

学位論文

ブリージングパイロクロア格子上の反強磁性体

$\text{Li}(\text{In,Ga})\text{Cr}_4\text{O}_8$ の物性

(Properties of Antiferromagnets $\text{Li}(\text{In,Ga})\text{Cr}_4\text{O}_8$ on
a Breathing Pyrochlore Lattice)

平成 29 年 12 月博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

田中 雄

Abstract

パイロクロア格子反強磁性体は強いフラストレーションを内包し、エキゾチックな基底状態が期待されることから、Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A = Mg, Zn, Cd, Hg$) を代表とするモデル物質が精力的に研究されてきた。最近、パイロクロア格子反強磁性体のモデル物質として新たに2つのCr スピネル酸化物 $LiInCr_4O_8$ と $LiGaCr_4O_8$ が見出された。これらは ACr_2O_4 の A サイトを異なるイオンが占めるため、パイロクロア格子を構成する正四面体が交互に大きさを変えた、ブリージングパイロクロア格子と呼ばれる格子をもつ。この格子は孤立正四面体とパイロクロアの間位置しており、フラストレーションの度合いを系統的に変化させるという特徴をもつ。これらはパイロクロア格子反強磁性体の基底状態およびCr スピネル酸化物の磁性解明の新たな切り口となりうる系であるが、パルク物性測定からは低温で起こる相転移等の詳細は明らかになっておらず、異なる手法による詳細な測定が望まれている。

本研究では $LiInCr_4O_8$ と $LiGaCr_4O_8$ で起こる相転移の詳細を調べ、本系の磁性を明らかにすることを目的とする。そのために、微視的な磁性の検証が可能な核磁気共鳴 (NMR) を主体とした測定を行った。加えて、単結晶の合成および物性測定、ドーブ系の NMR、中性子散乱実験などの多角的なアプローチによる研究を行った。

孤立正四面体に近いブリージングパイロクロア格子をもつ $LiInCr_4O_8$ について、粉末 NMR 測定を行った。NMR で測定された各種物性は、先行研究の磁化率と整合する熱活性型の温度依存性を示し、四面体上で singlet を形成する傾向にあることが確認された。一方で低温の NMR スペクトルは二段階の形状変化を示すこと、核磁気緩和率 $1/T_1$ のピーク温度が、比熱のピーク温度と異なることから、本物質の転移が構造転移と反強磁性転移の二段転移であることが示唆された。反強磁性転移より高温で起こるこの構造転移は、スピンパイエルズ転移として解釈できると考えられる。

$LiGaCr_4O_8$ は $LiInCr_4O_8$ よりも通常のパイロクロア格子に近いブリージングパイロクロア格子をもつ。 $LiGaCr_4O_8$ の粉末 NMR 測定からは、低温で反強磁性転移が分布していることが明らかになった。また、 $LiGaCr_4O_8$ はこれまで粉末試料しか合成されていなかったが、本研究ではフラックス法を用いて単結晶を育成することに成功した。得られた単結晶試料の比熱の温度依存性からは、2本のピークが観測され、 $LiGaCr_4O_8$ では二種類の反強磁性相への転移が起こることが示唆された。また、単結晶 NMR 測定からは、コメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相と、インコメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相への相分離が確認された。NMR スペクトルからそれぞれの転移は一次転移であると判断できるが、一方で常磁性相の $1/T_1$ が二次転移的な発散を示し、本物質が三重臨界点、もしくは更に別の磁気相への二次転移に近い系であることを示唆している。

$LiGaCr_4O_8$ に In を 5% した $LiGa_{0.95}In_{0.05}Cr_4O_8$ の粉末 NMR からは、スペクトルの連続的な変化と $1/T_1$ のピークより、二次の磁気転移が起こることが明らかになった。これは、 $LiGaCr_4O_8$ で観測された二次転移への近接が、ドーブによって実現したものと考えられる。しかし、X 線回折と中性子散乱実験より、この相への転移は Cr スピネル酸化物特有の構造転移を伴っておらず、かつ長距離磁気秩序の発達ではないことが分かった。この基底状態は、四面体単位で $2Up2Down$ のスピン配置をもちながらも、長距離の相関を持たないというある種のネマティック相として解釈できる。

Abstract

In order to investigate exotic ground states in the highly frustrated magnetic system, chromium spinel oxides $A\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) have been studied as model compounds of a pyrochlore antiferromagnet. Recently, A -site ordered chromium spinel oxides $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ were rediscovered to have Cr^{3+} ($S = 3/2$) pyrochlore lattices composed of tetrahedra with alternating sizes. These lattices were named “breathing pyrochlore lattice” after the breathing mode of vibration. Because the spin system on this lattice locates between a pyrochlore antiferromagnet and tetrahedral clusters, $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ attract attention; how the breathing of lattice changes their magnetism and the ground state. These breathing pyrochlore antiferromagnets can be a new path to understand the magnetism of the uniform pyrochlore system; however, their transitions at low temperatures have not been characterized.

In this study we aim to reveal the nature of transitions in $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$. In contrast to the previous work with bulk property measurements, we mainly employed a microscopic probe, nuclear magnetic resonance (NMR). Furthermore, we proceeded this study in combination with single crystal growth of $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$, NMR and neutron scattering measurement on an In doped compound $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$.

We performed ^7Li -NMR on powder $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$, which have a nearly isolated tetrahedra-like lattice due to the large degree of breathing. Consistent with the temperature dependence of magnetic susceptibility in the earlier study, an NMR shift and a nuclear relaxation rate $1/T_1$ show an activated temperature dependence, indicating a singlet ground state with a spin gap. $1/T_1$ exhibits a sharp peak indicating antiferromagnetic (AF) transition at slightly lower temperature than the temperature where the specific heat has a sharp peak. We assumed that $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ shows two-step transition and the one at the higher temperature is a structural transition, which can be interpreted as a spin-Peierls transition.

Powder NMR on $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ with a small alternation indicates a distributed 1st-order AF transition. To avoid powder averaging of the NMR spectra in the AF phase, we tried synthesizing single crystal of $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ by a flux method. We found that LiBO_2 is suitable for the flux and succeeded in growing single crystals of ~ 0.7 mm size. The specific heat of the crystal has two sharp peaks, suggesting that two types of AF transitions occur in $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$. Single crystal NMR measurements confirmed the phase separation of a commensurate AF phase and an incommensurate one. Although both AF transitions are 1st order, $1/T_1$ of the paramagnetic phase exhibits 2nd order-like divergence. These results mean that $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ is located in the vicinity of a tricritical point or another magnetic phase.

We found that the first order AF transitions in $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ are replaced by a 2nd-order transition by slight In doping. However, X-ray and neutron diffraction measurement show that this transition is not accompanied by structural transition, which is typical of chromium spinel oxides, and no magnetic bragg peak is observed in the ordered phase. The ground state can be understood as a kind of nematic state, where spins obey 2Up-2Down arrangements in each tetrahedron but do not have long correlation.

目次

第 1 章	序論	5
1.1	幾何学的フラストレーション	5
1.2	パイロクロア格子反強磁性体	6
1.3	Cr スピネル酸化物の物性	9
1.3.1	結晶構造	9
1.3.2	磁性と相転移	10
1.3.3	反強磁性相における局所励起	12
1.3.4	スピン-格子相互作用	12
1.3.5	磁化プラトー	14
1.4	LiACr ₄ O ₈ (A = Ga, In)	15
1.4.1	ブリージングパイロクロア格子	15
1.4.2	磁化率	18
1.4.3	比熱	18
1.5	混晶系 LiGa _{1-x} In _x Cr ₄ O ₈	19
1.6	本研究の目的	22
第 2 章	実験手法	23
2.1	試料合成	23
2.1.1	Cr スピネル酸化物の合成法	23
2.1.2	LiGaCr ₄ O ₈ 粉末試料の合成	25
2.1.3	フラックス法による LiGaCr ₄ O ₈ 単結晶合成	25
2.2	試料評価と基礎物性測定	28
2.3	核磁気共鳴	29
2.3.1	NMR の原理	29
2.3.2	超微細相互作用	30
2.3.3	電気四重極相互作用	31
2.3.4	NMR スペクトル	32
2.3.5	核磁気緩和率 $1/T_1$	36
2.3.6	スピンエコー減衰率 $1/T_2$	38
2.3.7	実験装置	39
2.4	中性子散乱	41
2.4.1	中性子散乱の原理	41
2.4.2	核散乱	42
2.4.3	磁気散乱	43
2.4.4	実験装置	43

第 3 章	LiInCr₄O₈	45
3.1	NMR スペクトル	45
3.2	核磁気緩和率 $1/T_1$	47
3.3	相転移の考察	47
3.4	LiInCr ₄ O ₈ に関するまとめ	49
第 4 章	LiGaCr₄O₈	50
4.1	粉末 NMR	50
4.2	単結晶試料の物性	54
4.2.1	試料評価	54
4.2.2	基礎物性	55
4.3	単結晶 NMR	60
4.3.1	NMR スペクトル	60
4.3.2	核磁気緩和率	66
4.4	粉末試料と単結晶の差異	67
4.5	磁気構造	68
4.6	転移の次数について	71
4.7	LiGaCr ₄ O ₈ に関するまとめ	72
第 5 章	LiGa_{0.95}In_{0.05}Cr₄O₈	73
5.1	NMR 測定	73
5.1.1	NMR スペクトル	73
5.1.2	核磁気緩和率 $1/T_1$	77
5.2	低温 X 線回折	78
5.3	中性子弾性散乱	78
5.4	中性子非弾性散乱	81
5.5	秩序相における解析と考察	85
5.5.1	Reverse Monte Carlo 法による散漫散乱の解析	85
5.5.2	基底状態の磁気構造	85
5.5.3	NMR スペクトルシミュレーション	88
5.5.4	ネマティック相における励起の特徴	89
5.5.5	基底状態の考察	91
5.6	LiGa _{0.95} In _{0.05} Cr ₄ O ₈ に関するまとめ	93
第 6 章	総括	95
6.1	本研究のまとめ	95
6.2	今後の課題	97
	参考文献	99
	Appendix	102
	謝辞	103

第 1 章 序論

1.1 幾何学的フラストレーション

局在したスピン間に相互作用がはたらくと、スピン系のエネルギーはスピンの相対的な向きによって決まる。しかし、スピンが特定の格子点上にある場合には、相互作用が競合するためにスピンの安定配置がユニークに決まらない。このような状況を幾何学的フラストレーションがあると呼ぶ。単純な例として、上向きか下向きしかとることのできないイジングスピンを考える。隣のスピンとの間に反強磁性的な相互作用がはたらき、スピンは互いに反対側を向いたほうがエネルギーを下げるとする。図 1.1(a) のように正方形の頂点上にスピンを配置すると、全ての隣接スピンが反対向きにする配置が可能である。一方で、図 1.1(b) の正三角形の場合にはフラストレーションが生じ、2 つのスピンを反対向きにすると 3 つ目のスピンは上下どちらを向けても、エネルギー的に縮退している。正三角形の 1 個では、時間反転を除けば基底状態は 3 重の縮退に留まるが、三角格子ではこの縮退が巨視的な数になる¹。フラストレート系の特徴はこの基底状態の巨視的な数の縮退にある。拮抗する主要な相互作用では磁気秩序を起こすことができず、フラストレートしたスピン系は強く相互作用したまま、エネルギースケールを低下させる。その結果、基底状態の巨視的な縮退は揺らぎの影響を大きく受け、新奇な物性の発現が期待される舞台となる。前述のように、反強磁性相互作用と三角形配置の組み合わせはフラストレーションを生じやすい。そのような格子として、2 次元では三角格子やカゴメ格子、3 次元では面心立方格子、パイロクロア格子、ハイパーカゴメ格子などが挙げられる。

