

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

2019 年度
修士論文

イジング的異方性を持つ磁性体における
横磁場誘起量子揺らぎ効果の研究

2020 年 1 月 20 日提出

指導教員	有馬 孝尚	教授	印
	徳永 祐介	准教授	印

渡辺義人

目次

第 1 章	序論	1
1.1	量子相転移	1
1.2	横磁場イジング模型	2
1.3	横磁場イジング模型のモデル物質	4
1.3.1	LiRF_4	5
1.3.2	CoNb_2O_6	6
1.4	本研究の目的	9
第 2 章	研究手法	10
2.1	単結晶育成	10
2.1.1	FZ 法による CoNb_2O_6 単結晶育成	10
2.1.2	Flux 法による RTIn の単結晶育成の試み	11
2.2	X 線回折による試料評価	13
2.2.1	粉末 X 線回折	13
2.2.2	振動写真法	14
2.2.3	ラウエ法	14
2.3	磁化測定	15
2.3.1	定常磁場	15
2.3.2	パルス磁場下磁化測定	15
2.4	光吸収測定	16
2.5	交流電気抵抗率測定	17
2.6	平均場近似したハミルトニアンを用いた数値計算	18
第 3 章	CoNb_2O_6 における横磁場効果の研究	20
3.1	CoNb_2O_6 の先行研究	20
3.1.1	Co^{2+} の電子状態	21
3.2	CoNb_2O_6 の単結晶育成と結晶評価	23
3.3	光吸収測定を用いた短距離短時間相関の観測	25
第 4 章	RTIn における横磁場効果の研究	33
4.1	大きな磁気モーメントにおける横磁場	33

4.1.1	LiRF ₄ における横磁場	35
4.2	<i>RTIn</i> の先行研究	40
4.2.1	TbPtIn	43
4.2.2	DyPtIn	46
4.2.3	DyAuIn	48
4.3	単結晶育成の試みとサンプル評価	49
4.3.1	<i>RPtIn</i>	49
4.3.2	<i>RAuIn</i>	50
4.3.3	DyCuIn, DyNiIn	51
4.4	<i>RTIn</i> の定常磁場下における横磁場効果の検証	51
4.4.1	DyPtIn	51
4.4.2	DyAuIn	56
4.4.3	TbPtIn	61
4.5	TbPtIn のパルス磁場下におけるメタ磁性転移	66
4.6	平均場近似を用いた解析	68
第 5 章	結論と今後の展望	75
5.1	結論	75
5.2	今後の展望	76
謝辞		78
付録 A	DyAuIn の面内磁場下 ($B \perp c$) 物性	79
参考文献		84

第 1 章

序論

1.1 量子相転移

物質科学の対象は一般に多数の構成要素からなる多体系である．最も顕著な多体効果である相転移や臨界現象は物性研究の中心的話題の一つであり，古くから注目を集め続けている．量子相転移もそうした相転移現象の一つである [1, 2]．図 1.1 に量子相転移を示す系の典型的な相図の概念図を示す．古典的な相転移が熱揺らぎを駆動力とするのに対し，量子相転移は圧力や磁場，組成などで変化する量子揺らぎを起源とし，0 K にて起きる秩序相から無秩序相への相転移である．実験的には量子臨界点近傍で強い量子揺らぎに伴った，超伝導相や非自明な磁気秩序などの新奇な量子相の発現が数多く報告されている [3, 4]．そのため量子相転移や量子臨界現象の理解や制御は，物質科学の発展のために不可欠である．量子イジング模型や量子 XY 模型などは量子スピンからなる系であり，横磁場項をチューニングパラメータとして導入すると，ある値で量子相転移を起こすことが知られている [5]．本研究では磁気モーメントからなる系である磁性体を対象に，実験的に横磁場イジング模型の性質の調査と，開拓を試みた．横磁場物性という観点から行われた本研究の成果が物性科学発展の一助になれば幸いである．

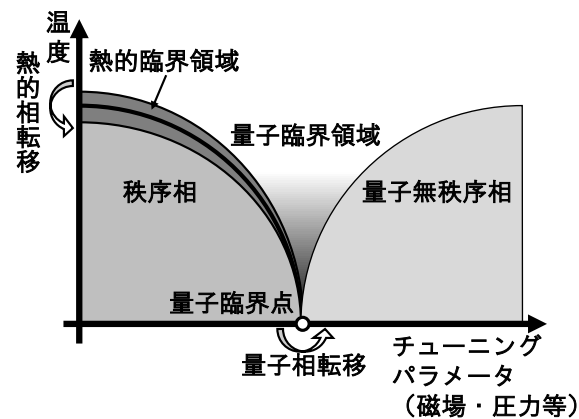


図 1.1 量子相転移を示す系の典型的な相図の概念図．

1.2 横磁場イジング模型

量子相転移を起こす系として理論的に最も研究されているモデルの1つとして横磁場イジング模型が挙げられる．横磁場イジング模型では各サイトの状態が $\{0, 1\}$ の2値のみをとる古典イジングではなく， $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ およびその任意の重みでの重ね合わせをとる量子イジングを扱う．交換相互作用の大きさを J ，サイト i のパウリ演算子を $\hat{\sigma}_i^\alpha$ ($\alpha = x, y, z$)，横磁場の強さを h とすると，横磁場イジング模型のハミルトニアンは，

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_j^x - h \sum_i \hat{\sigma}_i^z \quad (1.1)$$

となる．第2項は横磁場項で， $\hat{\sigma}^z$ が $\hat{\sigma}^x$ と非可換になっていることからこの系における量子揺らぎの起源となっている． $J > 0$ の場合， $\hat{\sigma}^x$ の固有値 $1, -1$ に対応する固有状態をそれぞれ $|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle$ とすると横磁場が存在しない時の基底状態は $\bigotimes_i |\rightarrow\rangle_i$ (または $\bigotimes_i |\leftarrow\rangle_i$ や，その重ね合わせ) で与えられる．横磁場項の $\hat{\sigma}_z$ は $\hat{\sigma}_x$ の固有状態に対して， $\hat{\sigma}_z |\leftarrow\rangle = |\rightarrow\rangle, \hat{\sigma}_z |\rightarrow\rangle = |\leftarrow\rangle$ の様に作用することから，横磁場項が系に揺らぎを与えることが直感的にも理解できる．1次元鎖の場合は厳密解が知られている [6]．1次元横磁場イジング模型のハミルトニアンはサイト数を N として，

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{n=1}^{N-1} \hat{\sigma}_n^x \hat{\sigma}_{n+1}^x - h \sum_{n=1}^N \hat{\sigma}_n^z \quad (1.2)$$

となる．式 (1.2) は Jordan-Wigner 変換によってフェルミオン系のハミルトニアンに書き直すことができる．あるサイトのスピンのアップスピン (ダウンスピン) であることをスピンレスのフェルミオンが存在する (存在しない) と置き直すと，

$$\hat{\sigma}_n^z = 2\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n - 1 = 2\hat{\rho}_n - 1, \quad (1.3)$$

$$\hat{\sigma}_n^- = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_n^x - i\hat{\sigma}_n^y) = \hat{c}_n \exp\left(i\pi \sum_{m=1}^{n-1} \hat{\rho}_m\right) \quad (1.4)$$

のように書くことができる． $\hat{\sigma}_n^+$ は， $\hat{\sigma}_n^-$ のエルミート共役をとることにより得られる．得られた生成消滅演算子はフェルミオンの反交換関係を満たす．つまり，

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{\hat{c}_i, \hat{c}_j\} = \{\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_j^\dagger\} = 0 \quad (1.5)$$

が成り立つ．これら，フェルミオンの生成消滅演算子を用いると式 (1.2) は，

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{n=1}^{N-1} (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n+1} + \hat{c}_{n+1}^\dagger \hat{c}_n + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n+1}^\dagger + \hat{c}_{n+1} \hat{c}_n) - h \sum_{n=1}^N (2\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n - 1) \quad (1.6)$$

となる．サイト間の距離を a として，

$$\hat{c}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \hat{c}_n e^{-ikna} \quad (1.7)$$

のフーリエ変換を用いると,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [2(h - J \cos(ka)) \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k - iJ \sin(ka) (\hat{c}_{-k}^\dagger \hat{c}_k^\dagger + \hat{c}_{-k} \hat{c}_k) - h] \quad (1.8)$$

となる.

$$\tan(2\theta_k) = -\frac{J \sin(ka)}{J \cos(ka) - h} \quad (1.9)$$

を満たす θ_k を用いて,

$$\hat{d}_k^\dagger = \sin \theta_k \hat{c}_k + i \cos \theta_k \hat{c}_{-k}^\dagger, \quad (1.10)$$

$$\hat{d}_{-k}^\dagger = \sin \theta_k \hat{c}_{-k} - i \cos \theta_k \hat{c}_k^\dagger \quad (1.11)$$

の Bogoliubov 変換を施すと, 横磁場イジング模型のハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \omega_k \left(\hat{d}_k^\dagger \hat{d}_k - \frac{1}{2} \right), \quad (1.12)$$

$$\omega_k = 2[h^2 + J^2 + 2hJ \cos(ka)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

と相互作用の無いフェルミオンの数演算子の和の形で記述できる. 系の基底状態を $|\text{GS}\rangle$ とすると, 任意の k に対して $\hat{d}_k |\text{GS}\rangle = 0$ となることがわかる. ω_k は系の素励起のスペクトルを与えるが, 特に $h = J$ の時, $k = \pi/a$ で $\omega_k = 0$ となることがわかる. これは基底状態と励起状態のエネルギーギャップが $h_c = J$ で閉じることを意味する. 後に CoNb_2O_6 を紹介する際に実験的にこの素励起に対応するスペクトルが観測されたことに触れる.

横磁場イジング模型は量子多体系であり, 正確な取扱いは困難であるが, 定性的な振る舞いは平均場近似した一サイトハミルトニアンでもある程度理解できる [7]. 平均場近似した一サイトハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = -qJ \langle \sigma^x \rangle_T \hat{\sigma}^x - h \hat{\sigma}^z \quad (1.14)$$

となる [8]. ただし $q, \langle \sigma^x \rangle_T$ はそれぞれ近接サイトの数と, $\hat{\sigma}_z$ の熱的期待値である. 一次元鎖を考えると $q = 2$ で式 (1.14) は, 絶対零度で

$$\langle \sigma^x \rangle_T = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{h}{J} \right) \right]^{\frac{1}{2}} & h \leq h_c \\ 0 & h > h_c \end{cases}, \quad (1.15)$$

$$\langle \sigma^z \rangle_T = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{h}{J} \right) & h \leq h_c \\ \frac{1}{2} & h > h_c \end{cases} \quad (1.16)$$

となる. ゼロ磁場時には強的に揃っていたため一サイトの基底状態が $|\rightarrow\rangle$ であったのに対し, z 方向の横磁場によって $|\rightarrow\rangle$ と $|\leftarrow\rangle$ の混ぜ合わせが起き, 臨界磁場以上で $|\uparrow\rangle = (|\rightarrow\rangle + |\leftarrow\rangle)/2$ のように等しい重みでの重ね合わせ状態が実現していることがわかる. 横磁場効果を考えることができるのはイジング模型に限らない. 例えば量子 XY 模型も横磁場を考えることができ, ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_x \hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_j^x + J_y \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_j^y) - h \sum_i \hat{\sigma}_i^z \quad (1.17)$$

となる． $\hat{\sigma}^z$ が $\hat{\sigma}^x$ や $\hat{\sigma}^y$ と非可換になっていることから，ゼロ磁場の時の基底状態に対し，横磁場項 $-h\hat{\sigma}_z$ は量子揺らぎを起こす．横磁場 XY も一次元の場合には横磁場イジング模型とほぼ同様の議論により，厳密解を求めることができる [6]．

現実には理想的な量子イジング模型は殆ど存在しないが，次のセクションで見えるように，磁気モーメント自身の異方性が十分強い場合などに擬似的にイジング模型にマップできることがある．例えば， XYZ モデルに対し z 軸方向へ磁場を印加したハミルトニアン

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_x \hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_j^x + J_y \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_j^y + J_z \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z) - h \sum_i \hat{\sigma}_i^z \quad (1.18)$$

にマップできる系であっても， $J_x \gg J_y, J_z$ であれば，イジング模型と近似できる．

1.3 横磁場イジング模型のモデル物質

横磁場イジング模型のハミルトニアンはパウリ演算子を用いて定義されるが，パウリ演算子は $S = 1/2$ の磁気モーメントに対するスピン演算子に対応する．しかし，一般には $S = 1/2$ の磁気モーメントで構成される系がイジング模型で記述できるとは限らない．例えば， $S = 1/2$ の磁気モーメントが一次元鎖をなしている場合のハミルトニアンは，

$$\hat{H} = - \sum_n (J_x \hat{S}_n^x \hat{S}_{n+1}^x + J_y \hat{S}_n^y \hat{S}_{n+1}^y + J_z \hat{S}_n^z \hat{S}_{n+1}^z) - g_S \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_n \hat{\mathbf{S}}_n \quad (1.19)$$

と記述でき，これはハイゼンベルグ模型と呼ばれる． $J_x = J$, $J_y = J_z = 0$ の様に異方的な相互作用を持たない限り，イジング模型とはならないことがわかる．そのため，物質内でイジング模型を実現するためには $S = 1/2$ 以外の構成要素からなる系を，有効的にイジング模型に落とし込む必要がある．

ある物質がイジング模型で記述されるためには，その物質が2重に縮退した基底状態を持つ要素で構成されている必要がある．基底状態と励起状態エネルギー差が十分大きい場合には，2つの基底状態で張られる部分空間のみを考えれば十分である．考えている部分空間においてイジング模型とみなせる有効ハミルトニアンをもてば系はイジング模型で記述できると言える．イジング模型で記述できる例として二つの相互作用する磁気モーメントからなり，各磁気モーメントが容易軸型の単サイト異方性をもつ系を考える．磁気モーメント間に働く相互作用が等方的であるとするとハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - K(\hat{S}_1^z)^2 - K(\hat{S}_2^z)^2 \\ &= -J(\hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z) - K(\hat{S}_1^z)^2 - K(\hat{S}_2^z)^2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

で与えられる．ここで $K(>0)$ は異方性エネルギーである．相互作用が無い ($J = 0$) 場合，各イオンは $|S^z = \pm S\rangle$ と，2重に縮退した基底状態をとる．基底状態と励起状態のエネルギーギャップは $\Delta E = 2KS - 1$ となり， K が大きい程大きくなるから $K \gg J \geq 0$ の時，系の基底状態は $|S_1^z = S\rangle_1 |S_2^z = S\rangle_2$, $|S_1^z = S\rangle_1 |-S\rangle_2$, $|-S\rangle_1 |S\rangle_2$, $|-S\rangle_1 |-S\rangle_2$ で張られる空間のみを考えれば十分であ

る． $S \geq 1$ の時，ハミルトニアンを行列表示すると，

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} -J - 2KS^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J - 2KS^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J - 2KS^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J - 2KS^2 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

となる． $S^z = \pm S$ で張られる部分空間に注目すると異方性のエネルギー $-2KS^2$ は一様な定数項となる．よって有効的なハミルトニアンは，パウリ演算子を用いて

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = -\tilde{J} \hat{\sigma}_1^z \hat{\sigma}_2^z \quad (1.22)$$

となる．ただし， $\tilde{J} = \hbar^2 J/4$ である．以上から強い一軸異方性を持つ二つの磁気モーメントからなる系が有効的に二サイトからなるイジング模型で記述できることがわかる．ここで有効的なハミルトニアンが，

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ext}} = -h(\hat{\sigma}_1^x + \hat{\sigma}_2^x) \quad (1.23)$$

で表せるような外場が存在する場合，そのような外場を印加することで系は横磁場イジング模型で記述できると言える．例えば，困難軸方向への磁場が横磁場イジング模型における横磁場として振る舞うことが期待される．しかし，後に見るように一般には一軸異方的な磁気モーメントに対する困難軸方向への印加磁場は必ずしも横磁場イジング模型における h に比例しない点には注意が必要である．

1.3.1 LiRF₄

LiRF₄ (R =希土類元素) は横磁場イジング模型の観点から盛んに研究されている．詳しくは第4章で述べることにし，ここでは簡単に触れておく．LiRF₄ の磁性を担う R^{3+} イオンは，スピン軌道相互作用を起源とした強い単一イオン異方性をもっている．また，磁気モーメント間には磁気双極子相互作用が働いている．異方性は希土類イオンの種類によるが， Tb^{3+} や， Ho^{3+} はイジング的異方性を持つことが知られている．図1.2にLiHoF₄の結晶構造を示す．正方晶の空間群 $I4_1/a$ に属し， Ho^{3+} イオンは $4b$ サイトを占めている． Ho^{3+} の基底状態は2重に縮退しており，容易軸は z 軸になっているため，イジング系にマップすることができる．また， x 軸や y 軸方向の磁場は Ho^{3+} の基底状態で張られる部分空間で横磁場として働く．以上のことから，LiHoF₄ は z 軸をイジング軸， x, y 軸が横磁場方向である3次元的な横磁場イジング系で記述できることが期待される．図1.3に，LiHoF₄ の磁気相図を示す．ゼロ磁場の時は1.53 K以下で強磁性的な磁気秩序を示すが，横磁場の印加により転移温度が低下し， $H_t \geq 50$ kOe 以上では磁気秩序を示さない．実験により得られた相境界は，結晶場，磁気双極子相互作用，横磁場によるゼーマン項，原子核と電子磁気モーメントの超微細相互作用を取り入れたハミルトニアンに平均場近似を適用し自己無撞着な解を求めることにより定量的に説明できる．定性的には横磁場印加による量子揺らぎ効果により秩序状態が壊され，0 Kにおいて50 kOe程度で横磁場イジング模型に見られるような量子相転移が起きているとして理解できる．ただし，ここで外部磁場 H_t と式(1.1)における h は $h \propto H_t^2$ の関係を満たす．これは，基底二重項同士は外部磁場によって直接遷移しないことに由来する．そのため，外部磁場による2つの基底状態のエネルギー分裂は，励起状態との混ざり合わせによって起きる二次過程になるため $h \propto H_t^2$ となる．従って，LiHoF₄ は先に述べた，ある系をイジング模型にマップした時の横磁場項は通常の意味での外部磁場に必ずしも比例しない典型例である．

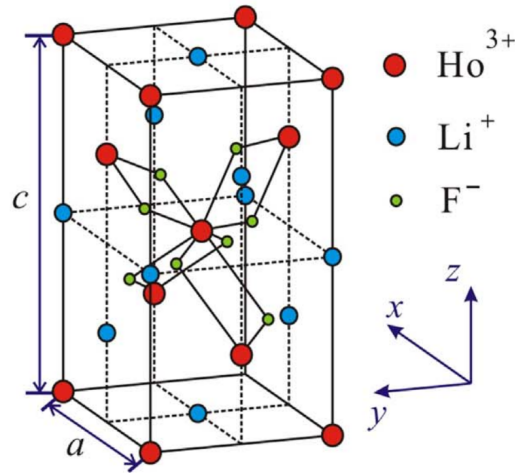


図 1.2 LiHoF_4 の結晶構造 [9] .

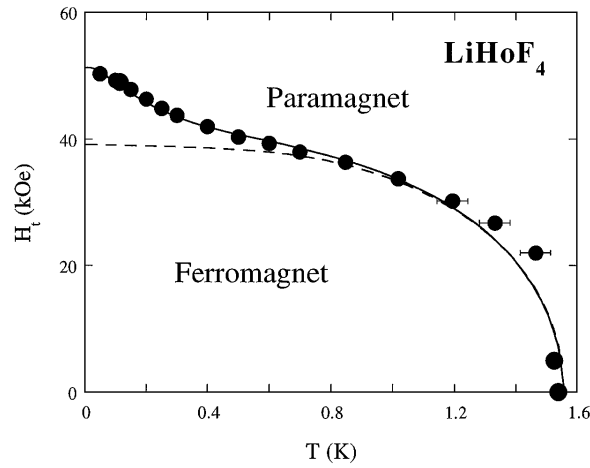
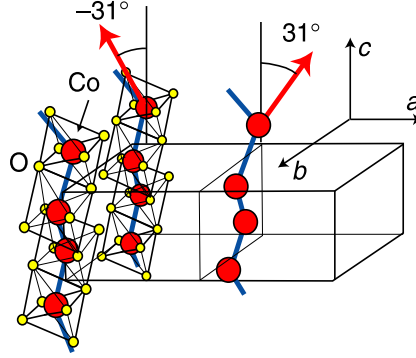
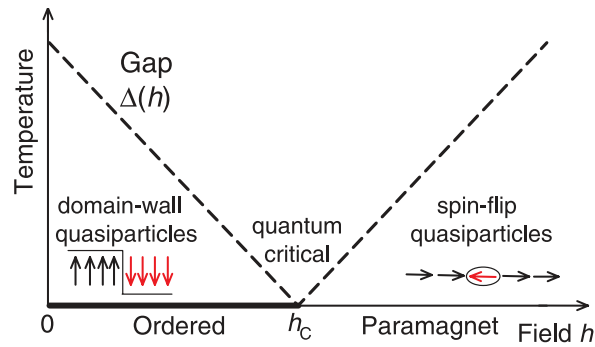


図 1.3 LiHoF_4 の磁気相図 [10] . 黒丸は交流帯磁率測定により実験的に求められた強磁性-常磁性転移の相境界．縦軸は横磁場を表す．破線は電子の自由度のみを考慮に入れた際の平均場理論により定められた相境界．実線は原子核との超微細相互作用まで考慮に入れ得られた相境界．どちらも同様のフィッティングパラメータを使用している．

1.3.2 CoNb_2O_6

本研究の対象物質の 1 つである CoNb_2O_6 は，擬 1 次元横磁場イジング系で記述できることで知られている．磁性を担う Co^{2+} は d 電子を 7 つも奇数個電子系であるため基底状態はクラームス 2 重項となっている．図 1.4 に CoNb_2O_6 の結晶構造を示す．直方晶空間群 $Pbcn$ に属し，磁性を担う Co^{2+} イオンは $4c$ サイトに位置している． Co^{2+} の磁気モーメントは強い一軸異方性を持ち c 軸から ac 面内に $\pm 31^\circ$ 傾いた方向を向いている [12]．鎖間の反強磁性的相互作用に比べ，鎖内の強磁性的な相互作用が十分に大きいため擬似的な一次元鎖からなる系として記述できる [13]．厳密な一次元

図 1.4 CoNb_2O_6 の結晶構造．[11]．図 1.5 CoNb_2O_6 の磁気相図と素励起の概念図 [15]．秩序相における素励起はドメインウォールに相当し，無秩序相の素励起はスピントリップに相当する．

系は有限温度では秩序化しないが， CoNb_2O_6 の場合には，鎖間の反強磁性的相互作用により有限温度で秩序化する．ゼロ外場の時は 2.9 K 以下で磁気秩序を示す [14]．鎖内は強磁性的に整列し，鎖間は反強磁性的に整列するため全体としては反強磁性的な磁気秩序が実現している． b 軸方向は全ての Co^{2+} に対して困難軸方向であるため b 軸方向の印加磁場は横磁場として振る舞う． LiHoF_4 の場合と異なり，横磁場による 2 つの縮退した基底状態間の遷移確率が非ゼロであるため $h \propto H_t$ となる． $H_c \simeq 5 \text{ T}$ で横磁場イジング模型に見られるような秩序相から無秩序相への量子相転移が起きる．図 1.5 に CoNb_2O_6 における磁気相図と臨界磁場前後での素励起の概念図を示す．平均場近似で見たように臨界磁場よりも低い磁場では，系の状態は大まかには磁気モーメントがイジング軸方向に偏極していると理解できる．この描像を用いると，素励起は一つのドメインウォールが存在する状態に対応する．一方，臨界磁場よりも高い磁場領域では，磁場印加方向に磁気モーメントが偏極していると考えられる．この時，素励起は磁気モーメントを一つ反転し，磁場の向きと逆を向いている状態に対応する．ただし，厳密にはゼロ磁場時の二つの固有状態の重ね合わせの重ね合わせが起きているため，例えば式 (1.22) で考えた様に異方的なハミルトニアンをイジング模型にマップした際の二つの基底状態 $|S_z = \pm S\rangle$ の重ね合わせ $(|S_z = S\rangle + |S_z = -S\rangle)/\sqrt{2}$ は $S > 1$ に対しては磁場方向に偏極した $|S_x\rangle$ と一致しない． CoNb_2O_6 においてはこの素励起の励起スペクトルの観測が報告されている [15]．

図 1.6 に CoNb_2O_6 の中性子非弾性散乱実験で見られた臨界磁場近傍における準粒子の励起スペクトルを示す．臨界磁場より低磁場での素励起は単一のドメインウォールが存在する状態であったが，

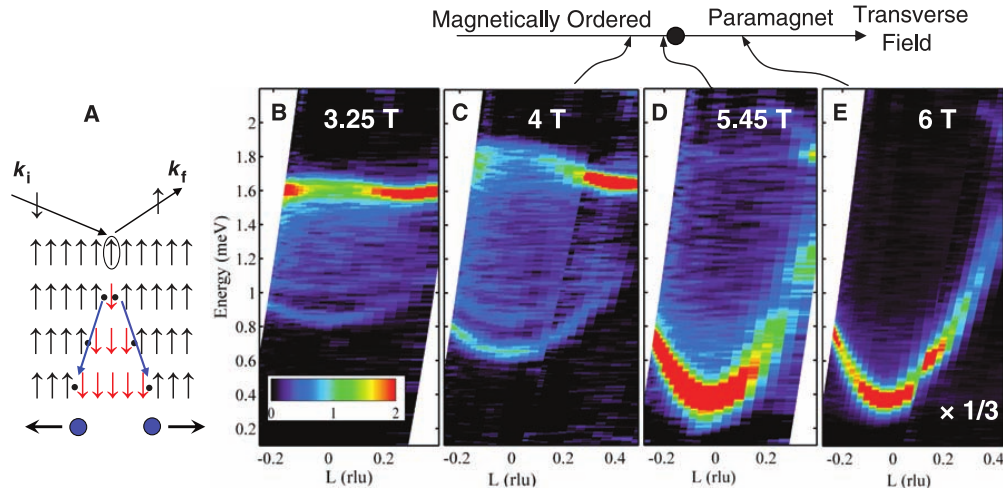


図 1.6 0.1 K で行われた CoNb_2O_6 の非弾性中性子散乱実験 [15] . (A) 中性子非弾性散乱において観測される励起の概念図 . 秩序相における素励起はドメインウォールであるが中性子散乱過程では 2 つのドメインウォールが同時に生成される . (B-E) 転移磁場近傍における CoNb_2O_6 の励起スペクトル .

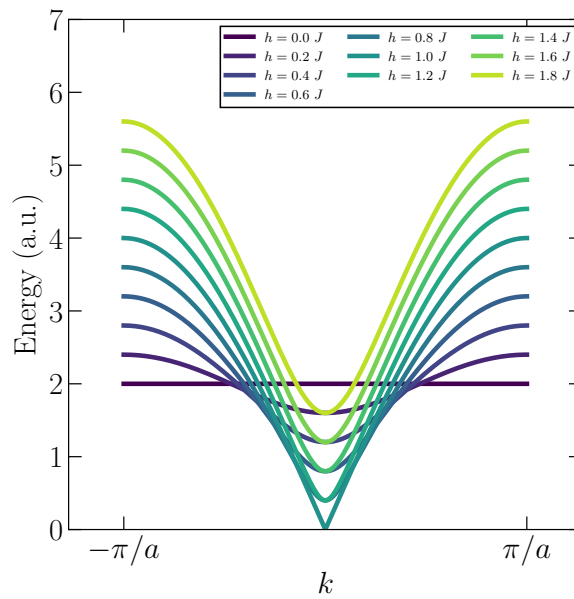


図 1.7 式 (1.13) より得られる分散関係 .

ドメインウォールを一つだけ作るためには集団的に磁気モーメントを反転させる必要がある . 従って中性子散乱実験では中性子が磁気モーメントを一つ反転させることで二つのドメインウォールを生成する過程が観測される . 図 1.6 (B) , (C) から臨界磁場以下でのスペクトルは式 (1.13) から得られる分散関係 (図 1.7) を境界として , 広いエネルギーと波数領域で連続体を形成していることがわかる . 連続体のバンド幅が磁場を強くすると広くなり , $L = 0$ の境界も低エネルギー側にシフトし , エネルギーギャップが小さくなっていく . 臨界磁場を超えるとスペクトルの形状は大きく変わり , 式 (1.13)

と良く合致するスペクトルを得る．これは中性子によって分散関係として観測される準粒子の種類が単一の磁気モーメントをフリップさせた系の素励起に対応していることを示唆している．以上のように CoNb_2O_6 は横磁場イジング模型から予測される実験結果を見事に再現する．そのため CoNb_2O_6 の物性を詳細に知ることは、それ自体が興味深いだけでなく、他の横磁場イジング模型モデル物質の探索の際にも有用であるといえる．

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、物質内部における横磁場効果を実験的に検証、制御することである．実際の物質では、磁気モーメントは物質内に孤立している訳ではなく外界と様々な種類の相互作用を持っている．横磁場イジング模型における量子臨界点近傍では、磁気モーメントの量子揺らぎが大きくなっているが、この大きな量子揺らぎが外界の自由度と結合した時に見られる複合的な物理現象の調査は十分に行われていない．その原因としては、知られているモデル物質が限られていることが挙げられるが、それはモデル物質となりうる物質であっても、横磁場誘起の相転移では印加磁場方向への磁化成分に見られる異常は必ずしも大きくないため見過ごされてきたことに一因があると思われる．圧力や組成を変えるなど、別の機構で生じる量子相転移や量子臨界点近傍で発現する数多くの新奇な相や物理現象を考えると、横磁場イジング模型においても量子臨界点近傍で新奇な相が存在したり、大きな物性応答が見られる可能性があると考えられる．

以上を背景として具体的には次の二つの研究を行った．一つ目は、横磁場イジング模型で良く記述されることが知られている CoNb_2O_6 を対象に、量子臨界点近傍の量子揺らぎを光吸収により検知することの試みである．可視光をプローブとした測定は、中性子や X 線を用いた測定に比べ実験室系で行うことができるため、例えばパルス磁場下での測定など極限環境下においても効力を発揮すると考えられ、今後新奇横磁場イジング模型モデル物質探索にも、役立つことが期待される．二つ目は、横磁場イジング模型の新奇モデル物質の開拓を目的として行った $RT\text{In}$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{T} = \text{Pt}, \text{Au}$) における c 軸磁場下の磁化及び電気抵抗率測定である．横磁場イジング模型のモデル物質の種類を増やすことは、様々な物理現象に横磁場誘起量子揺らぎが与える影響を調べる上で必要不可欠である．例えば、今まで報告がある横磁場イジング模型のモデル物質は主に絶縁体であるため、横磁場誘起量子揺らぎと結合した伝導特性は調べることができない． $RT\text{In}$ は伝導電子を介した RKKY 相互作用により磁気モーメントが相互作用する系であるため、横磁場イジング模型が実現すれば、量子臨界点近傍の伝導特性を調べるができる．また、 $RT\text{In}$ は磁気モーメントを担う R^{3+} が歪んだカゴメ格子をなしている．理論的には様々な格子系において量子スピン系の研究が盛んに行われているが、未だに統一的な理解には至っていない．カゴメ格子など様々な格子系において量子スピン系である横磁場イジング模型モデル物質を発見することは、理論の実験的な検証という観点からも意義深いものであるといえる．

第 2 章

研究手法

2.1 単結晶育成

2.1.1 FZ 法による CoNb_2O_6 単結晶育成

浮遊帯域法 (Floating Zone 法, FZ 法) により単結晶育成を行った。FZ 法はゾーンメルト法の一 種である。ゾーンメルト法では原料の一部を加熱により融解させ、形成された熔融体を移動させるこ とにより、融液の固化した側の結晶化をすすめる。FZ 法の場合は原料棒を鉛直に保持し、熔融体形 成には融液の表面張力を利用する。そのため、原料を入れるための容器を使用する必要がなく、原料 と容器の反応や、容器による雰囲気制限が無くなる。加熱方法としてはハロゲンランプなどのラン プの光を楕円形のミラーにより集光する方法がよく用いられる。FZ 法の利点としては、フラックス 法や CVT 法といった溶液や、気相を用いた反応に比べ短時間で大型の単結晶を得られる点にある。 また、反応雰囲気自由度も高く、試料を酸化させれば酸素雰囲気化、還元させれば水素雰 囲気化といったような調整が比較的容易にできる。合成開始時に用いる種結晶としては、原料棒の一 部を切り取った多結晶の他、既に得られている単結晶を使うこともある。とくに後者の場合、反応開 始直後からシングルドメインの試料が育成できることが期待できる。また多結晶試料を種結晶として 使用する場合であっても、熔融体を細くするネッキングと呼ばれる作業をすることにより、シング ルドメイン化を促すことができる。欠点としては、ハロゲンランプの状態や集光の具合、石英管の状態 等により、出力に対して得られる温度が異なるが、実際の試料の温度を知ることが困難なため再現性 が乏しいことや、熔融体の保持が表面張力にのみよっている為、ゾーン長を長くしすぎると融液がた れてしまうことなどが挙げられる。

原料となる多結晶を固相反応法により作成した。 CoO 粉末と Nb_2O_5 粉末を組成比通りに混ぜ、乳 鉢で良くすり潰した後、棒状に加工し、管状の電気炉で図 2.1(a) にある温度プロファイルに従ってア ルゴンフロー下で焼結した。得られた焼結棒をそのままボックス状の電気炉に入れ図 2.1(b) にある 温度プロファイルで大気雰囲気下で固相反応法による合成を行った。得られた CoNb_2O_6 を用いて 浮遊帯域法 (Floating Zone 法, FZ 法) により単結晶育成を行った。本研究では種結晶、原料のどち らに関しても固相反応法により得られた多結晶試料を用いた。融点に達するまでハロゲンランプの出 力をあげ、種結晶と原料棒を接合し、ネッキングを行った後、空気雰囲気下で 2 mm/hour のスピー ドで種結晶と原料棒の両方を下方向に動かしながら合成を行った。

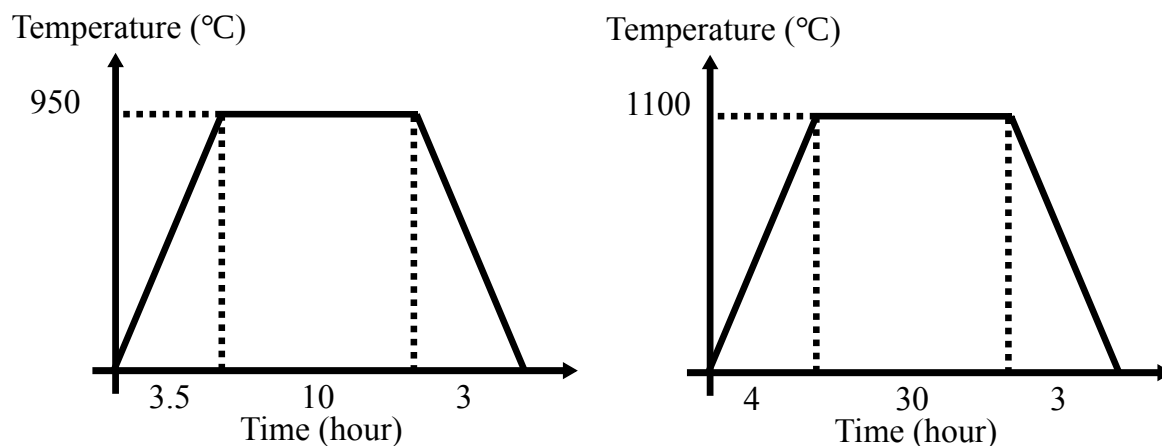


図 2.1 CoNb_2O_6 の固相反応法温度プロファイル . (左) アルゴンフロー下 . (右) 大気雰囲気下 .

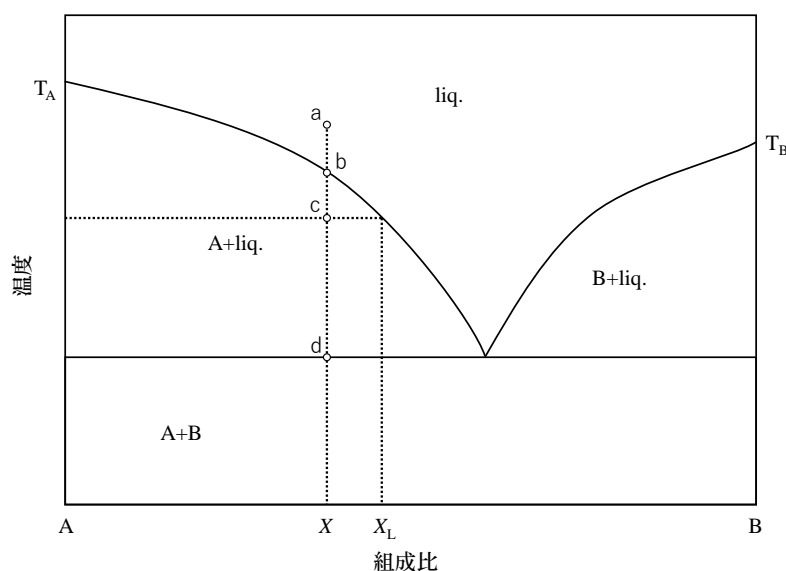


図 2.2 二成分系の相平衡状態図. 縦軸は温度で横軸は組成比. T_A T_B はそれぞれ A, B の融点.

