

博士論文

空間反転対称性の破れた
スピネル型カルコゲナイドに関する研究
(Research on noncentrosymmetric spinel-type chalcogenides)

藤間 友理

目次

第 1 章	序論	5
1.1	緒言	5
1.2	磁気スキルミオン	6
1.2.1	基礎理論	8
1.2.2	スキルミオン格子の観測例	10
	表面・界面系	11
	キラル非極性磁性体	12
	アキラル極性磁性体	13
1.3	マルチフェロイクス	14
1.3.1	熱力学から見た線型の電気磁気効果	15
1.3.2	電気磁気効果の微視的な発現機構	15
	交換歪機構	16
	逆 Dzyaloshinskii-Moriya 機構 (スピン流機構)	16
	p - d 軌道混成機構	17
1.3.3	結晶の対称性と電気磁気効果	17
1.3.4	スキルミオン格子系における電気磁気効果	18
	Cu_2OSeO_3 におけるスキルミオン格子と電気磁気効果	18
1.4	ホール効果	21
1.4.1	正常ホール効果	21
1.4.2	異常ホール効果	22
1.4.3	磁場にも磁化にも比例しないホール効果	23
	MnSi におけるトポロジカルホール効果	23
	$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における異常ホール効果	24
1.5	欠損スピネル系 GaM_4X_8	26
1.5.1	GaV_4S_8 単結晶の物性	27
1.5.2	GaV_4Se_8 多結晶の物性	29
1.5.3	元素置換効果	30
1.6	クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	33

1.6.1	物性の x 依存性	33
	格子定数	33
	磁性	34
	電気抵抗率	35
1.6.2	$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の先行研究	36
1.7	本研究の目的	38
第 2 章	実験方法	39
2.1	試料作製	39
	2.1.1 多結晶試料合成法	39
	2.1.2 単結晶試料育成法	39
	2.1.3 GaV_4Se_8 の合成条件	40
2.2	試料同定	41
	2.2.1 X 線回折の原理	42
	粉末 X 線回折法	43
	振動写真法	43
	エネルギー分散型 X 線分光法	44
	2.2.2 GaV_4Se_8 多結晶試料同定結果	44
2.3	磁化測定法	44
2.4	交流帯磁率測定法	44
2.5	誘電率測定法	46
2.6	電気分極測定法	46
	2.6.1 実験系の詳細	47
2.7	電気抵抗測定法	47
	2.7.1 直流抵抗測定	47
	2.7.2 交流抵抗・ホール抵抗測定	48
2.8	小角中性子散乱	50
2.9	古典モンテカルロシミュレーション法	51
第 3 章	GaV_4Se_8 におけるスキルミオン格子	53
3.1	GaV_4Se_8 の結晶評価	53
3.2	GaV_4Se_8 の電気磁気特性	56
3.3	小角中性子散乱	58
3.4	古典モンテカルロシミュレーション	60
3.5	GaV_4Se_8 の磁気相図	61
3.6	本章のまとめ	63

第 4 章	$(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ におけるスキルミオン格子の不安定化	65
4.1	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の結晶評価	66
4.2	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の焦電性	69
4.3	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気特性	70
4.4	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の電気磁気特性	74
4.5	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気相図	76
4.6	$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気異方性	77
4.7	本章のまとめ	77
第 5 章	$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における異常ホール効果	81
5.1	$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結晶評価	81
5.2	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気特性	84
5.3	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗	89
5.4	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の小角中性子散乱	92
5.4.1	小角散乱	92
5.4.2	ブラッグ反射	93
5.5	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の異常ホール効果の起源	95
5.5.1	スキルミオン格子形成の可能性	95
5.5.2	非共面的フェリ磁性構造形成の可能性	95
5.6	本章のまとめ	100
第 6 章	総括	101
付録 A	GaV_4Se_8 に関する付録	103
A.1	電気磁気応答の構造相転移におけるポーリング条件依存性	103
A.2	電気抵抗率の温度依存性	105
A.3	赤外反射率分光	107
A.4	$[1\bar{1}0]$ 方向の交流帯磁率	109
A.5	一軸圧力効果	111
付録 B	様々な欠損スピネルセレン化物に関する付録	113
B.1	$\text{GaTi}_x\text{V}_{4-x}\text{Se}_8$	113
B.2	$\text{GaV}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Se}_8$	116
謝辞		123

第 1 章

序論

1.1 緒言

ノイマンの原理によれば、結晶中において物性が示す対称性は結晶の点群対称性よりは低くならない。つまり、ある対称性の物性を結晶中で実現するためには、結晶の対称性に制約が課される。簡単な例としては強誘電性が挙げられる。電気分極は空間反転対称操作に対して奇であるため、空間反転対称性を有する物質では対称性の観点から自発電気分極は許容されない。逆に言えば、結晶が強誘電性を持つためには、結晶の空間反転対称性が破れていることが必要である。このような対称性の要請は強誘電性に限らず種々の物性を発現する結晶を探索する際の強力な指針となり得る。

本研究において重要な役割を果たす相互作用に Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用 [1, 2] がある。DM 相互作用はスピン間に働く反対称交換相互作用でそのハミルトニアンは $\mathcal{H}_{ij} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j)$ と表される。 \mathbf{D}_{ij} はスピン軌道相互作用などに依存する結合係数ベクトル、 \mathbf{s}_i はサイト i のスピンモーメントである。一様な DM 相互作用が許容されるためには結晶の空間反転対称性が破れている必要がある。DM 相互作用は隣接スピンを直交させるような相互作用であるから、隣接スピンを平行にする強磁性的な交換相互作用と一様な DM 相互作用が競合すると、らせん磁性やスキルミオン格子といった非共線的もしくは非共面的な磁気構造が実現し得る。このような磁気構造を持つ磁性体中では、ベクトルスピнкаイラリティやスカラースピнкаイラリティに起因した特異な物性が発現することが知られている。例えば、らせん磁性体ではベクトルスピнкаイラリティに起因した電気磁気効果 [3]、スキルミオン格子系ではスカラースピнкаイラリティに起因したトポロジカルホール効果 [4] などが知られている。このように強磁性的交換相互作用を有する空間反転対称性の破れた磁性体は、DM 相互作用に由来する特異な磁気構造に起因した物性の発現が期待されることから注目を集めている。

本研究では、DM 相互作用に由来する特異な磁気構造に起因した物性の開拓と理解を進めるといふ目的のもとで、スピネル型カルコゲナイドをプラットフォームとして空間反転対称性の破れた磁性体を探索し、その物性に関する研究を行った。具体的には欠損スピネルセラ

ン化合物 GaV_4Se_8 とその元素置換物質、およびクロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ を対象物質として、単結晶育成および物性評価を行った。欠損スピネルセレン化合物 GaV_4Se_8 では、広い温度・磁場範囲でスキルミオン格子相が安定であることを明らかにし、スキルミオン格子安定化の一因としてスピン軌道相互作用の増大を提案した。また、 GaV_4Se_8 の元素置換物質である $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ ではスキルミオン格子が不安定化していることを明らかにした。不安定化は元素置換によって、磁気異方性が変化したこと由来することを提案した。クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ では、弱磁場領域に非共線的な磁気構造を有する磁気相が存在する可能性を示した。さらに、その領域において磁化にも磁場にも比例しない特異なホール効果が生じていることを見出した。これらの成果は、それぞれの物質における物性の理解に寄与するだけでなく、元素欠損・置換に起因する結晶対称性の低下を基軸として物質探索を行うという指針の有用性を示すものであると考えている。これらの知見が、さらなる物質探索・物性開拓の一助となれば幸いである。

本論文の構成は以下の通りである。第一章では、基礎知識として磁気スキルミオン、マルチフェロイクス、ホール効果、そして本研究の対象物質である欠損スピネルセレン化合物とクロムスピネル硫化物について概観する。第二章では、本研究に用いた実験およびシミュレーションの方法について述べる。第三章では、 GaV_4Se_8 に関する実験およびシミュレーション結果を示し、その結果から GaV_4Se_8 ではスキルミオン格子が広い温度・磁場範囲でスキルミオン格子相が安定であることを示す。第四章では、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ に関する実験結果を示し、その結果から $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ スキルミオン格子が不安定化していること示す。第五章では、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ に関する実験結果を示し、その結果から弱磁場領域に非共線的な磁気構造を有する磁気相が存在し、その磁気構造に由来した特異なホール効果が生じている可能性を示す。第六章では、本研究で得られた知見を総括する。

1.2 磁気スキルミオン

磁気スキルミオン（以下、単にスキルミオンと略す）は電子スピんで構成されたナノ構造体である。スピンを矢印で表したスキルミオンの模式図を図 1.1(a) および (b) に、スキルミオンを情報担体として用いたメモリデバイスの概念図を図 1.1(c) に示す。スキルミオンは直径が 10-100 nm であることから高密度化が期待できる。さらに、駆動に必要な電流が 10^6 A/m^2 程度であり、強磁性体中の磁壁に比べて 6 桁程度小さい [5-7]。このような特性から、スキルミオンは次世代の情報処理デバイスの情報担体として注目を集めている [8]。

スキルミオン形成の起源として、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用 [1, 2, 9-13]、フラストレートした交換相互作用 [14]、長距離の磁気双極子相互作用 [15, 16]、および 4 体の交換相互作用 [17] が知られているが、本論文では DM 相互作用を起源とするスキルミオンを取り扱う。

DM 相互作用によるスキルミオン形成の理論は 1.2.1 節で述べるが、直感的には次のように理解できる。DM 相互作用は反対称な交換相互作用であり、そのハミルトニアンは

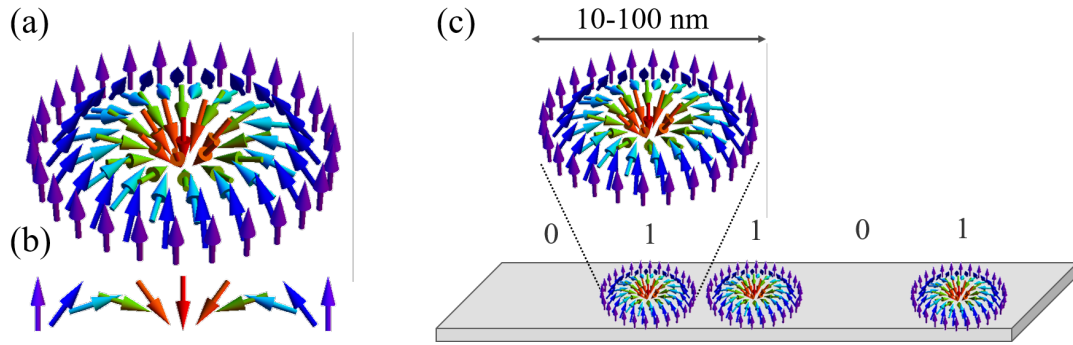


図 1.1 (a) スキルミオンの模式図。矢印はスピンを表している。(b) スキルミオンの断面図。(c) スキルミオンを用いたメモリデバイスの概念図。

$\mathcal{H} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j)$ と表される [1, 2]。ここで \mathbf{D}_{ij} はスピン軌道相互作用や移動積分に依存する結合係数ベクトル、 \mathbf{s}_i はサイト i におけるスピンモーメントである。DM 相互作用によるエネルギー利得は隣接スピンの外積に比例するため、隣接スピンの直交した状態を安定化させる相互作用であると理解できる。一方で、強磁性的な交換相互作用によるエネルギー利得は隣接スピンの内積に比例するため、隣接スピンの平行な状態を安定させる。従って、強磁性的な交換相互作用と DM 相互作用が競合すると、隣接スピンの平行でも垂直でもない中途半端な角度をなした状態が安定になることが予想される。この時、DM 相互作用の \mathbf{D} ベクトルが一樣であれば、図 1.2(a) のようならせん磁気秩序が形成されることがわかる。さらに、この状態に磁場を印加することを考えると、ゼーマンエネルギーの利得を稼ぐ磁気構造の一つとして図 1.2(b) のようなスキルミオン格子が考えられる。この構造は、らせん磁気秩序において強磁性的な交換相互作用によって同位相に並んでいたスピン鎖を破壊して磁場方向に揃えることによって、DM 相互作用とゼーマンエネルギーの利得を稼いだ状態であるとみなせる。なお、他の磁気構造としては図 1.2(c) のようなソリトン格子が挙げられる。この構造は、らせん磁気秩序構造から磁場方向を向いている領域を広げていくことによって強磁性的な交換相互作用とゼーマンエネルギーの利得を稼いだ状態であるとみなせる。以上のことから、強磁性的な交換相互作用と一樣な DM 相互作用が競合した系がスキルミオン格子を形成する系の候補となる。一樣な DM 相互作用が許容されるためには、結晶の空間反転対称性が破れていることが要求される。空間反転対称性が破れた系として、表面・界面、キラル結晶、および極性結晶が挙げられる。実際に、これらの系の一部ではスキルミオン格子が実験的に観測されている [9–13, 17–20]。

本節ではまず、スキルミオンに関する基礎的な理論 [21] について説明する。その後、実験的な観測例について、表面・界面 [17]、キラル非極性結晶 [9–13, 18]、およびアキラル極性結晶 [19] における代表的な物質について紹介する。

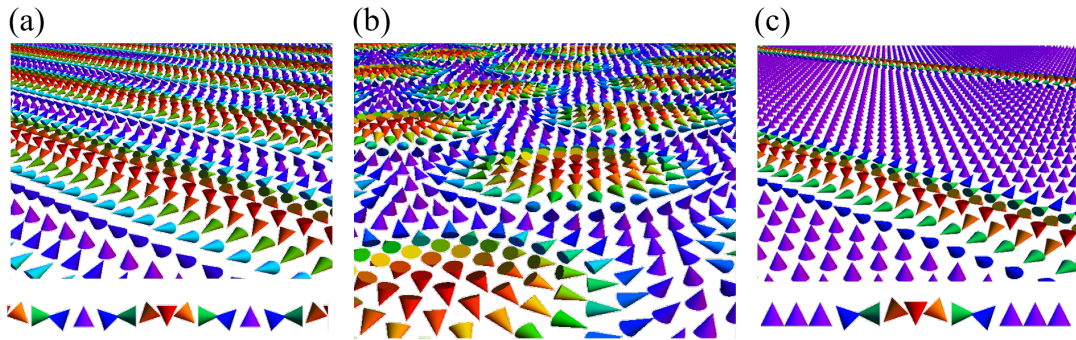


図 1.2 強磁性交換相互作用と一様な DM 相互作用の競合で生じる磁気構造 (a) らせん磁気秩序 (b) スキルミオン格子 (c) ソリトン格子の模式図。円錐はスピンモーメントを表している。色はスピンモーメントの向きに対応している。

1.2.1 基礎理論

スキルミオンは 2 次元空間において定義される磁気オブジェクトであり、式 (1.1) で定義されるスキルミオン数 N_{sk} によって特徴づけられる。

$$N_{\text{sk}} = \frac{1}{4\pi} \iint d^2r \mathbf{m} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right) \quad (1.1)$$

ここで $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ は位置 $\mathbf{r} = (x, y)$ における磁気モーメントの単位方向ベクトルである。式 (1.1) における積分は $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ が張る立体角に他ならないので、 N_{sk} は $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ が単位球を覆う回数であると理解できる。ここで \mathbf{r} に関して 2 次元極座標 $\mathbf{r} = (r \cos \phi, r \sin \phi)$ 、 \mathbf{m} に関して 3 次元極座標 $\mathbf{m} = (\cos \Phi \sin \Theta, \sin \Phi \sin \Theta, \cos \Theta)$ を用いると、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = (\cos \Phi(\phi) \sin \Theta(r), \sin \Phi(\phi) \sin \Theta(r), \cos \Theta(r)) \quad (1.2)$$

と書ける。ただし $|\mathbf{m}(\mathbf{r})| = 1$ とし、 m_z は動径 r のみに依存することを用いた。式 (1.2) および

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.4)$$

を用いると、

$$\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \cos \Phi(\phi) \sin^2 \Theta(r) \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} \frac{d\Theta(r)}{dr} \\ \frac{1}{r} \sin \Phi(\phi) \sin^2 \Theta(r) \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} \frac{d\Theta(r)}{dr} \\ \frac{1}{r} \sin \Theta(r) \cos \Theta(r) \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} \frac{d\Theta(r)}{dr} \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

$$\therefore \mathbf{m} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right) = \frac{1}{r} \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} \frac{d\Theta(r)}{dr} \sin \Theta(r) \quad (1.6)$$

となる。式 (1.6) を式 (1.1) に代入すると、

$$N_{\text{sk}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} \frac{d\Theta(r)}{dr} \sin \Theta(r) \quad (1.7)$$

$$= \frac{1}{4\pi} [-\cos \Theta(r)]_{r=0}^{r=\infty} [\Phi(\phi)]_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \quad (1.8)$$

を得る。ここで、

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{m}(r) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m}(r) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

を仮定する。すなわち、下向きスピンの強磁性状態中に、中心が上向きスピンのスキルミオンが存在する状態を考える。この時、 $[-\cos \Theta(r)]_{r=0}^{r=\infty} = 2$ である。一方で、 $\Phi(\phi)$ は $\cos \Phi(\phi) = \cos \Phi(\phi + 2\pi)$ である必要があるため、 n を整数として $[\Phi(\phi)]_{\phi=0}^{\phi=2\pi} = 2n\pi$ と書ける。 n は vorticity と呼ばれ、偏角方向に 2π 進んだ際に磁気モーメントが回転する回数であると理解できる。この時、 $N_{\text{sk}} = n$ となることから、スキルミオン数はスキルミオンの構造を特徴づける重要な量であることがわかる。さらに偏角方向に対して磁気モーメントが正弦波的に変化する時、 $\Phi(\phi) = n\phi + \gamma$ と書ける。この初期位相 γ を helicity と呼ぶ。 $n = \pm 1, \gamma = 0, \pm\pi/2, \pi$ に対応するスキルミオンの模式図を図 1.3 に示す。

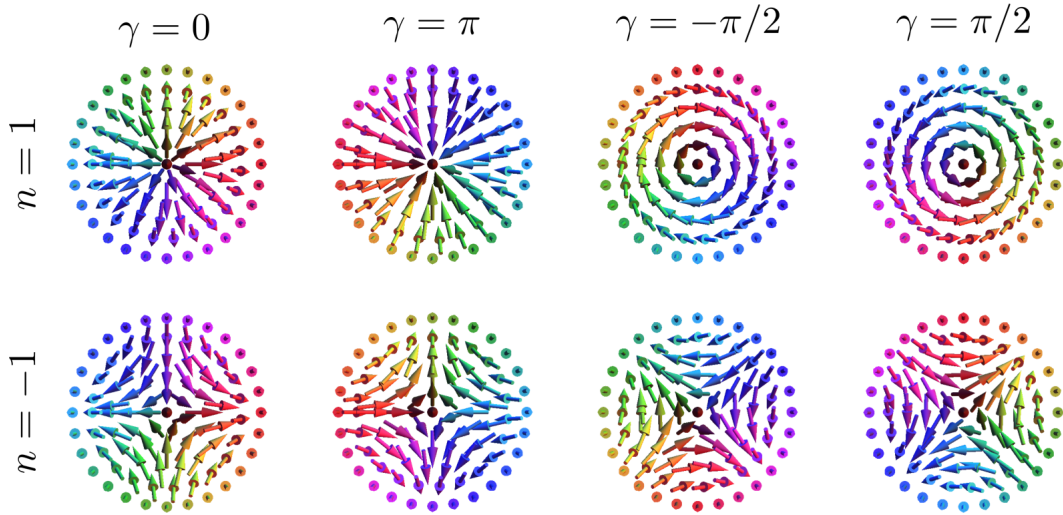


図 1.3 $n = \pm 1, \gamma = 0, \pm\pi/2, \pi$ に対応するスキルミオンの模式図。色相は磁気モーメントの面内成分の方向、彩度は磁気モーメントの面直成分の大きさを示す。

一方で、この時の DM 相互作用によるエネルギー利得は

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

を用いて、

$$\mathcal{F}_{\text{DM}} = D_{\parallel} \mathbf{m} \cdot (\nabla \times \mathbf{m}) + D_{\perp} \mathbf{m} \cdot ((\mathbf{e}_z \times \nabla) \times \mathbf{m}) \quad (1.11)$$

$$= D_{\parallel} \sin[(n-1)\phi + \gamma] \left(\frac{d\Theta(r)}{dr} + \frac{n}{2r} \sin 2\Theta \right) \quad (1.12)$$

$$- D_{\perp} \cos[(n-1)\phi + \gamma] \left(\frac{d\Theta(r)}{dr} + \frac{n}{2r} \sin 2\Theta \right) \quad (1.13)$$

と書ける。ここで、 D_{\parallel} および D_{\perp} はそれぞれ DM ベクトル \mathbf{D} のボンド方向に対して平行および垂直な成分の大きさである。従って D_{\parallel} が許容される系では $n = 1, \gamma = \pm\pi/2$ が安定であり、 D_{\perp} が許容される系では $n = 1, \gamma = 0, \pi$ が安定である。なお、エネルギー的に安定な γ は D の符号によって定まる。キラリ磁性体中では D_{\parallel} 、極性磁性体中では D_{\perp} が許容されることから、結晶の対称性と磁気スキルミオンの形状は図 1.4 に示すように対応付けられる [22–25]。特に、磁壁における磁気モーメントの変調構造とのアナロジーから、キラリ磁性体中および極性磁性体中におけるスキルミオンをそれぞれ Bloch 型および Néel 型と呼ぶ。

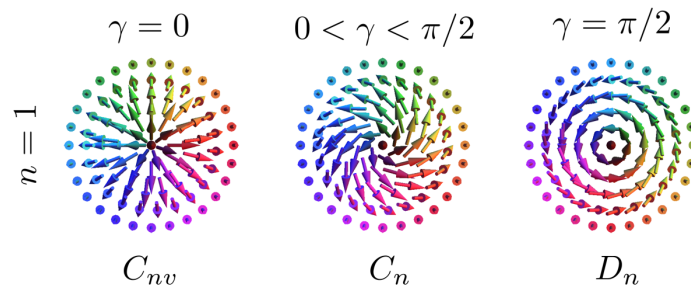


図 1.4 結晶の対称性とスキルミオンの形状の対応。色相は磁気モーメントの面内成分の方向、彩度は磁気モーメントの面直成分の大きさを示す。 C_{nv} 型のスキルミオンを Néel 型、 D_n 型のスキルミオンを Bloch 型と呼ぶ。

1.2.2 スキルミオン格子の観測例

1.2.1 節では強磁性状態中における孤立スキルミオンを想定してきたが、実際の物質中ではスキルミオンは三角格子 [9–13, 17–20] または正方格子 [26] を形成することが知られている。スキルミオン格子は磁気変調ベクトルの異なるらせん磁性を重ね合わせた状態であると理解できる。既に述べたように、一様な DM 相互作用と強磁性的な交換相互作用の競合に起因するスキルミオン格子を形成する物質の探索を行う場合、空間反転対称性の破れた系が候補となる。そのような系として表面・界面、キラリ非極性磁性体、アキラリ極性磁性体が挙げられる。本節では、実際にこれらに分類される物質中におけるスキルミオン格子の代表的な観測例について述べる。またスキルミオン格子を形成するバルク結晶のうち代表的なものを表 1.1 にまとめた。

表 1.1 DM 相互作用由来のスキルミオン格子を形成するバルク結晶の代表例

スキルミオンの種類	物質名	空間群	温度	伝導性	参考文献
Bloch 型 (キラル結晶)	MnSi	$P2_13$	~ 29 K	金属	[9]
	$Mn_{1-x}Fe_xGe$	$P2_13$	~ 260 K	金属	[10]
	$Fe_{1-x}Co_xSi$	$P2_13$	~ 38 K	金属	[11, 18]
	Cu_2OSeO_3	$P2_13$	~ 57 K	絶縁体	[12]
	Co-Zn-Mn	$P4_132/P4_332$	~ 315 K	金属	[13]
Néel 型 (極性結晶)	GaV_4S_8	$R3m$	~ 12 K	絶縁体	[19]
	GaV_4Se_8	$R3m$	< 17.5 K	絶縁体	本研究
	$VOSe_2O_5$	$P4cc$	~ 7.5 K	絶縁体	[20]

表面・界面系

表面・界面では鏡映対称性が破れているため、Néel 型スキルミオンの発現が対称性から許容される。実験的には 2011 年に S. Heinze らによって、Ir 表面に積層した Fe 単層膜において Néel 型スキルミオン格子が初めて発見された [17]。観測手法としてはスピン偏極走査型トンネル顕微鏡法 (SP-STM) が用いられた。報告された磁気構造の模式図と SP-STM 像およびそのフーリエ変換像を図 1.5 に示す。この系では、2つの磁気伝搬ベクトルが直交したスキルミオン正方格子が形成されているが、その変調周期は約 1 nm と非常に短いことが特徴的である。他の表面・界面系としては重金属/遷移金属/絶縁体多層膜 [27, 28] が盛んに研究されている。

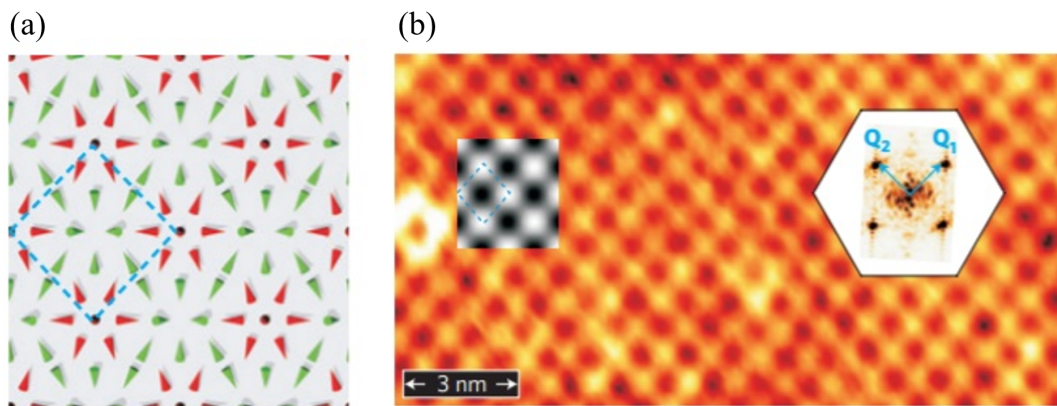


図 1.5 (a)Fe 単層膜の磁気構造の模式図と (b)SP-STM 像。インセットは SP-STM 像のフーリエ変換である [17]。

キラル非極性磁性体

キラル非極性磁性体中ではボンド方向に平行な DM ベクトル D_{\parallel} で書けるような一様な DM 相互作用が働くため、Bloch 型スキルミオンの発現が対称性から許容される。実験的には、2009 年に S. Mühlbauer らによって B20 型合金である MnSi において初めてバルク結晶中のスキルミオン三角格子が小角中性子散乱法 (SANS) によって観測された [9]。2010 年には X. Z. Yu らによって類縁物質である $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ においてローレンツ電子顕微鏡法 (LTEM) によって初めて実空間観察された [11]。MnSi におけるスキルミオン格子の SANS 像 [9] と $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ におけるスキルミオン格子の LTEM 像 [11] を図 1.6 に示す。これら系では 3 つの磁気伝搬ベクトルが同一平面内に 120 度の角度をなしたスキルミオン三角格子が形成されている。いかなる方向に磁場を印加しても、磁気伝搬ベクトルが印加磁場に垂直となることが特徴的である。MnSi の温度磁場相図を図 1.7 に示す [9]。A-phase と表された

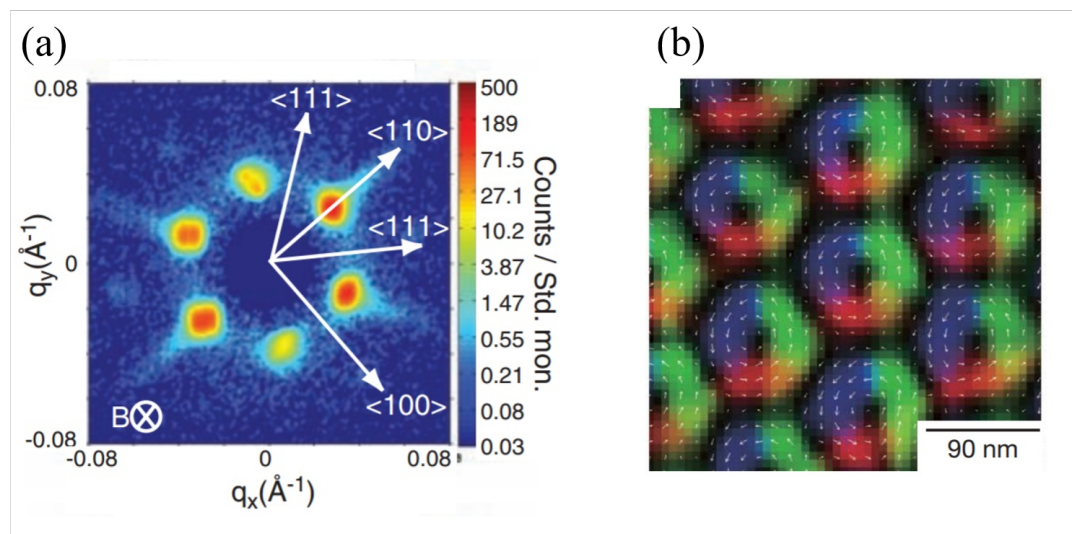


図 1.6 (a) MnSi の小角中性子散乱像 [9] と (b) $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ におけるローレンツ電子顕微鏡像 [11]。

相がスキルミオン格子相である。バルク結晶中では、磁気転移温度直下の狭い温度磁場領域にのみスキルミオン格子相が存在する場合が多い。この時、スキルミオン格子相と競合する磁気相は磁気伝搬ベクトルが印加磁場と平行な縦滑りらせん磁性相である。その後の 2012 年にキラル絶縁体 Cu_2OSeO_3 において絶縁体中の磁気スキルミオンが観測され [12]、近年では B20 型化合物よりも結晶の対称性が高い Co-Zn-Mn 合金において室温を超える温度でのスキルミオン三角格子 [13] や準安定な正方格子 [26] が発見されるなど、精力的な研究が続いている。

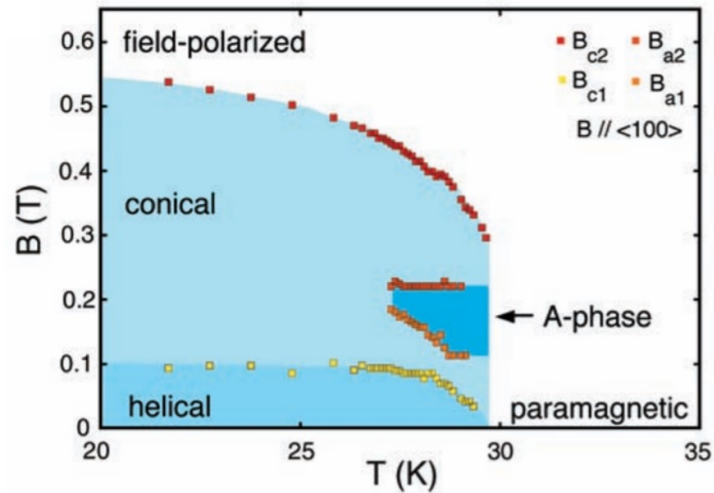


図 1.7 MnSi におけるの温度磁場相図 [9]。A-phase がスキルミオン格子相である。

アキラル極性磁性体

アキラル極性磁性体中ではボンド方向に垂直な DM ベクトル D_{\perp} で書けるような一般的な DM 相互作用が働くため、Néel 型スキルミオンの発現が対称性から許容される。実験的には、2015 年に I. Kézsmárki らによって欠損スピネル系 GaV_4S_8 において、磁気力顕微鏡法 (MFM) および SANS を用いて初めて観測された [19]。なお、本研究の対象物質である GaV_4Se_8 は GaV_4S_8 の類縁物質である。欠損スピネル系の基礎物性および GaV_4S_8 におけるスキルミオン格子相については 1.5 節で詳述する。

1.3 マルチフェロイクス

マルチフェロイクス（多重強秩序物質）は1994年にSchmidによって提唱された概念で、元来は強誘電性、強磁性、強弾性といった強秩序性を複数同時に備えている物質を意味した[29]が、現在では、磁気秩序と自発電気分極を同時に有する物質のこともマルチフェロイクスと呼ぶ。マルチフェロイクスが示す代表的な物性として電気磁気効果が挙げられる。電気磁気効果とは、静磁場によって電気分極が、静電場によって磁化が誘起される現象である（図1.8）。特に線型の電気磁気効果は式で次のように表される。

$$\Delta M = {}^t\alpha E, \quad (1.14)$$

$$\Delta P = \alpha B. \quad (1.15)$$

ここで、 α は電気磁気テンソルと呼ばれる、線型の電気磁気結合定数である。このような電気磁気結合はマクスウェル方程式で見られるような電気磁気結合とは質的に異なる。マクスウェル方程式では磁束の時間変化が電場を作り、電流（電荷の時間変化）が磁場を作るが、電気磁気効果では静磁場が電気分極を、静電場が磁化を誘起するのである。このような効果は応用上も注目を集めている。例えば、スピントロニクスデバイスにおいてマクスウェル方程式の枠組みでスピンを制御する場合は電流を用いて磁場を作る必要がある。この時、ジュール熱が生じるためエネルギーの散逸がある。一方で電気磁気効果を用いると電場によってスピンを制御できる可能性がある。この場合、ジュール熱が生じないため省エネルギー化が期待できる。このように、電気磁気効果は次世代の省エネルギーデバイスを作り上げる重要な要素になり得る。

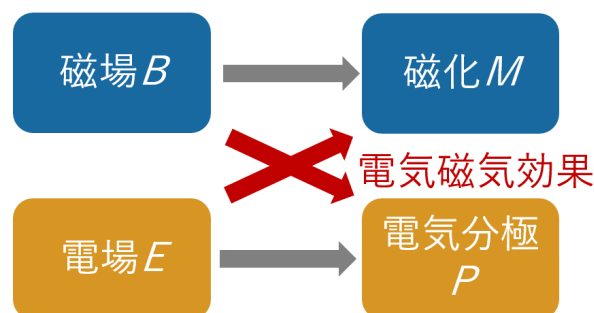


図 1.8 電気磁気効果の概念図。電気磁気効果によるモーメント誘起を赤矢印、マクスウェル方程式で説明できるモーメント誘起を灰色矢印で表した。

本論文では特に磁気秩序が電気分極を誘起することによって生じる電気磁気効果に着目する。本節ではまず、電気磁気効果の微視的な起源について説明する。次に、系の対称性と電気磁気効果の関係性について述べる。対称性の観点からの議論は定性的ではあるが明快で有用である。最後に、実際の物質中の電気磁気効果の例として、スキルミオン格子による電気

磁気効果 [12, 30, 31] を紹介する。

1.3.1 熱力学から見た線型の電気磁気効果

線型の電気磁気効果を熱力学の立場から見ると次のように考えられる。単位体積あたりの自由エネルギー f を電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} について 2 次の項まで展開すると、

$$f = f_0 + a^{10} \cdot \mathbf{E} + a^{01} \cdot \mathbf{B} + a^{20} \mathbf{E}\mathbf{E} + a^{11} \mathbf{E}\mathbf{B} + a^{02} \mathbf{B}\mathbf{B} \quad (1.16)$$

とかける。ここで a^{20}, a^{11}, a^{02} は 2 階のテンソルである。電気分極および磁化は自由エネルギーの電場および磁場微分として表されるので、

$$\mathbf{P} = a^{10} + 2a^{20} \mathbf{E} + a^{11} \mathbf{B}, \quad (1.17)$$

$$\mathbf{M} = a^{01} + {}^t a^{11} \mathbf{E} + 2a^{02} \mathbf{B} \quad (1.18)$$

となる。したがって a^{11} が非ゼロな時に線型の電気磁気効果が生じることがわかる。 a^{11} は自由エネルギーにおける電場と磁束密度の結合定数に他ならず、これを線型の電気磁気テンソルと呼ぶ。

1.3.2 電気磁気効果の微視的な発現機構

電気磁気効果の微視的な発現機構としては交換歪機構、逆 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 機構 (スピン流機構) [32]、および p - d 軌道混成機構 [33] が知られている。本節では、これらの機構の起源と代表的な物質を述べる。図 1.9 にそれぞれの機構を直感的に表した模式図を示し、表 1.2 に代表的な物質をまとめた。

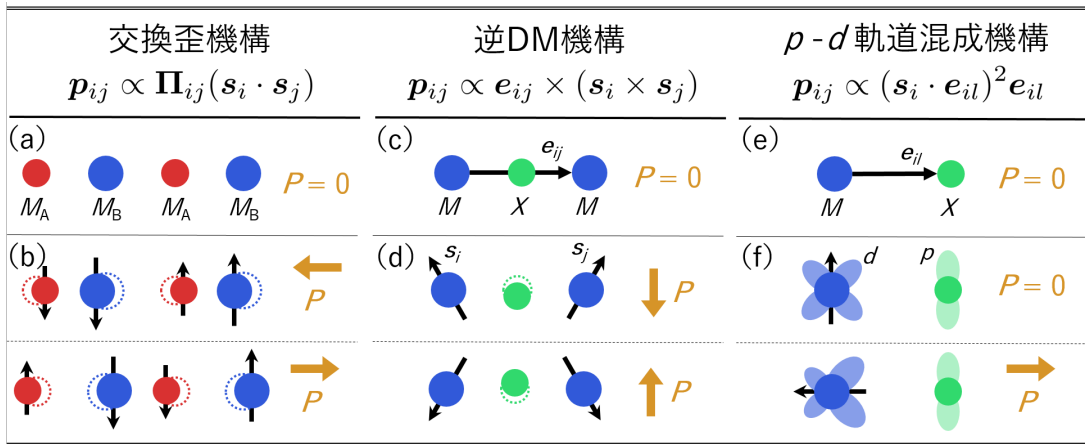


図 1.9 磁気秩序に由来する電気磁気効果の主な発現機構の表式と模式図。(a,b) 交換歪機構。(c,d) 逆 DM 機構。(e,f) p - d 軌道混成機構。

表 1.2 電気磁気効果の主な発現機構と代表的な物質

発現機構	物質名	磁気秩序	参考文献
交換歪機構	$RMnO_3$ ($R = Y, Ho-Lu$)	反強磁性	[34]
	$RFeO_3$ ($R = Gd, Tb, Dy$)	弱強磁性	[35, 36]
逆 DM 機構	$RMnO_3$ ($R = Tb, Dy, Eu_{1-x}Y_x$)	サイクロイド	[3]
	$CoCr_2O_4$	横滑りらせん	[37]
$p-d$ 軌道混成機構	$CuFe_{1-x}Al_xO_2$	ねじ型らせん	[38]
	CuB_2O_4	反強磁性	[39]

交換歪機構

隣接スピン間に働く交換相互作用のエネルギー利得を稼ぐために原子変位が生じた結果として電気双極子モーメントが誘起される機構を交換歪機構と呼ぶ。この時、ボンド ij に誘起される電気双極子モーメントは $\mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{\Pi}_{ij}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$ と表される。ここで、 \mathbf{s}_i はサイト i におけるスピンモーメント、 $\mathbf{\Pi}_{ij}$ は結晶学的な対称性によって決まる方向を表す。従って、交換歪機構による電気磁気効果の発現のためには結晶の対称性が重要になる。具体的な状況を考えると、例えば、図 1.9 (a) のような非等価な 2 サイトが交互に並んだ 1 次元鎖に up-up-down-down の反強磁性秩序が生じる場合を考える。この時、交換相互作用の利得を増やすためには図 1.9 (b) のように原子位置の変位も交代的になればよい。この結果、1 次元鎖の結合方向に垂直な鏡映対称性が破れるため、1 次元鎖の結合方向に巨視的な電気分極が誘起されることが理解できる。交換歪機構による電気磁気効果の典型例としては、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $RMnO_3$ ($R = Y, Ho-Lu$) [34] や斜方晶 Fe 酸化物 $RFeO_3$ ($R = Gd, Tb, Dy$) [35, 36] が挙げられる。

逆 Dzyaloshinskii-Moriya 機構 (スピン流機構)

隣接スピン間に働く DM 相互作用のエネルギー利得を稼ぐために原子変位が生じた結果として電気双極子モーメントが誘起される機構を逆 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 機構と呼ぶ。厳密には、原子変位を考慮せず電子分布のみに着目しても同様の効果が生じるが、いずれにせよ、ボンド ij に誘起される電気双極子モーメントは $\mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j)$ と表される。ここで、 \mathbf{e}_{ij} はボンド ij に平行な単位ベクトルを表す。比例係数はスピン軌道相互作用や移動積分に依存するため、逆 DM 機構による電気磁気効果の発現のためにはスピン軌道相互作用が重要になる。 $\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j$ が有限となる磁気構造としては、らせん磁気秩序が挙げられる。らせん磁気秩序の中でも代表的な磁気構造と逆 DM 機構による巨視的な電気分極の有無を図 1.10 に示す。サイクロイド型らせん秩序や横滑りらせん秩序では、各ボンドで生じる電気双極子モーメントが打ち消し合うことなく巨視的な電気分極が誘起されることが理

