

博士論文

ブリッジングパイロクロア格子を組んだ
クロムスピネル磁性体における
強磁場誘起相転移の包括的研究

巖 正輝

目次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	2
1.3	本論文の構成	3
2	ACr_2X_4 ($A=Hg, Cd, Zn, X=O, S$) の磁気物性	4
2.1	フラストレート磁性体の研究の興味	4
2.2	クロムスピネル化合物 ACr_2X_4 ($A=Hg, Cd, Zn, X=O, S$) の低温物性	8
2.3	磁場誘起相転移に関する実験の先行研究	10
2.3.1	磁化過程と磁場誘起相転移	11
2.3.2	ACr_2O_4 の 1/2 プラトー相における磁気構造とスピン-格子結合	14
2.4	磁場誘起相転移に関する理論の先行研究	16
2.4.1	Bond phonon model	16
2.4.2	Site phonon model	19
2.5	$CdCr_2O_4$ の 1/2 プラトー相における熱膨張と磁歪に関する先行研究	23
3	$LiMCr_4X_8$ ($M=In, Ga, X=O, S$) および $CuInCr_4S_8$ の磁気物性	25
3.1	ブリージングパイロクロア格子磁性体	25
3.1.1	結晶構造	25
3.1.2	基底状態の興味	26
3.1.3	第一原理計算による交換相互作用の強さの見積もり	30
3.2	酸化物 $LiMCr_4O_8$ の低温物性	31
3.3	硫化物 $LiMCr_4S_8$ および $CuInCr_4S_8$ の低温物性	35
3.4	磁場誘起相転移に関する先行研究	37
3.5	熱膨張と磁歪に関する先行研究	38
3.6	スピン-格子結合を取り入れた理論の先行研究	40
4	実験手法	43
4.1	強磁場発生手法	43
4.1.1	様々な磁場発生手法	44
4.1.2	非破壊型パルスマグネット	44
4.1.3	一巻きコイル法	45
4.1.4	電磁濃縮法	48
4.2	測定試料	49
4.3	磁化測定	50
4.3.1	誘導法磁化測定の手法開発の歴史	51
4.3.2	さらなる高磁場下での高精度測定実現に向けて (一巻きコイル編)	52
4.3.3	さらなる高磁場下での高精度測定実現に向けて (電磁濃縮編)	55
4.3.4	測定系の詳細	57
4.4	磁歪測定	58
4.4.1	Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定の原理	58
4.4.2	試料のファイバーへの接着	60
5	$LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) および $CuInCr_4S_8$ における強磁場磁化測定	62
5.1	横型一巻きコイル装置を用いた $LiMCr_4O_8$ の磁化測定の結果	62
5.1.1	$LiInCr_4O_8$	62
5.1.2	$LiGaCr_4O_8$	66

5.2	電磁濃縮装置を用いた LiMCr_4O_8 の磁化測定の結果	67
5.2.1	全実験結果	67
5.2.2	磁化曲線の解析	80
5.3	横型一巻きコイル装置を用いた $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定の結果	82
5.4	各物質の磁氣的性質の考察	86
5.4.1	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の温度-磁場相図	86
5.4.2	クロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁化過程との比較	87
5.4.3	交換相互作用の見積もり	88
6	LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における強磁場磁歪測定	91
6.1	非破壊型パルスマグネットを用いた磁歪測定の結果	91
6.1.1	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	91
6.1.2	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$	93
6.2	横型一巻きコイル装置を用いた磁歪測定の結果	95
6.2.1	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	95
6.2.2	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$	97
6.3	電磁濃縮装置を用いた LiMCr_4O_8 の磁歪測定の結果	99
6.4	磁場誘起相転移におけるスピン-格子結合の寄与の考察	101
6.4.1	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	101
6.4.2	$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$	102
6.4.3	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$	103
7	ブリージングパイロクロア格子磁性体における磁場誘起相転移の理論研究	105
7.1	$J > 0, J' > 0$ の場合	105
7.1.1	Bond phonon model に対する計算	105
7.1.2	Site phonon model に対する計算	108
7.1.3	LiMCr_4O_8 の磁化過程との比較	116
7.2	$J > 0, J' < 0$ の場合	118
7.2.1	FCC 格子反強磁性体に変換した有効モデルに対する計算	118
7.2.2	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程との比較	122
8	結論	124
8.1	本研究結果の総括	124
8.2	今後の展望と明らかにすべき課題	125
付録 A	パイロクロア格子反強磁性体における熱膨張・磁歪の理論式の導出	126
付録 B	CdCr_2O_4 に対する断熱下磁気熱量効果測定	129
付録 C	粘土を用いた一巻きコイル法による磁場の拡張実験	130
付録 D	Site phonon model に対する理論計算に関する補足	132
	参考文献	135
	研究発表リスト	144
	謝辞	145

1 序論

1.1 研究背景

磁性体は通常、低温において何らかの長距離磁気秩序を示す。しかし、正三角形の結晶格子を構成要素とする幾何学的フラストレート磁性体では、“スピン液体”と呼ばれる特異な磁気状態の発現が期待される。スピン液体の理論予測は、1973年に P. W. Anderson が $S = 1/2$ の三角格子反強磁性体の基底状態として RVB (Resonance Valence Bond) 状態を提唱したことに端を発する [1]。それ以降、スピン液体の候補物質探索は実験・理論の両面から活発に研究が行われており [2,3]、現在でも磁性物理学における一大分野を築いている。また、幾何学的フラストレート磁性体では格子・軌道・電荷といった多彩な自由度が複合的にスピンと結合することでフラストレーションを解消し、従来では観測されなかったような新奇物理現象を発現し得る。例えば、マルチフェロイクス物質における磁場による電気分極制御 [4]、スピンのカイラリティが生み出す異常ホール効果 [5]、巨大トポロジカルホール効果を伴う磁気スキルミオンの発現 [6] などが挙げられ、これらは高速・高密度・低消費電力の不揮発性磁気メモリへの応用も期待されている。このように、磁性分野だけでなく金属・超伝導体・誘電体といった広汎な分野においてもフラストレーションの重要性は認識されており、幾何学的フラストレート磁性体は新奇物理現象探索の有力な舞台であると言える。

本研究で着目したのは、3次元フラストレート系の代表としてよく知られているクロムスピネル化合物である。本系では、 $S = 3/2$ の磁性を担う Cr^{3+} イオンが正四面体のネットワークであるパイロクロア格子を形成しており、約 20 年前から ACr_2X_4 ($A=\text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn}, X=\text{O}, \text{S}$) といった様々な物質が盛んに研究されてきた。これらはモット絶縁体であり、軌道成分が消失しているために、スピン同士の磁氣的交換相互作用が物性を支配する。酸化物の場合は、最近接 Cr 原子間距離が短いために反強磁性の直接交換相互作用が支配的になり、強い幾何学的フラストレーションを有する。また、低温において構造相転移を伴う反強磁性相転移を示すことから、“スピン-格子結合”がフラストレーションを解消する機構として働き、磁気状態の決定に重要な役割を果たすことが分かっている [7]。硫化物の場合は、最近接 Cr 原子間距離が長くなるために直接交換相互作用は急激に弱くなり、Cr-S-Cr と経由する強磁性超交換相互作用や、Cr-S-A-S-Cr と経由する第 3 次近接の反強磁性超交換相互作用が相対的に強くなる。中でも HgCr_2S_4 と ZnCr_2S_4 では、これらの交換相互作用が競合するためにボンドフラストレーションを有し、高温では強磁性の揺らぎが顕著になる一方で、低温では反強磁性長距離秩序を示す [8]。また、 CdCr_2S_4 では強磁性の交換相互作用がより支配的になり、高い秩序温度を伴う強磁性半導体となる [8]。

一方で、近年では A サイトに 2 種類の陽イオンが交互に配列した新型のクロムスピネル化合物 LiMCr_4X_8 ($M=\text{In}, \text{Ga}, X=\text{O}, \text{S}$) や $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ が注目を集めている [9,10]。これらの物質は、 Li^+ (または Cu^+) と In^{3+} (または Ga^{3+}) のイオン半径の差によって生じる化学的圧力のために、Cr 原子は大小異なる大きさの正四面体が空間的に交互に配列した“ブリージングパイロクロア格子”を形成する。これにより、図 1.1(a) に示すように 2 種類の最近接交換相互作用 J と J' が生じる(ここで、 J は小さい四面体内、 J' は大きい四面体内の交換相互作用と定義する)。酸化物の場合は、強い直接交換相互作用のために J と J' はいずれも反強磁性となる。パラメータ $B_f \equiv J'/J$ で特徴付けられるブリージング因子は、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 0.5~0.6、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 0.1~0.2 と見積もられており、この差は両者の磁氣的性質に大きな違いをもたらすことが分かっている [9]。硫化物の場合は、最近接 Cr 原子間距離が長くなるので Cr-S-Cr の超交換相互作用が支配的になり、 J と J' は共に強磁性になる傾向がある。しかし、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では例外的に J が反強磁性、 J' が強磁性となることが実験・理論の両面から示唆されている [10,11]。したがって、格子のブリージングがパイロクロア格子磁性体という古くから注目されているフラストレート系の基底状態にどのような影響を及ぼすのかは興味深い問題であり、その実験的解明が待ち望まれている。

幾何学的フラストレート磁性体の本質を理解する上で欠かせないのが、磁場印加下における物性測定である。磁場はスピンを直接制御できる強力な外場であり、幾何学的フラストレート磁性体に磁場を印加すると磁化プラトー相やスピン多極子秩序相などの多彩な磁気相を発現し得る。十分強い磁場を印加して飽和

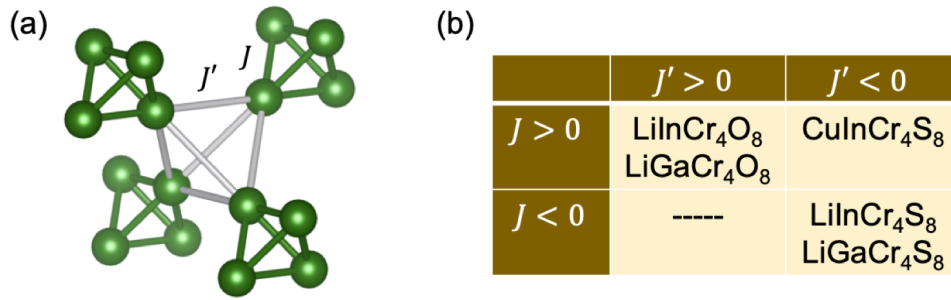


図 1.1: (a) ブリージングパイロクロア格子と 2 種類の最近接交換相互作用 J , J' の定義。(b) ブリージングパイロクロア格子を組んだ 5 種類のクロムスピネル化合物の分類 (LiInCr₄S₈ については、 $J > 0$ の可能性もあることに注意)。

磁気相までの磁場誘起相転移を観測すれば、様々な自由度が系にどのように寄与しているのかを解明することができる。興味深い例として、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁化過程は、幅広い磁場領域にわたって“1/2 プラトー相”を発現することが知られている [7, 12, 13]。この 1/2 プラトー相は、古典 Heisenberg モデルにスピン-格子結合パラメータ b を取り入れた磁気弾性モデルによって理論的にも再現されており、 ACr_2O_4 の磁気状態の決定にはスピン-格子結合が支配的に寄与することを強く支持した [14, 15]。しかし、 ACr_2O_4 の例もそうだが現実の物質では磁氣的相互作用が強いために、磁化過程の実験的観測には数百 T 級の超強磁場を必要とするものが数多く存在する。特に、100 T 以上の超強磁場発生が可能なのは、一巻きコイル法 (最大 300 T) や電磁濃縮法 (最大 1200 T) といった、マグネットコイルの爆発を伴う破壊型の磁場発生手法のみである [16, 17]。これらはマイクロ秒という非常に短い時間に数百万アンペアの大電流を流してパルス磁場を発生させる手法であるため、可能な物性測定手法は制限され、実験自体も困難になる。そのため、パルス強磁場中での物性測定技術の開発・改良も、幾何学的フラストレート磁性体の研究を遂行する上で重要な課題である。

1.2 研究目的

本研究の狙いは、ブリージングパイロクロア格子を組んだ様々なクロムスピネル化合物における新奇磁場誘起相の探索、および磁気物性の系統的な理解である。中でもフラストレート磁性の観点から、2 種類の酸化物 $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) と 1 種類の硫化物 $CuInCr_4S_8$ がどのような磁化過程を示すかは特に興味深いので、これら 3 物質を研究対象にした。本系においてもスピン-格子結合が重要な役割を果たすと考えられるが、格子のブリージング (すなわち 2 種類の最近接交換相互作用 J , J') が物性を制御する新たなパラメータとして追加される。したがって、大小の四面体内で作用するスピン-格子結合の強さは異なるのが自然である (すなわち 2 つのスピン格子結合パラメータ b , b')。これら 4 つのパラメータが複雑に絡み合ったブリージングパイロクロア格子では、 ACr_2O_4 で発現する磁場誘起相に加えて多彩な磁気相を発現するのではないか、と筆者は予想した。しかし、本研究対象物質はいずれも従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と同様に、反強磁性交換相互作用が非常に強い。飽和磁場の大きさは、 $CuInCr_4S_8$ で 150~200 T、 $LiInCr_4O_8$ で 300~400 T、 $LiGaCr_4O_8$ で 600~700 T と見積もられるため、破壊型の超強磁場発生手法を用いた実験が必要不可欠である。

本研究対象物質は単結晶試料の合成が困難であり、多結晶粉末試料のみ入手可能である。そのため、破壊型パルス強磁場下で威力を発揮するファラデー回転法や磁気光学吸収測定といった光学的手法が、本研究では適用できない。そこで、実験のアプローチとしては誘導法磁化測定と磁歪測定を主軸に据えた。誘導法磁化測定については、一巻きコイル装置を用いた 100 T 程度までの精密測定技術がすでに確立していたが [18]、100 T を優に超える高磁場領域までの精密測定が実現していなかったため、本研究では測定手法開発にも取り組んだ。特に、電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定は、ほとんど前例のない実験であった。

磁歪測定については、Fiber-Bragg-Grating (FBG) と呼ばれる光干渉計を用いて、ファイバーに接着した試料の格子歪みを光学的に検出する手法を用いた。これは、近年池田暁彦氏 (松田康弘研究室助教) によって破壊型パルス強磁場下で確立された実験手法である [19]。この手法も物性測定への応用例はまだ多くないので、精度良く測定できる条件を探る必要があり、試行錯誤しながら実験を進めた。

また、ブリージングパイロクロア格子磁性体の磁場誘起相転移に関する理論計算は、先行研究が存在しない。そこで、青山和司氏 (大阪大学川村研究室 (当時) 助教) と共同で、ブリージングパイロクロア格子にスピン-格子結合を取り入れた磁気弾性モデルに対する理論研究を行なった。 J と J' が共に反強磁性の場合では、従来型のパイロクロア格子反強磁性体において提唱されていた 2 種類の有効スピンハミルトニアン (bond phonon model [14] と site phonon model [15]) をブリージングパイロクロア格子にも適用し、モンテカルロシミュレーションにより有限温度下での磁化曲線と磁気相図を調べた。また、 J が反強磁性で J' が強磁性の場合にも、site phonon model を適用して FCC 格子反強磁性体に変換した有効モデルを導き、絶対零度での磁化曲線と磁気相図を調べた。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は、以下に示す通りである。また、本文には掲載しきれなかった補足事項を付録にまとめた。

第 2 章 「 ACr_2X_4 ($A=Hg, Cd, Zn, X=O, S$) の磁気物性」

第 3 章 「 $LiMCr_4X_8$ ($M=In, Ga, X=O, S$) および $CuInCr_4S_8$ の磁気物性」

第 2 章ではパイロクロア格子を組んだ従来型のクロムスピネル化合物、第 3 章ではブリージングパイロクロア格子を組んだ新型のクロムスピネル化合物に対する様々な先行研究を紹介する。特にこれらの物質の磁場誘起相転移について、関連する理論研究も含めて重点的に紹介する。

第 4 章 「実験手法」

4.1 節では、様々な強磁場発生手法について概観した上で、本研究室が有する非破壊型パルスマグネット、一巻きコイル法磁場発生装置、電磁濃縮法磁場発生装置について詳しく紹介する。4.2 節では、測定試料について説明する。4.3 節では、破壊型パルス強磁場下での誘導法磁化測定手法について、その原理や測定系の詳細を説明する。また、磁化測定手法の技術開発の歴史や本研究でのさらなる進展についても詳しく言及する。4.4 節では、FBG による磁歪測定手法について、その原理や測定系の詳細を説明する。

第 5 章 「 $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) および $CuInCr_4S_8$ における強磁場磁化測定」

第 6 章 「 $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) および $CuInCr_4S_8$ における強磁場磁歪測定」

本研究対象物質の $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) および $CuInCr_4S_8$ に対して行った強磁場下での物性測定について、第 5 章では磁化測定、第 6 章では磁歪測定の結果を報告する。破壊型パルス強磁場を用いる実験は容易ではなく、精度良くデータが得られる確率は決して高くなかった。そこで、測定精度があまり良くなかった結果も含めて、様々な条件の下での実験結果を掲載した。6.4 節では、各物質においてスピン-格子結合が磁場誘起相転移にどのように寄与しているのかを、実験結果に基づいて議論する。

第 7 章 「ブリージングパイロクロア格子磁性体における磁場誘起相転移の理論研究」

ブリージングパイロクロア格子磁性体の磁場誘起相転移に関する理論研究の結果を報告する。7.1 節では $J > 0$ かつ $J' > 0$ 、7.2 節では $J > 0$ かつ $J' < 0$ を仮定した場合の結果を掲載している。また、各節の最後で理論計算の結果を実験結果と比較し、適用した有効モデルの正当性を議論する。

第 8 章 「結論」

本研究の成果を総括し、今後の展望を述べる。

2 $A\text{Cr}_2X_4$ ($A=\text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn}, X=\text{O}, \text{S}$) の磁気物性

2.1 フラストレート磁性体の研究の興味

固体物理学において、複数の相互作用が競合することにより最安定状態がただ一つに定まらないことをフラストレーションという。特に磁性体において、最近接交換相互作用と次近接交換相互作用などの長距離相互作用が競合するものはボンドフラストレーション、結晶格子の幾何学的条件により最近接交換相互作用同士が競合するものは幾何学的フラストレーションと呼ばれる [20]。図 2.1(a)(b) に、それぞれの典型例を示す。磁氣的フラストレーションに由来する新奇物理現象の研究は、ここ数十年にわたって多種多様な系に対して行われてきた。

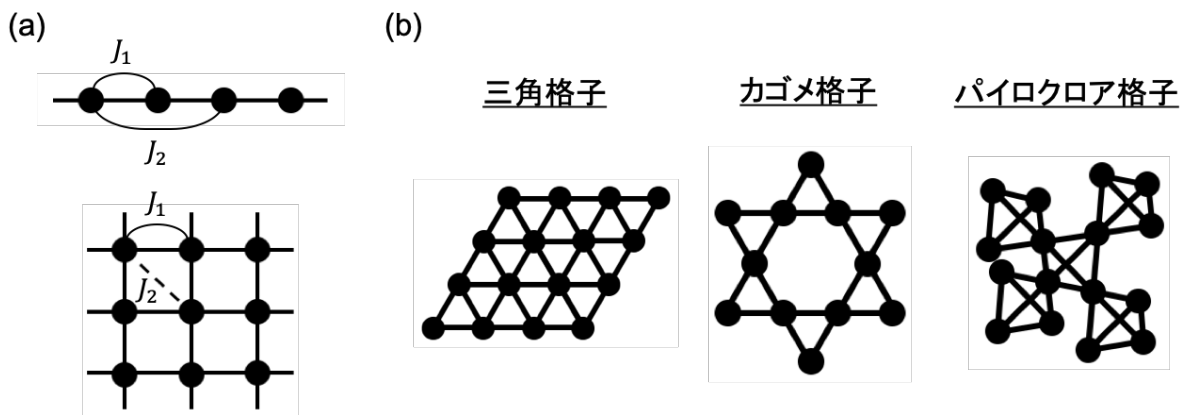


図 2.1: (a) ボンドフラストレーションの典型例。(b) 幾何学的フラストレーションの典型例。

ボンドフラストレーションの代表的な起源として挙げられるのが、最近接の強磁性交換相互作用 J_1 と次近接の反強磁性交換相互作用 J_2 の競合である。これは、図 2.1(a) に示すような 1 次元鎖や 2 次元正方格子においてよく実現する。1 次元鎖では、これらの相互作用の競合により spiral な磁気構造がしばしば発現するため、マルチフェロ発現の舞台として注目されてきた [21–23]。これに磁場を印加すると、典型的には spiral 秩序からスピン密度波 (Spin density wave、略して SDW) への転移を起こす [24]。また、1 次元鎖の代表物質である LiCuVO_4 では、飽和磁場近傍で 2 つのマグノンが束縛状態となったスピネマティック相の発現が理論的に示唆されており [24, 25]、その実験的観測もホットトピックの一つであった [26–29]。2 次元正方格子の場合では、基底状態が理論的にも自明ではなく、 J_1 と J_2 が競合する領域でスピン液体やスピネマティック秩序などの特異な磁気状態が発現する可能性がある [30, 31]。実験的にも $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ などスピネマティック相発現の可能性が示唆され、物性測定が盛んに行われてきた [32–34]。

一方で、幾何学的フラストレーションを実現する典型例が、図 2.1(b) の左に示すような三角格子反強磁性体である。まず古典スピンの Ising モデルを仮定し、正三角形を 1 つだけ考える。この系において最低エネルギーを取るようなスピン配置を考えると、いかなる配置でも必ず一箇所のボンドで対のスピン同士が強磁性的に配列した状態となり、これは図 2.2 の右に示すように 6 通りある。したがって、正三角形が連なっていくにつれて基底状態は巨視的な数の縮退となり、絶対零度でも磁気秩序を示さなくなる。この系の分配関数は伏見・庄司、G. H. Wannier などにより正確に求められており、1 格子点あたり $0.323k_B$ の残留エントロピーを持つ [35, 36]。これは、1 格子点あたりの全エントロピー $k_B \log 2 = 0.693k_B$ の約 47% である。また、XY モデルや Heisenberg モデルの場合は、図 2.3(a) に示すような共面的な 120° 構造が基底状態になることが理論的に明らかになっており、 LiCrO_2 や CuCrO_2 といったデラフォサイト構造 (ABO_2) を有する物質で実現することが知られている [37, 38]。この古典的基底状態の作る状態空間は、全スピンの一様

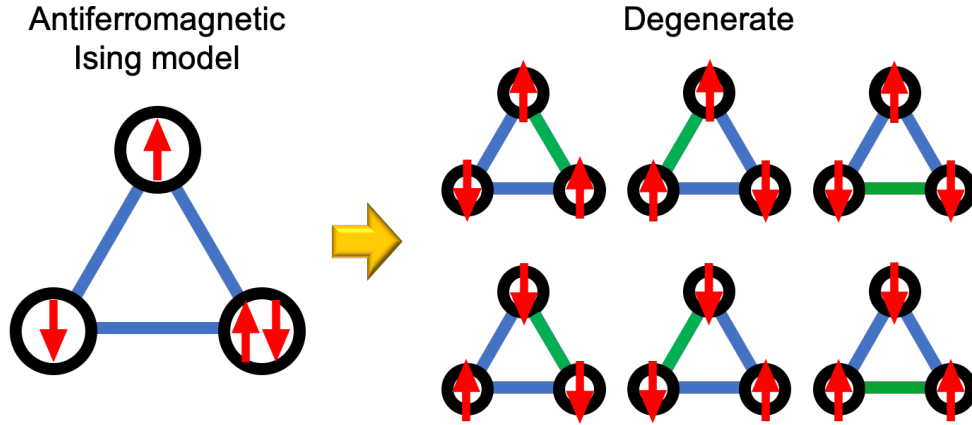


図 2.2: 三角格子上的反強磁性 Ising モデルにおける基底状態の縮退。

な回転による 3 次元空間であり、その次元は系のサイズに依らない。さらに、 120° 構造は量子揺らぎに対しても安定であることが、スピン波近似や有限系の厳密対角化などの理論計算から示唆されている [39, 40]。

正三角形を基本ユニットに持つ系は、図 2.1(b) に示すように三角格子以外にもカゴメ格子やパイロクロア格子などが存在する。カゴメ格子は正三角形が面内で頂点共有した 2 次元系であり、パイロクロア格子は正四面体が頂点共有した 3 次元系である。それぞれの系における基底状態の自由度の数を議論しよう [41]。ここで、反強磁性の最近接交換相互作用 $J(> 0)$ を有する古典 Heisenberg モデルを考慮し、系全体のサイト数を N_s 、クラスター数を N_c とおく。各サイトのスピンはそれぞれ回転自由度を 2 つ持つので (極座標表示における θ と ϕ)、系全体のスピン自由度の数は

$$F = 2N_s \quad (2.1)$$

と表せる。一方で、系のエネルギーは

$$\sum_{i \in \text{cluster}} \mathbf{S}_i = \mathbf{0} \quad (2.2)$$

を満たすときに最小になるため、クラスター 1 個につき x, y, z の 3 成分で束縛条件が存在することになる。したがって、系全体の束縛条件の数は

$$K = 3N_c \quad (2.3)$$

となる。カゴメ格子では、1 つの頂点を 2 つの正三角形が共有していることから $N_s = (3/2)N_c$ である。したがって、式 (2.1) および式 (2.3) より系全体の基底状態の自由度の数 D は

$$D = F - K = 0 \quad (2.4)$$

と計算される。しかし、式 (2.3) の束縛条件は完全には独立ではないので、これは小さく見積もった値となっている。理論的には、カゴメ格子反強磁性体の基底状態は全ての正三角形ユニット上のスピンが同一平面内で互いに 120° 傾いた状態になる。このうち $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 状態と呼ばれるスピン構造を、図 2.3(b) に示す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 状態では、1 つの正六角形の頂点にある 6 つのスピンに対し、その周りの 6 つのスピン方向を軸として同時に回転させてもエネルギーが不変であるために、系全体で $D = N_s/9$ の自由度が存在することが分かる [42, 43]。一方でパイロクロア格子では、1 つの頂点を 2 つの正四面体が共有していることから $N_s = 2N_c$ である。したがって、式 (2.1) および式 (2.3) より系全体の基底状態の自由度の数 D は

$$D = F - K = N_s \quad (2.5)$$

と計算され、非常に大きな縮退が残ることが示唆される。以上から、カゴメ格子反強磁性体やパイロクロア格子反強磁性体では、古典的な基底状態の縮重が三角格子に比べてより深刻になり、基底状態空間の次元が

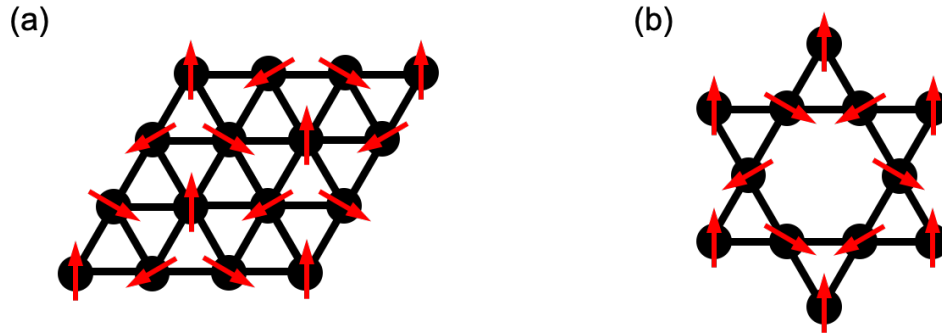


図 2.3: (a) 三角格子反強磁性体における 120° 構造。(b) カゴメ格子反強磁性体における $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の 120° 構造。

系のサイズに比例して大きくなるのが分かる。

さて、現実の物質では「完全結晶のエントロピーは絶対零度ではゼロになる」という熱力学第三法則の要請から、巨視的な縮退を解いてエントロピーを解放しようとする機構が働く。その機構の一つがスピン-格子結合であり、本研究の舞台であるクロムスピネル磁性体の物性を司る主役でもある。

一般的に、サイト i, j に局在した 2 スピン間に働く交換相互作用のエネルギーは、 $JS_i \cdot S_j$ と表される。 J は交換積分であり、スピン間の距離 r の関数である。反強磁性の場合は $J > 0$ 、強磁性の場合は $J < 0$ である。ここで、図 2.4(a) に示すような反強磁性 Ising モデルに従う三角形上のスピンを考える。図 2.4(a) の左のように全てのスピン間の距離が等しい場合は、交換相互作用の強さも全て等しくなり、基底状態のスピン配置はただ一つに定まらない。この状態は最低エネルギーになってはいるものの、フラストレーションを有しているために不安定である。一方で、図 2.4(a) の右のように格子が二等辺三角形になった場合は、スピン間の距離が異なるボンドにおける相互作用の強さも異方的になる ($J_1 > J_2$)。このとき、相互作用 J_1 の短辺で反強磁性的に、相互作用 J_2 の長辺で強磁性的にスピンが配列した状態が最もエネルギーを得るので、基底状態はただ一つに定まる。したがって、格子変形に伴うエネルギーの損失が小さい場合には、図 2.4(a) の左の状態から格子を歪ませて図 2.4(a) の右の状態に変化してフラストレーションを解消する機構が働く。このような効果は、スピン・ヤーン=テラー効果と呼ばれる。

また、ある基底状態に結びついた励起状態にエネルギー的な安定点があるときに、他の励起状態に比べて状態密度が大きくなることで縮退が解消されて、特定の基底状態が選択されることがある。そのような励起状態への遷移の駆動力となるのが、熱揺らぎや量子揺らぎである。これらの揺らぎは、通常は秩序状態を無秩序状態にする役割を担うが、フラストレーションを有する系においては逆に無秩序状態を秩序状態にする役割を果たす。そのため、このような現象は order by disorder (もしくは order from disorder) と呼ばれている。この秩序化の機構は、以下のように理論的によく説明されている [20, 41, 44, 45]。

いま、図 2.4(b) に示すような位相空間を考え、 \mathbf{x} を基底状態内の座標、 \mathbf{y} を基底状態から励起する方向の座標とする。励起エネルギーは通常 \mathbf{y} の 2 乗に比例するので、 \mathbf{y} の座標軸を適当に選べば、励起エネルギーは

$$E(\mathbf{y}) - E_0 \approx \sum_i \epsilon_i y_i^2 \quad (2.6)$$

と表される。ここで、 y_i は \mathbf{y} の i 番目の座標である。 ϵ_i は変位 y_i に対する剛性を表しているが、その値は基底状態の座標 \mathbf{x} に依存する。十分低温では、基底状態 \mathbf{x} の実現確率はその周りの揺らぎによる分配関数

$$Z(\mathbf{x}) \approx \prod_i \left(\frac{k_B T}{\epsilon_i(\mathbf{x})} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

によって決まる。 \mathbf{x} がある値の時には $\epsilon_i = 0$ となることがあり、そのような励起をソフトモードという。ソ

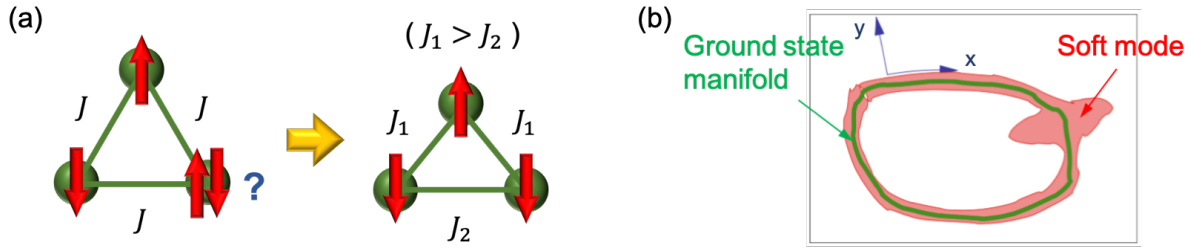


図 2.4: (a) 格子歪みによる基底状態の縮退の解消。(b) フラストレート磁性体の基底状態近傍のソフトモードの模式図 [41]。

フトモードを多く持つ基底状態は低温での実現確率が高くなり、その確率が他の基底状態に比べて圧倒的に大きくなる場合には、絶対零度に近づく極限で秩序状態になると考えられる。

熱揺らぎの場合は、共線的なスピン配置からの励起がソフトモードとなる。この存在により、例えば 4 スピクラスタやパイロクロア格子の XY モデル、カゴメ格子の Heisenberg モデルにおいて熱揺らぎ由来の order by disorder が実現することが理論的に示されている [41, 44, 45]。また、量子揺らぎとして低温で顕著に現れるのが、マグノンのゼロ点振動である。このゼロ点振動は周囲に位置するスピンの影響を受けるために、磁気構造によってそのエネルギーの大きさが異なる。したがって、フラストレート磁性体の基底状態において量子効果を取り入れると、ゼロ点振動のエネルギーを最小化するような磁気構造が選択されることになり、巨視的な縮退は解消する。例として、大きな値の S を持つ反強磁性 Heisenberg モデルにおいては、カゴメ格子の場合は共面的なスピン配置が、パイロクロア格子の場合は共線的なスピン配置が安定になることが理論的に示されている [41, 46, 47]。

最後に、幾何学的フラストレート磁性体の磁化過程に関する興味を列挙して本節を締めくくる。三角格子反強磁性体では、熱揺らぎや量子揺らぎが有限の磁場領域で up-up-down 状態を安定化し、1/3 磁化プラトーを発現することが示唆されている [48–50]。その観測例として、 $S = 1/2$ の Cu^{2+} イオンが三角格子を組んだ Cs_2CuBr_4 や、 $S = 1$ の Ni^{2+} イオンが三角格子を組んだ $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ などが挙げられる [51, 52]。カゴメ格子反強磁性体においても、有限の磁場領域で up-up-down 状態による 1/3 プラトーを発現することが、テンソルネットワーク法などの様々な理論的アプローチから示唆されている [53–57]。これまでに、ボルボサイトや Cr ジャロサイトなど様々なカゴメ格子反強磁性体のモデル物質が合成されており、1/3 プラトー相の観測例もいくつかある [58–62]。また、近年新たな系としてブリージングカゴメ格子を組んだ反強磁性体 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ が発見され、様々な特徴的な磁氣的性質を示すことで注目を集めている [63–65]。しかし、現実の物質では次近接以降の相互作用や格子歪みが存在するために、有効磁気モデルが“完全な”カゴメ格子反強磁性体とは見なせないものが多い [61, 62, 66, 67]。したがって、カゴメ格子反強磁性体の物質探索は依然としてホットトピックの一つであり、その磁化過程も興味深い。交換相互作用が強いために、磁化過程の観測には 100 T 級の超強磁場が必要な候補物質も多く、我々強磁場業界が今後も力を発揮できる舞台になるだろう。古典 Heisenberg モデルのパイロクロア格子反強磁性体を示す磁化過程については、本論文の主要テーマであるのでここでは詳述しない。一方で、本研究対象物質とは性質が異なるパイロクロア格子系として、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で実現されるスピンアイス物質が挙げられる。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ では、パイロクロア格子を組む A サイト上の希土類磁気モーメントの最安定構造が、隣接スピン間の強磁性相互作用と強い Ising 異方性のために、氷の水分子が作る局所構造と同じく巨視的な縮退を持った 2-in, 2-out 構造となる。スピンアイスの特徴として、[111] 方向に磁場を印加すると大きな磁化の飛びを示すメタ磁性転移が現れる [68, 69]。これは 2-in, 2-out 構造から 3-in, 1-out 構造への相転移に対応しており、この現象は磁気モノポールの凝縮として古典的描像からよく理解されている [70]。

2.2 クロムスピネル化合物 ACr_2X_4 ($A=Hg, Cd, Zn, X=O, S$) の低温物性

磁性イオンが正四面体のネットワークを構成するパイロクロア格子磁性体は、代表的な 3 次元フラストレート系である。その例としてよく知られているのが、 $S = 3/2$ の Cr^{3+} イオンが磁性を担うクロムスピネル化合物 ACr_2X_4 ($A=Hg, Cd, Zn, X=O, S$) である。本節と 2.3 節では、先行研究によって明らかになっている ACr_2X_4 の低温物性および磁場誘起相転移について説明する。これらの先行研究は、本研究対象物質である $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) や $CuInCr_4S_8$ の磁気物性を理解する上で基礎となるものであり、非常に重要である。

クロムスピネル化合物 ACr_2X_4 の結晶構造を図 2.5(a) に示す。青色の四面体は AX_4 、緑色の八面体は CrX_6 から構成されており、このような結晶構造はスピネル構造と呼ばれる (ちなみに、スピネルとは鉱物の一種である尖晶石 $MgAl_2O_4$ のことを指す)。A サイトには非磁性の 2 価の陽イオン ($Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$) が位置し、図 2.5(b) のように閃亜鉛型の構造をとる。また、磁性を担う Cr^{3+} イオンは、図 2.5(c) のようにパイロクロア格子を形成している。結晶構造の空間群は $Fd\bar{3}m$ である。

図 2.5(a) の CrX_6 からなる緑色の八面体が示すように、 Cr^{3+} イオンの周りには X^{2-} イオンが八面体配位している。したがって、 Cr^{3+} イオンの $3d$ 軌道は X^{2-} イオンの立方対称場により、エネルギーの低い三重縮退した t_{2g} 軌道とエネルギーの高い二重縮退した e_g 軌道に分裂する。フント則により、 Cr^{3+} イオンの 3 つの $3d$ 電子は三重縮退した t_{2g} 軌道の一つずつ占有するので、軌道の自由度は消失する。したがって、クロムスピネル化合物は $S = 3/2$ の局在した Heisenberg スピン系だとみなすことができる。

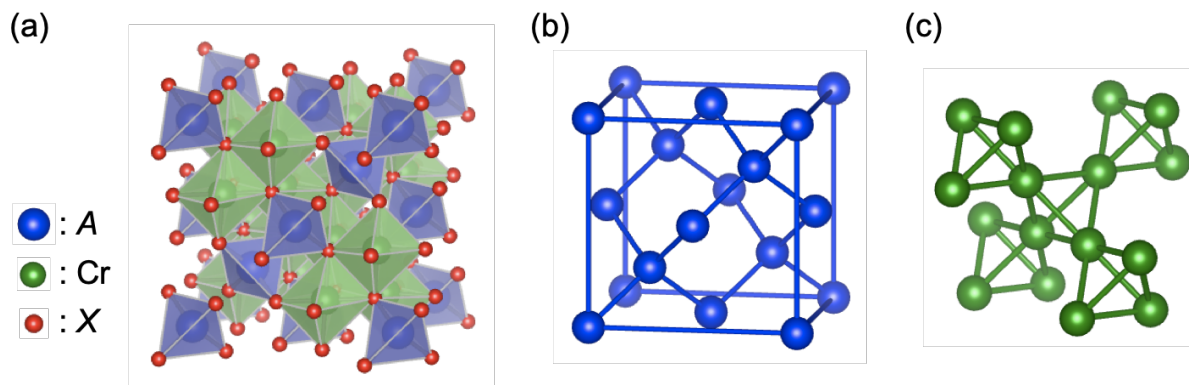


図 2.5: (a) クロムスピネル化合物 ACr_2X_4 の結晶構造。 (b) A サイトの閃亜鉛型構造。 (c) Cr サイトのパイロクロア構造。

ACr_2X_4 において、 Cr^{3+} イオンの $3d$ 電子が占有する 3 つの t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) はいずれも隣接する Cr 原子に向かって広がっている。したがって、最近接 Cr 原子間では、 t_{2g} 軌道同士の重なりによる反強磁性の直接交換相互作用と、X 原子の p 軌道を介した強磁性の超交換相互作用が働く。前者の強さは最近接 Cr 原子間距離に大きく依存し、Cr 原子間距離が短くなるほど強くなるが、後者の強さは最近接 Cr 原子間距離にあまり依存せず、Cr-X-Cr の結合角が 90° の時に最も強くなる。これにより、クロムスピネル酸化物と硫化物の磁気的性質は大きく異なってくる。酸化物の場合は、最近接 Cr 原子間距離が $2.9 \sim 3.1 \text{ \AA}$ と短いために、 t_{2g} 軌道同士の重なり積分が大きくなり、反強磁性の直接交換相互作用が非常に強くなる [71, 72]。したがって、系は強い幾何学的フラストレーションを有する。一方で、硫化物の場合は、最近接 Cr 原子間距離が $3.5 \sim 3.7 \text{ \AA}$ と長くなるために直接交換相互作用は急激に弱くなり、S 原子を介した強磁性超交換相互作用が相対的に強くなる [71]。さらに、硫化物では Cr-S-A-S-Cr と経由する第 3 次近接の反強磁性超交換相互作用も強くなる [71]。特に、 $HgCr_2S_4$ と $ZnCr_2S_4$ では、これらの強磁性と反強磁性の交換相互作用

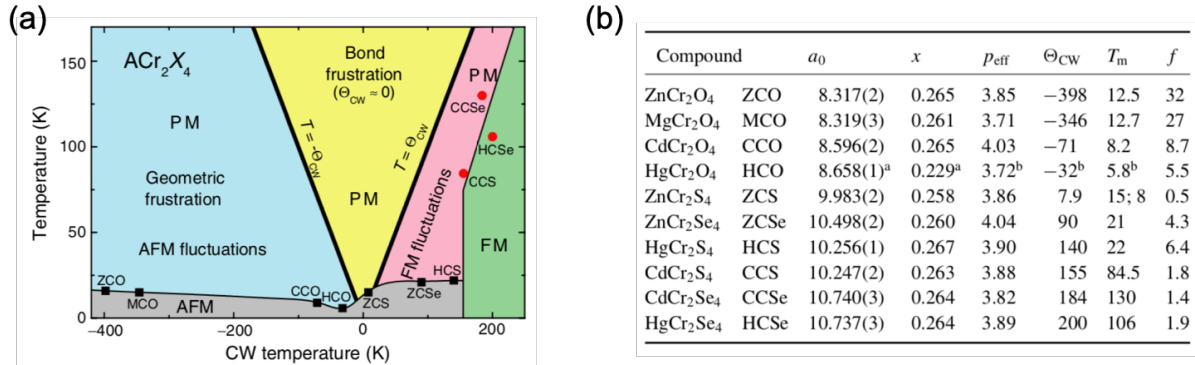


図 2.6: 様々なクロムスピネル化合物 ACr_2X_4 における (a) キュリーワイス温度と磁気秩序温度の関係をプロットした相図、および (b) 諸物性値 [8]。 a_0 は格子定数、 x は座標、 p_{eff} は有効磁気モーメントを表す。

が競合するために、ボンドフラストレーションを有する。なお、本論文ではあまり言及しないが、 ACr_2X_4 にはセレン化物も存在する。この系では硫化物に比べて最近接 Cr 原子間距離がさらに長くなることにより、強磁性交換相互作用が支配的になる [71]。

図 2.6(a) に、様々な ACr_2X_4 のキュリーワイス温度と磁気秩序温度の関係をプロットした相図を示す。これらの具体的な数値については、格子定数や有効磁気モーメントと合わせて図 2.6(b) の表にまとめており、格子定数の違いによって $-400 \sim 200$ K という幅広い温度帯のキュリーワイス温度を実現していることが分かる。磁氣的フラストレーションを持たない通常の磁性体では、キュリーワイス温度の絶対値と同じ温度で長距離磁気秩序が生じる [図 2.6(a) 中の黒色の太線]。しかし、いずれのクロムスピネル酸化物においてもネール温度がキュリーワイス温度の絶対値に比べて非常に小さくなっている。これは、強い反強磁性交換相互作用を有するにも関わらず磁気秩序が低温まで抑制されていることを示唆しており、幾何学的フラストレーションの影響によるものだと考えられる。また、A サイトのイオン半径の大きさが $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ と異なるために、格子定数も $HgCr_2O_4 > CdCr_2O_4 > ZnCr_2O_4$ の順に大きい。前述したように、これらの物質では Cr 原子間の直接交換相互作用が支配的になっているので、その強さは最近接 Cr 原子間距離に大きく依存し [71, 72]、図 2.6(b) に示すように格子定数が小さくなるにつれてキュリーワイス温度の絶対値が大きくなる。フラストレーションの強さを表す指標は $f = |\Theta_{CW}|/T_N$ という値で特徴付けられ、 $ZnCr_2O_4 > CdCr_2O_4 > HgCr_2O_4$ の順にフラストレーションが強いことが分かる。硫化物の場合でも、 $HgCr_2S_4$ と $ZnCr_2S_4$ では Cr-S-Cr の強磁性と Cr-S-A-S-Cr の反強磁性交換相互作用が競合するために、高温では強磁性の揺らぎが顕著になる一方で、低温では反強磁性長距離秩序を示す [73, 74]。特に、 $ZnCr_2S_4$ ではキュリーワイス温度がほぼ 0 K となっていることから、強磁性と反強磁性の交換相互作用の寄与が同程度であることが示唆される [73]。 $CdCr_2S_4$ では強磁性の交換相互作用がより支配的になり、高い秩序温度を伴う強磁性半導体となる [75]。

最後に、これらの系の低温磁気秩序相での磁気構造について説明する。酸化物 ACr_2O_4 では、低温での反強磁性相転移は構造相転移を伴う一次相転移であることが、中性子回折実験などの先行研究から明らかになっている [7, 8, 76–86]。これは幾何学的フラストレーションとスピン-格子結合の競合によるスピン・ヤーン=テラー効果が起源であり、ネール温度以下では常磁性相における cubic から結晶構造の対称性が低下する。反強磁性相での結晶構造の対称性は A サイトによって異なり、 $HgCr_2O_4$ では orthorhombic に、 $CdCr_2O_4$ では c 軸方向に伸びた tetragonal に、 $ZnCr_2O_4$ では c 軸方向に縮んだ tetragonal になる [7, 76–78, 80, 82]。反強磁性相での磁気構造も、これら 3 物質で全て異なる。例えば、 $HgCr_2O_4$ では 2 種類の commensurate な波数ベクトル $(1, 0, 1/2)$ 、 $(1, 0, 0)$ に対応するスピン秩序が共存した磁気構造をとるのに対し [79]、 $CdCr_2O_4$ では波数ベクトル $(0, \delta, 1)$ ($\delta \sim 0.09$) で特徴付けられる incommensurate な spiral 構造をとる [77, 78]。これら ACr_2O_4 の基底状態の違いは、直接交換相互作用以外の微小な摂動、例えば次近接交換相互作用やジャロシンスキー・守谷 (Dzyaloshinskii-Moriya、略して DM) 相互作用の寄与の違いに由来すると考えら

表 2.1: ACr_2O_4 の反強磁性相における結晶構造の空間群と、磁気構造を特徴付ける波数ベクトル。複数の文献 [7, 8, 76–84] を参考に表を作成。

	HgCr ₂ O ₄	CdCr ₂ O ₄	ZnCr ₂ O ₄
Crystal symmetry ($T < T_N$)	orthorhombic $Fddd$	tetragonal $I4_1/amd$	tetragonal $I\bar{4}m2$
Magnetic wave vector ($T < T_N$)	(1, 0, 1/2), (1, 0, 0)	(0, δ , 1) ($\delta \sim 0.09$)	(1/2, 1/2, 0), (1, 0, 0)

れる [77–79, 82, 84]。表 2.1 に、 ACr_2O_4 の反強磁性相における結晶構造の空間群と、磁気構造を特徴付ける波数ベクトルをまとめた。

硫化物 ACr_2S_4 については、A サイトによって低温での磁氣的振る舞いが大きく異なる。反強磁性交換相互作用が比較的強い $ZnCr_2S_4$ では、 $T_{N1} \approx 14$ K と $T_{N2} \approx 7$ K で二段階の相転移が起き、いずれも構造相転移を伴う [73, 87–90]。 $T_{N2} < T < T_{N1}$ の間の中間温度領域では、結晶構造の空間群は $I4_1/amd$ となり、波数ベクトル (0, 0, 0.787) で特徴付けられる incommensurate な spiral 構造が基底状態となる [87–89]。 $T < T_{N2}$ では、結晶構造の空間群は $Imma$ となり、spiral な磁気構造に加えて 2 種類の波数ベクトル (0.5, 0.5, 0) と (1, 0.5, 0) で特徴付けられる共線的な反強磁性の磁気構造が共存した複雑な磁気状態を発現する [87–89]。一方で、強磁性交換相互作用が最も強い $CdCr_2S_4$ では、 $T_C \approx 85$ K で強磁性相転移を起こす [75, 91–94]。 $HgCr_2S_4$ は $CdCr_2S_4$ と同程度の正のキュリー-ワイス温度を有するにも関わらず、 $T_N \approx 22$ K で反強磁性相転移を起こして spiral な磁気構造を発現する [74, 91, 95]。これは、 $HgCr_2S_4$ では CrS_6 八面体中心から Cr 原子のずれがやや大きい (すなわち、図 2.6(b) の表に示す x の値が 0.25 から大きくずれている) ことによる構造不安定性に起因すると考えられる [74]。ちなみに、 $HgCr_2S_4$ と $CdCr_2S_4$ は低温において巨大な電気磁気効果を示すことから、マルチフェロイクスの観点からも注目された [93, 96, 97]。

2.3 磁場誘起相転移に関する実験の先行研究

2.1 節や 2.2 節で見てきたように、フラストレート磁性体では低温において様々な摂動が寄与することにより、巨視的な縮退が解けて多彩な磁気秩序相を発現する。また、フラストレート磁性体に磁場を印加して強制的に強磁性状態にすることによっても、巨視的な縮退を解消することができる。その過程において、フラストレートした相互作用と磁場が競合することで、新奇かつ多彩な磁気相が観測される可能性がある。そのため、フラストレート磁性体の磁場誘起相転移を実験的に観測し、様々な摂動が寄与するメカニズムを解明することは、古くから物性物理学における主要なテーマの一つになっている (図 2.7)。

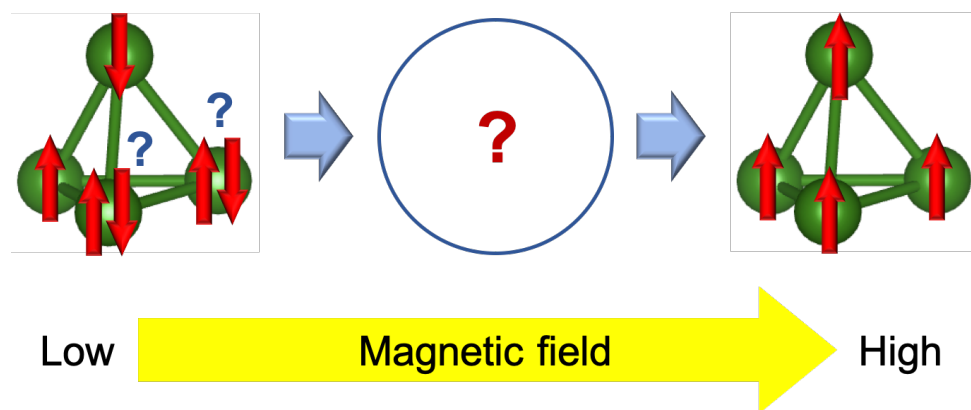


図 2.7: フラストレート磁性体における磁場誘起相転移の観測の概念図。

強い幾何学的フラストレーションを有するクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 は、いずれの物質もキュリーワイス温度の絶対値が大きく、交換相互作用が非常に強い。そのため、これらの物質を強制強磁性状態にするには数十～数百 T の強磁場が必要であり、20 年以上前はその実験的観測が困難であった。しかし、21 世紀に入って磁場発生技術および磁化測定技術が飛躍的に進歩したことで、100 T 以上の超強磁場下での精密磁化測定が可能になり、 ACr_2O_4 が非常に特徴的な磁化過程を示すことが明らかになった [7,12,13,98–102,196]。また、強磁場発生装置と組み合わせた磁化以外の物性測定手法も洗練されていき、 ACr_2O_4 に対する多種多様な強磁場実験が行われてきた [79,84,98,104–110]。本節では、 ACr_2O_4 の磁場誘起相転移に関する様々な先行研究を紹介する。加えて、ボンドフラストレーションを有するクロムスピネル硫化物 $HgCr_2S_4$ と $ZnCr_2S_4$ や、強磁性体の $CdCr_2S_4$ の磁化過程についても紹介する [74,90,94]。

2.3.1 磁化過程と磁場誘起相転移

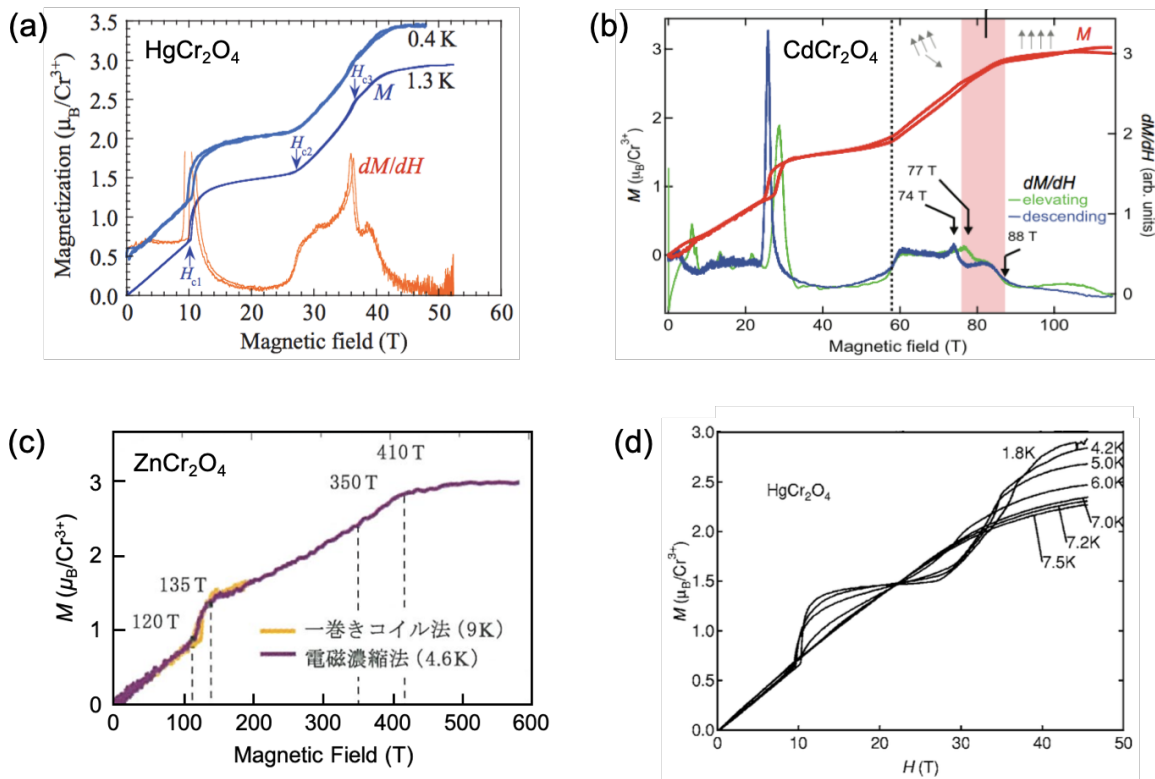


図 2.8: (a)～(d) ACr_2O_4 の強磁場磁化過程。(a) $HgCr_2O_4$ [98]、(b) $CdCr_2O_4$ [13]、(c) $ZnCr_2O_4$ [12]。(d) $HgCr_2O_4$ の磁化曲線の温度依存性 [7]。

図 2.8(a)～(c) に、酸化物 ACr_2O_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) の強磁場磁化過程を示す [12,13,98]。 $HgCr_2O_4$ と $CdCr_2O_4$ については、誘導法を用いた多結晶粉末試料に対する測定結果である。 $ZnCr_2O_4$ については、ファラデー回転法を用いた単結晶試料に対する測定結果であり、磁場印加方向は $H \parallel [111]$ である。 $HgCr_2O_4$ は、キュリーワイス温度の絶対値が約 32 K と比較的小さく、非破壊型パルスマグネットを用いた磁化測定により飽和磁気相までの全磁化過程が観測されている。その結果、10 T 付近で磁化の急激な伸びを示し、27 T までの広い磁場領域において飽和磁化 ($3 \mu_B/Cr$) の半分の $1.5 \mu_B/Cr$ で磁化が一定となる 1/2 プラトー相を発現した後、約 43 T で飽和磁化に到達することが明らかになった [図 2.8(a)]。この 1/2 プラトー相では、一つの四面体内の 4 つのスピンの 3-up, 1-down の共線的な磁気構造をとることが、K. Penc 等によるスピン-格子結合を取り入れた理論によって説明できる [14]。 $CdCr_2O_4$ は、キュリーワイス温度の絶対値が約 70 K と比較的大きく、一巻きコイル法により飽和磁気相までの全磁化過程が観測されている。こ

らも $HgCr_2O_4$ と同様に、28 T から 58 T まで $1/2$ プラトー相を発現し、約 88 T で飽和磁化に到達する [図 2.8(b)]。 $ZnCr_2O_4$ は、キュリーワイス温度の絶対値が約 390 K と非常に大きく、電磁濃縮法により飽和磁気相までの全磁化過程が観測されている。こちらは、 $HgCr_2O_4$ や $CdCr_2O_4$ に比べて飽和磁場に対する相対的な磁場領域は狭いものの 135 T から 160 T まで $1/2$ プラトー相を発現し、約 410 T で飽和磁化に到達する [図 2.8(c)]。また、 $1/2$ プラトー相直前で $HgCr_2O_4$ や $CdCr_2O_4$ では見られないような中間相 (cant 2:1:1 相) を発現する。これも、K. Penc 等による理論で説明可能である [14]。

磁化過程の温度依存性も調べられている [7,12,99,100,102]。一例として、図 2.8(d) に $HgCr_2O_4$ のネール温度近傍から低温領域における磁化曲線の温度依存性を示す [7]。ネール温度以下では、温度上昇に伴って $1/2$ プラトー相を発現する磁場領域がわずかに広がる様子が観測されている。この現象は、 $1/2$ プラトー相が熱揺らぎによって安定化することを示唆しており、order by disorder によるものだと解釈することができる。 $CdCr_2O_4$ や $ZnCr_2O_4$ の磁化過程も、同様の振る舞いを示すことが明らかになっている [12,99,100,102]。

また、 $HgCr_2O_4$ と $CdCr_2O_4$ の磁化の磁場微分 [図 2.8(a)(b)] に着目すると、飽和磁気相直前で 2 こぶの明瞭な異常が観測されており、新奇磁気相の存在が示唆される。そこで、 ACr_2O_4 各物質に対して強磁場下での磁気光学吸収測定が行われた [12,13,105]。図 2.9(a) に、 $CdCr_2O_4$ に対して 6 K において得られた光吸収スペクトルの磁場依存性を示す [13]。また、これらの結果から得られる 610 nm および 675 nm における吸収光強度の磁場依存性を、図 2.9(b) に示す。610 nm 付近で ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ の $d-d$ 遷移が、675 nm 付近で EMP (Exciton-magnon-phonon) 遷移が観測されており、これらはそれぞれ結晶場エネルギーとマグノン励起を反映している。ここで EMP 遷移とは、本来禁制遷移である $\Delta S_z = -1$ のエキシトン遷移が、遷移前後で運動量とスピン量子数を保存するために、マグノンとフォノンの励起を介して許容となった遷移である。この EMP 遷移の吸収光強度を観測することで、磁化測定や $d-d$ 遷移の吸収光強度測定からは検出されにくい磁気構造の変化を捉えることができる。図 2.8(b) の磁化曲線において磁化の磁場微分信号に異常が観測されている飽和磁気相直前の磁場領域 (74~88 T) に着目すると、図 2.9(b) から EMP 遷移に対応する 675 nm の吸収光強度が急激に減少していることが分かる。これは、飽和磁気相直前における新奇磁気相の存在を強く裏付ける現象である。同様の現象は $HgCr_2O_4$ と $ZnCr_2O_4$ においても観測されており [12,105]、この新奇磁気相は 2 つのマグノンが束縛状態となったスピネマティック相であると予想されている。

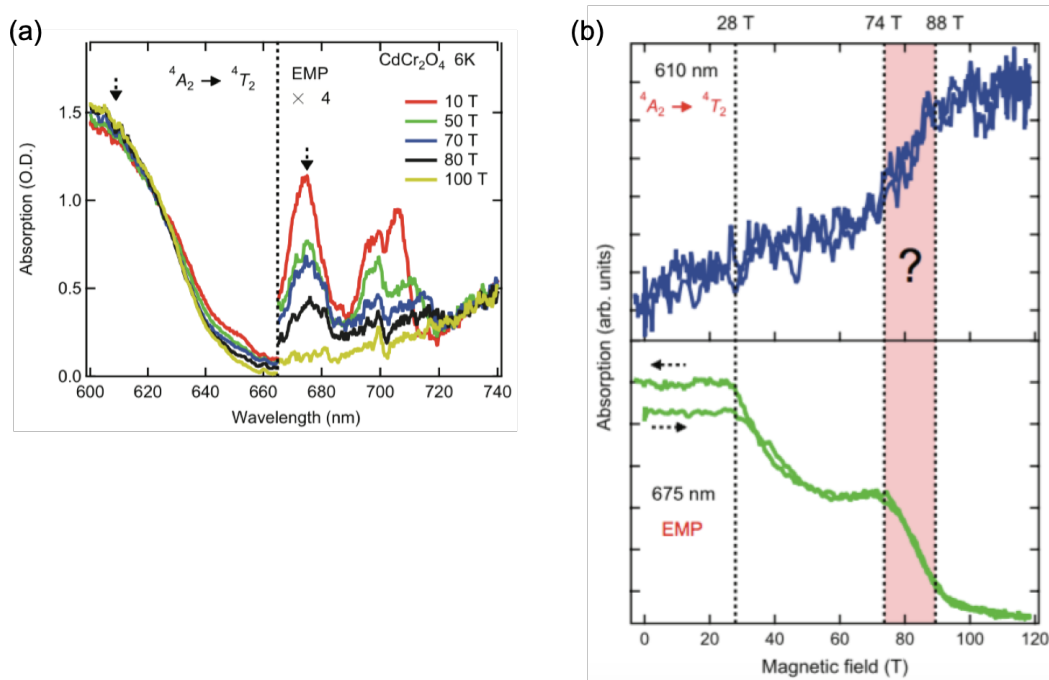


図 2.9: $CdCr_2O_4$ の磁気光学特性 [13]。(a) 光吸収スペクトルの磁場依存性。(b) 610 nm と 675 nm における吸収光強度の磁場依存性。

図 2.10(a)~(c) に、硫化物 ACr_2S_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) の磁化過程を示す [74, 90, 94]。 $CdCr_2S_4$ については、多結晶試料に対する測定結果である。 $HgCr_2S_4$ と $ZnCr_2S_4$ については、単結晶試料に対する測定結果であり、磁場印加方向は $H \parallel [001]$ である。いずれの磁化過程も、磁化が磁場に対して線形に増加していき、途中で大きく折れ曲がってそのまま飽和磁化に漸近していることが分かる。これは、前述した酸化物 ACr_2O_4 の磁化過程とは大きく異なり、強磁性体に典型的な磁化過程の振る舞いである。なお、 $HgCr_2S_4$ については、 $T_N \approx 22$ K 以下の磁化過程において、低磁場側で磁化が線形に増加した後、0.2 T 付近で磁化が急激に増加する振る舞いが観測されている。ここに示すデータは磁場上昇過程のものであるが、磁場下降過程では磁場の減少に伴って磁化も単調に減少していき、低磁場側でヒステリシスが観測されている [74]。このことから、磁場上昇過程での非線形な磁化の振る舞いは、spiral な磁気構造のドメインが揃っていることを示唆している [74]。また、 $HgCr_2S_4$ と $CdCr_2S_4$ では 1 T 程度の磁場でほぼ飽和磁化に到達していることから、両物質とも反強磁性の交換相互作用が弱いことが示唆される。対照的に、 $ZnCr_2S_4$ では飽和磁場が 47 T と比較的大きく、反強磁性の交換相互作用が比較強いことが示唆される。

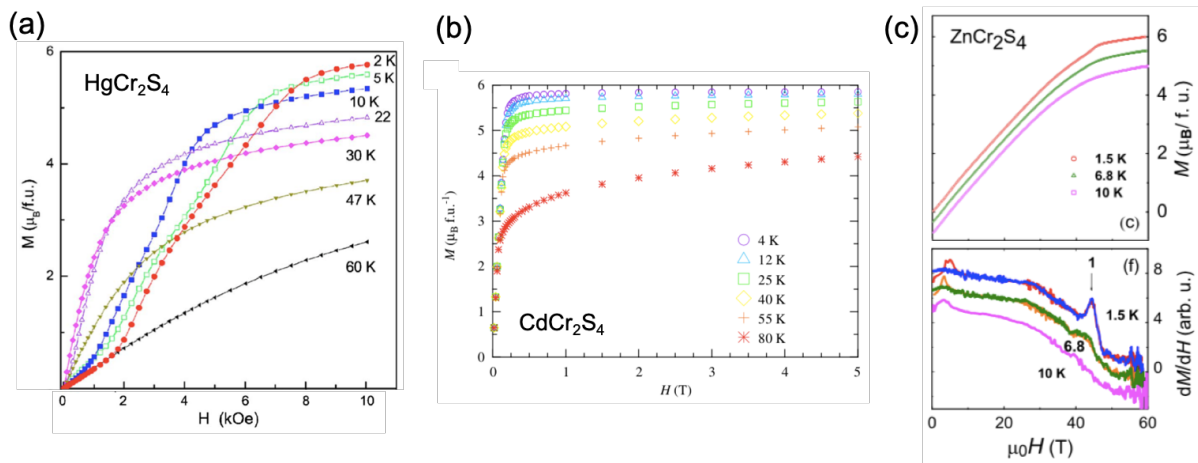


図 2.10: (a)~(c) ACr_2S_4 の磁化過程。(a) $HgCr_2S_4$ [74]、(b) $CdCr_2S_4$ [94]、(c) $ZnCr_2S_4$ [90]。

$ZnCr_2S_4$ については、図 2.10(c) に示す磁化過程には大きな異常が現れていないが、磁場印加によって多段相転移が起きることが、超音波測定から示唆されている [90]。図 2.11(a) に、様々な温度における $ZnCr_2S_4$ の超音波測定の結果を示す。磁場中での音速の変化 $\Delta v/v$ に着目すると、1.5 K では 4 つの異常が、10 K では 3 つの異常が明瞭に観測されている。一般に相転移点近傍では音速が減少するので (=ソフトニング)、 $ZnCr_2S_4$ で観測された複数の異常はいずれも磁場誘起相転移を示唆しており、これらは構造相転移を伴うことが予想される。前述したように、零磁場での $ZnCr_2S_4$ の基底状態は、 $7\text{ K} < T < 14\text{ K}$ では incommensurate な spiral 構造、 $T < 7\text{ K}$ では spiral な磁気構造に加えて 2 種類の波数ベクトルで特徴付けられる共線的な反強磁性の磁気構造が共存した複雑な磁気状態である [87-89]。図 2.11(b) は、これらの実験事実を踏まえて暫定的に作成された温度-磁場相図である [90]。磁場印加によって、強磁性を起源とする spiral な磁気構造が好まれるのに対して、反強磁性の磁気構造は抑制される。したがって、図 2.11(b) に示す低磁場側の相 V から相 III にかけての一連の相転移では、反強磁性の成分が減少して spiral な成分が支配的になっていく磁気構造の変化が起きていると推察されている [90]。この磁場誘起相転移は、まさにボンドフラストレーションと磁場の競合によって引き起こされていると言える。また、 $ZnCr_2S_4$ に対する本先行研究は、磁化では検出できない相転移の異常を格子の応答から検出可能であることを示している。

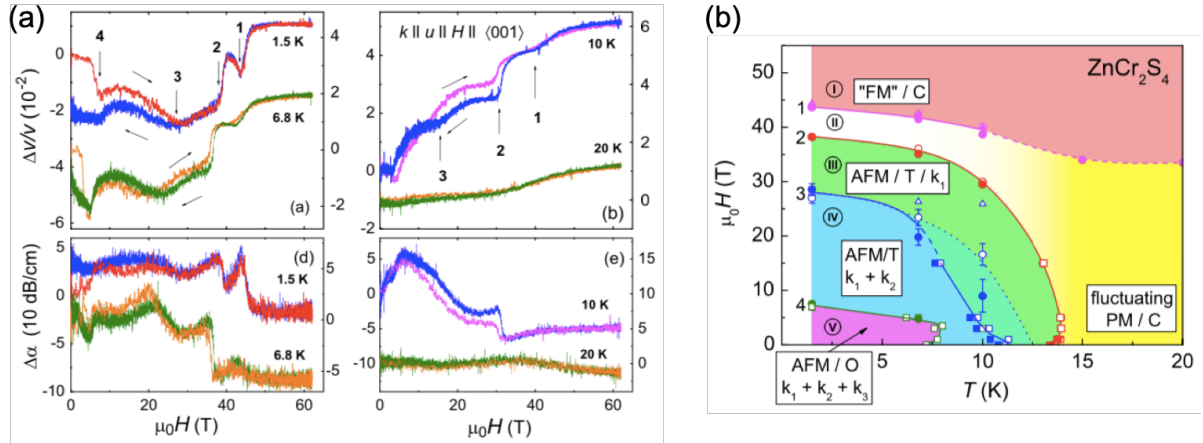


図 2.11: (a) 様々な温度における $ZnCr_2S_4$ の超音波測定の結果 [90]。 (b) $ZnCr_2S_4$ の温度-磁場相図 [90]。

2.3.2 ACr_2O_4 の 1/2 プラトー相における磁気構造とスピン-格子結合

$HgCr_2O_4$ や $CdCr_2O_4$ では、磁化測定に加えて X 線回折実験や中性子回折実験、ESR 測定、超音波測定なども行われ、1/2 プラトー相への相転移における結晶構造および磁気構造の変化や格子の応答が調べられている [79, 84, 98, 104–110]。

図 2.12(a) に、 $HgCr_2O_4$ に対するシンクロトロン X 線回折実験の結果を示す [79]。1/2 プラトー相への転移磁場の 10 T 付近において、3 つに分裂していた (10, 4, 2) のブラッグピークが 1 つの鋭いピークに変化している様子が観測されている。これは、結晶構造の対称性が orthorhombic から cubic に変化していることを示唆する。また、 $HgCr_2O_4$ に対する中性子回折実験により、図 2.12(b) に示すように 10 T での転移前後で (2, 2, 0) ピークは強度が変化しない一方で、(1, 1, 1) ピークは強度が増加している様子が観測された。これは、1/2 プラトー相における磁気構造が図 2.12(h) に示すような $P4_332$ 対称性を持つ 16 副格子の 3-up, 1-down 構造であることを示唆している。 $CdCr_2O_4$ の場合も、強磁場中性子回折実験により、1/2 プラトー相における磁気構造が $HgCr_2O_4$ と同様の $P4_332$ 対称性を持つことが示唆されている [84]。

図 2.12(c) に、 $HgCr_2O_4$ 粉末試料に対するパルス強磁場 ESR 測定から得られた共鳴周波数の磁場依存性を示す [98]。10 T 以下の反強磁性相では、常磁性のギャップレスモードと反強磁性秩序に由来するギャップモードの 2 種類が観測されている。また、10~27 T の 1/2 プラトー相領域では、これらとは異なる 3 種類のモードが観測されている。1/2 プラトー相におけるこの 3 種類のモードは、スピン-格子結合を取り入れた 4 副格子磁気モデルから導かれた理論 (図中の線) でよく再現されている。この理論により、図 2.12(d) に示すように、up-down スピン間では up-up スピン間に比べて最近接ボンドの長さを短くすることで、反強磁性交換相互作用の強さが大きくなっていることが示唆されている ($J_1 > J_2$)。これは、スピン・ヤーン=テラー効果によって 1/2 プラトー相が広い磁場領域で安定化していると理解することができる。後に、 $CdCr_2O_4$ 単結晶および粉末試料に対しても ESR 測定が行われ、図 2.12(e) に示すような共鳴周波数の磁場依存性が得られている [110]。この実験結果は、反強磁性相では図 2.12(g) に示す 8 副格子、1/2 プラトー相では図 2.12(h) に示す 16 副格子を仮定したより詳細な磁気モデルを仮定した理論によってよく説明されている。また、図 2.12(f) に示すように、 $CdCr_2O_4$ における 2 種類の最近接交換相互作用の強さの磁場依存性も、 $HgCr_2O_4$ と同様に up-down スピン間と up-up スピン間で異方的に変化していることが示唆されている。

以上から、 ACr_2O_4 では磁場下においてもスピンの格子と強く結合していることが明らかになった。また、零磁場での基底状態が異なる $HgCr_2O_4$ と $CdCr_2O_4$ が 1/2 プラトー相で全く同じ磁気構造をとることは非常に興味深く、スピン-格子結合が ACr_2O_4 の磁場下での磁気状態に対して普遍的な働きをしていることが示唆される。

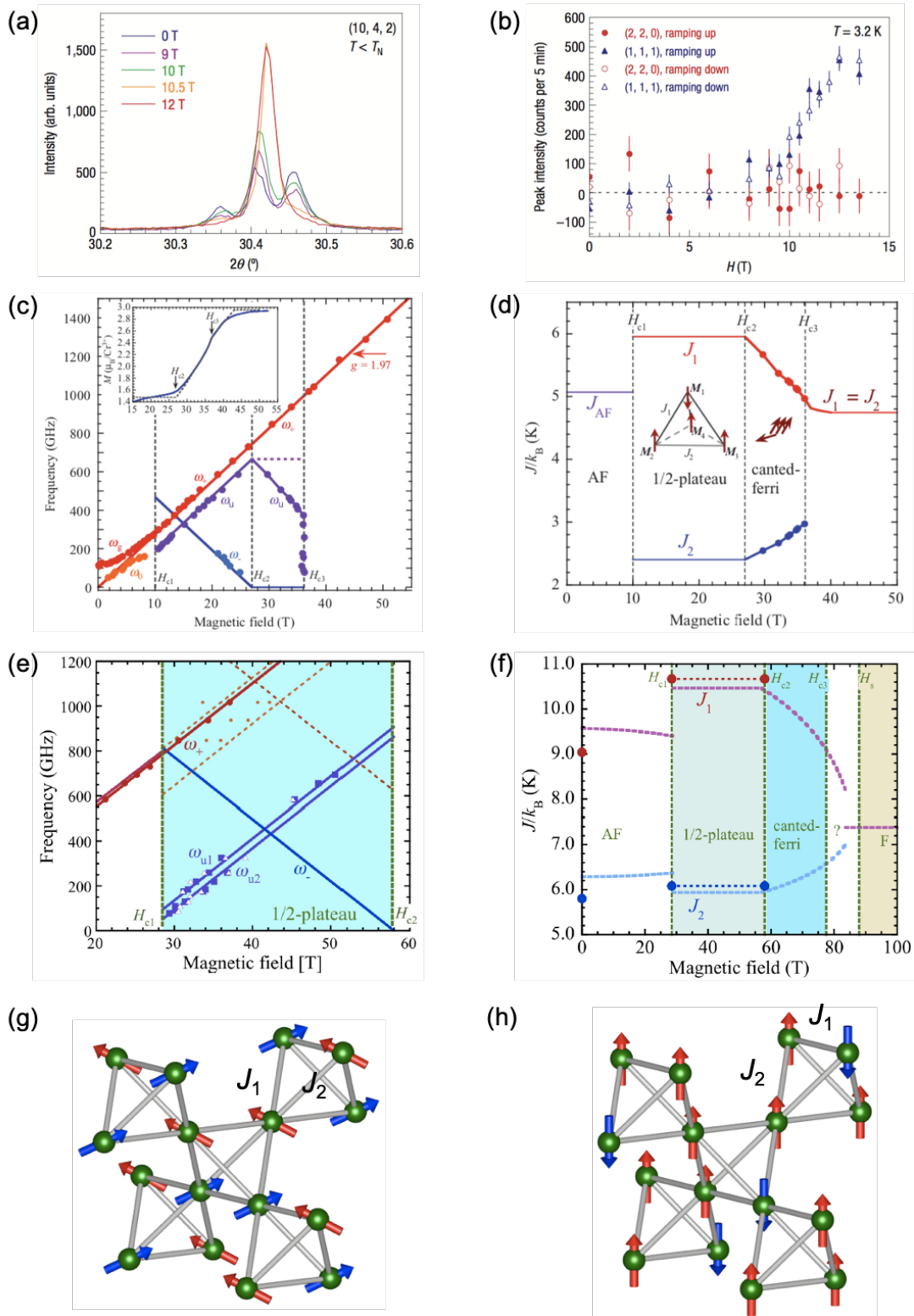


図 2.12: (a) シンクロトロン X 線回折実験によって得られた、 HgCr_2O_4 における $(10, 4, 2)$ ピークの磁場依存性 [79]。 (b) 中性子回折実験によって得られた、 HgCr_2O_4 における $(1, 1, 1)$ および $(2, 2, 0)$ ピークの強度の磁場依存性 [79]。 (c) HgCr_2O_4 の ESR 共鳴周波数の磁場依存性 [98]。 (d) スピン-格子結合を取り入れた磁気モデルから導かれた、 HgCr_2O_4 における最近接交換相互作用の磁場依存性 [98]。 (e) CdCr_2O_4 の ESR 共鳴周波数の磁場依存性 [110]。 (f) スピン-格子結合を取り入れた磁気モデルから導かれた、 CdCr_2O_4 における最近接交換相互作用の磁場依存性 [110]。 (g) 反強磁性相における 8 副格子の磁気構造。 (h) $1/2$ プラトー相における $P4_332$ 対称性の 16 副格子の磁気構造。

2.4 磁場誘起相転移に関する理論の先行研究

パイロクロア格子反強磁性体における基底状態は、理論的にも注目を集めてきた。クロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 に対する様々な実験が行われるのに先んじて、2000年に Y. Yamashita 等はパイロクロア格子反強磁性体においてスピン・ヤーン=テラー効果を考慮した理論を初めて提唱した [111]。引き続いて、O. Tchernyshyov 等は Landau 理論に基づく現象論的アプローチからその研究を進展させた [112, 113]。そして、2004年に K. Penc 等はパイロクロア格子反強磁性体のハミルトニアンにスピン-格子結合の項を加えた微視的な磁気弾性モデルを初めて提唱した [14]。このモデルにゼーマン項を取り入れて計算される磁化曲線は、 ACr_2O_4 の磁化過程を驚くほどよく再現する。したがって、K. Penc 等の理論は実験的にも重要な研究として位置づけられ、後に関連する理論研究が数多く行われた [15, 114–120]。本節では、K. Penc 等が提案した磁気モデルを起点として、 ACr_2O_4 の磁場誘起相転移を理解する上で重要な理論研究を紹介する。

2.4.1 Bond phonon model

(1) 有効ハミルトニアンの導出

K. Penc 等が最初に考案したモデルは、“bond phonon model” と呼ばれる。これは、パイロクロア格子において最近接交換相互作用のみを考慮した Heisenberg モデルを出発点とする。以下では、スピンは古典スピンとして扱い、その大きさを $|\mathbf{S}| = 1$ と規格化する。 ACr_2O_4 では、磁気的な相互作用は直接交換相互作用が支配的であるので、スピン間の距離に依存して相互作用の大きさが変化する。そこで bond phonon model では、各ボンドの長さが独立に変化できるという前提のもとで、スピン間の距離が微小量だけ変化した時に交換相互作用の大きさ J が線形に変化するという仮定に基づいてスピン-格子結合を取り入れる。格子変形に伴って変化する交換相互作用の大きさ J は、次式で表される。

$$J(r) = J(r_0) + \left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{r=r_0} \delta r = J(1 - \alpha \rho_{ij}) \quad (2.8)$$

ここで、 r はスピン間の距離、 r_0 はスピン間の平衡距離、 $\left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -J\alpha$ 、 $\delta r = \rho_{ij}$ である。これに加えて格子変形による弾性エネルギーの変化も考慮すると、磁場下における bond phonon model のハミルトニアンは、次式のように表される。

$$\mathcal{H}_{BP} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J(1 - \alpha \rho_{ij}) + \frac{K}{2} \rho_{ij}^2 \right] - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.9)$$

ここで、 K は弾性定数、 \mathbf{h} は外部磁場である。いま、 ρ_{ij} を互いに独立な変数として扱っているので、このハミルトニアンは ρ_{ij} の二次式と捉えることができ、

$$\rho_{ij} = \frac{J\alpha}{K} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.10)$$

の時に最小値を取ることが分かる。式 (2.10) を式 (2.8) に代入することにより、次式で表されるような bond phonon model の有効ハミルトニアンが得られる。

$$\mathcal{H}_{BP}^{\text{eff}} = J \sum_{\langle i,j \rangle} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.11)$$

ここで、 $b = J\alpha^2/K$ であり、スピン-格子結合を取り入れることで双二次交換相互作用の項が新たに加わっていることが分かる。この双二次交換相互作用は、スピンの平行もしくは反平行の配置をとる時にエネルギーを最小化するので、共線的な磁気構造が有限の磁場下で安定化する。したがって、 ACr_2O_4 において $1/2$ プラトー相が発現するのは、スピン-格子結合によって1つの四面体内で 3-up, 1-down の共線的な磁気構造が安定化するためであると説明することができる。また、 b はスピン-格子結合の強さを示すパラメータであり、正の値をとる。

(2) 絶対零度における磁化曲線と磁気相図

K. Penc 等は、式 (2.11) のハミルトニアンに対して 4 副格子モデルでの磁化曲線を計算し、磁気相図を導き出した。図 2.13(a) はスピン-格子結合パラメータ b を 0 から 0.03 おきに大きくしていった時の磁化曲線を、図 2.13(b) は横軸を b 、縦軸を h とした時の磁気相図を示している。図 2.13(b) において、赤色の実線で示した相境界は一次転移を、青色の点線で示した相境界は二次転移を表している。 $b-h$ 相図から、低磁場側から順に cant 2:2 相、(cant 2:1:1 相、)1/2 プラトール相、cant 3:1 相、強磁性相へと相転移し、 b の値が大きくなるにつれて 1/2 プラトール相の幅が広がっていくことが分かる。 ACr_2O_4 の実際の磁化曲線 (図 2.8) を理論計算で得られた磁化曲線 [図 2.13(a)] と比較すると、 $HgCr_2O_4$ では $b = 0.15$ 、 $CdCr_2O_4$ では $b = 0.10$ 、 $ZnCr_2O_4$ では $b = 0.02$ とした時の磁化曲線と概ね良い一致を示す。このことから、bond phonon model は ACr_2O_4 の磁化過程を定量的にもよく説明できるモデルであることが明らかになった。

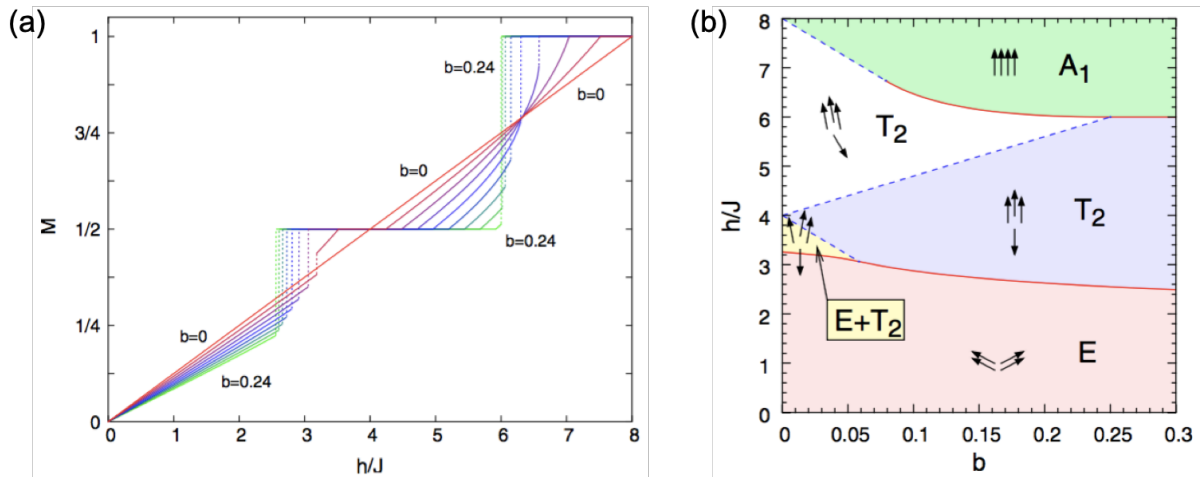


図 2.13: Bond phonon model に基づく 4 副格子モデルから得られる数値計算結果 [14]。 (a) b を 0 から 0.24 まで 0.03 おきに变化させた時の磁化曲線。 (b) 横軸を b 、縦軸を h とした時の磁気相図。

(3) モンテカルロシミュレーションにより得られた有限温度下での磁化曲線と磁気相図

パイクロア格子反強磁性体における bond phonon model に対して、熱揺らぎの効果を取り入れた理論計算も行われている [114,116]。N. Shannon 等は、式 (2.11) で表されるハミルトニアンに対して有限温度モンテカルロシミュレーションを行い、温度-磁場相図を作成した。図 2.14(a) は $J_1 = 1$ 、 $b = 0.10$ の時の温度-磁場相図、(b) は様々な温度に対する磁化曲線を示している。図 2.14(a) から、1/2 プラトール相は温度上昇に伴って発現する磁場領域が広がっていき、 $h = 0$ での臨界温度よりも高温側にまでせり出していることが分かる。この傾向は、 ACr_2O_4 に対して実験的に得られた温度-磁場相図と概ね一致している [7,12,99,100,102]。