2.1.2 Flux 法による $RT\text{In}$ の単結晶育成の試み

$RT\text{In}$ ($R = \text{Tb, Dy}$ $T = \text{Cu, Ni, Pt, Au}$) のセルフフラックス法による単結晶育成を試みた . 図 2.2 二成分系の相平衡状態図を示す . ここで A は目的物質で B はフラックス剤であるとする . 原料として , X の組成比で混ぜ合わせたものを用意し , 十分加熱すると原料物質のもとの融点より低い温度ですべて液体になる (a) . 温度から徐冷すると (b) において結晶 A の析出が始まり固相 (A) と液相 (A と B の混合液) の平衡状態になる . 例えば点 c における平衡状態では固相 A と組成 X_L の液相の共存状態になっている . その後さらに温度を下げていくと点 d において A と B とが同時に析出するようになり , 融液は消滅する . 析出する結晶は十分にゆっくりと冷やすことにより結晶性の良い単結晶になることが期待される . フラックス法の利点としては , 条件さえ定まれば実験操作が非常に簡便であること , 良質な単結晶が得られることなどが挙げられる . デメリットとしてはより良

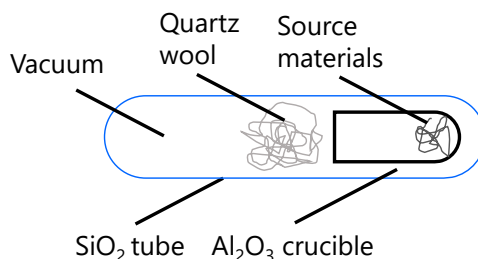


図 2.3 セルフフラックス法の模式図 .

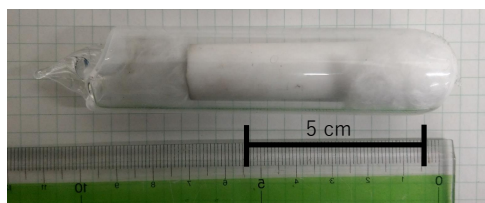


図 2.4 真空封じ切りを行ったあとの石英管の写真 .

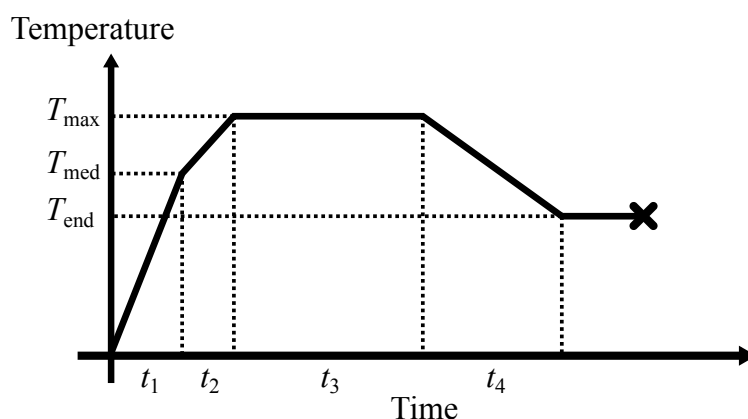


図 2.5 $RTIn$ を目的物質としたフラックス法の温度プロファイル .

い単結晶を得るためには十分に時間をかけて温度を下げる必要があることや、得られる単結晶が小さい場合が多いことが挙げられる．また、実際の成長の過程は図 2.2 の様に単純であることは少なく、 A と B が化合物を作ったり、分解したりなどその反応は多岐に渡る事が多い．セルフフラックス法ではフラックス剤として、目的物質の原料を用いる．

$RPtIn$ に関してはセルフフラックス法による合成報告 [16] がある．文献 [16] では出発原料として $R:Pt:In = x : x : (1 - 2x)$ ($x = 0.05 - 0.10$) として $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、50 時間から 100 時間かけて $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで徐冷することにより単結晶を得ている．本研究でも $RTIn$ に関しては同様の方法により育成を試みた．反応中に酸化することを防ぐため、図 2.3 に示す様に、原料をアルミナるつぼに入れた後、石英ガラスに入れ、ポンプで真空にした上でガスバーナーにより封じ切りを行った．封じ切りを行った石英管の写真を図 2.4 に示す．石英管は $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度で大気圧により変形するため、反応の温度は $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下になるようにした．十分な攪拌を促すため、 T_{\max} で t_3 だけ温度を保持した後、 t_4 だけかけて徐冷した．図 2.5 に示した温度プロファイルに従ってセルフフラックス法を試

表 2.1 $RTIn$ を目的物質としたフラックス法の合成条件一覧．

No.	目的物質	x	T_{med} [K]	T_{max} [K]	T_{end} [K]	t_1 [h]	t_2 [h]	t_3 [h]	t_4 [h]
1	TbPtIn	0.060	1100	1200	600	4	2	12	50
2	TbCuIn	0.062	1100	1200	600	4	2	12	50
3	TbNiIn	0.079	1100	1200	600	4	2	12	50
4	DyPtIn	0.066	1100	1200	800	4	2	12	100
5	TbAuIn	0.055	1100	1200	600	4	2	12	50
6	TbAuIn	0.052	1100	1200	800	4	2	12	100
7	DyAuIn	0.058	1100	1200	800	4	2	12	100
8	DyNiIn	0.082	-	1100	500	4	0	12	100
9	DyNiIn	0.083	-	1200	500	4	0	24	140
10	DyCuIn	0.136	1100	1200	800	4	2	24	80
11	DyCuIn	0.083	1100	1200	800	4	2	24	120

みた後，In フラックスの融点 (157 °C) より高温の T_{end} で電気炉から取り出し，遠心分離機に入れ，余った In フラックスを取り除いた．表 2.1 は試行した合成の詳細な条件を記す．

2.2 X 線回折による試料評価

得られた試料の評価には X 線回折を用いた．

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

指数 hkl の格子面と入射 X 線のなす角を θ ，面間隔を d_{hkl} とすると波長 λ の X 線は式 (2.1) を満たす θ に対して，回折ピークが見られる．ここで n は正の整数である． d_{hkl} は hkl が与えられると，

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}|} \quad (2.2)$$

により求めることができる．ただし， $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ ($\mathbf{b}_i (i = 1, 2, 3)$ は逆格子の基本並進ベクトル)．逆に回折ピークの現れる位置を調べることで物質の属する晶系や格子定数や，結晶性，などがわかるため，結晶合成を行った際に最初に行われる評価方法の一つである．

2.2.1 粉末 X 線回折

他の物質に混ざって少量の目的物質が析出していないかや，得られた単結晶試料に不純物が含まれていないかを調べるために粉末試料の $2\theta/\theta$ 測定を用いた．図 2.6 に $2\theta/\theta$ 測定における配置の概念図を示す．X 線は通常単色のもを用いる．格子面で反射される X 線の入射角と反射角が等しいため，サンプルステージに平行な格子面からの反射のみが観測されることになる．また，配向が完全にランダムになっているような理想的な粉末試料であればあり得るすべての格子面が等しくサンプルステージに平行に現れる．よってこの配置で θ を掃引することにより各 (hkl) で指定される面からの反

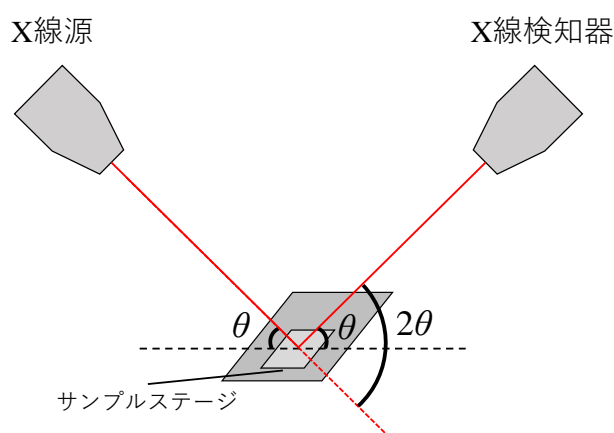


図 2.6 $2\theta/\theta$ 測定における配置概念図．

射を検出できる．単結晶試料を用いた X 線回折と異なり，局所的に不純物が含まれている場合でも，粉末にすることによって満遍なく X 線を照射することができるようになるため，単結晶試料であっても不純物の有無の確認に使用できる．粉末 X 線装置はリガク社 Smart Lab を使用し，照射した X 線は Cu の $K\alpha$ 線である．

2.2.2 振動写真法

単結晶試料の同定には振動写真法を用いた．振動写真法では単色 X 線を用いる．単色 X 線を照射すると，式 (2.1) における λ が固定される．単結晶試料を完全に固定した場合には， (hkl) を指定すると格子面と X 線のなす各 θ が決まるが，この θ が式 (2.1) を満たさなければ反射は見られない．この確率は逆格子点が離散的であるため非常に低い．そこで振動写真法では試料をある角度に対し数度振動させながら X 線回折を行うことで，反射が見える指数を増やす．線源や結晶を構成する元素の種類にも依存するが，測定する試料は数百 μm 角もあれば十分であることが多く，粉末 X 線回折に比べ少量の単結晶で良いという利点がある．得られた振動写真から格子系と格子定数が決定できると，結晶の軸の方向も決定できるため，単結晶試料の自然成長面の同定などにも使用できる．測定には単結晶自動 X 線構造解析装置 (リガク社製 R-AXIS RAPID II) を使用した．また，解析にはリガク社製の R-AXIS RAPID 用測定処理ソフトウェア RAPID AUTO を用いた．

2.2.3 ラウエ法

FZ 法により得られた CoNb_2O_6 の軸方向の決定には背面ラウエ法を使用した．振動写真法では試料を数度振動させることで観測される反射を増やしていたが，ラウエ法では線源に白色 X 線を使用することで，式 (2.1) を満たす λ を増やし，観測される点を増やす．得られる写真は結晶の対称性を良く反映した形になる．

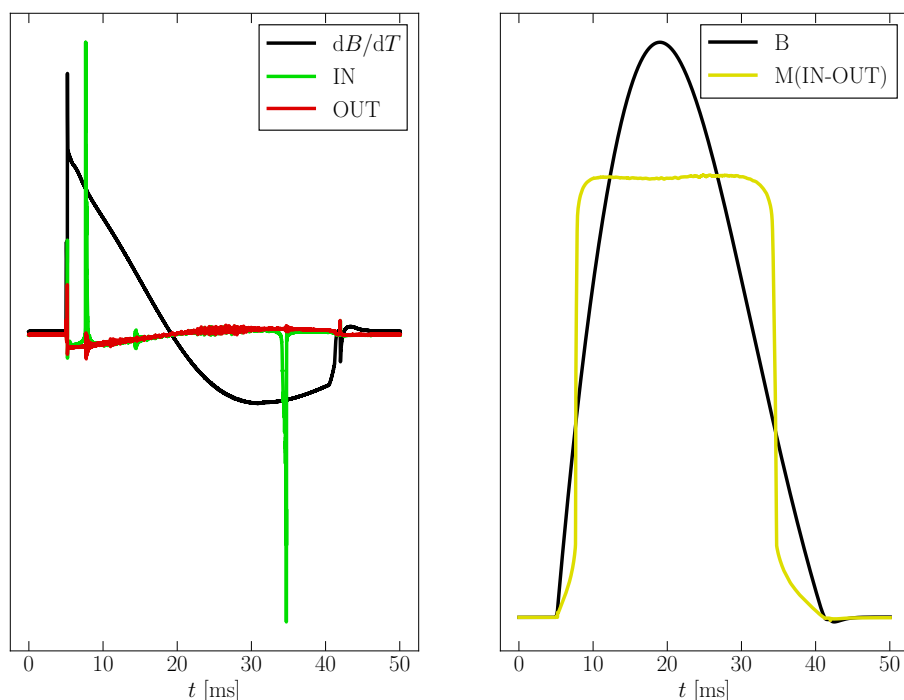


図 2.7 パルス磁場下の磁化測定の一例．(左) 生データ．(右) 積分データ．縦軸は任意単位．

2.3 磁化測定

2.3.1 定常磁場

7 T 以下の定常磁場下での磁化測定はカンタムデザイン社製磁化測定システム MPMS を使用した．MPMS は引き抜き法による磁化測定方式を採用している．引き抜き法では試料を動かした際に生じる磁束の変化をピックアップコイルにながれる誘導電流として検出する．測定は全て磁場の値を固定して行うことで，磁場の变化に依る誘導電流は流れず，磁束の変化は全て試料の持つ磁化に由来すると考えることができる．

2.3.2 パルス磁場下磁化測定

7 T 以上における磁化測定は東京大学物性研究所国際超強磁場研究施設にて非破壊型パルス磁場磁石を使用して行った．磁化の測定方法としては電磁誘導法を採用している．この方法では磁場印加の際に試料回りにのこる電流を検出することで試料の磁化の時間微分 dM/dt の値を測定している．図 2.7 にパルス磁場下の磁化測定の一例を示す．磁場の値は，磁場検出用のピックアップコイルで検出する (左図黒線)．試料回りに置かれたピックアップコイルにのる磁場成分は，上部の反対向きに巻かれたコイルにより，殆ど打ち消される．有限の磁場成分は残るが，試料の信号 (IN) と参

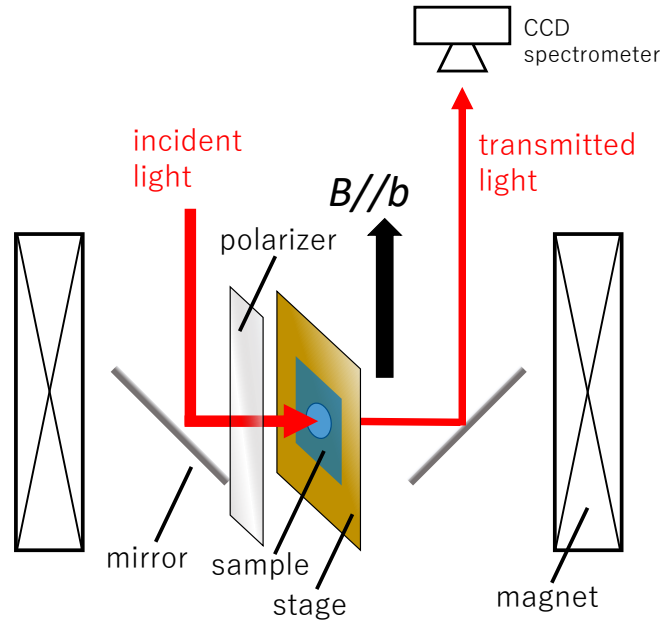


図 2.8 Voigt 配置における光吸収スペクトル測定概念図。

照信号 (OUT) を測定し, IN-OUT の値を dM/dt として用いることで差し引くことが可能である。得られるデータは実際の磁化の値と,

$$M_{\text{meas}} = \alpha(M_{\text{sam}} + \beta B + \gamma) \quad (2.3)$$

となる。ここで α は比例係数で定常磁場での測定データを用いて補正する。 β は磁場にかかる比例係数である。IN-OUT で差し引ける磁場の影響は完全ではなく、回毎に僅かに異なる。特に 60 T 付近までの高磁場を印加する場合にはマグネットの揺れ等により β が大きくなる。従って基本的には 7 T 程度の低い磁場までのパルスマグネット下磁化測定の結果を用いて補正する。 γ はオフセット項であり、回路にオフセットとして流れる電流に由来する。これらの値を適当に補正することで正しい磁化曲線を得る。

2.4 光吸収測定

磁場下の光吸収スペクトル測定は図 2.8 に示す様に, $B \perp k$ の Voigt 配置で東北大学金属研究所にて行った。ハロゲンランプを光源として使い、試料直前に設置したワイヤグリッド偏光フィルムを用いて偏光した。透過光は分光器で分光してから CCD カメラで透過強度として測定した。また、試料は $17 \mu\text{m}$ の厚さまで研磨した。図 2.9 に実際に試料の写真を示す。測定は CoNb_2O_6 の転移温度 $T_N = 2.9\text{K}$ より低温の 2.4K と 1.8K , 転移温度よりも高温の 8K で行った。吸収係数が α , 厚さを t の物質に対し光を透過すると, 透過強度 I は

$$I \propto \exp(-\alpha t) \quad (2.4)$$

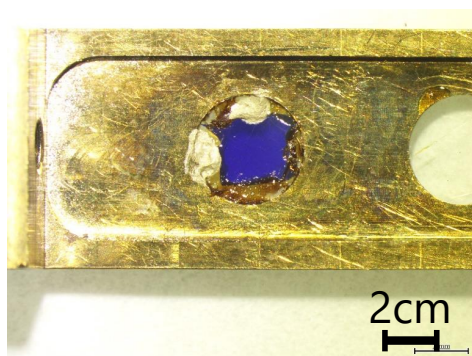
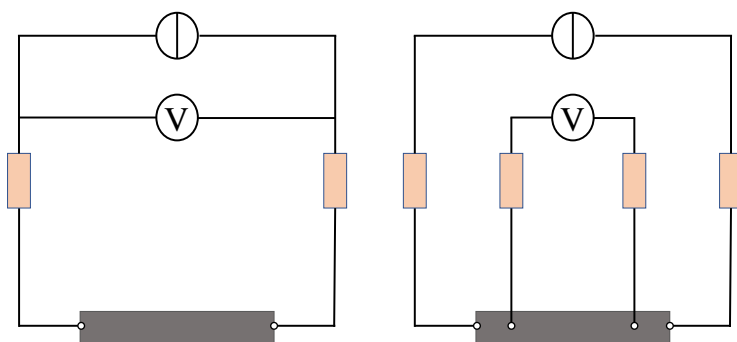
図 2.9 測定に用いた CoNb_2O_6 の写真

図 2.10 二端子測定と四端子測定の比較図．左図が二端子測定で右図が四端子測定の模式図になっている．橙色の抵抗は接触抵抗など試料由来でない抵抗を表している．

となる．ここで，参照信号の何もサンプル位置に何もおいていない場合のデータ ($\alpha = 0$) における強度を I_0 とすると，

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (2.5)$$

の様に透過強度が求まる．参照信号は全ての温度に対して 4.2 K で得られたものを使用した．

2.5 交流電気抵抗率測定

四端子法により交流抵抗測定を行った．図 2.10 に二端子測定と四端子測定の比較図を示す．図の接触等，試料由来でない抵抗の大きさを R ，試料の電圧端子間の抵抗を R_S とすると，二端子測定で測定できる電圧は $(2R + R_S)I$ に対し，四端子測定で測定できる電圧は $R_S I$ となる．従って，二端子測定では実際の試料の抵抗よりも大きな抵抗値が見積もられてしまう．金属の様に抵抗の低い試料の抵抗測定を行う際には四端子法が利用される．図 2.11 に実際に測定に使用した試料の四端子測定用端子付の様子を示す．試料の四箇所に金線を銀ペーストを介して接着した．図 2.12 に測定回路の模式図を示す．交流電流源として修正 Howland 電流源を使用した．交流電圧を十分大きな抵抗に印

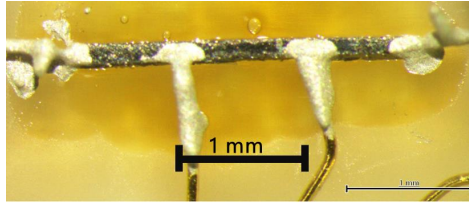


図 2.11 TbPtIn の四端子測定用端子付の様子 .

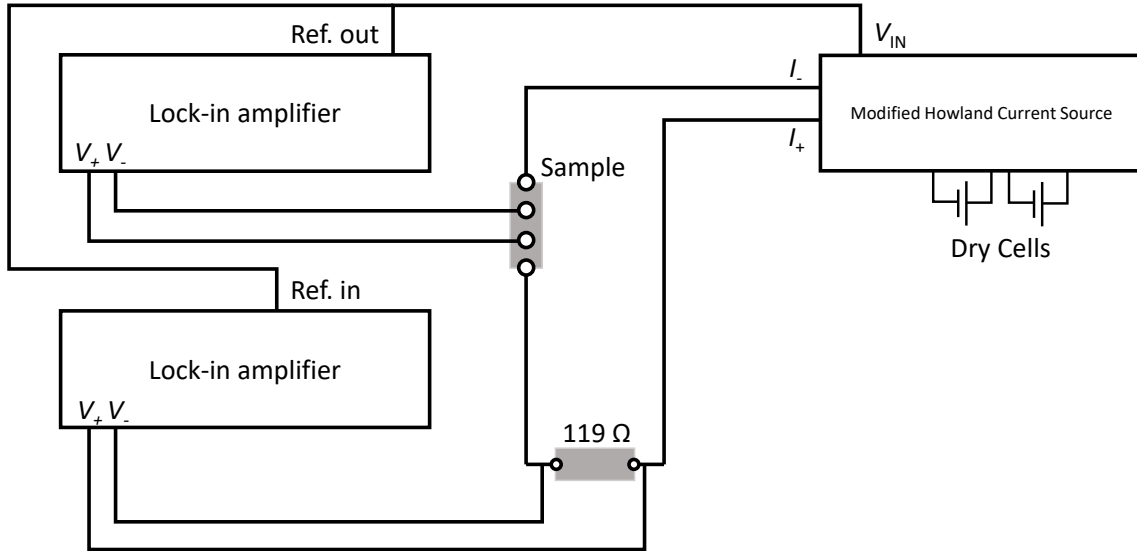


図 2.12 交流測定用回路の模式図 .

加することによっても交流電流を得ることはできるが，修正 Howland 電流源の方がより，安定した交流電源を供給可能である．実際に流れている電流を常に監視するために， $119\ \Omega$ の抵抗にも電流を流し，電圧効果をロックインで測定した．周波数はロックインアンプの Ref.out の位相と，測定される信号の位相のずれが大きくなりえない範囲で大きめに選んだ．

2.6 平均場近似したハミルトニアンを用いた数値計算

$RT\text{In}$ の磁場応答を理解するために，平均場近似したハミルトニアンを用いた数値計算を行った．例として，

$$\hat{H} = -J \langle S_z \rangle_T \hat{S}_z \quad (2.6)$$

を考える．式 (2.6) は $J > 0$ のとき，強磁性的相互作用を持つイジング模型に相当する．このとき， $-J \langle S_z \rangle_T$ は考えているスピンの周囲のスピンがつくる有効的な磁場であると考えることができる． $\langle S_z \rangle_T$ は

$$\langle S_z \rangle_T = \frac{\text{Tr}[\hat{S}_z e^{-\beta \hat{H}}]}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]} \quad (2.7)$$

の様に計算できる．平均場近似を用いたハミルトニアンを自己無撞着に解く際次の方法を利用した．第一に $\langle S_z \rangle_T$ の初期値を決定する．第二に与えられた $\langle S_z \rangle_T$ に対して，ハミルトニアンの固有状態を求め，式 2.7 により $\langle S_z \rangle_T$ を計算する．第三に再計算された $\langle S_z \rangle_T$ に対して，ハミルトニアンの固有状態を求め，式 2.7 により $\langle S_z \rangle_T$ を計算する．以降，第三ステップを終了条件を満たすまで繰り返す．本研究では複数の $\langle S_z \rangle_T$ の初期値に対し，基底状態のエネルギーが変化しなくなるまで上記ステップを繰り返し，最終的には最も低いエネルギーを与えた， $\langle S_z \rangle_T$ の初期値を使用して，各種物理量を計算した．

第 3 章

CoNb₂O₆ における横磁場効果の研究

CoNb₂O₆ は Co²⁺ の異方性や結晶構造，交換相互作用の大きさなどから横磁場イジング模型モデルのモデル物質として知られている．今まで，比熱測定 [11] や非弾性中性子散乱実験 [15] の結果は，この物質が横磁場イジング模型記述することの妥当性を証明してきた．その為，横磁場イジング模型の量子臨界点近傍の物性を調べるのに適していると言える．本研究では量子臨界点近傍の量子揺らぎを可視光の光吸収測定により検知することを目的とした．可視光帯の光吸収は Co²⁺ イオンの $d-d$ 遷移による．そのため，Co²⁺ の d 電子による磁気モーメント間の相関による電子状態の変化が光吸収スペクトルの変化としての観測されることが期待される．

3.1 CoNb₂O₆ の先行研究

CoNb₂O₆ が一次元横磁場イジング模型で記述できることは第一章で確認した．横磁場イジング模型の観点から考えると，CoNb₂O₆ の転移温度は 2.9 K であるが，実際には CoNb₂O₆ はゼロ磁場で温度を下げていくと二段階の転移を示す [12]．2.9 K で並進ベクトル $k = (0 \ 0.37 \ 0)$ で表現される非整合な反強磁性磁気秩序を示す．更に温度を下げると 1.9 K で $k = (0 \ 0.5 \ 0)$ の反強磁性秩序に相転移する． b 軸方向に磁場印加した時の温度磁場相図は文献 [11] で比熱測定を行い作成されている．図 3.1 に CoNb₂O₆ の比熱測定により得られた磁気相図を示す．ゼロ磁場のときの転移温度は 2.9 K だが，磁場印加とともに転移温度が低くなり，5.2 T 程度で磁気秩序を示さなくなる．ゼロ磁場から磁場を強くしていくと低温での C/T の温度依存性が抑制されていき，5 T では温度依存性が低温で消えている．このことは基底状態と励起状態のエネルギーギャップが磁場印加と共に小さくなり，臨界磁場でゼロになることと意味している．これは中性子非弾性散乱で見られた， $L = 0$ でのソフト化と対応するマクロ物性の例である．CoNb₂O₆ は強い一軸異方性を持つため，横磁場イジング模型にマップすることができた．この際マップされるのは磁気モーメントからなる系からである．一方，Co²⁺ の強い一軸異方性はスピン軌道相互作用に依るものである．従って量子相転移近傍での量子揺らぎが軌道自由度を介して格子系にも影響を与えられ考える．文献 [17] では超音波測定によって量子臨界点近傍の量子揺らぎを，弾性定数の異常として検出した．図 3.2 に CoNb₂O₆ の超音波測定の結果を示す．比熱測定により得られた相境界よりも高磁場領域でソフト化が見られている．文献 [17] では格子回転効果が観測されていると説明している．従って CoNb₂O₆ では横磁場イジング模型が他の自由度と結合して巨大な物性応答を見せることがわかる．

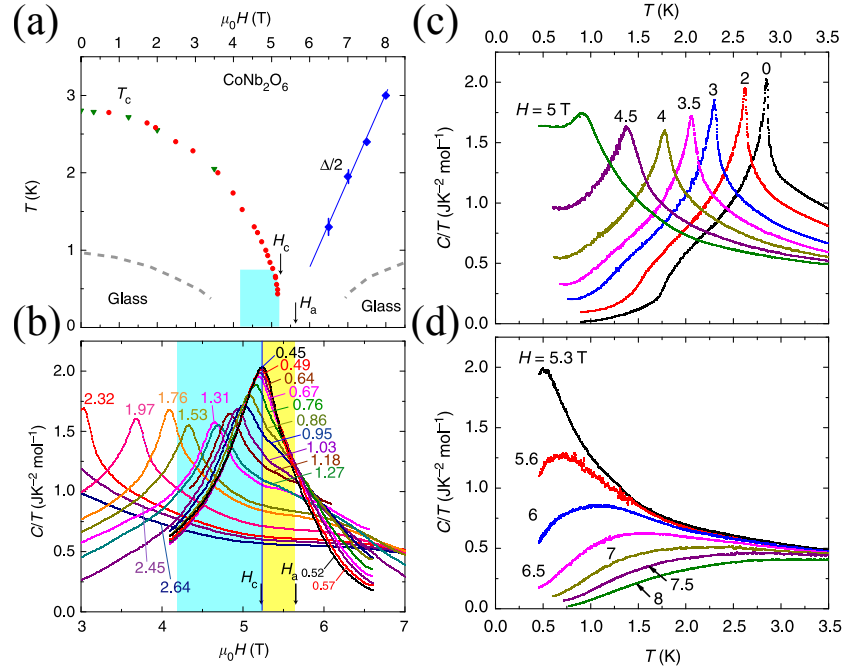


図 3.1 CoNb_2O_6 の横磁場下比熱測定結果 [11] . (a) 磁場温度相図 . (b) 比熱の磁場依存性 . (c)(d) 臨界磁場前後の横磁場下比熱の温度依存性 .

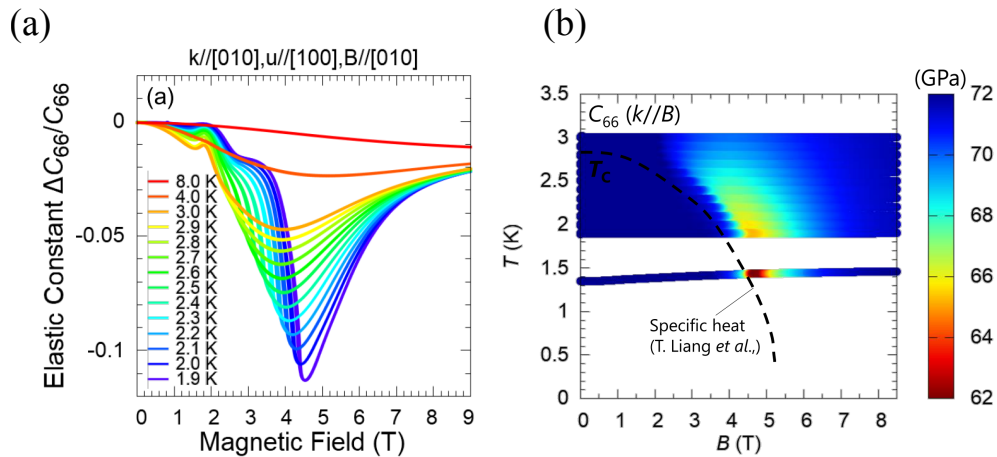


図 3.2 CoNb_2O_6 の弾性定数 [17] . (a) 弾性定数の磁場依存性 . (b) 超音波測定の結果から得られた磁場温度相図 .

3.1.1 Co^{2+} の電子状態

CoNb_2O_6 の磁気モーメントを担う Co^{2+} の基底状態と、イジング模型の関係について考える． Co^{2+} は七個の d 電子からなり、六個の O^{2-} が歪んだ八面体配位をしている．サイトシンメトリーは C_2 で b 軸方向に二回回転軸がある．表 3.1 に点群 C_2 の指数表を示す．電子の数が奇数であるため、基底状態は既約表現 Γ_3, Γ_4 からなるクラース二重項をなす．基底二重項で張られる部分空間を考えると、スピン演算子 $\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z$ は表 3.1 から全て非ゼロであることが分かる． $|\Gamma_3\rangle, |\Gamma_4\rangle$ を基

表 3.1 点群 C_2 の指標表 .

C_{2v}		E	R	C_2	C_2R	
A	Γ_1	1	1	1	1	z, R_z
B	Γ_2	1	1	-1	-1	x, y, R_x, R_y
$E_{1/2}$	Γ_3	1	-1	i	-i	
	Γ_4	1	-1	-i	i	

底にとると ,

$$\hat{S}^x = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}, \quad \hat{S}^y = \begin{pmatrix} c & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix}, \quad \hat{S}^z = \begin{pmatrix} 0 & e + if \\ e - if & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

の形で書ける . ただし , a, b, c, d, e, f は実数である . $\hat{j}^\alpha = \hat{\sigma}^\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) として , 擬スピン 1/2 演算子を導入すると ,

$$\begin{aligned} \hat{S}^x &= \alpha \hat{j}^{z'}, \\ \hat{S}^y &= \beta \hat{j}^{z'}, \\ \hat{S}^z &= e \hat{j}^{x'} + f \hat{j}^{y'} \end{aligned} \quad (3.2)$$

の形で表せる . ただし , α, β 実数の係数で , 全体にかかる定数項は無視した . 実空間における x, y, z ($\parallel b$) と基底二重項における x', y', z' は対応していない点に注意が必要である . このとき , ニサイトからなる等方的ハイゼンベルグ模型は ,

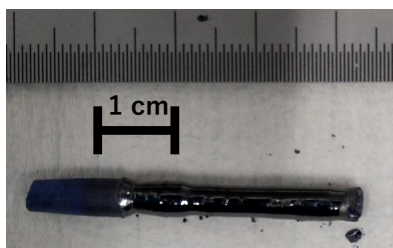
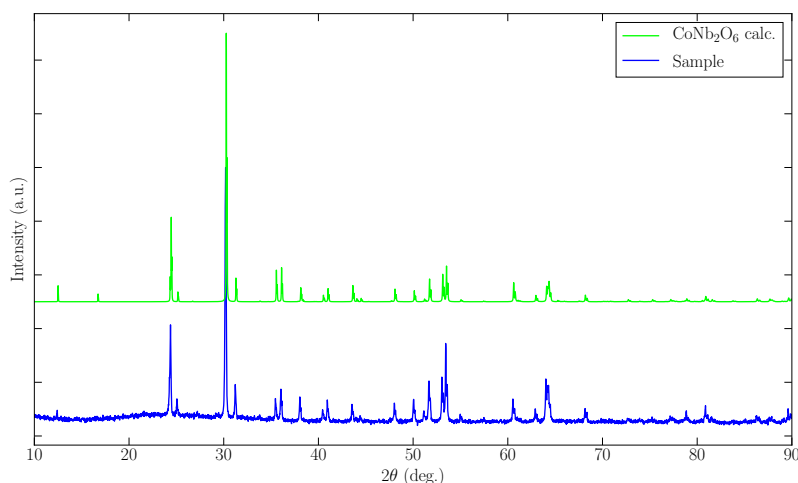
$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -J \hat{S}_1^\alpha \hat{S}_2^\alpha \\ &= -J \left[(\alpha^2 + \beta^2) \hat{j}_1^{z'} \hat{j}_2^{z'} + e^2 \hat{j}_1^{x'} \hat{j}_2^{x'} + 2ef \hat{j}_1^{x'} \hat{j}_2^{y'} + f^2 \hat{j}_1^{y'} \hat{j}_2^{y'} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる . CoNb₂O₆ は b 軸を困難軸としたことを考えると e, f の値は小さいことが予測される . $e = f = 0$ の場合は xy 平面に容易軸をとる完全なイジング模型とみなせるが , 実際には対称性の観点からこれらの係数は有限の値を持っているため , 理想的なイジング模型ではないことがわかる . 一方 , e, f が有限に存在するため , 横磁場によるゼーマン項のスピン自由度成分 ,

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} = -g_S \mu_B H \hat{S}_z \quad (3.4)$$

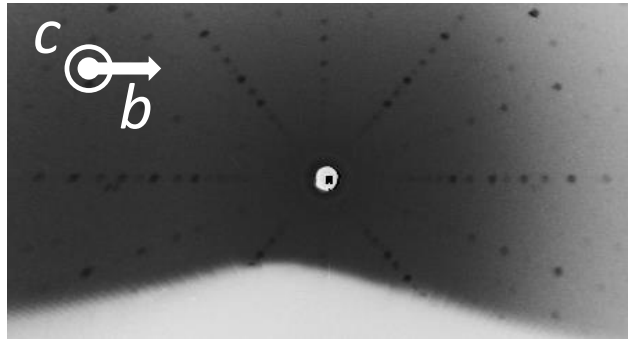
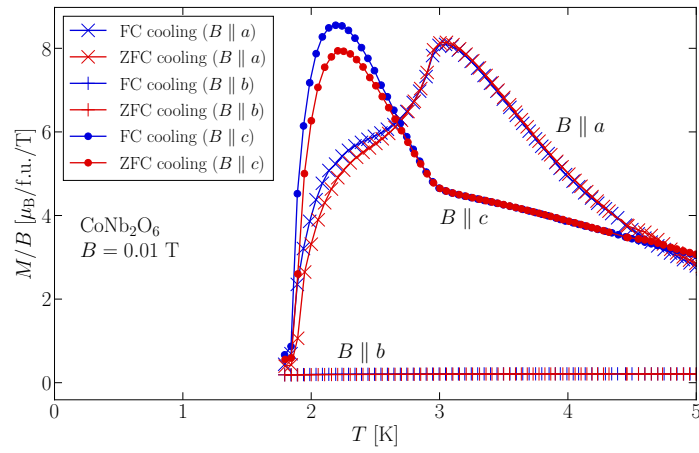
も , 基底二重項の張る部分空間で有限の値を持つ . 従って , 基底状態の横磁場による揺らぎは , 印加磁場の一次であることが分かる .

