
透明な低次元化合物磁性体の光学的応用

Study for optical application of transparent low-dimensional magnets

代表研究者 千葉大学理学部教授
Prof., Faculty of Sci., Chiba Univ.
Isao YAMADA

山田 勲

When a crystal has an optical anisotropy, there arises a phenomenon called "birefringence". Besides the crystallographic distortion, the magnetic field can produce an optical anisotropy and thus brings about the birefringence. In a magnetic ordered state, however, the birefringence is brought about without the magnetic field. Furthermore, the birefringence in a magnetic condensed matter can also be expected without bulk magnetization owing to the magnetic short range order. In such a case, the birefringence changes remarkably with temperature because the development of the magnetic short range order depends on temperature. When we choose a crystal called low-dimensional magnets, we can expect a monotonical change of birefringence with temperature over a wide range of temperature because such a magnetic crystal shows the development of short range order over a wide range of temperature. We represent an idea of application of low-dimensional magnets to a thermosensor.

はじめに

物質が持つ磁氣的現象は、古くから日常生活に
応用されてきた。Fe, Co, Ni などの金属強磁性
体、およびそれらを母体とする合金の利用例を挙
げればきりが無いほどである。一方磁性物質には
上記金属物質の他に、磁性を担う電子がアトムに
局在している、電気伝導を伴わない一連の物質群
があり、それらは一括して化合物磁性体と呼ばれ
ている。これらの磁性体では、電子がアトムに局
在するため、ハミルトニアンが、金属磁性体に比
べて単純になる。ところで化合物磁性体の中に、
低次元磁性体と呼ばれる多数の物質が存在する。
これらの物質では、磁氣的結合をもたらす交換相
互作用が、一次元的（鎖状）、あるいは二次元的
（平面的）につながったアトム間のみ有効で、交
換相互作用が三次元的につながっている通常の磁
性体に比べて、極めて特異な現象を示す。いくつ
かある特異な現象の中でも、最も基本的なもの
は、三次元物質に比べて、磁気相転移が起りに
くいことである。したがって、磁気相転移、すな
わち、電子スピンの長距離秩序が生じる温度より

高い温度領域で広い温度範囲にわたり、電子スピ
ンのゆらぎが観測される。通常の三次元磁性体で
は、電子スピンのゆらぎは相転移温度直上の極め
て狭い温度領域のみに存在し、ほとんど観測にか
からない。低次元物に見られる、磁気相転移の前
駆現象としての“スピンのゆらぎ”がもたらす現
象を応用に結びつけられないものであろうか。こ
れが今回の研究の基本的背景である。

研究目的

一般に立方晶形以外の結晶に光が入射すると、
二つの屈折光が現れ、いわゆる複屈折 (Birefrin-
gence) の現象を示す。複屈折 Δn (ここで $\Delta n =$
 $n_a - n_c$, n_a , n_c はそれぞれ結晶軸 a , c に平行な電
場成分を持った光波に対する屈折率) は、その物
質の誘電テンソル ϵ_0 に比例する。通常の誘電物
質では ϵ_0 の温度変化は極めて小さい。ところが、
磁性結晶の ϵ_0 は磁性を担う電子スピンの空間的
相関関数に比例した部分を含んでいる。

すなわち

$$\Delta n = \Delta n_0 + 2\pi(p_{\perp} - p_{\parallel}) \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle \quad (1)$$

ここで、 Δn_0 は磁性に寄らない部分で、 p_{\perp} と p_{\parallel}

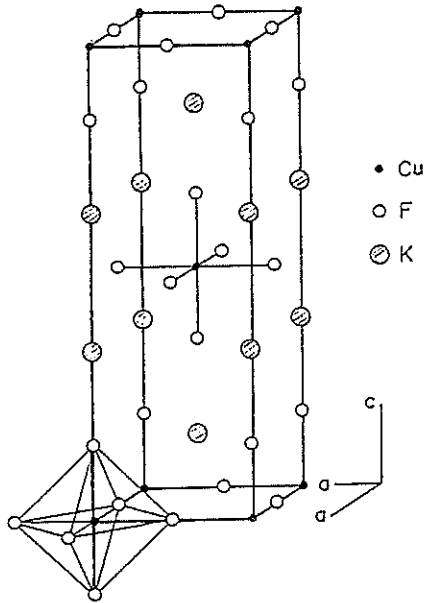


図 1. K_2CuF_4 の結晶構造.