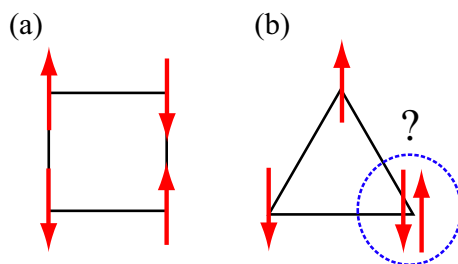


図 1.1: (a) 正四角形、(b) 正三角形上のイジングスピン

フラストレート系の中心的な興味は、絶対零度まで秩序を起こさないスピン液体状態の探索である。ここで言う”液体”とは、長距離磁気秩序をスピン固体、常磁性相をスピン気体として考えると分かりやすく、スピンが特定の方向に固定されていないが、スピン間に強い相関を持っている状態のことを指す。量子スピンの場合には、反強磁性相関があると singlet を形成する方がエネルギー的に有利であるため、2 スピンで singlet を形成して規則的に並んだ valence bond solid (VBS) も基底状態の候補となるが、これはどちらかと言えば”固体”的である。このような singlet の配置の組み換えが起こり、いろいろな配置の singlet 配置の

¹反強磁性イジングモデルでは、全エントロピーの 46.6 % に相当する縮退をもつ [1]。

量子力学的重ね合わせとして記述される resonating valence bond (RVB) が、目指すべき量子スピン液体のモデルとして研究されてきた。実験的には、到達可能な低温までに各種物性に異常がなく、中性子回折や μ SR、NMR 等で磁気秩序していないことが確認された物質がスピン液体の候補となる。ごく限られた物質だけがこの条件をクリアしており、三角格子反強磁性体では κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ [2]、YbMgGaO $_4$ [3]、カゴメ格子反強磁性体では ZnCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$ [4] などが挙げられる。これらの内、量子スピン液体特有の分数励起の観測が報告されているものもある [5, 6]。ただし、これらの系は何らかの形でのディスオーダーを内包しており、RVB のアンダーソン局在として捉えられる、random-singlet state である可能性は否定できない [7, 8]。

その他のモデル物質の多くは何らかの磁気秩序を示す。ただし、フラストレーションのない反強磁性体の転移温度 T_N がワイス温度 $|\theta_w|$ と同程度であるのに対し、フラストレート磁性体では $T_N \ll |\theta_w|$ となる。そのため、 $T_N < T < |\theta_w|$ をスピン液体領域と称する場合もある。主要な相互作用にフラストレーションが生じている場合、一般にこの相転移の原因は $k_B T_N$ のエネルギースケールの摂動である。この摂動は、非フラストレート系では無視できるような弱い相互作用であるが、エネルギースケールが低下させられたフラストレート系では秩序化において重要な役割を果たす。また、それらを排除したとしても、有限の温度効果により、励起状態の状態数が多く自由エネルギーを低下させるような特定の状態が選ばれる場合もある。これらは、フラストレート系の基底状態がもつ縮退が対称性に保護されたものではなく、揺らぎに弱い偶然縮退であることに起因している。ただし、磁気秩序を起こす物質が必ずしもつまらない訳ではなく、フラストレーションによって非共線的な磁気構造が実現したり、特異な励起を示すなど魅力的な物性が展開される。

また、一部の物質では秩序化を起こさないものの、温度の低下とともに揺らぎをスローダウンさせ、真の平衡状態に行き着くことなくガラス様の凍結が起こる。スピングラスと呼ばれるこの状態は、希釈磁性合金系において詳しく調べられてきた。スピングラスが凍結現象か相転移であるかは議論が分かれているが、実験的には比熱に異常をもち、凍結に伴った磁化率の履歴現象が観測されるのが特徴である。一般に、スピングラスにはフラストレーションに加えて、ランダムネスの要素が必要とされる。実際に、フラストレート磁性体でスピングラスが観測される物質には、何らかの形でディスオーダーが含まれ、相互作用にランダムネスが生じている。

1.2 パイロクロア格子反強磁性体

三次元フラストレート系として最もよく調べられているのが、図 1.2 に示すパイロクロア格子である。パイロクロア格子は正四面体を頂点共有させることで形成される。パイロクロア格子反強磁性体は強いフラストレーションをもち、基底状態に大きな縮退をもつ。古典ハイゼンベルグスピンの場合には、縮退の数が以下のように概算できる [9]。他の格子の場合と比較するために、 n 成分、大きさ $|S| = 1$ の古典スピンについて考える。隣接スピン対 $\langle i, j \rangle$ で反強磁性相互作用 ($J > 0$) するとき、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

であるが、 q サイトから成るユニット N 個が、各スピンの b 個のユニットに共有される格子上のスピンを考える場合には、ハミルトニアンはユニット α ごとの全スピン L_α で表現で

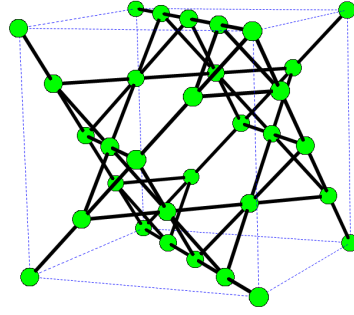


図 1.2: パイロクロア格子

きる。

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2} \sum_{\alpha} |L_{\alpha}|^2 - \frac{J}{2} Nq \quad (1.2)$$

基底状態はユニットごとに $L_{\alpha} = 0$ とするスピン配置であることが分かる。この条件を満たす基底状態の縮退度 D は、熱力学極限において全自由度 F から束縛条件の数 K を引いた $D = F - K$ と計算される。1 スピンごとに $n-1$ 自由度をもつので全自由度は $F = Nq(n-1)/b$ となる。一方で、ユニットごとに $L_{\alpha} = 0$ という束縛条件から、 $K = Nn$ となるので、ユニットごとの縮退度は $D/N = q(n-1)/b - n$ となる。この縮退度は $q > b$ の場合には大きくなり、パイロクロア格子は正四面体 ($q = 4$) の頂点共有 ($b = 2$) なので縮退度 D が巨視的になる。三角格子 ($q = 3, b = 6$) や、面心立方格子 ($q = 4, b = 8$) では、辺共有のために $q < b$ となり縮退度が小さい。この計上方法は、束縛条件が独立でない場合 (e.g. カゴメ格子) では誤った結果を与えるが、パイロクロア格子反強磁性体が基底状態に大きな縮退をもつ、フラストレーションの強い系であることを定性的に示すことができる。

注意すべきなのは、このように基底状態に縮退をもつ場合にも、温度揺らぎによって特定の状態が好まれ、低温で秩序状態が実現する場合である。これは、特定の基底状態近傍の励起状態の状態密度が大きいため、有限温度でその状態が実現する確率が大きくなるために起こる、“order by disorder” と呼ばれる機構である。例えば図 1.3 のように、パイロクロア格子の古典 XY スピンでは、collinear なスピン配列をもつ状態が選ばれる。しかし、古典ハイゼンベルグスピンの場合には、この機構によっても秩序することなく、 $T = 0$ においても相関距離を短く保った、スピン液体状態であると考えられており、“classical spin liquid” もしくは “cooperative paramagnet” と呼ばれる [9]。この基底状態は $L_{\alpha} = 0$ を守り、パイロクロア格子の四面体を頂点として置き換えたダイヤモンド格子上にて、スピンの各成分のフラックスが $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ となる。この基底状態では、スピン相関がべき的になり、また励起状態が電荷をもった欠陥としてみなせるために、“coulomb liquid” と呼ばれる [10, 11]。

一方で $S = 1/2$ の量子スピンの場合には、基底状態の解釈が分かれる。フラストレート系に量子揺らぎが導入されることで、古典系の基底状態がもつ大きな縮重を解き、特定の状態を安定化することや、量子スピン特有のダイマー化に伴う VBS 状態や RVB 状態などのエキゾチックな非磁性状態の実現が期待される。 $S = 1/2$ パイロクロア格子反強磁性体を厳密に取り扱うことは困難なので、対角化が容易な四面体クラスターを出発点としてクラスター間の相互作用を摂動的に取り扱い計算される

Canals and Lacroix は、量子スピンにおいても基底状態はスピン液体状態であり、励起状

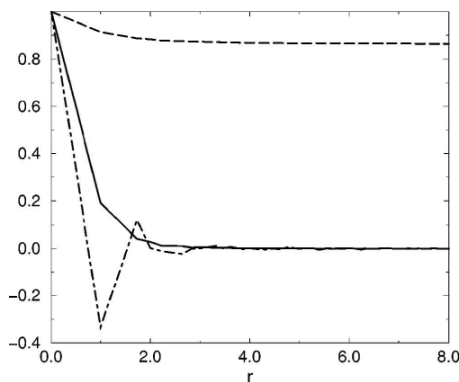


図 1.3: $T = 5 \times 10^{-4}J$ でのパイロクロア格子上の古典 XY スピン (破線) と古典ハイゼンベルグスピン (実線) の collinearity。一点鎖線はハイゼンベルグスピンの相関関数 $\langle S(0) \cdot S(r) \rangle$ [9]。

態の triplet へ有限のギャップをもつと述べている [12]。一方で、Harris *et. al.* と Tsunetsugu は dimer singlet による長距離秩序を示した [13, 14]。両者によって導かれた基底状態では、パイロクロア格子の 4 副格子のうち、3 つが dimer 秩序を形成している。残りの 1 つはディスオーダーしているが、より高度な計算によって最終的には秩序すると予想されている。Isoda *et. al.* は基底状態が、正四面体内で 2 スピンの組が triplet を形成し、それら 2 つの triplet が全体で singlet を形成する plaquette singlet 状態であると示した [15]。また、Koga *et. al.* は正四面体のボンドに異方性を導入して基底状態間の相転移を調べた。その結果、異方性のない正四面体となるパラメータ境界が Harris *et. al.* の提案する dimer signet 状態と、Isoda *et. al.* が提案する plaquette singlet 状態の相境界に対応しているということを示した [16]。このように、基底状態の計算結果の解釈は異なるが、非磁性的な状態が基底状態でスピンギャップをもち、ギャップ中に多数の一重項励起状態が存在するという点は共通している。