解できる。逆 DM 機構による電気磁気効果の典型例としては、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $RMnO_3$ ($R = Tb, Dy, Eu_{1-x}Y_x$) [3] や Cr スピネル $CoCr_2O_4$ [37] が挙げられる。

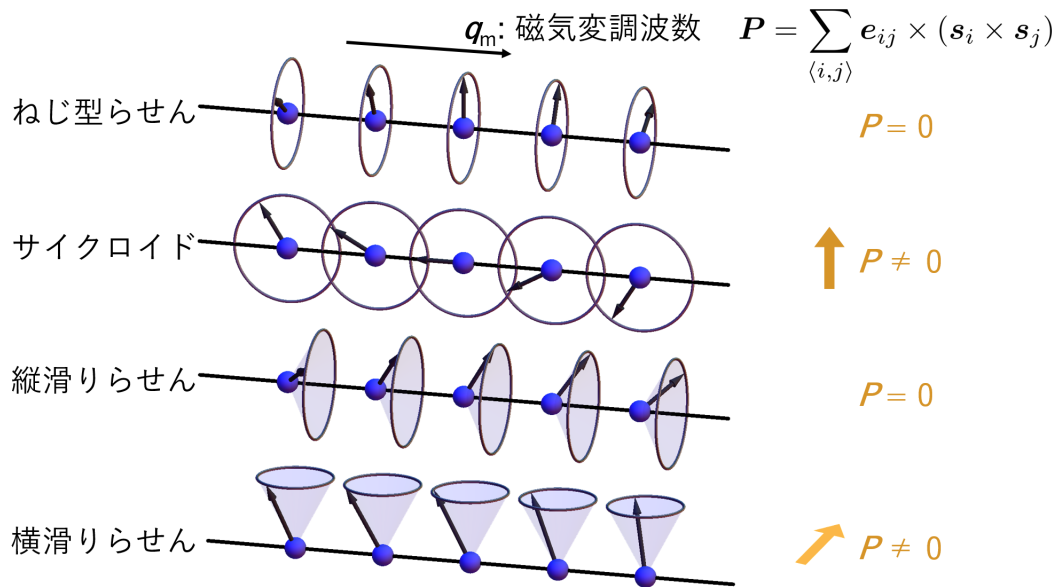


図 1.10 代表的ならせん磁気秩序と逆 DM 機構による巨視的な電気分極の有無。

p - d 軌道混成機構

磁性を担う遷移金属の d 軌道とその配位子の p 軌道の混成が、スピン軌道相互作用を介してスピンによって変調された結果として電気双極子モーメントが誘起される機構を p - d 軌道混成機構と呼ぶ。このボンド il に誘起される電気双極子モーメントは $\mathbf{p}_{il} \propto (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}_{il})^2 \mathbf{e}_{il}$ と表される。結晶の対称性が高いと各ボンドに誘起された局所的な電気双極子モーメントが打ち消しあってしまうため、 p - d 軌道混成機構による電気磁気効果の発現のためには結晶の対称性とスピン軌道相互作用の両方が重要となる。 p - d 軌道混成機構による電気磁気効果の典型例としてはデラフォサイト型銅鉄酸化物 $CuFe_{1-x}Al_xO_2$ [38] やメタハウ酸銅 CuB_2O_4 [39] が挙げられる。

1.3.3 結晶の対称性と電気磁気効果

ノイマンの原理によれば、結晶の物性の対称性は少なくともその結晶の持つ点群の対称性を持たなくてはならない。したがって物性テンソルは少なくとも結晶が持つ対称操作に対して不変でなくてはならない。電気磁気効果も例外ではなく、電気磁気効果が対称性から許容されるためには一定の対称性の破れが必要となる。例えば、電気分極の出現のためには空間反転対称性の破れが、磁化の出現のためには時間反転対称性の破れが必要である。一方で電場は空間反転対称性を破り、磁場は時間反転対称性を破る。このことから、時間反転対称性と空間反転対称性が同時に破れた系でないと電気磁気効果は許容されないことがわかる。結

晶の磁気点群と電気磁気テンソルの関係は Birss によって網羅的に調べられており、その結果は表 1.3 のようにまとめられる [40]。

1.3.4 スキルミオン格子系における電気磁気効果

これまでのところスキルミオン格子を形成するバルク絶縁体は、キラル磁性体 Cu_2OSeO_3 [12] と GaV_4S_8 [19] が知られている。これらの絶縁体中では、スキルミオン格子に由来する電気分極が観測されている [12, 31]。このような電気分極は、電場によるスキルミオン制御に利用できる可能性があることから興味深い。本節では Cu_2OSeO_3 における電気磁気効果に関する研究について述べ、 GaV_4S_8 については 1.5 節で説明する。

Cu_2OSeO_3 におけるスキルミオン格子と電気磁気効果

Cu_2OSeO_3 はキラル非極性空間群 $P2_13$ に属する絶縁体である。磁性を担う Cu^{2+} サイトは結晶学的に非等価な 2 つのサイトがあり、酸素の四角錐に囲まれたサイトと酸素の三角両錐に囲まれたサイトの存在比は 3:1 である。 Cu^{2+} あたりスピンモーメント $S = 1/2$ を有しており $T_C \sim 58\text{K}$ 以下で磁気秩序を生じる。バルク試料に対して磁場 H を [111] 方向に印加した際の温度磁場相図を図 1.11 (a) に示す [12]。 MnSi [9] などの B20 型合金と同様に、磁気転移温度直下の弱磁場領域にスキルミオン格子相が存在する。図 1.11 (b) に $T = 57\text{K}$ における磁化 M 、交流帯磁率の実部 χ' 、[111] 方向の電気分極 $P_{[111]}$ の磁場依存性を示す。図中の f、h、h'、および s はそれぞれフェリ磁性相、単一 q ラせん磁性相、複数 q ラせん磁性相、およびスキルミオン格子相を表している。赤破線は単一 q ラせん磁性相において $P_{[111]} = P_0 + \beta M^2$ でフィッティングした結果である。スキルミオン格子相を含めた磁気秩序相において $P \parallel H \parallel [111]$ の電気磁気効果が生じていることがわかる。

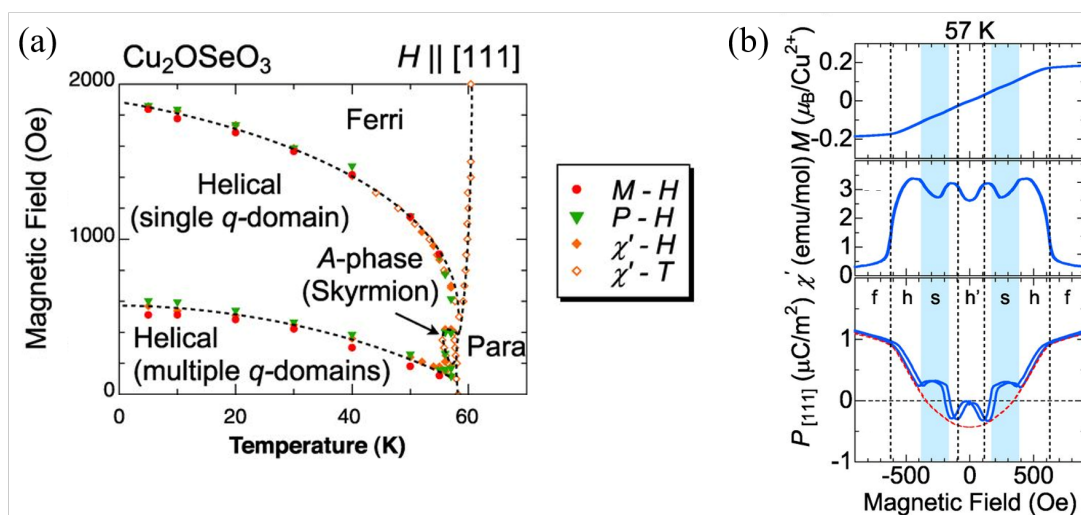


図 1.11 Cu_2OSeO_3 の磁場 $H \parallel [111]$ 印加時の (a) 温度磁場相図と (b) 磁化 M 、交流帯磁率の実部 χ' 、[111] 方向の電気分極 $P_{[111]}$ の磁場依存性 [12]。

表 1.3 電気磁気効果を示す磁気点群と電気磁気テンソル [40]

磁気点群	電気磁気テンソル
$1, \bar{1}'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$2, m', 2/m'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$2', m, 2'/m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & 0 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$
$222, m'm'2, m'm'm'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$22'2', mm2^*, m'm2', m'mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$
$4, \bar{4}', 4/m', 3, \bar{3}', 6, \bar{6}', 6/m'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ -\alpha_{12} & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$4', \bar{4}, 4'/m'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{12} & -\alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$422, 4m'm', \bar{4}'2m', 4/m'm'm', 32, 3m', \bar{3}'m', 622, 6m'm', \bar{6}'m'2, 6/m'm'm'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$4'22, 4'mm', \bar{4}2m, \bar{4}'2m', 4'/m'mm'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$42'2', 4mm, \bar{4}'2'm, 4/m'mm, 32', 3m, \bar{3}'m, 62'2', 6mm, \bar{6}'m2', 6/m'mm$	$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ -\alpha_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$23, m'3, 432, \bar{4}'3m', m'3m'$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{11} \end{pmatrix}$

* α_{23}, α_{32} の代わりに α_{12}, α_{21} が非ゼロの成分となる。

この電気磁気効果は微視的には $p-d$ 軌道混成機構で説明される [41] が、対称性の観点からは次のように理解できる。 Cu_2OSeO_3 の空間群は $P2_13$ なので、 $\langle 111 \rangle$ 軸まわりの 3 回軸と $\langle 100 \rangle$ 軸まわりの 2_1 らせん軸を有しており結晶学的に非極性である。磁気構造について考えると、まず Bloch 型のスキルミオン格子は磁場に平行な 6 回軸とそれに垂直な $2'$ 軸を持つため、それ自体は非極性である。しかし、結晶構造と磁気構造の両方を考慮した系全体の対称性を考えると、磁場と平行な $[111]$ 軸まわりの 3 回軸のみが残る。従って、 $P \parallel H \parallel [111]$ の電気磁気効果が許容される。同様の議論がフェリ磁性相やらせん磁性相でも成り立つ。

さらに近年、 Cu_2OSeO_3 において電場によるらせん磁性-スキルミオン格子相の相転移が報告されている [30]。図 1.12 (a) で緑色に塗られた温度磁場領域では、スキルミオン格子が電場 $+30 \text{ kV/cm}$ 印加時には熱力学的に安定、 0 kV/cm 印加時には準安定、 -30 kV/cm 印加時には不安定になる。つまり電場掃引すると図 1.12 (b) の緑線で表されるようなヒステリシスを示す。このような性質は、単一スキルミオンの電場による制御に利用できると期待される。

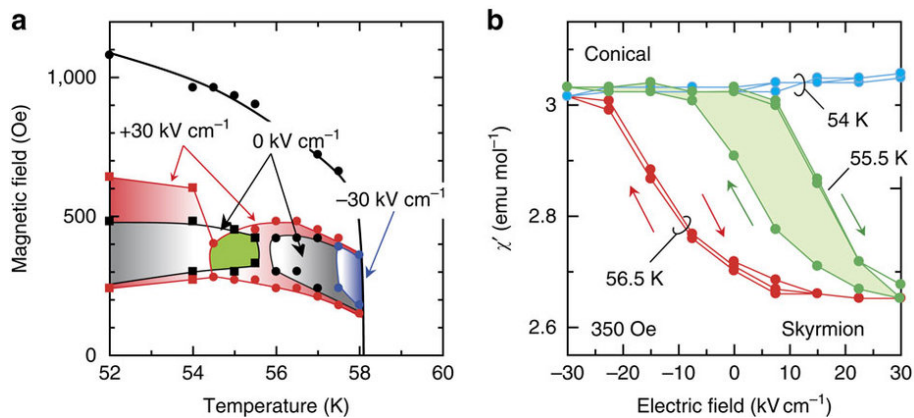


図 1.12 Cu_2OSeO_3 の (a) 電場印加時の温度磁場相図と (b) 電場掃引時の交流帯磁率の実部 [30]。

1.4 ホール効果

物質中に流れる電流に対して垂直に磁場を印加すると、電流と磁場の両方に垂直な方向に起電力が生じる現象をホール効果と呼ぶ。ホール効果は 1879 年に E. H. Hall によって初めて発見された [42]。さらに E. H. Hall は 1881 年に強磁性中ではホール効果が増強されることを見出した [43]。前者のホール効果は印加磁場に比例する効果（正常ホール効果）である一方で、後者は磁化に比例する効果（異常ホール効果）である。近年になると、磁場にも磁化にも比例しないホール効果 [4, 44] が発見され、その発現機構も明らかになってきている。

本節では、まず正常ホール効果、異常ホール効果の起源について概観した後に、磁場にも磁化にも比例しないホール効果の観測例を紹介する。

1.4.1 正常ホール効果

正常ホール効果は物質中に流れる電流に対して垂直に磁場を印加すると、電流と磁場の両方に垂直な方向に起電力が生じる現象である。この時、起電力は磁場に比例する。

正常ホール効果は、物質中を運動する電荷が受けるローレンツ力とホール電圧から受ける力の釣り合いによって理解できる。物質中を流れる電流 \mathbf{I} に対して垂直に磁場 \mathbf{B} を印加することを考える。電荷 q を持つ荷電粒子が速度 \mathbf{v} で運動する時、その荷電粒子が受ける力は

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.19)$$

である。ただし \mathbf{E} は物質中の電場である。電流の方向を x 、磁場の方向を z ととると、定常状態において $F_y = 0$ でなくてはならないので

$$0 = E_y - v_x B_z \quad (1.20)$$

$$\therefore E_y = v_x B_z \quad (1.21)$$

$$= \frac{j_x B_z}{nq} \quad (1.22)$$

という関係式が得られる。ただし電荷密度 n を用いて電流密度 $j_x = nqv_x$ と書けることを用いた。従って、電流密度 j_x に対して垂直に磁場 B_z を印加すると電流と磁場の両方に垂直な方向に電場 E_y が誘起され、その大きさは j_x と B_z に比例することが分かる。そこで、 E_y と $j_x B_z$ の比例係数としてホール係数を R_H を

$$R_H := \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (1.23)$$

と定義する。この時、

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (1.24)$$

である。従って、ホール電圧を測定してホール係数を求めることによって電荷密度や電荷の符号を見積もることができる。

1.4.2 異常ホール効果

前述の通り、正常ホール効果は印加磁場に比例する効果だが、強磁性中では印加磁場に比例しないホール効果が実験的に観測された [43]。印加磁場に比例しないホール効果は、印加磁場に比例する「正常」なホール効果と対比して異常ホール効果と呼ばれる。異常ホール効果が生じる時、ホール抵抗率 $\rho_H = \rho_{yx}$ は典型的には

$$\rho_H = R_H B + 4\pi R_S M \quad (1.25)$$

と表される。第一項は印加磁場に比例する正常ホール効果、第二項は磁化に比例する異常ホール効果に対応する。 R_S は異常ホール係数と呼ばれる。

異常ホール効果はベリー位相によって理解できる内因的なものと、skew 散乱や side jump 機構によって理解できる外因的なものがあると考えられている [45]。内因的な異常ホール効果は久保公式を用いて導くことができる。外場を加える前の結晶系のハミルトニアン \mathcal{H} の固有状態 $|n, \mathbf{k}\rangle$ とその固有エネルギー $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ を用いると異常ホール伝導度 σ_{ij}^{AH} は

$$\sigma_{ij}^{\text{AH}} = e^2 \hbar \sum_{n \neq n'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} [f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) - f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}))] \text{Im} \frac{\langle n, \mathbf{k} | v_i(\mathbf{k}) | n', \mathbf{k} \rangle \langle n', \mathbf{k} | v_j(\mathbf{k}) | n, \mathbf{k} \rangle}{(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}))^2} \quad (1.26)$$

と表せる。ここで $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ は速度演算子で

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, \mathcal{H}(\mathbf{k})] \quad (1.27)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{H}(\mathbf{k}) \quad (1.28)$$

である。さらに、一般化されたファインマンの定理を用いると

$$\langle n, \mathbf{k} | \nabla_{\mathbf{k}} | n', \mathbf{k} \rangle = \frac{\langle n, \mathbf{k} | \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{H}(\mathbf{k}) | n', \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (1.29)$$

であることに注意すると

$$\sigma_{ij}^{\text{AH}} = -\epsilon_{ijl} \frac{e^2}{\hbar} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) b_n^l(\mathbf{k}) \quad (1.30)$$

が得られる。ここで ϵ_{ijl} は反対称テンソル、 $\mathbf{b}_n(\mathbf{k})$ はベリー曲率と呼ばれる量でベリー接続 $\mathbf{a}_n(\mathbf{k}) = i \langle n, \mathbf{k} | \nabla_{\mathbf{k}} | n, \mathbf{k} \rangle$ を用いると

$$\mathbf{b}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{a}_n(\mathbf{k}) \quad (1.31)$$

である。なお、式 (1.31) から分かるようにベリー曲率はベクトルポテンシャルの回転なので仮想的な磁場と見なせる。ベリー曲率の積分が有限になる時に異常ホール効果が生じることが分かる。正味の磁化の存在によってベリー曲率の積分が有限になる場合が典型的な異常ホール効果である。

1.4.3 磁場にも磁化にも比例しないホール効果

正味の磁化以外の要因でベリール曲率の積分が有限になる場合がある。実際に、非共面的な磁気構造が作るスカラースピンカイラリティ $\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{s}_j \times \mathbf{s}_k)$ の結晶全体での和が非ゼロになる時に、磁場にも磁化にも比例しないホール効果が観測される。本節では、実験的な磁場にも磁化にも比例しないホール効果の観測例として MnSi におけるトポロジカルホール効果 [4] と Nd₂Mo₂O₇ における異常ホール効果 [44] を紹介する。

MnSi におけるトポロジカルホール効果

スキルミオン格子はスカラースピンカイラリティの結晶全体での和が有限に残る磁気構造なので、磁化にも磁場にも比例しないホール効果の起源となり得る。特に、スキルミオンの形成に起因するホール効果をトポロジカルホール効果と呼ぶ。トポロジカルホール効果が生じる時、ホール抵抗率はもはや式 (1.25) では表せない。そこで、磁場にも磁化にも比例しない成分 ρ^T を導入すると

$$\rho_H = R_H B + 4\pi R_S M + \rho^T \quad (1.32)$$

と表せる。第三項の ρ^T がトポロジカルホール効果による寄与である。実際に、スキルミオン格子を形成するバルク磁性体である MnSi において磁化にも磁場にも比例しないホール効果が観測されている [4]。

図 1.7 に示したように MnSi は磁気転移温度直下で弱磁場を印加するとスキルミオン格子を形成する [9]。図 1.13 に MnSi の磁気転移温度直下におけるホール抵抗率 ρ_{xy} とホール抵抗率から磁場に比例する正常ホール効果と磁化に比例する異常ホール効果の寄与を引いた残差 $\Delta\rho_{xy}$ を示す [4]。28.0-28.8 K という非常に狭い領域において弱磁場を印加すると $\Delta\rho_{xy}$ が非ゼロになることが分かる。すなわち、この温度・磁場領域では磁場にも磁化にも比例しないホール効果が生じている。この温度・磁場領域はちょうどスキルミオン格子相と合致していることから、スキルミオン格子に由来するトポロジカルホール効果であることが示唆される。

ところで、トポロジカルホール効果によるホール抵抗 ρ_{xy}^T はスピン偏極率 P 、正常ホール係数 R_H 、スキルミオン格子が作る仮想磁場 B_{eff}^z を用いて

$$\rho_{xy}^T \sim P R_H B_{\text{eff}}^z \quad (1.33)$$

と表される [46, 47]。なお、スキルミオンが作る仮想磁場 \mathbf{B}_{eff} は反対称単位テンソル $\epsilon_{\mu\nu\lambda}$ と規格化された磁化 $\hat{\mathbf{n}} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$ を用いて

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \frac{h}{e} \Phi, \quad (1.34)$$

$$\Phi^\mu = \frac{1}{8\pi} \epsilon_{\mu\nu\lambda} \hat{\mathbf{n}} \cdot (\partial_\nu \hat{\mathbf{n}} \times \partial_\lambda \hat{\mathbf{n}}) \quad (1.35)$$

で与えられる。つまりスキルミオン格子の磁気変調周期とスピン偏極率からトポロジカルホール抵抗率の大きさを予想できる。実際に中性子散乱実験と磁化測定の結果から得られた磁気変調周期とスピン偏極率から見積もられたトポロジカルホール抵抗率の大きさは $\rho_{xy}^T \sim 4 \text{ n}\Omega\text{cm}$ であるが、これは実験的に観測されたホール抵抗率 $\rho_{xy}^T \sim 4.5 \text{ n}\Omega\text{cm}$ とよく一致する。

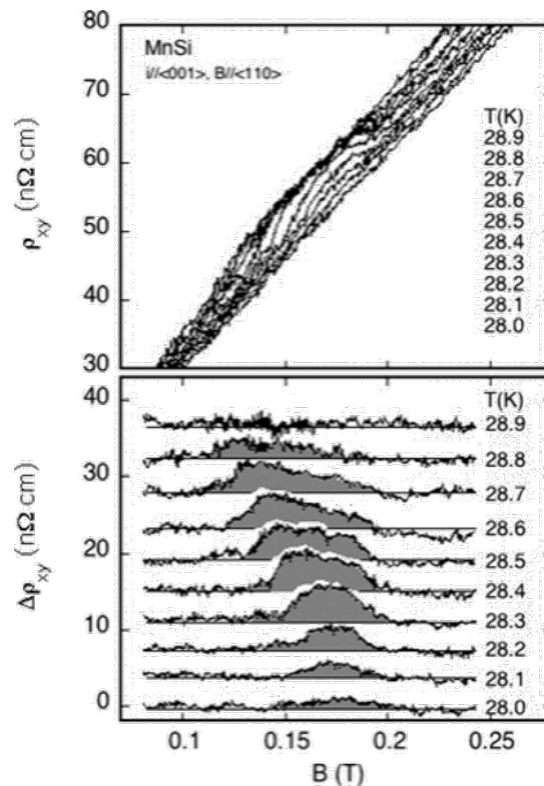


図 1.13 MnSi の磁気転移温度直下におけるホール抵抗率 ρ_{xy} とホール抵抗率から磁場に比例する正常ホール効果と磁化に比例する異常ホール効果の寄与を引いた残差 $\Delta\rho_{xy}$ [4]

Nd₂Mo₂O₇ における異常ホール効果

本節では Nd₂Mo₂O₇ における異常ホール効果の先行研究 [44] を紹介する。Nd₂Mo₂O₇ はパイロクロア型の結晶構造を有する強磁性体である。つまり、Nd と Mo はそれぞれ正四面体が頂点共有したパイロクロア格子を形成している。磁性は Nd イオンと Mo イオンが担っており、Mo イオンの磁気モーメント間には強磁性的な交換相互作用、Mo イオンと Nd イオンの磁気モーメント間には反強磁性的な交換相互作用が働く。Nd イオンの磁気モーメントは強い磁気異方性を有しており、その容易軸は各正四面体の中心方向である。Mo イオンの磁気モーメントは $T_C = 89 \text{ K}$ 以下で強磁性的な秩序を形成する。この時、Nd イオンの磁気モーメントは図 1.14(a) に示すような two-in-two-out 構造を形成する。Mo イオンと Nd イオンの磁気モーメント間には反強磁性的な交換相互作用が働くため、結晶全体の磁気構造としては図 1.14(b) に示すような「アンブレラ構造」になる。この構造は、スカラースピнка

イラリティの結晶全体での和が非ゼロになる磁気構造である。更に低温の $T^* \sim 40$ K 以下では Nd イオンの磁気モーメントの成長を反映して磁化 M は減少する。要するに、磁化は温度に対して非単調に変化する。しかし、図 1.14(d) に示すように異常ホール抵抗は温度に対して単調に変化する。従って、このホール効果は磁化に比例する異常ホール効果では説明がつかない。この磁化に比例しない異常ホール効果はスカラースピカイラリティに起因する仮想磁場によって説明できることが報告されている。すなわち、アンブレラ構造が作るスカラースピカイラリティに起因する仮想磁場によって、磁化に比例しない異常ホール効果が生じているのである。

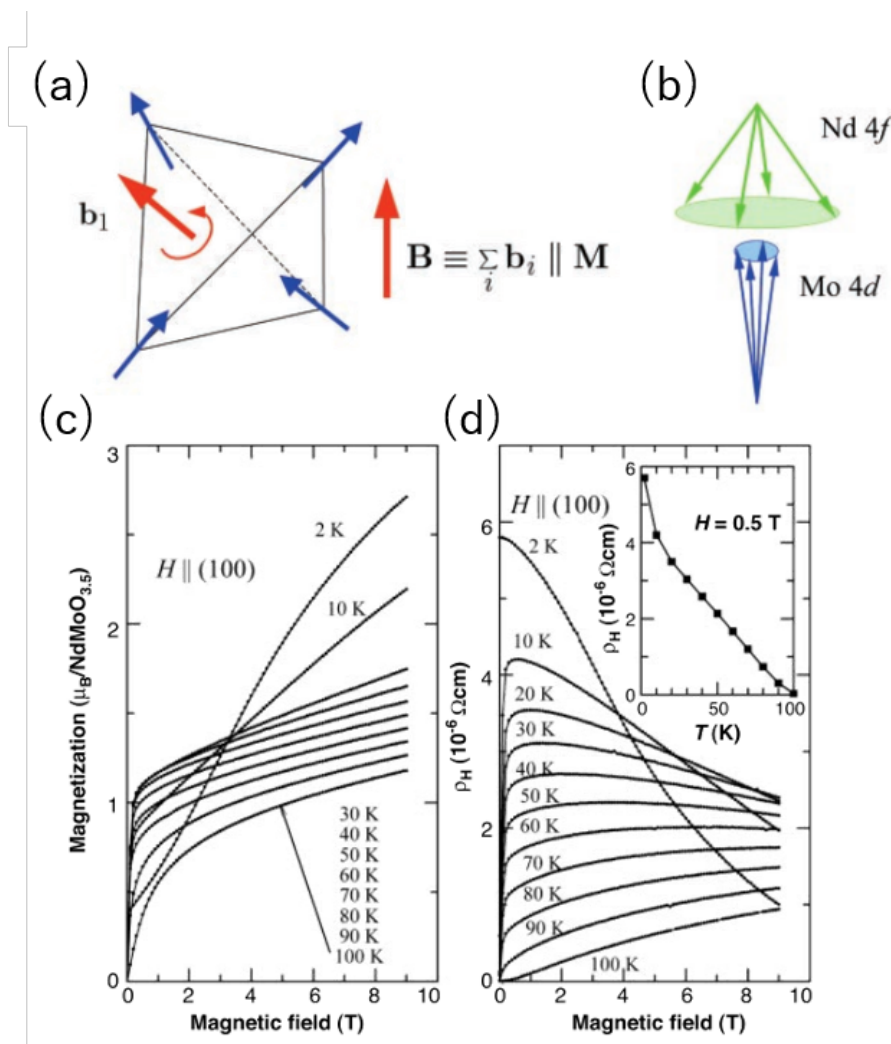


図 1.14 (a) $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の Nd イオンの磁気モーメントが形成する two-in-two-out 構造 (b) Nd イオンと Mo イオンの磁気モーメントが形成する「アンブレラ構造」の磁気モーメントの配置。緑色と青色の矢印はそれぞれ磁気単位胞に含まれる異なる 4 つの Nd イオンの磁気モーメントと Mo イオンの磁気モーメントに対応する。(c) 磁場を [100] 方向に印加した際の磁化の磁場依存性 (d) ホール抵抗率の磁場依存性 [44]

1.5 欠損スピネル系 GaM_4X_8

本研究の対象物質である GaV_4Se_8 は欠損スピネル系 GaM_4X_8 ($M = \text{V}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$) に属する。この物質群では通常のスピネル構造 AB_2X_4 における A サイトを占める Ga イオンの周期的な欠損を反映して、 M イオンはブリージングパイロクロア格子を形成している [48–54]。室温における空間群は $F\bar{4}3m$ であり、その結晶構造は $(M_4X_4)^{5+}$ と $(\text{GaX}_4)^{5-}$ からなる岩塩型構造とみなすことができる。各イオンが占めるサイトを表 1.4 に示す。 M

表 1.4 欠損スピネル系 GaM_4X_8 における各イオンが占めるサイト位置と対称性

元素	多重度	Wyckoff 記号	サイト対称性	位置 (x, y, z)
Ga	4	a	$\bar{4}3m$	$(0, 0, 0)$
M	16	e	$.3m$	(x, x, x)
X	16	e	$.3m$	(x, x, x)

イオンが磁性を担っており $(M_4X_4)^{5+}$ クラスタあたりスピンモーメント $S = 1/2$ を有する。低温において $\langle 111 \rangle$ 方向への三方晶歪みを生じて、極性空間群 $R3m$ へ構造相転移する (図 1.15)。 $R3m$ 相においては隣接 $(M_4X_4)^{5+}$ クラスタ間には強磁性的な交換相互作用が働く。したがって、極性結晶構造に由来する一様な DM 相互作用と強磁性的な交換相互作用の競合の結果、非共線的な磁気構造の発現が期待される。さらに、 M サイトや X サイトの元素置換によって物質パラメータを変調することができる。したがって、 GaM_4X_8 は極性結晶中のスキルミオン格子に対する物質パラメータの変化の効果を調べるのに適した物質群と言える。しかしながら、これまでのところ GaM_4X_8 の単結晶物性に関する報告は GaV_4S_8 に関するもの [19, 31, 55–59] を除いてほとんどない。表 1.5 に GaM_4X_8 ($M = \text{V}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$) の先行研究について代表的なものをまとめた。

本節では、まず GaV_4S_8 単結晶における先行研究について説明した後に、 M サイトおよび X サイト置換の効果について述べる。最後に本研究の対象物質である GaV_4Se_8 の多結晶における先行研究を記す。

表 1.5 GaM_4X_8 ($M = \text{V}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$) の先行研究

物質名	多結晶体	単結晶体
GaV_4S_8	[48–50]	[19, 31, 55–59]
GaV_4Se_8	[51, 54]	本研究
GaMo_4S_8	[48, 53, 60]	[61]
GaMo_4Se_8	[52, 60, 62]	無し

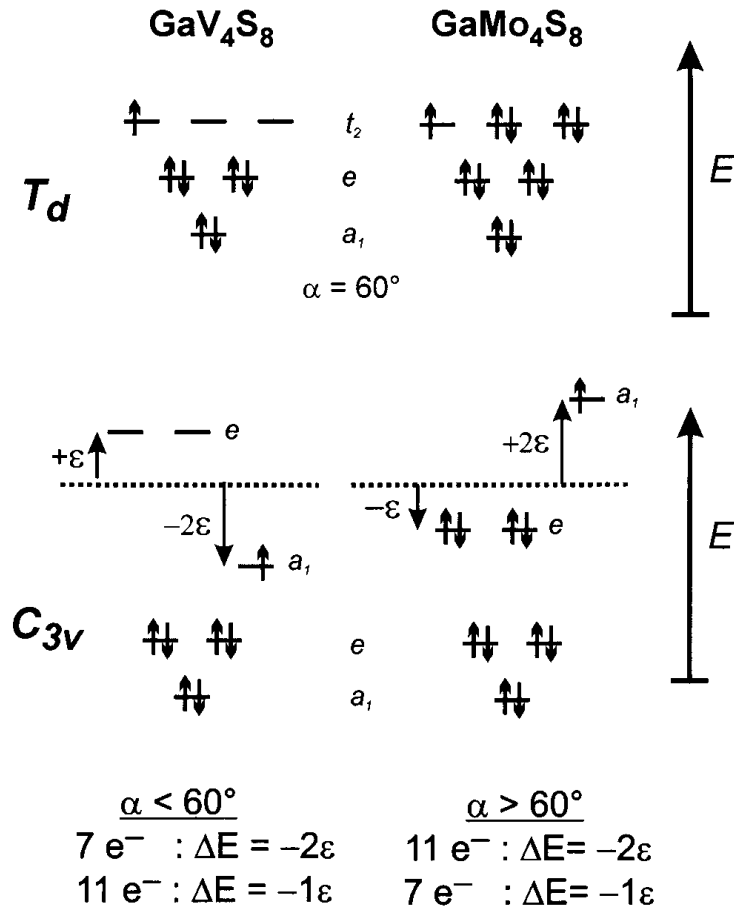


図 1.15 $T_d(\bar{4}3m)$ 相および $C_{3v}(3m)$ 相における $(\text{V}_4\text{S}_4)^{5+}$ および $(\text{Mo}_4\text{S}_4)^{5+}$ の電子状態の模式図 [48]。

1.5.1 GaV_4S_8 単結晶の物性

GaV_4S_8 単結晶に関する先行研究 [19, 31, 55–59] のうち、特に磁気秩序状態と電気磁気効果についてまとめる。 GaV_4S_8 は 44 K 以下でアキラル極性空間群 $R3m$ に属する絶縁体である。磁性を担う V イオンは $(\text{V}_4\text{S}_4)^{5+}$ クラスタを形成しており、 $(\text{V}_4\text{S}_4)^{5+}$ あたりスピนมーメント $S = 1/2$ を持つ。 GaV_4S_8 の温度磁場相図を図 1.16、スキルミオン格子相における MFM 像および SANS 像を図 1.17 に示す。MFM 像から磁化の面直成分が 6 回対称な変調構造を有していることがわかる。SANS 像の磁気回折スポットが 6 回対称になっていることから、実空間での磁気構造が 3 回対称性を有した構造であることがわかる。しかしながら、Bloch 型スキルミオン格子と異なり、Néel 型スキルミオン格子は LTEM では原理的に観測が困難であるため、実空間観察手法は確立していない。

この系では、印加磁場の方向に関わらず、磁化容易軸である $[111]$ 軸への射影成分の大きさによって相転移磁場が定まると考えられている点が特徴的である。磁気秩序温度は $T_C = 12.7 \text{ K}$ であるが、スキルミオン格子相は 8.9 K ($\sim 0.68T_C$) まで安定に存在してお

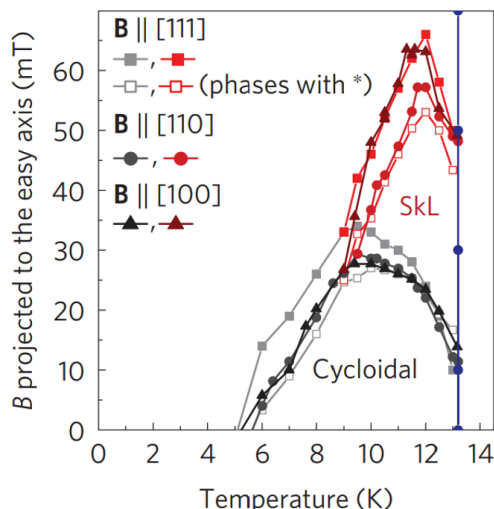


図 1.16 GaV₄S₈ の温度磁場相図 [19]。横軸は温度、縦軸は印加磁場を磁化容易軸である [111] 軸へ射影した成分の大きさである。

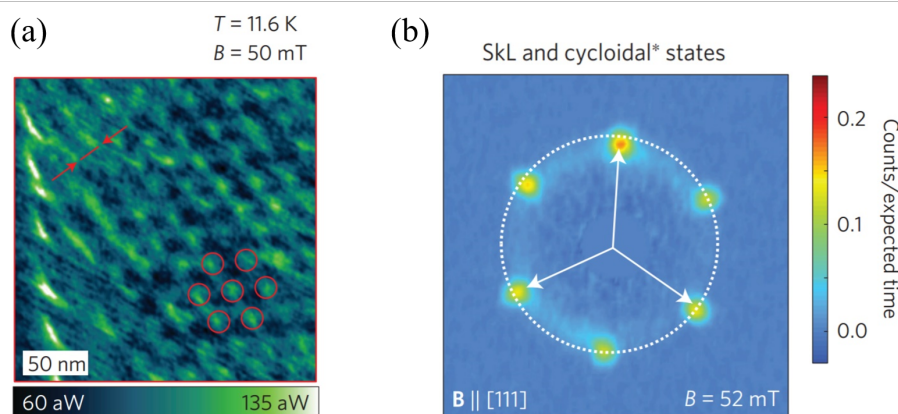


図 1.17 GaV₄S₈ のスキルミオン格子相における (a) MFM 像と (b) SANS 像 [19]。cycloidal*相は結晶学的に異なるドメインがらせん磁性相であることを意味している。

り、キラル磁性体中の場合に比べて広い温度範囲である。キラル磁性体中の場合と異なり、GaV₄S₈ ではスキルミオン格子相の磁気伝搬ベクトルは常に極性軸である [111] 軸に垂直な面内にある。さらに競合相が、キラル磁性体中では縦滑りらせん磁性相であったのに対して、GaV₄S₈ ではサイクロイド型らせん磁性相であることがスキルミオン格子相の安定性に影響している可能性がある。

磁場 H を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した際の電気磁気効果測定によって作製された温度磁場相図を図 1.18 (a) に、 $T = 12\text{ K}$ における磁化 M 、比熱 C 、および [111] 方向の電気分極の変化 ΔP の磁場依存性を図 1.18 (b) に示す。スキルミオン格子相を含めた磁気秩序相において $P \parallel H \parallel [111]$ の電気磁気効果が生じていることがわかる。サイクロイド型らせん磁性相

およびスキルミオン格子相における電気分極の強磁性相からの差はそれぞれ $8 \mu\text{C}/\text{m}^2$ および $6 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度である。この電気磁気効果は微視的には交換歪機構で説明できるとされている [31]。しかしながら、サイクロイド型らせん磁性相および Néel 型スキルミオン格子相における磁気伝搬ベクトル $\mathbf{q} \perp [111]$ なので逆 DM 機構による電気磁気効果の寄与も存在すると考えられる。

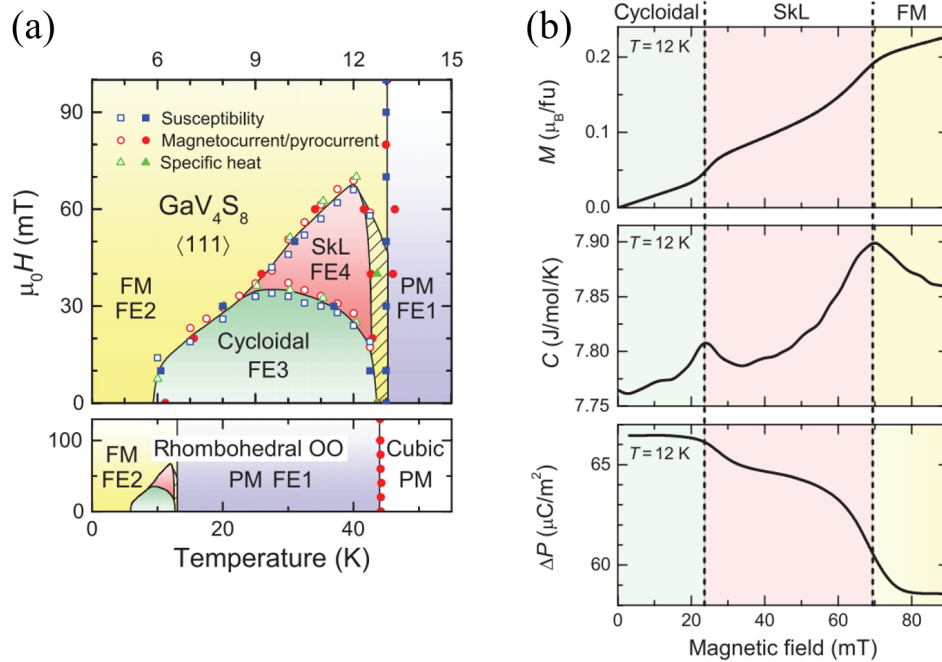


図 1.18 GaV_4S_8 の (a) 温度磁場相図と (b) 磁化 M 、比熱 C 、および電気分極の変化 ΔP の磁場依存性 [31]。磁場の印加方向は立方晶のミラー指数を用いて $\langle 111 \rangle$ 方向である。

1.5.2 GaV_4Se_8 多結晶の物性

GaV_4Se_8 は $T_S = 41 \text{ K}$ 以下でアキラル極性空間群 $R3m$ に属する絶縁体である。粉末 X 線回折によって得られた 300 K および 10 K における結晶構造を図 1.19、空間群と格子定数を表 1.6 に示す [63]。

表 1.6 GaV_4Se_8 の空間群と格子定数 [63]

温度	空間群	格子定数
300 K	$F\bar{4}3m$	$a = 10.14 \text{ \AA}$
10 K	$R3m$	$a = 7.184 \text{ \AA}, \alpha = 59.59^\circ$

