

固体の中の“不均質”な革命



研究ノート

廣田和馬*

Heterogeneous Revolutions in Solids

Key Words : Spin glass, Multiferroics, Relaxor, Neutron scattering

1. 不均質性と相転移現象

ナノ立方メートルのスケールで化学的・物理的に均一な組成・物性を示すとき、その部分は「相」を形成しているという。完全に溶解した食塩水はどの部分を取り出しても均一の組成・物性を示すので1つの相からなっている。一方、氷水はどの部分も水だけからなっているが、固体と液体という異なる物性を示すので2つの相からなっている。液体の水を冷却すると1気圧下では摂氏0度で固体の水、すなわち氷になり、加熱すると摂氏100度で気体の水、すなわち水蒸気になる。このように1つの相の温度や圧力を変化させた場合、別の1つの相に変化することがある。これを相転移という。相転移にともない、氷水のように、2つの相が共存状態をしめすこともある。

物性物理学では主として固体の示す色々な「相」とそれらの間の相転移を研究している。気相・液相・固相のように、物質の構造や対称性が温度や圧力などの外的条件によって他の構造や対称性に变化する相転移を構造相転移という。それ以外にも、常磁性相・反強磁性相・強磁性相などの間を变化する磁気相転移や、金属-絶縁体転移、常伝導-超伝導転移、常誘電体-強誘電体転移など様々な相転移が存在する。新しい相や相転移を探索し、その巨視的な性質を微視的な観点から明らかにしようとするのが物

性物理学の大きな役割である。

われわれの研究グループが関心を寄せているのは、スピングラス・マルチフェロイクス・リラクサー誘電体などの示す「新奇な相転移」や「不均質性と巨視的異常との関係」である。これらの系では、ナノスケールでの不均質性や量子ゆらぎが重要な役割を果たしていることが徐々に分かってきた。それらを明らかにするため、電子の内部自由度(電荷・スピン・軌道)が結晶格子上に形成する空間構造とそのダイナミクスについて、極限環境下での中性子・X線散乱により調べている。

我々の研究室は2008年4月に理学研究科宇宙地球科学専攻の極限物質学講座の一つとして発足した。宇宙地球科学専攻は、宇宙・惑星・地球を舞台に起こる様々な自然現象や、生命までを含む多様な物質の極限状態を、物理学を基礎として解明し、伝統的な天文学や地球惑星科学とは異なった視点からの宇宙地球科学の構築を目指すべく設立された、全国にも類を見ないユニークな専攻である。物質科学は宇宙地球科学の基盤を支える学問であり、我々の問題意識と研究手法は、地球深部や惑星などのおける物質生成の機構解明にも大きく貢献できると考えている。2009年6月現在のスタッフは、教授：廣田和馬、准教授：谷口年史、助教：松浦直人、特任研究員：左右田稔であり、6名の大学院生・学部生が在籍している。以下、現在我々が精力的に行っている研究を紹介する。



* Kazuma HIROTA

1966年2月生
 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
 (1993年)
 現在、大阪大学大学院 理学研究科宇宙
 地球科学専攻 教授 博士(理学) 構造
 物性学
 TEL : 06-6850-5503
 FAX : 06-6850-5480
 E-mail : hirota@ess.sci.osaka-u.ac.jp

2. スピングラスとカイラリティ

ランダム磁性体であるスピングラスは、複雑系のプロトタイプとして、多くの研究が行われてきた系である。研究成果は物理のみならず、情報科学、数学、脳の数理モデルなど様々な分野に影響を与えてきた。代表的なスピングラスとして、Au, Ag, Cu な

どの貴金属に、Fe, Mn などの磁性不純物を数% ~ 十数%溶かした磁性合金がある。このような単純な系にもかかわらず、スピングラスの物性が完全に理解できているわけではなく、現在でも精力的に研究が行われている。その一つに(スカラー)カイラリティという新しい物理量を導入することで、スピングラスを理解しようという試みがあるが、カイラリティ自体の測定が困難であったため実験的検証が行われていなかった。カイラリティとはスピンの立体構造が、「右手系」か「左手系」かを記述する量で、近接の3スピンに対して、 $\rho_{ijk} = S_i \cdot S_j \times S_k$ で定義される量である。最近、この量を起源とするホール効果が存在する可能性が指摘され注目されている。金属磁性体のホール抵抗率 ρ_{xy} は、磁束密度に比例する正常項と、磁化に比例した異常項の和で表され、 $\rho_{xy} = R_0 B + R_s M = R_0 B + (A + B^2) M$ となる。ここで、 R_0 は正常ホール係数、 R_s は異常ホール係数、 B は磁束密度、 M は磁化、 ρ_{xy} は抵抗率、 A, B は係数である。スピングラスを含むある種の磁性体では、さらに全カイラリティ $\rho_0 = \rho_{ijk}$ の寄与があることが指摘された。図1は代表的なスピングラスである AuFe (8at.%Fe) の異常ホール係数の温度依存性

