性ベクトル、磁化や磁場は軸性ベクトルの対称性をもつ。図 1.11 に示すように、極性ベクトルの方向は空間反転操作 I によって反転するが、時間反転操作 R によっては反転しない。一方、軸性ベクトルの方向は時間反転操作 R によって反転するが、空間反転操作 I によって反転しない。

よって、式 (1.79), (1.80) に空間反転操作を適用すると、

$$-\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{B} \quad (1.81)$$

$$\mathbf{M} = {}^t\boldsymbol{\alpha}(-\mathbf{E}) \quad (1.82)$$

のように電気分極と電場の符号が逆転する。また、式 (1.79), (1.80) に時間反転操作を適用すると、

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha}(-\mathbf{B}) \quad (1.83)$$

$$-\mathbf{M} = {}^t\boldsymbol{\alpha}\mathbf{E} \quad (1.84)$$

のように磁化と磁場の符号が逆転する。これらより、式 (1.79), (1.80) が有限の値を持つには、空間反転対称性、時間反転対称性がともに破れていなければならないことがわかる。

1.6.2 強的秩序間の相互結合

電気磁気効果は線形なものに限らない。木村らは低温において TbMnO_3 が強誘電性を示し、その分極が磁場によって 90° 回転することを 2003 年に報告した [11]。この報告以来、電場による強磁性の操作、磁場による強誘電性の操作といった非線形的な電気磁気結合をもつ「マルチフェロイック物質」について活発な研究がなされている。静的な電気分極は時間に依存しないため、強誘電性発現条件を考察するうえで時間反転対称性は無視できるが、空間反転対称性は破れていなければ電気分極は発生し得ない。このため、マルチフェロイクスの多くは、磁場によって操作可能ならせん磁気秩序によって結晶の空間反転対称性が破られるような物質で報告されている。有名な例に、cycloid 秩序を持つ RMnO_3 [12]、 MnWO_4 [13] や、proper screw 秩序を持つ CuFeO_2 [14] などの報告がある。

1.6.3 磁気秩序由来電気分極のモデル

スピン秩序による電気分極を説明するモデルは複数存在するが、ここでは spin current model と spin-dependent p - d hybridization model を簡単に紹介する。

Spin current model

Spin current model は、2005 年に Katsura らによって提唱されたスピン秩序誘起電気分極のモデルである [15]。このモデルでは、図 1.15 左側のように、2 つのスピンの間に陰イオンがある際に、次の式に従って電気分極が生じると考える。

$$\mathbf{p}_{ij} = A \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.85)$$

\mathbf{S}_i 、 \mathbf{S}_j は 2 つのスピン、 \mathbf{e}_{ij} は 2 つのスピンの位置を結ぶベクトルである。式 (1.85) は、スピン軌道相互作用を考慮して計算されたものである。Spin current model に従って cycloid 秩序における電気分極を計算すると、らせん面内の、伝搬方向と垂直な方向に電気分極が生じることになる。一方、このモデルで proper screw 秩序における電気分極を計算しても、電気分極は生じないことになる。

Spin-dependent p - d hybridization model

Spin-dependent p - d hybridization model では、スピンを持つ磁性イオンと陰イオンが隣接しているときに、磁性イオンの d 軌道と陰イオンの p 軌道の混成軌道がスピンによる変調を受けることで、電気分極が生じると考える (図 1.15 右側)[16][17]。電気分極は次の式により求められる。

$$\mathbf{p} = A \mathbf{e}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{e})^2 \quad (1.86)$$

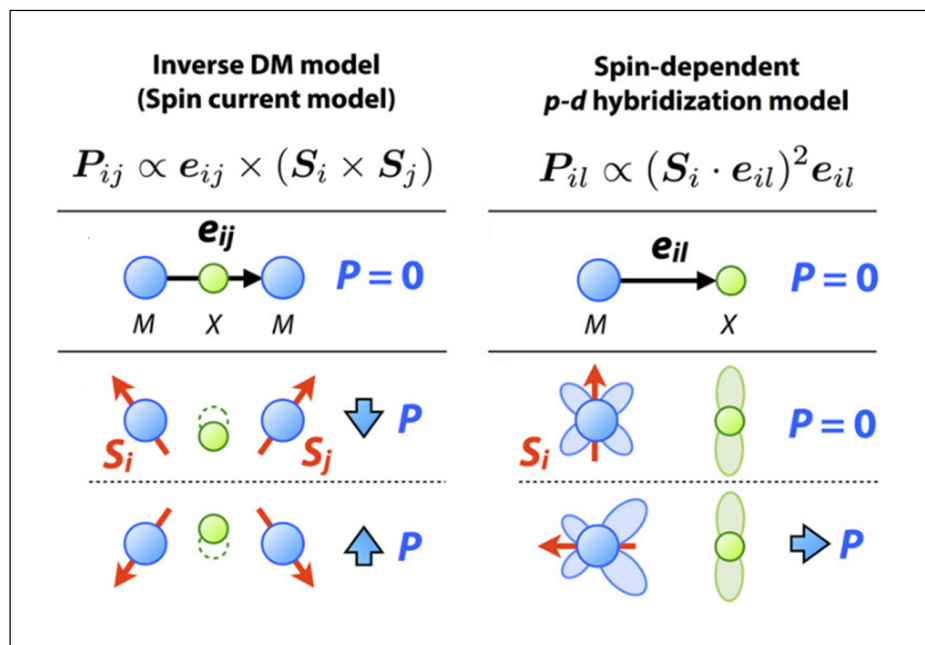


図 1.15 磁気秩序に由来する電気分極を説明するモデル。[17] の図を引用。

ここで、 S は磁性イオンのスピン、 e は磁性イオンの位置と陰イオンの位置を結ぶベクトルである。このモデルを用いると、proper screw 秩序による電気分極を説明できることがある [16]。

1.6.4 磁気秩序由来電気分極の磁場方向による逆転

マルチフェロイックな物質の中には、磁気秩序による強誘電性を示し、その電気分極の方向を磁場印加方向によって逆転させられる物質がある。Murakawa らは、 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の cycloid らせん磁気秩序相 ($T < 3 \text{ K}$) において、 $[110]$ 方向の磁場によって $+c$ 方向の電気分極を、 $[1\bar{1}0]$ 方向の磁場によって $-c$ 方向の電気分極を誘起した [18]。この電気分極の逆転現象については、結晶の対称性と、微視的なスピン構造という 2 つの側面から説明できる。

まず、結晶対称性の面から考察する。 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ 結晶構造は点群 $\bar{4}2m$ に属する。ここに $[110]$ 方向や $[1\bar{1}0]$ 方向に磁場を印加すると、磁場が結晶の a 軸、 b 軸まわり 2 回対称性を破り、 c 方向に極性が生じる。この極性の向きは、磁場が $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向とでは逆になるため (図 1.16 のステレオ投影図を参照のこと)、誘起される c 方向の電気分極も逆になると説明できる。

また、微視的なスピン構造の点から説明すると、 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の cycloid らせん磁気秩序相では、結晶内に $[110]$ 方向にらせんが伝搬している部分と、 $[1\bar{1}0]$ 方向にらせんが伝搬している部分とが存在し、伝搬ベクトル k のドメインを構成している。各伝搬方向では結

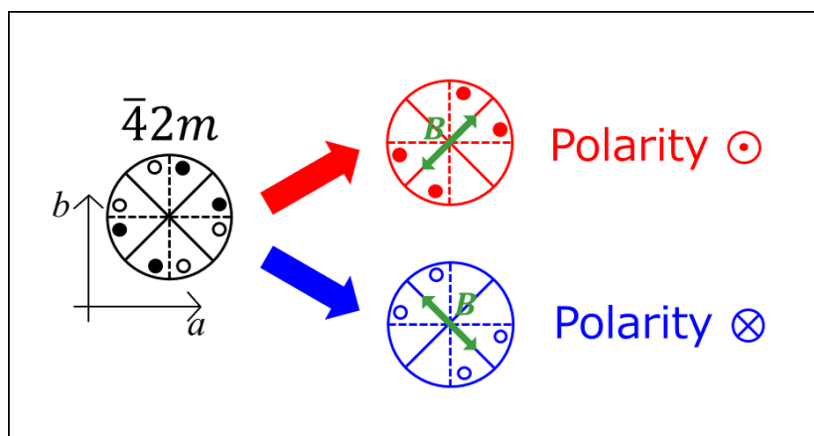


図 1.16 $\bar{4}2m$ の系において、 $[110]$ 磁場および $[1\bar{1}0]$ 磁場によって生じる極性。

晶構造から受ける DM 相互作用の向きが異なるため、cycloid らせんの巻きも逆となる。このため、 $\mathbf{k}//[110]$ ドメインと、 $\mathbf{k}//[1\bar{1}0]$ ドメインは、それぞれ反対方向の c 方向電気分極を持っている。ここに磁場を印加すると、ゼーマンエネルギー利得のために cycloid の回転面は磁場に対して垂直になろうとし、 $[110]$ 磁場では $\mathbf{k}//[1\bar{1}]$ ドメインが、 $[1\bar{1}0]$ 磁場では $\mathbf{k}//[110]$ ドメインが安定化される。 $[110]$ 磁場と $[1\bar{1}0]$ 磁場では支配的となる \mathbf{k} ドメインが異なり、各々のドメインは逆の電気分極をもっているため、磁場に誘起される電気分極も逆になる。

$\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_5$ らせん相において一度偏った \mathbf{k} ドメイン構造は、外場を除去しても完全には偏りがなくならず、強的な電気分極が残存する。

1.7 磁気秩序由来のキラリティとその操作

1.6 節では、らせん磁気秩序が結晶のもつ対称性を破り、極性を生むことによって、静的な電気分極が生じることを述べた。一方、らせん磁気秩序は、結晶のもつ鏡映対称性や回映対称性を破ることにより、系にキラリティをもたらすことがある。この節では、らせん磁気秩序によるキラリティについて述べる。

1.7.1 磁気秩序によるキラリティ

1.5.3 節で述べたように、cycloid らせん磁気秩序と proper screw らせん磁気秩序はそれぞれ特有の対称性/非対称性をもっているため、結晶の対称性をキラルなものまで落とす。この磁気秩序を外場によって操作し、結晶のキラリティを操作することを考えることができる。

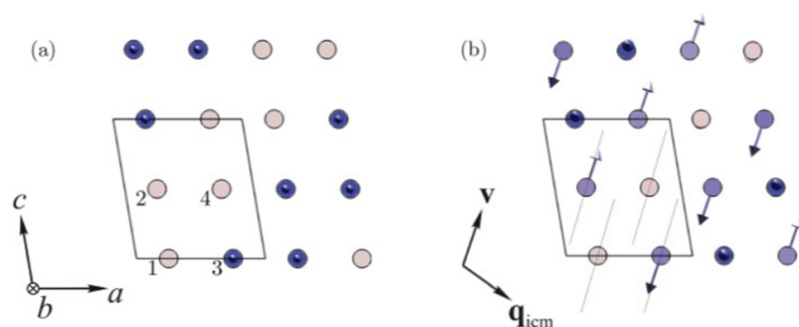


図 1.17 CuO の構造とらせん磁気秩序。らせん面は b 方向と v 方向を含む面である。
[21] の図から引用。

1.7.2 自然旋光性の操作

実際、Masuda らは 2017 年に、CuO のらせん磁気秩序相において、結晶のキラリティを電場で操作したことを報告している [19]。

CuO は、 $212.7 \text{ K} < T < 232.5 \text{ K}$ の温度範囲で磁気秩序由来の電気分極を示す [20]。CuO はこの温度範囲で DM 相互作用によりらせん磁気秩序を生じる ($\mathbf{k} = (0.506, 0, -0.483)$ 、図 1.17 参照。)[21]。らせん伝搬ベクトル \mathbf{k} とらせん面とは 107° の角度をなしており、この秩序は cycloid 型と proper screw 型を足したキラルなものと言える [21]。らせん磁気秩序は右回りと左回りのものがあり、それぞれがドメインを構成している。CuO 結晶の対称性は点群 $2/m$ で表されるため、右回りらせんのドメインは $+b$ の極性と R のキラリティを、左回りらせんのドメインは $-b$ の極性と L のキラリティを持つ (極性の符号やキラリティの L, R は仮に割り当てたもので、それ自体には特に意味はない)。これらの各ドメインが b 方向の電気分極に寄与するため、ドメインの偏りによって巨視的な電気分極が現れる。そして、逆に、らせんの巻きのドメインは、電場を b 方向に印加することによって偏らせることができ、結果として電場によるキラリティ制御が実現する。Masuda らは、電場印加によるキラリティの反転を、旋光性の逆転を観測することによって確認した [19]。一方、CuO のこのらせん磁気秩序相においては、磁場によってらせんの巻きのドメインを操作することはできず、そのため現状としてキラリティの磁場制御はできない。

1.7.3 磁気キラル二色性とその操作

磁気秩序由来のキラリティは、旋光性や円二色性のほかにも、「磁気キラル二色性」という特徴的な光学現象を発生させる [22]。磁気キラル二色性は、キラルな物質の磁化方向と平行に光を入射したときと、反並行に入射したときで、吸収率が異なる現象である。磁気キラル二色性は、光の進む方向が逆転すると異なる挙動をみせる「非相反光学伝搬現象」の一種で、1997年に Rikken らによって発見された [22]。以降、CsCuCl₃ などのキラルな構造をもつ結晶において磁気キラル二色性が報告されている [23]。磁気キラル二色性においては、磁化の方向の逆転や、キラリティの逆転によって、強い吸収を示す方向が逆になる。また、磁気キラル二色性は、旋光性や円二色性とは異なり、無偏光の光においても観察することができる。

2008年に Saito らは、アキラルな結晶である CuB₂O₄ の傾角反強磁性相という磁気相において、外磁場で磁気秩序を操作することによってキラリティを誘起・操作できることを報告した [24]。その詳しい原理は 2.2.3 節で紹介するが、この相では、磁場の印加方向を [100] とするか、[010] とするかによって、キラリティの偏らせ方を選択できる。CuB₂O₄ 傾角反強磁性相において、磁場によってキラリティを誘起した際に、磁場と平行に光を入射させると、磁気キラル二色性が観測される。磁場を [100] 方向に印加するか [010] 方向に印加するかによって誘起されるキラリティが逆であるため、この磁気キラル二色性の方向は磁場の回転によって反転させることができる。

第 2 章

研究対象物質の概要と研究目的

この章では、本研究の対象とした 2 つの物質 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と CuB_2O_4 について、関連する先行研究の内容を説明する。これをふまえ、本研究における測定の動機と目的を述べる。

2.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$

2.1.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶構造とその対称性

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ は、2000 年に合成方法と結晶構造が報告されたらせん磁性体である [25][26]。結晶自体はアキラルな正方晶構造であり、空間群 $P\bar{4}$ 、点群 $\bar{4}$ に属する。格子定数は $a = 7.621 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.320 \text{ \AA}$ である。図 2.1 に結晶構造の図を示す。単位格子内の 4 つの等価な Cu 原子が c 方向から見て正形状に並び、歪んだ正四面体を形成している。各 Cu 原子には 3 つの O 原子が隣接しており、その先は 2 つの Te 原子と 1 つの Cu 原子につながっている。このようにして Cu-O-Cu 鎖や Cu-O-Te-O-Cu 鎖が形成される。Cl 原子は各 Cu 原子に 1 つずつ隣接している。

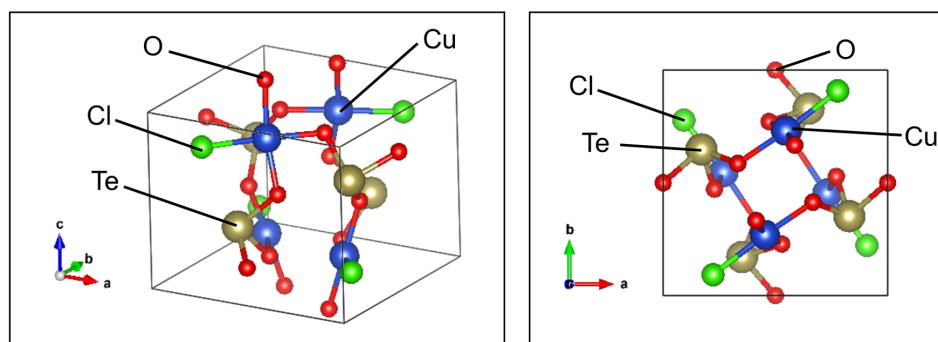


図 2.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶構造。

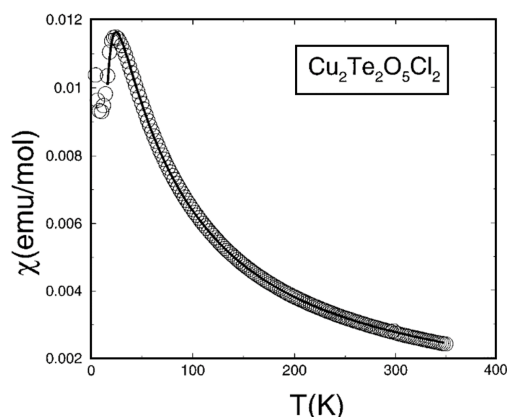


図 2.2 Cu₂Te₂O₅Cl₂ 磁気感受率の温度依存性。[25] の図を転載した。

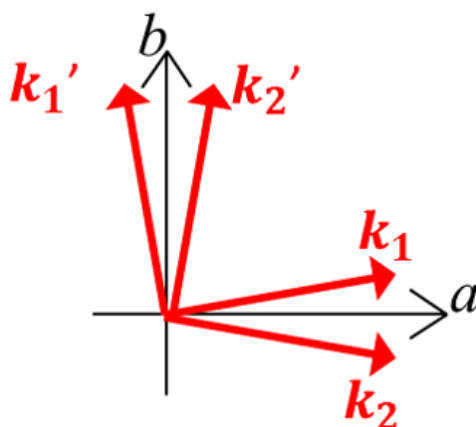


図 2.3 Cu₂Te₂O₅Cl₂ における複数のらせん伝搬ベクトル。

2.1.2 Cu₂Te₂O₅Cl₂ の磁性と磁気秩序

Cu₂Te₂O₅Cl₂ の基礎的な磁性はすでに報告がある。図 2.2 は、Johnsson らにより報告された磁気感受率の温度依存性である [25]。Cu₂Te₂O₅Cl₂ は、常温において常磁性であるが、 $T < T_N = 18.2$ K の温度領域ではらせん磁性を示す [26]。Zaharko らの中性子散乱実験の報告によれば、Cu₂Te₂O₅Cl₂ におけるらせん秩序の伝搬ベクトルには、図 2.3 のように、 $\mathbf{k}_1 = (\alpha, \beta, 1/2)$, $\mathbf{k}'_1 = (-\beta, \alpha, 1/2)$, $\mathbf{k}_2 = (\alpha, -\beta, 1/2)$, $\mathbf{k}'_2 = (\beta, \alpha, 1/2)$ の 4 つが存在する [26]。ただし、 $\alpha = 0.42$, $\beta = 0.15$ である。 \mathbf{k}_1 、 \mathbf{k}'_1 のペア 1 と、 \mathbf{k}_2 と \mathbf{k}'_2 のペア 2 を考えると、ペア 1 同士、ペア 2 同士は点群 $\bar{4}$ のもとで両立しうるが、ペア 1 とペア 2 は $\bar{4}$ のもとで非等価である。また、どのサンプルでも、ペア内の 2 つの \mathbf{k} は構成比が

同程度であるが、ペア 1 とペア 2 の比 ($(\mathbf{k}_1$ および \mathbf{k}'_1 の強さ) : $(\mathbf{k}'_2$ および \mathbf{k}_2 の強さ)) にはサンプル個体差があると報告されている。このことから、ペア 1 とペア 2 の構成比率の差は結晶学的配置の差から生じていると考えられる (2.1.4 節において詳述)。また、ペア内の伝搬ベクトルの比率、すなわち中性子散乱実験における $(\mathbf{k}_1$ の強さ) : $(\mathbf{k}'_1$ の強さ) や、 $(\mathbf{k}_2$ の強さ) : $(\mathbf{k}'_2$ の強さ) は外磁場によって操作できる。Zaharko らによれば、[100] 方向の磁場を印加すると \mathbf{k}'_1 と \mathbf{k}'_2 の比率が上がり、[010] 方向の磁場を印加すると \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 の比率が上がるという [26]。この理由について Zaharko らは、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 内には 1 つのドメインにつき 1 つの \mathbf{k} が存在するシングル \mathbf{k} ドメイン構造があり、磁場がこのドメイン構成比を操作しているのではないかと考察している。