とは電子スピンの依存した電気双極子モーメントで、 \parallel , \perp は磁性イオンのつながりの方向と、それに垂直な方向とを意味する。 $\langle S_i S_j \rangle$ は最近スピン間の相関関数、すなわちスピンのゆらぎの大きさを表わす。 Δn_0 は主にその物質の結晶構造から決まり、その温度変化は極めて小さい。 $\langle S_i S_j \rangle$ は磁気エネルギー $E_{mag} = -2J \sum \langle S_i S_j \rangle$ を直接反映する。今、磁気相転移温度に向って温度を低下させると、磁氣的短距離秩序、すなわちスピンのゆらぎが発達し、磁気エネルギーは大きくなる。このことを反映して、(1) 式でわかるように Δn に温度変化が期待される。電子スピンの空間的相関 $\langle S_i S_j \rangle$ が広い温度範囲にわたって変化するような、光学的に透明な単結晶磁性体を選べば、 Δn と温度との関係は、あたかも熱起電力の温度変化を利用した熱電対と同じように、温度センサーとして利用できる可能性がある。この研究の目的はいくつかの透明な低次元化合物磁性体について、複屈折と電子スピン相関との関係に注目し、極低温から室温以上の広い温度範囲で使用可能な、リード線不用の、光検出による全く新しい温度センサーを開発することである。

研究の経過および成果

(a) 複屈折の温度変化

複屈折の性質を持つ物質に直線偏光の光を当てると、透明光の偏光面は回転する。その回転角 $\Delta\phi$ は

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta n l}{\lambda} \text{ (rad)} \quad (2)$$

の式で Δn と関係づけられる。ここで l は光が透過する方向の試料の厚さ、 λ は光の波長である。したがって $\Delta\phi$ をモニターすることにより、 Δn の変化を知ることができる。 $\Delta\phi$ の具体的な測定方法は後で述べる。

(b) 対象にする低次元化合物磁性体

数多くある低次元化合物磁性体の中で、今回の研究対象になり得るための第 1 の必要条件は、使用する光に対して透明でなければならない。なぜならもし入射光が試料によって少しでも吸収されると、試料の自己加熱が生じ、温度計としての役目を果たさなくなるからである。この条件を満たす低次元化合物磁性体として、 K_2CuF_4 およびその混晶系を取り上げる。まず、 K_2CuF_4 の結晶構造と磁氣的性質について簡単に紹介する。結晶構造は図 1 に示すように正方晶形で、 c -軸方向に層状をなす。 c -面内の Cu^{2+} イオン間距離は c -軸方向のそれに比べて小さいため、 c -面的の Cu^{2+} イオン間の磁気結合は c -面間よりもはるかに強い。構造および磁性に関するパラメーターを表 1 に列記する。 c -面内、 c -面間の交換相互作用の比 $J'/J \cong 10^{-4}$ が示す通り、この物質の磁氣的二次元性は極めて良い。この良好な二次元性のため、短距離秩序の発達が著しく、 $T > T_c$ 以上に磁気エントロピーの 70% が残っている。この事実は比熱の測定により確かめられた (図 2)。 K_2CuF_4 は $T_c = 6.25$ K で強磁性に転移する。この物質が強磁性であることは、同じ結晶構造を持つ二次元反強磁性体 K_2MnF_4 との混晶を作ることにより、短距離秩序の温度範囲を変化させ得る点で重要である (後述)。