次に実際に CoNb₂O₆ における Co²⁺ の電子状態を確認する . 孤立イオンの基底状態はフントの規則により , スピン自由度が四重に , 軌道自由度が七重に縮退した $^4F(L = 3, S = 3/2)$ となる . 立方晶 (O_h) の対称場下では 4F の軌道自由度の縮退が部分的に解け , エネルギーの低い順番に $^4T_1, ^4T_2, ^4A_2$ に分裂する . 光吸収を考える際には , 4P や , 2G など高いエネルギーの状態も考える必要がある . 例えば , 2G は立方晶の対称場ではエネルギーの低い順番に $^2E, ^2T_1, ^2T_2, ^2A_1$ に分裂するが , 本研究では基底状態の 4T_1 から $^2T_1, ^2A_1$ に相当するピークを観測した . 実際の局所的な対称性は C_2 であるため , 軌道の縮退は更に解ける . スピン軌道相互作用も考慮に入れると , 一四個のクラマース二重項にまで縮退は解ける .

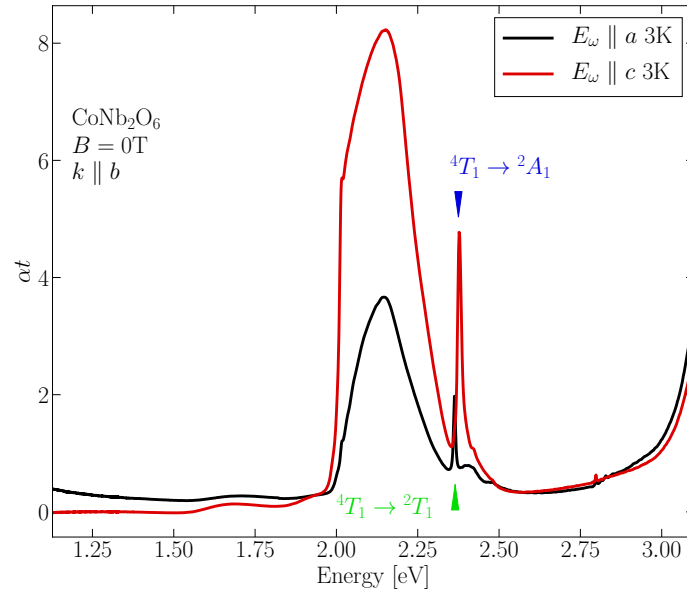
図 3.3 CoNb_2O_6 単結晶試料写真 .図 3.4 CoNb_2O_6 の粉末 X 線回折結果．計算パターンは文献 [18] で報告されている格子定数に依る．

3.2 CoNb_2O_6 の単結晶育成と結晶評価

Floting Zone 法にて CoNb_2O_6 を作成した．図 3.3 に得られた単結晶試料を示す．単結晶の一部を粉末にし，粉末 X 線回折を行った．結果を図 3.4 に示す．得られたスペクトルは CoNb_2O_6 の結晶構造から計算される粉末 X 線回折データのスペクトルと一致し，目立った不純物は見られなかった．軸の方向は背面ラウエ法により決定した (図 3.5)，カッターによって切り出した．図 3.6 に FZ 法により得られた CoNb_2O_6 の磁化測定の結果を示す．2.9 K での反強磁性的な転移や， a や c 軸方向に対して b 軸方向の磁化が小さいこと， a , c 軸方向の磁化の転移点以下の振る舞いなど先行研究を再現した [12]． CoNb_2O_6 の光吸収スペクトルを示す．図中緑矢印は $^4T_1 \rightarrow ^2T_1$ の遷移に対応し，青矢印は $^4T_1 \rightarrow ^2A_1$ の遷移に対応する [19]．本研究では主にこの二つについて光吸収スペクトルの磁場依存性を調べた．表 3.2 にこれらの遷移の偏向依存性を示す．ローカルな対称性は b 軸を二回回転軸にもつ C_2 であるため， $E \parallel a$ で吸収が見られる場合，対称性からは $E \parallel c$ でも見られると考えられる．実際には $E \parallel a$ と $E \parallel c$ で見える吸収ピークが異なっている．これは a 軸が正八面体の C_3 軸にほぼ平行であるためだと考えられる．どちらの遷移も振動磁場の方向にはよらず，振動電場の方向に依っていたため E_1 遷移であることが分かる．しかし， $S = 3/2 \rightarrow S = 1/2$ への遷移が，振動電場はスピン自由度との相関がないため，スピン禁制の遷移である．従って遷移の過程でスピン軌道

図 3.5 背面ラウエ法により CoNb_2O_6 の決定された c 面 .図 3.6 CoNb_2O_6 の磁化の温度依存性 .表 3.2 ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ 及び ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$ の遷移に対応する吸収ピークの偏向依存性 . 吸収が見られた場合に ✓ を示した .

入射方向	偏光	${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$	${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$
$k \parallel a$	$E^\omega \parallel b$	×	✓
$k \parallel a$	$E^\omega \parallel c$	×	✓
$k \parallel b$	$E^\omega \parallel a$	✓	×
$k \parallel b$	$E^\omega \parallel c$	×	✓
$k \parallel c$	$E^\omega \parallel a$	✓	×
$k \parallel c$	$E^\omega \parallel b$	×	✓

図 3.7 CoNb₂O₆ ゼロ磁場下光吸収測定．

相互作用による他の準位への遷移を介した二次遷移であると考えられる．基底状態を $|g(S = 3/2)\rangle$ ，中間状態を $|m\rangle$ ，遷移先である励起状態を $|e(S = 1/2)\rangle$ とすると吸収強度 f は，

$$f \propto \sum_m \frac{|\langle e|\hat{H}_{\text{er}}|m\rangle \langle m|\hat{H}_{\text{SOI}}|g\rangle|^2}{(E_m - E_g)^2} \quad (3.5)$$

もしくは，

$$f \propto \sum_m \frac{|\langle e|\hat{H}_{\text{SOI}}|m\rangle \langle m|\hat{H}_{\text{er}}|g\rangle|^2}{(E_m - E_g)^2} \quad (3.6)$$

で表される．前者の場合， $|m\rangle$ のスピン量子数は $1/2$ であるのに対し，後者の場合は $3/2$ である．

3.3 光吸収測定を用いた短距離短時間相関の観測

図 3.8 に転移温度以下である 2.4 K における $^4T_1 \rightarrow ^2A_1$ の遷移の磁場依存性を示す．主に，図中に矢印で示した三つのピークが確認されるが，ゼロ磁場における吸収スペクトルの変化である $\Delta\alpha$ ではもとの αt それぞれのピーク位置で値が大きくなっている．従って，それぞれのピークが磁場印加により，ピーク位置の変化や，ピーク強度の変化を示していることがわかる．真ん中のピークが $^4T_1 \rightarrow ^2A_1$ に相当する．ゼロ磁場と 14 T のときのピーク位置の変化は 2 meV 程度であった．図 3.9 に転移温度以上である 8.0 K における $^4T_1 \rightarrow ^2A_1$ の遷移の磁場依存性を示す．転移温度以下と同様に，全てのピークが磁場を強くすることにより，位置や強度が変化を示した． $\Delta\alpha t$ によると，8.0 K と 2.4 K における磁場依存性が異なっていることが分かる．具体的には，2.365 eV 当たりに

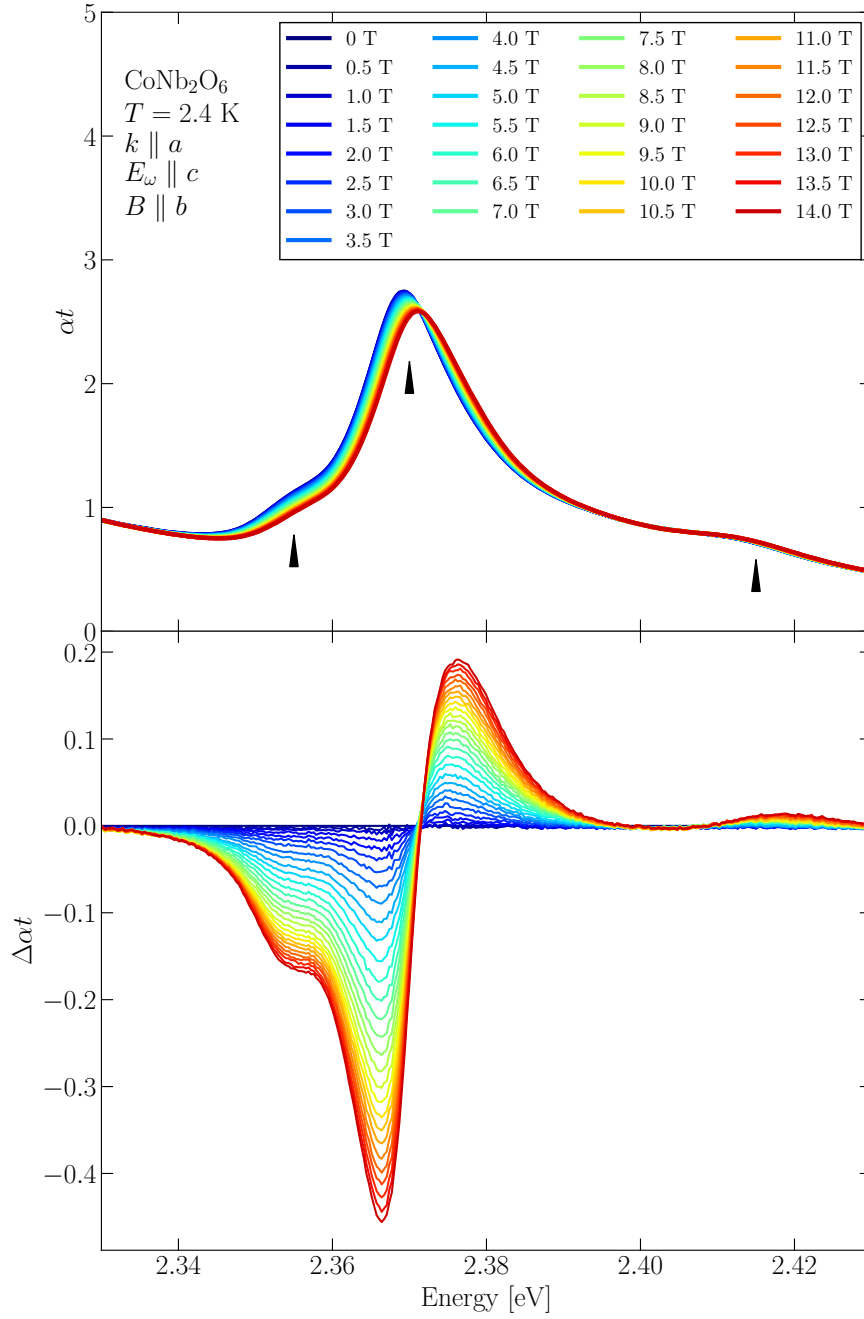


図 3.8 CoNb_2O_6 横磁場下光吸収測定結果 ($T = 2.4 \text{ K}$, ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$) . $\Delta\alpha$ はゼロ磁場のときの吸収スペクトルからの変化量 .

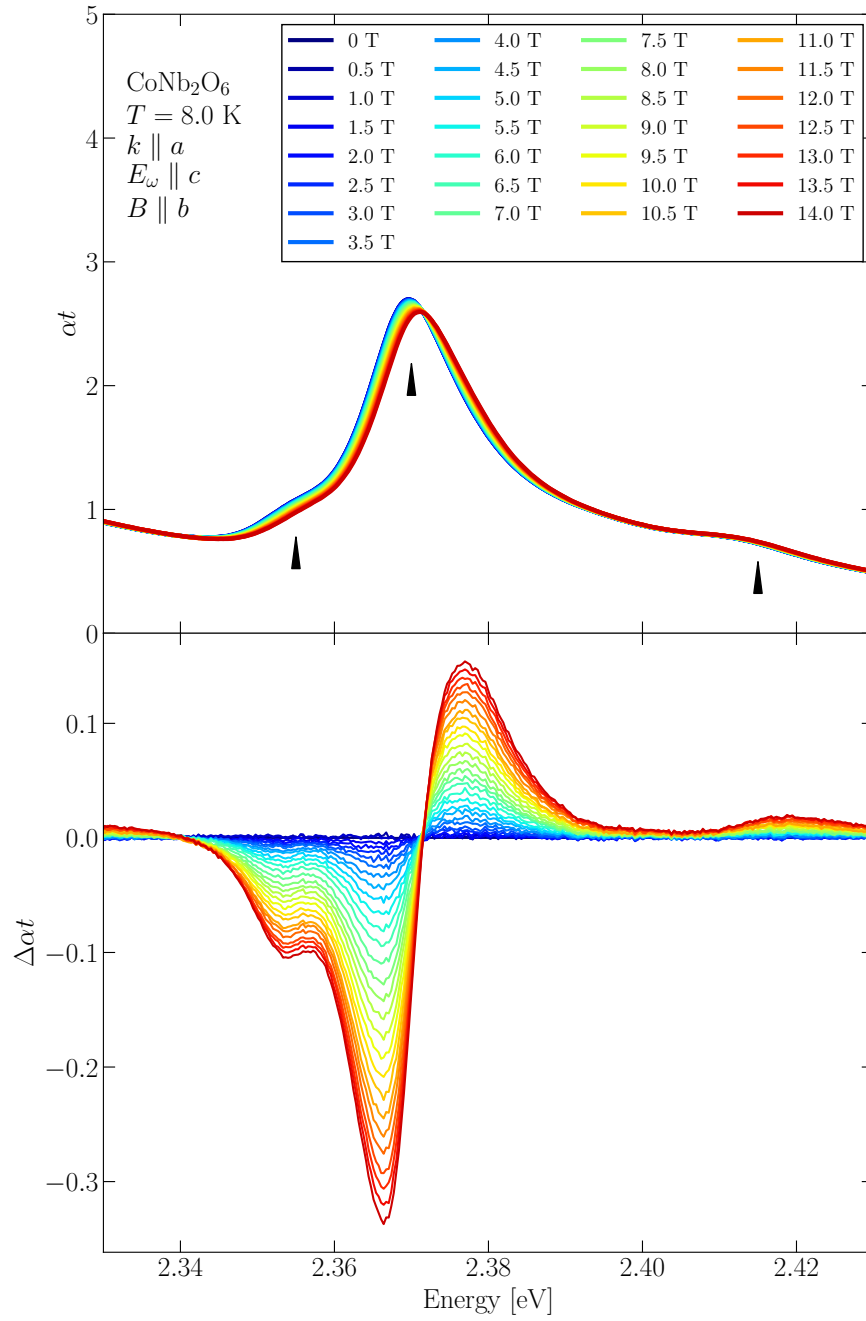


図 3.9 CoNb₂O₆ 横磁場下光吸収測定結果 ($T = 8.0$ K, ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$) . $\Delta\alpha$ はゼロ磁場のときの吸収スペクトルからの変化量 .

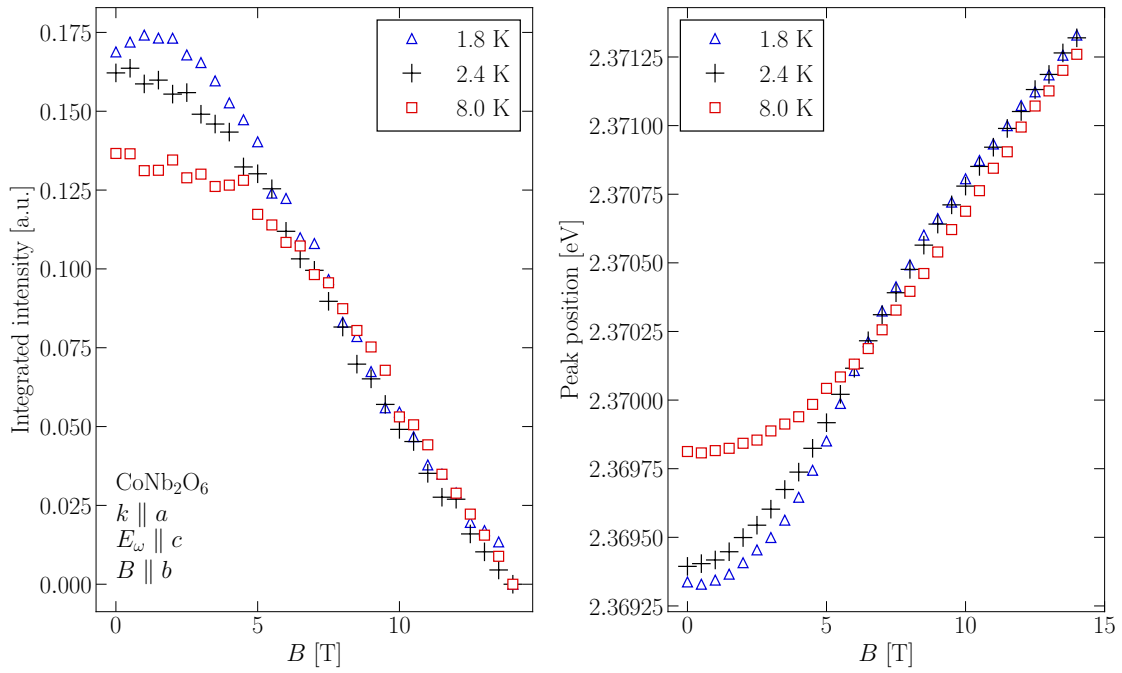


図 3.10 CoNb_2O_6 の $^4T_1 \rightarrow ^2A_1$ に対応する吸収ピークの磁場依存性。

見られる吸収強度の磁場一ステップ (0.5 T) あたりの変化量が, 3 T 以下の低磁場領域で 2.4 K の時の方が大きくなっている。磁場依存性を詳しく解析するためにフィッティングによって吸収強度と吸収位置を正確に求めることを試みた。具体的には低エネルギーに見られる $^4T_1 \rightarrow ^4T_1$ の吸収ピークに由来するオフセット項と, 実験結果で明瞭に確認されたピークを説明するための計四つの関数の重ね合わせとしてフィッティングを行った。試行した吸収プロファイルとしては, 理想的な光吸収で予測される Lorentz 関数や, Gauss 関数, Voigt 関数など数種類を試した。フィッティングによって求められたピーク位置には, 実際のピーク位置と数 meV 程度の誤差が残った。2.4 K のときのゼロ磁場と 14 T のときのピーク位置の変化が 2 meV 程度であったので, 得られたフィッティングパラメータでは誤差が大きく依存性の議論はできないと判断した。そこで, 実験結果から得られる 2.365 eV 付近のピーク位置を直接比較した。2.365 eV 付近の吸収は低エネルギー側の吸収と一部重なっているため, 実験結果に見られるピーク位置は正確には, 対応する吸収ピーク位置とは一致しないが, 全てのデータで同様のピーク位置見積もりをすることで磁場依存性の定性的な評価はできると考えられる。具体的には得られた測定データを 2.365 eV 付近に単一の極値を様になるまでスムージングしたデータの極大値をとるエネルギーをピーク位置とした。適用したスムージングの回数は全てのデータに対して同じになるようにした。また各磁場における 2.365 eV 付近の吸収積分強度を 2.345 eV から 2.39 eV までを用いて求めた。得られた結果を図 3.10 に示す。2.4 K, 8 K に加えて, 1.7 K における結果も併せて載せてある。何れの温度でも, ピーク位置は高エネルギー側にシフトし, 積分強度は小さくなっていくことが分かる。2.4 K と 8 K の $\Delta\alpha t$ の比較でも見られたように, 転移温度前後の振る舞いは異なっているが, 6 T より高磁場では両者の磁場依存性が合流し同様の値を示すようになる。ピーク位置の磁場依存性によると, 高エネルギー側へのシフトは高磁場領域で線形な

振る舞いを見せている．このことは基底状態のほうが励起状態よりゼーマンエネルギーの利得が大きいことに対応すると考えられる．基底状態と励起状態の磁場印加方向の g 値の差を Δg とすると，観測されるエネルギー差は，

$$\Delta E = \Delta g \mu_B H \quad (3.7)$$

で表される．高磁場領域での傾きから， $\Delta g \approx 2$ であると見積もられる．結晶中であるのでスピンの自由度を起源とするゼーマン効果と考えると， $\Delta g = 2\Delta S_z$ であるから， $|S = 3/2, S_z = -3/2\rangle$ から $|S = 1/2, S_z = -1/2\rangle$ もしくは $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ から $|S = 1/2, S_z = -1/2\rangle$ への励起に対応するピークであると考えることができる．後者の場合は 14 T 以下では基底状態が $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ ということになる．磁場は $|S = 3/2, S_z = -3/2\rangle$ を安定化させるため，ゼロ磁場のときの基底状態が $|S_z = \pm 3/2\rangle$ であるときは，磁場印加によって基底状態が $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ になることは無いと考えられる．従って，ゼロ磁場時の基底状態は $|S_z = \pm 1/2\rangle$ の重みが大いと考えられる．これは，磁場印加が困難軸方向であることと整合している．更に磁場を印加することにより，基底状態が $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ から $|S = 1/2, S_z = -3/2\rangle$ へ変化することが予測される．

図 3.8 に転移温度以下である 2.4 K における ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ の遷移の磁場依存性を示す．この遷移に関してもピーク位置や強度が磁場依存することが確認された．また，図 3.8 に転移温度以上である 8.0 K における ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ の遷移の磁場依存性を示す．この遷移に関してもピーク強度の磁場依存性は見られたが，ピーク位置は殆ど変化しなかった．このことは 2.4 K のときの $\Delta\alpha t$ と比較しても明らかである． ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$ の時と同様の方法により，吸収ピーク位置と強度を見積もった結果を図 3.13 に示す．転移温度以上である 8.0 K では積分強度，吸収位置ともに磁場依存が小さいことが分かる．特に ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ の吸収でゼーマン効果が支配的になった磁場領域に着目すると， $\Delta g \approx 0$ であるということができる．スピン自由度によるゼーマン効果であるとして， ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ では $\Delta S_z = 0$ となっている ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_1$ のデータからは 14 T 時の基底状態が $|S = 3/2, S_z = -3/2\rangle$ か $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ であるかは判断できなかった． ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$ のデータと併せて考えると，14 T より低磁場では，基底状態は $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ であり，ピークは $|S = 3/2, S_z = -1/2\rangle$ から $|S = 1/2, S_z = -1/2\rangle$ への励起に対応するピークであると考えることができる．基底状態が主に $|S = 1/2, S_z = -1/2\rangle$ 成分であるため CoNb_2O_6 は 14 T までは依然として困難軸方向へ偏極しておらず，イジング性は保たれていると考えられる．

どちらの吸収ピークにおいても転移温度以上と転移温度以下の振る舞いは 6 T 付近で合流した．6 T 手前でのピーク位置や積分強度の違いは，磁気秩序化によって Co^{2+} イオンに交換相互作用による有効的な場が働いていることに由来すると考えられる．従って系が横磁場によって無秩序化すると，この差は無くなると予測される．一方，比熱測定の結果から得られた秩序相と無秩序相の相境界は 1.8 K と 2.4 K でそれぞれ 4 T と 2.5 T 程度であり，6 T より小さい．このことは磁気モーメント間の相関が磁場による無秩序化の後も有限に残っていることを示唆している．磁気モーメント間に短距離短時間の相関が存在する場合には秩序化している場合と同様 Co^{2+} の電子状態に影響を与え，吸収スペクトルの形状が完全な無相関である場合と変わると考えられる．使用した光の周波数は 500 THz 程度であり，時間スケールにするとフェムト秒オーダーになる．従って，臨界磁場以上における転移温度前後の差異は，フェムト秒オーダーの相関を反映している可能性がある．これは数十 MHz の超

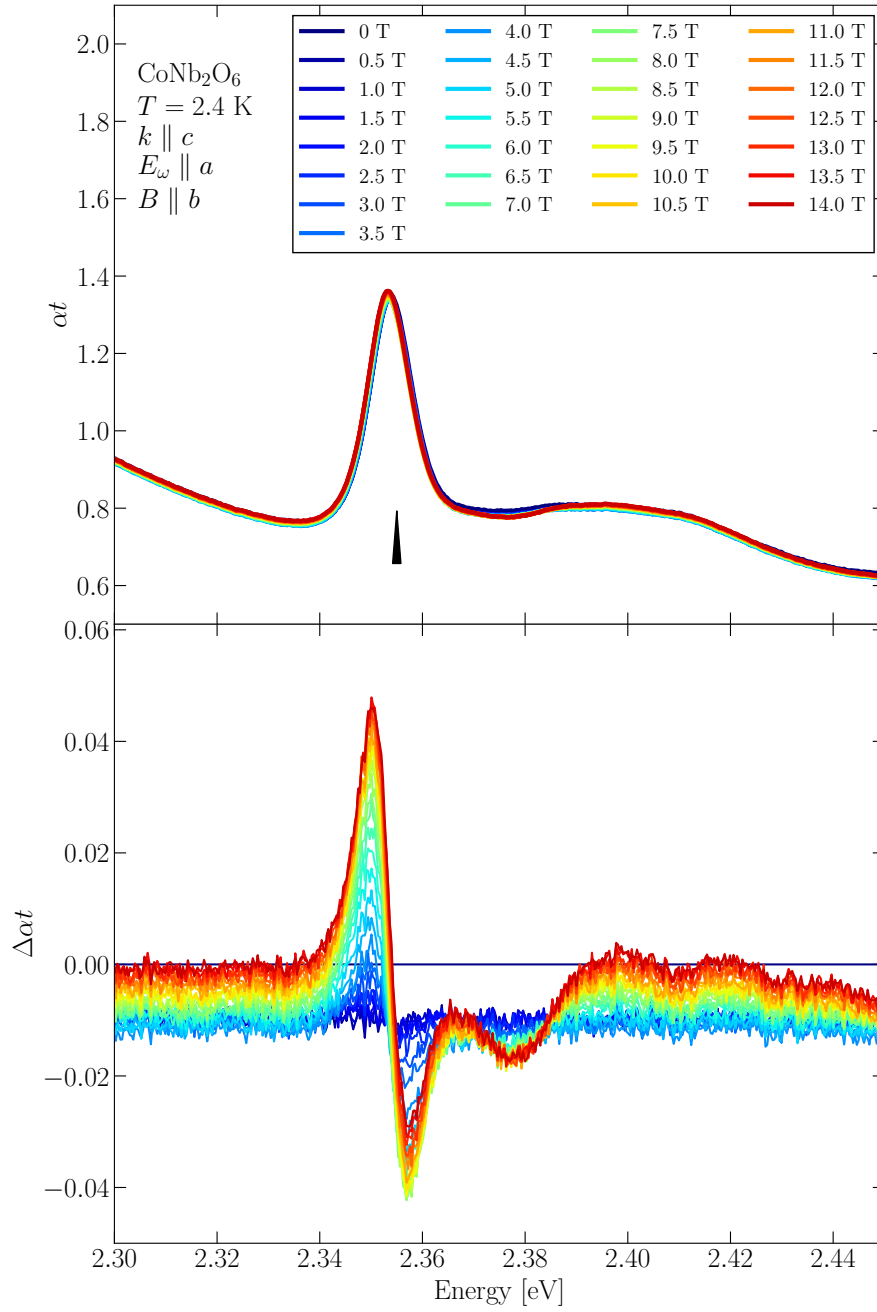


図 3.11 CoNb₂O₆ 横磁場下光吸収測定結果 ($T = 2.4$ K, ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$) . $\Delta\alpha$ はゼロ磁場のときの吸収スペクトルからの変化量 .

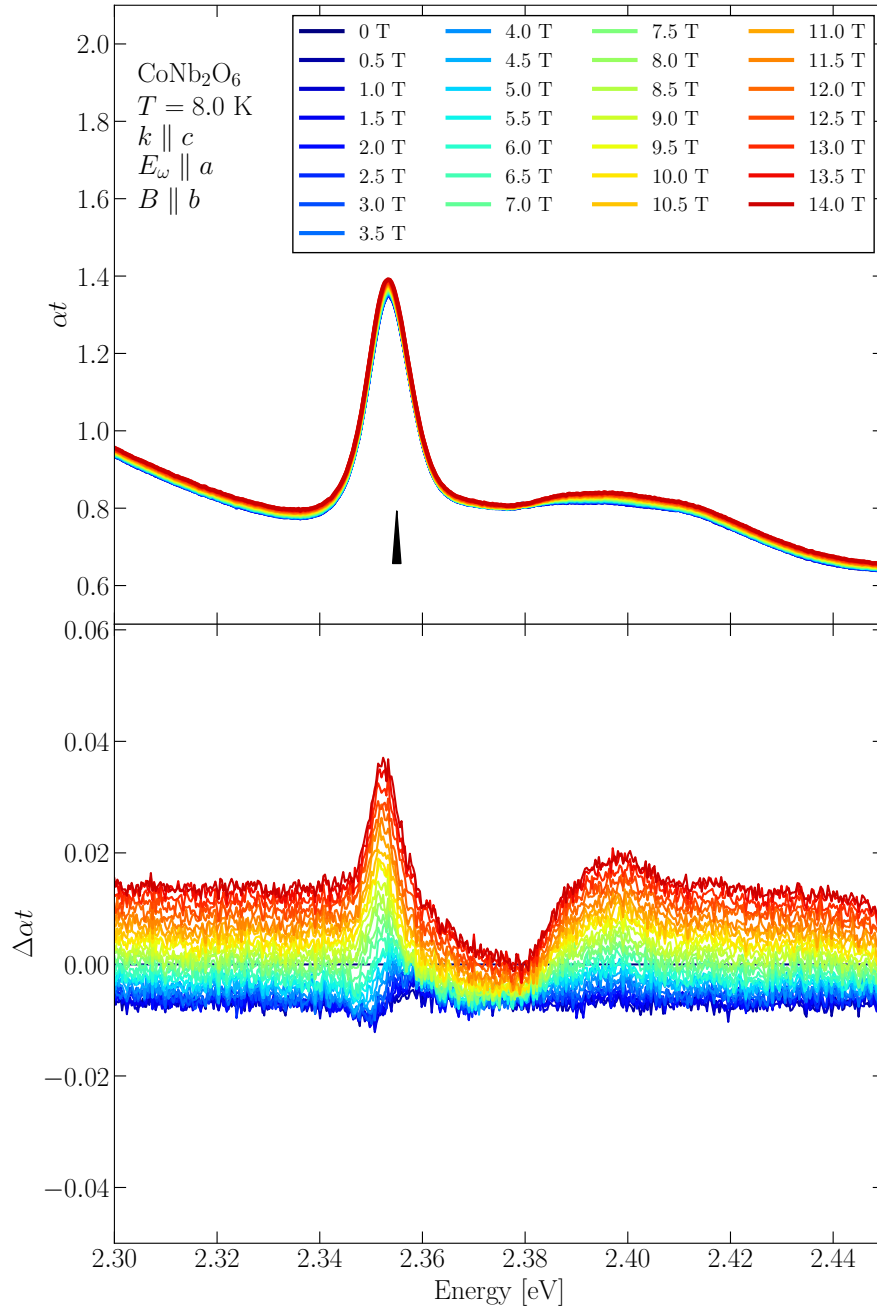


図 3.12 CoNb₂O₆ 横磁場下光吸収測定結果 ($T = 8.0$ K, ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$) . $\Delta\alpha$ はゼロ磁場のときの吸収スペクトルからの変化量 .

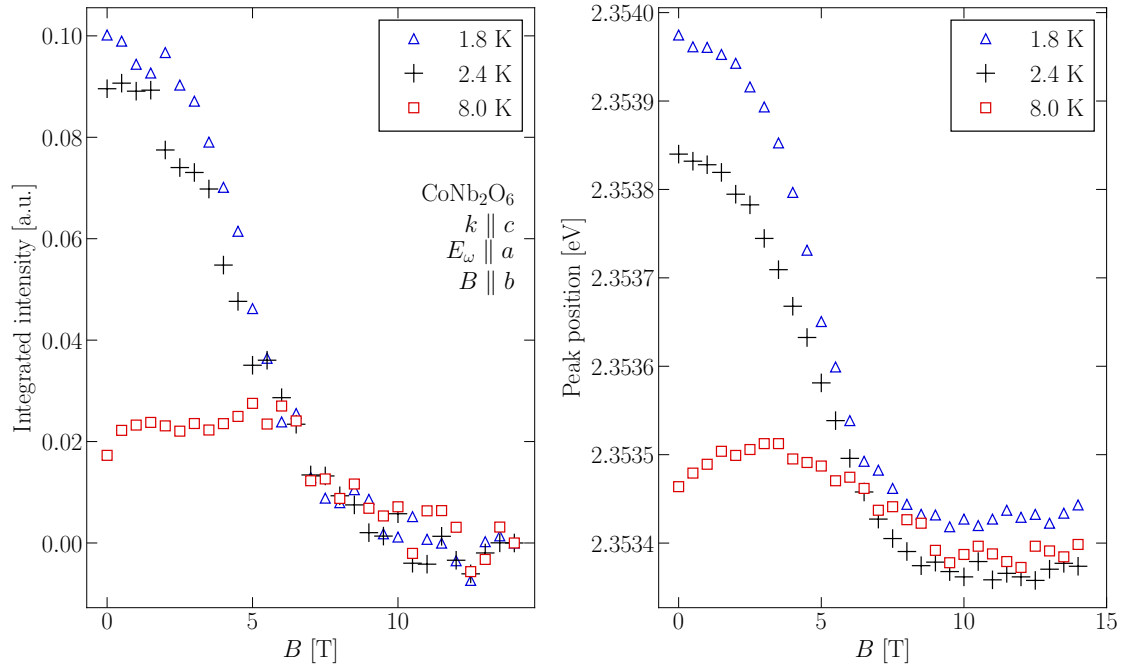


図 3.13 CoNb_2O_6 の $4T_1 \rightarrow 2T_1$ に対応する吸収ピークの磁場依存性 .

音波を用いた弾性係数測定において、量子揺らぎに結合していると考えられるソフト化が見られた磁場も臨界磁場よりも高磁場であったことも矛盾しない。また、吸収ピーク位置の磁場依存性からイジング的な異方性が保たれていることも示唆されたため、横磁場イジング模型モデル物質において、量子臨界点近傍の量子揺らぎを可視光域の光吸収スペクトルの変化として検出したと考えることができる。

第 4 章

$RTIn$ における横磁場効果の研究

物質内部における横磁場イジング模型実現の一例として，異方的な磁気モーメントからなる系からマップされる有効的な横磁場イジング模型が挙げられる．現在まで，異方的な磁気モーメントからなる絶縁体において困難軸方向への磁場が横磁場として働き，横磁場イジング模型に見られるような量子相転移が起きる例がいくつか知られている．一方，金属的化合物においては未だに横磁場イジング模型のモデル物質は発見されておらず，量子相転移点近傍における伝導特性などの金属化合物特有の物性は全く未知である．

本章では新規横磁場イジング模型モデル物質の開拓を目的として行った希土類金属間化合物 $RTIn$ の横磁場効果についての研究結果をまとめる．初めに量子効果が小さいとされる大きな量子数をもつ磁気モーメントにおいて，横磁場イジング模型に見られるような量子揺らぎが生じる機構を，横磁場イジング模型モデル物質として知られる絶縁体化合物 $LiRF_4$ という具体例とともに概観する．次いで， $RTIn$ に関する先行研究について述べた後， $RTIn$ における横磁場効果について電気抵抗率および磁化率の測定結果と平均場近似を用いた数値計算の結果を用いて検証を行う．

4.1 大きな磁気モーメントにおける横磁場

第 1 章で，磁気モーメントが強い容易軸型の異方性を持つ場合に系がイジング模型にマップできることを見た．ここでは，磁化困難軸への印加磁場がイジング模型における横磁場として振る舞うことを確認する． z 軸を容易軸， x 軸を磁場印加軸とし，等方的な相互作用を仮定するとハミルトニアンは

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - K \sum_i \hat{S}_z^2 - g\mu_B H_x \sum_i \hat{S}_x \quad (4.1)$$

となる．ここで $K > 0$ である．例として $S = 6$ のスピンを平均場近似を用いて考える．平均場近似を用いると，

$$\hat{\mathcal{H}} = -J(\langle S_x \rangle_T \hat{S}_x + \langle S_y \rangle_T \hat{S}_y + \langle S_z \rangle_T \hat{S}_z) - K \hat{S}_z^2 - h \hat{S}_x \quad (4.2)$$

のように一体問題のハミルトニアンに帰着できる．ただし， $h = g\mu_B H_x$ とした． $K = 10$ ， $J = 0.0001$ ， $T = 0.001$ の時，各磁場 h に対して式 (4.2) を自己無撞着に解いた結果を図 4.1 に示す．自己無撞着解を得るために $h = 0$ における S_x ， S_y ， S_z の熱平均の初期値をそれぞれ 6，0，0 とし， $h = 0$ から 100 まで掃引を行った．ゼロ磁場のときの基底状態 $|GS\rangle$ 及び第一励起状態 $|ES1\rangle$ は $|S_z = 6\rangle$

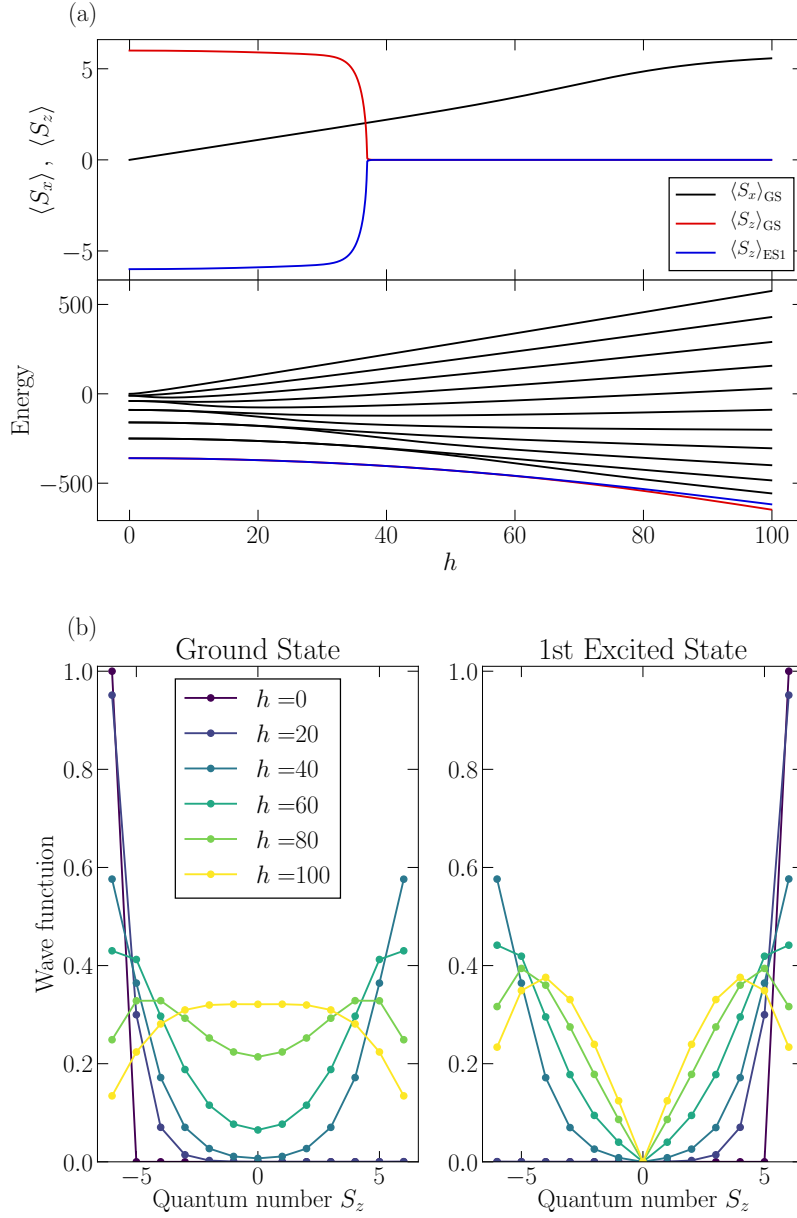


図 4.1 式 (4.2) の $S = 6$, $K = 10$, $J = 0.0001$, $T = 0.001$ の時の自己無撞着解 . (a) 上段黒線は基底状態の \hat{S}_x の期待値 . 赤線, 青線はそれぞれ基底状態, 第一励起状態の \hat{S}_z の期待値 . 下段は各固有状態のエネルギー固有値 . 赤線, 青線はそれぞれ基底状態, 第一励起状態のエネルギー固有値に対応する . (b) 各磁場における基底状態 (左) および第一励起状態 (右) の波動関数を \hat{S}_z の固有状態による表現 . 各量子数の係数の絶対値をプロットしている .