スピン液体の観測のため、また、量子揺らぎが導入された際の基底状態の検証を目指し、パイロクロア格子をもつ様々なモデル物質の合成や測定が行われてきた。パイロクロア格子をもつ代表的な化合物として、パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ やスピネル酸化物 AB_2O_4 、C15 ラーベス相構造の金属間化合物 AB_2 などが挙げられる。パイロクロア酸化物は、 A サイト、 B サイトがそれぞれパイロクロア格子を形成しており、スピネル酸化物と C15 ラーベス相構造の場合には B サイトがパイロクロア格子を構成する。しかし、現実の物質では、単純な最隣接間相互作用のモデルでは考慮していない相互作用や、他の自由度との結合によってフラストレーションが解消され、有限温度で磁気秩序相への転移が起こる。例として双極子相互作用 [17]、第 2 次、第 3 次隣接相互作用 [18]、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (DM 相互作用) [19]、ボンドのディスオーダー [20]、スピン-格子相互作用 [21]、などの効果を取り入れることで、特定の秩序状態が安定化されることが示されている。そのため、明確に非磁性的な基底状態を観測することは困難である。

また、スピン液体以外にも、パイロクロア格子上のスピン系ではフラストレーションに起因した特異な状態が実現することが報告されている。例えば $Dy_2Ti_2O_7$ や $Ho_2Ti_2O_7$ などの場合にはスピンの正四面体の $\langle 111 \rangle$ 方向容易軸とする Ising スピンであり、最隣接スピン間の相互作用が強磁性的であるために、2in-2out(2I2O) 構造が安定化される [22, 23]。この状態は、四面体単位で 2I2O を満たすあらゆる状態が縮退しており、常圧の氷における H_2O 分子配置の縮退と等価であることからこのスピンアイスと呼ばれる。低温ではスピンアイス状

態への凍結が起こるが、量子性の導入によるスピナイス状態の“融解”によって、新たなスピン液体状態の実現が期待されている [24]。

また、 $Y_2Mo_2O_7$ では、スピンの規則的な秩序を示さずにランダムな方向を向いて凍結するスピングラス的な状態が観測される [25]。通常スピングラスはフラストレーションとランダムネスの両方が存在する系で実現すると考えられているが、 $Y_2Mo_2O_7$ ではランダムネスの効果なしにスピングラス的な状態が実現するとして興味を持たれている。

1.3 Cr スピネル酸化物の物性

1.3.1 結晶構造

パイロクロア反強磁性体のモデル物質として研究されてきた物質群の一つに Cr スピネル酸化物がある。スピネル酸化物は AB_2O_4 の化学式で表され、 A サイトと B サイトのイオンの選択により、電荷秩序、軌道秩序、超伝導、フェリ磁性など極めて広範な物性の舞台となる [26]。しかし、本稿ではパイロクロア格子反強磁性体のモデル物質として着目し、 A サイトが非磁性元素 ($A = Mg, Zn, Cd, Hg$)、 B サイトは軌道自由度を持たない Cr^{3+} の場合に限定する。

Cr スピネル酸化物の構造を図 1.4(a) に示す。Cr スピネル酸化物の結晶系は cubic であり、空間群は $Fd\bar{3}m$ である。赤丸が A 原子、緑丸が Cr 原子を表しており、それぞれ酸素 O が四面体、八面体に配位している。ここで A サイトのみを抜き出すと、図 1.4(b) のようにダイヤモンド格子となる。また、Cr サイトのみを抜き出すと図 1.4(c) のようにパイロクロア格子を形成している。

Cr スピネル酸化物中では Cr は Cr^{3+} イオンとして存在し、 $3d$ 電子を 3 個もつ。酸素の八面体配位による結晶場を受けて、3 電子は t_{2g} 軌道に入り、軌道の自由度をもたない $S = 3/2$ のスピンとして扱われる。また、Cr はスピン軌道相互作用が小さく、1 イオン異方性が小さいため、 Cr^{3+} イオンの $S = 3/2$ スピンはハイゼンベルグスピンとして捉えることができる。最近接 Cr^{3+} イオンは結合角 90° の酸素で結ばれているため、超交換相互作用は強磁性的である。しかし、Cr スピネル酸化物では Cr^{3+} イオンの軌道の重なりが大きいいため、直接交換

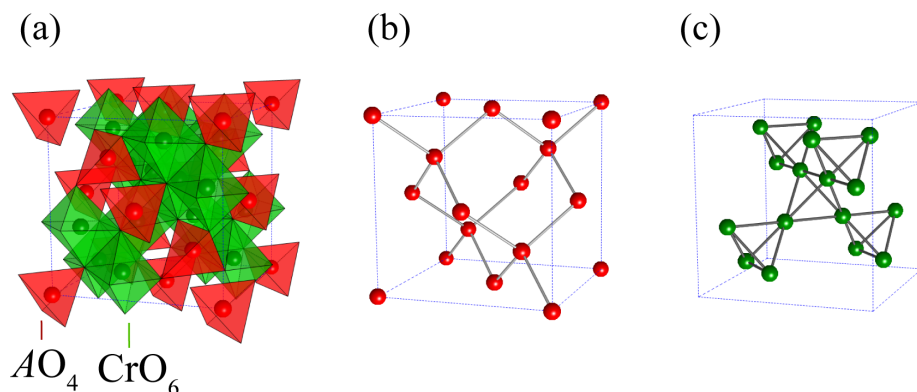


図 1.4: (a) Cr スピネル酸化物の構造。(b) A サイトのダイヤモンド格子。(c) Cr のパイロクロア格子。

による反強磁性的な相互作用が支配的である²[27]。上述した性質から、Cr スピネル酸化物はパイロクロア格子上で最隣接と反強磁性相互作用するハイゼンベルグスピン系の理想的モデル物質として研究されてきた。

1.3.2 磁性と相転移

ここからは、Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 の磁性について、先行研究の例を挙げて説明する。図 1.5 に $A=Cd, Zn$ の磁化率の温度依存性を示す [28]。CdCr₂O₄ は単結晶試料、ZnCr₂O₄ は粉末試料が用いられた。高温では両物質の χ は Curie-Weiss 的な温度依存性を示し、ワイス温度 θ_W は CdCr₂O₄ が $\theta_W = -70$ K、ZnCr₂O₄ が $\theta_W = -390$ K と見積もられている。大きな負の θ_W は、磁気モーメント間に強い反強磁性相互作用がはたらいっていることを意味している。両物質とも転移点以上の温度で χ にブロードなピークをもつ。これは何らかの反強磁性的な短距離相関の発達に関係していると考えられている。例えば、ZnCr₂O₄ の常磁性相における中性子散乱実験から、図 1.6 のようなスピン六量体の形成が示唆されている [29]。この六量体はパイロクロア格子の六角形部分に形成され、Lee *et. al.* は低温ではフラストレートしたスピン系よりむしろ、孤立したスピン六量体として捉えられると提案した。

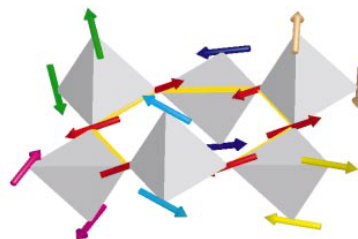
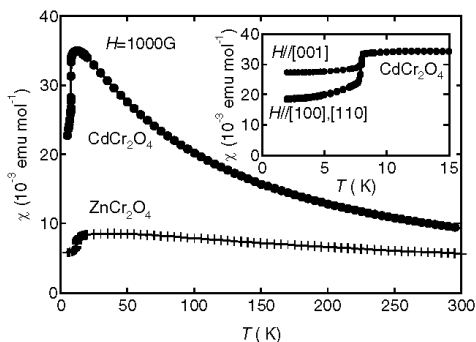


図 1.5: ACr_2O_4 の磁化率の温度依存性。 [28]

図 1.6: ZnCr₂O₄ で示唆されるスピン六量体 [29]

図 1.5 の内挿図に示す磁化率の低温領域を見ると、7.8 K において明確な下落があり、反強磁性転移が示唆される。この測定では [100] 方向に一軸圧力を印加して、構造転移に伴うドメインを整列させているため、転移温度以下で異方性が生じている。この転移温度 T_N は、 θ_W に比べると 1 桁近く小さい。そのため、 ACr_2O_4 ではフラストレーションによって、相互作用の大きさから期待される温度よりかなり低温まで磁気転移が抑制されていると考えられる。先行研究によって見積もられた、 ACr_2O_4 の θ_W 、 T_N 、 $|\theta_W|/T_N$ 、反強磁性相互作用 J (K)、格子定数 a (Å)、Cr-Cr ボンドの長さ (Å) を、表 1.1 にまとめた。表の上段から下段に向かって、Cr-Cr 間の距離が大きくなると、最隣接 Cr 間での直接交換で決まる J や θ_W は系統的に小さくなる。Cr スピネル酸化物の場合、 J はボンド長と線型な関係があることが知られている [30]。

²Cr 間の距離が大きく、軌道の重なりが小さい Cr スピネル硫化物、セレン化物では、直接交換の寄与が小さく、超交換相互作用による強磁性相互作用が支配的である。

A	θ_W (K)	T_N (K)	$ \theta_W /T_N$	J (K)	a()	Cr-Cr()	Ref
Mg	-400	12.5	32	34.4	8.275	2.926	[31, 32]
Zn	-390	12.5	31.2	33-45	8.330	2.944	[33]
Cd	-70	7.8	9	9	8.596	3.039	[28]
Hg	-32	5.8	5.8	4	8.600	3.062	[34]

表 1.1: ACr_2O_4 の各種物性

ACr_2O_4 の磁気転移は構造転移を伴う。これは、 ACr_2O_4 には強いスピン-格子相互作用があり、パイロクロア格子を歪ませてフラストレーションを解消するためであると考えられている。図 1.7 に Chung *et. al.* によって報告された $CdCr_2O_4$ の例を挙げる [35]。(a) はバルクの磁化率の温度依存性であり、反強磁性転移温度の 7.8 K において χ が不連続に変化する。(b) は中性子弾性散乱の測定結果であり、2つの磁気ブラッグピークの強度 (青丸) と、cubic の結晶構造からの a 軸、c 軸方向へのずれ (赤四角) の温度依存性がプロットされている。7.8 K の磁気転移で磁気ブラッグピークが不連続に発達し、同時に結晶構造が c 軸方向に伸びるような構造転移が起こることが分かる。この構造転移により高温で cubic であった格子は tetragonal になる。秩序相の磁気構造は複雑ならせん構造となり、(c) もしくは (d) のような磁気構造が実現すると提案されている。