(c) K_2CuF_4 の透明性

先にも述べたように、用いる単結晶試料は入射光に対して透明でなければならない。 K_2CuF_4 の、

広い範囲にわたる吸収スペクトルを図3に示す。この図から解る通り、3000~6000Åの可視光領域には吸収バンドは存在しない。液体He温度(4.2 K)から室温よりはるか高温まで結晶変態もないので、温度を変化させても新たな吸収バンドが出現することもない。したがってArレーザー、(4800~5200Å)は全く問題無く使用できる。He-Neレーザー(6328Å)は、ほんの少し吸収バンドの裾に重なるが、テストの結果、自己加熱はほとんど生じなかった。したがって複屈折の実験はもっぱらHe-Neレーザーを用いて行なった。

表1. K_2CuF_4 の各パラメーター

格子定数	$a=4.148\text{\AA}$ $c=12.73\text{\AA}$
磁気相転移温度	$T_c=6.25\text{ K}$
c面内の交換相互作用	$J=11\text{ K}$
c面内の交換相互作用	$J'=10^{-2}\text{ K}$

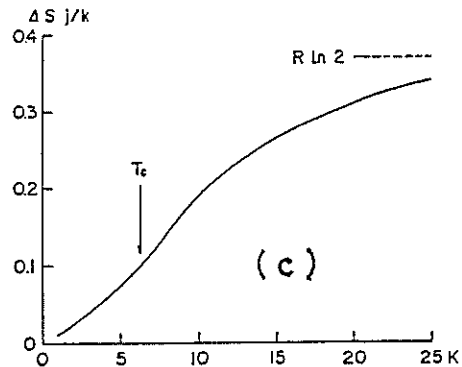
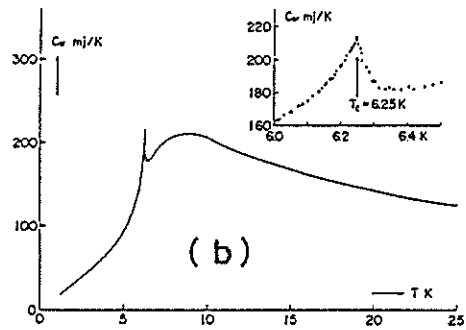
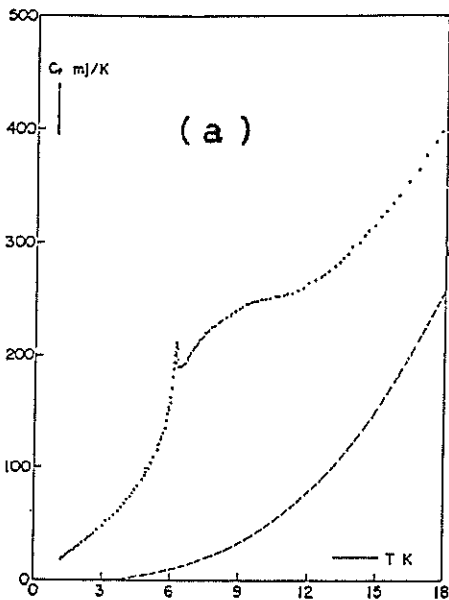


図2. K_2CuF_4 の比熱。(a)全比熱。(b)磁気比熱、鋭いピークは磁気相転移($T_c=6.25\text{ K}$)を示す。(c)磁気エントロピー、 T_c 以上に70%もの磁気エントロピーが残っていることがわかる。

(d) 複屈折の測定

複屈折 Δn の測定方法について述べる。(2)式から明らかなように、 λ 射光の偏光方向を基準にして、透過光の偏光面の回転角度 $\Delta\phi$ を測定すればよい。測定装置の概略を図4に示す。レーザー光源より出た光は、偏光子を通して直線偏光となる。次に試料の ac -面に入り、ここで透過光は、試料の複屈折効果によって直線偏光方向を主軸とする楕円偏光となる。試料から出た透過光は1/4波長板で再び直線偏光になり、検光子を経て光検出器に入る。光検出器として、光電子増倍管を用いれば光源の強度は数 μW でも強すぎるくらいである。 Δn の温度変化を測定するには、試料を適当なクライオスタット、あるいは真空電気炉の中におく。試料の入射面と透過面とは、乱散乱を減らすため、 $1\mu\text{m}$ の研磨ペーパーでみがきあげた。その際、入射面と透過面とはできるだけ平行になるように努めた。