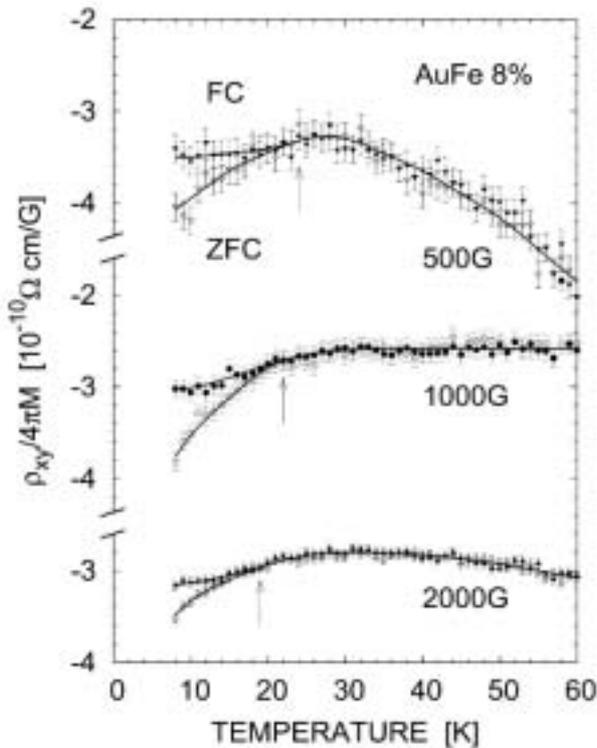


図1: AuFe (8at.%Fe) の異常ホール係数

の測定結果である。カイラリティの寄与がなければ、 ρ_{xy}/M は $\rho_{xy}/M = A + B^2$ となり、抵抗率のみの関数となるが、独立に測定した ρ_{xy} は温度の関数としては単調で、履歴現象も全く観測されなかった。 ρ_{xy}/M の温度変化に現れた極大と低温での履歴現象は ρ_0 の寄与と考えられ、理論的予測とも一致する。

3. マルチフェロイクス

マルチフェロイクスは、横滑りらせん磁気構造などの特異な磁気構造をもつ相への磁気相転移と同時に、強誘電相への構造相転移を示す物質である。マルチフェロイクスの強誘電性は、磁性スピンのカイラリティ(らせんの右巻き左巻きの回転方向)と密接な関係があり、磁性と強誘電性の関係に興味が持たれている。我々は、スピンカイラリティが偏極中性子回折実験で直接的に観測可能であることを利用し、様々なマルチフェロイクス物質に対して電場中偏極中性子実験を行ってきた。ここでは、デラフォサイト型結晶構造を持つ CuCrO₂ を取り上げる。CuCrO₂ は、 $T_N \sim 24$ K 以下で格子非整合なスクリー型磁気構造をとる(図2)。この磁気構造では、従来のマルチフェロイクス物質でよくみられる横滑りらせん磁気構造の強誘電性の発現をよく説明している「スピントレントモデル」を適用すると強誘電分極は出現しないことになる。しかし、最近、CuCrO₂ の反強磁性相で強誘電性が報告された。CuCrO₂ 単結晶に対する偏極中性子回折実験を行った結果、スピントレントモデルではなく、マルチフェロイクスの別の

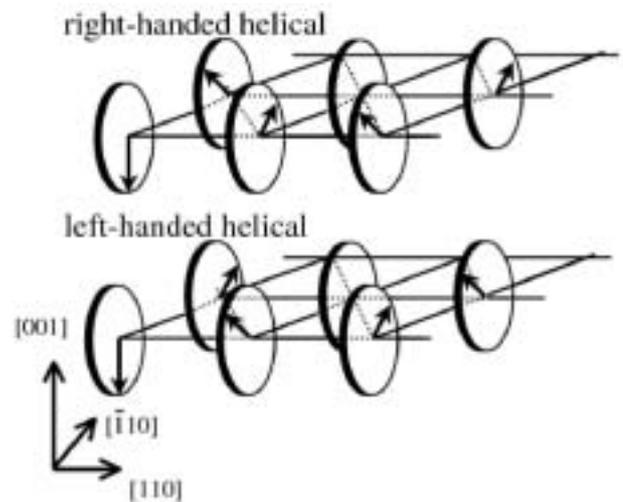


図2: CuCrO₂ の磁気構造

機構として理論的に提唱されていた低対称性結晶構造における $d-p$ 混成モデルで CuCrO_2 の強誘電性が説明可能であることが明確になった。従来のマルチフェロイクス物質と異なり、転移温度以下でも外場によって容易に Cr^{3+} が作り出すらせんのスピカイラリティが制御可能であること、高電場によってスピカイラリティ以外の磁性も変化することも明らかになった。また、 CuCrO_2 では磁場印加によって誘電性が変化することも報告されている。磁場中偏極中性子回折実験を行うことで、らせん面の方向も磁場印加で容易に変化することがわかり、この系のマルチフェロイクスを明確なものにできた。 CuCrO_2 のらせん磁気構造は、電場・磁場によって様々な状態をとるため、電場と磁性、磁場と誘電性の新たな関係を探索する良い例となりうると考えている。