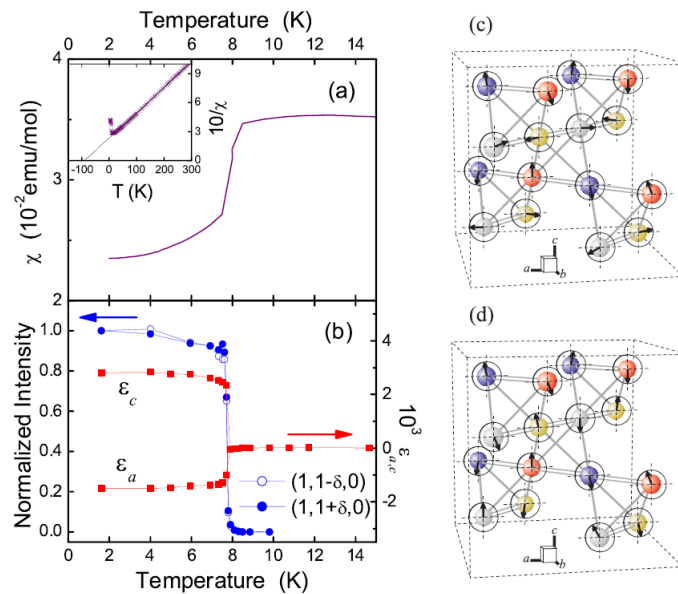


図 1.7: $CdCr_2O_4$ の磁気構造同時転移。(a) 磁化率の温度依存性。(b) 中性子散乱の磁気ブラッグピーク強度 (左) と格子歪み (右) の温度依存性。(c)、(d) 提案された磁気構造 [35]

先行研究によって調べられた ACr_2O_4 の秩序相の結晶構造、磁気構造を表 1.2 にまとめた。いずれの転移も構造転移を伴った反強磁性転移である。磁気構造のパターンは四面体単位での 2 Up-2 Down(2U2D) の collinear 配列を基調にしたものが多いが、磁気構造の詳細や格子の歪み方には違いがある。これは、スピン-格子相互作用に加え、DM 相互作用や長距離相互作用などの微小な摂動の兼ね合いで安定な磁気構造が変化するためと考えられる。

A	磁気構造	秩序相の結晶構造	Reference
Mg	spiral	tetragonal	[36]
Zn	coplanar	tetragonal	[37]
Cd	spiral	tetragonal	[35]
Hg	collinear	orthorhombic	[38]

表 1.2: ACr_2O_4 の秩序相

1.3.3 反強磁性相における局所励起

Cr スピネル酸化物 AB_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) に関する中性子弾性散乱から、磁気構造 (表 1.2) が決定されている。しかし、これらは明確な磁気秩序をもつにも関わらず、中性子非弾性散乱で観測された励起はスピン波的な分散を持たない。図 1.8(a) は単結晶 MgCr_2O_4 の反強磁性相についての非弾性散乱スペクトルである [39]。スペクトルはギャップをもち、4.5 meV 近傍に波数依存性のない励起が観測される。(b) の左図は ZnCr_2O_4 の反強磁性相、右図は $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ のスピングラス相の非弾性散乱スペクトルである [40]。こちらは、粉末試料について測定されている。Cd ドープ系では若干ブロードにはなっているが、ギャップのある励起の特徴は残っている。これらの起源はそれほど明確ではないが、波数依存性がないことから局所的な励起であることが分かる。 MgCr_2O_4 の励起は図 1.6 のような六量体、 ZnCr_2O_4 と $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ は正四面体の局所励起が候補として挙げられている。

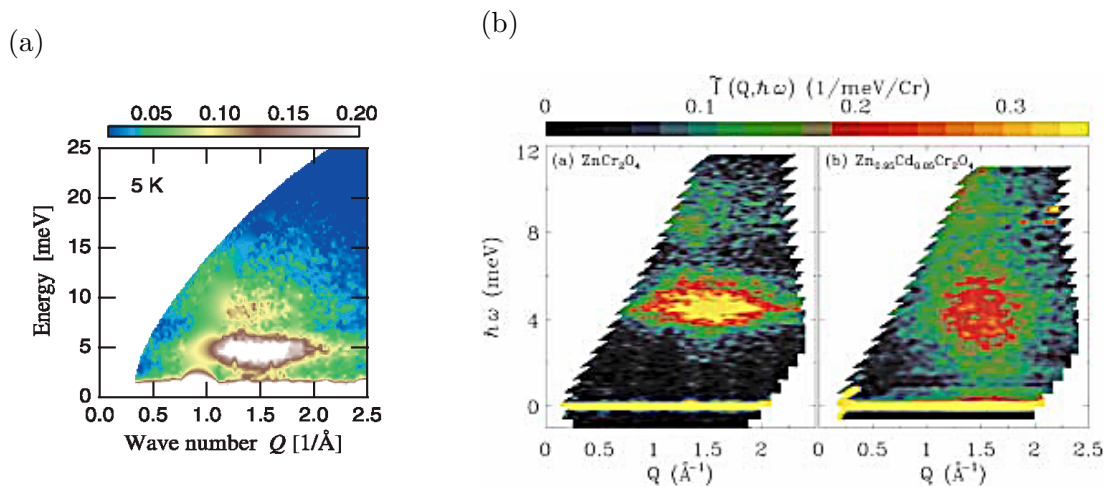


図 1.8: (a) MgCr_2O_4 の反強磁性相の非弾性散乱スペクトル [39]。(b) ZnCr_2O_4 の反強磁性相 (左) と Cd を 5% ドープした試料のスピングラス相 (右) における非弾性散乱スペクトル [40]。

1.3.4 スピン-格子相互作用

Cr スピネル酸化物において、重要な役割を果たすスピン-格子相互作用について説明する。スピン-格子相互作用の原因は、スピン間のボンドの伸縮による相互作用 J の大きさの変化である。ただし、ボンドの伸縮は弾性エネルギーを上昇させるため、交換相互作用によるエネルギー得と弾性エネルギー損の兼ね合いが歪みの度合いを決定することになる。

Yamashita and Ueda は、 ZnV_2O_4 や MgV_2O_4 などの $S = 1$ スピン系における構造転移を説明するために、 $S = 1$ スピンを 2 つの $S = 1/2$ スピンに分割し、VBS 的な秩序を仮定

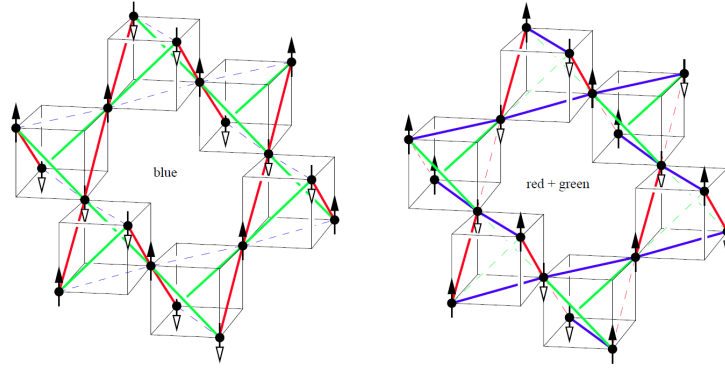


図 1.9: Tchernyshyov *et al.* によって導かれた $Q = 0$ フォノンによって安定化される磁気構造。左は結晶全体が一様に縮む E_g フォノン、右は四面体が交互に伸縮する E_g フォノンの場合の磁気構造。 [21]

した [41]。彼らはスピン-格子相互作用がある場合には、その結合を通じて結晶構造の対称性の低下を引き起こすと述べ、Jahn-Teller 効果やスピンパイエルズ転移との類似性を指摘した。

Tchernyshyov *et al.* は、正四面体の边上での bond-order を対称化して取り扱い、それらをパイロクロア格子に拡張することで $Q = 0$ の場合に安定化される磁気構造について調べた [21]。後述のボンドフォノンモデルで説明するが、スピン-格子相互作用によって反強磁性相の磁気構造は図 1.9 のような collinear なスピン配列をとる。この議論の範疇では dimer が形成されて結晶構造が歪むスピンパイエルズ転移と、反強磁性転移は異なる温度で起こってもよい。しかし、これまで報告された Cr スピネル酸化物では、構造転移と反強磁性転移が分離したような例はない。

上述の現象論的な議論と異なり、微視的に有効スピンハミルトニアンを導出することでスピン-格子相互作用を取り扱う手法がある。スピン-格子相互作用を微視的に取り扱うには i) ボンドフォノンモデル、ii) サイトフォノンモデルの 2 通りがあるが、まずは単純なボンドフォノンモデルについて説明する [42]。古典ハイゼンベルグスピンのハミルトニアンにボンド変調と弾性エネルギー項を以下のように付け加える。

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J(1 - \alpha\rho_{ij})\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{K}{2}\rho_{ij}^2 \right] \quad (1.3)$$

ここで、 α はスピン-格子相互作用の度合い、 ρ_{ij} は S_i 、 S_j 間のボンド長の変化分、 K は弾性係数である。 ρ_{ij} について平方完成することで

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{J^2\alpha^2}{2K} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 + \frac{K}{2} \left(\rho_{ij} - \frac{J\alpha}{K}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right)^2 \right] \quad (1.4)$$

となる。第三項が常に 0 となるような歪みが選ばれるとして、 $\frac{J^2\alpha^2}{2K} = b$ とおくと最終的なハミルトニアンは以下のような “bilinear-biquadratic” 型になる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \right] \quad (1.5)$$

b がスピン-格子相互作用を反映する。 $b > 0$ なので、第二項は collinear なスピン配置を好む。このモデルは極めて単純ではあるが、collinear な磁気構造が好まれることをわかりやす

く示すことができ、また多くのスピン-格子相互作用のある系を定性的に説明することができる。 $\alpha = J^{-1}dJ/dr$ であるが、Cr スピネル酸化物の場合には、 J はボンド長に対して線型に減少するので $b \propto K^{-1}$ となる。これは、格子が柔らかいほどスピン系のエネルギー利得を大きくするために歪むことができる、つまりスピン-格子相互作用が大きいということの意味している。式 1.5 の第一項からは四面体単位で全スピンの和を 0 に、第二項からは全てのスピンを collinear にした状態のエネルギーが低いことが分かる。より高次の相互作用を考えなければ、四面体単位で 2U2D を守るあらゆるスピン配置が基底状態の候補となる。古典モンテカルロ計算からは、coulomb liquid 状態を保ちながらも、一軸を選んでスピンの collinear になる相転移が起こることが示唆されている [43, 44]。この基底状態はスピンの時間反転対称性を守りながら、回転対称性が部分的に破ることから、ネマティック相と呼ばれる [45]。これらの理論については節 5.5.5 で詳しく述べる。

サイトフォノンモデルでは、格子点の変化が結合しているボンド全てに影響を及ぼす、としたものであり、式 1.5 に加えて次の項が加わる。

$$-b \sum_{i,j \neq k} (\hat{e}_{ij} \cdot \hat{e}_{ik}) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k) \tag{1.6}$$

このモデルでは、ボンドフォノンモデルでは考慮できないより長周期の歪みと、それに伴う長距離の相互作用を取り込んでいることになる。Aoyama *et al.* はこのモデルを用いてパイロクロア格子上のスピン系の計算を行ない、複雑な歪みによって全体としては cubic を保ったままの反強磁性相を見出している [46]。