(e) K_2CuF_4 およびそれを母体とする混晶物質

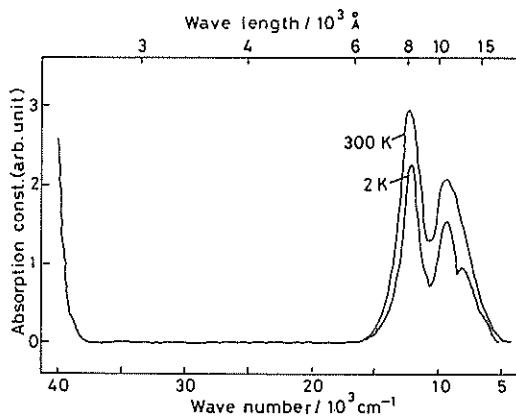


図 3. K_2CuF_4 の光吸収スペクトル. 可視光 (4000~8000Å) の大部分の領域に、吸収バンドがないことがわかる。

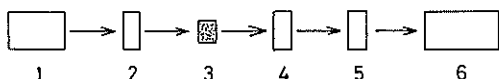


図 4. 複屈折の測定装置. 1: 光源, 2: 偏光子, 3: 試料単結晶, 4: 1/4 波長板, 5: 検光子, 6: 光検出器。

における Δn の温度変化

まず、基本になる K_2CuF_4 の $\Delta n \sim T$ を図 5 に示す。 $T < \sim 100$ K に見られる大きな変化が電子スピン相関の発達によるものである。磁気相転移温度 $T_c = 6.25$ K に向かって温度を下げると、電子スピン相関 $\langle S_i S_j \rangle$ が発達して Δn の大きな変化をもたらすのである。一方、 $T > \sim 100$ K では Δn の温度変化率 $\Delta n / \Delta T$ が極めて小さくなっている。これは電子スピン相関がなくなって、結晶構造の異方性から生じた Δn の温度変化を反映するからである。

次に K_2CuF_4 と K_2MnF_4 との混晶では $\Delta n \sim T$ の関係はどうなるのであろうか。 K_2CuF_4 は二次元強磁性体であり、一方、 K_2MnF_4 は同じ結晶構造を持つ二次元反強磁性体である。この両者の混晶をつくることは、 K_2CuF_4 の Cu^{2+} イオンの一部分と全くランダムに Mn^{2+} イオンで置換していくことである。この場合、 $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ 間の交換相互作用は強磁性的に、また $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 間のそれは反強磁性的である。さらに $Cu^{2+}-Mn^{2+}$ 間はや