また、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のらせん磁性相における微視的な磁気秩序も Zaharko らによって報告されているが、その並び方は proper screw 型や cycloid 型ではなく、複雑なものである [26]。 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の単位格子内には磁性を担う Cu^{2+} ($S = 1/2$) が 4 つ存在する。 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のらせん磁気秩序における、 l 番目の単位格子内の j 番目の Cu スピンのベクトル \mathbf{S}_{jl} は次の式で表すことができる。

$$\mathbf{S}_{jl} = \mathbf{A}_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l + \Psi_j) + \mathbf{B}_j \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l + \Psi_j) \quad (2.1)$$

式 (2.1) における各パラメータの意味は、図 2.4 に示されている。 \mathbf{k} は先述のらせん伝搬ベクトル、 \mathbf{r}_l は l 番目の単位格子の位置座標である。また、 \mathbf{A}_j および \mathbf{B}_j は、 j 番目の Cu スピンの、らせん面とらせん楕円の長半径、短半径を規定する、1 組の互いに垂直なベクトルである。すなわち、単位格子内の j 番目の Cu スピンは、 \mathbf{A}_j と \mathbf{B}_j が張る楕円上を回転する。もし仮に \mathbf{A}_j か \mathbf{B}_j のいずれかの大きさが 0 であれば、それはこの秩序が振幅変調型の秩序であることを意味する。あるいは、 $|\mathbf{A}_j| = |\mathbf{B}_j|$ かつ、 $(\mathbf{A}_j \times \mathbf{B}_j) // \mathbf{k}$ の場合、らせん面は伝搬方向と垂直であるから、proper screw 型になる。もしくは、 $|\mathbf{A}_j| = |\mathbf{B}_j|$ かつ、 $(\mathbf{A}_j \times \mathbf{B}_j) \perp \mathbf{k}$ ならば、伝搬ベクトルはらせん面内にあることになり、cycloid 型になる。なお、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ においては、 $|\mathbf{A}_j| = |\mathbf{B}_j|$ である。このとき、 \mathbf{A}_j および \mathbf{B}_j のとり方には自由度があるので、 \mathbf{A}_j は $a-b$ 平面内にとるものとし、 $\mathbf{A}_j = (\cos \phi_A, \sin \phi_A, 0)$ 、 $\mathbf{B}_j = (\cos \phi_B \sin \theta_B, \sin \phi_B \sin \theta_B, \cos \theta_B)$ (ただし、 $\phi_B = \phi_A + 90^\circ$) とする。最後に、式 (2.1) の Ψ_j は、 $\mathbf{r}_l = \mathbf{0}$ なる単位格子における、 j 番目の Cu スピンと \mathbf{A}_j のなす角を示す、位相因子である。Zaharko らの報告した、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のらせん秩序における式 (2.1) のパラメータは、表 2.1 の通りである。ただし、このパラメータはらせん伝搬ベクトル $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2$ についてのものである。なお、このパラメータフィッティングの際に計算された Cu^{2+} イオンの磁気モーメントは、 $0.67 \mu_B$ である。表 2.1 のパラメータから、Cu1 と Cu2 が同じらせん回転面を共有し、また Cu3 と Cu4 も同じらせん回転面を共有していることが分かる。これらのらせん面はともに、 \mathbf{k}_2 と平行でも垂直でもない。このらせん秩序では、伝搬ベクトルがらせん面に対して傾いているた

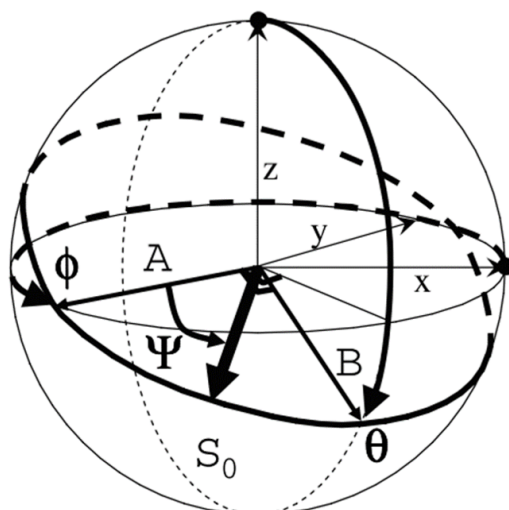


図 2.4 式 (2.1) におけるパラメータの幾何学的意味。[26] の図を引用。

表 2.1 Cu₂Te₂O₅Cl₂ らせん秩序を記述する、式 (2.1) のパラメータ。

Number of Cu	θ_B [deg.]	ϕ_B [deg.]	Ψ [deg.]
Cu1	58	18	0
Cu2	58	18	39
Cu3	-175	-50	151
Cu4	-175	-50	262

め、不変となる対称操作は 1 つの軸に関する 2 回回転のみである。参考に、Zaharko らによる Cu₂Te₂O₅Cl₂ らせん磁気秩序の模式図を図 2.5 に示す [26]。Cu₂Te₂O₅Cl₂ のこのような複雑な磁気秩序は、拮抗している Cu 四面体内および Cu 四面体間の交換相互作用に加え、異方的な DM 相互作用が原因であると考えられている [26]。Jensen らは、これらの項を考慮した平均場近似計算によって、Zaharko らが中性子散乱で決定した Cu₂Te₂O₅Cl₂ の秩序を再現することに成功した [27]。

2.1.3 Cu₂Te₂O₅Cl₂ のフラストレーションによるシングレットトリプレットギャップ

Cu₂Te₂O₅Cl₂ においては、Cu²⁺ 四面体内相互作用と四面体間相互作用のフラストレーションが起きており、これによりシングレット-トリプレットギャップが生じている。このギャップ間の励起によって、低温領域の磁化、比熱の異常、ラマンスペクトルのピークな

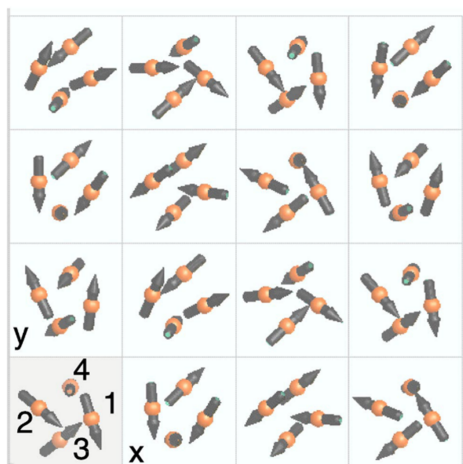


図 2.5 Zaharko らによる $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ らせん磁気秩序の模式図。[26] の図を引用。

どが説明されている [25][28][29]。

2.1.4 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の磁気ドメイン構造

$T < T_N = 18.2 \text{ K}$ の温度領域では、らせん磁気秩序の発生に伴い、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 結晶に元々存在した 4 回対称性は失われ、対称性はキラリティを有する点群 2 以下になっていると考えられる。これにより、 c 方向の自発電気分極が許される。さらに、結晶内に結晶学的なドメイン構造がなく、結晶全体の結晶配置が同一であると仮定すれば、図 2.6 のステレオ投影図に示すように、誘起される c 方向の極性は、キラリティと 1 対 1 に対応している。よって、 c 方向に電気分極を誘起できたならば、その電気分極の符号と大きさは、キラリティの偏り方とその強さを表している。

一方、結晶学的ドメイン構造が存在する場合、磁気ドメイン構造はより複雑となる。結晶学的なドメインとして、図 2.7 の上部 (1)~(4) のものが想定できる。4 つそれぞれの結晶学的ドメインに対して、らせん伝搬ベクトルの方向は 2 つ考えられるので、磁気ドメインの種類は 8 種類となる。この場合、もしあるサンプルにおける (1) の結晶学的ドメインと (2) の結晶学的ドメインの構成比が 1:1 で、(1) ドメイン全体が (1A) ドメインに偏り、(2) ドメイン全体が (2A) ドメインに偏っているとすると、サンプル全体では $+c$ 方向の極性が存在するにも関わらず、アキラルとなる。しかし、これは特殊な場合であり、結晶を合成したときに結晶学的ドメインの構成比が完全に 1:1 になるとは考えにくい。この結晶学的ドメインを考慮したモデルにおいても、少しでも結晶学的ドメインに偏りがあれば、極性とキラリティが対応する。

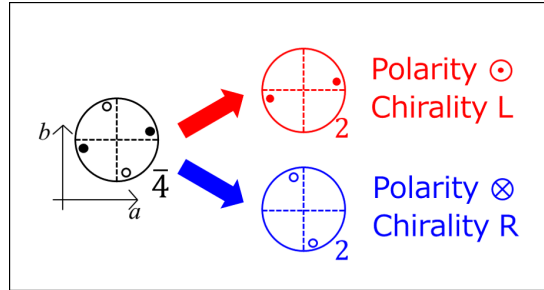


図 2.6 点群 $\bar{4}$ の系における対称性の低下 (結晶学的にモノドメインである場合)。ポラリティの正負とキラリティの偏りが対応している。

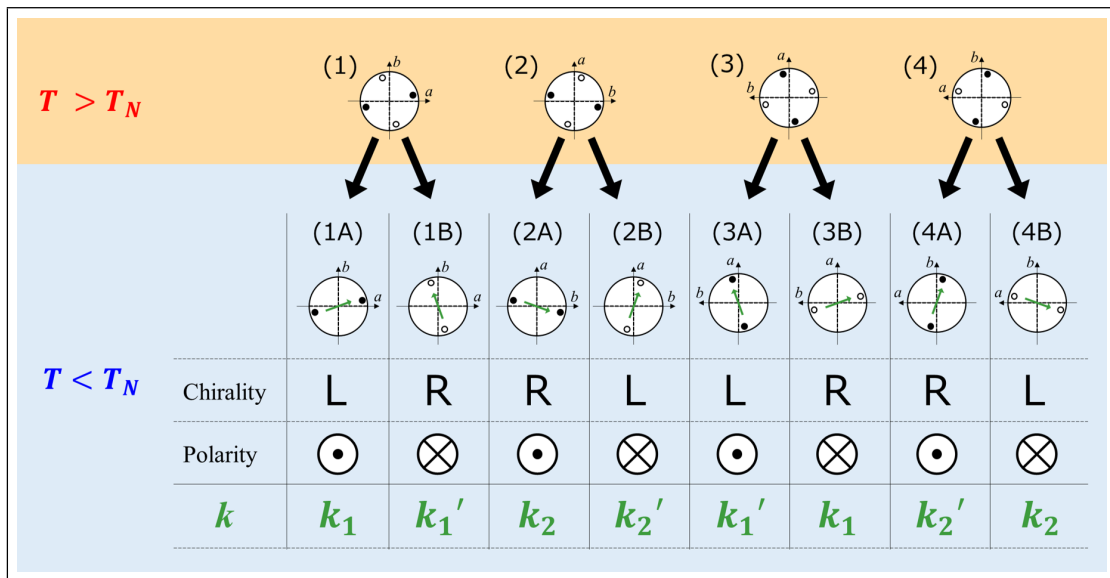


図 2.7 4 種類の結晶学的ドメインを考慮した磁気秩序ドメイン。

2.1.5 Cu₂Te₂O₅Cl₂ の磁場誘起電気分極

2.1.4 節の 8 ドメインモデルを用いると、磁場によって c 方向電気分極が生じうることを予測できる。 $+c$ の極性を持つ磁気ドメイン (1A), (2A), (3A), (4A) は $+c$ の電気分極を、 $-c$ の極性を持つ磁気ドメイン (1B), (2B), (3B), (4B) は $-c$ の電気分極を持つものと仮定する。2.1.2 節で述べた通り、Zaharko らは [100] 磁場を印加すると k_1' と k_2' が支配的になり、[010] 磁場を印加すると k_1 と k_2 が支配的になると報告した [26]。今、結晶学的ドメインの構成比 (1) : (2) : (3) : (4) = x : y : z : w であるサンプルに、[100] 磁場を印加したとする。このとき、[100] 磁場がらせん伝搬方向を完全に偏らせたとすれば、8 つの磁気ドメ

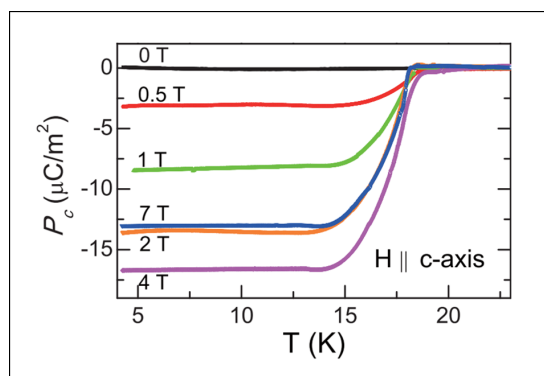


図 2.8 Besara らによって報告された、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ における磁場誘起 c 電気分極の温度依存性。[30]

インの構成比は、

$$(1A) : (1B) : (2A) : (2B) : (3A) : (3B) : (4A) : (4B) \quad (2.2)$$

$$= 0 : x : 0 : y : z : 0 : w : 0 \quad (2.3)$$

となる。各ドメインが持つ c 方向の電気分極の符号から、結晶全体の c 方向の電気分極は $x + y - z - w$ に比例するので、これが 0 とならない限り、有限の電気分極が磁場により誘起される。

さらに、この磁気ドメインモデルからは、磁場を $[100]$ 方向に印加するのと、 $[010]$ 方向に印加するのとでは、誘起される c 方向電気分極が逆転することが期待できる。この電気分極の磁場方向に対する応答は、結晶の対称性 $\bar{4}$ から予想されるものである。

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の磁場誘起電気分極

磁気ドメイン構造によって c 方向電気分極が生じうることを示した。実際、磁気秩序の発生にともなって c 方向の電気分極が磁場により誘起されるとの報告が 2015 年にされている [30]。一方、この報告では c 面内の磁場方向については明示されておらず、 c 面内のある 1 つの方向の磁場についてのみ測定しているものと思われる。そのため、 c 電気分極の符号を選択できたとの報告はない。また、電磁場によって発生したドメインの偏りが電磁場を取り除いても残存していれば、電気分極が消失せず、キラリティの偏りも残存することが期待できるが、この自発的な電気分極も $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ については報告がない。

2.2 CuB_2O_4

2.2.1 CuB_2O_4 の結晶構造とその対称性

CuB_2O_4 は 1971 年に結晶構造が報告された物質である [31]。結晶構造を図 2.9 に示す。

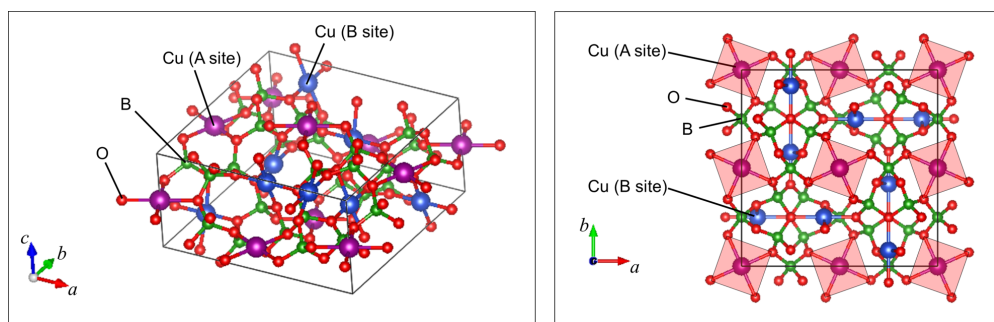


図 2.9 CuB₂O₄ の結晶構造。

結晶対称性はアキララかつ非極性で、空間群 $I\bar{4}2d$ 、点群 $\bar{4}2m$ に属する (点群、空間群については付録参照のこと)。格子定数は $a = 11.84 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.62 \text{ \AA}$ である。単格子内には 2 種の非等価な Cu²⁺ イオンサイトを包含。以降、それぞれの Cu²⁺ イオンサイトを図 2.9 のように Cu A site、Cu B site と呼ぶこととする。Cu A site は、4 つの O²⁻ に囲まれ、 c 面内で正方形を構成している。Cu B site は 6 つの O²⁻ に囲まれ、歪んだ八面体を構成している。

2.2.2 CuB₂O₄ における弱強磁性相とらせん相

これまで、CuB₂O₄ は Cu²⁺ のスピン ($S = 1/2$) 由来の特徴的な磁性を示すことが報告されてきた。図 2.10 は、CuB₂O₄ 磁化の温度磁場依存性測定結果である [32]。CuB₂O₄ は常温から冷却していくと $T = T_N = 21 \text{ K}$ において常磁性から傾角反強磁性に転移する。さらに冷却すると、 $T = T_1 = 9 \text{ K}$ においてらせん磁性に転移する。傾角反強磁性相においては、Cu A site の磁気モーメントが c 面内でほぼ共線的な反強磁性秩序をもっているが、DM 相互作用によってわずかに強制的秩序が生じている。一方、らせん磁性層では c 方向に伝搬する proper screw 型の磁気秩序が生じている。これらの相の転移温度には磁場依存性があり、図 2.11 のような磁気相図が報告されている [33]。

2.2.3 CuB₂O₄ 弱強磁性相のキララ光学効果

先述の通り、CuB₂O₄ の結晶構造はアキララかつ非極性である。CuB₂O₄ の結晶構造には Cu A site が右ネジ状に並んだ部分と左ネジ上に並んだ部分があるが、これらは等価であり、結晶内に存在する個数が同じであるため、全体としてはアキララとなる (図 2.12 左)。しかし、傾角反強磁性相においては、キラリティを外磁場によって誘起できることが Saito らによって報告されている [24]。さらにこの相では、磁場の印加方向を $[100]$ とするか、 $[010]$ とするかによって、キラリティの偏らせ方を選択できる。この原理は、 d 電子

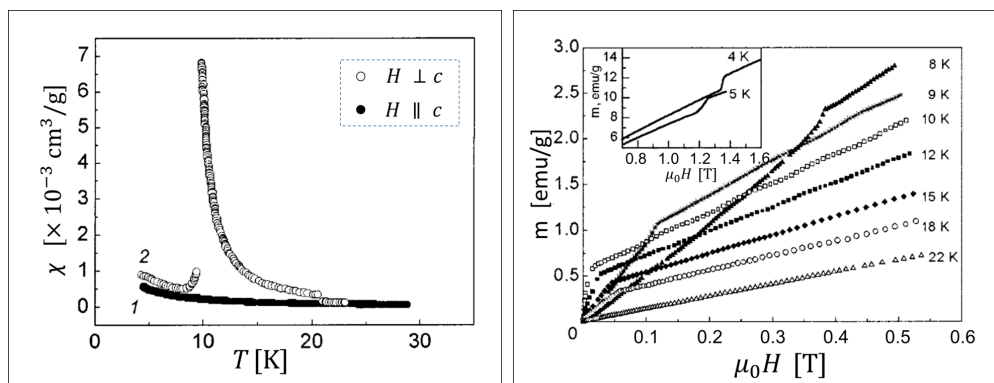


図 2.10 CuB₂O₄ における磁気感受率の温度依存性および、磁化の磁場依存性。[32] の図を引用。

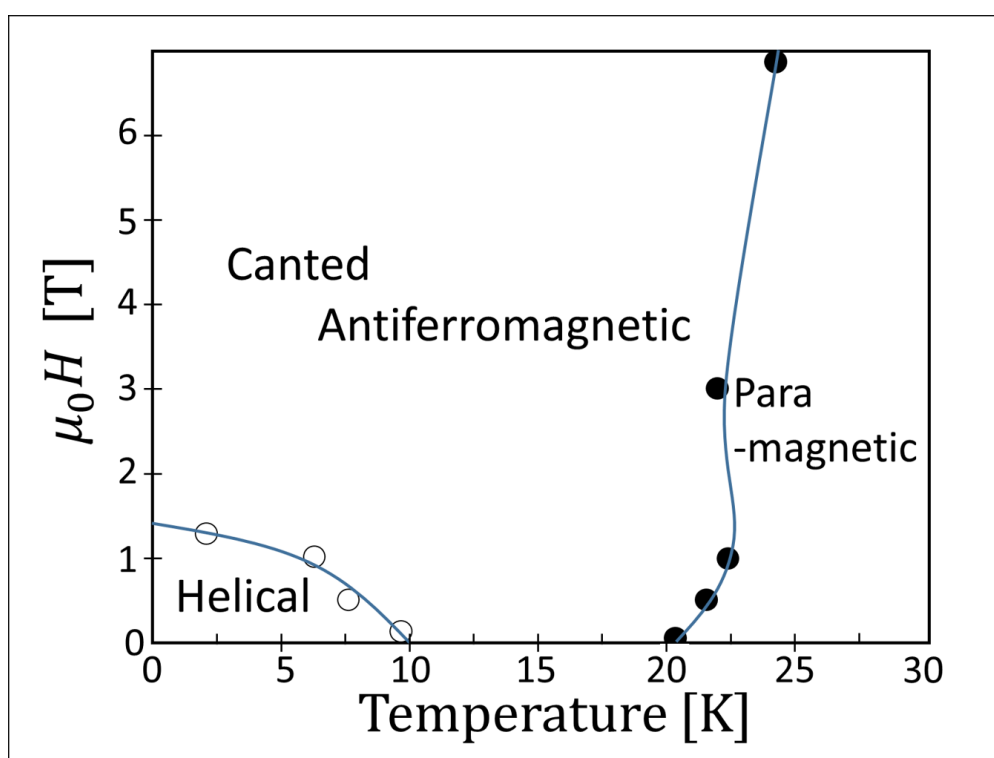


図 2.11 [33] で報告された CuB₂O₄ の磁気相図。

ホールの変調によって説明される。

図 2.12 左のように、Cu A site は d 電子ホールを 1 つ持ち、 d 電子ホールは基底状態において c 面内の $x^2 - y^2$ 軌道をとる。無磁場下では d 電子ホールの軌道によってもとの結晶の対称性が破られることはない (図 2.12 左)。ここに、 $[100]$ 方向あるいは $[\bar{1}10]$ 方向の磁場を外部から印加すると、スピン軌道相互作用によって d 電子ホール軌道は変調を受け、Cu A site の右ネジ配列部分と左ネジ配列部分は非等価となる (図 2.12 右)。これにより、