ところで、2.3.2 節で述べたように実際に $HgCr_2O_4$ や $CdCr_2O_4$ で観測された 1/2 プラトール相における磁気構造は $P4_332$ 対称性を有しており、down スピンの配置の仕方が秩序化する。しかし、本理論計算で発現する 1/2 プラトール相での磁気状態はスピン液体となっており、長距離秩序を示さない。これは、bond phonon model が各ボンドの歪みを独立に仮定した単純化したモデルであり、1/2 プラトール相において各四面体内で 3-up, 1-down の構造をとるという局所的なスピン配置の条件しか課さないためである。すなわち、系全体において down スピンの配置の仕方が一つに定まらないために、依然として巨視的な数の縮退が残ってしまう。厳密には、隣り合ったボンドにおいて片方のボンドが歪むとその隣のボンドに影響を及ぼすので、ボンドの歪みを独立だと考えることができず、有効的な第 2 次近接以降の相互作用を考慮しなければならない。そこで、D. L. Bergman 等はスピン-格子結合を考慮する際に、互いのボンドの歪みが独立ではないことに留意して新たなスピンハミルトニアンを導いた [15,118]。これについては、2.4.2 節で述べる。

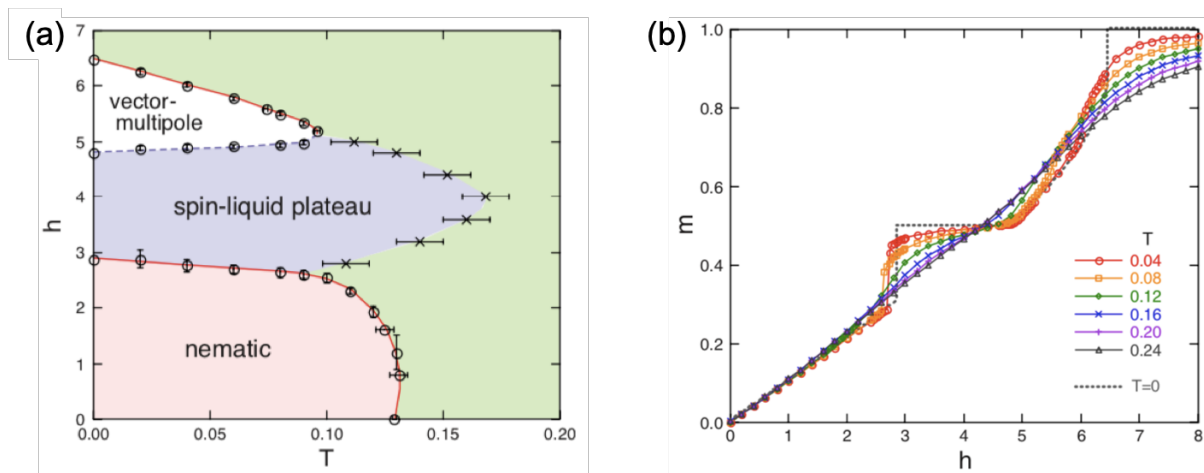


図 2.14: Bond phonon model ($J_1 = 1, b = 0.10$) に対する有限温度モンテカルロシミュレーションの結果 [116]。(a) 温度-磁場相図、および (b) 様々な温度に対する磁化曲線。

(4) 量子揺らぎの効果

ここまで紹介した理論計算では、スピンの量子性は無視されてきた。そこで、E. Takata 等は式 (2.11) で表されるハミルトニアンに対して量子効果を取り入れた理論計算を行い、飽和磁気相直前にマグノン励起が関与した量子相が存在するかを検証した [117]。図 2.15(a) は、 $S = 3/2$ の場合の磁気相図を示している。ここで、横軸は $b \equiv -J_2/J_1$ をパラメータとしている。この計算では、単一のマグノンおよび2つのマグノンの束縛状態での基底状態のエネルギーを比較している。その結果、あるパラメータ b の領域において2マグノンが束縛状態となったスピネマティック相が安定となることが明らかになっている [図 2.15(b)]。これは、 ACr_2O_4 に対する磁気光学測定によって検出された飽和磁気相直前の新奇磁気相と関連している可能性があると考えられている。さらに、本先行研究はパラメータ b の絶対値がより大きな領域において、3つのマグノンが束縛状態となった octopolar 相が安定化することも示唆している。

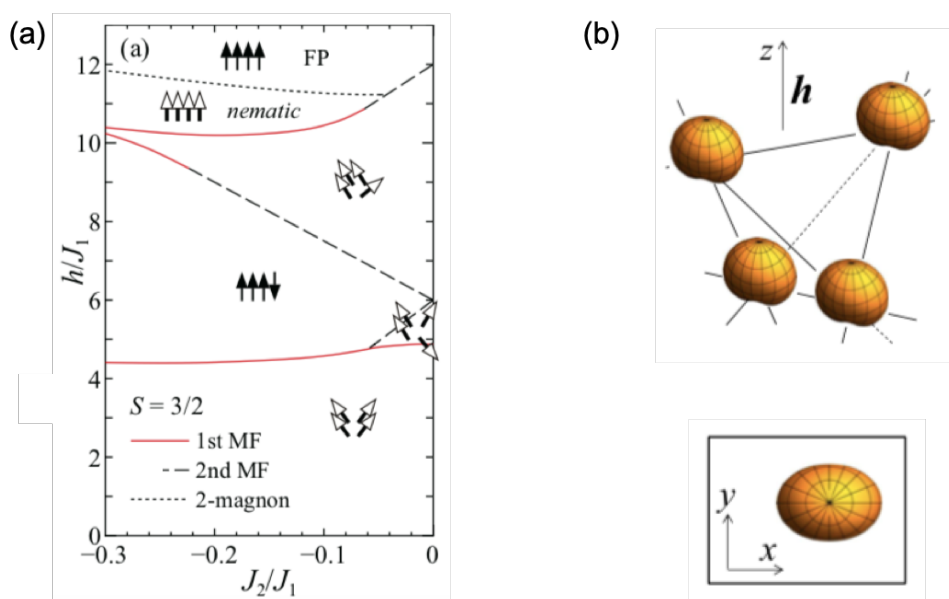


図 2.15: (a) $S = 3/2$ のパイロクロア格子反強磁性体に量子効果を取り入れた場合の $b-h$ 相図 [117]。(b) スピネマティック秩序の描像 [117]。

2.4.2 Site phonon model

(1) 有効ハミルトニアンへの導出

ボンドの代わりに、各サイトの変位を独立に仮定してスピン-格子結合を取り入れたモデルが site phonon model である [15, 118]。このモデルは、局所格子歪みをより厳密に記述することができるが、マクロな磁歪は考慮していないことに注意しておく。格子変形に伴って変化する交換相互作用の大きさ J は、次式で表される。

$$\begin{aligned} J_{ij} &\equiv J(|\mathbf{r}_{ij}^0 + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j|) \\ &\approx J(|\mathbf{r}_{ij}^0|) + \left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{r=|\mathbf{r}_{ij}^0|} \mathbf{e}_{ij} \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \end{aligned} \quad (2.12)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{ij}^0 \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ はサイト i と j を結ぶベクトル、 $\mathbf{e}_{ij} \equiv \mathbf{r}_{ij}^0 / |\mathbf{r}_{ij}^0|$ はその単位ベクトルを表す。Bond phonon model と比較すると、式 (2.8) の δr が site phonon model では $\mathbf{e}_{ij} \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$ に置き換わっていると見なすことができる。この場合の弾性エネルギーを

$$\frac{c}{2} \sum_i |\mathbf{u}_i|^2 \quad (2.13)$$

と表すと、bond phonon model の時と同様に計算することで、系のハミルトニアンは

$$\mathbf{u}_j^* = -\frac{1}{c} \sum_{i \in N(j)} \left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{r=|\mathbf{r}_{ij}^0|} \mathbf{e}_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (2.14)$$

の時に最小になることが分かる。ここで、 $N(j)$ はサイト j に隣接するサイトの集合を表す。式 (2.14) を元のハミルトニアンに代入することで、次式のような有効ハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{eff}} &= J \sum_{\langle i, j \rangle} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] \\ &\quad - \frac{Jb}{2} \sum_{j \neq k \in N(i)} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ik} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \\ &\quad - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i, \end{aligned} \quad (2.15)$$

ここで、 $J \equiv J(|\mathbf{r}_{ij}^0|)$ と変換しており、スピン-結合パラメータは $b = (1/cJ)[(dJ/dr)|_{r=|\mathbf{r}_{ij}^0|}]^2$ で表される。式 (2.15) を式 (2.11) と比較すると、site phonon model では bond phonon model の式に四面体間の相互作用に関する新たな項が加わっていることが分かる。この新たな項によって、1/2 プラトール相における縮退がどのように解けるのかを定性的に見ていく。

(2) 1/2 プラトール相における縮退の解消

いま、1/2 プラトール相では 3-up, 1-down の共線的な磁気構造を取ることから、 $\mathbf{S}_i = \mathbf{z}\sigma_i$ ($\sigma_i = \pm 1$) で表される Ising スピンを仮定することができる。すると、式 (2.15) の第 2 項に含まれる 4 スピンの積 $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k)$ は、2 スピンの交換相互作用 $\sigma_j \sigma_k$ に変換される。式 (2.15) の第 1 項は 3-up, 1-down の共線的な磁気構造の範囲内では一定の値をとるので、1/2 プラトール相における有効ハミルトニアンは、Ising スピンの交換相互作用を用いて次式のように表すことができる。

$$\mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{plateau}} = J_2^{\text{eff}} \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + J_3^{\text{eff}} \sum_{\langle\langle k, l \rangle\rangle} \sigma_k \sigma_l \quad (2.16)$$

ここで、 $J_2^{\text{eff}} = Jb/4$ 、 $J_3^{\text{eff}} = Jb/2$ はそれぞれ有効な第 2 次近接および第 3 次近接交換相互作用であり [図 2.16(a) 参照]、 $J > 0$ 、 $b > 0$ であることからいずれも反強磁性である。さらに、 $J_3^{\text{eff}} = 2J_2^{\text{eff}}$ なので、第 3 次近接交換相互作用の寄与の方が第 2 次にくらべて大きい。したがって、隣接する 2 つの四面体における down

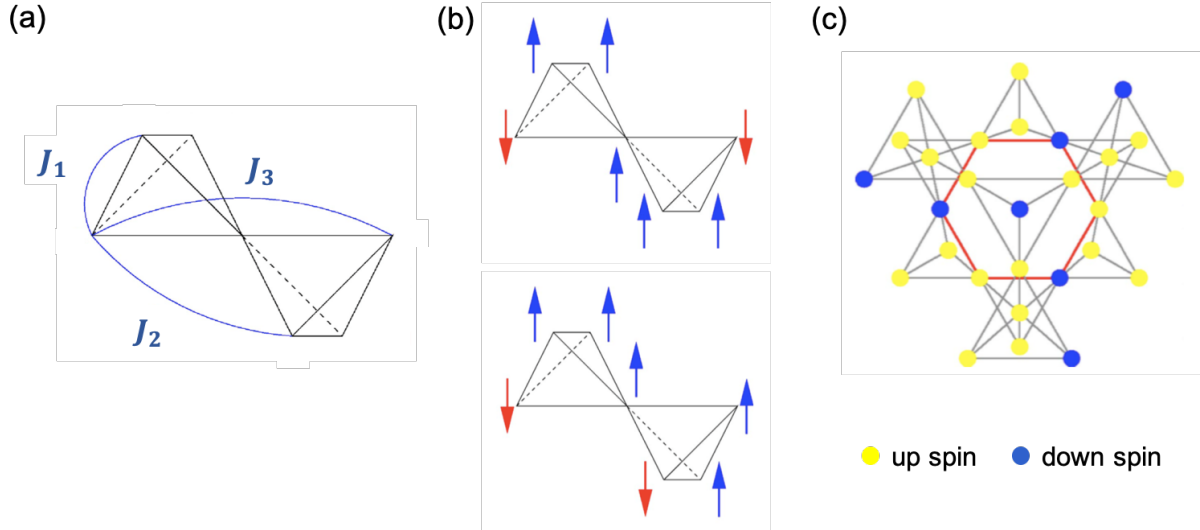


図 2.16: (a) パイロクロア格子における相互作用の定義。 (b) 隣接する 2 つの四面体における 2 通りの down スピンの配置方法 [15]。 (c) $P4_32$ 対称性を持つ 16 副格子の 3-up, 1-down のスピン配置 [15]。

スピンの配置に着目すると、図 2.16(b) の上に示すような一直線上に並んだ配置よりも、図 2.16(b) の下に示すような折れ曲がった配置の方が安定となる (=bending rule)。よって、系全体ではこのような down スピンの配置の組み合わせが最大となるように、図 2.16(c) に示すような $P4_32$ 対称性を持つ 16 副格子の磁気構造を基底状態にとる。これは、2.3.2 節で述べたように $HgCr_2O_4$ や $CdCr_2O_4$ で実際に観測された 1/2 プラトー相における磁気構造と一致している。このことから、site phonon model はクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁場下での磁気構造をよく説明する理論モデルであることが示唆される。

(3) 零磁場下における磁気秩序と局所格子歪み

実は、パイロクロア格子反強磁性体にスピン-格子結合を取り入れたこれまでの理論研究の多くは bond phonon model に基づいたものであり [14, 114–117]、site phonon model に対する理論研究は D. L. Bergman 等による提唱後もほとんど行われてこなかった。特に、bond phonon model に対する詳細な理論研究では第 3 次近接に強磁性的な相互作用を取り入れたものが多く [114, 116]、現実の系からはやや乖離した理論であるように思われる。一方で、site phonon model では不自然な仮定を導入することなく 1/2 プラトー相における長距離磁気秩序を記述できるという点において、実験的にも注目する価値があると考えられる。

本論文の共同研究者でもある K. Aoyama 等は、パイロクロア格子反強磁性体の磁気構造における局所格子歪みの効果について、site phonon model に基づいた詳細な解析を行った [118]。図 2.18 に、“弱いスピン-格子結合領域” $b = 0.20$ [(a)~(e)] と“強いスピン-格子結合領域” $b = 0.35$ [(f)~(j)] において、有限温度モンテカルロシミュレーションにより得られた様々な物理量の計算結果を示す。ここで、スピンの collinearity パラメータ P 、スピンおよび格子の構造因子 F_S 、 F_L は、以下のように定義されている ($\langle O \rangle$ は物理量 O の熱平均を表す)。

$$P = \frac{3}{2} \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \quad (2.17)$$

$$F_S(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{S}_i e^{i(2\pi/a)\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (2.18)$$

$$F_L(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{u}_i^* e^{i(2\pi/a)\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (2.19)$$

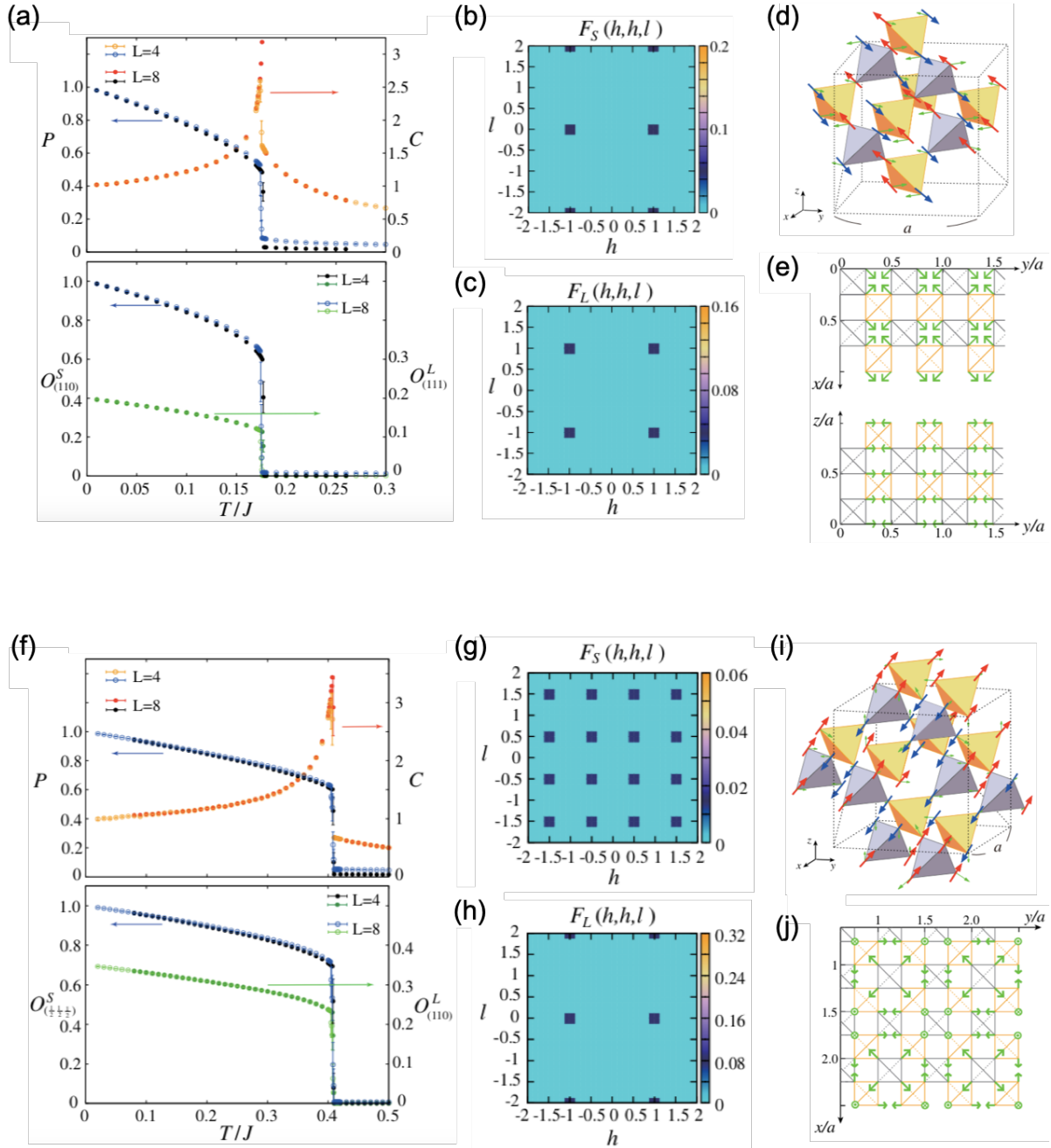


図 2.17: Site phonon model に対する有限温度モンテカルロシミュレーションにより得られる、スピン構造および局所格子歪みの計算結果 [118]。(a)~(e) は“弱いスピン格子-結合領域” $b = 0.20$ 、(f)~(j) は“強いスピン格子-結合領域” $b = 0.35$ における結果である。(a)(f) スピンの collinearity パラメータ、比熱、スピンおよび格子のブラッグピーク強度 (O) の温度依存性。系のサイズは $N = 16L^3$ ($L = 4, 8$)。(b)(g) スピン構造因子の波数プロット。(c)(h) 格子の構造因子の波数プロット。(d)(i) スピン構造および格子歪みのスナップショット。(e)(j) 局所格子歪みのスナップショットの射影。(b)~(e) および (g)~(j) の結果に対する詳細なパラメータは、文献 [118] を参照。

図 2.17(a)(f) から明らかなように、 $b = 0.20, 0.35$ のいずれの場合も有限温度で比熱のピークと collinearity パラメータ P のとびを示し、低温側で P は有限の値を取る。このことから、高温の常磁性相から温度を下げていくと、途中で一次相転移を起こして長距離磁気秩序を示すことが分かる。この低温での磁気秩序の仕方は、スピン-格子結合の強さによって異なる。 $b = 0.20$ の場合は、スピンの構造因子 F_S は $(\pm 1, \pm 1, 0)$ のブラッグピークで特徴付けられる [図 2.17(b)]。ただし、ここでは 3 つの等価な $(0, 1, 1)$ 、 $(1, 0, 1)$ 、 $(1, 1, 0)$ 状態のうちの一つのみが選択されるために、相転移は自発的対称性の破れを伴い、cubic から tetragonal へと対称性が低下する。磁気構造は、全ての四面体内で 2-up, 2-down となった共線的な磁気構造が安定となる [図 2.17(d)]。格子の構造因子 F_L は $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ にブラッグピークを示し [図 2.17(c)]、2次元面内での局所格子歪みを引き起こす [図 2.17(e)]。一方で、 $b = 0.35$ の場合は、スピンの構造因子 F_S は $(1/2, 1/2, 1/2)$ のブラッグピークで特徴付けられる [図 2.17(g)]。磁気構造は、1 ユニット内の 16 個の四面体のうち、2-up, 2-down が 6 個、3-up, 1-down と 1-up, 3-down が 4 個ずつ、4-up と 4-down が 1 個ずつとなり [図 2.17(i)]、系全体で cubic の対称性となる。格子の構造因子 F_L は $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ にブラッグピークを示し [図 2.17(h)]、局所格子歪みも xy 、 yz 、 zx 面内で全て等価となった cubic 対称性を有する [図 2.17(j)]。

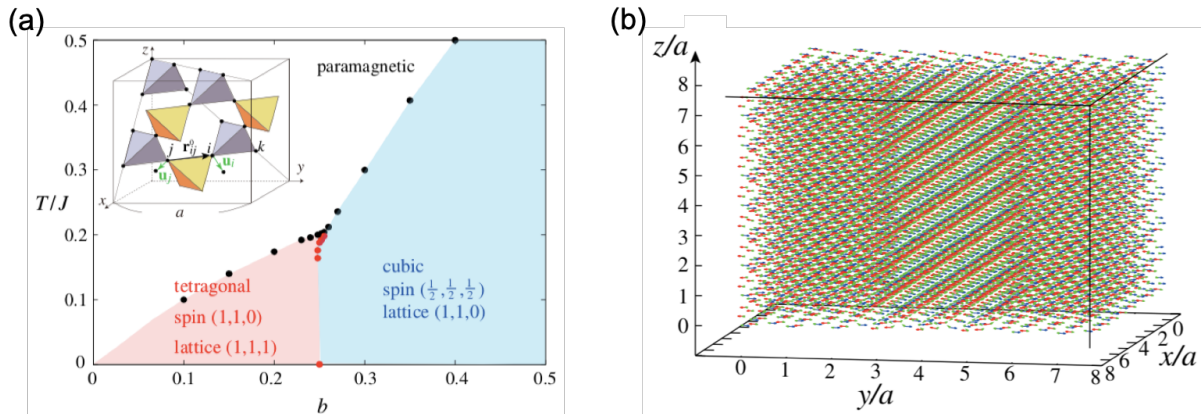


図 2.18: (a) Site phonon model に対して得られる $b-T$ 相図 [118]。 (b) 冷却過程において現れる磁壁構造のスナップショット [118]。

図 2.18(a) に、これらの結果をもとにして得られた $b-T$ 相図を示す。低温領域では、 $b = 0.25$ を境に上述した 2 種類の磁気相が発現する。2.2 節で述べたように、現実の ACr_2O_4 の系では様々な波数ベクトルで特徴付けられる磁気構造が現れるが、いずれも $(1, 1, 0)$ の成分を含んでおり、これは弱いスピン-格子結合領域で発現する磁気構造と一致している。したがって、site phonon model において取り入れられるスピン-格子結合は、現実の物質において生じる局所格子歪みと非常に関連していることが示唆される。なお、この理論ではマクロな磁歪は考慮されていないために、ネール温度における ACr_2O_4 の構造相転移を記述することはできないことに注意しておく。

また、モンテカルロシミュレーションにおいて高温側から温度を下げていくと、磁壁がしばしば現れる。図 2.18(b) に、例として左右の $(1, 1, 0)$ 状態の間に $(0, 1, 1)$ 状態が挟まれた磁壁構造のスナップショットを示す。通常磁壁の発生はエネルギー損失を伴うが、このモデルにおいては磁壁がある面一帯にわたって広がっていれば、エネルギー損失を伴わずに安定に存在することができる。これは、共線的なスピン配置における bending rule が磁壁の境界においても満たされるためである。したがって、site phonon model では低温でドメイン構造が一度発生するとその構造が安定になり、現実の系においてもこの効果が現れ得ることを示唆している。

2.5 CdCr_2O_4 の 1/2 プラトー相における熱膨張と磁歪に関する先行研究

前節までに、 ACr_2O_4 の強磁場物性に関する様々な先行研究を紹介した。そして、1/2 プラトー相の発現に代表される様々な磁気応答は、紹介した 3 種類の物質においてスピン-格子結合が普遍的に重要であることが、理論研究と組み合わせてよく理解された。中でも、単結晶試料の合成が実現していない HgCr_2O_4 や 100 T 以上の超強磁場中での物性測定が必要な ZnCr_2O_4 に比べて、 CdCr_2O_4 は純良な単結晶が合成可能で 1/2 プラトー相にも定常磁場でアクセス可能なことから、物性測定上最も好都合な物質であり、盛んに研究が行われている。本節では、L. Rossi 等によって行われた CdCr_2O_4 の 1/2 プラトー相における熱膨張と磁歪に関する先行研究を紹介する [121]。

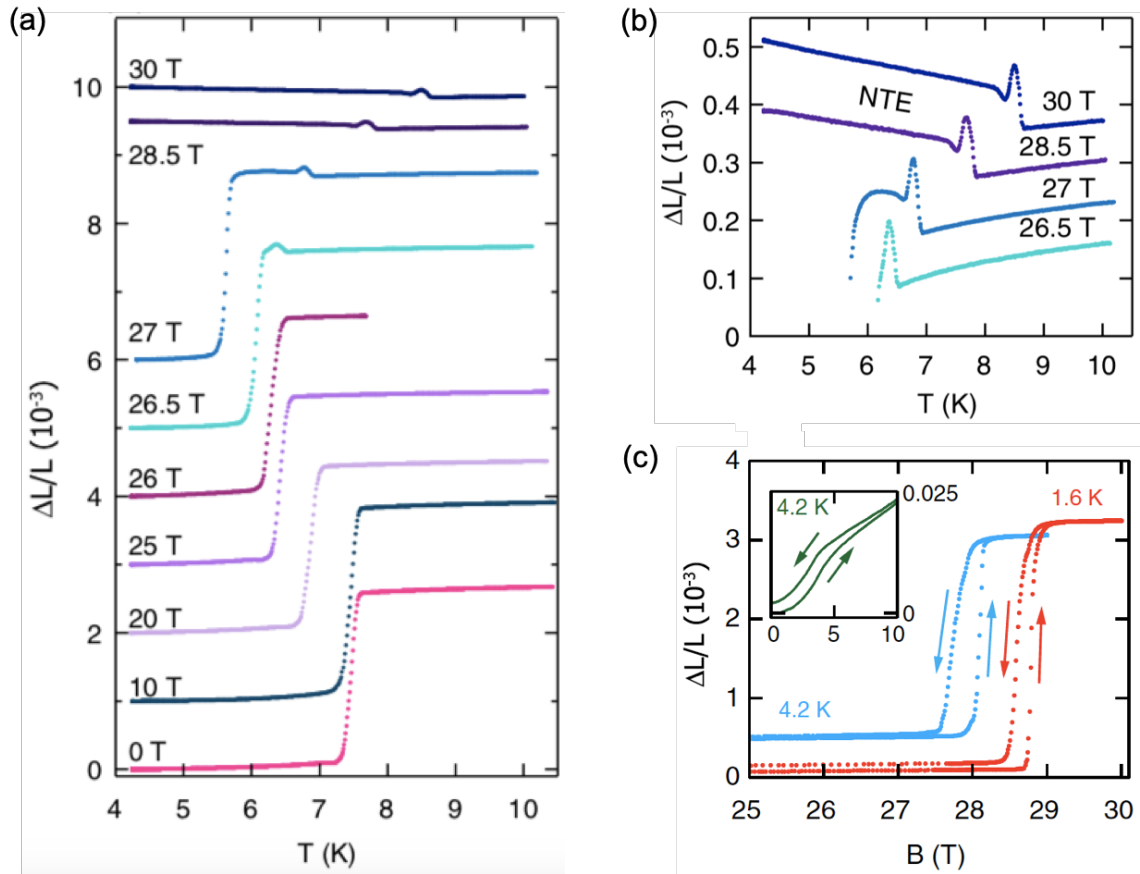


図 2.19: CdCr_2O_4 のネール温度近傍における 30 T までの (a)(b) 熱膨張、および (c) 磁歪 [121]。

CdCr_2O_4 に対してキャパシタンス法により測定された熱膨張と磁歪測定の結果を、それぞれ図 2.19(a) と図 2.19(c) に示す [121]。図 2.19(b) は、1/2 プラトー相への転移磁場である 28 T 付近の熱膨張のデータを拡大して示したものである。磁場の印加方向および測定された歪み $\Delta L/L$ の方向は、いずれも [111] 軸に平行である。図 2.19(a) から、0 T から 27 T までは常磁性相から反強磁性相への転移温度 T_N において格子が大きく縮んでおり、構造相転移が起きていることが分かる。また、転移温度 T_N は高磁場側に行くにしたがって低温側へシフトしている。さらに、図 2.19(b) に示すように 26.5 T 以上では、常磁性相から 1/2 プラトー相への転移も小さな異常として観測されていることが分かる。この転移では、結晶構造の空間群は $Fd\bar{3}m$ から $P4_332$ へ変化しており、体積変化は $\Delta V/V \approx 2.2 \pm 0.9 \times 10^{-4}$ と見積もられる。ここで、28.5 T 以上のデータにおいて低温側の 1/2 プラトー相で負の熱膨張が観測されているのは興味深い。一方で、図 2.19(c) に示すように低温での反強磁性相から 1/2 プラトー相への転移では、磁歪が急激に変化して

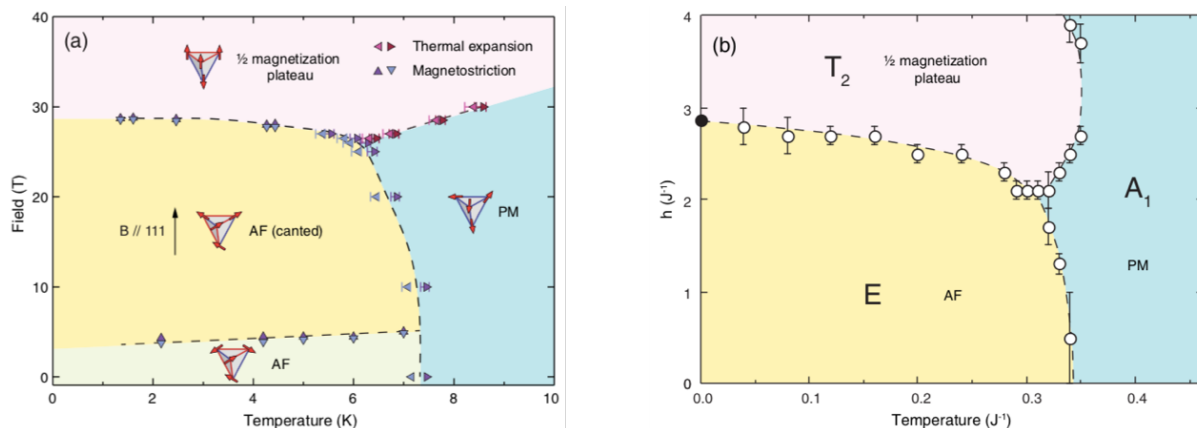


図 2.20: (a) $CdCr_2O_4$ に対する熱膨張・磁歪測定から得られる温度-磁場相図 [121]。 (b) Bond phonon model [式 (2.11)] ($b = 0.10$) に対するモンテカルロシミュレーションにより得られる温度-磁場相図 [121]。

格子が伸びることが分かる。

以上の実験結果から、図 2.20(a) に示すような $CdCr_2O_4$ の温度-磁場相図が導かれている [121]。また、式 (2.11) で表される bond phonon model において $b = 0.10$ とおき、さらに強磁性的な第 3 次近接交換相互作用 $J_3 = -0.05J$ を加えた上でモンテカルロシミュレーションにより得られた温度-磁場相図を、図 2.20(b) に示す [121]。図 2.20(a)(b) を比較すると、反強磁性相の相境界は定量的にも良い一致を示していることが分かる。一方で、常磁性相と 1/2 プラトー相の相境界はあまり一致しておらず、現実の系ではより高温側まで 1/2 プラトー相が広がっている。パイロクロア格子反強磁性体においてスピン-格子結合を取り入れる理論では、パラメータ b が相の対称性によって異なる値を取り得るのがより一般的な記述であるが [115, 122]、本研究の理論計算では考慮されていないのが不一致の理由であると考えられる (付録 A を参照)。 $CdCr_2O_4$ の磁化曲線および ESR の共鳴ピークの磁場依存性は $b_{A_1} = 0.05$ 、 $b_E = 0.10$ 、 $b_{T_2} = 0.14$ というパラメータでよくフィットできており [110]、局所的な四面体の歪みが trigonal な T_2 対称性を有する 1/2 プラトー相内では、スピン-格子結合がより強くなることが示唆されている。

$CdCr_2O_4$ の熱膨張や磁歪の起源も bond phonon model に基づいて詳細に解析されており、 A_1 対称性の四面体の歪みが熱膨張に最も支配的な影響を及ぼすことが明らかになっている [121]。熱膨張は、式 (2.9) において定義されるスピン-格子結合 α と弾性定数 K 、スピン間の平衡距離 r_0 、磁化率を用いて

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta L}{L} = \frac{J\alpha}{Kr_0} \frac{8}{3} M \frac{\partial M}{\partial T} \quad (2.20)$$

のように表され、負の熱膨張は $\frac{\partial M}{\partial T} < 0$ が成り立つ時に観測され得る (実際には、この効果が通常の格子の熱膨張の影響を上回る必要がある)。実際に図 2.8(d) や図 2.14(a) に示す磁化曲線から分かるように、1/2 プラトー相を発現する磁場領域のうち低磁場側で $\frac{\partial M}{\partial T} < 0$ の条件が成り立つことが、実験・理論の両面から示唆されている。式 (2.20) の導出については、付録 A を参照されたい [121]。

また、1/2 プラトー相における負の熱膨張の観測は、1/2 プラトー相への相転移に伴って顕著な磁気熱量効果が生じることを予言する [121]。磁気熱量効果は、次のような熱力学的関係式で記述される。

$$\Gamma_{MCE} = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.21)$$

式 (2.20) と式 (2.21) を比較すると、 $\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta L}{L} < 0$ の場合には $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S > 0$ となることが分かる。したがって、断熱条件下で $CdCr_2O_4$ 試料に磁場を印加すると、1/2 プラトー相への相転移において試料温度が上昇することが予想される。筆者はこれを検証するために、 $CdCr_2O_4$ に対して断熱下での磁気熱量効果測定を行った。その結果を、付録 B に掲載する。

3 LiMCr₄X₈ (M=In, Ga, X=O, S) および CuInCr₄S₈ の磁気物性

3.1 ブリージングパイロクロア格子磁性体

第2章で紹介したように、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) では、最近接の反強磁性交換相互作用が引き起こす磁氣的フラストレーションとスピン-格子結合の競合に対して外部磁場を印加することで、1/2 プラトー相の発現に代表される様々な興味深い磁気現象を示すことが明らかになっている。その一方で、近年新たに注目されているのが、 A サイトに2種類の異なる陽イオンが交互に配列した新型のクロムスピネル酸化物 $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) である。これらの物質は、1966年に J. C. Joubert と A. Durif が初めて合成に成功し、結晶構造のモデルが提唱されていたが、当時は結晶構造解析までは至らず深く研究されてこなかった [124]。しかし、 ACr_2O_4 の研究が比較的進んできた2010年頃から、 $LiMCr_4O_8$ が本論文の共同研究者でもある Y. Okamoto 等によって再注目されるようになり、ここ数年で結晶の合成から結晶構造解析、基本的な磁気物性の測定、さらには相転移の詳細な様相や磁気構造の解明を目指した様々な実験が行われるようになった [9, 125–133]。また、Y. Okamoto 等は同様の系の研究を酸化物のみならず硫化物にも展開し、 $LiMCr_4S_8$ ($M=In, Ga$) や $CuInCr_4S_8$ が低温で多様な磁氣的振る舞いを示すことも発見した [10, 132, 133]。

これらの物質は、Cr 原子が組む2種類の異なる大きさの正四面体が交互に配列したブリージングパイロクロア格子を形成しているのが大きな特徴である。本節では、まずブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル磁性体の基礎物性を説明する。そして、3.2~3.6節で $LiMCr_4O_8$ や $LiMCr_4S_8$ 、 $CuInCr_4S_8$ に対する先行研究を概観し、これまで明らかにされている実験事実を整理する。

3.1.1 結晶構造

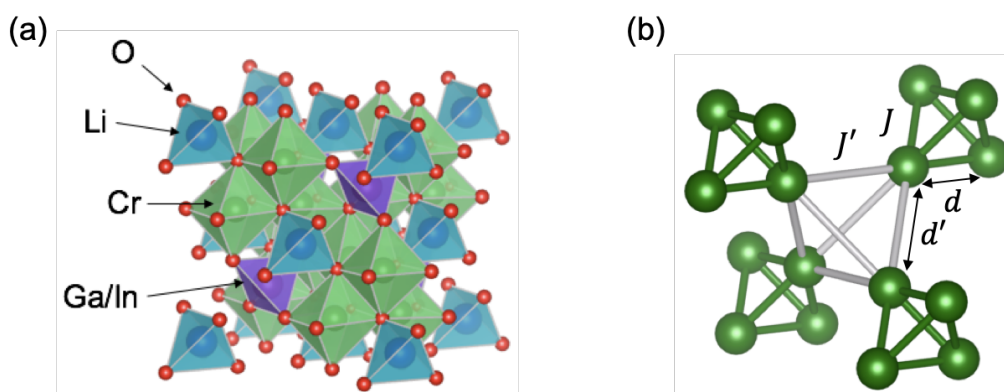


図 3.1: (a) $LiMCr_4O_8$ の結晶構造。 (b) Cr 原子が組むブリージングパイロクロア格子。

まずは、酸化物 $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) を例にとって、ブリージングパイロクロア格子の特徴を説明する。図 3.1(a) に、 $LiMCr_4O_8$ の結晶構造を示す。これらは、図 2.5 に示した ACr_2O_4 のスピネル型構造と同様の構造をしており、 A サイトには青色で示した Li^+ イオンと紫色で示した Ga^{3+}/In^{3+} イオンが交互に配列している。ここで、 Li^+ イオンの半径は 0.59 \AA であるのに対して、 Ga^{3+} イオンの半径は 0.47 \AA 、 In^{3+} イオンの半径は 0.62 \AA と、いずれも Li^+ イオンの半径と異なっている (表 3.1)。このイオン半径の差によって生じる化学的圧力のために、Cr 原子の正四面体は空間的に交互に膨張収縮して歪んだパイロクロア格子を形成する [図 3.1(b)]。この構造は、通称“ブリージングパイロクロア格子”と呼ばれている。 $LiMCr_4O_8$

では、 ACr_2O_4 において八面体 CrO_6 に存在していた反転中心が消失しているため、結晶構造の空間群は $Fd\bar{3}m$ から $F\bar{4}3m$ に変化する。

酸化物 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の詳細な結晶構造解析は、Y. Okamoto 等によって初めて行われた [9]。試料は、いずれも固相反応法により合成された多結晶粉末を用いている。図 3.2(a)(b) は、室温での粉末中性子線回折実験により得られた各物質の回折パターン、およびリートベルト解析による回折スペクトルの計算曲線を示している。実験から $Fd\bar{3}m$ で禁制かつ $F\bar{4}3m$ で許容な $(0, 0, 2)$ ピークが観測されており、さらに $F\bar{4}3m$ 対称性の構造を仮定して計算された回折スペクトルと実験結果が非常によく一致している。したがって、J. C. Joubert 等が提唱したブリージングパイロクロア格子のモデルが正しいことが証明された。図 3.2(f) の表に、両物質の結晶構造パラメータを示す。

硫化物 LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対しても、後に Y. Okamoto 等によって試料合成と詳細な結晶構造解析が行われた [10]。試料は、いずれも化学輸送法により合成された多結晶粉末を用いている。図 3.2(c)~(e) に、室温での粉末 X 線回折実験により得られた各物質の回折パターン、およびリートベルト解析による回折スペクトルの計算曲線を、図 3.2(g) の表に各物質の結晶構造パラメータを示している。硫化物の場合も、酸化物と同様に $F\bar{4}3m$ 対称性の結晶構造となっていることが明らかになっている。

以下では、大小 2 種類の Cr_4 四面体内における最近接 Cr 原子間距離を、それぞれ d, d' ($d < d'$) と定義する [図 3.1(b)]。酸化物の場合、結晶構造解析から $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では $d = 2.903 \text{ \AA}$ 、 $d' = 3.052 \text{ \AA}$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では $d = 2.867 \text{ \AA}$ 、 $d' = 2.970 \text{ \AA}$ と見積もられている [9]。 d と d' の差異は、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で約 4.9%、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で約 3.5% となっており、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方がブリージング度合いが大きい。一方で硫化物では、結晶構造解析から $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ では $d = 3.44 \text{ \AA}$ 、 $d' = 3.74 \text{ \AA}$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ では $d = 3.40 \text{ \AA}$ 、 $d' = 3.65 \text{ \AA}$ 、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では $d = 3.45 \text{ \AA}$ 、 $d' = 3.68 \text{ \AA}$ と見積もられている [10]。 d と d' の差異は、 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ で約 9%、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ で約 7%、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ で約 6% となっており、硫化物では酸化物よりもさらにブリージング度合いが大きい。これらの関係を、非磁性サイトの陽イオンの半径と合わせて表 3.1 にまとめる。

表 3.1: LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における非磁性サイトの陽イオンの半径と、大小の四面体内の最近接 Cr 原子間距離 [9, 10]。

物質	イオン半径	d	d'	$(d' - d)/d$
$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	Li^+ : 0.59 \AA , In^{3+} : 0.62 \AA	2.903 \AA	3.052 \AA	4.9 %
$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$	Li^+ : 0.59 \AA , Ga^{3+} : 0.47 \AA	2.867 \AA	2.970 \AA	3.5 %
$\text{LiInCr}_4\text{S}_8$	Li^+ : 0.59 \AA , In^{3+} : 0.62 \AA	3.44 \AA	3.74 \AA	9 %
$\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$	Li^+ : 0.59 \AA , Ga^{3+} : 0.47 \AA	3.40 \AA	3.65 \AA	7 %
$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$	Cu^+ : 0.46 \AA , In^{3+} : 0.62 \AA	3.45 \AA	3.68 \AA	6 %

3.1.2 基底状態の興味

2.2 節で述べたように、クロムスピネル酸化物では反強磁性の直接交換相互作用が非常に支配的であり、その強さは Cr 原子間距離に依存する。 HgCr_2O_4 、 CdCr_2O_4 、 ZnCr_2O_4 における Cr 原子間距離と最近接交換相互作用の大きさを図 3.3(a) に黄緑色のプロットで示しており、これらに明確な相関があることが分かる [9]。したがって、ブリージングパイロクロア格子を組む LiMCr_4O_8 では、大小の四面体内の最近接交換相互作用の大きさが異なることが期待される。

ここで、小さい四面体内の最近接交換相互作用を J 、大きい四面体内の最近接交換相互作用を J' とする [図 3.1(b)]。そして、これらが共に反強磁性 ($J > 0, J' > 0$) である場合に“ブリージング異方性”を表す因子を $B_f \equiv J'/J$ と定義する。ただし、ここでの“異方性”とは、異なるボンドにおける相互作用の強さの相違のことを指す。以降では、格子のブリージングによって 2 種類の J と J' が生じることを、ブリージング異方性 (breathing anisotropy) と呼ぶことにする。Cr 原子間距離と最近接交換相互作用の大きさの間に図 3.3(a) の黒色の点線で示すような線形の相関を仮定すると、 LiMCr_4O_8 における 2 種類の Cr 原子間

距離 d と d' の見積りから、 J と J' は図 3.3(a) の青色と赤色のプロットのように見積もられる [9]。この見積りは、次節で示す磁化率のキュリー-ワイスフィットから得られる値とほぼ一致している。これら J 、 J' の値を用いると、ブリージング異方性は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で $B_f = 0.1 \sim 0.2$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で $B_f = 0.5 \sim 0.6$ と見積もられる [9]。

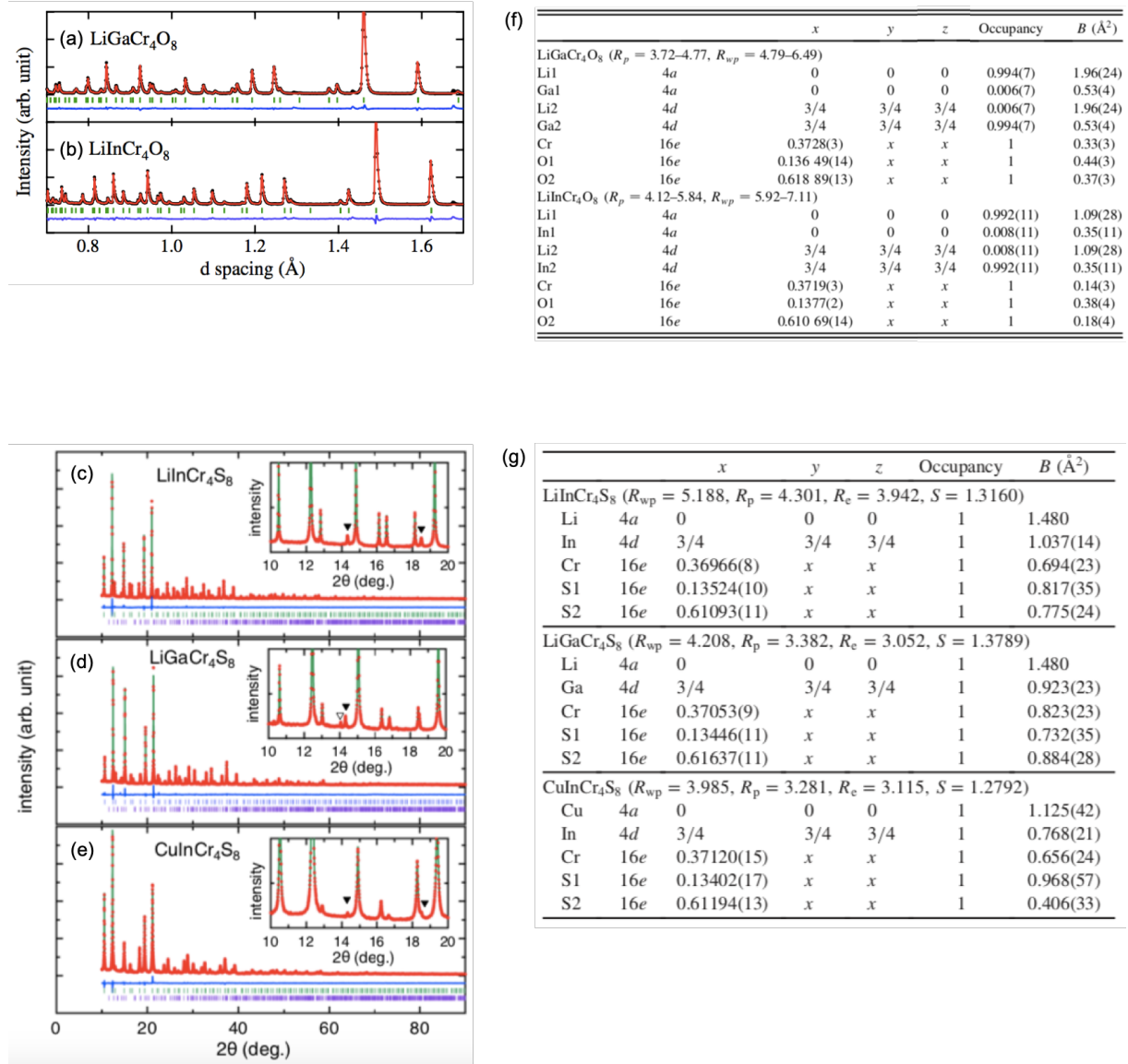


図 3.2: 室温での粉末中性子線回折実験により得られた LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の回折パターン [(a)(b)] と、粉末 X 線回折実験により得られた LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の回折パターン [(c)~(e)] [9, 10]。 (a)~(e) において、黒色もしくは赤色のドットは実験データ、緑色のマーカーはブラッグピークの位置、赤色もしくは緑色の線はリートベルト解析による回折スペクトルの計算曲線、青色の線は実験と計算の誤差を示す。リートベルト解析から得られた結晶構造パラメータを、それぞれ (f)(g) に示す。

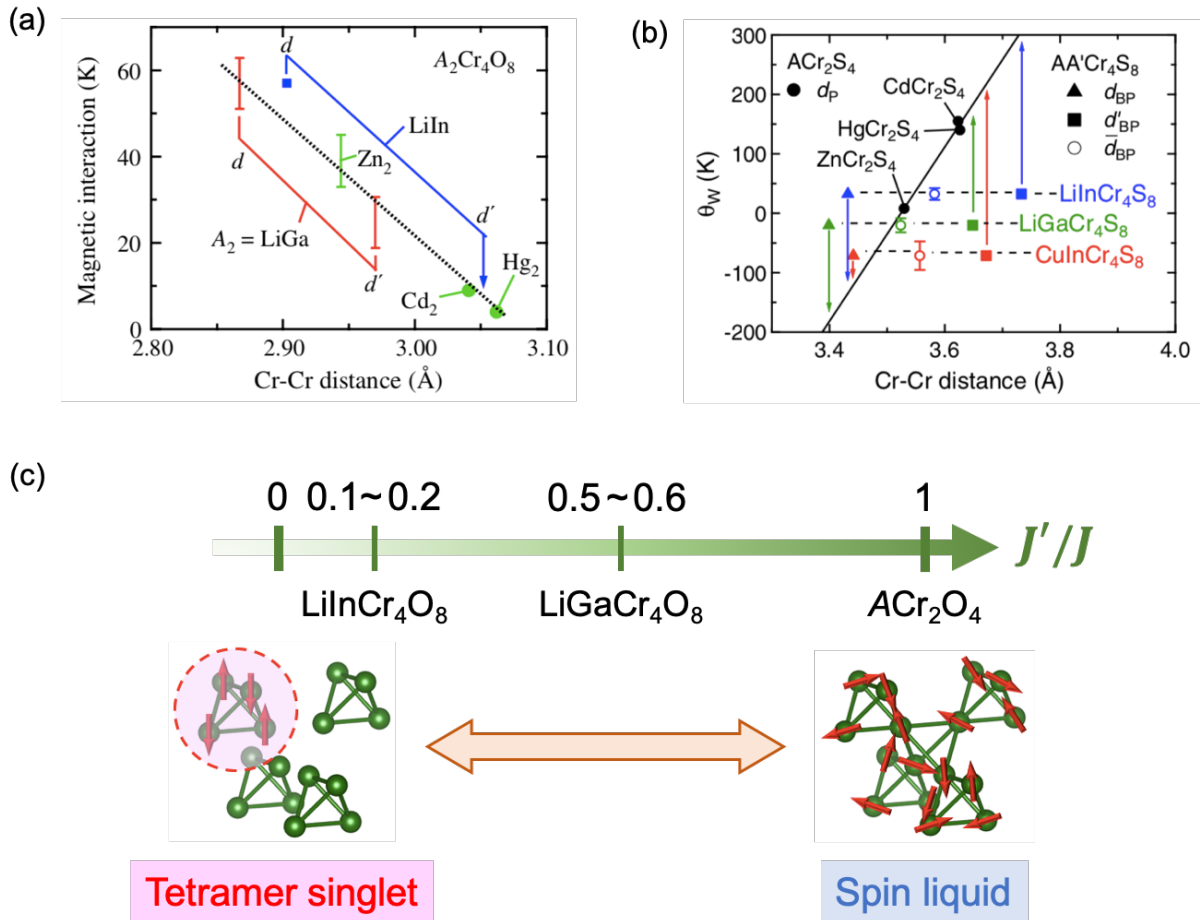


図 3.3: (a) クロムスピネル酸化物における Cr 原子間距離と交換相互作用の大きさの相関 [9]。 (b) クロムスピネル硫化物における Cr 原子間距離と交換相互作用の大きさの相関 [10]。 (c) クロムスピネル酸化物におけるブリージング因子 $B_f \equiv J'/J$ の値と理論的な基底状態のダイアグラム。

ブリージングパイロクロア格子反強磁性体の基底状態は、理論的にも非常に興味深い [11, 134–137]。通常のパイロクロア格子では $B_f = 1$ であり、基底状態はギャップレスなスピン液体になると考えられる [44, 45, 138–142]。一方で、ブリージング異方性が大きい (すなわち B_f の値が小さい) 極限では $B_f = 0$ となり、系は孤立四面体クラスターとみなせる。この場合は、基底状態は有限のギャップを持つ四面体一重項になる [142]。したがって、 B_f の値を $0 < B_f < 1$ の範囲で変えることでこの 2 種類の基底状態がどう結びつけられるのかは自明ではなく、格子のブリージングがパイロクロア格子系の磁気状態を左右する新たなパラメータになることが期待される [図 3.3(c)]。 LiMCr_4O_8 はまさに両極限の中間状態のモデルと見なせるので、その物性測定を通して新奇磁気状態の観測が期待できると同時に、パイロクロア格子系の基底状態の縮退解放機構をより深く理解することができる。

ブリージングパイロクロア格子反強磁性体の他の例としては、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ が近年注目された [143–146]。 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ では、擬スピン 1/2 を有する Yb^{3+} イオンがブリージングパイロクロア格子を形成している。大小の四面体における Yb 原子間距離が $d = 3.3 \text{ \AA}$ 、 $d' = 6.2 \text{ \AA}$ と大きく異なっており、中性子磁気散乱実験からも小さい四面体間の相互作用を反映する励起が観測されなかったことから、理想的な孤立スピン系を実現していることが明らかになった [143]。また、比熱の温度依存性も 4 K 付近にブロードなピークを示しており、小さい四面体内で一重項を形成していることが示唆される [143]。しかし、さらに温度を下げても長距離秩序の兆候は示さない一方でエントロピーが 1 K 以下で徐々に 0 に向かうことが極低温での比熱測定から分かっており、新奇なスピン液体状態を実現している可能性があると考えられている [146]。

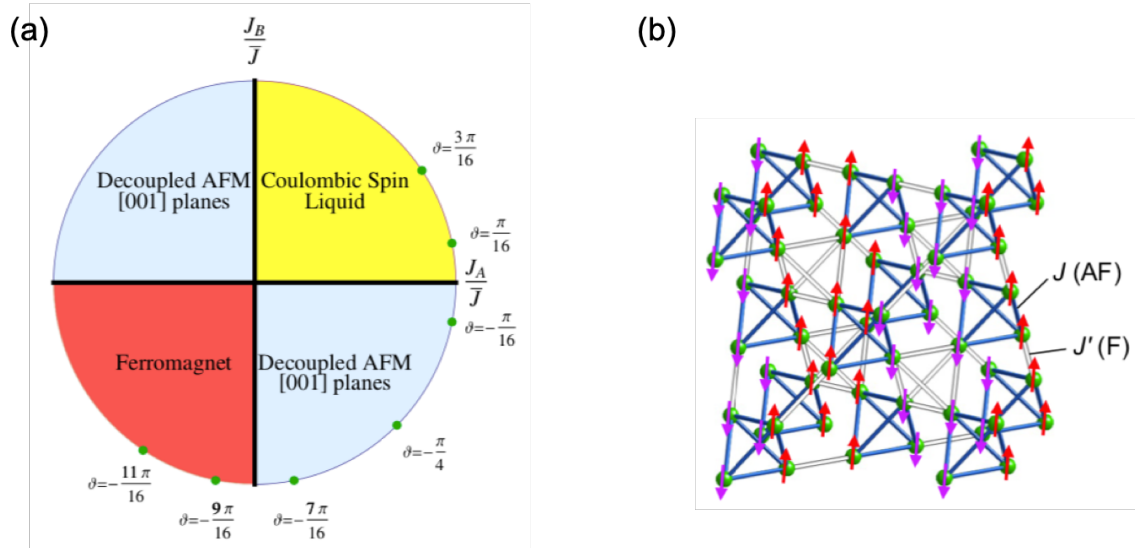


図 3.4: (a) 様々な J と J' (図では J_A と J_B) に対するブリージングパイロクロア格子磁性体の基底状態の相図 [134]。 (b) $J > 0$ かつ $J' < 0$ で実現される Decoupled AFM [001] planes の磁気構造 [10]。

また、硫化物では酸化物と異なる物性が展開される。2.2 節で述べたように、クロムスピネル硫化物 ACr_2S_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) では、酸化物に比べて Cr 原子間距離が長くなるために、直接交換相互作用が弱くなる。したがって、S 原子を介した強磁性超交換相互作用が相対的に強くなり、結果的に最近接 Cr 原子間の交換相互作用は反強磁性の寄与が打ち消されて強磁性的となる [8, 71]。また、Cr-S-A-S-Cr の経路を介した第 3 次近接の反強磁性超交換相互作用も無視できなくなると考えられる [71]。全体としては強磁性の磁氣的相互作用が支配的となり、図 3.3(b) の黒色のプロットに示すように各物質とも正のキュリー-ワイス温度を有する。特に、格子定数が大きい $HgCr_2S_4$ や $CdCr_2S_4$ では $ZnCr_2S_4$ に比べてキュリー-ワイス温度が高く、最近接の強磁性相互作用が強いことを示唆する。一方で、ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル硫化物 $LiMCr_4S_8$ ($M=In, Ga$) や $CuInCr_4S_8$ の Cr 原子間距離は、 ACr_2S_4 に比べて d は短くなっている一方で d' は長くなっている。これらをプロットした図 3.3(b) から、 $LiMCr_4S_8$ や $CuInCr_4S_8$ では大きい四面体内の最近接交換相互作用が強磁性的 ($J' < 0$) になると予想されるのに対して、小さい四面体内の最近接交換相互作用は強磁性的 ($J < 0$) にも反強磁性的 ($J > 0$) にもなり得ると考えられる [10]。

ブリージングパイロクロア格子に最近接交換相互作用のみを取り入れた最も単純な古典 Heisenberg モデルを仮定した場合に、様々な J と J' に対する基底状態の相図が図 3.4(a) のように理論的に得られている [134]。 $J > 0$ かつ $J' > 0$ の時は基底状態はギャップレスなスピン液体に、 $J < 0$ かつ $J' < 0$ の時は基底状態は通常の強磁性秩序となる。興味深いのが、 $J > 0$ かつ $J' < 0$ のケースである。大きい四面体内で $J' < 0$ になると、従来型のパイロクロア格子反強磁性体におけるフラストレーションが部分的に解消されて、全ての四面体のうちの半分で強磁性的なスピ配置が安定化する。しかしながら、小さい四面体内では依然として巨視的な縮退が残っており、これに熱揺らぎや量子揺らぎ、スピン-格子結合、高次の相互作用が複雑に絡み合うことでどのような磁気状態が実現するかは自明ではない。熱揺らぎや量子揺らぎのみを考慮すると、図 3.4(b) に示すような Decoupled AFM [001] planes の磁気構造が基底状態として選択されることが、解析的に示されている [134]。この磁気構造は、order by disorder によって基底状態の次元が低下して現れると見なせるために、非常に興味深い。このように、パイロクロア格子内で 2 種類の性質の最近接交換相互作用 ($J > 0, J' < 0$) が共存する系は珍しい。また、 $J < 0$ かつ $J' < 0$ の系に反強磁性の第 2 次近接もしくは第 3 次近接の交換相互作用が効くことによってもボンドフラストレーションが生じる可能性がある。したがって、ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル硫化物は、フラストレート磁性における新奇現象開拓の有力な舞台になることが期待される。

3.1.3 第一原理計算による交換相互作用の強さの見積もり

フラストレート磁性体の物性を理解するためには、交換相互作用の強さを定量的に評価するのが重要がある。そのためには、適切なスピンモデルを立てて磁化率の温度依存性などの様々な実験データをフィットするのが有効である。しかし、ブリージングパイロクロア格子磁性体では非常に多種の交換相互作用が存在するために、実験のみからそれらを正しく決定するのは容易ではない。

P. Ghosh 等は、 LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) や $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の室温での結晶構造パラメータとキュリーワイス温度を用いて、これらの物質における交換相互作用の強さを第一原理計算によって導いた [11]。手法は、DFT+U 法を用いている。表 3.2 に、その結果をまとめて示す。ここで、図 3.5 に示すように 2 種類の最近接交換相互作用 J , J' に加えて、第 2 次近接交換相互作用 J_2 と 2 種類の第 3 次近接交換相互作用 J_{3a} , J_{3b} を考慮している。

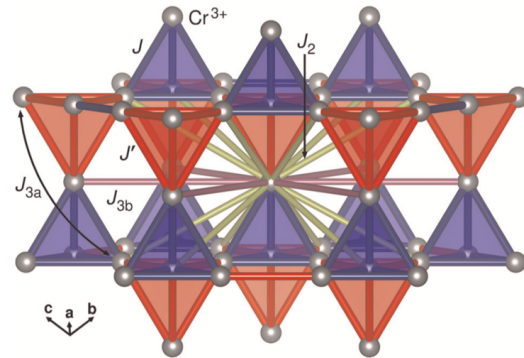


図 3.5: 交換相互作用の定義 [11]。

酸化物に着目すると、 LiMCr_4O_8 両物質とも J と J' は強い反強磁性となっており、次近接以降の交換相互作用は最近接に比べてかなり弱いことが分かる。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では $J'/J = 0.37$ となっているのに対して、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では大きい四面体内の相互作用の方が強くなっており ($J' > J$)、 $J/J' = 0.66$ となっている。いずれも前節で述べた Y. Okamoto 等による見積もりとはあまり一致しておらず、現実の系でどうなのかなは実験からも慎重に評価する必要がある。

一方で、硫化物の特徴としては、3 物質とも J' が強磁性になっていることと第 3 次近接交換相互作用が比較的強い反強磁性になっていることが挙げられる。Cr 原子 1 個につき、 J と J' はそれぞれ 3 個のボンドしかないのに対して J_2 は 12 個、 J_{3a} と J_{3b} はそれぞれ 6 個のボンドが存在することを考慮すると、硫化物では次近接以降の交換相互作用の影響が無視できないと考えられる。また、小さい四面体内の最近接交換相互作用 J に着目すると、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ では強磁性になっているのに対して $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では反強磁性になっている。 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ では J の絶対値が非常に小さいことから、反強磁性の直接交換相互作用と強磁性の超交換相互作用が拮抗していることが予想され、第一原理計算のみから $J > 0$ か $J' < 0$ のどちらの状況が実現しているかを結論付けることはできない。

以上から、ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル化合物では、フラストレーションに由来する多彩な磁気物性が展開されることが理論的にも期待される。本研究対象物質は、まさに新奇磁気物性探索の格好の舞台であると言えるだろう。

表 3.2: 第一原理計算によって見積もられた LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における交換相互作用の強さ [11]。

物質	J (K)	J' (K)	J_2 (K)	J_{3a} (K)	J_{3b} (K)
$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$	59.8	22.0	0.3	1.9	0.9
$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$	66.2	100.0	0.7	2.0	1.3
$\text{LiInCr}_4\text{S}_8$	-0.3	-28.0	0.7	5.3	2.4
$\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$	-7.7	-12.2	1.2	6.1	3.0
$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$	14.7	-26.0	1.1	6.4	4.5

3.2 酸化物 LiMCr_4O_8 の低温物性

本節では、 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の低温物性に関する様々な先行研究を紹介する。測定は、全て多結晶粉末試料に対して行われている。

(1) 磁化率、比熱測定

図 3.6(a) に、 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) 両物質に対して 1 T の磁場下で測定された磁化率の温度依存性を、 ZnCr_2O_4 のデータと合わせて示す [9]。まず $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化率に着目すると、45 K 付近でブロードなピークを示しており、短距離秩序の形成を示唆している。この振る舞いは、30 K 付近でブロードなピークを示す ZnCr_2O_4 の磁化率の振る舞いと類似している。さらに温度を下げていくと、14 K 付近で磁化率が急激に減少しており、反強磁性相への相転移を示唆している。一方で、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化率に着目すると、 ZnCr_2O_4 や $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ のようなブロードなピークは示さずに 65 K 付近でやや鋭いピークを示しており、それより低温側で磁化率が急激に減少していることが分かる。この振る舞いは、有限のスピングャップの存在を示唆している。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化率曲線を、孤立正四面体スピンに対して厳密対角化による計算で得られる磁化率曲線 [図 3.6(a) のピンク色で示した曲線] でフィットすることにより、ギャップの大きさは約 57 K と見積もられる。また、キュリー-ワイス温度は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -658.8$ K、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -331.9$ K と得られる。

図 3.6(b) に、 LiMCr_4O_8 両物質に対して零磁場および 9 T の磁場下で測定された比熱の温度依存性を示す [9]。両物質とも 15 K 付近で急峻なピークを示しており、反強磁性相転移を示唆している。転移温度は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で 13.8 K、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で 15.9 K と見積もられ、いずれもキュリー-ワイス温度に比べて非常に小さいことから、これらの物質はフラストレーションが非常に強い系だと言える。

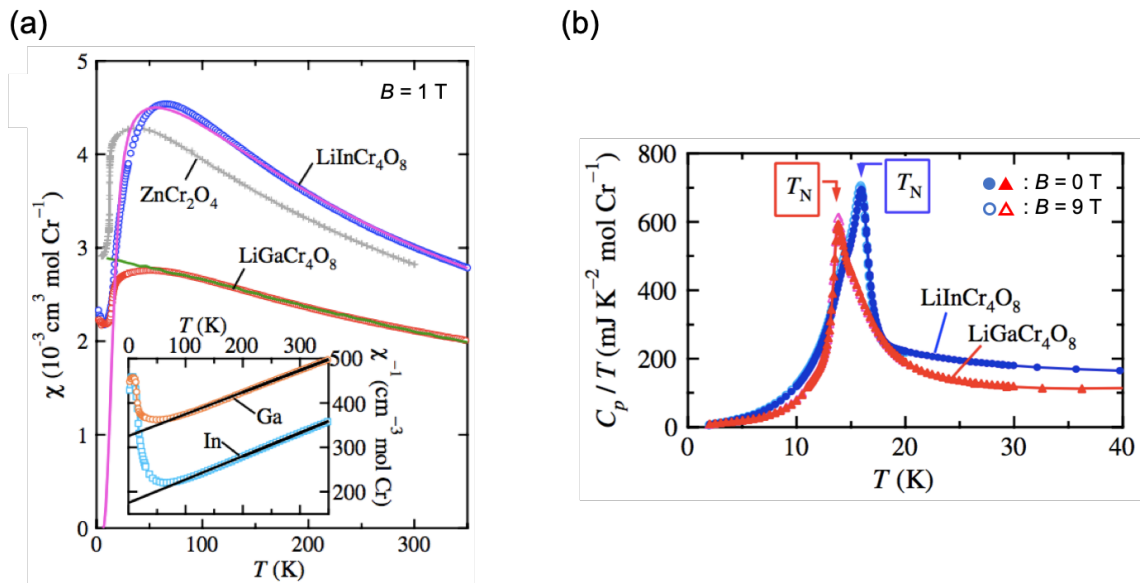


図 3.6: LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の (a) 磁化率、および (b) 比熱の温度依存性 [9]。

(2) ^7Li -NMR 測定

図 3.7(a)(b) に、 LiMCr_4O_8 両物質に対して 2 T の磁場下で観測された NMR スペクトルの温度依存性を示す。図 3.7(a) に示す $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ のスペクトルでは、20 K では常磁性相由来のシャープなピークが観測されており、温度を下げていくと 15 K 付近からピーク幅が連続的に広がっていることが分かる。これは、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ における反強磁性相転移が二次転移であることを示唆している。一方で、図 3.7(b) に示す $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ のスペクトルを見ると、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の場合とは違って、13.5~16 K で常磁性相由来のシャープ

なピークと反強磁性相由来のブロードなピークが共存していることが分かる。さらに温度を下げて 13 K 以下になると、常磁性相由来のシャープなピークは消失して完全に反強磁性相になることが分かる。13 K 以下のスペクトルで中心付近に観測されている小さなピークは不純物由来のものである。温度を下げる過程で反強磁性相由来のピーク成分は不連続に生じているので、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ における反強磁性相転移は一次転移であると考えられる。なお、同様の NMR 測定は別のグループによっても行われており、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ における相転移も二次転移だと主張している報告もある [128]。

図 3.7(c) は、これらの NMR スペクトルから導かれるスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を示す。 $1/T_1$ は、次式で表されるスピンエコー強度の回復曲線をフィットすることで得られる。

$$I(t) = I_{\text{eq}} - I_0 \exp[-(t/T_1)^\beta] \quad (0 < \beta \leq 1) \quad (3.1)$$

ここで、 I_{eq} は熱平衡状態での強度、 β は $1/T_1$ の不均一分布を反映した指数である。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では、回復曲線が 18~48 K の温度範囲において $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/T)$ の関数でフィットできることから、有限のエネルギーギャップを持つ四面体一重項を形成していることが示唆され、ギャップの大きさは $\Delta \approx 31$ K と見積もられる。また、温度を下げていくと $1/T_1$ は 16 K 以下で急激に増加した後、13 K でピークを示している。このピーク位置は、比熱が示すピーク位置 15.9 K と異なっている。一般に、多結晶試料に対する NMR 測定では構造相転移を敏感に検出できない。したがって、 $T_p = 15.9$ K における比熱のピークは構造相転移に、 $T_m = 13$ K における $1/T_1$ のピークは磁気相転移に対応しており、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では二段階の相転移が起きると考えられる。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の場合は、20 K 以上での常磁性相で $\beta = 1$ 、13 K での反強磁性相で $\beta = 0.4$ とおいた式 (3.1) で回復曲線がよくフィットできる。しかし、13.3~16 K のネール温度近傍では $1/T_1$ は単一の曲線ではフィットできず、常磁性相と反強磁性相に対応する 2 成分の回復曲線の和でよくフィットできることが分かっている。

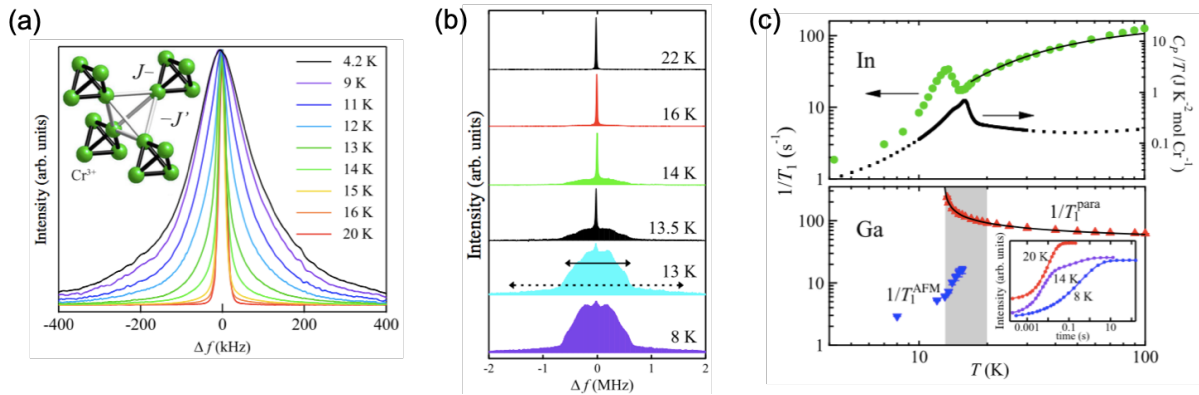


図 3.7: (a) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と (b) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の NMR スペクトルの温度依存性、および (c) 両物質のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性 [125]。

(3) 中性子回折実験

ネール温度以下における結晶構造や磁気構造の解明を目指して、 LiMCr_4O_8 に対する中性子回折実験も行われている [127, 129]。

高分解中性子回折実験によって得られた 20 K および 2 K における $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ のブラッグピークの回折パターンを、図 3.8(a)(b) に示す。また、(008) および (222) ピークの温度依存性を、図 3.8(c)(d) に示す。20 K でのブラッグピークは $F\bar{4}3m$ 対称性を反映しており、Y. Okamoto 等による室温での先行実験と一致している [9]。温度を下げていくと、図 3.8(c) に示すように 16 K 付近から (00 l) や ($hk0$) ピークの大きな分裂が見え始め、回折パターンは $F\bar{4}3m$ 対称性による指数付けができなくなる。これは、cubic な結晶構造から対称性の低い結晶構造への構造相転移を反映しており、転移温度も比熱測定から見積もられた $T_p = 15.9$ K と合致する。また、図 3.8(d) に示すように (hhh) ピークは T_p より低温側でも分裂や広がりが見られないことか

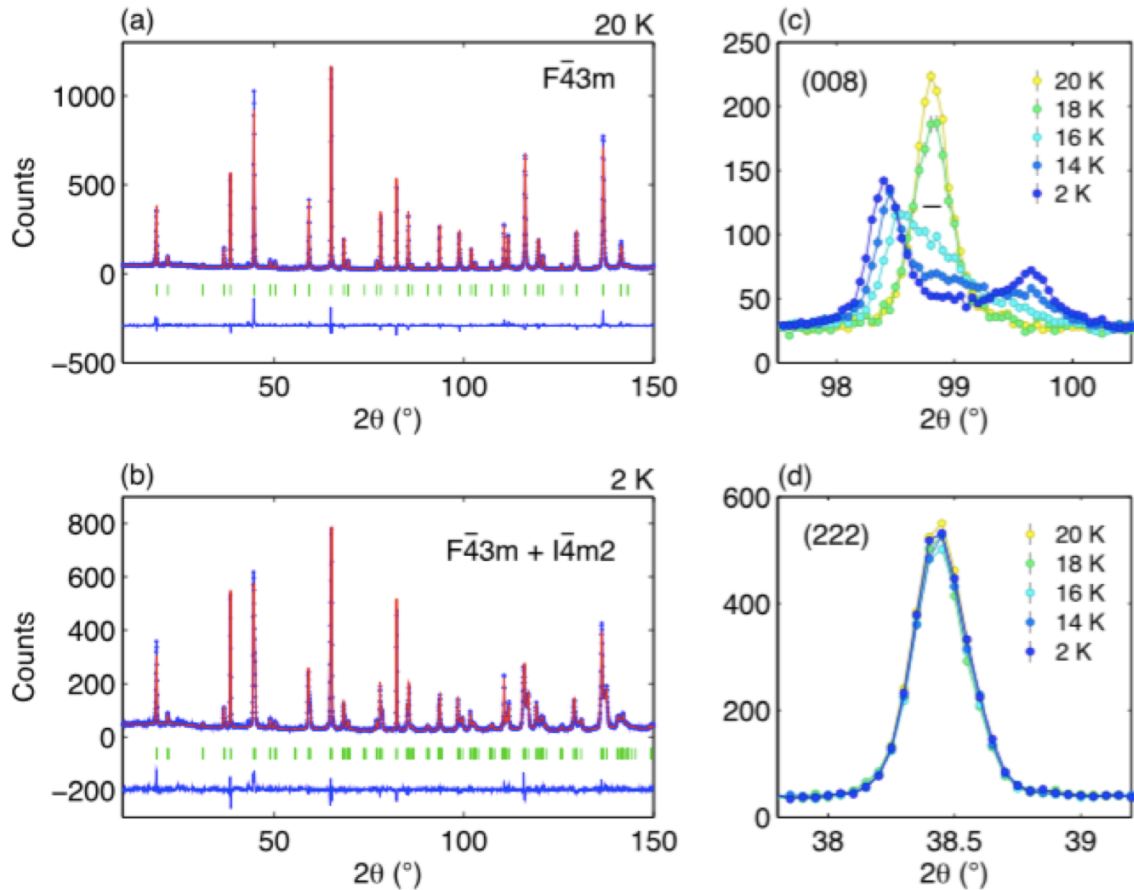


図 3.8: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する高分解中性子回折実験によって得られた回折パターン [127]。(a) 20 K、(b) 2 K、(c) (008) ピークの温度依存性、(d) (222) ピークの温度依存性。

ら、低温相での結晶構造の対称性は orthorhombic か tetragonal であると考えられる。さらに、図 3.8(c) に示すように 2 K においても分裂した (008) ピークの間に一定の強度が残っていることから、低温における結晶構造の可能性の一つとして $F\bar{4}3m$ 対称性を持つ cubic 相と $I\bar{4}m2$ 対称性を持つ tetragonal 相が共存した状態になっていると考えられる。Tetragonal 相では c 軸方向の長さが a 軸方向に対して 0.6 % 収縮しており [図 3.9(c)]、この歪みは ZnCr_2O_4 (0.1 % 収縮) や CdCr_2O_4 (0.3 % 伸長) に比べて大きい。また、tetragonal 相の占める割合は温度が低下するにしたがって大きくなり、2 K では約 70 % と見積もられている。

図 3.9(a) に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁気散乱を反映したピークが存在する波数近傍の回折パターンを示す。2 K において、波数 1.06 \AA の $(110)_c$ の位置、および波数 1.68 \AA の $(210)_c$ の位置の近傍にピークが現れている。これらはいずれも cubic 相由来のもので、波数ベクトル $\mathbf{k}_1 = (0, 0, 1)$ で指数付けできる。また、この波数範囲でブロードなピークもいくつか観測されている。これらは tetragonal 相由来のもので、波数ベクトル $\mathbf{k}_2 = (1/2, 1/2, \delta)$ ($\delta \sim 0.2$) で指数付けできる。波数ベクトル \mathbf{k}_2 に対応する磁気構造は図 3.9(c) のような 2-up, 2-down 構造になっており、この磁気構造を仮定して得られる回折パターンの計算曲線 [図 3.9(b) の赤色の実線] は実験データとよく一致している。

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対しても中性子回折実験や X 線回折実験が行われており、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と同様にネール温度以下で $F\bar{4}3m$ 対称性を持つ cubic 相と $I\bar{4}m2$ 対称性を持つ tetragonal 相の共存相となっていることを示唆する結果が得られている [129]。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の場合は、tetragonal 相は c 軸方向の長さが a 軸方向に対して伸びており、反強磁性相において tetragonal 相の占める割合が 2 K で約 28 % と見積もられている。

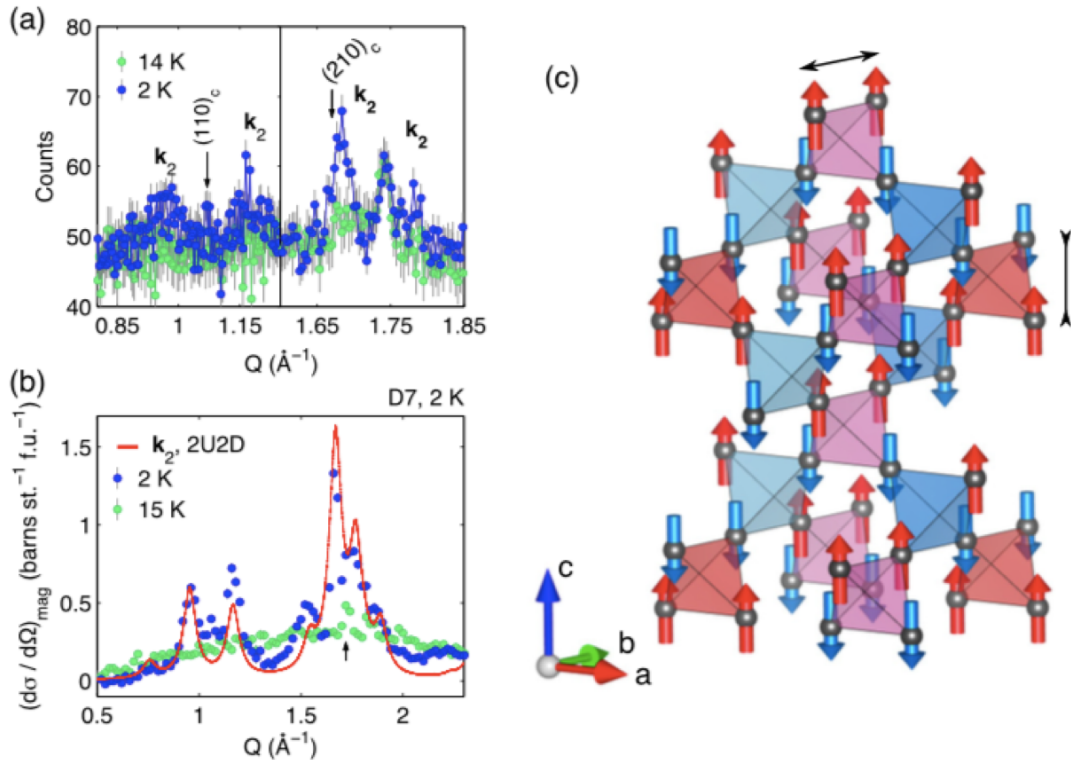


図 3.9: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁気構造 [127]。(a) 磁気ピークを含む波数近傍の中性子回折パターン。(b) 磁気散乱断面積。(c) 波数ベクトル \mathbf{k}_2 に対応する磁気構造 (青色と赤色はそれぞれ大小の四面体に対応、黒色の矢印は結晶の伸び縮みを表す)。

(4) ESR 測定

図 3.10(a)(b) に、 LiMCr_4O_8 両物質における ESR の吸収スペクトルの温度依存性を示す [128]。測定周波数は $\nu = 328.8$ GHz である。両物質とも吸収スペクトルは単一のローレンツ関数でフィットでき、室温のデータから g 値はいずれも $g = 1.976$ と見積もられている。図 3.10(c)~(f) に、これらの結果から得られるスペクトルのピーク幅 ΔH_{pp} と共鳴磁場 H_{res} の温度依存性を示す。ピーク幅の温度依存性は $\Delta H_{\text{pp}} \propto (T - T_N)^{-p} + A$ で特徴付けられる臨界的な振る舞いを示し、両物質とも常磁性相、中間相、反強磁性相の 3 つの温度領域で異なる臨界指数 p でフィットされる。

常磁性相における線幅の増加はフラストレート磁性体特有の現象であり、スピンの短距離相関に由来する。 p の値は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 0.57、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 0.39 となっている。常磁性相において $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方が p が小さいのは、 J' が小さいことによる次元性の低下のためだと考えられ、スピン揺らぎが抑制されていることが示唆される。温度を下げていくと、灰色の影の領域に相当する中間相では p の値は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 0.42、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 0.38 へと変化する。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方が常磁性相からの変化が小さいのは、転移温度 T_S におけるスピン相関の変化が小さいことを示唆している。反強磁性相に入ると、 p の値は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 1.2、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 4.56 と大きく変化する。

図 3.10(e)(f) から明らかなように、ESR スペクトルの共鳴磁場 H_{res} も転移温度近傍で明瞭に変化する。一般に、 H_{res} の変化は物質の内部磁場の発達と相関がある。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ において H_{res} と磁化率の温度依存性がよく対応しているのは、温度を下げるにしたがって短距離の反強磁性スピン相関の発達による局所的なスタガード磁場の増加に付随して磁化率が減少していることを示唆する。一方で、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では H_{res} と磁化率の温度依存性があまり対応しておらず、20~60 K の温度領域でスピン一重項の揺らぎが支配的になっていると考えられる。

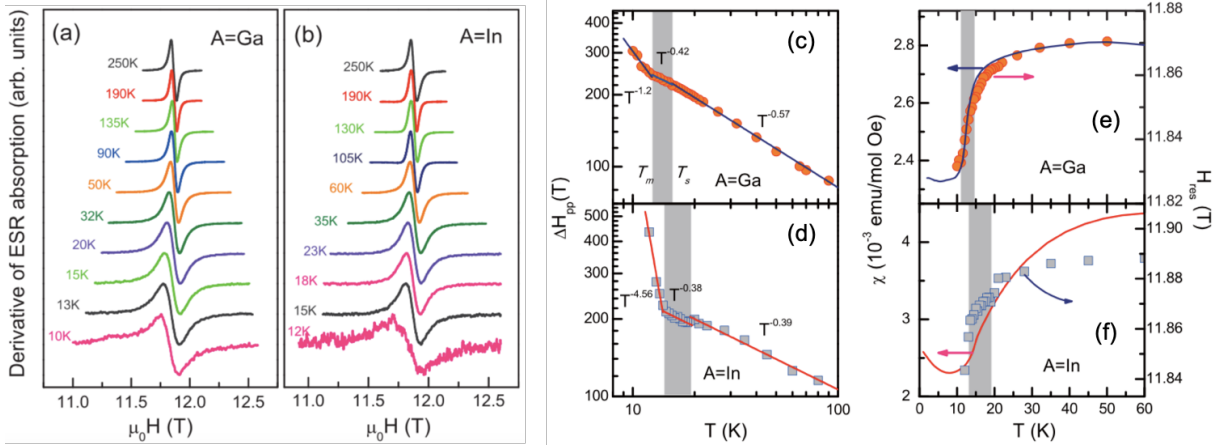


図 3.10: LiMCr_4O_8 における ESR の吸収スペクトル [128]。 (a) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と (b) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の周波数 $\nu = 328.8$ GHz における ESR スペクトルの温度依存性。 (c)(d) ESR スペクトルのピーク幅の温度依存性。 (e)(f) 磁化率 (左) と ESR スペクトルの共鳴磁場 (右) の温度依存性。

3.3 硫化物 LiMCr_4S_8 および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の低温物性

本節では、 LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の低温物性に関する先行研究を紹介する。測定は、全て多結晶粉末試料に対して行われている。