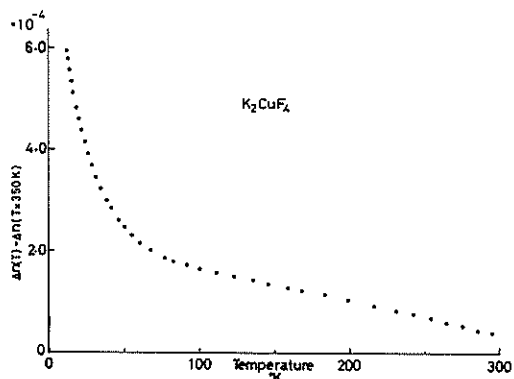


図 5. K_2CuF_4 における複屈折の温度変化。

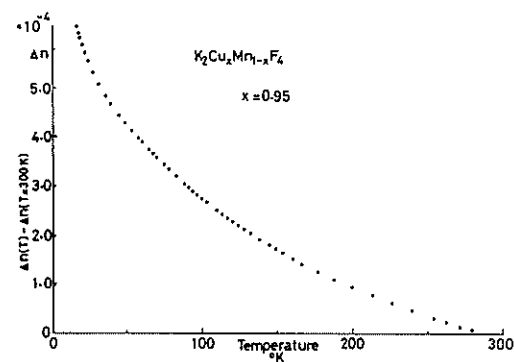


図 6. $K_2Cu_xMn_{1-x}F_4$ ($x=0.95$) における複屈折の温度変化。

はり反強磁性的に結合することがわかっている。 Mn^{2+} の濃度がある程度大きくなると、 Mn^{2+} イオンの最近接に Mn^{2+} イオンが配置される確率が大きくなる。その際、 Cu^{2+} や Mn^{2+} のスピンは矛盾なく配列することができなくなり、いわゆる競合が生じる。競合しているスピンは、不安定で、一定方向を向いて安定化することができない。したがって、ゆらぎが大きくなる。これらの事情は、電子スピンのゆらぎ、すなわち、スピン相関を反映する $\Delta n \sim T$ の関係に表れることが期待される。我々は K_2CuF_4 と K_2MnF_4 との混晶系 $K_2Cu_xMn_{1-x}F_4$ (x は Cu^{2+} イオンの濃度で、 $0 \leq x \leq 1$) につき、 x の異なるいくつかの単結晶を製作した。それらを対象にして Δn の温度変化を測定し、 K_2CuF_4 の場合と比較して $\Delta n \sim T$ 関係がどう変わるか調べた。測定結果の一例を図 6 に示す。

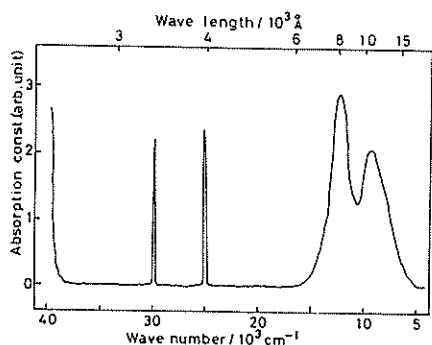


図 7. $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ の光吸収スペクトル.

この図が示すように Cu^{2+} イオン濃度 x の低下とともに $\Delta n \sim T$ 曲線がなだらかになる。これは、前にも述べた電子スピンの競合により、ゆらぎが強くなり、電子スピンの空間的相関がより高い温度まで存続するためである。このデータが示すように、 Mn^{2+} の濃度を変えることにより、 $\Delta n \sim T$ の linearity を良くすることができる。このことは温度センサーとして利用しようとする際、重要になってくる。では $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ の光吸収バンドは K_2CuF_4 とどう変わってくるだろうか。もし、可視光領域全体に吸収バンドが広がるようであれば、自己加熱の問題が生じ、温度計としては使えなくなる。図 7 に $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ ($x=0.9$) の吸収バンドを示す。この図が示す通り、 3300\AA と 4000\AA あたりに、極めて鋭い新たな吸収バンドが生じるが、He-He, Ar レーザーを光源とするかぎり問題が生じないことがわかる。

(f) 温度計としての活用

さて、これまでに述べてきたことから、 $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ において、複屈折 Δn が広い温度範囲で温度とともにほぼ単調に変化することがわかった。この現象を利用すれば温度計としての使い道があることは、熱起電力の温度変化を利用した熱電対を例にとればよく理解できる。要するに、ある物理量が、ある物理的パラメーターに対して単調な変化をすれば、逆にその物理量の値からそのパラメーターの値を知ることができるのである。今の場合、 Δn の測定から温度 T が求まることは明白であろう。では具体的に、 $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ の

単結晶を用いて、温度センサーとして活用することを考えてみよう。

例として $K_2Cu_2Mn_{(1-x)}F_4$ ($x=0.95$) を用いて、図 5 に示した $\Delta n \sim T$ を基本にして話を進める。今、光源として He-Ne レーザーの波長 $\lambda=6328\text{\AA}$ の光を使う。その際、試料の厚さ $l=2.0\text{ mm}$ とすると、 100 K から 300 K までの温度変化で、 $\Delta\phi=360\text{ T}$ となる。 $\Delta\phi$ を 1° の精度で測定できれば、温度の精度は $(300\text{ K}-100\text{ K}) \times 1/360 \approx 0.6\text{ K}$ である。偏光面の回転角 $\Delta\phi$ の測定精度は最も単純な偏光子、検光子の組合せでも、 $\pm 1^\circ$ 程度は得られる。もっと精度を上げるには、温度計としての試料に対する入射光、または透過光の偏光面をファラデーセルを用いて振動させ、ロックイン・アンプで位相検波を行えばよい。この方法では Δn の変化を約 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ もの高精度で測定し得るので、それに対応した温度の精度を得ることができる。