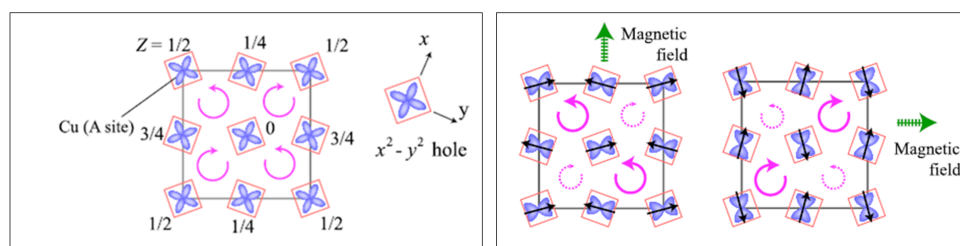


図 2.12 CuB₂O₄ 傾角反強磁性相におけるキラリティ操作の原理。[24]

磁場を [100] 方向に印加するか、[010] 方向に印加するかで異なるキラリティが誘起される。

実際に Saito らは、CuB₂O₄ 傾角反強磁性相において、磁場を [100] 方向、[010] 方向、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、および [110] の方向に印加しながら円二色性を測定した。その結果が図 2.13 のグラフである。確かに $H//[100]$, $[\bar{1}00]$ 配置と $H//[010]$, $[0\bar{1}0]$ 配置では、円二色性の符号が逆転していることが分かる。

さらに、Saito らは、キラリティを磁場で選択することによって、先述の巨大な磁気キラル二色性の符号を制御することに成功している [24]。このように光の伝搬しやすい方向を外場によって自在に操作できることは、新たなエレクトロニクス素子や光学素子に応用できる可能性を示唆するものである。

2.2.4 CuB₂O₄ 弱強磁性相の電気磁気効果

CuB₂O₄ 弱強磁性相においては、磁場誘起電気分極も観測されている。図 2.14 は、Khanh らによって報告された、 c 方向電気分極の [110] 方向磁場依存性である [34]。Khanh らのこの測定では、温度を常磁性温度領域かららせん磁性温度領域まで無磁場下で冷却したのち、磁場を 3 T まで掃引している。磁場を強めていった際、低磁場ではほとんど電気分極は変化しないが、ある磁場強度で電気分極値が急上昇し、その後は電気分極が直線的に増加している。この電気分極の急上昇が発生する磁場は、図 2.11 の相図におけるらせん磁性相と傾角反強磁性相の境界と対応している。すなわち、磁場強度が傾角反強磁性相領域に入ると同時に電気分極が発生していることが示唆される。Khanh らはこの傾角反強磁性相における電気分極の微視的な発生機序を spin-dependent $p-d$ hybridization model により説明した。

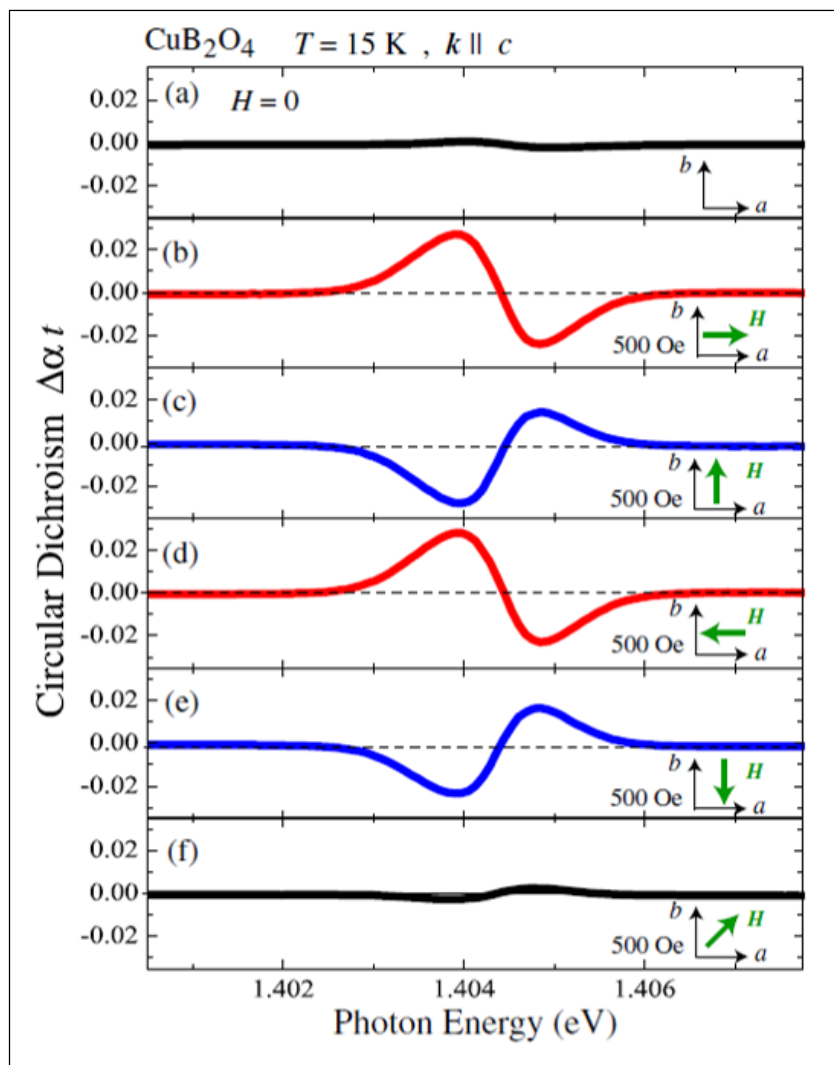


図 2.13 CuB_2O_4 傾角反強磁性相において、各方向に磁場を印加した際の、円二色性スペクトル。[24]

2.2.5 CuB_2O_4 らせん相の対称性と線二色性

Proper screw 型のらせん磁気秩序は、鏡映操作を行うと回転によっても重ね合わせることができないので、proper screw 磁気秩序はもとの CuB_2O_4 結晶の対称性 $\bar{4}2m$ に含まれる対称操作のうち、回映対称性と鏡映対称性を破ると考えられる。その結果残る対称性は点群 222 で表される。222 は非極性の点群であり、電気分極を許さない。しかしながら、Boldyrev らによる 2015 年の報告では、点群 222 において線二色性が期待されない $[110]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向で、線二色性が観測されている [7]。この線二色性の測定において、外部から電磁場は印加されていなかった。このことから CuB_2O_4 のらせん相においては点群 222 から a 軸、 b 軸周りの 2 回回転対称性が失われ、 c 軸周り 2 回回転の対称性のみが残っ

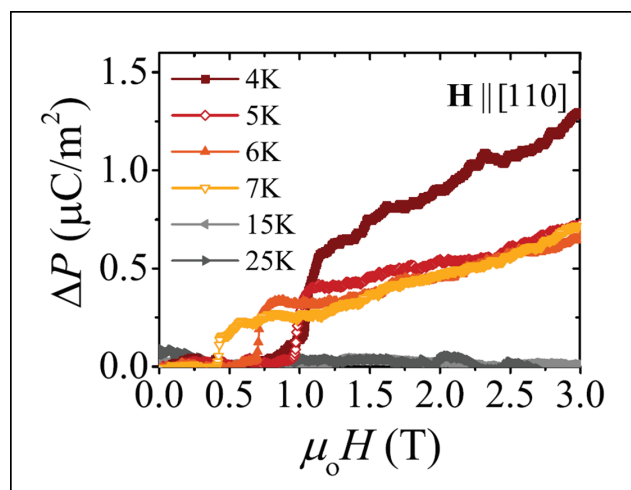


図 2.14 CuB_2O_4 において、温度一定のもと磁場を $[110]$ 方向に掃引したときの電気分極変化 [34]。

ていると考えられる。この対称性のもとでは、 c 軸方向の電気分極が許される。

2.2.6 CuB_2O_4 における新たならせん磁気相

さらに、Boldyrev らは、 CuB_2O_4 らせん相の $6\text{ K} < T < 9\text{ K}$ の温度領域と $T < 6\text{ K}$ の温度領域とでは $[110]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の線二色性の符号が反転していることを報告した [35]。このように、従来考えられていた磁気相図 (図 2.11) でらせん相といわれていた温度磁場領域内にも、質的な磁気秩序の相違が存在することが近年示唆されている。そこで便宜上、 $T < 6\text{ K}$ の温度領域を ICH-1A 相、 $6\text{ K} < T < 9\text{ K}$ の温度領域を ICH-1B 相と呼ぶ。加えて、Kousaka らは、中性子散乱実験の結果から、従来傾角反強磁性相として報告されていた温度磁場領域の一部 (従来のらせん相温度領域の強磁場側) において非整合らせん磁気秩序が存在することを報告し、この新たならせん相を ICH-2 相と呼んだ [5]。Kousaka らによれば、ICH-1 相と ICH-2 相とでは、 c 方向に伝搬する非整合秩序の周期が非連続的に変化しているという。これらの報告を参考に、新たに相図を作成したのが、図 2.15 である。

2.3 本研究の目的

第 1 章で述べたように、らせん磁気秩序は結晶にポラリティを誘起して電気分極を発現させたり、キラリティを誘起してキラルな光学効果を発現させたりすることができる。キラリティとポラリティが同じ起源により発生することは、キラリティとポラリティが 1 対 1 に対応するという意味を意味する。これは 2 つの点で重要である。まず、電気分極の偏りを観測することによってキラリティが偏り方を知ることができる点、そして 2 点目は、

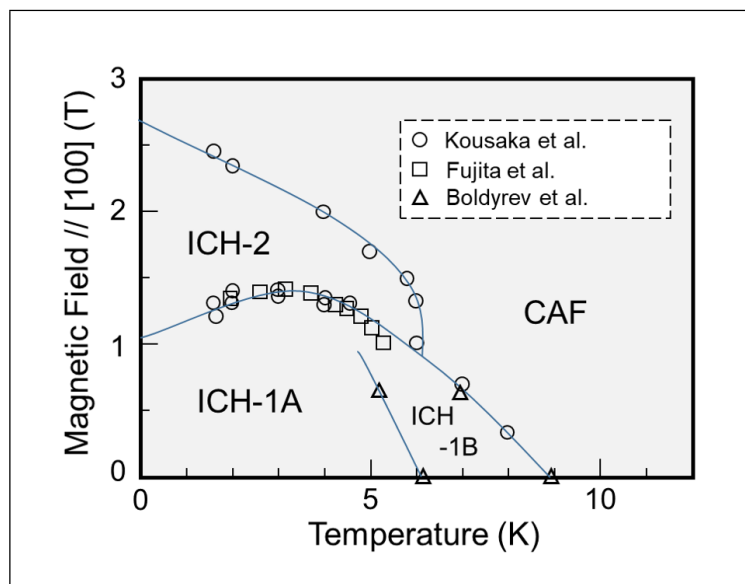


図 2.15 Kousaka ら [36]、Fujita ら [37]、Boldyrev ら [35] の報告をプロットした、 CuB_2O_4 の新たな磁気相図。

外から電場を印加することで、キラリティを操作することができる点である。

本研究では、キラリティ制御を実現するらせん磁性体の候補として、この章で説明した $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と CuB_2O_4 という 2 つの物質に注目した。2.1 節、2.2 節で述べたように、これらはともに、アキラルな結晶構造に screw 型の磁気秩序が発生することで系がキラルに変化する。また、この磁気秩序は電気分極を誘起するものであり、キラリティと強制的電気分極の結合が期待される。これらの物質について、電気分極測定や光学測定により、対称性の温度磁場依存性を調べるのが本研究の目的である。

2.3.1 本研究における $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ を対象とした実験の目的

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ においては c 方向電気分極とキラリティが結合していると考えられるため、磁場が電気分極を誘起することは、磁場がホモキラリティを誘起することをも意味する。もしこの c 方向電気分極の符号を磁場によって制御することができれば、キラリティを磁場により選択できたことになる。さらに、この磁場誘起電気分極が、磁場を取り除いた後も残存するならば、磁場によって選択したキラリティが保存したことになる。らせん磁気秩序を利用して磁場によりキラリティを選択できる上に、その選択したキラリティが無磁場下でも残存するとの報告はこれまでにない。しかしながら、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶対称性を考慮すれば、磁場の c 軸周囲 90 度回転によって、誘起される電気分極が反転することが予想される。さらに、この電気分極の反転が磁気ドメイン比率の偏りによるものであると仮定すれば、偏りは磁場を取り除いても保存する可能性がある。以上のことを確認

するため、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 単結晶を育成し、電気分極測定を行う。また、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ における対称性の破れが自発的に生じるかどうかを調べるため、光学的手法も使用する。

2.3.2 本研究における CuB_2O_4 を対象とした実験の目的

CuB_2O_4 のらせん秩序自体の対称性や Boldyrev らに報告された線二色性からは、 CuB_2O_4 らせん磁気秩序相の対称性が、点群 $2(112)$ 以下まで無外場下で低下していることが示唆されている。しかしながら、先述の Khanh らによる傾角反強磁性相での電気分極の報告も含めて、これまでにらせん相における c 方向の電気分極は確認されていない。この系において、 c 方向の極性が仮に確認されたとしても、その極性は必ずしもキラリティに結合するものではない。しかしながら、極性とキラリティが同一の磁気秩序に誘起されるならば、結合する可能性はあると言える。そのため、もし CuB_2O_4 らせん相において c 軸方向の電気分極が確認できれば、それは新たな電気磁気結合として興味深いのみならず、キラリティ由来の巨大応答を示した実績のある物質の、新たな相におけるキラリティ制御方法を切り拓きうるという意義がある。以上に述べた興味から、本研究においては CuB_2O_4 の c 方向電気分極を測定し、その存在を確認することを試みた。さらに、近年報告されている CuB_2O_4 の新たな磁気相 (図 2.15) の境界においては、電気分極に異常が生じる可能性があるため、この点についても確認することとした。

第3章

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対する実験内容と結果

この章では、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対して行った実験の手法、結果と、結果の考察を述べる。

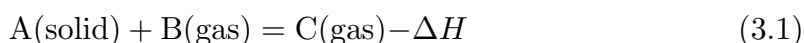
3.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプルの合成 (CVT 法)

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の単結晶サンプルは、封管化学気相輸送法 (封管 CVT 法) で合成した。

CVT 法について [38]

CVT 法は、実験室において単結晶サンプルを得る手法の一つとして、広く用いられている。CVT 法では、反応部において原料とハロゲンガス等の「輸送剤」を反応させ、析出部において少量ずつ固体を析出させることで結晶成長を図る。CVT 法には、輸送剤を外部から強制的に流すことで原料を輸送する「開管法」と、密閉された石英管等の両端に温度勾配を設けることで輸送剤を循環させる「封管法」がある。

今回の $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 合成で採用した封管 CVT 法は、原料と輸送剤の反応におけるエンタルピー変化が負である (吸熱反応である) ことを利用する手法である。単純化したモデルとして、多結晶の物質 A を、輸送剤 B に乗せて輸送することで、A の単結晶を得ることを考える。密閉管の一端に多結晶 A を配置し、輸送剤 B を管内部に封入する。この密閉管を加熱する際、反応部側が析出部側より相対的に高温になるように温度を設定する。するとまず、原料 A と輸送剤 B の化合物である C が発生する。



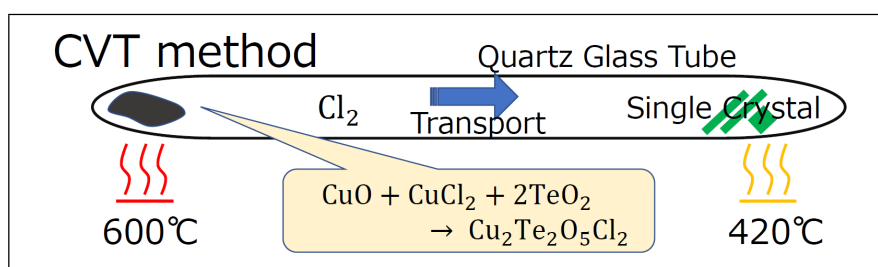
C は拡散過程によって析出部へ輸送される。析出部の温度は反応部よりも低いため、反応 (3.1) の平衡は左へ移動し、A が析出する。反応部に残された輸送剤 B は、濃度差によって原料部へ拡散する。このように、輸送剤 B が封管内を循環しながら原料を輸送することで、析出部の結晶が成長していく。

表 3.1 Cu₂Te₂O₅Cl₂ の原料配合

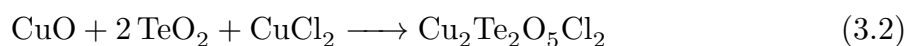
物質	質量 [g]	純度 [%]	製造元
CuO	0.149	99.9	フルウチ化学 (株)
TeO ₂	0.598	99.9	(株) 高純度化学研究所
CuCl ₂	0.252	99.9	(株) 高純度化学研究所
TeCl ₄	0.100	99.9	(株) 高純度化学研究所



図 3.1 原料を封じた石英ガラス管。

図 3.2 封管 CVT 法による Cu₂Te₂O₅Cl₂ 合成の模式図。

Cu₂Te₂O₅Cl₂ 単結晶の具体的な合成手法は、Johnsson らにより報告された方法を参考とした [25]。まず、次の原料を石英ガラス管に計量した。石英ガラス管は、内径 $\phi = 15$ mm、長さ $l = 270$ mm のものを用いた。なお、CuCl₂ と TeCl₄ は、大気中に 1 分程度放置すると潮解していることが目視で明らかにわかる程度に潮解性が高いため、グローブボックスを用いて Ar 雰囲気中で計量し、そのまま約 5×10^{-3} Pa 以下まで真空引きを行って封管した。輸送の模式図を図 3.2 に示す。封管した石英管を、管状電気炉 (光洋サーモシステム株式会社製 KTF040N、および山田電機株式会社製 TSS-650-PS) によって、図 3.3 の温度スケジュールに従って加熱した。これらの原料は次の式により Cu₂Te₂O₅Cl₂ へと反応する。