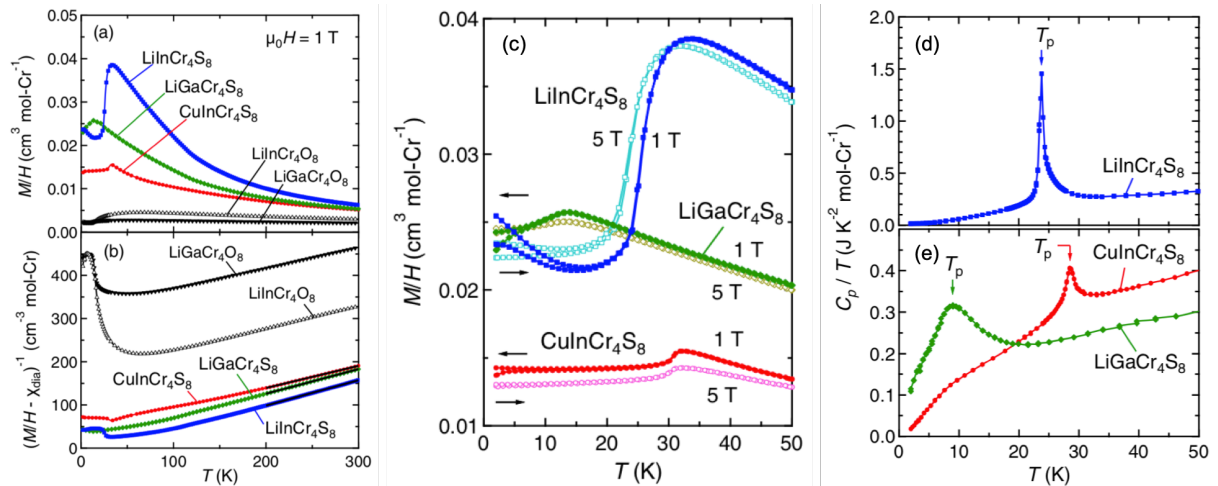


図 3.11: LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の (a) 磁化率、(b) 逆磁化率、(c) 転移温度近傍の磁化率、および (d)(e) 比熱の温度依存性 [10]。

図 3.11(a) に、1 T の磁場下で測定された磁化率の温度依存性を示す [10]。高温領域でのキュリーワイスフィットから、キュリーワイス温度は $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = 3 \times 10$ K、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -2 \times 10$ K、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -7 \times 10$ K と得られる。3.1.2 節で述べたように、硫化物では S 原子を介した超交換相互作用が直接交換相互作用より強くなることで、最近接 Cr 原子間の交換相互作用が強磁性的になる可能性がある。いま対象としている 3 物質のうち $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ のみが正のキュリーワイス温度を有することから、 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ では大きい四面体内の強磁性交換相互作用 J' が支配的になっていると考えられる ($\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$

でも、 $\Theta_{\text{CW}} = 2 \times 10 \text{ K}$ と正の値で見積もられている報告がある [147])。また、3物質ともキュリーワイス温度の絶対値 $|\Theta_{\text{CW}}|$ が酸化物 LiMCr_4O_8 に比べて一桁くらい小さいことから、硫化物では反強磁性と強磁性の相互作用が競合していることが示唆される。

次に、50 K 以下の低温領域に着目する。図 3.11(c)~(e) に示すように、3物質とも磁化率と比熱に大きな異常が現れており、構造相転移を伴って何らかの長距離磁気秩序相へ転移することが示唆される(以下で述べるように、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ についてはスピングラス転移が起きているのではないかと報告されている [147,148])。 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ では、 $T_p = 24 \text{ K}$ で急峻な比熱のピークを示しており、磁化率も温度を下げると大きく減少している。一方で、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ と $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では、磁化率や比熱の異常は $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ に比べて小さい。 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ では磁化率の異常が $T_m = 13 \text{ K}$ 付近に、比熱の異常が $T_p = 10 \text{ K}$ 付近に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では磁化率の異常が $T_m = 32 \text{ K}$ 付近に、比熱の異常が $T_p = 28 \text{ K}$ 付近に現れており、いずれも比熱の異常が磁化率の異常よりもやや低温側にずれている。

$\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ については、非弾性中性子散乱実験も行われている [148]。図 3.12 に、様々な温度における $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ の散乱スペクトルを示す。図 3.12(a) から、100 K 以上ではスペクトルがブロードになっており、常磁性相となっていることが分かる。しかし、20~100 K では 12 meV 付近のブロードな励起と低エネルギーの準弾性励起が分離して観測されており、大きい四面体内の4つのスピンのクラスタ化していることを示唆している。低エネルギーの励起は高エネルギーの励起よりも強度が大きく、波数依存性も大きい [図 3.12(b)]。転移温度 T_m 以下になると、低エネルギー励起は完全に弾性的になり、スピンの凍結に伴ってスピンのダイナミクスが急速に遅くなっていることを示唆する。これら様々な温度での非弾性散乱スペクトル強度の波数依存性と磁化率の温度依存性を Heisenberg スピンハミルトニアンから得られる理論曲線でフィットすることで、交換相互作用の強さは $J = -7.8 \text{ K}$ 、 $J' = -22.1 \text{ K}$ 、 $J_2 = -1.6 \text{ K}$ 、 $J_{3a} = 9.6 \text{ K}$ 、 $J_{3b} = 0.8 \text{ K}$ と見積もられている。これは、3.1.3 節で紹介した第一原理計算による結果と定性的によく一致している。また、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ では転移温度よりも高温領域で負の熱膨張を発現することも明らかになっている。これについては、3.5 節で詳述する [132,133,147]。

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ については、40年以上前に行われた古い研究がいくつかあり、中性子回折実験から低温での磁気秩序相における磁気構造は図 3.4(b) に示すような Decoupled [001] AFM order とされている [149-153]。これは、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における最近接交換相互作用が $J > 0$ かつ $J' < 0$ となっていることを支持しており、3.1.3 節で紹介した第一原理計算による結果とも定性的に一致している。しかし、現時点では $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ や $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対するさらなる詳細な実験はあまり行われておらず、相転移の性質や磁気秩序相での磁気構造、交換相互作用の強さに関してはまだ明らかになっていない点が多い。

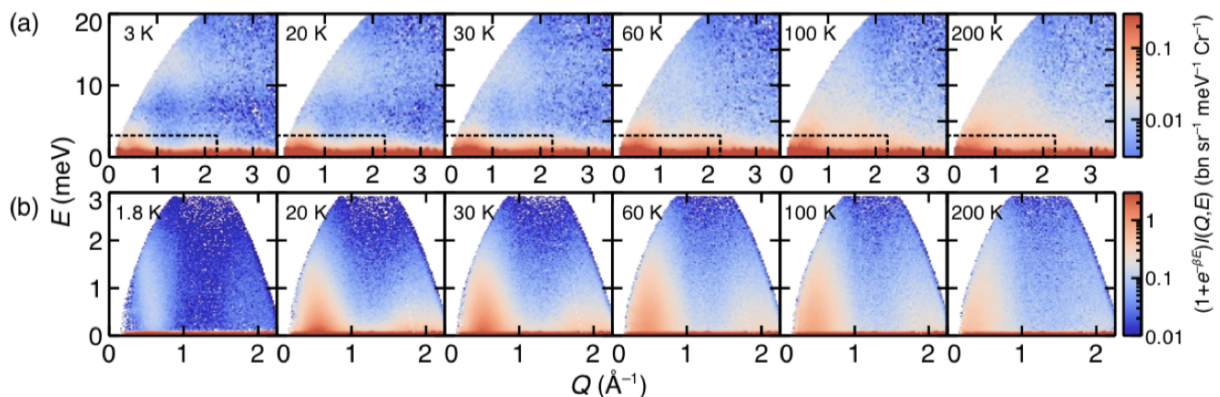


図 3.12: 様々な温度における $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ の非弾性中性子散乱スペクトル [148]。(a) 入射光エネルギー $E_i = 25 \text{ meV}$ の時の高エネルギー励起。(b) 入射光エネルギー $E_i = 3.32 \text{ meV}$ の時の低エネルギー励起。

3.4 磁場誘起相転移に関する先行研究

前節まで見てきたように、ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル磁性体は、酸化物と硫化物共にスピネル構造の A サイトに位置する 1 価と 3 価の陽イオンの組み合わせが異なる物質がいくつか存在する。したがって、様々なブリージング異方性を有する系が実現され、2 種類の異なる J , J' の強さに応じて低温で多彩な磁氣的振る舞いを示すことが明らかにされてきた。これらの物質に対しても、磁場を印加することでどのような逐次相転移が引き起こされるかは、非常に興味深い問題であろう。本節では、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ や LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$)、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して本研究に先んじて行われた強磁場磁化測定の結果を紹介する。

(1) 酸化物

酸化物では、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する強磁場磁化測定が非破壊型パルスマグネットで 72 T まで、一巻きコイル法で 130 T までの磁場下で行われている [130]。図 3.13(a) に示すように、72 T までは磁化過程に明瞭な異常はなく、わずかに下に凸の緩やかな上昇曲線を描く。さらに磁場をかけると、図 3.13(b) に示すように 100 T 付近で磁化が急激に増加する。100 T 以上では磁化が飽和磁化の半分の約 $1.5 \mu_B$ で一定となっていることから、 $1/2$ プラトー相を発現していることが分かる。また、転移磁場の大きさが磁場上昇時と下降時で約 8 T 異なっていることから、この相転移はヒステリシスを伴う一次転移であることが示唆される。

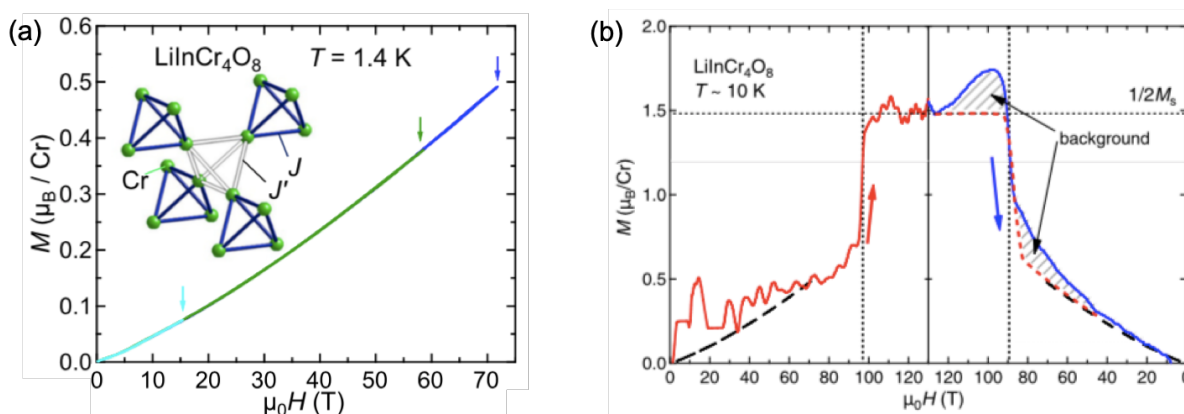


図 3.13: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程 [130]。(a) 1.4 K において非破壊型パルスマグネットを用いて測定。(b) 約 10 K において一巻きコイル装置を用いて測定。

(2) 硫化物

硫化物では、 LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 各物質に対する強磁場磁化測定が非破壊型パルスマグネットを用いて行われている [10]。図 3.14(a)~(c) にその結果を示しており、それぞれ異なる磁化過程の振る舞いが観測されている。まず、強磁性の相互作用が最も支配的であると考えられる $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程を見ると、磁場上昇時では約 35 T で飽和傾向を示す磁化の折れ曲がりが見られる。しかし、磁場下降時では磁化の折れ曲がりが見られ、約 20 T とかなり低い磁場で現れており、非常に大きなヒステリシスが生じている。 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程も約 55 T で飽和傾向を示す緩やかな折れ曲がりが見られるが、 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ とは対照的にヒステリシスが観測されていない。 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では、最高磁場の 72 T で磁化が飽和磁化の約 43 % までしか達しておらず、キュリーワイス温度の比較からこれら 3 物質の中で反強磁性の相互作用が最も支配的であるという予想を支持する。Li 系の磁化過程と大きく異なる点として、25 T 付近と 50 T 付近の 2 箇所磁化の磁場微分にこぶ状の異常が観測されており、何らかの逐次相転移が起きていることが示唆される。また、最高磁場をいくつか変化した磁場掃引での測定結果から、25 T 付近のメタ磁性転移はヒステリシスを伴う一次転移であることが示唆される。

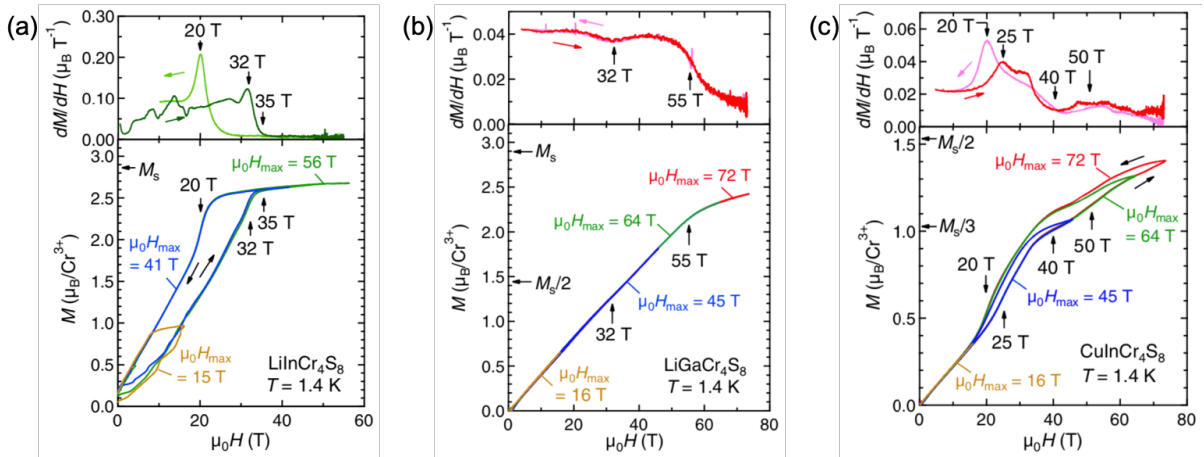


図 3.14: (a) $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ 、(b) $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ 、(c) $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程 (下図)、および磁化の磁場微分 (上図) [10]。いずれも 1.4 K において非破壊型パルスマグネットを用いて測定。

3.5 熱膨張と磁歪に関する先行研究

最後に、ブリージングパイロクロア格子を組んだ Cr スピネル磁性体の熱膨張と磁歪に関する先行研究を紹介する [132, 133]。 LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) や $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ においても、 ACr_2O_4 と同様にスピン-格子結合が物性を司る重要な働きをされると考えられ、格子歪みの測定から相転移の性質やスピン相関に関する情報を得ることができる。

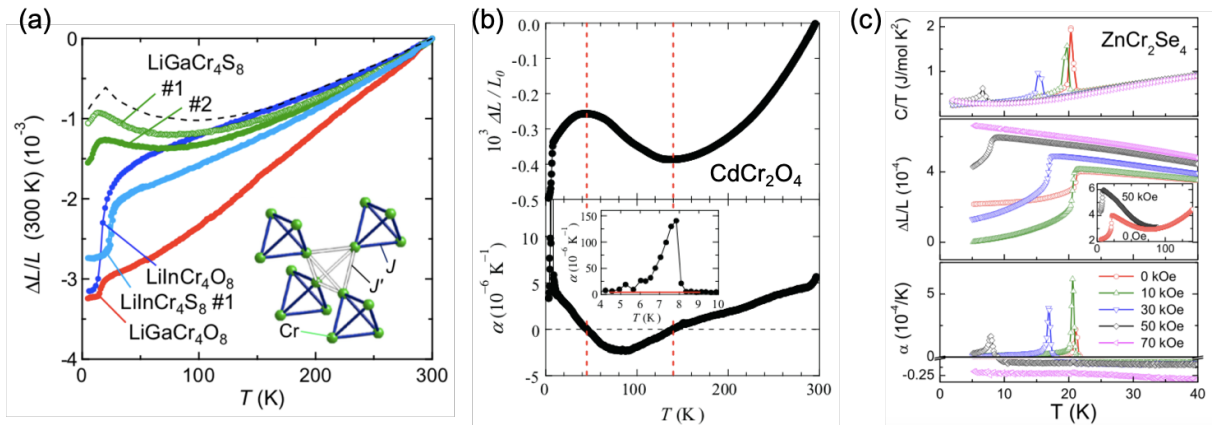


図 3.15: (a) LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) における零磁場下での熱膨張 [133]。 (b) CdCr_2O_4 における負の熱膨張 [154]。 (c) ZnCr_2Se_4 における負の熱膨張 [155]。

図 3.15(a) に、 LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) 焼結体試料に対して、歪みゲージ法により測定された零磁場下での熱膨張のデータを示す。4 物質とも低温で格子定数の急激な減少が観測されており、磁気転移に伴う構造相転移を反映している。文献 [133] にはデータが載っていないが、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ についても類似した振る舞いが観測されている [132]。

高温側の常磁性相に着目すると、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ はよく似た $\Delta L/L$ の温度依存性を示している。一方で、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 70 K 付近から低温側に向かって $\Delta L/L$ の減少が加速する傾向が見られる。こ

これは、3.2節で述べたように磁化率がスピンギャップ的な振る舞いを示す温度領域と対応していることから、四面体一重項の形成が関係していることが示唆される。また、 $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ では20~80 Kの温度領域で負の熱膨張が観測されており、これも3.3節で述べたように大きい四面体内の4つのスピンのクラスタ化していることと関連している可能性がある。ちなみに、負の熱膨張が観測されている他のクロムスピネル化合物としては、図2.19(b)や図3.15(b)(c)に示すように CdCr_2O_4 や ZnCr_2Se_4 が挙げられる[121, 154, 155]。

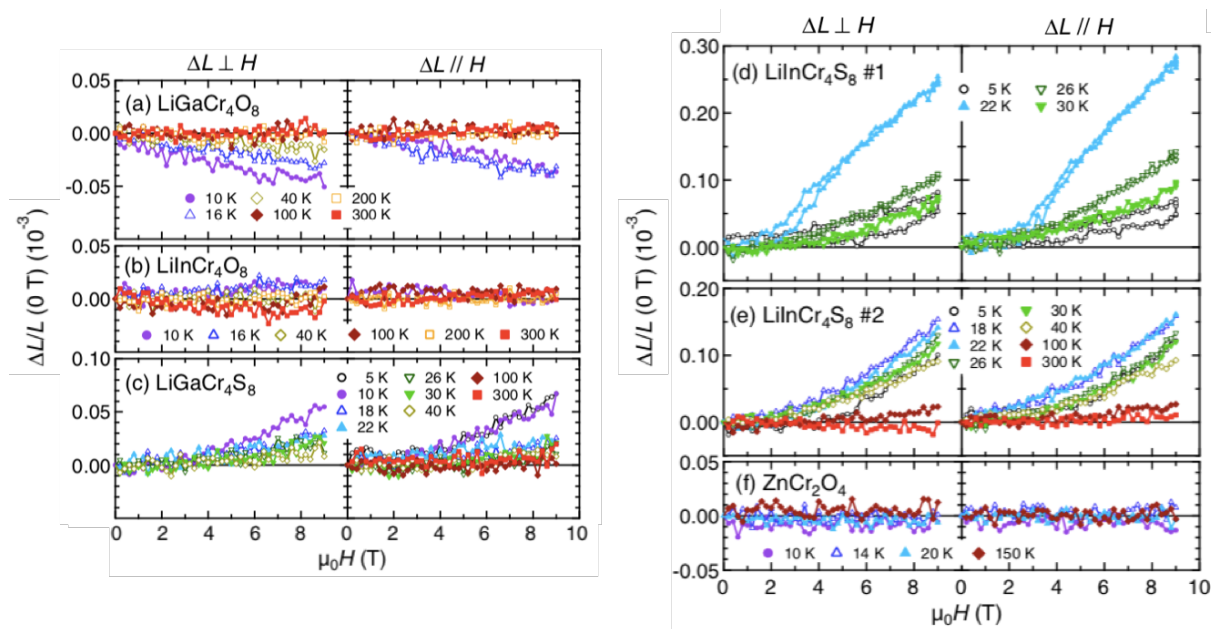


図 3.16: LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) における 9 T までの磁歪 [133]。

図 3.16 に、 LiMCr_4X_8 ($M=\text{In, Ga, X}=\text{O, S}$) 焼結体試料に対して、様々な温度において歪みゲージ法により測定された 9 T までの磁歪のデータを示す。左のグラフに横磁歪 ($\Delta L \perp H$)、右のグラフに縦磁歪 ($\Delta L \parallel H$) の結果を示しており、どの物質でも横磁歪と縦磁歪が同じような振る舞いを示していることから、測定された磁場領域においては磁歪の異方性がほとんどないと言える。

まず酸化物に着目すると、図 3.16(a) から $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ ではネール温度以上 ($T > 13$ K) では磁歪がほとんど変化していないのに対して、ネール温度以下では負の磁歪が観測されていることが分かる。10 K のデータでは、9 T における磁歪は両方向とも $\Delta L/L \approx 40$ ppm 程度であることから、体積磁歪は $\Delta V/V \approx 120$ ppm と見積もられる。対照的に、図 3.16(b) から $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では全温度領域で磁歪がほとんど変化していないことが分かる。交換歪モデルを考えると、通常の反強磁性体では磁場印加に伴って正の磁歪が観測されるはずであるが、これら LiMCr_4O_8 のデータではその傾向は見られない。これは、両物質とも反磁性交換相互作用が非常に強く、印加磁場が不十分であるためであると考えられる。

次に硫化物に着目すると、 LiMCr_4S_8 両物質とも正の磁歪が明瞭に観測されている。特に、図 3.16(d) に示す $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ の試料 #1 のデータでは、転移温度直下の 22 K において大きな磁歪が観測されている。9 T における横磁歪は $\Delta L/L \approx 250$ ppm、縦磁歪は $\Delta L/L \approx 280$ ppm 程度であることから、体積磁歪は $\Delta V/V \approx 780$ ppm と見積もられる。また、3 T 付近で磁歪の立ち上がり異常が見られることから、スピンフロップ転移などの何らかの相転移が起きている可能性がある。

3.6 スピン-格子結合を取り入れた理論の先行研究

第2章で述べたように、クロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁氣的振る舞いは、パイロクロア格子反強磁性体の古典 Heisenberg モデルにスピン-格子結合を取り入れた微視的な磁気弾性モデルでよく説明される。これを踏まえて、K. Aoyama 等はその一種である site phonon model をブリージングパイロクロア格子反強磁性体に適用した新たな理論を構築し、様々なブリージング異方性 $B_f \equiv J'/J$ に対する零磁場下での基底状態を調べた [119]。

(1) 有効ハミルトニアン の 導出

まず、有効スピンハミルトニアン の 導出過程を説明する。ブリージングパイロクロア格子において、2種類の最近接交換相互作用 J, J' のみを考慮した次式のスピンハミルトニアンを出発点とする。

$$\mathcal{H}_0 = J \sum_{\langle i,j \rangle_S} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\langle i,j \rangle_L} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.2)$$

ここで、 $\langle i,j \rangle_S$ と $\langle i,j \rangle_L$ はそれぞれ小さい四面体内と大きい四面体内の最近接サイトを表す。格子変形に伴う交換相互作用の大きさの変化は J と J' で個別に考える必要があるが、基本的には2.4.2節での導出と同様に式(2.12)を適用し、弾性エネルギーとしては式(2.13)を採用することで、系のハミルトニアンを式変形できる。その結果、

$$\mathbf{u}_j^* = \left\{ \sqrt{\frac{Jb}{c}} \sum_{i \in N_S(j)} + \sqrt{\frac{J'b'}{c}} \sum_{i \in N_L(j)} \right\} \mathbf{e}_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (3.3)$$

の時にエネルギーが最小となることが導かれる。ここで、小さい四面体内と大きい四面体内の隣接スピ間において、2種類のスピン-格子結合パラメータ b, b' をそれぞれ以下のように定義している。

$$b = \frac{1}{cJ} \left[\frac{\partial J}{\partial r} \Big|_{r=|r_{ij}^0|_S} \right]^2, \quad b' = \frac{1}{cJ'} \left[\frac{\partial J'}{\partial r} \Big|_{r=|r_{ij}^0|_L} \right]^2 \quad (3.4)$$

なお、今は $J > 0$ かつ $J' > 0$ の場合を仮定しているので、 $b > 0$ かつ $b' > 0$ である。また、 $N_S(j)$ ($N_L(j)$) はそれぞれサイト j と短い(長い) ボンドを介して隣接するサイトの集合を表す。最後に、式(3.3)を元のハミルトニアンに代入することで、次式のようなスピン-格子結合を記述する有効ハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{SLC}} = & -Jb \sum_{\langle i,j \rangle_S} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 - J'b' \sum_{\langle i,j \rangle_L} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \\ & - \sum_i \left\{ \frac{Jb}{4} \sum_{j \neq k \in N_S(i)} + \frac{J'b'}{4} \sum_{j \neq k \in N_L(i)} \right\} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \\ & - \sqrt{JJ'bb'} \sum_i \sum_{j \in N_S(i)} \sum_{k \in N_L(i)} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ik} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \end{aligned} \quad (3.5)$$

(2) 零磁場下における磁気秩序と局所格子歪み

K. Aoyama 等は、式(3.2)と式(3.5)の和で表されるハミルトニアンにおいて、様々な値の J'/J と b, b' に対する基底状態を、有限温度モンテカルロシミュレーションにより詳細に調べた [119]。図3.17は、その結果を相図にまとめたものである。以下では、簡単のために $b = b'$ と仮定した場合を中心に議論を進める。2.4.2節で述べたように、通常のパイロクロア格子反強磁性体 ($J = J'$) の場合は、 $b = 0.25$ を境に2種類の共線的な磁気構造を基底状態にとる。さらに、 J'/J の値を0から1の範囲で変化させることで、4種類の共線的な磁気構造が基底状態として現れることが明らかになった。この場合は、磁気状態の特徴が大きく異なる“弱いスピン-格子結合領域”と“強いスピン-格子結合領域”は、図3.17(a)に示す黄色い線で隔てられる。

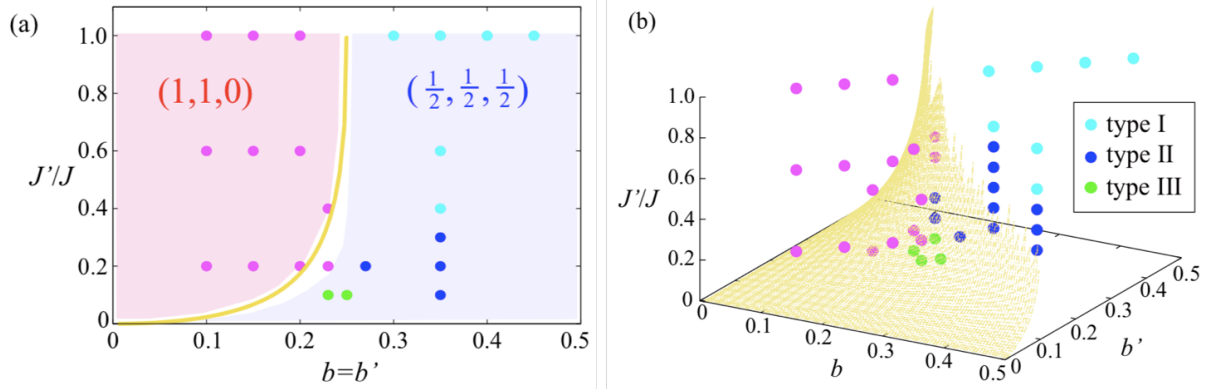


図 3.17: ブリージング異方性 J'/J とスピン-格子結合の強さ b, b' をパラメータとして得られる、ブリージングパイロクロア反強磁性体の低温での磁気相図 [119]。 (a) では、 $b = b'$ を仮定している。

弱いスピン-結合領域では、 $(1, 1, 0)$ の磁気ブラッグピークで特徴付けられる tetragonal 対称性の磁気構造が基底状態となる。磁気構造と局所格子歪みの様子を図 3.18(a) に示しており、全ての四面体内でスピンは 2-up, 2-down となっている。このような基底状態は、

$$\sqrt{\frac{J'}{J}} \geq r - \sqrt{r^2 - 1}, \quad r = \frac{3}{8} \frac{1-2b}{b(1-b)}, \quad b \leq \frac{1}{4} \quad (3.6)$$

の条件が満たされる時に安定になることが解析的に導かれている [図 3.18(a) の黄色い線の左側の領域]。一方で、強いスピン-結合領域では $(1/2, 1/2, 1/2)$ の磁気ブラッグピークで特徴付けられる cubic 対称性の磁気構造が基底状態となり、3種類の異なる磁気構造が存在する。これらをタイプ I、タイプ II、タイプ III と名付け、それぞれの磁気構造と局所格子歪みの様子を図 3.18(b)~(d) に示す。1 ユニットセル中の 8 個の小さい四面体と大きい四面体におけるスピン配置は、それぞれ表 3.3 のようになっている。

3.2 節で述べたように、現実のブリージングパイロクロア格子反強磁性体 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) では、両物質とも低温で $F\bar{4}3m$ 対称性を持つ cubic 相と $I\bar{4}m2$ 対称性を持つ tetragonal 相の共存相が実現することが、中性子回折実験から示唆されている [127, 129]。この tetragonal 相は、site phonon model に基づいた計算により弱いスピン-格子結合領域で現れる磁気構造と一致している。 ACr_2O_4 に対するスピン-格子結合パラメータ b の見積もり結果とこの事実を踏まえると、 b や b' の値は現実のクロムスピネル化合物では 0.25 よりはある程度小さいと考えられる。しかし、K. Aoyama 等の理論はブリージング異方性 J'/J やスピン-格子結合パラメータ b, b' が変化することで、多彩な基底状態を発現する可能性があることを示唆している。これに磁場などの新たな外部パラメータを導入することにより、新奇磁気相が発現する可能性は高いと考えられる。

表 3.3: “強いスピン-結合領域” で発現する 3 種類の磁気構造における、大小各四面体内のスピン配置 [119]。

タイプ	四面体	4u	3u1d	2u2d	1u3d	4d
I	small	1	0	6	0	1
	large	0	4	0	4	0
II	small	0	1	6	1	0
	large	1	3	0	3	1
III	small	0	0	8	0	0
	large	2	2	0	2	2

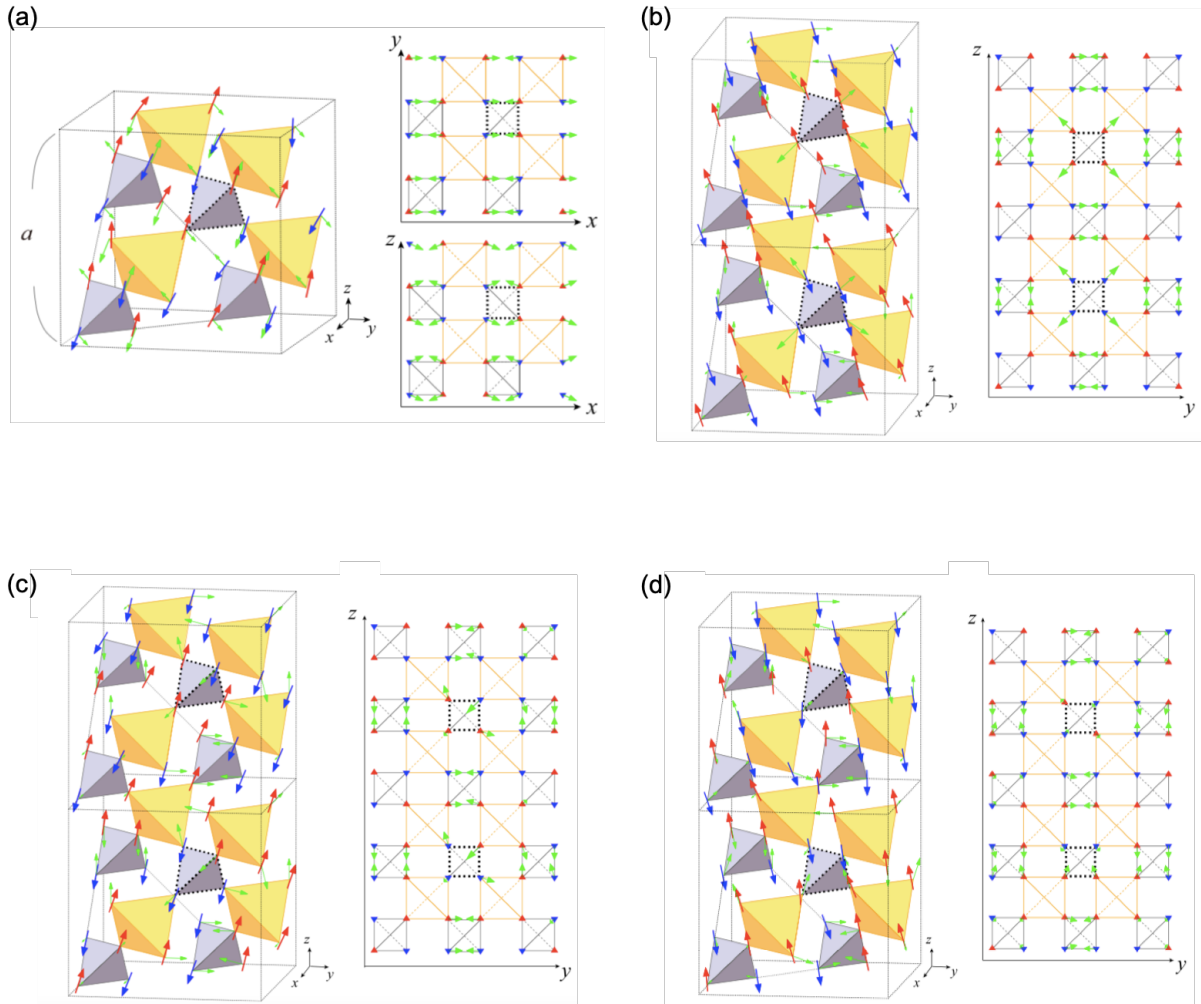


図 3.18: ブリージングパイロクロア反強磁性体において、site phonon model に対する有限温度モンテカルロシミュレーションにより得られるスピン構造および局所格子歪みのスナップショット [119]。(a) $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.15$ の結果。(b) $J'/J = 0.6$, $b = b' = 0.35$ の結果。タイプ I の磁気構造。(c) $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.35$ の結果。タイプ II の磁気構造。(d) $J'/J = 0.1$, $b = 0.2$, $b' = 0.32$ の結果。タイプ III の磁気構造。詳細なパラメータは文献 [119] を参照。

4 実験手法

4.1 強磁場発生手法

コイルに電流を流すと、コイル内部に磁場が発生する。磁場は物質中のスピンの直接作用して様々な応答を示すため、磁場を用いた測定は物性研究において基本的な実験手段である。しかし、磁場のエネルギースケールは高々温度と同じ程度 ($g\mu_B B \approx k_B T$) であり、金属絶縁体転移や磁性体の磁場誘起相転移を観測するためには、数十～数百 T の強磁場下での物性測定がしばしば必要になる。強磁場発生のためには、原理的にはマグネットコイルに流す電流を大きくすれば良いが、それに伴うジュール熱の発生とコイルに加わるマクスウェル応力という2つの問題が生じる。これらの問題を克服するために、実験室において様々な強磁場発生技術が開発され、今日に至るまで進展を遂げてきた。

表 4.1 に、代表的な磁場発生手法とその特徴をまとめた。また、図 4.1 に世界中の強磁場施設の所在を示す。本節では、これらの磁場発生手法について概説した上で、本研究で使用した非破壊型パルスマグネット、一巻きコイル法、電磁濃縮法について詳しく紹介する。

表 4.1: 様々な磁場発生手法とその特徴 [16, 17, 156–162]。

磁場発生方法	最高磁場	磁場波形	マグネット
超伝導マグネット	15 T	定常	非破壊
水冷式マグネット	33 T	定常	非破壊
ハイブリッドマグネット	45 T	定常	非破壊
ロングパルスマグネット	40 T	パルス (秒)	非破壊
ミッドパルスマグネット	60 T	パルス (ミリ秒)	非破壊
ショートパルスマグネット	75 T	パルス (ミリ秒)	非破壊
多重式パルスマグネット	100 T	パルス (ミリ秒)	非破壊
一巻きコイル法	300 T	パルス (マイクロ秒)	破壊
電磁濃縮法	1200 T	パルス (マイクロ秒)	破壊



図 4.1: 世界中の代表的な強磁場施設。背景色は、黒色は定常強磁場発生装置、オレンジ色は非破壊型パルスマグネット、赤色は破壊型パルスマグネットを保有していることを表す。

4.1.1 様々な磁場発生手法

表 4.1 に示すように、発生磁場には大きく分けて定常磁場とパルス磁場の 2 種類が存在する。実験室で最も手軽に定常磁場を発生できるのが超伝導マグネットであり、MPMS や PPMS (SQUID, Quantum Design) を代表とする様々な物性測定装置で用いられている。コイルの線材に超伝導体を用いることで消費電力が抑えられ、発生するジュール熱を抑えることができる。線材としては Nb-Ti 合金や Nb₃Sn が一般的に用いられており、臨界磁場や臨界電流によって超伝導状態が壊れてしまう前の約 15 T までの磁場発生が可能である。一方で、水冷式マグネットでは線材に常伝導体を用いることで、最大で 30 T 程度の磁場発生を可能にしている。しかし、マグネットには数 MW の直流電源から大電流を流す必要がある上、ジュール熱を取り除くために毎秒数百 l という大量の冷却水を流さなければならない。そのため、設備は非常に大型のものになり、そのような施設は世界にも数えるほどしか存在しない。また、タラハシー (アメリカ) の強磁場施設では、これら超伝導マグネットと水冷式マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットによって、約 45 T という定常最高磁場を達成している [156]。

これ以上強い磁場を発生するためには、さらに大きな電源が必要になるので定常磁場は現実的ではなく、瞬間的に発生するパルス磁場が用いられる。電源としては一般的にコンデンサーが用いられ、コンデンサーに蓄えた電荷を瞬間的に放電して大電流をコイルに流すことで、強いパルス磁場を発生させる。電流によって磁場を発生する場合には、磁場の 2 乗に比例する磁気応力、すなわちマクスウェル応力がコイルを外側へ広げようとする向きに働く。パルス磁場を用いるような強い磁場領域ではマクスウェル応力は急激に増大するので、コイルに強力な線材を用いたり十分な補強を施したりしてマグネット自体の強度を高める必要がある。本研究室が属する東京大学物性研究所・国際超強磁場科学研究施設には、ショートパルス、ミッドパルス、ロングパルスといった様々なパルス幅の磁場を発生できる非破壊型パルスマグネットが存在している。また、ロスアラモス (アメリカ) やドレスデン (ドイツ) の強磁場施設では、多重式マグネットを使用することで最大で 90~100 T 程度の磁場発生を実現している [156-160]。

100 T 以上の超強磁場の発生には、コイルの破壊を前提として短時間で磁場を発生させる破壊型的手法が用いられる。最も一般的なのが一巻きコイル法であり、最大で 300 T の磁場発生が可能である。国際超強磁場科学研究施設の他に、トゥールーズ (フランス) とロスアラモスの強磁場施設が一巻きコイル法磁場発生装置 (以下「一巻きコイル装置」と省略) を所有している。さらに強力な磁場発生には、円筒状のライナー内部にあらかじめ弱い種磁場を発生させておいてそれを瞬間的に濃縮する「磁束濃縮」と呼ばれる手法が用いられる。これをマクスウェル応力により行うのが電磁濃縮法であり、現在は国際超強磁場科学研究施設のみが電磁濃縮法磁場発生装置 (以下「電磁濃縮装置」と省略) を所有している。2018 年に 1200 T という室内での世界最高磁場を達成しており [17]、現在も 600 T 級の超強磁場下での物性測定が頻繁に行われている。ちなみに、表 4.1 には載せていないが、磁束濃縮をダイナマイトにより行う爆縮法もロシアやアメリカで実験例があり、最大で 2800 T の磁場発生の報告がある [163,164]。しかし、装置の破壊を伴うために屋外での実験が必要であり、長い実験準備期間が必要なことや制御性の悪さゆえに、現在ではほとんど行われていない。

4.1.2 非破壊型パルスマグネット

非破壊型パルスマグネットについては、物性研の金道研究室が製作したものを使用させていただいている。現在常用されている非破壊型パルスマグネットには、大きく分けてショートパルス、ミッドパルス、ロングパルスの 3 種類が存在しており、測定手法に応じて使い分けられている。

ショートパルスマグネットは、常用最大磁場が約 75 T、磁場発生時間が約 5 ミリ秒であり、K 棟に設置されたコンデンサバンク (500 kJ, 2.5 mF, 20 kV) と組み合わせて用いられる。他のマグネットに比べて短い時間で高い磁場を発生できるのが特徴であり、磁化の微分信号を大きく検出できるという利点から磁化測定で主に用いられている。ブリージングパイロクロア磁性体に対する約 70 T までの磁化測定の先行実験でも、ショートパルスマグネットが用いられた [10,130]。

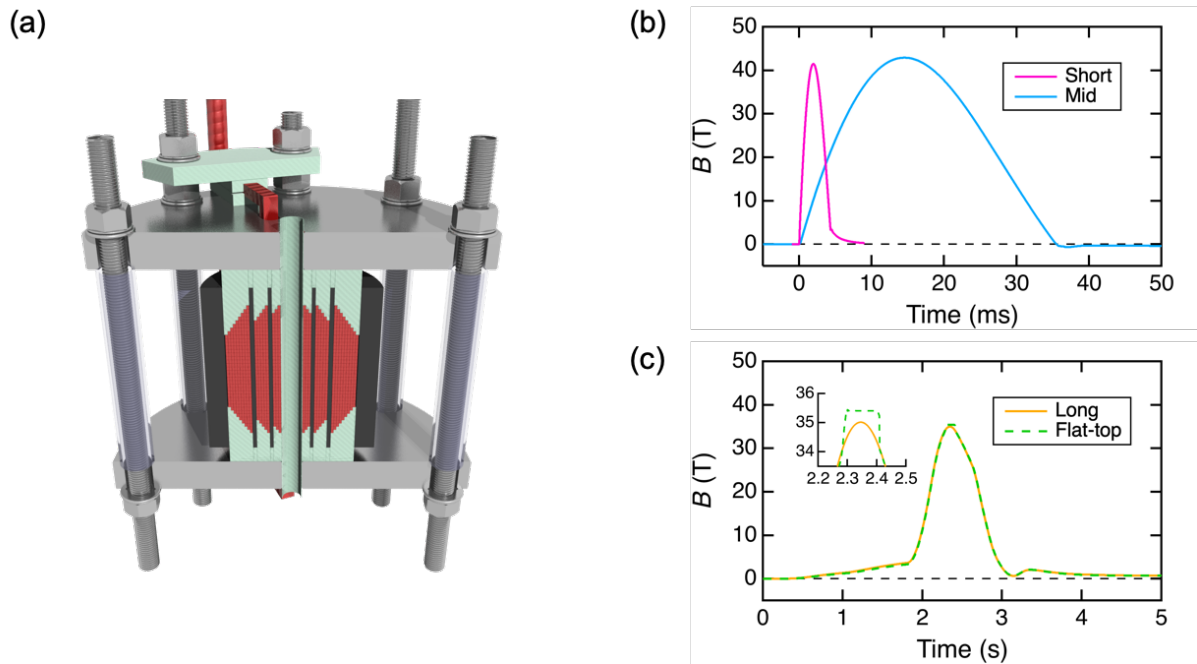


図 4.2: (a) 非破壊型パルスマグネットの断面の模式図。(b) ショートパルス (ピンク色) およびミッドパルスマグネット (水色) により発生する典型的な磁場波形。(c) ロングパルスマグネットにより発生する典型的な磁場波形 (オレンジ色の実線)、および内部に挿入したミニコイルと組み合わせて発生するフラットトップ磁場 (黄緑色の点線)。左上の挿入図に、最高磁場付近の磁場波形を拡大して示す。

ミッドパルスマグネットは、常用最大磁場が約 60 T、磁場発生時間が約 36 ミリ秒であり、C 棟サブメガ実験室地下に設置されたコンデンサバンク (900 kJ, 18 mF, 10 kV) と組み合わせて用いられる。切り替えスイッチを使うことで並行して複数サイトでの実験が可能であり、電気抵抗や磁気熱量効果、磁歪、分極、超音波、磁気トルクなど様々な物性測定で最もよく用いられているマグネットである。これらのマグネットは、線材として高強度の Ag-Cu 線を用いており、さらにマグネットの内外層にマレージング鋼を挿入して耐久性を高めている。マグネットは液体窒素に浸して使用することで、線材の電気抵抗率を下げ磁場を効率よく発生できるとともに、磁場発生によるジュール発熱を抑えて素早く冷却することができる。また、冷却効率を上げるためにマグネットの中間層に液体窒素が通るためのギャップが設けられており、30 分程度の待ち時間で繰り返し磁場発生が可能となっている。図 4.2(b) に、ショートパルスマグネットおよびミッドパルスマグネットにより発生する典型的な磁場波形をそれぞれ示す。

ロングパルスマグネットは、常用最大磁場が約 40 T、磁場発生時間が約 1 秒であり、フライホイール付き直流発電機 (210 MJ) と組み合わせて用いられる。また、マグネット内部に独立したミニコイルを挿入して PID 制御により電流を流すことで、最高磁場付近で磁場がほぼ一定のフラットトップ磁場を発生する技術も確立している [165]。これらの磁場発生手法は、十分な緩和時間を要する比熱測定や NMR 測定などで主に用いられる。図 4.2(c) に、ロングパルスマグネットにより発生する典型的な磁場波形とミニコイルを制御して発生するフラットトップ磁場を重ねて示す。

4.1.3 一巻きコイル法

一巻きコイル法の電気回路を、図 4.3(a) に示す。コンデンサバンク (C) に電荷を蓄えておき、ギャップスイッチを閉じることで、10 マイクロ秒弱の短時間で 2~3 MA の大電流 (I) を銅製の一巻きコイルに流して、100 T 超のパルス磁場をコイル内部に発生させる。この超強磁場の発生に伴って強いマクスウェル応力が生じ、一巻きコイルは外側に広がって破壊される。図 4.3(b) は、破壊前と破壊後のコイルの写真である。

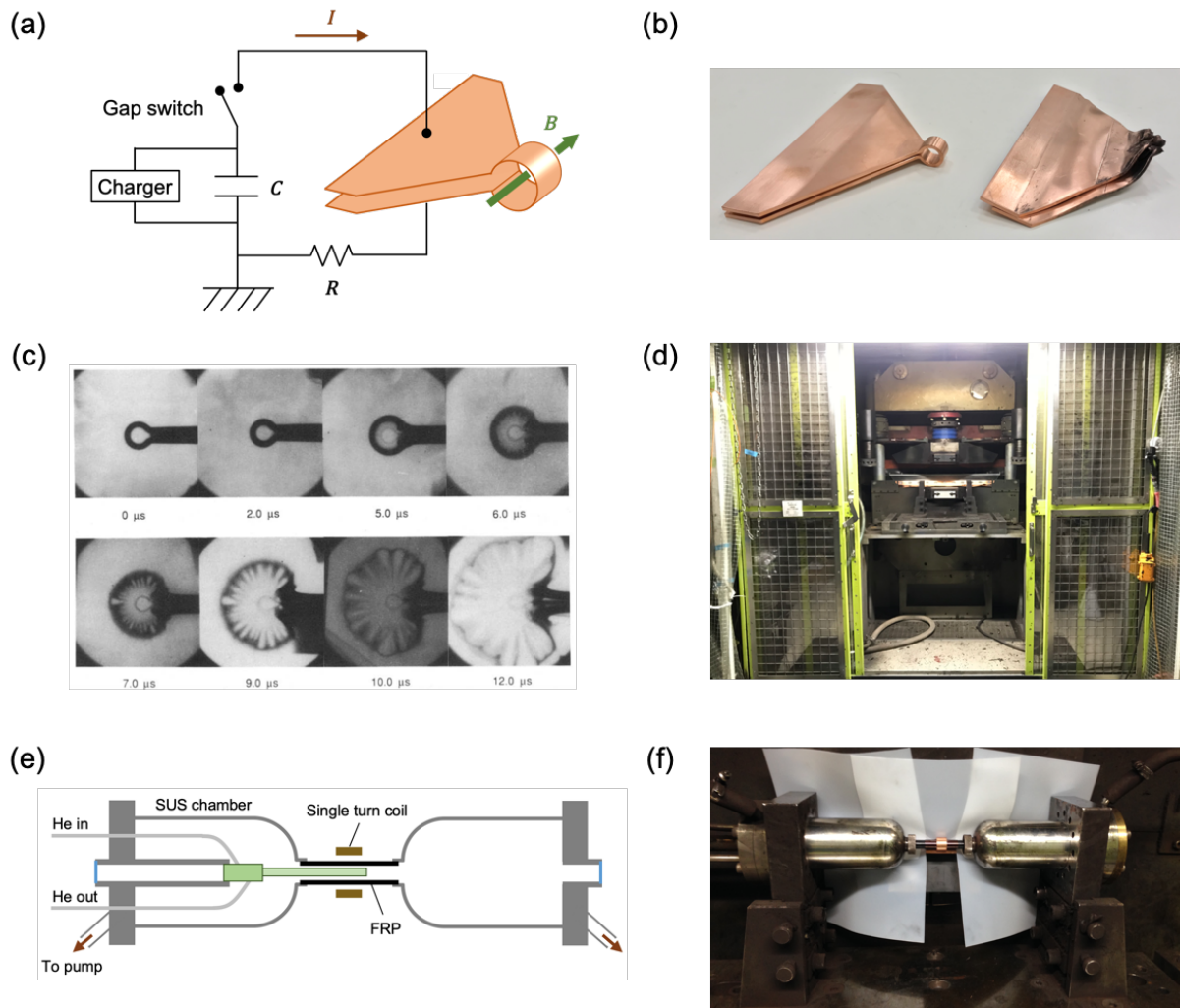


図 4.3: (a) 一巻きコイル法の電気回路。(b) 破壊前(左)と破壊後(右)の一巻きコイルの写真。(c) 一巻きコイル破壊のフラッシュX線写真 [166]。(d) 国際超強磁場科学研究施設にある横型一巻きコイル装置の写真。(e)(f) ステンレス製のチャンバーと FRP 製の筒により作られる断熱真空層の模式図と写真。

また、コイルが破壊されていく様子を断面から撮影した写真を図 4.3(c) に示す。コイルが破壊されると磁場を発生できなくなるので、破壊される前に放電を終えることが重要となる。そのため、放電回路の残留インダクタンスをできるだけ小さくした超高速コンデンサーバンクを用いて、短時間で大電流を放電できるようにしている。マグネットコイルを一巻きにしているのも、コイルの負荷インダクタンスを小さくするためである。一巻きコイル法による磁場発生では、コイル内部の試料やクライオスタット等は破壊されずにそのまま生き残るため、比較的簡便に繰り返し実験を行うことができる。また、磁場上昇時と下降時の両方のデータを 1 回の測定で得られるため、データの正当性の確認やヒステリシスの観測も可能である。一巻きコイル装置を用いた実験技術は現在も進歩を遂げており、誘導法磁化測定(後述)、FBG 磁歪測定(後述)、磁気光学測定、電気抵抗測定、サイクロトロン共鳴など多種多様な物性測定が可能になっている。

現在、国際超強磁場科学研究施設は縦型と横型の 2 台の一巻きコイル装置を所有しており、測定手法に応じて装置を使い分けている。いずれも基本原理は同じだが、縦型ではコンデンサーバンクへの最大充電電圧が 40 kV であるのに対して、横型では 50 kV とより高い磁場を発生するのに有利である。一方で、縦型ではヘリウム溜め込み型のクライオスタットと組み合わせることで、液体ヘリウム温度で安定した物性測定が可能であるのに対して、横型ではヘリウムガスフロー型のクライオスタットが用いられるために、安定した低温環境の実現にはやや不利である。本研究対象物質群は、いずれも磁気秩序温度が液体ヘリウム

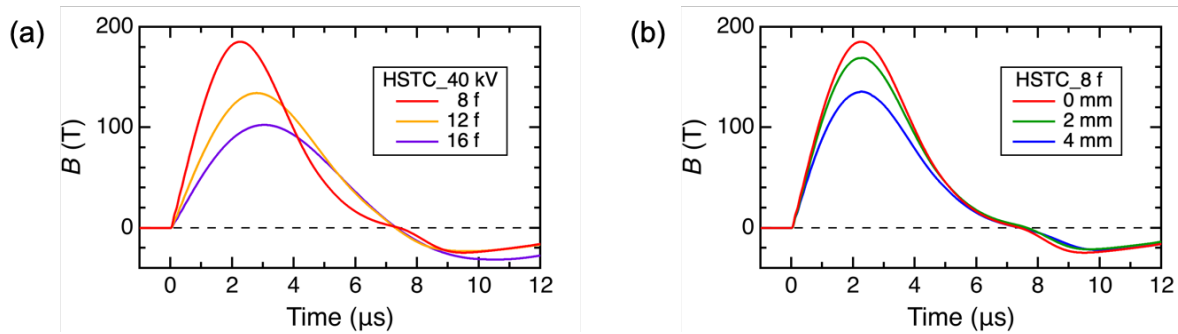


図 4.4: (a) 充電電圧 40 kV の下で 3 種類の径のコイルを使用した時の、コイル中心付近の磁場波形。(b) コイルの内径 8 mm、充電電圧 40 kV の条件下における、磁場波形の z 軸方向の位置依存性。

温度よりも十分高い一方で、100 T を優に超える高磁場が必要なため、横型一巻きコイル装置を用いて物性測定を行なった。図 4.3(d) に、横型一巻きコイル装置の写真を示す。横型一巻きコイル装置のコンデンサーバンクの電気容量は 160 μF 、回路の残留インダクタンスと残留抵抗はそれぞれ 16.5 nH、3.0 m Ω である [16]。横型一巻きコイル装置を用いた低温物性測定では、クライオスタットはステンレス製のチャンパーに取り付けられ、一巻きコイルのもう片側にもチャンパーを取り付けて、その間を FRP 製の筒で接合することにより断熱真空層を作る。図 4.3(e) および (f) に、その模式図と写真をそれぞれ示す。ヘリウムガスフロー型のクライオスタットの構造については、4.3.4 節で詳細に述べる。

発生する磁場の大きさは、使用する一巻きコイルの径とコンデンサーバンクの充電電圧を変えることで調節できる。一巻きコイルの内径には、6、8、10、12、14、16 mm といった様々な大きさのものがある。強い磁場を発生させたい時は、径の小さいコイルを用いるか充電電圧を高くして実験を行えば良い。図 4.4(a) に、充電電圧 40 kV の下で 3 種類の径のコイルを使用した時の、コイル中心付近における磁場波形を示す。放電してから約 8 マイクロ秒の間に零磁場から立ち上がり最高磁場に到達して再び零磁場に戻っており、コイル径が小さいほど最高磁場到達時間が短くなることが分かる。図 4.4(b) に、コイルの内径 8 mm、充電電圧 40 kV の下での、 z 軸方向中心の位置および中心から 2 mm ずつずらした位置 ($z = 0, 2.0, 4.0$ mm) における磁場波形を示す。中心から数 mm 位置がずれると磁場がかなり小さくなっており、発生磁場の大きさにはコイル内部の空間不均一性があることが分かる。したがって、誘導法磁化測定のように同一の条件下で複数回の磁場発生が必要な実験では、一巻きコイルを装置の電極に取り付ける位置に十分注意を払わなければならない。発生磁場の強さは、有効断面積をあらかじめ較正器で調べておいた磁場検出コイルにより測定する。磁場を発生させると、磁場 $B(t)$ の時間微分 dB/dt に比例する誘導起電力 $V(t)$ が磁場検出コイルに生じるので、それを時間積分して有効断面積から求まる適切な比例定数をかけることで、発生磁場の時間依存性の情報を得ることができる。磁場検出コイルの有効断面積を以後「コイル定数」と呼ぶことにし、断面積 25.2 mm² に相当するコイル定数を 1300 と定義する。

最後におまけとして、“質量付加効果”を用いて一巻きコイル法による発生最大磁場の拡張を試みた研究を行なったので、簡単に紹介する (144 ページの研究発表リスト 1)。これは、「一巻きコイルの表面に粘土を取り付けてコイルの有効質量を重くすることで、コイルの破壊を遅らせて最高磁場を伸ばせるのではないか」という野村肇宏氏 (小濱研究室助教) の着想をきっかけとした研究である。図 4.3(c) の一巻きコイル破壊のフラッシュ X 線写真を見ると、一巻きコイルは磁場発生から 2 マイクロ秒後以降にマクスウェル応力によって外側に向かって広がり始めていることから、コイルの変形と最高磁場到達はほぼ同程度の時間に起きていると考えられる。野村氏の仮説に対する検証実験の結果を、付録 C に掲載した。結論を述べると、内径が 8 mm 以上のコイルでは最高磁場に有意な変化が観測されなかった一方で、6 mm のコイルでは最高磁場が伸びる効果が顕著に現れた (4 %程度)。現時点では、一巻きコイル法を用いた物性測定は最大 240 T 程度までの磁場発生が限界であるが [167]、質量付加効果を用いた本手法を適用することで、さらなる高磁場下での物性測定への道が切り拓かれるだろう。

4.1.4 電磁濃縮法

電磁濃縮法による磁場発生原理は、種磁場コイルによって3~4 Tの初期磁束をライナー内部に発生させた状態でプライマリコイルに大電流を流し、その電流とライナーに逆向きに流れる誘導電流との反発力によってライナーを収縮させることで磁束を濃縮する、というものである。ライナーの収縮速度が速いとライナー内部の磁束を外に漏らすことなく濃縮できるために、数百 Tの磁場発生が可能になる。ライナーの収縮により内部にある試料やプローブ等は1回の測定で全て破壊されてしまうのと、磁場の上昇掃引での測定しかできないのが、一巻きコイル法と大きく異なる点である。

これは1966年にE. C. Cnareによって初めて行われた手法であり [168]、1970年代以降に東京大学物性研究所で開発や物性測定への応用が進められてきた [16]。特に、プライマリコイルの改良は2000年以降も進められ、従来使用されていた鉄製のコイルの代わりに厚さ2 mmの銅コイルを鉄コイルに内張りした設計を適用することで、2010年頃に730 Tや985 Tといった室内世界最高磁場の発生に成功した [169,170]。その後、さらなる性能向上を目指して装置やコンデンサーバンクの解体・再建設が行われ、2017年にメインバンクの投入エネルギー5 MJ用と2 MJ用の2台の最新型装置がおおよそ完成した。2018年には、5 MJ装置にて1200 Tという人類史上初の室内における1000 T超の磁場発生を達成した [17]。現在は、2台の装置を併用してそれぞれ最高磁場600 T、400 T程度の超強磁場下での物性測定が行われている。電磁濃縮装置を用いた測定手法としては、FBG磁歪測定(後述)、磁気光学測定、電気抵抗測定、サイクロトロン共鳴、そして本研究で開発した誘導法磁化測定(後述)などが可能になっている。

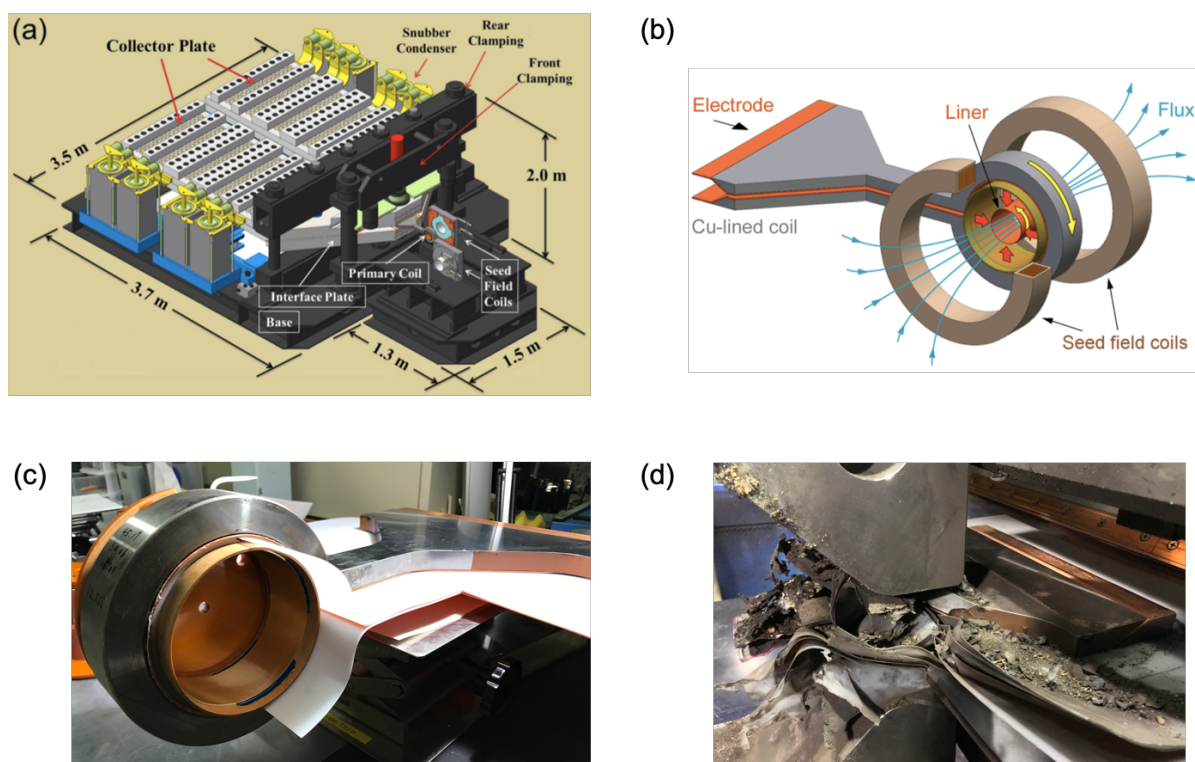


図 4.5: (a) 電磁濃縮装置の模式図 [17]。 (b) 種磁場コイル、プライマリコイル、およびライナーによる磁束濃縮の原理図 [17]。 (c) プライマリコイルの写真。ライナーと真空チャンバー(ベークライト製)の一部が取り付けられている。 (d) 破壊後のプライマリコイルの電極部分の写真。

現在の電磁濃縮装置の模式図を図 4.5(a) に、磁束濃縮の原理図を図 4.5(b) に示す [17]。本研究で誘導法磁化測定に使用した5 MJ装置の主コンデンサーバンクの最大充電電圧と電気容量はそれぞれ50 kV、4.0 mF、回路の残留抵抗と残留インダクタンスはそれぞれ0.6 mΩ、40 nH、種磁場用の副コンデンサーバンクの最大充電電圧と電気容量はそれぞれ20 kV、10 mFである [17]。また、主バンクは10個の独立したバンクか

ら構成されており、現在はそのうちの8個(80ユニット)を使って充放電が行われている。主バンクから放電された電流は、図4.5(a)に示すような集電板に集められ、プライマリコイルが取り付けられた電極プレートに向かって流れる。プライマリコイルは幅45 mm、内径130 mmが標準サイズとなっている(標準コイルと呼ばれる)。また、ライナーは幅50 mm、内径116 mm、厚さ1.5 mmの銅製もしくは真鍮製のものが用いられる。図4.5(c)(d)に、装置に取り付ける前と破壊後のプライマリコイルの写真をそれぞれ示す。

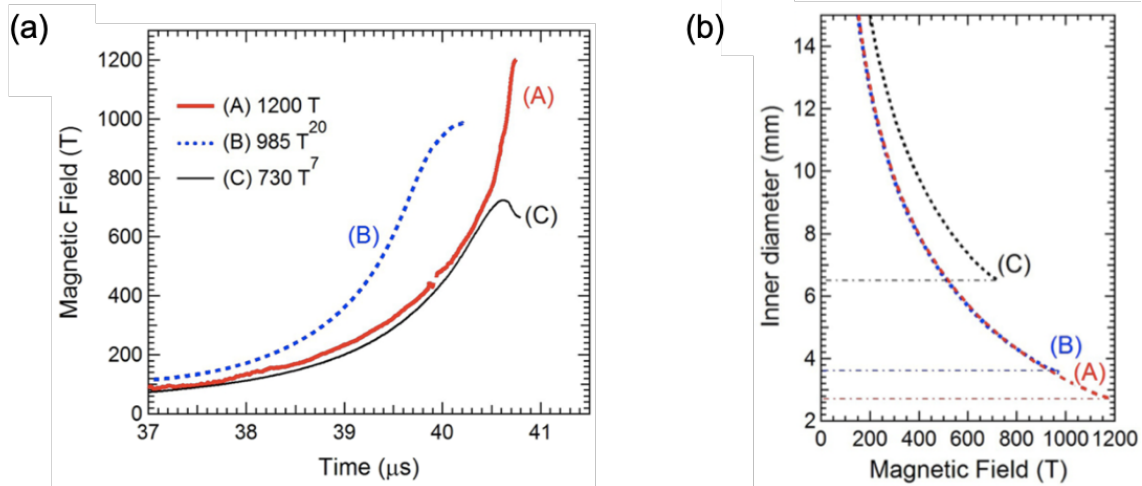


図 4.6: (a) 電磁濃縮法により発生する磁場波形。(A)、(B)、(C)はそれぞれ文献 [17]、[170]、[169] のデータである。(b) 理論計算から見積もられるライナーの内径の磁場依存性 [17]。

図 4.6(a) に、電磁濃縮法により発生する磁場波形を示す [17]。図中のグラフ (A) は現在の 5MJ 装置によって 1200 T の磁場発生が達成された時の磁場波形 [17]、グラフ (B) と (C) は旧型の装置によってそれぞれ 985 T、730 T の磁場発生が達成された時の磁場波形である [169, 170]。典型的には、放電開始から約 40~50 マイクロ秒後に最高磁場に到達する。特に最後の 3 マイクロ秒で磁場が急激に増加するため、耐電圧の問題からピックアップコイルによる磁場計測は約 600 T が限界であり、それ以上の高磁場計測はファラデー回転法によってのみ実現可能である [171]。電磁濃縮法を用いて超強磁場を発生するためには、コンデンサーバンクに蓄えられる電気エネルギーからライナー収縮の運動エネルギーへの変換効率を高めることが、本質的に重要である。ライナーの収縮速度は、最高磁場到達直前には数 km/秒にも及ぶことが分かっている [17]。発生磁場の空間分布の時間発展についても実験と数値シミュレーションによって調べられているが、その詳細は 4.3.3 節で述べる [172, 173]。

図 4.6(b) は、理論計算から見積もられるライナーの内径の磁場依存性を示す。図中のグラフ (A) や (B) から、磁場が 1000 T に到達する際のライナー内部の空間は直径 4 mm 以下にまで小さくなっていることが分かる。しかし、実際の物性測定ではクライオスタットやプローブの径を考慮して磁場発生空間を直径 6 mm 程度は確保する必要があるため、低温での物性測定が可能な磁場の上限は 500~600 T であると考えられる。

4.2 測定試料

本研究で物性測定に用いた LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料は、全て竹中研究室(名古屋大学)の岡本佳比古氏、森政貴氏、兼松智也氏から提供していただいた。いずれも多結晶粉末試料もしくは粉末焼結体試料であり、合成方法は固相反応法である。図 4.7(a)~(c) に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 各試料の写真をそれぞれ示す。

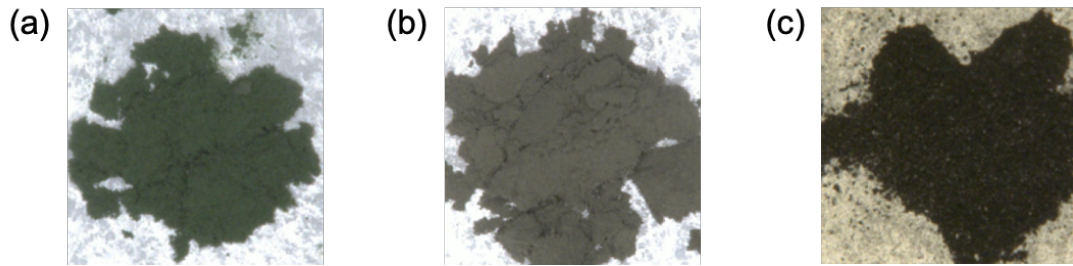


図 4.7: (a) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 多結晶粉末試料。(b) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 多結晶粉末試料。(c) $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 多結晶粉末試料。

LiMCr_4O_8 については、以前に元瀧川研究室 (東大物性研) の田中雄氏が単結晶合成を試みていたが、合成は容易ではなかったようである。最終的には $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で 0.7 mm 程度の大きさの単結晶ができたが、磁化率測定から見積もられたワイス温度が -550 K 程度と、粉末試料の値 (-632 K) に比べて絶対値が小さく、単結晶試料の純度があまり良くないのが原因ではないか、と報告している [174]。 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ については、金道研究室助教の石川孟氏と共同で単結晶試料の合成を試みた。硫黄やヨウ素を触媒とした化学輸送法 (CVT) や Bi フラックス法 [175] を試したが、いずれも単結晶試料の合成は成功しなかった。以上の経験から、ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル磁性体の単結晶合成は、現状の技術では困難であると考えられる。

4.3 磁化測定

“磁化” は磁性体の物性を特徴付ける最も基本的な物理量であり、その精密測定は必要不可欠である。本研究では、ブリージングパイロクロア格子を組んだ様々なクロムスピネル磁性体の超強磁場磁化過程を明らかにするために、横型一巻きコイル装置と電磁濃縮 5MJ 装置を用いて、誘導法による磁化測定を行なった。

パルス強磁場下における誘導法磁化測定では、磁場印加によって試料内部に生じる誘導磁場 (=磁化) の時間変化を、試料周りに配置した検出コイルにより誘導電圧として測定する。しかし、検出コイルは同時に試料からの磁化信号に比べてはるかに大きい外部磁場の変化もバックグラウンドとして検出する。したがって、磁化信号を感度良く検出するためには、検出コイルにおけるバックグラウンドの自己補償が必要である。一巻きコイル装置を用いた誘導法磁化測定は 1980 年代から行われてきたが [176–179]、磁化の絶対値の精密測定が可能になったのは意外にもつい 10 年ほど前である [18,180]。磁化検出コイルは人の手で巻いて製作するために、コイル毎に性能の差が出やすく、職人技とも言える細かな技術が要求される。これまでは、安定した精密磁化測定が可能な磁場領域は 130 T 程度までであり、それ以上の高磁場下での精密測定は困難であった [181]。また、電磁濃縮装置を用いたさらなる高磁場下での誘導法磁化測定は、技術的な困難さゆえにほとんど行われてこなかった。

本研究対象物質は、いずれも Cr 原子間の反強磁性交換相互作用が非常に強く、飽和磁化の観測には $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ で 150~200 T、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で 300~400 T、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で 600~700 T の超強磁場が必要だと予想された。そこで、本研究では新型の磁化検出コイルを製作し、一巻きコイル装置や電磁濃縮装置を用いたさらなる高磁場下での磁化測定に適用可能な測定手法の開発を行った。以下では、まず破壊型パルス強磁場下における磁化測定手法開発の歴史を概観する。そして、本研究で新たに開発した磁化測定手法について詳細に述べる。

4.3.1 誘導法磁化測定の手法開発の歴史

一巻きコイル装置を用いて誘導法磁化測定を行う際には、(i) 放電直後の大きな電磁ノイズ (=スターティングノイズ)、(ii) 一巻きコイル内部の磁場の空間・時間不均一性、(iii) マクスウェル応力による磁化検出コイル自身の変形、の3点が精密測定の大きな障壁となる。したがって、磁化検出コイルを設計・製作する際には、これらの問題点を可能な限り克服することが重要である。

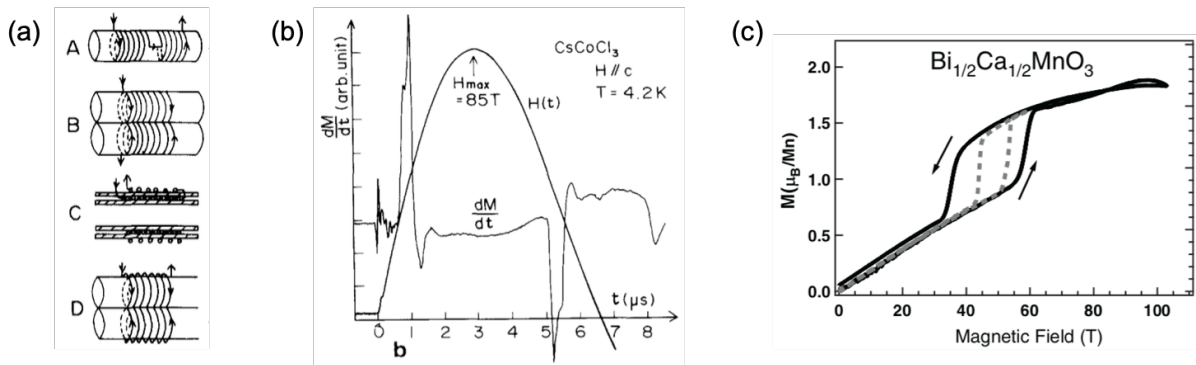


図 4.8: (a) 様々な形状の磁化検出コイル [177]。 (b) 8 の字型の磁化検出コイルを用いて、CsCoCl₃ に対して 4.2 K で行われた 90 T までの磁化測定の結果 [177]。磁化の時間微分 dM/dt の磁場の時間依存性を示す。 (c) 平行型の磁化検出コイルを用いて、Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ に対して室温で行われた 100 T までの磁化測定の結果 [18]。M-H 曲線を示す。

自己補償磁化検出コイルの開発は 1980 年代に S. Takeyama や K. Amaya 等によって初めて行われ、当初は図 4.8(a) に示すような (A) 直列型、(B) 平行型、(C) 同軸型、(D) 8 の字型といった様々な形状の磁化検出コイルが試された [176, 177]。前者の 3 種類は、磁場発生に伴って最大 2 kV にも及ぶ高い誘導電圧が印加されることによるワイヤーの絶縁破壊の問題が深刻であった。一方で、8 の字型は一巻き毎にワイヤーを逆向きに巻いて自己補償ができるために、絶縁破壊の問題を回避できた。そこで、長い間 8 の字型の磁化検出コイルが測定に用いられた。また、磁場の均一性が高い方が測定上有利なことから、内径 16 mm や 18 mm といった大きい径の一巻きコイルが磁場発生によく用いられた。

図 4.8(b) は、横型一巻きコイル装置を用いて 4.2 K の低温で行われた反強磁性体 CsCoCl₃ に対する 90 T までの磁化測定の結果を示しており、転移点における磁化の微分 (dM/dt) の異常を明瞭に観測することに成功している [177]。その後、T. Goto 等は測定技術を向上させて、同様の手法で遍歴強磁性体 YCo₃ に対して 110 T までの磁化測定を行った [178]。また、A. Kirste 等は 99.9 % 以上の自己補償比を実現した高性能な磁化検出コイルを製作し、縦型一巻きコイル装置を用いて Bi_{0.5}M_{0.5}MnO₃ ($M=Ca, Sr$) に対して 130 T までの磁化測定を行なっている [179]。

ここまで紹介してきた先行研究では、磁化の微分の異常から転移磁場を決定することは可能であったが、磁化の絶対値を精度良く測定することができなかった。これは、8 の字型の磁化検出コイルでは再現性良くバックグラウンドを検出するのが経験的に困難であることが、主な原因であった。そこで、R. Sakakura 等は 8 の字型に替えて平行型の磁化検出コイルを適用することで、一巻きコイル装置における磁化測定技術を飛躍的に向上させた [18]。平行型の磁化検出コイルによる測定が可能になったのは、数 kV の高電圧にまで耐えられる被覆を施したポリアミドイミドエナメル銅線 (AIW 線、直径 60 μm 、多摩川電線株式会社) が入手可能になったことが背景にある [180]。図 4.8(c) は、平行型磁化検出コイルを用いて行われた Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ に対する磁化測定の結果であり、磁化の絶対値の測定精度が格段に向上していることが分かる。R. Sakakura 等が開発した手法は、現在も一巻きコイル装置を用いた誘導法磁化測定においてスタンダードな手法となっており、今日に至るまで幾多もの著しい成果を生み出している [13, 182-184]。

4.3.2 さらに高磁場下での高精度測定実現に向けて (一巻きコイル編)

(1) 平行型磁化検出コイル

まず、平行型磁化検出コイルによる誘導法磁化測定の原理を述べる。図 4.9(a) は平行型磁化検出コイルの模式図、(b) は実物の写真である。左右のチューブに逆向きに同じ巻き数でコイルを巻くことで、自己補償を行う。しかし、現実には左右のコイルの有効断面積の不一致や磁場の不均一性の影響が残るために、1回の測定ではバックグラウンドを完全に除去することができない。したがって、磁化検出コイルの左側に試料を入れる条件と右側に試料を入れる条件で2回測定し、検出された信号を差し引くことで、バックグラウンドを打ち消して試料の磁化信号のみを取り出す。平行型磁化検出コイルは、典型的には内径 1.0 mm、厚さ 0.06 mm のカプトンチューブに AIW 線を左右 20 回ずつ巻いて製作する。

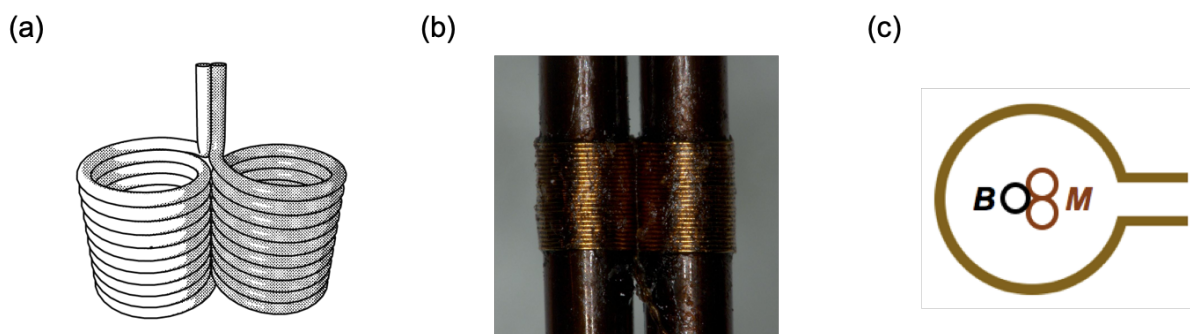


図 4.9: (a) 平行型磁化検出コイルの模式図。(b) 平行型磁化検出コイルの写真。(c) 一巻きコイル断面から見た磁化検出コイル (M) と磁場検出コイル (B) の配置。

一巻きコイル装置を用いた磁場発生では、一巻きコイル断面方向にもわずかに磁場の不均一性が生じ、断面中心よりもコイルに近い方が発生磁場がわずかに強くなることが確かめられている [18, 180]。したがって、平行型磁化検出コイルを一巻きコイル内に設置する際には、左右のコイルが一巻きコイル内部で対称な位置になるように配置するのが望ましい。磁場検出コイルは、別の FRP 棒などに巻いて試料近傍の位置に取り付けるのが一般的である。一巻きコイル断面から見たこれらの配置の模式図を、図 4.9(c) に示す。この平行型磁化検出コイルによる磁化測定は、典型的には内径 14 mm や 16 mm の一巻きコイルを用いて、最高磁場 100~130 T の範囲で行われている。

しかし、すでに述べたように 130 T 以上の磁場領域での安定した誘導法磁化測定は、これまでは困難であった。その要因として、(i) プローブの固定や精密な位置調整が比較的容易な縦型一巻きコイル装置では 130 T 以上の磁場が発生できず、横型一巻きコイル装置を使わなければならないこと、(ii) 130 T 以上の磁場発生には内径 12 mm 以下の小さい一巻きコイルを使う必要があるために、発生磁場の均一性や再現性が悪くなること、が挙げられる。特に、磁場の空間均一性が悪くなるのは、断面に占める面積が大きい平行型磁化検出コイルにとって最も不利な点である。

(2) 同軸型磁化検出コイル

本研究では、新たに同軸型の磁化検出コイルを適用し、一巻きコイル装置を用いたより高磁場下での精密磁化測定手法の開発に取り組んだ。同軸型の場合は平行型に比べて小さい断面積でコンパクトに製作することができるため、小さい径の一巻きコイルを用いる実験において、磁場の不均一性の影響を大幅に抑制できると期待される。同軸型磁化検出コイルを用いる手法自体は、嶽山研究室助教 (開発当時) の中村大輔氏によって初めて適用されていたが [130]、これを筆者が引き継いでさらに測定技術の向上を目指した。

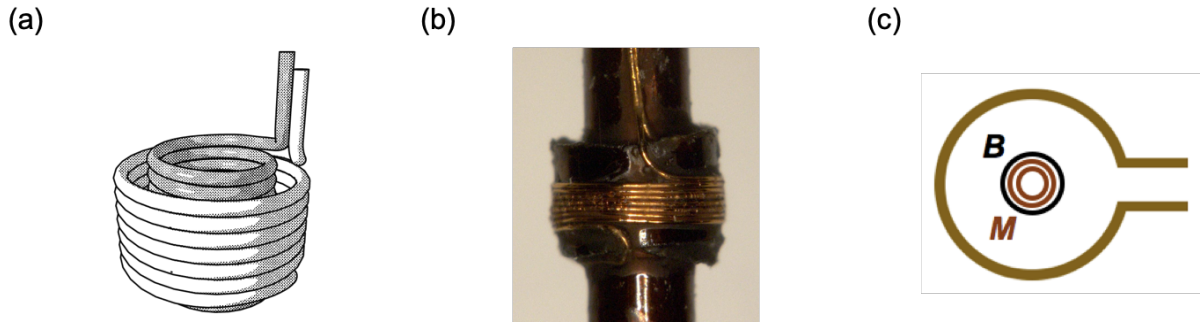


図 4.10: (a) 同軸型磁化検出コイルの模式図。(b) 同軸型磁化検出コイルの写真。(c) 一巻きコイル断面から見た磁化検出コイル (M) と磁場検出コイル (B) の配置。

図 4.10(a) は同軸型磁化検出コイルの模式図、(b) は実物の写真である。磁場検出コイルは、図 4.10(c) の断面図に示すように磁化検出コイルの周りに同心円状に巻く。同軸型の場合も平行型と同様にバックグラウンドの完全な自己補償はできないので、測定の際には検出コイルの中に試料を入れる条件 (sample-in) と入れない条件 (sample-out) で 2 回測定し、得られたデータを差し引くことで試料の磁化信号のみを取り出すことができる。

しかし、同一のプロブに対する磁場発生回数が少ない段階では、2 回の測定データを差し引きするだけでは磁化曲線を精度良く得られないことが、経験的に明らかになった [185]。図 4.11(a) に、1 回目から 3 回目の磁場発生において、同軸型磁化検出コイルが検出したバックグラウンドを示す [120]。図から、各データではほぼ同一形状のスターティングノイズが乗っているが、バックグラウンド全体の振幅は測定毎に小さくなっていることが分かる。この振幅の変化は磁場発生を重ねていくにつれて小さくなっていき、10 回目以降の磁場発生では 2 回の測定データの差し引きで磁化曲線をかなり精度良く得られることが分かった。これらの実験事実から、磁場発生回数が少ない段階では同軸型磁化検出コイル自身がマクスウェル応力によって収縮することにより、断面積がわずかに変化していると考えられる。したがって、バックグラウンドをより適切に補正するために、必要に応じて sample-out、sample-in、sample-out の順に 3 回測定したデータセットを用いて解析するようにした。以下で、解析方法の原理を述べる。

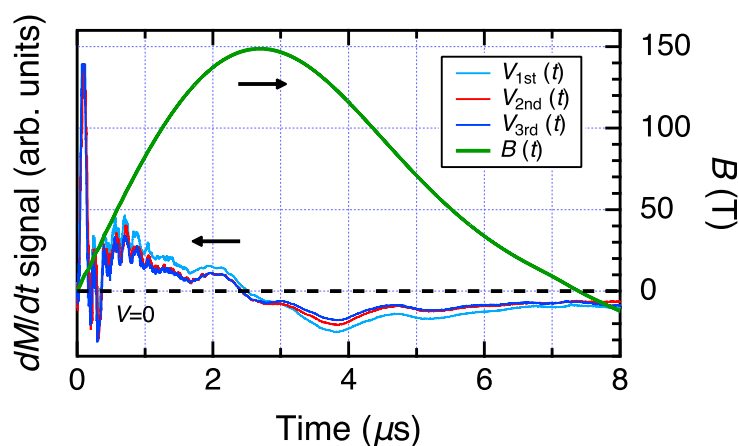


図 4.11: 同一条件下での 3 回の磁場発生で、同軸型磁化検出コイルが検出したバックグラウンド (左) と磁場波形 (右) [120]。測定条件は、一巻きコイルの内径 12 mm、充電電圧 45 kV の下で、最大磁場 150 T である。磁化検出コイルは、内側が内径 1.2 mm のカプトンチューブに 14 回巻き、外側が内径 2.0 mm のカプトンチューブに 6 回巻きで製作している。

内外のコイルの断面積を S_{in} 、 S_{out} 、内外のコイルの巻き数を n_{in} 、 n_{out} とする。また、3回の測定における磁化検出コイルの有効断面積を順に S_1 、 S_2 、 S_3 、コイルに生じる誘導起電力を V_1 、 V_2 、 V_3 とおく。ここで、有効断面積の値は

$$n_{\text{in}}S_{\text{in}} - n_{\text{out}}S_{\text{out}} \quad (4.1)$$

で定義される。また、測定毎の有効断面積の変化 ΔS_1 、 ΔS_2 を以下のように定義し、変化の大きさの比を $x : (1 - x)$ とする ($0 < x < 1$)。

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 \quad (4.2)$$

$$\Delta S_2 = S_3 - S_2 \quad (4.3)$$

$$\Delta S_1 : \Delta S_2 = x : (1 - x) \quad (4.4)$$

試料を入れて磁場を発生させると、内外のコイルを貫く磁束 $\Phi_{\text{in}2}$ 、 $\Phi_{\text{out}2}$ は

$$\Phi_{\text{in}2} = \mu_0 n_{\text{in}} S_{\text{in}} H + \mu_0 n_{\text{in}} S_S M \quad (4.5)$$

$$\Phi_{\text{out}2} = \mu_0 n_{\text{out}} S_{\text{out}} H + \mu_0 n_{\text{out}} S_S M \quad (4.6)$$