1.3.5 磁化プラトー

上述のようにスピン-格子相互作用は、 $-b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ の形式でよく理解できる。この相互作用はスピン系に、実効的な一軸異方性を付け加えるものとして解釈できる。この相互作用に関連して、Cr スピネル酸化物で観測される興味深い磁化過程にも触れておく。図 1.10(a) のように Cr スピネル酸化物には 1/2 プラトーが出現する [47]。これはスピン-格子相互作用によって 3Up1Down の collinear 構造が安定化されるためである。ボンドフォノンモデルによって計算された図 1.10(b) の相図 [42] は Cr スピネル酸化物の磁化過程をよく再現しているが、最近のより詳細な測定からは、このモデルの範疇を超える、より多彩な相の出現も指摘されている [48, 49]。

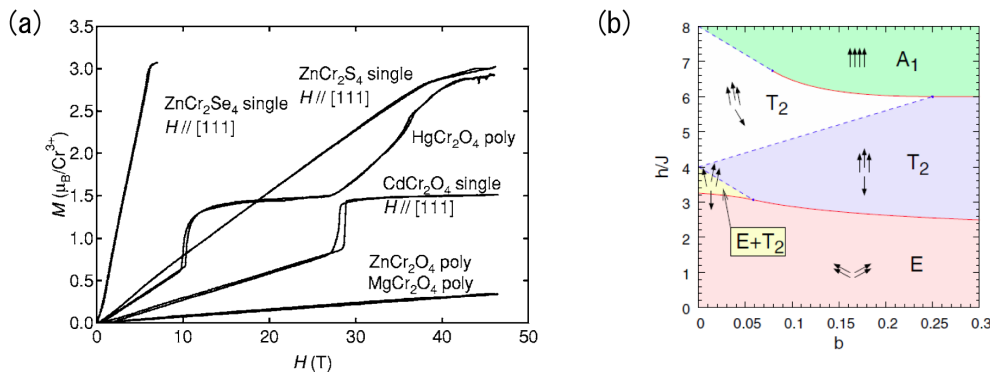


図 1.10: (a)Cr スピネルの磁化過程 [47]。 (b) ボンドフォノンモデルから提案された相図 [42]。

1.4 LiACr_4O_8 ($A = \text{Ga}, \text{In}$)

パイロクロア格子反強磁性体のモデル物質としては、長らく ACr_2O_4 ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) が研究されて、その物性もかなり理解されてきた。しかし、ごく最近になって、関連物質として $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ が見出された。これらは 1966 年に合成が報告されていたが [50]、近年になって Okamoto *et al.* が磁性について着目し、詳細な物性測定が行われた [51]。合成されている試料は粉末多結晶であり、両者とも単結晶試料の合成は報告されていない。これらは図 1.11 のように、Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 の A サイトを異なる非磁性イオンが交互に占め、イオン半径の差に起因して、Cr 正四面体の大きさが交互に異なっている。この格子はパイロクロア格子が等方的な伸縮した格子とみなすことができ、格子振動のブリージングモードになぞらえてブリージングパイロクロア格子と名付けられた。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の結晶構造の対称性は、通常の Cr スピネル酸化物の $Fd\bar{3}m$ から反転対称が失われ、 $F\bar{4}3m$ に低下している。

室温における粉末中性子回折測定によって、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の Cr-Cr ボンドの長さが見積もられている [51]。それぞれの試料において見積もられた、大きな正四面体の辺の長さ d' 、小さな正四面体の辺の長さ d 、それらの比 d/d' を表 1.3 にまとめた。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ を比較すると、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方が格子の伸縮が大きい。従って、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の方が孤立正四面体に近く、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ はより通常のパイロクロア格子に近いブリージングパイロクロア格子をもつと考えらる。

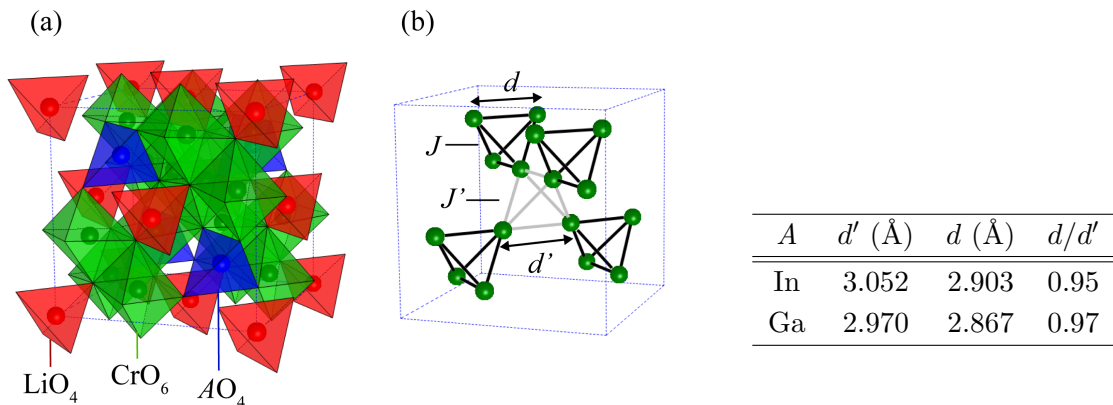


表 1.3: Cr-Cr ボンド [51]

図 1.11: (a) LiACr_4O_8 ($A = \text{Ga}, \text{In}$) の結晶構造。

(b) Cr のブリージングパイロクロア格子

1.4.1 ブリージングパイロクロア格子

同じ大きさの正四面体が頂点共有して構成される通常のパイロクロア格子に対し、ブリージングパイロクロア格子では正四面体の大きさが交互に異なる。そのため、小さい正四面体上の相互作用 J が大きい正四面体の相互作用 J' よりも大きくなる ($J > J'$)。それらの比 $B_f = J'/J$ はブリージングファクターと呼ばれ、ブリージングパイロクロア格子を特徴付けるパラメータとして導入された [51]。Cr スピネル酸化物の反強磁性相互作用の大きさは、電子軌道の重なりによる直接交換によって決まる。先行研究から、相互作用の大きさとボンド長にほぼ線型な関係があることが知られている [30]。表 1.1 に示した $A = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$

の Cr-Cr ボンドの長さを横軸に、それぞれ見積もられた反強磁性相互作用の大きさの縦軸にしてプロットしたグラフが図 1.12 である。この線型関係からは、LiInCr₄O₈ が $J \sim 50$ K、 $J' \sim 6$ K、LiGaCr₄O₈ が $J \sim 60$ K、 $J' \sim 30$ K と見積もられる [51]。さらに、後述の磁化率の温度依存性との整合性を考慮して、LiInCr₄O₈ が $J = 57$ K、 $J' \sim 6$ K、LiGaCr₄O₈ が $J \sim 50$ K、 $J' \sim 30$ K と考えられており、それぞれ $B_f \sim 0.1$ 、 0.6 となる。LiInCr₄O₈ がかなり孤立正四面体よりな格子を持つのに対し、LiGaCr₄O₈ が孤立正四面体と通常のパイロクロア格子のほぼ中間に位置する格子をもつ。

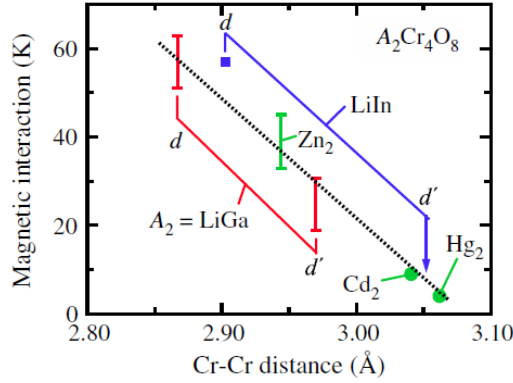


図 1.12: Cr スピネル酸化物における J とボンド長の関係 [51]

格子の伸縮が極端に大きく $J' = 0$ の場合には、ブリージングパイロクロア格子は孤立した正四面体 ($B_f=0$) とみなせる。この場合には以下の様に、孤立正四面体上の 4 スピンについて厳密に計算できる。ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \left(\sum_i \mathbf{S}_i \right) \quad (1.7)$$

ここで \mathbf{S}_i は正四面体上の i 番目 ($i = 1, 2, 3, 4$) のスピン、 J は隣接スピン間に働く反強磁性相互作用 ($J > 0$)、 g は g 因子、 \mathbf{B} は外部磁場を表し、第一項の和は隣接するスピンの組に対して行う。この式は 4 スピンの合成スピン $\mathbf{S}_{\boxtimes} = \sum_i \mathbf{S}_i$ を用いて書きなおすことができる。

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2} \left(\mathbf{S}_{\boxtimes}^2 - \sum_i \mathbf{S}_i^2 \right) - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_{\boxtimes} \quad (1.8)$$

外部磁場 \mathbf{B} が z 方向にかけられており、 $S = 3/2$ である場合、エネルギー固有値は

$$E = \frac{J}{2} \left(S_{\boxtimes} (S_{\boxtimes} + 1) - 15 \right) - g\mu_B B S_{\boxtimes z} \quad (1.9)$$

と表される。 $S = 3/2$ の場合、合成スピンの大きさ S_{\boxtimes} は 0 から 6 までの整数値をとる。各準位の縮退度を、 $S = 1/2, 1$ の場合も含めて、表 1.4 に示す。 $B = 0$ での基底状態は非磁性 ($S_{\boxtimes} = 0$) であり、 $S_{\boxtimes} = 1$ である第一励起状態との間にスピンギャップ J をもつ。

反対に格子の伸縮が全くない場合は、 $B_f = 1$ の通常のパイロクロア格子である。 $0 < B_f < 1$ であるブリージングパイロクロア格子はギャップ的な基底状態をもつ孤立正四面体と強いフラストレーションのある通常のパイロクロアの中間に位置しており、フラストレーションの度合いを B_f で変化させることの可能な興味深い系である。

ブリージングの度合いが極端でないとき、ハミルトニアンは以下のように小 (A) と大 (B) の正四面体上で別に和を取る。

	S_{\boxtimes}						
	0	1	2	3	4	5	6
$S = 1/2$	2	3	1				
$S = 1$	3	6	6	3	1		
$S = 3/2$	4	9	11	10	6	3	1

表 1.4: 孤立正四面体上のスピン系の縮退度

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle_A} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\langle i,j \rangle_B} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.10)$$

古典スピン系の場合は $J > 0, J' > 0$ である限り、基底状態は通常のパイロクロア格子と同じく coulomb liquid であり、長距離磁気秩序は起こらない [52]。量子スピンとして扱おうと、 $S = 1/2$ の場合には通常のパイロクロア格子 [53] と同様の基底状態が実現するが、 $S = 3/2$ の場合には安定な解が少なくなり、特徴的な dimer のパターンが実現する [54]。