及び $|-6\rangle$ となっている．磁場を印加していくと，磁場方向の磁化に相当する $\langle \hat{S}_x \rangle_{\text{GS}}$ は単調に増加する．一方， $\langle \hat{S}_z \rangle_{\text{GS}}$ と $\langle \hat{S}_z \rangle_{\text{ES1}}$ の絶対値は印加磁場が強くなると，減少し $h \approx 35$ で 0 になる．これは横磁場イジング模型の描像からみると横磁場により $|\uparrow\rangle (= |6\rangle)$ と $|\downarrow\rangle (= |-6\rangle)$ の混ぜ合わせが起き， $|\text{GS}\rangle$ が $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ になったと理解できる．波動関数に着目すると， $h = 20$ の時，基底状態と第一励起状態がそれぞれ $|6\rangle$, $|-6\rangle$ に偏極しているのに対し， $h = 40$ においてはどちらも $|6\rangle$ と $|-6\rangle$ が重ね合わさった状態が実現している．ここで， $S = 1/2$ では $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2} = |\rightarrow\rangle$ は \hat{S}_x の固有値 $\hbar/2$ の固有状態であるが，一般の S においては $|S_z = S\rangle + |S_z = -S\rangle$ は $|S_x = S\rangle$ とはならない点に注意する．このことは転移点 ($h \approx 35$) 近傍での $\langle \hat{S}_z \rangle_{\text{GS}}$ が 6 よりも十分小さいこととも対応している．また，転移点近傍での基底状態や第一励起状態の波動関数は $S_z < 6$ の状態の重みが小さいことからイジング模型にマップする際の条件である一軸異方性は保たれていると考えられる．エネルギー固有値の磁場依存性からも転移点近傍では下から二準位が他の準位よりもエネルギー的に十分低いと判断できる．

$S = 1/2$ の時は横磁場項 \hat{S}_x が $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ の間に行列要素が存在する．そのため，外部からの印加磁場 h_{ext} は横磁場イジング模型における横磁場 h_{TFIM} に比例する．一方， $S \geq 1$ の場合は \hat{S}_x の行列表素は $|S_z = S\rangle$ と $|-S\rangle$ で張られる部分空間ではゼロである．従って，二次以上の摂動を考えることで初めて，マップされたイジング系における有効的な横磁場 h_{TFIM} が生ずる． \hat{S}_x は量子数を 1 しか変えないため， $S = 6$ の場合には $|6\rangle \rightarrow |5\rangle \rightarrow \cdots \rightarrow |-6\rangle$ の高次摂動過程が，有効的な横磁場イジング模型を考える際に必要となる．

図 4.2 に J を 0.0001 から 0.4 に変えた際の平均場近似による自己無撞着方程式の解を示す． J の値が 4000 倍になっているが臨界磁場は 2 倍程度に留まっている． h_{TFIM} が h_{ext} に比例していないことが臨界磁場 $h_c = J$ の相互作用依存性からもわかる．臨界磁場近傍では $|\text{GS}\rangle$ や $|\text{ES1}\rangle$ のエネルギーと第二励起状態 $|\text{ES2}\rangle$ のエネルギーの差がゼロ磁場の時に比べ小さくなっているためイジング的描像は破綻している．従ってこの場合は，横磁場によって量子揺らぎが生じ無秩序化しているという点は相違ないが，系の基底状態や素励起をイジング模型に当てはめて考えるには注意が必要である．無秩序化直後の $h = 80$ における波動関数や $\langle \hat{S}_x \rangle_{\text{GS}}$ を見ると， $S_z < 6$ の状態が多く含まれ， $|S_x = 6\rangle$ に近いことがわかる．従って， $h = 80$ よりも高磁場領域に見られる無秩序相は横磁場イジング模型に見られる量子無秩序相より，磁気モーメントが磁場方向に強制的に向けられた強制強磁性と呼ばれる状態に近いと考えられる．以上の考察から，量子数の大きな磁気モーメントに関して，横磁場イジング模型に見られる量子相転移が実現するためには， $J/h = 1$ が磁気モーメントの異方性 K に対して小さな h で実現する必要があることがわかる．

4.1.1 LiRF_4 における横磁場

第 1 章で触れた LiRF_4 ($R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) を対象に，結晶中の磁性イオンが結晶場の効果により異方的な磁気モーメントを持つことや，異方的な磁気モーメントからなる系をイジング模型にマップした際に困難軸への磁場印加がイジング模型における横磁場として振る舞うことを確認する． LiRF_4 は空間群 $I4_1/a$ に属し，磁性を担う R^{3+} イオンは $4b$ サイトを占めている．磁気モーメント間の相

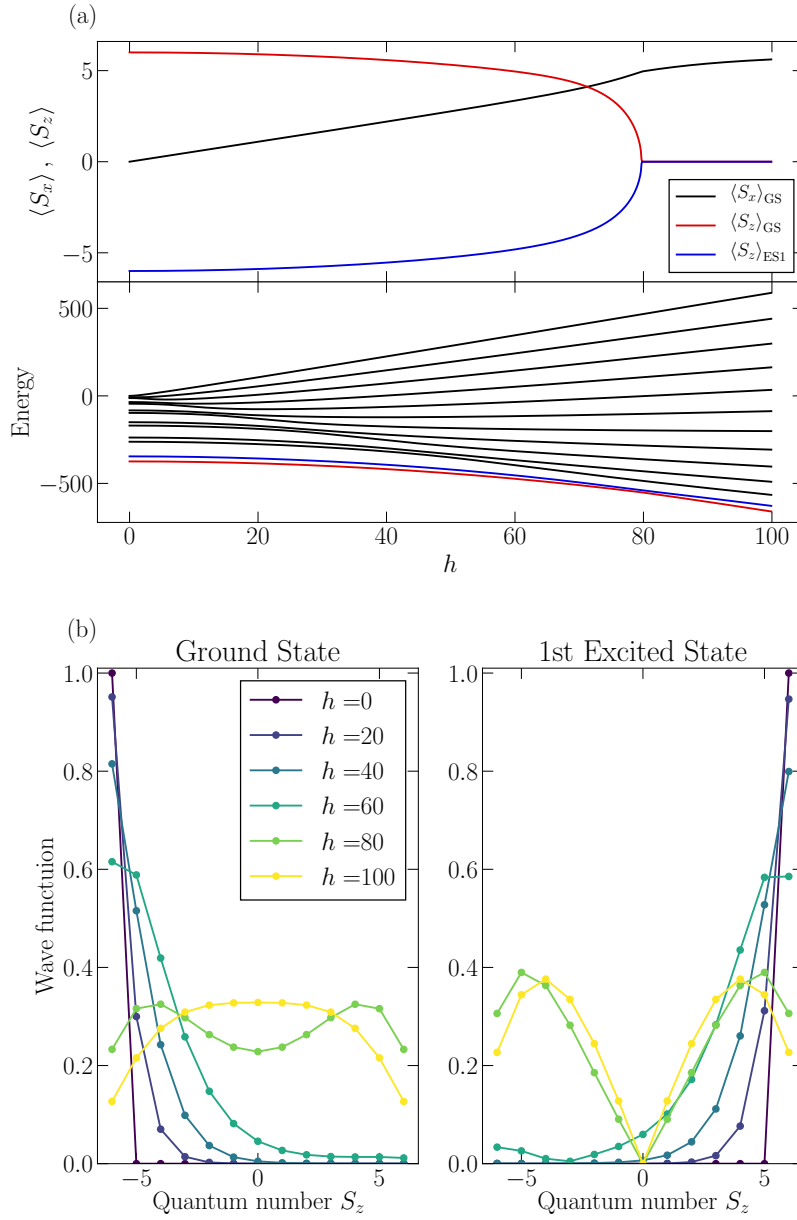


図 4.2 式 (4.2) の $S = 6$, $K = 10$, $J = 0.4$, $T = 0.001$ の時の自己無撞着解 .

相互作用がないとすると，結晶中の磁性イオンのハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}}, \quad (4.3)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}} = \sum_{lm} B_l^m \hat{O}_l^m(\hat{\mathbf{J}}), \quad (4.4)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} = -g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (4.5)$$

となる．4b サイトのサイトシンメトリーは $\bar{4}$ であるため，

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}} = \sum_{l=2,4,6} B_l^0 \hat{O}_l^0 + \sum_{l=4,6} (B_l^{+4} \hat{O}_l^{+4} + B_l^{-4} \hat{O}_l^{-4}) \quad (4.6)$$

となる [20]．ただし， $X \equiv J(J+1)$ ， $[\hat{A}, \hat{B}]_+ \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ として，

$$\begin{aligned} \hat{O}_2^0 &= 3\hat{J}_z^2 - X, \\ \hat{O}_4^0 &= 35\hat{J}_z^4 - (30X - 25)\hat{J}_z^2, \\ \hat{O}_4^{+4} &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4), \\ \hat{O}_4^{-4} &= \frac{-i}{2}(\hat{J}_+^4 - \hat{J}_-^4), \\ \hat{O}_6^0 &= 231\hat{J}_z^2 - (315X - 735)\hat{J}_z^4 + (105X^2 - 525X + 294)\hat{J}_z^2 \\ &\quad - 5X^3 + 40X^2 - X, \\ \hat{O}_6^{+4} &= \frac{1}{4}[11\hat{J}_z^2 - X - 38, \hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4]_+, \\ \hat{O}_6^{-4} &= \frac{-i}{4}[11\hat{J}_z^2 - X - 38, \hat{J}_+^4 - \hat{J}_-^4]_+ \end{aligned} \quad (4.7)$$

である． z 軸に沿った ϕ の回転に対応するユニタリ演算子 $\hat{U} = \exp(-i\phi\hat{J}_z)$ を用いて， $\hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}}^R = \hat{U}^\dagger \hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}} \hat{U}$ のユニタリ変換を考える． \hat{O}_l^0 は \hat{U} と可換であり， z 軸を軸とした座標の回転の影響を受けない．一方， $\hat{O}_l^{\pm 4}$ は z 軸回りの回転により変換を受ける．このことを利用して適当な ϕ を選ぶことによりパラメーターを減らすことができる．ここでは x 軸を $B_4^{+4}/\beta < 0$ かつ $B_4^{-4} = 0$ を満たす様にとる．ただし， β は Stevens 因子でイオン毎に異なった値をとる [21]．[22] の値を参考に Tb^{3+} ， Ho^{3+} ， Er^{3+} のゼロ磁場におけるハミルトニアンを対角化すると，図 4.3 に示すようなエネルギー準位を得る．半整数スピン系である Er^{3+} ($J = 15/2$) は，各準位が二重に縮退したクラマース二重項をなしている．一方，整数スピン系である Tb^{3+} ($J = 6$) や Ho^{3+} ($J = 8$) のエネルギー固有状態は既約表現 A ， B に従って変換される一重項と既約表現 E に従って変換される非クラマース二重項に分類される． Ho^{3+} の基底状態は厳密に二重縮退しているが， Tb^{3+} の基底状態は第一励起状態の一重項と殆ど縮退した一重項である．基底二重項の磁場 H によるエネルギー分裂幅を $\Delta E(H)$ とすると，縦 g 因子 g_{\parallel} ，横 g 因子 g_{\perp} は，

$$\mu_B g_{\parallel} \equiv \left. \frac{d}{dH} \Delta E(\mathbf{H} \parallel z) \right|_{H=0}, \quad \mu_B g_{\perp} \equiv \left. \frac{d}{dH} \Delta E(\mathbf{H} \perp z) \right|_{H=0} \quad (4.8)$$

と定義される． g 値は磁場印加による Zeeman 分裂の大きさに対応している． Ho^{3+} の場合は $g_{\parallel} = 13.4$ ， $g_{\perp} = 0$ となっている． g_{\parallel} の大きな値は Ho^{3+} の基底状態が z 軸方向に偏極した強い一軸

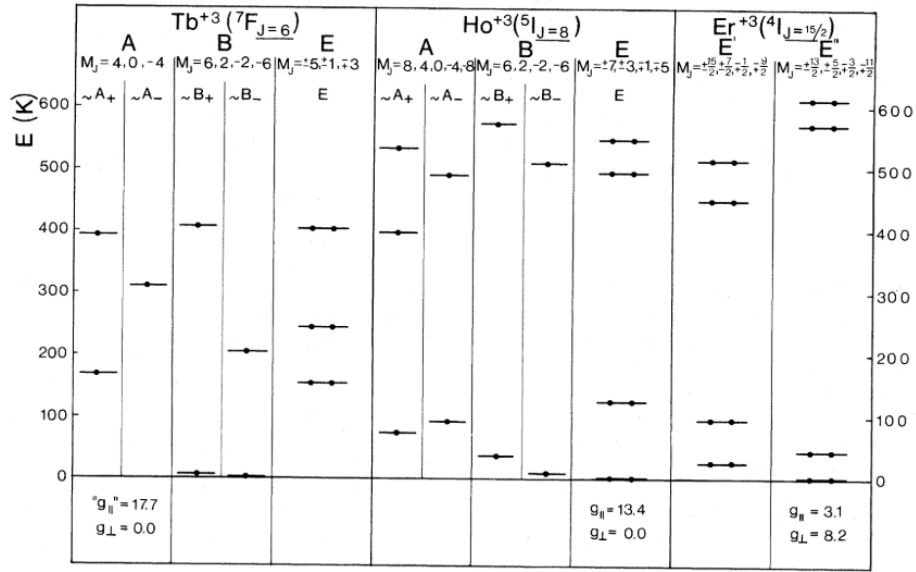


図 4.3 $LiRF_4 (R=Tb, Ho, Er)$ の結晶場下エネルギー準位図 [22] . サイトシンメトリー $\bar{4}$ の既約表現 A, B, E に分けて並べてある (表 4.1) .

表 4.1 点群 $\bar{4}$ の指標表 . $\omega = \exp(i\pi/4)$.

$\bar{4}$		E	R	C_4	C_4R	C_4^2	C_4^2R	C_4^3	C_4^3R	
A	Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B	Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	z
E	Γ_3	1	1	i	i	-1	-1	-i	-i	$x + iy, R_x + iR_y$
	Γ_4	1	1	-i	-i	-1	-1	i	i	$x - iy, R_x - iR_y$
$E_{1/2}$	Γ_5	1	-1	ω	$-\omega$	i	-i	ω^3	$-\omega^3$	
	Γ_6	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	-i	i	$-\omega$	ω	
$E_{3/2}$	Γ_7	1	-1	$-\omega$	ω	i	-i	$-\omega^3$	ω^3	
	Γ_8	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	-i	i	ω	$-\omega$	

異方性を持っていることを意味する．そのため，磁気モーメント間の相互作用が等方的の場合でも二つの基底状態で張られる部分空間のみを考える場合はイジング模型にマップできる． $g_{||}$ が値を持ち， g_{\perp} が値を持たないことは，表 4.1 から分かる． Ho^{3+} の基底状態は非クラマース二重項 Γ_3, Γ_4 であるが，表 4.1 から $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_2$ かつ $\Gamma_3 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1$ であるから， $\hat{J}_x = \hat{J}_y = 0$ ， $\hat{J}_z \neq 0$ となる． \hat{J}_x, \hat{J}_y がゼロであることに由来して，困難軸への磁場印加による基底状態のエネルギーの磁場に比例する項はゼロである．従って， $g_{\perp} = 0$ が成り立つ．二つの基底状態間の困難軸方向の印加磁場による量子揺らぎには 10 K 程度エネルギー的にはなれた一重項などを介した二次以上の過程が必要になる．

Tb^{3+} の場合，基底状態は一重項であるが，基底状態 (Γ_2) と第一励起状態 (Γ_2) のエネルギー差が非常に小さいため，仮想的に二重縮退した基底状態をもつ系と考えることができる．表 4.1 から

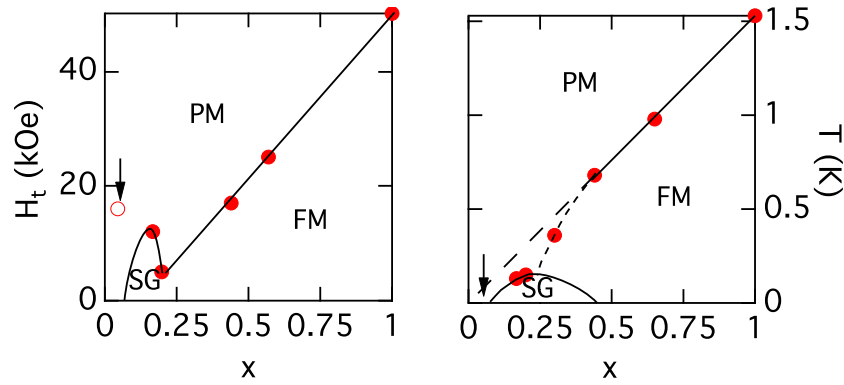
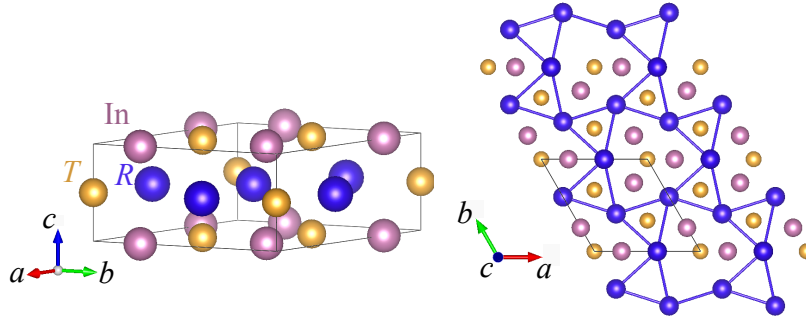


図 4.4 $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ 磁気相図 [23]. PM, FM, SG はそれぞれ常磁性相, 強磁性相, スピングラス相を意味する. (左) 組成-磁場相図. 白抜き丸はスピン液体相における交流帯磁率のピーク位置 [24]. (右) 組成-温度相図. 矢印はスピン液体相を表す.

$\Gamma_2 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_1$ であるから, $\hat{J}_x = \hat{J}_y = 0$, $\hat{J}_z \neq 0$ となる. 具体的な g 因子も Ho^{3+} の場合と同様に計算できる. 得られた波動関数を用いて計算すると, $g_{\parallel} = 17.7$, $g_{\perp} = 0$ となっていて, 強い一軸異方性と困難軸方向の磁場の二次以上の過程による量子揺らぎが存在することがわかる. Er^{3+} の場合には基底状態はクラムース二重項 (Γ_7 , Γ_8) であり, $\Gamma_7 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_3$, $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_4$, $\Gamma_7 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_1$ から $\hat{J}_{\alpha} \neq 0$ ($\alpha = x, y, z$) である. 具体的な g 因子も Tb^{3+} や Ho^{3+} の場合と同様に計算でき, $g_{\parallel} = 3.1$, $g_{\perp} = 8.2$ という結果が得られる. 比較的小さな g_{\parallel} と大きな g_{\perp} から磁気モーメントは z 軸を困難軸とする容易面型の異方性を持っていることがわかる. そのため, 二つの基底状態で張られる部分空間を考えたときにイジング模型にマップすることはできず, 代わりに XY 模型にマップされる. 以上の様に同様の結晶構造を持ち, 局所的な対称性も同じであってもイオンによって異なった異方性を示し, 異方性の種類によって基底状態における有効的なハミルトニアンの種類も異なる. また, 容易軸型の異方性を持ちイジング模型にマップできる場合であっても, イオンによって基底状態の波動関数や励起状態のエネルギー準位が異なるため, 量子揺らぎが生じる過程やその大きさが異なることがわかる.

LiRF_4 の R サイトに非磁性イオンである Y^{3+} イオンをドーピングした系の研究もなされている [24, 25]. 図 4.4 に $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ の磁気相図を示す. $x > 0.4$ においては Y^{3+} イオンのドーピングにともなって強磁性転移温度が $T_c = xT_c(x=1)$ に従って減少していることがわかる. ワイスの分子場理論によると強磁性転移温度は磁気モーメント間の相互作用の強さ J に比例するため, この振る舞いは Ho^{3+} イオンの周辺に非磁性イオンであり相互作用をしない Y^{3+} が存在することによって, 実行的な相互作用が弱まった結果であると理解できる. さらにドーピング量を増やしていくと転移温度は $T_c = xT_c(x=1)$ により引かれる線より低温側になり, やがて強磁性の秩序相が消失しスピングラス相が出現する. これは, 第二近接磁気モーメント間の半強磁性的な相互作用によりランダムな有効磁場が磁気モーメントに働いているためであると考えられる [26, 27]. 転移温度の減少に伴って臨界磁場も Y^{3+} イオンのドーピングにより減少している. LiHoF_4 においては H_t^2 がイジング模型における横磁場 h と比例することを考えると臨界磁場の減少は x^2 に比例すると考えられるが, 実際には $x > 0.4$ においても x^2 より早く減衰している. これは Y^{3+} イオンのドーピングにより Ho^{3+} の局所的な対称性が低くなったため, 磁場印加によって, イジング的な基底状態を考えているときには無視でき

図 4.5 $RT\text{In}$ の結晶構造 .

た双極子間相互作用の非対角項や、有効的なランダム縦磁場や横磁場が発生しているためであると考えられている [28] .

4.2 $RT\text{In}$ の先行研究

三元合金系 RTX (R =希土類元素, T =遷移金属元素, $X=p$ 電子系金属元素) に属する物質は, 様々な結晶構造をとるが, 本研究の対象物質である $RT\text{In}$ は ZrNiAl 型構造をとる. 図 4.5 に結晶構造を示す. R - T 層と T - In 層が c 軸方向に交互に積層している. $RT\text{In}$ は空間群 $P\bar{6}2m$ に属する六方晶化合物で, 磁性は $3g$ サイトを占有する R^{3+} が担う. 磁気モーメント間には伝導電子を介した RKKY 相互作用が働く. R^{3+} イオンは c 面内に歪んだカゴメ格子を形成していて, 磁気モーメントの相互作用が反強磁性的である場合には幾何学的なフラストレーションが生じる. $RT\text{In}$ は共線的な強磁性的秩序から, 非共線的な反強磁性相まで多様な磁気秩序を示す. 表 4.3 に $RT\text{In}$ ($R = \text{Tb, Dy}, T = \text{Ni, Pd, Pt, Au, Cu}$) の格子定数や磁気構造に関するデータを示す. TbTIn , DyTIn どちらの場合も T の種類に応じて, 強磁性的秩序, 反強磁性的秩序またはそれらの相共存など, 様々な磁気構造が実現している. 磁気構造を決定する要因として, 希土類イオンのもつ単一イオン磁気異方性や, 第二近接サイト以上にも影響を与える RKKY 相互作用, カゴメ格子という幾何学的なフラストレーションを生じる結晶構造などが挙げられる. 単一イオン異方性は R や T の種類により容易軸型異方性や, 容易面型異方性をなど様々な例が報告されている [29]. R^{3+} の占有する $3g$ サイトのサイトシンメトリーは $mm2$ であるため結晶場のハミルトニアンは,

$$\hat{H}_{\text{CEF}} = \sum_{l=2,4,6} \left(B_l^0 \hat{O}_l^0 + B_l^2 \hat{O}_l^2 \right) + \sum_{l=4,6} B_l^4 \hat{O}_l^4 + B_6^6 \hat{O}_6^6 \quad (4.9)$$

表 4.2 点群 $2mm$ の指標表

C_{2v}	E	R	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	R_y, x
B_2	1	1	-1	-1	1	R_x, y
$E_{1/2}$	2	-2	0	0	0	

で表される．ただし， $X \equiv J(J+1)$ として，

$$\begin{aligned}
\hat{O}_2^0 &= 3\hat{J}_z^2 - X, \\
\hat{O}_2^2 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2), \\
\hat{O}_4^0 &= 35\hat{J}_z^4 - (30X - 25)\hat{J}_z^2, \\
\hat{O}_4^2 &= \frac{1}{4}[7\hat{J}_z^2 - X - 5, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2]_+, \\
\hat{O}_4^4 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4), \\
\hat{O}_6^0 &= 231\hat{J}_z^2 - (315X - 735)\hat{J}_z^4 + (105X^2 - 525X + 294)\hat{J}_z^2 \\
&\quad - 5X^3 + 40X^2 - X, \\
\hat{O}_6^2 &= \frac{1}{4}[33\hat{J}_z^4 - (18X + 123)\hat{J}_z^2 + (X^2 + 10X + 102), \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2]_+, \\
\hat{O}_6^4 &= \frac{1}{4}[11\hat{J}_z^2 - X - 38, \hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4]_+, \\
\hat{O}_6^6 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6),
\end{aligned} \tag{4.10}$$

である．このとき， $Tb^{3+}(f^8, J = 6)$ などの整数スピン系ではエネルギー固有状態は $A_1(\Gamma_1)$, $A_2(\Gamma_2)$, $B_1(\Gamma_3)$, $B_2(\Gamma_4)$ の既約表現に分類され，基底状態は一重項となる．一方， $Dy^{3+}(f^9, J = 15/2)$ などの半整数スピン系ではエネルギー固有状態はクラマース二重項である $E_{1/2}$ の既約表現に従って変換され，基底状態は二重項となる．表 4.2 に点群 $mm2$ の指標表を示す．

表 4.3 $RT\text{In}$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, T=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Cu}$) の結晶構造及び磁気構造のデータ [29](一部抜粋)．磁気転移点が二つあるときは，高温相を HT，低温相を LT とする．

R	$R\text{NiIn}$	$R\text{PdIn}$	$R\text{PtIn}$	$R\text{AuIn}$	$R\text{CuIn}$ [30, 31]
Tb	$V=178.51(12) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5045$ $T_N=68 \text{ K}, T_t=32 \text{ K}$ $\text{LT } \mathbf{k}=(0\ 0\ 0), 6.2 \mu_B$ $\mathbf{k}=(1/2\ 0\ 1/2), 3.5 \mu_B$ HT $\mathbf{k}=(0\ 0\ 0), 3.1 \mu_B \perp c$	$V=193.09(5) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.4980$ $T_N=66 \text{ K}$ $\text{LT } \mathbf{k}=(0\ 0\ 0), \mu_B \parallel c$	$V=193.05(5) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.510$ $T_N=46 \text{ K}, T_t=27 \text{ K}$ $\text{LT } \mathbf{k}=(1/2\ 0\ 1/2),$ $6.45 \mu_B \parallel [120]$	$V=196.38(20) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5081$ $T_N=35 \text{ K}$ $\text{LT } \mathbf{k}=(0\ 0\ 1/2),$ $7.8(1) \mu_B \perp c$	$V=186.48(11) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5255$ $T_N=14.5 \text{ K}$ LT $\mathbf{k}=(1/2\ 1/2\ k_z),$ $6.0(1) \mu_B \perp c$
Dy	$V=176.62(23) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5051$ $T_N=32 \text{ K}$ $\mathbf{k}=(0\ 0\ 0),$ $5.8(2) \mu_B \parallel c$ $\mathbf{k}=(1/2\ 0\ 1/2),$ $3.1(3) \mu_B \perp c$	$V=191.08(6) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.4969$ $T_c=31 \text{ K}, T_t=14 \text{ K}$ $\text{LT } \mathbf{k}=(0\ 0\ 0),$ $\mu_F=7.1(4) \mu_B \parallel c$ $\mathbf{k}=(1/2\ 0\ 1/2),$ $\mu_{AF}=3.8(3) \mu_B \perp c$ HT $\mathbf{k}=(0\ 0\ 0),$ $\mu_F=6.3(4) \mu_B$	$V=191.6(3) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5063$ $T_c=26.5 \text{ K}$ $\mathbf{k}=(0\ 0\ 0),$ $5.8(2) \mu_B \parallel c$ $\mathbf{k}=(1/2\ 0\ 1/2),$ $3.1(3) \mu_B \perp c$	$V=197.97(27) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5100$ $T_N=11 \text{ K}$ $\mathbf{k}=(0\ 0\ 1/2),$ $5.4(2) \mu_B \perp c$	$V=188.81(13) \text{ \AA}^3$ $c/a=0.5273$ $T_N=6.2 \text{ K}$

4.2.1 TbPtIn

図 4.6 に TbPtIn の基礎物性を示す．TbPtIn は $T_N = 47.5$ K 以下で反強磁性秩序を示す．反強磁性秩序により， $H \parallel ab$ の時の磁化率は転移温度より低温で磁化が小さくなっている．また，中性子回折実験により得られた $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ 反射強度が転移温度以下で大きくなっていることから， Tb^{3+} の磁気モーメントは c 軸方向には反強磁性的に積層し磁気単位胞の c 軸長が倍になっていることがわかる．比熱や電気抵抗率など，他のマクロ測定にも転移温度付近に異常が見られる．また， $H \parallel ab$ と $H \parallel c$ の時の磁化率の温度依存性測定の結果を比較すると， c 軸磁化の方が小さくなっており，磁気モーメントが c 軸に向くよりも ab 面内に向いた方がエネルギー利得が存在するような異方性を持つことがわかる．転移温度よりも高温から異方性が存在することから，この異方性の起源は結晶場によるエネルギー分裂によるものと推定できる．このことは R サイトが非磁性イオン Y^{+3} である YPtIn に微量の Tb をドーブした $Tb_{0.024}Y_{0.976}PtIn$ においても同様の異方性が見られることから確かめられている (図 4.7 (b) の右下のインセット)．図 4.7 (a) に TbPtIn の磁化の磁場依存性を示す． ab 面内の磁化に比べ c 軸磁化が小さいことは磁気モーメントが ab 面内を向いていることに対応している． c 軸方向が磁化困難軸である時， ab 面内に異方性が存在しない場合 XY 模型的であるのに対し，面内の異方性が強く，明確な最容易軸が存在する場合はイジング模型にマップでき，イジング的異方性を持つと言える．TbPtIn では， ab 面内の二つの非等価な方向 $[110]$ ， $[120]$ に磁場を印加した時の磁化曲線が互いに異なっていることから XY 模型的ではないことがわかる．面内磁場の角度依存性の詳細な調査により，単位胞内に存在する三つの Tb^{3+} がそれぞれ $[120]$ 方向と等価な 120 度ずつ異なった方向に容易軸を持つことが示唆されている [33]．また， $Tb_{0.024}Y_{0.976}PtIn$ の低温での磁化曲線の方向依存性から，面内の異方性に関しても結晶場を起源としていることがわかる (図 4.7 (b) の右下のインセット)．

図 4.8 に TbPtIn のイジング異方的な磁性の概念図を示す．イジング模型にマップした際の三つのサイトのアップスピン状態をそれぞれ $|\nearrow\rangle$ ， $|\uparrow\rangle$ ， $|\nwarrow\rangle$ とし，対応するダウンスピン状態を $|\searrow\rangle$ ， $|\downarrow\rangle$ ， $|\swarrow\rangle$ と表す．ただし， \nwarrow ， \uparrow ， \nearrow はそれぞれ $[\bar{1}10]$ ， $[120]$ ， $[210]$ 方向を意味する．加えて，各サイトの状態が $|\swarrow\rangle$ ， $|\uparrow\rangle$ ， $|\searrow\rangle$ であるような状態を $|\swarrow; \uparrow; \searrow\rangle$ などと表記することにする． Tb^{3+} の磁気モーメントが一軸異方的であると仮定すると， $[120]$ 方向へ磁場を印加により二つの反平行な容易方向の内，磁場方向の磁気モーメントがゼーマンエネルギーの利得だけエネルギー的に安定になるため $|\nwarrow; \uparrow; \nearrow\rangle$ という状態が実現すると考えられる． Tb^{3+} の飽和磁化を $9 \mu_B$ とすると $|\nwarrow; \uparrow; \nearrow\rangle$ の $[120]$ 方向の磁化は $6 \mu_B$ となり， $[120]$ 方向の磁化曲線の高磁場領域をゼロ磁場まで外挿した値 $6.13 \mu_B$ に近い．同様に， $[110]$ 方向に磁場を印加すると $|\nwarrow \text{ or } \swarrow; \uparrow; \nearrow\rangle$ という状態が実現すると予測できる． $|\nwarrow\rangle$ と $|\swarrow\rangle$ に関しては磁場に直交するためゼーマン項からはどちらが選択されるかは決定できないが，どちらの場合も $[110]$ 方向の磁化には寄与しない． $|\nwarrow \text{ or } \swarrow; \uparrow; \nearrow\rangle$ の $[110]$ 方向の磁化は $5.2 \mu_B$ となり， $[110]$ 方向の磁化曲線の高磁場領域をゼロ磁場まで外挿した値 $5.35 \mu_B$ に近い．以上のことから，TbPtIn における Tb^{3+} の磁気モーメントが局所的な磁化容易軸方向に強く偏極していることがわかる．

Tb^{3+} は整数スピン系であり，厳密には基底状態は一重項になっている．しかし，以上に見たように Tb^{3+} の磁気モーメントはイジング的な異方性を示している．これは， $LiTbF_4$ の場合や $Tb_3Ga_5O_{12}$

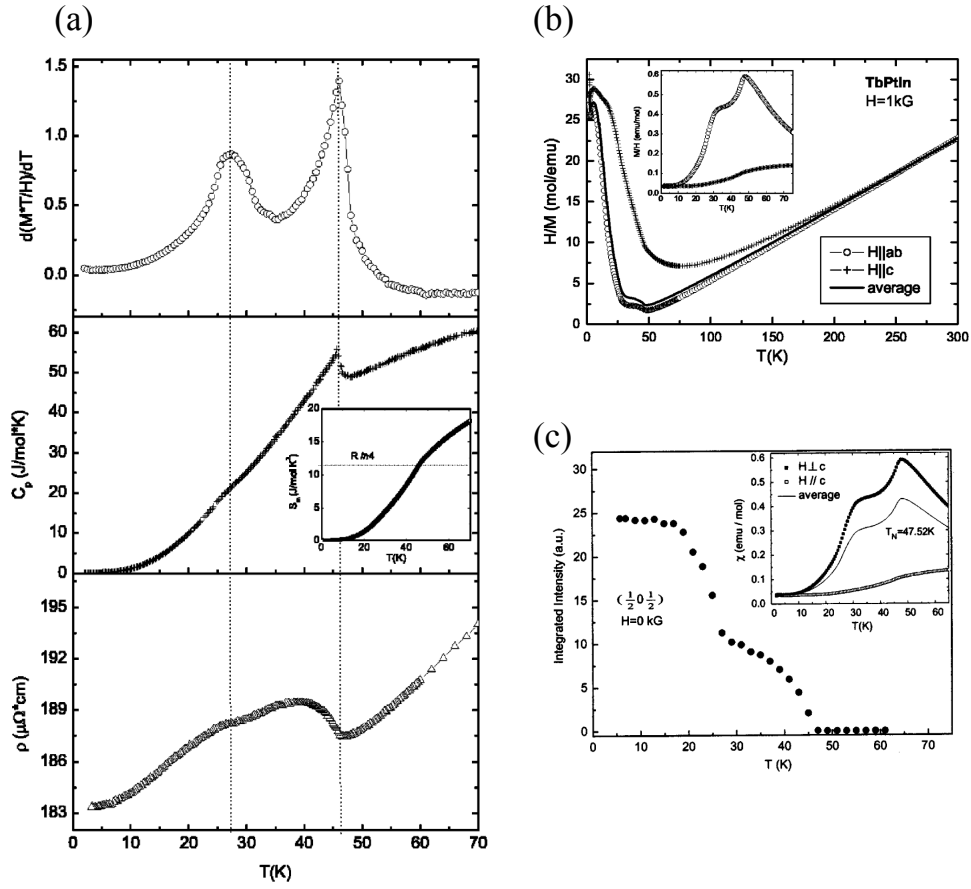


図 4.6 TbPtIn の基礎物性 [32, 33] . (a) 上段から順に帯磁率と温度の積の温度微分 $d(\chi T)/dT$, 比熱 C_p , 電気抵抗率 ρ の温度依存性 . 中段インセットは磁気比熱の温度依存性 . 点線は $d(\chi T)/dT$ のピーク位置 . (b) 帯磁率の逆数 H/M の温度依存性 . インセットは磁化の温度依存性 . (c) 中性子回折実験により得られた $(1/2 0 1/2)$ 反射強度の温度依存性 .