となるので、コイルに発生する誘導起電力 V_2 は

$$\begin{aligned} V_2 &= - \frac{d(\Phi_{\text{in}2} - \Phi_{\text{out}2})}{dt} \\ &= \mu_0 \left[S_2 \frac{dH}{dt} - (n_{\text{in}} - n_{\text{out}}) S_S \frac{dM}{dt} \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

と表せる。同様に、sample-out の条件下でコイルに発生する誘導起電力 V_1 、 V_3 はそれぞれ

$$V_1 = \mu_0 S_1 \frac{dH}{dt} = \mu_0 (S_2 - \Delta S_1) \frac{dH}{dt} \quad (4.8)$$

$$V_3 = \mu_0 S_3 \frac{dH}{dt} = \mu_0 (S_2 + \Delta S_2) \frac{dH}{dt} \quad (4.9)$$

と表せる。したがって、得られる3つのデータ V_1 、 V_2 、 V_3 に対して次式のような処理を施すことで、磁化の時間微分に比例した信号のみが得られる。

$$V_2 - [(1 - x)V_1 + xV_3] \approx -\mu_0 (n_{\text{in}} - n_{\text{out}}) S_S \frac{dM}{dt} \quad (4.10)$$

このデータを時間積分することで磁化曲線が得られる。ただし、 x の値は実験的に決定することができない。したがって、様々な x の値に対して式 (4.10) を時間積分して得た磁化曲線を、非破壊型パルスマグネットでの測定データに対してフィッティングし、磁化曲線の振る舞いや磁化の絶対値が最も妥当と思われるものを採用する。測定条件にもよるが、 $x = 0.2 \sim 0.4$ が最適であることが多かった。このように磁化曲線の決定作業は恣意的な解析を含むので、最高磁場を変えるなどして複数回の実験を行って結果をよく比較し、再現性を保証するのが必要不可欠である。

磁化検出コイルの大きさや巻き数の最適化も目指した。平行型と違って同軸型の場合は異なる径の内外のコイルで自己補償をするために、良い自己補償を実現できる径と巻き数の組み合わせが限定される。具体的には、式 (4.1) の値が0に近くなるような組合せを計算して設計すれば良いが、実際に磁化検出コイルを磁場中においた時の有効断面積の値は計算値からややずれる。そのため、何種類かの径や巻き数の組合せで磁化検出コイルを実際に製作し、有効断面積を較正器で調べる必要がある。式 (4.10) から明らかなように、同軸型磁化検出コイルで検出される磁化信号の大きさは内外のコイルの巻き数の差に比例するので、巻き数の差がなるべく大きくなるように設計するのが良い。したがって、(i) 巻き数自体を増やす、(ii) 内外のコイル径の差を大きくする、の2つのアプローチを取れば良い。しかし、(i) については巻き数を多くし過ぎると高い誘導電圧印加によるワイヤーの絶縁破壊が起きてしまうことに注意しなければならない。ま

表 4.2: 様々な測定条件に対する同軸型磁化検出コイルの内外のコイル径と巻き数の設計例。

磁場発生条件	最高磁場	磁化検出コイルの巻き数
16 mm, 40 kV	104 T	24 (1.3 mm) - 10 (2.1 mm)
14 mm, 40 kV	120 T	24 (1.3 mm) - 10 (2.1 mm)
12 mm, 40 kV	134 T	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)
12 mm, 42 kV	142 T	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)
12 mm, 45 kV	150 T	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)

た、(ii)についても内側のコイル径を大きくするほど試料空間の断面積を稼げる一方で、内外のコイル径の差を大きくし過ぎると磁場不均一性の影響が大きくなってしまいうことも考慮に入れて設計する必要がある。

本研究では、磁場発生条件に合わせて様々な大きさや巻き数の磁化検出コイルを製作し、実験に用いた。表 4.2 に、様々な磁場発生条件に対する適切な内外のコイル径と巻き数の設計例を示す。コイルを巻くのに内径が 1.2 mm や 2.0 mm のカプトンチューブを使用しており、表の数値はカプトンチューブの厚み (約 0.06 mm) を考慮して、それぞれ 1.3 mm や 2.1 mm と表記している。これらの磁化検出コイルは、全て 4.1.2 節で定義したコイル定数の大きさが 10 以下となるように製作可能であり、良い自己補償を実現できる。なお、同軸型磁化検出コイルで検出される磁化信号の大きさは平行型の場合に比べて小さくなるが、130 T 以上の磁場領域における精密測定には、バックグラウンドの再現性の観点から同軸型の方が有利であると筆者は考えている。

4.3.3 さらに高磁場下での高精度測定実現に向けて (電磁濃縮編)

電磁濃縮法による磁場発生では、一卷きコイル法とは異なり全く同じ磁場波形を再現するのはほぼ不可能である。これは、毎回の磁場発生でライナーの収縮の仕方が完全には再現しないためである。また、電磁濃縮法では一回の実験でプローブや試料も全て破壊されるために、同一のプローブを用いた繰り返しの実験を行うことができない。このような環境下では、一卷きコイル法で適用されているような磁化測定手法が適用できず、これまで電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定は困難だと考えられていた。

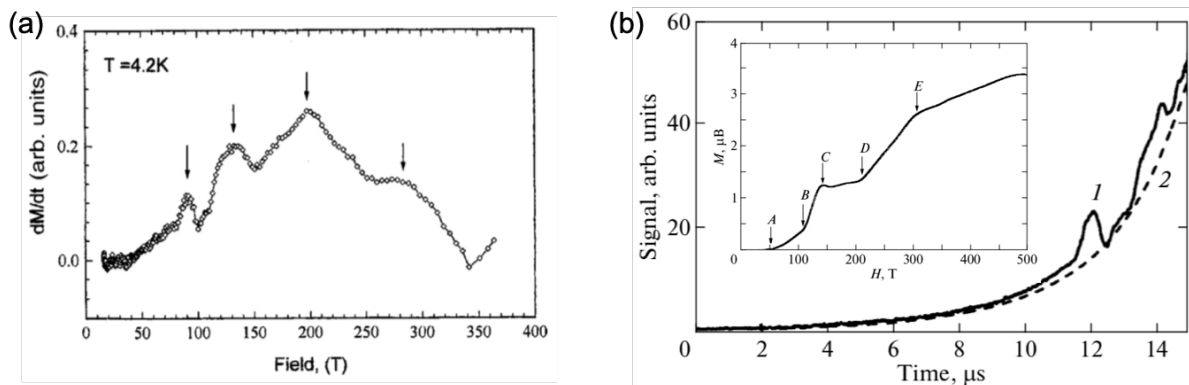


図 4.12: 爆縮法による磁場発生のもとで行われた誘導法磁化測定の先行研究。(a) 文献 [186] の実験データ。(b) 文献 [187] の実験データ。

完全破壊型の磁場発生のもとでの誘導法磁化測定は、過去にロシアで爆縮法による実験の報告がある [186, 187]。図 4.12(a) は、 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{NITPh}]_6$ に対する測定において、8 の字型の磁化検出コイル (内径 1.6 mm、18 回巻き) が検出した誘導電圧 (dM/dt) の磁場依存性を示す [186]。矢印で示すように試料の相

転移由来の異常が複数観測されていると考えられるが、外部磁場のバックグラウンドが差し引けていないために、データの信頼性は不十分である。図 4.12(b) は、 LaCoO_3 に対する測定において、磁化検出コイル (1) と磁場検出コイル (2) が検出した誘導電圧の時間依存性を示す [187]。この論文では、用いられた磁化検出コイルの形状に関する記述が見当たらない。図 4.12(b) の左上の挿入図は、データ 1 からデータ 2 の成分を差し引いたものを時間積分して得られる $M-H$ 曲線を示しており、矢印で示すような逐次相転移が観測されたと報告されている。しかし、爆縮法による磁場発生では、電磁濃縮法と同様に時間が経つにつれて磁場の空間不均一性が增大すると考えられ、本論文で適用された解析方法の妥当性が十分保証できない。実際に、国際超強磁場科学研究施設でも 2009~2011 年にかけて LaCoO_3 に対する電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定が数回行われているが、ロシアのグループの結果が全く再現していない [188]。

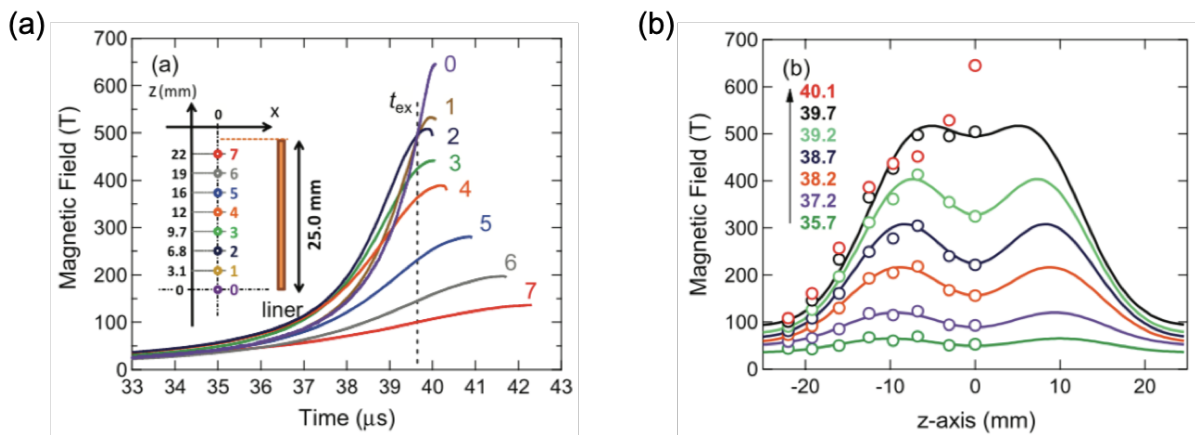


図 4.13: 電磁濃縮法により発生する磁場の強さの空間分布と時間依存性 [173]。(b) に示す実線は、2つのガウス曲線の和で実験結果をフィットしたものである。

本研究では、同軸型と直列型の2種類の磁化検出コイルを用いて実験を試みた。図 4.6(b) に示すように、100~200 T の磁場が発生している時にはライナーの直径はすでに 10~20 mm 程度にまで小さくなっているので、断面方向の磁場の空間不均一性はこの磁場領域で徐々に増大していると考えられる。したがって、大きな断面積を占める 8 の字型や平行型の磁化検出コイルは、電磁濃縮法では不利である。一方で、図 4.13 にライナー内の軸方向における発生磁場の強さの空間分布と時間依存性を示すが、中心の位置から ± 10 mm 程度の範囲では十分高磁場までの測定が可能であることが分かる [173]。したがって、磁化検出コイルの形状としては図 4.14 に示すような直列型が適用可能であると考えた。また、ライナー軸方向に複数の磁化検出コイルを設置して、一回の磁場発生で複数の磁化データを同時に測定する試みも行った。

実験は、全部で 5 回行った。用いた磁化検出コイルの形状などの測定条件は、5.2 節で詳細に報告する。

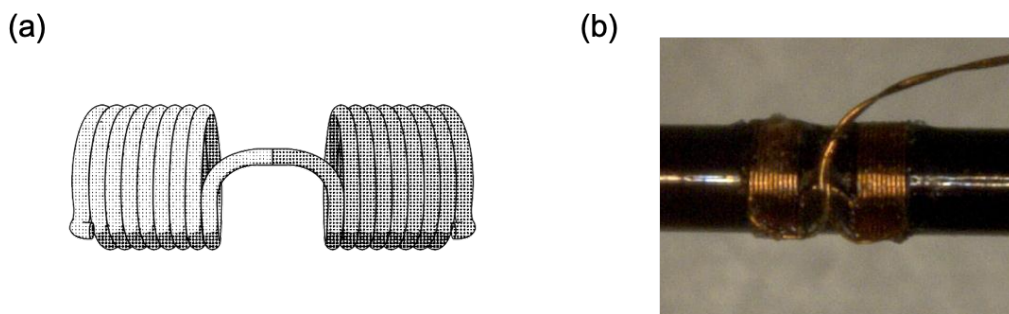


図 4.14: (a) 直列型磁化検出コイルの模式図。(b) 直列型磁化検出コイルの写真。

4.3.4 測定系の詳細

本節では、横型一巻きコイル装置を用いて誘導法磁化測定を行う際の測定系について説明する。なお、電磁濃縮装置における誘導法磁化測定のセットアップも、ほぼ同じである。

低温での測定を行うために、プローブ一体型のヘリウムフロー型クライオスタットを製作した。図 4.15(a) にクライオスタットの写真、(b) に内部の模式図を示す。クライオスタットの材質は繊維強化プラスチック (FRP) であり、直径は 7.0 mm である。強磁場発生による衝撃波への耐性強化とコールドリーク防止のために、筒の表面に接着剤ニトフィックス SK-229 (日東シンコー社) を塗布してある。クライオスタット内部は、直径 4.5 mm のカプトンチューブを隔てて二層構造になっている。外部から注入した液体ヘリウムは、カプトンチューブの内側の層を通して先端まで流れ、折り返して外側の層を通して回収される。プローブはこのクライオスタットの内部に組み込まれ、磁化および磁場検出コイルの中心がクライオスタットの先端から約 15 mm の位置になるように固定されている。また、プローブをクライオスタットの断面から見て円の中心の位置に固定するために、クライオスタットの蓋の内側に内径 1.4 mm の FRP チューブを取り付けて、それをプローブの内径 1.2 mm のカプトンチューブの先端部分にはめて接着している。プローブは途中で直径 3 mm の長いカプトンチューブに継いで、それをクライオスタットの底から出している。直径 3 mm のカプトンチューブにサンプル棒を入れて抜き差しすることで、試料を磁化検出コイルの位置に設置したりずらしたりすることができる。試料温度は、磁化検出コイル付近に取り付けられた RuO₂ 抵抗温度計により測定した。このクライオスタットを用いることで、試料を最低で 5 K 程度まで冷却することが可能である。

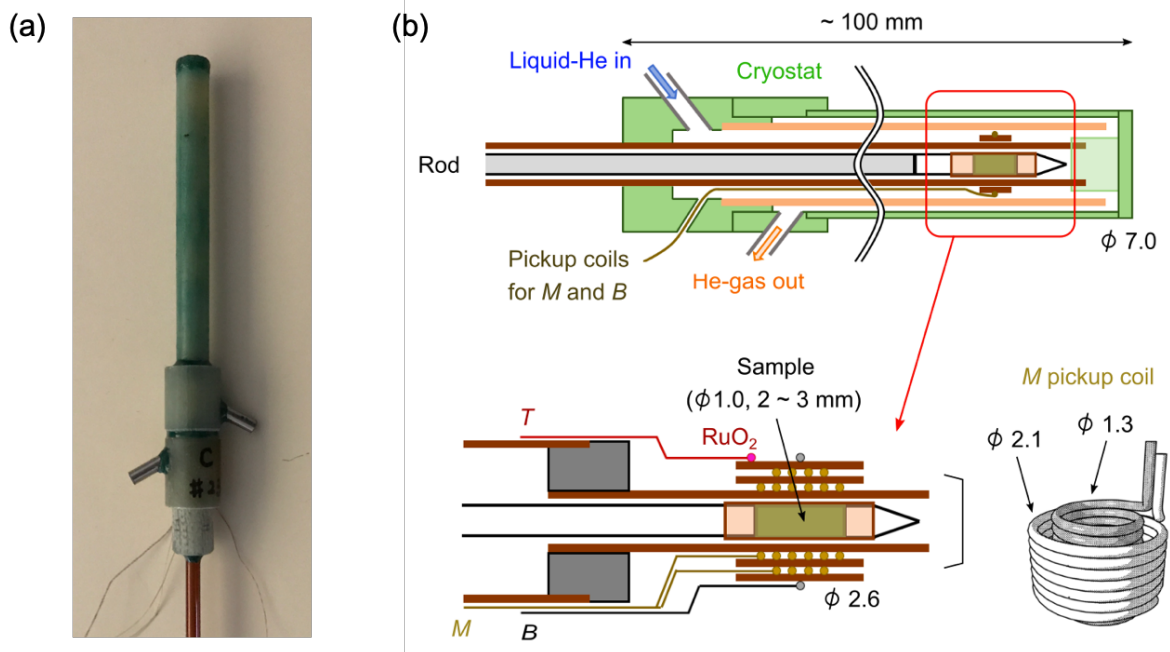


図 4.15: (a) FRP 製クライオスタットの写真。(b) クライオスタット内部の構造。[120,185]。

図 4.16 に、測定系全体の概略図を示す。生データとして、磁化検出コイルおよび磁場検出コイルに生じる誘導電圧を、電磁シールドされたボックス内に置かれたオシロスコープに取り込む。オシロスコープには、LeCroy 社製の HDO4054 (500 MHz, 2.5 Gs/s) を使用した。磁場測定の回路では、磁場検出コイルに生じる誘導電圧の減圧とインピーダンス整合のために、アッテネーター ($\sim 1/30$) とマッチング抵抗 ($\sim 50 \Omega$) をオシロスコープと同軸ケーブルの間に挿入した。磁化測定の回路では、高周波ノイズをカットするために R&K 社製のローパスフィルター LP20CH3 (カットオフ周波数 20 MHz) を挿入した。また、図 4.11 に示すように同軸型磁化検出コイルで検出する信号には磁場発生直後に大きなスターティングノイズが乗ることがあるので、レンジオーバーを避けるために必要に応じてアッテネーターを回路中に挿入する。

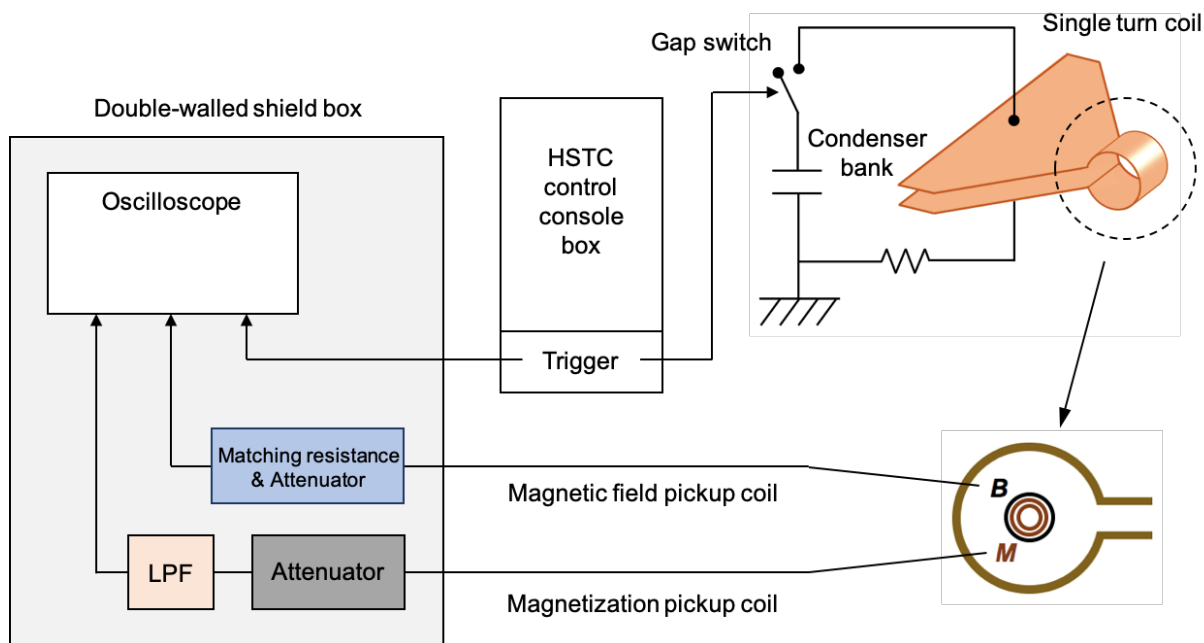


図 4.16: 横型一巻きコイル装置を用いた誘導法磁化測定における測定系全体の概略図 [185]。

4.4 磁歪測定

第2章と第3章で述べたように、クロムスピネル化合物ではスピン-格子結合が重要であり、交換磁歪を介して多彩な磁気相が発現する。したがって、磁歪測定はそれ自身が相転移検出のプロープになると同時に、相転移のメカニズムを追究するための有用な手掛かりにもなる。本研究では、3種類のプリージングパイロクロア格子磁性体 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) と $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対し、非破壊型パルスマグネット、横型一巻きコイル装置、電磁濃縮2MJ装置を用いて磁歪測定を行なった。磁歪の検出には、松田(康)研究室助教の池田暁彦氏が開発したファイバーブラッググレーティング (Fiber Bragg Grating、略してFBG) による高速100 MHz歪み計測装置(図4.17)を用い、池田氏と共同で実験を行なった [19,189,190]。以下で、測定原理や手法を説明する。

4.4.1 Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定の原理

FBGとは、光ファイバー型の歪み計測素子である。図4.17(a)に示すように、シングルモード光ファイバー中のコアに屈折率の変調が書き込まれ、グレーティングが構築されている [190]。近赤外光領域の白色光を入射させると、ブラッグ波長 $\lambda_B = 2nd$ (n : 屈折率、 d : グレーティング間隔) を満たす光のみが反射され、それ以外の波長の光は透過する。ここで、試料をファイバーに接着すると、試料の歪みがファイバーの伸縮に反映される。このとき、ブラッグ波長の変化はファイバーの伸縮に比例するため ($\Delta\lambda_B/\lambda_B = c_{oe}\Delta L/L$ 、 c_{oe} : 光弾性定数)、試料の歪みの検出が可能になる。これは光学的手法であるため、破壊型強磁場下での物性測定で障壁となる電磁ノイズの問題を回避できるのが強みである。

磁歪計測法としては、従来は貼り付けるタイプの抵抗体型歪みゲージや非接触の静電容量型歪みゲージが、定常磁場やミリ秒パルス強磁場下で用いられていた。FBGを非破壊型パルス強磁場下での磁歪計測に利用した例は、2010年にドレスデン強磁場研究所で初めて報告され [191]、後にロスアラモスの国立強磁場研究所にもその技術が導入されて物性測定に応用されてきた [159,192,193]。これらの手法では、FBGの

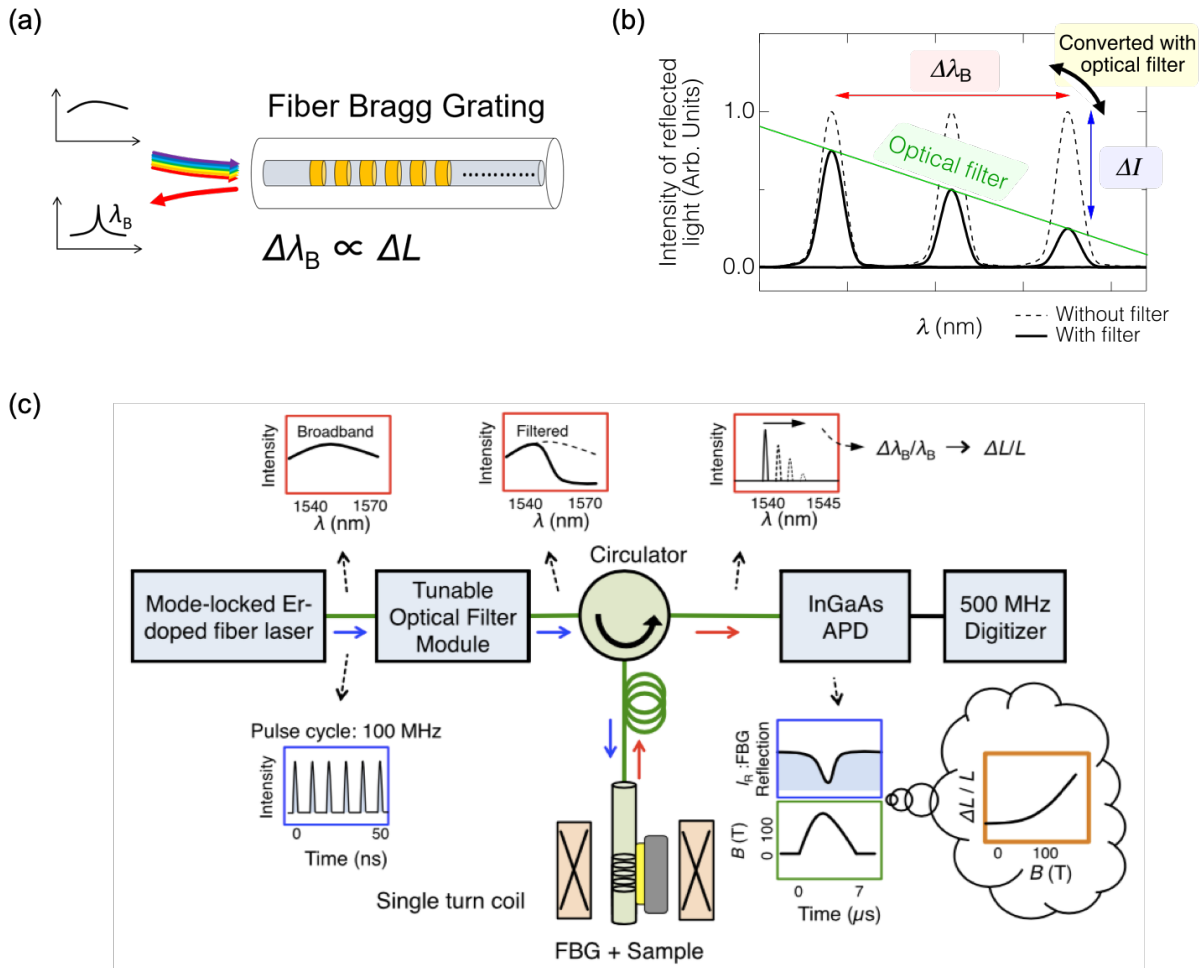


図 4.17: Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定の原理。(a) FBG 歪みセンサーの概略図 [190]。(b) 光フィルター法による反射光強度の波長依存性の概略図 [19]。(c) 測定系全体の模式図 [19]。

ブラッグ波長の追跡のために約 50 kHz の繰り返し測定性能を持つ高速 InGaAs 分光器が使用された。しかし、マイクロ秒オーダーの磁場発生を行う 100 T 級の破壊型強磁場では 100 MHz の測定速度が必要であり、従来の技術はそのまま適用できない。近赤外分光を 100 MHz で行うことは困難であるため、池田氏はブラッグ波長の変化を光強度の情報に変換するフィルター法を取り入れている。これは、図 4.17(b) に示すようにブラッグ波長付近で透過率が大きく変化する光フィルターを光源に対して挿入することで、FBG への入射光強度を変化させ、試料の歪み $\Delta L/L$ を FBG からの反射光強度の変化 $\Delta I/I$ を通じて検出するというものである。光フィルターは、透過率の変化が大きい波長領域では、 $\Delta I/I = a_f \Delta\lambda_B/\lambda_B$ (a_f : 変換率) の関係が成り立つ。磁歪が小さい試料の測定を行う際には、狭い波長領域での透過光強度の変化率が大きいフィルターを選べば良い。また、入射光には高輝度広帯域光源として、モードロック型 Er 添加ファイバーレーザー (Amonics 社) を用いる。これは 100 MHz のパルスレーザーであるため、光強度に 100 MHz のモジュレーションがかかり、信号のモードロック検波を実現できる。全体の測定系を図 4.17(c) に示す。

本装置を用いた先行研究の例として、図 4.18 に一巻きコイル装置にて測定された単結晶 LaCoO_3 の磁歪データを示す [19]。図 4.18(a)(b) に示すように、パルス磁場掃引中に FBG からの反射光強度の時間依存性が計測され、このデータを試料の歪み $\Delta L/L$ に変換して図 4.18(c)~(e) のような磁歪のデータを得る。本結果では、7 K で 60 T 付近の一次相転移がシャープに観測されており、磁場の上昇時と下降時で振る舞いがよく一致していることが分かる。

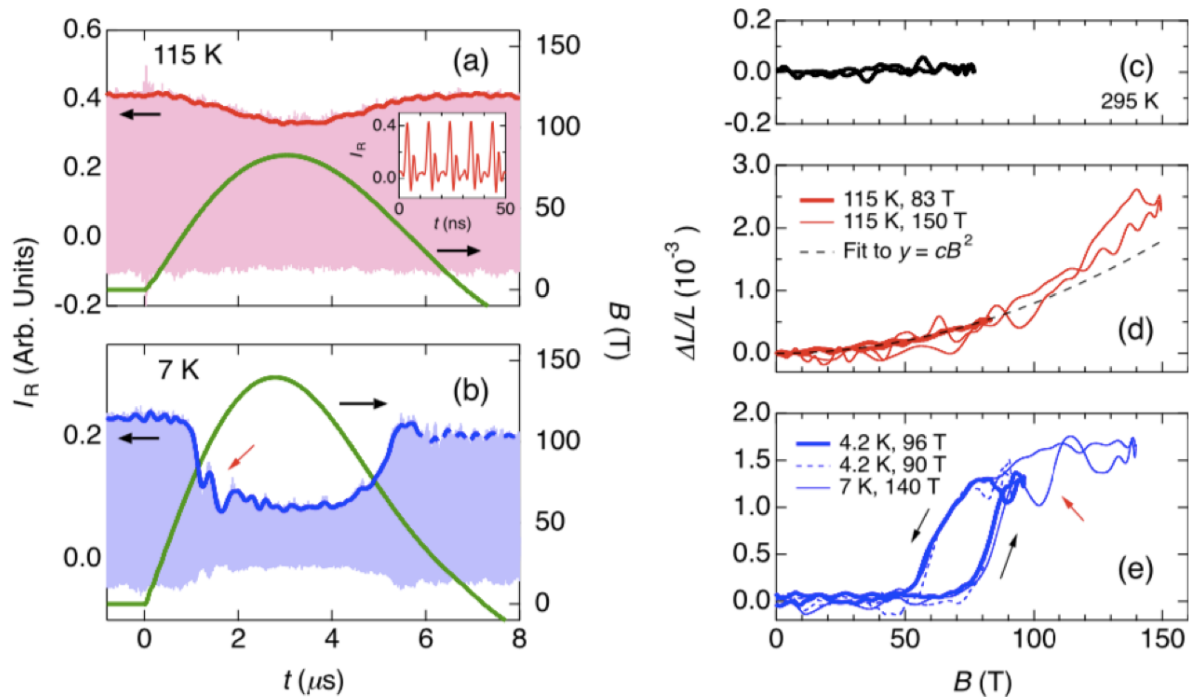


図 4.18: 一巻きコイル装置にて測定された LaCoO_3 単結晶の磁歪の結果 [19]。

4.4.2 試料のファイバーへの接着

池田氏の開発によって、破壊型強磁場下での磁歪測定における技術的課題を原理的には克服することができた。しかし、実際の測定で磁歪を精度良く検出できるかは試料のファイバーへの接着方法が重要であり、また測定試料にも大きく依存する。

試料の接着には、2液混合のエポキシ系の接着剤 Stycast1266、もしくは瞬間接着剤アロンアルファ(EXTRAスティック、コニシ製)を用いた。測定に際して、プローブの冷却過程や磁場掃引過程で試料がファイバーから剥離していないかに注意を払う必要がある。また、試料の伸縮とファイバーの伸縮は現実には同じにはならず、 $(\Delta L/L)_{\text{FBG}} = g(\Delta L/L)_{\text{Sample}}$ のように歪み伝達率 g の因子がかかる。 g の値は試料のファイバーへの接着度合いに依存するので、磁歪を定量的に調べたい場合には、零磁場下で FBG を用いて熱膨張測定を行ない、歪みゲージ法で得られた熱膨張のデータや X 線回折から得られた格子定数の温度依存性のデータと比較するのが望ましい。

非破壊型パルスマグネットでは、この装置を用いることで $\Delta L/L = 10^{-6} \sim 10^{-5}$ の測定精度で磁歪が検出可能であることが分かっている [189, 190, 194]。一方で、一巻きコイル装置では $\Delta L/L = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ の測定精度で磁歪が検出可能であるが、試料によっては磁場の掃引速度の影響で高精度測定が困難であることが分かっている [19, 190, 195]。特に、パルス磁場印加によって急激な格子歪みを伴う一次相転移が起きる場合には、衝撃波が発生して試料中を伝搬することで、試料自身が振動すると考えられる [195]。試料サイズは磁歪の測定方向に 1~3 mm 程度であるので、特にマイクロ秒オーダーの磁場発生では MHz 周波数の試料の振動が発生し、磁歪のデータに乗ってしまうことがある。図 4.18(b)(e) にも、磁場上昇過程における転移後に磁歪データが振動している様子が見られる。このような場合には、大きな単結晶を使う代わりに試料を砕いて小さくするか粉末焼結体試料を用いる方が、磁歪を精度良く測定できる可能性がある。根本的な解決策はないため、様々な試料や接着方法で測定してみても最善策を模索する必要がある。

本研究では、粉末試料と Stycast1266 をおよそ 5:1 の質量比で混ぜて固めたペレット、もしくは焼結体試料に対して測定を行なった。本実験で用いた FBG ファイバーはロゴス社製であり、コーティング部分を含めた直径は 125 μm 、コア部分の直径は 8 μm である。試料は直径 1 mm、長さ 2~3 mm の円柱状になるように成型して、ファイバーに接着した。光フィルターは、測定磁場領域や試料に応じて図 4.19(a) に示すような

様々な波長と透過光強度の変換率 a_f を持つものを使い分けた。検出される磁歪の大きさが $\Delta L/L \approx 5 \times 10^{-4}$ 程度までの場合には、最も感度の高いフィルター A を用いて測定を行なった。それ以上の磁歪の検出には、フィルター B やフィルター C を用いて測定を行なった。

磁歪の測定方向については、基本的にはマグネットに対して平行な向きにファイバーを挿入することで、磁場印加方向に対して平行な歪み、すなわち縦磁歪が測定できる。また、非破壊型パルスマグネットでは試料空間が 10 mm 程度と比較的広いので、本研究では非破壊型パルスマグネット用の磁歪測定プローブを自作し、横磁歪の測定にも挑戦した。図 4.19(b) の写真に、縦磁歪測定用と横磁歪測定用に試料をファイバーに接着した様子を示す。プローブの先端は直径 8 mm で製作しており、この範囲に収まるようにファイバーを 90° 折り曲げて固定することで、横磁歪の測定が可能になる。写真に示すように、ファイバーは小さな曲率で折り曲げているので、光の伝搬損失が非常に大きく、検出される反射光強度は縦磁歪測定時に比べて $1/10$ 程度になる。したがって、横磁歪の測定では縦磁歪の測定に比べて S/N 比が悪くなり、試料の接着条件次第では高精度測定が困難になる。

粉末試料に対する磁歪測定では、縦磁歪と横磁歪を測定することで、体積磁歪の情報を得ることができる。体積磁歪 ω は、次に示す近似式で計算される。

$$\omega = \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\parallel} + 2 \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\perp} \quad (4.11)$$

なお、磁場中においても単一イオン異方性が無視できる場合には、粉末試料の縦磁歪と横磁歪は等方的になると考えられる。一方で、磁場中で結晶の対称性が低下し、単一イオン異方性が無視できない場合には、異方的な磁歪が観測され得る。

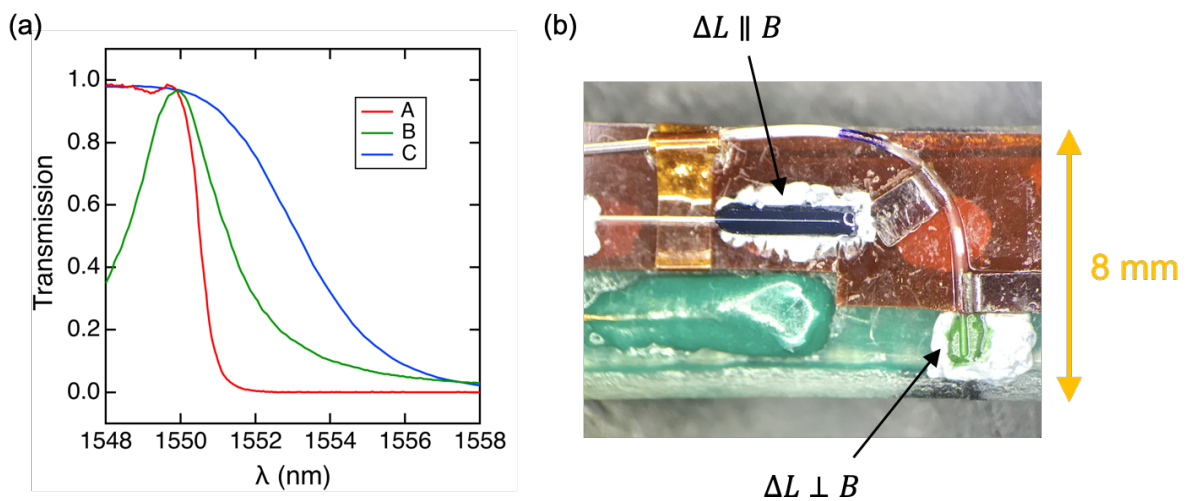


図 4.19: (a) 実験に用いた 3 種類の光フィルター A、B、C の特性。(b) ファイバーに焼結体試料を接着させた様子。

5 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における強磁場磁化測定

5.1 横型一巻きコイル装置を用いた LiMCr_4O_8 の磁化測定の結果

本節では、酸化物 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) に対して、横型一巻きコイル装置を用いて行なった超強磁場磁化測定の結果を報告する。いずれの物質も、異なる最高磁場 B_{max} のパルス磁場発生のもとで複数回測定を行ってデータの再現性を確かめつつ、なるべく高磁場までの測定を目指した。

5.1.1 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$

表 5.1 に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する磁化測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。プローブには、同軸型磁化検出コイルを用いた。データ M01~M04 は最低温度 $T \approx 5$ K での測定、データ M05~M08 はネール温度 ($T_N = 13$ K) 近傍での測定である。磁化曲線を得る際には、1 つの sample-in のデータと 2 つの sample-out のデータを用いて解析を行なった。表 5.1 の右から 2 列目は、sample-in と sample-out のデータがそれぞれ同一のプローブに対する何回目のショットのデータであるかを示す。また、一番右の列は式 (4.10) を用いてバックグラウンド信号を差し引く際に採用した解析パラメータ x の値を示す。 x の値を決定する際には、sample-in のデータが 2 つの sample-out のデータよりも前のショットで得た結果の場合は $x > 1$ 、2 つの sample-out のデータの間のショットで得た結果の場合は $0 < x < 1$ 、2 つの sample-out のデータよりも後のショットで得た結果の場合は $x < 0$ の条件を課すのが妥当である。

磁化過程の温度依存性測定では、転移磁場の温度依存性を相対的に調べたかったので、磁場検出コイルの校正誤差の影響を最小限にする必要があった。そこで、データ M04~M08 では同一のプローブを用い、一巻きコイルの内径 14 mm、充電電圧 40 kV の条件 ($B_{\text{max}} = 120$ T) の下で、繰り返しショットを打った。

表 5.1: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定の測定条件と解析パラメータ。

データ	磁場発生条件	最高磁場	測定温度	磁化検出コイルの巻き数	out - in - out	x
M01	14 mm, 45 kV	130 T	5 K	29 (1.3 mm) - 18 (1.7 mm)	3th - 5th - 6th	0.5
M02	12 mm, 42 kV	143 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0.25
M03	12 mm, 45 kV	151 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0.25
M04	14 mm, 40 kV	120 T	5 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	4th - 5th - 10th	0.4
M05	14 mm, 40 kV	120 T	11 ± 2 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	4th - 3rd - 10th	1.6
M06	14 mm, 40 kV	120 T	14 ± 2 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	2nd - 8th - 4th	-0.8
M07	14 mm, 40 kV	120 T	17 ± 2 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	2nd - 12th - 4th	-1.6
M08	14 mm, 40 kV	120 T	20 ± 2 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	4th - 6th - 10th	0.2

図 5.1~図 5.3 に、最低温度 $T \approx 5$ K で測定したデータ M01~M03 の結果をそれぞれ示す [185]。また、図 5.4 に全ての M - B 曲線を、磁場上昇過程と下降過程で分離して重ね合わせて示す。図 5.1~図 5.3 の (a) では dM/dt 信号を左の軸に、磁場波形を右の軸に示しており、(b) では M - B 曲線を左の軸に、 dM/dB - B 曲線を右の軸に示している。ここで、 M - B 曲線については赤色が磁場上昇過程、青色が磁場下降過程のデータに対応しており、 dM/dB - B 曲線についてはピンク色が磁場上昇過程、水色が磁場下降過程のデータに対応している。磁化の絶対値は、図 5.4 に灰色の太線で示した 72 T までの非破壊型パルスマグネットでの結果 [130] で、磁場上昇過程の M - B 曲線をフィットして校正している。最高磁場付近は dB/dt が小さく磁化信号の検出感度が悪いので、磁化曲線のプロットでは最高磁場から 1~3 T 程度のデータをカットした。

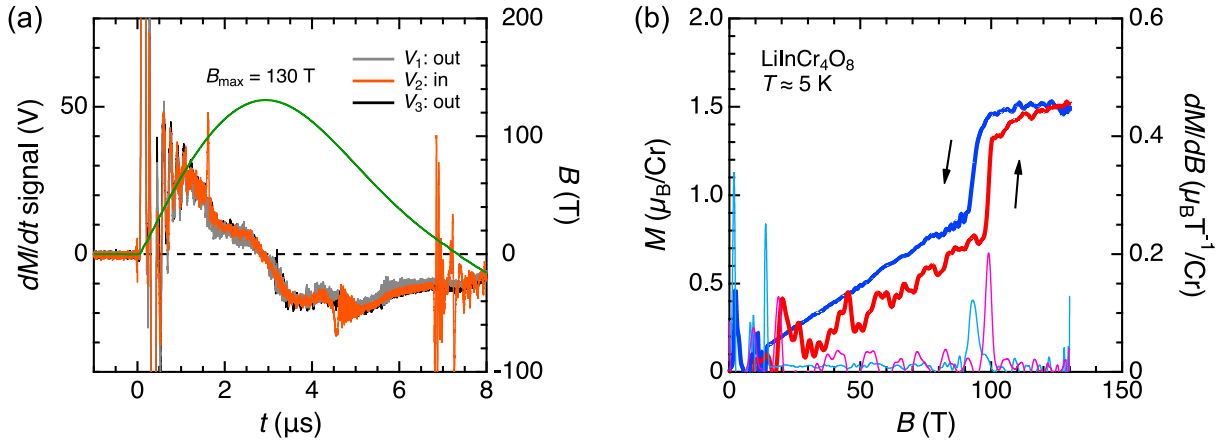


図 5.1: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定結果 (データ M01) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 130$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

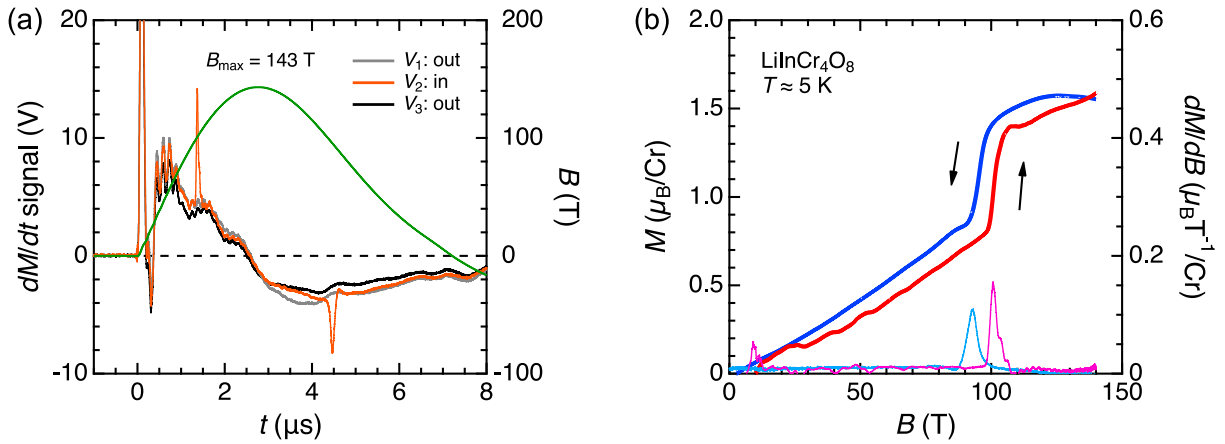


図 5.2: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定結果 (データ M02) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 143$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

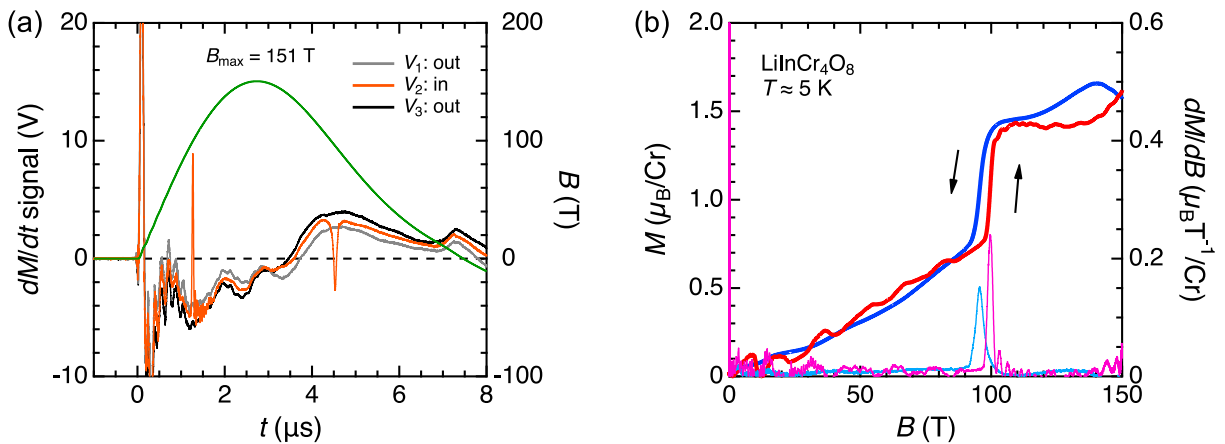


図 5.3: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定結果 (データ M03) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 151$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

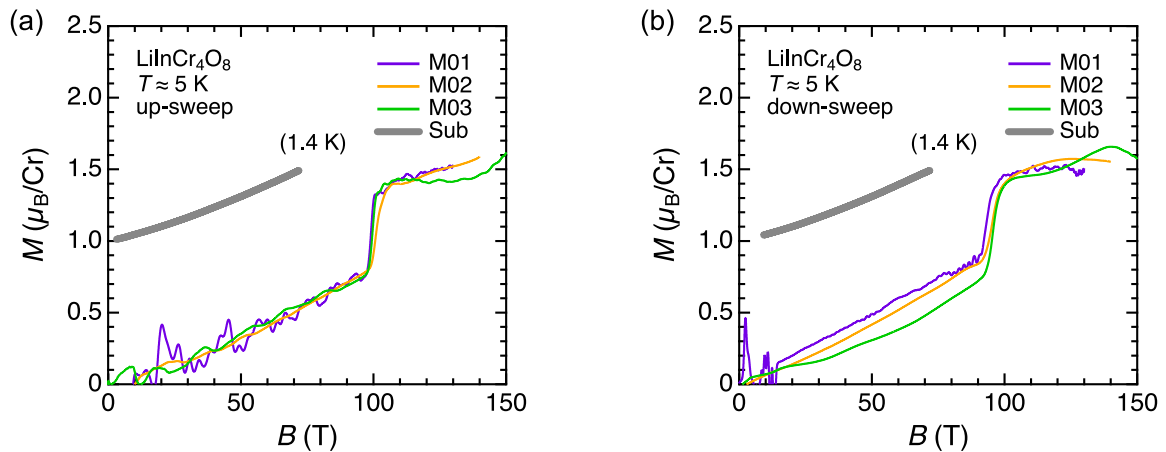


図 5.4: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程 (M01~M03) を重ね合わせたプロット。(a) 磁場上昇過程、(b) 磁場下降過程。灰色の太線は、非破壊型パルスマグネットで得られた 72 T までの M - B 曲線を、縦軸方向に $1 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ シフトして示したものである [130]。

磁場上昇過程のデータでは、低磁場側は大電流放電による電磁ノイズの影響で S/N が悪い。一方で磁場下降過程のデータでは、一巻きコイルの破壊の仕方にわずかなばらつきがあるために、バックグラウンドのずれが低磁場側に向かって増大している可能性がある。したがって、磁化の絶対値は磁場上昇過程のデータの方が信頼性が高い。また、データ M01 は実験開始から 1 年間にも及ぶ試行錯誤の末に、初めて定性的に正しい M - B 曲線を得られた結果である [185]。しかし、当時は磁化検出コイルの設計がまだ最適化されていなかったために、S/N が悪く大きなノイズも複数入っている。データ M02 以降では、同軸型磁化検出コイルの外側のコイルの断面積を大きくして巻き数を全体的に減らしたことで、高い成功率で測定が可能になり、S/N も飛躍的に向上した。

データの解釈に関する注意が長くなったが、実験結果の物理的な議論に移ろう。3 つのデータを比較すると、磁化過程の振る舞いは定性的によく再現しており、100 T 付近でヒステリシスを伴うシャープな一次相転移が観測されている。転移磁場を dM/dB のピーク磁場で定義すると、磁場上昇過程で $B_{\text{Uc1}} = 100 \pm 2 \text{ T}$ 、下降過程で $B_{\text{Dc1}} = 95 \pm 2 \text{ T}$ と決定される。磁場上昇過程において、転移磁場 B_{Uc1} の直前で磁化は $0.75 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ まで到達している。一次相転移後の磁化の絶対値は測定データによってややばらつきがあったが、適切な解析パラメータ x を採用すると、データ M01~M03 のように磁化の大きさが約 $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ となるものが多かった。したがって、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と同様に、100 T 以上で $1/2$ プラトー相を発現していると推察される。なお、最高磁場近傍では測定精度が高くないために、 $1/2$ プラトー相が 150 T まで続いているかどうかを本データから判断することはできない。

また、磁場上昇過程の M - B 曲線において、100 T での磁化のシャープなとびの直後に磁化がゆるやかに増加したのち、110 T 付近で磁化曲線が再び折れ曲がって磁化の傾きが小さくなる振る舞いがしばしば観測された (データ M02 では異なる振る舞いをしている)。これは、粉末試料に対する測定で転移が鈍っているだけの可能性もあるが、 ZnCr_2O_4 と同様に $1/2$ プラトー相直前に cant 2:1:1 相などの中間相が存在している可能性がある。

続いて、図 5.5(a)(b) に磁化過程の温度依存性測定で得られたデータ M04~M08 の磁場波形と dM/dt 信号を示す。また、図 5.5(c)(d) に磁場上昇過程と下降過程における転移磁場近傍の dM/dt データを拡大して、それぞれ示す。図 5.5(b) に示すように、12 回目のショットの磁場下降過程 5.5 μs 付近で dM/dt 信号に大きなノイズが入ったが、それ以外は全てのデータにおいてバックグラウンドがよく再現した。また、図には示していないが各ショットで得られた磁場波形もよく再現した。これらのデータを用いて得られる各温度での M - B 曲線を図 5.6(a) に、転移磁場近傍における dM/dB - B 曲線を図 5.6(b) に示す。

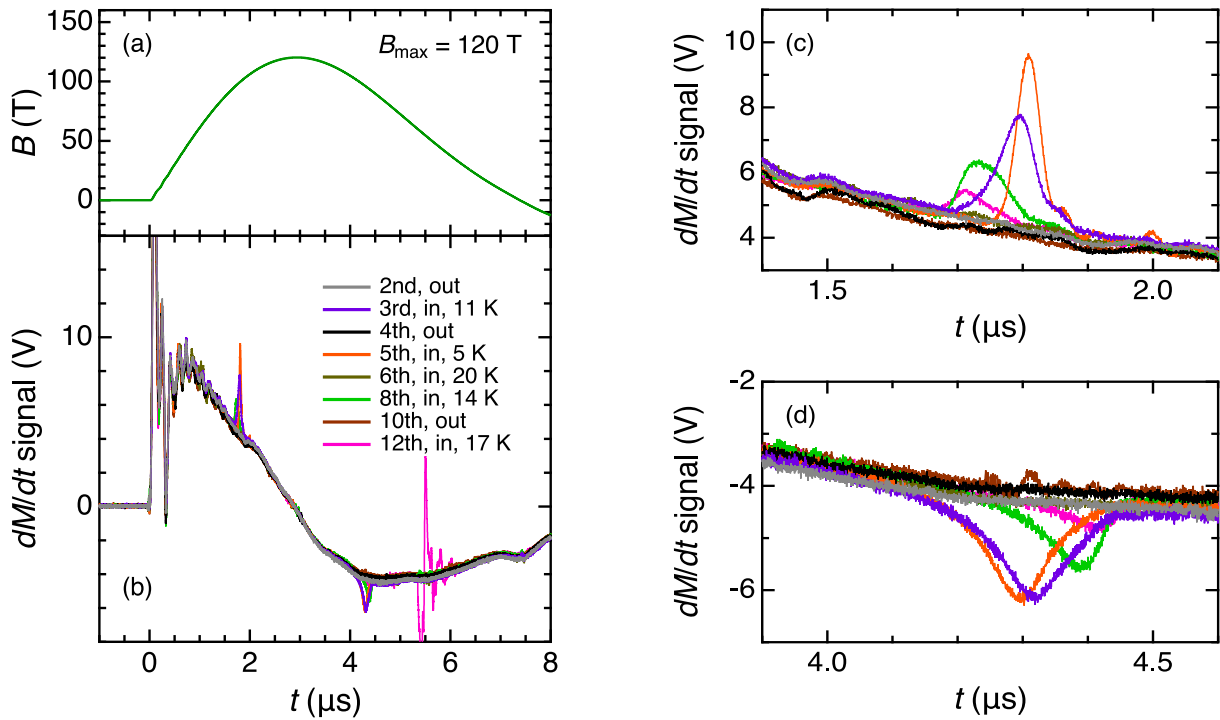


図 5.5: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程の温度依存性の測定結果 (データ M04~M08) のまとめ。最高磁場 $B_{\max} = 120$ T、測定温度 $T = 5 \sim 20$ K。(a) 磁場波形、(b) dM/dt データ、(c)(d) 磁場上昇過程と下降過程における転移磁場付近の dM/dt データの拡大図。

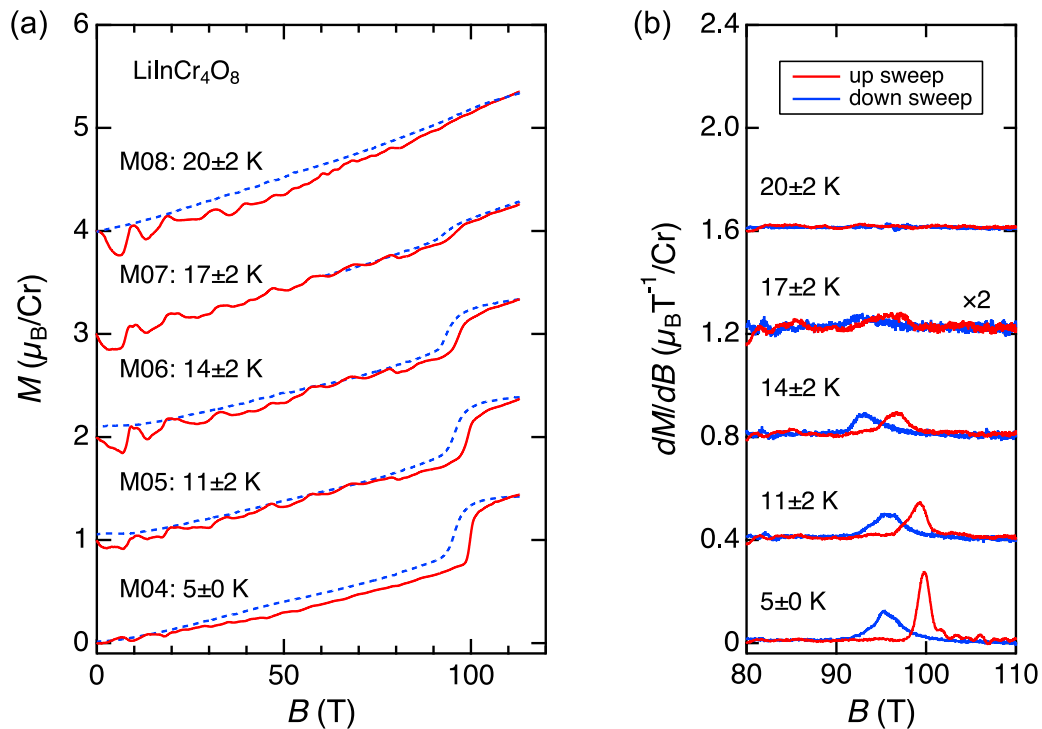


図 5.6: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程の温度依存性の測定結果 (データ M04~M08) のまとめ。(a) M - B 曲線、および (b) 転移磁場近傍における dM/dB - B 曲線。17 K の M - B 曲線 (データ M07) の磁場下降過程では、大きなノイズが入った 60 T より低磁場側のデータを削除している。

転移磁場の温度依存性を議論する際に、試料温度に関して留意しなければならないことがある。一巻きコイル法では、磁場発生時間がマイクロ秒オーダーと非常に短いために、ミリメートルサイズの試料に対する物性測定は断熱条件と見なせる。したがって、本実験における測定温度は試料の初期温度を指しており、磁場中では磁気熱量効果のために試料温度が変化している可能性がある。クロムスピネル酸化物における磁気熱量効果については先行研究がないが、筆者が CdCr_2O_4 に対して調べており、反強磁性相から 1/2 プラトー相へ転移するまでは大きな温度変化を示さない一方で、1/2 プラトー相内で 3 K 程度の温度上昇を示すことが明らかになった (詳細は付録 B を参照)。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ も CdCr_2O_4 に類似した系であるので、1/2 プラトー相への転移において試料温度は上昇していると予想される。

さて、図 5.6(a) を見ると、5~17 K では 1/2 プラトー相への転移を示唆する磁化のとびが観測されている一方で、20 K では転移が消失していることが分かる。零磁場での $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ のネール温度が $T_N = 13$ K であることを踏まえると、1/2 プラトー相が発現する温度領域は T_N よりも高温側までせり出していることが分かる。また、図 5.6(b) の dM/dB - B 曲線を見ると、相転移を示す dM/dB のピークは温度を上げるにしたがってブロードになっていき、ピーク磁場も温度上昇に伴ってわずかに低磁場側へシフトしていることが分かる。これらのデータから決定される転移磁場の温度依存性を、表 5.2 にまとめる。

表 5.2: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の 1/2 プラトー相への転移磁場の温度依存性。

温度	B_{Uc1}	B_{Dc1}
5 K	99.7 T	95.3 T
11 K	99.3 T	95.3 T
14 K	96.6 T	92.8 T
17 K	96.5 T	92.4 T

5.1.2 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$

表 5.3 に、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対して最低温度 $T \approx 5$ K で行なった磁化測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。プローブには、同軸型磁化検出コイルを用いた。また本実験で用いたプローブは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する測定を行う前にすでに 10 回以上の磁場発生を行っており、バックグラウンドの再現性が高いことが確かめられていた。したがって、磁化曲線を得る際には、1つの sample-in のデータから 1つの sample-out のデータをそのまま差し引いて解析を行なった。

加えて、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ については磁化過程の先行研究データが 5 T までしかなかったので [9]、ショートパルスマグネットを用いて 51 T までの磁化測定も行なった。実験は、金道研究室の石川助教に行なっていた (本論文では、測定手法の詳細は割愛する)。

表 5.3: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定の測定条件と解析パラメータ。

データ	磁場発生条件	最高磁場	測定温度	磁化検出コイルの巻き数	in - out
M09	12 mm, 42 kV	145 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	18th - 15th

図 5.7 に、データ M09 の結果を示す。また、ショートパルスマグネットで得られた 4.2 K での M - B 曲線を、図 5.7(b) に灰色の太線で示す。一巻きコイル装置で得られた M - B 曲線は、ショートパルスマグネット で得られた M - B 曲線でフィットして、磁化の絶対値を決定している。図 5.7(b) から、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程は 145 T までは相転移を示唆する異常は観測されておらず、磁化は磁場に対してほぼ線形に増加していることが分かる。磁化の大きさは 51 T で $0.26 \mu_B/\text{Cr}$ 、145 T で $0.75 \mu_B/\text{Cr}$ まで到達している。前述したように、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 1/2 プラトー相への転移磁場である $B_{\text{Uc1}} = 100 \pm 2$ T で磁化が $0.75 \mu_B/\text{Cr}$ まで到達していた。このことから、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対してももう少し高い磁場を印加すれば 1/2 プラトー相への相転移が起きることが期待される。一巻きコイル装置を用いて 150 T より高磁場領域までの磁化測定を行うのは技術的に困難なので、1/2 プラトー相の観測を目指すには電磁濃縮装置を用いた磁化測定が必要不可欠になる。

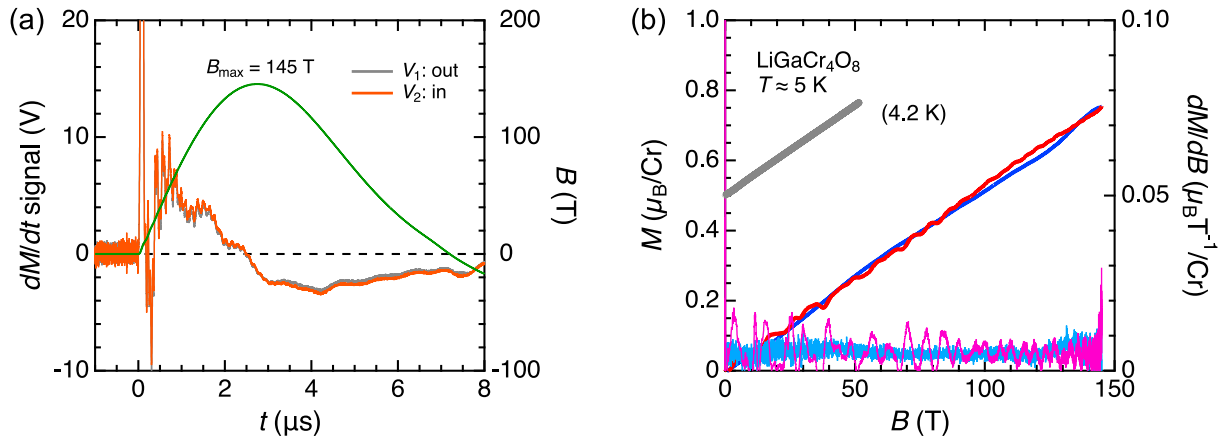


図 5.7: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化測定結果 (データ M09) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 145$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。灰色の太線は、非破壊型パルスマグネットで得られた 51 T までの M - B 曲線を、縦軸方向に $0.5 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ シフトして示したものである。

5.2 電磁濃縮装置を用いた LiMCr_4O_8 の磁化測定の結果

横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定の結果、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 100 T 以上で $1/2$ プラトー相を発現することが明らかになったが、飽和磁化までの全磁化過程の観測には磁場が不十分であった。また、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ でも $1/2$ プラトー相の存在が予想されるが、145 T までの磁化測定ではその兆候は観測されなかった。そこで、さらなる高磁場までの磁化過程の観測を目指して、 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In}, \text{Ga}$) 両物質に対して電磁濃縮装置を用いた磁化測定を行なった。

第 4 章で述べたように、電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定はほとんど前例がない。そのため、有効な測定手法を模索する段階からのスタートとなった。

5.2.1 全実験結果

本研究では、5MJ 装置を用いて全 5 回の実験を行った。表 5.4 に、使用した磁化検出コイルと測定試料に関する情報を簡潔にまとめた。第 3 回以降の実験では、複数の磁化検出コイルをライナー内に同時に入れて測定を行なっている。本節では、これらの実験結果を全て詳細に報告する。

表 5.4: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行なった誘導法磁化測定の測定内容まとめ。

	実験日	磁化検出コイル 1	磁化検出コイル 2	磁化検出コイル 3
第 1 回	2018/07/20	同軸型 [Background]	—	—
第 2 回	2019/01/18	同軸型 [$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$]	—	—
第 3 回	2020/01/29	同軸型 [$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$]	同軸型 [$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$]	同軸型 [Background]
第 4 回	2020/07/29	直列型 [$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$]	同軸型 [$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$]	—
第 5 回	2020/10/20	直列型 [$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$]	直列型 [$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$]	—

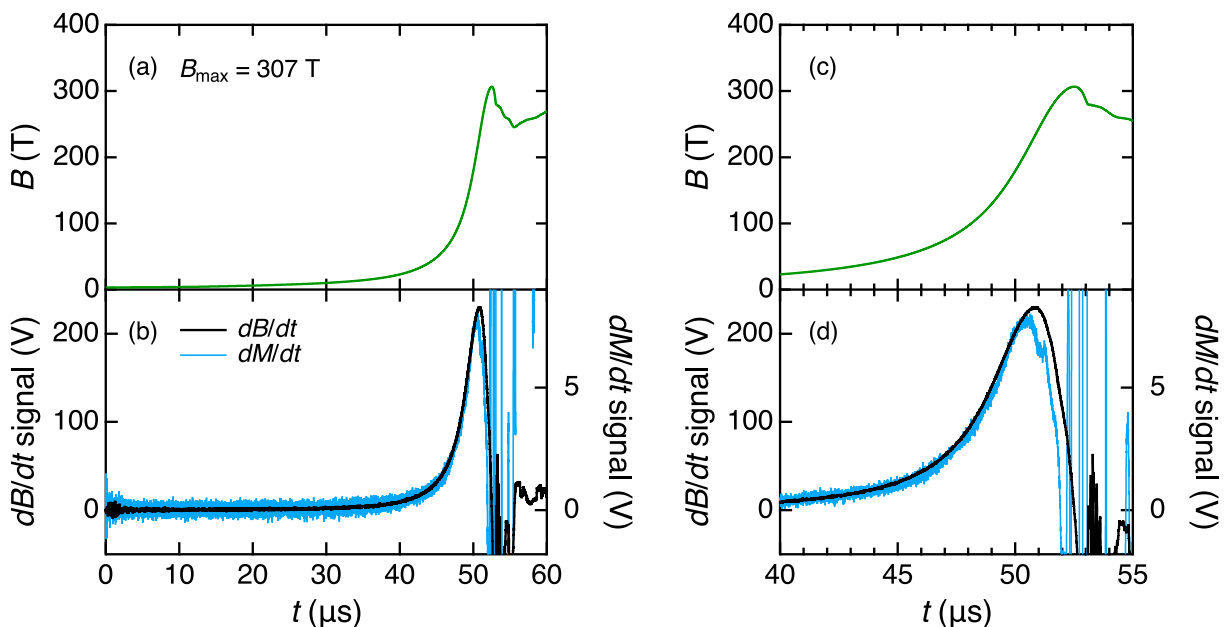
実験第 1 回

初回の実験では、同軸型磁化検出コイルが検出するバックグラウンドの波形 (dM/dt) を調べることを目的とした。そこで、試料を入れない状態での磁化検出コイルをライナー内に 1 つ入れて、磁場発生を行なった。同軸型磁化検出コイルは、内側 29 回巻き (直径 1.3 mm)、外側 18 回巻き (直径 1.7 mm) で製作した。発生磁場の大きさは、磁化検出コイルの上に直径 2.1 mm で同心円状に 1 周巻いた磁場検出コイルにより測定した。プローブはライナー内部の中心の位置に設置し、今後試料を入れて測定することを想定して、液体ヘリウムをフローした状態で測定した。温度は RuO_2 温度計で測定し、磁場発生時の温度は $T \approx 5 \text{ K}$ であった。 dM/dt データは、5MJ 装置防護箱の横に置いたシールドボックス内のオシロスコープ Lecroy 604Zi (400 MHz, 20 GS/s) に取り込んだ。測定回路に、アッテネーター ($\sim 1/28$)、マッチング抵抗 ($\sim 50 \Omega$)、ローパスフィルター LP20CH3 (R&K、カットオフ周波数 20 MHz) を挿入した (第 2 回以降の実験も同様)。磁場データは、電磁濃縮装置制御室内のオシロスコープに取り込んだ。表 5.5 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。

表 5.5: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 1 回の磁場発生条件のまとめ。

主コイル (鉄)	外径 185 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 25 mm
主コイル (銅)	内径 130 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 2 mm
ライナー (真鍮)	外径 118.7 mm, 幅 50.0 mm, 厚さ 1.5 mm
投入エネルギー	8 バンク, 35 kV, 1.96 MJ (実際には 6 バンクのみシंकロ)
種磁場	3.2 T (4 バンク, 14.6 kV, 1.07 MJ)

図 5.8(a) に磁場検出コイルにより測定された磁場波形を、図 5.8(b) の左の軸に磁場の時間微分波形 (dB/dt) を示す。また、図 5.8(b) の右の軸に磁化検出コイルにより測定されたバックグラウンド波形 (dM/dt) を示す。図 5.8(c)(d) は、それぞれ図 5.8(a)(b) のうち放電から 40~55 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 8 バンク 35 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 6 バンクのみであり、最高到達磁場は $B_{\text{max}} = 307 \text{ T}$ であった。

図 5.8: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 1 回の実験結果。(a) 磁場波形。(b) dB/dt データ (左の軸) と dM/dt データ (右の軸)。(c)(d) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

電磁濃縮法による磁場発生では、磁場発生直後の磁場の立ち上がりが非常に小さく、最高磁場に向かって dB/dt が急激に増大する。図 5.8(b) を見ると、 dM/dt データでは一巻きコイル法での測定で見られたようなスターティングノイズがほとんどなく、最高磁場付近でプローブが破壊されるまでの間は、滑らかなバックグラウンド波形が観測されていることが分かる。また、 dM/dt の波形は約 $50 \mu\text{s}$ で極大となった後に折り返しており、この振る舞いは磁場検出コイルにより測定された dB/dt の波形と類似している。しかし、図 5.8(d) から 2 つの波形 dB/dt と dM/dt は完全には比例しておらず、 $45 \mu\text{s}$ 付近からわずかにずれ始めていることが分かる (図では、低磁場側で 2 つの波形が重なるように、適切に軸を調整している)。これは、ライナー断面方向の磁場不均一性が高磁場側にいくにしたがって増大しているのが原因だと考えられる。

実験第 2 回

本実験では、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料を入れた同軸型磁化検出コイルを 1 つライナー内に入れて、磁場発生を行った。実験セットアップは全て第 1 回と同様である。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 粉末試料は、同軸型磁化検出コイルの内側のカプトンチューブ (内径 1.2 mm) の中に長さ 3 mm 程度詰め、両端を FRP の棒で挟んで固定した。表 5.6 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。温度は RuO_2 温度計で測定し、磁場発生時の温度は $T \approx 5 \text{ K}$ であった。

表 5.6: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 2 回の磁場発生条件のまとめ。

主コイル (鉄)	外径 195 mm, 幅 48.1 mm, 厚さ 25 mm
主コイル (銅)	内径 140 mm, 幅 48.0 mm, 厚さ 2 mm
ライナー (銅)	外径 128 mm, 幅 53.0 mm, 厚さ 2 mm
投入エネルギー	8 バンク, 43 kV, 2.96 MJ (実際には 6 バンクのみシンクロ)
種磁場	3.51 T (4 バンク, 14.2 kV, 1.01 MJ)

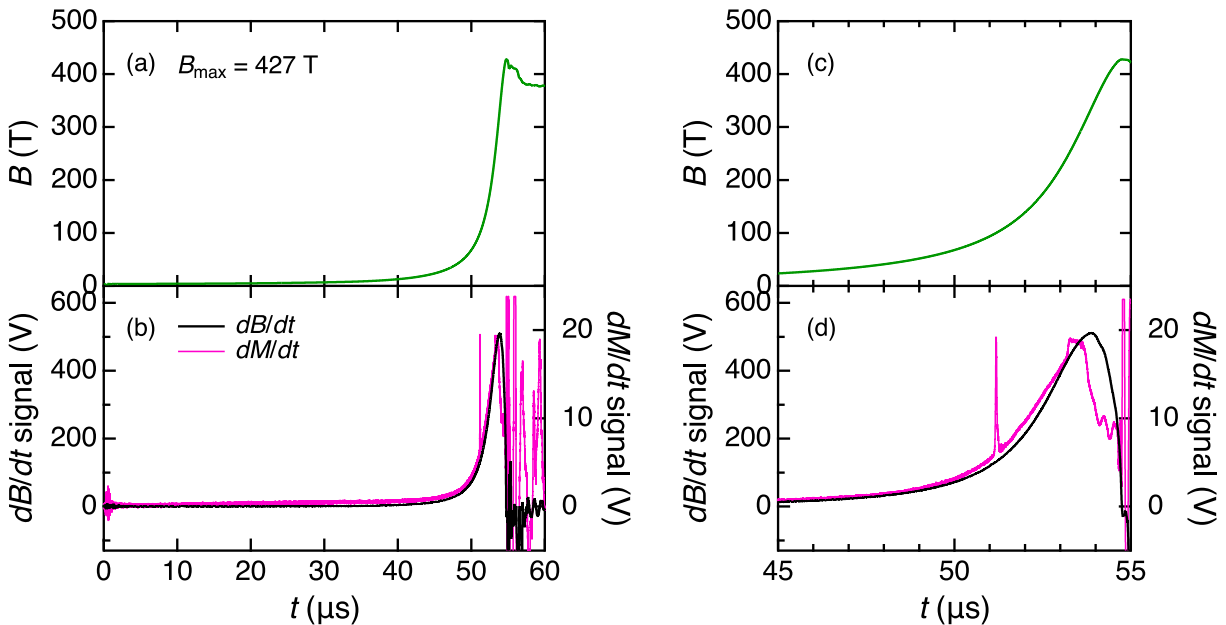


図 5.9: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 2 回の実験結果。(a) 磁場波形。(b) dB/dt データ (左の軸) と dM/dt データ (右の軸)。(c)(d) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

図 5.9(a) に磁場検出コイルにより測定された磁場波形を、図 5.9(b) の左の軸に磁場の時間微分波形 (dB/dt) を示す。また、図 5.9(b) の右の軸に磁化検出コイルにより測定された dM/dt データを示す。図 5.9(c)(d) は、それぞれ図 5.9(a)(b) のうち放電から 45~55 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 8 バンク 43 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 6 バンクのみであり、最高到達磁場は $B_{\text{max}} = 427 \text{ T}$ であった。

図 5.9(d) に示すように、本実験でも最高磁場付近まで dM/dt 信号の検出に成功しており、 dB/dt 波形に類似したバックグラウンドに試料の磁化の異常が複数乗った振る舞いが観測された。図 5.10(a) に放電から 50~55 μs 後の dM/dt データと磁場データを、図 5.10(b) に dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。ここで、 dM/dB データには大きなバックグラウンドが乗っていることを注意しておく。 dM/dt データにおけるバックグラウンド波形が dB/dt 波形に類似した滑らかな波形であると仮定すると、試料由来と思われる異常が 300 T までに 4 箇所観測されていると判断できる。それらに対応する磁場を、 dM/dB データでピークを示す磁場として定義すると、低磁場側から順に $B_{c1} = 100 \text{ T}$ 、 $B_{c2} = 127 \text{ T}$ 、 $B_{c3} = 184 \text{ T}$ 、 $B_{c4} = 251 \text{ T}$ と決定される。ここで、 B_{c1} は一巻きコイル装置を用いた実験で観測された磁場上昇過程での転移磁場 $B_{Uc1} = 100 \text{ T}$ と同一である。一方で、 $B_{c2} \sim B_{c4}$ は正確な転移磁場に相当しているとは限らず、あくまで本実験で観測された dM/dt の異常から暫定的に決定した値であることを注意しておく。

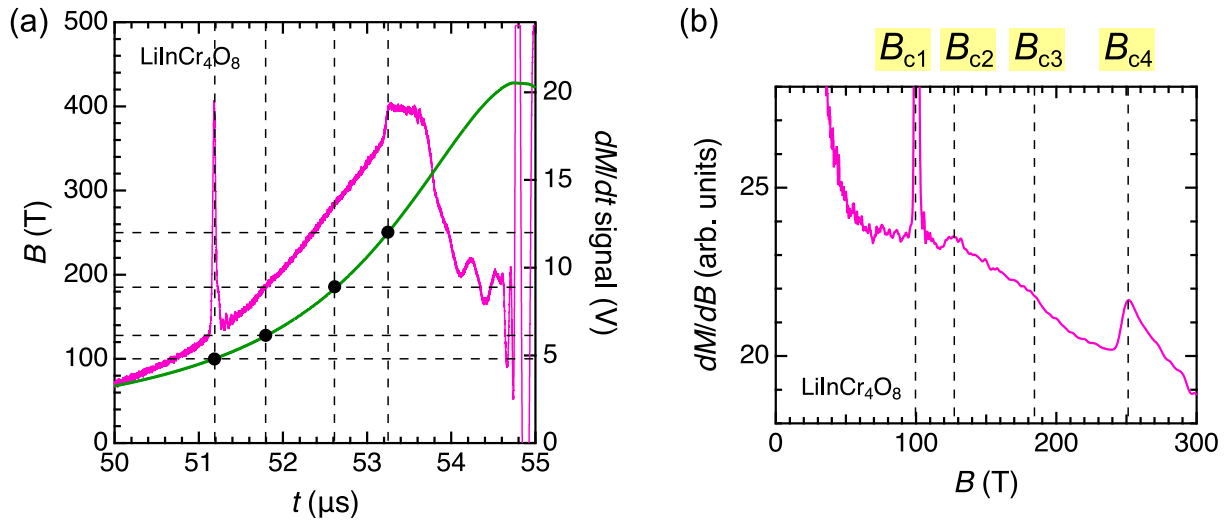


図 5.10: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 2 回の実験結果。LiInCr₄O₈ 試料に対する測定結果である。(a) 磁場波形を左の軸に、 dM/dt データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

前節で述べたように、横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定では、最高磁場近傍の測定精度上の問題から $B_{Uc1} = 100 \text{ T}$ より高磁場側における相転移の有無を議論することは困難であった。本実験では、300 T 以上における dM/dt データの振る舞いが非常に不安定になっているが、それより低磁場側では磁化の異常が観測されている可能性がある。例えば、 B_{c2} と B_{c3} では dM/dt データに小さいブロードなこぶ構造が観測されている。また、 B_{c4} では比較的急峻な dM/dt のとびが観測されている。しかし、図 5.9(d) に示すように 2 つの波形 dB/dt と dM/dt が完全には同じ振る舞いをしていないので、図 5.10(b) に示す dM/dB データにも大きさが磁場に依存するバックグラウンド成分が残ってしまう。そのため、 $B_{c2} \sim B_{c4}$ における dM/dt の異常が本質であるかどうかは、本実験のみからは断定できない。追加実験を行なって、再現性を確かめる必要がある。

実験第 3 回

第 2 回までの実験で、同軸型磁化検出コイルにより観測されるバックグラウンドの素性が明らかになってきた。以降では、一回の磁場発生で得られる情報を多くして効率的に実験が進められるように、複数の磁化検出コイルをライナー内に入れて測定を進めていくことにした。

第 3 回の実験では、同軸型磁化検出コイルをライナー内に 3 個入れ、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 、バックグラウンドに対する測定を同時に行なった。同軸型磁化検出コイルは、3 つとも内側 18 回巻き (直径 1.3 mm)、外側 11 回巻き (直径 1.7 mm) で製作した。以下では、それぞれの磁化検出コイルを M-1、M-2、M-3 と呼ぶことにする。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-1 に、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-2 に入れた。M-2 と M-3 は、それぞれ M-1 から左右約 5 mm ずつ離して、M-1 と同軸上の配置になるように取り付けした。磁場検出コイルは、磁化検出コイル M-1 と M-2 の上にそれぞれ直径 2.1 mm で同心円状に 1 周巻いて製作した。これらをそれぞれ B-1、B-2 と呼ぶことにする。 RuO_2 温度計は、M-1 と M-2 の間に一つ取り付けした。図 5.11(a) にプローブ全体の写真を、図 5.11(b) に一体となった磁化検出コイルの模式図を示す。プローブを真空チャンバーに取り付ける際には、M-1 がライナー内部の中心の位置になるように設置した。 dM/dt データは、5MJ 装置防護箱の横に置いたシールドボックス内の 2 つのオシロスコープ LeCroy HDO4054 (500 MHz, 2.5 Gs/s) と LeCroy HDO6054 (500 MHz, 2.5 GS/s) に取り込んだ。磁場データは、電磁濃縮装置制御室内のオシロスコープに取り込んだ。表 5.7 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。磁場発生時の温度は $T = 8 \pm 2$ K であり、数秒周期で温度が振動している状況下で放電を行なった。

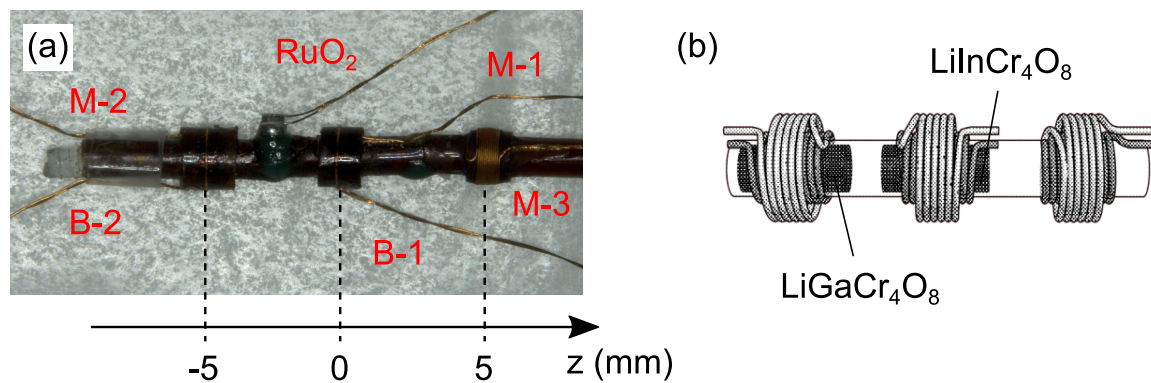


図 5.11: 製作したプローブの (a) 写真と (b) 模式図。

表 5.7: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 3 回の磁場発生条件のまとめ。

主コイル (鉄)	外径 185 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 25 mm
主コイル (銅)	内径 130 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 2 mm
ライナー (銅)	外径 119 mm, 幅 50.0 mm, 厚さ 1.5 mm
投入エネルギー	6 バンク, 40 kV, 1.92 MJ (実際には 4 バンクのみシンクロ)
種磁場	3.4 T (4 バンク, 13.8 kV, 0.95 MJ)

図 5.12(a) に磁場検出コイル B-1、B-2 により測定された磁場波形を、図 5.12(b)(c) の左の軸に磁場の時間微分波形 ($dB/dt-1$ 、 $dB/dt-2$) を示す。また、図 5.12(b)(c) の右の軸に磁化検出コイル M-1~M-3 により測定された dM/dt データ ($dM/dt-1 \sim dM/dt-3$) を示す。図 5.12(d)~(f) は、それぞれ図 5.12(a)~(c) のうち放電から 45~55 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 6 バンク 40 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 4 バンクのみであり、最高到達磁場はライナー中心の位置 ($z = 0$ mm) で $B_{\text{max}} = 306$ T であった。

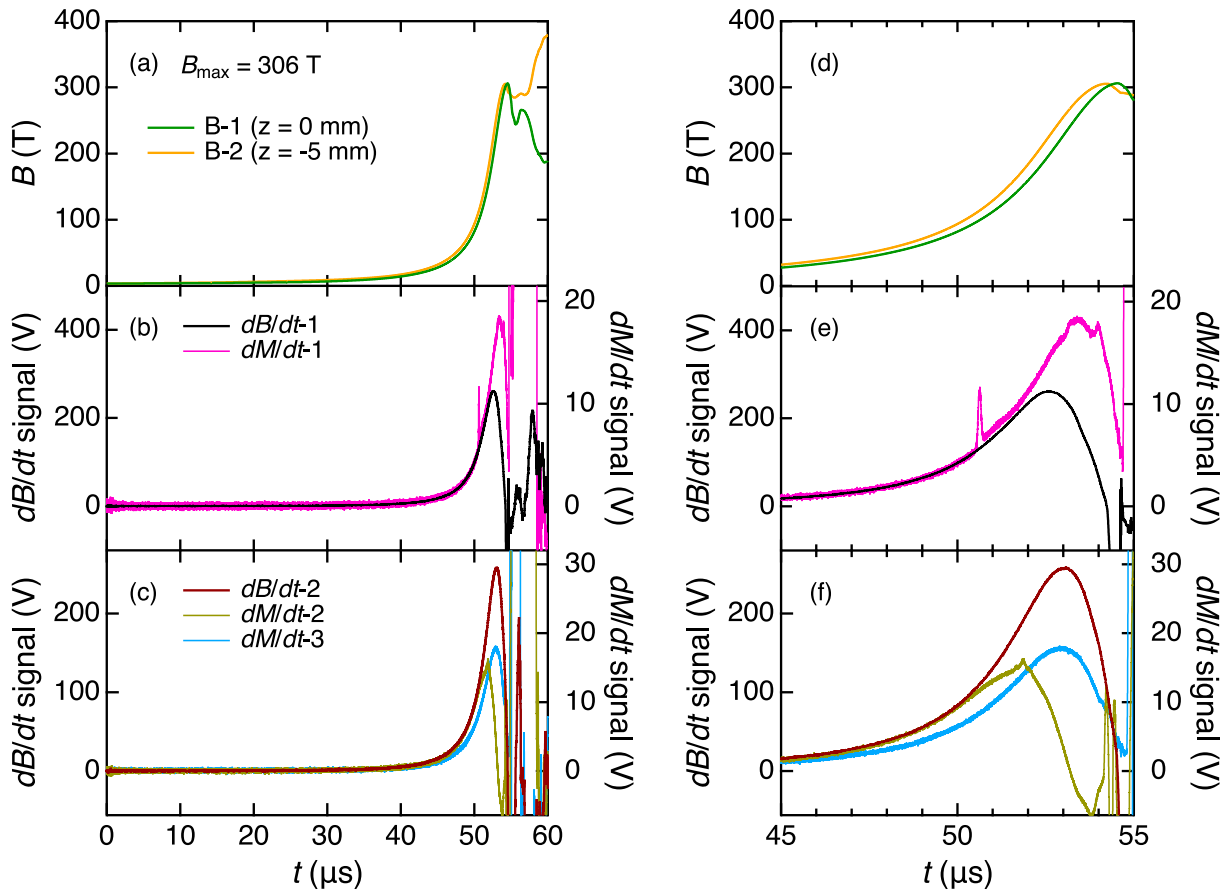


図 5.12: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 3 回の実験結果。(a) 磁場波形。(b)(c) dB/dt データ (左の軸) と dM/dt データ (右の軸)。(d)~(f) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