図 1.20 に電気抵抗率の温度依存性を示す [63]。200-300 K においては電気伝導度 $1/\rho$ は

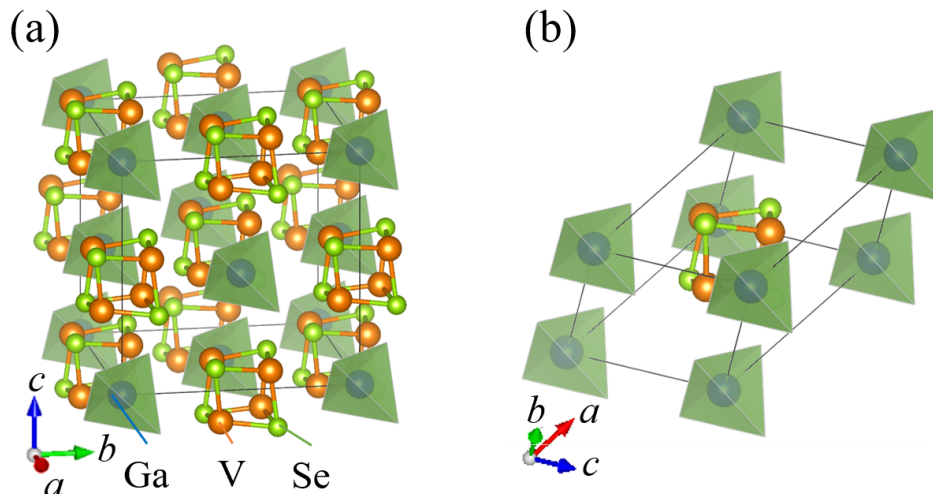


図 1.19 GaV₄Se₈ の (a) 300 K と (b) 10 K における結晶構造。結晶構造は VESTA [64] を用いて描いた。

熱活性型の温度依存性

$$-\ln\left(\frac{1}{\rho}\right) = E_G \left(\frac{1}{2k_B T}\right) + const. \quad (1.36)$$

を示している。ここで E_G はバンドギャップ、 k_B はボルツマン定数を示しており、 $E_G \sim 0.3 \text{ eV}$ である。一方で 100 K 以下においては $E_G \sim 0.1 \text{ eV}$ と見積もられるが、 E_G に強い温度依存性が見られることから、熱活性型の描像は適切とは言い難い。この温度依存性は Variable Range Hopping (VRH) 機構 [65]

$$\ln \frac{1}{\rho} = A + BT^{-\frac{1}{4}} \quad (1.37)$$

によってよく記述されると考えられている [63]。

図 1.21 に帯磁率の温度依存性を示す [63]。 $T_S = 41 \text{ K}$ において逆帯磁率が飛びを示し、 $T_C = 18 \text{ K}$ 以下において帯磁率が急激に増加する。 T_S における異常は構造相転移に伴い、磁性を担う $(V_4Se_4)^{5+}$ クラスタ間の相互作用が強磁性的に変化したことを示唆する。さらに T_C において長距離の強磁性秩序が生じ、飽和磁化は $(V_4Se_4)^{5+}$ あたり $0.8\mu_B$ であると見積もられる。一方で、弱磁場における帯磁率の温度依存性 (図 1.22) では磁気秩序温度においてピーク構造が見られるが、その起源については明らかになっていない。

1.5.3 元素置換効果

前述の通り、欠損スピネル系 GaM_4X_8 の M サイトおよび X サイトは比較的柔軟に元素置換が可能である。元素置換の効果が物質パラメータにどのような影響を及ぼすかを定量的に予言することは難しいが、定性的な予想を図 1.23 に示す。まず、スピン軌道相互作用の

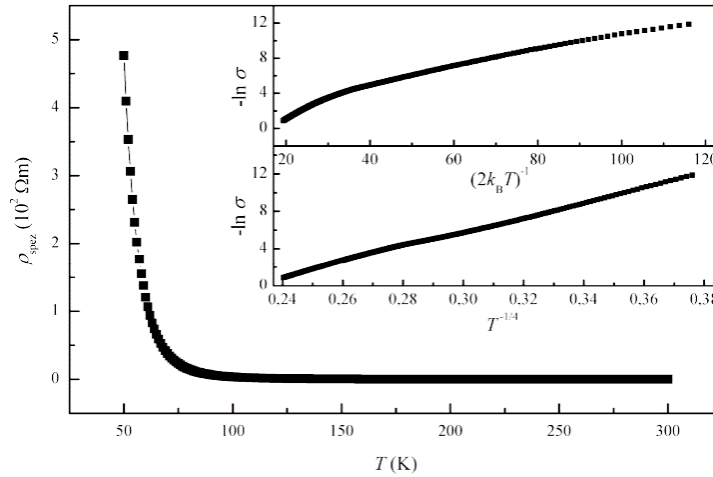


図 1.20 GaV_4Se_8 多結晶の電気抵抗率 ρ の温度依存性。インセットは電気伝導度 σ について $-\ln \sigma$ を $(2k_{\text{B}}T)^{-1}$ および $T^{1/4}$ に対してプロットしたグラフである [63]。

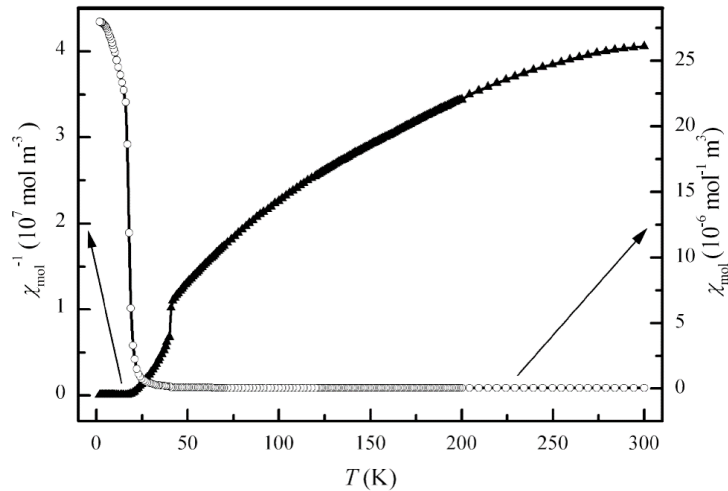


図 1.21 GaV_3Se_8 多結晶の帯磁率（黒塗り三角）と逆帯磁率（白抜き丸）の温度依存性。印加磁場の大きさは $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ である [63]。

大きさは原子番号に比例するため、同族の重い元素で置換した場合はスピン軌道相互作用が大きくなることが予想される。この時、軌道の広がりも大きくなるため移動積分も大きくなると考えられる。一方で、 M サイトの遷移金属を同周期の遷移金属に置換すると、 d 電子の数が変化し図 1.15 に示した軌道自由度に影響を与える。本研究の対象物質である GaV_4Se_8 は、 GaV_4S_8 の S を Se に置換した物質であるとみなせる。

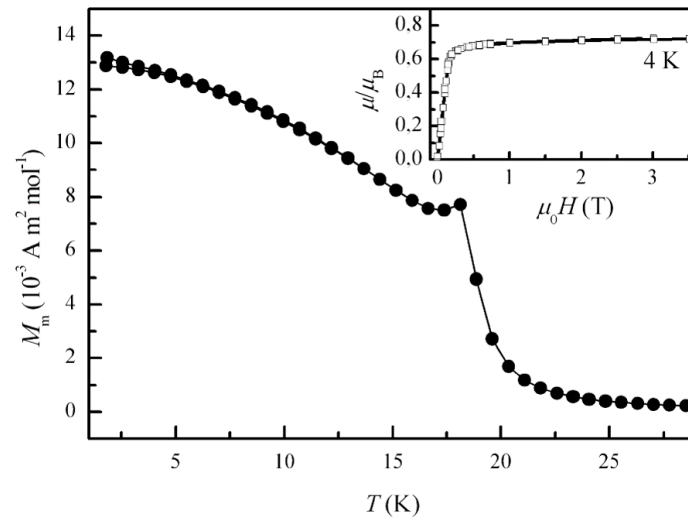


図 1.22 GaV₄Se₈ 多結晶の弱磁場下での磁化の温度依存性。インセットは 4 K における磁化の磁場依存性 [63]。

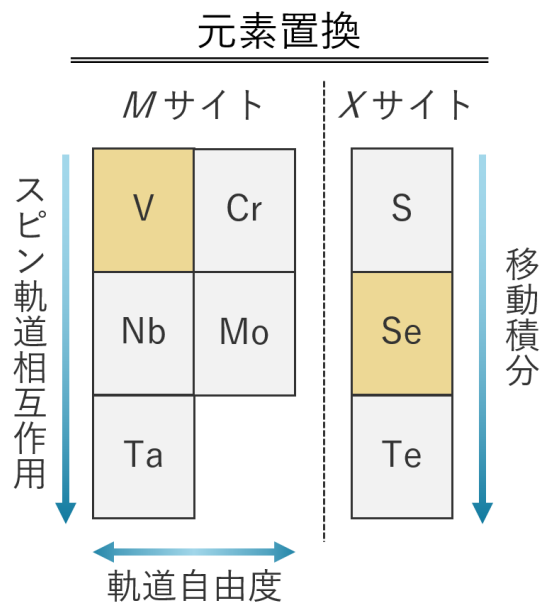


図 1.23 元素置換と物質パラメータの対応の定性的な予想。

1.6 クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

本研究の対象物質の1つである $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は室温付近で磁気秩序を生じる半導体である。磁性は四面体サイトを部分的に占める Fe イオンと八面体サイトを占める Cr イオンが担う。同種イオンの磁気モーメント間には強磁性交換相互作用、異種イオンの磁気モーメント間には反強磁性交換相互作用が働くと考えられている。 $x = 0.5$ の $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では Fe と Cu が秩序化し、空間反転対称性の破れた立方晶空間群 $F\bar{4}3m$ になる [66]。従って、DM 相互作用に起因する非共線的な磁気構造やそれに付随する伝導現象が発現しうる。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は共線的フェリ磁性であると考えられているが [67]、弱磁場領域での磁化過程に関する報告は少なく、磁気構造は明らかではない。本節ではまず、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の物性の x 依存性に関する先行研究 [67, 68] を概観した後に、Fe と Cu が秩序化した $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ に関する先行研究 [66] を紹介する。

1.6.1 物性の x 依存性

格子定数

$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は図 1.24(a) に示すようにスピネル型の結晶構造を有し、室温では空間反転対称性のある立方晶空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。スピネル構造 AB_2X_4 の A サイトを占める Fe と Cu は S の四面体配位、B サイトを占める Cr は S の八面体配位をうけている。

さて、部分的に元素置換を行った場合、得られた混晶の格子定数と置換濃度には比例関係が成り立つことが多いことが経験的に知られている（ヴェガード則） [69]。このヴェガード則は $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ においても成り立つことが報告されている。図 1.24(b) に単結晶に対する X 線回折実験によって決定された格子定数の x 依存性を示す [68]。Cu 濃度の増加に対して格子定数は線形に減少することが分かる。

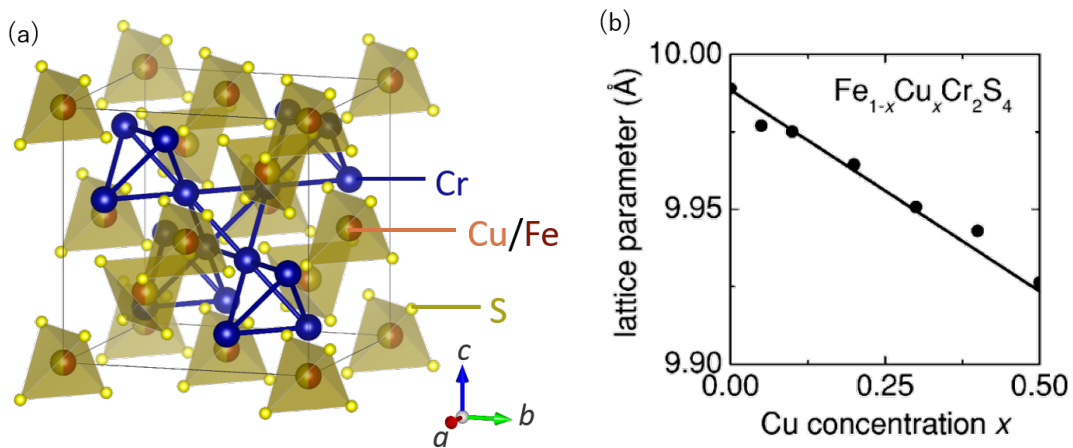


図 1.24 (a) $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結晶構造 (b) 格子定数の x 依存性 [68]

磁性

$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ 磁性は四面体サイトを部分的に占める Fe イオンと八面体サイトを占める Cr イオンが担っている。図 1.25 に飽和磁化の温度依存性を示す [67]。ただし、 $x = 0, 0.06, 0.14$ に関しては単結晶試料、それ以外の組成に関しては多結晶試料を用いた測定結果である。いずれの Cu 濃度 x の試料でも、飽和磁化が急激に増大する温度が存在することからこの温度以下で共線的フェリ磁性秩序が形成されていると考えられている [67]。表 1.7 に単結晶試料のキュリー温度 T_C の x 依存性を示す [68]。Cu 濃度 x の増加に伴ってキュリー温度も単調に増加していることが分かる。多結晶体を用いた研究 [67] と比較すると T_C は定量的には差異があるが、Cu 濃度 x の増加に伴ってキュリー温度も単調に増加するという点で定性的には一致している。定量的な差異は T_C の決定方法が異なることに起因している可能性がある。

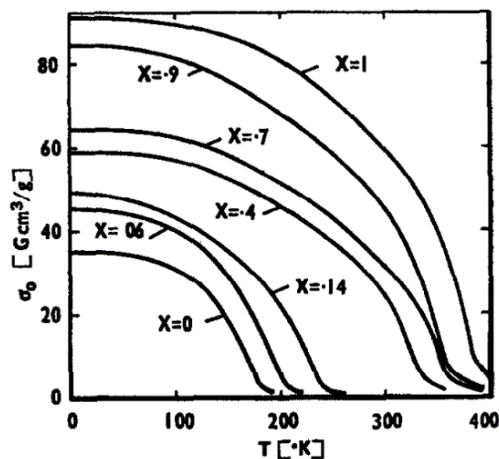


図 1.25 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の飽和磁化 σ_0 の温度依存性 [67]

表 1.7 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ のキュリー温度 T_C の x 依存性 [68]

x	T_C (K \pm 0.5)
0	167
0.05	182
0.1	197
0.2	215
0.3	232
0.4	236
0.5	275

電気抵抗率

図 1.26 に $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性を示す [68]。 T_C より十分高い温度領域や電気抵抗率が極小値を取る温度より低い温度領域では、温度の低下に伴って電気抵抗率が増加しており、半導体的であることが分かる。 T_C 以下では温度の低下に伴って電気抵抗率が減少しているが、これは磁気秩序の形成によってスピンによる散乱が抑制されたためであると考えられる。このような傾向は x によらず共通して観測されている。

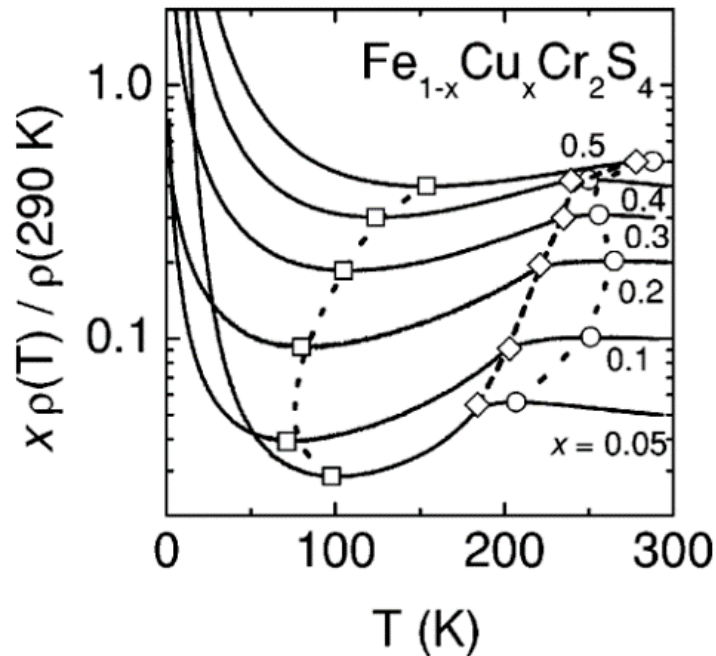


図 1.26 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗率の温度依存性 [68]。電気抵抗率は 290 K での値で規格化した後に Cu 濃度 x を乗じた値 $x\rho(T)/\rho(T = 290 \text{ K})$ がプロットされている。◇印、○印、□印はそれぞれ T_C 、極大点、極小点を示している。

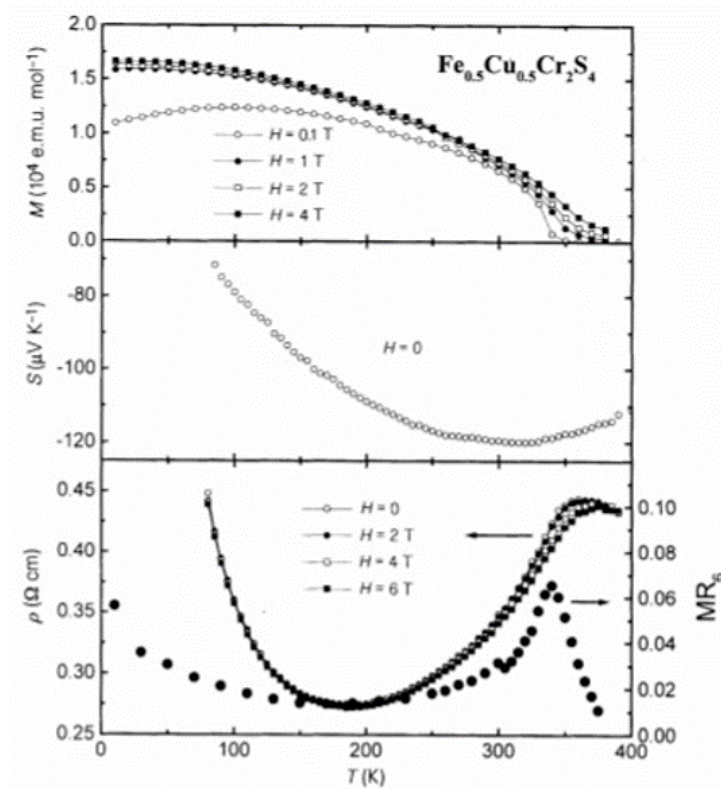
1.6.2 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の先行研究

$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において $x = 0.5$ とした $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では Fe と Cu が秩序化し、空間反転対称性の破れた結晶構造になることが報告されている [66]。表 1.8 に多結晶試料に対する中性子回折実験によって決定された結晶構造と磁気モーメントの大きさを示す。空間群 $F\bar{4}3m$ であり、空間反転対称性が破れていることが分かる。また、Fe イオンの磁気モーメントと Cr イオンの磁気モーメントは反強磁性的に結合している。なお、 Fe^{3+} イオンと Cr^{3+} イオンは理想的にはそれぞれ $5\mu_B$ 、 $3\mu_B$ を持つことが予想されるが、実験的に決定された値は 300 K においてそれぞれ $1.97\mu_B$ 、 $1.49\mu_B$ である。この差は熱ゆらぎなどに起因すると考えられている。

表 1.8 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の原子位置と磁気モーメントの大きさ [66]。空間群は $F\bar{4}3m$ 、格子定数は $a = 9.9071(1)$ である。測定温度は 300 K である。

元素	Wyckoff 位置	x	y	z	μ/μ_B
Fe	4a	0	0	0	-1.97(5)
Cu	4d	0.75	0.75	0.75	
Cr	16e	0.3749(3)	0.3749(3)	0.3749(3)	1.49(3)
S1	16e	0.1317(1)	0.1317(1)	0.1317(1)	
S2	16e	0.6148(1)	0.6148(1)	0.6148(1)	

図 1.27 に $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁化 M 、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、 $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ における磁気抵抗率 MR_6 の温度 T 依存性を示す [70]。磁化 M は $T_C \sim 340 \text{ K}$ 以下の温度で急激に増大しており、 T_C 以下で共線的フェリ磁性秩序が形成されていると考えられている。電気伝導率 ρ は T_C 以下で減少し極小値をとった後に、低温領域では増大する。 $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ における磁気抵抗率 MR_6 は T_C 直下でピークを示す。この振る舞いの起源としては三重交換モデルなどが提案されている [68]。

図 1.27 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁化 M 、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ の温度 T 依存性 [70]

1.7 本研究の目的

空間反転対称性の破れた磁性体を探索することで、DM 相互作用に由来する特異な磁気構造に起因した物性の開拓と理解を進めることが本研究の目的である。

空間反転対称性の破れた磁性体を探索するプラットフォームとしてスピネル型カルコゲナイドに着目した。スピネル構造は一般に AB_2X_4 で表され、空間反転対称性のある空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。しかし、A サイトが規則的に欠損する、あるいは置換されると、空間反転対称性の破れた空間群 $F\bar{4}3m$ へ結晶対称性が低下する。このような元素欠陥・置換に起因する結晶対称性の低下を基軸として物質探索を行う。

具体的には欠損スピネルセレン化物 GaV_4Se_8 やその元素置換物質、およびクロムスピネル硫化物 $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ を対象物質とした。硫化物やセレン化物では酸化物よりスピン軌道相互作用が強いことが期待されるため、DM 相互作用に起因する物性が顕著に現れる可能性がある。

第 2 章

実験方法

2.1 試料作製

本研究では欠損スピネルセレン化物とクロムスピネル硫化物の単結晶を作製した。本節では、試料作製方法について説明した後に、典型的な合成条件としての GaV_4Se_8 試料の合成条件について詳しく述べる。

2.1.1 多結晶試料合成法

多結晶試料は固相反応法によって作製した。固相反応法は、出発物質の混合物を焼成することによって、固相で反応させる合成方法である。基本的な実験手順は以下の通りである。

1. 化学反応式に従って、試薬を電子天秤を用いて秤量する。
2. 秤量した試薬を乳鉢と乳棒を用いて混合する。
3. 混合した試料をアルミナ坩堝等の耐熱容器に移す。
4. 電気炉を用いて試料を焼成する。

2.1.2 単結晶試料育成法

単結晶試料は化学気相輸送法（CVT 法）によって育成した。CVT 法は融点の高い物質、高温で分解する物質、高温相が低温相と異なる物質などの単結晶成長に有効である。CVT 法では、輸送剤としてヨウ素などのハロゲン原料多結晶に加えておき、高温側で原料を揮発性のハロゲン化合物に変え、低温側で結晶を析出する。基本的な実験手順は以下の通りである。

1. 原料多結晶と輸送剤を石英管に真空封入する。
2. 石英管を 2 ゾーン式温度勾配炉に配置する。
3. 原料側を低温、析出側を高温にして逆輸送する。

4. 原料側を高温、析出側を低温にして結晶成長を行う。

2.1.3 GaV₄Se₈ の合成条件

GaV₄Se₈ 多結晶は、Ga、V、および Se の単体を出発物質として固相反応法によって合成した。使用した試薬の詳細を表 2.1 に示す。Ga は融点が 29.76°C なので融解しないように

表 2.1 GaV₄Se₈ 単結晶育成に用いた試薬の一覧

化学式	形状	純度	製造会社	ロット番号
Ga	Ingot	99.99%	株式会社高純度化学研究所	036511
V	Flakes	99+%	株式会社高純度化学研究所	85687F
Se	Grains	99.999%	株式会社高純度化学研究所	93030G
PtCl ₂	Powder	不明	田中貴金属工業株式会社	L3000150759496
I ₂	Irregular grains	99.999%	株式会社高純度化学研究所	67076F

注意が必要である。V はフレーク状であるが、酸化している表面をあらかじめ削り落とした。Se および Se 化合物は毒物であるので誤飲、吸引に注意が必要である。化学反応として $\text{Ga} + 4\text{V} + 8\text{Se} \rightarrow \text{GaV}_4\text{Se}_8$ を想定して、モル比で Ga : V : Se = 1 : 4 : 8 になるように、合計で 2 g 程度を秤量する。焼成時の酸化を防ぐため、Ga、V、および Se の混合物を石英管に真空封入する。石英管の形状は内径 15 mm、外径 18 mm、長さ 140 mm である。石英管に封入した Ga、V および Se の混合物をマッフル炉（ヤマト科学株式会社製 FO100）に入れ、950°C で 24 時間加熱して焼成する。焼成時の温度プログラムを図 2.1 に示す。なお、Se を用いる際に急熱すると未反応の気体 Se が膨張し、石英管が破裂する可能性があるため注意が必要である。得られた生成物の写真を図 2.2 (a) に示す。粉末 X 線回折による粉

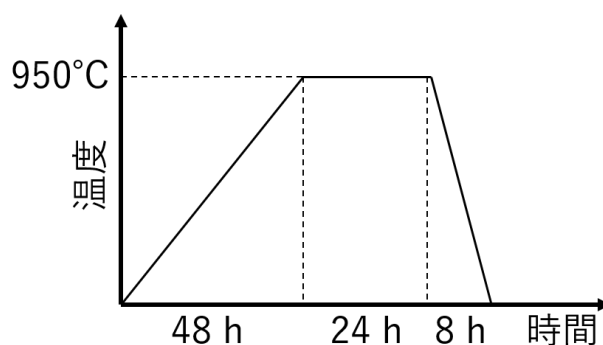


図 2.1 GaV₄Se₈ 多結晶の焼成時のマッフル炉の温度プログラム

末試料同定結果（2.2 節）によれば、主生成物は黒色の GaV₄Se₈ である。副生成物として

図 2.2 (b) のような赤褐色の Ga_2Se_3 と、黒色切頂立方体状の GaV_4Se_8 単結晶が存在する。単相の GaV_4Se_8 は得られていないが、CVT 法の出発物質としては十分であるため、この生成物を GaV_4Se_8 多結晶とみなして CVT 法を行った。

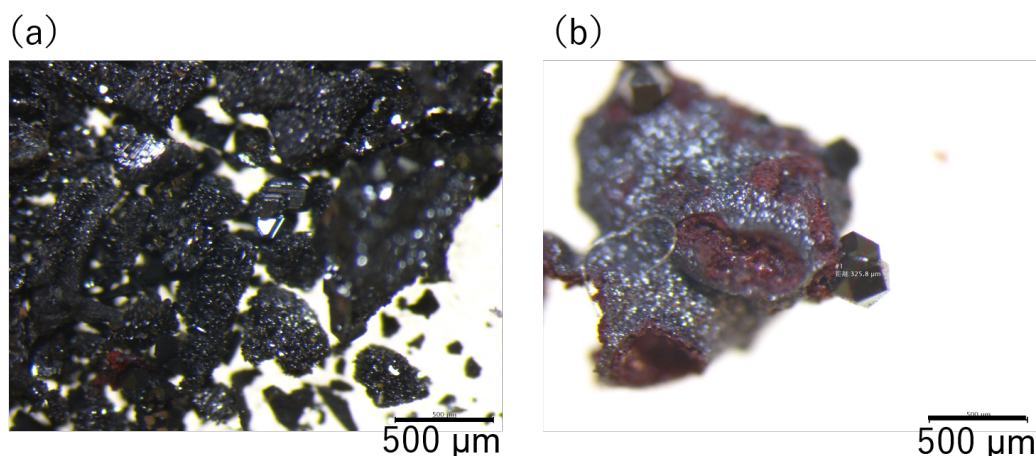


図 2.2 焼成の結果得られた生成物の写真。(a) 主生成物である黒色の GaV_4Se_8 多結晶。
(b) 副生成物である赤褐色の Ga_2Se_3 多結晶と、黒色切頂立方体状の GaV_4Se_8 単結晶。

GaV_4Se_8 単結晶は、 GaV_4Se_8 多結晶を出発物質、 PtCl_2 を輸送剤として用いた CVT 法によって育成した。なお PtCl_2 は 525°C で Pt と Cl_2 に熱分解するため、実質的には Cl_2 が輸送剤として働く。また輸送剤として I_2 を用いても同様の手法によって単結晶育成が可能であった。 GaV_4Se_8 と PtCl_2 を質量比で $\text{GaV}_4\text{Se}_8 : \text{PtCl}_2 = 10 : 1$ となるように、合計で 1.5 g 程度を秤量する。 GaCl_3 の生成による Ga の不足を補うため、モル比で $\text{PtCl}_2 : \text{Ga} = 3 : 2$ になるように Ga を秤量する。秤量した GaV_4Se_8 多結晶、 PtCl_2 、および Ga の混合物を石英管に真空封入する。石英管の形状は、内径 20 mm、外径 23 mm、長さ 190 mm である。石英管に封入した GaV_4Se_8 、 PtCl_2 、および Ga の混合物を 2 ゾーン式温度勾配炉（山田電機株式会社製 TSS-650-PS 型）に入れ、石英管の両端が 960°C および 920°C の状態で 500 時間加熱する。加熱時の温度プログラムを図 2.3 に示す。大型の単結晶を得るために、逆方向への輸送を用いて生成する核が少なくなるようにしている。また、冷却前に温度勾配を反転させておくことによって、冷却時に単結晶表面に不純物が付着することを防いでいる。得られた GaV_4Se_8 単結晶の写真を図 2.4 に示す。黒色の正四面体または切頂立方体で、一辺の大きさが 1 mm 程度である。なお、輸送剤として PtCl_2 を用いると (111) 面、 I_2 を用いると (100) 面が広い単結晶が得られやすい傾向があった。

2.2 試料同定

多結晶試料は粉末 X 線回折法、単結晶試料は振動写真法によって同定した。また、混晶の組成は走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) によって決定し

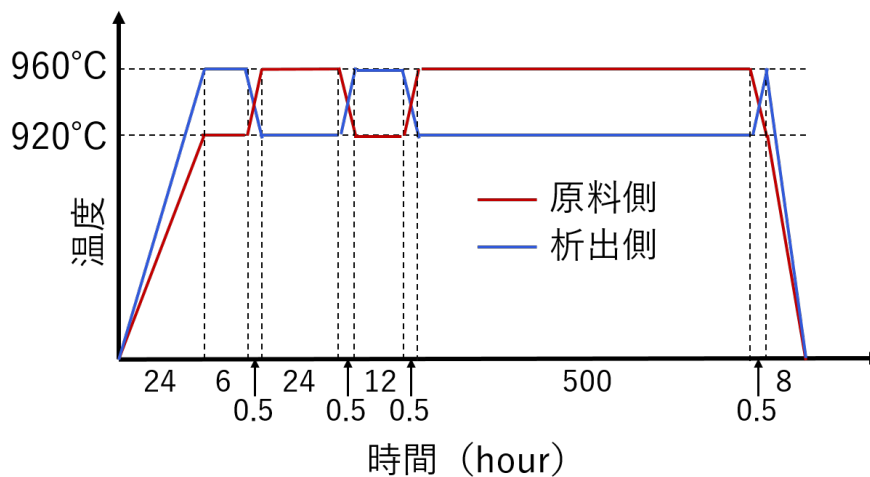


図 2.3 CVT 法による GaV_4Se_8 単結晶育成時の 2 ゾーン式温度勾配炉の温度プログラム。原料側を赤線、析出側を青線で示した。

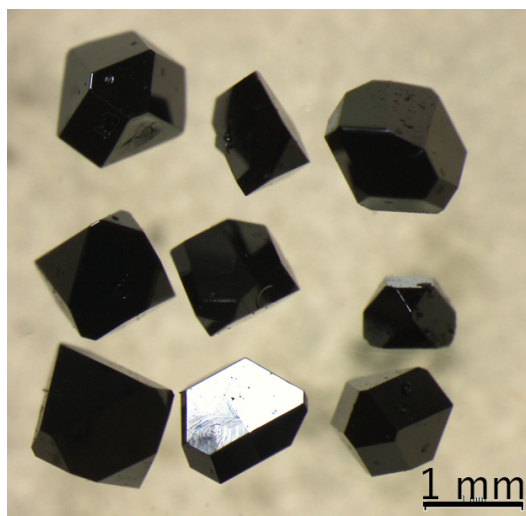


図 2.4 得られた GaV_4Se_8 単結晶の実体顕微鏡写真。

た。本節では、粉末 X 線回折法、振動写真法、エネルギー分散型 X 線分光法について説明した後に、典型的な多結晶試料同定結果として GaV_4Se_8 の同定結果について述べる。なお、振動写真法および SEM-EDX による組成分析結果は適宜、後述する。

2.2.1 X 線回折の原理

結晶の格子面群の各面を X 線の反射面として、各面からの反射 X 線が干渉して強め合う方向に回折が起こる。これが結晶による X 線回折である。図 2.5 に示すように波長を λ 、入

射 X 線と回折 X 線のなす角を 2θ 、 (hkl) 面の面間隔を d_{hkl} とすると、

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

の関係がある。これを Bragg の式という。

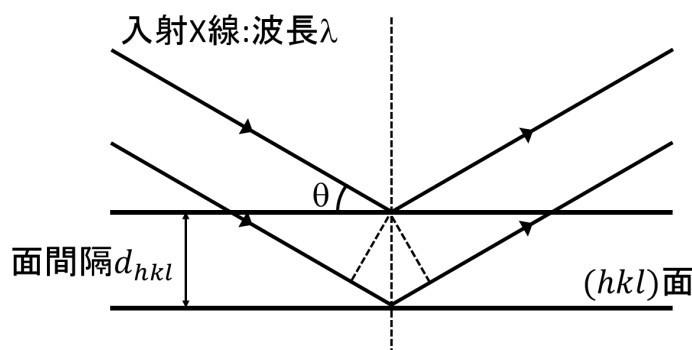


図 2.5 (hkl) 面での反射の模式図。

一方で X 線回折はミクロに考えると、各原子の電子による散乱光の干渉現象である。1 個の原子からの散乱の大きさを表す元素固有の量を原子散乱因子 f という。単位格子内の第 n 番目の原子の原子散乱因子を f_n とすると結晶構造因子 F_{hkl} は

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで x_n, y_n, z_n は第 n 番目の原子の座標である。 (hkl) 面からの回折強度 $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ であるので、Bragg の式を満たす方向であっても結晶構造因子がゼロになる場合は回折 X 線は観測されない。これを消滅則という。

粉末 X 線回折法

粉末 X 線回折法では、粉末試料にほぼ単色の特性 X 線を入射し、回折強度の角度依存性を測定する。すなわち、Bragg の式における λ を固定し、 θ を変化させながら測定する。粉末試料にはあらゆる結晶方位の結晶粒が含まれていると考えられるので、あらゆる (hkl) 面からの回折 X 線が、Bragg の式を満たす 2θ 方向に観測される。つまり、

$$2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (2.3)$$

に現れる回折強度のピークは (hkl) 面からの回折 X 線に対応していて、その強度 $I(\theta_{hkl}) \propto |F_{hkl}|^2$ である。

振動写真法

振動写真法では、単結晶試料にほぼ単色の特性 X 線を入射しながら、試料を 3° 程度回転させた時の回折像を撮影する。様々な試料の方向で撮影することによって逆空間の広い範囲

の回折ピークを観測できる。この回折ピークの位置を解析することによって、格子系や格子定数を知ることができる。また、回折強度を含めて解析することによって結晶構造を知ることが可能である。なお、多結晶の場合は回折像がリング状のパターンになるが、このリング状の回折パターンを動径方向に1次元化したものは粉末X線回折パターンになる。

単結晶の振動写真は単結晶自動X線構造解析装置（リガク社製 R-AXIS RAPID II）を用いて撮影した。解析にはリガク社製の R-AXIS RAPID 用測定処理ソフトウェア RAPID AUTO を用いた。

エネルギー分散型 X 線分光法

本研究では走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDX）を用いて混晶の組成分析を行った。SEM-EDX では試料に電子線を照射し、試料から放出された X 線のスペクトルを測定する。放出された X 線は特性 X 線であると考えられるので、そのエネルギーと強度を分析することによって組成比を知ることができる。測定には日本電子株式会社製の走査型電子顕微鏡 JSM-6010LA を使用した。

2.2.2 GaV₄Se₈ 多結晶試料同定結果

粉末 X 線回折パターンは粉末 X 線回折装置（リガク社製 SmartLab）を用いて測定した。線源は CuK_α である。解析にはリガク社製の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL を用いた。焼成によって得られた主生成物の粉末 X 線回折パターンと既知の GaV₄Se₈ および Ga₂Se₃ の結晶構造から計算した回折ピークの位置を図 2.6 に示す。概ね GaV₄Se₈ が生成していることがわかる。なお、図 2.2 (b) に示したような赤色粉末を測定すると Ga₂Se₃ の比率が高くなる。

2.3 磁化測定法

磁化測定には東京大学物性研究所電磁気測定室所蔵の SQUID 磁束計（日本カンタム・デザイン株式会社製 MPMS-XL）を用いた。測定試料の典型的な重さは 1-5 mg 程度である。試料が小さいため、試料周辺に大きな非磁性体が存在すると、その反磁性によって試料の磁化が打ち消されてしまうおそれがある。そこで試料は薄いプラスチック板に絶縁ワニス（GE7031）で貼り付け、プラスチック板は上下からストローで押さえつけることによって固定した（図 2.7）。

2.4 交流帯磁率測定法

交流帯磁率の変化は、励起コイルによって振動磁場を発生した際の検出コイルの誘導起電力を測定することによって調べた。誘導起電力の測定はロックインアンプ（NF 回路株式会

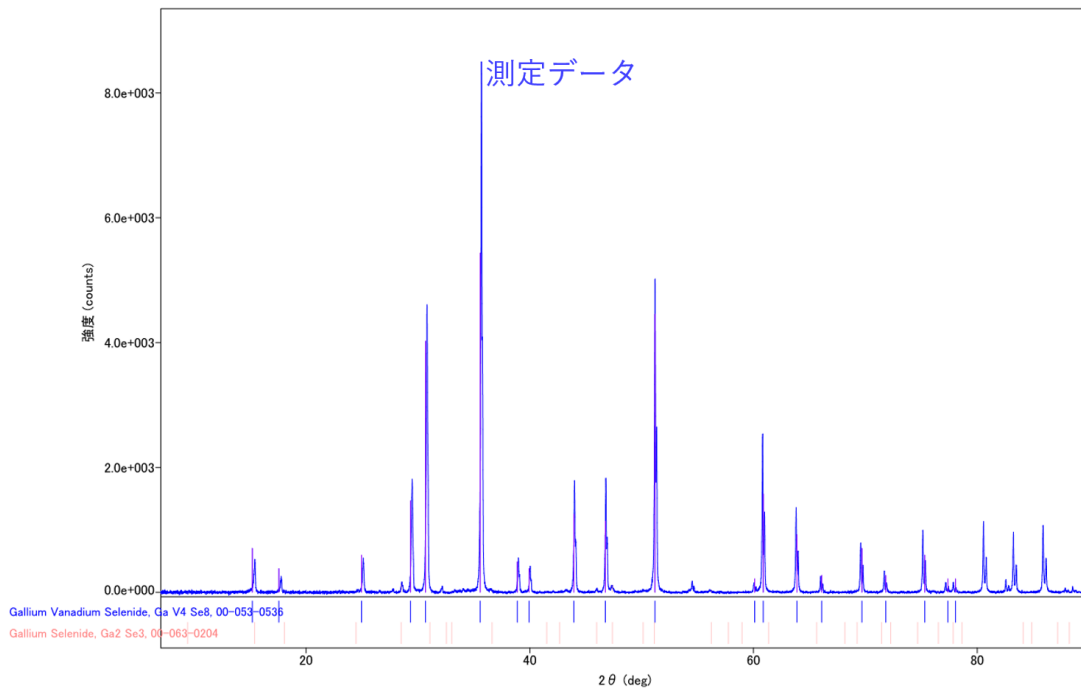


図 2.6 (上) 焼成によって得られた主生成物の粉末 X 線回折パターンと (下) 既知の GaV_4Se_8 (青棒) および Ga_2Se_3 (ピンク棒) の結晶構造から計算された回折ピークの位置

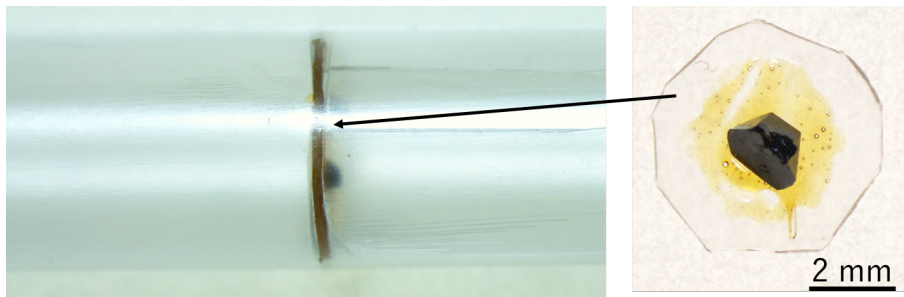
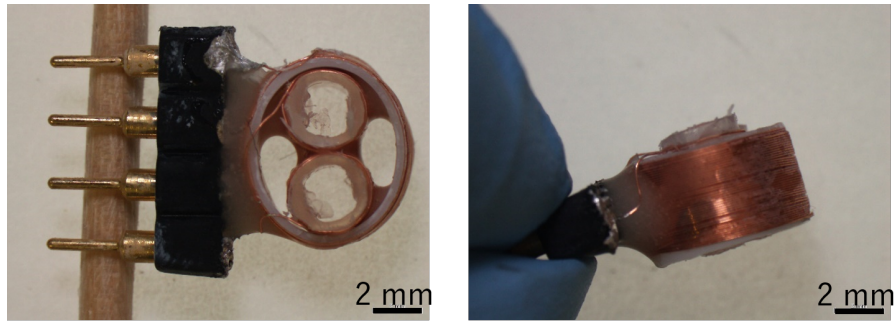