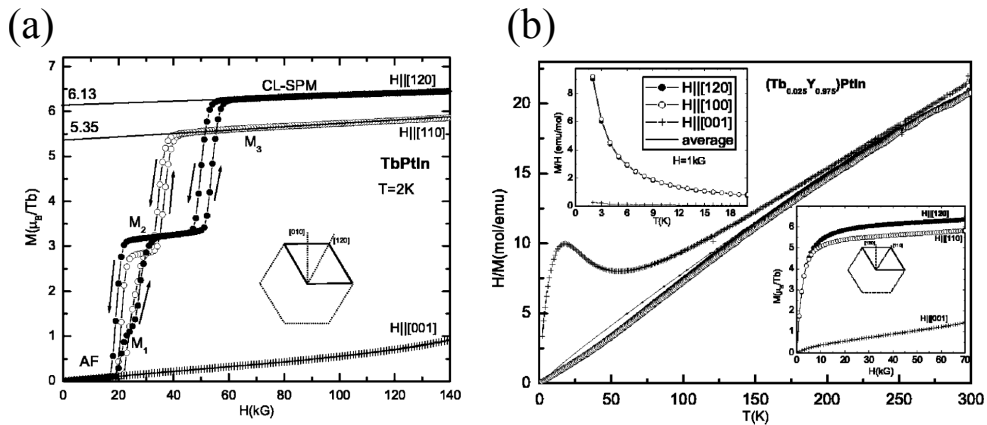


図 4.7 TbPtIn および $\text{Tb}_{0.024}\text{Y}_{0.0976}\text{PtIn}$ の磁化 . [33] (a) TbPtIn $T=2$ K における磁化曲線の方向依存性 . (b) $\text{Tb}_{0.024}\text{Y}_{0.0976}\text{PtIn}$ の磁化率の逆数の温度依存性 . 左上のインセットは磁化率の温度依存性 . 右上のインセットは 2 K における磁化曲線の方向依存性 .

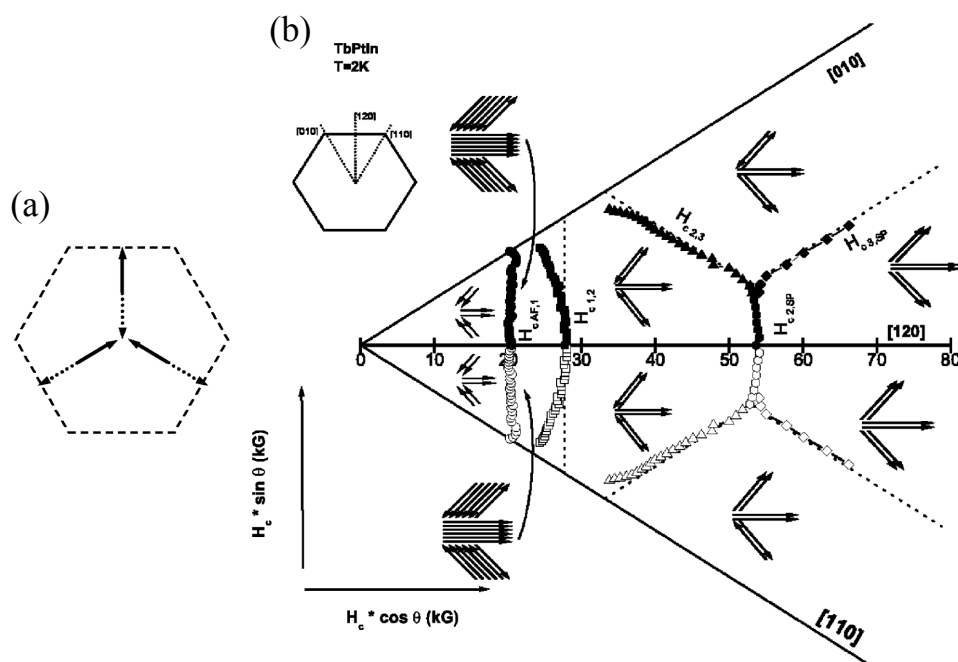


図 4.8 TbPtIn の磁性の概念図 [33]. (a) Tb^{3+} のイジング的異方性の概念図. 単位胞内に存在する三つの Tb^{3+} がそれぞれ $[120]$ 方向と等価な 120 度ずつ異なった方向に容易軸を持つ. 図中の黒矢印がアップスピン, 破線の矢印がダウンスピンとしてイジング模型にマップすることができる. (b) $T = 2 \text{ K}$ における TbPtIn のメタ磁性転移磁場の極プロット. 各相における磁気モーメントの組成も併せて示してある.

の場合 [34] と同様に基底状態が第一励起状態と殆ど縮退しているためであると考えられる．擬似的な二重縮退系をイジング系にマップするためには，第一励起状態と第二励起状態のエネルギー差が基底状態と第一励起状態エネルギー差に比べ十分大きいことに加えて，磁気モーメント間の相互作用が，基底状態と第一励起状態エネルギー差よりも大きい必要がある． TbPtIn は波数ベクトルが $(1/2, 0, 1/2)$ で表されるような反強磁性秩序を示す． c 軸方向に着目すると，この波数ベクトルは二つの異なる状態をとる Tb^{3+} が c 軸方向に交互に積層していることを意味する．従って，磁気モーメント間相互作用による安定化のエネルギーが単一サイトの結晶場による基底状態と第一励起状態のエネルギー差よりも大きく，状態の混ぜ合わせが起きていることがわかる．

TbPtIn における横磁場イジング模型

Tb^{3+} の磁気モーメントは全て ab 面内を向いていて、それぞれのサイトが互いに 120° の角度をなす容易軸を持っている．そのため、系を擬力ゴメ格子からなるイジング模型にマップすることができる．加えて、 c 軸方向は全ての Tb サイトにとって磁化困難軸となっているため、 c 軸方向の磁場印加がイジング模型における横磁場として振る舞うことが期待される． $J = 6$ 多重項は $mm2$ の対称性のもとで $4\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4$ の 13 個の一重項に分裂する．式 (4.9) の結晶場の元での波動関数

は一般に，

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_1\rangle &= \sum_{M_J=2, 4, 6} C_{\Gamma_1;M_J} (|M_J\rangle + |-M_J\rangle) + C_{\Gamma_1;0} |0\rangle, \\
 |\Gamma_2\rangle &= \sum_{M_J=2, 4, 6} C_{\Gamma_2;M_J} (|M_J\rangle - |-M_J\rangle), \\
 |\Gamma_3\rangle &= \sum_{M_J=1, 3, 5} C_{\Gamma_3;M_J} (|M_J\rangle - |-M_J\rangle), \\
 |\Gamma_4\rangle &= \sum_{M_J=1, 3, 5} C_{\Gamma_4;M_J} (|M_J\rangle + |-M_J\rangle),
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

と表される． z 軸が容易軸であることから基底擬似二重項で張られる部分空間では $\hat{J}_x = \hat{J}_y = 0$, $\hat{J}_z \neq 0$ が満たされる． $\{\Gamma_1, \Gamma_2\}$ または $\{\Gamma_3, \Gamma_4\}$ が考えられるが，各方向の飽和磁化の値が $\mu_{\text{Tb}^{3+}} = 9 \mu_B$ として上手く説明できたことから， $|\pm 6\rangle$ を含む $\{\Gamma_1, \Gamma_2\}$ が基底擬似二重項であると考えられる．この時， $\hat{J}_x = \hat{J}_y = 0$ から磁化困難軸方向の磁場印加による基底擬似二重項間の直接の飛び移りはない．従って，横磁場イジング模型での横磁場 h は LiHoF_4 の場合と同様に印加磁場の二次に比例すると考えられる．

4.2.2 DyPtIn

図 4.9 に DyPtIn の基礎物性を示す．DyPtIn は転移温度 $T_C = 27 \text{ K}$ で強磁性的な磁気秩序を示す．図 4.9(a) には磁化過程の方向依存性が示されている． c 軸方向は強磁性的で面内は反強磁性的な性質を示している． c 軸方向の磁化曲線から見積もられる飽和磁化は $6.8 \mu_B$ であり， Dy^{3+} の理論的な値である $10 \mu_B$ よりも小さくなっている．また c 面内の $[120]$ 方向に磁場を印加した場合の飽和磁化も $5 \mu_B$ 程度と $10 \mu_B$ よりも小さい．これらのことから，図 4.9(c) に示すような磁気異方性が提唱されている．つまり， c 軸から 40 度程傾いた方向を磁気モーメントは向いているが，面内成分に着目すると TbPtIn の場合と同様に，単位胞中に含まれる三つの Tb^{3+} はそれぞれ 120 度毎異なる方向に容易軸を持つ． c 軸に平行の状態を $|\uparrow\rangle_{\parallel c}$ ，反平行の状態を $|\downarrow\rangle_{\parallel c}$ と書き，また面内の磁気モーメントの方向を TbPtIn の場合と同じように $|\uparrow\rangle_{\perp c}$ などと表現することにする．この時，あるサイトに着目すると四つの容易軸が存在し，容易軸を向いた状態をそれぞれ $|\uparrow\rangle_{\parallel c} |\uparrow\rangle_{\perp c}$, $|\uparrow\rangle_{\parallel c} |\downarrow\rangle_{\perp c}$, $|\downarrow\rangle_{\parallel c} |\uparrow\rangle_{\perp c}$, $|\downarrow\rangle_{\parallel c} |\downarrow\rangle_{\perp c}$ と表現できる．これをそれぞれ $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ と略記することにする．図 4.9(d) に示したように粉末中性子線回折実験が行われており， $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ であるような磁気秩序が実現していることが報告されている．低温において実現している磁気秩序はある結晶格子の単位胞に含まれる Dy^{3+} に着目すると， $|\uparrow\swarrow; \uparrow\downarrow; \uparrow\nearrow\rangle$, $|\downarrow\swarrow; \downarrow\downarrow; \downarrow\searrow\rangle$ のように表現できる． c 軸方向には面内成分が反強磁性的に積層し， a 軸方向にも面内成分が反強磁性的に整列していることが予測されている．この時， c 軸及び面内の飽和磁化が TbPtIn の場合のと同様に上手く説明できる．また，図 4.9(b) より DyPtIn の異方性は TbPtIn の場合と同じく転移温度よりも高温から発達していることがわかる．

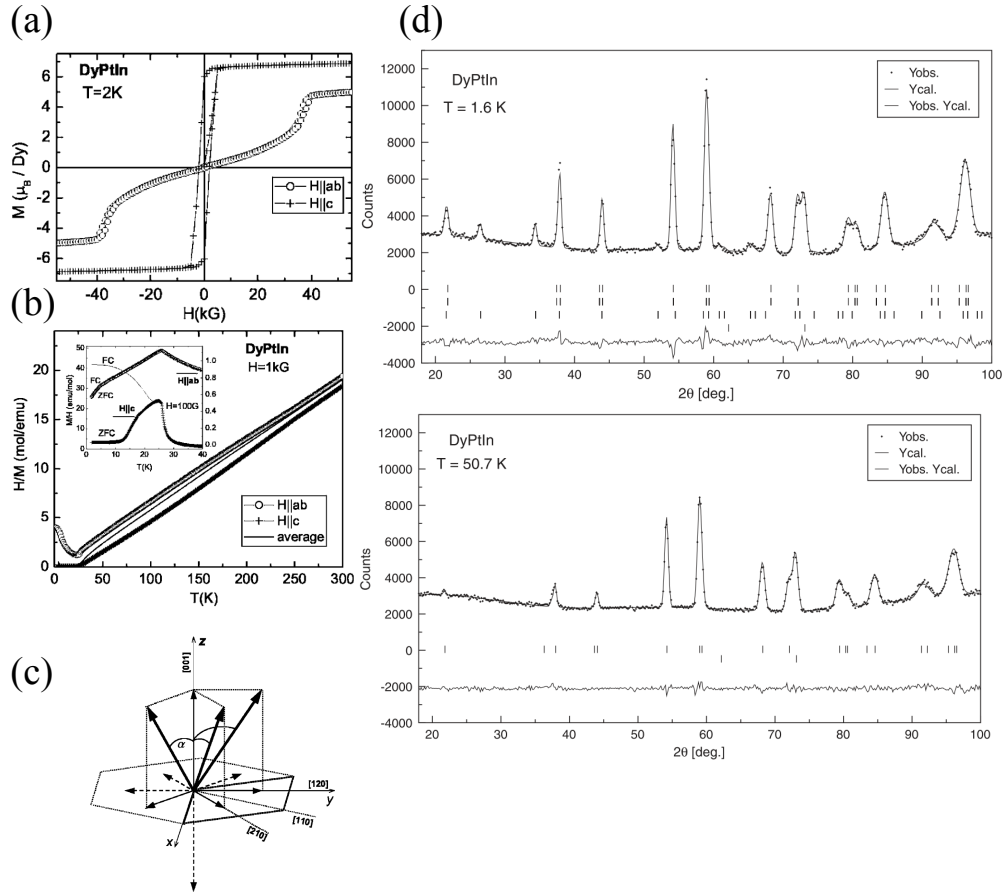


図 4.9 DyPtIn の基礎物性 [35] . 粉末中性子線回折の結果のみ [16] . (a) $T = 2\text{ K}$ における磁化の磁場依存性 . c 軸または ab 面内の $[120]$ 方向に磁場を印加している . (b) $B = 0.1\text{ T}$ における帯磁率と磁化の温度依存性 . (c) Dy^{3+} の磁気モーメントの異方性概念図 . (d) 転移温度前後における粉末中性子線回折実験により得られたピークプロファイル .

DyPtIn における横磁場イジング模型

TbPtIn の場合は、擬基底二重項を考えることで横磁場イジング模型にマップすることができた . しかし、DyPtIn の場合は提唱されている容易軸の方向が四つあり、少なくとも四つの自由度が磁気秩序に関わっている . $J = 15/2$ 多重項は $mm2$ の対称性のもとで八つのクラマース二重項 $\Gamma_5 (E_{1/2})$ に分裂する . その内、基底状態から数えて最低でも二つのクラマース二重項が DyPtIn の磁気秩序に関わっていると考えられる . c 軸方向に磁場を印加すると四つの容易軸の内二つがエネルギー的に安定になる . この安定化した二つの状態で張られる部分空間を考えることでイジング模型にマップできる可能性がある . $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$ であるから、考えている部分空間で一般には $\hat{J}_x \neq \hat{J}_y \neq \hat{J}_z \neq 0$ となる . 今、 x 軸を結晶の c 軸とし、 z 軸を c 面内の容易軸方向にとる . また、 \hat{J}_x , \hat{J}_y , \hat{J}_z の固有値の絶対値を p, q, r とすると、DyPtIn の面内の異方性がイジング的な異方性で説明できていることから、 $q \ll r$ であると考えられる . 従って今まで考察してきた DyPtIn の異方性のモデルが成り立つ場合 DyPtIn をイジング模型にマップすることができると考えられる . また、 $\hat{J}_x \neq 0$ から x 軸方向の磁場項による二状態間の直接遷移が可能であるため、印加磁場に比例した横

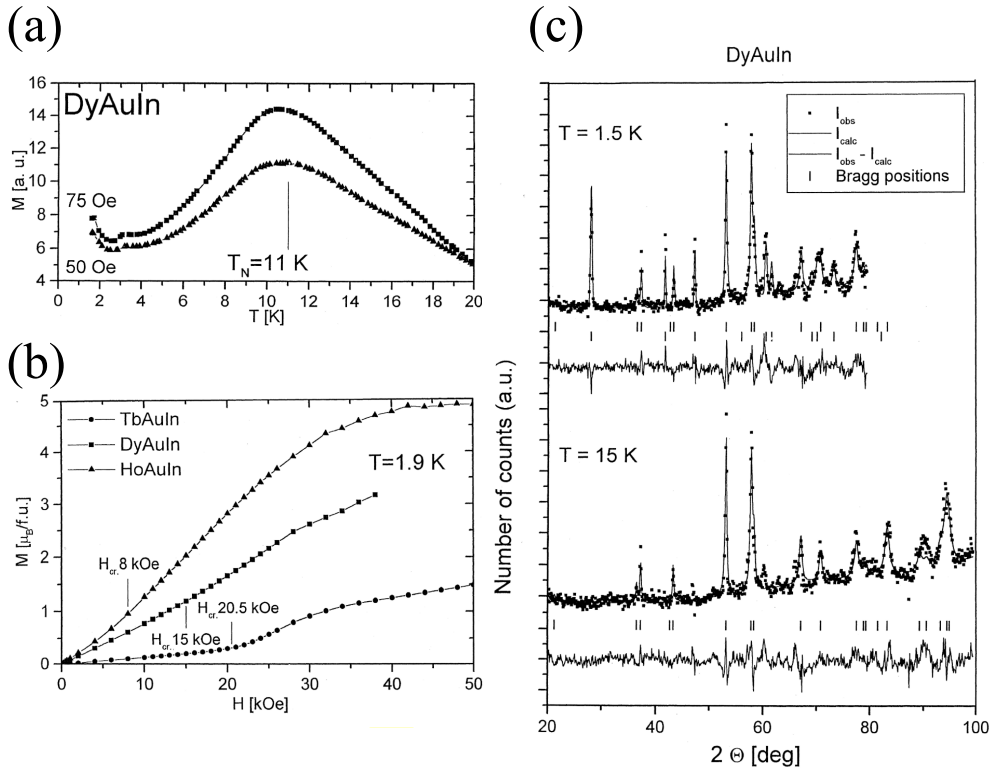


図 4.10 多結晶 DyAuIn の基礎物性 [37] . (a) DyPtIn の磁化の温度依存性 . (b) $T = 1.9$ K における磁化の磁場依存性 . (c) 転移温度前後における粉末中性子線回折実験により得られたピークプロファイル .

磁場項が期待される．面内磁場下における DyPtIn の磁化過程は TbPtIn に見られるような磁化が不連続なメタ磁性転移はなく，ブロードなメタ磁性転移が見られる．このことも，DyPtIn は $\hat{J}_y \neq 0$ であるために，状態の混ざり合わせが起きながら転移していくためであると考えられる．

4.2.3 DyAuIn

DyAuIn については単結晶作製の報告はなく，多結晶の物性のみが知られている [36, 37] . 図 4.10 に DyAuIn の基礎物性を示す．DyAuIn は 11 K で反強磁性的な秩序を示す．多結晶の磁化は磁気転移に伴い，転移温度付近で非常なブロードなピークをとる．粉末中性子回折の結果から磁気モーメントは c 面内を向いていることが知られている．また，キュリーワイスフィッティングの結果から有効磁気モーメントが $10.3\mu_B$ であることが知られている．反強磁性相では Dy^{3+} の磁気モーメントは c 面内で互いに 120 度異なる方向を向いているとされている．単結晶の合成例がないため c 面内の磁化の異方性は不明であるが， c 軸方向の印加磁場は横磁場イジング模型か横磁場 XY 模型における横磁場として振る舞うことが期待される．低温反強磁性相での伝搬ベクトルは $k = (0 \ 0 \ 1/2)$ であることから， $R\text{PtIn}$ とは異なる種類の面内磁気秩序が実現してるといえる．また，転移温度が DyPtIn と比べ低いことから，磁気モーメント間に働く相互作用の大きさも DyPtIn よりも弱いことが予測される．従って，横磁場による量子揺らぎの影響を受けやすいことが期待される．

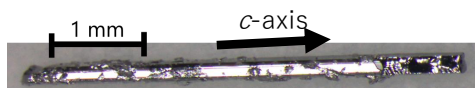


図 4.11 TbPtIn の単結晶．表面にフラックス剤である In が少量付着している．

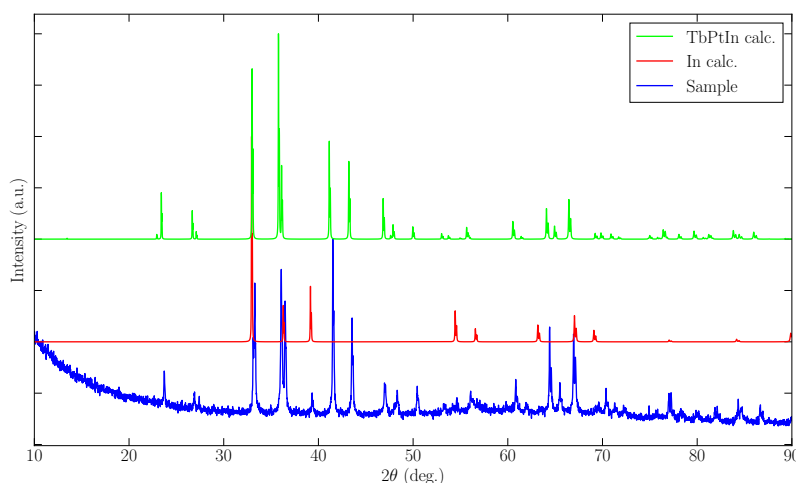


図 4.12 TbPtIn を目的物質として行ったフラックス合成により得られた試料の粉末 XRD 結果．計算パターンの計算には TbPtIn に関しては文献 [38]，In に関しては文献 [39] で報告されている格子定数等を用いた．

4.3 単結晶育成の試みとサンプル評価

4.3.1 $R\text{PtIn}$

第 2 章に記した方法により， $R\text{PtIn}$ の棒状単結晶を得た．図 4.11 に TbPtIn の単結晶の写真を示す．振動写真法により目的物質の単結晶であることを確かめ，軸の方向を決定した．長手方向が c 軸となっていて，側面は (110) 面と (120) 面が自然成長面となるようにして晶出した．不純物の有無を確認するため，粉末 XRD を行った．結果を図 4.12，4.13 に示す．TbPtIn，DyPtIn どちらに関しても，観測されたピーク位置は目的物質とフラックス剤である In で説明ができ，不純物相は見られないことがわかる．図 4.14 に TbPtIn の断面写真を示す．サイズが大きな単結晶は中心部分にフラックス剤である In が析出していた．In は電気抵抗が試料よりも小さく，電気抵抗率測定の際に電流が In を流れるため In が含まれる結晶では電気抵抗が上手く測れない．加えて，In は 3 K で超伝導転移を示すため磁化測定の際も In は取り除くことが好まれる．塩酸を使ったエッチングでは表面の In を除去することには成功したが，内部の In まで取り除くことはできなかった．図 4.14 に示したように In は一箇所に固まって析出する傾向にあるため，周辺部分を研磨により削ることで In を取り除き測定に使用した．また，パルス強磁場の測定では In が含まれた状態の試料を使用したが，In の臨界磁場は 0.03 T であるため少量であれば測定結果には影響を与えないと考えられる．

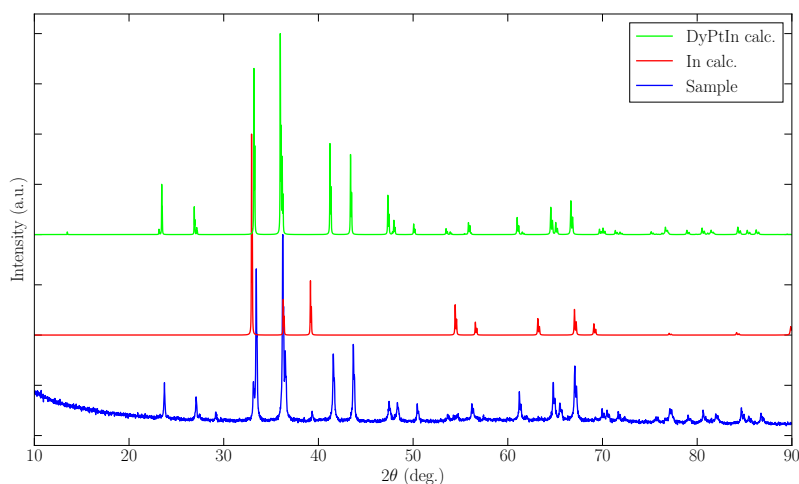


図 4.13 DyPtIn を目的物質として行ったフラックス合成により得られた試料の粉末 XRD 結果．計算パターンには DyPtIn に関しては文献 [35]，In に関しては文献 [39] で報告されている格子定数等を用いた．

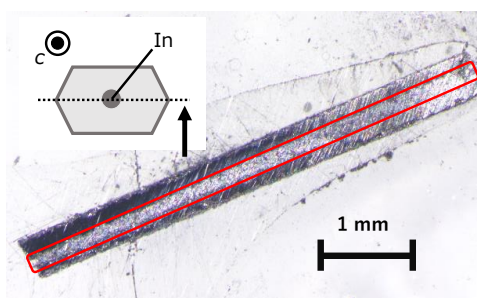


図 4.14 TbPtIn の単結晶の断面の写真． c 軸方向から見ると，左上図の様に中心部に In 単体が見られる試料が多く析出した．側面の自然成長面を底にして研磨することで写真のような試料を得る．赤枠で囲ってある部分が In 単体．

4.3.2 $RAuIn$

$R=Tb, Dy$ の両方についてフラックス法による合成の結果， $RPtIn$ の場合と同様に棒状の単結晶を得た．振動写真法による相同定を行った所， $DyAuIn$ を目的として得られた単結晶による回折パターンは六方晶かつ，先行研究同様の軸長で説明できることが明らかになった． $TbAuIn$ に関しては，同様の形状の単結晶が析出していたものの，X 線の回折パターンは目的相と一致しなかった．加えて，磁化測定により決定された磁気転移点が先行研究の 35 K よりも大幅に低い 10 K であったため目的物質ではないと判断した． $TbAuIn$ ， $DyAuIn$ どちらに関しても得られた単結晶試料は一つあたり，大きくとも 50 μg と小さく微量であったため粉末 X 線回折を行うことはできなかった．

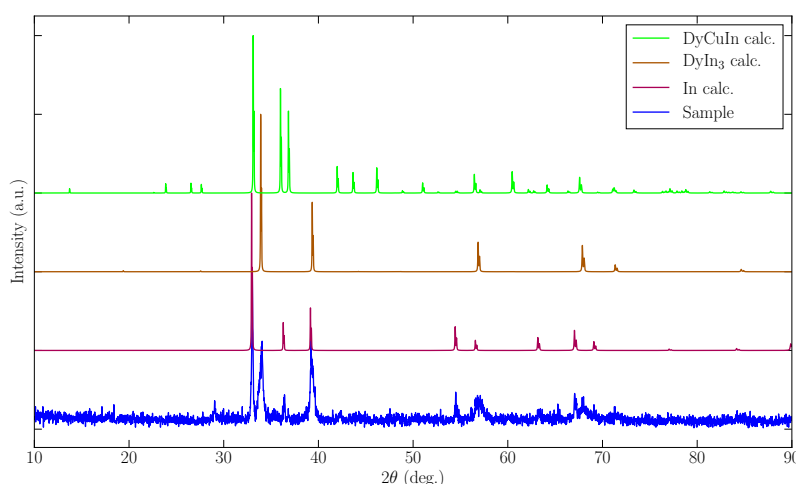


図 4.15 $DyCuIn$ を目的物質として行ったフラックス合成により得られた試料の粉末 XRD 結果．計算パターンの計算には $DyCuIn$ に関しては文献 [30]， $DyIn_3$ に関しては文献 [40]， In に関しては文献 [39] で報告されている格子定数等を用いた．

4.3.3 $DyCuIn$, $DyNiIn$

$RPtIn$ や $DyAuIn$ と同様の条件と，フラックス剤である In が少ない条件で合成を試みたが，どちらの条件でも最大で 2 mm 角の立方体状の単結晶が析出し，棒状の単結晶 $RTIn$ を得ることは出来なかった．立方体上の単結晶は振動写真法による単色 X 線回折により， $DyIn_3$ であることが判明した．従って， $R : Cu = 1 : 1$ または $R : Ni = 1 : 1$ の条件では広い In の組成比に対して， RIn_3 が安定であると考えられる．析出した $DyIn_3$ の表面には In フラックスが多量に付着していた． In フラックス剤の中に紛れて微小な単結晶が含まれている可能性を考慮して，粉末 XRD を行った．結果を図 4.15, 4.16 に示す． $DyCuIn$ の場合は $DyIn_3$ およびフラックス剤である In でほぼ全てのピークに説明がつく．原料に含まれる Cu 由来の化合物を見つけることはできなかった． $DyNiIn$ の場合は $DyIn_3$ に加えて， In_3Ni_2 が不純物として含まれていた． $2\theta = 37^\circ, 48^\circ$ 付近に見られるピークは上記不純物では説明をつけることはできなかった． $DyNiIn$ の計算データではこれらの付近にピークが見られるが，他のピークとの強度比から少なくとも $DyNiIn$ 以外の不純物による回折が主に観測されていると考えられる．

4.4 $RTIn$ の定常磁場下における横磁場効果の検証

4.4.1 $DyPtIn$

図 4.17 の c 軸磁化の温度依存性を示す．低温における定性的な振る舞いは [16] を再現しているが，ZFC 過程と FC 過程の磁化の値が重ならなくなる温度を比較すると，本研究で用いた試料が 20 K なのに対し文献 [16] は 23 K 程度であるため 3 K 程低くなっている．また，磁化が立ち上がる温度も本研究で用いた試料が 24 K なのに対し文献 [16] は 27 K 程度であるため 3 K 程低くなってい

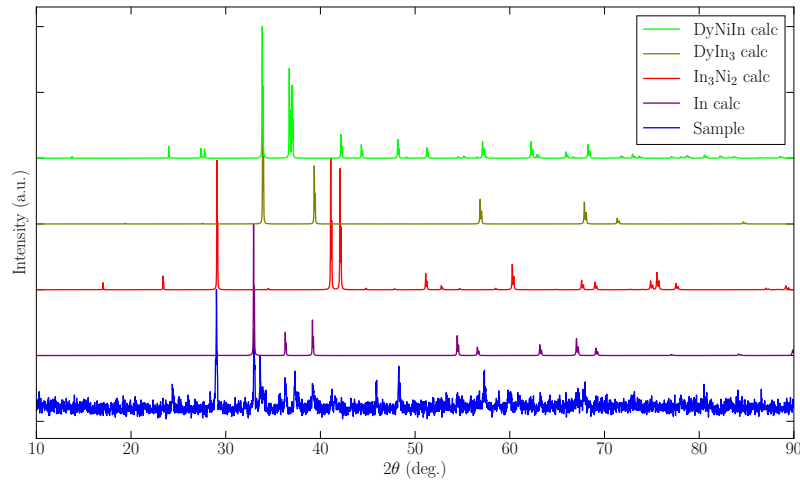


図 4.16 DyNiIn を目的物質として行ったフラックス合成により得られた試料の粉末 XRD 結果．計算パターンの計算には DyNiIn に関しては文献 [41]，DyIn₃ に関しては文献 [40]，In₃Ni₂ に関しては文献 [42]，In に関しては文献 [39] で報告されている格子定数等を用いた．

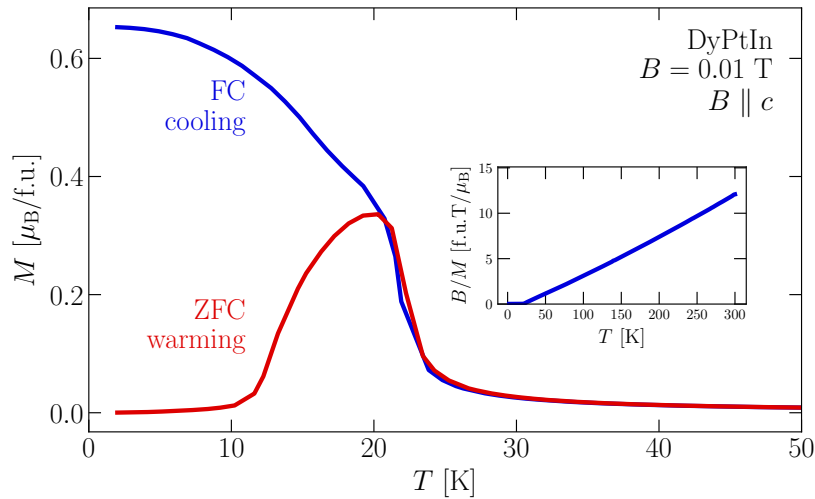


図 4.17 $B = 0.01$ T における DyPtIn の c 軸磁化の温度依存性．

る．前者の方法だと最も低く T_C が低く見積もられるが，後に電気抵抗率測定で用いた試料で見積もられる転移温度も 20 K 程度であるため，本研究で得られた DyPtIn の転移温度は 20 K 程度であると考えて議論する．

図 4.18 に転移温度以下における c 軸磁化の磁場依存性を示す．転移温度直下である 20 K においては，磁化過程にヒステリシスが見られない．10 K や 2 K における磁化曲線では原点付近にヒステリシスが見られ，初磁化過程を除きゼロ磁場で有限の残留磁化がある強磁性的な状態が実現している．7 T における磁化の値は， $6.4 \mu_B/\text{f.u.}$ となっていて，[16] における飽和磁化 $6.9 \mu_B/\text{f.u.}$ よりも小さい．不純物として In が含まれる場合には，DyPtIn の実際の重さが見かけの重さより小さくなり，単位胞あたりの磁化の値は小さく見積もられることになるが，この測定では In の超伝導転

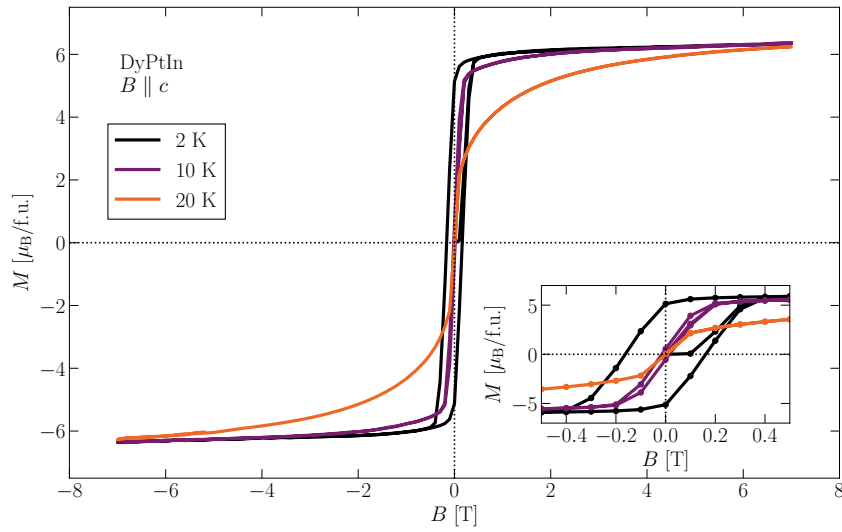


図 4.18 DyPtIn の磁化の磁場依存性．転移温度以上からゼロ磁場の状態で測定温度まで降温し， $0\text{ T} \rightarrow 7\text{ T} \rightarrow -7\text{ T} \rightarrow 7\text{ T}$ の順で掃引を行った．インセットは低磁場領域の拡大図．