図 5.12(a) から、ライナー内の軸方向の位置 $z = 0$ mm と $z = -5$ mm では、最高到達磁場はほとんど同じであることが分かる。表 5.7 に示すように、現在 5MJ 装置で採用されているライナーの軸方向の全長は 50 mm あり、ライナー中心から軸方向に 10 mm 程度ずれた領域では十分高い磁場まで到達することが、先行研究からも明らかになっている [172, 173]。したがって、電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定では、複数のプローブを設置して同時に測定する作戦が有効である。また、磁場の時間依存性に着目すると、図 5.12(d) から磁場掃引途中では $z = 0$ mm よりも $z = -5$ mm の位置の方が磁場がやや強くなっていることが分かる。これは、ライナーの収縮の仕方が均一ではないためであり、ライナー断面方向のみならず軸方向にも磁場の不均一性が存在することに注意しなければならない [172, 173]。

図 5.12(b) では $dB/dt-1$ データと $dM/dt-1$ データを、図 5.12(c) では $dB/dt-2$ データと $dM/dt-2$ データを低磁場側で重なるように示しているが、図 5.9(e)(f) の拡大図に示すように、いずれも高磁場側で 2 つの波形がずれていることが分かる。また、ライナー中心から左右対称な位置に設置した磁化検出コイル M-2、M-3 で観測された dM/dt データも、振る舞いが一致しなかった。以上の理由から、本実験でも得られた dM/dt データからバックグラウンドを差し引くのは困難であった。

図 5.13(a) に放電から 49~55 μs 後の $dM/dt-1$ データと磁場波形 $B-1$ を、図 5.13(b) に dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。これは、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する測定結果である。 dM/dB の振る舞いに着目すると、第 2 回の実験結果と同様に、滑らかなバックグラウンド波形の上に試料由来と思われる異常が複数観測されている。それらに対応する磁場を、 dM/dB データでピークを示す磁場として定義すると、低磁場側から順に $B_{c1} = 100$ T、 $B_{c2} = 120$ T、 $B_{c3} = 200$ T、 $B_{c4} = 243$ T と決定される。なお、放電から 54 μs 後に観測されている 300 T 付近での dM/dt の異常については、第 2 回の

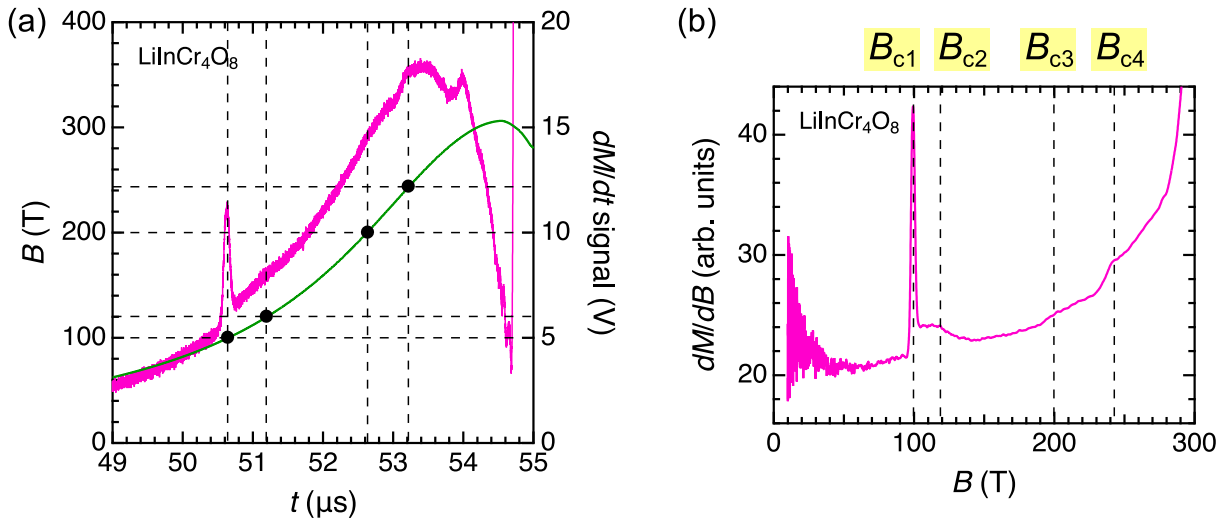


図 5.13: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 3 回の実験結果。LiInCr₄O₈ 試料に対する測定結果である。(a) 磁場波形 (B -1) を左の軸に、 dM/dt -1 データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

実験では同様の振る舞いは観測されていないので、何かしらのノイズが入っただけの可能性が高く、ここでは議論から除外する。第 2 回の結果と比較すると、 B_{c4} で観測された dM/dt の比較的大きな異常がよく再現していることが分かる。したがって、これは試料の磁化の異常を検出している可能性が高く、磁化がこの磁場領域で大きく増加していることが示唆される。一方で、 B_{c2} と B_{c3} におけるブロードなこぶ構造も再現しているようには見えるものの、磁場の値にずれがある。また、本実験で観測された B_{c1} における dM/dt のシャープな異常は、第 2 回で観測されたものに比べて半分以下の電圧値となっている。これは、磁化検出コイルの巻き数や dB/dt の大きさの違いを考慮しても、想定される信号の大きさより小さい。加えて、 $B_{c1} \sim B_{c2}$ の磁場領域でバックグラウンド波形から正の値に逸れたような dM/dt の振る舞いをしていない点も、第 2 回の実験結果と異なる。これは、本実験での測定温度が第 2 回に比べてやや高く、 B_{c1} での転移が鈍ったためであると考えられる。

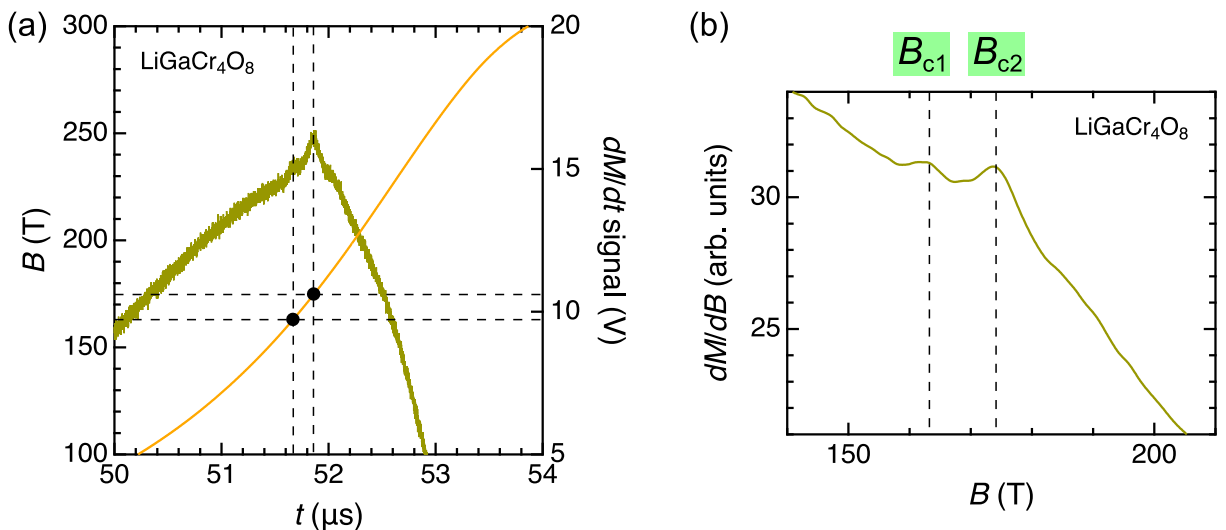


図 5.14: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 3 回の実験結果。LiGaCr₄O₈ 試料に対する測定結果である。(a) 磁場波形 (B -2) を左の軸に、 dM/dt -2 データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

図 5.14(a) に放電から $50\sim 54\ \mu\text{s}$ 後の dM/dt -2 データと磁場波形 B -2 を、図 5.14(b) に dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。これは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する測定結果であり、初めての観測である。 dM/dt の振る舞いに着目すると、放電から $52\ \mu\text{s}$ 後付近でバックグラウンド波形の折り返しが見られるが、ちょうど頂上付近に鋭いピークが 2 つ近接して現れている。 dM/dB を見ると $170\ \text{T}$ 付近に 2 こぶの異常として観測されており、試料の磁化の異常を検出している可能性がある。対応する磁場を、 dM/dB データでピークを示す磁場として定義すると、それぞれ $B_{c1} = 163\ \text{T}$ 、 $B_{c2} = 174\ \text{T}$ と決定される。しかし、これらの異常は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ において $B_{c1} = 100\ \text{T}$ で現れる dM/dt のシャープな異常に比べてかなりブロードになっており、本質であるかどうかは再現性を確かめる必要がある。

実験第 4 回

第 4 回の実験では、 M - B 曲線を得るための新たな戦略として、直列型の磁化検出コイルを初めて採用した。直列型磁化検出コイルは、左右のコイル共に 10 回巻き (直径 $1.5\ \text{mm}$) で構成し、間を $0.7\ \text{mm}$ 開けて全長が $2\ \text{mm}$ に収まるように製作した。加えて同軸型磁化検出コイルも一つ、直列型磁化検出コイルから約 $9\ \text{mm}$ 離して取り付けられた [図 5.15(b)]。同軸型磁化検出コイルは、内側 21 回巻き (直径 $1.3\ \text{mm}$)、外側 13 回巻き (直径 $1.7\ \text{mm}$) で製作した。以下では、それぞれの磁化検出コイルを M-1、M-2 と呼ぶことにする。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-1 の左側のコイルに、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-2 に入れた。磁場検出コイルは、M-1 の左右のコイルの上 2 箇所と M-2 の上に、それぞれ直径 $2.1\ \text{mm}$ で同心円状に 1 周巻いて製作した。これらをそれぞれ B-1L、B-1R、B-2 と呼ぶことにする。 RuO_2 温度計は、M-1 と M-2 の間に一つ取り付けられた。図 5.15(a) にプローブ全体の写真を示す。プローブを真空チャンバーに取り付ける際には、M-1 がライナー内部の中心の位置になるように設置した。 dM/dt データは、5MJ 装置防護箱の横に置いたシールドボックス内の 2 つのオシロスコープ LeCroy HDO4054 ($500\ \text{MHz}$, $2.5\ \text{Gs/s}$) と LeCroy 44Xi ($400\ \text{MHz}$, $5\ \text{Gs/s}$) に取り込んだ。磁場データは、電磁濃縮制御室内のオシロスコープに取り込んだ。表 5.8 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。磁場発生時の温度は $T \approx 5\ \text{K}$ であった。

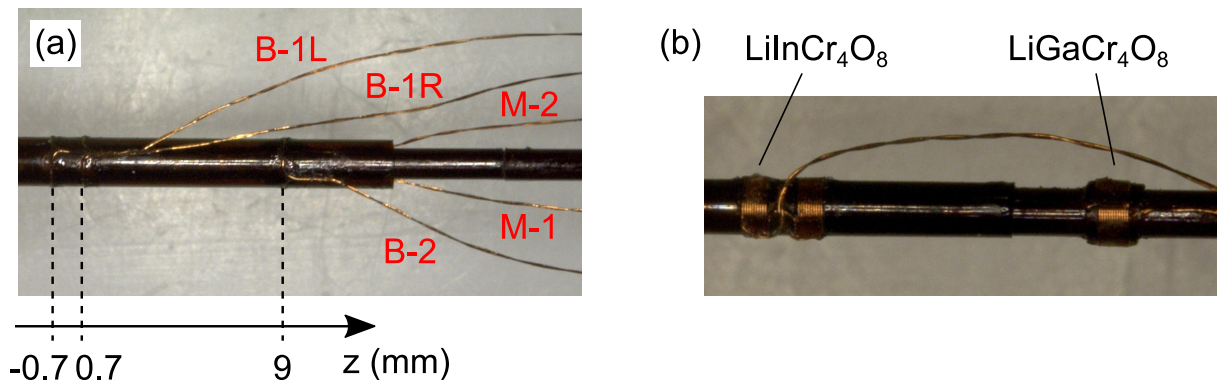


図 5.15: 製作したプローブの (a) 全体写真と (b) 磁化検出コイルの写真。

表 5.8: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 4 回の磁場発生条件のまとめ。

主コイル (鉄)	外径 $185\ \text{mm}$, 幅 $45.2\ \text{mm}$, 厚さ $25\ \text{mm}$
主コイル (銅)	内径 $130\ \text{mm}$, 幅 $45.2\ \text{mm}$, 厚さ $2\ \text{mm}$
ライナー (銅)	外径 $119\ \text{mm}$, 幅 $50.0\ \text{mm}$, 厚さ $1.5\ \text{mm}$
投入エネルギー	8 バンク, $40\ \text{kV}$, $2.56\ \text{MJ}$ (実際には 6 バンクのみシンクロ)
種磁場	$3.4\ \text{T}$ (4 バンク, $13.8\ \text{kV}$, $0.95\ \text{MJ}$)

図 5.16(a) に磁場検出コイル B-1L、B-1R、B-2 により測定された磁場波形を、図 5.16(b)(c) の左の軸に磁場の時間微分波形 (dB/dt -1L、 dB/dt -1R、 dB/dt -2) を示す。また、図 5.16(b)(c) の右の軸に磁化検出コイル M-1 と M-2 により測定された dM/dt データ (dM/dt -1、 dM/dt -2) を示す。図 5.16(d)~(f) は、それぞれ図 5.16(a)~(c) のうち放電から 38~46 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 8 バンク 40 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 6 バンクのみであり、最高到達磁場は磁場検出コイル B-1L の位置 ($z = -0.7 \text{ mm}$) で $B_{\text{max}} = 320 \text{ T}$ であった。

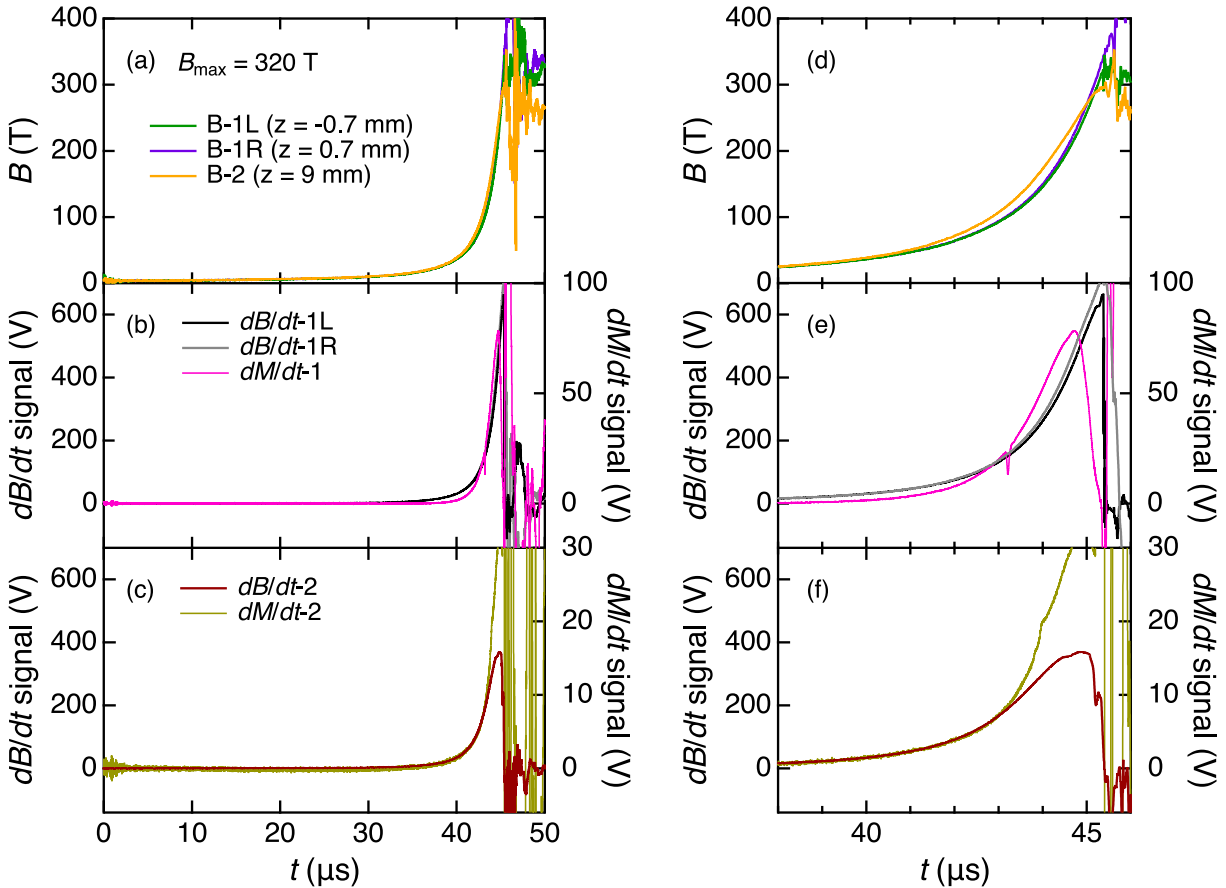


図 5.16: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 4 回の実験結果。(a) 磁場波形。(b)(c) dB/dt データ (左の軸) と dM/dt データ (右の軸)。(d)~(f) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

まず同軸型磁化検出コイル M-2 で取れたデータ dM/dt -2 に着目すると、図 5.16(f) に示すように dB/dt 波形と類似した振る舞いを示すものの、放電から約 43 μs 以降の高磁場側ではバックグラウンドがずれていることが分かる。この傾向は、第 3 回までの実験結果と一致している。次に直列型磁化検出コイル M-1 で取れたデータ dM/dt -1 に着目すると、バックグラウンド波形の dB/dt からのずれ方がこれまでの同軸型とは大きく異なっていた。図 5.16(b) から、放電から約 40 μs までの低磁場側では誘導電圧の値はほとんど増加しておらず、左右のコイルで十分な自己補償ができていることが分かる。しかし、図 5.16(e) に示すように約 40 μs 以降の高磁場側では dM/dt の値が急激に増加しており、理想通りには自己補償ができていないことが分かる。その要因として、図 5.16(d) に示すようにライナー内での位置 $z = -0.7 \text{ mm}$ と $z = 0.7 \text{ mm}$ における磁場の強さが高磁場側でわずかにずれていることが考えられる。直列型磁化検出コイルを発案した当初は、磁化検出コイル自身で完全な自己補償ができることを期待したが、現実的には困難であることが本実験から示唆される。

図 5.17(a) に放電から 42~46 μs 後の dM/dt -1 データと磁場波形 B-1L を、図 5.17(b) に dM/dt データを

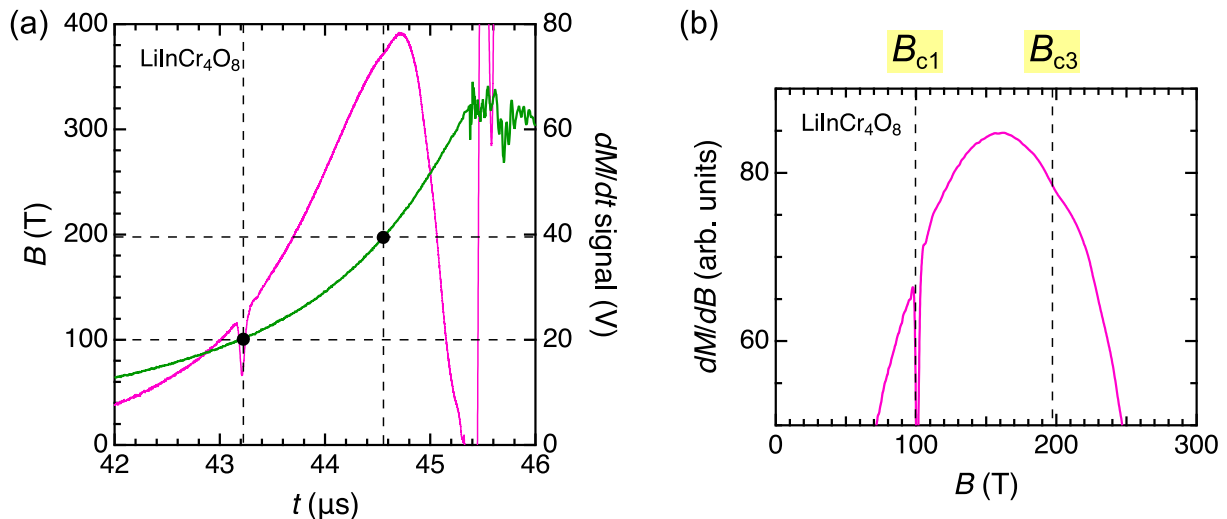


図 5.17: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 4 回の実験結果。LiInCr₄O₈ 試料に対する測定結果である。(a) 磁場波形 (B -1L) を左の軸に、 dM/dt -1 データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。これは、LiInCr₄O₈ に対する測定結果であり、3 回目の観測である。 dM/dB の振る舞いに着目すると、これまでの 2 回の測定結果と同様に、 $B_{c1} = 100$ T と $B_{c2} = 198$ T の 2 箇所異常が観測された (今回は、試料由来の信号が負の向きに現れている)。しかし、 dM/dB データに含まれるバックグラウンドの磁場依存性が大きいため、これまで観測されていた B_{c2} と B_{c4} での異常は明瞭には観測できていない。

図 5.18(a) に放電から 43~45 μs 後の dM/dt -2 データと磁場波形 B -2 を、図 5.18(b) に dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。これは、LiGaCr₄O₈ に対する測定結果であり、2 回目の観測である。 dM/dB の振る舞いに着目すると、第 3 回の実験で観測されたのと同様の 2 つの異常が見られる。対応する磁場の値も、 $B_{c1} = 159$ T、 $B_{c2} = 171$ T と第 3 回の結果とよく一致していることから、試料の磁化の異常が検出されている可能性が非常に高まった。

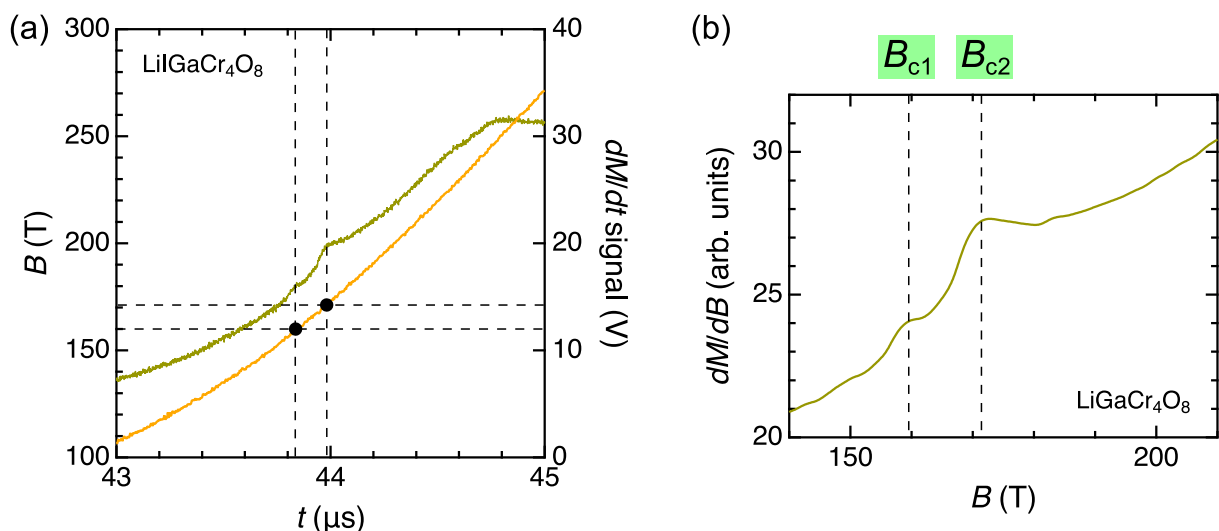


図 5.18: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 4 回の実験結果。LiGaCr₄O₈ 試料に対する測定結果である。(a) 磁場波形 (B -2) を左の軸に、 dM/dt -2 データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

実験第 5 回

第 5 回の実験では、直列型の磁化検出コイルをライナー内に 2 個入れ、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する測定を行なった。それぞれの磁化検出コイルを M-1、M-2 と呼ぶことにする。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-1 の左側のコイルに、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料は M-2 の右側のコイルに入れた。また、M-1 は左右のコイル共に 10 回巻き (直径 1.7 mm)、M-2 は左右のコイル共に 8 回巻き (直径 1.7 mm) で構成し、どちらも左右のコイルの間を 2 mm 程度開けて製作した。また、今回は図 5.19(b) の模式図に示すように、直列型磁化検出コイルを構成するそれぞれの左右のコイルの中に磁場検出コイルを挿入して 1 周巻き、磁場検出コイルが磁化検出コイルと同じ径になるようにした。したがって、磁場検出コイルは各磁化検出コイルにつき 2 個ずつ、全部で 4 個用意した。それぞれ B-1L、B-1R、B-2L、B-2R と呼ぶことにする。 RuO_2 温度計は、M-1 と M-2 の間に一つ取り付け付けた。図 5.19(a) にプローブ全体の写真を示す。プローブを真空チャンバーに取り付ける際には、M-1 がライナー内部の中心の位置になるように設置した。 dM/dt データは、5MJ 装置防護箱の横に置いたシールドボックス内の 2 つのオシロスコープ LeCroy HDO6054 (500 MHz, 2.5 Gs/s) と LeCroy 604Zi (400 MHz, 20 Gs/s) に取り込んだ。磁場データは、電磁濃縮装置制御室内のオシロスコープに取り込んだ。表 5.9 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。磁場発生時の温度は $T \approx 7$ K であった。

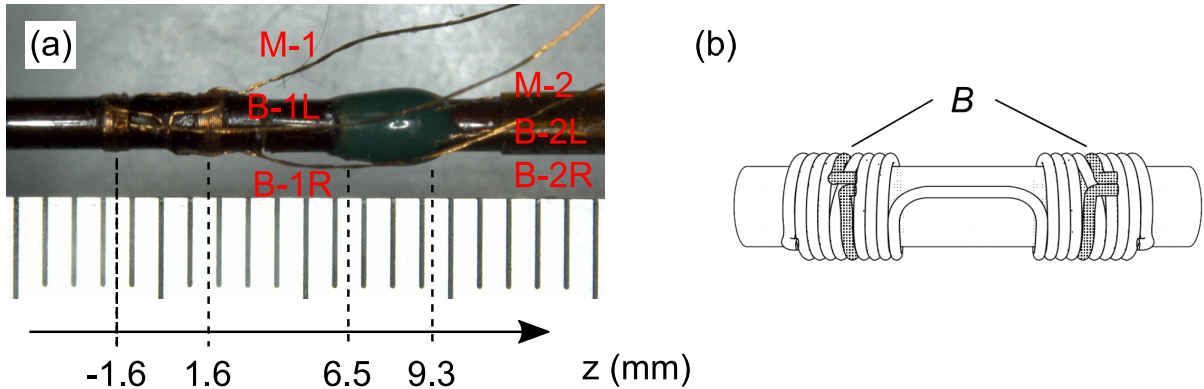


図 5.19: 製作したプローブの (a) 写真と (b) 模式図。

表 5.9: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 5 回の磁場発生条件のまとめ。

主コイル (鉄)	外径 185 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 25 mm
主コイル (銅)	内径 130 mm, 幅 45.2 mm, 厚さ 2 mm
ライナー (銅)	外径 119 mm, 幅 50.0 mm, 厚さ 1.5 mm
投入エネルギー	8 バンク, 40 kV, 2.56 MJ (実際には 7 バンクのみシンクロ)
種磁場	3.4 T (4 バンク, 13.8 kV, 0.95 MJ)

図 5.20(a) に磁場検出コイル B-1L、B-1R、B-2L、B-2R により測定された磁場波形を、図 5.20(b)(c) の左の軸に磁場の時間微分波形 ($dB/dt-1L$ 、 $dB/dt-1R$ 、 $dB/dt-2L$ 、 $dB/dt-2R$) を示す。また、図 5.20(b)(c) の右の軸に磁化検出コイル M-1 と M-2 により測定されたバックグラウンド信号 ($dM/dt-1$ 、 $dM/dt-2$) を示す。図 5.20(d)~(f) は、それぞれ図 5.20(a)~(c) のうち放電から 40~45 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 8 バンク 40 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 7 バンクのみであり、最高到達磁場は磁場検出コイル B-1L の位置 ($z = -1.6$ mm) で $B_{\text{max}} = 475$ T、磁場検出コイル B-2R の位置 ($z = 9.3$ mm) で $B_{\text{max}} = 467$ T であった。

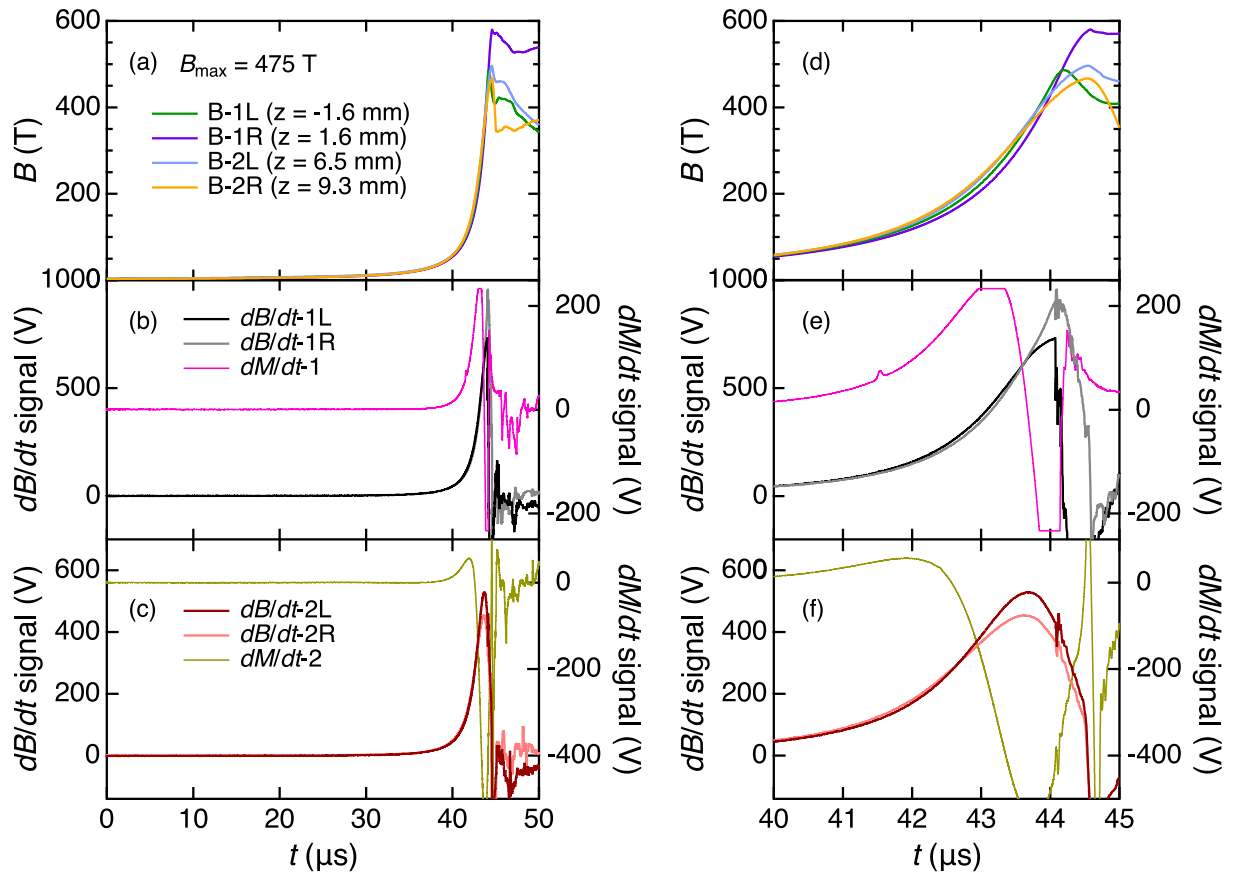


図 5.20: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 5 回の実験結果。(a) 磁場波形。(b)(c) dB/dt データ (左の軸) と dM/dt データ (右の軸)。(d)~(f) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

図 5.20(b)(c) に示すように、直列型磁化検出コイルにより検出されたバックグラウンドは、最大で数百 V にも及んでいる。これは、同軸型磁化検出コイルで検出されるバックグラウンドより 10 倍程度大きく、ライナーの軸方向の磁場不均一性がより大きいことを示唆している。このため、 $dM/dt-1$ データについては、放電から 43~44 μs においてオシロスコープのデータ取り込み範囲を超えてしまった。これは、200~300 T 付近の磁場に対応しており、残念ながら本実験では $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の 200 T より高磁場側での磁化信号を検出することができなかった。

ところで、本実験で用いたプローブは磁化検出コイルと磁場検出コイルを同じ径で製作しているので、直列型磁化検出コイルを構成する左右のコイルにおいて測定される dB/dt の差は、 dM/dt に比例することが期待される。なお、2つの dB/dt データを差し引く際には、磁場検出コイル B-1、B-2 の断面積の差や、直列型磁化検出コイルを構成する左右のコイルの有効断面積の差を考慮する必要がある。ゆえに、適切なフィッティングパラメータ y を用いて計算される

$$\left(\frac{dB_L}{dt}\right) - \left(\frac{dB_R}{dt}\right) \times y \quad (5.1)$$

と dM/dt を比較するのが妥当である。図 5.21(a)(b) に、M-1 と M-2 それぞれに対して 2つの dB/dt データを差し引いたものと dM/dt データを合わせて示しており、これらは最高磁場付近までほぼ一致していることが分かる (ここで、 y の値は M-1 では 0.98、M-2 では 0.99 とした)。この事実、 dM/dt データからバックグラウンドを差し引く際に dB/dt データを使うのが有効である可能性を示唆している。

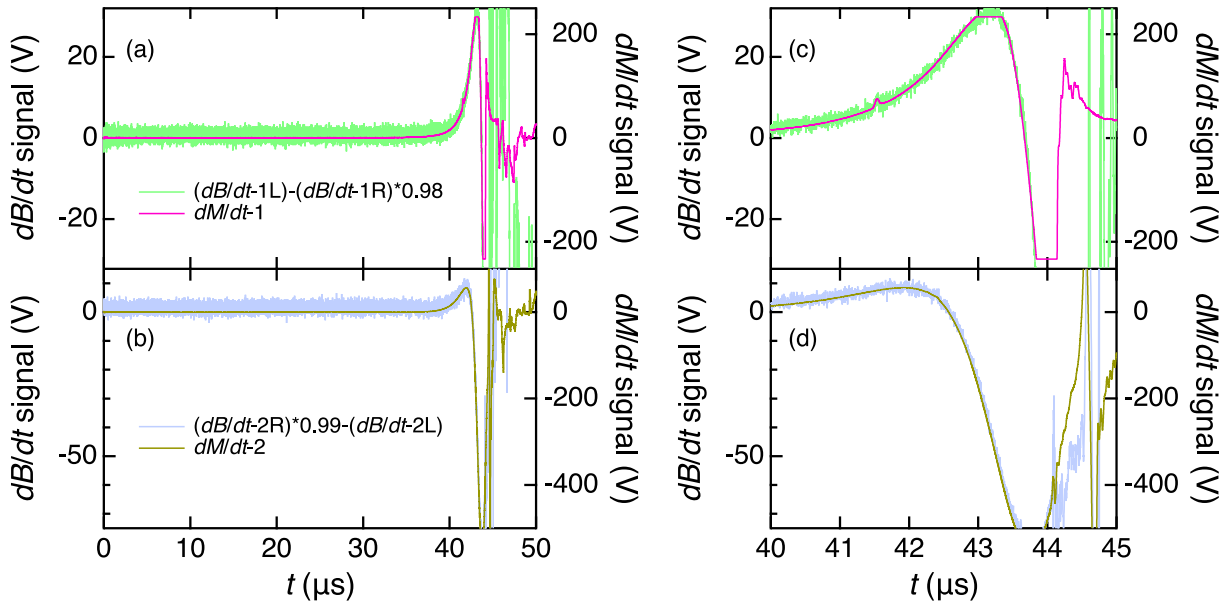


図 5.21: 2つの dB/dt データを差し引いたものと dM/dt 波形の比較。(a) が直列型磁化検出コイル M-1、(b) が直列型磁化検出コイル M-2 に対応。(c)(d) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

最後に、図 5.22(a) に放電から $42.0 \sim 42.8 \mu\text{s}$ 後の $dM/dt-2$ データと磁場波形 $B-2R$ を、図 5.22(b) に dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性を示す。これは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する測定結果であり、3 回目の観測である。 dM/dB の振る舞いに着目すると、 $42.2 \sim 42.5 \mu\text{s}$ の間に 2 つの異常が見られ、対応する磁場の値も $B_{c1} = 158 \text{ T}$ 、 $B_{c2} = 171 \text{ T}$ と、これまでの結果とほぼ一致している。したがって、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は $160 \sim 170 \text{ T}$ 付近で何らかの二段相転移が起きることが強く示唆される。しかし、本データで観測された異常はこれまで同軸型磁化検出コイルによって観測されていた異常ほど明瞭ではない。これは、 dM/dB データに含まれるバックグラウンドの磁場依存性が大きいためである。

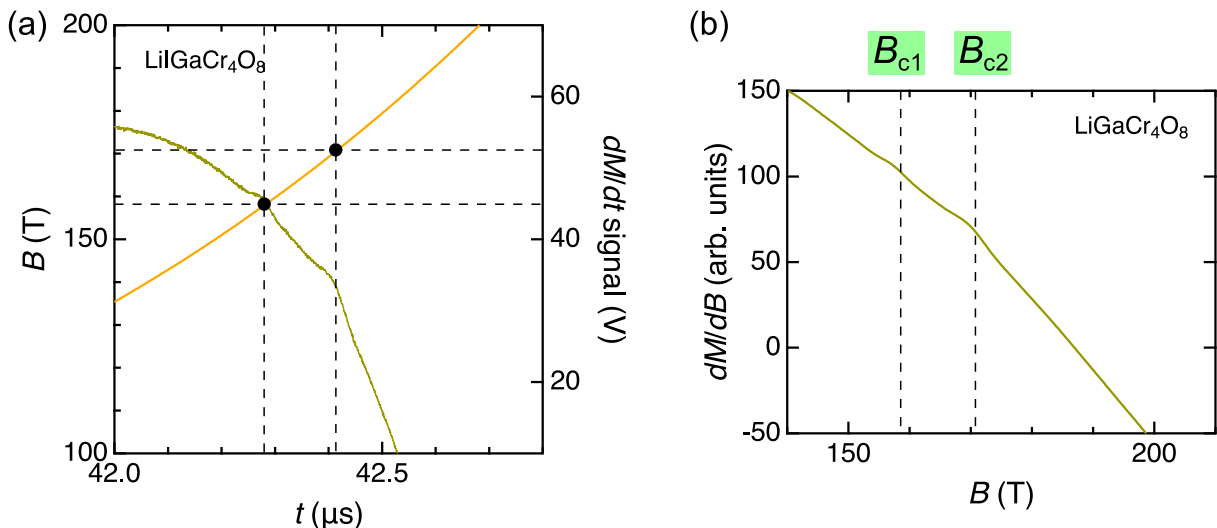


図 5.22: 電磁濃縮 5MJ 装置を用いて行った誘導法磁化測定第 5 回の実験結果。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料に対する測定結果である。磁場波形 ($B-2R$) を左の軸に、 $dM/dt-2$ データを右の軸に示す。(b) dM/dt データから dB/dt データを割って得られた dM/dB の磁場依存性。

実験結果の総括

同軸型や直列型の磁化検出コイルは、いずれも爆縮法や電磁濃縮法といった完全破壊型の磁場発生手法に対して適用された例はなく、本研究は初の試みであった。電磁濃縮装置を用いた全5回の実験を通して、当初目標としていた磁化曲線の直接観測は達成できなかったが、測定を行なった2種類の試料 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対しては、一巻きコイル装置での測定磁場領域より高磁場における磁化の異常を複数観測することに成功した。また、データの再現性も比較的高く、100~300 T の磁場領域で明瞭な相転移を示す物質に対しては、本手法を用いることで磁化の異常を検出することが十分可能であるという感触を得た。特に、直列型に比べて同軸型の磁化検出コイルの方が、より高磁場まで良い自己補償を維持することができ、バックグラウンドを小さく抑えて試料の磁化の異常を相対的に大きく検出できることが分かった。以上の実験事実から、電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定には同軸型磁化検出コイルによる測定が最適であると結論付けられる。今後、同様の実験を試みる際に、本研究がプローブ設計や測定系構築の指針を立てる上で参考になれば幸いである。

5.2.2 磁化曲線の解析

前節で述べたように、 dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB データには大きなバックグラウンドが乗っており、ここから磁化曲線を直接得ることはできない。また、バックグラウンドの磁場依存性のある磁場の関数でフィットするのも現実的ではない。しかし、バックグラウンドは磁場に対して比較的滑らかに変化しており、データによっては狭い磁場範囲において、バックグラウンドを磁場に対して線形近似することが可能である。

そこで、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対して電磁濃縮装置を用いた測定によって得られた dM/dB データから、相転移近傍の磁化曲線の振る舞いを定量的に見積もった。以下では、電磁濃縮第4回のデータ ($T = 5$ K) を用いて、その解析手順を説明する。

[手順 1]

dM/dt データを dB/dt データで割って得られた dM/dB の磁場依存性 [図 5.14(b)] において、150~200 T の磁場領域で線形のバックグラウンドを仮定する。ここで、150 T と 200 T における試料の磁化信号成分を 0 とする。見積もられるバックグラウンドを、図 5.23(a) に黒色の点線で示す。

[手順 2]

150~200 T の磁場領域で、実験的に得られた dM/dB データから線形なバックグラウンドを差し引く。得られた dM/dB の磁場依存性は、図 5.23(b) のようになる。さらにこれを磁場で積分した結果は、図 5.23(c) のようになる。これが、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の 150~200 T における磁化曲線の概形である。

[手順 3]

150~200 T における磁化の絶対値の変化を見積もるために、電磁濃縮第2回の実験で得られた $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の $T \approx 5$ K での dM/dB データ [図 5.10(b)] を利用する。

上記の手順と同様に、こちらのデータについても、まず 90~110 T の磁場領域で線形のバックグラウンドを仮定する [図 5.24(a) の黒色の点線]。次に、実験的に得られた dM/dB データから線形なバックグラウンドを差し引き [図 5.24(b)]、これを磁場で積分する [図 5.24(c)]。

[手順 4]

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では、横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定によって、 $B_{c1} = 100$ T での磁化のとびの大きさは $0.6 \pm 0.1 \mu_B/\text{Cr}$ であると見積もられている (5.1.1 節参照)。図 5.24(c) において、これに対応する縦軸の変化は 93 となっている。一方で、図 5.23(c) に示す $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線を見ると、150~200 T で縦軸の値は 47 変化している。これら両物質に対する磁化測定では同じ径の同軸型磁化検出コイルが用いら

れており、内外のコイルの巻き数の差は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 11 回、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 8 回であった。磁化の検出感度はこの巻き数の差におおよそ比例すると考えられるので、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の 150~200 T における磁化の絶対値の変化は、 $0.6 \times (47/93) \times (11/8) \approx 0.42 \mu_B/\text{Cr}$ と見積もられる。

[手順 5]

横型一巻きコイル装置を用いた測定により観測された $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の 145 T までの線形な磁化曲線 (データ M09) を外挿して、200 T まで延長する [図 5.23(d) の黒色の点線]。この直線に対して、上記の手順で得られた 150~200 T における磁化曲線を上乘せする。このようにして得られた最終的な磁化曲線を、図 5.23(d) に橙色の実線で示す。

以上の解析により、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線は 200 T で磁化の大きさが $1.44 \pm 0.08 \mu_B/\text{Cr}$ まで到達していると見積もられる。したがって、 $B_{c2} = 171$ T での転移後に 1/2 プラトー相を発現していることが示唆される。また、図 5.23(d) に示すように、 $B_{c1} = 159$ T においても磁化曲線の傾きがわずかに大きくなっていることが分かる。磁化のとびは、 B_{c2} での転移の方が B_{c1} での転移よりも 5 倍程度大きい。このような磁化曲線の振る舞いがクロムスピネル酸化物で観測された例はない。物理的な解釈については、5.4 節や第 6 章以降で議論する。

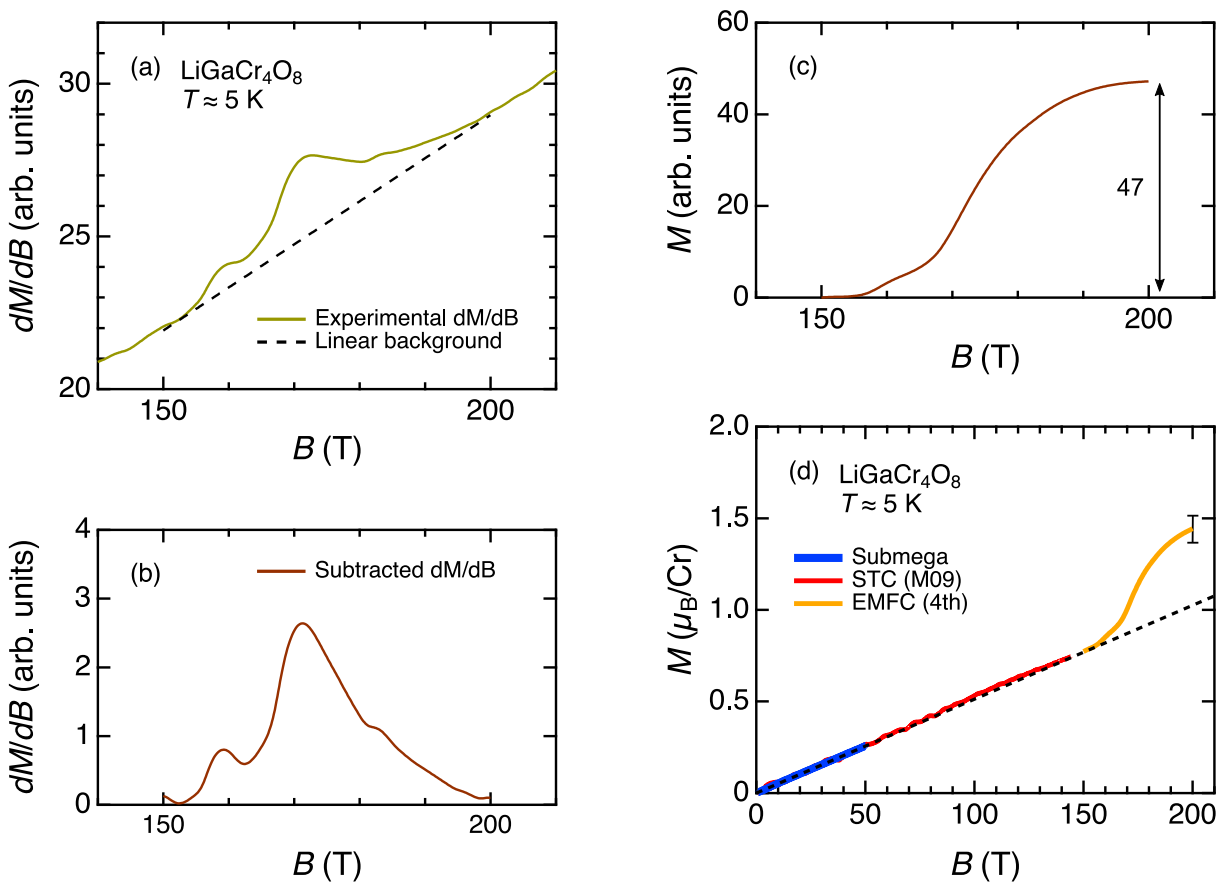


図 5.23: $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線の解析。(a) 電磁濃縮装置を用いた第 4 回の誘導法磁化測定で得られた dM/dB の磁場依存性 (黄土色の実線) と、150~200 T の磁場領域において仮定した線形なバックグラウンド (黒色の点線)。(b) バックグラウンドを差し引いて得られる dM/dB の磁場依存性。(c) (b) の dM/dB データを磁場で積分して得られる磁化曲線の概形。(d) 磁化の絶対値を補正して見積もられる磁化曲線 (橙色の実線)。非破壊型パルスマグネットを用いて得られた 51 T までの磁化曲線と、横型一巻きコイル装置を用いて得られた 145 T までの磁化曲線 (データ M09) を、それぞれ青色と赤色で合わせて示す。

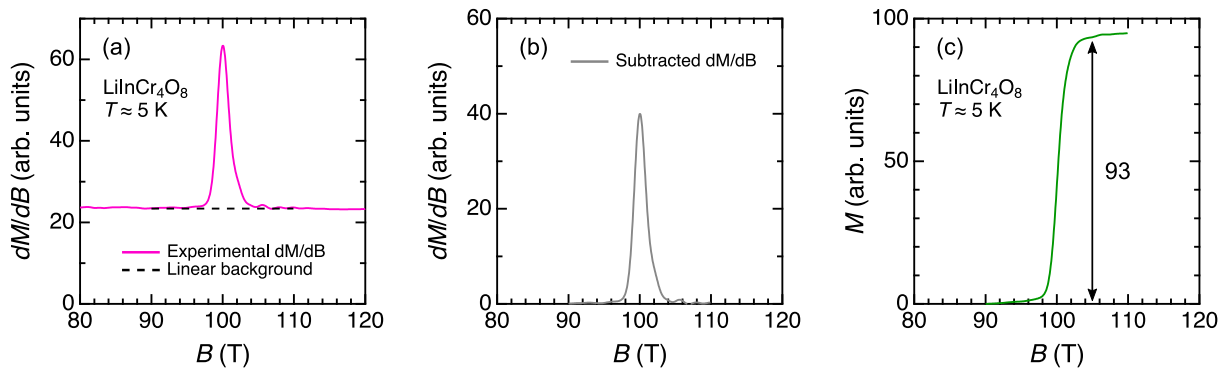


図 5.24: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線の解析。(a) 電磁濃縮装置を用いた第 2 回の誘導法磁化測定で得られた dM/dB の磁場依存性 (ピンク色の実線) と、90~110 T の磁場領域において仮定した線形なバックグラウンド (黒色の点線)。(b) バックグラウンドを差し引いて得られる dM/dB の磁場依存性。(c) (b) の dM/dB データを磁場で積分して得られる磁化曲線の概形。

5.3 横型一巻きコイル装置を用いた $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定の結果

本節では、硫化物 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して、横型一巻きコイル装置を用いて行なった超強磁場磁化測定の結果を報告する。いずれの物質も、異なる最高磁場 B_{max} のパルス磁場発生のもとで複数回測定を行ってデータの再現性を確かめつつ、なるべく高磁場までの測定を目指した。

表 5.10 に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して最低温度 $T \approx 5$ K で行なった磁化測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。プローブには、同軸型磁化検出コイルを用いた。いずれのデータも、磁化曲線を得る際には、1 つの sample-in のデータとその前後で測定した 2 つの sample-out のデータを用いて解析を行なった。

表 5.10: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定の測定条件と解析パラメータ。

データ	磁場発生条件	最高磁場	測定温度	磁化検出コイルの巻き数	out - in - out	x
M10	14 mm, 40 kV	119 T	5 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	2nd - 9th - 4th	-1.0
M11	12 mm, 40 kV	134 T	5 K	19 (1.3 mm) - 8 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0.4
M12	12 mm, 42 kV	144 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0.1
M13	12 mm, 43 kV	146 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0
M14	12 mm, 45 kV	151 T	5 K	14 (1.3 mm) - 6 (2.1 mm)	2nd - 3rd - 4th	0.25

図 5.25~図 5.29 に、データ M10~M14 の結果をそれぞれ示す [120]。また、図 5.30 に全ての M - B 曲線を、磁場上昇過程と下降過程で分離して重ね合わせて示す。磁化の絶対値は、図 5.30 に灰色の太線で示した 72 T までの非破壊型パルスマグネットでの結果 [10] で、磁場上昇過程の M - B 曲線をフィットして校正している。最高磁場付近は dB/dt が小さく磁化信号の検出感度が悪いので、磁化曲線のプロットでは最高磁場から 1~3 T 程度のデータをカットした。

5 つのデータの dM/dB - B 曲線を比較すると、最高磁場の大きさに依らず観測された磁化の異常が定性的によく再現していることが分かる。これらを積分した M - B 曲線も、図 5.30 に示すように再現性高く得られており、特に磁場上昇過程では磁化の絶対値のバラつきが高磁場側まで小さく収まっていることが分かる。中でもデータ M11 とデータ M14 は、磁場上昇時過程と下降過程のいずれも非常に高精度で測定できていると判断される。以下では、代表して 150 T までの高精度観測に成功したデータ M14 の磁化過程をベースに、議論を展開していくことにする。

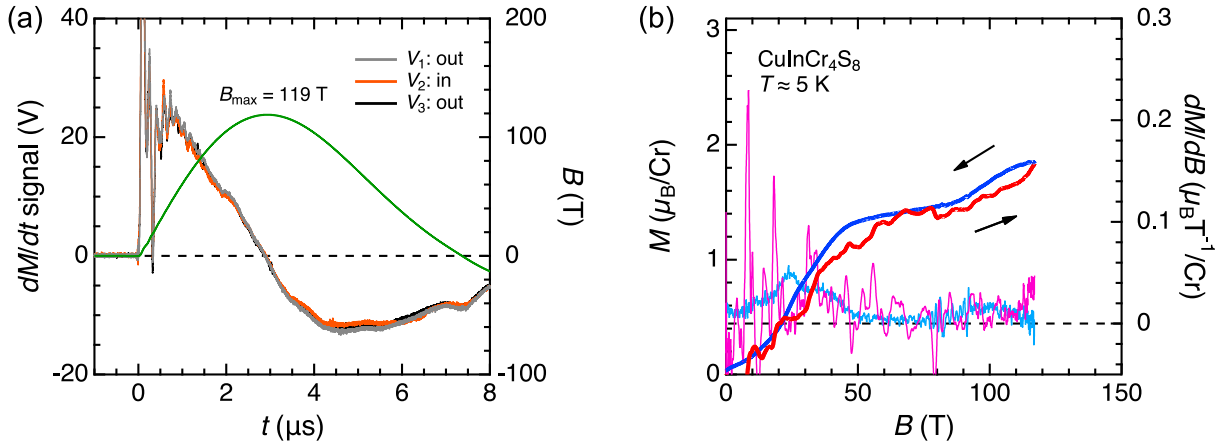


図 5.25: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定結果 (データ M10) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 119$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

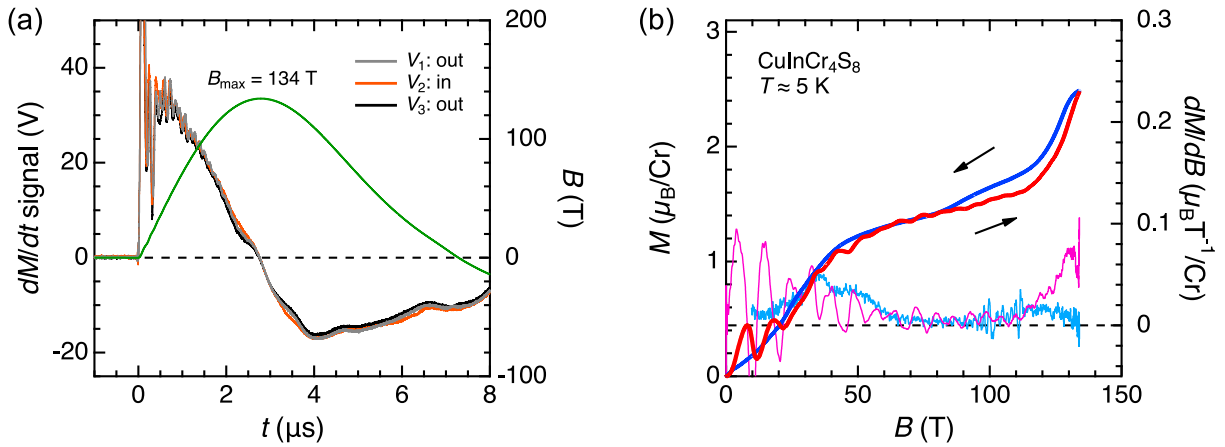


図 5.26: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定結果 (データ M11) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 134$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

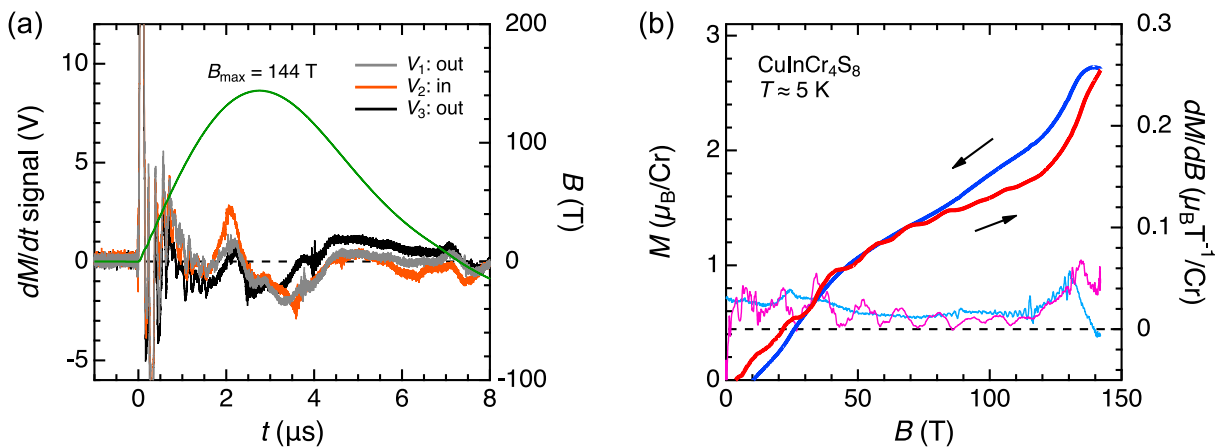


図 5.27: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定結果 (データ M12) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 144$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

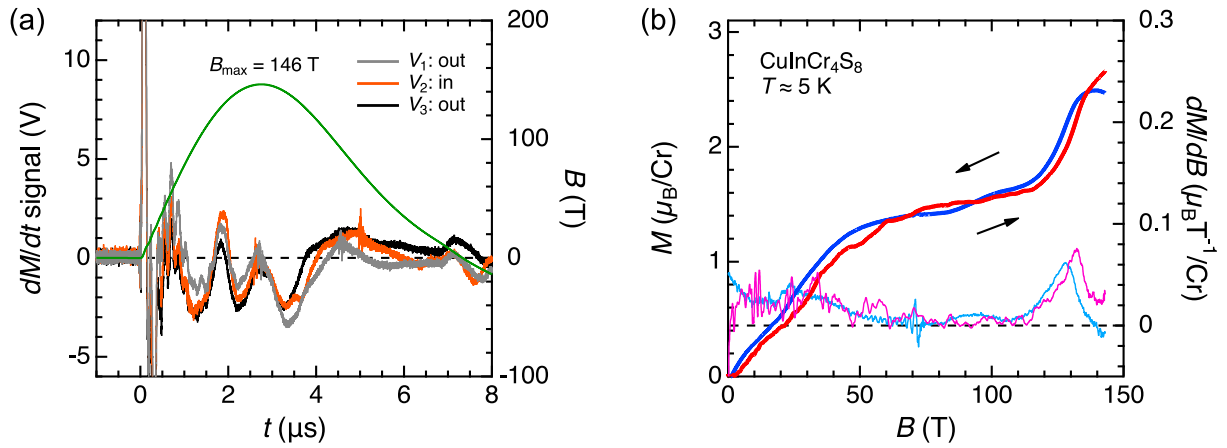


図 5.28: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定結果 (データ M13) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 146$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

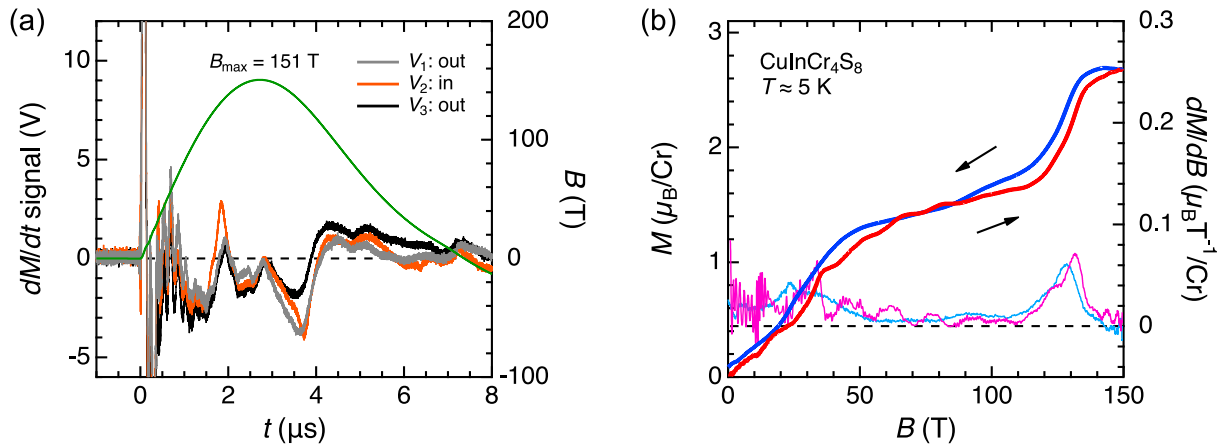


図 5.29: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化測定結果 (データ M14) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 151$ T、測定温度 $T \approx 5$ K。

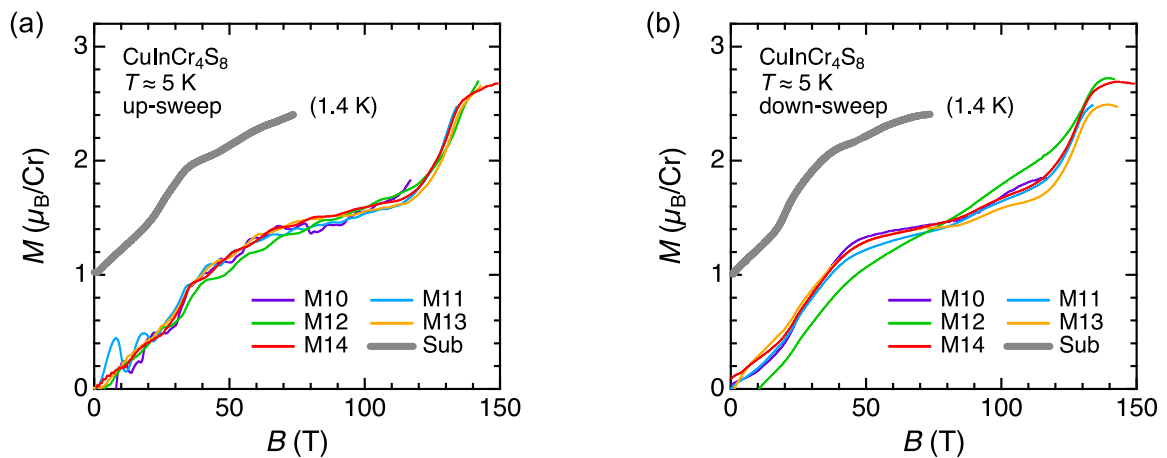


図 5.30: $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程 (M10~M14) を重ね合わせたプロット。(a) 磁場上昇過程、(b) 磁場下降過程。灰色の太線は、非破壊型パルスマグネットで得られた 72 T までの M - B 曲線を、縦軸方向に $1 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ シフトして示したものである [10]。

図 5.31 に、本研究で観測された 150 T までの磁化過程 (データ M14) を、先行研究で観測されていた 72 T までの磁化過程 [10] と合わせて再掲する。(a) が M - B 曲線、(b) が dM/dB - B 曲線である。先行研究では 25 T 付近にヒステリシスを伴うメタ磁性転移が観測されていたが、本研究ではさらに高磁場まで複雑な逐次相転移が観測されていることが分かる。

磁場上昇過程の M - B 曲線に着目すると、図 5.31(a) に茶色の矢印で示すように異常が 4 箇所現れている。これらを、低磁場側から順に $B_{\text{Uc}1} \sim B_{\text{Uc}4}$ と定義する。 $B_{\text{Uc}1} \approx 28$ T では、メタ磁性転移が 10 T 以上の広い磁場領域で観測されており、先行研究での観測と一致している。 $B_{\text{Uc}1}$ の転移後も磁化は緩やかに増加しているが、 $B_{\text{Uc}2} = 65$ T で磁化曲線は折れ曲がって、傾きが大きく減少する様子が観測されている。 $B_{\text{Uc}2}$ での異常については、先行研究でも 65 T 付近における dM/dB の減少傾向が磁場上昇過程と下降過程の両方で観測されている。 $B_{\text{Uc}2}$ での転移後は、磁化の大きさが約 $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ で一定になっていることから、1/2 プラトー相の発現が示唆される。この傾向は $B_{\text{Uc}3} = 112$ T まで続くが、 $B_{\text{Uc}3}$ で再び磁化が急激に増加し始め、 $B_{\text{Uc}4} = 135$ T で磁化曲線は折れ曲がって、傾きが大きく減少する様子が観測されている。

続いて磁場下降過程の M - B 曲線に着目すると、 $B_{\text{Uc}1}$ 、 $B_{\text{Uc}3}$ 、 $B_{\text{Uc}4}$ での傾きの変化は、磁場上昇過程の M - B 曲線の振る舞いと定性的に一致している。しかし、1/2 プラトー相より低磁場側と高磁場側のいずれにおいても、大きなヒステリシスが観測されている。磁場下降過程においてのみ観測された磁化の異常を、図 5.31(a)(b) のそれぞれに黒色の下三角形で示す。顕著なのが、磁場下降過程では $B_{\text{Uc}2} = 65$ T で磁化曲線の傾きが変化せず、50 T より低磁場で磁化が急激に減少している点である。これは、非破壊型パルスマグネットで観測された磁化過程 [図 5.31(a) の緑色の曲線] とも定性的に異なる振る舞いであり、磁場の掃引速度の違いに起因している可能性が高い。また、磁場下降過程では 80 T から $B_{\text{Uc}3} = 112$ T の間で磁化が緩やかに立ち上がっており、この振る舞いも磁場上昇過程とは大きく異なる。これも、1/2 プラトー相の低磁場側での異常な磁化挙動と連動している可能性が高い。

以上をまとめると、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程は、幅広い磁場領域において 1/2 プラトー相を発現することが明らかになった。これは、クロムスピネル硫化物において 1/2 プラトー相が観測された初めての例である。その要因としては、Cr イオンがブリージングパイロクロア格子を組んだことで、小さい四面体内の最近接交換相互作用 J が相対的に強い反強磁性となり、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と同様に磁氣的フラストレーションとスピン-格子結合、磁場の競合が生じたことが考えられる。一方で、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では ACr_2O_4 に比べてより複雑な逐次相転移が、大きなヒステリシスを伴って観測された。ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル硫化物の磁化過程については、3.4 節で紹介したように、 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ では大きなヒステリシスが存在するのに対して $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ ではヒステリシスが存在しない、といった奇妙な振る舞いが観測された報告もある [10]。これらの複雑な磁場応答から、硫化物では第 2 次および第 3 次近接の交換相互作用も寄与して、スピン-格子結合と複雑に絡み合うことが示唆される。

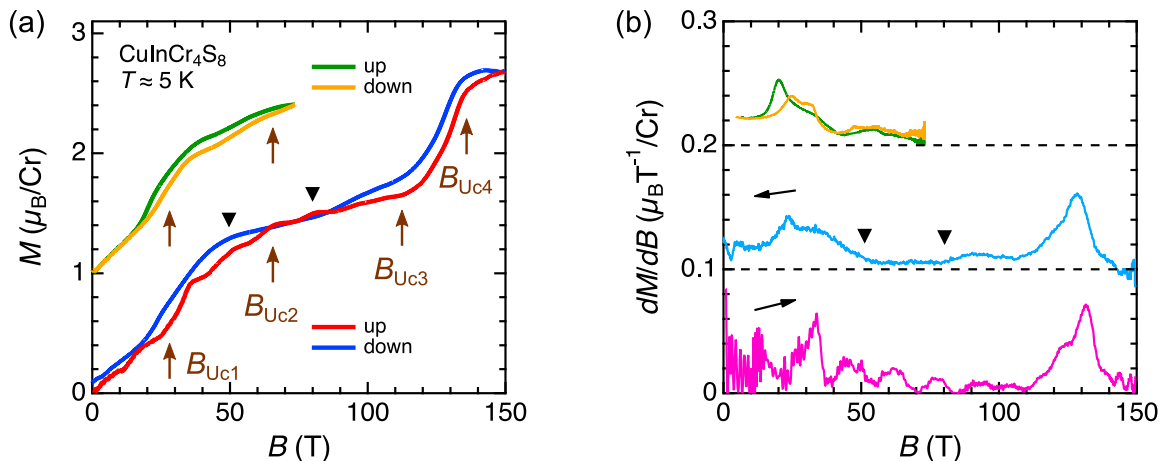


図 5.31: $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の (a) M - B 曲線と (b) dM/dB - B 曲線 (データ M14 と文献 [10] のデータを再掲)。

5.4 各物質の磁氣的性質の考察

本節では、観測された3種類のブリージングパイロクロア格子磁性体 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程を踏まえて、各物質の磁氣的性質を考察する。

5.4.1 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の温度-磁場相図

本研究では、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定により、1/2 プラトー相への転移磁場 B_{c1} 近傍の磁化過程の温度依存性を明らかにした(図 5.6)。また、電磁濃縮装置を用いた測定により、さらなる高磁場における磁化の微分の異常の観測にも成功した [図 5.10(b)、図 5.13(b)]。

図 5.32 は、これら結果を用いて作成した $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の温度-磁場相図である。ここで、横軸については磁場発生時の RuO_2 温度計が示していた温度の揺らぎに対してエラーバーを付けており、磁気熱量効果による試料の温度変化は考慮していない。また、 $B_{c2} \sim B_{c4}$ については、電磁濃縮装置を用いた測定によって dM/dB に異常が見られた磁場をプロットしている。これらの磁場における磁化過程の振る舞いは明らかになっていないので、厳密な転移磁場には対応していない可能性があることに注意しておく。なお、電磁濃縮第3回の実験で得られた dM/dB のデータ [図 5.13(b)] から、 B_{c3} 近傍で磁化が立ち上がっていることが示唆されるので、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ における 1/2 プラトー相の終端磁場は 190 T

弱であると予想される。図 5.32 では、cant 2:2 相と 1/2 プラトー相に対応すると考えられる温度・磁場領域をそれぞれ黄色と緑色の背景色で示しており、相境界が曖昧な領域ではグラデーションを付けている。

また、先行研究で明らかにされている HgCr_2O_4 と ZnCr_2O_4 の温度-磁場相図を、それぞれ図 5.33(a)(b) に示す [7,102]。これらの相図の比較から、(1) 1/2 プラトー相への転移磁場が高温になるにつれてわずかに低磁場へシフトする性質と、(2) 1/2 プラトー相を発現する温度領域がネール温度よりも高温側までせり出す性質は、ブリージングの有無に関わらずクロムスピネル酸化物全般に共通していることが分かる。

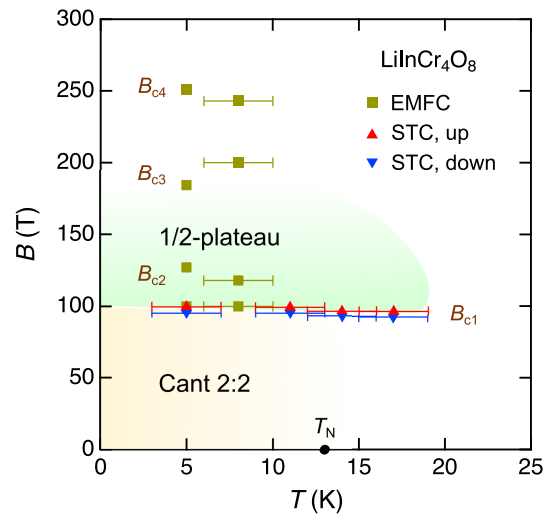


図 5.32: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する強磁場磁化測定の結果を元にして作成した温度-磁場相図。

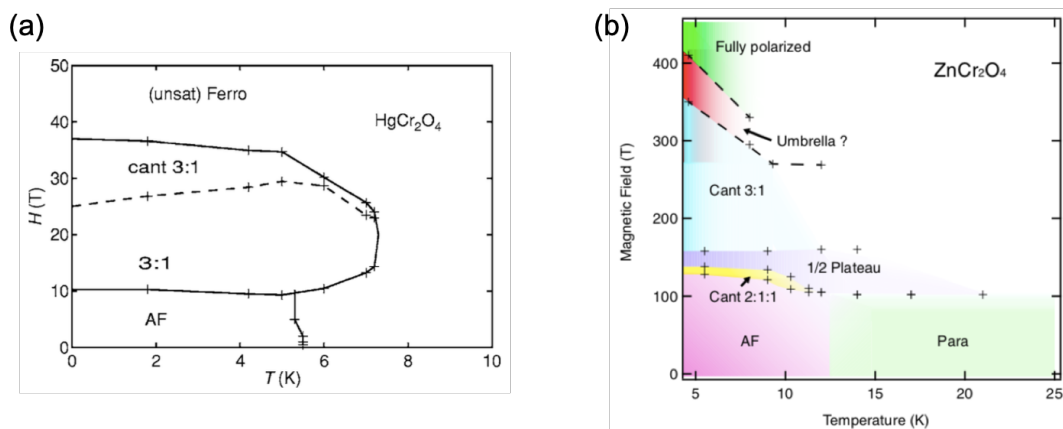


図 5.33: (a) HgCr_2O_4 の温度-磁場相図 [7]。 (b) ZnCr_2O_4 の温度-磁場相図 [102]。

5.4.2 クロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁化過程との比較

図 5.34(a) に、本研究で観測された $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) と $CuInCr_4S_8$ の磁化過程を、先行研究で観測されていた従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) の磁化過程と合わせて示す [12,13,98]。

まずは、酸化物における $1/2$ プラトー相への転移に伴う磁化のとびの大きさに着目しよう。いずれの物質も、低磁場側では磁化が磁場に対してほぼ線形に増加しているが、 $1 \mu_B/Cr$ に到達する前に磁化が急激なとびを示して $1/2$ プラトーを発現している。各物質に対して、磁化がとび始める時の磁化の大きさをキュリーワイス温度の絶対値に対してプロットしたものを、図 5.34(b) に示す。この磁化の大きさが小さい (= 磁化のとびが大きい) ほどスピン-格子結合が強いことを示唆するが、図 5.34(b) を見る限りはこの値とキュリーワイス温度の絶対値との間に明確な相関はない。したがって、クロムスピネル酸化物におけるスピン-格子結合の強さは交換相互作用の強さには依存しておらず、各物質固有の結晶構造に依存していると考えられる。

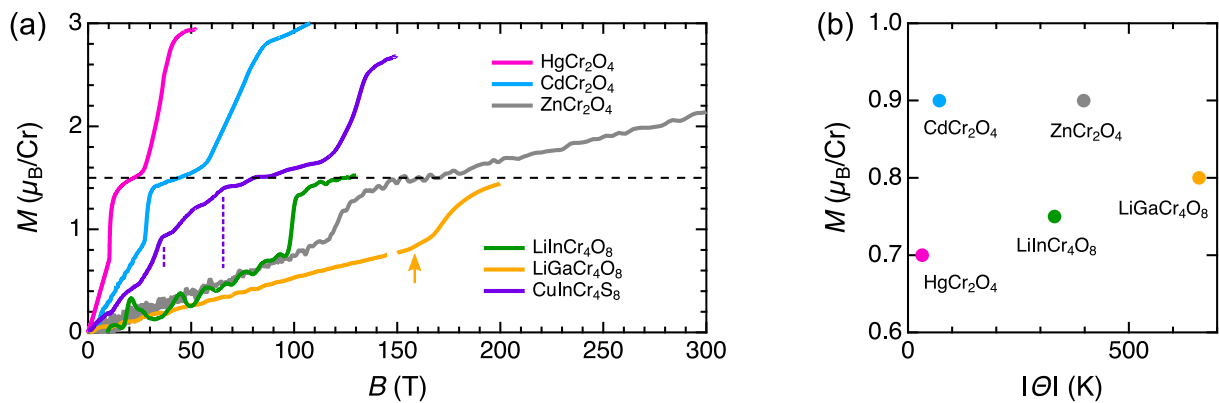


図 5.34: (a) $LiMCr_4O_8$ ($M=In, Ga$) および $CuInCr_4S_8$ の磁化過程と、 ACr_2O_4 ($A=Hg, Cd, Zn$) の磁化過程との比較。 ACr_2O_4 の磁化過程のデータは、文献 [12,13,98] から引用。全て磁場上昇過程でのデータである。(b) 5 種類のクロムスピネル酸化物における、磁化がとび始める時の磁化の大きさとキュリーワイス温度の絶対値との関係。

次に、各々のブリージングパイロクロア格子磁性体の磁化過程の特徴について、 $1/2$ プラトー相への相転移近傍の振る舞いに焦点を当てて言及する。図 5.34(a) に示した 5 種類の酸化物の磁化過程に対して、横軸の磁場をキュリーワイス温度の絶対値で規格化してプロットしたものを、図 5.35 に示す。

$LiInCr_4O_8$ の磁化過程の特徴としては、 $1/2$ プラトー相への転移において $HgCr_2O_4$ に匹敵する大きさの磁化のとびを示しており、磁化のとびも他の物質に比べて急峻であることが挙げられる [図 5.35(a)]。これは、 $LiInCr_4O_8$ におけるスピン-格子結合が強いことを示唆している。対照的に、 $LiGaCr_4O_8$ の磁化過程は、 $1/2$ プラトー相への転移における磁化のとびが比較的ブロードである。また、図 5.34(a) に矢印で示すように、 $B_{c2} = 171$ T での大きな磁化のとびの直前にも、 $B_{c1} = 159$ T で小さな磁化のとびが現れるのが特徴的である。これは、cant 2:2 相と $1/2$ プラトー相の間の中間磁場領域にも、何らかの磁気相が存在することを示唆している。 $1/2$ プラトー相直前での中間相の存在については、 $ZnCr_2O_4$ や $MgCr_2O_4$ でも cant 2:1:1 相の観測が過去に報告されている [12,101,102,196]。しかし、図 5.35(b) に示すように、cant 2:1:1 相は磁化のとびの高磁場側に緩やかな磁化の傾きを伴って現れており、 $LiGaCr_4O_8$ で観測された磁化過程の振る舞いとは明確に異なる。したがって、 $LiGaCr_4O_8$ における $1/2$ プラトー相直前の二段転移は、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体に特有の磁気現象である可能性が高い。

硫化物 $CuInCr_4S_8$ についても、 ACr_2O_4 と同様に幅広い磁場領域において $1/2$ プラトーを発現しているが、 $1/2$ プラトー相より低磁場側の磁化過程の振る舞いは酸化物とは大きく異なっている。まず、メタ磁性転移が現れ始める 25 T 付近における磁化の大きさは $0.5 \mu_B/Cr$ 程度であり、これは酸化物において磁化がとび始める時の磁化の大きさ ($0.7 \sim 0.9 \mu_B/Cr$) に比べてかなり小さい [図 5.34(b) 参照]。しかし、メタ磁性

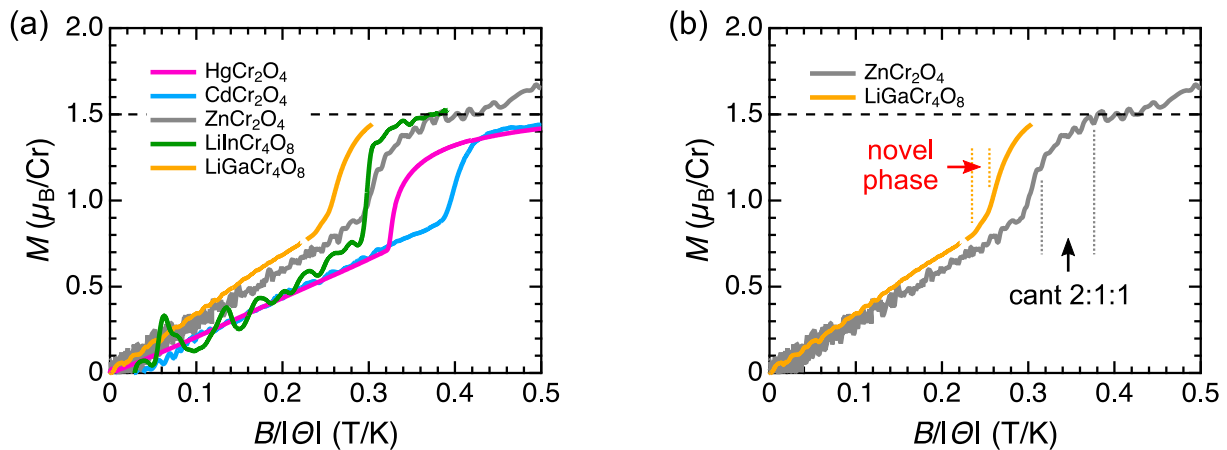


図 5.35: (a) 5 種類のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と LiMCr_4O_8 の磁化過程に対して、横軸の磁場をキュリーワイス温度の絶対値で規格化してプロットしたもの。(b) $1/2$ プラトー相直前に中間相を発現する ZnCr_2O_4 と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程。全て磁場上昇過程でのデータである。

転移後も磁化は $1 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$ 弱にまでしか到達しておらず、図 5.34(a) に点線で示した $38\sim 65$ T の磁場領域で磁化は再び緩やかに増加している。この振る舞いは、 $1/2$ プラトー相直前における中間相の存在を強く示唆する。 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の場合は、ブリージングパイロクロア格子を形成する小さい四面体内で $J > 0$ 、大きい四面体内で $J' < 0$ となっており、同じ磁気モデルで記述できる物質の前例がない。そのため、本研究で観測された $1/2$ プラトー相直前の中間相でどのような磁気構造を実現しているかは非自明であり、非常に興味深い。

以上で議論したように、本研究対象のブリージングパイロクロア格子磁性体は三者三様の磁化過程の振る舞いを示すことが明らかになった。そこで、このような多彩な磁化過程に対してスピン-格子結合やブリージング異方性がどのように寄与しているのかを解明するのが、本系の磁場誘起相転移の系統的な理解には必要不可欠である。第 6 章と第 7 章では、さらに磁歪測定と理論研究の結果を紹介し、各物質の磁化過程の振る舞いを多角的に議論していく。

5.4.3 交換相互作用の見積もり

最後に、各々のブリージングパイロクロア格子磁性体における交換相互作用の強さについて議論する。

(1) LiMCr_4O_8

3.2 節で述べたように、 LiMCr_4O_8 の磁化率の温度依存性曲線の高温側をフィットして見積もられたキュリーワイス温度は、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -331.9$ K、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で $\Theta_{\text{CW}} = -658.8$ K となっている [9]。平均場近似のもとでは、キュリーワイス温度と常磁性相における全ての交換相互作用の和との間には、以下のような関係が成り立つ。

$$\Theta_{\text{CW}} = -\frac{S(S+1)}{3k_{\text{B}}} \sum_k z_k J_k \quad (5.2)$$

ここで、 z_k は 1 磁性サイト当たりの交換相互作用 J_k のボンド数である。 LiMCr_4O_8 では 2 種類の最近接交換相互作用 J 、 J' が支配的に働いているので、キュリーワイス温度の大きさは常磁性相における J と J' の強さの和を反映している。3.1.3 節で紹介したように、室温での結晶構造パラメータを用いた第一原理計算によって、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では $J/k_{\text{B}} = 59.8$ K、 $J'/k_{\text{B}} = 22.0$ K、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では $J/k_{\text{B}} = 66.2$ K、 $J'/k_{\text{B}} = 100.0$ K と見積もられている [11]。

しかし、一般に温度を下げていくと格子定数は小さくなり、交換相互作用の強さも変化する。さらに、低温の磁気秩序相ではスピン・ヤーン=テラー効果によって Cr が組む正四面体が歪むために、 J や J' の強さは大きく変化すると考えられる。低磁場側の cant 2:2 相では、各々の四面体は tetragonal の局所歪みを有しており、2 種類の長さのボン드가生じる。ブリージングパイロクロア格子の場合は、この現象が大小各四面体で発生するので、系全体で 4 種類の強さの最近接交換相互作用が生じることが予想される。これらを、図 5.36(a) に示すようにそれぞれ J_α 、 J_β (小さい四面体内)、 J'_α 、 J'_β (大きい四面体内) と定義する。ここで、交換相互作用が J_α もしくは J'_α のボン드는、隣接するスピン同士が傾角反強磁性の配置となっており、一つの四面体当たり 4 個存在する。一方で、交換相互作用が J_β もしくは J'_β のボン드는、隣接するスピン同士が強磁性の配置となっており、一つの四面体当たり 2 個存在する。いずれの交換相互作用も反強磁性であり、その強さは $J_\alpha > J_\beta$ 、 $J'_\alpha > J'_\beta$ となる。これらの値を定量的に見積もるのは現時点では困難であるが、cant 2:2 相における磁化曲線の傾きからそれらの強さの和 $2(J_\alpha + J'_\alpha) + (J_\beta + J'_\beta)$ に関する情報を得ることができる。