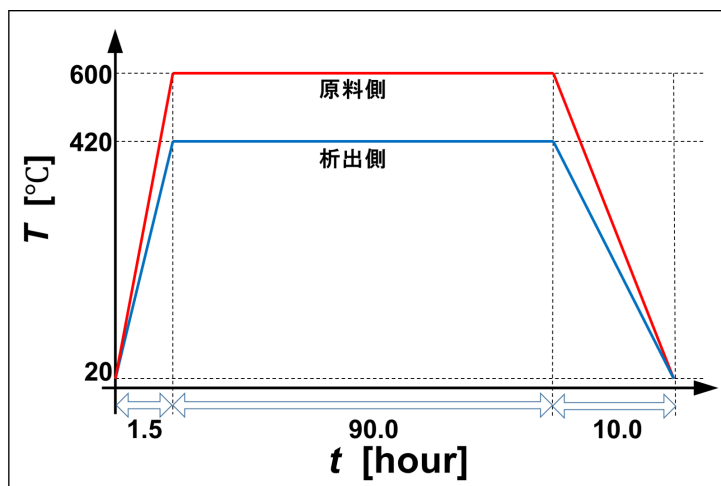


図 3.3 石英管の加熱スケジュール。

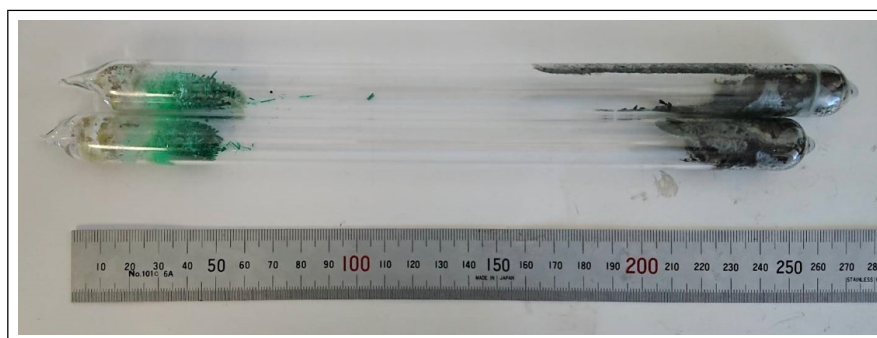


図 3.4 原料を封じた石英ガラス管。

原料のうち TeCl_4 は輸送剤であり、加熱により分解して塩素ガスを発生する。



加熱終了後、石英管を電気炉から取り出すと、石英管は図 3.4 のようであった。石英管を切断することで中身を取り出すと、析出側から図 3.5 の緑色針状結晶と図 3.6 の茶透明粒状結晶が得られた。これらを乳鉢で粉碎し、それぞれ粉末 X 線回析実験装置によって分析した。

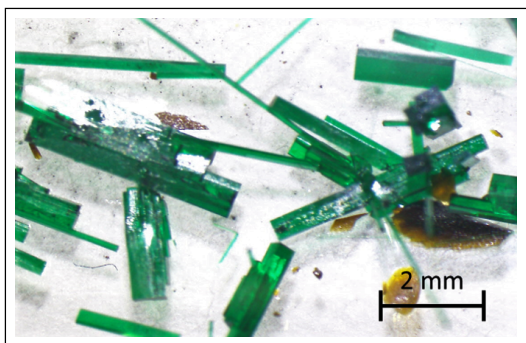


図 3.5 CVT により得られた緑色針状結晶。

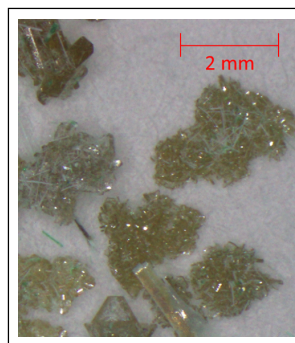


図 3.6 CVT により得られた茶透明の結晶。

粉末 X 線散乱実験について

粉末 X 線散乱実験は、粉末多結晶に対して 1 つの方向から単色 X 線を入射し、散乱 X 線強度の角度依存性を調べる散乱実験である。粉末 X 線散乱実験では、未知の粉末結晶と既知の結晶が同一の物質であるかを、Bragg 反射角度の比較によって確認することができる。結晶による Bragg 反射の方向は、入射光の波数ベクトル \mathbf{k} と反射光の波数ベクトル \mathbf{k}' が

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \quad (3.4)$$

を満たすように決定される。このような方向を求めるには Ewald の作図を用いる。Ewald の作図における Ewald 球の半径は X 線の波数なので、単色 X 線を用いる粉末 X 線散乱において Ewald 球半径は固定される。また、粉末多結晶にはあらゆる方向を向いた結晶が含まれているので、逆格子は任意の方向に回転できる。よって X 線は、入射方向と一定の角 θ をなす任意の方向へ散乱される。この 2θ は、結晶の格子定数を用いて計算することができる。そのため、既知の結晶 “A” の格子定数から計算した散乱スペクトルと、未知粉末結晶から測定された散乱スペクトルが一致すれば、未知粉末結晶は “A” であると同定できる。

粉末 X 線分析結果をもとに、無機結晶構造データベース (提供元:独 FIZ Karlsruhe) で検索すると、緑色針状結晶は Cu₂Te₂O₅Cl₂、茶透明粒状結晶は Te₆O₁₁Cl₂ であることが分かった。図 3.7、3.8 にそれぞれの散乱スペクトルを示す。こうして得られた Cu₂Te₂O₅Cl₂ サンプルの結晶軸を、湾曲イメージングプレート X 線回折装置 (株式会社リガク製 R-AXIS RAPID II) の自動軸決定機能によって図 3.9 のように決定した。さらに、磁化測定や電気分極測定、光学測定を行うため、必要な面をワイヤーソー (K.D. Unipress 製 WS-22) で切り出した (図 3.10)。

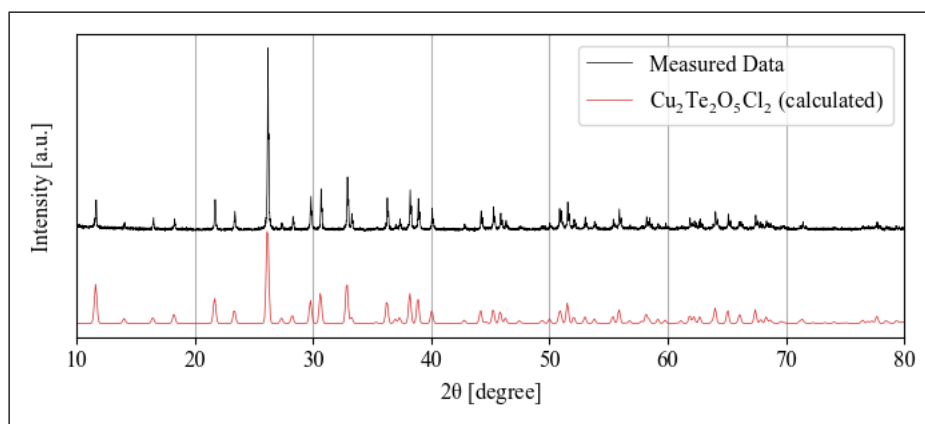


図 3.7 CVT 法により得られた緑色針状結晶の、粉末 X 線散乱スペクトル。 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ とピークが一致している。

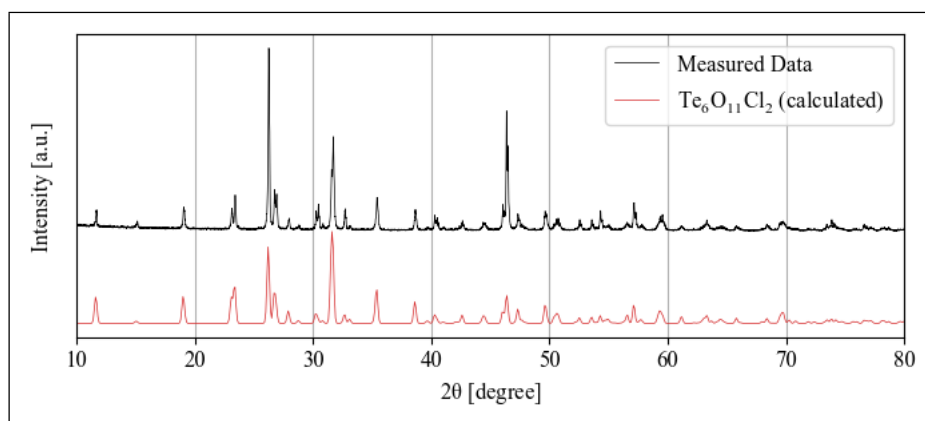


図 3.8 CVT 法により得られた茶透明結晶の、粉末 X 線散乱スペクトル。 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ とピークが一致している。

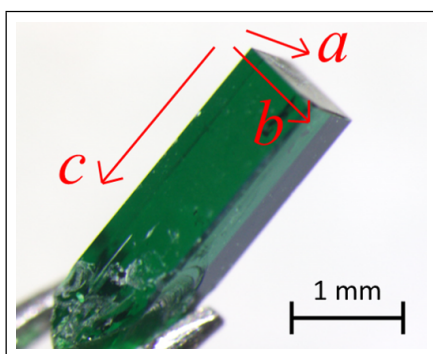


図 3.9 X 線散乱によって軸決定された単結晶 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプル。

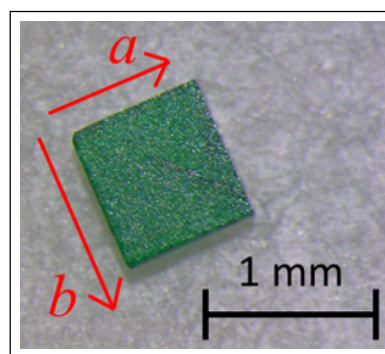


図 3.10 c 面をワイヤーソーで切り出した $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプル。

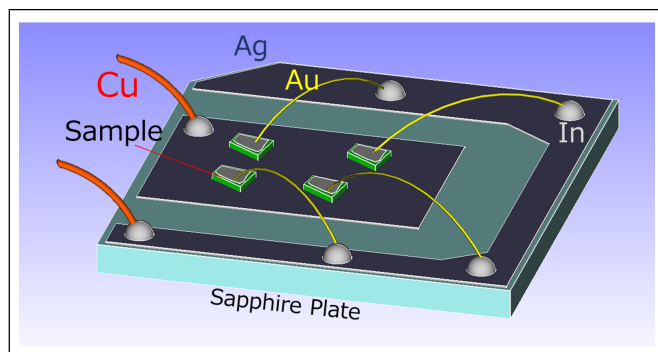


図 3.11 Cu₂Te₂O₅Cl₂ 分極測定用基板のイメージ図。

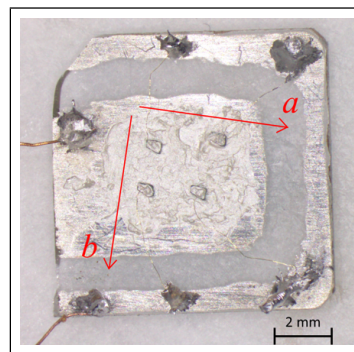


図 3.12 Cu₂Te₂O₅Cl₂ 分極測定用基板の実物写真。

3.2 Cu₂Te₂O₅Cl₂ における電気分極の測定方法

Cu₂Te₂O₅Cl₂ の電気分極を測定するため、図 3.11、3.12 のような基板を製作した。電気分極は変位電流法で測定した。サンプル両面に設けられた電極間に流れる電流を I [A]、サンプルの面積を S [m²] とすれば、時刻 t_0 [s] < t < t_1 [s] 間のサンプル電気分極変化 ΔP [C/m²] は式 3.5 で与えられる。

$$\Delta P = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I dt}{S} \quad (3.5)$$

よって、温度や磁場を変化させた際の電流値を測定し、時刻とともに記録すれば、電気分極の温度・磁場依存性を知ることができる。

基板を製作するためにまず、サファイア板上の 2 つの領域に Ag ペースト (米 DuPont 社製 7095 Silver Conductor) を塗布し、650 °C で 3 時間焼成した。その後、サンプル両面の電極として、焼成が不要である Ag ペースト (米 DuPont 社製 4922N Silver Composition) をサンプル上に塗布した。さらに、Au 線と In はんだを用いて、Ag ペーストを塗布した一方の領域をサンプル下面の電極に、もう一方の領域をサンプル上面の電極に導通させた。なお、焦電電流の信号を大きくするため、直径 20 μm の Au 線を用いて Cu₂Te₂O₅Cl₂ の c 面サンプルを 4 枚並列に接続した。 c 面サンプルを切り出したもとのサンプルの角を事前に斜めに削っておき、それを目印とすることで、 c 面サンプルをサファイア板上に平行に配置した (図 3.11、3.12)。最後に、サファイア板上の 2 つの Ag ペースト領域に、In はんだで Cu 線をつなぎ、外部の電線に接続できるようにした。

実験系の概要を図 3.13 に示す。製作した基板は測定用プローブに両面テープで固定した (図 3.14 右下)。サンプル電極間の電流を測定するため、各電極に導通した基板上銅線を、測定用プローブの同軸ケーブルを通してエレクトロメーター (英 Keithley Instruments 社

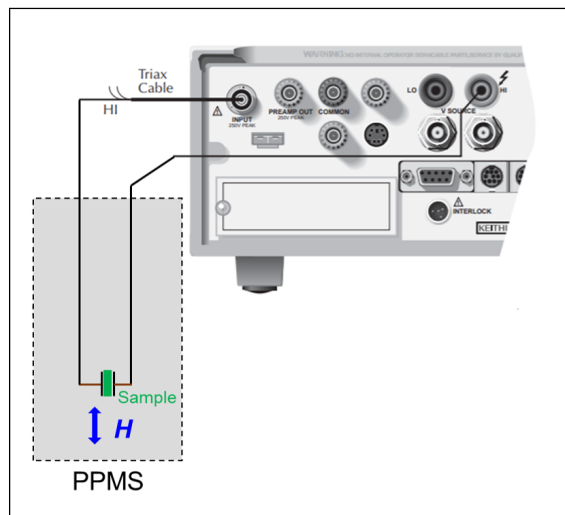


図 3.13 電気分極測定系の概要図。

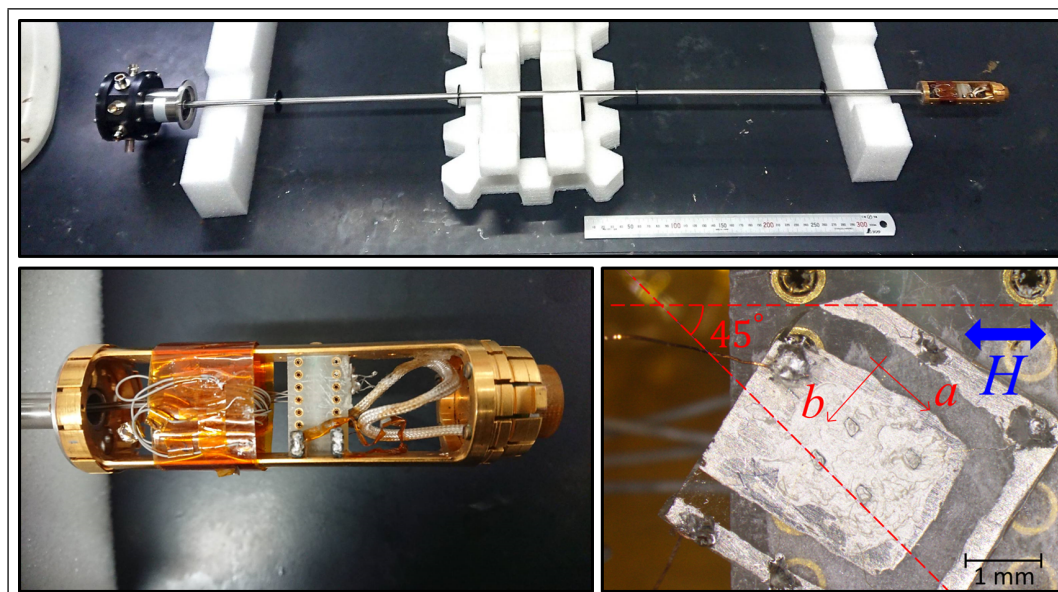


図 3.14 サンプル基板の測定用プローブと PPMS。

製 6517A) に接続した。サンプルの温度制御および磁場印加には、東京大学物性研究所の米 Quantum Design 社製物理特性測定装置 (PPMS) を用いた。なお、図 3.13 に示したとおり、PPMS の印加磁場の方向は鉛直方向 (プローブ軸方向) 固定であるため、サンプルに対する磁場の方向を変える際には、一度 PPMS 本体から測定用プローブを抜き出し、サンプル基板をピンセットで回転させて固定しなおし、再び PPMS 本体にプローブを挿入している。

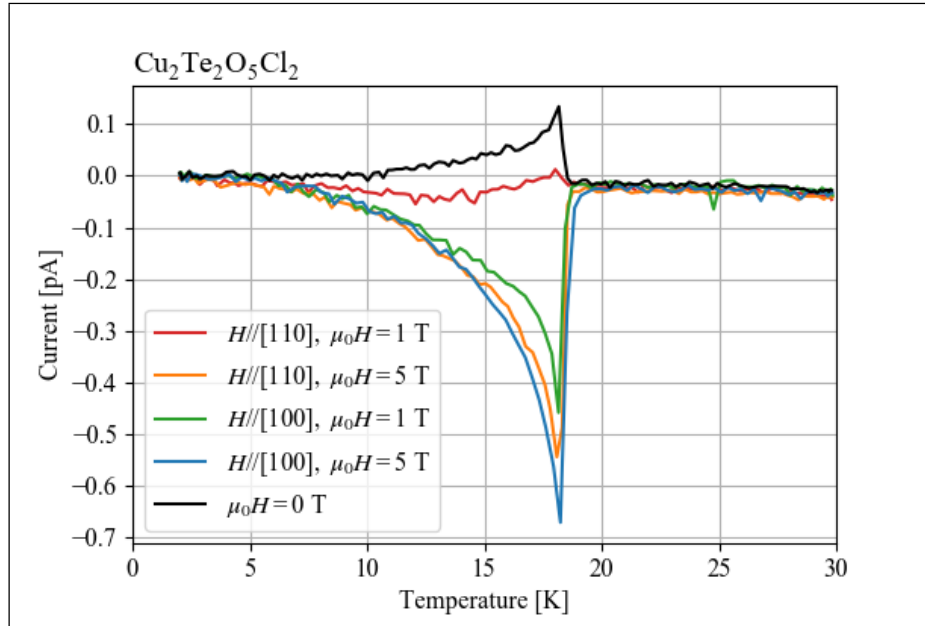


図 3.15 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の $[110], [1\bar{1}0]$ 方向一定磁場下における焦電電流温度依存性（昇温過程）。

3.3 c 軸方向電気分極の温度依存性

まず、一定強度の磁場を $[110], [100]$ 方向にかけたまま、温度を $2 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ の範囲で昇温掃引した。図 3.15 が、電極間電流の測定結果である。このグラフから分かるように、結晶対称性が電気分極を許容しない $T > T_N = 18 \text{ K}$ の常磁性温度範囲において、一定の電流がバックグラウンドに流れているため、これをオフセット電流として電流値から差し引いた。積分定数は、 $T_N < 20 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$ において分極値が 0 となるように設定した。その結果、図 3.16、3.17 のグラフが得られた。 $T = T_N = 18 \text{ K}$ を境界として、低温側で電気分極が誘起されていることが分かる。なお、黒色のグラフは磁場を印加せずに温度掃引をしたグラフであるが、無磁場の下でも $-8 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の電気分極が誘起された。この無磁場下での電気分極のふるまいは、再現性のあるものであった。磁場を強くしていくと、誘起される電気分極が無磁場下での値より大きくなっていった。 $\mathbf{H}//[110]$ の場合と、 $\mathbf{H}//[100]$ の場合ともに、5 T 以上の磁場をかけても誘起される分極はほとんど増加していない。むしろ、いずれの磁場方向でも、9 T の磁場に誘起される電気分極の方が 5 T の磁場に誘起される電気分極よりも小さい。この点は、Besara らによる先行研究 (図 2.8) と一致している [30]。また、 $\mathbf{H}//[110]$ と $\mathbf{H}//[100]$ の相違点として 2 つの点が挙げられる。まず 1 つは、5 T 以上の強磁場でみられる最大の分極値 ($\mathbf{H}//[110]$ で約 $25 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 、 $\mathbf{H}//[100]$ で約 $28 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度)、そして 2 つ目は、磁場を強めていった際の、分極値の頭打ちが生じる磁場強度 ($\mathbf{H}//[110]$ では 5 T から、 $\mathbf{H}//[100]$ では 2 T から) である。なお、