図 2.7 磁化測定に用いた試料の写真。黒色の結晶が GaV_4Se_8 単結晶である。絶縁ワニスを用いて薄いプラスチック板に貼り付けることで固定した。

社製 LI5640) を用い、励起コイルへの定電圧入力にはロックインアンプの内部発振器を用いた。励起電圧は検出コイルの誘導起電力に応じて 0.5 V もしくは 5 V を用いた。測定周波数は 523 kHz である。測定試料の典型的な重さは 1.3 mg 程度である。[1 $\bar{1}$ 0] 方向の交流帯磁率測定に用いたコイルの写真を図 2.8 に示す。測定インサートへの着脱を容易にするため IC コネクタを装備している。また銅線が動くとき大きなノイズとなるためアラルダイトで固定してある。

図 2.8 $[1\bar{1}0]$ 方向の交流帯磁率測定に用いたコイルの写真。

2.5 誘電率測定法

誘電率は試料の静電容量 C を測定することによって調べた。静電容量の測定には LCR メーター (Agilent 社製 E4980A) を用いた。測定周波数は 10 kHz で、試料の寸法は表面積 $S = 1.05 \text{ mm}^2$ 、厚さ $d = 580 \text{ }\mu\text{m}$ である。比誘電率 ε は C, S, d および真空の透磁率 ε_0 を用いて

$$\varepsilon = \frac{d}{\varepsilon_0 S} C \quad (2.4)$$

とかける。LCR メーターを用いて静電容量を評価する場合、試料の抵抗値が小さい場合に見かけの静電容量が大きくなってしまふ。そのような場合は等価回路として RC 並列回路を考えた時の誘電損失

$$D = \tan \delta = \frac{1}{2\pi f C R} \quad (2.5)$$

によって、測定確度を確認できる。

2.6 電気分極測定法

電気分極の変化は変位電流を測定することによって調べた。変位電流の測定にはエレクトロメーター (Keithley 社製 6517A および 6517B) を用いた。温度 T あるいは磁場 H の変化によって試料の電気分極 P が変化する時に流れる単位面積当たりの変位電流 I は次のように表せる。

$$I = \frac{dP}{dt} \quad (2.6)$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_H \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T \frac{dH}{dt} \quad (2.7)$$

従って、電気分極の変化は電極の面積 S を用いて

$$\Delta P = \int \frac{dP}{dt} dt = \frac{1}{S} \int I dt \quad (2.8)$$

となる。なお、試料は誘電率測定に用いたものと同じ試料を用いた。典型的な温度の掃引速度は 5 K/min、磁場の掃引速度は 8 mT/s である。

2.6.1 実験系の詳細

電気分極測定に使用した実験系の詳細について説明する。測定試料は図 2.10 に模式的に示すように、銀ペースト電極を施した後に測定基板上に銀ペーストで取り付ける。測定基板は測定用インサート（図 2.10）の先端の同軸ケーブルにはんだで接続する。測定用インサートの同軸ケーブルの他端は測定機器と接続できるように BNC 端子が取り付けられている。この測定用インサートを超伝導マグネットに挿入することによって、9 T までの強磁場下の測定ができる。また、He ガスフローによる冷却をおこなって、4.2 K までの低温での測定もできる。実際の測定基板の写真を図 2.11 に示す。

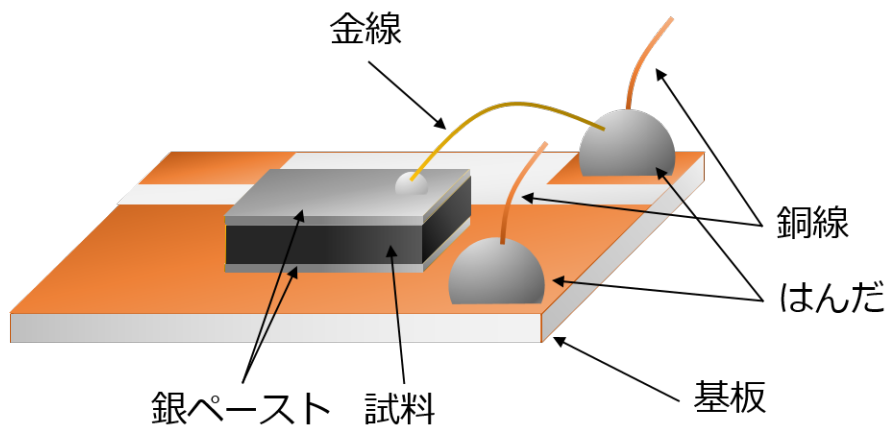


図 2.9 測定基板の模式図。

2.7 電気抵抗測定法

2.7.1 直流抵抗測定

直流電気抵抗は直流電圧を印加した際に流れる直流電流 I を測定することによって調べた。電圧の印加と電流の測定にはエレクトロメーター（Keithley 社製 6517A および 6517B）を用いた。測定は 2 端子法で、典型的な印加電圧は 3 V である。電気抵抗率 ρ は印加電圧 V 、電流に垂直な方向の断面積 S 、電流に平行な方向の長さ l を用いて、

$$\rho = \frac{S V}{l I} \quad (2.9)$$

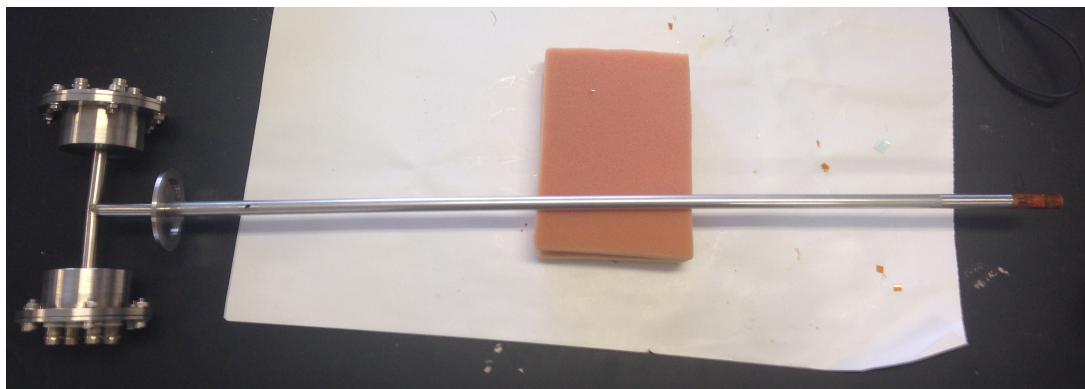


図 2.10 測定用インサート。右端に測定基板が取り付けられており、左端には測定器と接続するための BNC 端子が用意されている。

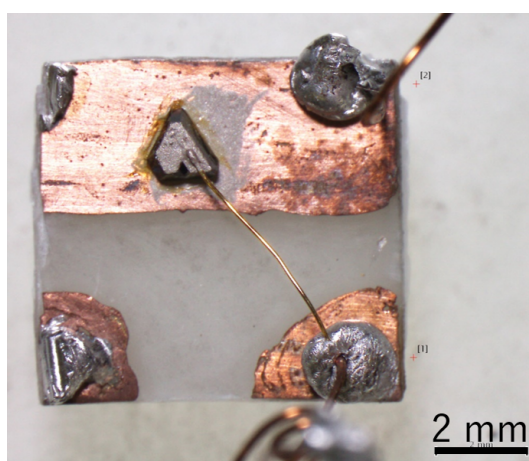


図 2.11 実際の測定基板の写真。

によって求めた。実際の測定基板は電気分極測定と同様である。

2.7.2 交流抵抗・ホール抵抗測定

交流抵抗は4端子法、交流ホール抵抗は5端子法によって測定した。実際の端子配置を図 2.12 に示す。交流電流 I を I_+ から I_- に流す。交流抵抗は V_{a1} と V_{a2} 間の電圧差 $V_{a1 \rightarrow a2}$ を測定する。この時、交流抵抗率 ρ は V_{a1} と V_{a2} 間の距離 $l_{a1 \rightarrow a2}$ 、電流が流れる方向に垂直な断面積 $S = wd$ を用いて

$$\rho = \frac{wd}{l_{a1 \rightarrow a2}} \frac{V_{a1 \rightarrow a2}}{I} \quad (2.10)$$

である。交流ホール抵抗測定では V_{a1} と V_{a2} 間にポテンシオメータを取り付け、ポテンシオメータの電位を V_a とする。ゼロ磁場における V_a と V_b が一致するように V_a を調整する。

磁場 B を印加した時の V_a と V_b の電位差 $V_{a \rightarrow b}$ を測定する。この時、ホール抵抗率 ρ_H は

$$\rho_H = d \frac{V_{a \rightarrow b}}{I} \quad (2.11)$$

である。

5端子ホール測定では、 V_a と V_b の端子位置のずれに起因する縦抵抗による電圧の寄与を小さくできる。しかし実際の測定では、ポテンショメータの調整精度にも誤差があるため、縦抵抗による電圧の寄与をゼロにすることはできない。そこで、実際の解析では測定電圧 $V_{a \rightarrow b}^{\text{obs}}$ を磁場に対して対称・反対称化する。対称成分 V^{sym} 、反対称成分 V^{asym} は

$$V^{\text{sym}} = \frac{V_{a \rightarrow b}^{\text{obs}}(+B) + V_{a \rightarrow b}^{\text{obs}}(-B)}{2}, \quad (2.12)$$

$$V^{\text{asym}} = \frac{V_{a \rightarrow b}^{\text{obs}}(+B) - V_{a \rightarrow b}^{\text{obs}}(-B)}{2} \quad (2.13)$$

で与えられる。ホール電圧は磁場に対して奇、縦磁気抵抗は磁場に対して偶であることが期待されるため、 V^{asym} をホール電圧の値として採用した。

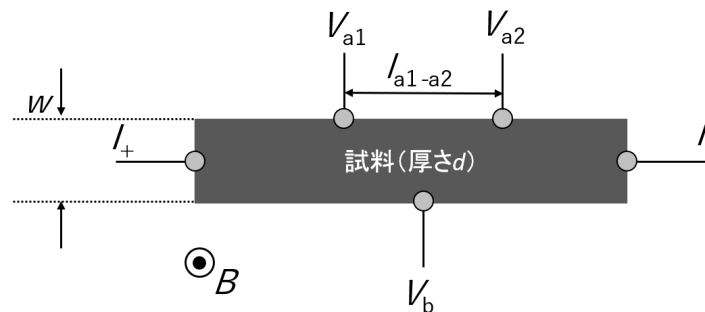


図 2.12 交流抵抗・ホール測定の端子配置

図 2.13 は測定系全体の模式図である。交流電圧はロックインアンプ（NF 回路株式会社製 LI5640）を用いて測定した。縦抵抗とホール抵抗を同時に測定するためにロックインアンプは 2 台使用している。なお、ホール電圧は差動アンプ（NF 回路株式会社製 SA-410F3）で 100 倍に増幅してから測定している。縦抵抗測定用の電圧はロックインアンプの差動入力を利用して測定した。交流電流源としては自作した改良型 Howland 回路を使用した。改良型 Howland 回路のシャント抵抗を R とすると、出力電流 I_{out} は入力電圧 V_{in} を用いて

$$I_{\text{out}} = -\frac{V_{\text{in}}}{R} \quad (2.14)$$

である。改良型 Howland 回路のシャント抵抗はロータリースイッチによって 10Ω 、 100Ω 、 $1 \text{ k}\Omega$ 、 $10 \text{ k}\Omega$ から選択できるようになっている。改良型 Howland 回路の入力電圧にはロックインアンプの内部発振器で発生させた正弦波電圧を使用した。典型的にはシャント抵抗 $R = 100 \Omega$ 、入力電圧 $V_{\text{in}} = 1 \text{ V}$ を使用したため、出力電流は $I_{\text{out}} = 1 \text{ mA}$ である。また測

定周波数 $f = 143 \text{ Hz}$ である。改良型 Howland 回路内のオペアンプを駆動するための直流電圧には定格 9V の乾電池を使用した。

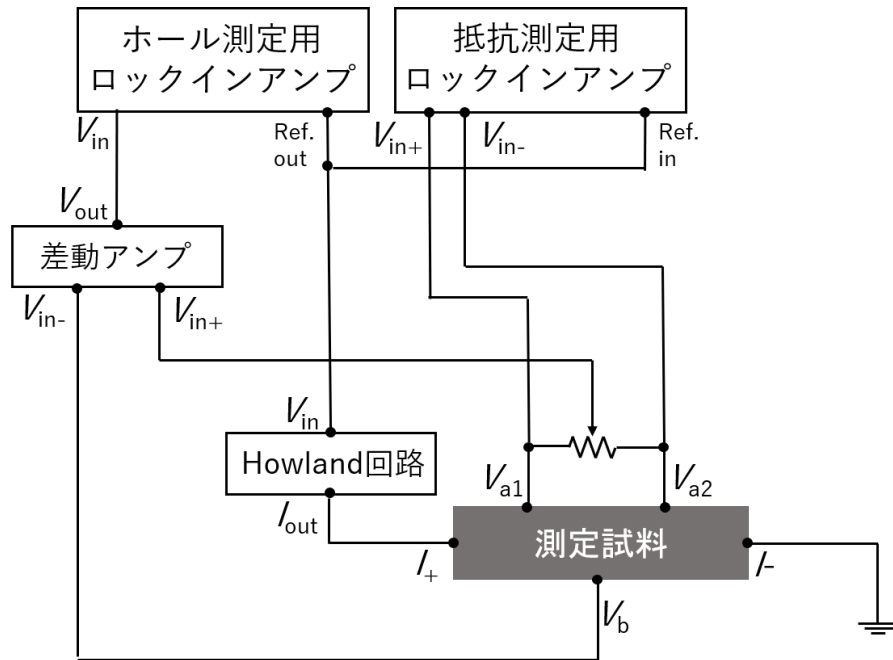


図 2.13 交流抵抗・ホール測定の実験系の模式図

2.8 小角中性子散乱

中性子は主に固体中の原子核および電子スピンによって散乱されるので、中性子散乱実験は原子核の配列のみならずスピンの配列に関する情報も与える。特に、散乱角が小さい領域での中性子散乱実験を小角中性子散乱実験と呼ぶ。らせん磁性やスキルミオン格子といった磁気構造は実空間での周期が大きいため、逆空間では小角領域に回折スポットを生じさせる。そのため、小角中性子散乱実験はらせん磁性やスキルミオン格子の良い観測手法となる。小角中性子散乱実験は J-PARC BL15 大観にて行い、解析には空蟬 [71] を利用した。GaV₄Se₈、Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ に対して小角中性子散乱実験を行ったが、いずれの物質においても典型的には、中性子の入射方向 $\mathbf{k}_i \parallel [111]$ で磁場印加方向は $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}_i$ である。

2.9 古典モンテカルロシミュレーション法

古典モンテカルロシミュレーションは2次元三角格子上的古典スピンに対しておこなった。ハミルトニアンは、サイト i における磁気モーメント \mathbf{m}_i を用いて

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{DM}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}, \quad (2.15)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_{\perp} m_i^x m_j^x + J_{\perp} m_i^y m_j^y + J_{\parallel} m_i^z m_j^z), \quad (2.16)$$

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{m}_i \times \mathbf{m}_j), \quad (2.17)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = -H \sum_i m_i^z, \quad (2.18)$$

とかける。座標系は直交座標系であり、 z 軸が結晶の分極軸に対応する。強磁性交換相互作用は $R3m$ 系の一軸異方性を考慮して XXZ 型の異方性 (J_{\perp}, J_{\parallel}) を仮定した。Dzyaloshinskii-Moriya ベクトル \mathbf{D}_{ij} は $[111]$ 軸まわりの3回対称性を考慮して格子面内で各ボンドに対して垂直な方向とした (図 2.14)。磁場 H は z 軸に平行に印加した。各パラメータは $|\mathbf{D}|/J_{\perp} = 1$ および $J_{\parallel}/J_{\perp} = 1.08$ を用いた。系は一辺 32 サイトの正六角形で、周縁部は自由端とした。状態の更新はメトロポリス法によって行い、ランダムに選んだ 1 スピンの更新を 1000 万回行った。シミュレーションの初期スピン配置はランダムに選んだ。各ボンドにおける電気双極子モーメントは逆 DM 機構 $\Delta \mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{m}_i \times \mathbf{m}_j)$ を用いて計算した。ここで \mathbf{e}_{ij} はサイト i とサイト j を結ぶ単位ベクトルである。

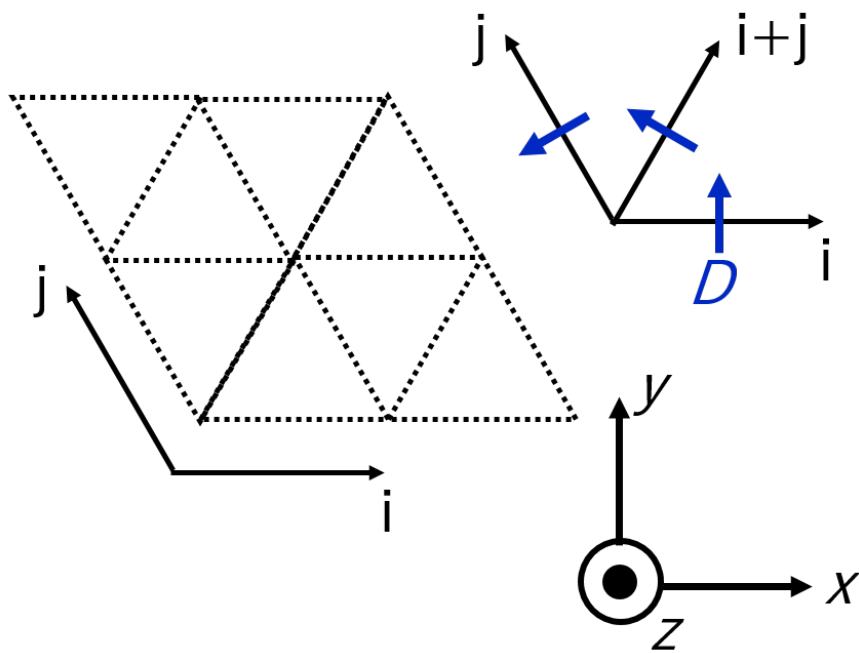


図 2.14 モンテカルロシミュレーションにおける直交座標系 x, y, z と三角格子座標系 i, j および DM ベクトル D の配置の模式図。

第 3 章

GaV₄Se₈ におけるスキルミオン格子

1.5.2 節で述べた通り、GaV₄Se₈ は多結晶試料における磁化測定によって 18 K 以下で強磁性秩序を生じていると考えられてきた [63]。しかしながら弱磁場下における帯磁率の温度依存性は磁気転移温度においてピークを生じており、その起源は不明であった。一方で、GaV₄S₈ 単結晶においては、弱磁場領域においてサイクロイド型らせん磁気秩序および Néel 型スキルミオン格子の形成が報告されている [19] ことから、類縁物質である GaV₄Se₈ においても同様の磁気構造が形成されている可能性がある。そこで本研究では GaV₄Se₈ の弱磁場領域における磁気秩序状態を調べるために、まず、これまで報告のなかった GaV₄Se₈ 単結晶を CVT 法によって育成した。育成した単結晶を用いて、結晶学的な方位を明確にした電気磁気特性の測定をおこなった。さらに、各相での磁気構造を考察するために三角格子上の古典モンテカルロシミュレーションをおこなった。これらの結果を総合して、GaV₄Se₈ の磁気相図を決定した。なお、本章の内容の一部は [72] に論文として出版されている。

3.1 GaV₄Se₈ の結晶評価

本研究で育成した単結晶の X 線回折像の典型的なものを図 3.1 (a) に示す。振動写真法によって得られた結晶格子系および格子定数を表 3.1 に示す。なお、GaV₄Se₈ 多結晶体の先行研究 [54] で報告された結晶格子系および格子定数を併記した。この結果から計算された回折ピーク位置と指数を図 3.1 (b) に示した。結晶格子系および格子定数が多結晶体における値と概ね一致しており、回折ピークをよく再現できていることから、本研究で育成した単結晶は GaV₄Se₈ であると判断した。また、指数付けの結果から結晶の自然成長面のうち三角形の面は {111} 面、四角形の面は {100} 面であることがわかった (図 3.2)。

得られた GaV₄Se₈ 単結晶の基礎物性として、〈111〉方向の焦電流 I 、誘電率 ϵ 、磁化 M 、および逆帯磁率 H/M の温度依存性を図 3.3 に示す。磁化測定における印加磁場は 〈111〉軸に平行で、大きさは $\mu_0 H = 100$ mT である。 $T_S = 41$ K において焦電流は鋭いピークを示

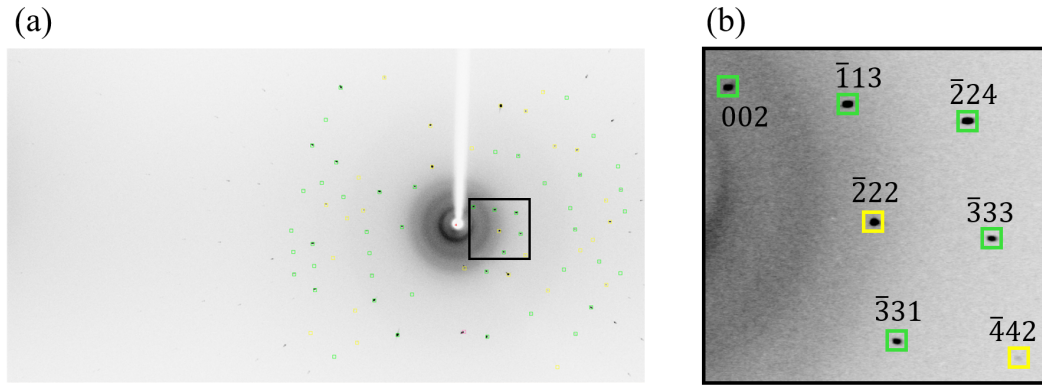


図 3.1 (a) GaV₄Se₈ 単結晶の X 線回折像。(b) (a) の黒枠で囲んだ領域の拡大図。緑および黄色の枠は得られた結晶格子から計算した回折ピーク位置を示している。拡大図中の数字は反射の指数を示している。

表 3.1 本研究で育成した GaV₄Se₈ 単結晶の結晶格子系および格子定数

	ブラベー格子	ラウエ群	格子定数 a
本研究 (単結晶)	面心立方格子	$m\bar{3}m$	10.159 Å
先行研究 (多結晶)	面心立方格子	$m\bar{3}m$	10.140 Å

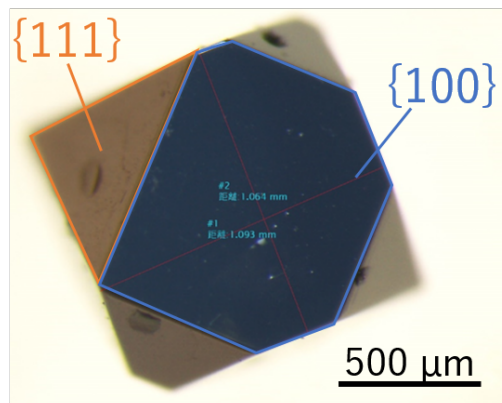


図 3.2 結晶の形状と結晶面の対応。

し、誘電率は急激に増大することから、焦電体への構造相転移が示唆される。なお、焦電流の温度依存性には抵抗の温度変化 (付録 A.2) による寄与も含まれていると考えられる。構造相転移に伴って逆帯磁率は飛びを生じている。Curie-Weiss 温度 θ_{CW} は、 $T > T_S$ においては $\theta_{CW} = -84.6$ K、 $T < T_S$ においては $\theta_{CW} = 20.8$ K であった。したがって、構造相転移に伴って $(V_4Se_4)^{5+}$ クラスタ間の交換相互作用が反強磁性から強磁性へと変化したことがわかる。このことは Jahn-Teller 型の構造相転移において選択される電子軌道が隣接 $(V_4Se_4)^{5+}$ クラスタ間で直交していることを示唆している。磁化は $T_C = 17.5$ K において急

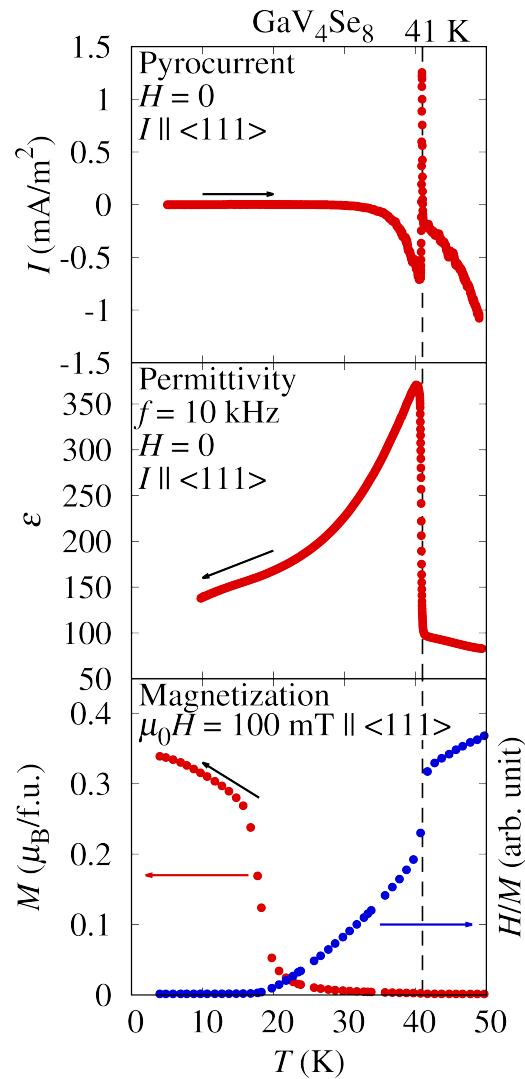


図 3.3 GaV₄Se₈ の [111] 方向の焦電流、誘電率、および磁化の温度依存性 [72]。焦電流測定における典型的な温度掃引速度は 0.08 K/s である。磁化は磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に $\mu_0 H = 100$ mT 印加して測定した。逆帯磁率は青丸でプロットした。 $T = 41$ K の縦破線は目安である。

激に増大することから、強磁性秩序の形成が示唆される。これらの基礎物性は多結晶試料における先行研究 [63] と一致する。

3.2 GaV₄Se₈ の電気磁気特性

磁気秩序状態を詳細に調べるために、[111] 方向の磁化、交流帯磁率の実部 χ' 、および電気分極の変化 $\Delta P_{[111]}$ の [111] 方向の磁場依存性を様々な温度で測定した。 $T = 13\text{K}$ における測定結果を図 3.4 (a) に示す。 $\mu_0 H = 70\text{mT}$ において磁化は飛びを生じ、 χ' はピークを示している。さらに χ' は $\mu_0 H = 370\text{mT}$ において急激に減少し、高磁場領域において磁化はほぼ飽和する。これらの振る舞いは逐次的な磁気相転移の存在を示唆している。この時の飽和磁化は $(\text{V}_4\text{Se}_8)^{5+}$ あたり $0.7\mu_B$ であり、 $(\text{V}_4\text{Se}_8)^{5+}$ あたり $S = 1/2$ を有するクラスター描像とおおまかに一致する。 $1\mu_B$ からのずれの原因の一つとしては軌道電流の寄与が考えられる。磁気相転移に伴って電気分極は $10\mu\text{C}/\text{m}^2$ ほど変化する。したがって磁気秩序と電気分極が結合していることがわかる。なお、 χ' および $\Delta P_{[111]}$ の構造相転移におけるポーリング条件への依存性 (付録 A.1) から、 $\mu_0 H = 150\text{mT}$ に見られるわずかな異常は構造相転移に伴って生じる三方晶ドメインによる寄与であると考えられる。

各相における磁気秩序状態を理解するために、交換相互作用、一様な DM 相互作用、お

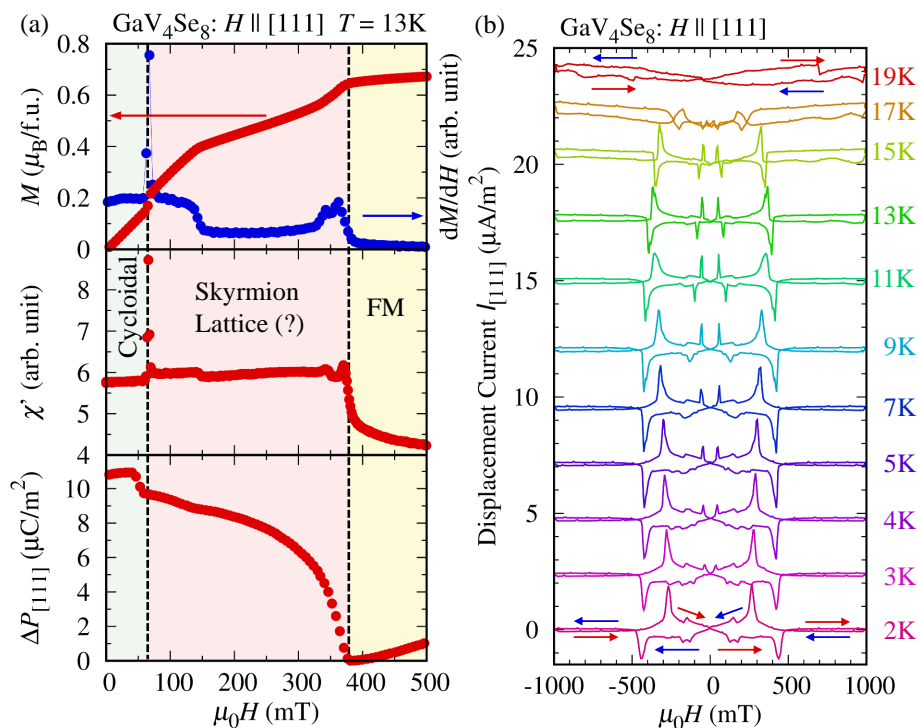


図 3.4 (a) 13K における [111] 方向の磁化 M 、交流帯磁率の実部 χ' 、および電気分極の変化 $\Delta P_{[111]}$ の [111] 方向の磁場依存性 [72]。磁化の磁場に対する差分を青丸でプロットした。縦破線は目安である。(b) 様々な温度において [111] 方向の磁場を掃引した際の [111] 方向の変位電流。典型的な磁場掃引速度は $8\text{mT}/\text{s}$ である。見やすくするためにベースラインをずらしてプロットした。

よびゼーマンエネルギーが支配的な系を考える。まず 1.2 節で述べたように磁場がない時には、交換相互作用と DM 相互作用の競合によってサイクロイド型らせん磁性相が安定化されると考えられる。一方で、強磁場極限においてはゼーマンエネルギーの利得によって強制強磁性が最も安定となる。これらの中間相においてはスキルミオン格子相やソリトン格子が形成されうる。ここで測定結果を見ると、サイクロイド型らせん磁性相から中間相への転移に伴って磁化は飛びを生じている。このことから中間相は、サイクロイド型らせん磁性相からの連続変形では作ることのできないスキルミオン格子相である可能性が高い。

図 3.4 (b) に $T = 2\text{ K}$ から $T = 19\text{ K}$ までの様々な温度における電気磁気効果を示した。縦軸は [111] 方向の磁場を掃引した時の [111] の方向の変位電流 $I_{[111]}$ であり、 $dP_{[111]}/dH$ に概ね対応する量である。まず、常磁性相である $T = 19\text{ K}$ においても電気磁気効果が観測されている。この電気磁気効果の起源としては、磁歪によって結晶が歪むことで極性結晶構造から生じる電気分極が変化した可能性が挙げられる。一方で、磁気秩序温度 T_C 以下では変位電流がピークを示している。これらのピークは交流帯磁率測定で観測された磁気転移と対応している。従って、観測された非線形な電気磁気効果はサイクロイド型らせん秩序やスキルミオン格子の発現によるものだと考えられる。この電気磁気効果は、測定をおこなった最低温である $T = 2\text{ K}$ においても観測された。このことは GaV₄Se₈ では、GaV₄S₈ と異なって、スキルミオン相は最低温においても安定に存在していることを示唆している。また磁化と電気磁気効果の温度依存性は低温において履歴があるので、競合する磁気秩序相の間で双安定な状態が実現していると考えられる。

3.3 小角中性子散乱

GaV₄Se₈ における磁気秩序状態を詳細に調べるために、小角中性子散乱実験を J-PARC BL15 大観にて行った。中性子の入射方向は [111] 方向である。[1 $\bar{1}$ 0] 方向へポーリング磁場 $\mu_0 H_{\text{pol}} = 30 \text{ mT}$ を印加したまま磁気転移温度以上の $T = 30 \text{ K}$ から $T = 13 \text{ K}$ へ冷却した後、磁場をゼロにしてから測定を行った。図 3.5(a) に $T = 13 \text{ K}$ のゼロ磁場における小角散乱強度マップを示す。図 3.5(c) は図 3.5(a) を動径方向に積分することによって得た、小角散乱強度のアジマス角依存性である。2 回対称な散乱強度パターンが観測されていることから、らせん磁気構造が形成されていると考えられる。また、ポーリング磁場に対して磁気伝搬ベクトル \mathbf{q}_m が垂直なので、サイクロイド型らせん磁性であることが示唆される。 $\mathbf{q}_m = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ なので磁気変調周期 $\lambda_m = 21 \text{ nm}$ と見積もられる。

次に、[111] 方向へ $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ を印加すると、図 3.5(b,d) に示すように 6 回対称な散乱強度パターンが観測された。6 回対称な散乱強度パターンが観測される要因としては

- らせん磁気構造の \mathbf{q} ドメインの存在
- $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ ではない結晶学的ドメインで形成されるらせん磁気構造の寄与
- スキルミオン三角格子

が考えられる。まず、らせん磁気構造の \mathbf{q} ドメインの存在の可能性に関しては、本実験では図 3.5(a) に示したように、 \mathbf{q} ドメインが単一の状態に磁場を印加している。[111] 方向の磁場が \mathbf{q} ドメインをマルチドメイン状態にするとは考えにくいので、らせん磁気構造の \mathbf{q} ドメインの寄与の可能性は低い。次に $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ ではない結晶学的ドメインで形成されるらせん磁気構造の寄与の可能性に関しては、 $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ において $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ ではない結晶学的ドメインは強磁性状態なので、小角散乱強度に寄与しない。従って、この相ではスキルミオン三角格子が形成されていると考えられる。

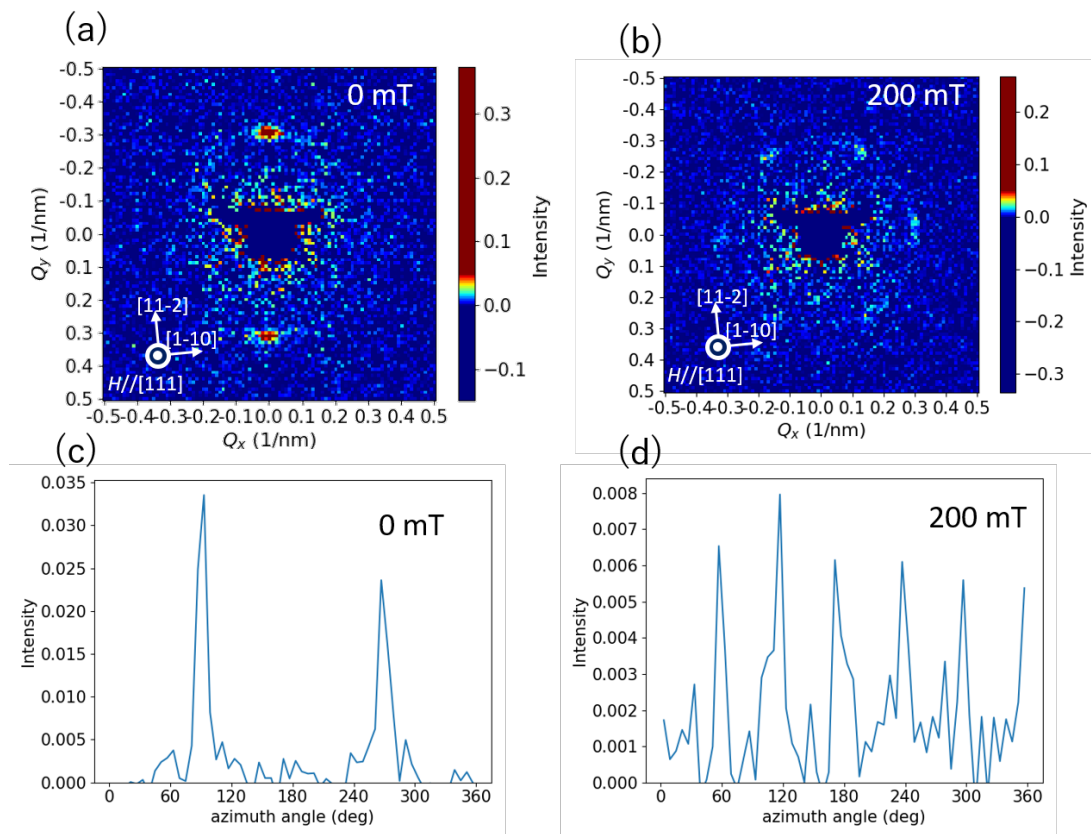


図 3.5 (a,c) $T = 13$ K のゼロ磁場における小角散乱強度マップと (b,d) 小角散乱強度のアジマス角依存性。(a,c) はゼロ磁場、(b,d) は $[111]$ 方向に $\mu_0 H = 200$ mT を印加した時のデータである。中性子の入射方向は $[111]$ 方向である。

3.4 古典モンテカルロシミュレーション

GaV₄Se₈ における磁気秩序状態を数値実験的に調べるために、二次元三角格子上的古典スピンに対する古典モンテカルロシミュレーションをおこなった。図 3.6 (a) に計算によって得られた格子面に垂直な z 方向の磁化 M_z とスピン誘起電気分極 P_z の面直方向の磁場 H 依存性を示す。磁化は $H = 0.7$ において傾きが変化し、 $H = 1.4$ 以上では飽和する。図 3.6 (b) - (g) に磁化の面直および面内成分を示す。図 3.6 (b) および (c) に示すように $H = 0$ においては短距離のサイクロイド型らせん秩序が生じている。磁場を増大させていくと Néel 型スキルミオンが形成され (図 3.6 (d) および (e))、最終的には強制強磁性状態が実現する (図 3.6 (f) および (g))。面直方向の電気分極は $H = 0$ の時に最も大きく、磁場を印加するにつれて減少して強制強磁性状態ではほぼゼロになる。このような振る舞いは実験結果 (図 3.3 (a)) と定性的に一致する。GaV₄S₈ における先行研究では交換歪機構によって電気磁気効果は説明されていた [31] が本研究では交換歪機構による電気分極は考慮していない。また、強制強磁性相における線型の電気磁気効果が再現されないことは磁歪の効果を考えていないためだと考えている。

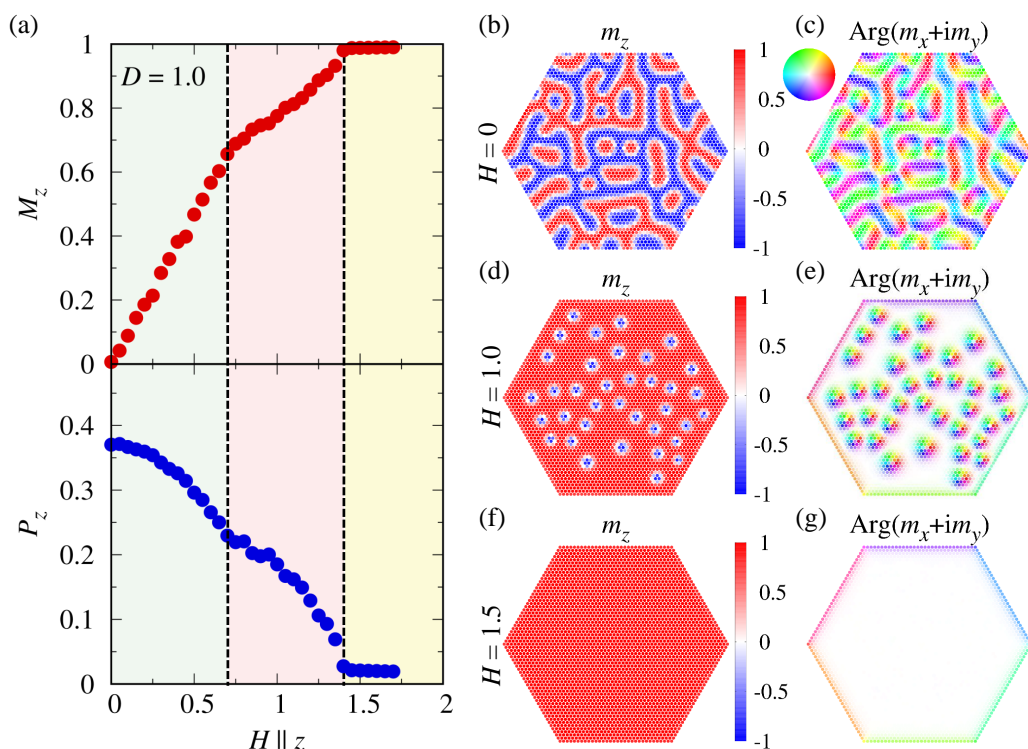


図 3.6 二次元三角格子上のハイゼンベルグ型スピンに対する古典モンテカルロシミュレーション結果 [72]。(a) 格子面に垂直な方向の磁化と電気分極の磁場依存性。(b) - (g) $H = 0, 1.0$, および 1.5 におけるシミュレーションによって得られた磁気モーメント配置。(b)、(d)、(f) 磁気モーメントの面直成分のカラーマップ。(c)、(e)、(g) 磁気モーメントの面内成分の方向のカラーマップ。