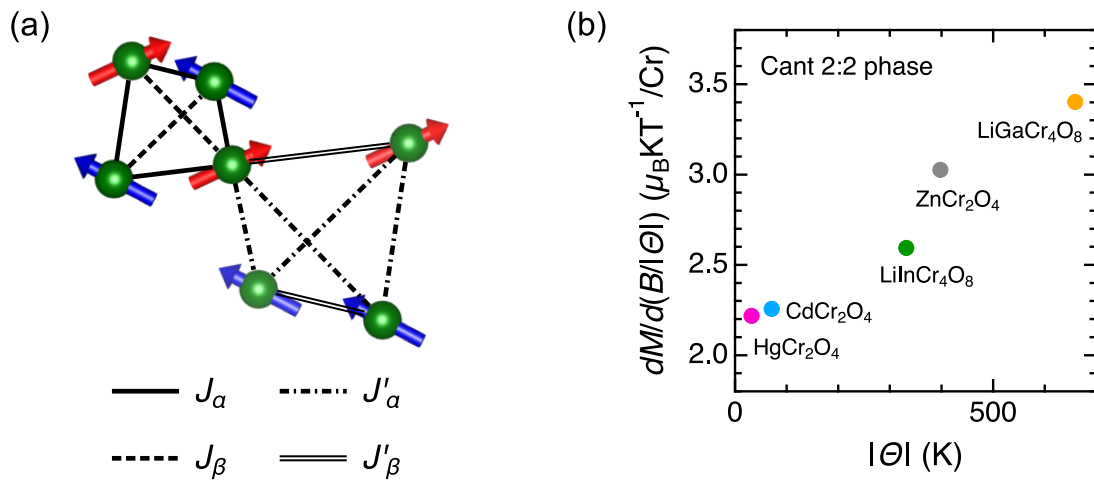


図 5.36: (a) ブリージングパイロクロア格子反強磁性体における、cant 2:2 相での磁気構造と 4 種類の最近接交換相互作用。(b) 5 種類のクロムスピネル酸化物における、cant 2:2 相での磁化曲線の傾きとキュリーワイス温度との関係。

5 種類の酸化物に対して、図 5.35(a) に示した cant 2:2 相での磁化曲線の傾きをキュリーワイス温度の絶対値に対してプロットしたものを、図 5.36(b) に示す。この図から、キュリーワイス温度が大きい物質ほど cant 2:2 相における磁化曲線の傾きが大きい傾向があることが分かる。これは、クロムスピネル酸化物において交換相互作用が強い物質ほど、常磁性相における交換相互作用の強さの和に対する cant 2:2 相での交換相互作用の強さの和が弱いことを示唆している。したがって、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ を比較すると、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の方が $[2(J_\alpha + J'_\alpha) + (J_\beta + J'_\beta)]/3(J + J')$ の値が小さいことが予想される。

(2) $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$

3.3 節で述べたように、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化率の温度依存性曲線をフィットして見積もられたキュリーワイス温度は $\Theta_{\text{CW}} = -7 \times 10 \text{ K}$ となっている [10]。硫化物の場合には、2 種類の最近接交換相互作用 J 、 J' に加えて、比較的強い第 2 次および第 3 次近接交換相互作用も働く。したがって、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ におけるキュリーワイス温度と交換相互作用との間には、次式のような関係が成り立つ。

$$\Theta_{\text{CW}} = -\frac{S(S+1)}{k_B}(J + J' + J_{\text{FN}}) \quad (5.3)$$

ここで、次近接以降の交換相互作用をまとめて $J_{\text{FN}} \equiv 4J_2 + 2J_{3a} + 2J_{3b}$ と定義している (J_2 、 J_{3a} 、 J_{3b} の

定義については、図 3.5 を参照)。

次に、本研究で観測された $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の強磁場磁化過程から、飽和磁場を見積もろう。図 5.31 から、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化曲線は、1/2 プラトー相より高磁場側では $B_{\text{UC4}} = 135 \text{ T}$ で折れ曲がった後は 150 T までほぼ線形に増加しており、150 T で磁化が約 $2.7 \mu_{\text{B}}$ まで到達していることが分かる。この高磁場側での振る舞いは、 HgCr_2O_4 や CdCr_2O_4 の磁化曲線に非常に類似しており [7, 13, 98]、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の場合も B_{UC4} から飽和磁場 B_{sat} の間において磁化が単調な増加傾向を示すことが予想される。そこで、 B_{UC4} より高磁場側における $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁場上昇過程の磁化曲線を直線で外挿すると、図 5.37 に示すように飽和磁化の $3 \mu_{\text{B}}$ に到達する磁場の大きさは $B_{\text{sat}} = 1.8 \times 10^2 \text{ T}$ と見積もられる。ここで、キュリーワイス温度の値には全ての交換相互作用が寄与するが、飽和磁場の値には反強磁性の交換相互作用のみが寄与するのが注意すべき点である。3.1.3 節で紹介したように、P. Ghosh 等による第一原理計算から J 、 J_2 、 J_{3a} 、 J_{3b} は反強磁性、 J' は強磁性であることが示唆されている [11]。これに従って J 、 J_2 、 J_{3a} 、 J_{3b} のみが反強磁性であると仮定すると、飽和磁場の値と交換相互作用との間には

$$B_{\text{sat}} = \frac{4S}{g\mu_{\text{B}}}(J + J_{\text{FN}}) \quad (5.4)$$

の関係が理論的には成り立つ。ここで、スピン-格子結合などの効果は無視している。

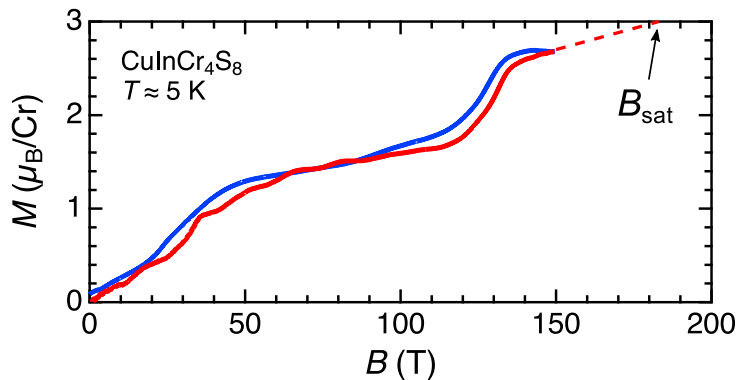


図 5.37: 本研究で観測されたデータ M14 の磁化曲線に基づく $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の飽和磁場の見積もり。

以上の考察を踏まえると、式 (5.3) と式 (5.4) を連立することで、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における反強磁性交換相互作用の強さの和 $J + J_{\text{FN}}$ と強磁性交換相互作用の強さ J' を独立に導くことができる。同様の解析は約 40 年前に R. Plumier 等によって行われていたが、計算に用いられた飽和磁場の値が 146 T とやや小さい [153]。改めて、Y. Okamoto 等によるキュリーワイス温度の見積もり値 $\Theta_{\text{CW}} = -7 \times 10 \text{ K}$ [10] と本研究での飽和磁場の見積もり値 $B_{\text{sat}} = 1.8 \times 10^2 \text{ T}$ を式 (5.3) と式 (5.4) に代入すると、 $(J + J_{\text{FN}})/k_{\text{B}} = 42 \text{ K}$ 、 $J'/k_{\text{B}} = -23 \text{ K}$ と計算される (ここで、 $g = 2$ とした)。これは、第一原理計算による見積もり ($J/k_{\text{B}} = 14.7 \text{ K}$ 、 $J'/k_{\text{B}} = -26.0 \text{ K}$ 、 $J_2/k_{\text{B}} = 1.1 \text{ K}$ 、 $J_{3a}/k_{\text{B}} = 6.4 \text{ K}$ 、 $J_{3b}/k_{\text{B}} = 4.5 \text{ K}$) とよく一致しており [11]、これらの交換相互作用の見積もりが定量的にもかなり正しいことを示唆する。この結果は、最近接 Cr 原子間における反強磁性の J と強磁性の J' が $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁気物性を支配しているという予想を強く支持している。

特に、強磁性交換相互作用 J' が最も強くなっていることから、大きい四面体内の 4 つのスピンは印加磁場中においても強磁性配置を取りやすいと考えられる。それにも関わらず、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ はクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と同様に幅広い磁場領域で 1/2 プラトーを発現するのは非常に興味深く、これは小さい四面体内の強い反強磁性交換相互作用 J とスピン-格子結合に起因していると考えられる。しかし、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ で発現する 1/2 プラトー相では、 ACr_2O_4 で発現する $P4_332$ 対称性の構造とは異なる 3-up, 1-down のスピン配置を取ることが予想される。これについては、7.2 節で議論する。

6 LiMCr₄O₈ (M=In, Ga) および CuInCr₄S₈ における強磁場磁歪測定

6.1 非破壊型パルスマグネットを用いた磁歪測定の結果

本節では、LiInCr₄O₈ と CuInCr₄S₈ に対して、非破壊型パルスマグネット (ミッドパルスマグネット) を用いて行った強磁場磁歪測定の結果を報告する。両物質とも最高磁場 50 T の条件下において、縦磁歪と横磁歪を独立に測定した。

6.1.1 LiInCr₄O₈

表 6.1 に、LiInCr₄O₈ に対する磁歪測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。測定は、長さ 2~3 mm 程度にカットした焼結体試料をファイバーに接着して行った。データ L01 と L02 は、異なる試料に対して測定した縦磁歪の結果である。データ L03 は、磁場印加方向に対して 90° 折り曲げたファイバーに、データ L01 と L02 とは異なる焼結体試料を接着して測定した横磁歪の結果である。光フィルターは、最も感度の高いフィルター A を用いた [図 4.19(a) 参照]。測定温度は、全て $T = 4.2$ K である。

表 6.1: 非破壊型パルスマグネットを用いて行なった LiInCr₄O₈ の磁歪測定の測定条件。

データ	最高磁場	磁歪測定方向	測定温度	試料	光フィルター
L01	50 T	$\Delta L \parallel B$	4.2 K	LiInCr ₄ O ₈ #1 (焼結体)	A
L02	50 T	$\Delta L \parallel B$	4.2 K	LiInCr ₄ O ₈ #2 (焼結体)	A
L03	48 T	$\Delta L \perp B$	4.2 K	LiInCr ₄ O ₈ #3 (焼結体)	A

図 6.1~図 6.3 に、データ L01~L03 の結果をそれぞれ示す。図 6.1~図 6.3 の (a) では、FBG からの反射光強度の時間依存性を左の軸に、磁場波形を右の軸に示している。図 6.1~図 6.3 の (b) は、反射光強度に対して光フィルターの変換率 a_f を適用して得られた磁歪 $\Delta L/L$ の磁場依存性を示しており、赤色が磁場上昇過程、青色が磁場下降過程のデータに対応している。

磁化測定の結果から、LiInCr₄O₈ は 50 T までは相転移を起こさずに、磁場に対して磁化が単調に増加することが分かっている [130, 185]。縦磁歪曲線のデータ L01 と L02 を見ると、いずれも磁場印加直後は $\Delta L/L$ が減少するが、途中で増加に転じる様子が観測されている。しかし、 $\Delta L/L$ が増加に転じる磁場の大きさは両データで一致しておらず、反強磁性相における磁気ドメインの揃い方に違いがあったためだと考えられる。また、横磁歪曲線のデータ L03 については、S/N 比が悪いものの、縦磁歪曲線と定性的に類似した振る舞いが観測されている。以上の比較から、LiInCr₄O₈ は低磁場での反強磁性相においておおよそ等方的な磁歪が生じることが示唆される。

次に磁歪の大きさに着目すると、いずれのデータも全体の磁歪の変化は $\Delta L/L = 2 \times 10^{-5}$ 以下に収まっていることが分かる。なお、粉末試料に対する FBG 磁歪測定では、実際の格子定数の変化に比べて 1/10 ~ 1/5 程度の磁歪しか検出されることが経験的に分かっている。したがって、LiInCr₄O₈ は 50 T までは 10^{-4} オーダーの格子定数の変化が起きていると予想される。

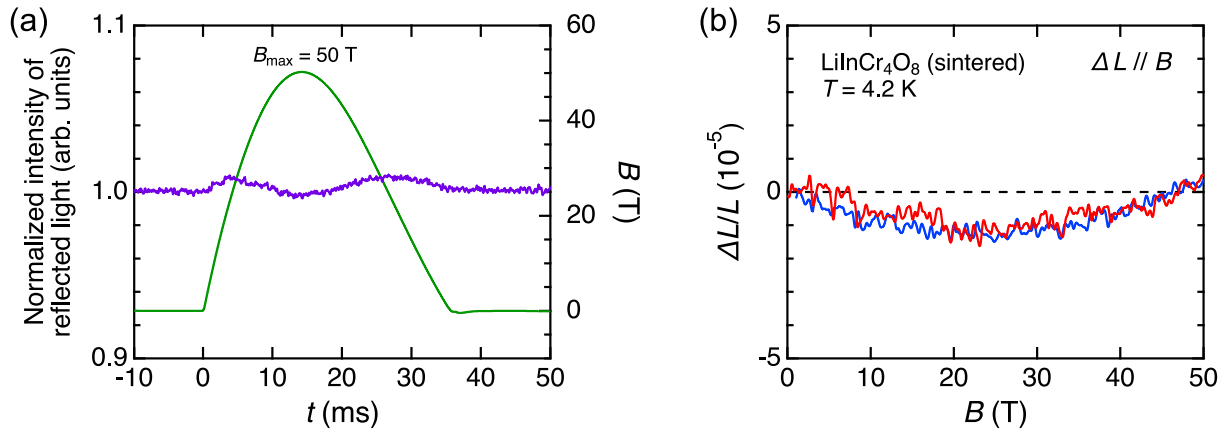


図 6.1: 非破壊型パルスマグネットを用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#1 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L01) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 50$ T、測定温度 $T = 4.2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

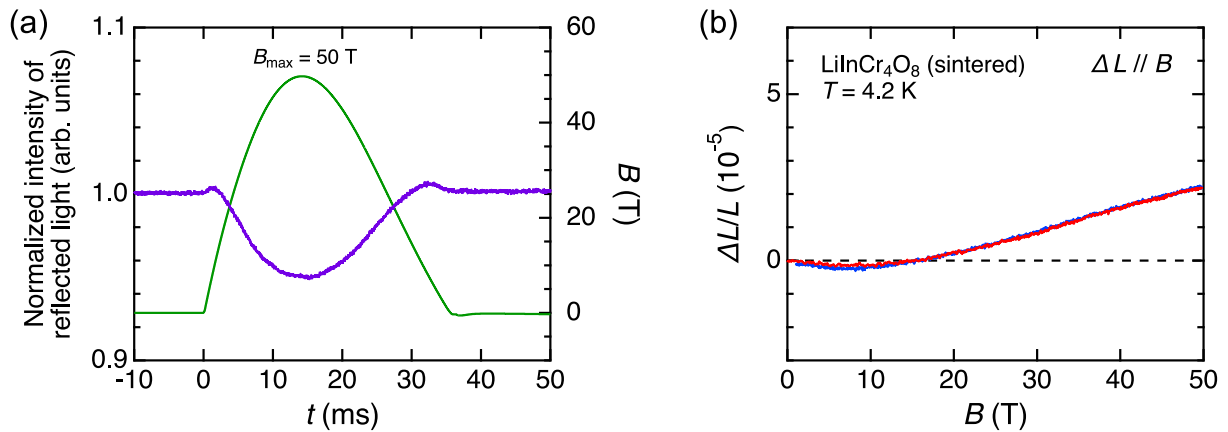


図 6.2: 非破壊型パルスマグネットを用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#2 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L02) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 50$ T、測定温度 $T = 4.2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

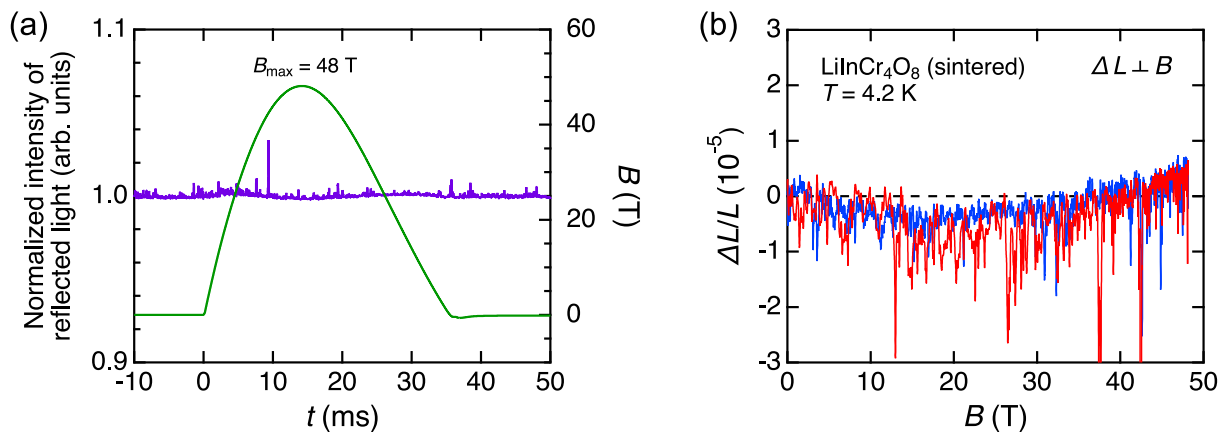


図 6.3: 非破壊型パルスマグネットを用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#3 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L03) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 48$ T、測定温度 $T = 4.2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \perp B$ 。

6.1.2 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$

表 6.2 に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する磁歪測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。測定は、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の時と同様に、長さ 2~3 mm 程度にカットした焼結体試料をファイバーに接着して行った。データ L04 と L05 は、同一の試料・接着条件のもとで測定した縦磁歪の結果である。データ L06 は、磁場印加方向に対して 90° 折り曲げたファイバーに、データ L04 と L05 とは異なる焼結体試料を接着して測定した横磁歪の結果である。光フィルターは、最も感度の高いフィルター A を用いた。測定温度は、データ L04 と L06 は $T = 4.2$ K、データ L05 は $T \approx 2$ K である。

表 6.2: 非破壊型パルスマグネットを用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁歪測定の測定条件。

データ	最高磁場	磁歪測定方向	測定温度	試料	光フィルター
L04	50 T	$\Delta L \parallel B$	4.2 K	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ #1 (焼結体)	A
L05	50 T	$\Delta L \parallel B$	2 K	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ #1 (焼結体)	A
L06	48 T	$\Delta L \perp B$	4.2 K	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ #2 (焼結体)	A

図 6.4~図 6.6 に、データ L04~L06 の結果をそれぞれ示す。図 6.4~図 6.6 の (b) では、赤色が磁場上昇過程、青色が磁場下降過程の磁歪曲線に対応している。

磁化測定の結果から、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ は 25 T 付近でメタ磁性転移を起こすことが分かっていた [10]。縦磁歪曲線のデータ L04 と L05 を見ると、いずれも磁場上昇過程では $\Delta L/L$ が約 32 T までは単調に増加した後、35 T 付近で急激に増加し、約 38 T より高磁場では再び緩やかに増加していく様子が観測されている。一方で、磁場下降過程では 38 T 付近と 28 T 付近で二段階の急激な $\Delta L/L$ の減少が観測されており、磁化曲線と同様に磁歪曲線にもヒステリシスが存在している。4.2 K と 2 K で、これらの磁歪曲線の振る舞いに違いは見られない。横磁歪曲線のデータ L06 についても、30 T 付近でヒステリシスを伴う急激な $\Delta L/L$ の増加が観測されており、縦磁歪曲線と大まかに類似した振る舞いを示している。なお、観測された磁歪の大きさについては、縦磁歪は 50 T で $\Delta L/L \approx 2 \times 10^{-4}$ 程度であるのに対して、横磁歪はその半分程度になっている。しかし、検出された縦磁歪と横磁歪の定量的な差は、試料の接着条件や光フィルターから磁歪への変換誤差から生じている可能性があるため、本論文ではこれ以上言及しない。

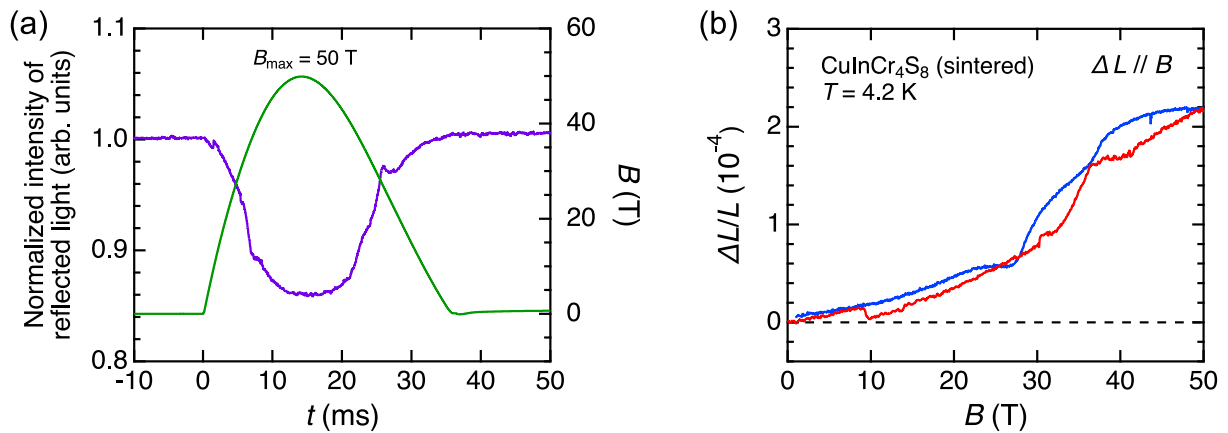


図 6.4: 非破壊型パルスマグネットを用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料#1 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L04) のまとめ。最高磁場 $B_{\max} = 50$ T、測定温度 $T = 4.2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

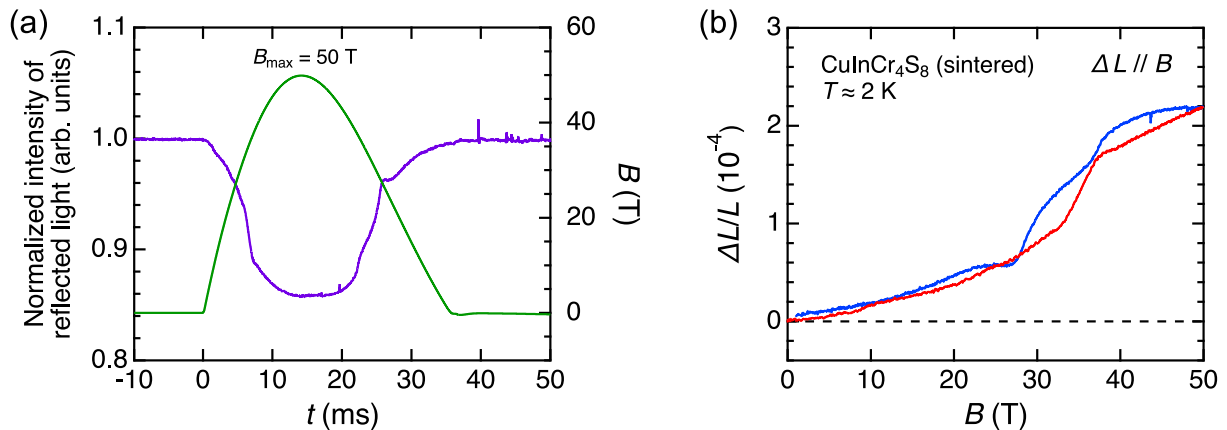


図 6.5: 非破壊型パルスマグネットを用いて行った $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料#1 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L05) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 50$ T、測定温度 $T \approx 2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

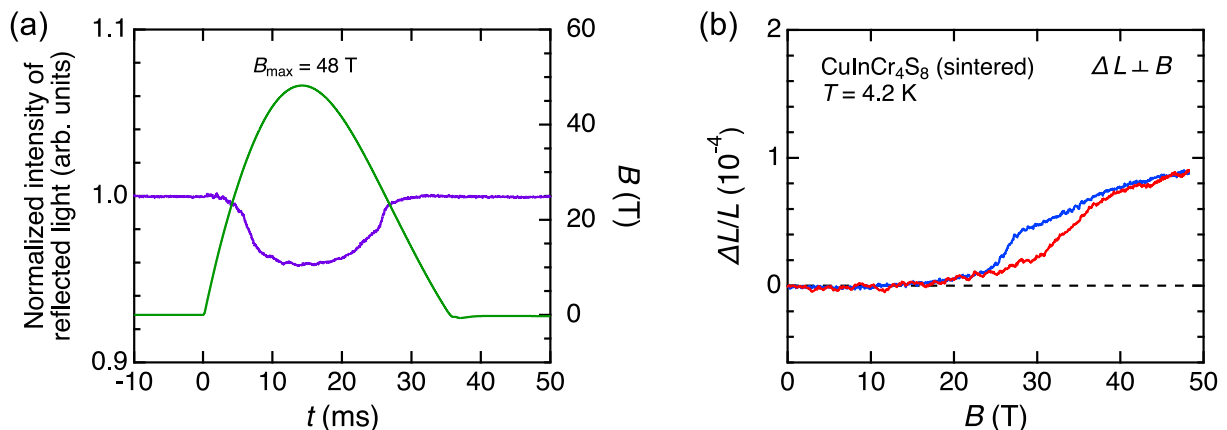


図 6.6: 非破壊型パルスマグネットを用いて行った $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料#2 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L06) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 50$ T、測定温度 $T = 4.2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \perp B$ 。

次に、縦磁歪曲線と横磁歪曲線の振る舞いをより詳細に比較する。図 6.7(a)(b) に、縦磁歪のデータ L05 と横磁歪のデータ L06 を、それぞれ磁場上昇過程と下降過程で分離して重ね合わせて示す。また、各データに対して $\Delta L/L$ の変化が最も顕著な磁場領域を、グラフの色に対応した背景色で示した。データをよく見ると、磁場上昇過程では 31~33 T、磁場下降過程では 25~28 T の磁場領域においては、横磁歪のみが大きく変化していることが分かる。一方で、磁場上昇過程では 33~38 T、磁場下降過程では 28~38 T の磁場領域においては、縦磁歪と横磁歪が共に大きく変化しており、特に縦磁歪の変化が顕著になっていることが分かる。このような異方的な磁歪の振る舞いは、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における単一イオン異方性の存在を示唆する。今後、ESR 測定などによって $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における磁気異方性の有無を直接検証する必要がある。

以上の結果をまとめると、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ ではメタ磁性転移を発現する磁場領域において、格子定数の急激な増加を伴う構造相転移を起こすことが明らかになった。また、この構造相転移では格子の膨張の仕方にわずかな空間異方性が存在することが明らかになった。6.4 節では、磁歪曲線と磁化曲線を比較して、メタ磁性転移近傍でのスピン-格子結合の寄与についてより詳細に議論する。

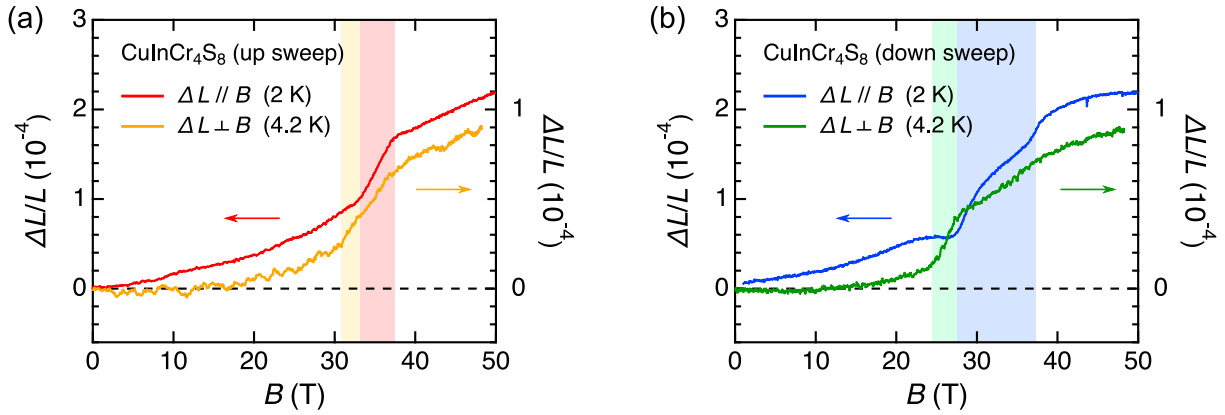


図 6.7: $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁歪曲線 (L05, L06) を重ね合わせたプロット。(a) 磁場上昇過程、(b) 磁場下降過程。縦磁歪のデータ (L05) は左の軸に、横磁歪のデータ (L06) は右の軸に対応。

6.2 横型一巻きコイル装置を用いた磁歪測定の結果

前節では、非破壊型パルスマグネットを用いた磁歪測定により、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における 50 T までの磁歪の振る舞いが詳細に観測できたことを述べた。そこで、さらに高磁場側での逐次相転移における磁歪の観測を目指して、これら両物質に対して横型一巻きコイル装置を用いて超強磁場磁歪測定を行ったので、結果を報告する。両物質とも、異なる接着条件や最高磁場 B_{max} のパルス磁場発生のもとで、複数回測定を行った。試料空間の都合上、磁歪測定方向は縦磁歪のみである。

6.2.1 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$

表 6.3 に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する磁歪測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。測定試料は、データ L07 と L08 では粉末試料と Stycast1266 を混ぜて固めたペレットを、データ L09 と L10 では焼結体試料を用いた。光フィルターは、データ L07 では最も感度の高いフィルター A を、データ L08~L10 では大きな磁歪変化を検出できるフィルター C を用いた。測定温度は、データ L07~09 は $T \approx 5$ K、データ L10 は $T = 17 \pm 2$ K である。

表 6.3: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁歪測定の測定条件。

データ	最高磁場	磁歪測定方向	測定温度	試料	光フィルター
L07	91 T	$\Delta L \parallel B$	5 K	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ #4 (粉末ペレット)	A
L08	113 T	$\Delta L \parallel B$	5 K	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ #4 (粉末ペレット)	C
L09	133 T	$\Delta L \parallel B$	5 K	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ #5 (焼結体)	C
L10	133 T	$\Delta L \parallel B$	17 ± 2 K	$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ #5 (焼結体)	C

図 6.8~図 6.11 に、データ L07~L10 の結果をそれぞれ示す。図 6.8~図 6.11 の (b) では、赤色が磁場上昇過程、青色が磁場下降過程の磁歪曲線に対応している。

粉末ペレットに対して $B_{\text{max}} = 91$ T のパルス磁場発生のもとで測定したデータ L07 を見ると、下に凸の曲線を描きながら 91 T まで $\Delta L/L$ は緩やかに増加しており、磁場上昇過程と下降過程で磁歪曲線の振る舞いがよく一致していることが分かる。非破壊型パルスマグネットを用いて得られた磁歪曲線に比べて $\Delta L/L$

の検出感度は悪いが、50 T までの磁歪曲線の振る舞いもデータ L01 や L02 と定性的に一致している。

さらに高磁場を印加して得られたデータ L08 では、磁化が急激に増加する $B_{c1} = 100$ T 近傍において、 $\Delta L/L$ の急激な増加が観測された。したがって、 B_{c1} における相転移は格子が急激に膨張する構造相転移を伴うことが実証された。ゆえに、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ においても 1/2 プラトローの発現にスピン-格子結合が寄与していることが強く示唆される。この相転移近傍において検出された $\Delta L/L$ の変化は $\Delta L/L \approx 3 \times 10^{-4}$ にも及んでおり、 B_{c1} より低磁場側での $\Delta L/L$ の変化に比べて 5 倍程度大きい。しかし、相転移が起きた後は磁歪曲線が大きく振動してしまっており、最高磁場近傍から磁場下降過程にかけては $\Delta L/L$ の磁場依存性が精度良く測れていない(そのため、磁場下降過程のデータは点線で示した)。この振動は、FBG の反射光強度の生データ [図 6.9(a)] に示すように時間に対して周期的になっていることから、 B_{c1} における急激な格子歪みによって発生した衝撃波が試料中を伝搬していると考えられる。4.2 節で述べたように、同様の現象は過去にも報告されている [19, 190, 195]。焼結体に対して測定したデータ L09 や L10 でも、データ L08 と同様の磁歪曲線の振る舞いが観測されている。試料のファイバーへの接着方法も複数試したが、現時点では相転移後の磁歪曲線の振動を防いで磁場下降過程まで精度良く測定することはできていない。

なお、データ L10 は $T_N = 13$ K より高温の $T = 17 \pm 2$ K での結果であるが、5 K での磁歪曲線と同様に B_{c1} において $\Delta L/L$ の急激な増加が観測されている。これは、5.1.1 節で示した磁化曲線の温度依存性測定の結果と合致しており、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ は 17 K においても 1/2 プラトローを発現することを示唆する。

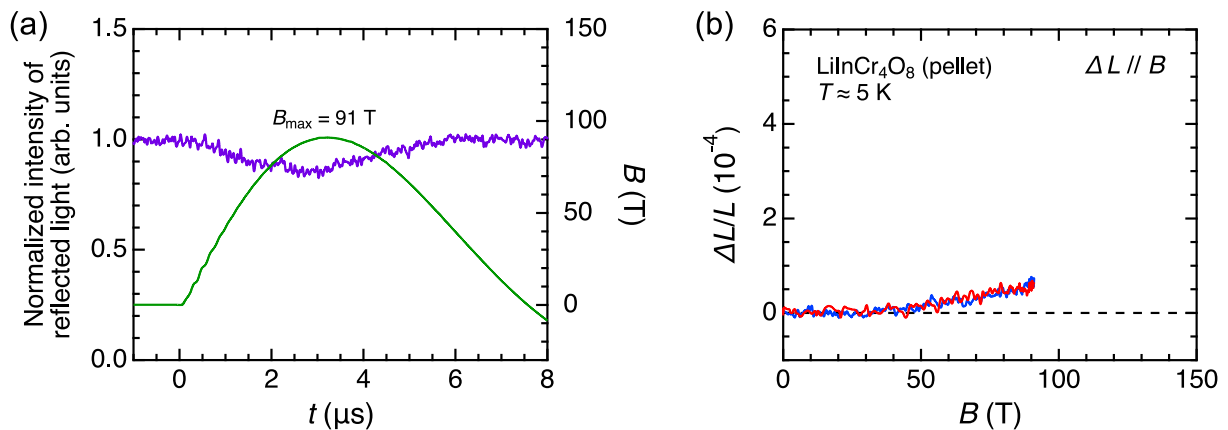


図 6.8: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#4 (粉末ペレット) の磁歪測定結果 (データ L07) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 91$ T、測定温度 $T \approx 5$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

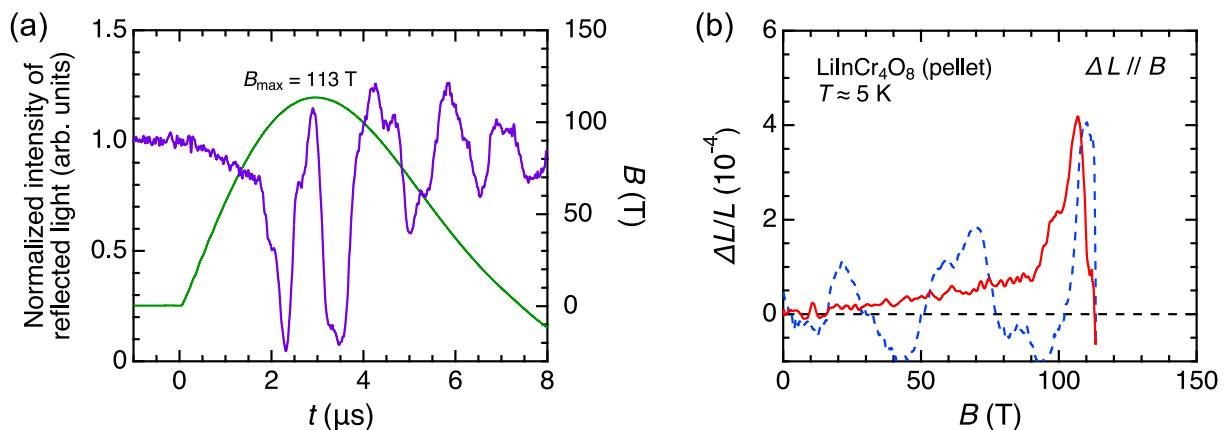


図 6.9: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#4 (粉末ペレット) の磁歪測定結果 (データ L08) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 113$ T、測定温度 $T \approx 5$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

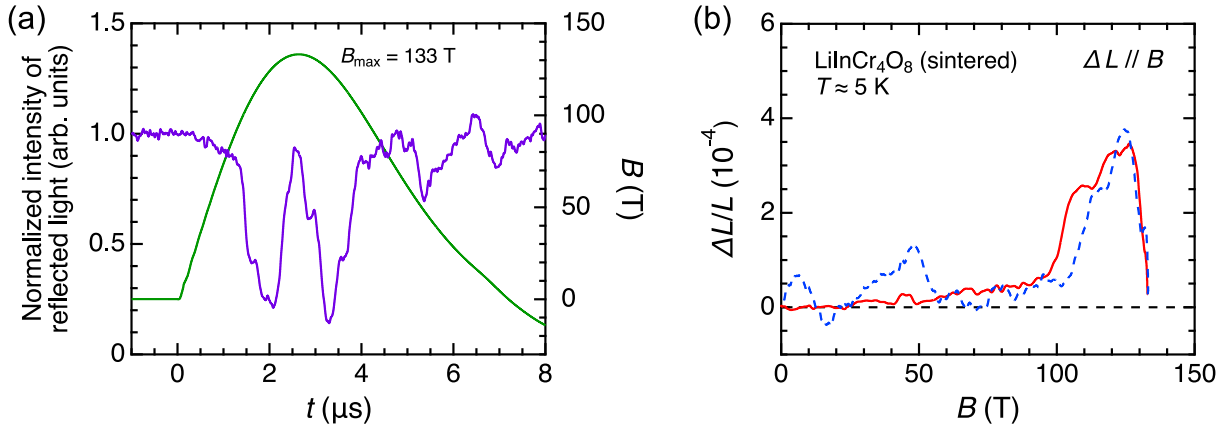


図 6.10: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#5 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L09) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 133$ T、測定温度 $T \approx 5$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

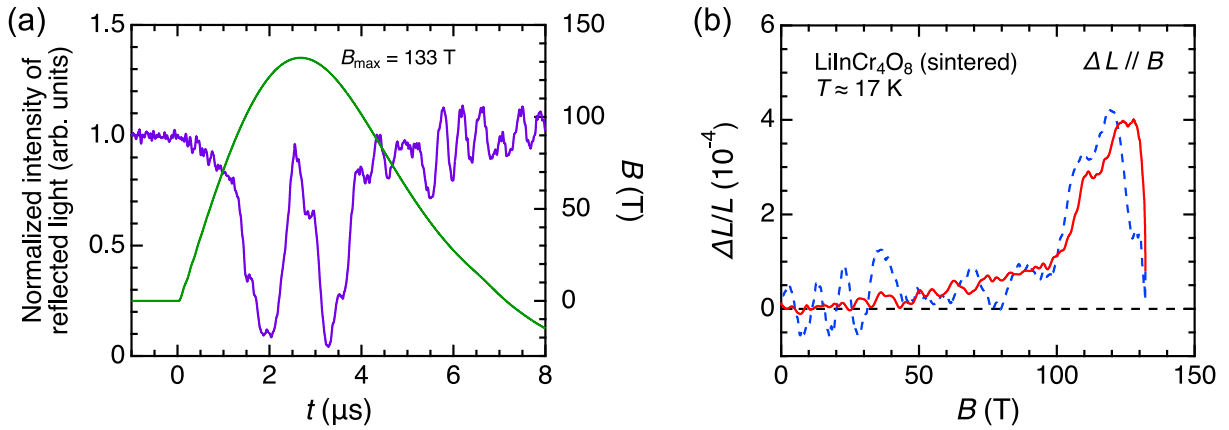


図 6.11: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料#5 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L10) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 133$ T、測定温度 $T = 17 \pm 2$ K、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

6.2.2 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$

表 6.4 に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する磁歪測定の測定条件と解析パラメータをまとめた。測定試料は、データ L11 では粉末試料と Stycast1266 を混ぜて固めたペレットを、データ L12 では焼結体試料を用いた。光フィルターは、データ L11 では最も感度の高いフィルター A を、データ L12 では比較的大きな磁歪変化を検出できるフィルター B を用いた。測定温度は、いずれも $T \approx 5$ K である。

表 6.4: 横型一巻きコイル装置を用いて行なった $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁歪測定の測定条件。

データ	最高磁場	磁歪測定方向	測定温度	試料	光フィルター
L11	150 T	$\Delta L \parallel B$	5 K	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ #3 (粉末ペレット)	A
L12	147 T	$\Delta L \parallel B$	5 K	$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ #4 (焼結体)	B

図 6.12 と図 6.13 に、データ L11 と L12 の結果をそれぞれ示す。図 6.12 と図 6.13 の (b) では、赤色が磁場上昇過程、青色が磁場下降過程の磁歪曲線に対応している。

粉末ペレットに対して測定したデータ L11 の磁場上昇過程での磁歪曲線を見ると、磁化測定で 1/2 プラトー相が観測された $B_{\text{UC}2} = 65 \text{ T}$ から $B_{\text{UC}3} = 112 \text{ T}$ までの磁場領域において、 $\Delta L/L$ がほぼ一定になっていることが分かる。さらに、 $B_{\text{UC}3}$ より高磁場では $\Delta L/L$ が再び増加する様子が観測されているが、検出された磁歪が想定よりも大きく、120 T 以上では用いた光フィルターの測定可能領域を超えてしまった。一方で、磁場下降過程では磁歪曲線が大きく振動していることから、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の場合と同様に急激な格子歪みによる衝撃波が発生して試料中を伝搬していると考えられる。これは、(観測には失敗したが) $B_{\text{UC}3}$ より高磁場では $\Delta L/L$ が大きく増加していることを示唆する。

焼結体に対して測定したデータ L12 の磁歪曲線も、データ L11 と同様に磁場掃引途中から振動してしまっているが、 $B_{\text{UC}3}$ から $B_{\text{UC}4} = 135 \text{ T}$ までの磁場領域で $\Delta L/L$ が急激に増加する振る舞いが観測された。これは、1/2 プラトーより高磁場の $B_{\text{UC}3} \sim B_{\text{UC}4}$ で磁化が増加するのによく対応しており、本質的な格子歪みの磁場応答が観測されていると考えられる。

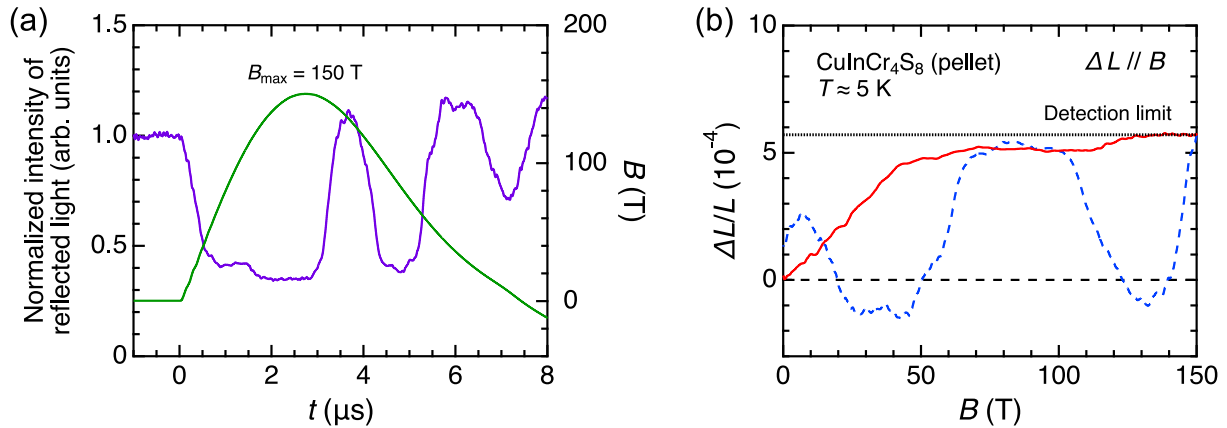


図 6.12: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料#3 (粉末ペレット) の磁歪測定結果 (データ L11) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 150 \text{ T}$ 、測定温度 $T \approx 5 \text{ K}$ 、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

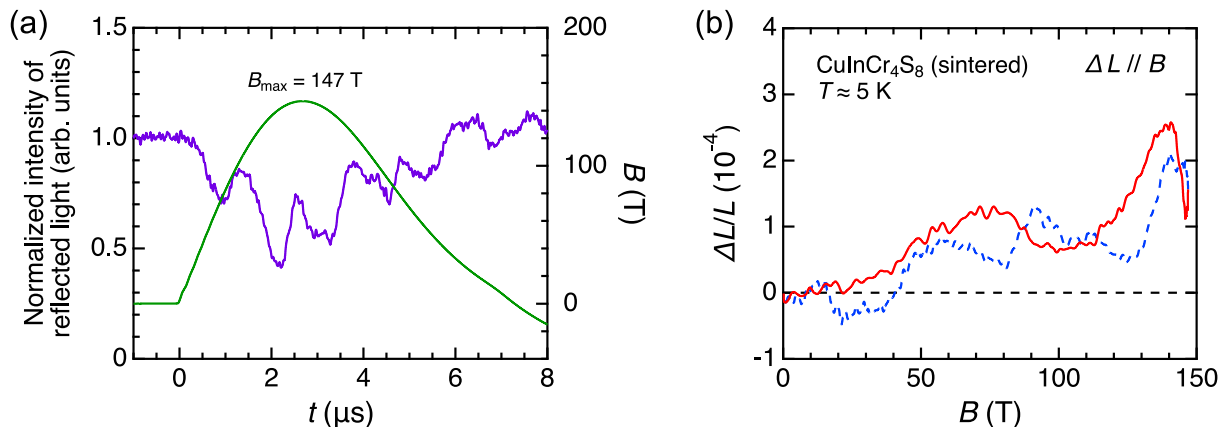


図 6.13: 横型一巻きコイル装置を用いて行った $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ 試料#4 (焼結体) の磁歪測定結果 (データ L12) のまとめ。最高磁場 $B_{\text{max}} = 147 \text{ T}$ 、測定温度 $T \approx 5 \text{ K}$ 、磁歪測定方向 $\Delta L \parallel B$ 。

6.3 電磁濃縮装置を用いた LiMCr_4O_8 の磁歪測定の結果

最後に、2種類の酸化物 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) に対して、電磁濃縮 2MJ 装置を用いて行った超強磁場磁歪測定の結果を報告する。本実験のモチベーションは、主に以下の2つである。

目的 1: $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の二段転移における磁歪の応答の観測

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する磁歪測定は、本実験が初めてであった。第5章で述べたように、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では $1/2$ プラトー相直前の $B_{c1} = 159$ T と $B_{c2} = 171$ T において、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 では見られなかったような二段階の磁化のとびが観測されていた。この磁場領域における磁歪の応答を調べるのは、二段転移の起源を解明する上で非常に重要である。

目的 2: $1/2$ プラトー相の終端磁場の決定

電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定からは、 LiMCr_4O_8 両物質の $1/2$ プラトー相の終端磁場を決定することができなかった。 $1/2$ プラトー相の終端では cant 3:1 相への二次転移が起きることが予想されるが、ここでは共線的な配置を取っていたスピンの連続的に傾いていくだけなので、磁化の磁場微分に現れる異常は小さく、誘導法磁化測定による検出は容易ではない。一方で、 $1/2$ プラトー相より高磁場では格子定数が大きく増加することが、先行研究の HgCr_2O_4 に対する強磁場 X 線回折実験 [104] や、本研究で行った $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する磁歪測定から明らかになっている。FBG 磁歪測定は、通常の誘導法磁化測定と違って1回の磁場発生で有意なデータが得られるので、電磁濃縮装置との相性も良い。また、 $1/2$ プラトー相の終端磁場は、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では $150\sim 200$ T、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では $200\sim 300$ T にも及ぶと予想される。以上の理由から、 $1/2$ プラトー相の終端磁場を決定するために磁歪の増加の観測を目指すのは、筋が良いアプローチであると考えられる。

本実験では、図 4.17(c) に示すような磁歪測定を行うための光学回路を2セット用意し、 LiMCr_4O_8 両試料の磁歪を1回の磁場発生で同時に測定した。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ については粉末試料と Stycast1266 を混ぜて固めたペレットを、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ については焼結体試料を測定に用いた。図 6.14 に、2本のファイバーに各試料を接着した様子の写真を示す。試料空間は直径 3 mm、磁歪測定方向は縦磁歪である。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 試料は、互いに約 6 mm 離して別々のファイバーに接着しており、磁場検出コイルも各試料の位置に一つずつ設置した。それぞれの磁場検出コイルを、B-1、B-2 と呼ぶことにする。プローブを真空チャンバーに取り付ける際には、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 試料がライナー内部の中心の位置になるように設置した。表 6.5 に、使用したコイルのサイズやコンデンサーバンクへの投入エネルギーなどの磁場発生条件をまとめた。光フィルターには、両試料とも大きな磁歪変化を検出できるフィルター C を用いた。試料は、直径 5.5 mm のベークライト製フロー型クライオスタットに液体ヘリウムを流して冷却した。温度は RuO_2 温度計で測定し、磁場発生時の温度は $T \approx 6$ K であった。

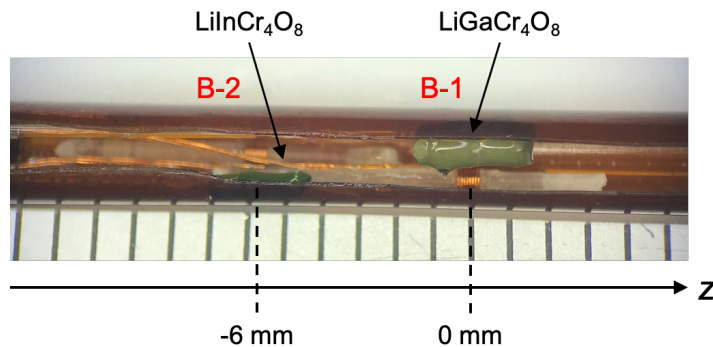


図 6.14: 2本のファイバーに LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) 両試料を接着して、各試料の位置に磁場検出コイルを設置した様子の写真。

表 6.5: 電磁濃縮 2MJ 装置を用いて行った FBG 磁歪測定の磁場発生条件のまとめ。実験日は、2020 年 12 月 17 日。

主コイル (鉄)	外径 160 mm, 幅 25 mm, 厚さ 27.5 mm
主コイル (銅)	内径 100 mm, 幅 25 mm, 厚さ 2 mm
ライナー (銅)	外径 92.5 mm, 幅 27 mm, 厚さ 1.2 mm
投入エネルギー	4 バンク, 33 kV, 0.87 MJ (実際には 2 バンクのみシンクロ)
種磁場	3.4 T (4 バンク, 13.7 kV, 0.94 MJ)

図 6.15(a) に、磁場検出コイル B-1、B-2 により測定された磁場波形を示す。図 6.15(b)(c) では、磁場波形を左の軸に、FBG からの反射光強度の時間依存性を右の軸に示す。(b) と (c) は、それぞれ $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対するデータである。また、図 6.15(d)~(f) は、それぞれ図 6.15(a)~(c) のうち放電から 45~51 μs 後のデータを拡大したものである。本実験では 4 バンク 33 kV の条件で充電を行なったが、同時放電されたのは 2 バンクのみであり、最高到達磁場は磁場検出コイル B-1 の位置 ($z = 0$ mm) で $B_{\text{max}} = 228$ T、磁場検出コイル B-2 の位置 ($z = -6$ mm) で $B_{\text{max}} = 177$ T であった。当初は 400 T 程度の磁場発生を見込んでいたが、実際の発生磁場はかなり小さくなってしまったので、本実験の目的の一つだった 1/2 プラトー相の終端磁場の観測は達成できなかった。

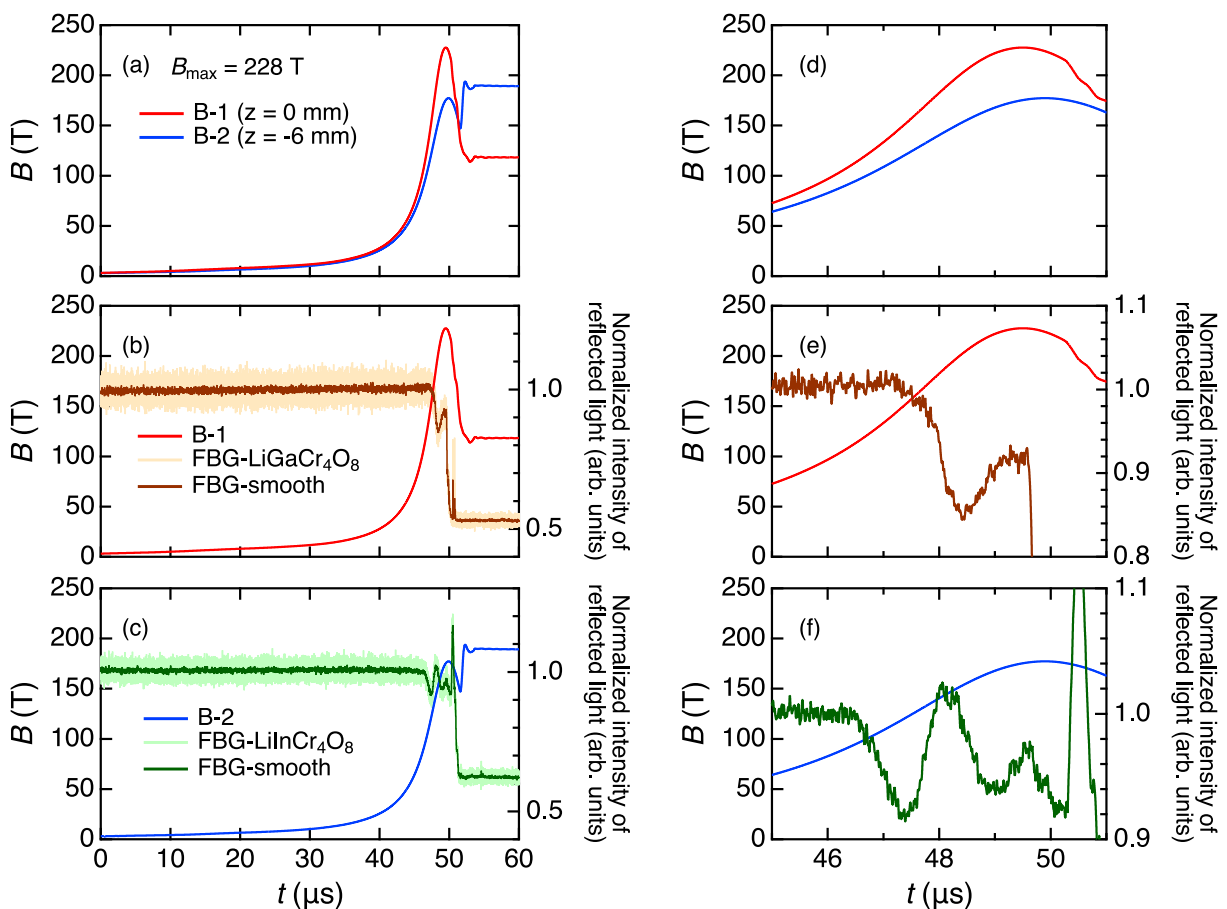


図 6.15: 電磁濃縮 2MJ 装置を用いて行った FBG 磁歪測定の実験結果。(a) 磁場波形。(b) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ および (c) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する磁場波形 (左の軸) と FBG からの反射光強度の時間依存性 (右の軸)。FBG からの反射光強度のデータについては、生データとスムージングしたものを両方示している。(d)~(f) に、最高磁場付近のデータを拡大してそれぞれ示す。

図 6.15(e)(f) を見ると、測定した両物質とも高磁場側で反射光強度の急激な変化が観測されており、相転移の検出に成功している。しかし、両データとも相転移後は反射光強度が振動しており、横型一巻きコイル装置での測定と同様に試料自身の振動に起因していると考えられる。したがって、相転移が終わるまでのデータが定性的には有意であると考えられる。

図 6.16(a)(b) に、これらの結果を解析して得られた $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁歪曲線をそれぞれ示す。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁歪曲線を見ると、 $B_{c1} = 100$ T 付近で $\Delta L/L$ が急激に増加しており、横型一巻きコイル装置での観測結果と一致している。一方で、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では図 6.16(a) に青い帯で示すように、150~170 T 付近で緩やかに $\Delta L/L$ が増加した後、180 T 付近で $\Delta L/L$ が急激に増加する振る舞いが観測されている。これは、磁化測定で観測されていた 1/2 プラトー相直前の二段転移において、格子も二段階に膨張していることを示唆しており、非常に興味深い観測結果である。これらの磁歪曲線と磁化曲線との詳細な比較は、6.4 節で行う。

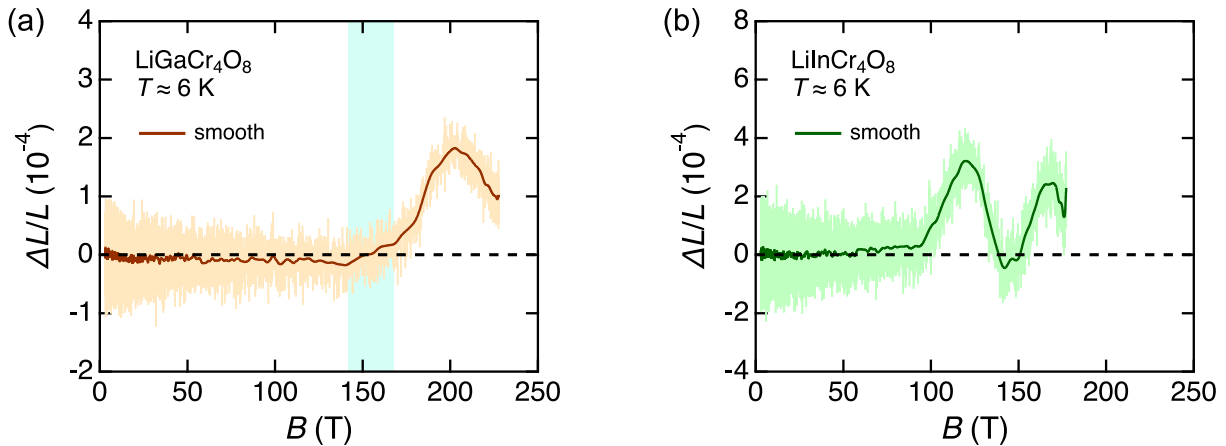


図 6.16: 電磁濃縮 2MJ 装置を用いて得られた (a) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と (b) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁歪曲線。

6.4 磁場誘起相転移におけるスピン-格子結合の寄与の考察

6.1 節~6.3 節では、3 種類のプリージングパイロクロア磁性体 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) および $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する強磁場磁歪測定の結果を報告した。本節では、各物質の磁歪曲線を磁化曲線と比較し、磁場誘起相転移におけるスピン-格子結合の寄与を考察する。

6.4.1 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$

図 6.17 に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対して観測された磁化曲線と磁歪曲線を並べて示す。図 6.17(a) に示す磁化曲線は非破壊型パルスマグネットで作られた結果 [130]、図 6.17(b) に示す磁歪曲線はデータ L02 と L07 の結果、図 6.17(c) に示す磁化曲線は横型一巻きコイル装置で作られたデータ M01 の結果 [185]、図 6.17(d) に示す磁歪曲線はデータ L07 と L09 の結果である。これらは全て磁場上昇過程のデータであり、磁歪曲線についてはいずれも縦磁歪のデータである。また、図 6.17(b) と (d) の右の軸には、図 6.17(a) と (c) に示した磁化の 2 乗の磁場依存性をそれぞれプロットしている。

2.5 節で言及したように、パイロクロア格子反強磁性体において磁気弾性モデルを考慮すると、磁化の 2 乗に比例した磁歪の変化が生じる (詳細は付録 A を参照)。図 6.17(b)(d) から、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ においても $B_{c1} = 100$ T での相転移前後を含めた全磁場領域で、 $\Delta L/L$ が M の 2 乗におおよそ比例して増加しており、磁気弾性モデルに従うことが分かる。

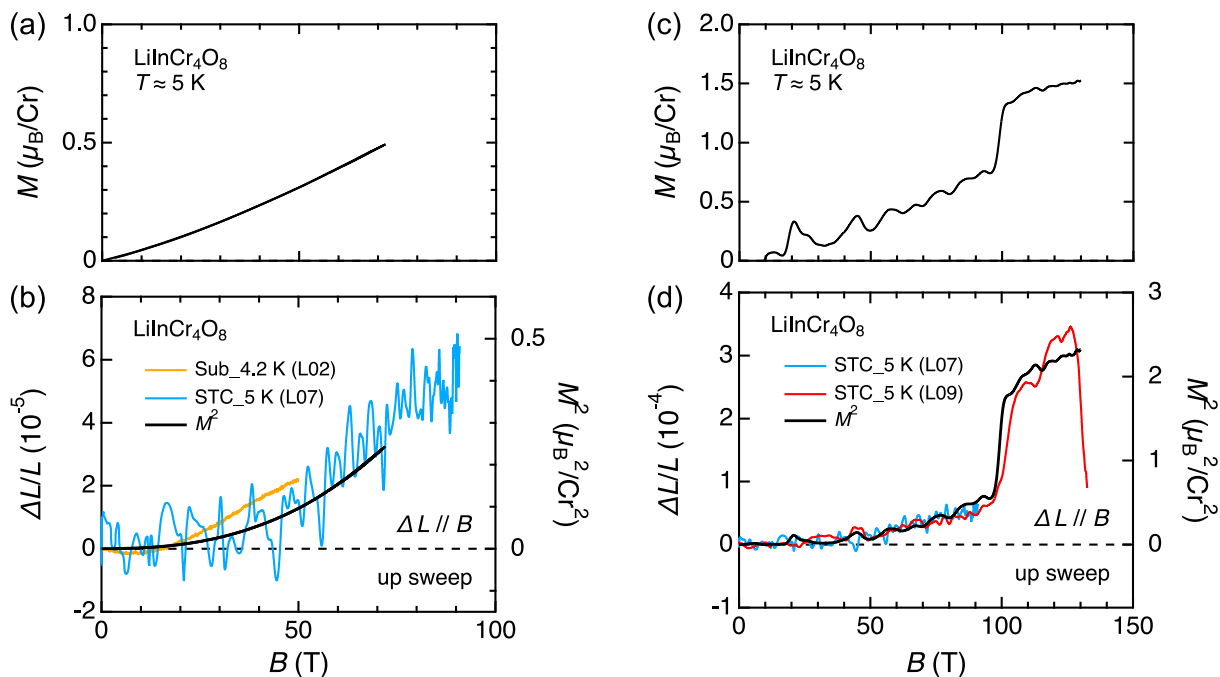


図 6.17: LiInCr₄O₈ の磁化曲線と磁歪曲線の比較。(a) 非破壊型パルスマグネットを用いて得られた磁化曲線 [130]。(b) データ L02 と L07 の磁歪曲線 (左の軸) と (a) に示した磁化の 2 乗 (右の軸)。(c) 横型一巻きコイル装置を用いて得られたデータ M01 の磁化曲線 [185]。(d) データ L07 と L09 の磁歪曲線 (左の軸) と (c) に示した磁化の 2 乗 (右の軸)。全て磁場上昇過程のデータである。

しかし、図 6.17(d) に示すように、 $B_{c1} = 100$ T での $\Delta L/L$ の増加の仕方は磁化の急峻なとびに比べて傾きが緩やかであり、 $\Delta L/L$ は約 120 T まで依然として増加し続けていることが分かる。この磁歪の振る舞いは他のデータ L08 や L10 にも共通しており、粉末試料の歪みが FBG に伝達するのが遅れて $\Delta L/L$ として検出されていると考えられる。また、100~120 T での磁歪の増加は二段階にできているように見えるが、電磁濃縮装置を用いて得られた磁歪曲線 [図 6.16(b)] ではそのような振る舞いは観測されておらず、原因は不明である。

6.4.2 LiGaCr₄O₈

図 6.18(a)(b) に、LiGaCr₄O₈ に対して観測された磁化曲線と磁歪曲線を並べて示す。磁歪曲線については縦磁歪のデータであり、図 6.18(b) の右の軸には、図 6.18(a) に示した磁化の 2 乗の磁場依存性をプロットしている。このプロットから、LiInCr₄O₈ の場合とは違って、LiGaCr₄O₈ では $\Delta L/L$ が M の 2 乗に比例しておらず、単純な磁気弾性モデルでは磁歪の振る舞いを説明できないことが示唆される。特に、相転移が起きる前の低磁場側に着目すると、約 140 T までは $\Delta L/L$ がわずかに減少する振る舞いが観測されている。3.5 節で紹介したように、先行研究で LiGaCr₄O₈ に対して行われた 9 T までの磁歪測定でも、負の磁歪が明瞭に観測されていた [133] [図 3.16(a) 参照]。しかし、LiGaCr₄O₈ に対する強磁場下での磁歪測定はまだ 1 回しか行っていないので、実際に負の磁歪が約 140 T まで続くかどうかは、非破壊型パルスマグネットや一巻きコイル装置を用いた追加実験を行なって検証する必要がある。

ところで、3.1.3 節で述べたように室温での結晶構造パラメータを用いた第一原理計算から、LiGaCr₄O₈ における交換相互作用の強さは $J/k_B = 66.2$ K、 $J'/k_B = 100.0$ K と、大きい四面体内の相互作用の方が強く見積もられている [11]。これは、実際の LiGaCr₄O₈ 結晶では、酸素原子の八面体配位の歪みが最近接 Cr 原子間の交換相互作用の強さに影響を及ぼすことを示唆する。また、図 3.15(a) に示すように LiGaCr₄O₈ は比較的大きな熱膨張を示すので、 J や J' の強さは大きな温度依存性を有すると考えられ、磁気秩序相に

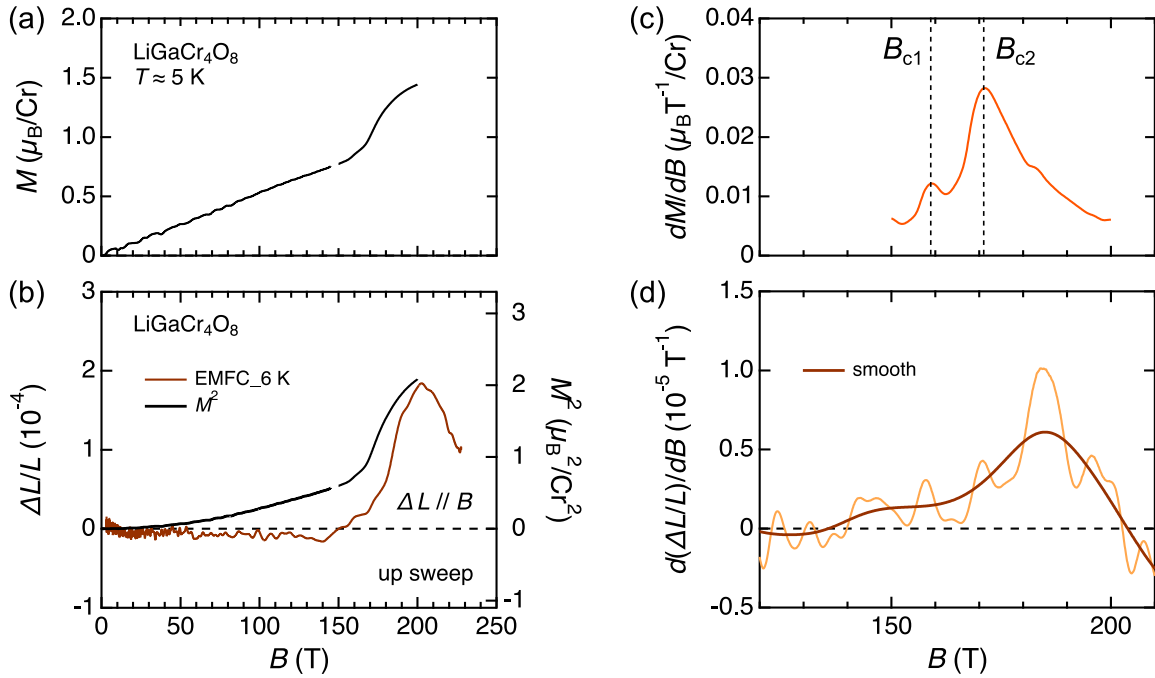


図 6.18: $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線と磁歪曲線の比較。(a) 横型一巻きコイル装置と電磁濃縮装置を用いて得られた磁化曲線。(b) 電磁濃縮装置を用いて得られた磁歪曲線 (左の軸) と、(a) に示した磁化の 2 乗 (右の軸)。全て磁場上昇過程のデータである。(c)(d) 磁化と磁歪の磁場微分。

においてもスピン・ヤーン=テラー効果によって J と J' の強さが大きく変化することが予想される。以上の考察から、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ ではスピン-格子結合によって結晶構造が複雑に変化する可能性が高い。仮に観測された低磁場側での負の磁歪が本質であるとするれば、例えば「スピンの向きの変化に伴う局所四面体の歪み度合いが変化することで、結晶構造全体の不整合が解消されて格子定数が小さくなる」などのシナリオが考えられる。

続いて、相転移近傍の高磁場領域に着目する。図 6.18(c)(d) に、図 6.18(a)(b) に示した磁化曲線と磁歪曲線を磁場で微分したものを示す。図 6.18(d) の $\Delta L/L$ の微分データについては、磁場依存性の傾向を明瞭にするために、かなり粗くスムージングした曲線を濃い茶色で示した。このデータから、 $\Delta L/L$ の微分は約 140 T で負から正に転じており、約 165 T までほぼ一定となった後に大きく増加して、約 185 T でピークを示していることが分かる。この振る舞いは、図 6.18(c) に示す dM/dB の増加の仕方に比べて鈍っているものの、定性的によく一致している。したがって、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ における 1/2 プラトー直前の二段転移については、いずれの相転移もスピン-格子結合が寄与していることが示唆される。なお、 $\Delta L/L$ の微分が大きなピークを示す磁場が、 dM/dB のピーク磁場 $B_{c2} = 171$ T よりも大きいのは、前節でも述べたように格子歪みの FBG への伝達の遅れが原因だと考えられる。

6.4.3 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$

図 6.19(a)(b) に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して観測された磁化曲線と磁歪曲線を並べて示す。磁歪曲線については縦磁歪のデータ L05 を示しており、図 6.19(b) の右の軸には図 6.19(a) に示した磁場上昇過程での磁化の 2 乗の磁場依存性をプロットしている。このプロットから、約 20 T までは $\Delta L/L$ が M の 2 乗におおよそ比例して増加しており、38 T 以上でも $\Delta L/L$ と M の 2 乗は類似した振る舞いをしていることが分かる。図には示していないが、この傾向は横磁歪のデータ L06 にも共通している。

しかし、中間磁場領域では磁化曲線と磁歪曲線の振る舞いが大きく異なる。図 6.19(b) を見ても一目瞭然だが、メタ磁性転移が起きる磁場領域 (磁場上昇過程で 20~35 T、磁場下降過程で 15~40 T) に比べ

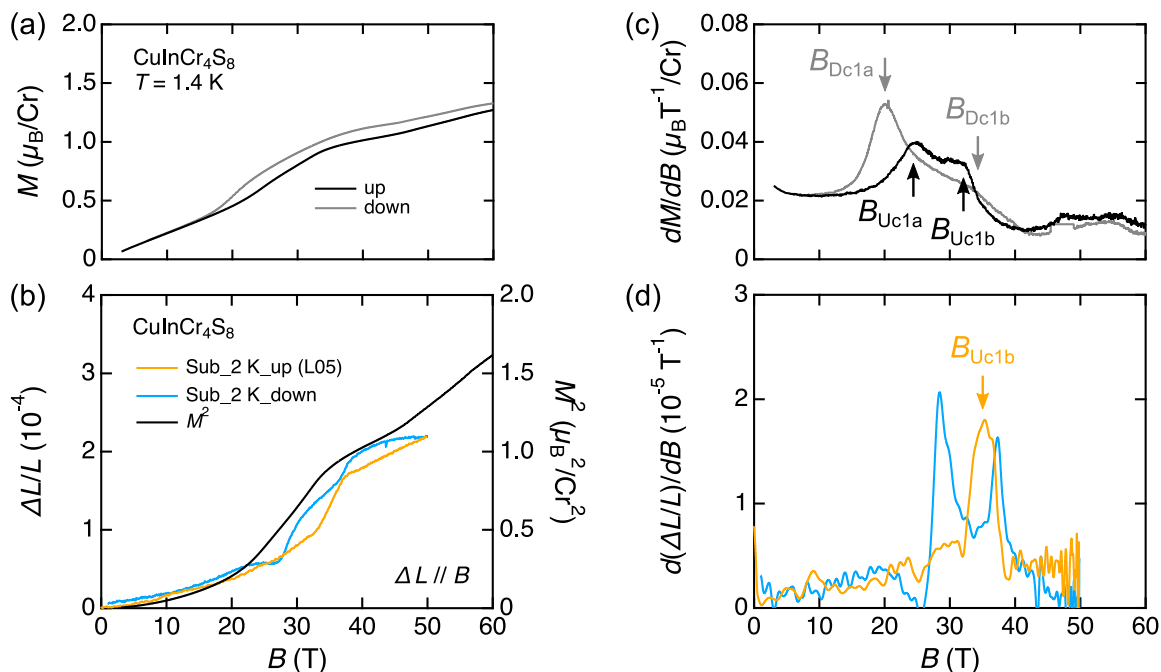


図 6.19: $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化曲線と磁歪曲線の比較。(a) 非破壊型パルスマグネットを用いて得られた磁化曲線 [10]。(b) 非破壊型パルスマグネットを用いて得られたデータ L05 の縦磁歪曲線 (左の軸) と、(a) に示した磁場上昇過程での磁化の 2 乗 (右の軸)。(c)(d) 磁化と磁歪の磁場微分。

て、 $\Delta L/L$ が急激に増加する磁場領域は狭く高磁場側に限定されていることが分かる。図 6.19(c)(d) に、図 6.19(a)(b) に示した磁化曲線と磁歪曲線を磁場で微分したものを示しており、 dM/dB のブロードなこぶに比べて $\Delta L/L$ の微分のピークはシャープになっている。これまでは議論してこなかったが、メタ磁性転移における dM/dB の異常をよく見ると、磁場上昇過程と下降過程共に 2 つのピークから構成されている。図 6.19(c) に示すように、 dM/dB がピークを示す磁場を、磁場上昇過程において $B_{\text{Uc1a}} = 24 \text{ T}$ と $B_{\text{Uc1b}} = 32 \text{ T}$ 、磁場下降過程において $B_{\text{Dc1a}} = 20 \text{ T}$ と $B_{\text{Dc1b}} = 34 \text{ T}$ と定義する。磁場上昇過程と下降過程共に、 dM/dB のピークは低磁場側の方が大きくなっているが、驚くべきことにこれらに対応する磁場で磁歪の異常は観測されていない。一方で、磁場上昇過程において $\Delta L/L$ の微分は 35 T でピークを示しており、これは dM/dB が 2 つ目のピークを示す磁場 $B_{\text{Uc1b}} = 32 \text{ T}$ に近い。以上の比較から、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では磁場上昇過程において、 $B_{\text{Uc1a}} = 24 \text{ T}$ で構造相転移を伴わない磁気相転移、 $B_{\text{Uc2a}} = 32 \text{ T}$ で構造相転移を伴う磁気相転移が連続して起きていると考えられる。磁場下降過程では、 $\Delta L/L$ の微分も 28 T と 38 T の 2 箇所でシャープなピークが現れているが、これは dM/dB の振る舞いとは全く一致しておらず、現時点ではその起源は不明である。

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ においてこのように複雑な磁場誘起相転移が起きる理由としては、比較的強い反強磁性の第 2 次および第 3 次近接交換相互作用の影響が大きいと考えられる。本系の場合、小さい四面体内における幾何学的フラストレーションに加えて、最近接と次近接以降の交換相互作用によるボンドフラストレーションを有しており、これらが磁場と競合して複雑な磁場誘起相を発現している可能性がある。特に、 B_{Uc1a} におけるメタ磁性転移はスピン-格子結合が寄与していないことから、フラストレーションの効果が支配的であることが期待される。 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁気物性は、(零磁場においてさえ) 未だに解明されていないことが多い。今後、強磁場中の NMR 測定や中性子回折実験、磁気熱量効果測定など、より詳細な実験的研究の展開が期待される。

7 ブリージングパイロクロア格子磁性体における磁場誘起相転移の理論研究

7.1 $J > 0, J' > 0$ の場合

ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル酸化物 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) は、大小の四面体内の2種類の最近接交換相互作用が共に反強磁性となっている ($J > 0, J' > 0$)。第5章で報告したように、これらの物質に対する超強磁場磁化測定の結果、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ において従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A=\text{Hg, Cd, Zn}$) では見られなかったような特徴的な磁化過程の振る舞いが観測された。これは、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体に特有の磁気相が発現している可能性がある。しかし、このような系に対する磁場誘起相転移の理論については先行研究が存在しないため、ブリージング異方性が磁場誘起相に及ぼす効果の理論的予測は全くなかった。そこで、本研究では青山和司氏 (大阪大学川村研究室 (当時助教)) と共同で、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体における磁場誘起相転移の理論研究を行なった。

アプローチとしては、 ACr_2O_4 に対する先行研究と同様に、古典 Heisenberg モデルにスピン-格子結合を取り入れた微視的な磁気弾性モデルを仮定した。スピン-格子結合を取り入れたモデルとして、bond phonon model と site phonon model の2種類を採用したので、それぞれに対する結果を順に報告する。なお、これらのスピンハミルトニアンへの導出は2.4節や3.6節ですで行なっているので、本節では省略する。

7.1.1 Bond phonon model に対する計算

ブリージングパイロクロア格子反強磁性体における bond phonon model にゼーマン項を入れたハミルトニアンは、2種類の最近接交換相互作用 J, J' のみを考慮したハミルトニアン

$$\mathcal{H}_0 = J \sum_{\langle i,j \rangle_S} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\langle i,j \rangle_L} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (7.1)$$

と、bond phonon model におけるスピン-格子結合の項

$$\mathcal{H}_{\text{BP}}^{\text{SLC}} = -Jb \sum_{\langle i,j \rangle_S} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 - J'b' \sum_{\langle i,j \rangle_L} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \quad (7.2)$$

を用いて、

$$\mathcal{H}_{\text{BP}}^{\text{Breathing}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{BP}}^{\text{SLC}} - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (7.3)$$

と表される。ここで、式(7.2)において、小さい四面体内と大きい四面体内の隣接スピン間における2種類のスピン-格子結合パラメータ b, b' をそれぞれ

$$b = \frac{1}{cJ} \left[\frac{\partial J}{\partial r} \Big|_{r=|\mathbf{r}_{ij}^0|_S} \right]^2, \quad b' = \frac{1}{cJ'} \left[\frac{\partial J'}{\partial r} \Big|_{r=|\mathbf{r}_{ij}^0|_L} \right]^2 \quad (7.4)$$

と定義している [式(3.4)再掲]。ここでは $J > 0$ かつ $J' > 0$ の場合を仮定しているため、 $b > 0$ かつ $b' > 0$ である。

さて、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体ではパラメータが $J'/J, b, b'$ の3種類存在する。これに磁場 h を加えた4つのパラメータを全て変えて基底状態を調査するのは骨が折れるので、簡単のために $b = b'$ と仮定して以下の議論を進める。 $J > J'$ より $1/cJ < 1/cJ'$ である一方で、現実の系では $dJ(r)/dr > dJ'(r)/dr$ であると考えられるので、 $b = b'$ という仮定は決して的外れではなく、おおよそ妥当であると思われる。

(1) 絶対零度における磁化曲線と磁気相図

はじめに、式 (7.3) のハミルトニアンに対する絶対零度での磁化曲線と磁気相図について言及する。ここで、孤立四面体 (k と名付ける) に対する bond phonon model を

$$\mathcal{H}_{\text{BP}}^k = J \sum_{\langle i,j \rangle} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (7.5)$$

と記述する。当然ながら、このハミルトニアンに対する $b-h$ 相図は、 h の大きさが $1/2$ 倍にスケールされる以外は K. Penc 等による相図 [図 2.13(b)] と一致する。次に、サイト数が無限大のブリージングパイロクロア格子を考える。式 (7.3) のハミルトニアンは、次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{BP}}^{\text{Breathing}} &= (J \sum_{\langle i,j \rangle_S} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \frac{J}{J+J'} \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i) \\ &\quad + (J' \sum_{\langle i,j \rangle_L} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \frac{J'}{J+J'} \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i) \\ &= (J \sum_{\langle i,j \rangle_S} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \mathbf{h}' \sum_i \mathbf{S}_i) \\ &\quad + \frac{J'}{J} (J \sum_{\langle i,j \rangle_L} [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] - \mathbf{h}' \sum_i \mathbf{S}_i) \\ &= \sum_{k \in S} \mathcal{H}_{\text{BP}}^k + \frac{J'}{J} \sum_{k' \in L} \mathcal{H}_{\text{BP}}^{k'} \end{aligned} \quad (7.6)$$

ただし、 $\mathbf{h}' = \frac{J}{J+J'} \mathbf{h}$ とおいた。最終的に得られる式から明らかなように、サイト数が無限大のブリージングパイロクロア格子のハミルトニアンは、bond phonon model を記述する局所四面体上のハミルトニアンの総和で表すことができる。この局所的なハミルトニアンの最低エネルギー条件を考えると、任意の磁場下において全ての四面体内の 4 スピンの基底状態が一致することが分かる。また、局所的なエネルギー安定条件を満たすこのスピン配置は、マクロには例えば 4 副格子もしくは 16 副格子構造をとることで、ブリージングパイロクロア格子全体にわたって同時に実現可能である。以上の考察から、実は $b = b'$ の場合には、 J'/J の値に依ることなくサイト数が無限大のブリージングパイロクロア反強磁性体において、K. Penc 等によって得られている図 2.13 の磁化曲線と $b-h$ 相図がそのまま再現されることになる。したがって、絶対零度においてはブリージング異方性が磁場誘起相に与える影響がないことが分かる。なお、 $b = 0$ の場合の飽和磁場の大きさは $4(1 + (J'/J))(h/J)$ となり、磁場の軸は定数倍スケールされることに注意しておく。

(2) モンテカルロシミュレーションにより得られた有限温度下での磁化曲線と磁気相図

次に、式 (7.3) のハミルトニアンに対してモンテカルロ (MC) シミュレーションを行い、有限温度下における磁化曲線と磁気相図を調べた。計算は青山氏に行っていた。

MC シミュレーションを行うにあたって、格子サイズは $L = 4$ と $L = 6$ の 2 種類を適用し (サイト数は $N = 16 \times L^3$)、周期的境界条件を課した。MC スイープは各温度・磁場で 2×10^6 回行い、そのうち前半は熱平衡化のために棄却した。各サイトでのスピン状態の更新は、従来型のメトロポリス法と、局所的な平均磁場の周りでスピンを角度 π 回転させる逐次加速緩和法 (SOR 法) により行った。物理量の観測は 10MC ステップ毎に行い、その統計平均は 4~8 回の独立した施行から得た。また、低温での磁気秩序相と高温での常磁性相の相境界は冷却過程で決定し、低磁場相と $1/2$ プラトー相の相境界は混相法を用いて決定した [197]。

図 7.1~図 7.3 の (a) に、3 種類のブリージング異方性 $J'/J = 1, 0.6, 0.2$ に対して、スピン-格子結合パラメータ $b = b' = 0.15$ とした時に得られた温度-磁場相図をそれぞれ示す。また、(b) に温度 $T/J = 0.09$ ($J'/J = 1$)、 0.07 ($J'/J = 0.6$)、 0.04 ($J'/J = 0.2$) の時の磁化過程をそれぞれ示す (これより低温では、低磁場相と $1/2$ プラトー相の間のヒステリシスが顕著になり過ぎるので、比較的高温を結果をピックアップした)。ここで、暖色系が磁場上昇過程、寒色系が磁場下降過程のデータに対応しており、磁化過程の振る舞いは格子サイズ依存性がほとんどないことが分かる。

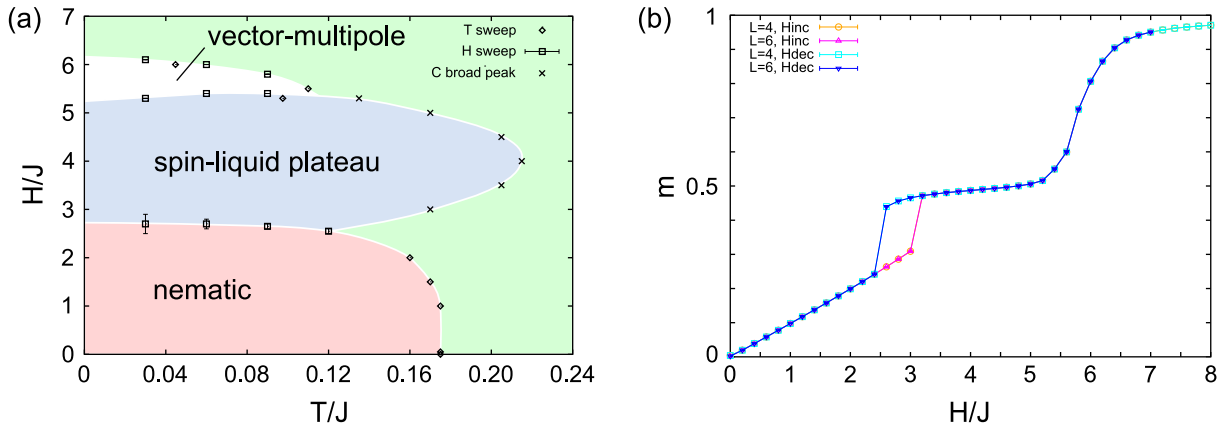


図 7.1: $J'/J = 1.0$, $b = b' = 0.15$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における bond phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた (a) 温度-磁場相図、および (b) 温度 $T/J = 0.09$ での磁化過程。