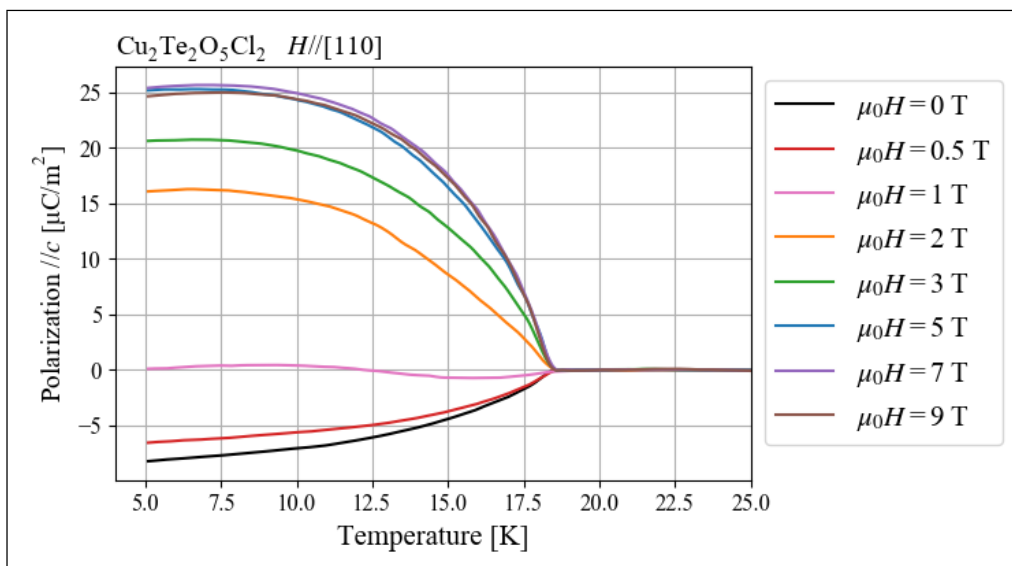


図 3.16 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample A) の [110] 方向一定磁場下における c 方向電気分極温度依存性。

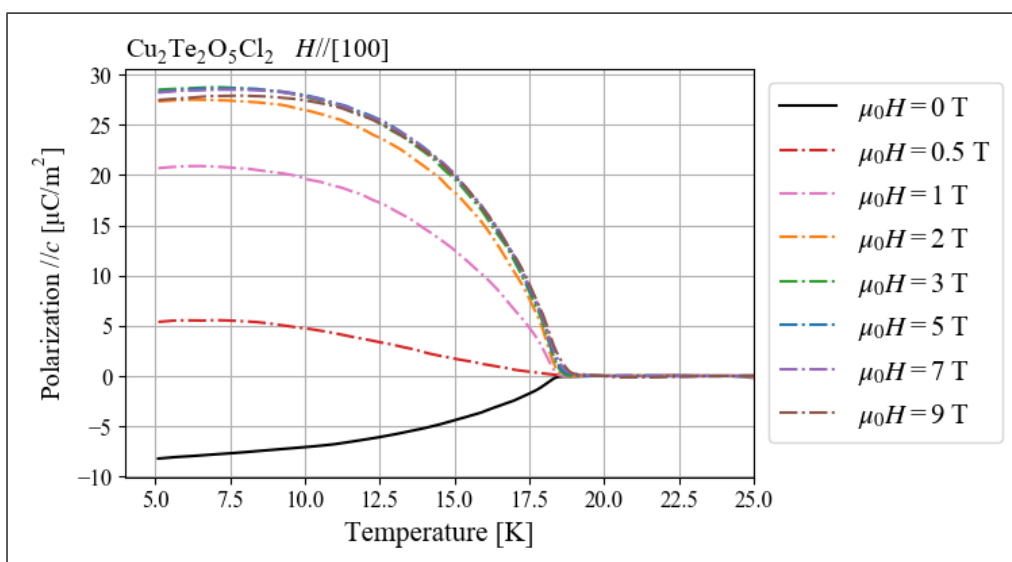


図 3.17 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample A) の [100] 方向一定磁場下における c 方向電気分極温度依存性。

電気分極値の挙動にはサンプル個体差がある可能性があるため、以降、図 3.16、3.17 の測定に用いたサンプルを“Sample A”と呼ぶこととする。

次に、一定強度 ($\mu_0 H = 3 \text{ T}$) の磁場を [110], $[\bar{1}10]$ 方向にかけたまま、温度を $12 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$ で掃引した。なお、測定に用いたサンプルは、上述の Sample A とは異なるものである。この測定に用いたサンプルを“Sample B”と呼ぶこととする。なお、Sample B においては $H//[1\bar{1}0]$ 配置の測定を始める前にサンプルのうち 1 枚が破損したため、破損

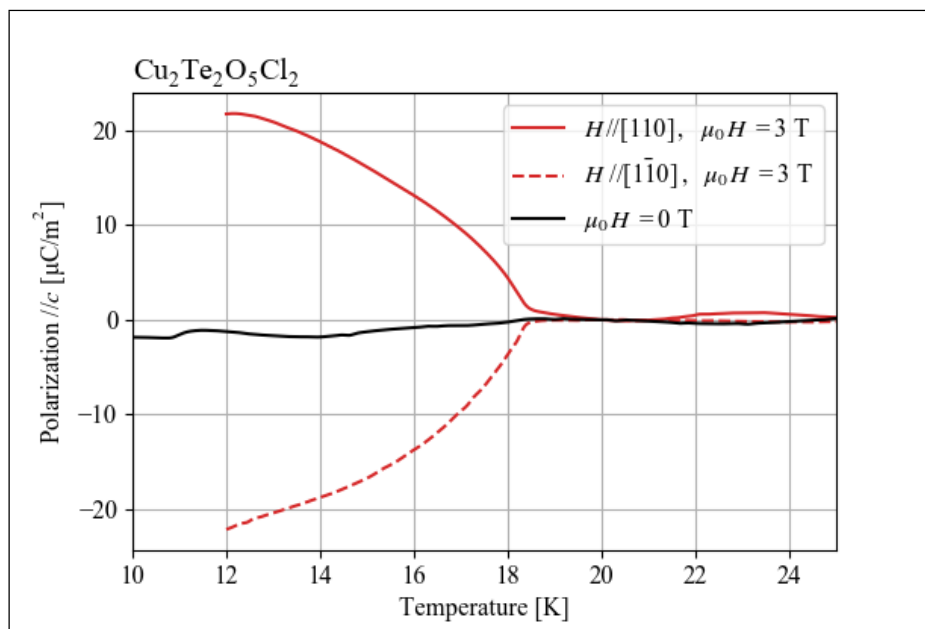


図 3.18 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (sample B) を無磁場で冷却したのち、 $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向の磁場を印加しながら昇温させた際の、 c 方向の電気分極の温度依存性。

したサンプルを除去した。そのため、面積の測定結果に基づき、実際のサンプル面積が減少した分、分極値を求める際に用いるサンプル面積も減らしてある。以降の Sample B を用いた測定も同様である。測定結果を図 3.18 に示す。 $\mathbf{H}//[110]$ と $\mathbf{H}//[1\bar{1}0]$ とでは、誘起される c 方向電気分極が逆転している。この電気分極反転は、もとの結晶構造が持つ c 軸周り 4 回回映対称性から予想される挙動と矛盾しない。2.1.4 節で述べた通り、この系においては電気分極とキラリティが結合しているため、この結果は磁場によってキラリティの偏り方を選択できたことを意味する。また、この測定に用いたサンプル (Sample B) の無磁場下での電気分極は、12 K において $-2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度で、Sample A の無磁場下 12 K での分極値 $-7 \mu\text{C}/\text{m}^2$ とは大きく異なっていた。Sample B の無磁場下での分極値は、やはり再現性のあるものであった。このように、無磁場下での電気分極値はサンプル個体によって異なっていた。

3.4 c 軸方向電気分極の c 面内磁場方向依存性

分極値の温度依存性は、 $\mathbf{H}//[110]$ と $\mathbf{H}//[100]$ 、 $\mathbf{H}//[1\bar{1}0]$ で比較すると、違いがあることが分かったので、次に c 面内磁場の c 軸周りにより小刻みに回転させていくと c 方向分極値がどのように変化するかを測定した。この測定には、Sample A を用いた。印加する c 面内磁場と、 $[100]$ 方向のなす角を θ とする。 $\theta = -15^\circ, -45^\circ, 15^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ のサンプル配置で、 $\mu_0 H = 3 \text{ T}$ の磁場を印加したまま、温度を $2 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ で昇温掃引

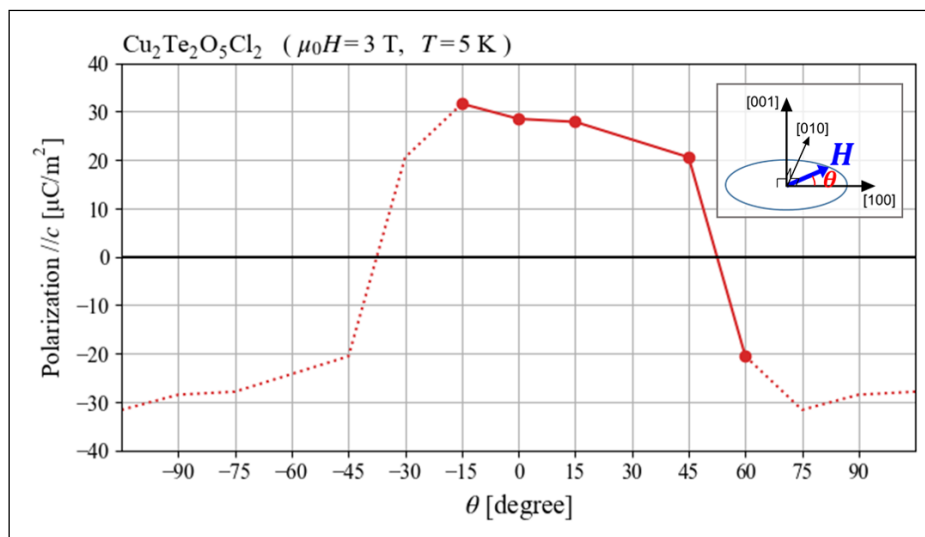


図 3.19 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample A) の電気分極の磁場方向依存性。電気分極の値 (丸プロット) は、温度掃引で測定したものである。また、点線部分は、結晶の対称性を用いて外挿した部分である。

した際の、 $T = 5 \text{ K}$ における分極値を、 $P_c - \theta$ 平面にプロットした。その結果が図 3.19 の丸プロットである。さらに、もとの結晶の対称性 $\bar{4}$ を考慮し、 $P_c(\theta) = -P_c(\theta + 90^\circ)$ 、 $P_c(\theta) = P_c(\theta + 180^\circ)$ であると想定することで、 180° の 1 周期の範囲にわたり分極値を外挿したのが、図 3.19 点線部である。このグラフから、 c 方向電気分極がプロットの間で滑らかに変化していると仮定すれば、分極値は $-90^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の 1 周期の中において $\theta = -15^\circ$ 付近で最大値を、 $\theta = 75^\circ$ 付近で最小値をとり、 $\theta = -40^\circ$ 、 50° 付近で 0 となることが分かった。

3.5 c 軸方向の電気分極の磁場依存性 (Sample A)

次に、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ Sample A を用いて、 c 方向電気分極の $[110]$ 、 $[100]$ 磁場強度依存性を測定した。 $T = 30 \text{ K} (> T_N)$ の温度領域から無外場下で $T = 5 \text{ K}$ まで冷却したのち、温度を 5 K に保ったまま $0 \text{ T} \rightarrow 3 \text{ T} \rightarrow -3 \text{ T} \rightarrow 3 \text{ T}$ のように磁場を掃引した。温度依存性測定 (3.3 節) の際と同様に、磁場を掃引する前から常に電流が流れていたため、オフセット電流を電流値から差し引いた。オフセット電流の値は、1 度目に $\mu_0 H = 3 \text{ T}$ となったときと、2 度目に $\mu_0 H = 3 \text{ T}$ になったときの分極値が等しくなるように設定した。また、積分定数は、 $P-H$ グラフの測定開始点 (すなわち無磁場冷却の直後) の分極値が、3.3 節の昇温電気分極測定によって求めた Sample A の無磁場下における $T = 5 \text{ K}$ の分極値 ($-8.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$) となるように設定した。以上の方法によって求めた分極の磁場依存性が図 3.20 である。 $[110]$ 磁場、 $[100]$ 磁場がともに c 方向電気分極を誘起していること

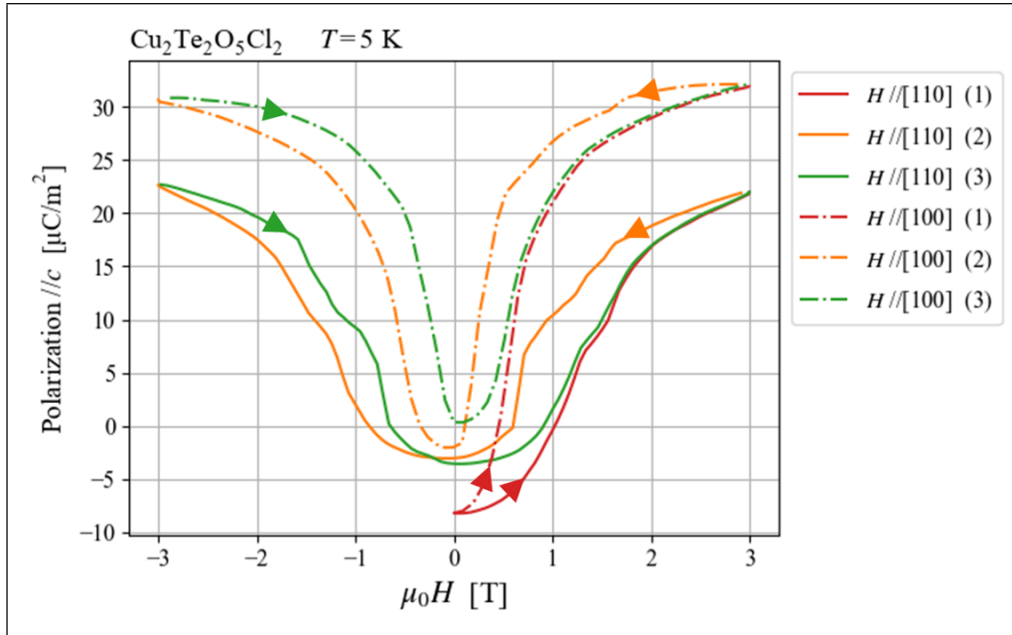


図 3.20 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample A) の、5 K における c 方向の電気分極の、[110] 方向および [100] 方向磁場依存性。

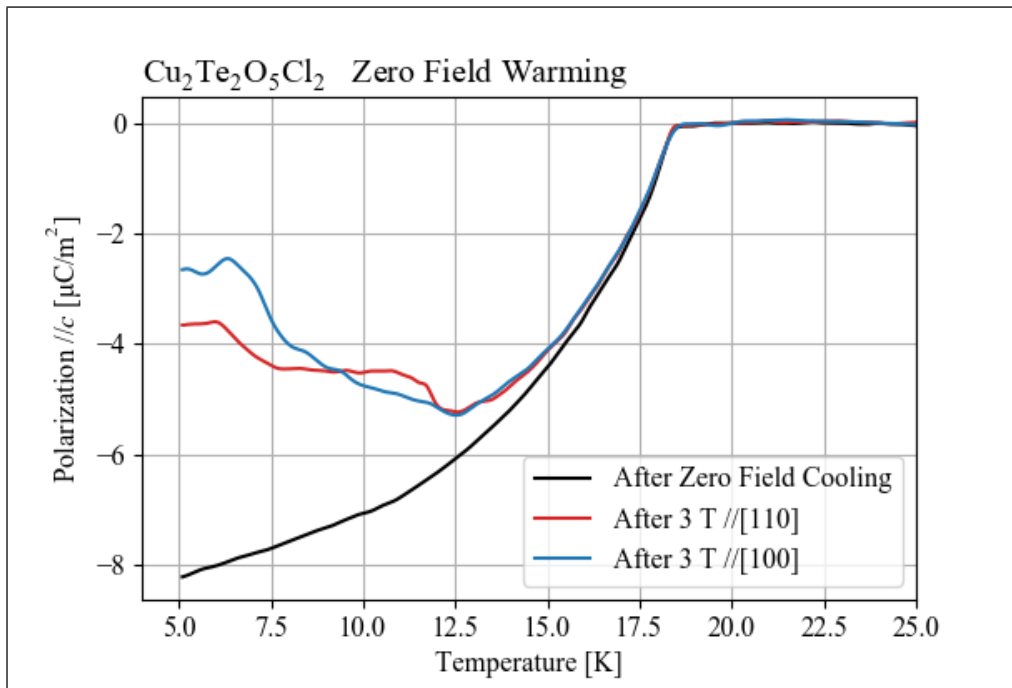


図 3.21 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample A) を無磁場で 5 K まで冷却し、[110] 方向または [100] 方向に 3 T の磁場を印加したのちに、無磁場下で温度を上昇させていったときの、 c 方向の電気分極の温度依存性。

が分かる。同じ 3 T の強さの磁場では、 $H // [100]$ のほうが $H // [110]$ よりも大きい電気分極を誘起している。この結果 (図 3.20) においても、角度依存性測定の結果 (図 3.19) においても、 $H // [100]$, 3 T では $P_c = 29 \sim 30 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の分極値、 $H // [110]$, 3 K では $P_c = 22 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の分極値になっており、2 つの実験結果の間で定量的に整合性がとれている。

また、図 3.20 の $H // [100]$ グラフと $H // [110]$ グラフはともに磁場に対する履歴を持っている。すなわち、磁場強度を 0 T から強めていくときの分極値よりも、磁場強度を 3 T から弱めていくときの分極値のほうが大きい。さらに、3 T の磁場を印加した後で磁場を 0 T にしても、無磁場下冷却直後 (P - H グラフの開始点) の分極値には戻らない。もとの結晶の $\bar{4}$ の対称性は電気分極の発現を許さないにもかかわらず、同じ無磁場下においても磁場印加歴によって異なった電気分極を示すという事実は、磁気秩序によって c 軸周りの 4 回回映対称性が破られていることを示している。すなわち、この系の対称性は $2(112)$ 以下まで低下していることが分かる。

磁場を印加した後に磁場を取り除くと有限の分極が残存する点について、2.1.4 節で考えたらせん伝搬ベクトル (\mathbf{k}) ドメイン構造によって説明できる。すなわち、 \mathbf{k} ドメインには $+c$ の電気分極を持つものと $-c$ の電気分極を持つものがあり、磁場によって一方のドメインに偏らせることができるが、一度偏ったドメイン構造は無磁場下でも完全には消えないため、電気分極が残存する、と考えることができる。

上述の無磁場下における自発分極がたしかに存在することを確認するため、図 3.20 の測定の直後に昇温掃引測定を行った。もし磁場を取り除いた後にも電気分極が残存しているならば、昇温前の分極値と昇温後の転移温度以上の分極値 ($0 \text{ C}/\text{m}^2$) には差が生じるはずである。さらに、その自発分極が磁場印加によって生じたものであるならば、無磁場下で冷却した直後の分極値と、冷却してから磁場を印加した際に分極値にも差があるはずである。昇温測定の結果が図 3.21 である。 $H // [110]$ の P - H 測定の後に昇温した際に分極変化を赤色、 $H // [100]$ の P - H 測定の後に昇温した際に分極変化を青色で示した ($T > T_N = 18 \text{ K}$ の電気分極値を 0 としている)。また、参考として、Sample A における無磁場冷却後昇温時の電気分極変化を黒色で示してある。たしかに磁場印加後無磁場昇温の電気分極グラフ (赤、青) は、無磁場冷却後無磁場昇温の電気分極グラフ (黒) よりも上に位置している。さらに、図 3.20 における磁場印加後の無磁場での自発分極値と、図 3.21 における $T = 5 \text{ K}$ での分極値 (すなわち磁場掃引終了直後の自発分極値と考えられるもの) とがほぼ一致している。このことから、無磁場下において c 方向に自発分極が存在することが確認できた。

加えてもう一点、図 3.20 グラフにおける特徴として、 $H // [110]$ 配置で磁場を 3 T から弱めていく際に、電気分極値が滑らかに低下せず、急減少と緩減少を繰り返すジグザグ状になっている点が挙げられる。このジグザグは、絶対値の等しい正負の磁場で同じように