しかし、Cr スピネル酸化物について考えるのであれば、スピン-格子相互作用が無視できない重要な要素となる。スピン-格子相互作用が格子のブリージングでどのように変化するかは自明ではないが、 J とボンド長に線型関係がある Cr スピネルでは、ボンドフォノンモデルにおいて $b \propto K^{-1}$ と弾性係数のみに依存する。大小の四面体において、 K にそれほど差がなければ

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle_A} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\langle i,j \rangle_B} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{\langle i,j \rangle} b (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \quad (1.11)$$

というハミルトニアンが、本系の性質をよく表していると考えられる。ただ、実際には低温で何らかの相転移が起こるため、特定の基底状態を安定にする高次の摂動が存在しているだろう。

この節の最後に、LiACr₄O₈ ($A = \text{Ga, In}$) 以外のブリージングパイロクロア格子をもつ物質を紹介する。Ba₃Yb₂Zn₅O₁₁ のは最近合成が報告された物質である [55]。この物質では擬スピン 1/2 をもつ Yb³⁺ イオンが、格子の伸縮が非常に大きいブリージングパイロクロア格子を形成している。そのため、ほとんど $B_f \sim 0$ の孤立正四面体として捉えるのが適切と考えられる。

欠損スピネル AM_4X_8 ($A = \text{Ga, Ge}; M = \text{V, Mo, Nb, Ta}; X = \text{S, Se}$) スピネルの A サイトの一方が交互に欠損している物質群である。スピネルの A サイトを異なるイオンが交互に占める LiACr₄O₈ ($A = \text{Ga, In}$) に対し、完全に一方を欠損させた AM_4X_8 はブリージング度合いが大きく、これらもクラスター系の物理として捉えられる。興味深いのは磁性サイトが中間価数であり、また軌道自由度をもつために、孤立正四面体内で分子軌道を形成するような振る舞いを見せる点である。さらに、八量体 singlet の形成 [56] やマルチフェロイック、スキルミオン相 [57] の出現などから注目を集めている。

また、最近になって Okamoto らのグループにより LiInCr₄S₈, LiGaCr₄S₈, CuInCr₄S₈ のブリージングパイロクロア硫化物の合成が報告された [58, 59]。これらの物性はまだそれほど明らかにはなっていないが、いずれも反強磁性転移を起こすと考えられている。また、これら硫化物は Cr-Cr のボンドが酸化物のものより長いいため、隣接 Cr スピン間の直接交換による反強磁性相互作用が比較的弱い。結果として超交換相互作用による強磁性相互作用の影響が顕在化するため、それら相互作用の平均が反映されるワイス温度も、ブリージングパイロクロア酸化物と比べると強磁性寄りになっている。

1.4.2 磁化率

図 1.13(a) は、LiInCr₄O₈ と LiGaCr₄O₈ の磁化率 χ の温度依存性である [51]。内挿図はそれぞれの逆磁化率を示している。測定は粉末試料を用いて、 $B = 1$ T の磁場中で行われた。両物質の χ は高温では Curie-Weiss 的な温度依存性を示し、フィットから見積もられたワイス温度は LiInCr₄O₈ が $\theta_W = -332$ K、LiGaCr₄O₈ が $\theta_W = -659$ K である。温度の低下に伴い LiInCr₄O₈ の χ は、熱活性型の温度依存性を示し減少する。図中のピンクの曲線がギャップの大きさを 57 K としたときの熱活性型のフィットである。この温度依存性は、小さい正四面体上の 4 スピンが singlet を形成し、低温では磁性が消失する傾向にあることを示唆している。

一方で通常のパイロクロア格子に近いプリージングパイロクロア格子をもつ LiGaCr₄O₈ の χ は、伸縮のない通常のパイロクロア格子をもつ ZnCr₂O₄ と類似した温度依存性をすることが分かる。LiGaCr₄O₈ の χ は 50 K 近傍にブロードなピークをもち、短距離相関の発達を示唆されている。温度の低下に従って、14 K 近傍で χ は急に低下し、この温度で反強磁性転移が起きていると考えられている。

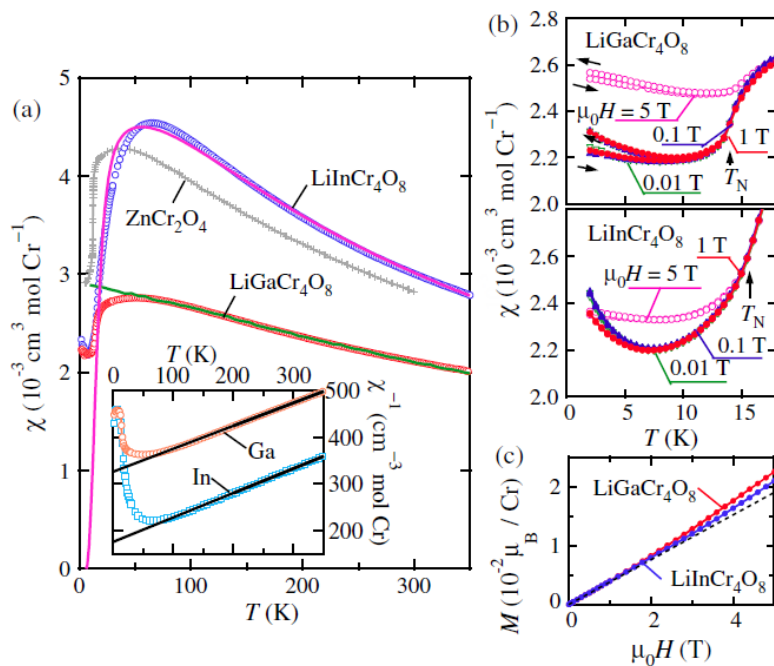


図 1.13: (a) LiACr₄O₈ (A=Ga, In) の磁化率の温度依存性。ピンクの曲線は $J = 57$ K の孤立正四面体の厳密解から計算された温度依存性。緑の直線は古典モンテカルロシミュレーションから計算された温度依存性。内挿図は逆磁化率。(b) 低温領域の拡大図。それぞれゼロ磁場冷却と磁場中冷却で測定されたものが重ねられている。(c) 磁化過程。 [51]

1.4.3 比熱

図 1.14 は先行研究によって報告された、LiInCr₄O₈ と LiGaCr₄O₈ の比熱 C_p/T の温度依存性である [51]。中黒のプロットはゼロ磁場下で、中抜きのプロットは 9 T で測定されたが、磁場依存性はない。LiInCr₄O₈ と LiGaCr₄O₈ の C_p/T はそれぞれ 15.9 K、13.8 K で

鋭いピークをもち、相転移の存在を示唆する。この相転移は、他の Cr スピネル酸化物と同様に、構造転移を伴う反強磁性転移であろうと考えられている。両者の温度依存性を見比べると $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の C_p/T はピーク温度よりも高温からなだらかな裾をもつ。磁化率も転移点より高温から下落を始めることから、短距離相関の発達が原因と考えられている。また、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ のピーク構造を注視すると、図では $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に重なってわかりにくい、14-15 K 近傍にもハンプがあることが分かる。この原因は分かっていない。

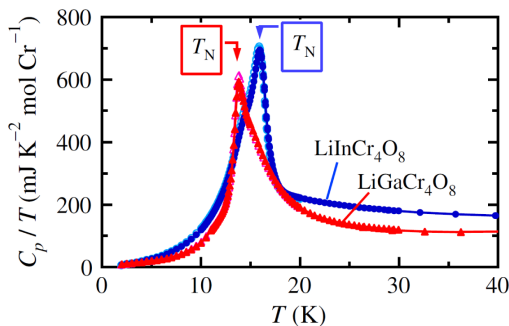


図 1.14: LiACr_4O_8 ($A=\text{Ga}, \text{In}$) の比熱の温度依存性 [51]

1.5 混晶系 $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ の混晶を作ることができる [60]。これらは、固相反応法によって合成された LiACr_4O_8 ($A = \text{Ga}, \text{In}$) をそれぞれ適切な割合で混合して焼成することで得られる。粉末 X 線回折測定によって、 $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ は LiACr_4O_8 ($A=\text{Ga}, \text{In}$) と同様の結晶構造をもち、A サイトを Ga と In にランダムに占めることが確認されている。図 1.15 は格子定数とワイス温度の組成依存性である。格子定数は固溶体濃度に比例し、系統的な合成が成功していることが分かる。 $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ では、混合比 x を操作することで、 $B_f \sim 0.1$ と $B_f \sim 0.6$ のフリージングパイロクロア格子の間の格子を実現することが期待される。ただし、A サイトの Ga と In はランダムに占められるため、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ のような、均一な B_f をもつ格子ではない。

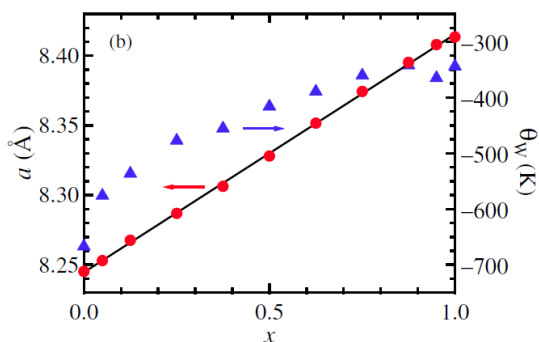


図 1.15: $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ の格子定数とワイス温度の組成依存性 [60]

$\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ の Ga-rich 試料 ($x = 0 \sim 0.125$)、In-rich 試料 ($x = 0.75 \sim 1$) の χ の温度依存性を、それぞれ図 1.16 に示す [61, 60]。Ga-rich 試料では、In ドープの量を増やすと χ の低温での増大が顕著になる。同様のドープによる χ の変化は $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ でも報告されている [33]。In-rich 試料では Ga ドープによる χ の温度依存性の変化は小さいが、低温の Curie 的な上昇が大きくなる。これは常磁性的な不純物によると考えられている。ま

た、 $0.125 \leq x \leq 0.625$ の組成をもつ試料ではゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) の磁化率に差が生じスピングラス転移が起こると考えられる。

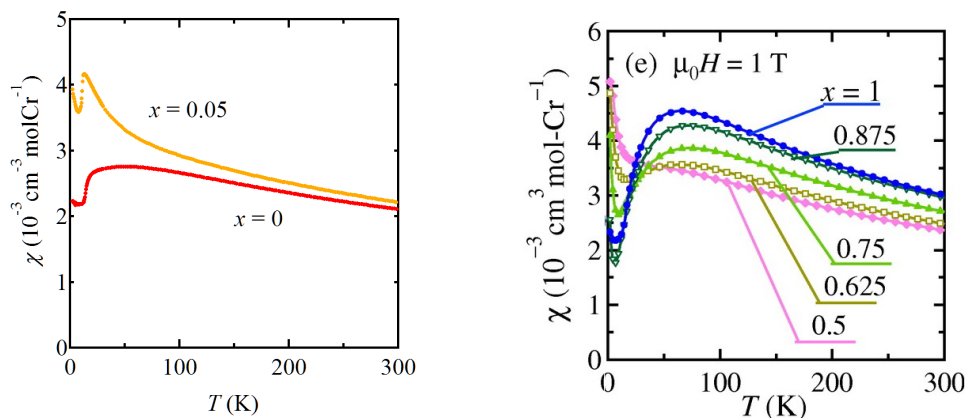


図 1.16: 混晶系の磁化率の温度依存性。左図:Ga-rich 試料 [61]。右図:In-rich 試料 [60]。

Ga-rich 試料 ($x = 0 \sim 0.125$)、In-rich 試料 ($x = 0.75 \sim 1$) の C_p/T の温度依存性は、それぞれ図 1.17 のようになる。Ga-rich 試料でも、In-rich 試料においてもドーピング量を増やすことで、 C_p/T のピークは低温側に移動し、ドーピングによって相転移が抑制されることが分かる。スピングラス転移が起こる組成になると、比熱にはほぼ異常がない。