3.5 GaV₄Se₈ の磁気相図

交流帯磁率測定および電気磁気効果測定から作製した、磁場 H を [111] 方向に印加した場合の GaV₄Se₈ の磁場 (H) -温度 (T) 相図を図 3.7 に示す。1 次転移については転移磁場として減磁過程における値をプロットしている。GaV₄Se₈ は $T_S = 41$ K 以下で焦電体であり、 $T_C = 17.5$ K 以下で磁気秩序を生じる。磁場の大きさが增大するにつれて、磁気秩序状態はサイクロイド型らせんからスキルミオン格子を経て強制強磁性秩序へ逐次的に転移する。GaV₄Se₈ ではサイクロイド型らせんやスキルミオン格子といった非共線的な磁気構造が GaV₄S₈ よりも広い温度磁場領域で安定である。定量的には GaV₄Se₈ の飽和磁場 $H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{Se}_8}$ は GaV₄S₈ に比べて 5.3 倍大きい ($H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{Se}_8} / H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{S}_8} = 5.3$)。磁気転移温度 T_C の比は $T_C^{\text{GaV}_4\text{Se}_8} / T_C^{\text{GaV}_4\text{S}_8} = 1.4$ である。さらに、これまではバルク結晶中のスキルミオン格子相は磁気転移温度直下のみで観測されていたが、GaV₄Se₈ においてはスキルミオン格子相は最低温まで安定に存在していると考えられる。

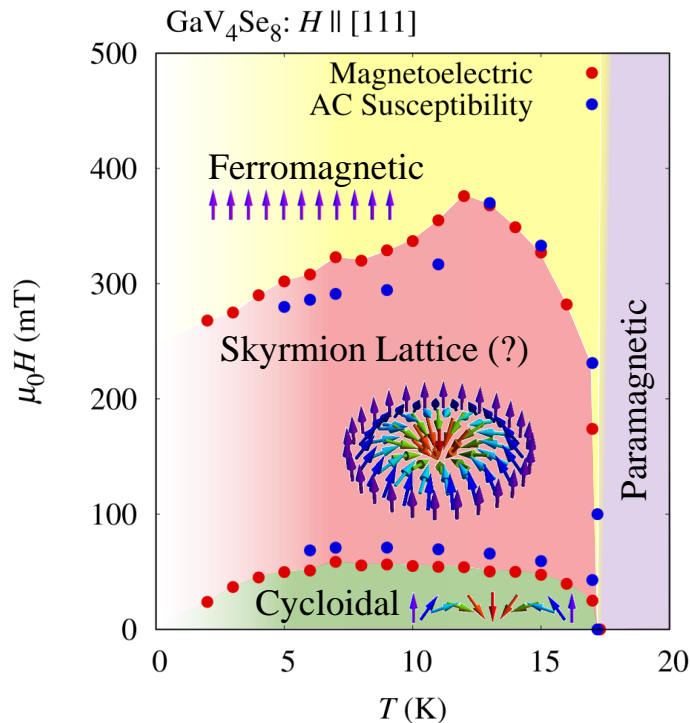


図 3.7 [111] 方向の交流帯磁率測定と電気磁気効果測定から決定された GaV₄Se₈ の [111] 方向の磁場の減磁過程における H - T 相図 [72]。挿入図は各相における磁気構造の模式図である。

次にスキルミオン格子相の安定化の起源について考察する。DM ベクトルに垂直に磁場を印加した時の磁化過程については一次元スピン鎖の場合について詳細な解析が行われている [73–75]。飽和磁場は $H_{\text{sat}} \simeq (\pi D/4J)^2 JS \propto D^2/J$ で与えられる。ここで平均場理論に

よれば磁気転移温度は J に比例するので、結局、 $D/J \propto \sqrt{H_{\text{sat}}/T_C}$ という関係式が得られる。この関係式に実験的に得られた H_{sat} および T_C を代入すると、GaV₄Se₈ における D/J は GaV₄S₈ の2倍と見積もられる。DM ベクトルの大きさは、スピン軌道相互作用の大きさ λ と基底状態と励起状態のエネルギー差 ΔE を用いて $|D| \simeq |J(\lambda\Delta E)|$ と表せる。したがって、GaV₄Se₈ におけるスピン軌道結合は GaV₄S₈ の2倍程度であると見積もられる。以上のことから、Se サイトの元素置換によって生じた強いスピン軌道相互作用がスキルミオン格子相を安定化させたと考えられる。

3.6 本章のまとめ

GaV₄Se₈ 単結晶を用いた交流帯磁率測定、電気磁気効果測定、小角中性子散乱実験、および古典モンテカルロシミュレーションから、磁場 H を [111] 方向に印加した場合の GaV₄Se₈ の減磁過程における温度磁場相図を作製した。GaV₄S₈ の場合と異なり、GaV₄Se₈ では、最低温度 $T = 2$ K および最高磁場 $\mu_0 H = 370$ mT という広い温度磁場範囲においてサイクロイドおよびスキルミオン格子が安定である。このスキルミオン格子の安定化は Se サイトの元素置換によってスピン軌道相互作用が増強された結果であると考えられる。またサイクロイドおよびスキルミオン格子は電気分極を誘起しており、その微視的機構は逆 DM 機構で定性的に理解できる。相境界における双安定性と磁気秩序に起因する電気分極は電場による不揮発的なスキルミオン制御に利用できる可能性がある。

第 4 章

(Ga_{1-x}Fe_x)V₄Se₈ におけるスキルミオン格子の不安定化

第 3 章では GaV₄Se₈ において広い温度・磁場範囲でスキルミオン格子相が安定であることを明らかにした。この結果は類縁物質である GaV₄S₈ と GaV₄Se₈ の混晶 GaV₄S_{1-x}Se_x を作製する、すなわち Se サイトの元素置換によってスキルミオン格子相の安定性を制御できる可能性を示唆する。しかし近年、GaV₄S_{1-x}Se_x では、磁化の大きさが減少し、磁気秩序温度も低下することが報告された [76]。つまり、Se サイト元素置換では磁気秩序自体が抑制されてしまうと考えられる。一方で、マイクロマグネティックシミュレーションによる理論研究 [25] によれば磁気異方性もスキルミオン格子の安定性に影響することが指摘されていることから、Se サイト以外の元素置換によって磁気異方性を変調できれば、スキルミオン格子相の安定性を制御できる可能性がある。

そこで本研究では、Ga サイトの元素置換に着目した。具体的には、Ga³⁺ サイトを Ge_{0.5}⁴⁺Fe_{0.5}²⁺ に部分的に置換することを試みた。まず、単結晶育成を試みた結果、(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ が得られた。育成した単結晶を用いて磁化測定、電気磁気特性の測定を行い、(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ の磁気相図を決定した。この結果から、(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ では GaV₄Se₈ に比べてスキルミオン格子相が不安定になったことがわかった。さらに詳細な磁化測定を行う事によって、(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ が容易軸型の磁気異方性を有することを明らかにした。Ga サイトの元素置換によって磁気異方性が変化したことが、スキルミオン格子の安定性の変化を引き起こしたことが示唆される。

4.1 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の結晶評価

本研究で育成した単結晶の X 線回折像の典型的なものを図 4.1 に示す。また、振動写真法によって得られた結晶格子系および格子定数を表 4.1 に示す。なお、第 3 節で得られた GaV_4Se_8 の結晶格子系および格子定数を併記した。結晶格子系および格子定数が GaV_4Se_8 と概ね一致していることから、本研究で育成した結晶は GaV_4Se_8 の類縁物質であると判断した。また、指数付けの結果から結晶の自然成長面のうち、正三角形の面は $\{111\}$ 面、長方形の角が欠けた形状の面は $\{100\}$ 面であることがわかった (図 4.2)。

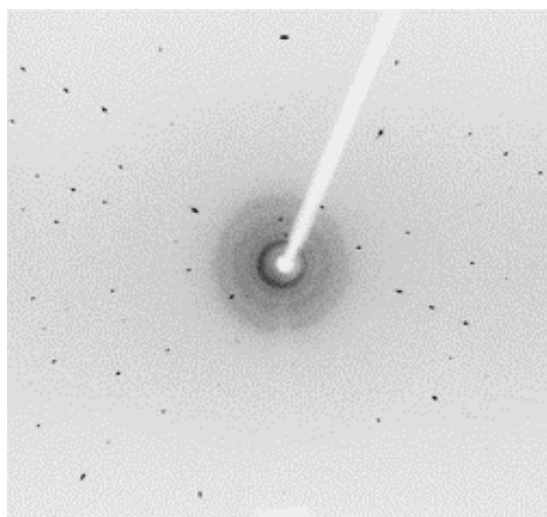


図 4.1 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ の X 線振動写真。明瞭なスポットが観測されていることから、単結晶であることが分かる。

表 4.1 本研究で育成した $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ 単結晶の結晶格子系および格子定数

	ブラベー格子	ラウエ群	格子定数 a
$(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$	面心立方格子	$m\bar{3}m$	10.155 Å
GaV_4Se_8	面心立方格子	$m\bar{3}m$	10.159 Å

次に得られた $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ 単結晶の元素組成を決定するために、SEM-EDX を行った。得られたスペクトルを図 4.3 に示す。Ga、Fe、V、Se の特性 X 線に対応するピークが観測された一方で、出発物質の 1 つである Ge に対応するピークは観測されなかった。各元素の K 系列に対応するピークの強度から推定した元素比を表 4.1 に示す。出発物質の元素組成比と比較すると、Ge が検出されていない一方で Ga の原子 % が大きい。結晶構造が GaV_4Se_8 と類似していると考えていることから、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ となっていると仮定して、 x を Ga と Fe の原子 % から見積もると $x = 0.87$ となる。従って、本研究で得られた単

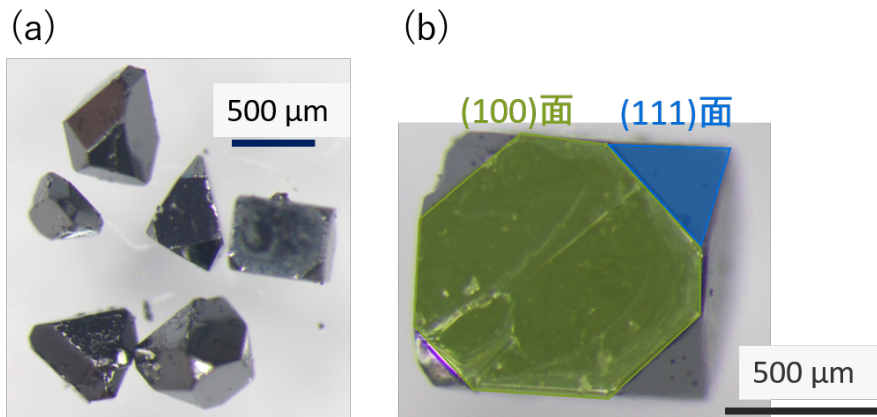


図 4.2 (a)($\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x$) V_4Se_8 の実体顕微鏡写真 (b) 得られた単結晶の典型的な形状と結晶面の対応。青色で示した正三角形の面が $\{111\}$ 面、緑色で示した長方形の角が欠けた形状の面が $\{100\}$ 面に対応する。

結晶は、($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 であると結論づけた。

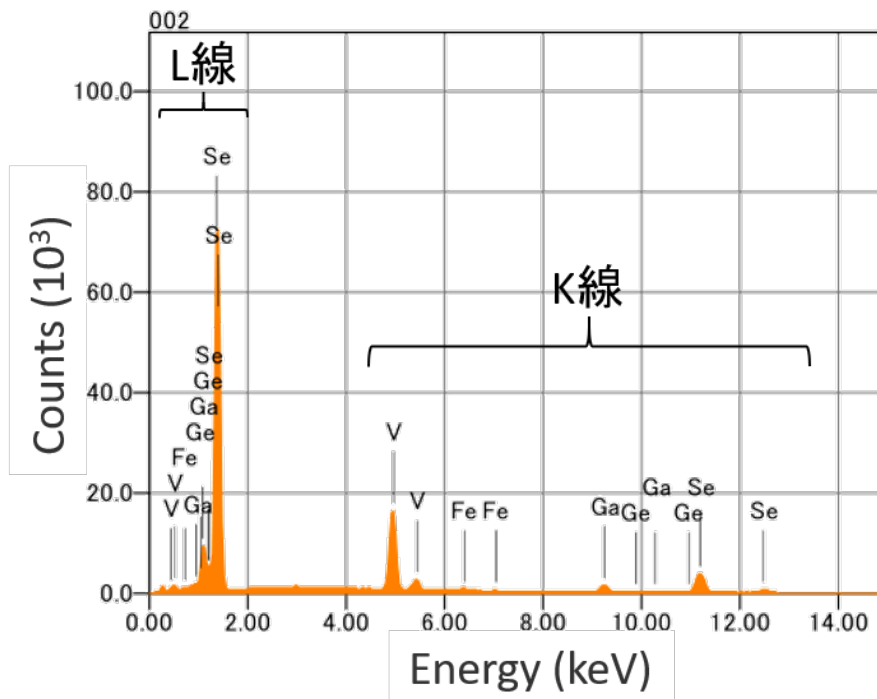


図 4.3 得られた ($\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x$) V_4Se_8 単結晶の SEM-EDX スペクトル。Ga、Fe、V、Se の特性 X 線に対応するピークが観測された一方で、出発物質の 1 つである Ge に対応するピークは観測されなかった。

表 4.2 本研究で育成した $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ 単結晶の元素組成比

元素	原子 %	出発物質の原子 %
Ga	8.09(5)	5.8
Ge	Not detected	1.0
Fe	1.21(2)	1.0
V	31.10(3)	30.8
Se	59.59(20)	61.5

4.2 (Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ の焦電性

(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ は GaV₄Se₈ の類縁物質であることから、GaV₄Se₈ と同様に低温で構造相転移を生じて焦電体になることが予想される。そこで、まず 〈111〉 方向の焦電流の温度依存性を測定した (図 4.4)。なお、各測定前にポーリング電場を印加したまま冷却したのちにポーリング電場をゼロにし、その後、5 K/min の速さで昇温する過程で焦電流を測定した。焦電流は $T_S = 27$ K でピークを示す。また焦電流のピークの符号はポーリング電場の符号に依存した。このことから、(Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ は $T_S = 27$ K で構造相転移を生じて、 T_S 以下では焦電体であると考えられる。母物質である GaV₄Se₈ と比較すると構造相転移温度が低くなっているが、これは Ga サイトを Fe で置換したことによってランダムネスが増大したことに起因する可能性がある。また、ポーリング電場の符号によって電気分極の符号を反転できている点も GaV₄Se₈ とは異なるが、これは (Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ の絶縁性が GaV₄Se₈ よりも高いことに起因すると考えられる。なお、 T_S 以下で外部電場を印加することによって電気分極を反転することはできなかったため、本物質は焦電体であるが強誘電体ではないと言える。

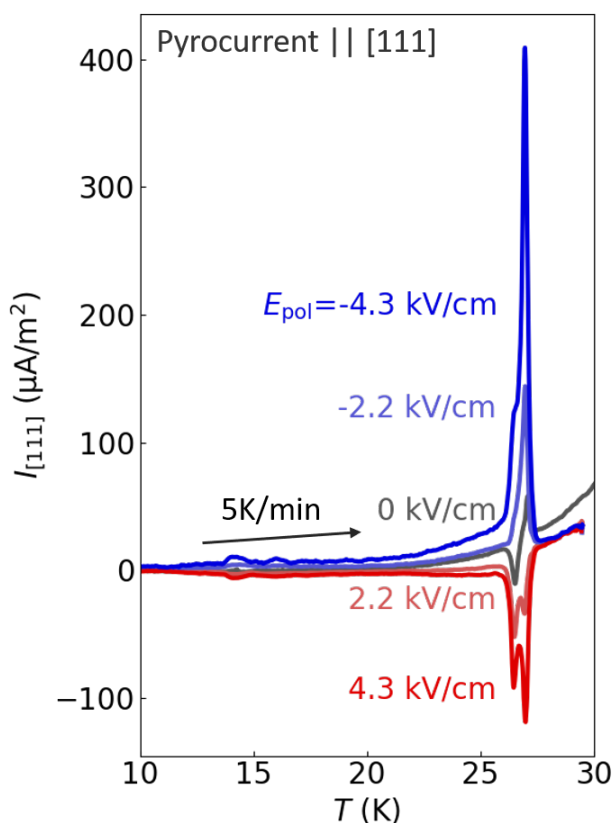


図 4.4 (Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ の 〈111〉 方向の焦電流の温度依存性。温度掃引速度は 5 K/min である。 E_{pol} はポーリング電場である。

4.3 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気特性

$(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M の温度変化を図 4.5(b) に示す。磁化測定における印加磁場は $\langle 111 \rangle$ に平行で、大きさは $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$ である。まず、逆帯磁率 H/M は焦電流（図 4.5(a)）測定で観測された構造相転移に伴って、飛びを生じている。Curie-Weiss 温度 θ_{CW} は $T > T_S$ においては $\theta_{\text{CW}} = 10.1 \text{ K}$ 、 $T < T_S$ においては $\theta_{\text{CW}} = 16.0 \text{ K}$ である。 GaV_4Se_8 の場合と異なり、 $T > T_S$ においても強磁性的な交換相互作用が支配的であることが示唆される。磁化は $T_m = 13 \text{ K}$ において急激に増大することから磁気秩序の形成が示唆される。

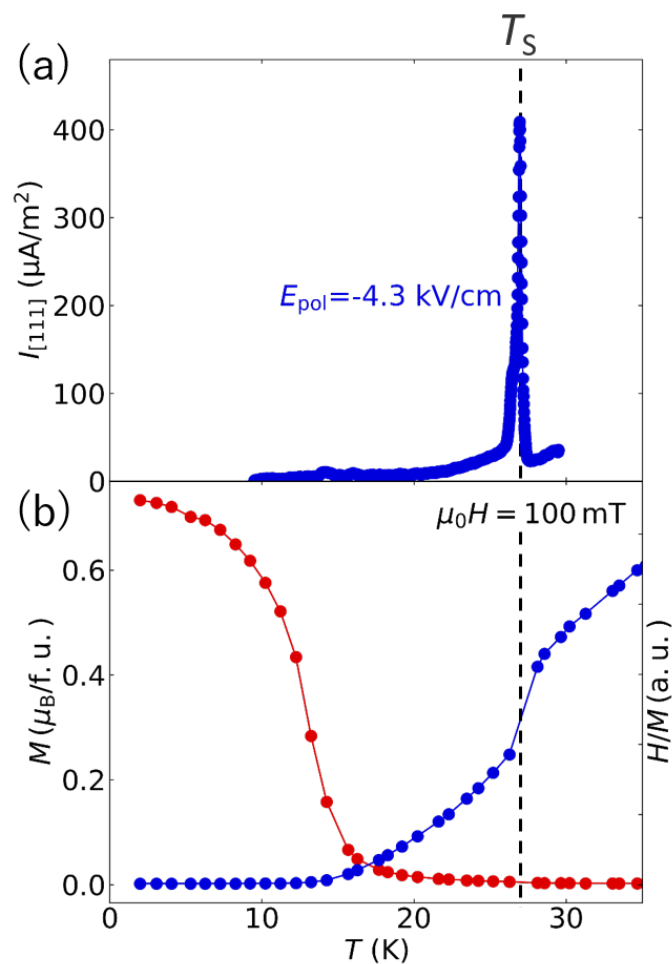


図 4.5 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の (a) $\langle 111 \rangle$ 方向の焦電流 $I_{[111]}$ の温度依存性 (b) $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M (赤丸) と逆帯磁率 H/M (青丸) の温度依存性。磁化測定における印加磁場は $\langle 111 \rangle$ に平行で、大きさは $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$ である。

図 4.6 に磁化の温度依存性の詳細を示す。4.6 (a) に示すように、 $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ では $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M は $T_m = 13 \text{ K}$ で小さなピークを示し、 $T_C = 6 \text{ K}$ 以下で急激に増大する。ま

た T_C 以下ではゼロ磁場冷却 (ZFC) の場合と磁場中冷却 (FC) の場合の磁化の大きさに差が生じている。これらのことから (Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ は $T_m = 13$ K 以下で磁気秩序を生じており、 $T_C = 6$ K 以下で強磁性秩序を形成していることが示唆される。図 4.6(b) に様々な大きさの印加磁場中での磁化 M の温度依存性を示す。 $\mu_0 H = 50$ mT 以下では $\mu_0 H = 50$ mT の場合と同様に T_m および T_C に対応する磁化の異常が観測されており、逐次的な磁気相転移が生じていると考えられる。一方で、 $\mu_0 H = 70$ mT 以上では T_C に対応すると考えられる磁化の増大のみが観測された。このことから、 $\mu_0 H = 70$ mT 以上では逐次的な磁気相転移は生じず、常磁性状態から直接、強磁性状態へと変化していることが示唆される。

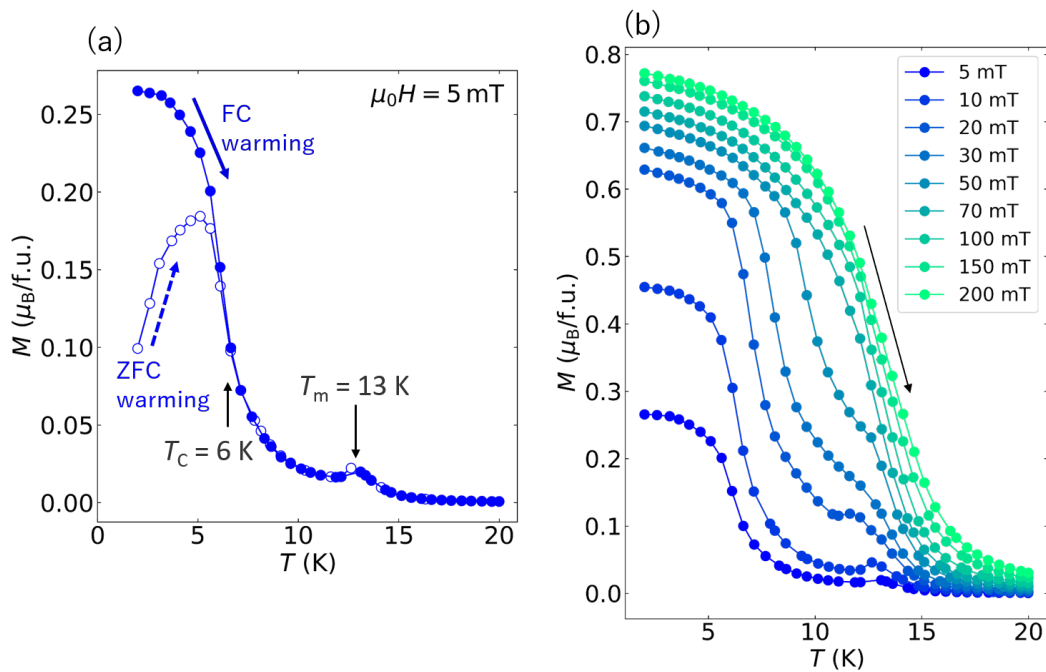


図 4.6 (Ga_{0.87}Fe_{0.13})V₄Se₈ の (a) $\mu_0 H = 5$ mT における $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M の温度依存性。ゼロ磁場冷却 (ZFC) および磁場中冷却 (FC) 後の昇温過程の測定結果をそれぞれ中抜き丸および青丸でプロットした。(b) 様々な大きさの印加磁場中での磁化 M の温度依存性。印加磁場は $\langle 111 \rangle$ に平行で、いずれも磁場中冷却後の昇温過程で測定した。

各温度における磁気秩序状態について詳しく調べるために、様々な温度における磁化の磁場依存性を測定した。図 4.7 に $T = 2$ K における磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M / \Delta B$ の磁場依存性を示す。ゼロ磁場冷却した状態から 200 mT まで増磁過程を測定した後に -200 mT まで磁場を掃引して測定した。 $T = 2$ K では自発磁化を有することから、ゼロ磁場においても強磁性秩序が形成されていると考えられる。また、磁化の磁場差分は磁場に対して単調に変化していることから、磁場誘起の相転移は生じていないと考えられる。すなわち、 $T = 2$ K ではあらゆる磁場領域において強磁性秩序を形成していると考えられる。この結果は温度依存性の測定結果と矛盾しない。

図 4.8 に $T = 10.6$ K における磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M / \Delta B$ の磁場依存性を示

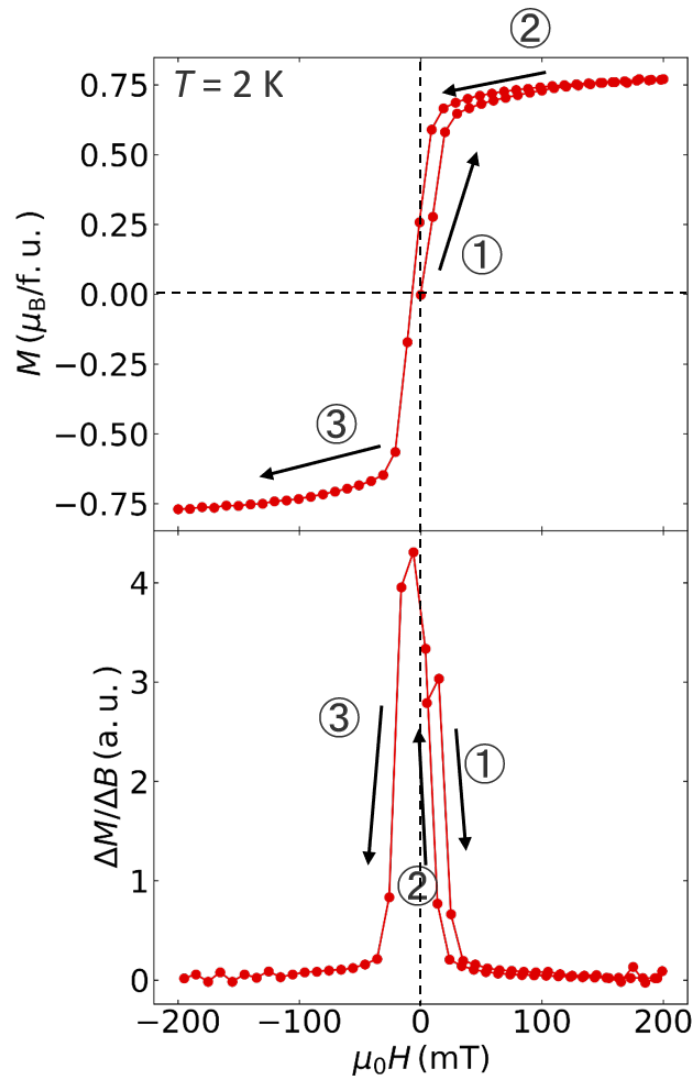


図 4.7 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の $T = 2\text{ K}$ における $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M の磁場依存性。ゼロ磁場冷却した状態から 200 mT まで増磁過程を測定した後に -200 mT まで磁場を掃引して測定した。

す。ゼロ磁場冷却した状態から 200 mT まで増磁過程を測定した後に -200 mT まで磁場を掃引して測定した。 $T = 10.6\text{ K}$ では自発磁化を有しないことが分かった。従って、ゼロ磁場では強磁性ではない磁気秩序が形成されていると考えられる。磁場を印加すると、磁化 M は $\mu_0 H = 20\text{ mT}$ で飛びを生じて、 $\mu_0 H = 70\text{ mT}$ で飽和した。このことから、 $T = 10.6\text{ K}$ では磁場印加に伴って逐次的に 1 次磁気相転移を生じることが示唆される。なお、 $\mu_0 H = 100\text{ mT}$ 付近の異常は構造相転移に伴って形成される結晶学的ドメインに起因すると考えられる。

本節の結果をまとめると、 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T_m = 13\text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じており、 $T_C = 6\text{ K}$ 以下で強磁性秩序を形成していると考えられる。 $T_C < T < T_m$ ではゼロ磁場

では強磁性ではない磁気秩序を形成しているが、磁場印加に伴って逐次的な 1 次磁気相転移を生じて、最終的に強磁性状態となると考えられる。

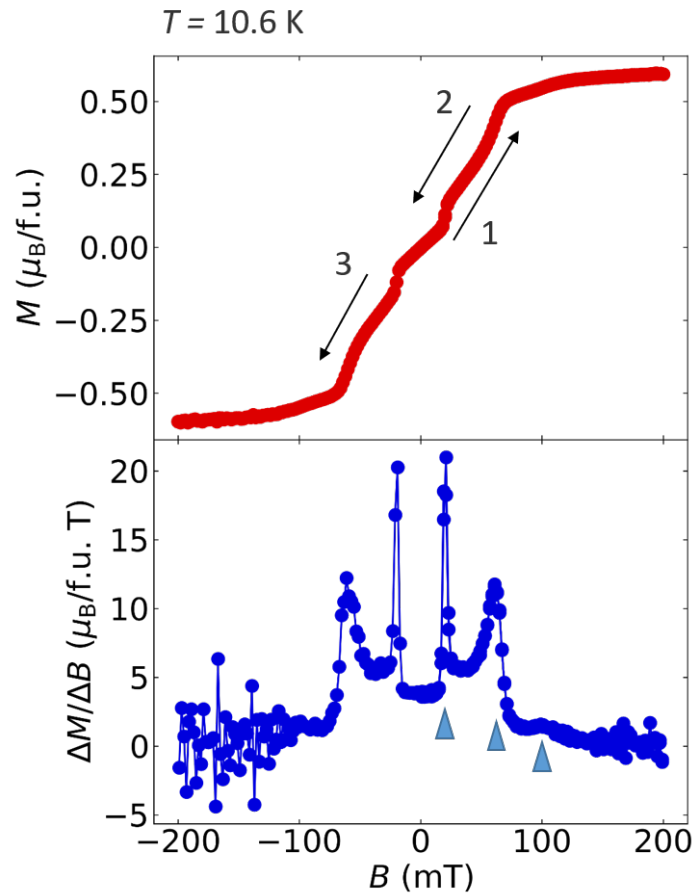


図 4.8 $T = 10.6$ K における $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M の磁場依存性。ゼロ磁場冷却した状態から 200 mT まで増磁過程を測定した後に -200 mT まで磁場を掃引して測定した。青い三角形は磁化の異常を示す目印である。

4.4 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の電気磁気特性

前節の結果から、 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T_C < T < T_m$ において弱磁場領域では強磁性ではない磁気秩序を形成していることが示唆される。弱磁場領域の磁気構造が母物質である GaV_4Se_8 と同様のサイクロイド型らせん磁性や Néel 型スキルミオン格子であるならば、 GaV_4Se_8 と同様に電気磁気効果が観測されることが期待される。そこで $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ における電気磁気効果を調べるために、[111] 方向の電気分極の変化 ΔP の磁場依存性を測定した。

$T = 10.6 \text{ K}$ における電気分極の変化 ΔP と磁化 M の磁場依存性を図 4.9 に示す。これらは増磁過程における測定結果である。磁気転移に伴って電気分極が変化していることから磁気秩序誘起の電気磁気効果が生じていることが分かる。この振る舞いは母物質である GaV_4Se_8 と類似するため、その類推から $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T = 10.6 \text{ K}$ においてはゼロ磁場ではサイクロイド型らせん磁性であり、磁場を印加するとスキルミオン格子相を経由して強磁性に転移すると考えられる。またサイクロイド相と強磁性相の電気分極の差はおよそ $10 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であり GaV_4Se_8 と同程度である。逆 DM 機構によればサイクロイド型らせんが誘起する電気分極の大きさは磁気変調周期に反比例するため、 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ におけるサイクロイドの磁気変調周期は GaV_4Se_8 と同程度であることが示唆される。なお、磁化測定と電気分極測定で転移磁場の大きさに差があるが、これは電気分極測定の方が磁化測定に比べて磁場掃引速度が早いために、1次転移の履歴が顕在化したことに起因すると考えられる。

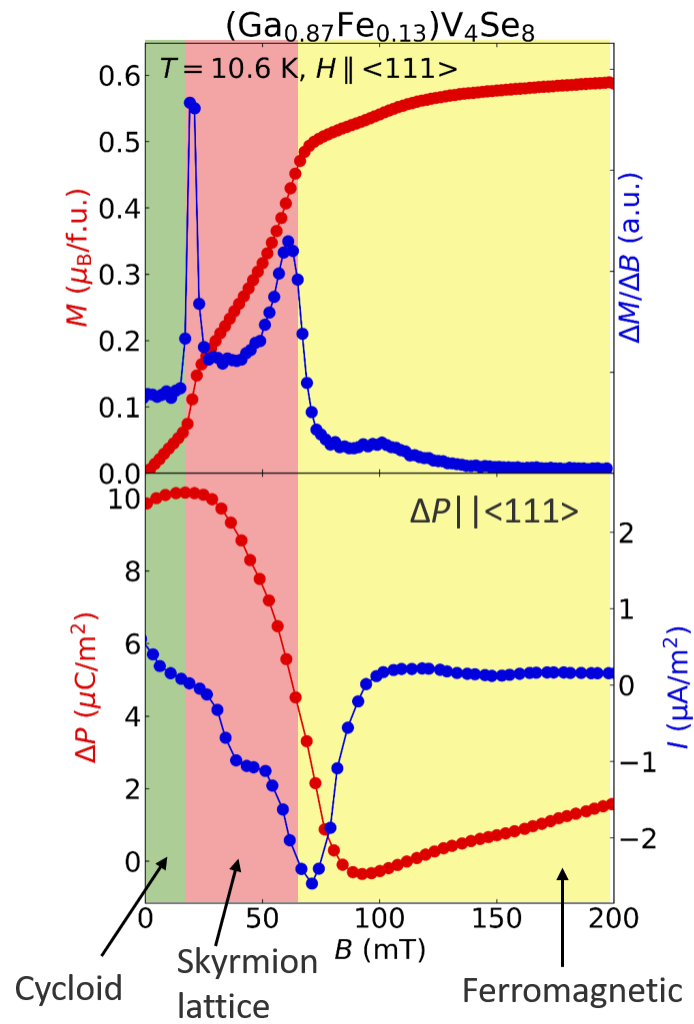


図 4.9 $T = 10.6 \text{ K}$ における $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M と電気分極の変化 ΔP の磁場依存性 (赤丸)。磁化の磁場微分 $\Delta M/\Delta B$ と焦電流 I を青丸でプロットした。

4.5 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気相図

磁化測定および電気分極測定の結果から得られた $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の温度・磁場相図を図 4.10 に示す。 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T_S = 27\text{ K}$ 以下で焦電体である。 $T_m = 13\text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じ、 $T_C = 6\text{ K}$ 以下では強磁性秩序を形成する。 $T_C < T < T_m$ ではゼロ磁場においてはサイクロイド型らせん磁気構造を形成しているが、 $[111]$ 方向に磁場を印加すると、サイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相を経由して強磁性相へと逐次的に相転移する。特徴的な点として、母物質である GaV_4Se_8 に比べてらせん磁性相やスキルミオン格子相といった非共線の磁気秩序相が安定な温度・磁場範囲が狭くなっていることが挙げられる。すなわち Ga サイトへの Fe 添加によって、スキルミオン格子相の安定性が低下したと言える。

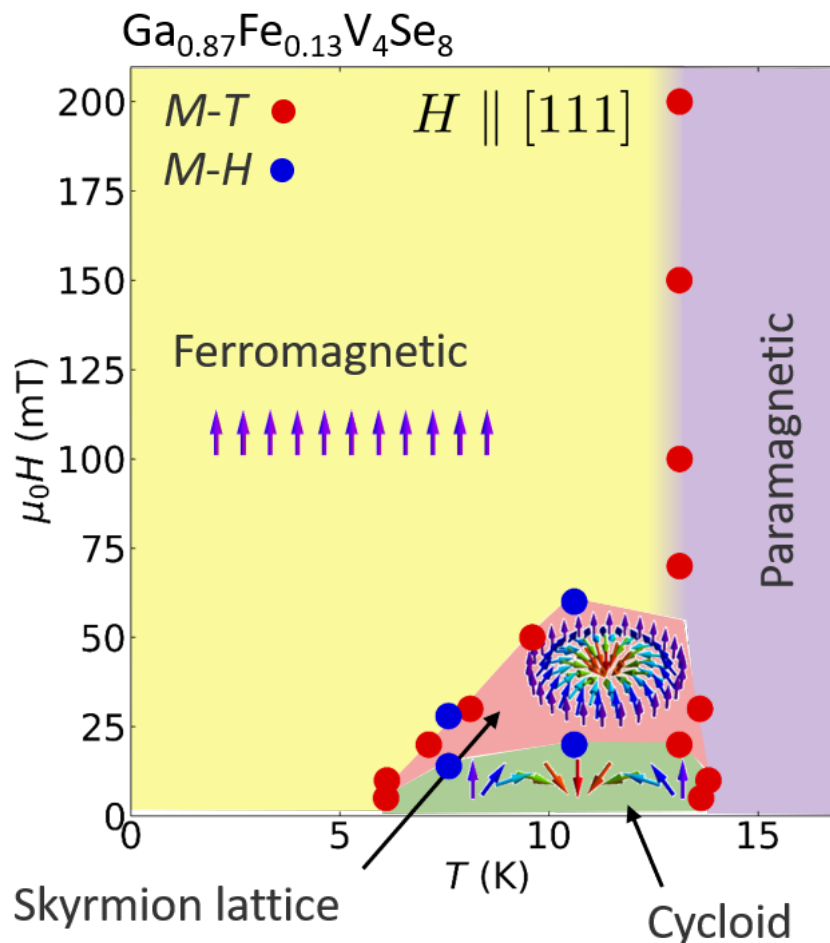


図 4.10 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁場を $[111]$ 方向に印加した際の温度・磁場相図。磁化の温度依存性から決定した相境界を赤丸、磁場依存性から決定した相境界を青丸でプロットした。挿入図はスピンモーメントを矢印で表した場合の磁気構造の模式図である。

4.6 ($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 の磁気異方性

($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 において、Ga サイトへの Fe の添加によってスキルミオン格子の安定性が低下の起源を探るために、($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 の磁気異方性を調べた。($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 は $T_S = 27\text{ K}$ において立方晶から菱面体晶への構造相転移を生じるため、磁気異方性を調べるためには結晶学的ドメインの制御が不可欠である。本研究では、構造相転移を通過する際にポーリング磁場を印加することによって結晶学的ドメインの制御を実現した。具体的には、 T_S 以上の温度からポーリング磁場 H_{pol} を印加した状態で T_S を通過して冷却する。なお、磁化の磁場依存性はいずれも $\mu_0 H = 200\text{ mT}$ から $\mu_0 H = -200\text{ mT}$ へ磁場掃引する過程で測定した。

図 4.11 に $\mu_0 H_{\text{pol}} = 7\text{ T}$ を印加して冷却した場合（赤丸）とゼロポーリング磁場冷却した場合（青丸）の $T = 10.6\text{ K}$ における磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M/\Delta B$ の磁場依存性を示す。 $\mu_0 H_{\text{pol}} = 7\text{ T}$ を印加して冷却した場合の方が $\mu_0 H = 20\text{ mT}$ 及び $\mu_0 H = 70\text{ mT}$ の異常が大きいため、 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ のドメインが支配的になっていると考えられる。一方で、ゼロポーリング磁場冷却した場合は $\mu_0 H = 20\text{ mT}$ 及び $\mu_0 H = 70\text{ mT}$ だけでなく $\mu_0 H = 100\text{ mT}$ の異常も比較的明瞭に観測されているため、マルチドメイン ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{H} \parallel [111]$ のドメインと $\mathbf{P} \parallel \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ のドメインがほぼ同比率で存在する状態) であると考えられる。