発生している (グラフのジグザグが左右対称である)。

3.6 c 軸方向の電気分極の磁場依存性 (Sample B)

3.5 節における Sample A の測定と同様にして、Sample B を用いて c 軸方向電気分極の磁場強度依存性を測定した。ただし、この Sample B での実験においては、印加磁場の方向を $[110]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]$ とした (Sample A では磁場方向は $[110]$ および $[100]$)。 $T = 30 \text{ K} (> T_N)$ の温度領域から無外場下で $T = 5 \text{ K}$ まで冷却したのち、温度を 5 K に保ったまま $0 \text{ T} \rightarrow 3 \text{ T} \rightarrow -3 \text{ T} \rightarrow 3 \text{ T}$ のように磁場を掃引したグラフが図 3.22 である。なお、オフセット電流と積分定数は、Sample B 同様に、 3 T での分極値が一致し、 P - H 曲線の開始点が無磁場冷却時の Sample B の分極値となるように設定した。 $H // [110]$ と $H // [\bar{1}\bar{1}0]$ では誘起されている分極が逆になっている。また、どちらの配置でも磁場を強めるときと弱めるときで分極値がやはり異なり、履歴を示している。さらに、 3 T の磁場を印加した後に 0 T に戻しても電気分極は測定の開始点には戻らず、自発分極の存在を示唆している。 $H // [110]$ と $H // [\bar{1}\bar{1}0]$ の磁場印加後に、外部磁場を取り除いて昇温過程で c 方向の電気測定を行ったのが図 3.23 である。磁場を印加した後の無磁場下昇温分極測定 (赤色実線、赤色点線) では、無磁場冷却後直後の無磁場昇温測定 (黒色実線) から離れている。さらに、図 3.23 の $T = 5 \text{ K}$ における分極値は、図 3.22 における磁場印加後に磁場を 0 T にした時の分極値と一致している。このことから、Sample B においても無磁場下における自発分極の存在が確認された。

また、図 3.22 黒色グラフが示すように Sample B では無磁場下冷却時にも $T = 5 \text{ K}$ において $-1.6 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の分極が生じるが、無磁場冷却後に 3 T の磁場を印加すると、その磁場の方向が $[110]$ であれ $[\bar{1}\bar{1}0]$ であれ、同じ絶対値 ($27 \mu\text{C}/\text{m}^2$) の電気分極が誘起されている (図 3.22)。Sample A において $[110]$ 磁場を掃引したときと、Sample B において $[110]$ 磁場を掃引したときとで P - H グラフを比較すると、 $\mu_0 H = 3 \text{ T}$ における分極値は同じになっている ($23 \mu\text{C}/\text{m}^2$)。これは、無磁場冷却時に誘起された分極値が異なっていたのとは対照的である。また、Sample A の P - H グラフでは磁場を弱めていくときにジグザグ状に分極が低下していたが、Sample B ではジグザグ状の挙動は観察されなかった。

3.7 自発的結晶対称性低下の光学的手法による確認

ここまでの分極測定において、無磁場下の電気分極が磁場印加歴によって異なることが観察された。これにより、磁気秩序の発生に伴って $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の 4 回回映対称性が自発的に破れることが示唆された。前述の通り、もとの対称性が $\bar{4}$ であるこの系において 4 回回映対称性が自発的に破れることは、キラリティが自発的に誘起されることを意味する。

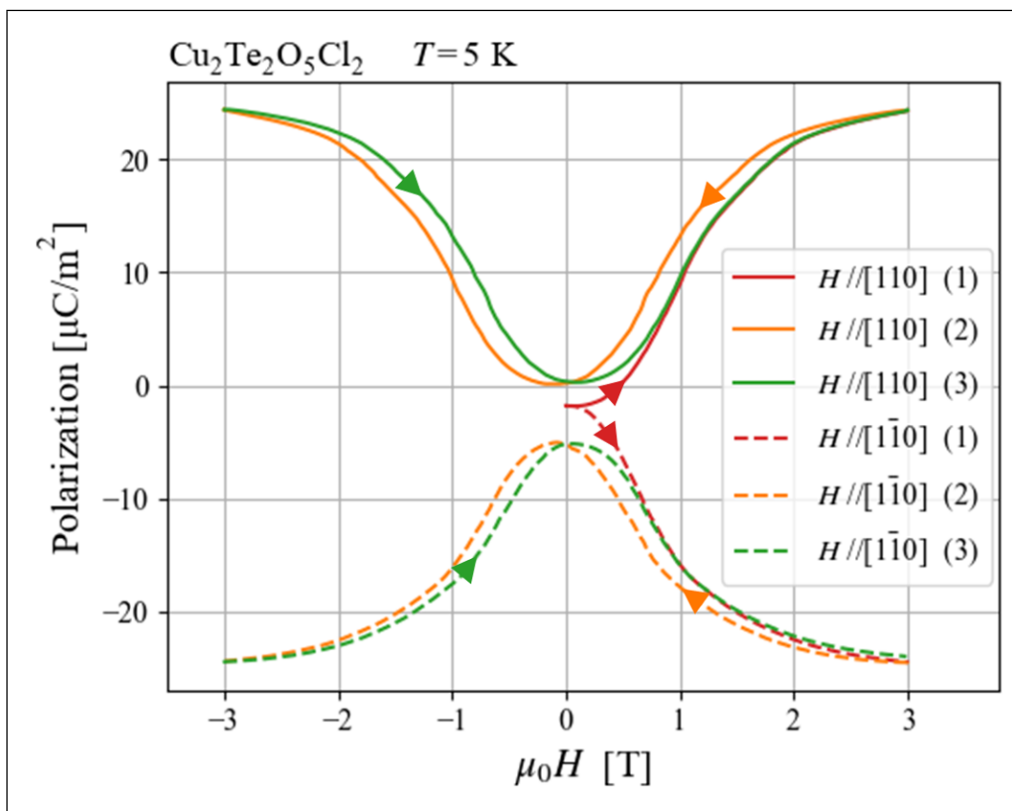


図 3.22 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample B) の、5 K における c 方向の電気分極の、 $[110]$ 方向および $[100]$ 方向磁場依存性。

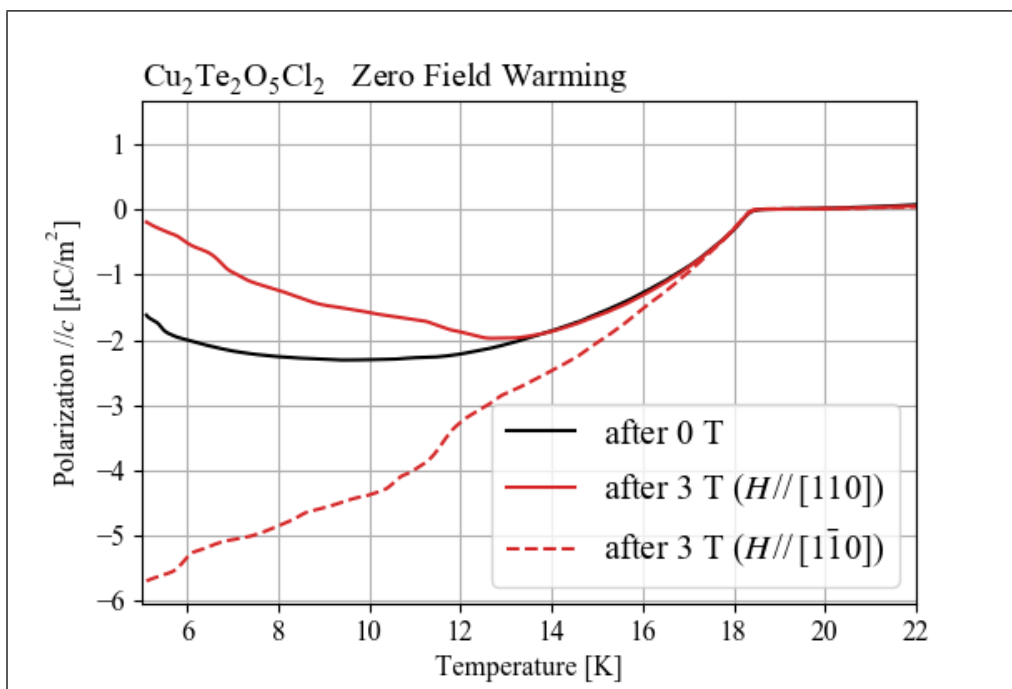


図 3.23 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Sample B) を無磁場で 5 K まで冷却し、 $[110]$ 方向または $[100]$ 方向に 3 T の磁場を印加したのちに、無磁場下で温度を上昇させていったときの、 c 方向の電気分極の温度依存性。

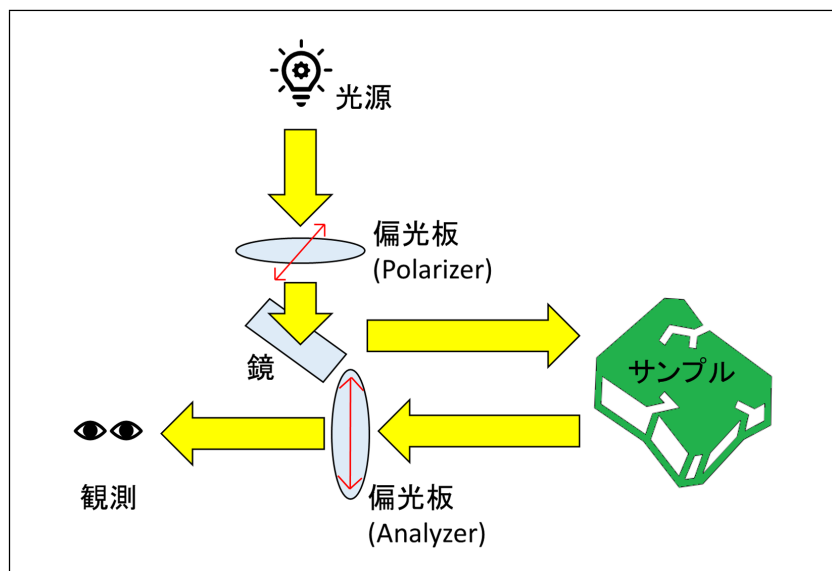


図 3.24 偏光顕微鏡のイメージ図。

自発的にキラリティが発生する系においては、一度偏らせたキラリティが保存することが期待されるため、本当に4回回映対称性が自発的に破られているかは重大な問題である。そのため、4回回映対称性の破れを確認するもう一つの手段として、光学測定を行った。

3.7.1 反射偏光顕微鏡による光学異方性の観測

まず、常温下での結晶対称性を確認するため、反射偏光顕微鏡を用いて $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の光学異方性の有無を観察した。反射偏光顕微鏡は、図 3.24 のように、polarizer と呼ばれる偏光板により直線偏光した光をサンプルに照射し、その反射光を analyzer と呼ばれる偏光板を通して観察することのできる光学顕微鏡である。一般に異方性をもつ結晶においては直線偏光面によって屈折率が異なるため、反射率も異方性を示す。この屈折率や反射率の異方性がある程度大きいものときには反射偏光顕微鏡によって異方性を確認できる。屈折率楕円の直交主軸方向に x 軸と y 軸をとり、偏光面が yz 平面である直線偏光の反射率を R_x 、偏光面が zx 平面である直線偏光の反射率を R_y とする。いま、polarizer によって振幅 E_0 で直線偏光平面が x 軸と θ の角をなすような直線偏光が入射したとする。直線偏光を、 yz 平面直線偏光成分 E_x と、 zx 平面直線偏光成分 E_y とに分解し、ベクトル \mathbf{J}_{into} として表すと、

$$\mathbf{J}_{into} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \theta \\ E_0 \sin \theta \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

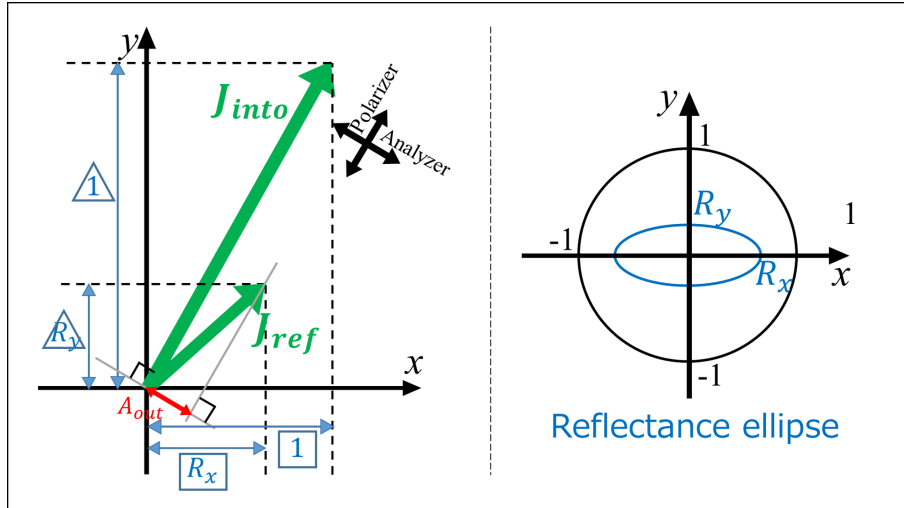


図 3.25 クロスニコル配置による屈折率異方性観察の原理

となる。入射光が反射することで x 成分が R_x 倍、 y 成分が R_y 倍されるので、反射光を同様のベクトルで \mathbf{J}_{ref} として表すと、

$$\mathbf{J}_{ref} = \begin{pmatrix} E_0 R_x \cos \theta \\ E_0 R_y \sin \theta \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

となる。この反射光を、analyzer の偏光面を polarizer と垂直にして (クロスニコル配置) 観察する。analyzer を透過する光の振幅 A_{out} (すなわち、反射光の、入射光偏光面と垂直な成分) は、

$$E_{out} = \left| \mathbf{J}_{ref} \cdot \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \right| \quad (3.8)$$

$$= |E_0 (R_x - R_y) \sin \theta \cos \theta| \quad (3.9)$$

$$= \left| \frac{E_0 (R_x - R_y)}{2} \sin 2\theta \right| \quad (3.10)$$

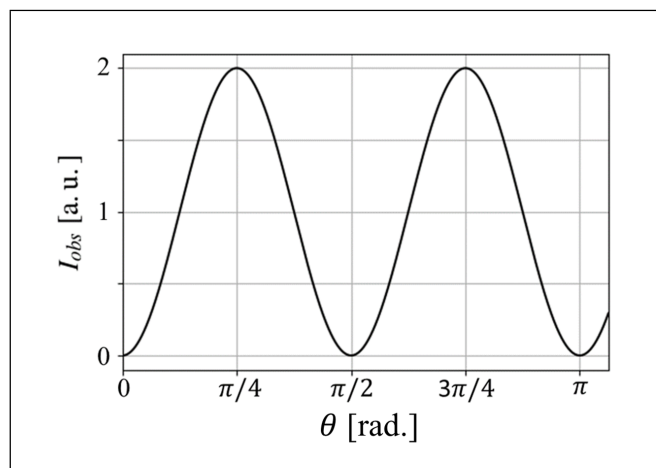
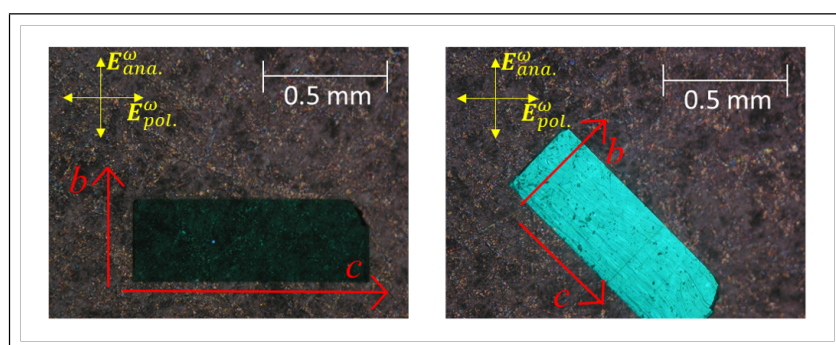
となる。観察する光の強度 I_{obs} は、analyzer を透過した光の振幅 E_{out} の 2 乗に比例するから、

$$I_{obs} \propto \frac{E_0^2 (R_x - R_y)^2}{4} \sin^2 2\theta \quad (3.11)$$

$$= \frac{E_0^2 (R_x - R_y)^2}{8} (1 - \cos 4\theta) \quad (3.12)$$

結局、polarizer の偏光面と主軸のなす偏角 θ に対し、観察する光の強度 I_{obs} は、式 (3.12) より、図 3.26 のように変化する。

今回の観察でも、polarizer の偏光方向と analyzer の偏光方向を垂直にした (クロスニコル配置)。サンプルの光線入射面が等方的である場合には、式 3.12 において $R_x = R_y$


 図 3.26 θ に対する I_{obs} の変化。

 図 3.27 偏光顕微鏡で a 面内に直線偏光を入射させた様子。

となるので、サンプルからの反射光は analyzer を通過できず、サンプルは暗く見える ($I_{obs} = 0$)。

一方、サンプルが異方的で、直線複屈折を持っている場合 ($R_x \neq R_y$) には、観察されるサンプルの明るさは異なった振舞いをみせる。polarizer の偏光方向が主軸方向でない場合 ($\theta \neq n\pi/2, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$)、反射光の偏光方向は analyzer と垂直でなくなり、有限強度の反射光が analyzer を通過する ($I_{obs} \neq 0$)。結果として、サンプルが明るく見える。さらに、サンプルを回転させて polarizer 偏光方向と主軸を一致させると ($\theta = n\pi/2, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$)、反射光は回転しなくなり、サンプルは暗く見える。

このようにして、反射偏光顕微鏡は、結晶の光学異方性の有無と、屈折率楕円の主軸の方向を検出することができる。

図 3.27 は、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 結晶の a 面に対して直線偏光を入射させた様子である。サンプルを b 軸まわりに回転させると、polarizer // $[010]$ 配置ではサンプルが最も暗く見えたのに対し、polarizer // $[011]$ 配置ではサンプルが最も明るく見えた。これは、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 結晶

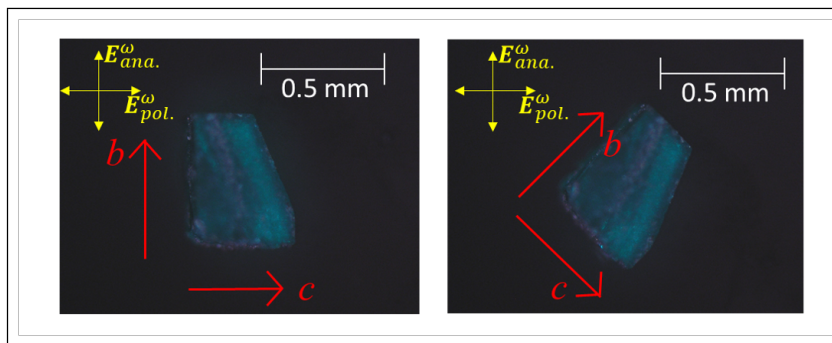


図 3.28 偏光顕微鏡で c 面内に直線偏光を入射させた様子。

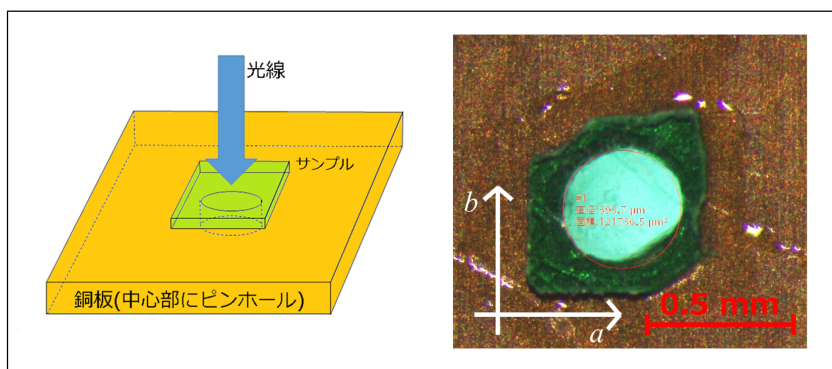


図 3.29 サンプルを固定した銅板の模式図と実物写真。

の点群 $\bar{4}$ が a 面について異方的であることと対応している。このことから、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ における屈折率楕円体の a 面断面内の主軸は、 $[010]$ 方向と $[001]$ 方向であることが分かる。