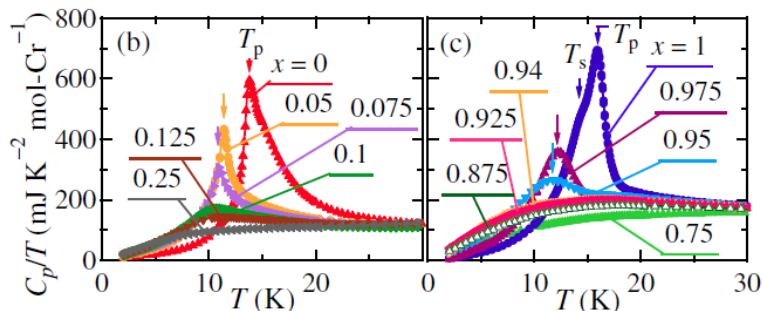


図 1.17: 混晶系の比熱の温度依存性。左図:Ga-rich 試料。右図:In-rich 試料 [60]

磁化率、比熱測定の結果から提案された $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ の相図を図 1.18 に示す。中黒の四角のプロット、丸のプロットはそれぞれ反強磁性転移温度、スピングラス転移温度を示している。それぞれの白抜きのプロットは、測定の最低温である 1.8 K まで反強磁性転移、スピングラス転移が観測されなかったことを意味している。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の反強磁性転移温度は、わずかなドーピングで低温に抑制され、 $x = 0.1$ を超えるとスピングラス相が出現する。類似した相図が $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ から得られており [40]、A サイトへのドーピングによる相転移の抑制とスピングラス相の出現は、Cr スピネル酸化物に共通したものであると考えられる。ただし、等方的なハイゼンベルグスピンでは有限温度でのスピングラスの出現は期待されないため [62, 63]、スピン-格子相互作用による実効的な異方性がスピングラスの安定化に寄与していることが示唆される。

混晶系のうち、本研究が対象にするのは 5% の In をドーピングした $x = 0.05$ 試料である。母物質 $x = 0$ の比熱は 13.8 K にピークをもつが、高温側にすそを引くような分布を持つ。 $x = 0.05$ では比熱のピーク温度は 11.1 K になり、ピーク形状もシャープになる。磁化率

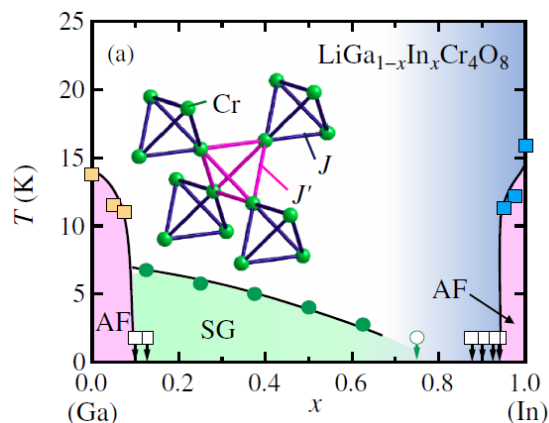


図 1.18: $\text{LiGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_4\text{O}_8$ の相図 [60]

は図 1.16(a) のように変化し、 $x = 0$ では 50 K 近傍にブロードなピークをもっていたが、 $x = 0.05$ では転移の直前まで温度の低下とともに磁化率は増大する。ドーピングによる磁化率の温度依存性の変化は ZnCr_2O_4 に Cd をドーピングした場合とよく類似しており [33]、直観的には、ディスオーダーの導入がフラストレーションをわずかに解消している、と考えられる。

図 1.18 の相図では、 $x = 0.05$ の基底状態は反強磁性相とされているが、転移点以下では図 1.19 に示すように ZFC と FC に差が生じ、スピングラス的な凍結を示唆する。しかし、希釈磁性合金で起こるスピングラスとは違い、ある程度の磁場を印加しても ZFC と FC の差はなくなる。このような磁場に対してロバストなスピングラスは $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{12}$ や $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [64, 65] のようなフラストレート磁性体で観測されている。

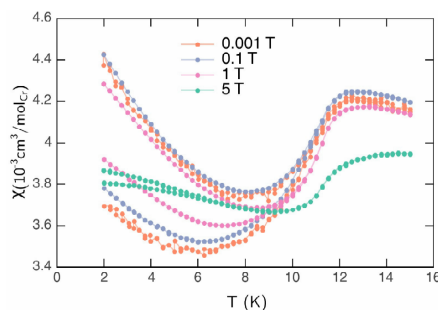


図 1.19: $x = 0.05$ 試料の低温領域の磁化率。転移温度以下で FC と ZFC に差がある。 [61]

1.6 本研究の目的

LiACr_4O_8 ($A=\text{Ga,In}$) は、パイロクロア格子を構成する正四面体の大きさが交互に異なったブリージングパイロクロア格子をもつ。ブリージングパイロクロア格子は伸縮度合いを変化させることで、フラストレーションの強さを系統的に変化させることができる稀有な系であり、どのような基底状態が実現するのかに興味をもたれる。実際に、磁化率の温度依存性が $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で異なることから、格子の伸縮度合いが磁性に顕著な影響を与えていることが示唆される。比熱の異常からは、両物質が低温では何らかの磁気秩序相への転移することが示されているが、詳細は明らかになっていない。

本研究では先行研究の巨視的な測定とは異なり、核磁気共鳴 (NMR) を主眼においた微視的なアプローチから $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の磁性を明らかにすることを目的とする。特に、Cr スピネル酸化物の NMR 測定はこれまで報告例がないため、本研究が Cr スピネル酸化物の磁性を解明するための新たな切り口となることが期待できる。また、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の粉末 NMR から観測された特異な振る舞いから発展し、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶の育成とバルク物性、NMR 測定やドーブ系の NMR、中性子散乱といった多角的な手法で本系の物性を調べた。

各章の概略は以下の構成となる。

第 2 章: 各種実験手法について説明する。

第 3 章: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の NMR 測定の結果について述べる。

第 4 章: $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の粉末及び単結晶試料の物性について述べる。

第 5 章: $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に In を 5%ドーブした試料の物性について述べる。

第 6 章: 以上の結果を総括し、明らかになった事項を整理する。

なお、第 3 章の $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の NMR 測定、第 4 章の $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の粉末 NMR 測定は修士過程における研究成果である。

第 2 章 実験手法

2.1 試料合成

本研究で測定した粉末試料 ($\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$) は東京大学物性研究所廣井研究室の旧助教である岡本佳比古氏によって、固相反応法で合成された [51, 60]。また、本研究ではフラックス法を用いた $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶の合成を試みた。以下では、Cr スピネル酸化物の試料合成の先行研究に触れ、行った単結晶合成の詳細について説明する。

2.1.1 Cr スピネル酸化物の合成法

Cr スピネル酸化物の多結晶粉末試料の合成には、主に固相反応法が用いられる。固相反応法は、粉末原材料を適切な化学量論比で混合し、高温に熱することで反応させる手法である。より均一な試料を合成するためには、高温、長時間、複数回の破碎と焼成などの手間が必要になるが、合成手法としては単純であり、雰囲気制御などが容易である、多少の合成条件の変化に左右されず一定の質の単相試料を得やすいなどの利点が多く、広く用いられる無機合成の基礎的な手法である。 Hg_2CrO_4 の熱分解によって合成される HgCr_2O_4 を除けば [66]、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ を含む Cr スピネル酸化物の粉末試料はこの手法で合成されている。

一方で、単結晶の合成は目的物質の物性との相性によって適切な合成法の選定が重要である。また、合成条件で振るべきパラメータが多くなり、大型の結晶、高品質な結晶を合成するなどの目的を達成するためには、多くの try and error が必要となる。これまで、Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A=\text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) のうち、 ZnCr_2O_4 、 CdCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の単結晶の合成が報告されている。合成手法として主にフラックス法 (融剤法) と化学気相輸送法 (CVT 法) [67] が用いられている。例外として、固相反応法による ZnCr_2O_4 の単結晶合成が 1 件報告されているが、合成法の詳細な記載がなく不明である [33]。また、 MgCr_2O_4 は Floating Zone (FZ) 法による大型単結晶の合成も報告されている [68]。

フラックス法 (融剤法)

結晶成分を高温で融剤 (フラックス) に溶かし、除冷、または溶媒を蒸発させて結晶を析出、成長させる手法である。身近な例としては、食塩水の乾固により食塩の単結晶を作ることともフラックス法と言える。ただし無機物質合成で目的とする物質の水に対する溶解度は極めて小さいため、フラックスとしては低融点の金属、酸化物、ハロゲン化物などが用いられる。

表 2.1 に先行研究で報告された、フラックス法による Cr スピネル酸化物の合成法をまとめた。いずれも、低融点の酸化物を主体にしたフラックスと Pt 製のつぼが用いられている。古い報告例としては、Kino *et. al.* がフラックス法を用いて合成した単結晶の磁化率と弾性

	Starting Material	Flux	Initial Temp ()	Cooling rate (/h)	Ref
ZnCr ₂ O ₄	ZnO, Cr ₂ O ₃	PbO-PbF ₂ -MoO ₃	1220	1.5	[73]
	-	Na ₂ W ₂ O ₇ -Na ₂ WO ₄	1250	5	[70]
CdCr ₂ O ₄	CdCO ₃ , Cr ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	1210	1.5	[73]
	CdCO ₃ , Cr ₂ O ₃	PbO	1210	1.5-2	[73]