上述の方法によって結晶学的ドメインを制御して測定した $T = 2\text{ K}$ における磁化の磁場依存性を図 4.12 に示す。結晶学的なドメインが、 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H} \parallel [111]$ のドメインが支配的である場合の方がマルチドメイン状態である場合に比べて磁化が大きく、保持力が小さい。従って、($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 は焦電体相において容易軸型の磁気異方性を有すると考えられる。母物質 GaV_4Se_8 は容易面型の磁気異方性を有しているのに対して、($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 では容易軸型の磁気異方性を有していることがスキルミオン格子相の安定性に影響している可能性がある。

4.7 本章のまとめ

GaV_4Se_8 の Ga サイトを Fe で部分的に置換した ($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 単結晶を化学気相輸送法によって育成した。単結晶を用いた磁化測定および電気分極測定から温度・磁場相図 (図 4.10) を作製した。($\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}$) V_4Se_8 は $T_S = 27\text{ K}$ 以下で焦電体である。 $T_m = 13\text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じ、 $T_C = 6\text{ K}$ 以下では強磁性秩序を形成する。 $T_C < T < T_m$ ではゼロ磁場においてはサイクロイド型らせん磁気構造を形成しているが、 $[111]$ 方向に磁場を印加すると、サイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相を経由して強磁性相へと逐次的に相転移する。特徴的な点として、母物質である GaV_4Se_8 に比べてらせん磁性相やスキルミオン格子相といった非共線的磁気秩序相が安定な温度・磁場範囲が狭くなっていることが挙げられる。すなわち Ga サイトへの Fe 添加によって、スキルミオン格子相の安定性が

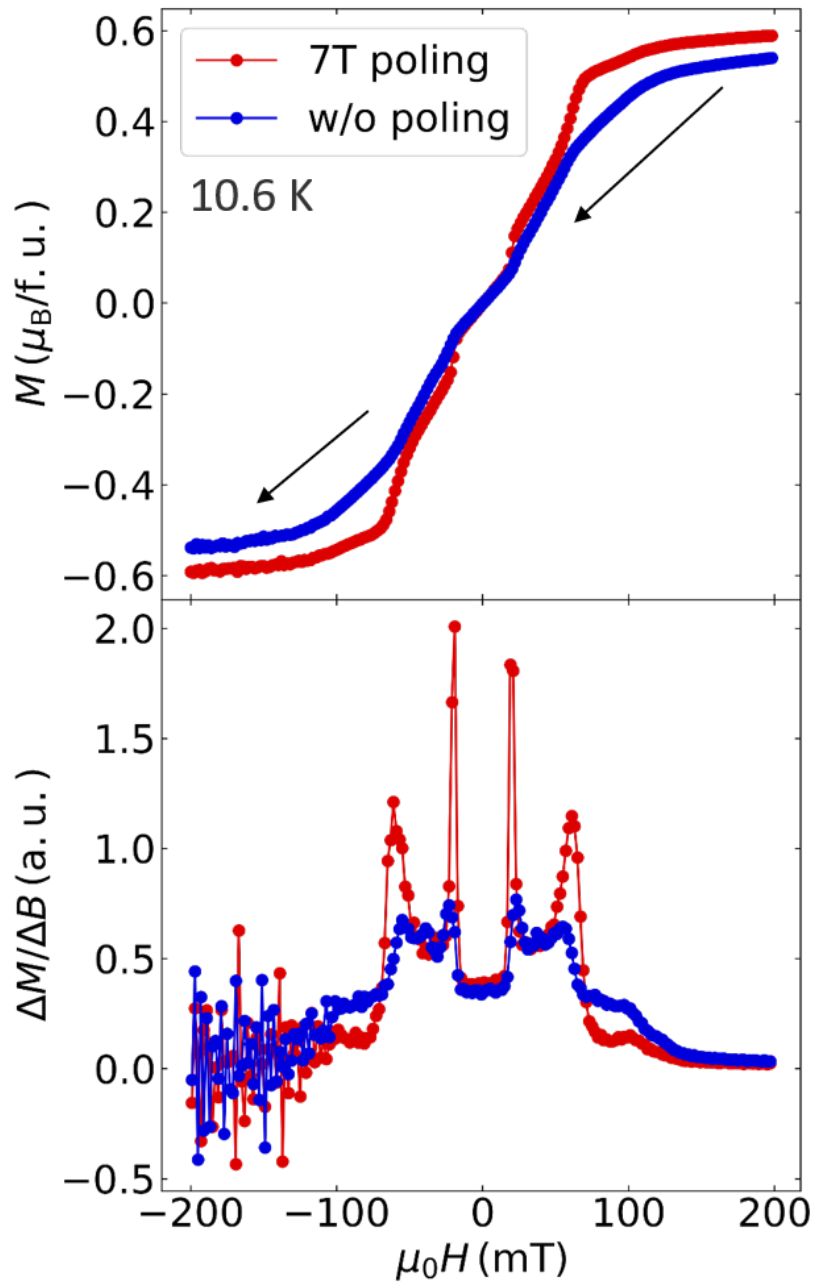


図 4.11 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の $T = 10.6 \text{ K}$ における磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M/\Delta B$ の磁場依存性。 $\mu_0 H_{\text{pol}} = 7 \text{ T}$ を印加して冷却した場合とゼロポーリング磁場冷却した場合をそれぞれ赤丸、青丸でプロットした。

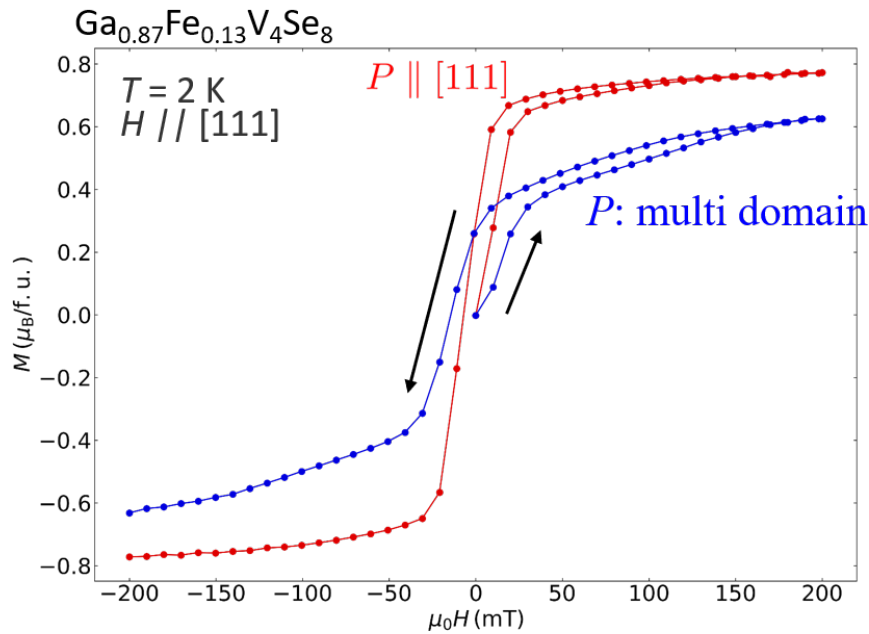


図 4.12 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ の $T = 2 \text{ K}$ における磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M/\Delta B$ の磁場依存性。磁場印加方向は $[111]$ 方向である。結晶学的なドメインが、 $\mathbf{P} \parallel [111]$ のドメインが支配的である場合とマルチドメイン状態である場合をそれぞれ赤丸、青丸でプロットした。

低下したと言えるが、この変化は磁気異方性が容易軸型に変化したことに起因する可能性がある。この結果はスキルミオンホスト物質の設計・探索において磁気異方性を考慮することの重要性を示すと同時に、その変調に元素置換が有用であることを示している。

第 5 章

Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ における異常ホール効果

クロムスピネル硫化物 Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ は室温付近で磁気秩序を生じる半導体である。磁性は四面体サイトを部分的に占める Fe イオンと八面体サイトを占める Cr イオンが担う。同種イオン同士の磁気モーメント間には強磁性交換相互作用、異種イオンの磁気モーメント間には反強磁性交換相互作用が働くと考えられている。x = 0.5 の Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ では Fe と Cu が秩序化し、空間反転対称性の破れた立方晶空間群 $F\bar{4}3m$ になる [66]。従って、DM 相互作用に起因する非共線的な磁気構造やそれに付随する伝導現象が発現しうる。Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ は共線的フェリ磁性である [67] と考えられているが、弱磁場領域での磁化過程に関する報告は少なく、磁気構造は明らかでない。

本研究では、PtCl₂ を輸送剤とした化学気相輸送法によって Fe_{0.6}Cu_{0.4}Cr₂S₄ 単結晶試料の育成に成功した。単結晶に対する磁化測定と抵抗測定から温度・磁場相図を作製した結果、弱磁場領域に非共線的な磁気構造を有する磁気相が存在する可能性を示した。さらにその領域において磁場にも磁化にも比例しない特異なホール効果が生じていることを見出した。

5.1 Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ の結晶評価

本研究で育成した単結晶の X 線回折像の典型的なものを図 5.1 に示す。振動写真法によって得られた結晶格子系および格子定数を表 5.1 に示す。代表的な組成の結晶格子系および格子定数を併記した。指数付けを行った結果、本研究で育成した単結晶では (420) 等価な反射が観測されていることが分かった。(420) 等価な反射は $Fd\bar{3}m$ では禁制であるが $F\bar{4}3m$ では許容されるので、得られた単結晶は空間群 $F\bar{4}3m$ に属すると考えられる。また、単結晶の自然成長面は正三角形または正三角形の角が欠けた形状であり、指数付けの結果から {111} 面であることがわかった (図 5.1)。

次に得られた Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ 単結晶の元素組成を決定するために、SEM-EDX を行った。得られたスペクトルを図 5.3 に示す。出発物質に含まれる Fe、Cu、Cr、S 全ての特性 X 線

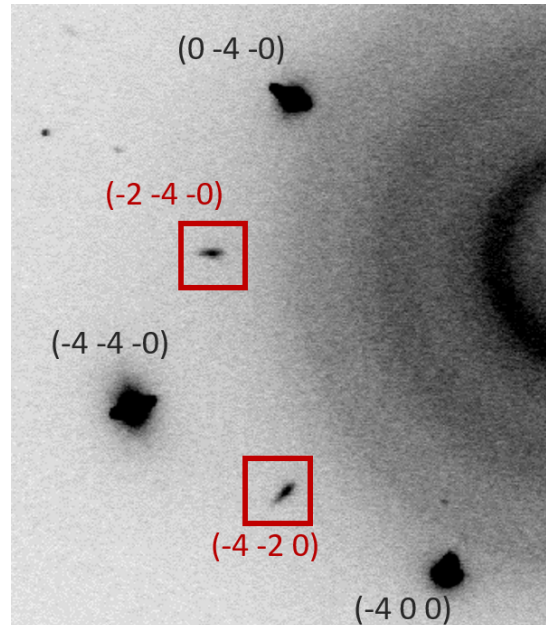


図 5.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の X 線振動写真。明瞭なスポットが観測されていることから、単結晶であることが分かる。赤枠で囲った回折ピークの指数は空間群 $Fd\bar{3}m$ では禁制だが、 $F\bar{4}3m$ では許容される指数に対応する。

表 5.1 本研究で育成した $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Cr}_2\text{S}_4$ 単結晶の結晶格子系および格子定数

	ブラベー格子	空間群	格子定数 a
$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (本研究)	面心立方格子	$F\bar{4}3m$	9.90705(5) Å
FeCr_2S_4 [68]	面心立方格子	$Fd\bar{3}m$	9.995 Å
$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [66]	面心立方格子	$F\bar{4}3m$	9.9071 Å
CuCr_2S_4 [68]	面心立方格子	$Fd\bar{3}m$	9.82 Å

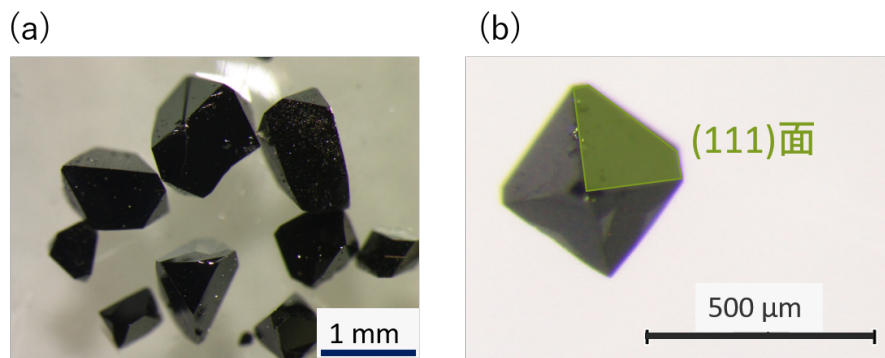


図 5.2 (a) $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の実体顕微鏡写真 (b) 得られた単結晶の典型的な形状と結晶面の対応。緑色で示した正三角形の面が $\{111\}$ 面に対応する。

に対応するピークが観測された。各元素の K 系列に対応するピークの強度から推定した元素比を表 5.2 に示す。Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ となっていると仮定して、 x を Fe と Cu の原子 % から見積もると $x = 0.6$ となる。従って、本研究で得られた単結晶は、(Fe_{0.6}Cu_{0.4})Cr₂S₄ であると結論づけた。

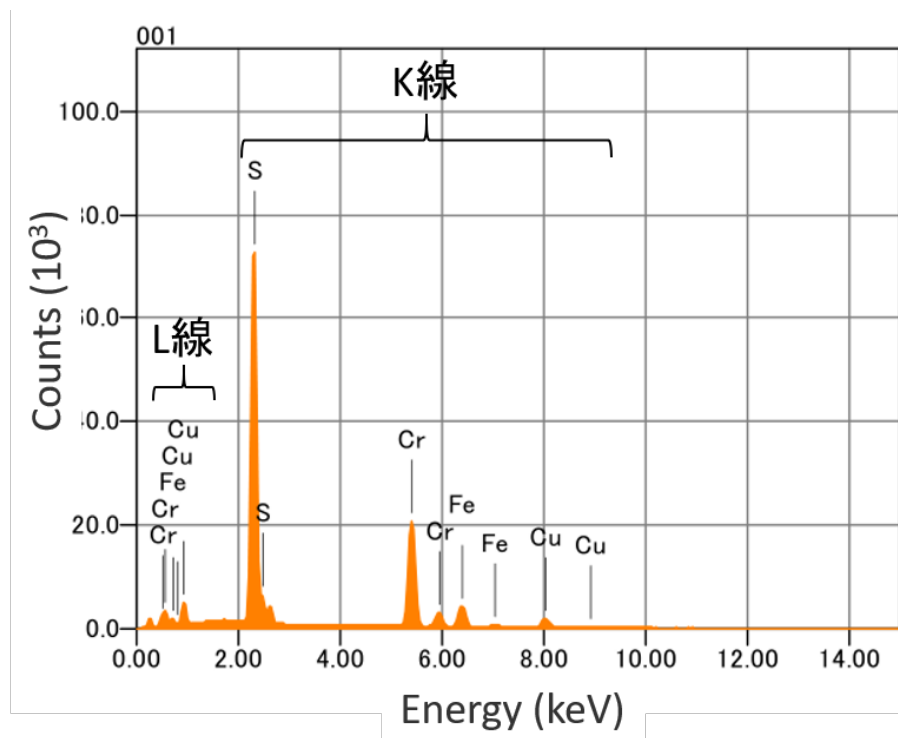


図 5.3 得られた Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ 単結晶の SEM-EDX スペクトル。Fe、Cu、Cr、S の特性 X 線に対応するピークが観測された。

表 5.2 本研究で育成した Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ 単結晶の典型的な元素組成比

元素	原子 %	出発物質の原子 %
Fe	8.79(3)	7.14
Cu	5.95(4)	7.14
Cr	30.12(5)	28.57
S	55.14(3)	57.14

5.2 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気特性

$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M とその逆数 $1/M$ の温度変化を図 5.4 に示す。磁場の印加方向は $\langle 111 \rangle$ に平行で、大きさは $\mu_0 H = 2 \text{ mT}$ である。磁化 M は $T_C \sim 260 \text{ K}$ において急激に増大することから、 $T_C \sim 260 \text{ K}$ 以下で磁気秩序を形成していると考えられる。

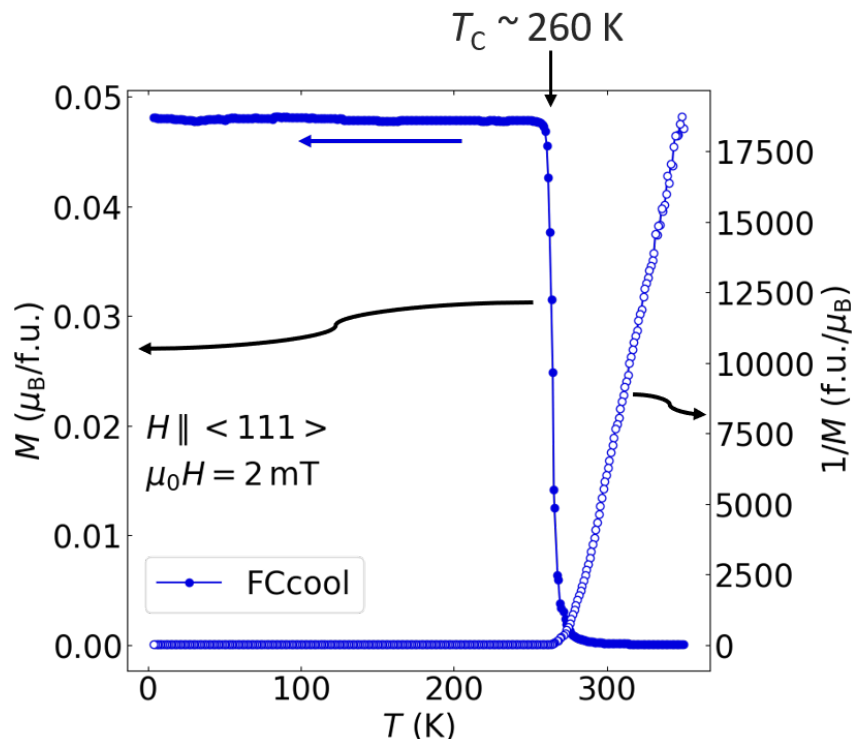


図 5.4 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M (青丸) とその逆数 $1/M$ (中抜き青丸) の温度依存性。印加磁場は $\langle 111 \rangle$ に平行で、大きさは $\mu_0 H = 2 \text{ mT}$ である。

次に、磁化の異方性を調べるために $T = 4.2 \text{ K}$ において磁化 M の磁場依存性を測定した。磁場の印加方向は立方晶系の高対称な方向である $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向について測定した。図 5.5 に示すように磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した場合に最も小さな磁場で磁化が飽和することから、磁化容易軸は $\langle 100 \rangle$ であると考えられる。飽和磁化は $3\mu_B/\text{f.u.}$ であるが、 $(\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{Cu}_{0.4}^+)\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ であり、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} のスピンの大きさをそれぞれ $S = 2$ 、 $S = 5/2$ 、 $S = 3/2$ であると仮定すると、飽和磁化の大きさは $3.5\mu_B/\text{f.u.}$ になることが予想される。従って、実際の電子状態は $(\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{Cu}_{0.4}^+)\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ のように単純に表現できないことが示唆される。

図 5.6(a) に $T = 150 \text{ K}$ において磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した際の磁化 M と磁化の磁場差分 $\Delta M/\Delta H$ の磁場依存性を示す。 $\mu_0 H = 50 \text{ mT}$ および $\mu_0 H = 110 \text{ mT}$ において

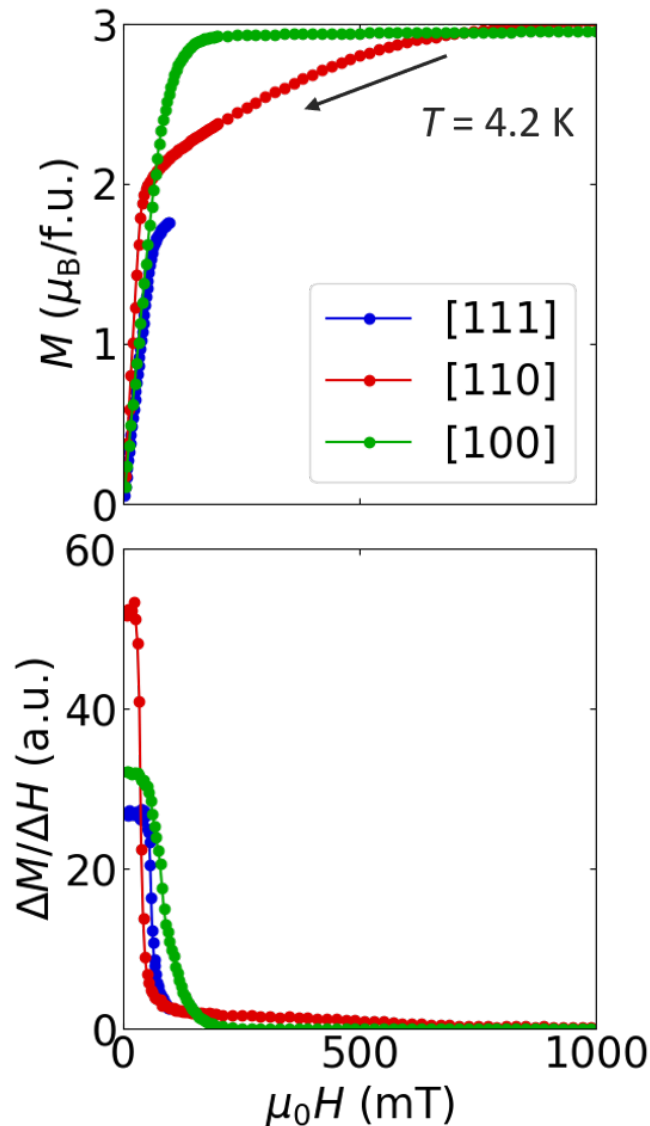


図 5.5 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の $T = 4.2\text{ K}$ における磁化 M とその磁場差分 $\Delta M/\Delta H$ の磁場依存性。〈111〉、〈110〉、〈100〉方向に磁場を印加した場合の測定結果をそれぞれ青、赤、緑丸でプロットした。

磁化の磁場差分はステップ状に減少しており、逐次的な磁気相転移の存在が示唆される。 $\mu_0 H > 110\text{ mT}$ では磁化が飽和していることからフェリ磁性秩序であると考えられるが、 $\mu_0 H < 110\text{ mT}$ の弱磁場領域では共線的なフェリ磁性秩序ではない磁気構造が実現している可能性がある。磁化測定から作製した磁場を〈111〉方向に印加した際の温度・磁場相図を図 5.6(b) に示す。磁化の温度依存性から決定した相境界を青四角、磁場依存性から決定した相境界を赤丸でプロットした。 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T_C \sim 260\text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じる。青色で示した強磁場相は共線的フェリ磁性相であると考えられるが、緑色や赤色で示した弱磁場領域では共線的フェリ磁性相ではない磁気構造が実現している可能性がある。

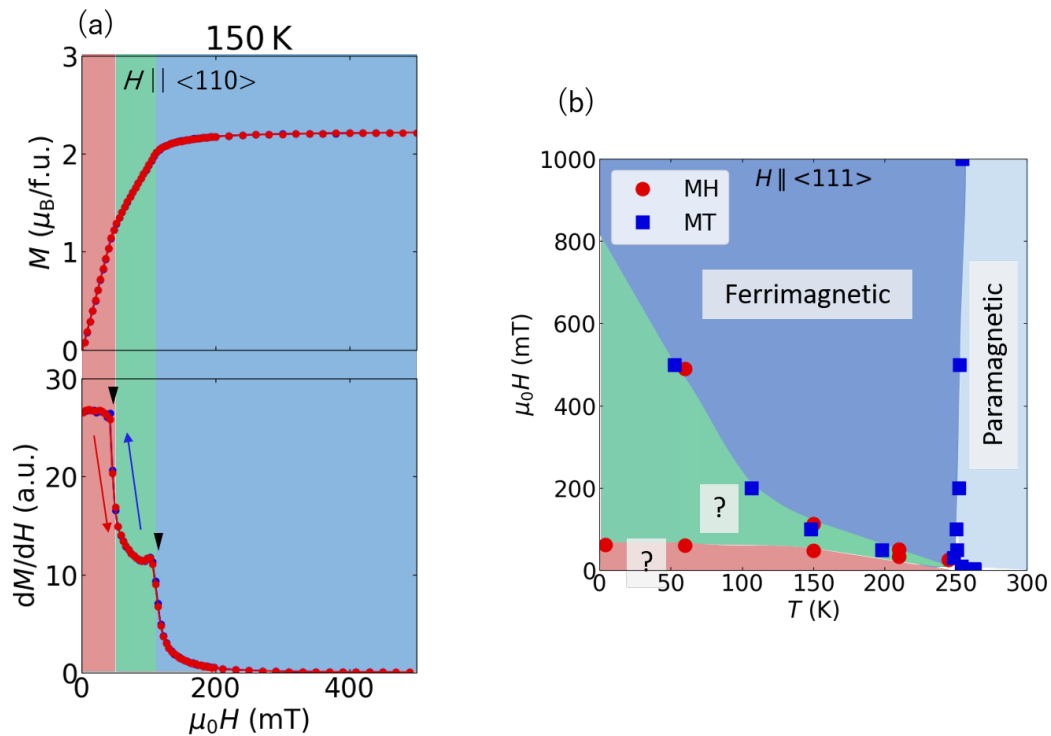


図 5.6 (a) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 150 \text{ K}$ において $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した際の $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M と磁化の磁場微分 dM/dH の磁場依存性。増磁過程と減磁過程の測定結果をそれぞれ赤丸と青丸でプロットした。(b) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した際の温度・磁場相図。磁化の温度依存性測定から決定した相境界を青四角、磁場依存性から決定した相境界を赤丸でプロットした。

次に、磁場を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加した場合の $T = 150 \text{ K}$ における磁化 M と磁化の磁場微分 dM/dH の磁場依存性を図 5.7(a) に示す。増磁過程と減磁過程の測定結果をそれぞれ赤丸と青丸でプロットした。磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した場合と同様に、磁化の磁場微分はステップ状に減少しており、逐次的な磁気相転移の存在が示唆される。 $\mu_0 H > 84 \text{ mT}$ では磁化が飽和していることからフェリ磁性秩序であると考えられるが、 $\mu_0 H < 84 \text{ mT}$ の弱磁場領域では共線的なフェリ磁性秩序ではない磁気構造が実現している可能性がある。磁化測定から作製した磁場を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加した際の温度・磁場相図を図 5.7(b) に示す。磁化の温度依存性から決定した相境界を青四角、磁場依存性から決定した相境界を赤丸でプロットした。磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した場合と同様に緑色や赤色で示した弱磁場領域では共線的フェリ磁性相ではない磁気構造が実現している可能性がある。

最後に、様々な方向の磁場に対する $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 150 \text{ K}$ における磁化 M とその磁場微分 dM/dH の磁場依存性を図 5.8 に示す。青、赤、緑丸はそれぞれ $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合の測定結果に対応する。前述した $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合と異なり、 $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合は磁化の磁場微分が単調に減少している。すなわち磁気相転移は生じず、単調に磁化が飽和していると示唆される。これは

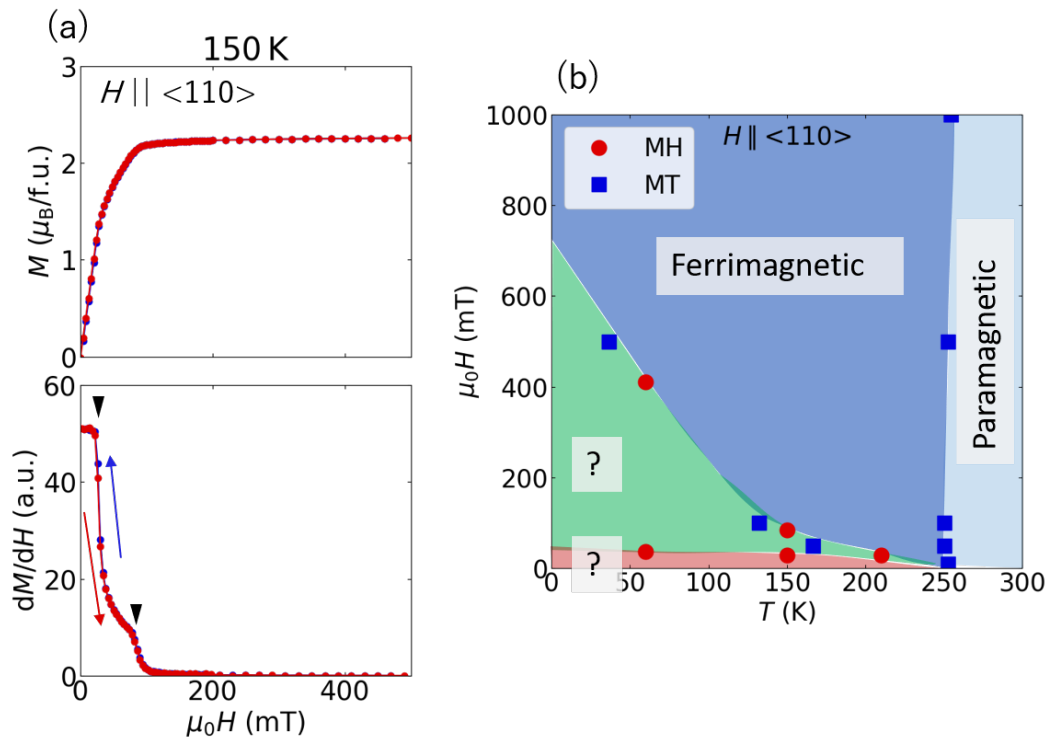


図 5.7 (a)($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の $T = 150 \text{ K}$ において $\langle 110 \rangle$ 方向に磁場を印加した際の $\langle 111 \rangle$ 方向の磁化 M と磁化の磁場微分 dM/dH の磁場依存性。増磁過程と減磁過程の測定結果をそれぞれ赤丸と青丸でプロットした。(b)($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の $\langle 110 \rangle$ 方向に磁場を印加した際の温度・磁場相図。磁化の温度依存性測定から決定した相境界を青四角、磁場依存性から決定した相境界を赤丸でプロットした。

$\langle 100 \rangle$ が磁化容易軸であるためであると考えられる。

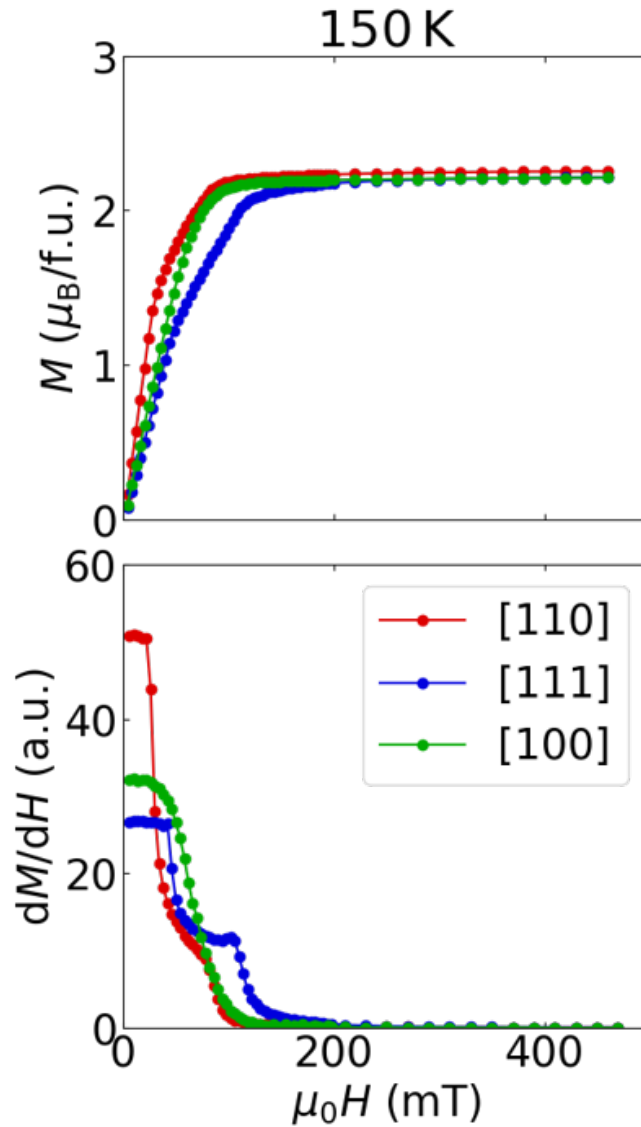


図 5.8 様々な方向の磁場に対する $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 150 \text{ K}$ における磁化 M とその磁場微分 dM/dH の磁場依存性。[111]、[110]、[100] 方向に磁場を印加した場合の測定結果をそれぞれ青、赤、緑丸でプロットした。

5.3 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の電気抵抗

図 5.9 に ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の電気抵抗と磁化の温度依存性を示す。まず、 $T > T_C$ の温度領域では温度が低下するに従って電気抵抗率が増加していることから ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 は半導体的であることが分かる。磁気相転移に伴って電気抵抗率は減少している。これは磁気秩序の形成に伴ってスピンによる散乱が低減されたためであると考えられる。これらの振る舞いは先行研究 [70] と矛盾しない。

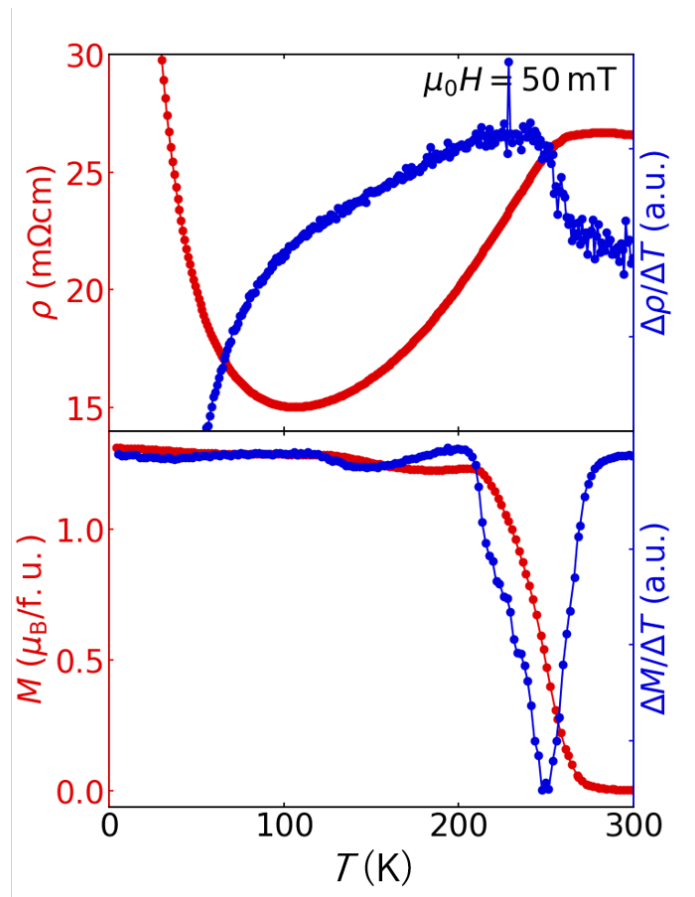


図 5.9 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の磁場 $\mu_0H = 50 \text{ mT}$ を $[111]$ 方向に印加した場合の $[1\bar{1}0]$ 方向の電気抵抗率 ρ と $[111]$ 方向の磁化 M (赤丸)、およびそれらの温度差分 $\Delta\rho/\Delta T$ 、 $\Delta M/\Delta T$ (青丸) の温度依存性。

図 5.10 に ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の $T = 150 \text{ K}$ における $[1\bar{1}0]$ 方向の電気抵抗率 ρ_{xx} と $[111]$ の方向の磁化 M の $[111]$ の方向の磁場依存性を示す。 ρ_{xx} は緑色で示した中間磁場領域で増大することが分かった。この振る舞いは磁場を $[111]$ 方向に印加した場合は、共線的フェリ磁性ではない磁気構造が実現している可能性があることと関連している可能性がある。なお、強磁場相においては負の磁気抵抗を示すが、この振る舞いは先行研究 [70] と一致する。

弱磁場領域で非共線的な磁気構造が形成されている場合、ホール抵抗に異常が生じる可

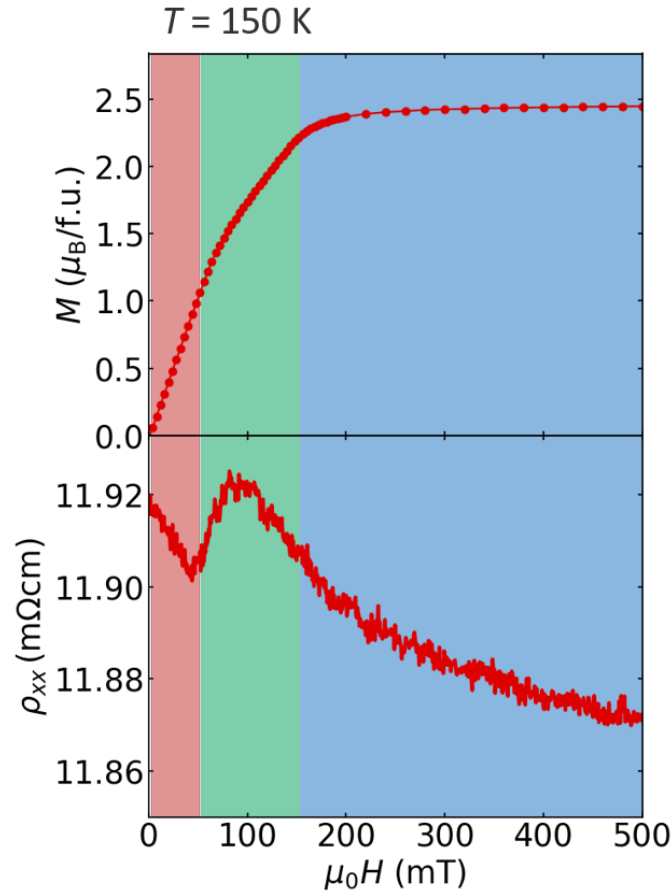


図 5.10 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁場 $\mu_0 H = 50 \text{ mT}$ を $[111]$ 方向に印加した場合の $[1\bar{1}0]$ 方向の電気抵抗率 ρ と $[111]$ 方向の磁化 M (赤丸)、およびそれらの温度差分 $\Delta\rho/\Delta T$ 、 $\Delta M/\Delta T$ (青丸) の温度依存性。

能性があるため、ホール抵抗 ρ_{yx} を測定した (図 5.11)。ここで $x \parallel [1\bar{1}0]$ 、 $y \parallel [11\bar{2}]$ とした。2.7.2 節で説明したように、測定端子のミスアライメントに起因して、実際に測定されるホール電圧には磁気抵抗成分が含まれてしまうため、ここでは磁場に対して反対称な成分を真のホール電圧であると考えて議論を進める。具体的には図 5.11(a) に示すように、測定されたホール電圧をホール抵抗率に換算したデータ ρ_{yx}^{raw} から磁場に関して対称な成分 ρ_{yx}^{sym} と反対称な成分 ρ_{yx}^{asym} を得た。図 5.11(b) に $T = 148 \text{ K}$ におけるホール抵抗率 ρ_{yx} の $[111]$ 方向の磁場依存性を示す。ここで $\rho_{yx} = \rho_{yx}^{\text{asym}}$ である。ホール抵抗の起源として、磁場に比例する正常ホール効果、磁化に比例する異常ホール効果があると考えられるので、 $\rho_{yx} = R_{\text{H}}B + 4\pi R_{\text{S}}M$ として、実験的に得られた ρ_{yx} を最小二乗フィットして R_{H} 、 R_{S} を見積もった。なお、磁化 M は実験的に得られた値 (青破線) を用いた。この時の残差 $\rho_{yx}^{\text{T}} = \rho_{yx} - R_{\text{H}}B + 4\pi R_{\text{S}}M$ は磁場に比例する正常ホール効果や磁化に比例する異常ホール効果で説明できないホール効果の項に対応する。 ρ_{yx}^{T} は弱磁場領域でのみ有限の値を持っていることから、弱磁場領域の磁気構造に由来した磁気輸送現象であることが示唆される。