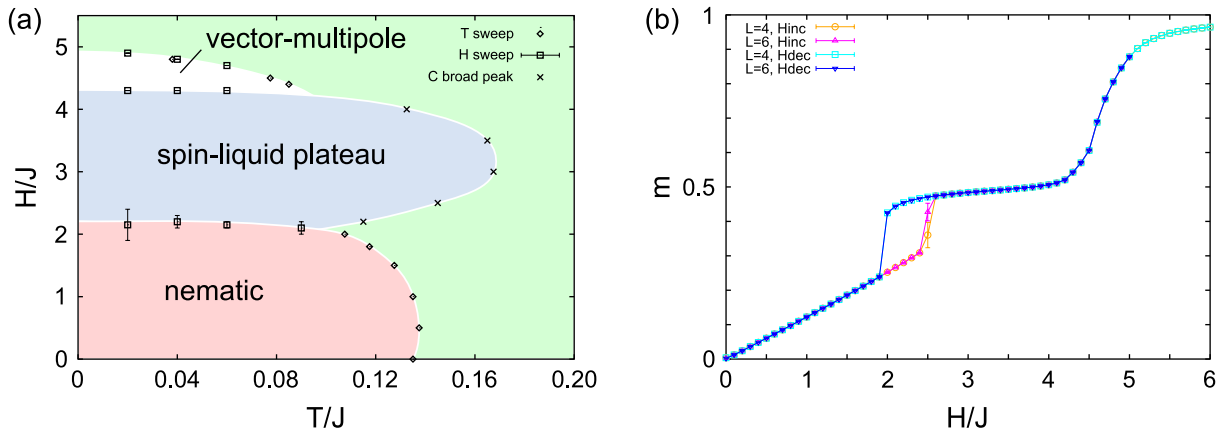


図 7.2: $J'/J = 0.6$, $b = b' = 0.15$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における bond phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた (a) 温度-磁場相図、および (b) 温度 $T/J = 0.07$ での磁化過程。

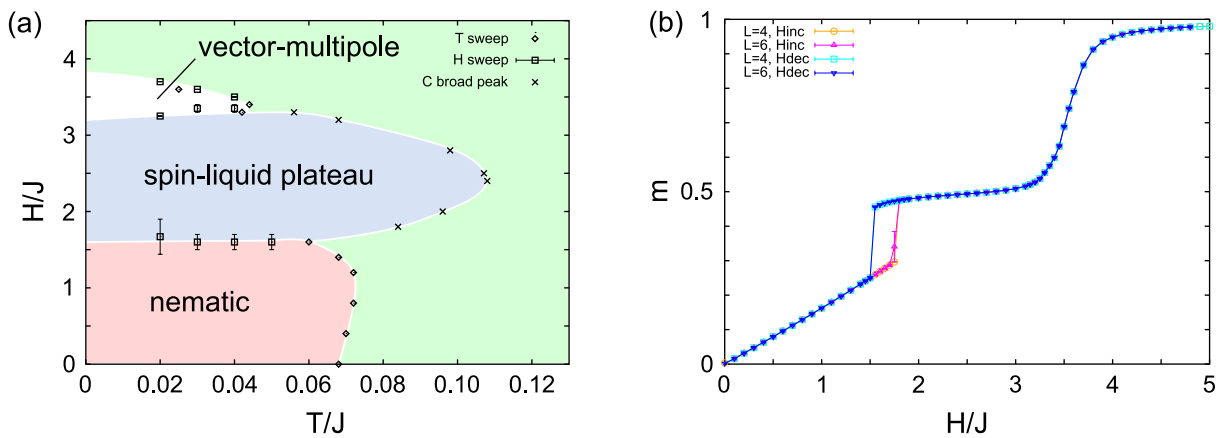


図 7.3: $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.15$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における bond phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた (a) 温度-磁場相図、および (b) 温度 $T/J = 0.04$ での磁化過程。

得られた結果としては、ブリージング異方性の強さに依らず、低磁場領域で cant 2:2 の nematic 相、中間磁場領域で 3-up, 1-down の spin-liquid plateau 相、高磁場領域で cant 3:1 の vector multipole 相が基底状態となることが明らかになった。相図中の菱形のプロットは温度スイープにより決定された相境界、正方形のプロットは磁場スイープにより決定された相境界を表す。また、spin-liquid plateau 相の高温側の×印は、比熱のブロードピークの位置を表している (相転移温度ではないことに注意)。図 7.1 に示す $J'/J = 1.0$ 、 $b = b' = 0.15$ に対する結果は、先行研究ですでに調べられていた $J'/J = 1.0$ 、 $b = b' = 0.10$ に対する結果 [図 2.14(a)] と定性的に一致しており、spin-liquid plateau 相を発現する磁場領域が $b = b' = 0.15$ ではより広がっていることが分かる。また、ブリージング異方性を導入した場合でも、bond phonon model においては有限温度・有限磁場下で長距離磁気秩序を示さないことが明らかになった。

7.1.2 Site phonon model に対する計算

ブリージングパイロクロア格子反強磁性体における site phonon model にゼーマン項を入れたハミルトニアンは、式 (7.1) と site phonon model における以下のスピン-格子結合の項 [式 (3.5) 再掲]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{SLC}} = & -Jb \sum_{\langle i,j \rangle_{\text{S}}} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 - J'b' \sum_{\langle i,j \rangle_{\text{L}}} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \\ & - \sum_i \left\{ \frac{Jb}{4} \sum_{j \neq k \in N_{\text{S}}(i)} + \frac{J'b'}{4} \sum_{j \neq k \in N_{\text{L}}(i)} \right\} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \\ & - \sqrt{JJ'b'b'} \sum_i \sum_{j \in N_{\text{S}}(i)} \sum_{k \in N_{\text{L}}(i)} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ik} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \end{aligned} \quad (7.7)$$

を用いて、

$$\mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{Breathing}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{SLC}} - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (7.8)$$

と表される。2 種類のスピン-格子結合パラメータ b 、 b' は、7.1.1 節における式 (7.4) と同様に定義している。ここでも簡単のため、 $b = b'$ と仮定して計算を行なった。

3.6 節で述べたように、式 (7.8) で表されるハミルトニアンに対する零磁場下での基底状態はすでに青山氏によって調べられている。その結果、“弱いスピン-結合領域” (図 7.4 のピンク色の領域) では $(1, 1, 0)$ の磁気ブラッグピークで特徴付けられる 16 副格子の磁気構造が、“強いスピン-結合領域” (図 7.4 の水色の領域) では $(1/2, 1/2, 1/2)$ の磁気ブラッグピークで特徴付けられる 32 副格子の磁気構造が現れることが明らかになっていた [119]。本研究では、このうち現実の系で実現している可能性が高い“弱いスピン-結合領域”に焦点を当てて、磁化曲線と磁場下での磁気相図を調べた。以下で、その結果を報告する。

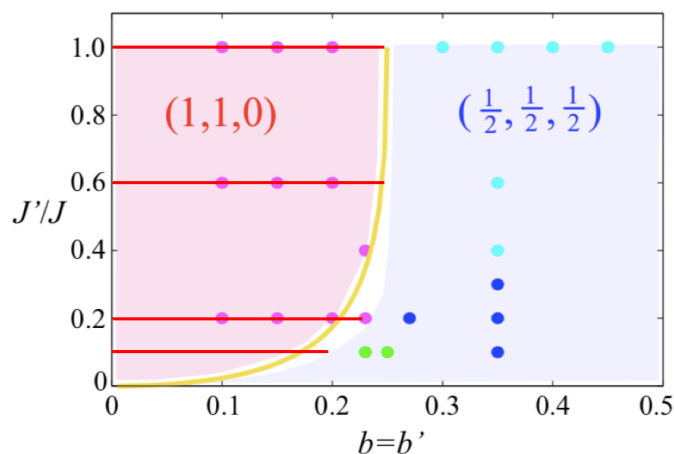


図 7.4: Site phonon model に対する零磁場下での磁気相図 [図 3.17(a) 再掲] [119]。

(1) 絶対零度における磁化曲線と磁気相図

まずは、式 (7.8) において 4 種類のブリージング異方性 $J'/J = 1.0, 0.6, 0.2, 0.1$ を対象に、絶対零度における磁化曲線と磁気相図を調べた。式 (7.8) の数値最小化の計算には、Wolfram Mathematica 11.3 (Wolfram research 社) の NMinimize 関数を用いた。本計算は、後で示す MC シミュレーションの予備計算と位置付けたので、系のサイズは 32 サイトとした。このサイト数に対する計算でも bond phonon model では現れない site phonon model 特有の磁気構造が安定化するので、大まかな磁気相図を捉えるには十分有効である。スピン-格子結合パラメータ b は、 $J'/J = 1.0$ と $J'/J = 0.6$ に対しては $b = 0 \sim 0.25$ 、 $J'/J = 0.2$ に対しては $b = 0 \sim 0.22$ 、 $J'/J = 0.1$ に対しては $b = 0 \sim 0.20$ の範囲で、 b の値を 0.01 刻みにして各々の b の値に対する磁化曲線を調べた。図 7.4 に、調べた J'/J と b のパラメータ領域を赤色の実線で示している。また、磁化曲線を得るにあたって、磁場は $h = 0 \sim 4(1 + J'/J)$ の範囲を 100 分割し、各磁場の値に対して式 (7.8) が最小になる時の磁化の値を計算した。用いたプログラムのソースコードを付録 D の (1) に掲載する。

図 7.6~図 7.9 に、 $J'/J = 1.0, 0.6, 0.2, 0.1$ に対して得られた磁化曲線と $b-h$ 相図をそれぞれ示す。 $b-h$ 相図では、4 つの図を通して同じ磁気構造を同じ色でプロットしている。図 7.5 に、現れた磁気構造のうち以降の議論で重要なものを示す。いずれのブリージング異方性の場合も、飽和磁気相に至るまでに cant 2:2 相、cant 2:1:1 相、1/2 プラトー相、cant 3:1 相が主要な磁気相として現れる。これらは、図 7.5 に示すように 16 副格子の磁気構造を取る (cant 3:1 相の磁気構造は、1/2 プラトー相でのスピンをそのまま傾けたものである)。これらの磁気相以外にも、多彩な磁気相が有限のパラメータ領域で安定化することが明らかになった。なお、現れた磁気構造のうち磁気ユニットセルが 32 サイトのものは、サイト数を増やすとより長周期な磁気構造が真の再安定状態となる可能性が高いことに注意しておく。また、ここでの計算で新たに現れた磁気構造のうちの一部は、青山氏の計算により有限温度下でも安定となることが明らかになっている。これについては後述する。

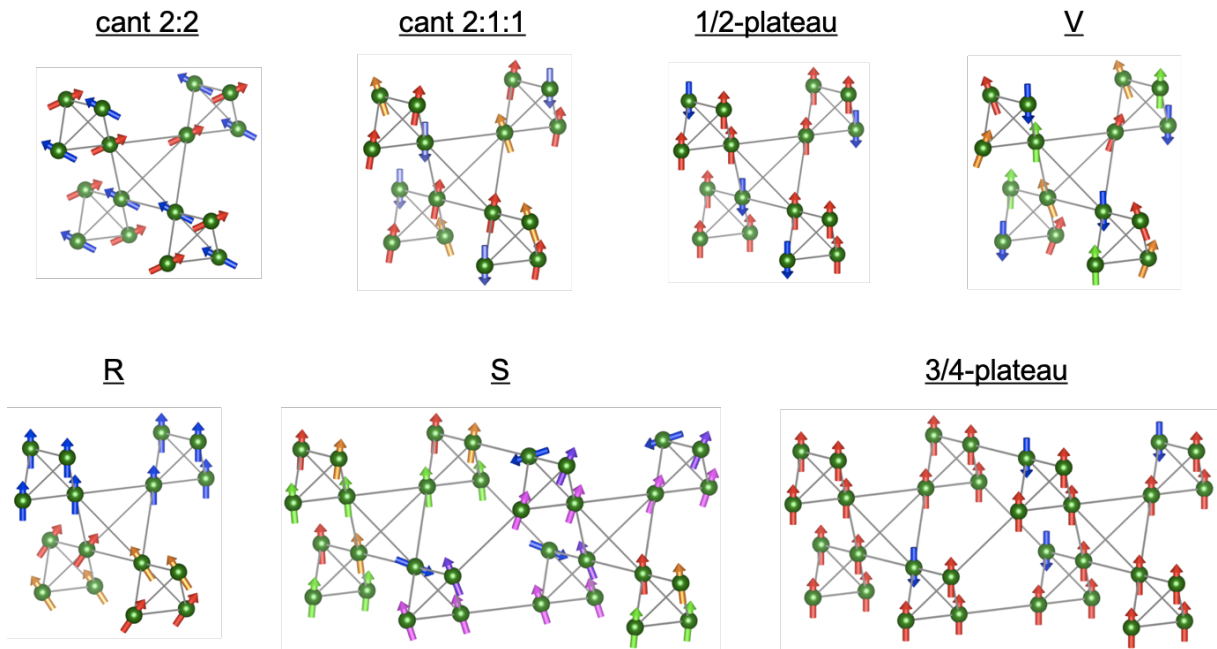


図 7.5: ブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model に対して現れた主要な磁気構造。

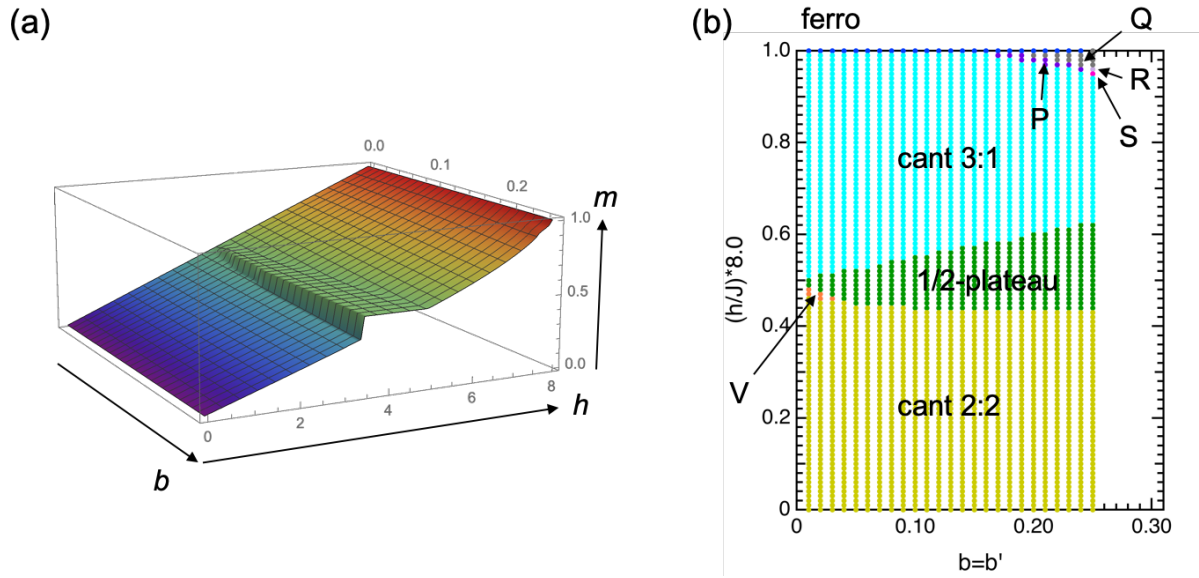


図 7.6: $J'/J = 1.0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model に対して、 $b = b'$ 、絶対零度、32 サイトを仮定して得られた数値計算結果。(a) b を 0 から 0.25 まで 0.01 おきに変化させた時の磁化曲線の 3D プロット。(b) $b-h$ 相図。主要な相の詳細な磁気構造については、図 7.5 を参照。

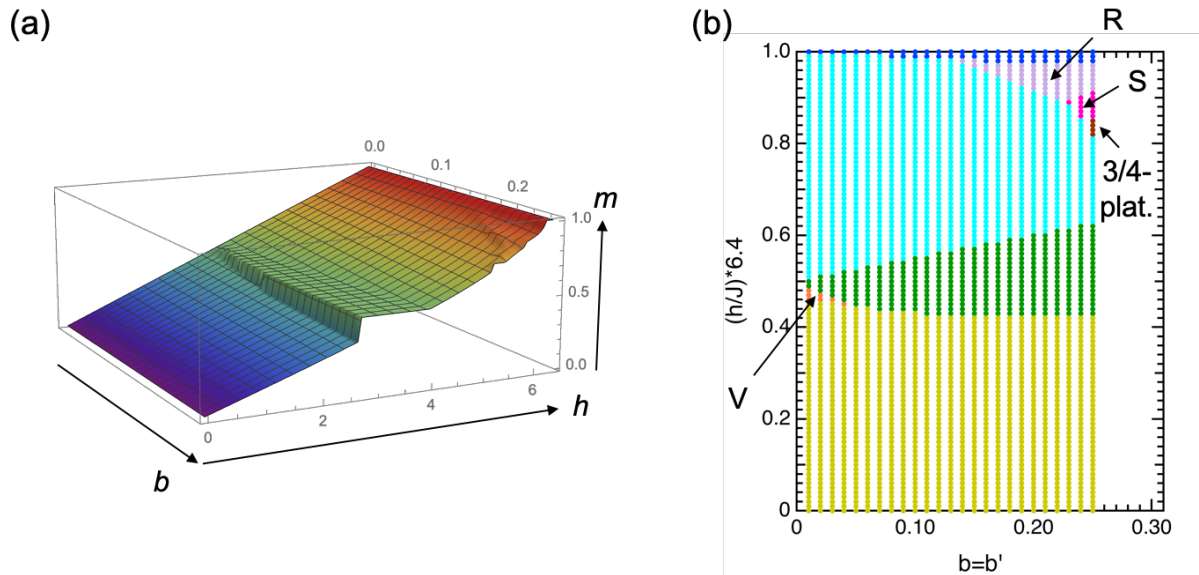


図 7.7: $J'/J = 0.6$ のブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model に対して、 $b = b'$ 、絶対零度、32 サイトを仮定して得られた数値計算結果。(a) b を 0 から 0.25 まで 0.01 おきに変化させた時の磁化曲線の 3D プロット。(b) $b-h$ 相図。主要な相の詳細な磁気構造については、図 7.5 を参照。

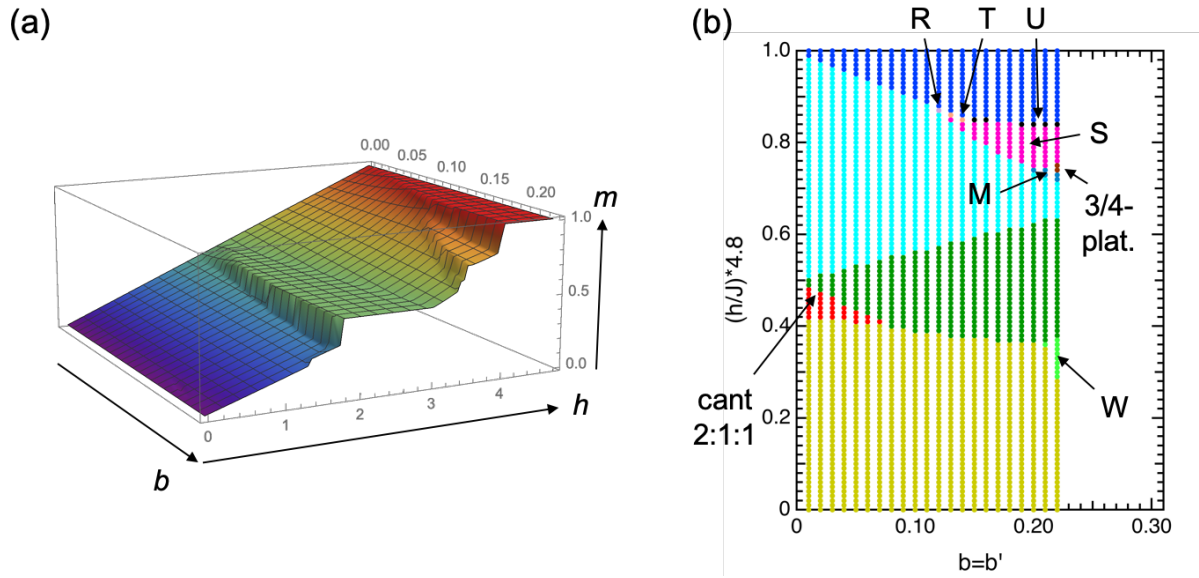


図 7.8: $J'/J = 0.2$ のブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model に対して、 $b = b'$ 、絶対零度、32 サイトを仮定して得られた数値計算結果。(a) b を 0 から 0.22 まで 0.01 おきに変化させた時の磁化曲線の 3D プロット。(b) $b-h$ 相図。主要な相の詳細な磁気構造については、図 7.5 を参照。

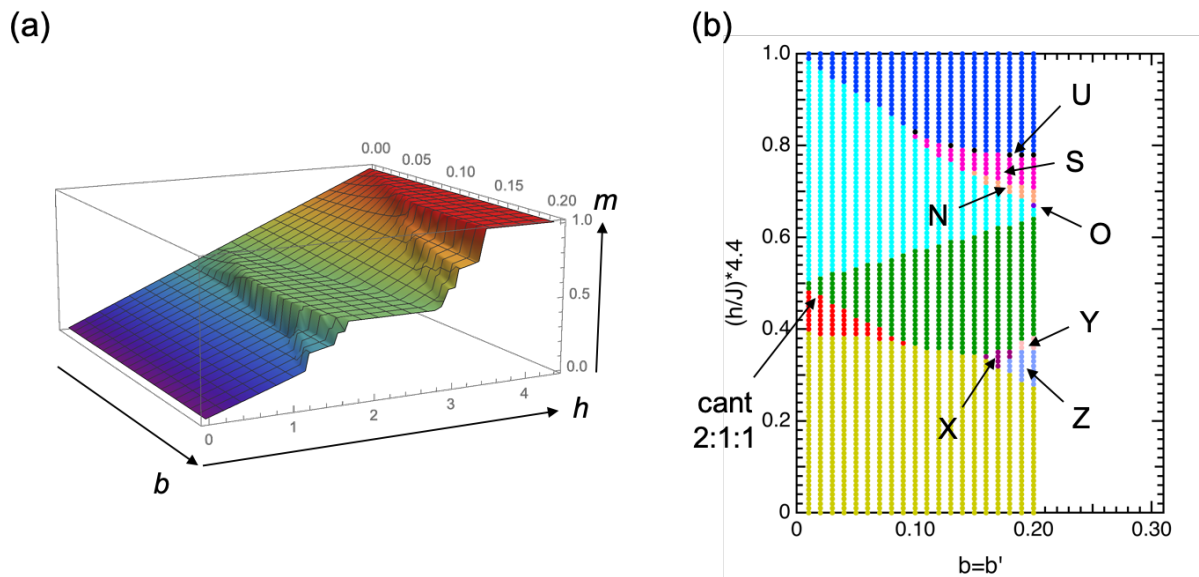


図 7.9: $J'/J = 0.1$ のブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model に対して、 $b = b'$ 、絶対零度、32 サイトを仮定して得られた数値計算結果。(a) b を 0 から 0.20 まで 0.01 おきに変化させた時の磁化曲線の 3D プロット。(b) $b-h$ 相図。主要な相の詳細な磁気構造については、図 7.5 を参照。

まず、 $J'/J = 1.0$ の場合の $b-h$ 相図 [図 7.6(b)] に着目しよう。K. Penc 等による先行研究で得られた bond phonon model の $b-h$ 相図 [図 2.13(b)] と比べると、site phonon model では $1/2$ プラトー相の発現磁場領域が狭くなり、飽和磁気相への転移磁場も b の増大に対してさほど変化していないことが分かる。これは、site phonon model で考慮される有効的な第 2 次および第 3 次近接の相互作用が、共線的な磁気構造を不安定にする役割を果たすことを示唆している。なお、実際に ACr_2O_4 で観測されている $1/2$ プラトー相の発現磁場領域はこの計算結果よりも広い。これは、site phonon model ではマクロな磁歪を取り入れておらず、有効的な第 2 次および第 3 次近接の相互作用を過大に取り入れているためだと考えられる。ここでは、実験事実を一旦忘れて議論を進める。Site phonon model の $b-h$ 相図が bond phonon model の $b-h$ 相図と明確に異なる点は、他にも挙げられる。一つは、スピン-格子結合が弱い場合に cant 2:2 相と $1/2$ プラトー相の間に現れる磁気相が、bond phonon model では cant 2:1:1 相であるのに対して、site phonon model では 1-up, 1-down+V 型の磁気構造 (V 相) であるという点である (図 7.5 参照)。実際に、site phonon model で V 相が現れた b と h の領域で V 相と cant 2:1:1 相の磁気構造を仮定してエネルギーを計算すると、V 相の磁気構造の方がわずかにエネルギーが低いことが確かめられた。さらに、site phonon model ではスピン-格子結合が強い場合 ($b \gtrsim 0.17$) に、飽和磁気相の直前の狭い磁場領域で cant 3:1 相よりも安定な磁気構造が何種類か発現した。

次に、ブリージング異方性を導入した場合の結果を見ていこう。 $J'/J = 0.6$ の場合の $b-h$ 相図 [図 7.7(b)] は、 $1/2$ プラトー相より低磁場側は $J'/J = 1.0$ の場合と類似しており、スピン-格子結合が弱い領域では同様に V 相が発現する。一方で、 $1/2$ プラトー相より高磁場側に着目すると、 $b \gtrsim 0.14$ で飽和磁気相直前に小さい四面体のうちの半分が 4-up で残り半分が V 型の構造となった磁気相 (R 相) が新たに現れる。R 相が発現する磁場領域は b の増大に伴って広がっていくが、 $b \gtrsim 0.23$ では R 相よりも低磁場側でさらに 32 副格子の複雑な磁気相 (S 相) が現れる。また、 $b = 0.25$ では 32 副格子の 7-up, 1-down の磁気構造で特徴付けられる $3/4$ プラトー相が発現する。本論文では計算結果を割愛するが、 $b \gtrsim 0.26$ の強いスピン-結合領域では $3/4$ プラトー相の発現磁場領域がさらに広がることも確かめられた。

ブリージング異方性をさらに強くしていくと、磁場誘起相転移の様相は大きく変化していく。 $J'/J = 0.2$ と $J'/J = 0.1$ の場合の $b-h$ 相図 [図 7.8(b)、図 7.9(b)] を見ると、 $J'/J = 1.0$ や $J'/J = 0.6$ の場合に比べて $1/2$ プラトー相の発現磁場領域が広がっており、飽和磁気相への転移磁場も b の増大に伴って大きく減少していることが分かる。このことから、 J'/J の値を小さくしていくとスピン-格子結合が共線的な磁気構造を安定化させる働きが強まることが分かる。また、スピン-格子結合が弱い場合に cant 2:2 相と $1/2$ プラトー相の間に現れる磁気相は V 相ではなく cant 2:1:1 相となり、発現磁場領域も比較的広い。さらに、スピン-格子結合を強くしていくと、cant 2:2 相や $1/2$ プラトー相の間に新たな中間相が現れることが明らかになった。同時に、 $1/2$ プラトー相より高磁場側でも多彩な磁気相が発現し、図 7.8(a) や図 7.9(a) に示すように磁化曲線は b の増大に伴って複雑化していくことが分かる。

(2) モンテカルロシミュレーションにより得られた有限温度下での磁化曲線と磁気相図

続いて、式 (7.8) のハミルトニアンに対して MC シミュレーションを行い、有限温度下における磁化曲線と磁気相図を調べた。計算は青山氏に行っていただいた。MC シミュレーションの詳細な手法は、bond phonon model の時と同様である。

図 7.10~図 7.12 に、3 種類のブリージング異方性 $J'/J = 1, 0.6, 0.2$ に対して、スピン-格子結合パラメータ $b = b' = 0.10, 0.20$ とした時に得られた温度-磁場相図をそれぞれ示す。相図は格子サイズ $L = 4$ と $L = 6$ の両方に対する計算結果を元にして作成しており、相図中の菱形のプロットは温度スイープにより決定された相境界、正方形のプロットは磁場スイープにより決定された相境界を表す。現れた磁気相は、bond phonon model の時とは異なり、全て長距離秩序を示す。また、主要な相として現れる cant 2:2 相、 $1/2$ プラトー相、cant 3:1 相は、絶対零度での計算結果と同様に全て 16 副格子の磁気構造である (図 7.5 参照)。

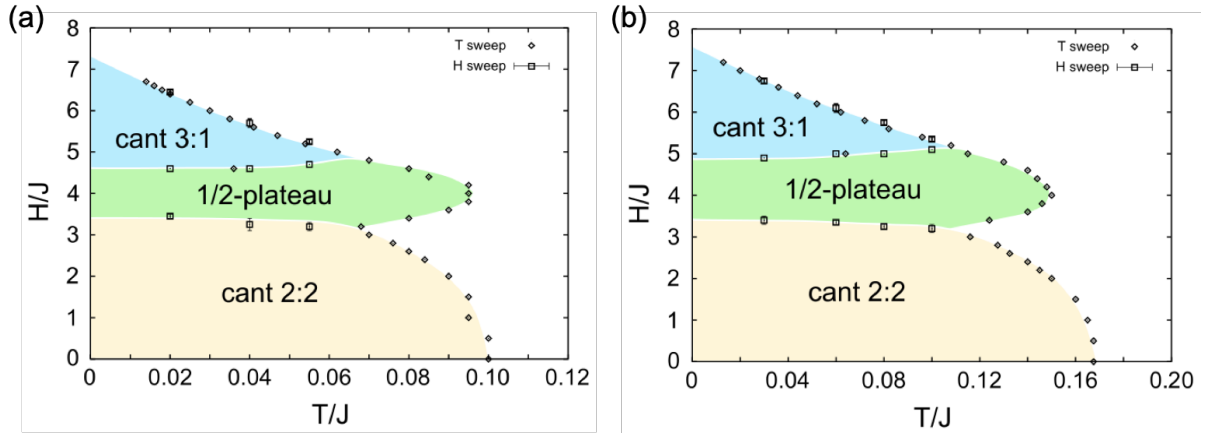


図 7.10: $J'/J = 1.0$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における site phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた温度-磁場相図。(a) $b = b' = 0.10$ 、(b) $b = b' = 0.20$ 。

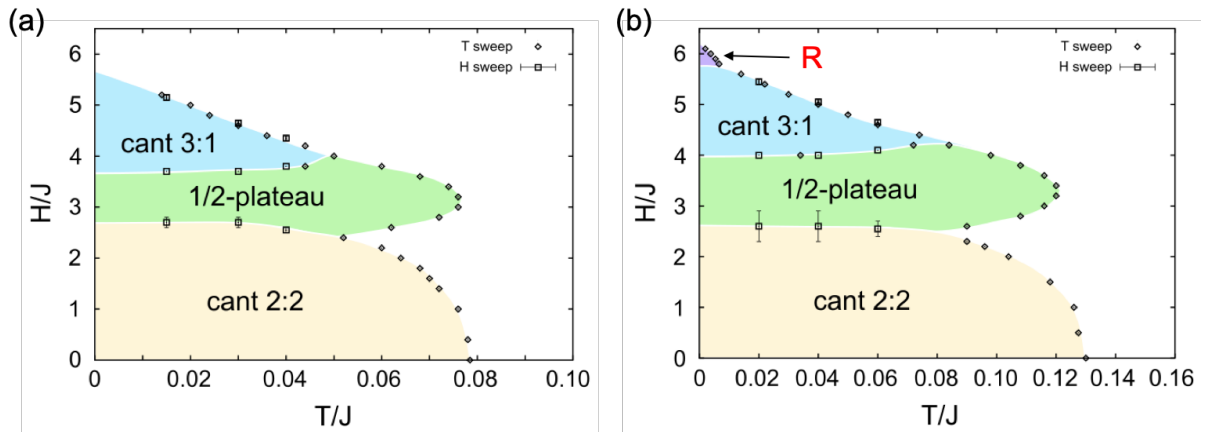


図 7.11: $J'/J = 0.6$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における site phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた温度-磁場相図。(a) $b = b' = 0.10$ 、(b) $b = b' = 0.20$ 。

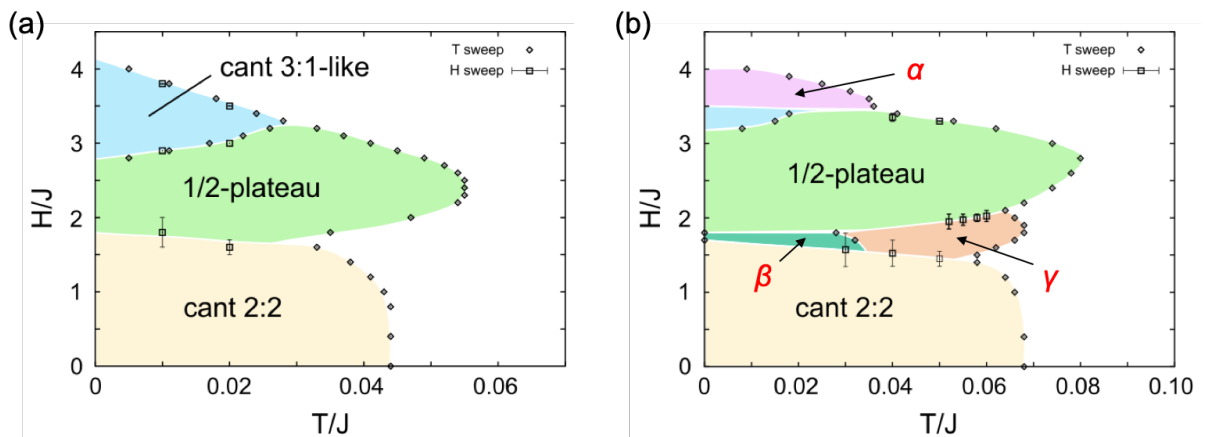


図 7.12: $J'/J = 0.2$ のブリージングパイロクロア格子反強磁性体における site phonon model に対して、モンテカルロシミュレーションにより得られた温度-磁場相図。(a) $b = b' = 0.10$ 、(b) $b = b' = 0.20$ 。

3種類のブリージング異方性 $J'/J = 1, 0.6, 0.2$ における $b = b' = 0.20$ での結果を比較すると明らかなように、ブリージング異方性を強くしていくほど磁気相図が複雑化する様子が見て取れる。 $J'/J = 1.0$ の場合では、 $b = b' = 0.10$ と $b = b' = 0.20$ の温度-磁場相図は、プラトー相を発現する磁場領域の広さの差以外は大きな相違点がない。ブリージング異方性を導入すると、 $J'/J = 0.6$ の場合では $b = b' = 0.20$ の時に、cant 3:1 相と飽和磁気相の間の狭い温度・磁場領域に新奇磁気相が現れる [図 7.11(b) の紫色の領域]。これは、絶対零度で現れる R 相と同一であり、図 7.5 に示すように小さい四面体のうちの半分が 4-up で残り半分が V 型の構造の磁気構造である。

ブリージング異方性が強い $J'/J = 0.2$ の場合では、 $1/2$ プラトー相の高磁場側に現れる cant 3:1 相の磁気構造がこれまでとはやや異なり、磁場の垂直成分が collinear からずれることが判明した。そのため、図 7.12(a) では水色の領域の磁気相を “cant 3:1-like” と表記している。さらに、スピン-格子結合が強い $b = b' = 0.20$ の時は温度-磁場相図が劇的に変化し、図 7.12(b) に示すように3種類の新奇磁気相 α, β, γ が発現する。飽和磁気相直前の α 相の磁気構造は、絶対零度かつ 32 サイトに対する計算で現れた S 相の磁気構造に類似しているが (図 7.5 参照)、 16×3^3 サイトを最小ユニットとする磁気構造の方が安定であることが明らかになっている。特に、高磁場極限でこの磁気構造が最安定状態であるかどうかは、現時点では怪しいことに注意しておく。 $1/2$ プラトー相の低磁場側で現れる β 相、 γ 相については、いずれも 16×6^3 サイトを最小ユニットとする磁気構造である。 $T/J \approx 0.03$ 付近に存在する β 相と γ 相の相境界では、スピンの磁場垂直成分に関する転移が起きる。

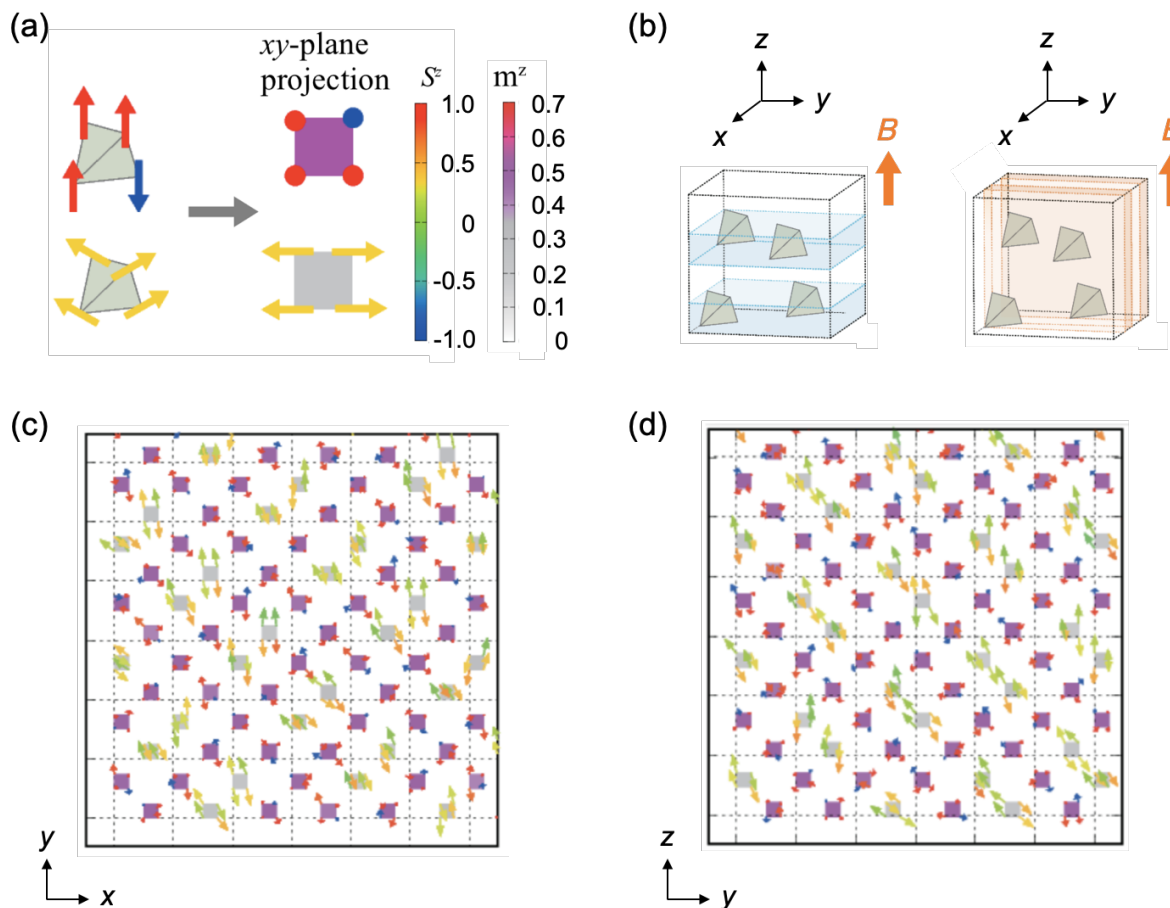


図 7.13: $J'/J = 0.2, b = b' = 0.20$ の時に $1/2$ プラトー相直前に現れる γ 相の磁気構造。(a) 小さい四面体内におけるスピンの z 成分 S^z と、局所磁化 $M^z \equiv (S_1^z + S_2^z + S_3^z + S_4^z)/4$ のカラープロットの定義。(b) ブリージングパイロクロア格子において、 xy 面に並ぶ小さい四面体の周期的配置 (左) と yz 面に並ぶ小さい四面体の周期的配置 (右)。磁場印加方向は $B \parallel z$ 。(c) ある xy 面 [図 (b) 左の青色の面] における小さい四面体内のスピンの配置。(d) ある yz 面 [図 (b) 右の赤色の面] における小さい四面体内のスピンの配置。

図 7.13(c)(d) に、 γ 相における小さい四面体内のスピンの配置を、磁場印加方向に対して垂直な面 (xy 面) および平行な面 (yz 面) に射影してそれぞれ示している。ここで、図にはある一つの面におけるスピン配置のみを示しており、隣接する面では同様のスピン配置が面内で平行移動していることに注意しておく。各四面体の色は、小さい四面体内の 4 スピンの z 成分の和で定義される局所磁化 $m^z \equiv (S_1^z + S_2^z + S_3^z + S_4^z)/4$ を表している [図 7.13(a) 参照]。図 7.13(c)(d) を見ると、大きく分けて $m^z \approx 0.5$ の紫色の四面体と $m^z \approx 0.2$ の灰色の四面体が存在しており、これらが周期的に並んでいることが分かる。したがって、 γ 相におけるマクロな磁気構造は非常に複雑であるが、小さい四面体に着目すると「3-up, 1-down の四面体の海の中に、cant 2:2 の四面体の島が周期的に配置されている」と定性的に理解することができる。別の見方をすれば、「3-up, 1-down のプラトー粒子が結晶化している」と見なすこともできる。なお、cant 2:2 の四面体については通常の cant 2:2 相におけるスピン配置からはややずれており、4 スピンのうち 2 スピンは磁場に平行な方向、残り 2 スピンは磁場にほぼ垂直な方向を向いていることに注意しておく。

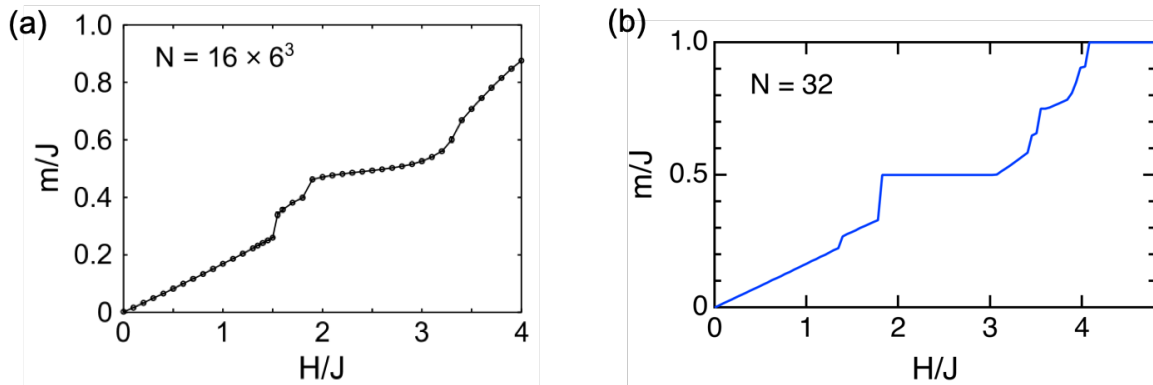


図 7.14: (a) MC シミュレーションにより得られた $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.20$, $T/J = 0.05$ の時の磁化曲線。系のサイズは 16×6^3 サイト。(b) 絶対零度を仮定して得られた $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.22$ の時の磁化曲線。系のサイズは 32 サイト。

$J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.20$, $T/J = 0.05$ の時に得られた磁化曲線を図 7.14(a) に示す。なお、現時点では MC シミュレーションが部分的に上手くいかない磁場領域があるために、ここに示すデータは暫定の結果であることに注意しておく。 $T/J = 0.05$ では cant 2:2 相から γ 相を経て 1/2 プラトー相へ逐次相転移が起きるが [図 7.12(b) 参照]、図 7.14(a) からこの過程で磁化曲線も二段階のとびを示すことが分かる。また、 γ 相前後における磁化のとびの大きさはほぼ同程度になっている。しかし、パラメータ J'/J , b , b' , T を変えることで γ 相 (もしくは β 相) 前後における磁化のとびの大きさも変化することが予想される。例えば、系のサイズ 32 サイトに対して絶対零度で行った $J'/J = 0.2$, $b = b' = 0.22$ での磁化曲線の計算結果は図 7.14(b) のようになっており、cant 2:2 相から中間相 [図 7.8(b) における W 相] への転移における磁化のとびは、中間相から 1/2 プラトー相への転移における磁化のとびに比べて小さくなっている。したがって、磁化曲線の振る舞いのパラメータ依存性については、今後より詳細に調査する必要がある。

以上の site phonon model に対する理論計算の結果を踏まえると、以下のことが結論付けられる。

- ・ $J'/J = 0.6$ 程度の弱いブリージング異方性を導入すると、飽和磁気相直前においてスピン配置が異なる非等価な小さい四面体が生じ、局所磁化が飽和した小さい四面体が周期的に並んだ磁気構造を発現する。
- ・ $J'/J = 0.2$ 程度の強いブリージング異方性を導入すると、飽和磁気相直前に加えて 1/2 プラトー相直前にもスピン配置が異なる非等価な小さい四面体が生じ、局所磁化が飽和の 1/2 となった 3-up, 1-down のプラトー粒子が周期的に並んだ磁気構造を発現する。

これらは、大小の四面体内におけるスピン-格子結合の寄与が異なるために、エネルギーが近い複数の磁気状態が競合することで生じる磁気構造である、と理解することができる。したがって、ブリージングパイロクロア格子反強磁性体に特有のフラストレート現象であると言える。

7.1.3 LiMCr_4O_8 の磁化過程との比較

図 7.15 に、 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の $T \approx 5$ K での磁化曲線と、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の温度-磁場相図を再掲する。本節では、これらの実験結果と理論計算の結果を比較して、 LiMCr_4O_8 の強磁場物性を議論する。

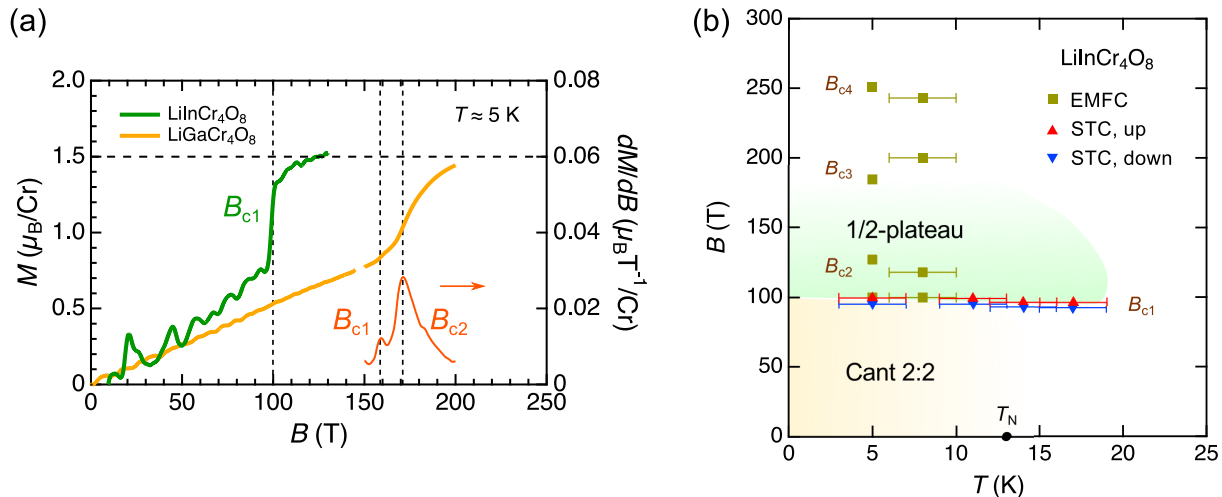


図 7.15: LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) の実験結果の再掲。(a) 磁場上昇過程における両物質の磁化曲線。LiGaCr₄O₈ における相転移磁場近傍での dM/dB を右の軸に示す。(b) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の温度-磁場相図。

(1) $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$

まず、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線に着目しよう。 $B_{c1} = 100$ T での磁化のとびの大きさは、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 の中でも最も大きな磁化のとびを示す HgCr_2O_4 に匹敵している (5.4.2 節参照)。したがって、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ ではスピン-格子結合が強いことが示唆される。 HgCr_2O_4 の磁化過程は、bond phonon model において $b = 0.15$ とした時の磁化曲線と定量的に良い一致を示すことから、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ におけるスピン-格子結合パラメータもそれと同程度の大きさで特徴付けられると考えられる。また、 $B_{c3} \approx 190$ T でブロードな磁化の微分の異常が観測されたことから、 B_{c3} は 1/2 プラトー相の終端磁場近傍であると予想される。この仮説が正しいとすると、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ において 1/2 プラトー相を発現する磁場領域は、cant 2:2 相の発現磁場領域に匹敵することになる。実際に、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線と温度-磁場相図は、 $b = b' = 0.15$ とした時の bond phonon model に対する理論計算結果 (図 7.1~図 7.3) に類似しており、これらの実験結果に対する考察は理論と矛盾しない。

さらに、 $B_{c4} \approx 250$ T で磁化の微分に比較的大きなピークが再現して観測されていることから、 B_{c4} 近傍で磁化が大きく増加して、cant 3:1 相から何らかの別の相に転移していることが予想される。Bond phonon model のもとでは、cant 3:1 相より高磁場側は飽和磁気相 (もしくは常磁性相) となるが、site phonon model を考慮すると、7.2 節で報告したように cant 3:1 相より高磁場側で新奇磁気相が発現し得る。したがって、 B_{c4} が飽和磁場に対応するかどうかは不明である。キュリー-ワイス温度が $\Theta_{\text{CW}} = -331.9$ K であることを考えると [9]、飽和磁場はもう少し高磁場であると予想される。

また、 $B_{c2} \approx 120$ T においても磁化の微分に小さな異常がしばしば観測された。磁化曲線も B_{c2} 付近では有限の傾きが残っていると見られ、この振る舞いは 1/2 プラトー相直前に cant 2:1:1 相を発現する ZnCr_2O_4 の磁化曲線に一見類似している [図 5.35(b) 参照]。しかし、cant 2:1:1 相はスピン-格子結合が弱い極限でしか現れないので、スピン-格子結合が強いと考えられる $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ において cant 2:1:1 相を発現するとは考えにくい。また、site phonon model を考慮すると、ブリージング異方性が強い場合に 1/2 プラトー相直前に新奇磁気相が現れる。しかし、これに対応する磁化曲線では、1/2 プラトー相直前の大きな磁化のとびよりも低磁場側に、比較的小さな磁化の異常が現れる [図 7.8(a)、図 7.9(a)]。これは、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線

の振る舞いとは定性的に異なる。以上の考察から、 B_{c2} 付近の磁化曲線の有限の傾きは、スピン-格子結合ではなく熱揺らぎや量子揺らぎ、DM 相互作用などの摂動に起因している可能性が高い。

(2) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$

続いて、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化曲線に着目する。こちらは、 $B_{c1} = 159 \text{ T}$ と $B_{c2} = 171 \text{ T}$ で二段階の磁化のとびを示しており、 $1/2$ プラトー相直前における二段転移が明瞭に観測されている。磁化のとびの大きさは、 B_{c1} よりも B_{c2} の方が大きいのが特徴である。また、この二段転移は磁歪測定によっても観測されたことから、いずれの相転移もスピン-格子結合が寄与していることが示唆される。驚くべきことに、このような磁化曲線の振る舞いは、site phonon model においてブリージング異方性とスピン-格子結合が共に強い場合にのみ、定性的に再現される [図 7.8(a)、図 7.9(a)、図 7.14]。したがって、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ における二段転移の発見は、ブリージングパイロクロア格子上的磁気弾性モデルにおいて $1/2$ プラトー相直前に新奇磁気相を発現する、という理論予測を実証した結果であると言える。 $B_{c1} \sim B_{c2}$ の中間磁場領域でどのような磁気構造を実現しているかは、残念ながらあまりに高磁場であるために検証が不可能である。ただ、bond phonon model を考慮した場合には、いかなる J'/J 、 b 、 b' の値に対してもこのような新奇磁気相は現れないので、スピン-格子結合によって生じる有効的な第 2 次および第 3 次近接の相互作用が重要であることが示唆される。Site phonon model に対する $J'/J = 0.2$ 、 $b = b' = 0.20$ の場合の MC シミュレーションの結果を踏まえると、 $B_{c1} \sim B_{c2}$ では一部の小さい四面体内の 4 スピンが 3-up, 1-down 構造となった長周期の磁気秩序を実現していることが予想される。

また、本研究は LiMCr_4O_8 の交換相互作用の強さに関しても重要な知見をもたらす。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の場合は、Y. Okamoto 等による最近接 Cr 原子間距離の比較から $J'/J = 0.1 \sim 0.2$ [9]、P. Ghosh 等による第一原理計算から $J'/J = 0.37$ [11] と見積もられていた。同様に $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の場合は、前者では $J'/J = 0.5 \sim 0.6$ [9]、後者では $J'/J = 1.5$ ($J/J' = 0.66$) [11] と見積もられていた。これらの比較から、従来は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方が $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に比べて強いブリージング異方性を有すると広く認識されていた。しかし、これは室温での結晶構造を考慮した際の見積もりであり、低温では J と J' の強さは大きく変化している可能性がある。P. Ghosh 等は、文献 [127] に記されている $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の 20 K における結晶構造パラメータを用いた計算も行っているが、見積もられた交換相互作用の強さは $J/k_B = 40.6 \text{ K}$ 、 $J'/k_B = 40.8 \text{ K}$ となっており、ブリージング異方性がほとんどなくなっている [11]。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ については、低温での交換相互作用はまだ見積もられていない。また、ネール温度以下では格子が大きく歪むので、 J と J' の強さの関係性がどのように変化するかは非自明である。したがって、 LiMCr_4O_8 両物質が低温においてどれくらいの大きさのブリージング異方性 J'/J を有するかは不明である。本研究での $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ における $1/2$ プラトー相直前の新奇磁気相の発見は、低温では $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の J と J' がかなり異方的になっていることを示唆しており、これは予想外の結果である。現実のブリージングパイロクロア格子磁性体物質は、我々の想像よりもはるかに非自明で魅力的な物理現象を発現する可能性を秘めていると言えるだろう。

7.2 $J > 0, J' < 0$ の場合

ブリージングパイロクロア格子を組んだクロムスピネル硫化物については、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ を本論文での研究対象にした。先行研究から、 LiMCr_4S_8 ($M=\text{In, Ga}$) では大小の四面体内の2種類の最近接交換相互作用が共に強磁性 ($J < 0, J' < 0$) となっている一方で、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では J が反強磁性、 J' が強磁性 ($J > 0, J' < 0$) という特殊な状況が実現していることが示唆されていた。フラストレート磁性の観点から特に後者の基底状態は興味深く、その磁場下での性質はまだ明らかにされていなかった。

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する強磁場磁化測定により、酸化物と同様の幅広い $1/2$ プラトーに加えて、複雑な多段相転移を示唆する磁化過程の振る舞いが観測された。特に、反強磁性相と $1/2$ プラトー相の間の幅広い磁場領域にわたって非自明な中間相が現れるのは、特徴的である。この中間相へのメタ磁性転移では急激な磁歪の増加も観測されたことから、スピン-格子結合が本物質においても重要な役割を果たしていると考えられる。これら一連の磁場誘起相転移の起源を解明するためには、磁気弾性モデルを用いた理論的アプローチが欠かせない。そこで、本研究ではブリージングパイロクロア格子磁性体における site phonon model を $J > 0, J' < 0$ の場合にも適用して、磁化過程や磁気相図を調べた。

7.2.1 FCC 格子反強磁性体に変換した有効モデルに対する計算

前節で $J > 0, J' > 0$ の場合に用いた式 (7.1) と式 (7.8) は、基本的には $J > 0, J' < 0$ の場合にも適用可能である。しかし、スピン-格子結合を記述する式 (7.8) の各項の前の符号に注意する必要がある。

従来の $J > 0, J' > 0$ の場合の理論では、現実の系において最近接スピン間の直接交換相互作用が支配的なケースを考えているので、 $dJ/dr > 0$ かつ $dJ'/dr > 0$ を仮定している。しかし、クロムスピネル硫化物の場合、最近接 Cr 原子間において S 原子を介した強磁性の超交換相互作用が反強磁性の直接交換相互作用と同程度の強さになると考えられる。実際に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では大小2種類の四面体内における Cr 原子間距離の差異はたった6%程度であるにも関わらず $J > 0, J' < 0$ となっており [10]、直接交換相互作用と超交換相互作用が競合していることが強く示唆される。ここで、超交換相互作用の強さは Cr-S-Cr の結合角が 90° になる時に最大となるが、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ ではいずれの Cr-S-Cr の結合角も 90° よりやや大きくなっている [10]。したがって、最近接 Cr 原子間の距離をわずかに短くすると直接交換相互作用と超交換相互作用がどちらも強くなり、結果としてこれらの和で特徴付けられる最近接交換相互作用 J, J' の強さがどう変化するのは非自明である。Cr 原子間距離が短い場合は直接交換相互作用の影響が相対的に強くなるので、小さい四面体内においては $dJ/dr > 0$ と仮定するのが妥当であろう。しかし、大きい四面体内においては $dJ'/dr > 0$ と $dJ'/dr < 0$ のいずれの状況も生じ得ると考えられる。 $dJ/dr > 0$ かつ $dJ'/dr < 0$ を仮定する場合は、式 (3.3) の第2項の前の符号が正から負に反転するため、式 (7.8) の第4項 (3行目) の前の符号は負から正に反転する。一方で、 $dJ/dr > 0$ かつ $dJ'/dr > 0$ を仮定する場合は、式 (7.8) をそのまま適用することができる。以下では、後者のケースに絞って議論を進める (実際に、後者のモデルを採用して計算した磁化曲線の方が、実験結果を定性的によく再現した)。

また、クロムスピネル硫化物の場合には酸化物と違って、図 7.16(a) に示すような第2次および第3次近接交換相互作用の影響も無視できなくなる。そこで、これらを考慮した以下のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{FN}} = J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_{3a} \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle_{3a}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_{3b} \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle_{3b}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (7.9)$$

もスピンハミルトニアンに取り入れることにした。なお、第3次近接交換相互作用については J_{3a} と J_{3b} の2種類が存在する。また、以下では J_2, J_{3a}, J_{3b} に対するスピン-格子結合の影響は考慮せず、一定だと仮定する。以上を踏まえて、磁場中における $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ のスピンハミルトニアンは、式 (7.1)、式 (7.8)、式 (7.9) を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{CuInCr}_4\text{S}_8} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SP}}^{\text{SLC}} + \mathcal{H}_{\text{FN}} - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (7.10)$$

と表すことができる。

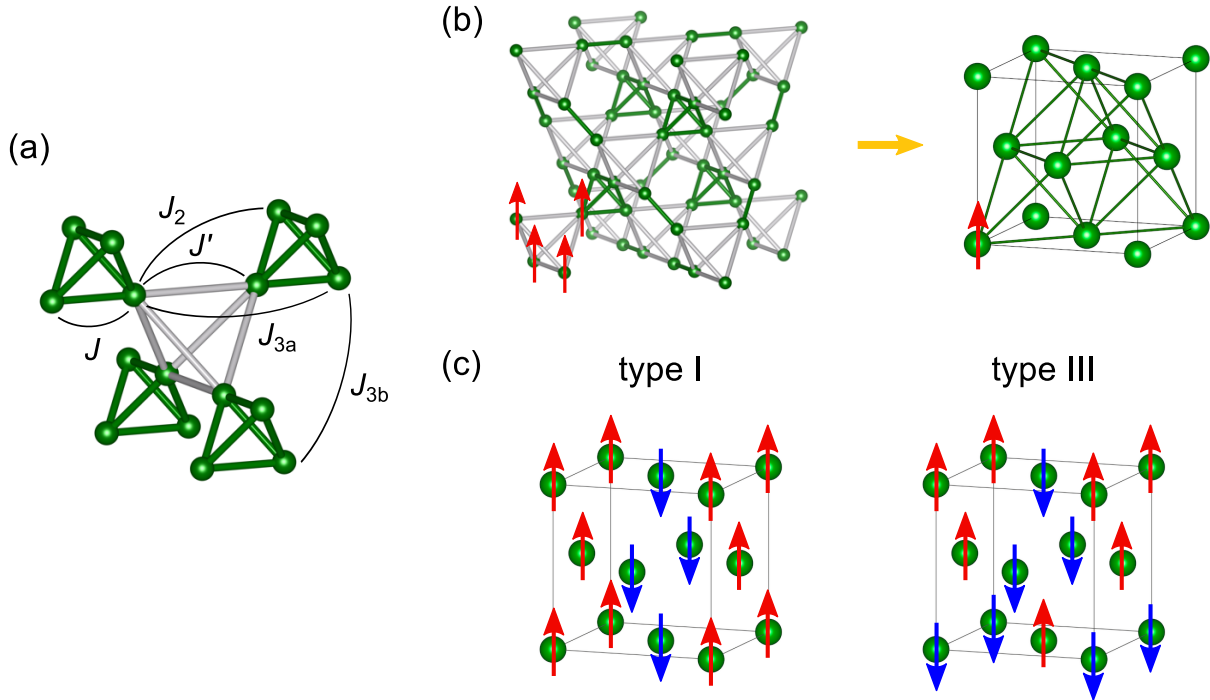


図 7.16: (a) ブリージングパイロクロア格子における第 2 次近接および第 3 次近接交換相互作用の定義。(b) $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体から FCC 格子反強磁性体への変換。(c) FCC 格子反強磁性体における 2 種類の基底状態。図は全て文献 [120] から引用。

本節では、式 (7.8) のスピンハミルトニアンに対して絶対零度での磁化曲線を計算し、 $b-h$ 相図を作成することを目指す。絶対零度においては、以下で示すように式 (7.8) から単純なモデルへの変換を行うことが可能である。3.1 節や 3.3 節で述べたように、 $J > 0, J' < 0$ が満たされる系では大きい四面体内の 4 つのスピンの強磁性的な配置を取る磁気構造が安定化することが理論的に示唆されており [134]、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する中性子回折実験の結果もこれを支持している [150, 152]。そこで、有限の磁場印加下においても大きい四面体内の 4 つのスピンの強磁性的な配置を取ると仮定すると、これら 4 つのスピンをまとめて 1 つの局在スピンと見なすことができる。この置換により、図 7.16(b) に示すように $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体は面心立方 (FCC) 格子反強磁性体へと変換することができる。このモデル変換を式 (7.10) に適用して、解析的に式変形を進める。以下では、モデル変換後の FCC 格子上のスピンを \mathbf{S}_α のようにギリシャ文字の添え字を付けて表すことにする。便宜的に $Jb = J'b'$ を仮定して計算を進めると、最終的に次式で表される有効スピンハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{CuInCr}_4\text{S}_8}^{\text{eff}} &= (J + 4J_2 + 2J_{3a} + 2J_{3b}) \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta \\
 &\quad - Jb \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} (\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta)^2 + 4Jb \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta \\
 &\quad - \frac{Jb}{4} \sum_k \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma \in k} (\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta)(\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\gamma) \\
 &\quad - \frac{\hbar}{4} \sum_\alpha \mathbf{S}_\alpha,
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

ここで、第 4 項 (3 行目) の 4 スピンの積の項における 1 つ目のシグマは、図 7.16(b) の FCC 格子に示されている全ての局所四面体 k に対する総和を表す。第 2 項~第 4 項は、site phonon で記述されるスピン-格子結合の寄与を反映している。

やや話が逸れるが、FCC 格子は辺共有した正四面体の 3 次元ネットワークであり、磁気的なフラストレー

ションを有する。FCC 格子において最近接の反強磁性交換相互作用のみを考慮した場合は、図 7.16(c) に示すような Type I と Type III と呼ばれる 2 種類の基底状態が縮退する。この縮退は、熱揺らぎや量子揺らぎ、次近接交換相互作用などによって解かれる [153]。\$J > 0, J' < 0\$ のブリージングパイロクロア反強磁性体において熱揺らぎによって安定化する Decoupled AFM [001] planes の磁気構造 [図 3.4(b)] は、変換後の FCC 格子においては Type I の磁気構造に相当する。

さて、絶対零度での磁化曲線を計算する準備は概ね整った。最後に、もう一工夫しよう。今は元のブリージングパイロクロア格子における第 4 次近接や第 6 次近接の交換相互作用を考慮していないので、変換後の FCC 格子では局所四面体内のスピンの相互作用しか考えなくて良い。したがって、式 (7.11) をさらに変形することで、以下のように局所四面体におけるスピンハミルトニアンに書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CuInCr}_4\text{S}_8}^{\text{eff}} &= \sum_k \mathcal{H}_{\text{CuInCr}_4\text{S}_8}^{\text{local}}, & (7.12) \\ \mathcal{H}_{\text{CuInCr}_4\text{S}_8}^{\text{local}} &= [J(1+4b) + J_{\text{FN}}] \sum_{\langle\alpha,\beta\rangle_k} \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta \\ &\quad - Jb \sum_{\langle\alpha,\beta\rangle_k} (\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta)^2 \\ &\quad - \frac{Jb}{4} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma \in k} (\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta)(\mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\gamma) \\ &\quad - \frac{h}{4} \sum_{\alpha \in k} \mathbf{S}_\alpha, & (7.13) \end{aligned}$$

ここでは、次近接以降の交換相互作用をまとめて \$J_{\text{FN}} \equiv 4J_2 + 2J_{3a} + 2J_{3b}\$ と定義している。また、\$\langle\alpha,\beta\rangle_k\$ は一つの局所四面体 \$k\$ 内の全てのスピンの組み合わせを表す。以下ではスピンの大きさを \$|\mathbf{S}_\alpha| = 1\$ と規格化し、\$J_{\text{FN}}/J\$ と \$b\$ を可変パラメータとする。各局所四面体上の最適なスピン配置は無限サイズの FCC 格子上で同時に満たすことができるので、最終的には任意の磁場の強さに対して式 (7.13) が最小値を取る条件を調べるだけでマクロな系に対する基底状態を得ることができる。

式 (7.13) の数値最小化の計算には、7.1 節での計算と同様に Wolfram Mathematica 11.3 の NMinimize 関数を用いた。取り入れるスピンは四面体上の 4 サイトのみなので、スピン自由度を記述する変数は全部で 8 個であり、計算は非常に軽い。スピン-格子結合パラメータ \$b\$ は、\$b = 0 \sim 0.30\$ の範囲で 0.01 刻みにして各々の \$b\$ の値に対する磁化曲線を調べた。また、磁化曲線を得るにあたって、磁場は \$h = 0 \sim 1\$ の範囲を 2500 分割し、各磁場の値に対して式 (7.13) が最小になる時の磁化の値を計算した。なお、このモデルで得られる磁化曲線は、磁場のスケールを除いて \$J_{\text{FN}}/J\$ の値に依らず同一になる。したがって、\$J_{\text{FN}}/J = 0\$ とおいて計算しても定性的な議論には差し支えない。用いたプログラムのソースコードを付録 D の (2) に掲載する。

図 7.17(a) にいくつかの \$b\$ の値に対して計算された磁化曲線を、図 7.17(b) にこれらを元にして得られた \$b-h\$ 相図を示す [120]。ここで、\$b\$ や \$h\$ の値は \$1 + J_{\text{FN}}/J\$ でスケールされていることに注意しておく。計算結果は定性的には \$J_{\text{FN}}\$ の値に依らないので、以下では簡単のために \$J_{\text{FN}}/J = 0\$ として議論を進める。図 7.17(b) に示すように、磁場を印加すると低磁場側から順に cant 2:2 相、(cant 2:1:1 相、)1/2 プラトー相、cant 3:1 相、強磁性相が現れることが分かる。ここで、cant 2:1:1 相、1/2 プラトー相、cant 3:1 相、強磁性相への転移磁場をそれぞれ \$h_{c1}\$、\$h_{c2}\$、\$h_{c3}\$、\$h_{\text{sat}}\$ と定義する。

スピン-格子結合が弱い領域 (\$b \lesssim 0.17\$) では、cant 2:1:1 相が cant 2:2 相と 1/2 プラトー相の間に発現する。\$h_{c1}\$ における cant 2:2 相から cant 2:1:1 相への転移は、磁化のとびを伴う一次相転移である。\$h_{c2}\$ における cant 2:1:1 相から 1/2 プラトー相への転移は、\$b \lesssim 0.12\$ では磁化の連続的な変化を伴う二次相転移であるのに対して、\$b \gtrsim 0.12\$ では磁化のとびを伴う一次相転移となる。転移磁場 \$h_{c2}\$ の値は、\$b \lesssim 0.12\$ では \$h_{c2}/4 = 4J\$ で一定であるが、\$b \gtrsim 0.12\$ では \$b\$ の増加するに伴ってわずかに大きくなっていく。転移磁場 \$h_{c1}\$ の値は \$b\$ の増加に伴って単調に大きくなっていき、\$b \approx 0.17\$ で \$h_{c2}\$ に合流する。対照的に、スピン-格

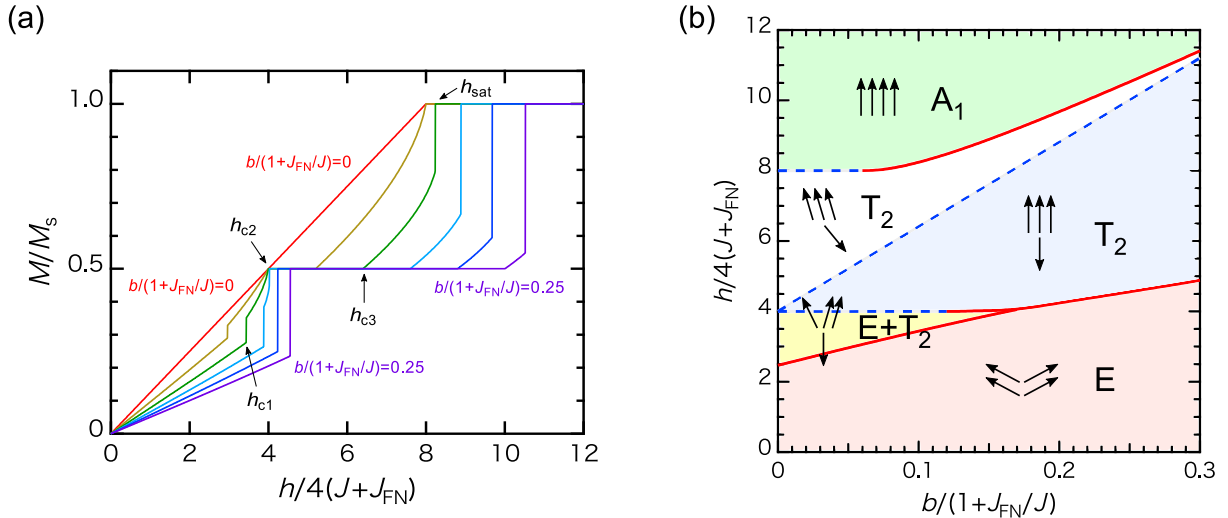


図 7.17: 式 (7.13) で表されるスピンモデルに対して絶対零度を仮定して得られた数値計算結果 [120]。(a) $b/(1+J_{FN}/J)$ を 0 から 0.25 まで 0.05 おきに変化させた時の磁化曲線。転移磁場 h_{c1} , h_{c2} , h_{c3} , h_{sat} は、便宜的に $b = 0.10$ の磁化曲線に対して示している。(b) 横軸を $b/(1+J_{FN}/J)$ 、縦軸を $h/4(J+J_{FN})$ とした時の磁気相図。

子結合が強い領域 ($b \gtrsim 0.17$) では、cant 2:2 相から 1/2 プラトー相へ直接一次相転移を起こす。1/2 プラトー相を発現する磁場領域は b の増加に伴って広がっており、スピン-格子結合によって共線的な 3-up, 1-down の磁気構造が安定化することを示唆している。1/2 プラトー相からさらに磁場を印加すると、転移磁場 $h_{c3}/4 = 4(1+6b)/J$ において cant 3:1 相への二次相転移が起きる。最後の cant 3:1 相から強磁性相への相転移は、 $b \lesssim 0.06$ では磁化の連続的な変化を伴う二次相転移であるのに対して、 $b \gtrsim 0.06$ では磁化のとびを伴う一次相転移となる。転移磁場 h_{sat} の値は、 $b \lesssim 0.06$ では $h_{sat}/4 = 8J$ で一定である一方で、 $b \gtrsim 0.06$ では b の増加に伴って徐々に大きくなっていく。

本計算で得られた $b-h$ 相図 (図 7.17) は、パイロクロア格子反強磁性体に bond phonon model を取り入れた 4 副格子模型に対して得られる K. Penc 等の $b-h$ 相図 [図 2.13(b)] に類似しているが、明確な相違点が 2 点ある。一つ目は、K. Penc 等の $b-h$ 相図では b が増加するにしたがって 1/2 プラトー相を発現する磁場領域が飽和していくのに対し、本計算では 1/2 プラトー相の幅が単調に広がっていくという点である。二つ目は、本計算で cant 2:1:1 相が発現するスピン-格子結合パラメータ・磁場領域が、K. Penc 等の $b-h$ 相図に比べてかなり広いという点である。実は、 $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア磁性体に bond phonon model を採用すると、局所四面体における有効ハミルトニアンは式 (2.11) と同じになり、K. Penc 等の計算と全く同じ磁化過程と $b-h$ 相図が得られる。したがって、本計算で得られる $b-h$ 相図の特徴的な変化は site phonon model を採用することで考慮される次近接以降の有効的な相互作用に起因すると結論できる。

最後に、本節で報告した理論研究に関連する K. Morita 等の最近の理論研究について言及する [200]。K. Morita 等は、図 7.18(a) に示すような tetragonal の歪みを有する FCC 格子上的 $S = 1/2$ 反強磁性体 $J-J'$ モデルに対して、クラスター平均場近似を用いて磁場中での基底状態を計算した。図 7.18(b) は $J = J'$ の場合の磁化過程であり、有限の磁場領域で cant 2:1:1 相と 1/2 プラトー相が現れる。この結果は、 $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体の古典スピンモデルにスピン-格子結合を取り入れた我々の理論計算の結果 (図 7.17) に非常に類似している。K. Morita 等の結果は、FCC 格子反強磁性体においてスピン-格子結合が寄与しなくても量子揺らぎによって cant 2:1:1 相と 1/2 プラトー相が安定化することを示唆している。また、FCC 格子に tetragonal の歪みを導入して $J \neq J'$ とした場合には、図 7.18(c)(d) に示すように非常に多彩な磁気相が現れることも明らかになっている。これは、FCC 格子反強磁性体では格子歪みと量子揺らぎの競合によって多彩な磁気相を発現し得ることを示唆しており、興味深い結果である。

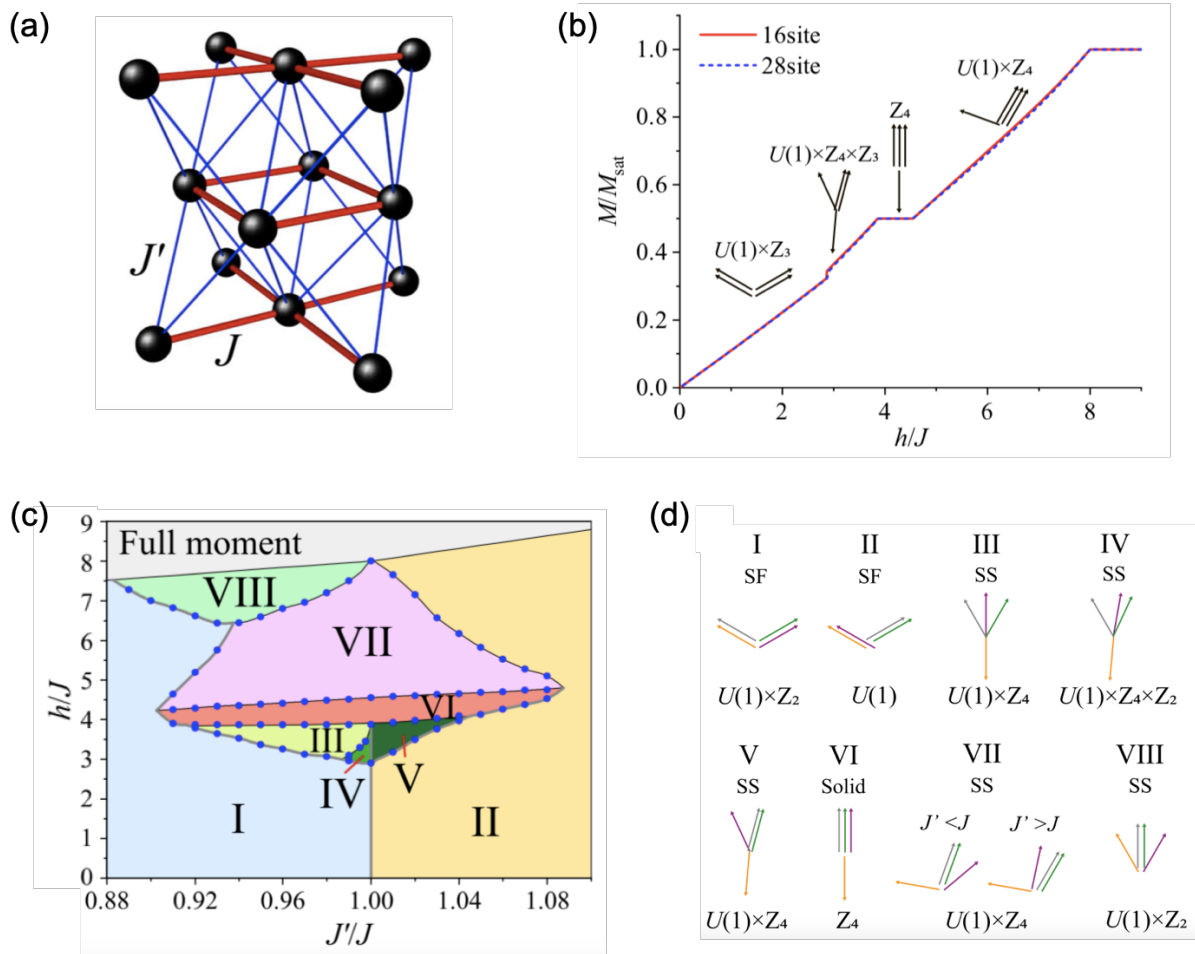


図 7.18: Tetragonal の歪みを有する FCC 格子上的 $S = 1/2$ 反強磁性体に対する、磁場中基底状態の理論計算の先行研究 [200]。(a) FCC 格子上の J - J' モデル。(b) $J = J'$ の場合の磁化過程。(c)(d) 様々な値の J'/J に対する磁気相図と、各相での磁気構造。

7.2.2 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程との比較

図 7.19(a) に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して先行研究で観測されていた 72 T までの磁化曲線 [10] と、本研究で観測された 150 T までの磁化曲線 (データ M14) を再掲する。ここでは、磁場上昇過程のデータのみを示す。また、図 7.19(b) に、前節で報告した $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体にスピン-格子結合を取り入れた理論計算の結果を再掲する。

これらの結果を比較すると、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化曲線の振る舞いは、スピン-格子結合パラメータ $b/(1 + J_{\text{FN}}/J) = 0.05 \sim 0.10$ とした時の磁化の理論曲線と定性的に一致していることが分かる。特に、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ で $1/2$ プラトー相直前の $B_{c1} \sim B_{c2}$ で観測されていた中間相は、理論計算では cant 2:1:1 相として現れており、どちらも比較的広い磁場領域に存在している点も共通している。したがって、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の $1/2$ プラトー相直前における中間相の候補として、cant 2:1:1 相を提案する。ここで想定している cant 2:1:1 相では、FCC 格子に変換する前の元のブリージングパイロクロア格子上で、小さい四面体内の 4 つのスピンの cant 2:1:1 構造を取るのに対して、大きい四面体内の 4 つのスピンは全て強磁性配置を取っている。しかし、このようなスピンの配置の仕方は系全体では一意に定まらず、理論上は依然として巨視的な縮退が残る。同様に、 $B_{c2} \sim B_{c3}$ で発現する $1/2$ プラトー相の 3-up, 1-down 構造も巨視的な縮退が残っており、マクロな磁気構造は現時点では不明である。これらの磁気構造の実験的検証は、あまりに高磁場であるために現状の技術では困難である。理論的には、式 (7.10) のハミルトニアンに対して (大きい四面体内の 4

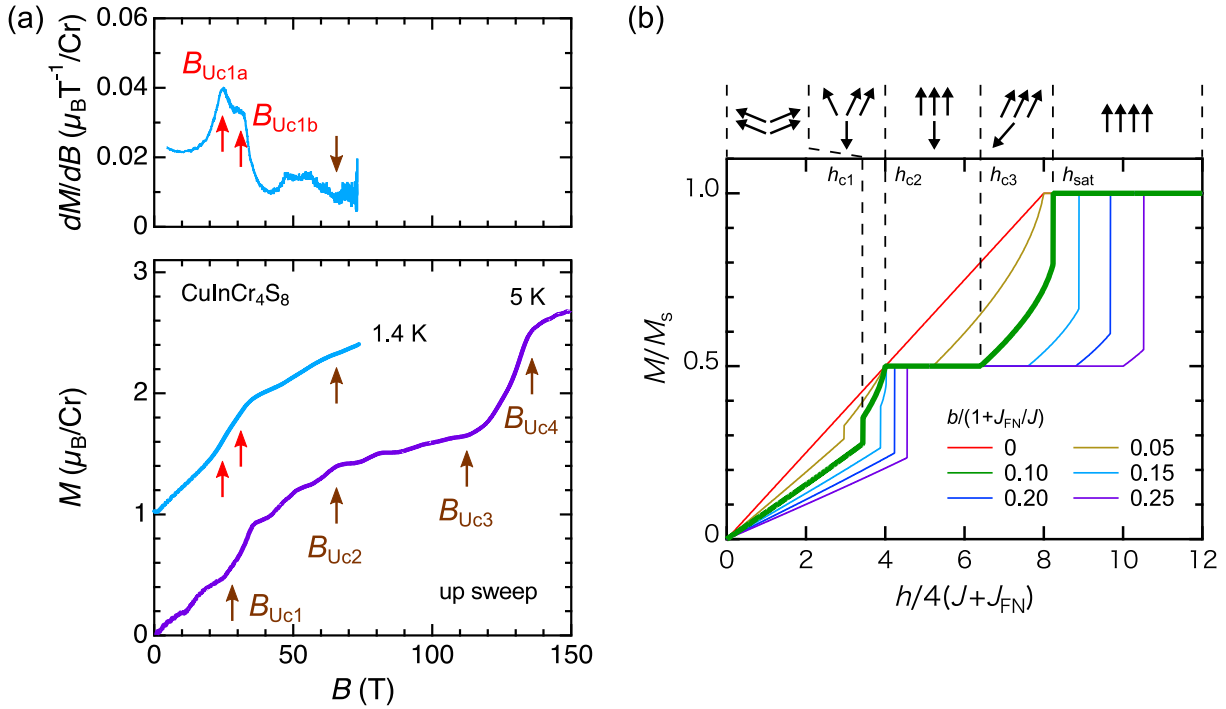


図 7.19: (a) $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁場上昇過程における磁化曲線 (データ M14 と文献 [10] のデータを再掲)。 (b) $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子磁性体にスピン-格子結合を取り入れた理論計算の結果。

つのスピンをクラスター化せずに) 熱揺らぎを取り入れて MC シミュレーションを行うアプローチが、磁気構造の解明には有効であると考えられる。

また、図 7.19(a) に赤色の矢印で示すように、 B_{c1} 近傍のメタ磁性転移における dM/dB の異常は 2 つのピークから成っている。したがって、本研究で仮定した単純化した理論に基づけば、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ におけるメタ磁性転移は cant 2:2 相から cant 2:1:1 への一次相転移であると説明できるが、現実には B_{Uc1a} と B_{Uc1b} で段階的に複雑な磁気相転移が起きていると予想される。本研究で行なった磁歪測定から、 $B_{Uc2a} = 32$ T での相転移は構造相転移を伴うことが明らかになったので、我々の理論で現れる h_{c1} での一次相転移は、実験的には B_{Uc1b} での相転移と関連している可能性が高い。対照的に、 $B_{Uc1a} = 24$ T での相転移は構造相転移を伴っておらず、どのような起源で相転移が起きているかは現状の理論では説明できない。

ここで注目したいのは、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ では比較的強い反強磁性の第 2 次および第 3 次近接交換相互作用が働くということである。これによって、系全体ではボンドフラストレーションも存在するために、螺旋状のスピ構造が現れる可能性がある。実際に、最近の青山氏の理論研究によって、ブリージングパイロクロア格子磁性体に第 3 次近接交換相互作用を取り入れるとヘッジホッグ格子が現れることが示されている [201]。したがって、 $B_{Uc1a} \sim B_{Uc1b}$ の磁場領域ではスキルミオンやヘッジホッグなどのトポロジカルな磁気構造を発現している可能性も否定できない。 B_{Uc1a} は定常磁場でもギリギリ到達可能な磁場領域なので、今後は磁化や磁歪の温度依存性測定、磁気熱量効果測定、強磁場中性子回折実験、強磁場 NMR 測定などの詳細な実験によって、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ におけるメタ磁性転移の起源が解明されることが望まれる。