4. リラクサー

リラクサー (Relaxor) と呼ばれる物質群はその大きな誘電特性から、誘電または圧電素子として最近、盛んに応用研究が行われている。高い誘電性には局所的に分極を起こしている領域 (polar nano region: PNR) の発生が関与していると広く認識されているが、PNR 発生メカニズムや PNR と高い誘電性を結びつけるメカニズムの理解は未だなされていない。典型的なリラクサーである $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) を強誘電体 PbTiO_3 (PT) で置換した系 PMN-PT は、母物質の PMN ではリラクサー的な振る舞いを示し、40%PT で置換すると tetragonal に結晶が巨視的に歪む通常の強誘電転移を示すようになる。つまりこの系は組成を系統的に変える事により、通常の強誘電体から異常なリラクサーへの変化を調べることが出来る系となっている。強誘電体サイドの PbTiO_3 では、強誘電体の代表的な相転移機構の1つであるソフトモードが観測されている。一方でリラクサー側の PMN ではソフトモードに加えてもう一つの代表的な相転移機構である秩序無秩序型の転移を示す散漫散乱の臨界減速 (critical slowing down) が観測されている。リラクサー側の2つの型の転移機構の共存は、過去に阪大基礎工学部の野田、山田らが研究した擬スピン (pseudo-spin) とフォノンの結合した系を思い起こさせる。この系では擬スピンの遅い緩和過程に格子が引きずられて過減衰を起こし、ソフトモード型転

移と秩序無秩序型転移の両方の性質が現れる。昨年度、リラクサー側の試料 PMN-30%PT 試料について行った非弾性中性子散乱実験では、音響フォノンがある特定のエネルギー以下で強く過減衰する現象が観測された (図3)。これは擬スピンフォノン結合系の描像では特性エネルギー (2.5meV) 以下のフォノンが局所的な分極の緩和モードと結合している事を示唆している。

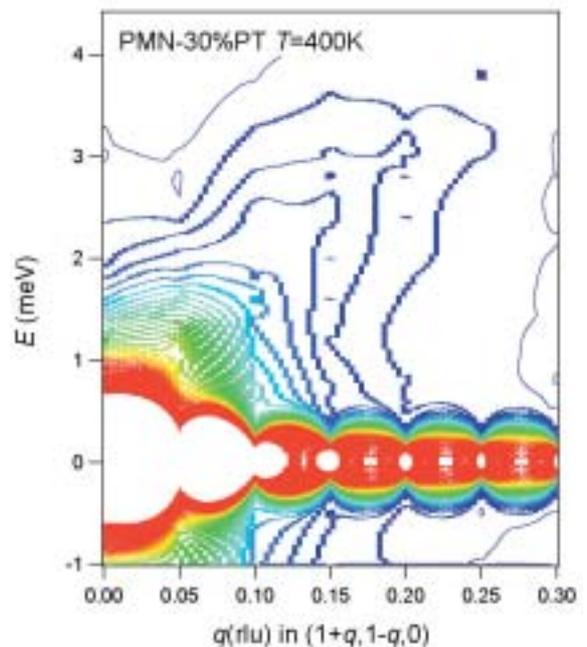


図3: PMN-30%PT の $T=400\text{K}$ におけるフォノン散乱強度の等高線図。2.5meV 以下のフォノンが強く過減衰している。

5. これからの展開

相転移は固体の中の革命にたとえられる。一部で革命が勃発し、それがドミノ倒しのように全体に波及していく場合を「一次相転移」という。群衆全体に初めは静かなささやきが起こり、それが革命を求めざるめきとなり怒号となって、その緊張が臨界に達して全体に変革が起きる場合を「二次相転移」という。多くの相転移はそのどちらかに分類されるが、ここであげた3つの例は少しずつ様相が異なっている。一見するとどこにも革命の種はないのに、ある数学的な組み合わせをとるとカイラリティという秘密結社が出現するのがスピングラスである。全体として見ると革命は起きていないのに、群衆のざわめきだけははっきりと聞こえるのがリラクサー誘

電体であろう。リラクサーでは、微視的に眺めると Polar Nano Region という小さな革命政府があちこちに出現していることがわかる。マルチフェロイクスの場合、全く異なる革命、たとえば宗教革命と産業革命が同時に起きているようなものである。2つ

の革命の間がどのようにしてつながっているかを考えることはとても興味深い。今後も、このような固体の中の「不均質」な革命を研究していきたいと考えている。