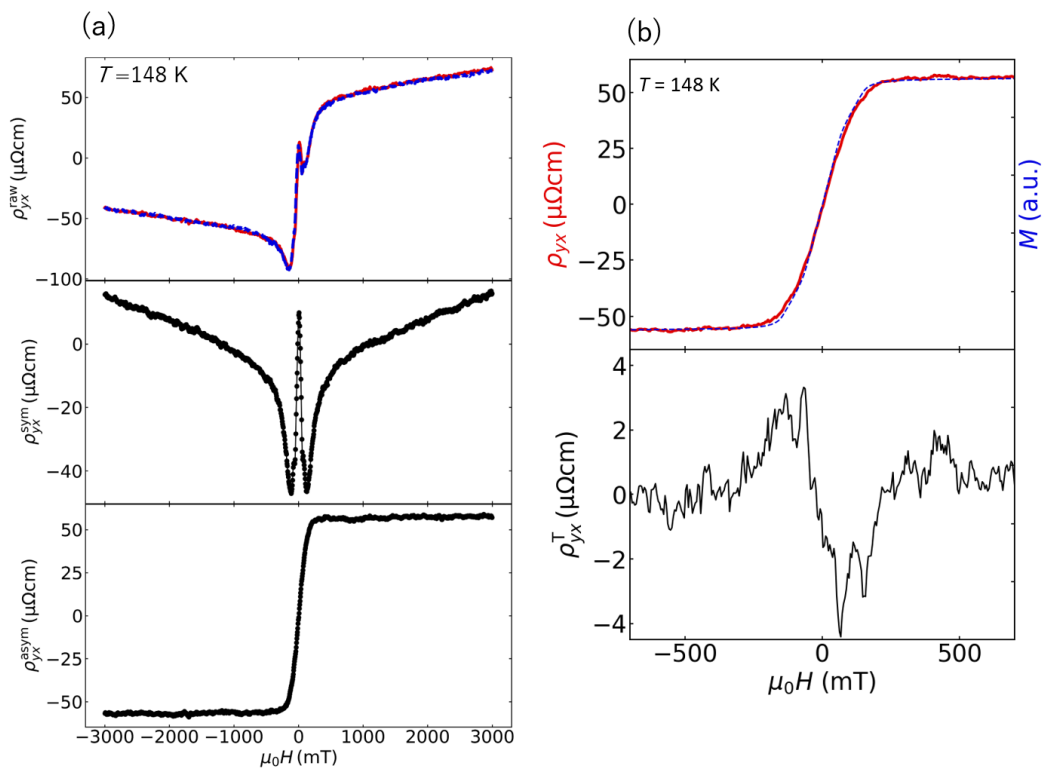


図 5.11 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 148 \text{ K}$ において磁場を $[111]$ 方向に印加した場合のホール抵抗率。(a) 対称化・反対称操作を行う前の元データ ρ_{yx}^{raw} と対称成分 ρ_{yx}^{sym} および反対称成分 ρ_{yx}^{asym} (b) ホール抵抗率 ρ_{yx} (赤線)、 $[111]$ 方向の磁化 M (青破線)、磁場にも磁化にも比例しないホール抵抗成分 ρ_{yx}^{T}

5.4 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の小角中性子散乱

異常ホール効果の起源となる磁気構造に関する情報を得るために、小角中性子散乱実験を J-PARC BL15 大観にて行った。小角散乱実験は、らせん磁性やスキルミオン格子相といった長周期の磁気構造を調べるのに適している。実験の配置を模式的に図 5.12 に示す。入射中性子は磁場と平行である。試料は入射中性子に垂直な $\langle 110 \rangle$ 軸回りに回転することができる。図の配置では、小角検出器で (111) 面内の小角散乱強度パターンを測定すると同時に、広角検出器で (111) 等価なブラッグ反射強度などを測定できる。

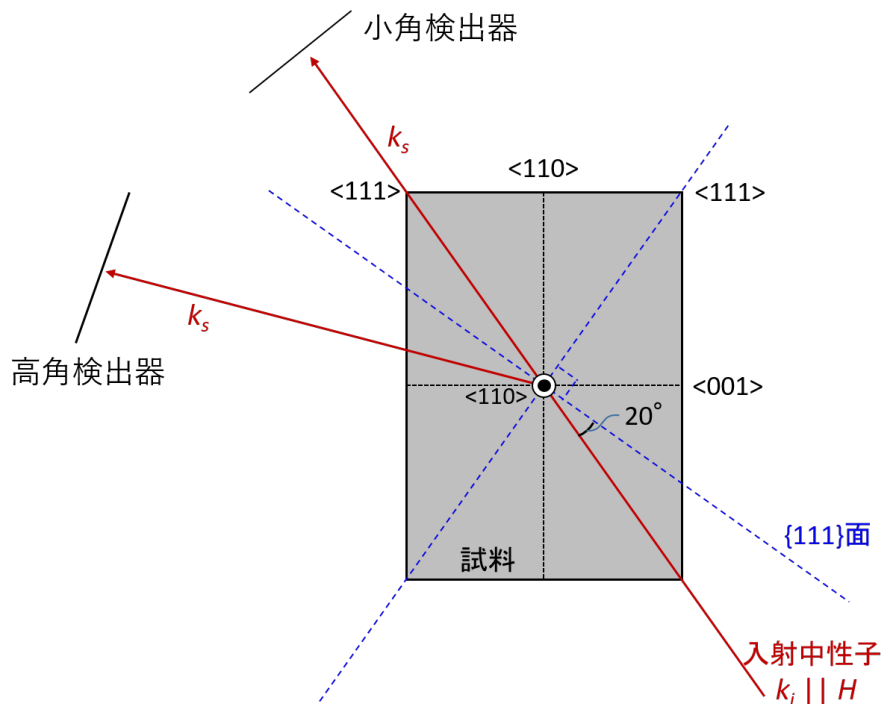


図 5.12 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の小角中性子散乱実験の実験配置の模式図。入射中性子は磁場と平行である。試料は入射中性子に垂直な $\langle 110 \rangle$ 軸回りに回転することができる。図の配置では、小角検出器で (111) 面内の小角散乱強度パターンを測定しながら、広角検出器で (111) 等価なブラッグ反射強度などを測定できる。

5.4.1 小角散乱

図 5.13(a-c) に $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 144 \text{ K}$ における小角散乱の強度マップを示す。入射中性子の波長はおよそ $8\text{-}16 \text{ \AA}$ で、入射方向は $\langle 111 \rangle$ 方向である。印加磁場は入射中性子に平行な $\langle 111 \rangle$ 方向である。いずれの磁場においても、スポット状やリング状の散乱パターンは観測されなかった。共線フェリ磁性状態だと考えられる $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ では長周期磁気構造に起因する散乱パターンは生じないと考えられるため、差を取ることで磁

気構造の変化に起因しない信号をある程度相殺することができる。そこで、図 5.13(d,e) に $\mu_0 H = 0, 70 \text{ mT}$ の散乱強度の差と $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ の散乱強度の差を示す。差分パターンにもスポット状やリング状の散乱パターンは観測されなかったが、 $Q = 0$ 付近の散乱強度が磁場の印加によって減少しているように見える。そこで差分パターンの散乱強度の $|Q|$ 依存

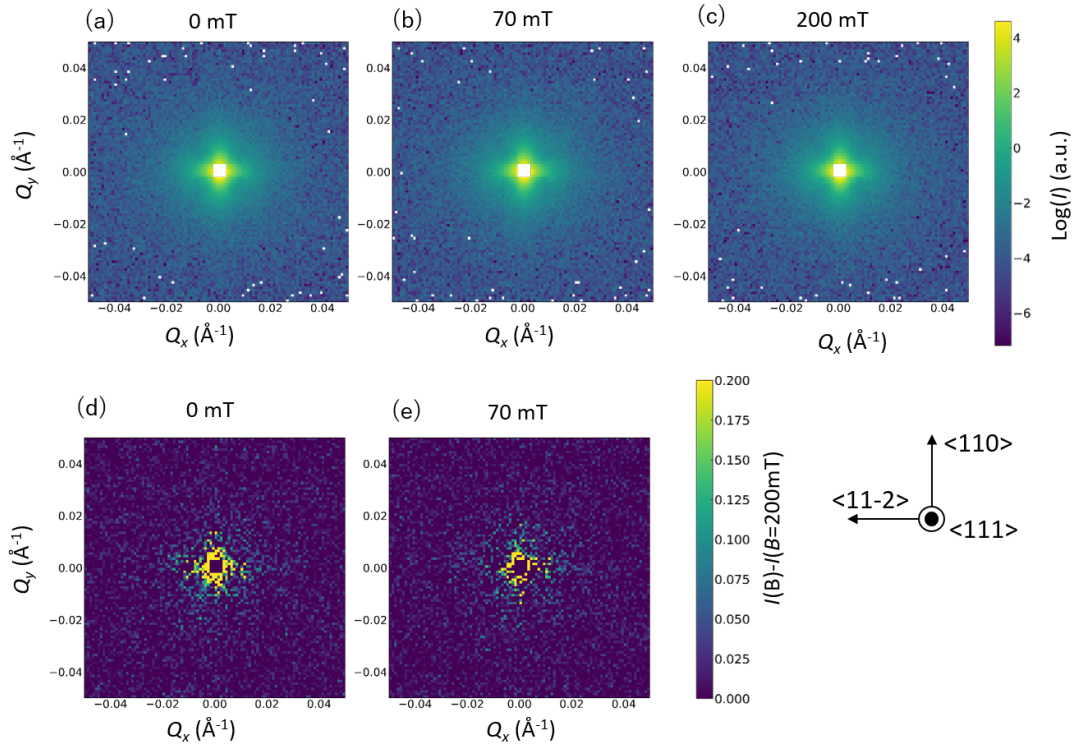


図 5.13 (a-c)($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の $T = 144 \text{ K}$ における小角散乱の強度マップ。(d, e) $\mu_0 H = 0, 70 \text{ mT}$ の散乱強度と $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ の散乱強度の差分パターン

性を調べるために、アジマス角方向に積分することによって散乱強度の差分の $|Q|$ 依存性を得た (図 5.14)。なお、 $|Q| < 0.0028 \text{ \AA}^{-1}$ 以下は測定可能領域外なので、データが欠落している $|Q| < 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の散乱強度が磁場の印加によって減少する傾向があるが、測定誤差が大きい磁場印加による変化であるかどうかは断定できない。

なお、入射中性子の波長をおよそ $1\text{-}8 \text{ \AA}$ にした場合や、中性子の入射方向を $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向にした場合の小角散乱強度も測定したが、 $\langle 111 \rangle$ 方向の場合と同様にスポット状やリング状の散乱パターンは観測されなかった。

5.4.2 ブラッグ反射

図 5.15(a) にゼロ磁場における (111) 反射と (222) 反射の強度の温度依存性を示す。まず、 (111) 反射、 (222) 反射ともに磁気転移温度 $T_C = 260 \text{ K}$ 以上でも観測されている。これらは核散乱によるものと考えられる。 (111) 反射の強度は磁気転移温度以下で急激に増大する一方で、 (222) 反射には顕著な変化は見られなかった。このことから (111) 反射強度は磁気散

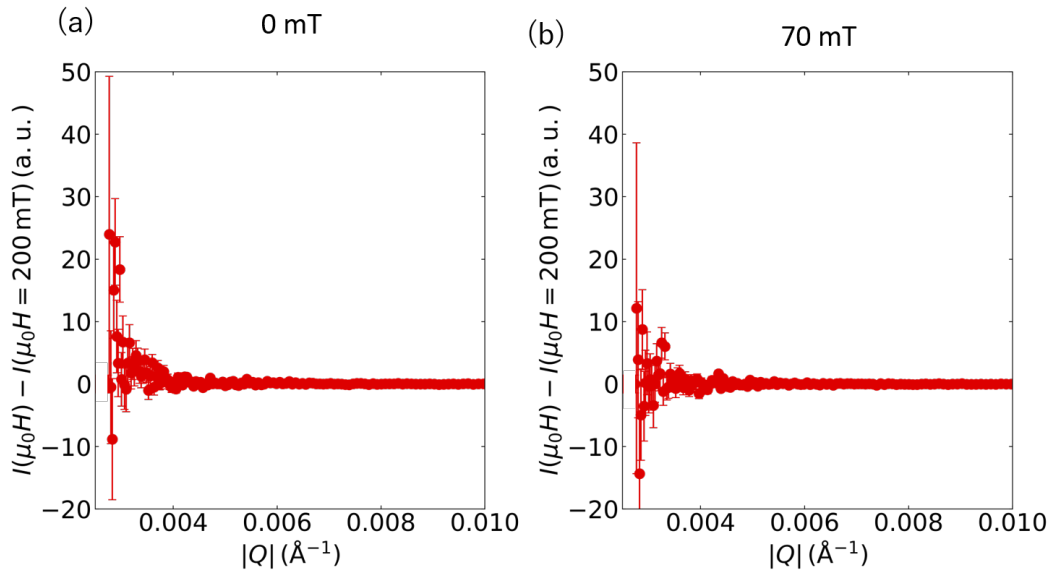


図 5.14 (a-c) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $T = 144\text{ K}$ 、 $\mu_0 H = 0, 70\text{ mT}$ における散乱強度と $\mu_0 H = 200\text{ mT}$ の散乱強度の差分の $|Q|$ 依存性。

乱成分が支配的であると考えられる。

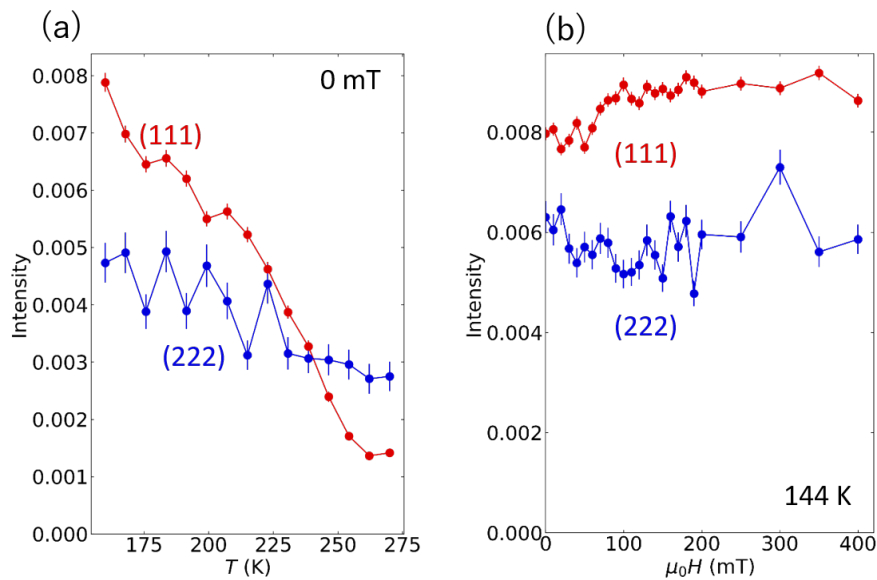


図 5.15 ゼロ磁場における $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の (111) 反射、(222) 反射の (a) 温度依存性と (b) 磁場依存性。(111) 反射と (222) 反射をそれぞれ赤丸、青丸でプロットした。

図 5.15(b) に $T = 144\text{ K}$ における (111) 反射と (222) 反射の強度の磁場依存性を示す。印加磁場は $\langle 111 \rangle$ に平行であるが、散乱ベクトルと平行ではない。(111) 反射の強度は $\mu_0 H = 50\text{ mT}$ で増大している。磁化測定で観測された磁気転移磁場と一致することから、

この強度変化は磁気構造の変化に対応すると考えられる。一方で、(222) 反射の強度については測定誤差が大きいいため有意な変化があるとは言えない。

得られた (111) 反射の強度の温度依存性および磁場依存性は磁気構造解明の手がかりとなり得るが、磁気構造の決定のためには多くの指数の反射強度のデータが必要であるため、磁気構造の解明には至っていない。

5.5 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 の異常ホール効果の起源

磁場にも磁化にも比例しないホール抵抗の起源の 1 つとして、非共面的な磁気構造の形成が考えられる。非共面的な磁気構造は仮想磁場 $\mathbf{b}_{ijk} \propto \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$ を作り得る。この仮想磁場が結晶全体で打ち消さない場合に、仮想磁場に起因したホール効果が生じることが知られている。例えば、 MnSi で報告されているスキルミオン格子に起因するトポロジカルホール効果 [4] や $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ で報告されている異常ホール効果 [44] などが挙げられる。これらと類似の磁気構造が ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 で実現している可能性に関して議論する。

5.5.1 スキルミオン格子形成の可能性

($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 は空間反転対称性の破れた空間群 $F\bar{4}3m$ に属する。ここで、磁場を [111] 方向に印加すると、系全体の対称性は $R3m$ に低下すると考えられる。点群 $3m$ 結晶は対称性の観点から、強磁性交換相互作用と DM 相互作用の競合によってスキルミオン格子の形成されることが許容される [22]。また、欠損スピネル GaV_4Se_8 では極性空間群 $R3m$ 相においてスキルミオン格子が形成されるが、この相は $F\bar{4}3m$ から構造相転移した相である。 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合と GaV_4Se_8 の $R3m$ 相は、 $F\bar{4}3m$ から $R3m$ へと対称性が低下しているという点で共通していると言える。さらに、磁性イオンがブリッジングパイロクロア格子を組み、その磁気モーメント間には強磁性的な交換相互作用が働いているなど、定性的な共通点は多い。

しかし、5.4.1 節で示したように本研究で行った小角中性子散乱の測定範囲ではスキルミオン格子のような長周期磁気構造に対応する散乱パターンは観測されなかった。このことから、長周期磁気構造が存在ならば、その周期は 126 nm 以上であると言える。

5.5.2 非共面的フェリ磁性構造形成の可能性

($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 では Cr と Fe の磁気モーメントが磁性を担うが、Fe と Cr の磁気モーメント間には反強磁性交換相互作用が働いているので、ここでは簡単のために Cr の磁気モーメントのみを抜き出したモデルを考える。また、Cr サイトはブリッジングパイロクロア格子を形成しているが、簡略化のためパイロクロア格子を用いることにする。Cr の磁気モーメントが「非面線的強磁性構造」を形成していれば、($\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$) Cr_2S_4 全体では非共面的フェ

り磁性であると言える。ここで「非共面的強磁性」とは自発磁化を有するという点で強磁性であるが、各磁気モーメントは平行ではなくスカラースピカイリティが非ゼロであるような磁気構造を指す。

具体的には、Cr の磁気モーメントが形成する非共面的強磁性構造の候補として図 5.16 に示すような磁気構造が実現し得るか検討する。この磁気構造は、

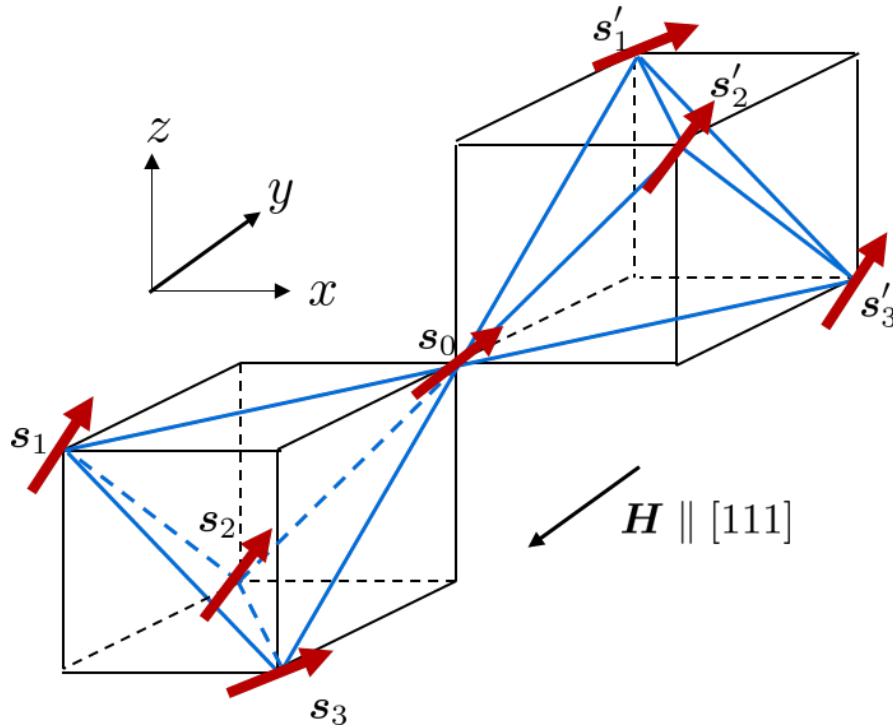


図 5.16 非共面的強磁性構造の模式図。赤矢印は各サイトのスピンモーメントを表す。

$$\mathbf{s}_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

$$\mathbf{s}_1 = \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

$$\mathbf{s}_2 = \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

$$\mathbf{s}_3 = \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

と表すことができる。ここで、 \mathbf{s}_i はサイト i のスピンモーメント、 θ は磁場印加方向とスピンのなす角である。 $\theta \neq 0$ の時、 \mathbf{s}_1 、 \mathbf{s}_2 、 \mathbf{s}_3 の (111) 面内成分が 120 度構造を形成しているため、「面内 120 度構造」と呼ぶことにする。「面内 120 度構造」が形成されればスカラー

ピンカイラリティが非ゼロになるため、スカラースピнкаイラリティに起因するホール効果が発現する可能性がある。「面内 120 度構造」が形成されるためには、少なくとも共線的強磁性構造よりもエネルギー的に安定でなくてはならない。共線的強磁性構造は

$$\mathbf{s}_0 = \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 \quad (5.5)$$

$$= \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

と表せる。スピン系のエネルギーとして

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j) + K \sum_i [1 - \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{z}_i] + \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{H} \quad (5.7)$$

を考える。ここで J は交換相互作用の結合定数、 \mathbf{D}_{ij} はサイト i とサイト j の磁気モーメント間に働く DM 相互作用の結合定数ベクトル、 K は一軸異方性の強さを表す定数、 \mathbf{z}_i はサイト i の局所的な 3 回軸方向の単位ベクトル、 \mathbf{H} は外部磁場である。強磁性交換相互作用を有する系を考えているので $J > 0$ である。 \mathbf{D}_{ij} は \mathbf{D}_{ij} は $\bar{4}3m$ の対称性を考慮して

$$\mathbf{D}_{01} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

$$\mathbf{D}_{02} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

$$\mathbf{D}_{03} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (5.10)$$

$$\mathbf{D}_{12} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

$$\mathbf{D}_{13} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

$$\mathbf{D}_{23} = \frac{D}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

とした。系全体の磁化の容易軸が $\langle 100 \rangle$ 軸なので $K < 0$ である。 z_i は具体的には

$$z_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.14)$$

$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (5.15)$$

$$z_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.16)$$

$$z_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

$$(5.18)$$

である。ある磁場におけるエネルギーを最小化するような θ を θ_{\min} とすると、 θ_{\min} は単位胞内のスピンの関係してエネルギーを具体的に計算することで求めることができる。

「面内 120 度構造」と共線強磁性構造の θ_{\min} とその時のエネルギー差 $E(\theta_{\min}^{120^\circ}) - E(\theta_{\min}^{\text{FM}})$ の磁場依存性を図 5.17 に示す。なお $K/J = -1$ 、 $D = 0.1$ とした。 $E(\theta_{\min}^{120^\circ}) - E(\theta_{\min}^{\text{FM}})$ が常に負であることから、全ての磁場領域において「面内 120 度構造」は共線強磁性構造より安定であることが分かる。「面内 120 度構造」ではスカラスピンカイラリティが非ゼロなのでホール効果が出てよい。磁場を増加させると θ_{\min} の絶対値が小さくなるので、スカラスピンカイラリティも小さくなることから、磁場の増加に伴ってそのホール効果は小さくなる。この振る舞いは $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ における実験結果と矛盾しない。つまり「面内 120 度構造」の形成が、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{Cr}_2\text{S}_4$ における磁化にも磁場にも比例しないホール効果の起源である可能性は否定されない。

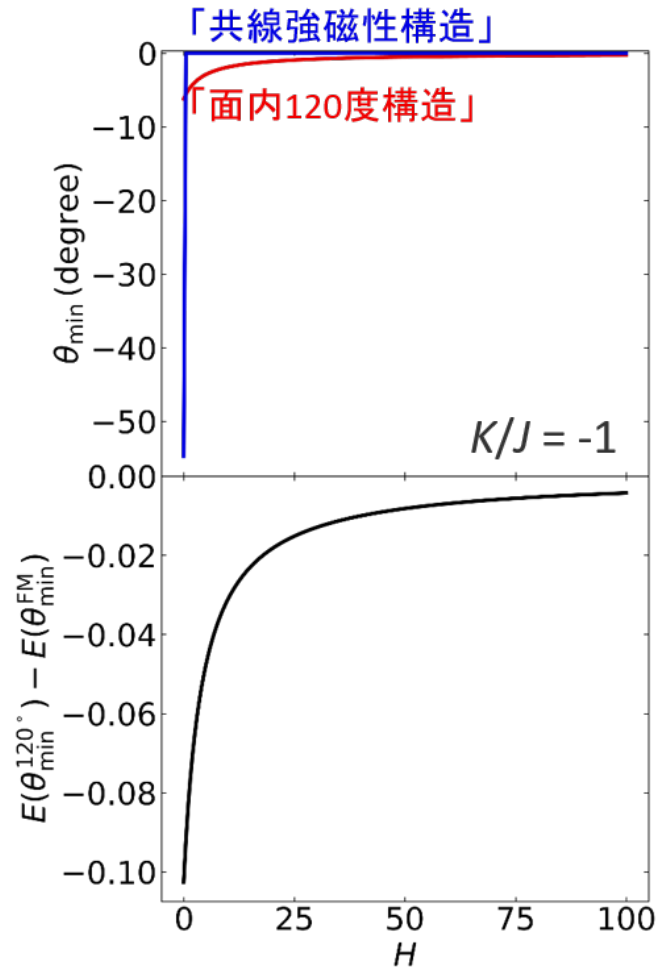


図 5.17 「面内 120 度構造」と共線強磁性構造の θ_{\min} とその時のエネルギー差 $E(\theta_{\min}^{120}) - E(\theta_{\min}^{\text{FM}})$ の磁場依存性。

5.6 本章のまとめ

$\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 単結晶を化学気相輸送法によって育成し、単結晶 X 線回折実験によって空間反転対称性の破れた空間群 $F\bar{4}3m$ に属することを明らかにした。単結晶を用いた磁化測定から温度・磁場相図を作製し、弱磁場領域に非共線的な磁気相が存在する可能性を示した。さらに、その領域において磁場に比例する正常ホール効果および磁化に比例する異常ホール効果では説明のできないホール効果が生じていることを見出した。磁化の異常に対応してこのホール効果の大きさも変化することから、磁気構造に由来していることが示唆される。

第 6 章

総括

本研究では、スピネル型カルコゲナイドを舞台として元素置換・欠損を基軸とした物質探索を行い、空間反転対称性の破れに起因した物性に関する研究を行った。空間反転対称性の破れた磁性体を探索するプラットフォームとしてスピネル型カルコゲナイドに着目した。具体的には欠損スピネルセレン化物 GaV_4Se_8 やその元素置換物質、およびクロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ を対象物質とした。本研究で新たに得られた知見は以下のようにまとめられる。

1. GaV_4Se_8 単結晶を用いた交流帯磁率測定、電気磁気効果測定および古典モンテカルロシミュレーションから、磁場 H を [111] 方向に印加した場合の GaV_4Se_8 の温度磁場相図を作製した。 GaV_4S_8 の場合と異なり、 GaV_4Se_8 では、最低温度 $T = 2\text{K}$ および最高磁場 $\mu_0 H = 370\text{mT}$ という広い温度磁場範囲においてサイクロイドおよびスキルミオン格子が安定である。このスキルミオン格子の安定化は Se サイトの元素置換によってスピン軌道相互作用が増強された結果であることを提案した。またサイクロイドおよびスキルミオン格子は電気分極を誘起しており、その微視的機構は逆 DM 機構で定性的に理解できる。
2. GaV_4Se_8 単結晶を用いた磁化測定および電気分極測定から温度・磁場相図を作製した。 $(\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T_S = 27\text{K}$ 以下で焦電体である。 $T_m = 13\text{K}$ 以下で磁気秩序を生じ、 $T_C = 6\text{K}$ 以下では強磁性秩序を形成する。 $T_C < T < T_m$ ではゼロ磁場においてはサイクロイド型らせん磁気構造を形成しているが、[111] 方向に磁場を印加すると、サイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相を経由して強磁性相へと逐次的に相転移する。特徴的な点として、母物質である GaV_4Se_8 に比べてらせん磁性相やスキルミオン格子相といった非共線的磁気秩序相が安定な温度・磁場範囲が狭くなっていることが挙げられる。すなわち Ga サイトへの Fe 添加によって、スキルミオン格子相の安定性が低下したと言えるが、この変化は磁気異方性が容易軸型に変化したことに起因する可能性がある。

3. $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 単結晶を化学気相輸送法によって育成し、単結晶 X 線回折実験によって空間反転対称性の破れた空間群 $F\bar{4}3m$ に属することを明らかにした。単結晶を用いた磁化測定から温度・磁場相図を作製し、弱磁場領域に非共線的な磁気相が存在する可能性を示した。さらに、その領域において磁場に比例する正常ホール効果および磁化に比例する異常ホール効果では説明のできないホール効果が生じていることを見出した。磁化の以上に対応してこのホール効果の大きさも変化することから、磁気構造に由来していることが示唆される。

これらの成果は、それぞれの物質における物性の理解はもちろんのこと、元素欠損・置換に起因する結晶対称性の低下を基軸として物質探索を行うという指針の有用性を示すものであると考えている。

付録 A

GaV₄Se₈ に関する付録

A.1 電気磁気応答の構造相転移におけるポーリング条件依存性

GaV₄Se₈ は構造相転移に伴って結晶学的な三方晶ドメインを形成し得る。すなわち、三方晶歪みの生じる方向として [111], [1 $\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] の 4 通りが存在する。したがって、三方晶ドメインを揃えていない状態で磁場を [111] 方向に印加して測定した場合、磁場を [111] に印加した時の応答の他に、 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に印加した時の応答も混ざってしまう。通常、焦電体への構造相転移に伴う結晶学的なドメインはポーリング電場を印加することによって揃えることができる。しかし、 $F\bar{4}3m$ から $R3m$ への構造相転移の場合には、[111] 方向の電気分極の方向を正として [111] 方向にポーリング電場を印加すれば [111] に三方晶ドメインが揃うが、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向にポーリング電場を印加すると $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 等価な 3 つの三方晶ドメインが混在してしまう。さらにこの時の実験系において勝手に決めたポーリング電場の符号と揃えられる三方晶ドメインの関係は自明ではない。そこでまず、ポーリング電場の符号と揃えられる三方晶ドメインの関係を明らかにしなくてはならない。ポーリング電場によって三方晶ドメインが [111] か $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ のいずれかにが完全揃えることができ、その時の電気分極の大きさを正確に測定できれば、電気分極が大きい時の電場方向が [111] ドメインに揃える方向であると考えられる。なぜなら、 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ ドメインからの寄与は [111] 方向への射影成分しか観測されないからである。しかしながら、GaV₄Se₈ は構造相転移温度近傍において抵抗が十分には高くないため、完全なポーリングも正確な電気分極測定も困難である。そこで代替策として、[111] 方向の磁場誘起の電気分極変化の大きさ $\Delta P_{[111]}$ を比較することが考えられる。図 A.1 に $T = 2\text{ K}$ において [111] 方向の磁場を掃引した時の変位電流 $I_{[111]}$ と電気分極変化の $\Delta P_{[111]}$ を示す。ポーリング電場 $E_{\text{pol}} = +100\text{ V}$ 、ポーリング磁場 $H_{\text{pol}} = 8\text{ T}$ を印加した時の測定結果を赤色、ポーリング電場 $E_{\text{pol}} = -100\text{ V}$ 印加した時の測定結果を青色でプロットした。構造相転移においてポーリング磁場を印加することは一般的ではないが、正のポーリング電場と同様の効果を示すことを確認している。正のポーリング電場を印加した

時の方が $\Delta P_{[111]}$ が大きいいため、この時に [111] ドメインが揃えられていると考えられる。なお、負のポーリング電場をかけた場合でも [111] ドメインが主要なドメインになっているが、これは試料を基板に貼り付けた影響で [111] ドメインが揃っていることによると考えている。

この結果から逆に、[111] ドメインが揃っている条件で測定した時に増強されるシグナルが [111] ドメインからの寄与であり、[111] ドメインが比較的揃っていない条件で測定した時に増強されるシグナルが $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ ドメインからの寄与であると推測できる。

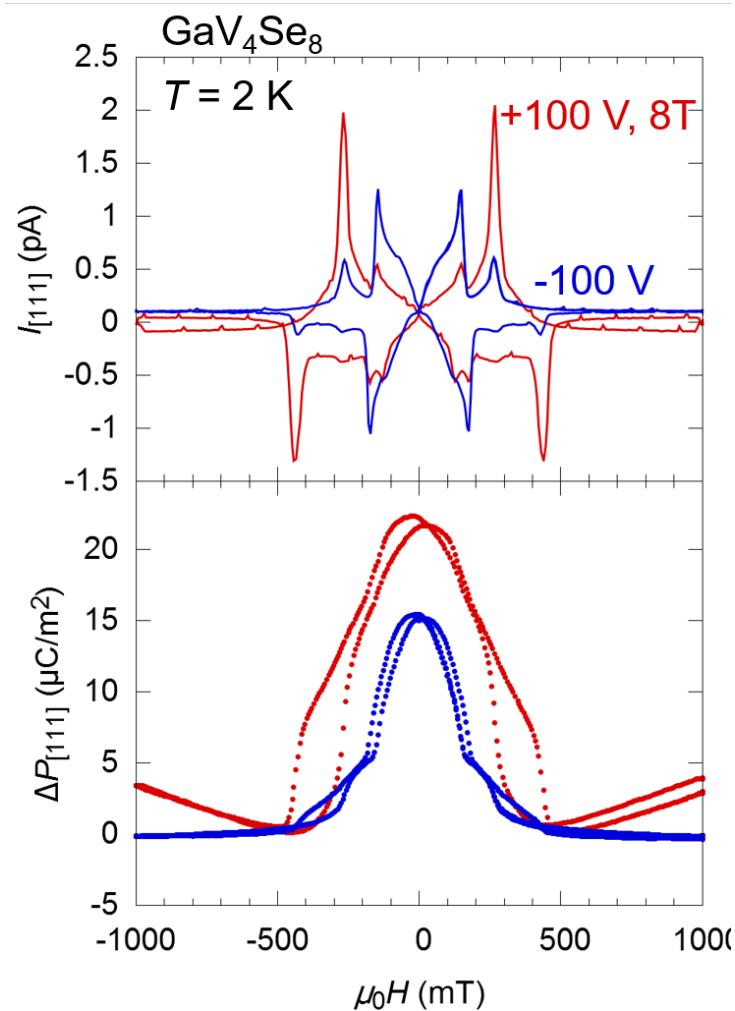


図 A.1 $T = 2 \text{ K}$ において [111] 方向の磁場を掃引した時の変位電流 $I_{[111]}$ と電気分極変化の $\Delta P_{[111]}$ 。ポーリング電場 $E_{\text{pol}} = +100 \text{ V}$ 、ポーリング磁場 $H_{\text{pol}} = 8 \text{ T}$ 印加した時の測定結果を赤色、ポーリング電場 $E_{\text{pol}} = -100 \text{ V}$ 印加した時の測定結果を青色でプロットした。

A.2 電気抵抗率の温度依存性

GaV₄Se₈ は半導体であり、電気分極測定を行うためには電気抵抗率がやや低い。そのため、焦電流測定において電気抵抗率 ρ の温度変化の影響が無視できない。実際に図 A.2 に GaV₄Se₈ の [111] 方向の電気抵抗率の温度依存性を示す。測定は昇温過程において行った。また、焦電流の寄与を無くするため各温度で温度変化を止めてから測定している。電気抵抗率は構造相転移に伴って 1 桁程度減少することがわかる。この電気抵抗率の温度依存性が焦電流測定において見かけ上の焦電流を生じる原因となっている。また構造相転移におけるポーリング条件によって電気抵抗率の値が異なっている。これは構造相転移点以下で電気抵抗率が異方的であることを示唆している。電気抵抗率のアレニウスプロットを図 A.3 に示す。

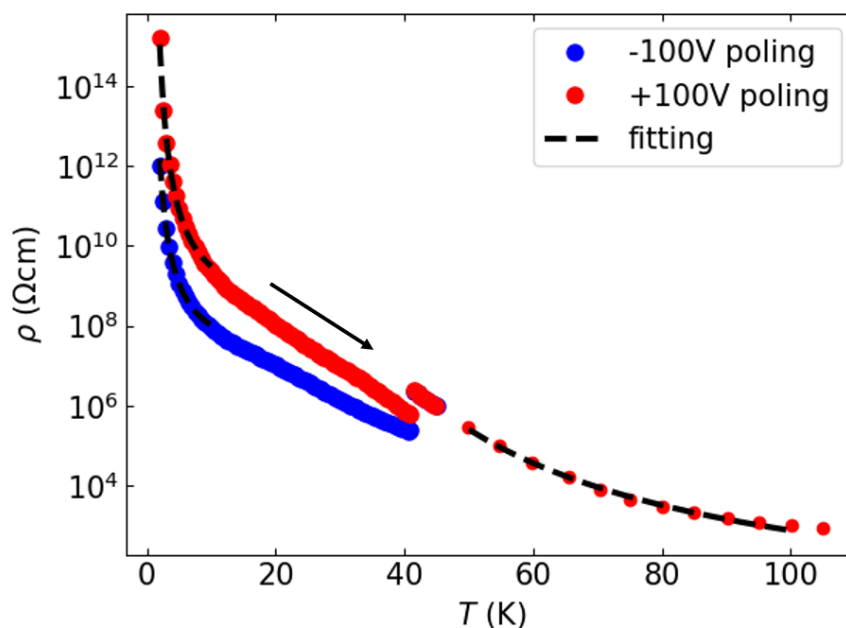


図 A.2 GaV₄Se₈ の [111] 方向の電気抵抗率の温度依存性。青点は -100 V ポーリング、赤点は $+100\text{ V}$ ポーリング時の測定結果である。破線は熱活性型の温度依存性を仮定したフィッティングの結果である。

10 K 以下の低温領域において熱活性型の温度依存性

$$\log \rho = \frac{E_G}{2k_B T} \quad (\text{A.1})$$

を仮定して E_G を最小二乗フィッティングした結果を破線で示している。ここで E_G はエネルギーギャップ、 k_B はボルツマン定数である。図 A.3(a) に示す $50\text{ K} < T < 100\text{ K}$ の高温側領域では $E_G = 100\text{ meV}$ であった。この領域は真性領域であると考え、バンドギャップの大きさは 100 meV と見積もられる。一方で、図 A.3(b) に示す $T < 10\text{ K}$ の低温領域で

は、+100 V ポーリングの時は $E_G = 5.5$ meV、-100 V ポーリングの時は $E_G = 4.1$ meV であった。この領域は不純物イオン領域であると考えられるので、 E_G は不純物準位とのエネルギーギャップに対応していると考えられる。

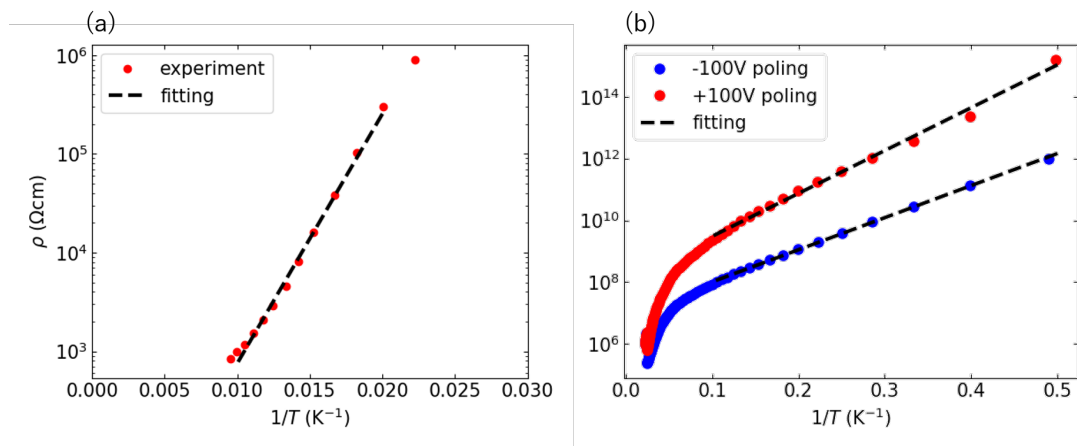


図 A.3 GaV₄Se₈ の [111] 方向の電気抵抗率の温度依存性のアレニウスプロット。(a) $50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ の高温側領域 (b) $T < 10 \text{ K}$ の低温領域。青点は -100 V ポーリング、赤点は $+100 \text{ V}$ ポーリング時の測定結果である。破線は熱活性型の温度依存性を仮定したフィッティングの結果である。

A.3 赤外反射率分光

付録 A.2 に示したように GaV_4Se_8 の電気抵抗率は構造相転移点に伴って減少する。この電気抵抗率の変化がバンドギャップの大きさの変化によるものなのかを調べるために赤外反射率分光を行った。赤外反射率スペクトルはフーリエ変換赤外分光法で測定した。光の入射方向は (111) 面である。