図 3.28 は、偏光顕微鏡を用いて、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 結晶の c 面に対して直線偏光を入射させた様子である。analyzer をクロスニコル配置にしたうえで、サンプルを c 軸まわりに回転させても、サンプルは同程度に暗いままであった。このことは、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の点群 $\bar{4}$ が c 面内について等方的であることに対応している。すなわち、常温下においては、系の 4 回回映対称性は破れておらず、そのためキラルでもないことが分かる。

3.7.2 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の c 面内線二色性の測定

次に、 $T < T_N$ での 4 回回映対称性について調べるため、線二色性の測定を行った。そのためにまず、ワイヤーソーで切り出した $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の c 面板状サンプルを、米 Minnesota Mining and Manufacturing 社製の研磨ラッピングフィルム (粒度 $3 \mu\text{m}$, $0.3 \mu\text{m}$) で鏡面研磨した。研磨したサンプル (厚さ $26 \mu\text{m}$) は、直径 0.40 mm のピンホールがあいた銅板にグリス (「アピエゾングリス N」。英 M&I Materials 社製。) で固定した (図 3.29)。図 3.30 に、光学測定系の概要を示す。線二色性の測定には、光弾性変調器 (PEM) を利用し

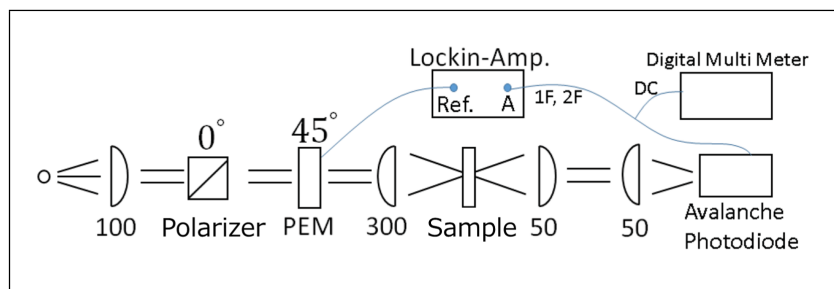


図 3.30 線二色性測定に用いた光学系の模式図。

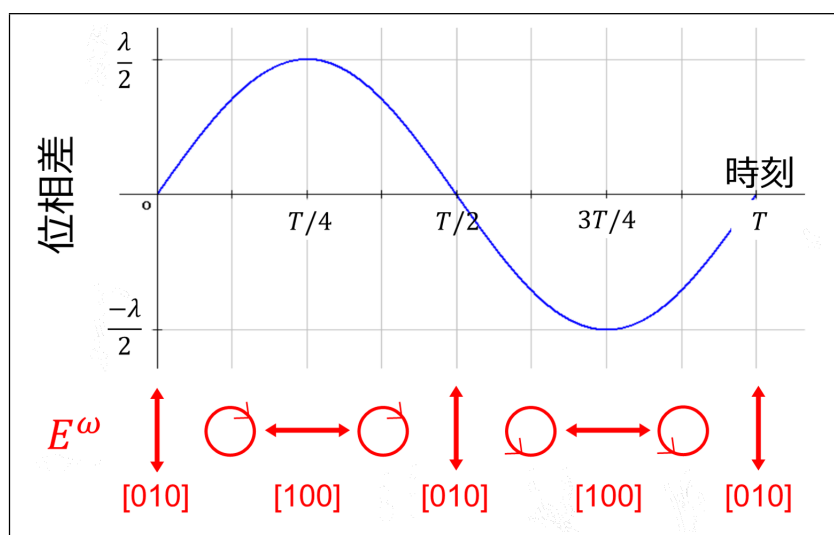


図 3.31 光弾性変調器 (PEM) を通過した光の偏光状態の変化。

た。今回の光学系配置における入射光は、図 3.31 のように [100] 直線偏光と [010] 直線偏光の入れ替わりを変調周波数の 2 倍の周波数 $2f$ で繰り返すようになっている。そのため、サンプルを透過する光強度の $2f$ 成分は、[100] 直線偏光と [010] 直線偏光の吸収係数の違い (すなわち、線二色性) を反映する。実際の測定では、サンプルを透過した光の強度をアバランシェフォトダイオードで検出し、ロックインアンプで $2f$ 成分を抽出した。この増幅された $2f$ 成分の強度を、[100] と [010] の線二色性の値とした。以上に述べた測定系を用いて、温度を $5\text{ K} < T < 25\text{ K}$ の範囲で昇温掃引しながら [100] と [010] の線二色性を測定したのが、図 3.32 である。 $T < 18\text{ K}$ の範囲においてのみ、線二色性が発生していることが分かる。すなわち、この $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプルの 4 回回映対称性は、無磁場のもとで磁気転移温度を境に壊れている。この系において 4 回回映対称性の破れはキラリティの発生を意味するため、光学実験によっても、磁気秩序によって自発的にキラリティが生じていることが確認できた。

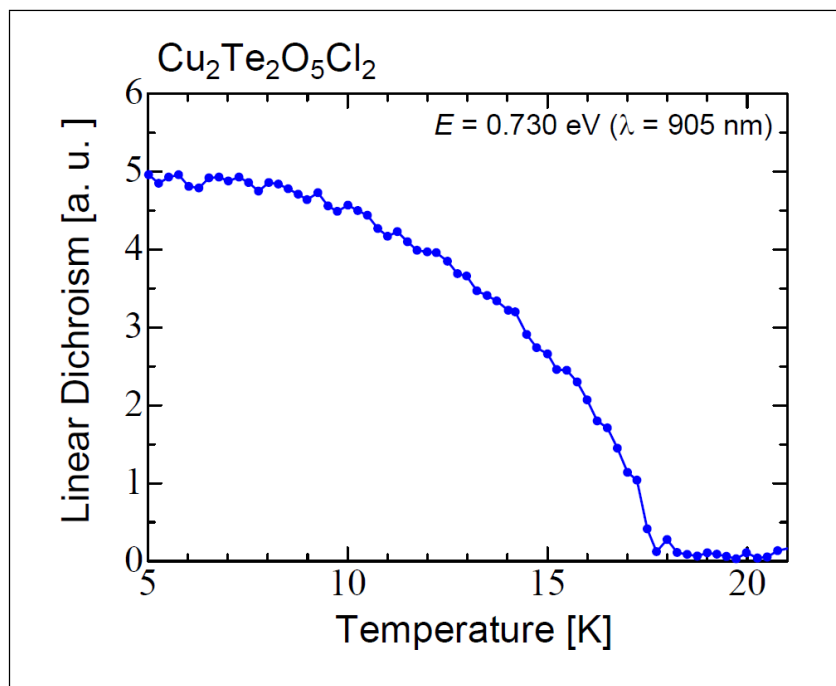


図 3.32 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ における、[100] 方向と [010] 方向の線二色性の温度依存性。

3.8 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対する実験結果の考察

ここまでの $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の測定結果について、考察を行う。

無磁場下冷却時の分極について

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ サンプルを無磁場下で冷却し、そのまま昇温した際の電気分極温度依存性 (図 3.21 黒プロット、図 3.23 黒プロット) では、無磁場下においても $T < T_N$ で $-c$ 方向に電気分極が生じた。さらに、この電気分極の大きさはサンプル個体によって異なった。この原因は、サンプルの歪みであると考えられる。点群 $\bar{4}$ は、 c 面内いずれかの方向に応力が生じると 4 回回反の対称性を失う。例えば、 a 方向に圧縮応力が生じた結果、図 2.7 のドメイン (1B)、(2B)、(3A)、(4A) が安定化されたとする。各ドメインの極性を考慮して、(1B) と (2B) のドメインは $-c$ の分極に、(3A) と (4A) が $+c$ の分極に寄与すると考えると、結晶学的配置が (1) や (2) に偏っていれば、磁気秩序が生じた際に無磁場下でも (1B) や (2B) のドメインが多くなり、 $-c$ 方向電気分極が生ずると考えられる。無磁場下で生じる分極がサンプルによって異なった点も、結晶によって結晶学的ドメインの比率が異なりうることや、基板製作の際にサンプルに生じた応力が異なりうることなどにより説明できる。

分極の磁場依存性について

Cu₂Te₂O₅Cl₂ らせん相に c 面内磁場を印加すると、磁場が強くなるにつれ、 $\mathbf{H}//[110]$ では 5 T 程度まで、 $\mathbf{H}//[100]$ では 2 T までゆるやかな上昇を続ける (図 3.16、3.17 参照)。仮に磁場誘起電気分極がドメインの構成比によるとすれば、なぜ 1 T 以上の強磁場をかけてもドメインが揃いきらず、電気分極が上昇しつづけるのかは不明である。このような緩慢な電気分極磁場依存性を考慮すれば、電気分極が \mathbf{k} ドメイン構造によってではなく、印加磁場によるゼーマンエネルギーを起因としたスピン方向の連続的な変化によるものと考えられることもできる。また、どちらの立場に立っても、電気分極が飽和する磁場強度が印加磁場方向によって異なる点は説明できる。 \mathbf{k} ドメイン構成が電気分極を決定しているとしたら、磁場の印加方向によってドメインを安定化できる磁場強度が異なるため、電気分極が飽和する磁場強度も異なることができる。一方、電気分極が磁場によるスピン方向の連続的な変化によって生じているとしたら、磁場の方向によってスピン構造の変化の仕方が異なるために、電気分極の飽和に必要な磁場強度も異なるという説明ができるだろう。5 T 以上の強磁場を印加した際の飽和した電気分極の値が、磁場方向によって異なることは、後者のモデルを支持する。

また、7 T 以上の強磁場領域では、磁場をより強くすると電気分極が低下していく点についても、 \mathbf{k} ドメイン構成が分極を決定しているというモデルからは説明できない。1つの可能性として、spin-dependent $p-d$ hybridization model による解釈が可能かもしれない。spin-dependent $p-d$ hybridization model では、磁性イオンのスピン方向が陰イオンの方向に近づくと、それにつれて磁性イオンから見て陰イオンの方向に電気分極が生じる。磁場をかけるにつれてゼーマンエネルギーにより Cu²⁺ スピンが O²⁻ あるいは Cl⁻ の方向に近づくと、ある強度以上の磁場では逆に Cu²⁺ スピン方向が陰イオン方向から離れていくとすれば、強磁場領域で電気分極が減少することも説明できる。

 $P-H$ 曲線の形状について

図 3.20、3.22 の電気分極磁場強度依存性においては、磁場に対する履歴があった。このことは、磁場誘起電気分極が \mathbf{k} ドメイン構造によるものであることを支持する。すなわち、 \mathbf{k} がそろっていない状態から磁場を強めていったときと、強磁場を印加することで一度 \mathbf{k} ドメインが完全にそろった状態から磁場を弱めていったときとは、同じ磁場強度でもドメインの構成比が異なるために、ヒステリシスが生じたと考えられる。

また、図 3.20 の $P-H$ 曲線においては、磁場を弱めていく際に特有のジグザグが見られた。これは、 \mathbf{k} ドメインの構成比が急激に変化しているために生じていると解釈できる。なお、図 3.22 の $P-H$ 曲線においてはジグザグが見られず、サンプル個体依存性がある。この点については、サンプルの歪みや応力によるドメインの安定化と、磁場によるドメイ

ンの安定化が拮抗することで、ジグザグ挙動のサンプル依存性が生じているという解釈ができる。

c 方向電気分極の c 面内磁場方向依存性について

図 3.19 の c 分極の c 面内磁場方向依存性について、分極値は $-90^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の 1 周期の中において $\theta = -15^\circ$ 付近で最大値を、 $\theta = 75^\circ$ 付近で最小値をとり、 $\theta = -40^\circ, 50^\circ$ 付近で 0 となった。この挙動は、元々の結晶対称性 $\bar{4}$ から予想される挙動と矛盾しない。より対称性が高い正方晶について (点群 $\bar{4}2m$) は、 c 方向電気分極の c 面内磁場方向依存性についての報告がなされている [34][18] が、これらの報告では磁場を [100] 方向に印加しても電気分極は誘起されない (自発分極を考慮しない場合)。これは、 $\bar{4}2m$ に存在する a 軸周りの 2 回対称性を、[100] 方向磁場によっては破ることができないためである。また、この a 軸まわり 2 回対称性により、 c 面内磁場と [100] のなす角を θ としたときには $P_c(\theta) = P_c(-\theta)$ が成立し、 $P_c - \theta$ 曲線は原点对称となる。 $\bar{4}2m$ の系においては一方、今回の $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ においては、[100] 方向の磁場によっても c 方向電気分極が誘起されており、 $P_c - \theta$ 曲線は原点对称でない。正方晶におけるこのような c 方向電気分極の c 面内磁場方向依存性は、これまで報告がないものである。

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ におけるキラリティ操作について

3.3 節において $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の c 方向電気分極の符号は c 面内磁場で選択できることを、3.5 節および 3.6 節においてその誘起された電気分極は磁場を取り除いても残存することを実験により確認した。2.1.5 節で議論したように、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ においては、結晶学的ドメイン構造に多少でも偏りがあれば、電気分極とキラリティが結合する。そのため、この実験結果は、磁場方向によってキラリティの偏り方を選択でき、さらにその偏らせたキラリティは磁場を除去しても残存することを示している。磁気秩序によって自発的にキラリティが生じていることは、無磁場下で磁気転移温度を境界として線二色性が発生したことによっても確認できた。

第 4 章

CuB₂O₄ に対する実験内容と結果

この章では、CuB₂O₄ における磁場誘起電気分極測定の手法、結果と、その考察を述べる。

4.1 CuB₂O₄ サンプルの合成 (Flux 法、阿部伸行氏による提供)

CuB₂O₄ サンプルは、東京大学大学院新領域創成科学研究科の阿部伸行氏が合成したものを提供していただいた (図 4.1)。合成手法は flux 法とよばれるものである。

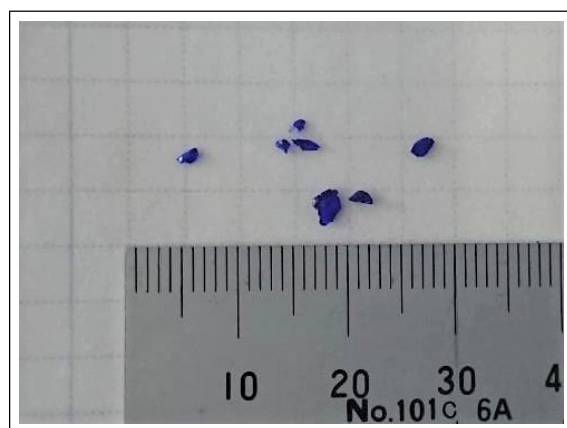


図 4.1 阿部伸行氏から提供を受けた CuB₂O₄ サンプル。

Flux 法では、単結晶を得たい物質を熱した flux 溶媒に溶かし込んだ後、温度をゆっくり下げていくことで、溶質を少量ずつ析出させ、結晶成長を図る。今回提供を受けた CuB₂O₄ 単結晶サンプルは、Petrakovskii によって報告された方法で合成された [39]。すなわち、表 4.1 の粉末原料を混ぜて大気中で焼成し、Pt りつぼ中で 1020°C まで加熱したのち、1°C/hour の速度で温度を下げることで、CuB₂O₄ の単結晶が得られる。



提供を受けたサンプルが CuB₂O₄ 結晶であることを確認するため、サンプルの一部を乳鉢で粉碎し、粉末 X 線散乱実験を行った。その結果の回折パターンが図 4.2 である。無機結晶構造データベース内の CuB₂O₄ 回折パターンと一致しており、たしかに CuB₂O₄ であることが確認された。

また、電気分極測定に用いるサンプルの結晶軸を確認するため、株式会社リガク製湾曲イメージングプレート X 線回折装置による単結晶 X 線散乱実験を行った。その結果、図 4.3 のサンプルについて、赤色矢印のように軸方向が決定された。

表 4.1 CuB₂O₄ の原料配合。

物質	質量 [g]	モル比 [%]	備考
CuO	7.250	24.6	原料
B ₂ O ₃	15.228	59.1	原料、flux 剤
LiCO ₃	4.041	16.3	flux 剤

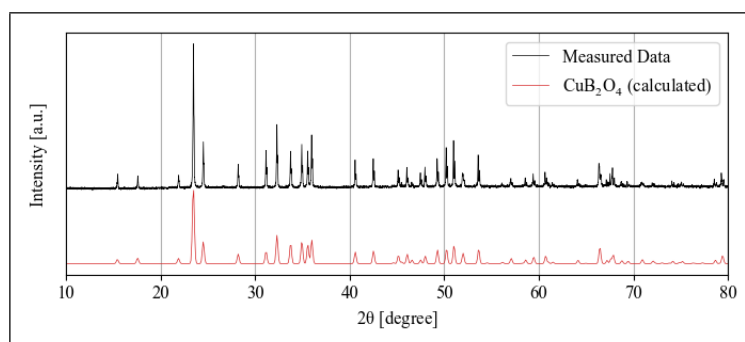


図 4.2 提供を受けたサンプルの粉末 X 線散乱スペクトル。CuB₂O₄ とピークが一致している。

4.2 CuB₂O₄ における電気分極の測定方法

CuB₂O₄ の *c* 方向の電気分極を測定するため、3.2 節で述べた Cu₂Te₂O₅Cl₂ 基板製作手法と同様に、CuB₂O₄ 電気分極測定用基板を製作した (図 4.4、4.5)。なお、CuB₂O₄ 分極測定に用いたサンプルは Cu₂Te₂O₅Cl₂ サンプルに比べ 10 倍程度の *c* 面面積があった ($S = 5.336 \times 10^{-6} \text{ m}^2$) ので、CuB₂O₄ の基板では Cu₂Te₂O₅Cl₂ 基板のように複数のサンプルを並列接続することはしなかった。この基板の温度制御・磁場印加をする方法につ

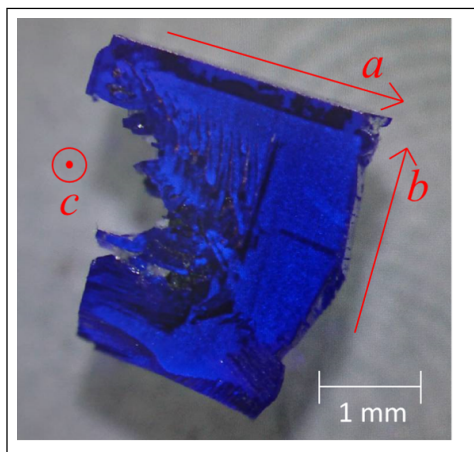


図 4.3 CuB_2O_4 電気分極測定に用いたサンプル。

いても、 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のときと同じく、東京大学物性研究所の米 Quantum Design 社製物理特性測定装置 (PPMS) と測定用プローブを用いた。

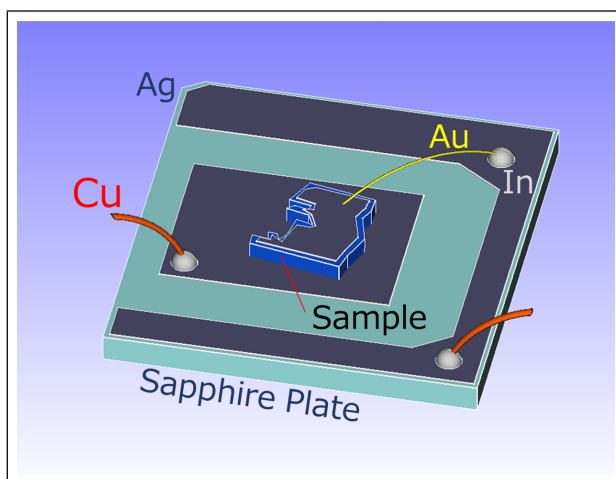


図 4.4 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 分極測定用基板のイメージ図。

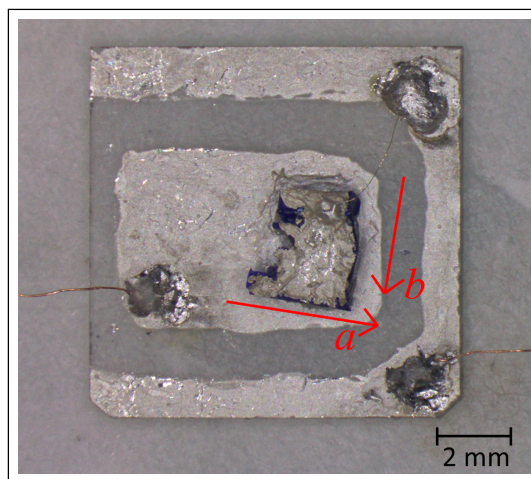


図 4.5 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 分極測定用基板の実際写真。

4.3 c 軸方向の電気分極の温度依存性（固定磁場下）

まず、 $[110]$ 方向に一定強度の磁場を印加したまま、（あるいは無磁場下で）、昇温方向に $3 \text{ K} < T < 27 \text{ K}$ の範囲で温度掃引した。このときにサンプル電極間を流れた焦電電流を時刻積分し、サンプル面積 $S = 5.336 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ で割ることによって、単位面積あたりの電気分極値を得た。なお、3.3 節で述べた方法と同様にして、結晶対称性が c 方向の電気分極を許さない $T > T_N = 21 \text{ K}$ の範囲で分極値が変化しないようにオフセット電流を