移点以下でもマイスナー効果が見られなかったことから In は含まれないと考えられる．考えられる原因としては，第一に，測定に使用した試料が 4.7 mg であるのに対し使用した電子天秤の誤差が $\sigma = 0.1\text{ mg}$ であるため，秤量による誤差が磁化の値の誤差として影響を与えている可能性が挙げられる．また，他の要因として合成条件の微妙な差異により，組成比が [16] の場合と異なっている可能性が挙げられる．この場合転移温度が [16] に比べ 3 K 程低かったことも組成のずれに起因するものである可能性がある． $200\text{ K} < T < 300\text{ K}$ の磁化の値からキュリーワイスフィットにより見積もられる有効磁気モーメントの値は $10.7\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であり，[16] における $10.7\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ や，理論値である $10.6\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ と良く一致した．ただし，有効磁気モーメントの見積もりはフィッティング範囲により多少前後する．例えば， $150\text{ K} < T < 300\text{ K}$ のデータでフィッティングすると $10.75\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ の有効磁気モーメントが得られる．本研究で得られた単結晶磁化と先行研究 [16] の比較をまとめると，転移温度や飽和磁化のいくつかの定量的な値は僅かに異なるが，2 K での保磁力の値やその他定性的な振る舞いは再現しているといえる．そのため，低温においては同様の磁気構造が実現していると仮定し今後議論を進める．

2 K や，10 K における磁化曲線から，1 T 付近で磁化は飽和していることがわかる．この時，磁化の面内成分の反強磁性的秩序が保たれているか否かは不明である． c 軸方向の印加磁場が面内の反強磁性秩序の形成に与える影響を調べるため，様々な磁場で磁化の温度依存性を調べた結果を図 4.19 に示す．7 T では 35 K においても既に飽和磁化に近い値を持つことがわかる．また，多くの磁場における dM/dT で 12.5 K 付近に極値が存在する (図 4.19 下段の点線)． 0.01 T および， $0.40\text{ T} \leq B \leq 4\text{ T}$ に対して，極値をとる温度の磁場依存性が非常に小さいことがわかる．降温過程での測定では 12.5 K 付近の構造は見られなかった．比較用に， $B = 1\text{ T}$ の降温過程でのデータを青色破線で示す．10 K の磁化曲線から見積もられる保磁力は 0.15 T 程度であり，0.01 T の磁場下

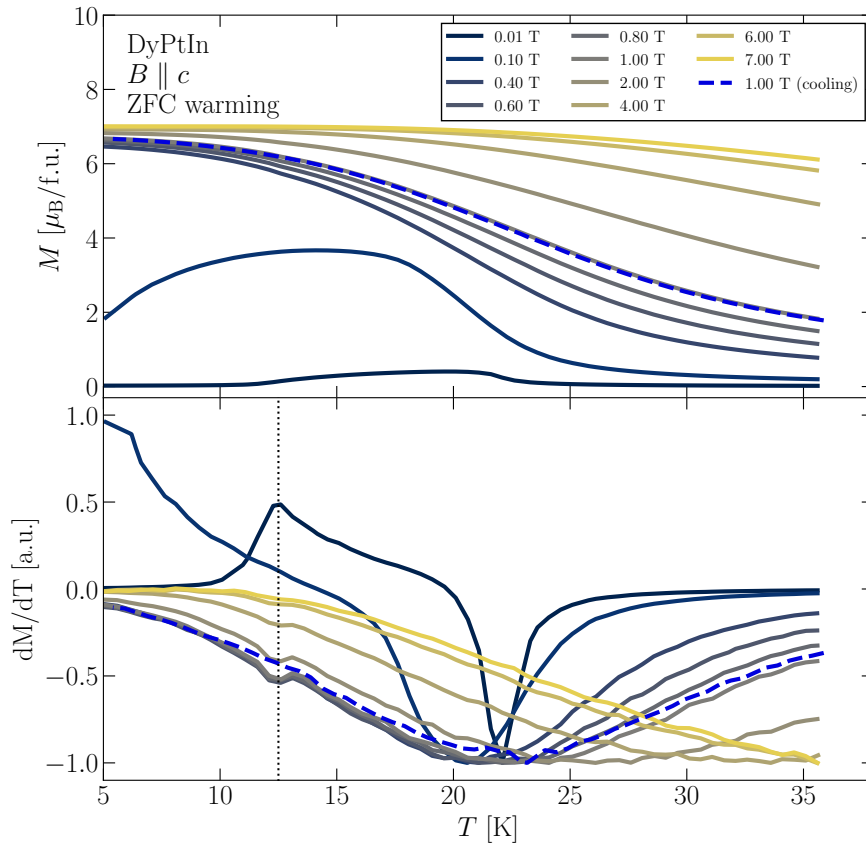


図 4.19 DyPtIn の c 軸磁化 M および dM/dT の温度依存性．ゼロ磁場冷却後昇温過程で測定を行った． dM/dT は各磁場における絶対値の最大値を用いて規格化している．また，比較のため $B = 1$ T のみ降温過程での測定データも併せて載せてある．

での昇温過程において 10 K 付近に見られる磁化の増加とそれに伴う dM/dT の異常は，印加磁場が保磁力を超え始めたことにより強磁性のドメインが揃い始めたためであると理解できる．一方， $0.40 \text{ T} \leq B \leq 4 \text{ T}$ では，2 K における保磁力も超えていて既に強磁性のドメインは揃っているため，強磁性ドメインが揃う際の異常としては理解できない．しかし，何らかの磁気秩序由来の現象であるとする，少なくとも 4 T までは低温で面内の反強磁性秩序が保たれていると考えられる．6 T や 7 T のデータでも同温度で極大をとるような振る舞いはわずかに見えるが，同磁場下のより高温におけるノイズレベルと同程度の大きさの非常に不明瞭な極値構造のため，ピークの有無の特定には，温度の掃引速度を下げてデータ点を増やすなどのより精度の高い測定が必要である．

0.01 T における dM/dT では転移点直上の 22 K 程度に極小を示す点が見られる．この転移に対応すると思われるピーク構造は 0.1 T ではブロードになり，20 K 付近まで減少する．強磁性ドメインが揃う磁場以上では，磁場が大きくなるに従いピーク構造は高温側にシフトしていくが，ピークもブロードになるため， c 軸磁化からは強磁性ドメインの揃った状態と，磁場下常磁性相の区別が付き

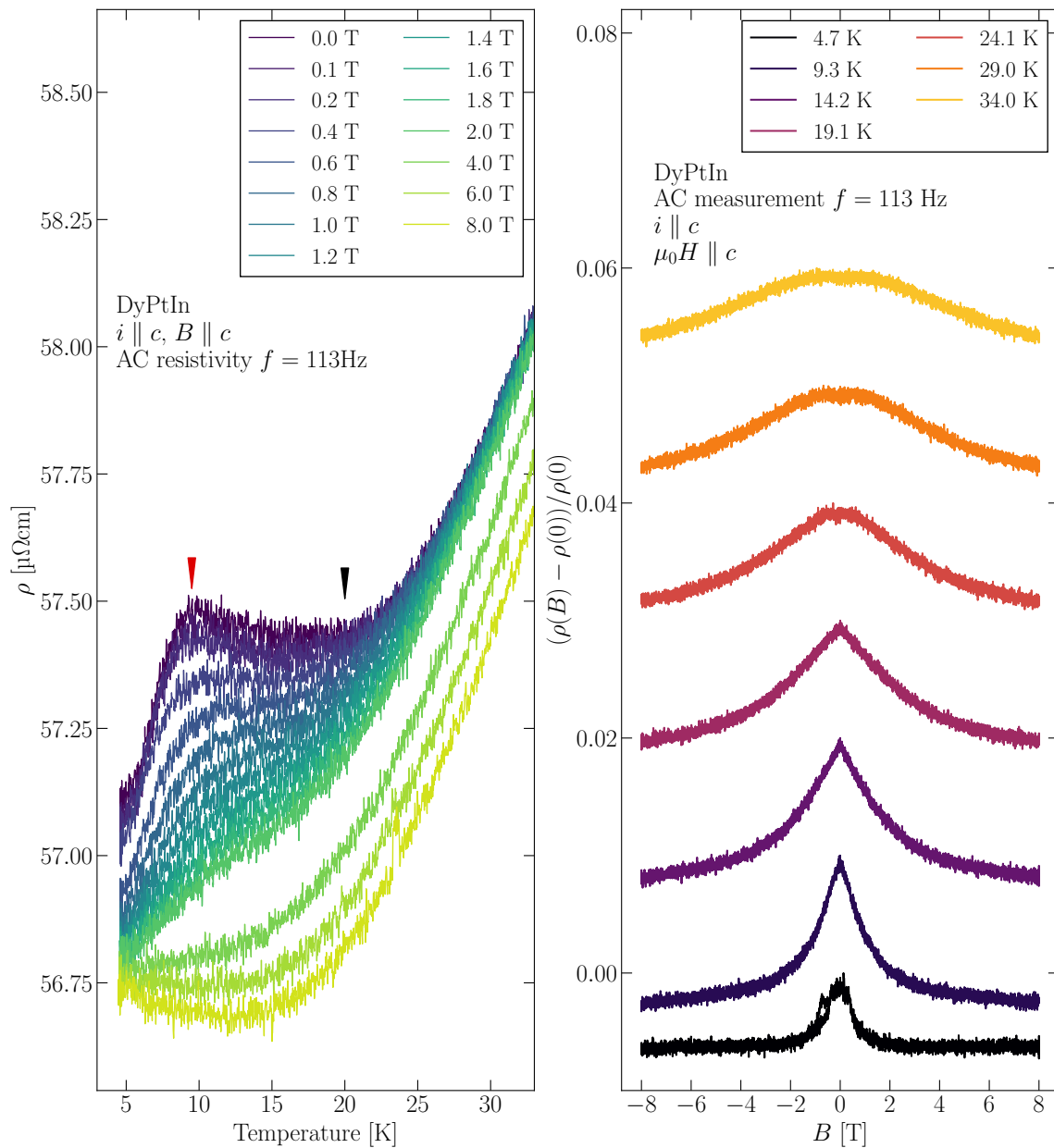


図 4.20 DyPtIn c 軸方向の電気抵抗率の温度 (左図) 及び磁場 (右図) 依存性。磁場は c 軸方向に印加している。磁気抵抗の測定では転移温度以上である 45 K から各測定温度までゼロ磁場で降温したのち、0 T \rightarrow 8 T \rightarrow -8 T \rightarrow 8 T の順で磁場掃引をした。比較のため、磁気抵抗の値はゼロ磁場時の値で規格化し、各温度で 0.01 だけオフセットを付けてプロットしてある。

にくくなっている。

一般に面内反強磁性成分が無秩序である場合でも、秩序化している場合であっても磁気モーメントの c 軸成分が変わらなければ、 c 軸磁化としては変化が見られないことが予測される。そのため、磁化とは別のプローブとして電気抵抗率の測定を行った。結果を図 4.20 に示す。常磁性相では低温抵抗の値が小さくなる金属的な温度依存性が確認された。ゼロ磁場における電気抵抗率の温度依存性を見ると、転移温度の 20 K 以下では一度降温と共に抵抗率が増加していることがわかる (図中黒矢

印). この異常点が磁気転移に対応すると思われる. c 軸に磁場を印加すると 20 K 付近の極値をとる温度は低温側にシフトし, 0.6 T 以上では極小構造からキंक構造へと変化していく. ゼロ磁場において磁気転移以下で抵抗率が増加し始めてから更に温度を下げていくと 10 K 付近で極大値をとり(図中赤矢印), 再び抵抗が減少を始める. 低温でのピーク構造は磁場を印加することにより抑制されていき, 0.8 T 程度からキंक構造に変わる. 更に磁場を印加していくとやがて高温側におけるキंक構造と合流し, 一つの変曲点となる. 2 T までは変曲点は見られるが, 4 T 以上では 30 K 以下で常に下に凸な温度依存性を示す. 2 T と 4 T から 8 T までのデータを比較すると, 5 K においては電気抵抗率に殆ど差が無い. しかし, 低温での温度依存性の傾きから考えるとより 5 K 以下では大小関係が反転する可能性や, 更に変曲点や極値が存在する可能性があるためより低温での磁気抵抗測定が求められる.

電気抵抗率の磁場依存性を見ると, 転移温度以下では低磁場領域では下凸に電気抵抗率が減少しているのに対し, 転移温度以下では初めに上凸で電気抵抗率が減少し, 途中で下凸に変わっていることがわかる. 9.3 K における磁気抵抗と 10 K における磁化曲線を比較すると, 電気抵抗率の弱磁場領域における急峻な減少は, 磁化が飽和するまで続き, 飽和して以降の電気抵抗率の減少は緩やかになることが分かる. 4.7 K の -1 T 付近に見られる異常は -8 T \rightarrow 0 の過程のものである. しかし, 初磁化と 8 T \rightarrow 0 の過程で電気抵抗率に違いが見られなかった. また, 対応する -1 T \rightarrow 0 の範囲で温調が乱れ, 一時的に 6 K 付近まで温度が挙がっていた. 従って, 再現性の確認は必要であるものの, 磁化過程のヒステリシスに対応する現象ではなく, 温調の不調を原因とするノイズによるものであると考えられる. 磁化測定から, $0.40 \text{ T} \leq B \leq 4 \text{ T}$ の時, 10 K 以下では面内の磁気秩序が存在することが示唆されたが, 4.7 K の電気抵抗率の磁場依存性をみると 8 T の間までに面内の反強磁性秩序が壊されることに対応するような異常は見られなかった.

DyPtIn について得られた結果についてまとめる. セルフフラックス法により作製された DyPtIn の磁気的な性質は転移温度や飽和磁化などが先行研究における値と僅かに異なっているものの, 定性的な振る舞いは同様であった. c 軸方向への磁場印加が面内の反強磁性秩序を抑制することを期待して c 軸磁場下交流抵抗測定と磁化測定を行った結果, 少なくとも 4 T 程度までは低温で面内磁気秩序が存在することが示唆された. それ以上の磁場における磁気秩序の有無は, 得られた測定結果からは特定できなかった. 今後, 磁気秩序の有無を確認するために比熱測定などの他のマクロ物性測定や, 中性子を用いたミクロな測定が必要である.

4.4.2 DyAuIn

図 4.21 に DyAuIn 単結晶の磁化の温度依存性を示す. 単結晶試料でも多結晶試料に報告があったように 12 K で磁気転移を示した. c 軸方向の磁化の値は, 転移温度以下でゼロ磁場冷却後の昇温過程と, 磁場下冷却過程で異なっている. 一方, c 面内の磁化の値は, 転移温度以下でゼロ磁場冷却後の磁場中昇温過程と, 磁場下冷却過程に差異は見られなかった. また, 転移温度以上において, 0.1 T 印加したときの c 軸方向の磁化は, c 面内の磁化よりも大きくなっている. これは DyPtIn でも見られた傾向であり, 磁気モーメントが c 軸方向成分を持っていることを示唆している. 先行研究では磁気モーメントは全て c 面内を向いた反強磁性秩序が報告されていたが, 本研究で得られた結果から, 実際には各 Dy^{3+} の磁気モーメントが c 軸成分を持ち, それらが c 軸方向には強磁性的に, c 面

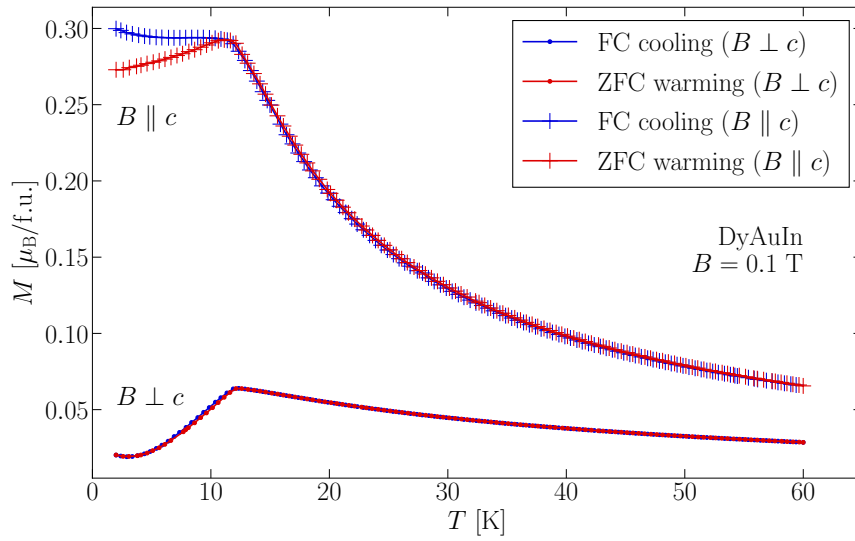
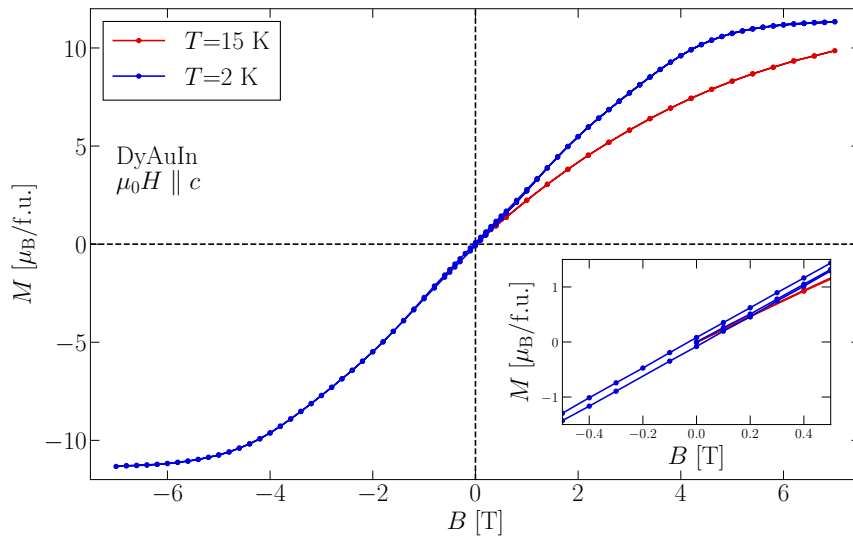


図 4.21 DyAuIn 単結晶の磁化の温度依存性．

図 4.22 DyAuIn の c 軸磁化の磁場依存性．転移温度以上からゼロ磁場の状態で測定温度まで降温し， $0 \text{ T} \rightarrow 7 \text{ T} \rightarrow -7 \text{ T} \rightarrow 7 \text{ T}$ の順で掃引を行った．インセットは低磁場領域の拡大図．

内には反強磁性的に整列していると考えられる．図 4.22 に c 軸方向の磁化の磁場依存性を示す．転移温度以上においては原点付近で開いていたヒステリシスが，転移温度以上では閉じている．転移温度以下におけるヒステリシスは，DyAuIn が c 軸方向に強磁性的な秩序を形成していることに由来している．6 T 付近で磁化が飽和するような振る舞いが見られている．飽和磁化は Dy^{3+} から予測される $10 \mu_{\text{B}}$ よりも大きく出ている．考えられる要因として，本質的に大きくなっているということ以外に，測定に使用した試料の重さが合計 0.16 mg であったため，計測誤差が質量に対して大きいこ

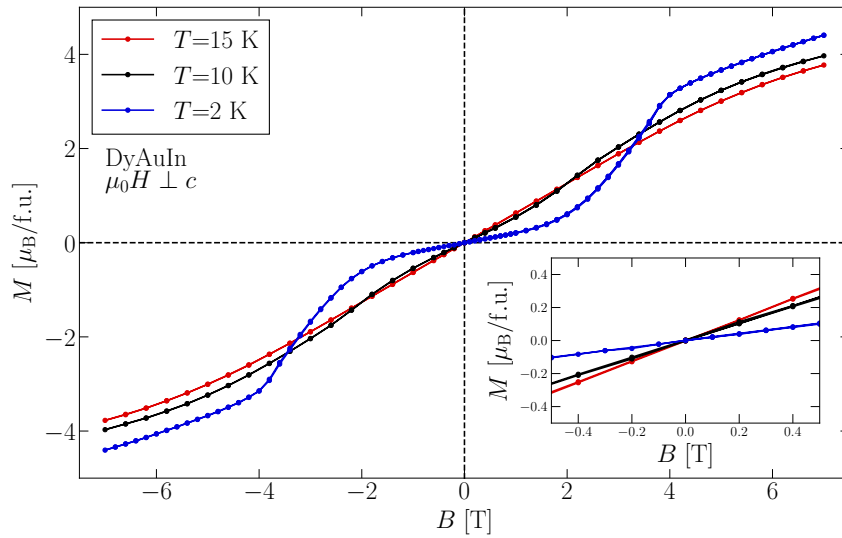


図 4.23 DyAuIn の c 面内磁化の磁場依存性．転移温度以上からゼロ磁場の状態で測定温度まで降温し， $0\text{ T} \rightarrow 7\text{ T} \rightarrow -7\text{ T} \rightarrow 7\text{ T}$ の順で掃引を行った．インセットは低磁場領域の拡大図．

とが挙げられる．正確な磁化の大きさの見積もりにはより大きな単結晶試料を作製したり，小さな単結晶試料を複数並べるなどして，試料重さの誤差を減らす必要がある．DyPtIn では c 軸方向の磁化が $10\ \mu_B$ よりも小さい値で一度飽和している様に見えたのに対し，DyAuIn では $10\ \mu_B$ まで単調に飽和した．従って DyPtIn よりも c 軸方向と c 面内の異方性は弱いと考えられる．

図 4.23 に c 面内の磁化の磁場依存性を示す．試料のサイズが小さいことから複数個の試料を並べて測定を行った．結晶の形状から c 軸は容易に決定できるが， c 面内については方向を揃えて並べることはできなかった．そのため，得られたデータは c 面内の異方性を平均したものであると考えられる． c 軸方向と異なり転移温度以下でも原点付近にヒステリシスは見られなかった．このことは磁気モーメントの c 面成分が反強磁性的な秩序を形成していることに対応している．磁化過程の定性的な振る舞いは TbPtIn のイジング的なメタ磁性転移ではなく，DyPtIn のブロードなメタ磁性転移と類似している． 2 K で 7 T における磁化の値は $4.4\ \mu_B$ で Dy^{3+} の理論的な飽和磁化より小さくなっている．磁場が c 軸 (x 軸) に平行の時には， 7 T でほぼ飽和磁化に達していたことと併せて考えると， z 軸 (面内の容易軸)， x 軸， y 軸 (面内困難軸) の順にエネルギー的に安定であるような異方性があることがわかる．従って， c 軸方向の印加磁場は，面内反強磁性秩序の対称性を破らないという意味では横磁場であると考えることができるが，イジング模型や， XY 模型における横磁場として捉えることができるか否かは慎重な議論を要する．

c 軸磁場が磁気秩序の形成に与える影響を調べるために，様々な磁場の値で磁化の温度依存性を調べた．結果を図 4.24 に示す． 0.1 T で見られた 12 K 付近の異常は， 1 T や 2 T においても明瞭に見られる． dM/dT で 10 K 付近の傾きが大きくなる点を転移温度とすると，磁場の印加と共に，転移温度が僅かに低温側にシフトしていることがわかる． 4 T における磁化の温度依存性では明瞭な異常点は見られなくなっている． c 軸方向の磁化曲線から 4 T ではほぼ飽和していて低温で強制強磁性相

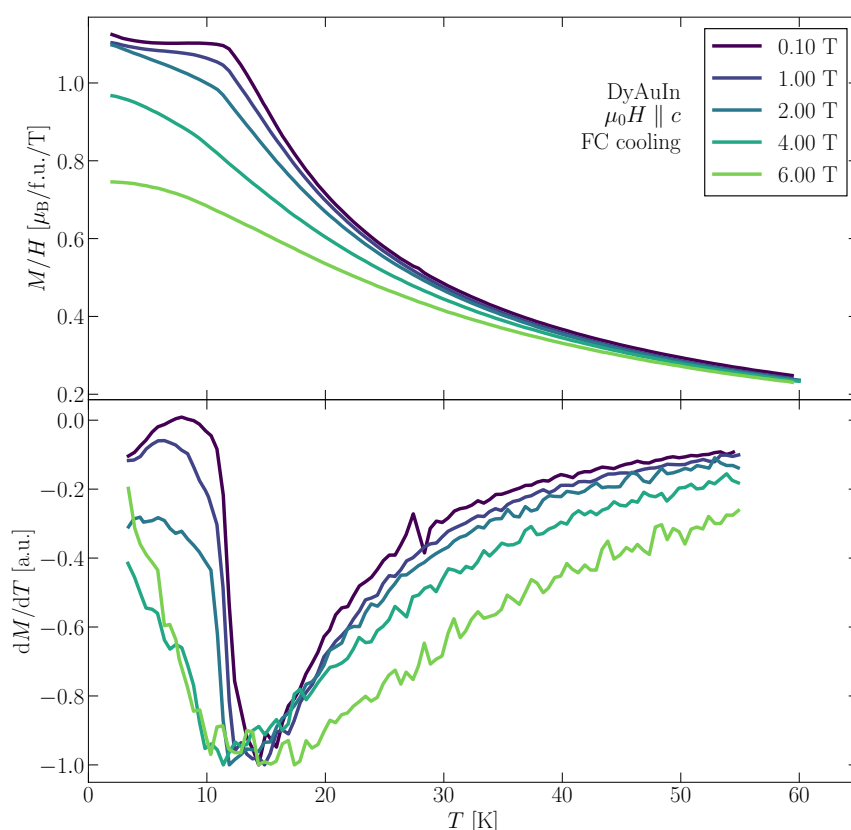


図 4.24 DyAuIn の c 軸磁化の温度依存性．降温過程での測定を行った．

に近い状態が実現していると考えられる．ほぼ飽和している磁場領域の場合，面内の反強磁性磁気秩序有無の c 軸方向へ寄与は少ないと考えられるため，磁気秩序の有無は別のプローブが必要である．

DyPtIn と同様に，面内の磁気秩序の有無を調べるために電気抵抗率測定も併せて行った．転移点以上では低温程抵抗が小さくなる金属的な振る舞いを示している．ゼロ磁場時のデータでは転移温度付近である 12 K 付近で抵抗値が極小をとり，一度降温と共に電気抵抗率が大きくなる．さらに温度を下げていくと 11 K 付近で抵抗値は極大値をとり，再び電気抵抗率は減少に転じる．ゼロ磁場の時，12 K 付近でみられる抵抗率の極小値構造は磁場印加と共に低温側にシフトしていて，6 T や 8 T においてもまだ見られる．2 T の時の極小値をとる温度は 11.5 K であるが，これは磁化の温度依存性から決定した転移温度に一致しているため，少なくとも 2 T 以下の磁場では，極小値構造は磁気秩序化に対応しているものと考えることができる．0 T, 2 T, 6 T, 8 T ではゼロ磁場冷却後の昇温過程（破線）と，降温過程（実線）での値に差異はないが，4 T の時のみ 8.7 K 以下で昇温過程の値の方が小さくなっている．8.7 K は 0 T や 2 T での電気抵抗率でみられる転移点直下の極大値構造に対応すると考えられる為，磁気的な要因によるものであると考えられる．このような振る舞いは，ゼロ磁場冷却後の 4 T の磁場下の昇温過程では 8.7 K 以下で磁気秩序が存在するが，降温過程では 5 K

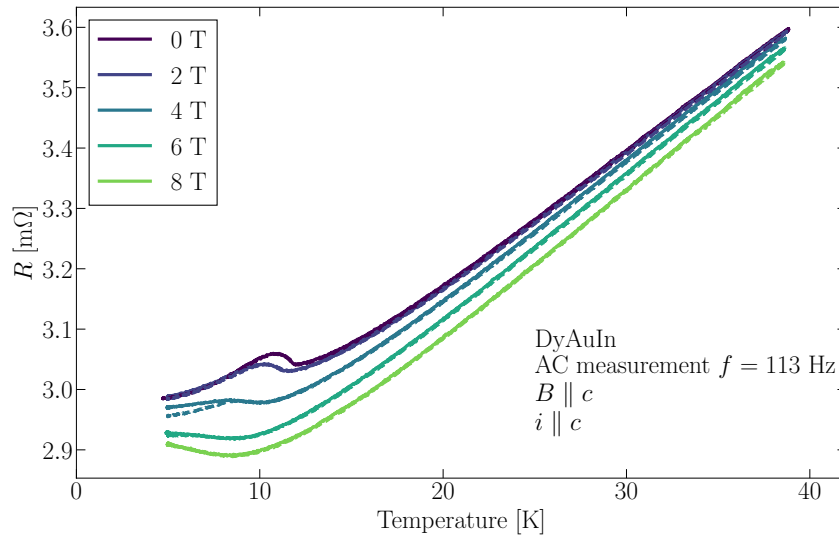


図 4.25 DyAuIn の電気抵抗率の温度依存性．各磁場における降温過程を実線でプロットし，昇温過程は同色の破線でプロットしている．

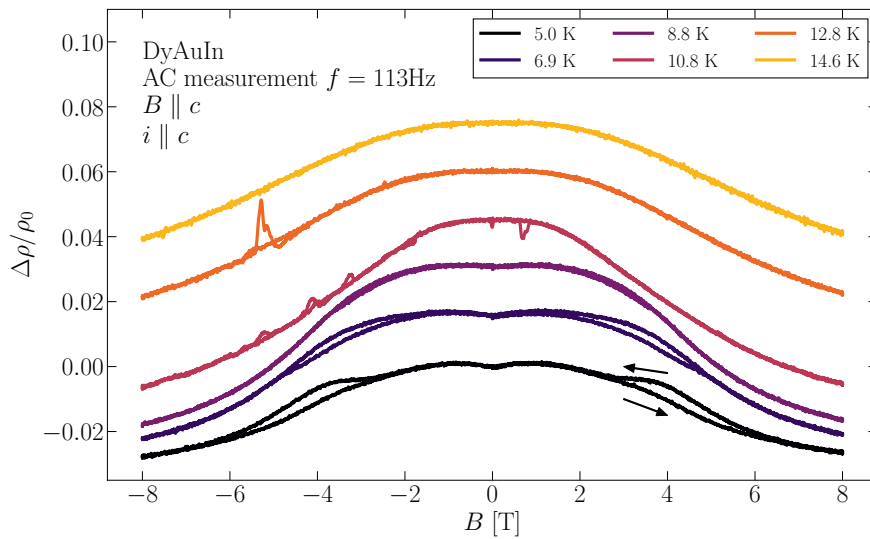


図 4.26 DyAuIn の電気抵抗率磁場の依存性．転移温度以上からゼロ磁場の状態で測定温度まで降温し， $0 \text{ T} \rightarrow 8 \text{ T} \rightarrow -8 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T}$ の順で掃引を行った．

までは磁気秩序が存在しない可能性を示唆している．この場合，転移は一次転移的になっているといえる．磁化の大きさには不連続な飛びは見られなかったが，これは磁化がもともと飽和していて磁化の変化量が非常に小さい為であると考えられる．別の可能性として，ゼロ磁場冷却後の 4 T の磁場下の昇温過程と降温過程とでは実現している磁気秩序が異っているという可能性も挙げられる．何れの場合においても，横磁場による量子揺らぎが系の振る舞いに関与していると考えられる．

図 4.26 に DyAuIn の縦磁気抵抗の測定結果を示す．10.8 K のデータ等に見られる異常点は温調が乱れたことによって生じたノイズである．磁気転移点以下ではゼロ磁場を経由する時に電気抵抗率の傾きが不連続に変わるが，これは強磁性秩序の磁化反転に伴うものであると考えられる．電気抵抗率は弱磁場では磁場と共に大きくなるが，1 T から 2 T 付近で極大値をとり，やがて減少に転じる．加えて，磁気転移点以下の磁気抵抗には増磁過程と減磁過程でヒステリシスが存在する．5 K でのヒステリシスの大きさは 4 T 付近で最大になる．この振る舞いは電気抵抗率の温度依存性で 4 T の時にヒステリシスを示していたこととも整合する．温度依存性の時と同様，秩序-無秩序の違いか別の磁気秩序が実現しているかの二つの可能性が考えられる．しかし，6.9 K の磁気抵抗ではヒステリシスは 0 T 近傍まで開いている．磁化測定の結果から，0.1 T での転移温度は 12 K で温度によるヒステリシスも見られなかったことを考えると，後者の減磁過程で別の相が実現しているという描像のほうがもっともらしいことが分かる．このことは同時に，ヒステリシスの開いている磁場領域では少なくとも増磁過程ではヒステリシスが閉じる磁場までは秩序状態が保たれ，さらに高磁場で無秩序相か，別の磁気秩序相に移行していることを意味する．磁場反転後の磁気抵抗は，正方向と同様の磁気抵抗が観測された．従って，磁場反転に伴い弱強磁性の磁化方向が反転する際に，ゼロ外場冷却時と同様の磁気秩序が再び実現していると考えられる．

DyAuIn について得られた結果についてまとめる．本研究では今まで多結晶の報告しかなかった DyAuIn の単結晶試料の作製に成功した．得られた単結晶試料を用いた磁化測定の結果から，DyAuIn は完全な反強磁性体ではなく， c 軸方向に僅かに磁気モーメントが向いた弱強磁性体であることが明らかになった． c 軸磁場下での磁化や抵抗率の測定結果から，磁場とともに転移温度は低下するものの少なくとも 2 T までは磁気秩序が低温で実現していると考えられる．電気抵抗率の測定から，磁場を印加した状態から温度を下げたり，十分高磁場から磁場を下げた場合には，ゼロ磁場冷却後（相 1）とは別の相（相 2）の存在が示唆された．この場合，特に等温過程での縦磁気抵抗の測定から，磁場を印加することでゼロ磁場での磁気秩序状態とは異なる相（無秩序相か相 2）に移行していると考えられる．これは c 軸方向の磁場がもとの磁気秩序の対称性を破らない方向であることから，量子揺らぎの効果によるものであると考えられる．特に無秩序相に移行していた場合，この転移は横磁場誘起量子揺らぎ効果を駆動力にしているため，0 K においても可能である．0 K における二次的転移の転移点は量子臨界点とみなせる．ただし，この物質においては少なくとも 5 K での縦磁気抵抗においてヒステリシスの閉じる 6 T 以上に転移点があると思われるが，2 K での磁化曲線から 6 T では既に強制強磁性になっているため，横磁場イジング的な量子相転移および量子臨界点とは異なると考えられる．（相 1）と（相 2）の詳細を知ることができれば，カゴメ格子系における量子揺らぎ効果を実験的に検証できる可能性が示唆された．

4.4.3 TbPtIn

図 4.27 に c 軸方向磁場下 ($H_c \leq 8$ T) の電気抵抗率の温度依存性を示す． $B \parallel i \parallel c$ の条件で 2 K/min で温度を下げながら測定を行った．転移温度よりも高い温度では，温度が下がるに従って抵抗率が減少している．磁気モーメント間相互作用は伝導電子を介した RKKY 相互作用であるが，転移温度付近に見られる電気抵抗率の異常は，スピン系の磁気秩序化が伝導電子に影響を与えたとして理解できる．ゼロ磁場の時は転移温度直下で一度電気抵抗率が上昇し，その後は再び低温ほど抵抗率

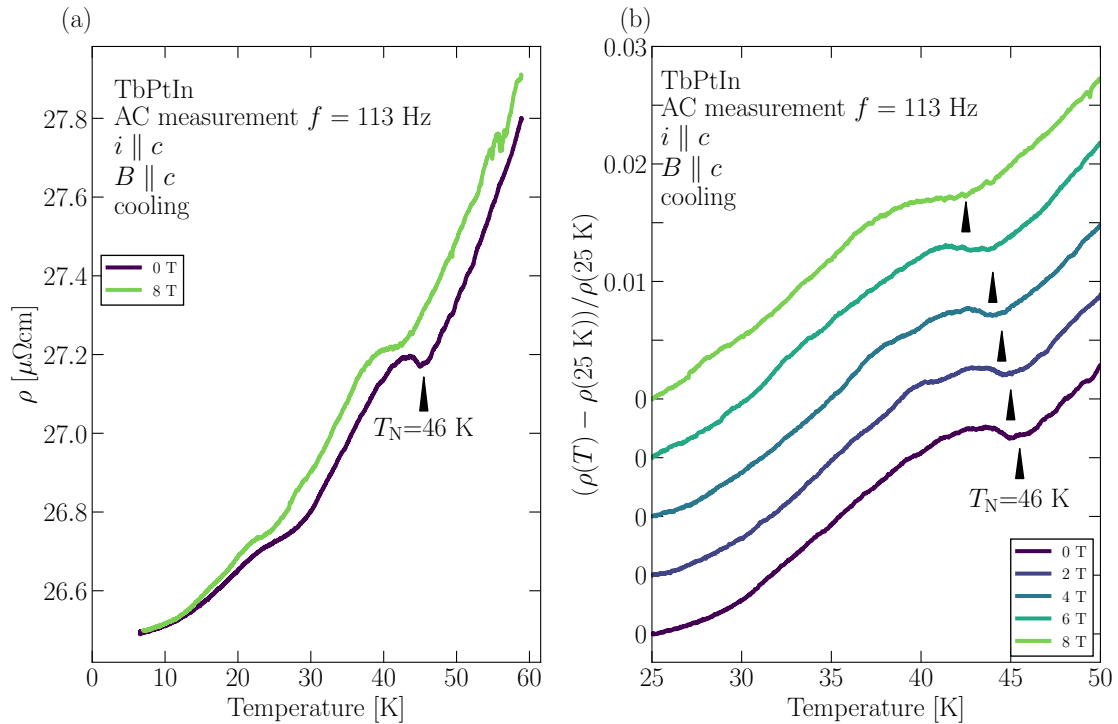


図 4.27 TbPtIn の c 軸磁場下交流電気抵抗率の温度依存性 ($7 < T < 60$) . $B \parallel i \parallel c$ の配置で、掃引速度 2 K/min の降温過程における測定結果 . (b) は転移温度近傍の電気抵抗率温度依存性 . 各磁場における電気抵抗率を比較するため、 25 K における電気抵抗率で規格化し、縦軸方向に 0.005 ずつオフセットを設けてプロットしている . 図中の黒矢印は各磁場における異常点を示している .