典型的な測定結果として GaV_4Se_8 の $T = 150 \text{ K}$ における赤外反射率スペクトルを図 A.4(a) に示す。灰色で塗り潰した領域は二酸化炭素や水蒸気による吸収によって試料の反射率が正確に測定出来ていないと考えられる領域である。まず、赤外反射率スペクトルに対してクラマース・クローニツヒ変換を行い、図 A.4(b) に示す光学伝導度スペクトルを得た。なお、クラマース・クローニツヒ変換を行う際に以下のようにデータを補完した。まず 700 cm^{-1} 以下と $6000\text{--}16000 \text{ cm}^{-1}$ における反射率は定数、 $16000\text{--}56000 \text{ cm}^{-1}$ では波数の-1.5 乗に比例、 56000 cm^{-1} 以上では波数の-4 乗に比例するとした。また、灰色で塗りつぶした領域は線形補間した。2200 cm^{-1} 付近で反射率は極大値をとり、光学伝導度は急激に立ち上がることから、このエネルギー領域がバンドギャップに対応していることが示唆される。バンドギャップの温度変化を見積もるために、光学伝導度 σ が $180 < \sigma < 250 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$

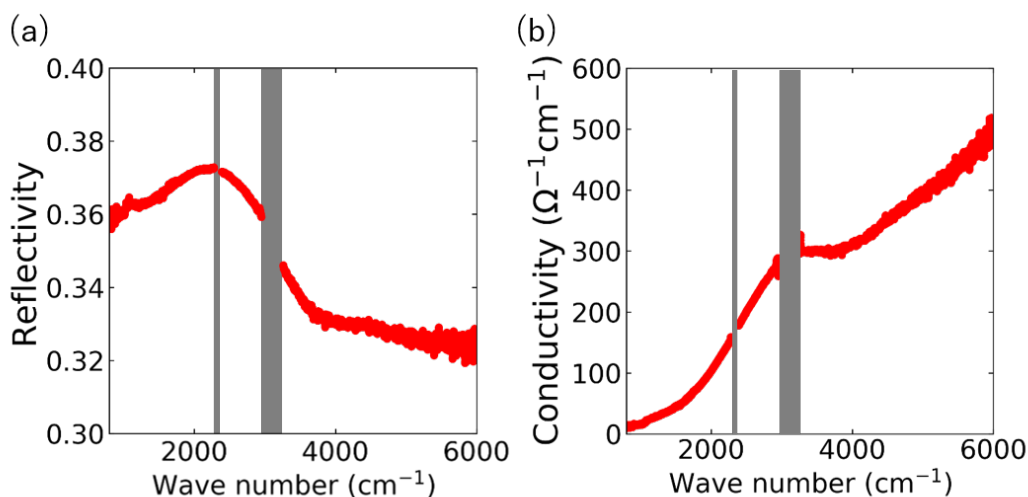


図 A.4 (a) GaV_4Se_8 の $T = 150 \text{ K}$ における光学伝導度とそのフィッティング結果。灰色の塗り潰し領域は二酸化炭素や水蒸気による吸収によって試料の反射率が正確に測定出来ていないと考えられる領域である。(b) バンドギャップ E_g の温度依存性。

の範囲を直線で最小二乗フィッティングを行い、その切片からバンドギャップを見積もった。図 A.5(a) に典型的なフィッティング結果を示す。赤点が測定結果、青破線がフィッティングによって得られた直線である。このような測定を様々な温度で行って得たバンドギャップの温度依存性を図 A.5(b) に示す。バンドギャップ E_g は構造相転移温度以下で急激に増

大していることが分かる。従って、電気抵抗が構造相転移に伴って減少する振る舞いはバンドギャップの変化に由来するものではないと考えられる。なお、光学伝導度から見積もった $E_g \sim 170$ meV であり、抵抗の温度依存性から見積もった $E_g \sim 100$ meV と概ね一致している。

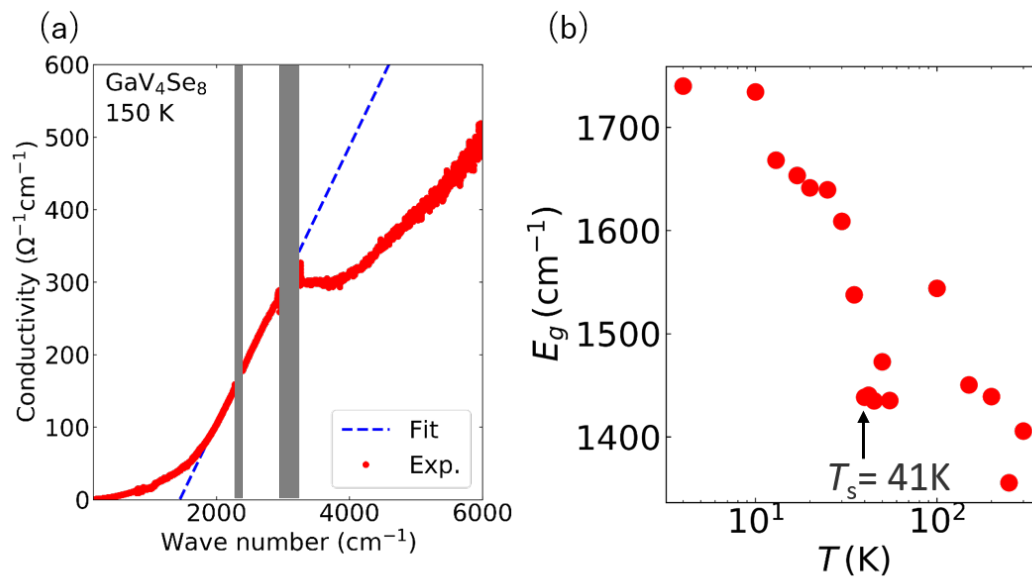


図 A.5 GaV₄Se₈ の $T = 150$ K における (a) 赤外反射率スペクトルと (b) 光学伝導度。灰色の塗り潰し領域は二酸化炭素や水蒸気による吸収によって試料の反射率が正確に測定出来ていないと考えられる領域である。

A.4 [110] 方向の交流帯磁率

スキルミオン格子相とサイクロイド型らせん磁性相ではいずれも \mathbf{q} は \mathbf{H}_{DC} に対して垂直な面内にあるため、この 2 相の間では \mathbf{H}_{DC} と平行な方向の交流帯磁率には大きな差は無いことが予想される。実際に図 3.4 (a) に示したように (111) 面直方向の交流帯磁率の実部は Néel 型スキルミオン格子相とサイクロイド型らせん磁性相でほとんど変化していない。そこで Néel 型スキルミオン格子相とサイクロイド型らせん磁性相を区別するのに適していると考えられる物性として、 H_{DC} を [111] 方向に印加した際の [110] 方向の交流帯磁率と電気分極に着目した。図 A.6 (a) に $H_{\text{DC}} \parallel [111]$ 印加下での [110] 方向の交流帯磁率の実部 $\chi'_{[110]}$ の降温過程における温度依存性を示す。まず、磁気転移温度 $T_C \sim 17\text{K}$ 付近において $\chi'_{[110]}$ はピークを示す。磁気転移温度以下では $\mu_0 H_{\text{DC}} = 60\text{--}70\text{mT}$ を境に $\chi'_{[110]}$ の大きさが変化する。これはスキルミオン格子相からサイクロイド型らせん磁性相への相転移に伴う変化であると考えられる。次に図 A.6 (b) に $\chi'_{[110]}$ の [111] 方向の磁場依存性を示す。増磁過程を塗りつぶした丸印、減磁過程を中抜き丸印でプロットした。減磁過程の結果からサイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相への転移に伴って $\chi'_{[110]}$ が減少していることがわかる。このことは直感的には次のように理解できる。サイクロイド型らせん磁性相では \mathbf{q} が $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 等価な方向のいずれであるかによるドメインが存在する。 $\mathbf{q} \parallel [1\bar{1}0]$ ドメインではらせん面に平行な方向の交流帯磁率を測定することになるが、 $\mathbf{q} \parallel [01\bar{1}]$ または $\mathbf{q} \parallel [\bar{1}01]$ ドメインではらせん面に垂直に近い方向の交流帯磁率を測定することになる。したがって $\chi'_{[110]}$ は $\mathbf{q} \parallel [1\bar{1}0]$ ドメインより $\mathbf{q} \parallel [01\bar{1}]$ または $\mathbf{q} \parallel [\bar{1}01]$ ドメインの方が大きくなる。Néel 型スキルミオン格子相はこれら 3 つの \mathbf{q} ドメインが重ね合わさった状態に近いと予想されるので、 $\chi'_{[110]}$ も $\mathbf{q} \parallel [1\bar{1}0]$ のサイクロイド型らせん磁性相と $\mathbf{q} \parallel [01\bar{1}]$ または $\mathbf{q} \parallel [\bar{1}01]$ のサイクロイド型らせん磁性相の間であると予想される。つまり、サイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相への転移に伴って $\chi'_{[110]}$ が減少することは、サイクロイド型らせん磁性相では $\mathbf{q} \parallel [01\bar{1}]$ または $\mathbf{q} \parallel [\bar{1}01]$ ドメインがメジャードメインであることを示唆している。ここでのサイクロイド型らせん磁性相における \mathbf{q} ドメインの存在比の偏りは、 H_{DC} の [111] 方向からのずれによって生じた (111) 面内成分によるものであると考えられる。これらの結果から $\chi'_{[110]}$ はサイクロイド型らせん磁性相と Néel 型スキルミオン格子相で明瞭に異なることがわかった。

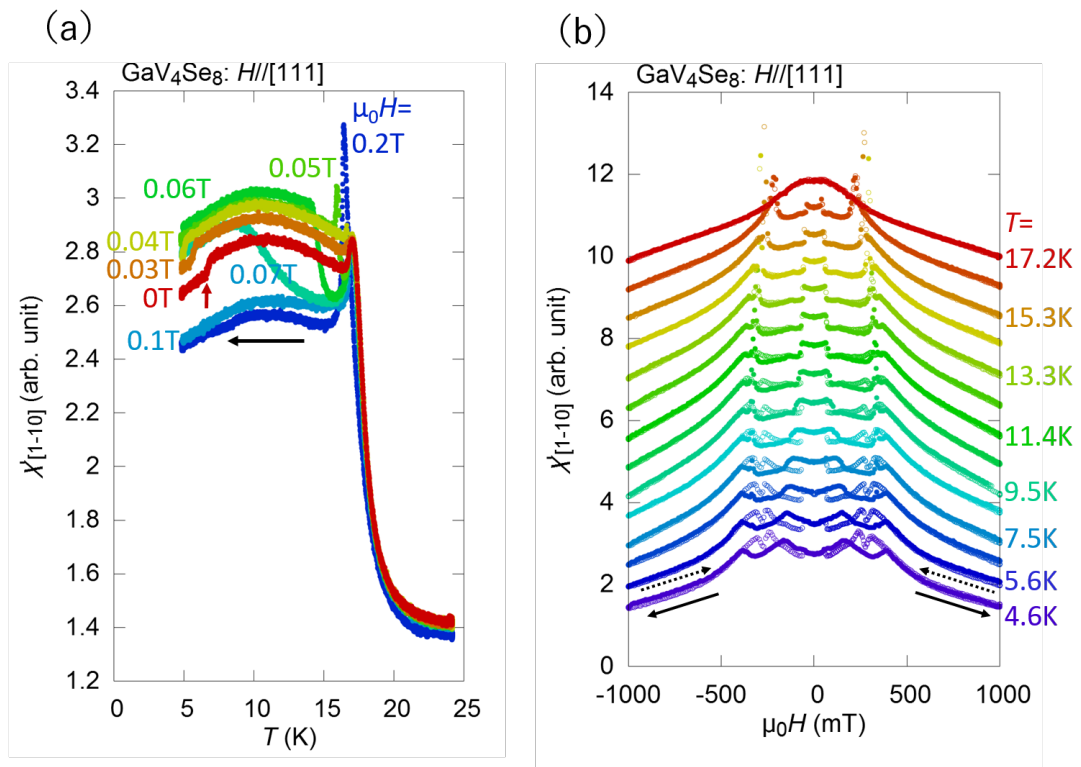


図 A.6 $[1\bar{1}0]$ 方向の交流帯磁率の実部 $\chi'_{[1\bar{1}0]}$ の (a) 降温過程における温度依存性と (b) 磁場依存性。増磁過程を塗りつぶした丸印、減磁過程を中抜き丸印でプロットした。

A.5 一軸圧力効果

GaV₄Se₈ の磁性に対する一軸応力効果を調べるために、一軸応力下での磁化測定を行った。図 A.7 に示すように試料を 1 組の半柱形のナイロンの平面側に固定した後に熱収縮チューブで締め付けることによって一軸圧縮応力を印加した。なお、印加されている応力の大きさは不明であるが、後述するように転移磁場などが変化していることから有限の一軸応力は印加できていると考えられる。

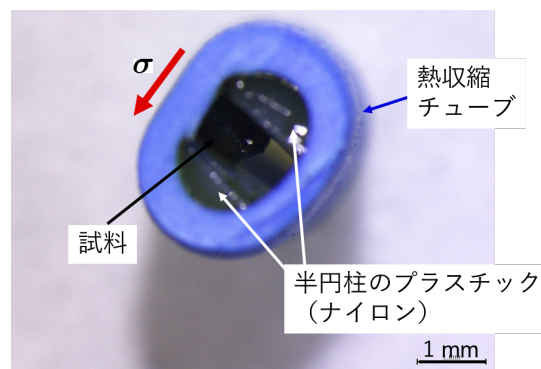


図 A.7 一軸応力を印加するためのセットアップ。試料をナイロンで挟んで固定した後に熱収縮チューブで締め付けている。

図 A.8 に GaV₄Se₈ の一軸圧縮応力下での磁化 M の磁場依存性とその磁場微分 dM/dH を示す。なお、 $\sigma = 0$ 、 $\sigma \parallel [111]$ 、 $\sigma \parallel [11\bar{2}]$ の時の測定結果をそれぞれ緑、青、赤丸でプロットした。まず $\sigma \parallel [111]$ を印加すると、■印で示した $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ のドメインのサイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相への転移に対応すると考えられる異常が抑制され、◆印で示した $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ でないドメインのサイクロイド型らせん磁性相から強制強磁性相への転移に対応すると考えられる異常が顕著になっていることが分かる。これは $\sigma \parallel [111]$ の印加によって、構造相転移に伴って形成される三方晶ドメインのうち、 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ のドメインの比が減少した結果であると考えられる。次に、▼印で示した $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ のドメインのスキルミオン格子相から強制強磁性相への転移に着目すると、転移磁場は $\sigma \parallel [111]$ 、 $\sigma = 0$ 、 $\sigma \parallel [11\bar{2}]$ の順に大きいことが分かる。従って、GaV₄Se₈ においてはスキルミオン格子面に対して垂直な一軸圧縮応力はスキルミオン格子を安定化させ、スキルミオン格子面に対して平行な一軸圧縮応力はスキルミオン格子を不安定化させると考えられる。この結果は、キラル結晶である MnSi におけるスキルミオン格子に対する一軸応力効果 [77] と対照的である。この差異が、Néel 型スキルミオン格子と Bloch 型スキルミオン格子に普遍的に成り立つのか否かは分かっておらず、さらなる研究が期待される。なお、 $\sigma = 0$ の場合のみ飽和磁化が 5% 程度大きいのが、この差は測定試料の質量の測定誤差の範囲内である。

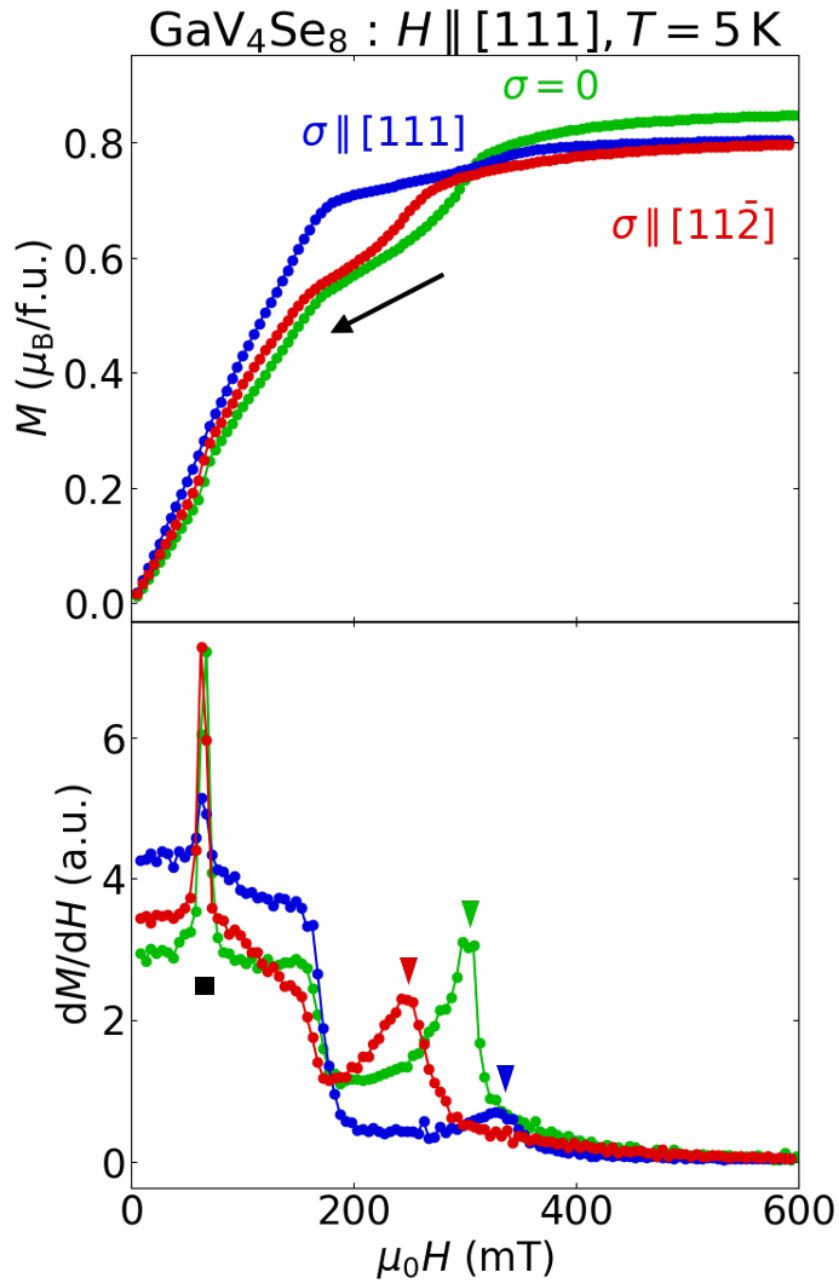


図 A.8 GaV₄Se₈ の一軸応力下での磁化 M の磁場依存性とその磁場微分 dM/dH 。 $\sigma = 0, \sigma \parallel [111], \sigma \parallel [11\bar{2}]$ の時の測定結果をそれぞれ緑、青、赤丸でプロットした。磁場の印加方向は $[111]$ 方向で、測定温度 $T = 5 \text{ K}$ である。■印は $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ のドメインのサイクロイド型らせん磁性相からスキルミオン格子相への転移、▼印はスキルミオン格子相から強制強磁性相への転移、◆印は $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H}$ でないドメインのサイクロイド型らせん磁性相から強制強磁性相への転移に対応すると考えられる異常である。

付録 B

様々な欠損スピネルセレン化物に関する付録

本研究では GaV_4Se_8 に対する元素置換効果を調べるために、類縁物質の合成を試みた。本付録では単結晶の合成に成功したと考えられる物質の物性測定結果を紹介する。

B.1 $\text{GaTi}_x\text{V}_{4-x}\text{Se}_8$

$\text{GaTi}_x\text{V}_{4-x}\text{Se}_8$ は GaV_4Se_8 の V サイトを Ti に部分的に置換した物質である。化学気相輸送法を用いて育成した単結晶の結晶の写真を図 B.1 に示す。 GaV_4Se_8 単結晶と異なり板状の形状をしており、成長面は (111) 面である。単結晶 X 線回折実験を行い指数付けを行った結果、面心立方格子で格子定数は 10.12 \AA であった。 GaV_4Se_8 と比べて格子定数がやや小さいが、類似の結晶構造の物質が育成されたと考えている。なお、出発物質の Ti と V の組成比は 3:1 であるが組成分析を行っていないため、実際の組成は不明である。

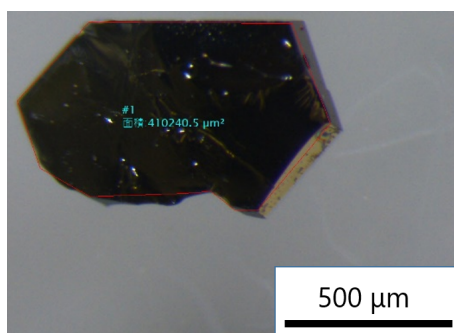


図 B.1 $\text{GaTi}_x\text{V}_{4-x}\text{Se}_8$ 単結晶の実体顕微鏡写真。紙面に垂直な面が (111) 面である。

図 B.2(a) に $\text{GaTi}_x\text{V}_{4-x}\text{Se}_8$ の [111] 方向の電気抵抗率の温度依存性を示す。 GaV_4Se_8 の場合と異なり電気抵抗率は温度に対して単調に変化することから、低温における構造相転移が消失していることが示唆される。 $50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ の温度領域の電気抵抗率のアレニウ

スプロットである。GaV₄Se₈ の場合と同様に式用いて最小二乗フィッティングを行って得られたエネルギーギャップは $E_g = 79 \text{ meV}$ であり、GaV₄Se₈ よりもやや小さいことが分かった。

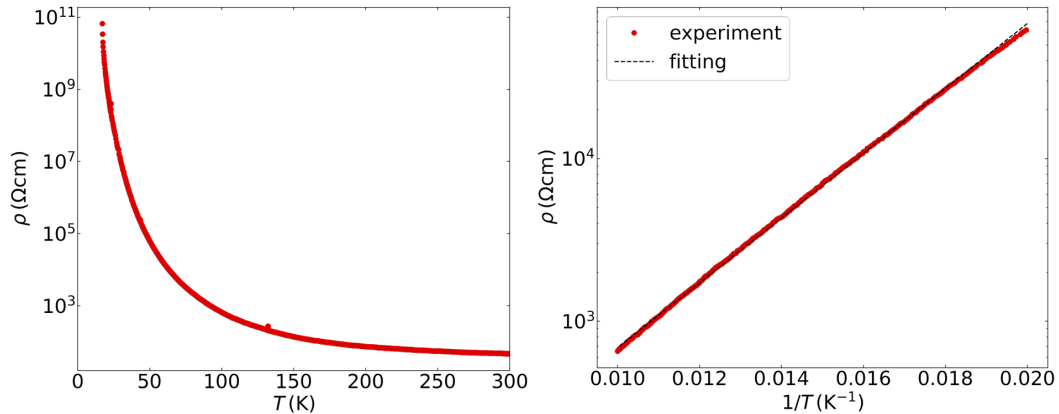


図 B.2 (a)GaTi_xV_{4-x}Se₈ 単結晶の [111] 方向の電気抵抗率の温度依存性。(b)50 K < T < 100 K の温度領域の電気抵抗率のアレニウスプロット

次に、GaTi_xV_{4-x}Se₈ の磁化 M の温度依存性を図 (a) に示す。磁場の印加方向は [111] 方向で、磁場の大きさは $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ である。磁化は $T = 3 \text{ K}$ 付近で極大値をとることから、 $T_N = 3 \text{ K}$ 以下で反強磁性的な磁気秩序を生じていることが示唆される。一方で、Curie-Weiss 温度は $\theta = 5.0 \text{ K}$ である。すなわち、平均場的な交換相互作用は強磁性的であると言える。次に、図 B.3(b) に $T = 2 \text{ K}$ における磁化 M の磁場依存性（赤色）とその磁場微分 dM/dH （青色）を示す。なお、測定開始前にゼロ磁場冷却を行い、 $\mu_0 H = 1000 \text{ mT}$ まで増磁する過程の測定結果を塗りつぶし点でプロットした。その後、 $\mu_0 H = 0 \text{ mT}$ まで減磁する過程の測定結果を中抜き点でプロットした。 T_N 以下の $T = 2 \text{ K}$ では磁場を印加すると磁化は単調に増加することが分かる。更に増磁過程の $\mu_0 H = 50 \text{ mT}$ 以下の磁場領域の dM/dH が減磁過程よりやや小さい。これは反強磁性の副格子磁化の方向が回転していることに対応している可能性がある。

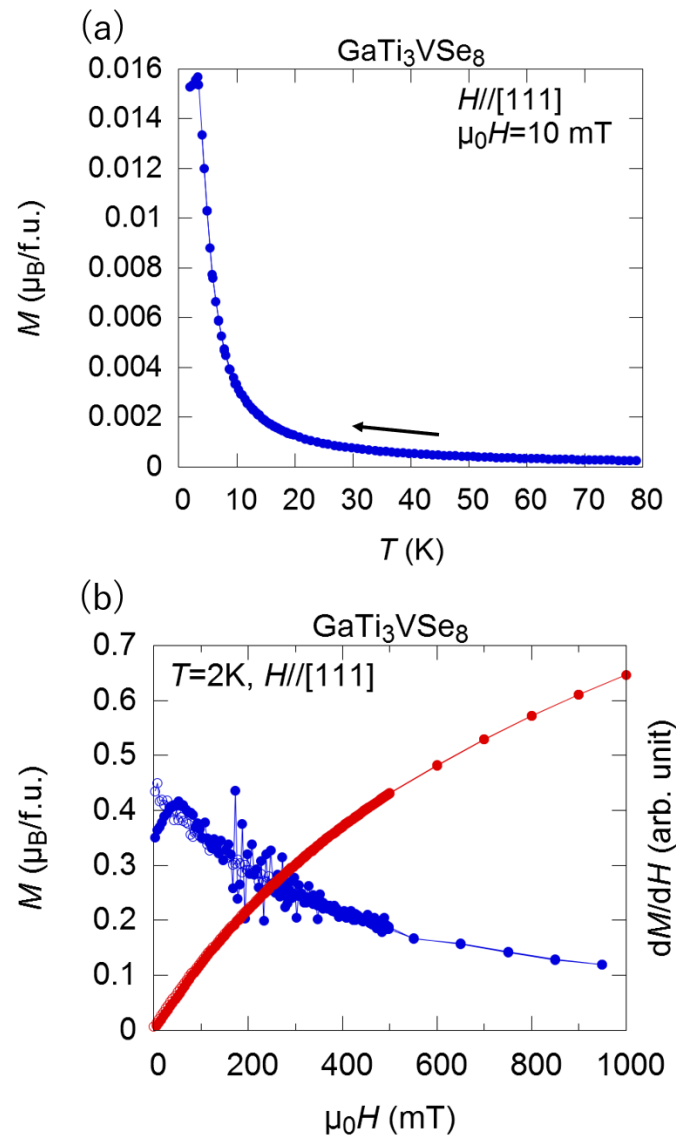


図 B.3 (a)GaTi_xV_{4-x}Se₈ 単結晶の [111] 方向の磁化 M の温度依存性。印加磁場の大きさは $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ である。(b) $T = 2 \text{ K}$ における [111] 方向の磁化 M の磁場依存性 (赤色) とその磁場微分 dM/dH (青色)。塗りつぶし点は増磁過程、中抜き点は減磁過程の測定結果である。

B.2 $\text{GaV}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Se}_8$

$\text{GaV}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Se}_8$ は GaV_4Se_8 の V サイトを Nb に部分的に置換した物質である。化学気相輸送法を用いて育成した単結晶の結晶の写真を図 B.4 に示す。単結晶 X 線回折実験を行い指数付けを行った結果、面心立方格子で格子定数は 10.28 \AA であった。ヴェガード則 [69] を用いて x を見積もると $x = 2.05$ と見積もられる。

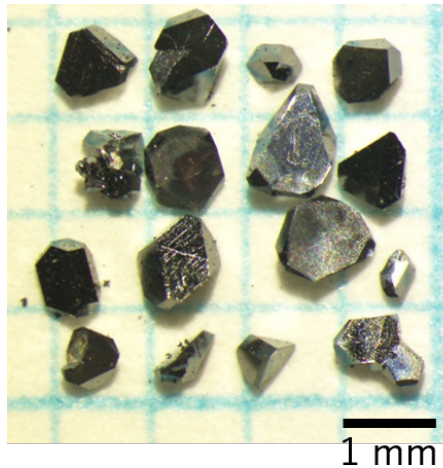


図 B.4 $\text{GaV}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Se}_8$ 単結晶の実体顕微鏡写真

図 B.5(a) に $\text{GaV}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Se}_8$ の $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ および $\mu_0 H = 7.0 \text{ T}$ を印加した時の $[111]$ 方向の $M/\mu_0 H$ の温度依存性を示す。 $T_N = 3 \text{ K}$ 以下で $M/\mu_0 H$ は磁場依存性を示し、温度変化を示さない。従って、 T_N 以下で反強磁性的な磁気秩序を生じていることが示唆される。図 B.5(b) に示すように $T = 10 \text{ K}$ では磁化は磁場に対して線形に増大する常磁性的な振る舞いである。一方で、 $T = 2 \text{ K}$ では磁化が非線形に増大している。このことから、 T_N 以下で磁気秩序を生じていることが示唆される。

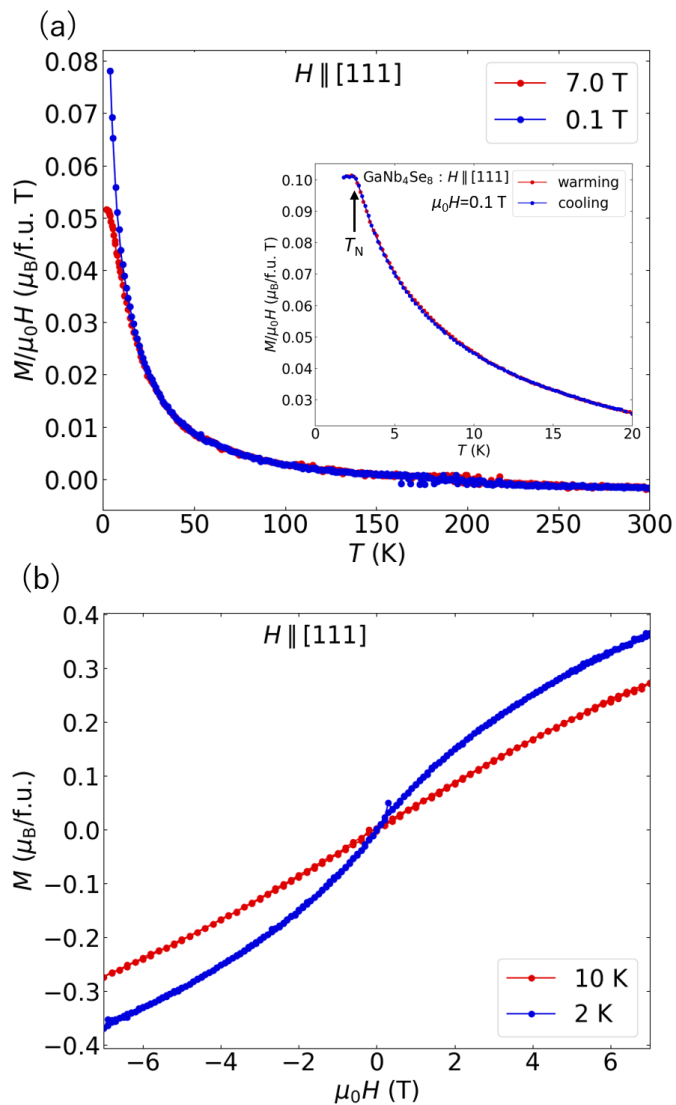


図 B.5 (a)GaV_{4-x}Nb_xSe₈ の $\mu_0 H = 0.1$ T および $\mu_0 H = 7.0$ T を印加した時の [111] 方向の $M/\mu_0 H$ の温度依存性。挿入図は $\mu_0 H = 0.1$ T における低温領域の拡大図である。(b) 磁化 M の $T = 2$ K および $T = 10$ K における磁場依存性

参考文献

- [1] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [2] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960).
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [4] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
- [5] F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Science* **330**, 1648 (2010).
- [6] T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Nat. Phys.* **8**, 301 (2012).
- [7] X. Yu, N. Kanazawa, W. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **3**, 988 (2012).
- [8] A. Fert, V. Cros, and J. Sampaio, *Nat. Nanotech.* **8**, 152 (2013).
- [9] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
- [10] X. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **10**, 106 (2011).
- [11] X. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. Park, J. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature (London)* **465**, 901 (2010).
- [12] S. Seki, X. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Science* **336**, 198 (2012).
- [13] Y. Tokunaga, X. Yu, J. White, H. M. Rønnow, D. Morikawa, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **6**, 7638 (2015).
- [14] T. Okubo, S. Chung, and H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 017206 (2012).
- [15] Y. Lin, P. Grundy, and E. Giess, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 485 (1973).
- [16] T. Garel and S. Doniach, *Phys. Rev. B* **26**, 325 (1982).
- [17] S. Heinze, K. Von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Nat. Phys.* **7**, 713 (2011).

- [18] S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, D. Menzel, J. Schoenes, Y. O. Chetverikov, A. I. Okorokov, H. Eckerlebe, and S. V. Maleyev, *Phys. Rev. B* **76**, 224424 (2007).
- [19] I. Kézsmárki, S. Bordács, P. Milde, E. Neuber, L. Eng, J. White, H. M. Rønnow, C. Dewhurst, M. Mochizuki, K. Yanai, H. Nakamura, D. Ehlers, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Nat. Mater.* **14**, 1116 (2015).
- [20] T. Kurumaji, T. Nakajima, V. Ukleev, A. Feoktystov, T.-h. Arima, K. Kakurai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 237201 (2017).
- [21] N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nat. Nanotech.* **8**, 899 (2013).
- [22] A. Bogdanov and D. Yablonskii, *Sov. Phys. JETP* **68**, 101 (1989).
- [23] A. Bogdanov and A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 255 (1994).
- [24] A. Bogdanov, U. Röbner, M. Wolf, and K.-H. Müller, *Phys. Rev. B* **66**, 214410 (2002).
- [25] J. Rowland, S. Banerjee, and M. Randeria, *Phys. Rev. B* **93**, 020404 (2016).
- [26] K. Karube, J. White, N. Reynolds, J. Gavilano, H. Oike, A. Kikkawa, F. Kagawa, Y. Tokunaga, H. Rønnow, Y. Tokura, et al., *Nat. Mater.*, 1237 (2016).
- [27] S. Woo, K. Litzius, B. Krüger, M.-Y. Im, L. Caretta, K. Richter, M. Mann, A. Krone, R. M. Reeve, M. Weigand, et al., *Nat. Mater.*, 501 (2016).
- [28] O. Boulle, J. Vogel, H. Yang, S. Pizzini, D. de Souza Chaves, A. Locatelli, T. O. Menteş, A. Sala, L. D. Buda-Prejbeanu, O. Klein, et al., *Nat. Nanotech.* **11**, 449 (2016).
- [29] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [30] Y. Okamura, F. Kagawa, S. Seki, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **7**, 12669 (2016).
- [31] E. Ruff, S. Widmann, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, S. Bordács, I. Kézsmárki, and A. Loidl, *Sci. Adv.* **1**, e1500916 (2015).
- [32] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [33] T.-h. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [34] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T.-h. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **81**, 100411 (2010).
- [35] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
- [36] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T.-h. Arima, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **8**, 558 (2009).
- [37] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- [38] T. Kimura, J. Lashley, and A. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401 (2006).
- [39] N. Khanh, N. Abe, K. Kubo, M. Akaki, M. Tokunaga, T. Sasaki, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **87**, 184416 (2013).
- [40] R. R. Birss et al., *Symmetry and magnetism*, Vol. 863 (North-Holland Amsterdam, 1964).
- [41] S. Seki, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **86**, 060403 (2012).

- [42] E. H. Hall, *Amer. J. Math.* **2**, 287 (1879).
- [43] E. Hall, *Phil. Mag.* **12**, 157 (1881).
- [44] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [45] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
- [46] P. Bruno, V. K. Dugaev, and M. Taillefumier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096806 (2004).
- [47] G. Tatara, H. Kohno, J. Shibata, Y. Lemaho, and K.-J. Lee, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 054707 (2007).
- [48] R. Pocha, D. Johrendt, and R. Pöttgen, *Chem. Mater.* **12**, 2882 (2000).
- [49] H. Haeuseler, S. Reil, and E. Elitok, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 409 (2001).
- [50] Y. Sahoo and A. Rastogi, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 5953 (1993).
- [51] H. Haeuseler and W. Cordes, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **47**, 901 (1992).
- [52] M. François, O. Alexandrov, K. Yvon, H. B. Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, and M. Sergent, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **200**, 47 (1992).
- [53] M. Francois, W. Lengauer, K. Yvon, M. Sergent, M. Potel, P. Gougeon, and H. B. Yaich-Aerrache, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **196**, 111 (1991).
- [54] D. Bichler and D. Johrendt, *Chem. Mater.* **23**, 3014 (2011).
- [55] H. Nakamura, H. Chudo, and M. Shiga, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6015 (2005).
- [56] Z. Wang, E. Ruff, M. Schmidt, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 207601 (2015).
- [57] D. Ehlers, I. Stasinopoulos, V. Tsurkan, H.-A. K. von Nidda, T. Fehér, A. Leonov, I. Kézsmárki, D. Grundler, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **94**, 014406 (2016).
- [58] S. Widmann, E. Ruff, A. Günther, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, S. Bordács, I. Kézsmárki, and A. Loidl, *Philosophical Magazine*, 1 (2016).
- [59] D. Ehlers, I. Stasinopoulos, I. Kézsmárki, T. Fehér, V. Tsurkan, H. K. von Nidda, D. Grundler, and A. Loidl, *J. of Phys.: Condens. Matter* **29**, 065803 (2016).
- [60] H. Barz, *Materials Research Bulletin* **8**, 983 (1973).
- [61] M. Querré, B. Corraze, E. Janod, M. Besland, J. Tranchant, M. Potel, S. Cordier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, and L. Cairo, *Key. Eng. Mater.* **617**, 135 (2014).
- [62] A. Rastogi and E. Wohlfarth, *Physica Status Solidi (b)* **142**, 569 (1987).
- [63] D. Bichler, "Magnetismus und strukturelle phasenumwandlungen von verbindungen mit tetraedriscen metallclustern", PhD thesis (Ludwig-Maximilians-Universität München, München, Mar. 2010).
- [64] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [65] N. Mott, *Philosophical Magazine* **19**, 835 (1969).

- [66] H. M. Palmer and C. Greaves, *J. Mater. Chem.* **9**, 637 (1999).
- [67] G. Haacke and L. Beegle, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1699 (1967).
- [68] V. Fritsch, J. Deisenhofer, R. Fichtl, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, M. Mücksch, M. Nicklas, D. Samusi, J. D. Thompson, R. Tidecks, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **67**, 144419 (2003).
- [69] L. Vegard, *Z. Physik* **5**, 17 (1921).
- [70] A. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature (London)* **386**, 156 (1997).
- [71] Y. Inamura, T. Nakatani, J. Suzuki, and T. Otomo, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, SA031 (2013).
- [72] Y. Fujima, N. Abe, Y. Tokunaga, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **95**, 180410 (2017).
- [73] J.-i. Kishine and A. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **79**, 220405 (2009).
- [74] J.-i. Kishine, A. Ovchinnikov, and I. Proskurin, *Phys. Rev. B* **82**, 064407 (2010).
- [75] J.-i. Kishine, I. Proskurin, and A. Ovchinnikov, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 017205 (2011).
- [76] K. J. A. Franke, B. M. Huddart, T. J. Hicken, F. Xiao, S. J. Blundell, F. L. Pratt, M. Crisanti, J. A. T. Barker, S. J. Clark, M. C. Hatnean, G. Balakrishnan, and T. Lancaster, *Phys. Rev. B* **98**, 054428 (2018).
- [77] Y Nii, T Nakajima, A Kikkawa, Y Yamasaki, K Ohishi, J Suzuki, Y Taguchi, T Arima, Y Tokura, and Y Iwasa, *Nat. Commun.* **6**, 8539 (2015).

謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科有馬孝尚教授、徳永祐介准教授のご指導のもとに行われた。ここに深く謝意を表す。

また、審査をお願いした瀧川仁、中島多朗、橋本顕一郎、原田慈久の各先生方には貴重なご意見を頂いたので、ここに感謝する。

さらに、研究を遂行するに当たって多くの方のご協力をいただいたので、心から感謝する。以下の方々には特に感謝する。(五十音順、敬称略)

井口敏 (赤外反射分光)、大石一城 (中性子散乱)、岡本博 (議論)、小林亮太 (赤外反射分光)、中島多朗 (中性子散乱)、佐賀山基 (中性子散乱)、佐々木孝彦 (赤外反射分光)、Shang Gao (中性子散乱)

有馬・徳永研究室のメンバーにも厚く感謝する。特に、阿部伸行助教、松浦慧介博士の両氏には実験指導や議論、日々の生活など長年お世話になった。

最後に、日常生活を支えてくれた家族と友人に感謝する。

藤間友理