

気状態の決定に重要な役割を果たすことが知られている。また、スピン-格子結合が誘起する興味深い磁気現象として、酸化物 ACr_2O_4 の磁化過程が幅広い磁場領域にわたって1/2プラトーを発現することが挙げられる[2]。この1/2プラトーは、古典Heisenberg模型にスピン-格子結合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[3]、 ACr_2O_4 の磁場誘起物性は実験・理論の両面からよく理解されてきた。

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 $LiMCr_4X_8$ ($M=In, Ga, X=O, S$)及び $CuInCr_4S_8$ が注目を集めている[4,5]。本物質群は、Aサイトの2種類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する(図1)。これにより、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)。酸化物では J と J' は共に反強磁性であり、Cr原子間距離の比較から、それらの強さの比 J'/J は $LiGaCr_4O_8$ で0.5~0.6、

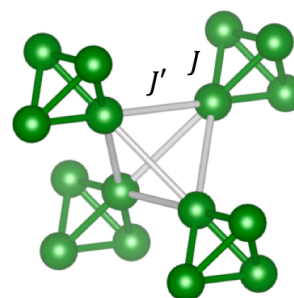


図1 ブリージングパイロクロア格子

$LiInCr_4O_8$ で0.1~0.2と見積もられている[4]。したがって、 $LiInCr_4O_8$ は孤立四面体クラスターの系に近いと見なせる。実験的にも、 $LiInCr_4O_8$ の磁化率や比熱の温度依存性は、低温で四面体重項の形成を示唆する振る舞いを示すことが明らかになっている[4]。硫化物では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が、例外的に $CuInCr_4S_8$ では J が反強磁性、 J' が強磁性となることが第一原理計算から示唆されている[6]。この性質は、従来のパイロクロア格子系では実現できないので、 $CuInCr_4S_8$ は新奇磁気現象探索の格好の舞台であると言える。このように、格子のブリージング異方性は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系の基底状態に大きな変化をもたらすことが期待されている。

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、3種類の物質 $LiInCr_4O_8$ 、 $LiGaCr_4O_8$ 、 $CuInCr_4S_8$ がどのような磁化過程を示すかは特に興味深い。ブリージングパイロクロア格子磁性体においてもスピン-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異方性(すなわち2種類の J と 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と考えるのが自然である(すなわち2つのスピン格子結合パラメータ b と 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、多彩な磁場誘起相を発現するのではないかと私は予想した。

本研究対象物質はいずれも磁気相互作用が非常に強く、磁場誘起相転移の観測には数百 Tの超強磁場下での物性測定が必要である。しかし、100 T以上の超強磁場発生が可能なのは、一卷きコイル法(最大300 T)と電磁濃縮法(最大1200 T)と呼ばれる破壊型のパルス磁場発生手法のみであり、このような極限環境下での物性測定は非常に困難になる。そのため、パルス強磁下で

の物性測定技術の開発・改良も重要な課題であった。本研究では、3種類の物質 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して、磁化測定と磁歪測定を行なった。磁化測定については、ピックアップコイルにより磁化の微分信号を検出する誘導法を採用した。本研究では、新たに同軸型のピックアップコイルによる測定手法を開発し、100 Tを優に超える高磁場領域までの精密測定を試みた。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。磁歪測定についても、Fiber-Bragg-Grating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という、開発されて間もない手法を用いた。

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に対して観測された磁化過程を、図2(a)に緑色で示す[7]。一巻きコイル装置を用いた磁化測定によって、 $B_{c1}=100$ T近傍でヒステリシスを伴う急激な磁化のとびが観測された。相転移後は、磁化の大きさが飽和磁化の半分の $1.5 \mu_B$ でほぼ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。さらに、磁歪測定によっても B_{c1} 近傍で急激な磁歪の増加が観測されたことから、この相転移はスピン-格子結合を起源とすることが確かめられた。また、 B_{c1} における磁化のとびは従来型のクロムスピネル酸化物と比較しても大きいことから、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ ではスピン-格子結合が強いことが示唆される。

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対して観測された磁化過程を、図2(a)に黄色で示す。電磁濃縮装置を用いた磁化測定によって、 $B_{c1}=160$ Tと $B_{c2}=172$ Tで磁化の微分に2こぶの異常が観測されたことから、二段転移の存在が示唆される。また、 B_{c2} での転移後に磁化が約 $1.5 \mu_B$ に到達していることから、1/2プラトー相の発現が示唆される。この磁化過程は、1/2プラトー相の直前で小さな磁化のとびを示した後大きな磁化のとびを示しているのが、非常に特徴的である。このような振る舞いは従来型のクロムスピネル酸化物では観測例がなく、 $B_{c1} \sim B_{c2}$ の中間磁場領域でブリージングパイロクロア特有の新奇磁気相の発現が示唆される(図2(a)の黄色の帯の領域)。

$\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ に対して観測された磁化過程を、図2(b)に示す[8]。先行研究で、20~37 Tにおいてメタ磁性転移の観測が報告されていたが、本研究での一巻きコイル装置を用いた磁化測定によって、さらに65~110 T付近の幅広い磁場領域で1/2プラトーが観測された。クロムスピネル硫化物における1/2プラトーの観測は、初めての例である。磁歪測定によっても、これらの磁化の異常に対応する磁歪の増大が観測され、 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ においてもスピン-格子結合が磁場誘起相転移に寄与していることが明らかになった。