定め、生データの電流値から差し引いた。また、この温度範囲の分極値が $P_c = 0$ となるように積分定数を設定した。積分を行った結果が図 4.6 である。 $T < 5$ K の温度領域では $\mu_0 H = 0.1$ T, 0.2 T, 0.5 T, 1 T の磁場強度で同程度の電気分極が誘起されている。一方、 5 K $< T < 10$ K の温度領域では、電気分極の挙動は複雑である。昇温過程において、 $\mu_0 H = 1$ T では 5 K で電気分極が正方向に誘起され、7 K で Λ 状の異常が生じたのちに電気分極は減少へと転ずる。しかし、 $\mu_0 H = 0.1$ T, 0.2 T, 0.5 T の磁場下では、昇温にともない $T = 6$ K 付近で一度電気分極が負の値まで急減少する。この異常がみられる温度磁場領域は、従来のらせん相の領域内である。さらに温度を上昇させていくと、電気分極値は上昇に転じ、 $T = 7 \sim 9$ K で Λ 状の異常が生じたのちに電気分極は再び減少に転ずる。また、無磁場下で温度を昇温掃引した際の電気分極について、弱強磁性相への転移温度で電気分極値が減少しており、これは $\mu_0 H = 0.1$ T, 0.2 T, 0.5 T, 1 T の場合とは対照的である。また、2 K まで無磁場冷却後、そのままただちに無磁場下で温度を昇温掃引した際の電気分極 (黒実線) と、4 K まで無磁場冷却後、3 T の磁場を印加してから無磁場に戻し、温度を昇温掃引した際の電気分極 (黒点線) には差が生じた。 $T < 9$ K において黒点線は黒実線の上に位置している。

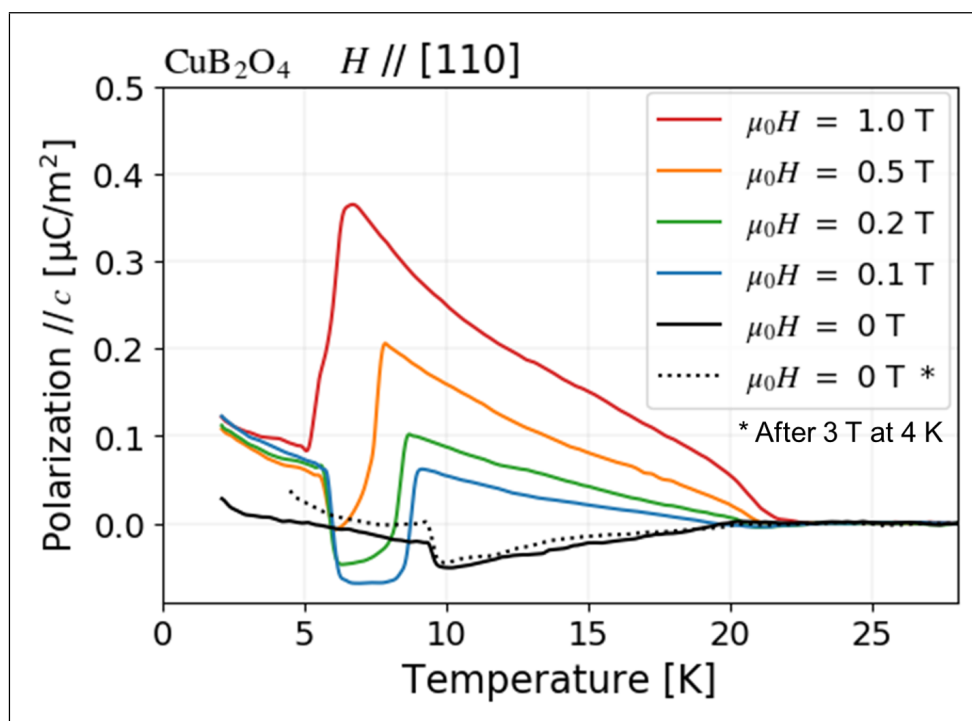


図 4.6 磁場一定 ($H // [110]$) 下における昇温過程の c 方向の電気分極変化。黒点線のグラフでは、 $T = 4$ K で一度 3 T の磁場を印加してから、無磁場下で昇温掃引した。

4.4 c 軸方向の電気分極の磁場依存性

次に、c 軸方向電気分極の [110],[1 $\bar{1}$ 0] 方向磁場依存性を調べた。サンプルを無磁場下で常磁性相温度領域から ICH 相温度領域まで冷却したのち、温度一定下で [110] 方向および [1 $\bar{1}$ 0] 方向の磁場を 0 T から 3 T まで掃引した。その結果を図 4.7 に示す。磁場をかける方向が [110] と [1 $\bar{1}$ 0] とでは、c 方向の電気分極が反転していることが分かる。このことは、もとの結晶構造の c 軸周り 4 回回映対称性から予想される挙動と一致する。また、 $T = 2$ K と $T = 6$ K では、同じ [110] 方向の磁場掃引でも、電気分極磁場依存性の挙動が大きく異なる。 $T = 2$ K では 0.1 T 以下の弱磁場で $0.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の電気分極が誘起され、その後磁場を強くしても電気分極が変化しないプラトーがある。さらに磁場を強くしていくと、1.3 T 程度の磁場強度で電気分極が急上昇する異常がみられる。その後電気分極は直線的に上昇し、2.4 T 付近で直線の傾きは不連続に減少する。一方、 $T = 6$ K では、0.5 T 未満の磁場領域で負の電気分極が誘起されるが、その後電気分極はなだらかに上昇し、0.5 T 付近で正になる。磁場を強めていくとさらに電気分極は放物線状に上昇するが、1.1 T 付近で電気分極値の上昇が突如直線的になる。さらに、1.3 T 付近で、直線の傾きは不連続に減少する。

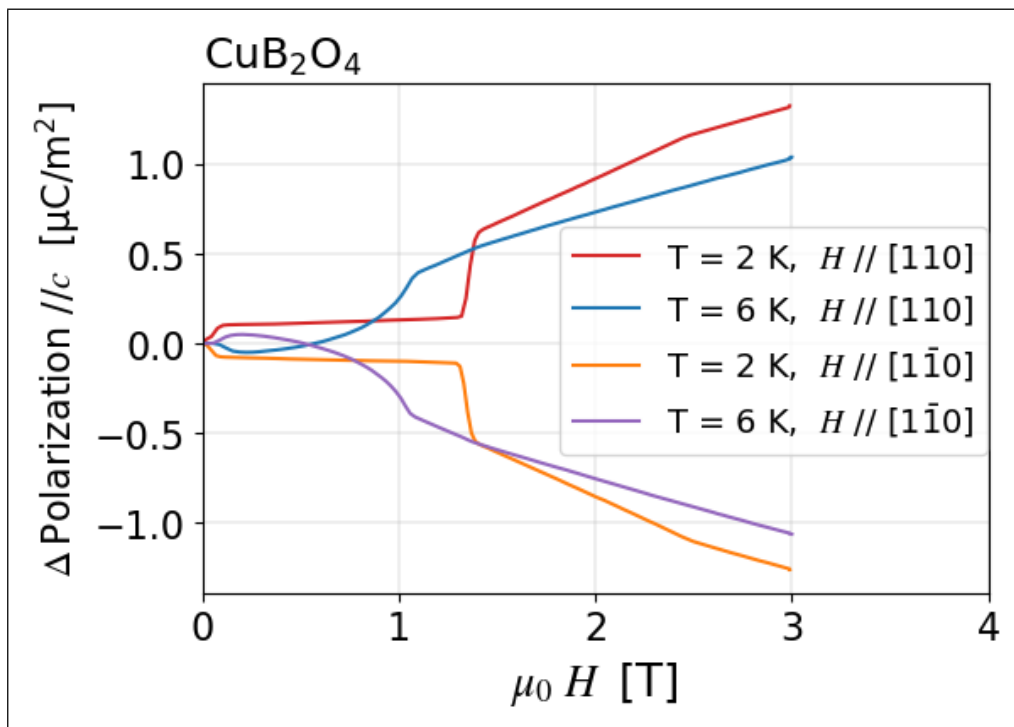


図 4.7 CuB₂O₄ 電気分極の、[110] 方向一定強度磁場下における温度依存性。

4.5 CuB_2O_4 に対する実験結果の考察

無磁場冷却時の自発電気分極について

図 4.6 の黒実線が示すように、無磁場のもとで CuB_2O_4 サンプルを冷却したのち、そのまま昇温掃引を行うことで c 電気分極温度依存性を調べると、 $[110]$ 磁場下での電気分極発生方向とは逆 ($-c$ 方向) に電気分極が発生している。これは、3.8 節で $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ について議論したのと同様に、対称性 $\bar{4}2m$ のサンプルに c 面内の歪みや応力が生じると、 c 方向の極性が生じることにより説明できる。すなわち、測定基板作成時にサンプルに加わった応力や歪みによって、 $-c$ 方向分極に寄与する磁気秩序が安定化されたものと考えられる。

磁場印加後の、無磁場下での自発電気分極について

低温域で一度磁場を印加したか否かで、無磁場下における c 軸方向の電気分極値に差が生じた (図 4.6 の黒色点線と黒色実線)。これは、 $T < 9 \text{ K}$ の温度領域において、同じ無磁場下であっても磁気秩序由来の有限の自発分極が存在することを示しており、この系の対称性が磁気秩序によって点群 2 (112) 以下に低下していることが分かる。

電気分極の異常を示した温度・磁場について

電気分極の温度・磁場依存性に確認された数々の異常を温度磁場平面に整理したのが図 4.8 の赤・青プロットである。赤と青のプロットで、温度磁場平面がいくつかの領域に分割されていることが分かる。この領域と、既に報告のある磁気秩序相との関連を考えるため、2.2.6 節で言及した先行研究における CuB_2O_4 物性の種々の異常を同平面にプロットした [35][36]。これらの先行研究による新たな相境界は、図 4.8 に黒色でプロットした。従来の ICH 相と CAF 相の境界のみならず、ICH-2 相、ICH-1B 相についても、電気分極の異常 (赤、青プロット) によって明確に領域境界を特定できている。このように、電気分極がこの系の相図を探索する上で非常に敏感なプローブであることが分かった。弱磁場領域における電気分極の磁場依存性が、5 K 以下ではプラトー、6 K 以上では放物線状と明確に異なることは、ICH-1A 相と ICH-1B 相の秩序が質的に異なるものであることを示唆している。今後この系の電気磁気結合の微視的メカニズムを解明する上で、これらの電気分極の特徴的な挙動は重要な手掛かりになる可能性がある。

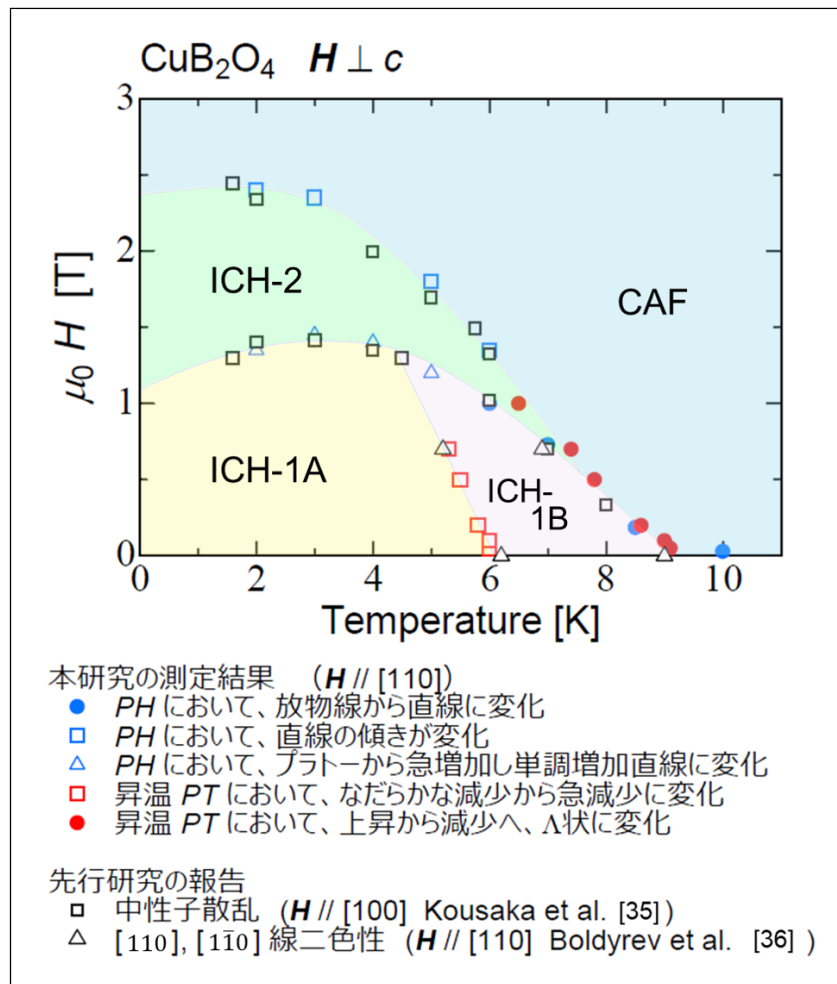


図 4.8 CuB₂O₄ 物性にて確認された異常を、温度磁場平面にプロットしたもの。本研究で観測されたものの他、先行研究によるものもプロットしてある。

第 5 章

結論

5.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対する実験のまとめ

c 軸方向電気分極の一定磁場下における温度依存性や、一定温度下における磁場依存性、磁場方向依存性を測定した。その挙動は、この物質における電気分極の発生メカニズムを知る手がかりとなりうる。また、この系においては c 方向電気分極とキラリティが結合していることが期待されるため、電気分極の符号を磁場で操作することによって、キラリティの操作を実現したと言える。また、キラリティの偏りは磁気転移温度以下において無磁場下でも発生することが電気分極測定から示唆され、このことは線二色性測定によっても確認された。

5.2 CuB_2O_4 に対する実験のまとめ

CuB_2O_4 らせん相において、 c 面内磁場による c 方向電気分極誘起を初めて観測した。電気分極の符号は c 面内磁場の 90° 回転によって逆転した。らせん相の対称性は $42m$ から 2 以下まで低下していることが自発分極の存在から再確認されたと同時に、磁場誘起電気分極を利用したキラリティ制御の可能性が開かれた。また、電気分極の温度・磁場依存性においては多様な異常が観察された。これらの異常は、先行研究における CuB_2O_4 新磁気秩序相の温度磁場境界を示す、明確な指標となることが分かった。

謝辞

本研究を進めるにあたっては、多くの方にお世話になりました。

有馬孝尚教授にはティータイムに研究データの報告をするたびに丁寧なフィードバックをいただき、考察を行う上で大変参考になりました。また、研究発表の練習においても多くの助言をいただいたことで安心して発表本番を迎えることができました。深くお礼申し上げます。

徳永祐介准教授には、研究テーマについて何も知らなかった私に対して基本的な内容から解説をしていただきました他、実験においても長時間にわたり装置の使用方法を直接ご指導いただきました。心より感謝いたします。

阿部伸行助教には普段から実験について多くのアドバイスをいただきました。また、本研究の対象物質である CuB_2O_4 のサンプルを提供していただきました。お忙しい中本当にありがとうございました。

サンプルを切り出すワイヤーソーは、東京大学物性研究所 国際超強磁場科学研究施設 徳永研究室のものをお借りしました。三宅厚志助教にはワイヤーソーの使用方法を教えていただきました。ありがとうございました。

研究室秘書の上村美江子氏には事務面で大変お世話になりました。

研究室の先輩である藤間友理氏、荒木勇介氏、近江毅志氏、佐藤樹氏、海本祐真氏、蘇丹氏には、実験の方法を教わりつつ、研究についての多くの相談に乗っていただきました。お礼申し上げます。

後輩の磯貝レオナ氏、柳内晃氏、吉田健斗氏、清水龍之介氏、園山樹氏、渡辺柊氏とは、日常的な会話をしながらも、ときには私のあまり知らない実験手法について教えてもらったりすることもありました。ありがとうございました。

同期である西健太氏、山本圭祐氏、渡辺義人氏とは修士課程の様々な時間を共に過ごし、研究生生活を充実したものにできました。お世話になりました。

最後に、これまでの生活を支えてくれた両親と兄、姉に感謝いたします。

参考文献

- [1] J. C. Maxwell, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **155**, 459 (1865).
- [2] B. Savoie, Reviews in Mathematical Physics **27** (2014).
- [3] B. Odom, D. Hanneke, B. D'Urso, and G. Gabrielse, Phys. Rev. Lett. **97**, 030801 (2006).
- [4] W. Pauli, Zeitschrift für Physik **31**, 765 (1925).
- [5] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover Publications, (1944).
- [6] W. Heisenberg, Zeitschrift für Physik **38**, 411 (1926).
- [7] P. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **112**, 661 (1926).
- [8] I. Dzyaloshinsky, Journal of Physics and Chemistry of Solids **4**, 241 (1958).
- [9] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [10] A. Yoshimori, Journal of the Physical Society of Japan **14**, 807 (1959).
- [11] T. Kimura et al., Nature **426**, 55 EP (2003).
- [12] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [13] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **97**, 097203 (2006).
- [14] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **73**, 220401 (2006).
- [15] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [16] T. hisa Arima, Journal of the Physical Society of Japan **76**, 073702 (2007).
- [17] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, Reports on Progress in Physics **77**, 076501 (2014).
- [18] H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **103**, 147201 (2009).
- [19] R. Masuda, Y. Kaneko, Y. Tokura, and Y. Takahashi, JPS Annual Meeting (2007).
- [20] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, and A. P. Ramirez, Nature Materials **7**, 291 (2008).
- [21] P. Babkevich et al., Phys. Rev. B **85**, 134428 (2012).

- [22] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature* **390**, 493 (1997).
- [23] N. Nakagawa et al., *Phys. Rev. B* **96**, 121102 (2017).
- [24] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
- [25] M. Johnsson, K. W. Tornroos, F. Mila, and P. Millet, *Chemistry of Materials* **12**, 2853 (2000).
- [26] O. Zaharko et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217206 (2004).
- [27] J. Jensen, *Phys. Rev. B* **79**, 014406 (2009).
- [28] A. Smontara, A. Bilusic, Z. Jaglicic, J. Dolinsek, and H. Berger, *arXiv* , 0404316 (2004).
- [29] P. Lemmens et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 227201 (2001).
- [30] T. Besara et al., *Phys. Rev. B* **90**, 054418 (2014).
- [31] S. M. M. Martinez - Ripoll and S. Garcia - Blanco, *Acta Crystallographica Section B* **27**, 677 (1971).
- [32] G. A. Petrakovskii et al., *Low Temperature Physics* **28**, 606 (2002).
- [33] R. V. Pisarev, I. Sanger, G. A. Petrakovskii, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037204 (2004).
- [34] N. D. Khanh et al., *Phys. Rev. B* **87**, 184416 (2013).
- [35] K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247210 (2015).
- [36] Y. Kousaka, S. Yano, M. Nishi, K. Hirota, and J. Akimitsu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 2170 (2007).
- [37] T. Fujita et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 053702 (2008).
- [38] 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会, *結晶成長ハンドブック*, 共立出版, (1995).
- [39] G. A. Petrakovskii et al., *Crystallography Reports* **45**, 853 (2000).