8 結論

8.1 本研究結果の総括

本研究では、ブリージングパイロクロア格子を組んだ様々なクロムスピネル化合物における新奇磁場誘起相の探索、および磁気物性の系統的な理解を目的として、3種類の物質 LiMCr_4O_8 ($M=\text{In, Ga}$) と $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して強磁場下での磁化測定と磁歪測定を行なった。酸化物 LiMCr_4O_8 については2種類の最近接交換相互作用 J, J' が異なる強さの反強磁性となっており、硫化物 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ については J が反強磁性、 J' が強磁性となった珍しい磁氣的性質を有している。また、青山和司氏 (大阪大学川村研究室 (当時) 助教) と共同で、ブリージングパイロクロア格子にスピン-格子結合を取り入れた磁気弾性モデルに対する理論研究を行なった。以下では、まず各物質に対する実験結果をそれらの物理的解釈をまとめる。

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対する横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定により、 $B_{c1} = 100$ T で磁化の急激な増加を伴って、 $1/2$ プラトー相へ一次相転移する様子が観測された。この磁化のとびは、従来型のクロムスピネル酸化物 ACr_2O_4 と比較しても急峻かつ大きいのが特徴である。また、この相転移は磁歪の急激な増加を伴うことも明らかになり、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の $1/2$ プラトー相の発現には強いスピン-格子結合が寄与していることが示唆される。さらに、電磁濃縮装置を用いた磁化測定により、 $B_{c3} \approx 190$ T および $B_{c4} \approx 250$ T 付近で磁化の微分に異常が観測された。これは、 $1/2$ プラトー相からさらに高磁場相への逐次相転移を示唆している。

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対する電磁濃縮装置を用いた磁化測定により、 $B_{c1} = 159$ T と $B_{c2} = 171$ T で二段階の磁化のとびを示して、 $1/2$ プラトー相へ相転移する様子が観測された。磁化のとびは B_{c1} に比べて B_{c2} の方が大きいのが特徴的であり、このような $1/2$ プラトー相直前の二段転移は ACr_2O_4 や $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では観測されていない。この二段階の異常は磁歪測定によっても明瞭に観測され、いずれの相転移もスピン-格子結合が寄与していることが示唆される。一方で、理論的には site phonon model においてブリージング異方性とスピン-格子結合が共に強い場合に $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁化過程の振る舞いが再現されることが明らかになった。以上の結果から、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ ではスピン-格子結合により生じる有効的な次近接以降の相互作用の働きによって、 $1/2$ プラトー相直前にブリージングパイロクロア格子反強磁性体に特有の複雑な磁気構造を発現すると考えられる。また、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は比較的弱いブリージング異方性を有すると従来は認識されていたが、本研究の結果は $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ が低温の磁気秩序相ではブリージング異方性が強くなっていることを示唆する。

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対する横型一巻きコイル装置を用いた磁化測定により、 $B_{Uc2} = 65$ T から $B_{Uc3} = 112$ T までの幅広い磁場領域で $1/2$ プラトー相を発現することが明らかになった。これは、クロムスピネル硫化物において $1/2$ プラトー相が観測された初めての例である。また、非破壊型パルスマグネットを用いた磁歪測定により、 $20\sim 35$ T におけるメタ磁性転移では、 $B_{Uc1a} = 24$ T での構造相転移を伴わない磁気相転移と $B_{Uc1b} = 32$ T での構造相転移を伴う磁気相転移が連続して起きていることが明らかになった。この一連の相転移は、スピン-格子結合に加えて第2次および第3次近接交換相互作用がもたらすボンドフラストレーションに起因すると考えられる。さらに、site phonon model を $J > 0, J' < 0$ のブリージングパイロクロア格子にも適用し、単純化した有効磁気モデルに対して磁化曲線を計算したところ、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ における逐次相転移をおおよそ再現する結果が得られた。この理論計算との比較から、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ において $1/2$ プラトー相直前の幅広い磁場領域で現れる中間相は cant 2:1:1 相であると予想される。

以上の結果を総括すると、パイロクロア格子という古くから研究されてきたフラストレート系に対して、格子のブリージング異方性を導入することで多彩な新奇磁気現象を発現することを実験・理論の両面から示したのが、本研究の成果である。特に、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程はブリージング異方性の効果が顕著に現れており、site phonon model によって理論的にも説明可能であるということが、重要な知見として得られた。

8.2 今後の展望と明らかにすべき課題

本研究結果に対する今後の展望と明らかにすべき課題を列挙して、本論文の結びとする。

(1) 実験技術面での進展と他の物質への応用

実験技術面では、本研究では前例がほとんどない電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定と FBG 磁歪測定によって、200 T 級の超強磁場下での新奇物理現象を見出した。このように磁化測定と磁歪測定を組み合わせた実験的アプローチは、強磁場下での磁場誘起相転移を調べる上で強力なツールであり、本研究はこれらを電磁濃縮装置と組み合わせて遂行可能であることを示した。同様の実験的アプローチは、今後も他のフラストレート磁性体の強磁場誘起相転移の研究に応用できると期待される。

(2) LiMCr_4O_8 の 1/2 プラトー相の終端磁場の決定

クロムスピネル酸化物におけるスピン-格子結合の強さを議論するには、1/2 プラトー相を発現する磁場領域を明らかにするのが最も直接的な方法である。しかし、現時点では LiMCr_4O_8 両物質の 1/2 プラトー相の終端磁場が決定できていない。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 150~200 T、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では 200~300 T に及ぶと予想されるが、磁化測定でこれを捉えるのは容易ではない。今後は、両物質に対して電磁濃縮 5MJ 装置を用いて磁歪測定を行い、1/2 プラトー相から高磁場相への転移に伴う磁歪の増加の検出を目指したい。

(3) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ におけるブリージング異方性の見積もり

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ が 1/2 プラトー相直前に発現する新奇磁気相について、磁気構造を実験的に決定するのはあまりに高磁場であるために不可能である。したがって、磁気弾性モデルに基づいて計算される磁化の理論曲線と比較するのが必要不可欠であり、磁気弾性モデルにおけるパラメータ J'/J 、 b 、 b' を実験的に正しく見積もることが重要である。スピン-格子結合パラメータ b 、 b' については、前述したように 1/2 プラトー相の終端磁場を観測することで見積もることが可能である。一方で、ブリージング異方性 J'/J については、低温での結晶構造パラメータを用いて第一原理計算を行なって、交換相互作用の強さを見積もる必要がある。これは先行研究では行われていないので、今後行いたい。

(4) $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ におけるメタ磁性転移の起源の解明

硫化物 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の 20~35 T におけるメタ磁性転移の起源が、まだ完全には解明されていない。特に、 $B_{\text{Uc1a}} = 24$ T での構造相転移を伴わない磁気相転移は、現状の理論では説明できていない。また、1/2 プラトー相直前の 38~65 T における磁気相の候補として cant 2:1:1 相を提案したが、これもあくまで単純化した理論モデルによる予測に過ぎない。今後は、磁気熱量効果測定や強磁場 NMR 測定などを行なって、エントロピーやスピン-格子緩和時間 $1/T_1$ の変化を調べ、磁場誘起相の性質の実験的解明を目指したい。

付録 A パイロクロア格子反強磁性体における熱膨張・磁歪の理論式の導出

本付録では、パイロクロア格子反強磁性体における熱膨張・磁歪の表式 (2.20) の導出過程を示す [121]。

スピン-格子結合を取り入れた微視的な磁気弾性モデルとして、式 (A.1) で表される bond phonon model を出発点とする [式 (2.9) を再掲]。

$$\mathcal{H}_{\text{BP}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J(1 - \alpha \rho_{ij}) + \frac{K}{2} \rho_{ij}^2 \right] - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (\text{A.1})$$

$\delta_{i,j} \equiv \rho_{i,j}/r_0$ で定義される相対変位を用いて、式 (A.1) を次のように書き換える。

$$\mathcal{H}_{\text{BP}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J(1 - \tilde{\alpha} \delta_{ij}) + \frac{\tilde{K}}{2} \delta_{ij}^2 \right] - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (\text{A.2})$$

ここで、スピン-格子結合 α および弾性定数 K はそれぞれ

$$\tilde{\alpha} = r_0 \alpha = \frac{r_0}{J(r_0)} \left. \frac{\partial J(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (\text{A.3})$$

$$\tilde{K} = r_0^2 K \quad (\text{A.4})$$

のように変換される。また、ボンド間距離およびスピン相関の既約表現 $\delta_{\text{R}}, \Lambda_{\text{R}}$ は、それぞれ変換行列 \mathbf{T} を用いて次のように表すことができる。

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{2\sqrt{3}} & \frac{-1}{2\sqrt{3}} & \frac{-1}{2\sqrt{3}} & \frac{-1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{pmatrix} \delta_{A_1} \\ \delta_{E,1} \\ \delta_{E,2} \\ \delta_{T_2,1} \\ \delta_{T_2,2} \\ \delta_{T_2,3} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \delta_{1,2} \\ \delta_{1,3} \\ \delta_{1,4} \\ \delta_{2,3} \\ \delta_{2,4} \\ \delta_{3,4} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \Lambda_{A_1} \\ \Lambda_{E,1} \\ \Lambda_{E,2} \\ \Lambda_{T_2,1} \\ \Lambda_{T_2,2} \\ \Lambda_{T_2,3} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 \\ \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 \\ \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 \\ \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4 \\ \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

ここで、添字 1~4 は四面体内における 4 つのサイトを表す。式 (A.2) および式 (A.6) を用いて、パイロクロア格子中の一つの四面体に対するハミルトニアンは

$$\mathcal{H}'_{\text{BP}} = 2\sqrt{6}J\Lambda_{A_1} - 2J(\tilde{\alpha}_{A_1}\Lambda_{A_1}\delta_{A_1} + \tilde{\alpha}_E\Lambda_E \cdot \delta_E + \tilde{\alpha}_{T_2}\Lambda_{T_2} \cdot \delta_{T_2}) \quad (\text{A.7})$$

のように表される。これが最小値をとる条件

$$\delta_{\text{R}} = \frac{\tilde{\alpha}_{\text{R}}J}{\tilde{K}_{\text{R}}}\Lambda_{\text{R}} \quad (\text{A.8})$$

を式 (A.7) に代入することで、有効ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{BP}}^{\text{eff}} = 2(\sqrt{6}J\Lambda_{A_1} - b_{A_1}\Lambda_{A_1}^2 - b_E\Lambda_E^2 - b_{T_2}\Lambda_{T_2}^2) \quad (\text{A.9})$$

が得られる。ここで、

$$b_R = \frac{J\tilde{\alpha}^2}{\tilde{K}_R} \quad (\text{A.10})$$

であり、四面体の歪みの対称性によって、異なる大きさのスピン-格子結合パラメータ b_{A_1} 、 b_E 、 b_{T_2} が定義される ($b_{A_1} = b_E = b_{T_2} = b$ とした場合の有効ハミルトニアンが、式 (2.11) である [14])。このモデルをベースにして、以下で CdCr_2O_4 の反強磁性相および 1/2 プラトー相における熱膨張・磁歪を理論的に導出する。

まず、0~28 T で発現する反強磁性相における格子歪みを計算しよう。ここでは四面体が c 軸方向に伸びた空間群 $I4_1/amd$ の tetragonal 対称性を有するとして、4 サイトの位置を

$$r_{R,1} = \left(\frac{a}{8}, \frac{a}{8}, \frac{b}{8}\right), r_{R,2} = \left(\frac{3a}{8}, \frac{3a}{8}, \frac{b}{8}\right), r_{L,3} = \left(\frac{a}{8}, \frac{3a}{8}, \frac{3b}{8}\right), r_{L,4} = \left(\frac{3a}{8}, \frac{a}{8}, \frac{3b}{8}\right) \quad (\text{A.11})$$

とおく。添字の L と R は、それぞれ cant したスピンが左向きか右向きかを表す。これらを用いて、平行なスピン間および逆向きに cant したスピン間のボンドの長さはそれぞれ

$$d_F = \frac{a}{\sqrt{8}}, d_C = \frac{1}{4}\sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{A.12})$$

と表される。ここで、格子が元の cubic な対称性を有するときの格子定数を a_0 とおき、反強磁性相におけるボンドの長さの相対変化 δ_F 、 δ_C を次のように導入する。

$$d_F = \frac{a_0}{\sqrt{8}}(1 + \delta_F), d_C = \frac{a_0}{\sqrt{8}}(1 + \delta_C) \quad (\text{A.13})$$

すると、格子定数の変化は

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \delta_F, \frac{\Delta b}{a_0} = 2\delta_C - \delta_F - (\delta_C - \delta_F)^2 + O(\delta^3) \quad (\text{A.14})$$

となるため、体積変化は

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (2\delta_C + \delta_F) - (\delta_C^2 - 6\delta_C\delta_F + 2\delta_F^2) + O(\delta^3) \quad (\text{A.15})$$

と近似的に求められる。したがって、磁気異方性が無視できる場合は、式 (A.15) から粉末磁歪 $\Delta L/L$ が以下のように導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta L}{L} &= \frac{V^{1/3} - V_0^{1/3}}{V_0^{1/3}} \\ &= \frac{1}{3}(2\delta_C + \delta_F) - \frac{7}{9}(\delta_C - \delta_F)^2 + O(\delta^3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{A_1} - \frac{7}{12}\delta_E^2 + O(\delta^3) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

ここで、以下の関係式を用いている。

$$\delta_{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}}(\delta_F + 2\delta_C), \delta_{E,1} = \frac{2}{\sqrt{3}}(\delta_F - \delta_C), \delta_{E,2} = 0, \delta_{T_2,j} = 0 \quad (\text{A.17})$$

また、[111] 方向の歪みも計算でき、次式のように導かれる (導出は割愛する)。

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{A_1} - \frac{5}{4}\delta_E^2 + O(\delta^3) \quad (\text{A.18})$$

次に、28～60 T で発現する 1/2 プラトー相における格子歪みを計算しよう。ここでは四面体が空間群 $P4_32$ の cubic 対称性を有するとして、4 サイトの位置を

$$r_{\downarrow,1} = a \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), r_{\uparrow,2} = a \left(\frac{3}{8} - \xi, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} - \xi \right), r_{\uparrow,3} = a \left(\frac{1}{8} - \xi, \frac{3}{8} - \xi, \frac{3}{8} \right), r_{\uparrow,4} = a \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{8} - \xi, \frac{3}{8} - \xi \right) \quad (\text{A.19})$$

とおく。これらを用いて、平行なスピン間および反平行なスピン間のボンドの長さはそれぞれ

$$d_{\uparrow\uparrow} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{1}{2} + 2\xi + 8\xi^2}, d_{\downarrow\uparrow} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{1}{2} - 2\xi + 8\xi^2} \quad (\text{A.20})$$

と表される。ここで、1/2 プラトー相におけるボンドの長さの相対変化 $\delta_{\uparrow\uparrow}$ 、 $\delta_{\downarrow\uparrow}$ を次のように導入する。

$$d_{\uparrow\uparrow} = \frac{a}{\sqrt{8}}(1 + \delta_{\uparrow\uparrow}), d_{\downarrow\uparrow} = \frac{a}{\sqrt{8}}(1 + \delta_{\downarrow\uparrow}) \quad (\text{A.21})$$

すると、格子定数の変化、すなわち磁歪 $\Delta L/L$ は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta L}{L} &= \frac{a - a_0}{a_0} \\ &= \frac{\delta_{\uparrow\uparrow} + \delta_{\downarrow\uparrow}}{2} - \frac{3}{8}(\delta_{\uparrow\uparrow} - \delta_{\downarrow\uparrow})^2 + O(\delta^3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{A_1} - \frac{1}{4}\delta_{T_2}^2 + O(\delta^3) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

と導かれる。ここで、以下の関係式を用いている。

$$\delta_{T_2,1} = \delta_{T_2,2} = \delta_{T_2,3} = \delta_{T_2}/\sqrt{3}, \delta_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{A_1} + \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{T_2}, \delta_{\downarrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{A_1} - \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{T_2} \quad (\text{A.23})$$

この場合、粉末磁歪と [111] 方向の磁歪は、磁気異方性を無視すれば理論的には同等になる。

さて、式 (A.16) と式 (A.22) を比較すると、反強磁性相と 1/2 プラトー相では格子歪み $\Delta L/L$ がいずれも δ_{A_1} の一次の項とその他の対称性の歪みの高次項の和で記述されることが分かる。したがって、 A_1 対称性の歪みがクロムスピネル酸化物のマクロな歪みに対して支配的であることが示唆され、高次の項を無視すれば熱膨張・磁歪が相の違いに依らず同様の式で近似的に表せることになる。ここで、有効ハミルトニアン式 (A.9) における磁化の大きさが

$$M^2 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{6}}{8}\Lambda_{A_1} \quad (\text{A.24})$$

で表されることを利用し、さらに式 (A.8) を用いると、熱膨張は最終的に次式のように導出される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta L}{L} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial \delta_{A_1}}{\partial T} + \dots \\ &= \frac{\tilde{\alpha}_{A_1} J}{\tilde{K}_{A_1}} \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial \Lambda_{A_1}}{\partial T} + \dots \\ &= \frac{\tilde{\alpha}_{A_1} J}{\tilde{K}_{A_1}} \frac{8}{3} M \frac{\partial M}{\partial T} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

付録 B CdCr_2O_4 に対する断熱下磁気熱量効果測定

断熱下磁気熱量効果測定とは、断熱条件下で磁場を印加して試料の温度変化を測定するというものである。この際の試料の温度変化は、以下の式に従う。

$$\delta q = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \quad (\text{B.1})$$

断熱条件下では、系全体のエントロピーは保存される。例えば典型的な常磁性体の場合は、磁場印加によって磁気エントロピーは減少するので [式 (B.1) 第 2 項]、系全体のエントロピーを保存するように試料の温度が上昇する [式 (B.1) 第 1 項]。したがって、磁気熱量効果測定では試料の磁気相転移を明瞭に検出できるだけでなく、相転移前後の磁気エントロピーの変化に関する情報を得ることができる。例えば、筆者は 1 次元鎖物質 LiCuVO_4 に対する磁気熱量効果測定を行い、40 T 付近の SDW 相からスピン-ネマティック相への相転移の性質やエントロピー変化を明らかにした [29] (144 ページの研究発表リスト 4)。以下では、 CdCr_2O_4 に対してミッドパルスマグネットを用いて行なった断熱下磁気熱量効果測定の結果を報告する。

CdCr_2O_4 単結晶試料は、物質・材料研究機構 (NIMS) の橘信氏から提供していただいた。実験は、磁場発生時間が 11 ミリ秒のマグネット #1 と 36 ミリ秒のマグネット #2 を用いて、それぞれ最高磁場 66 T と 60 T のパルス磁場を発生して行なった。磁場印加方向は $B \parallel [111]$ であり、2~10 K の間様々な初期温度で磁気熱量効果を測定した。なお、零磁場でのネール温度は $T_N = 7.8$ K である。試料温度は、試料表面に蒸着した $\text{Au}_{16}\text{Ge}_{84}$ 薄膜温度計によって測定した。

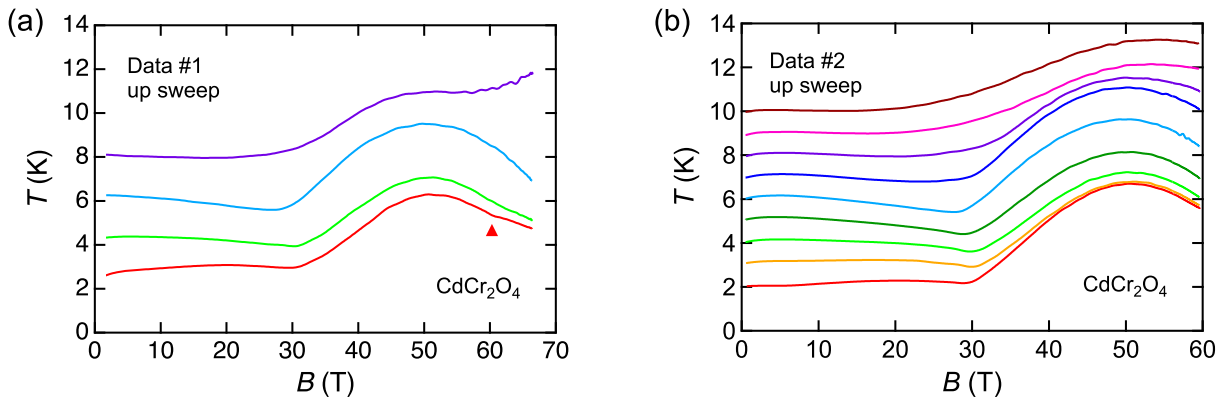


図 B.1: CdCr_2O_4 において、(a) マグネット #1、および (b) マグネット #2 を用いて得られた断熱下磁気熱量効果測定の結果。磁場上昇過程のデータのみ示す。

図 B.1 に、2 種類のマグネットを用いて得られた断熱下磁気熱量効果測定の結果を示す。全て磁場上昇過程でのデータを示している。これらの結果から、全温度領域において 30 T 以下では、磁場変化に対する温度変化が小さいことが分かる。一方で、1/2 プラトー相への相転移が起きる 30 T 付近では試料温度が急激に増加しており、これは 1/2 プラトー相では低磁場側の cant 2:2 相に比べて磁気エントロピーが小さいことを示唆している。この試料温度の上昇は、2.5 節で紹介した L. Rossi 等による 1/2 プラトー相での負の熱膨張の観測から熱力学的に予言される現象であり [121]、本実験結果はそれを実証したものである。

さらに、1/2 プラトー相を発現する 28~58 T の磁場領域に着目すると、50 T 付近で温度が最大となったドーム型の磁気熱量効果曲線が観測されている。これは、低エネルギー励起の状態密度が 50 T 付近で最小になっていることを示唆する。また、図 B.1(a) に示す初期温度が最も低いデータでは、赤色の下三角形で示すように 1/2 プラトー相終端磁場の 58 T 付近において磁気熱量効果曲線の折れ曲がり観測されている。

付録 C 粘土を用いた一巻きコイル法による磁場の拡張実験

本付録では、一巻きコイル法による磁場発生において、コイルの外側に粘土を取り付けた時の磁場波形の変化を調べた結果を報告する (144 ページの研究発表リスト 1)。

実験には横型一巻きコイル装置を用い、内径 16 mm、12 mm、8 mm、6 mm の 4 種類の一巻きコイルを用いた場合の“質量付加効果”を系統的に調べた。コンデンサーバンクへの充電電圧は、40 kV で統一した。質量付加効果を調べるにあたって、油粘土 (粘土#1) とタングステン粘土 (粘土#2) の 2 種類の粘土を試した。油粘土の密度は約 1.9 g/cm³、タングステン粘土の密度は約 7.1 g/cm³ であり、いずれも絶縁体である。図 C.1(a)(b) に、内径 8 mm の一巻きコイルに油粘土とタングステン粘土を取り付けた様子の写真をそれぞれ示す。磁場計測の際には、磁場検出コイルのコイル定数の校正誤差を取り除くために、同一条件下での粘土なしと粘土ありでの磁場発生は、同一の磁場検出コイルを用いて連続して行なった。

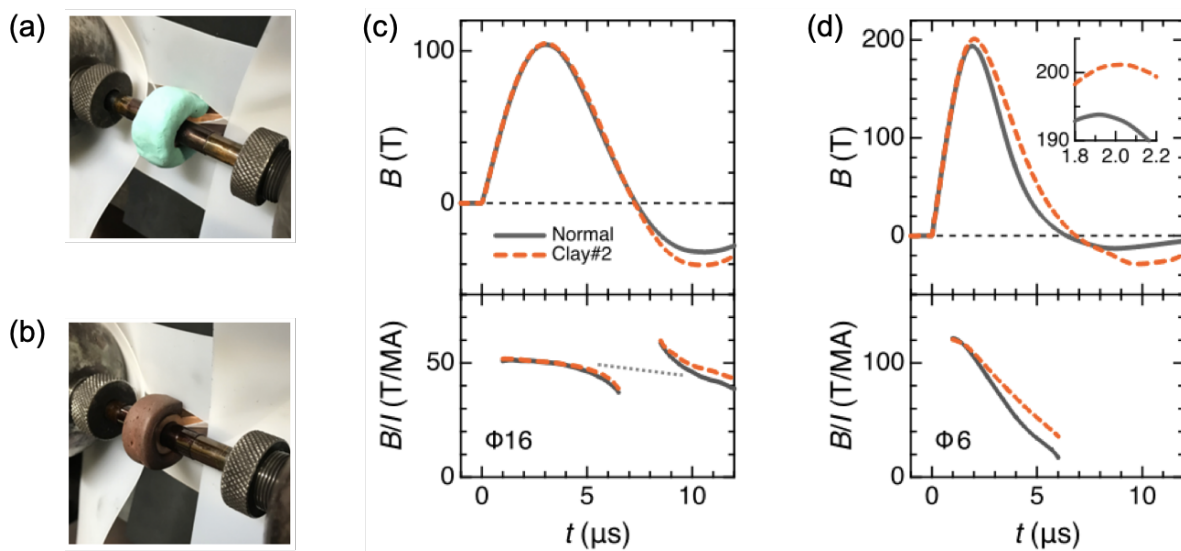


図 C.1: (a)(b) 内径 8 mm の一巻きコイルに (a) 油粘土と (b) タングステン粘土を取り付けた様子の写真。(c) 内径 16 mm の一巻きコイルに粘土を取り付けなかった場合 (灰色の実線) とタングステン粘土 15 g を取り付けた場合 (橙色の点線) の、発生磁場 (上図) と B/I (下図) の時間依存性。(d) 内径 6 mm の一巻きコイルに粘土を取り付けなかった場合 (灰色の実線) とタングステン粘土 60 g を取り付けた場合 (橙色の点線) の、発生磁場 (上図) と B/I (下図) の時間依存性。

図 C.1(c) に、内径 16 mm の一巻きコイルに粘土を取り付けなかった場合とタングステン粘土 15 g を取り付けた場合の実験結果を示す。磁場波形を見ると、磁場発生から 7 マイクロ秒までは両者の違いがほとんどなく、磁場の向きが反転している 7 マイクロ秒以降で違いが現れ始めていることが分かる。粘土なしの場合に対する粘土ありの場合の最高磁場の相対変化は $\Delta B_{\max} = 0.7\%$ 、最高磁場到達時間の相対変化は $\Delta t_{\max} = 1.1\%$ と、質量付加効果は非常に小さかった。

しかし、一巻きコイルの径が小さくなるほど質量付加効果が顕著に現れた。図 C.1(d) に、内径 6 mm の一巻きコイルに粘土を取り付けなかった場合とタングステン粘土 60 g を取り付けた場合の実験結果を示す。粘土ありの場合の磁場波形の変化は、内径 16 mm の一巻きコイルに対する結果 [図 C.1(c)] に比べて大きくなっていることが分かる。図 C.1(d) の挿入図に、最高磁場近傍の磁場波形を拡大して示しており、最高磁場は 194 T から 202 T へと大きく増加した。粘土なしの場合に対する粘土ありの場合の最高磁場の相対変

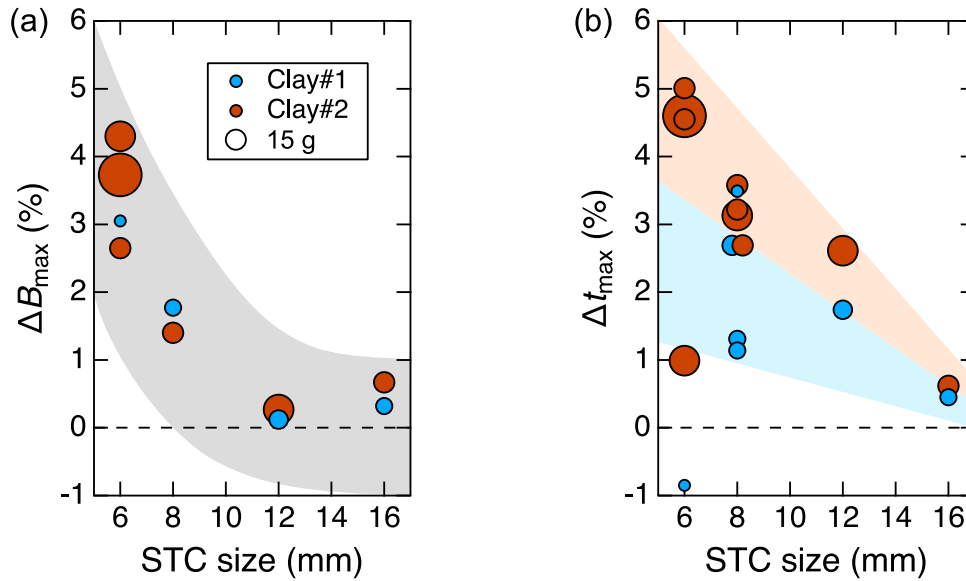


図 C.2: (a) 最高磁場の相対変化 ΔB_{\max} と (b) 最高磁場到達時間の相対変化 Δt_{\max} のコイル径依存性。水色のプロットは油粘土、茶色のプロットはタングステン粘土に対する実験結果であり、プロットの円の大きさは取り付けられた粘土の質量に比例している。背景に示した帯は、想定される測定誤差を考慮した上での変化の傾向を示す。

化は $\Delta B_{\max} = 3.7\%$ 、最高磁場到達時間の相対変化は $\Delta t_{\max} = 4.3\%$ となっている。 B/I の時間依存性のグラフを見ても、粘土ありの場合は B/I が減少するスピードが遅くなっており、有効質量増加によってコイルの破壊が抑制されていることを示唆する。また、内径 8 mm もしくは 6 mm の小さい径の一巻きコイルに粘土を取り付けた場合には、磁場発生によってコイルの内部空間まで破壊されることが明らかになった。これは、一巻きコイルの外側が粘土で覆われているために、コイルの爆発が閉じ込められて爆風が内側にも侵入していることを示唆する。

図 C.2(a)(b) に、全ての実験結果から得られた ΔB_{\max} と Δt_{\max} のコイル径依存性をそれぞれプロットした。まず図 C.2(b) を見ると、コイル径が小さくなるほど Δt_{\max} が単調に大きくなる傾向を示すことが分かる。また、同じ径の一巻きコイルを用いた場合の Δt_{\max} の大きさは、油粘土を取り付けた場合に比べてタングステン粘土を取り付けた場合の方が 2 倍程度大きい。一方で、図 C.2(a) を見ると、 ΔB_{\max} に対する質量付加効果は、コイル径が大きい場合には顕著に現れず、コイル径を 8 mm、6 mm と小さくしていくにつれて急激に大きくなっていくことが分かる。以上の結果から、粘土を用いた質量付加効果によって最高磁場を有意に引き伸ばせるのは、内径が 8 mm 以下の一巻きコイルを用いた場合のみであると結論付けられる。

一巻きコイル装置では、内径 3 mm のコイルを用いることで最大で約 300 T までの磁場発生が可能であるが [16]、十分な試料空間が確保できないために物性測定への適用は困難である。これまで一巻きコイル装置を用いて行われた物性測定において発生された最大磁場は、筆者の知る限り 230 T (コイル径 6 mm、充電電圧 48 kV) までであり、物性測定に使用できるコイル径の下限は 6 mm である [167] (144 ページの研究発表リスト 4)。しかし、質量付加効果を用いることで、内径 6 mm の一巻きコイルによる発生最大磁場を手軽に拡張できることを、本研究で実証した。したがって、一巻きコイル装置を用いて 200 T 以上のなるべく高い磁場を発生して物性測定を行いたい場合には、粘土をコイルに取り付ける作戦が有効であり、今後の研究で活かされることを期待したい。

付録 D Site phonon model に対する絶対零度での計算に関する補足

本付録では、本研究で行なったブリージングパイロクロア格子磁性体における絶対零度での磁化曲線の計算に用いたプログラムのソースコードを記載する。ソフトウェアには Wolfram research 社製の Wolfram Mathematica 11.3 を用いた。

(1) $J > 0, J' > 0$ の場合の計算

7.1 節で示した式 (7.8) の数値最小化プログラムを以下に示す ($J'/J = 0.6, b = 0.10$ の場合)。計算内容の詳細は本文に記載しているため、ここでは省略する。大域的最小値の探索には、Mathematica に組み込まれている NMinimize 関数を用いた。以下の例では、探索オプションを「Method \rightarrow {“RandomSearch”, “SearchPoints” \rightarrow 1000}, AccuracyGoal \rightarrow 3, PrecisionGoal \rightarrow 3, MaxIterations \rightarrow 1000」と指定しているが、結果が局所最小値に落ちていると思われる場合には、磁場領域毎に必要なに応じて「Method \rightarrow {“RandomSearch”, “SearchPoints” \rightarrow 500000}, AccuracyGoal \rightarrow 6, PrecisionGoal \rightarrow 6, MaxIterations \rightarrow 1000」まで探索精度を上げて計算を行なった。また、磁気構造に何種類かの制約条件を課した上でのエネルギー計算・比較も行った。これについては詳細を省略するが、以下に示すプログラムによって得られた計算結果が、全てのパラメータ領域において大域的最小値であることが確認された。

[ソースコード]

```
Inp[x1_, x2_, y1_, y2_] :=
Sin[x1]*Cos[y1]*Sin[x2]*Cos[y2] + Sin[x1]*Sin[y1]*Sin[x2]*Sin[y2] + Cos[x1]*Cos[x2]

TetraInp[a1_, a2_, a3_, a4_, b1_, b2_, b3_, b4_] :=
Inp[a1, a2, b1, b2] + Inp[a1, a3, b1, b3] + Inp[a1, a4, b1, b4] + Inp[a2, a3, b2, b3] +
Inp[a2, a4, b2, b4] + Inp[a3, a4, b3, b4]

TetraInp2[a5_, a6_, a7_, a8_, b5_, b6_, b7_, b8_] :=
(Inp[a5, a6, b5, b6])^2 + (Inp[a5, a7, b5, b7])^2 + (Inp[a5, a8, b5, b8])^2 + (Inp[a6, a7, b6, b7])^2 +
(Inp[a6, a8, b6, b8])^2 + (Inp[a7, a8, b7, b8])^2

TetraInp3[c1_, c2_, c3_, d1_, d2_, d3_] :=
(Inp[c1, c2, d1, d2])*(Inp[c1, c3, d1, d3])

TetraInp4[e1_, e2_, e3_, e4_, e5_, e6_, e7_, f1_, f2_, f3_, f4_, f5_, f6_, f7_] :=
(-0.5)*(TetraInp3[e1, e2, e6, f1, f2, f6] + TetraInp3[e1, e2, e7, f1, f2, f7] +
TetraInp3[e1, e3, e5, f1, f3, f5] + TetraInp3[e1, e3, e7, f1, f3, f7] +
TetraInp3[e1, e4, e5, f1, f4, f5] + TetraInp3[e1, e4, e6, f1, f4, f6]) +
(-1)*(TetraInp3[e1, e2, e5, f1, f2, f5] + TetraInp3[e1, e3, e6, f1, f3, f6] + TetraInp3[e1, e4, e7, f1, f4, f7])

TetraInp5[g1_, g2_, g3_, g4_, h1_, h2_, h3_, h4_] :=
TetraInp3[g1, g2, g3, h1, h2, h3] + TetraInp3[g1, g2, g4, h1, h2, h4] +
TetraInp3[g1, g3, g4, h1, h3, h4] + TetraInp3[g2, g1, g3, h2, h1, h3] +
TetraInp3[g2, g1, g4, h2, h1, h4] + TetraInp3[g2, g3, g4, h2, h3, h4] +
TetraInp3[g3, g1, g2, h3, h1, h2] + TetraInp3[g3, g1, g4, h3, h1, h4] +
TetraInp3[g3, g2, g4, h3, h2, h4] + TetraInp3[g4, g1, g2, h4, h1, h2] +
TetraInp3[g4, g1, g3, h4, h1, h3] + TetraInp3[g4, g2, g3, h4, h2, h3]
```

$$\begin{aligned}
 & \text{Hamil}[p1-, p2-, p3-, p4-, p5-, p6-, p7-, p8-, p9-, p10-, p11-, p12-, p13-, p14-, p15-, p16-, p17-, p18-, p19-, \\
 & p20-, p21-, p22-, p23-, p24-, p25-, p26-, p27-, p28-, p29-, p30-, p31-, p32-, q1-, q2-, q3-, q4-, q5-, q6-, \\
 & q7-, q8-, q9-, q10-, q11-, q12-, q13-, q14-, q15-, q16-, q17-, q18-, q19-, q20-, q21-, q22-, q23-, q24-, q25-, \\
 & q26-, q27-, q28-, q29-, q30-, q31-, q32-, Bf-, bs-, bl-, h_-] := \\
 & ((\text{TetraInp}[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4] + \text{TetraInp}[p5, p6, p7, p8, q5, q6, q7, q8] + \\
 & \text{TetraInp}[p9, p10, p11, p12, q9, q10, q11, q12] + \text{TetraInp}[p13, p14, p15, p16, q13, q14, q15, q16] + \\
 & \text{TetraInp}[p17, p18, p19, p20, q17, q18, q19, q20] + \text{TetraInp}[p21, p22, p23, p24, q21, q22, q23, q24] + \\
 & \text{TetraInp}[p25, p26, p27, p28, q25, q26, q27, q28] + \text{TetraInp}[p29, p30, p31, p32, q29, q30, q31, q32]) - \\
 & bs*(\text{TetraInp2}[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4] + \text{TetraInp2}[p5, p6, p7, p8, q5, q6, q7, q8] + \\
 & \text{TetraInp2}[p9, p10, p11, p12, q9, q10, q11, q12] + \text{TetraInp2}[p13, p14, p15, p16, q13, q14, q15, q16] + \\
 & \text{TetraInp2}[p17, p18, p19, p20, q17, q18, q19, q20] + \text{TetraInp2}[p21, p22, p23, p24, q21, q22, q23, q24] + \\
 & \text{TetraInp2}[p25, p26, p27, p28, q25, q26, q27, q28] + \text{TetraInp2}[p29, p30, p31, p32, q29, q30, q31, q32])) \\
 & + Bf^* \\
 & ((\text{TetraInp}[p1, p22, p27, p16, q1, q22, q27, q16] + \text{TetraInp}[p2, p21, p12, p31, q2, q21, q12, q31] + \\
 & \text{TetraInp}[p3, p8, p25, p30, q3, q8, q25, q30] + \text{TetraInp}[p4, p7, p10, p13, q4, q7, q10, q13] + \\
 & \text{TetraInp}[p17, p6, p11, p32, q17, q6, q11, q32] + \text{TetraInp}[p18, p5, p28, p15, q18, q5, q28, q15] + \\
 & \text{TetraInp}[p19, p24, p9, p14, q19, q24, q9, q14] + \text{TetraInp}[p20, p23, p26, p29, q20, q23, q26, q29]) - \\
 & bl*(\text{TetraInp2}[p1, p22, p27, p16, q1, q22, q27, q16] + \text{TetraInp2}[p2, p21, p12, p31, q2, q21, q12, q31] + \\
 & \text{TetraInp2}[p3, p8, p25, p30, q3, q8, q25, q30] + \text{TetraInp2}[p4, p7, p10, p13, q4, q7, q10, q13] + \\
 & \text{TetraInp2}[p17, p6, p11, p32, q17, q6, q11, q32] + \text{TetraInp2}[p18, p5, p28, p15, q18, q5, q28, q15] + \\
 & \text{TetraInp2}[p19, p24, p9, p14, q19, q24, q9, q14] + \text{TetraInp2}[p20, p23, p26, p29, q20, q23, q26, q29])) - \\
 & \text{Sqrt}[Bf*bs*bl]^* \\
 & (\text{TetraInp4}[p1, p2, p3, p4, p22, p27, p16, q1, q2, q3, q4, q22, q27, q16] + \\
 & \text{TetraInp4}[p2, p1, p3, p4, p21, p31, p12, q2, q1, q3, q4, q21, q31, q12] + \\
 & \text{TetraInp4}[p3, p1, p2, p4, p25, p30, p8, q3, q1, q2, q4, q25, q30, q8] + \\
 & \text{TetraInp4}[p4, p1, p2, p3, p13, p10, p7, q4, q1, q2, q3, q13, q10, q7] + \\
 & \text{TetraInp4}[p5, p6, p7, p8, p18, p15, p28, q5, q6, q7, q8, q18, q15, q28] + \\
 & \text{TetraInp4}[p6, p5, p7, p8, p17, p11, p32, q6, q5, q7, q8, q17, q11, q32] + \\
 & \text{TetraInp4}[p7, p5, p6, p8, p13, p10, p4, q7, q5, q6, q8, q13, q10, q4] + \\
 & \text{TetraInp4}[p8, p5, p6, p7, p25, p30, p3, q8, q5, q6, q7, q25, q30, q3] + \\
 & \text{TetraInp4}[p9, p10, p11, p12, p14, p19, p24, q9, q10, q11, q12, q14, q19, q24] + \\
 & \text{TetraInp4}[p10, p9, p11, p12, p13, p7, p4, q10, q9, q11, q12, q13, q7, q4] + \\
 & \text{TetraInp4}[p11, p9, p10, p12, p17, p6, p32, q11, q9, q10, q12, q17, q6, q32] + \\
 & \text{TetraInp4}[p12, p9, p10, p11, p21, p2, p31, q12, q9, q10, q11, q21, q2, q31] + \\
 & \text{TetraInp4}[p13, p14, p15, p16, p10, p7, p4, q13, q14, q15, q16, q10, q7, q4] + \\
 & \text{TetraInp4}[p14, p13, p15, p16, p9, p19, p24, q14, q13, q15, q16, q9, q19, q24] + \\
 & \text{TetraInp4}[p15, p13, p14, p16, p5, p18, p28, q15, q13, q14, q16, q5, q18, q28] + \\
 & \text{TetraInp4}[p16, p13, p14, p15, p1, p22, p27, q16, q13, q14, q15, q1, q22, q27] + \\
 & \text{TetraInp4}[p17, p18, p19, p20, p6, p11, p32, q17, q18, q19, q20, q6, q11, q32] + \\
 & \text{TetraInp4}[p18, p17, p19, p20, p5, p15, p28, q18, q17, q19, q20, q5, q15, q28] + \\
 & \text{TetraInp4}[p19, p17, p18, p20, p9, p14, p24, q19, q17, q18, q20, q9, q14, q24] + \\
 & \text{TetraInp4}[p20, p17, p18, p19, p29, p26, p23, q20, q17, q18, q19, q29, q26, q23] + \\
 & \text{TetraInp4}[p21, p22, p23, p24, p2, p31, p12, q21, q22, q23, q24, q2, q31, q12] + \\
 & \text{TetraInp4}[p22, p21, p23, p24, p1, p27, p16, q22, q21, q23, q24, q1, q27, q16] + \\
 & \text{TetraInp4}[p23, p21, p22, p24, p29, p26, p20, q23, q21, q22, q24, q29, q26, q20] + \\
 & \text{TetraInp4}[p24, p21, p22, p23, p9, p14, p19, q24, q21, q22, q23, q9, q14, q19] + \\
 & \text{TetraInp4}[p25, p26, p27, p28, p30, p3, p8, q25, q26, q27, q28, q30, q3, q8] +
 \end{aligned}$$

```

TetraInp4[p26, p25, p27, p28, p29, p23, p20, q26, q25, q27, q28, q29, q23, q20] +
TetraInp4[p27, p25, p26, p28, p1, p22, p16, q27, q25, q26, q28, q1, q22, q16] +
TetraInp4[p28, p25, p26, p27, p5, p18, p15, q28, q25, q26, q27, q5, q18, q15] +
TetraInp4[p29, p30, p31, p32, p26, p23, p20, q29, q30, q31, q32, q26, q23, q20] +
TetraInp4[p30, p29, p31, p32, p25, p3, p8, q30, q29, q31, q32, q25, q3, q8] +
TetraInp4[p31, p29, p30, p32, p21, p2, p12, q31, q29, q30, q32, q21, q2, q12] +
TetraInp4[p32, p29, p30, p31, p17, p6, p11, q32, q29, q30, q31, q17, q6, q11]) -
(0.5*bs)*
(TetraInp5[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4] + TetraInp5[p5, p6, p7, p8, q5, q6, q7, q8] +
TetraInp5[p9, p10, p11, p12, q9, q10, q11, q12] + TetraInp5[p13, p14, p15, p16, q13, q14, q15, q16] +
TetraInp5[p17, p18, p19, p20, q17, q18, q19, q20] + TetraInp5[p21, p22, p23, p24, q21, q22, q23, q24] +
TetraInp5[p25, p26, p27, p28, q25, q26, q27, q28] + TetraInp5[p29, p30, p31, p32, q29, q30, q31, q32]) -
(0.5*Bf*bl)*
(TetraInp5[p1, p22, p27, p16, q1, q22, q27, q16] + TetraInp5[p2, p21, p12, p31, q2, q21, q12, q31] +
TetraInp5[p3, p8, p25, p30, q3, q8, q25, q30] + TetraInp5[p4, p7, p10, p13, q4, q7, q10, q13] +
TetraInp5[p17, p6, p11, p32, q17, q6, q11, q32] + TetraInp5[p18, p5, p28, p15, q18, q5, q28, q15] +
TetraInp5[p19, p24, p9, p14, q19, q24, q9, q14] + TetraInp5[p20, p23, p26, p29, q20, q23, q26, q29]) -
h*(Total[Cos[p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20,
p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32]])

M[p1_, p2_, p3_, p4_, p5_, p6_, p7_, p8_, p9_, p10_, p11_, p12_, p13_, p14_, p15_, p16_, p17_, p18_, p19_,
p20_, p21_, p22_, p23_, p24_, p25_, p26_, p27_, p28_, p29_, p30_, p31_, p32_, q1_, q2_, q3_, q4_, q5_, q6_,
q7_, q8_, q9_, q10_, q11_, q12_, q13_, q14_, q15_, q16_, q17_, q18_, q19_, q20_, q21_, q22_, q23_, q24_, q25_,
q26_, q27_, q28_, q29_, q30_, q31_, q32_] :=
(1/32)*Total[Cos[{p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19,
p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32}]]

For[i = 1, i <= 101, i++,
spin1 = {p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21,
p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, q1, q2, q3, q4, q5, q6, q7, q8, q9, q10, q11, q12,
q13, q14, q15, q16, q17, q18, q19, q20, q21, q22, q23, q24, q25, q26, q27, q28, q29, q30, q31, q32} /.
Last[NMinimize[Hamil[p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18,
p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, q1, q2, q3, q4, q5, q6, q7, q8, q9,
q10, q11, q12, q13, q14, q15, q16, q17, q18, q19, q20, q21, q22, q23, q24, q25, q26, q27, q28, q29, q30,
q31, q32, 0.60, 0.10, 0.10, ((i - 1)/100)*6.4], {p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14,
p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, q1, q2, q3, q4,
q5, q6, q7, q8, q9, q10, q11, q12, q13, q14, q15, q16, q17, q18, q19, q20, q21, q22, q23, q24, q25, q26,
q27, q28, q29, q30, q31, q32}, Method -> {"RandomSearch", "SearchPoints" -> 1000}, AccuracyGoal ->
3, PrecisionGoal -> 3, MaxIterations -> 1000]];
spin2 = spin1;
Print[M601010[i] = Apply[M, spin1]]
Print[E601010[i] = Apply[Hamil, spin2]]
]

```

(2) $J > 0, J' < 0$ の場合の計算

7.2 節で示した式 (7.13) の数値最小化プログラムを以下に示す ($b = 0.10$ の場合)。計算内容の詳細は本文に記載しているため、ここでは省略する。

[ソースコード]

```

Inp[x1_, x2_, y1_, y2_] :=
Sin[x1]*Cos[y1]*Sin[x2]*Cos[y2] + Sin[x1]*Sin[y1]*Sin[x2]*Sin[y2] + Cos[x1]*Cos[x2]

TetraInp[a1_, a2_, a3_, a4_, b1_, b2_, b3_, b4_] :=
Inp[a1, a2, b1, b2] + Inp[a1, a3, b1, b3] + Inp[a1, a4, b1, b4] + Inp[a2, a3, b2, b3] +
Inp[a2, a4, b2, b4] + Inp[a3, a4, b3, b4]

TetraInp2[a5_, a6_, a7_, a8_, b5_, b6_, b7_, b8_] :=
(Inp[a5, a6, b5, b6])^2 + (Inp[a5, a7, b5, b7])^2 + (Inp[a5, a8, b5, b8])^2 + (Inp[a6, a7, b6, b7])^2 +
(Inp[a6, a8, b6, b8])^2 + (Inp[a7, a8, b7, b8])^2

TetraInp3[c1_, c2_, c3_, d1_, d2_, d3_] :=
(Inp[c1, c2, d1, d2])*(Inp[c1, c3, d1, d3])

TetraInp5[g1_, g2_, g3_, g4_, h1_, h2_, h3_, h4_] :=
TetraInp3[g1, g2, g3, h1, h2, h3] + TetraInp3[g1, g2, g4, h1, h2, h4] +
TetraInp3[g1, g3, g4, h1, h3, h4] + TetraInp3[g2, g1, g3, h2, h1, h3] +
TetraInp3[g2, g1, g4, h2, h1, h4] + TetraInp3[g2, g3, g4, h2, h3, h4] +
TetraInp3[g3, g1, g2, h3, h1, h2] + TetraInp3[g3, g1, g4, h3, h1, h4] +
TetraInp3[g3, g2, g4, h3, h2, h4] + TetraInp3[g4, g1, g2, h4, h1, h2] +
TetraInp3[g4, g1, g3, h4, h1, h3] + TetraInp3[g4, g2, g3, h4, h2, h3]

Hamil[p1_, p2_, p3_, p4_, q1_, q2_, q3_, q4_, FN_, b_, h_] :=
8*(1 + 4*b + FN)*TetraInp[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4] - 8*b*TetraInp2[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3,
q4] - 4*b*TetraInp5[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4] - h*(Total[Cos[p1, p2, p3, p4]])

M[p1_, p2_, p3_, p4_, q1_, q2_, q3_, q4_, FN_, b_, h_] :=
(1/4)*Total[Cos[p1, p2, p3, p4]]

For[i = 1, i <= 2501, i++,
spin1 = {p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4, 0, 0.10, ((i - 1)/2500)*50} /.
Last[NMinimize[Hamil[p1, p2, p3, p4, q1, q2, q3, q4, 0, 0.10, ((i - 1)/2500)*50], {p1, p2, p3, p4, q1, q2,
q3, q4}, Method -> {"RandomSearch", "SearchPoints" -> 100}, AccuracyGoal -> 6, PrecisionGoal -> 6,
MaxIterations -> 1000]];
spin2 = spin1;
Print[M0010[i] = Apply[M, spin1]]
Print[E0010[i] = Apply[Hamil, spin2]]
]

```

参考文献

- [1] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [2] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [3] A. Banerjee, C. A. Bridges, J.-Q. Yan, A. A. Aczel, L. Li, M. B. Stone, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle, S. Bhattacharjee, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, D. A. Tennant, D. G. Mandrus, and S. E. Nagler, *Nature Mater.* **15**, 733 (2016).
- [4] K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107201 (2009).
- [5] Y. Taguchi, T. Sasaki, S. Awaji, Y. Iwasa, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Iguchi, T. Ito, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257202 (2003).
- [6] T. Kurumaji, T. Nakajima, M. Hirschberger, A. Kikkawa, Y. Yamasaki, H. Sagayama, H. Nakao, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Science* **365**, 914 (2019).
- [7] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **73**, 094415 (2006).
- [8] T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, *New J. Phys.* **9**, 76 (2007).
- [9] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 097203 (2013).
- [10] Y. Okamoto, M. Mori, N. Katayama, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Takenaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 034709 (2018).
- [11] P. Ghosh, Y. Iqbal, T. Müller, R. Thomale, J. Reuther, M. J. P. Gingras, and H. O. Jeschke, *npj Quantum Mater.* **4**, 63 (2019).
- [12] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, H. Sawabe, and S. Takeyama, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207203 (2011).
- [13] A. Miyata, S. Takeyama, and H. Ueda, *Phys. Rev. B* **87**, 214424 (2013).
- [14] K. Penc, N. Shannon, and H. Shiba, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197203 (2004).
- [15] D. L. Bergman, R. Shindou, G. A. Fiete, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **74**, 134409 (2006).
- [16] 近角 聡信, 三浦 登, 永嶺 謙忠, 榊 裕之, 北澤 宏一, 『強磁場の発生と応用』(実験物理学シリーズ5 2008)
- [17] D. Nakamura, A. Ikeda, H. Sawabe, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 095106 (2018).
- [18] S. Takeyama, R. Sakakura, Y. H. Matsuda, A. Miyata, and M. Tokunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 014702 (2012).
- [19] A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tani, Y. Kobayashi, H. Watanabe, and K. Sato, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 083906 (2017).
- [20] 久保 健, 田中 秀数, 『朝倉物性物理シリーズ7 磁性I』(朝倉書店 2016)
- [21] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [22] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
- [23] Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Yu. Kobayashi, Yo. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 023708 (2007).
- [24] F. Heidrich-Meisner, I. P. McCulloch, and A. K. Kolezhuk, *Phys. Rev. B* **80**, 144417 (2009).
- [25] M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu, *Europhys. Lett.* **92**, 37001 (2010).

- [26] L. E. Svistov, T. Fujita, H. Yamaguchi, S. Kimura, K. Omura, A. Prokofiev, A. I. Smirnov, Z. Honda, and M. Hagiwara, *JETP Lett.* **93**, 21 (2011).
- [27] N. Büttgen, K. Nawa, T. Fujita, M. Hagiwara, P. Kuhns, A. Prokofiev, A. P. Reyes, L. E. Svistov, K. Yoshimura, and M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **90**, 134401 (2014).
- [28] A. Orlova, E. L. Green, J. M. Law, D. I. Gorbunov, G. Chanda, S. Krämer, M. Horvatić, R. K. Kremer, J. Wosnitzer, and G. L. J. A. Rikken, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 247201 (2017).
- [29] M. Gen, T. Nomura, D. I. Gorbunov, S. Yasin, P. T. Cong, C. Dong, Y. Kohama, E. L. Green, J. M. Law, M. S. Henriques, J. Wosnitzer, A. A. Zvyagin, V. O. Chervanovskii, R. K. Kremer, and S. Zherlitsyn, *Phys. Rev. Research* **1**, 033065 (2019).
- [30] N. Shannon, T. Momoi, and P. Sindzingre, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027213 (2006).
- [31] R. Shindou, S. Yunoki, and T. Momoi, *Phys. Rev. B* **84**, 134414 (2011).
- [32] R. Nath, A. A. Tsirlin, H. Rosner, and C. Geibel, *Phys. Rev. B* **78**, 064422 (2008).
- [33] A. A. Tsirlin and Helge Rosne, *Phys. Rev. B* **79**, 214417 (2009).
- [34] K. Yu. Povarov, V. K. Bhartiya, Z. Yan, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **99**, 024413 (2019).
- [35] K. Husimi and I. Syozi, *Prog. Theor. Phys.* **1**, 177 (1950).
- [36] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **79**, 367 (1950).
- [37] H. Kadowaki, H. Takei, and K. Motoya, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6869 (1995).
- [38] M. F. Collins and O. A. Petrenko, *Can. J. Phys.* **75**, 605 (1997).
- [39] T. Jolicoeur and J. C. LeGuillou, *Phys. Rev. B* **40**, 2727 (1989).
- [40] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, and L. Pierre, *Phys. Rev. B* **50**, 10048 (1994).
- [41] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, "Introduction to Frustrated Magnetism", Heidelberg: Springer, 2011.
- [42] J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and E. F. Shender, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 855 (1992).
- [43] I. Ritchey, P. Chandra, and P. Coleman, *Phys. Rev. B* **47**, 15342 (1993).
- [44] R. Moessner and J. T. Chalker, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2929 (1998).
- [45] R. Moessner and J. T. Chalker, *Phys. Rev. B* **58**, 12049 (1998).
- [46] A. Chubukov, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 832 (1992).
- [47] C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047201 (2006).
- [48] H. Nishimori and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 4448 (1986).
- [49] A. V. Chubukov and D. I. Golosov, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 69 (1991).
- [50] A. Honecker, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 311 (1999).
- [51] T. Ono, H. Tanaka, H. Aruga Katori, F. Ishikawa, H. Mitamura, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **67**, 104431 (2003).
- [52] Y. Shirata, H. Tanaka, T. Ono, A. Matsuo, K. Kindo, and H. Nakano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 093702 (2011).
- [53] K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3673 (2001).
- [54] S. Nishimoto, N. Shibata, and C. Hotta, *Nat. Commun.* **4**, 2287 (2013).
- [55] S. Capponi, O. Derzhko, A. Honecker, A. M. Läuchli, and J. Richter, *Phys. Rev. B* **88**, 144416 (2013).
- [56] T. Picot, and D. Poilblanc, *Phys. Rev. B* **91**, 064415 (2015).

- [57] T. Picot, M. Ziegler, R. Orús, and D. Poilblanc, *Phys. Rev. B* **93**, 060407(R) (2016).
- [58] K. Okuta, S. Hara, H. Sato, Y. Narumi, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 063703 (2011).
- [59] M. Goto, H. Ueda, C. Michioka, A. Matsuo, K. Kindo, K. Sugawara, S. Kobayashi, N. Katayama, H. Sawa, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **95**, 134436 (2017).
- [60] R. Okuma, D. Nakamura, T. Okubo, A. Miyake, A. Matsuo, K. Kindo, M. Tokunaga, N. Kawashima, S. Takeyama, and Z. Hiroi, *Nat. Commun.* **10**, 1229 (2019).
- [61] Y. Okamoto, M. Tokunaga, H. Yoshida, A. Matsuo, K. Kindo, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **83**, 180407(R) (2011).
- [62] D. Nakamura, T. Yamashita, H. Ishikawa, Z. Hiroi, and S. Takeyama, *Phys. Rev. B* **98**, 020404(R) (2018).
- [63] 荒島 洸樹, 井原 慶彦, 佐々木 孝彦, 平田 倫啓, 吉田 紘行, “ ^7Li NMR 法による高磁場における $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の磁気状態の研究”, 日本物理学会 2019 年年次大会 14aF303-1
- [64] 石井 裕人, 吉田 紘行, 小田 研, 鳴海 康雄, 萩原 政幸, 松田 康弘, “ $S = 3/2$ ブリージングカゴメ格子反強磁性体 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の超強磁場磁化過程”, 日本物理学会 2019 年年次大会 14aF303-2
- [65] 堀田 知佐, 吉田 紘行, “ $S = 3/2$ breathing kagome における quantum-classical spin liquid 状態”, 日本物理学会 2019 年年次大会 14aF303-3
- [66] S. Hara, H. Sato, and Y. Narumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 073707 (2012).
- [67] E. Takagi, T. Aoyama, S. Hara, H. Sato, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* **95**, 104416 (2017).
- [68] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207205 (2003).
- [69] N. Tang, A. Sakai, K. Kimura, S. Nakamura, M. Fu, Y. Matsumoto, T. Sakakibara, and S. Nakatsuji, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011090 (2020).
- [70] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K. C. Rule, J.-U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, R. S. Perry, *Science* **326**, 411 (2009).
- [71] A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* **77**, 115106 (2008).
- [72] H. Ueda and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **77**, 224411 (2008).
- [73] J. Hemberger, T. Rudolf, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, A. Pimenov, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087204 (2006).
- [74] V. Tsurkan, J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, S. Weber, V. Zestrea, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **73**, 224442 (2006).
- [75] P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, and M. Robbins, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 493 (1965).
- [76] S.-H. Lee, C. Broholm, T. H. Kim, W. Ratcliff II, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3718 (2000).
- [77] J.-H. Chung, M. Matsuda, S.-H. Lee, K. Kakurai, H. Ueda, T. J. Sato, H. Takagi, K.-P. Hong, and S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247204 (2005).
- [78] M. Matsuda, M. Takeda, M. Nakamura, K. Kakurai, A. Oosawa, E. Lelievre-Berna, J.-H. Chung, H. Ueda, H. Takagi, and S.-H. Lee, *Phys. Rev. B* **75**, 104415 (2007).
- [79] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, *Nat. Phys.* **3**, 397 (2007).

- [80] S.-H. Lee, G. Gasparovic, C. Broholm, M. Matsuda, J.-H. Chung, Y. J. Kim, H. Ueda, G. Xu, P. Zschack, K. Kakurai, H. Takagi, W. Ratcliff, T. H. Kim, and S.-W. Cheong, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145259 (2007).
- [81] R. Valdés Aguilar, A. B. Sushkov, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, *Phys. Rev. B* **77**, 092412 (2008).
- [82] S. Ji, S.-H. Lee, C. Broholm, T. Y. Koo, W. Ratcliff, S.-W. Cheong, and P. Zschack, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037201 (2009).
- [83] Ch. Kant, J. Deisenhofer, T. Rudolf, F. Mayr, F. Schrettle, A. Loidl, V. Gnezdilov, D. Wulferding, P. Lemmens, and V. Tsurkan, *Phys. Rev. B* **80**, 214417 (2009).
- [84] M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 047201 (2010).
- [85] L. Ortega-San-Martín, A. J. Williams, C. D. Gordon, S. Klemme, and J. P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 104238 (2008).
- [86] K. Tomiyasu, H. Suzuki, M. Toki, S. Itoh, M. Matsuura, N. Aso, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177401 (2008).
- [87] M. Hamedoun, A. Wiedenmann, J. L. Dormann, M. Nogues, and J. Rossat-Mignod, *J. Phys. C* **19**, 1783 (1986).
- [88] M. Hamedoun, A. Wiedenmann, J. L. Dormann, M. Nogues, and J. Rossat-Mignod, *J. Phys. C* **19**, 1801 (1986).
- [89] F. Yokaichiya, A. Krimmel, V. Tsurkan, I. Margiolaki, P. Thompson, H. N. Bordallo, A. Buchsteiner, N. Stüßer, D. N. Argyriou, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **79**, 064423 (2009).
- [90] V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, V. Felea, S. Yasin, Yu. Skourski, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, P. Lemmens, J. Wosnitza, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 247202 (2011).
- [91] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, and E. Lopatin, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- [92] N. Menyuk, K. Dwight, R. J. Arnott, and A. Wold, *J. Appl. Phys.* **37**, 1387 (1966).
- [93] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H. A. Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Nature* **434**, 364 (2005).
- [94] S. Kitani, M. Tachibana, and H. Kawaji, *Solid St. Com.* **179**, 16 (2014).
- [95] J. M. Hasting and L. M. Corliss, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 9 (1968).
- [96] S. Weber, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157202 (2006).
- [97] C. P. Sun, C. C. Lin, J. L. Her, C. J. Ho, S. Taran, H. Berger, B. K. Chaudhuri, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **79**, 214116 (2009).
- [98] S. Kimura, M. Hagiwara, T. Takeuchi, H. Yamaguchi, H. Ueda, Y. Ueda, and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **83**, 214401 (2011).
- [99] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047202 (2005).
- [100] E. Kojima, A. Miyata, S. Miyabe, S. Takeyama, H. Ueda, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **77**, 212408 (2008).
- [101] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, Y. Motome, N. Shannon, K. Penc, and S. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074709 (2011).
- [102] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, Y. Motome, N. Shannon, K. Penc, and S. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114701 (2012).

- [103] A. Miyata, H. Ueda, and S. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 063702 (2014).
- [104] Y. Tanaka, Y. Narumi, N. Terada, K. Katsumata, H. Ueda, U. Staub, K. Kindo, T. Fukui, T. Yamamoto, R. Kammuri, M. Hagiwara, A. Kikkawa, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, and H. Kitamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043708 (2007).
- [105] D. Nakamura, A. Miyata, Y. Aida, H. Ueda, and S. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 113703 (2014).
- [106] S. Kimura, M. Hagiwara, H. Ueda, Y. Narumi, K. Kindo, H. Yashiro, T. Kashiwagi, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 257202 (2006).
- [107] S. Bhattacharjee, S. Zherlitsyn, O. Chiatti, A. Sytcheva, J. Wosnitza, R. Moessner, M. E. Zhitomirsky, P. Lemmens, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **83**, 184421 (2011).
- [108] Y. Sawada, S. Kimura, K. Watanabe, and H. Ueda, *J. Phys. Conf. Ser.* **568**, 042028 (2014).
- [109] S. Zherlitsyn, V. Tsurkan, A. A. Zvyagin, S. Yasin, S. Erfanifam, R. Beyer, M. Naumann, E. Green, J. Wosnitza, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **91**, 060406(R) (2015).
- [110] S. Kimura, Y. Sawada, Y. Narumi, K. Watanabe, M. Hagiwara, K. Kindo, and H. Ueda, *Phys. Rev. B* **92**, 144410 (2015).
- [111] Y. Yamashita and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960 (2000).
- [112] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067203 (2002).
- [113] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* **66**, 064403 (2002).
- [114] Y. Motome, K. Penc, N. Shannon, J. Magn. Mater. **300**, 57 (2006).
- [115] K. Penc, N. Shannon, Y. Motome, and H. Shiba, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145267 (2007).
- [116] N. Shannon, K. Penc, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **81**, 184409 (2010).
- [117] E. Takata, T. Momoi, and M. Oshikawa, arXiv:1510.02373.
- [118] K. Aoyama and H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 257201 (2016).
- [119] K. Aoyama and H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **99**, 144406 (2019).
- [120] M. Gen, Y. Okamoto, M. Mori, K. Takenaka, and Y. Kohama, *Phys. Rev. B* **101**, 054434 (2020).
- [121] L. Rossi, A. Bobel, S. Wiedmann, R. KÜchler, Y. Motome, K. Penc, N. Shannon, H. Ueda, and B. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 027205 (2019).
- [122] S. Kimura, M. Hagiwara, T. Takeuchi, H. Yamaguchi, H. Ueda, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 113709 (2014).
- [123] L. Rossi, D. BrÜning, H. Ueda, Y. Skourski, T. Lorenz, and B. Bryant, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 262901 (2020).
- [124] J.-C. Joubert and A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **89**, 26 (1966).
- [125] Y. Tanaka, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227204 (2014).
- [126] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, T. Nakazono, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 043707 (2015).
- [127] G. J. Nilsen, Y. Okamoto, T. Masuda, J. Rodriguez-Carvajal, H. Mutka, T. Hansen, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **91**, 174435 (2015).
- [128] S. Lee, S.-H. Do, W.-J. Lee, Y. S. Choi, M. Lee, E. S. Choi, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, A. Ozarowski, and K.-Y. Choi, *Phys. Rev. B* **93**, 174402 (2016).
- [129] R. Saha, F. Fauth, M. Avdeev, P. Kayser, B. J. Kennedy, and A. Sundaresan, *Phys. Rev. B* **94**, 064420 (2016).

- [130] Y. Okamoto, D. Nakamura, A. Miyake, S. Takeyama, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **95**, 134438 (2017).
- [131] R. Wawrzynczak, Y. Tanaka, M. Yoshida, Y. Okamoto, P. Manuel, N. Casati, Z. Hiroi, M. Takigawa, and G. J. Nilsen, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 087201 (2017).
- [132] 森 政貴, 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻竹中研究室 修士論文 (2018)
- [133] T. Kanematsu, M. Mori, Y. Okamoto, T. Yajima, and K. Takenaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 073708 (2020).
- [134] O. Benton and N. Shannon, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 104710 (2015).
- [135] H. Tsunetsugu, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2017**, 033I01 (2017).
- [136] V. R. Chandra and J. Sahoo, *Phys. Rev. B* **97**, 144407 (2018).
- [137] Y. Iqbal, T. Müller, P. Ghosh, M. J. P. Gingras, H. O. Jeschke, S. Rachel, J. Reuther, and R. Thomale, *Phys. Rev. X* **9**, 011005 (2019).
- [138] A. B. Harris, A. J. Berlinsky, and C. Bruder, *J. Appl. Phys.* **69**, 5200 (1991).
- [139] B. Canals and C. Lacroix, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933 (1998).
- [140] B. Canals and C. Lacroix, *Phys. Rev. B* **61**, 1149 (2000).
- [141] A. J. García-Adeva and D. L. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4598 (2000).
- [142] H. Tsunetsugu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 640 (2001).
- [143] K. Kimura, S. Nakatsuji, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **90**, 060414(R) (2014).
- [144] T. Haku, M. Soda, M. Sera, K. Kimura, S. Itoh, T. Yokoo, and T. Masuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 034721 (2016).
- [145] J. G. Rau, L. S. Wu, A. F. May, L. Poudel, B. Winn, V. O. Garlea, A. Huq, P. Whitfield, A. E. Taylor, M. D. Lumsden, M. J. P. Gingras, and A. D. Christianson, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 257204 (2016).
- [146] T. Haku, K. Kimura, Y. Matsumoto, M. Soda, M. Sera, D. Yu, R. A. Mole, T. Takeuchi, S. Nakatsuji, Y. Kono, T. Sakakibara, L.-J. Chang, and T. Masuda, *Phys. Rev. B* **93**, 220407(R) (2016).
- [147] G. Pokharel, A. F. May, D. S. Parker, S. Calder, G. Ehlers, A. Huq, S. A. J. Kimber, H. Suriya Arachchige, L. Poudel, M. A. McGuire, D. Mandrus, and A. D. Christianson, *Phys. Rev. B* **97**, 134117 (2018).
- [148] G. Pokharel, H. S. Arachchige, T. J. Williams, A. F. May, R. S. Fishman, G. Sala, S. Calder, G. Ehlers, D. S. Parker, T. Hong, A. Wildes, D. Mandrus, J. A. M. Paddison, and A. D. Christianson, [arXiv:2002.09749](https://arxiv.org/abs/2002.09749).
- [149] H. L. Pinch, M. J. Woods, and E. Lopatin, *Mater. Res. Bull.* **5**, 425 (1970).
- [150] R. Plumier, F. K. Lotgering, and R. P. van Staple, *J. Phys. Colloques* **32 (C1)**, 324 (1971).
- [151] W. K. Unger, H. Göbel, L. Treitinger, and H. Pink, *Physica* **80B**, 62 (1975).
- [152] R. Plumier, M. Sougi, and M. Lecomte, *Phys. Lett. A* **60**, 341 (1977).
- [153] R. Plumier, M. Sougi, M. Lecomte, and A. Miedan-Gros, *Z. Phys. B* **40**, 227 (1980).
- [154] S. Kitani, M. Tachibana, N. Taira, and H. Kawaji, *Phys. Rev. B* **87**, 064402 (2013).
- [155] J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147203 (2007).

- [156] R. Battesti, J. Beard, S. Böser, N. Bruyant, D. Budker, S. A. Crooker, E. J. Daw, V. V. Flambaum, T. Inada, I. G. Irastorza, F. Karbstein, D. L. Kim, M. G. Kozlov, Z. Melhem, A. Phipps, P. Pugnati, G. Rikken, C. Rizzo, M. Schott, Y. K. Semertzidis, H. H. J. ten Kate, and G. Zavattini, *Phys. Rep.* **765**, 1 (2018).
- [157] J. L. Bacon, C. N. Ammerman, H. Coe, G. W. Ellis, B. L. Lesch, J. R. Sims, J. B. Schillig, and C. A. Swenson, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **12**, 695 (2002).
- [158] S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdörfer, B. Wustmann, and J. Wosnitzer, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **20**, 672 (2010).
- [159] M. Jaime, R. Daou, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguin, C. D. Batista, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 12407 (2012).
- [160] S. Zherlitsyn, B. Wustmann, T. Herrmannsdörfer, and J. Wosnitzer, *J. Low. Temp. Phys.* **170**, 447 (2013).
- [161] O. Portugall, N. Puhmann, H.-U. Mueller, M. Barczewski, I. Stolpe, and M. von Ortenberg, *J. Phys. D* **32**, 2354 (1999).
- [162] N. Miura, T. Osada, and S. Takeyama, *J. Low Temp. Phys.* **133**, 139 (2003).
- [163] A. I. Bykov, M. I. Dolotenko, N. P. Kolokolchikov, A. I. Pavlovskii, and O. M. Tatsenko, *Physica B* **216**, 215 (1996).
- [164] A. I. Bykov, M. I. Dolotenko, N. P. Kolokolchikov, V. D. Selemir, and O. M. Tatsenko, *Physica B* **294-295**, 574 (2001).
- [165] Y. Kohama and K. Kindo, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 104701 (2015).
- [166] N. Miura, *Physica B* **201**, 40 (1994).
- [167] M. Gen, T. Kanda, T. Shitaokoshi, Y. Kohama, and T. Nomura, *Phys. Rev. Research* **2**, 033257 (2020).
- [168] E. C. Cnare, *J. Appl. Phys.* **37**, 3812 (1966).
- [169] S. Takeyama and E. Kojima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011).
- [170] D. Nakamura, H. Sawabe, and S. Takeyama, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 016106 (2018).
- [171] D. Nakamura, S. Sawabe, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 044702 (2013).
- [172] D. Nakamura, S. Sawabe, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama, *arXiv:1309.1038*.
- [173] D. Nakamura, S. Sawabe, and S. Takeyama, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 036102 (2014).
- [174] 田中 雄, 瀧川 仁, 岡本 佳比古, 広井 善二, “ブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の単結晶合成と NMR 測定”, 日本物理学会 2017 年秋季大会 24aE20-10
- [175] N. Matsumoto and S. Nagata, *J. Cryst. Growth* **210**, 772 (2000).
- [176] S. Takeyama, K. Amaya, T. Nakagawa, M. Ishizuka, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, Y. Ajiro, and H. Kikuchi, *J. Phys. E* **21**, 1025 (1988).
- [177] K. Amaya, S. Takeyama, T. Nakagawa, M. Ishizuka, K. Nakao, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, Y. Ajiro, and H. Kikuchi, *Physica B* **155**, 396 (1989).
- [178] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, and M. Yamaguchi, *Physica B* **177**, 255 (1992).
- [179] A. Kirste, M. Goiran, M. Respaud, J. Vanaken, J. M. Broto, H. Rakoto, M. von Ortenberg, and J. L. Garcia-Munoz, *Phys. Rev. B* **67**, 134413 (2003).
- [180] 坂倉 亮, 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻嶽山研究室 修士論文 (2010)
- [181] 野村 肇宏, 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻松田 (康) 研究室 博士論文 (2016)

- [182] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, and T. C. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 247201 (2014).
- [183] A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Sato, *Phys. Rev. B* **93**, 220401(R) (2016).
- [184] T. T. Terashima, A. Ikeda, Y. H. Matsuda, A. Kondo, K. Kindo, and F. Iga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 054710 (2017).
- [185] M. Gen, D. Nakamura, Y. Okamoto, and S. Takeyama, *J. Magn. Magn. Mater.* **473**, 387 (2019).
- [186] V. V. Kostyuchenko, I. M. Markevtsev, A. V. Philippov, V. V. Platonov, V. D. Selemir, O. M. Tatsenko, A. K. Zvezdin, and A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **67**, 184412 (2003).
- [187] V. V. Platonov, Yu. B. Kudasov, M. P. Monakhov, and O. M. Tatsenko, *Physics of the Solid State* **54**, 279 (2012).
- [188] 松田康弘先生とのプライベートディスカッション。国際超強磁場科学研究施設で過去に試みられた電磁濃縮装置を用いた誘導法磁化測定は、データの再現性が乏しく磁化曲線も得られていないために、実験結果は未出版である。
- [189] A. Ikeda, Y. H. Matsuda, and H. Tsuda, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 096103 (2018).
- [190] 池田 暁彦, 松田 康弘, 『ファイバーブラッググレーティングを用いた高速 100 MHz ひずみ計測装置の構築と超強磁場中のスピン格子物性の開拓』, *固体物理* 54 (3), 147 (2019).
- [191] R. Daou, F. Weickert, M. Nicklas, F. Steglich, A. Haase, and M. Doerr, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 033909 (2010).
- [192] V. F. Correa, S. Francoual, M. Jaime, N. Harrison, T. P. Murphy, E. C. Palm, S. W. Tozer, A. H. Lacerda, P. A. Sharma, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 246405 (2012).
- [193] M. M. Altarawneh, G.-W. Chern, N. Harrison, C. D. Batista, A. Uchida, M. Jaime, D. G. Rickel, S. A. Crooker, C. H. Mielke, J. B. Betts, J. F. Mitchell, and M. J. R. Hoch, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037201 (2012).
- [194] A. Ikeda, S. Furukawa, O. Janson, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, T. Yajima, Z. Hiroi, and H. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **99**, 140412(R) (2019).
- [195] A. Ikeda, Y. H. Matsuda, and K. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 177202 (2020).
- [196] A. Miyata, H. Ueda, and S. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 063702 (2014).
- [197] M. Creutz, L. Jacobs, and C. Rebbi, *Phys. Rev. D* **20**, 1915 (1979).
- [198] C. L. Henley, *J. Appl. Phys.* **61**, 3962 (1987).
- [199] V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, L. Prodan, V. Felea, P. T. Cong, Y. Skourski, Z. Wang, J. Deisenhofer, H.-A. K. von Nidda, J. Wosnitzer, and A. Loidl, *Sci. Adv.* **3**, e1601982 (2017).
- [200] K. Morita and T. Tohyama, *Phys. Rev. B* **99**, 144417 (2019).
- [201] K. Aoyama and H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **103**, 014406 (2021).

研究発表リスト

在学期間中に筆者が筆頭著者として投稿・出版した原著論文の一覧を掲載する。なお、番号に*印のついた発表は、本博士論文の内容とは直接関係のないテーマである。

(原著論文)

- 1*. **M. Gen**, A. Ikeda, S. Kawachi, T. Shitaokoshi, Y. H. Matsuda, Y. Kohama, and T. Nomura, “Higher magnetic-field generation by a mass-loaded single-turn coil”, Submitted.
- 2*. **M. Gen**, T. Kanda, T. Shitaokoshi, Y. Kohama, and T. Nomura, “Crystal-field Paschen-Back effect on ruby in ultrahigh magnetic fields”, *Phys. Rev. Research* **2**, 033257 (2020). [arXiv:2006.06199]
3. **M. Gen**, Y. Okamoto, M. Mori, K. Takenaka, and Y. Kohama, “Magnetization process of the breathing pyrochlore magnet $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ in ultrahigh magnetic fields up to 150 T”, *Phys. Rev. B* **101**, 054434 (2020). [arXiv:1910.01315]
- 4*. **M. Gen**, T. Nomura, D. I. Gorbunov, S. Yasin, P. T. Cong, C. Dong, Y. Kohama, E. L. Green, J. M. Law, M. S. Henriques, J. Wosnitza, A. A. Zvyagin, V. O. Chervanovskii, R. K. Kremer, and S. Zherlitsyn, “Magnetocaloric effect and spin-strain coupling in the spin-nematic state of LiCuVO_4 ”, *Phys. Rev. Research* **1**, 033065 (2019).
5. **M. Gen**, D. Nakamura, Y. Okamoto, and S. Takeyama, “Ultra-high magnetic field magnetic phases up to 130 T in a breathing pyrochlore antiferromagnet $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ ”, *J. Magn. Magn. Mater.* **473**, 387 (2019).

謝辞

国際超強磁場科学研究施設で過ごした5年間の大学院生活では、非常に多くの方々にお世話になりました。皆様には、この場をお借りして感謝の意を表したいと思います。

博士課程からの指導教官である小濱芳允准教授には、好きな研究を伸び伸びと行う環境を与えていただきました。ブリージングパイロクロアの研究を修士課程から引き継いで取り組ませていただいたのに加えて、様々な新しいテーマを提案していただき、私も限りある時間を尽くして全力で研究に向き合うことができました。また、小濱先生には研究結果を成果として残すことの重要性を教えていただき、今後のキャリアプランで悩んでいた時も有益な助言を数多くしていただきました。日頃から近い距離で議論する機会を頻繁にいただけたのも、物性物理の知識や理解が浅い私にとっては非常に助かりました。小濱先生のもとで博士課程を過ごせたことは、私の人生において大きな財産です。心より御礼申し上げます。

修士課程の時の指導教官である嶽山正二郎教授には、本論文のブリージングパイロクロアのテーマを与えていただき、世界唯一の超強磁場発生装置を用いて物性測定を行うという貴重な経験をさせていただきました。修士課程の間は実験がなかなか上手くいかず苦労しましたが、有益な助言を数多くしていただいたことで、何とか困難を乗り越えることができました。また、修士2年の時には国際学会へ参加する機会を与えていただき、私の博士課程進学を後押ししていただきました。心より御礼申し上げます。

小濱研究室の野村肇宏助教には、いつも一番近い距離で研究に関するアドバイスをしていただきました。また、夜には頻繁に美味しいご飯をご馳走していただきました。野村助教の常に新しい着眼点で物事を捉える姿は刺激的で、共に過ごしている時間はいつも学びで溢れていました。特に、野村さんの発案で取り組んだルビーのパッシェン=バック効果の研究は、非常に思い出深いです。ありがとうございました。

松田康弘准教授には、強磁場破壊型の合同セミナーなどで松田研究室の皆さんと研究の情報を共有する機会を定期的に与えていただきました。松田先生の深い物理的洞察力や強磁場の実験家ならではの視点は、大変勉強になりました。また、日頃から実験室やお茶部屋等でも親しく話しかけていただき、研究以外の面でも色々な面白いお話をしていただきました。ありがとうございました。

松田研究室の池田暁彦助教には、磁歪測定の実験手順を丁寧に教えていただき、何度も一緒に実験していただきました。池田さんが開発した磁歪測定装置は、破壊型パルス超強磁場という極限環境の下でも威力を発揮し、研究を進める上で大きな武器になりました。また、実験中もたわいない話をたくさんしていただき、楽しませていただきました。ありがとうございました。

松田研究室の中村大輔助教には、修士課程の間に熱心な研究指導をしていただきました。特に、中村さんに初めて教わった一卷きコイル装置での誘導法磁化測定は、私の研究において最大の武器となりました。また、中村さんが何度もおっしゃっていた「自分オリジナルの技術を身に付けることの重要性」は、研究に向き合う上での座右の銘の一つになっています。ありがとうございました。

名古屋大学竹中研究室の岡本佳比古准教授、学生の森政貴氏と兼松智也氏には、測定試料を提供していただきました。また、岡本先生には物性研に来所された際に、何度も強磁場施設に足を運んで議論に付き合っただけではありません。ありがとうございました。

大阪大学川村研究室(当時)の青山和司助教には、ブリージングパイロクロア格子磁性体の理論研究で大変お世話になりました。パラメータが多いので計算が非常に大変であるにも関わらず、私の幾多もの計算の要求に対して柔軟に対応していただきました。また、学会発表や論文執筆の際には不明な点を何度もメールで質問させていただきましたが、毎回丁寧にご回答いただき、大変助かりました。ありがとうございました。

木村剛教授、関真一郎准教授、瀧川仁教授、求幸年教授には、お忙しい中本論文の副査を引き受けていただきました。予備審査でいただいた数々の有益なコメントは、本研究の考察を深める上で大変参考になりました。ありがとうございました。

小濱研究室の松井一樹特任研究員には、申請書の添削や物品購入、図の描画などで大変お世話になりました。また、松井さんの濃いキャラクターは研究室内の癒しでもありました。ありがとうございました。

小濱研究室の Zhuo Yang 特任研究員には、様々な海外の研究グループとの共同研究に交えていただき、一緒に実験させていただきました。共同研究を通して、自分の専門である磁性分野とは異なる半導体や超伝導分野の一端に触れることができ、大変勉強になりました。ありがとうございました。

小濱研究室 OB の Dong Chao 氏には、磁気熱量効果測定で大変お世話になりました。ありがとうございました。

松田研究室の澤部博信技術職員には、電磁濃縮装置での実験で大変お世話になりました。実験は全部で6回行いましたが、一度も失敗がなかったのは日頃からの入念な装置のメンテナンスのおかげです。ありがとうございました。

金道浩一教授と徳永将史准教授には、非破壊型パルスマグネットを用いた実験を行う快適な環境を与えていただきました。ありがとうございました。

金道研究室の石川孟助教と松尾晶技術職員には、非破壊型パルスマグネットでの磁化測定を行なっていただきました。また、所内のイベントでも交流する機会が多く、楽しませていただきました。ありがとうございました。

松田研究室の石井裕人特任研究員、金道研究室の今城周作特任助教、徳永研究室の三宅厚志助教、木下雄斗特任助教、栗原綾佑特任研究員には、研究の議論や所内のイベントなどで幅広くお世話になりました。ありがとうございました。

嶽山研究室 OB の宮田敦彦氏には、研究の相談に何度も乗っていただき、私の研究状況や進路を気にかけて下さいました。また、海外の強磁場グループ内での活動状況も教えていただき、大変参考になりました。ありがとうございました。

小濱研究室の学生の下起敬史氏、神田朋希氏、松山直史氏には、研究室内ミーティングで有益なコメントをたくさんしていただきました。また、日頃から研究に関する議論からくだらない話まで何でも気兼ねなく話すことができ、研究生活を豊かなものにすることができました。ありがとうございました。

嶽山研究室時代の同期の安井伸氏と後輩の青木孝晶氏、松田研究室の OB や学生の方々である寺島拓氏、野村和哉氏、秋元昂氏、市川俊和氏、清水歩実氏、都築崇氏、Xuguang Zhou 氏、柿田頼輝氏、三田航平氏、Septian Firza 氏、中村健志氏、竹村美雪氏、山村健斗氏、Jinbo Wang 氏、Shiyue Peng 氏には、普段の研究室生活で関わる機会が多く、大変お世話になりました。

強磁場グループの秘書を務めてくださった荒木和代さん、大島香織さん、河野智恵美さん、齊藤ひとみさん、大野亜佐子さん、杉本裕子さんには、事務手続きや実験室・お茶部屋の掃除などで大変お世話になりました。ありがとうございました。

最後になりますが、長い大学院生活を乗り越えるにあたって、両親と妹には経済面や精神面で多大な支援をしていただきました。また、彼女には博士課程最後の2年間の週末を共に過ごしていただき、生活面や精神面で支えていただきました。深く感謝致します。