では、実際に温度センサーとしての利用を、いくつかの目的をあげて例示してみよう。

(i) 広い温度範囲にわたって精度良く温度変化を測定するとき

測定精度を上げるには、まず Δn を精度良く、正確に読み取れるようにすることが肝心である。それには前述のようにファラデーセルを用いて、偏光面に変調をかけ、ロックイン検出するのが良い。ただし、この方法は少々めんどうであり、熟練を要する。光検出器として、光電子増倍管を用いれば、光の出力は数 μW 以下でも良い。光が温度センサーとしての単結晶試料に入る以前に減光フィルター、あるいはピンホールスリットを用いて、光強度を調節して、用いる光電子増倍管に最適な光量を得られるようにする。用いる単結晶の光路方向の厚さは、測定すべき温度範囲で $\Delta\phi$ が 360° を越えないように設定する。次に精度を必要としない測定であれば、通常の偏光子-検光子の組合せに、市販されている光パワーメーターを用いれば十分である。なお、当然のことながら、定点温度（例えば、液体酸素または液体窒素の沸点温度、氷点 0°C ）で偏光子と検光子との回転角度を基準にして、温度変化による偏光面の回転角

を $\Delta\phi$ として読んでいく。したがって、測定すべき温度領域に対応して、その定点温度を選ぶべきである。

(ii) 一定温度に保つ必要がある被測定物の温度のずれを観測するとき

この場合には、精度を上げるため、光路方向の試料の厚さを十分大きく取ることができる。一定温度で、偏光子と検光子との角度差を確認しておけば、その温度からのずれは $\Delta\phi$ の変化としてすぐに検出できる。もちろんさらに精度を上げる必要があるときは、ファラデーセルを用いてロックイン検出すればよい。

終りに

既に優れた温度センサーが数多く存在する現在、ここに提示した光検出による温度センサーはどんな利点があるのだろうか。

液化天然ガス、原油、精油、液体酸素等々のエネルギー貯蔵タンクは、現在、世界中に無数存在する。これらのタンクの内部、外部の温度は、安全確保のため、常時モニターされていて、異常蒸発、異常発熱等による温度変化を検出することにより、爆発を未然に防止する工夫がなされている。しかしながら、そこに用いられる温度センサーに問題がある。すなわち、現在使用されている温度計は、良導体の金属リード線が不可欠な熱電対やサーミスターが主流で、熱を電圧に変換す

る方法がとられている。この方法では温度測定点から計器設置場所まで、リード線を配線しなければならない。この金属リード線には、外部からの予測し得ない電磁誘導や、落雷、あるいは計器の誤動作などによる思わぬ高電圧が発生して、熱電対やサーミスターの先端でスパークし、貯蔵ガス、液体などに引火し、爆発の危険性がある。ここに提案した、透明な化合物磁性体の特殊な光学的性質を利用する温度センサーはリード線が全く不用である。したがって上に述べたような危険性は全くなくなる。

従来、全く応用が考えられなかった化合物磁性体の短距離秩序領域の現象が、よりいっそう注目されることを願う。

最後に本研究に助成いただいた日産科学振興財団に対して謝意を表すとともに、同財団へ推薦いただいた応用物理学会へもお礼を申し上げます。

文 献

- 1) J. Ferré and G. A. Gehring: Linear Optical Birefringence of Magnetic Crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 513 (1984).
- 2) ランダム系の物理学: 日本物理学会編, 1981 (培風館).
- 3) I. Yamada: Magnetic Properties of K_2CuF_4 : A Transparent Two-Dimensional Ferromagnet. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**, 979 (1972).
- 4) W. Kleemann and Y. Farge: Optical Properties and Ferromagnetic Order in K_2CuF_4 . *J. de Phys.*, **36**, 1293 (1975).