が小さくなる . 印加磁場を強くすると転移温度が低温側にシフトし、転移に伴う電気抵抗率の上昇は抑制されていく . 転移温度が磁場印加に伴って減少する振る舞いは、横磁場イジング模型の転移温度が横磁場によって減少する振る舞いと整合している .

図 4.28 に c 軸方向磁場下の磁化の温度依存性測定の結果を示す . 磁化率は転移温度よりも高温から、温度低下とともに減少している . 転移温度付近でも明確な異常は見られないが、磁化の温度微分は転移温度直下で大きくなる . 結晶場の影響により転移温度よりも高温からもともと c 面内に向いていた磁気モーメントが、秩序下に伴い c 面内での方向が定まる転移が、 TbPtIn の 46.5 K における反強磁性転移であると考え、 c 面内磁化の温度依存性に比べ、 c 軸磁化の磁気転移前後での変化が小さいことが理解できる .

図 4.29 に転移温度近傍における磁化の磁場依存性を示す . 電気抵抗率の測定から転移温度は磁場印加により低くなることがわかる . 6 T においても 46 K から 43 K 程度まで下がっていることから例えば 44 K での磁化曲線には磁化率に異常が見られる可能性がある . しかし、実際に得られた磁化曲線では転移温度前後での明確な差は確認されず、 44 K でのデータにも異常は見られなかった . 磁化の温度依存性の場合と同様に、 TbPtIn 転移点前後で磁気モーメントが c 面内を向いているという状態に変化が無いためであると考えられる .

磁化の温度、磁場依存性に転移点近傍で明確な異常が見られなかったことから TbPtIn における横

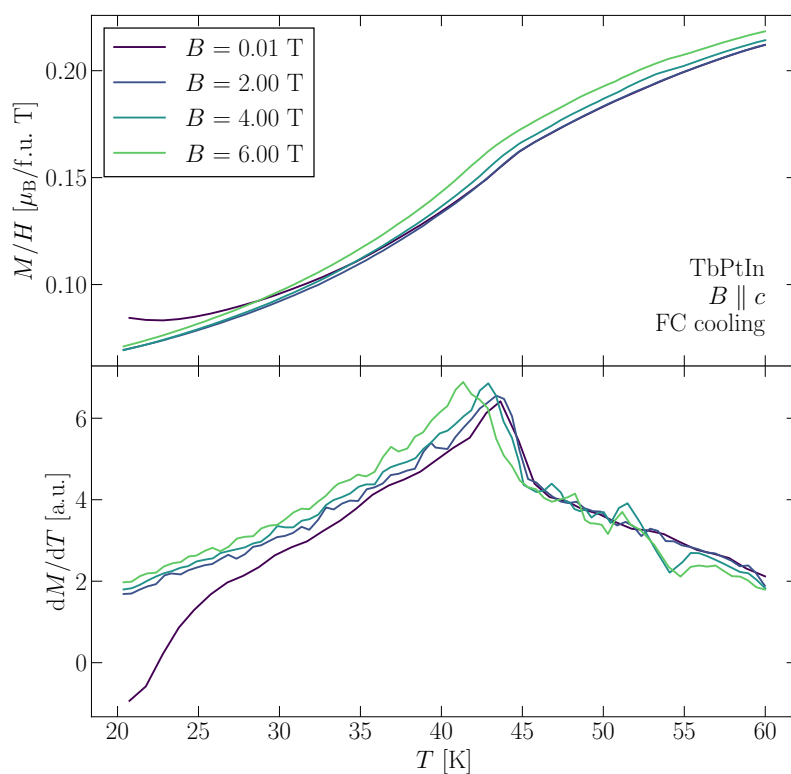


図 4.28 TbPtIn の転移温度近傍における c 軸方向磁化の温度依存性．全て降温過程の測定を行った．上段は各磁場における M/H ．下段は磁化の温度微分．

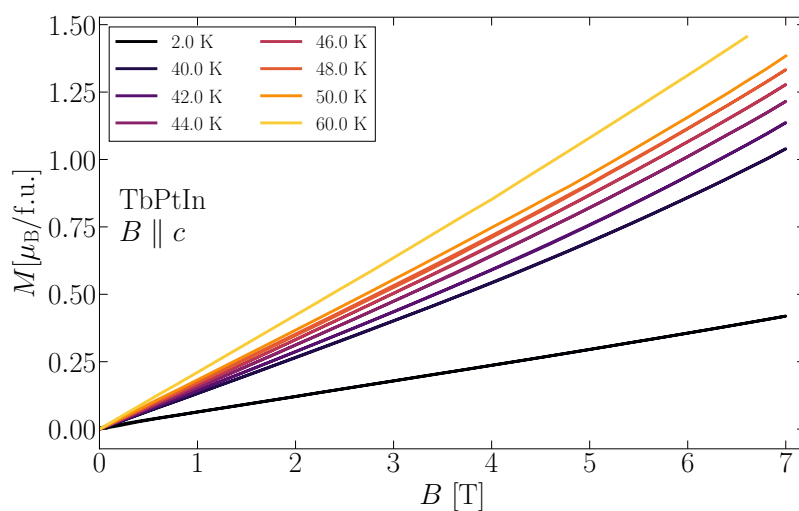


図 4.29 TbPtIn の転移温度 ($T_N = 46 \text{ K}$) 近傍における磁化の磁場依存性．

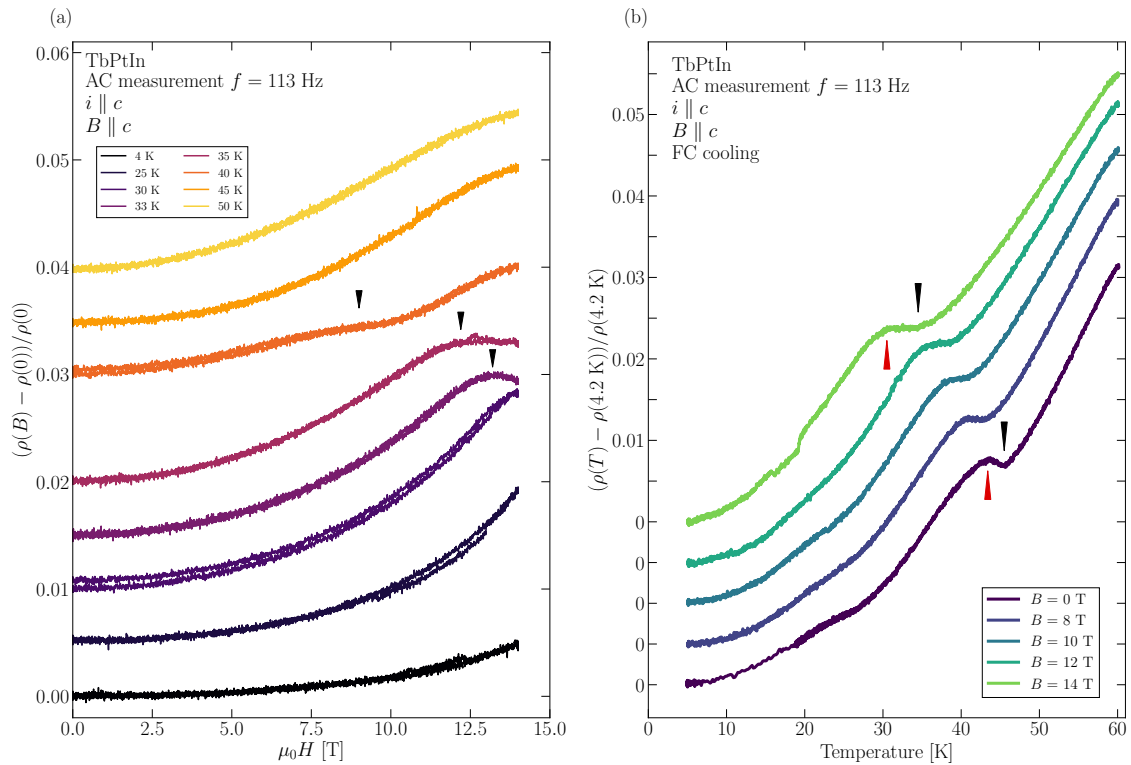


図 4.30 (a) TbPtIn の各温度における縦磁気抵抗．昇磁過程と減磁過程の両方をプロットしている．また，それぞれのデータは各温度のゼロ磁場時の値で規格化している．図中の黒矢印は 40 K におけるキンク構造と 35 K, 33 K におけるピーク構造の位置を示す．(b) TbPtIn の c 軸磁場下交流電気抵抗率の温度依存性．黒矢印は転移温度を示し，赤矢印は転移温度以下で電気抵抗率が再び降温と共に減少に転じる点を示す．

磁場イジング模型的な秩序-無秩序の相転移を調べるためには，電気抵抗率やホール抵抗など伝導特性の方がよいプローブになることが期待できる．

図 4.30 に TbPtIn の各温度における c 軸磁場下縦磁気抵抗測定と， $\mu_0 H_c > 8$ T における c 磁場下電気抵抗率の温度依存性測定の結果を示す． $\mu_0 H_c = 8$ T からさらに印加磁場を強くすると反強磁性転移温度もさらに低くなっている．加えて，磁場変化に対する転移温度の減少率が磁場が強くなるに従い大きくなっている．これは，横磁場イジング模型で期待される転移温度の横磁場依存性とも合致している．印加磁場が強くなるに従い電気抵抗率の転移温度近傍における異常の形も変化している．8 T の時にすでに転移温度以下に見られたピーク構造は殆ど消えていたが，より高磁場では再び電気抵抗率が減少を始めるまでに，図 4.30(b) 14 T のデータにおける $32 \text{ K} < T < 35 \text{ K}$ の様に抵抗率が殆ど温度依存しない領域が現れる．図 4.30(a) から TbPtIn は広い温度範囲で正の磁気抵抗をもつことがわかる．転移温度より高温側である 50 K と転移温度直下の 45 K では電気抵抗率は磁場印加と共に単調に増加している．一方，40 K における磁気抵抗は 9 T 付近でキンク構造を持っている．電気抵抗率の温度依存性のグラフより 40 K という温度は 12 T では転移温度以上で 10 T で転移温度付近であると言えるため，このキンク構造は磁場印加による秩序-無秩序相転移の兆候であると考えられる．35 K や 33 K の縦磁気抵抗では，キンク構造はピーク構造へと変化し，高磁場側に

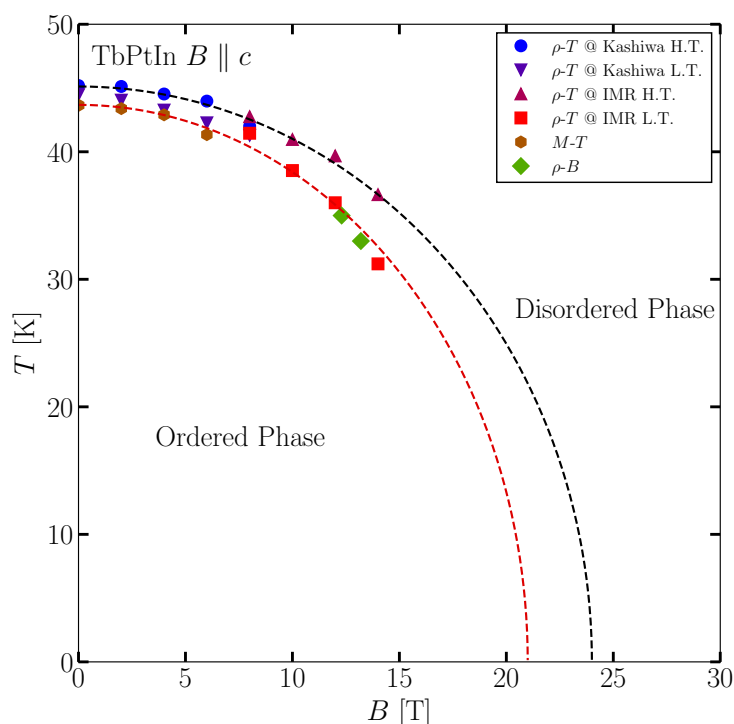


図 4.31 TbPtIn の磁気相図．凡例中の Kashiwa は，Oxford 製の超伝導マグネット MagLab を使用して得られたデータを意味し，IMR は東北大学金属研究所の 15T マグネットを使用して得られたデータを意味する．測定は銀ペーストを付け直した上で同一の試料を用いて行われた．凡例中の H.T. は高温側の電気抵抗率の異常点で図 4.30(b) の黒矢印に相当する．一方，L.T. は低温側から見た電気抵抗率の異常点で図 4.30(b) の赤矢印に相当する．H.T. と L.T. の点をゼロ磁場まで適当な係数 A, B_c を用いて $T(B) = A\sqrt{B_c^2 - B}$ で外挿したものを図中にそれぞれ黒と赤の破線で示している．

シフトしている．

以上を踏まえると，TbPtIn は磁気秩序化に伴い電気抵抗率が上昇することがわかる．そのため，磁場印加によって無秩序化すると電気抵抗率が減少する．ただし，低温程電気抵抗率が低くなる金属的な伝導特性も併せ持つため，ゼロ磁場時の電気抵抗率の温度依存性では転移点直下のみ電気抵抗率が上昇し，さらに温度を下げていくと，ある温度で極大値をとってからは再び電気抵抗率が減少する． c 軸磁場下では転移温度が低くなり，転移温度以下でも電気抵抗率の温度依存性にプラトー領域が現れていた．このことは， c 軸磁場が横磁場として振る舞うことで転移温度が減少し，転移温度以下においても完全に秩序化するまでの温度領域が広がることで磁気秩序化に伴う電気抵抗率の上昇が緩やかになり，低温ほど抵抗が低くなる金属的な電気抵抗率の温度依存性と打ち消し合っていると理解できる．

図 4.31 に 14 T までの定常磁場下電気抵抗率測定及び磁化測定により得られた TbPtIn の磁気相図を示す．ゼロ磁場では 46 K 付近であった転移温度が，磁場印加とともに減少し始め，14 T では 35 K 程度まで下がっている．また，磁場が大きくなるほど単位磁場当たりの転移温度の減少が大き

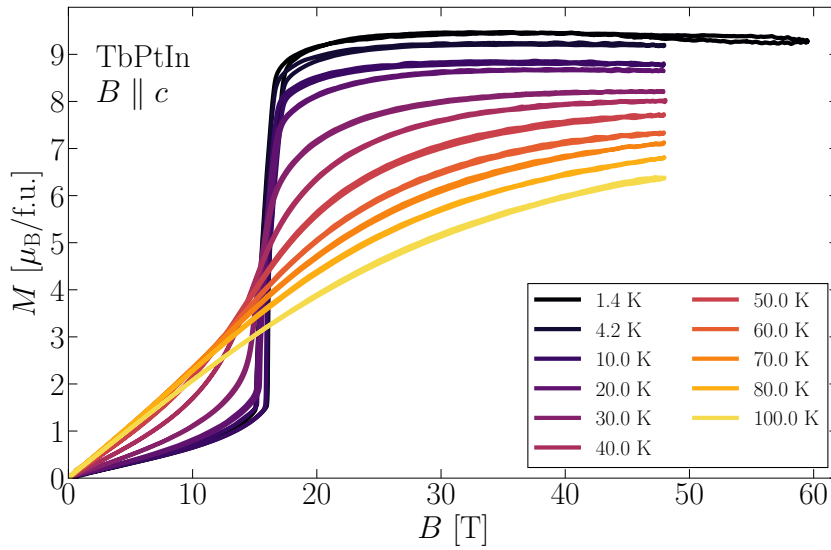


図 4.32 TbPtIn のパルス強磁場下における磁化．

くなっている．この傾向は量子相転移を起こす系に一般に見られるものである．14 T までの転移温度の磁場依存性を 0 K まで外挿すると，20 T から 25 T 程度が量子臨界点であることが予測される．

4.5 TbPtIn のパルス磁場下におけるメタ磁性転移

14 T より高磁場における TbPtIn の調べるためにパルス強磁場下での磁化測定を行った．先にも説明したとおり TbPtIn が横磁場イジング的な磁気転移を示している場合には，転移は二次転移であり，転移点付近での磁化の異常は小さいことが予測される．しかし，系の基底状態がイジング的な描像から外れ，磁場によって $|S_z < 6\rangle$ の状態が多く含まれるようになった場合には磁化の増大として現れることが予測される．従って磁化の測定によりイジング模型で記述することの妥当性の検証を行うことができる．

図 4.32 に TbPtIn のパルス強磁場下で行われた磁化測定の結果を示す．1.4 K で 16 T 付近に 1 T 程度のヒステリシスを伴うメタ磁性転移が確認された．1.4 K より高温においてもメタ磁性転移は見られるが，高温ほどヒステリシスは狭くなっていき転移に伴う磁化の変化も小さくなっている．1.4 K や 4.2 K ではメタ磁性転移後の磁化は Tb^{3+} の $g_J J = 9\mu_B$ から予測される飽和磁化に近い値になっている．1.4 K のみ 60 T 程度まで測定を行ったが，高磁場側に別のメタ磁性転移は見られなかったため，高磁場での飽和している領域では Tb^{3+} の磁気モーメントが全て c 軸側を向いた強制強磁性相が実現していると考えられる．転移温度 $T_N = 46$ K 以上である 50 K や 60 K においてもメタ磁性転移が見られている．さらに高温になるとやがてメタ磁性転移は見られなくなり，常磁性において予想されるランジュバン関数的振る舞いになっている．

図 4.33 に TbPtIn の磁化の磁場微分 dM/dB を示す． dM/dB のピーク構造はメタ磁性転移の転移磁場に対応する．20 K 以下ではピーク構造が二つ存在するが，高磁場側のピーク構造が昇磁過程の転移磁場に対応し，低磁場側のピーク構造が減磁過程の転移磁場に対応する．30 K 以上では二つ

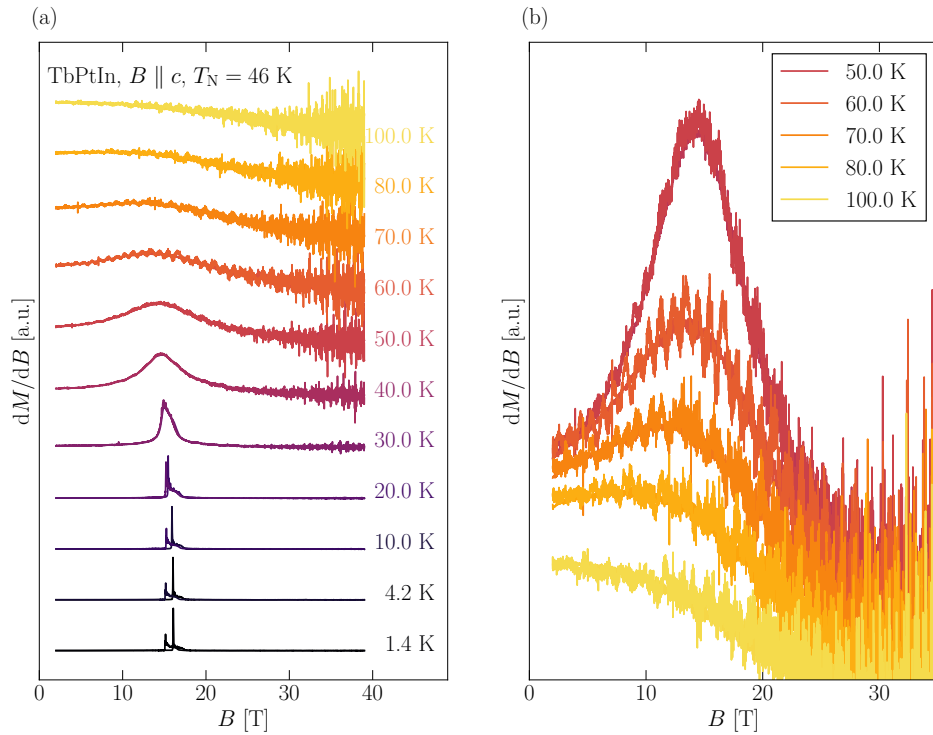


図 4.33 TbPtIn のパルス強磁場下における磁化の磁場微分．(a) 比較のため、各温度における磁化の磁場微分の値を最大値で規格化し、オフセットを設けてプロットした．20 K 以下では二つのピーク構造の内、高磁場側のピークが昇磁過程に対応する．(b) 50 K 以上の磁化の磁場微分．

のピーク構造が合流し単一のピーク構造を持つようになる．これは TbPtIn のメタ磁性転移の一次転移性が高温になるに連れて弱くなり、30 K 付近に存在する三重臨界点より高温では二次転移に変化したことを意味する．転移温度以上でも 80 K までは dM/dB にブロードなピーク構造が存在し、メタ磁性転移的に強制強磁性相へと移っていくことがわかる．100 K では dM/dB は単調減少し、ピーク構造は見られない．

図 4.34 に転移温度よりも十分高温まで含めた c 軸方向の磁化の温度依存性を示す．磁化は転移温度よりも高温である 77 K 付近にピーク $T_{\chi_{\max}}$ をもつ．磁場印加と共に $T_{\chi_{\max}}$ はわずかに低温側にシフトする．常磁性相においてメタ磁性転移を示す f 電子系物質はいくつか報告されているが、多くの場合磁化率の温度依存性にブロードなピークが見られる．例えば CeRu_2Si_2 [43] など重い電子系でみられる常磁性相におけるメタ磁性転移では、転移前後でフェルミ面の構造が f 電子の遍歴性が影響を受けた状態から、 f 電子を局在しているとして伝導特性に関わらないとしたときに予測される構造に変化していることから、 f 電子の遍歴的性質が弱まり、局在性が高まったと理解されている．Tb 化合物でも TbCu_2Si_2 で常磁性相におけるメタ磁性転移が報告されている [44]．文献 [44] では TbCu_2Si_2 のメタ磁性転移は、全体で 100 K 程度の比較的弱い結晶場分裂が異方的な交換相互作用や、より高次のイオン間相互作用と競合して起きているとして説明している．実際に TbCu_2Si_2 は常磁性におけるメタ磁性転移は部分的に結晶場と周りの磁気モーメントから受ける平均場を考慮するこ

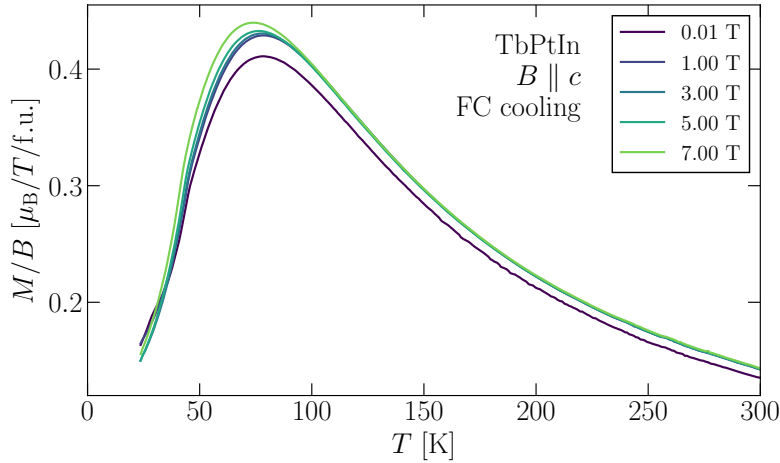


図 4.34 TbPtIn の c 軸方向の磁化の温度依存性。

とにより説明できている。 TbPtIn の場合も、低温ほど基底状態のイジング的な二状態の割合が増加するが、加えてイオン間の相互作用の影響で、転移温度以上においても単一イオンにおける熱揺らぎの効果以上に転移温度以下で見られるようなイジング的二状態が安定化しているものと考えられる。

以上の実験結果をまとめる．磁気相図を図 4.35 に示す．電気抵抗率の測定からは横磁場イジング模型に期待される二次相転移と、転移温度の磁場による減少が見られた．転移温度の磁場依存性から臨界磁場は 20 T 以上であることが予測されたが、実際には 16 T 程度で磁気モーメントが c 軸方向を向く一次のメタ磁性転移が起きることがパルス磁場下の磁化測定により明らかになった．16 T 以上の磁場領域においては既にイジング的な描像は破綻していることから、 TbPtIn では横磁場イジング的な量子相転移を観測することができないと考えられる．30 K 以上の温度ではメタ磁性転移は一次転移から二次転移に変わり、三重臨界点が $20 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ に存在することがわかる．メタ磁性は反強磁性転移温度 46 K 以上でも観測された．80 K 付近までは磁化の磁場微分がピーク構造をとりメタ磁性的振る舞いをする事がわかる．他の常磁性相でメタ磁性転移を示す物質と同様に TbPtIn においても転移温度よりも高温に磁化が極大となる点 $T_{\chi_{\max}} = 77 \text{ K}$ が存在する．100 K ではメタ磁性が見えず、80 K において見られたメタ磁性的振る舞いも非常に微小であることから、だいたい $T_{\chi_{\max}} = 77 \text{ K}$ を境にメタ磁性を示すことができる．

4.6 平均場近似を用いた解析

観測されたメタ磁性転移の起源を理解するために平均場ハミルトニアン

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \hat{\mathcal{H}}_{\text{CEF}} - g_J H \hat{J}_x - J_{\text{int}} \langle J_z \rangle_T \hat{J}_z \\ & - J_{\text{int}} A \langle J_z \rangle_T \hat{J}_z - K \langle O_2^0 \rangle_T \hat{O}_2^0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

を自己無撞着に解く数値計算を行った．式 (4.9) のように局所的な対称性が $mm2$ であるようなサイトの結晶場ハミルトニアンのパラメータは 9 個存在する．その内、一般に磁気モーメントの異方性を決定するのは $l = 2$ の項である．そのため、本研究では B_l ($l \geq 4$) の項は対称性を $mm2$ に保つた

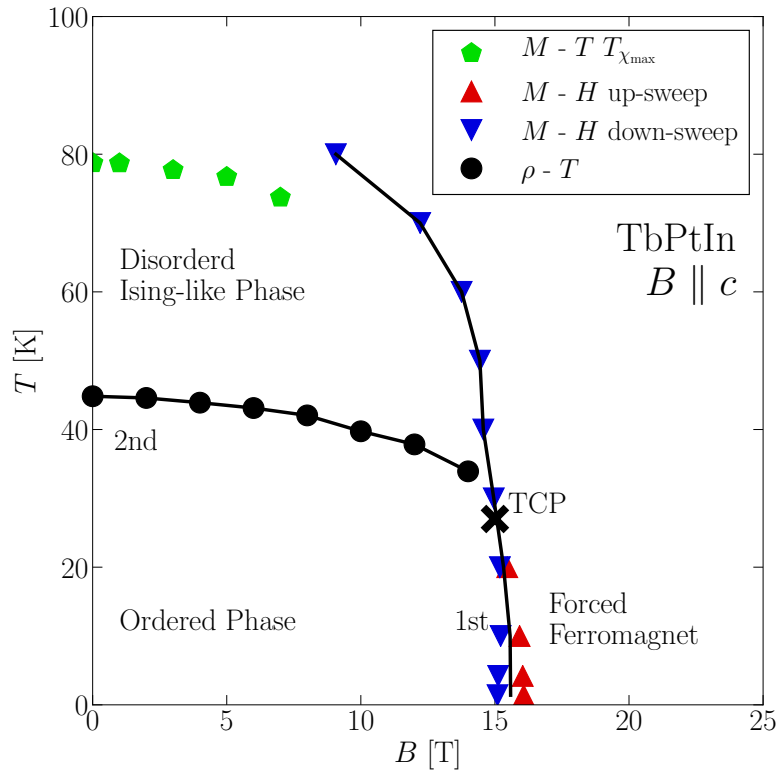


図 4.35 c 軸を磁場方向とした TbPtIn 磁気相図．電気抵抗率測定により得られた二次転移の相境界は，低温における異常点と高温における異常点の中間とした．また，磁化の磁場依存性では，磁化の磁場微分が極大となるような磁場を相境界とした．三重臨界点 (TCP) 以下の温度では転移は一次転移となり，増磁過程と減磁過程でピーク位置が異なるが，二つのピーク位置の中間点を相境界とした．

めに十分小さな係数に固定し，パラメーターの依存性を調べることはしなかった．第二項は x 軸方向の印加磁場により生じるゼーマン項である．本研究では結晶の c 軸方向を局所的な x 軸とした．また第三項は磁気モーメント間の相互作用項である．磁気モーメント間の相互作用の大きさは $J_{\text{int}} > 0$ となるようにとった．TbPtIn では磁気モーメントの容易軸方向は c 面内の $[120]$ 方向もしくは c 軸を回転軸として 120 度回転した等価な方向が z 軸となる． $J_{\text{int}} > 0$ から，それぞれのサイトの局所的な z 軸方向へ磁気モーメントが向いた場合にエネルギー利得があるため，この項がゼロ外場における磁気秩序化の起源として理解できる．第四項も磁気モーメント間の相互作用である． A は z 方向の相互作用との相対的な大きさを決定する．先に説明したとおり，結晶場により定まる Tb^{3+} の基底状態が z 軸方向に偏極している場合は，擬基底状態二重項で張られる部分空間では $\hat{J}_z = 0$ であるから，この項は系の磁気秩序化には関与しない．しかし， x 軸方向への磁場印加により Tb^{3+} の基底状態と励起状態の波動関数が混じり始めると \hat{J}_x は有限の値を持つようになる．特に x 軸方向の相互作用が強磁性的で異方性が $A > 1$ である時には， $|J_z = 6\rangle \rightarrow |J_x = 6\rangle$ ， $\langle J_z \rangle_T \rightarrow 0$ ， $\langle J_x \rangle_T \rightarrow 6$ の変化は，磁気モーメント間の相互作用だけで比較するとエネルギー利得がある．そのため，相互作用の異方性 A はメタ磁性転移の起源となり得る．文献 [44] では TbCu_2Si_2 におけるメタ磁性転移は第四項

表 4.4 $TbPtIn$ のメタ磁性転移を説明するために使用した結晶場および相互作用のパラメーター．パラメーターを変えて系の性質を調べる際，表に記されたパラメーター以外は系の性質に大きく影響を与えない程度の小さな固定値を用いた．具体的には $B_4^0 = 0.001$ K, $B_4^2 = 0.001$ K, $B_4^4 = 0.001$ K, $B_6^0 = 0$ K, $B_6^2 = 0$ K, $B_6^4 = 0.00001$ K, $B_6^6 = 0$ K である．

B_2^0	B_2^2	J	K	A
-0.67 K	0.01 K	1.404 K	0.029 K	1.55

のように磁気モーメントによる平均場の磁場印加方向を考えることにより部分的に再現されている． $RTIn$ が c 軸方向 (局所的には x 軸方向) に磁気モーメントが向いている場合には系は強磁性的な秩序になることから [29], $TbPtIn$ においても x 軸方向の強磁性的な相互作用が存在しても良いと考えられる．第五項は四極子間相互作用項である． $DyCu_2$ [45] や $PrCu_2$ [46] に見られるメタ磁性転移はハミルトニアンに四極子間相互作用を導入することで上手く説明される ([47])．この項は Tb^{3+} においてもメタ磁性転移の起源となることが期待される． $\langle \hat{O}_2^2 \rangle$ は $|J_z = 6\rangle$ に対しては 66, $|J_x = 6\rangle$ に対しては -33 となる．そのため, $K > 0$ の時は $|J_z = 6\rangle$ の時, 第五項のエネルギー自体は最小値となる．しかし, x 方向の磁場などにより基底状態が $|J_x = 6\rangle$ に近づき, $\langle O_2^2 \rangle_T$ が正から負に転じると, $K > 0$ により $\langle \hat{O}_2^2 \rangle$ が最小となる $|J_x = 6\rangle$ の状態がエネルギー的に安定となる．以上の様に第五項は $|J_z = 6\rangle \rightarrow |J_x = 6\rangle$ の変化を増大させる働きがある．

表 4.4 に使用した結晶場と相互作用のパラメーターをしめす．交換相互作用の大きさ J により転移温度が大まかに決定されるため, J の値を固定しつつ他のパラメーターを掃引して調査を行った． K のみの場合は転移温度から与えられた J に対し, 一次転移を起こすための転移磁場が高磁場になり, 実験的に得られた転移磁場を再現することができなかった．一方, A のみの場合は A の値を大きくすることで低い転移磁場を実現できたが, 高温転移磁場が高温になる振る舞いや, 転移に伴う磁化の不連続な変化の値が実験結果と整合しなかった．結果として, K と A の両方を用いることで観測された磁場付近におけるメタ磁性転移をある程度再現することができた．

図 4.36 に計算により得られた磁化の温度, 磁場依存性及び磁気相図を示す．磁化曲線から $TbPtIn$ で低温で観測された 16 T 付近のメタ磁性転移を再現していることがわかる．また, 温度を上げていくと一次転移的な磁化率の不連続な変化は見えなくなり, 二次転移的になっていく． $\langle J_z \rangle_T$ を磁場温度平面上での値から 45 K 以下で z 軸方向に磁気モーメントが向いた, イジング的な磁気秩序相が実現していることがわかる．このことに対応して磁化の温度依存性にも転移温度で以上が見られる．同様の振る舞いは $TbPtIn$ の磁化測定の結果にも見られた (図 4.28)．また転移温度以上でメタ磁性転移が起きる点も再現されてることが 48.1 K や 60.1 K における磁化曲線からわかる． $TbPtIn$ では電気抵抗率の測定により, 転移温度が磁場印加とともに低くなることが示された．計算結果においても磁場印加によりわずかに転移温度が下がる振る舞いが見られた．これに対応して, 磁化の温度依存性にも 70 K 程度にブロードなピークが見られる．以上のように $TbPtIn$ の磁化に見られる振る舞いの多くの点を定性的に再現することに成功した．また, 臨界磁場や $T_{\chi_{\max}}$ の値, ゼロ磁場における転移温度については定量的にも良く再現することに成功した．

再現できなかった点としては転移磁場の温度依存性とメタ磁性転移前後の磁化の値が挙げられる． $TbPtIn$ においてみられた転移磁場の温度依存性に比べ, 計算結果に見られる温度依存性は大きく

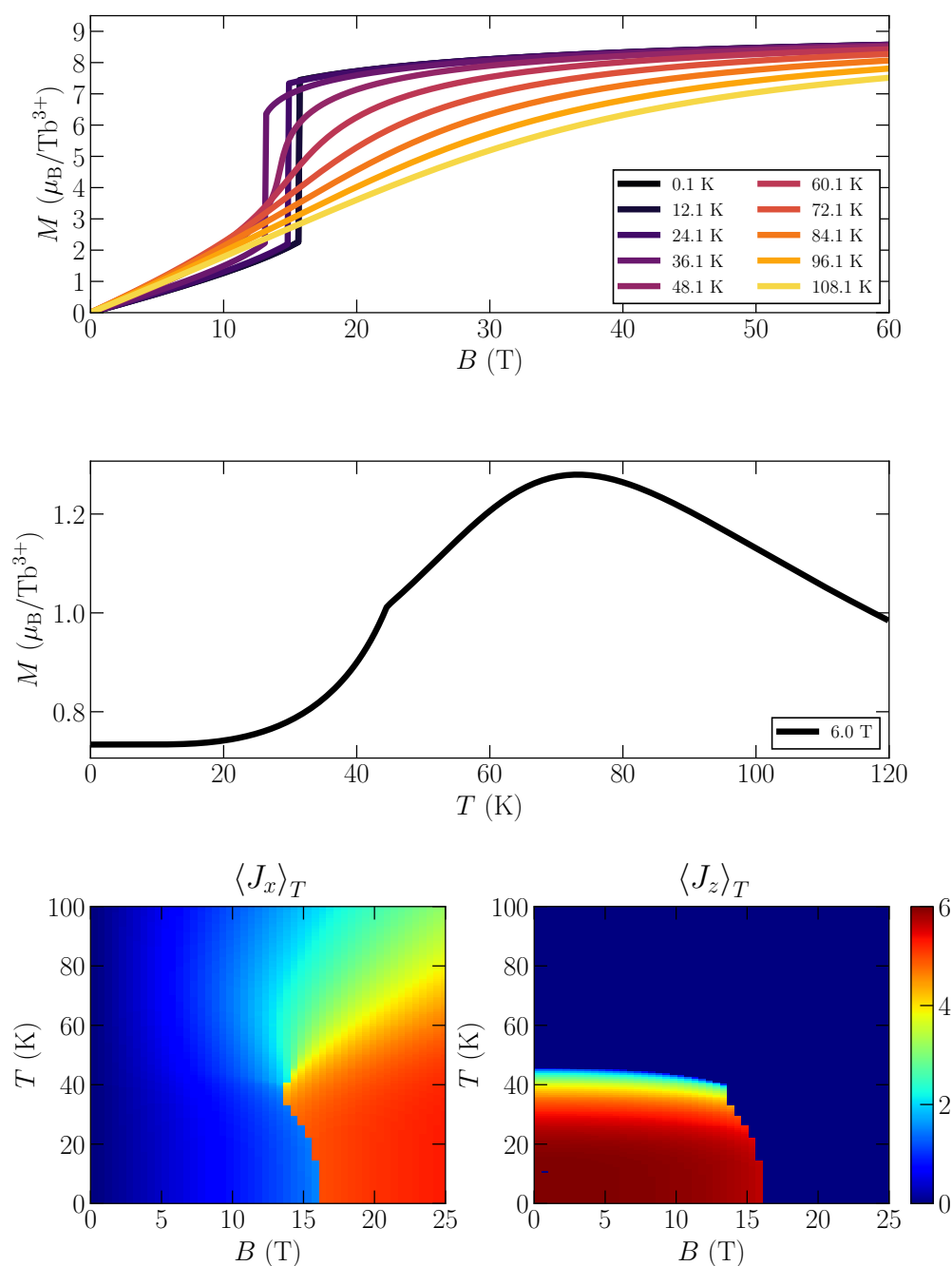


図 4.36 平均場ハミルトニアン式 (4.12) を自己無撞着解 . (a) x 軸方向の磁化の磁場依存性 . (b) x 軸方向の磁化温度依存性 . (c) J_x の熱平均の磁場温度平面プロット . (d) J_z の熱平均の磁場温度平面プロット .