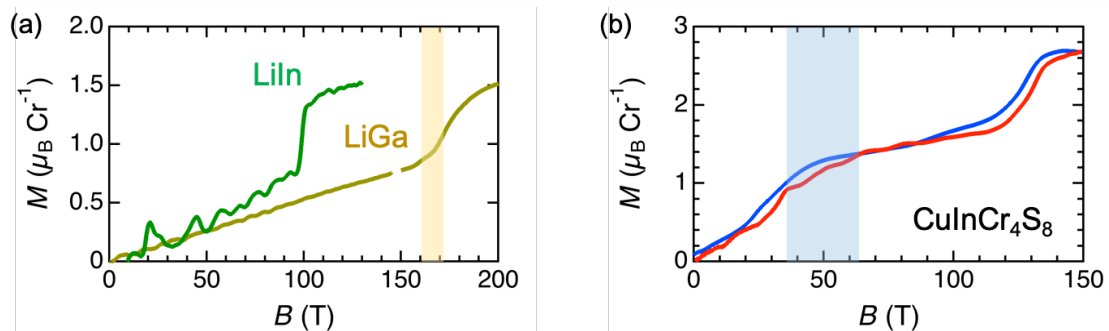


図 2: 観測された磁化過程。(a) 酸化物 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ (緑)と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ (黄)の磁化過程 (磁場上昇掃引)。(b) 硫化物 $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ の磁化過程。磁場上昇掃引が赤色、磁場下降掃引が青色に対応。

以上で紹介したように、3種類の物質は各々特徴的な磁化過程を示すことが明らかになった。しかし、どのような逐次相転移が起きているのかを超強磁場下において実験的に断定することは不可能である。したがって、理論的支持が必須であるが、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かった。そこで、大阪大学の青山和司氏と共同で、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。磁気モデルとしては、スピン-格子結合によって有効的に生じる第2次および第3次近接相互作用も考慮されたsite phonon modelを、ブリージングパイロクロア格子に適用した。

J と J' は共に反強磁性の場合は、ブリージング異方性を強くする(= J'/J を小さくする)と、飽和磁気相や1/2プラトー相の直前に新奇磁気相が現れ、磁化過程も複雑化することが明らかになった。一例として、図3(a)に $J'/J=0.2$, $b=b'=0.20$ の時の温度-磁場相図を示す。特に、1/2プラトー相直前に現れる磁化曲線の異常は、LiGaCr₄O₈の磁化過程の振る舞いと類似していることから、LiGaCr₄O₈ではブリージング異方性に起因した相転移が起きていることが示唆される。

J が反強磁性かつ J' が強磁性の場合に、様々なスピン-格子結合パラメータ b に対して絶対零度で計算された磁化曲線を、図3(b)に示す。CuInCr₄S₈では、図2(b)の青色の帯で示すように1/2プラトー相直前の比較的広い磁場領域において、中間相の存在が示唆されていた。この磁化過程の振る舞いは、図3(b)に示すように理論計算でもよく再現され、反強磁性相と1/2プラトー相の間にcant2:1:1相を発現することが明らかになった。したがって、CuInCr₄S₈で37~65 Tにおいて発現する相はcant2:1:1相である可能性が高く、これも本物質特有の磁気現象である。

総括すると、スピン-格子結合を有するブリージングパイロクロア格子磁性体では、 J や J' の性質に依存して、ブリージング異方性を起源とした多彩な新奇磁場誘起相を発現することを、実験・理論の両面から示したことが本研究の成果である。

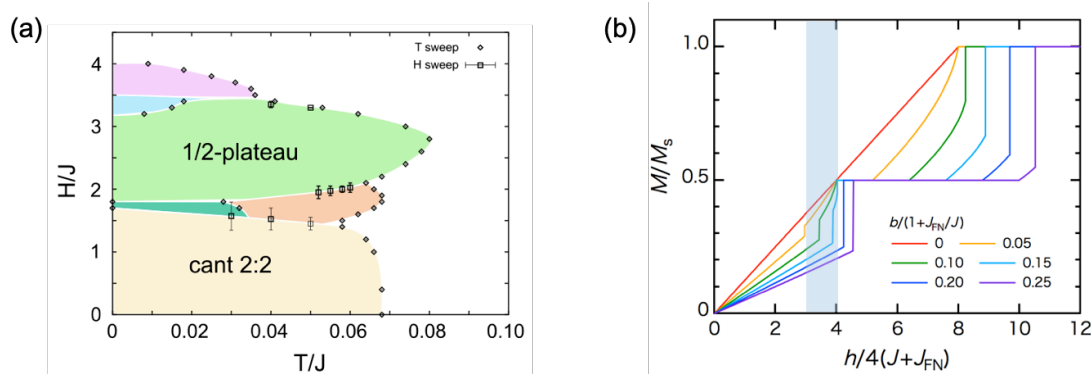


図3: Site phonon model に対して得られた理論計算結果。(a) $J'/J=0.2$, $b=b'=0.20$ の時の温度-磁場相図。(b) $J>0$, $J<0$ の時の、様々なスピン-格子結合パラメータ b に対する絶対零度での磁化曲線。

- [1] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973). [2] A. Miyata *et al.*, PRL **107**, 207203 (2011).
 [3] K. Penc *et al.*, PRL **93**, 197203 (2004). [4] Y. Okamoto *et al.*, PRL **110**, 097203 (2013).
 [5] Y. Okamoto *et al.*, JPSJ **87**, 034709 (2018). [6] P. Ghosh *et al.*, npj Quantum Mater. **4**, 63 (2019).
 [7] M. Gen *et al.*, JMMM **473**, 387 (2019). [8] M. Gen *et al.*, PRB **101**, 054434 (2020).