表 4.5 使用した結晶場および相互作用のパラメーター．表に記されたパラメーター以外は系の性質に大きく影響を与えない程度の小さな固定値を用いた．具体的には $B_4^0 = 0.001$ K, $B_4^2 = 0.001$ K, $B_4^4 = 0.001$ K, $B_6^0 = 0$ K, $B_6^2 = 0$ K, $B_6^4 = 0.00001$ K, $B_6^6 = 0$ K である．

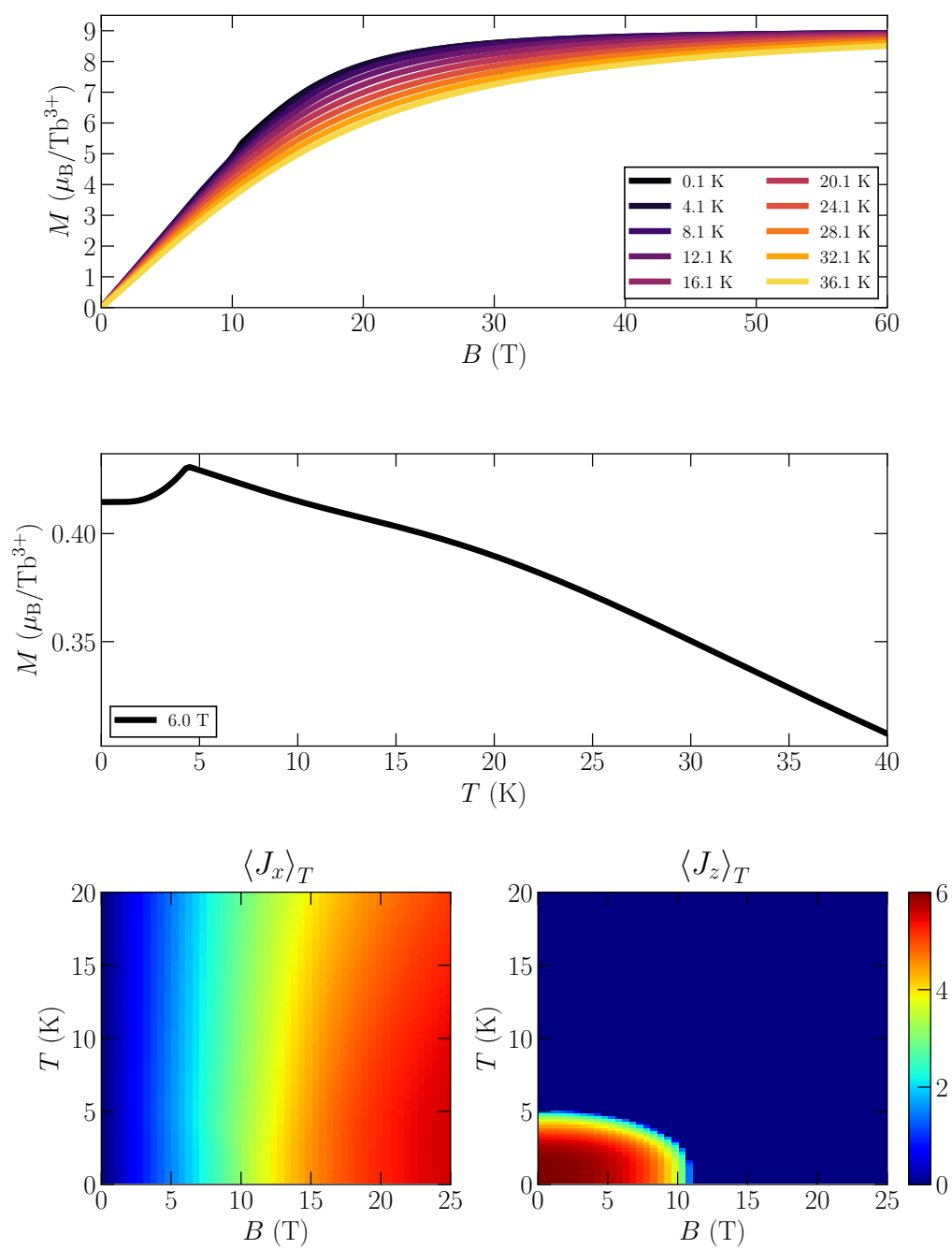
B_2^0	B_2^2	J	K	A
-0.67 K	0.01 K	0.1×1.404 K	0.1×0.029 K	1.55

なっている．また，数値計算の結果では十分低温で一次転移である間は温度上昇とともに低磁場側に転移点がシフトするが，三重臨界点以上になり一次転移から二次転移に変わると，高温ほど転移磁場が僅かに高磁場側にシフトする．メタ磁性転移前後における磁化の値に関しては，計算結果の方がメタ磁性転移前の磁化が大きく，また転移後の磁化は小さく見積もられた．これらは本研究では行わなかった $B_l (l > 2)$ のパラメータを最適化することで再現できる可能性がある．平均場ハミルトニアンを用いた数値計算の結果から，低温における各イオンの基底状態は，結晶場の他に相互作用の影響を強く受けることが明らかになった．従って，結晶場のパラメータの決定は低温における比熱や磁化の振る舞いから調べるのが困難であることが予測される．しかし，[22] の様に $YPtIn$ に少量の Tb^{3+} をドーピングした系を用いることで相互作用項の影響を小さくすれば，効率良く結晶場のパラメータを決定できる可能性がある．また本研究で考慮に入れたハミルトニアンの相互作用項は他のメタ磁性転移を起こす系でメタ磁性転移の駆動力となることが示唆されたものであるが，さらに他の相互作用項を考えることで今回定量的に説明できなかった点をより上手く説明できる可能性がある．

次に表 4.5 のパラメータを用いた計算結果について述べる．前のパラメータに比べて J, K の大きさが $1/10$ になっている．例えば Tb^{3+} サイトに非磁性イオンである Y^{3+} をドーピングして磁性を希釈した場合などを想定している．この時の磁化曲線および，磁気相図を図 4.37 に示す．相互作用の強さを弱くしたため転移温度が，5 K 付近まで下がっていることがわかる．また，磁化曲線より $TbPtIn$ に見られていたメタ磁性転移は示さないことがわかる．メタ磁性転移が見られなくなったことに対応して，磁化の温度依存性にも転移温度より高温ではピーク構造が見られなくなった．一方， $\langle S_y \rangle_T$ の磁場温度平面での値に着目すると，0 K の時，11 T 程度でゼロになっていることがわかる．これは，系が z 軸方向に偏極した秩序状態から，無秩序状態に移行したことを意味する．磁化曲線より，11 T での磁化は $5 \mu_B$ 程あり，イジング性がそれほど強く保たれているわけではないが，相互作用を弱めることにより，メタ磁性転移を伴わず二次転移的に無秩序相へ相転移できることが明らかになった．

再び $B_l (l > 2)$ の影響について考察する．図 4.7 (b) の右下のインセットに示す $Tb_{0.024}Y_{0.976}PtIn$ の磁化困難軸方向の磁化曲線では 7 T で磁化が $1 \mu_B$ 程である．一方，表 4.5 のパラメータで得られた磁化曲線では，低温 7 T で $3 \mu_B$ 程である．どちらも相互作用が結晶場の分裂に比べ弱くなっていることを考えると，異方性を決めるのは主に結晶場である．従って，表 4.4 や表 4.5 で用いたパラメータは結晶場による z 軸方向の異方性を低く見積もっていることがわかる．

平均場近似ハミルトニアンを用いた数値計算の結果についてまとめる． $TbPtIn$ で観測されたメタ磁性転移の起源を調べるために，ゼロ磁場での磁気秩序を説明するために必要である結晶場項，ゼーマン項，イジング軸方向の強磁性的相互作用の平均場項に加え，磁場印加方向の交換相互作用と四極子間相互作用を平均場項を導入した平均場ハミルトニアンを用いて自己無撞着な解を求め相図を作製した．結果として，低温でのメタ磁性転移臨界磁場や転移温度を再現することに成功した．また，転

図 4.37 c 軸を磁場方向とした TbPtIn 磁気相図.

移温度以上における二次的なメタ磁性転移や、弱磁場領域における磁気秩序の磁場による抑制も定性的に再現できた．完全な議論のためには結晶場のパラメータを高次の項まで考えて正しく決定する必要があるが、 z 軸が容易軸となるようなハミルトニアンに対して、 $|J_z = 6\rangle \rightarrow |J_x = 6\rangle$ の相転移における、 x 軸方向の相互作用や四極子間相互作用が果たす役割は変わらない．また、相互作用を弱めることにより実験的に横磁場イジング的な量子相転移にアクセスできる可能性が示唆された．

第 5 章

結論と今後の展望

5.1 結論

本研究では、単一サイト異方性の強く、イジング的であったり XY 模型的である磁性体に対して、磁化困難軸への磁場下での測定を行い、横磁場による量子揺らぎが物性にどのように現れるかを検証した。主な結果は以下の通りである。

1. 一次元横磁場イジング模型モデル物質である CoNb_2O_6 を対称物質として、可視光域の光吸収スペクトルをプローブとして量子臨界点近傍の量子揺らぎの検出を試みた。観測した吸収ピークは横磁場の影響でピーク位置や積分強度が変化した。変化の仕方は転移温度前後で異なっていた。印加磁場を強くすると 6 T 程度で両者の振る舞いは合流したため、6 T 以下の磁場依存性は磁気モーメント間の相関に由来するものだと考えられる。6 T は比熱の測定により求められた相境界よりも高磁場であるが、これは横磁場によって無秩序化した後も、短距離短時間の相関が存在し、500 THz 程度である可視光の光吸収スペクトルにその影響が現れたものとして理解できる。
2. 新奇横磁場イジング模型モデル物質の探索を目的として $RT\text{In}$ 単結晶合成を試み、 TbPtIn 、 DyPtIn 、 DyAuIn の単結晶を得ることに成功した。 c 軸方向の磁場が磁気秩序の形成に与える影響を調べるために得られた単結晶試料を用いて、定常磁場下で磁化と電気抵抗率の測定を行ったところ、 TbPtIn が磁場印加と共に磁気秩序化が抑制され、転移温度が低くなる振る舞いを示した。 TbPtIn に関して、さらに高磁場での振る舞いを調べるためにパルス強磁場下での磁化測定を行ったところ、低温では一次のメタ磁性転移を示し、横磁場イジング模型に期待される二次相転移は見られなかった。メタ磁性転移の起源を調べるために行った平均場近似したハミルトニアンを用いた数値計算の結果によると、観測されたメタ磁性転移は磁気モーメント間の c 軸方向の強磁性的相互作用と四極子間相互作用の存在を過程することで、説明できることが明らかになった。また、非磁性イオンのドーピングなどによってこれらの相互作用を弱くすることで実験的に横磁場イジング的な量子相転移にアクセスできる可能性も、数値計算の結果により示唆された。

5.2 今後の展望

今後も横磁場イジング模型の量子臨界点近傍の物性調査と，新奇横磁場イジング模型の新奇モデル物質探索を行っていく．本研究に関連する内容としては次の二つを計画している．

1. 一軸異方的な磁気モーメントに対して困難軸に磁場印加をすることにより横磁場イジング模型にマップできる． CoNb_2O_6 の場合は，単位胞内に二つの磁気モーメントがあり，転移温度以下でそれぞれが c 軸から ac 面内に $\pm 31^\circ$ 傾いた共面的な磁気秩序を示しているため， b 軸方向が全ての磁気モーメントに対して磁化困難軸となり，横磁場イジング模型にマップできた．しかし，一軸異方的な単一イオン異方性を持つ磁気モーメントからなる物であっても，必ずしも局所的な容易軸が系全体で鏡面的に配列している訳ではない．例えば $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ などスピンアイスとして知られている物質は，各サイトの磁気モーメントは $[111]$ 等価な方向を向いているが，パイロクロネットワーク上に磁気モーメントが配列していることで全体としては共通の磁化困難軸を持たない [48]．これらの物質においても，特定のサイトにとっての磁場困難軸に磁場を印加するとそのサイトでは横磁場イジング的な量子揺らぎが誘起されるため，系全体の性質に誘起された量子揺らぎが影響を与える可能性がある．この効果を検証するために， CoNb_2O_6 の ac 面内に磁場をかけることを考えている．図 5.1 に CoNb_2O_6 における ac 面内磁場の概念図を示す． ac 面内の磁場では，あるサイト (サイト 2) にとって困難軸に磁場を印加した場合，別のサイト (サイト 1) の二つの互いに反平行な容易方向の内，磁場となす角が小さい方に磁気モーメントが固定される．一方，サイト 2 の作る c 軸方向の一次元鎖は b 軸方向に磁場印加した時と同様に横磁場イジング模型にマップできると考えられる．部分的な横磁場の効果が典型的な横磁場イジング模型モデル物質である CoNb_2O_6 で実証できた場合は，次のステップとして，一軸異方的な磁気モーメントから成ってはいるが，非共面的な磁気秩序の為に特定のマクロな困難軸を持たない物質に対し，特定のサイトに対する横磁場を印加することで，横磁場イジング的な量子揺らぎが物性に与える影響を調べる．

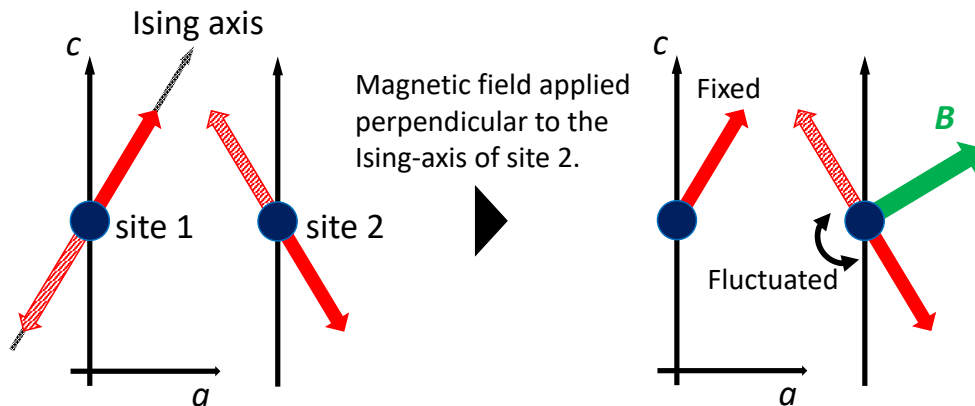


図 5.1 CoNb_2O_6 の ac 面内磁場印加の概念図．

2. 平均場近似したハミルトニアンを用いた数値計算の結果から， TbPtIn でも相互作用の強さを小さくすることで実験的に横磁場イジング的な量子相転移にアクセスできる可能性が示唆された．そこで Tb^{3+} サイトに非磁性イオンである Y^{3+} のドーピングを試みる．文献 [33] において $\text{Tb}_{0.024}\text{Y}_{0.0976}\text{PtIn}$ が磁気秩序を示さなかったことを考えると Y^{3+} をドーピングしていくと相互作用が希釈され，ある転移温度が下がっていく振る舞いが予測される．転移温度が十分下がれば比較的弱い磁場でも横磁場イジング的な量子臨界点が現れる可能性がある．量子臨界点が観測された場合は，量子臨界点近傍での物性を詳しく調査する．また同様の方法により，他の系でもそのままでは横磁場イジング的な量子相転移は示さないが，非磁性イオンドーピングにより相互作用を小さくすることで，量子臨界点にアクセス可能か否かを検証する．

謝辞

本修士論文は2018年4月から2020年3月の間に有馬徳永研究室にて筆者が行った研究をまとめたものです。研究を行う過程で様々な方にお世話になりました。有馬孝尚教授には研究内容の提案から、解析まで幅広く研究を手助けして頂きました。また発表の際にはスライドの確認から、発表練習まで長い時間を割いてお付き合い頂きました。徳永准教授には試料の合成方法から、実験で上手く行かなかった際の原因の切り分け、実験結果の解釈の相談に乗って頂きました。阿部伸行助教には実験装置の使い方を教えて頂いたり、実験室備品の補充を始めとした研究環境の整備をして頂いたりしました。また、東北大学金属研究所での出張実験ではご同伴して頂き、実験の手助けをして頂きました。秘書の上村美江子さんには、各種申請や手続きなどを補佐して頂きました。有馬徳永研究室の先輩や同期、後輩である、藤間友理さん、荒木勇介さん、近江毅志さん、海本祐真さん、佐藤樹さん、蘇丹さん、尾亦恭輔さん、西健太さん、山本圭祐さん、磯貝レオナさん、柳内晃さん、吉田健斗さん、清水龍之介さん、園山樹さん、渡辺柊さんには実験の方法や細かなテクニックを教えていただいたり、日常生活において優しく接して頂いたりしました。定常磁場下光吸収測定と交流抵抗測定は東北大学金属研究所の超伝導マグネットを使用させて頂きました。その際、木村尚次郎准教授には測定系のセットアップの手伝いをして頂きました。パルス磁場下での物性測定では物性研究所の徳永将史准教授、三宅厚志助教に実験から解析までお世話になりました。研究でお世話になった全ての方々に深く感謝致します。最後に大学院修士課程の二年間心身ともに支えて下さった家族に感謝致します。

付録 A

DyAuIn の面内磁場下 ($B \perp c$) 物性

DyAuIn は 12 K 以下で c 面に反強磁性秩序を形成する． c 軸方向に磁場を印加した場合の物性に関しては，本編で述べたがここでは $B \perp c$ に磁化を印加した際の物性について述べる．図 A.1 に c

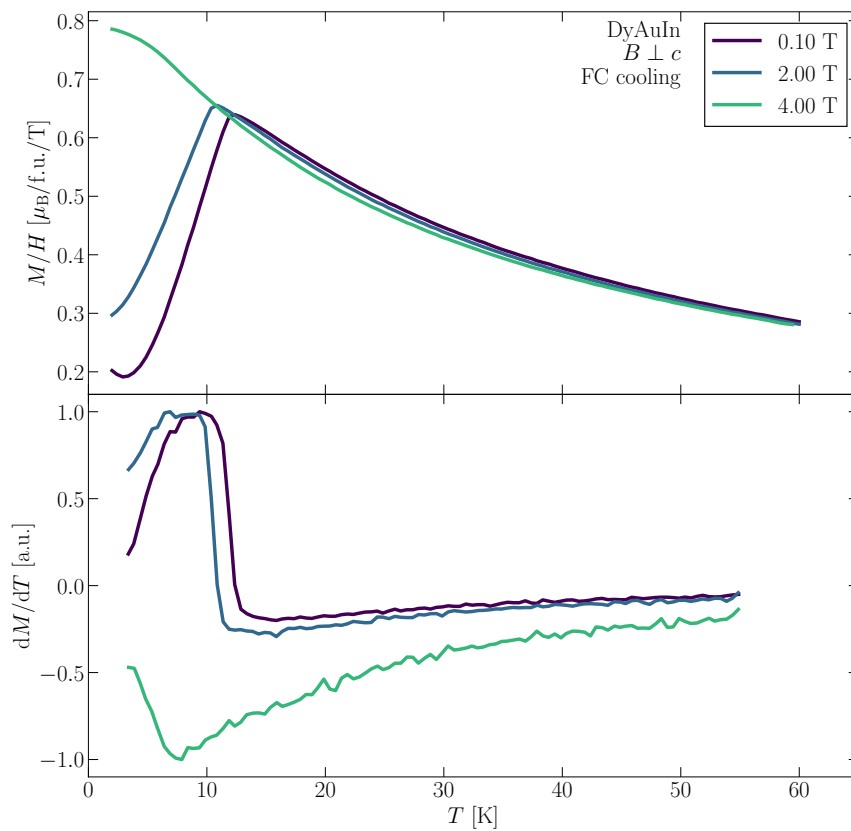


図 A.1 DyAuIn の c 面内磁化の温度依存性．降温過程での測定を行った． dM/dT のデータはそれぞれの磁場における dM/dT の最大値で規格した．

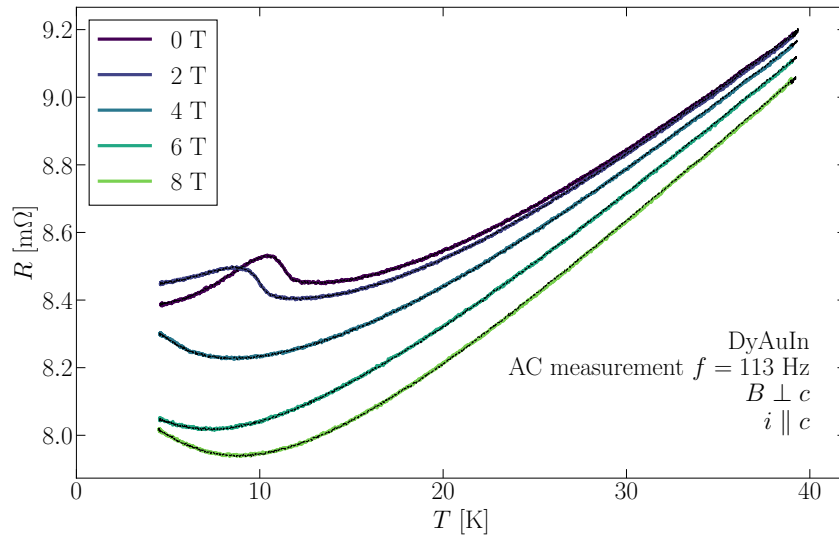


図 A.2 DyAuIn の電気抵抗率の温度依存性．各磁場における降温過程を色付きの線で示し，ゼロ磁場冷却後の磁場下昇温過程を黒の破線で示す．

面内磁化の温度依存性を示す．試料のサイズが小さいことから複数個の試料を並べて測定を行った．そのため，得られたデータは c 面内の異方性を平均したものであると考えられる．0.01 T では 12 K の転移温度以下で磁化の値が小さくなる．同様の傾向は 2 T でも 10 K 程度に見られ，面内方向の磁場によって秩序化が抑制されたことがわかる． dM/dT でも転移温度付近で急峻な変化を示している．4 T では磁化率の減少は見られなくなるが， dM/dT では 8 K 付近で極小となる．これは，図 4.23 の 2 K の磁化曲線と比較すると，4 T 付近で磁化の傾きが不連続に変わっていることに対応していると思われる．DyPtIn と同様であると仮定すると，4 T 以上ではそれぞれのサイトの磁気モーメントがそれぞれの容易軸の内，ゼーマン利得の生じる方向に向いていると考えられる．

図 A.2 に c 面内磁場下の c 軸方向の電気抵抗の温度依存性を示す．測定は降温過程と，ゼロ磁場冷却後の磁場下昇温過程の両方で行い，後者は図中に黒の破線で示した．各磁場での温度依存性について，測定過程による差異は見られなかった．降温とともに電気抵抗率が減少する金属的な振る舞いが見られるが，0 T のときは，転移温度付近の 12 K で一度極小値をとり，電気抵抗率は上昇に転じる．更に温度を下げると，10 K で再び降温と伴に電気抵抗率が減少する振る舞いに転じる．同様の傾向は 2 T でも見られるが，4 T においては降温とともにブロードな極小をとる振る舞いになる．磁化測定で，0.1 T, 2 T と 4 T での振る舞いが異なっていたことに対応していると考えられる．図 A.3 に c 面内磁場下の c 軸方向の電気抵抗の温度依存性を降温過程のみ詳細に測定した結果を示す．0 T のとき，10 K 付近に見えていた極大構造が磁場印加とともに抑制されていく過程が見られる．同時に，12 K 付近の極小構造も磁場印加とともにブロードになり 5.6 T 以下では低温側にシフトしていく．6 T と 8 T では僅かに高温側にシフトしているが，これが磁気秩序に由来するものであるのかを確かめるためには，少なくとも対応する磁場における磁化測定が必要であると考えられる．

図 4.26 に DyAuIn の $B \perp c$ 下横磁気抵抗の測定結果を示す．4.6 K での電気抵抗率に着目する

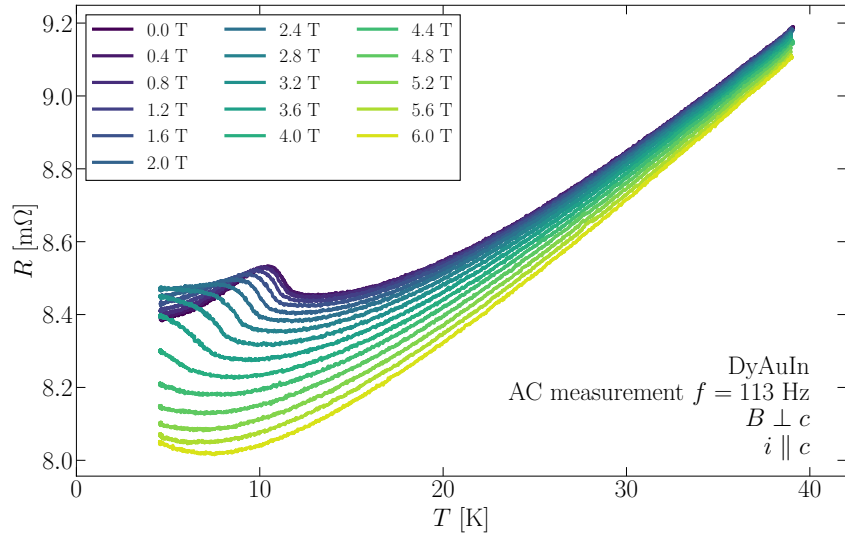


図 A.3 DyAuIn の電気抵抗率の温度依存性．磁場降温過程．

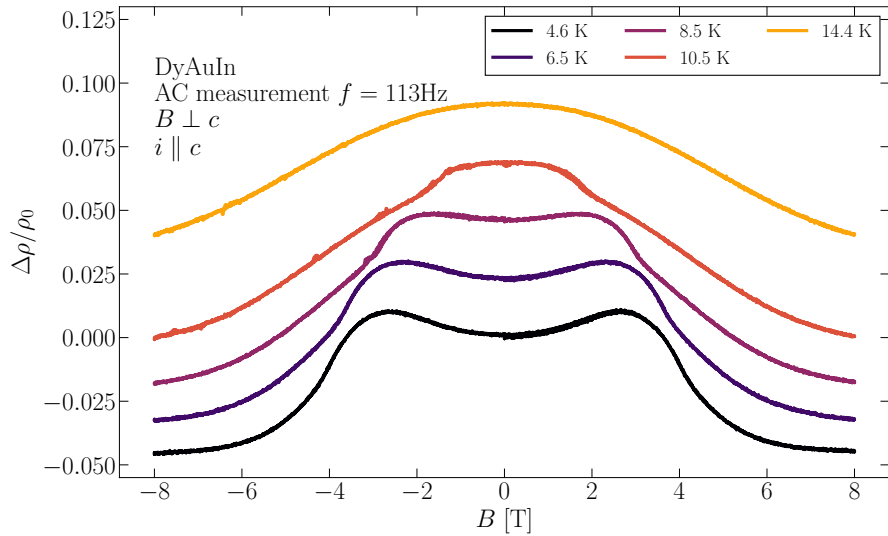


図 A.4 DyAuIn の電気抵抗率の磁場依存性．転移温度から各測定温度までゼロ磁場で降温したのち， $0 \text{ T} \rightarrow 8 \text{ T} \rightarrow -8 \text{ T} \rightarrow 8 \text{ T}$ の順で磁場掃引をした．

と，印加磁場を強くしていくに従い電気抵抗率が僅かに上昇し，3 T 程度で極大値をとった後は減少に転ずる．3 T という磁場は磁化曲線で磁化の傾きが不連続に傾く磁場に対応していると考えられる．極大をとる磁場の値は高温程低い磁場側にシフトしていき，転移温度以上である 14.4 K では磁場印加と共に単調に減少する磁場依存性になる．10.5 K では 2 T 付近の異常は極大構造かキック構造に変化している．10 K での磁化曲線では 2 T 付近に明確な異常が見られなかったことを考えると，電気抵抗率の方が，面内磁気秩序の変化に敏感なプローブであると考えられる．

参考文献

- [1] J. A. Hertz, Physical Review B **14**, 233 (1976).
- [2] S. Sachdev and B. Keimer, Physics Today **64**, 29 (2011).
- [3] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich, Nature Physics **4**, 186 (2008).
- [4] M. Brando, D. Belitz, F. M. Grosche, and T. R. Kirkpatrick, Reviews of Modern Physics **88**, 025006 (2016).
- [5] A. Dutta, G. Aeppli, B. K. Chakrabarti, U. Divakaran, T. F. Rosenbaum, and D. Sen, *Quantum phase transitions in transverse field spin models: from statistical physics to quantum information* (Cambridge University Press, 2015).
- [6] E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, Annals of Physics **16**, 407 (1961).
- [7] P. Pfeuty, Annals of Physics **57**, 79 (1970).
- [8] M. J. Jozef Strečka, Acta Physica Slovaca **65**, 235 (2015).
- [9] S.-W. Chen and R.-B. Liu, Scientific Reports **4**, 4695 (2015).
- [10] D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, Physical Review Letters **77**, 940 (1996).
- [11] T. Liang, S. M. Koohpayeh, J. W. Krizan, T. M. McQueen, R. J. Cava, and N. P. Ong, Nature Communications **6**, 1 (2015).
- [12] W. Scharf, H. Weitzel, I. Yaeger, I. Maartense, and B. M. Wanklyn, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **13**, 121 (1979).
- [13] T. Kunimoto, K. Nagasaka, H. Nojiri, S. Luther, M. Motokawa, H. Ohta, T. Goto, S. Okubo, and K. Kohn, Journal of the Physical Society of Japan **68**, 1703 (1999).
- [14] H. Weitzel and S. Klein, Solid State Communications **12**, 113 (1973).
- [15] R. Coldea, D. A. Tennant, E. M. Wheeler, E. Wawrzynska, D. Prabhakaran, M. Telling, K. Habicht, P. Smeibidl, and K. Kiefer, Science **327**, 177 (2010).
- [16] E. Morosan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **72**, 1 (2005).
- [17] 松浦慧介, "Dynamical structure in magnetic insulators with orbital degeneracy", PhD thesis (東京大学, 2018).
- [18] H. Weitzel, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **144**, 238 (1976).
- [19] R. Borromei, E. Cavalli, and G. Ingletto, Physica Status Solidi (B) **117**, 733 (1983).
- [20] P. Babkevich, A. Finco, M. Jeong, B. Dalla Piazza, I. Kovacevic, G. Klughertz, K. W. Krämer, C. Kraemer, D. T. Adroja, E. Goremychkin, T. Unruh, T. Strässle, A. Di Lieto,

- J. Jensen, and H. M. Rønnow, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **92**, 1 (2015).
- [21] K. W. Stevens, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65**, 209 (1952).
- [22] P. E. Hansen, T. Johansson, and R. Nevald, *Physical Review B* **12**, 5315 (1975).
- [23] C. Ancona-Torres, D. M. Silevitch, G. Aeppli, and T. F. Rosenbaum, *Physical Review Letters* **101**, 1 (2008).
- [24] D. M. Silevitch, C. M. Gannarelli, A. J. Fisher, G. Aeppli, and T. F. Rosenbaum, *Physical Review Letters* **99**, 1 (2007).
- [25] R. W. Youngblood, G. Aeppli, J. D. Axe, and J. A. Griffin, *Physical Review Letters* **49**, 1724 (1982).
- [26] M. J. Stephen and A. Aharony, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, 1665 (1981).
- [27] D. H. Reich, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, *Physical Review Letters* **59**, 1969 (1987).
- [28] S. M. Tabei, M. J. Gingras, Y. J. Kao, P. Stasiak, and J. Y. Fortin, *Physical Review Letters* **97**, 4 (2006).
- [29] A. Szytuła, S. Baran, Gondek, A. Arulraj, B. Penc, and N. Stüsser, *Acta Physica Polonica A* **117**, 590 (2010).
- [30] A. Szytuła, Y. Tyvanchuk, A. Zarzycki, and Y. Kalychak, **1**, 97 (2008).
- [31] A. Szytuła, A. Arulraj, S. Baran, T. Jaworska-GoŁab, B. Penc, N. Stüsser, Y. Tyvanchuk, and A. Zarzycki, *Acta Physica Polonica A* **113**, 1185 (2008).
- [32] O. Garlea, E. Morosan, S. L. Bud'ko, J. L. Zarestky, P. C. Canfield, and C. Stassis, *Journal of Applied Physics* **95**, 6921 (2004).
- [33] E. Morosan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71**, 1 (2005).
- [34] R. Wawrzyńczak, B. Tomasello, P. Manuel, D. Khalyavin, M. D. Le, T. Guidi, A. Cervellino, T. Ziman, M. Boehm, G. J. Nilsen, and T. Fennell, *Physical Review B* **100**, 1 (2019).
- [35] S. Baran, L. Gondek, J. Hernández-Velasco, D. Kaczorowski, and A. Szytuła, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**, 196 (2006).
- [36] L. Gondek, A. Szytuła, S. Baran, and J. Hernandez-Velasco, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 2003 (2004).
- [37] A. Szytuła, W. Baela, L. Gondek, T. Jaworska-Gol, B. Penc, N. Stüsser, and A. Zygmunt, *Journal of Alloys and Compounds* **336**, 11 (2002).
- [38] Y. V. Galadzhun, Z. Vasyl'I, H. Piotrowski, P. Mayer, R.-D. Hoffmann, and R. Poettgen, *Zeitschrift für Naturforschung B* **55**, 1025 (2000).
- [39] E. Moshopoulou, R. Ibberson, J. Sarrao, J. Thompson, and Z. Fisk, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **62**, 173 (2006).
- [40] G. Arnold and N. Nereson, *The Journal of Chemical Physics* **51**, 1495 (1969).
- [41] A. Szytuła, S. Baran, M. Rams, J. Hernandez-Velasco, Y. Tyvanchuk, et al., *Journal of magnetism and magnetic materials* **278**, 392 (2004).

- [42] E. Hellner and F. Laves, *Zeitschrift für Naturforschung A* **2**, 177 (1947).
- [43] R. Settai, T. Takeuchi, and Y. Onuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 1 (2007).
- [44] N. D. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 1 (2009).
- [45] Y. Yoshiyuki, K. Sugiyama, T. Takeuchi, Y. Kimura, D. Aoki, M. Kouzaki, R. Settai, K. Kindo, and Y. Ōnuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 1421 (1998).
- [46] R. Settai, S. Araki, P. Ahmet, M. Abliz, K. Sugiyama, Y. Ōnuki, T. Goto, H. Mitamura, T. Goto, and S. Takayanagi, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 636 (1997).
- [47] M. Doerr*, M. Rotter, and A. Lindbaum, *Advances in Physics* **54**, 1 (2005).
- [48] S. T. Bramwell and M. J. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).