表 2.1: Cr スピネル酸化物のフラックス法による単結晶合成

係数を測定しているが、合成法の詳細は unpublished のままである [69]。Dabkowska は種々のフラックスを用いて ZnCr₂O₄ と CdCr₂O₄ の 2 mm スケールの黒色八面体状の単結晶の合成に成功している。ZnCr₂O₄ の合成に用いられた PbO-PbF₂-MoO₃ はよく用いられるフラックスの組み合わせであり、PbO の融点を PbF₂ の添加により低下させ、また MoO₃ の添加はフラックスの粘性を低下させる効果がある。このフラックスによって合成された単結晶の写真が図 2.1 である。CdCr₂O₄ 合成には Bi₂O₃-V₂O₅ と PbO の 2 種類が報告されている。Bi₂O₃ フラックスへの V₂O₅ 添加は、Pt りつぼの損傷を抑える効果がある。Kunmann *et. al.* はタンゲステン酸塩を使用して ZnCr₂O₄ の単結晶を合成した。この合成法のみ大気中ではなく窒素雰囲気で行われているが、得られた単結晶のサイズ等の記載はない [70]。MgCr₂O₄ の単結晶合成は中性子散乱実験の論文に合成が報告されているが、具体的なフラックス等の記述はない [39, 71]。また、LiInCr₄O₈ と LiGaCr₄O₈ をフリージングパイロクロア格子として見出し、粉末試料の詳細な物性を測定した Okamoto は LiInCr₄O₈ の単結晶合成も試みている [72]。0.2 mm スケールの小型単結晶が合成されているが、筆者が同様の手法を用いても大型化が困難だったため、詳細は省略する。

図 2.1: フラックス法で合成された黒色八面体状の ZnCr₂O₄ 単結晶。文献 [73] より。

本研究では、フラックス法によって LiGaCr₄O₈ 単結晶を合成したため、ここでフラックス法の利点と欠点についても触れておく [74]。フラックス法の利点は、物質の融点よりはるかに低い温度で結晶が合成できる、結晶構造を反映した自形をもつ結晶を成長できる、比較的操作が簡単である点などが挙げられる。一方で、フラックス法の短所は、結晶中にフラックス不純物が混入しうる、結晶育成に要する時間が長い、結晶成長の過程が複雑であることが挙げられる。他にも、徐冷する過程で結晶を成長させるために、厳密には合成過程の最初と最後で育成条件が異なる点も、試料の質に影響を与える可能性がある。しかし、適切なフラックスを用いることで上述の欠点を改善できる場合もあり、単結晶育成に広く用いられる手法である。

本研究では Cl₂、I₂ などを輸送剤として CVT による合成も試みたが、Cl₂ の場合は容器の石英管が白濁、破損し、I₂ の場合には輸送が行われなかった。LiGaCr₄O₈ はアルカリ金

属である Li を含むため、LiCl として揮発した成分が石英管と反応したためであると考えられる。そのため、CVT 法による単結晶合成は断念し、適切なフラックスを探すことに注力した。まず、原料としての粉末試料の合成法について説明する。

2.1.2 LiGaCr₄O₈ 粉末試料の合成

LiGaCr₄O₈ 粉末試料の合成は、先行研究 [51] にならい、固相反応法で行った。原材料として Li₂CO₃ (高純度化学研究所、99.99%)、Ga₂O₃ (レアメタリック、99.9999%)、Cr₂O₃ (レアメタリック 99.9%) を 1:1:4 のモル比で用意し、めのう乳鉢でエタノールを加えて湿式混合する。乾燥後にペレタイザーで加圧したのちにアルミナるつぼに入れ、電気炉で空気中にて焼成する。原料として Li₂O ではなく炭酸塩 Li₂CO₃ を用いるのは、Li₂O は吸湿性があり、空気中で LiOH に変質してしまうためである。この合成法では以下のような反応が起こる。



Li₂CO₃ を分解するために一旦 1000 °C で 24 時間仮焼きし、再度破碎、ペレタイズして本焼きを 1100 °C で 24 時間行う。試料の均質化のために、破碎 ペレタイズ 本焼きのプロセスは 2-3 回繰り返す。しかし、化学量論比の仕込みでは蒸気圧の高い Li が揮発して仕込み比がずれ、Cr₂O₃ が残留することが報告されている [75]。これを避けるために Li₂CO₃ の量を 1.1 倍にして仕込むことで、Cr₂O₃ の残留が防げる。この方法を採用し、単相の LiGaCr₄O₈ 粉末試料を合成した。ただし、フラックス法による単結晶合成の原料として用いるので、粉末試料の組成にはそれほど敏感になる必要はないと考えられる。

2.1.3 フラックス法による LiGaCr₄O₈ 単結晶合成

フラックス法においてもっとも重要なのは、適切なフラックスの選定である。理想的なフラックスの条件として、以下のようなものが挙げられる [74]。

1. 溶質を十分に溶解し、溶解度が適度な温度依存性をもつ
2. 目的物質だけを安定相として析出する
3. 不純物として結晶に混入しない
4. 低融点、低粘度、低蒸気圧
5. 毒性、引火性、爆発性がなく安全
6. 容器と反応しない
7. 結晶の分離が容易

しかし、目的物質に対してこれらの条件を全て満たすようなフラックスが得られることはまれであり、ZnCr₂O₄ と CdCr₂O₄ の成長に使われた PbO フラックスも、PbCrO₄ が析出したり、高い蒸気圧や、毒性、Pt るつぼを徐々に侵すなどの欠点がある。フラックスの欠点を改善するために、別のフラックスを添加した多成分のフラックスを用いるなどの手法があるが、目的物質の組成が 3 元系、4 元系... と増えるにつれフラックスと反応して別の安定化合物を作ることが多くなり、適切なフラックスを探すことは難しくなる。

先行研究にならい、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ に対しても PbO 系のフラックスから始めたが、カゴメ格子反強磁性体として知られる $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ [76] の Sr が Pb に置き換わったような物質の結晶が成長し、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の単結晶は得られなかった。その後、よく使用されるフラックス [77] をいくつか試したが、フラックスが Li, Ga, Cr のいずれかと反応し、安定な化合物として析出するケースが多く、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶は得られなかった。試したフラックスとその生成物は Appendix に詳細を記す。最終的に、メタホウ酸リチウム LiBO_2 がフラックスとして適していることが分かった。 LiBO_2 は融点が約 840°C と比較的 low、また毒性が小さいためフラックスとして好ましい。しかし、アルミナるつぼを侵すため、容器には Pt 製のボート、もしくはるつぼを使う必要がある。得られた単結晶は黒色の八面体状をしており、最大で約 0.7 mm の大きさの結晶 (図 2.2) の合成に成功した。重量は 0.78 mg である。この合成方法と条件を以下に記す。

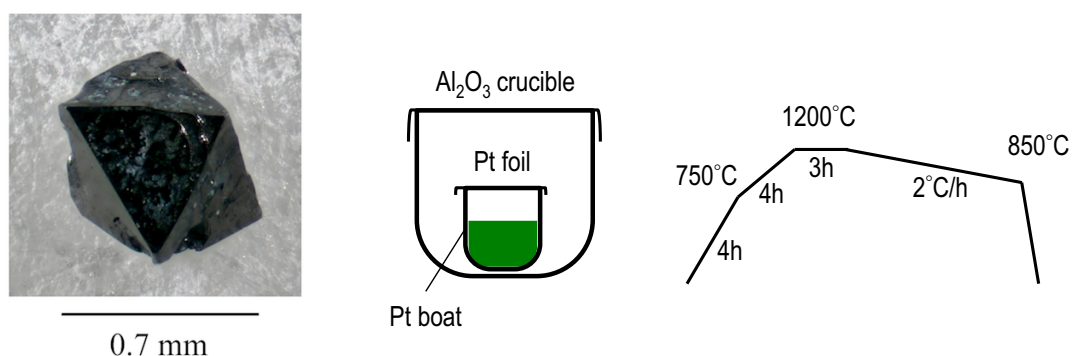


図 2.2: 合成された最大の $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶

図 2.3: 合成の手順。右は温度シーケンス。

原材料と使用した器具

- $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 粉末試料 0.3 g
- Ga_2O_3 (レアメタリック、99.9999%)
- LiBO_2 (高純度化学研究所 99%up)
- Pt ボート (ニラコ製、容積 2 cc)、Pt 箔
- アルミナるつぼ小、アルミナるつぼ大、アルミナ粉末

合成手順

1. Pt ボートの微小な汚れをピカール (金属用研磨剤) で磨いた後、希硝酸で洗浄し、乾燥させる。
2. 原材料をモル比で $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{LiBO}_2 = 1 : 0.25 : 20$ となるように量りとり、めのう乳鉢、乳棒でよく混合する。
3. 混合した粉末を、Pt ボートに詰める。入り切らない場合には、Pt 付きピンセットでボートをもち、バーナーで下から加熱してフラックスを溶かして詰める。

4. Pt ボートの上部を Pt 箔で覆い、アルミナるつぼ小に入れる (図 2.3)。Pt ボートの底面が平坦でなく安定しない場合、アルミナ粉末をアルミナるつぼの底に少量敷いて安定を良くする。
5. フラックスの蒸散による電気炉の汚染を避けるため、アルミナるつぼ小を、更にアルミナるつぼ大に入れる。
6. 電気炉で図 2.3 の様な温度シーケンスで加熱する。
7. 加熱終了後に Pt ボートを取り出し、温希硝酸でフラックスを溶解させ、単結晶試料を得る。廃液には有害な Cr^{6+} が含まれるため、中和後に蒸発皿で固化して処理する。
8. 使用後の Pt ボートには微小な結晶 ($\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 、 Cr_2O_3) が貼り付いているので、ボートを傷めない様にこそげ落とす。残った結晶は Na_2CO_3 粉末をボートに入れ、Pt 付きピンセットで保持しながらバーナーで下から炙って剥がす。それでも結晶が残存する場合には NaOH ペレットを少量入れて同様に加熱することで結晶を剥がせる。ただし、 NaOH の溶解塩は Pt 製器具を侵すので、長時間の加熱は避ける。

この合成では Ga_2O_3 添加しているが、これは副生成物として Cr_2O_3 と LiCrO_2 の単結晶の成長を抑制するためである。これらは極めて安定な化合物であり、 Ga_2O_3 添加しない場合大量に生成される。1200-850 の温度域がこれらの結晶成長にとっても好ましい環境となっていると考えられる。合成の最高温度を 1250 、1150 と変化させてみたが、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の結晶が大きく成長しなかったため、合成温度は 1200 で固定した。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 粉末に対して Ga_2O_3 をモル比で 1 : 0.2 ほど添加することで Cr_2O_3 と LiCrO_2 の成長が抑制できる。ただし、この場合も完全に $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単相が成長するわけではなく、ある程度の Cr_2O_3 と LiCrO_2 も成長する。また、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の合成を同様の手法で試みたが、In がフラックスと反応して InBO_3 になるため、 LiBO_2 フラックスは $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ には適していないことが分かった。

2.2 試料評価と基礎物性測定

SEM-EDX 分析

単結晶試料に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による Energy Dispersive X-ray (EDX) 分析を行った。EDX 分析は、試料に電子線を照射することで放出される特性 X 線の強度を参照物質と比較することで、半定量的に組成分析を行う手法である。走査型電子顕微鏡は東京大学物性研究所電子顕微鏡室の JSM-5600(JEOL 社製) を使用した。

X 線回折

粉末試料の低温 X 線回折測定には東京大学物性研究所 X 線測定室の SmartLab(リガク社) が使用された。試料は銅板上に調整したものを GM 冷凍器で冷却した。

単結晶 X 線回折は、同測定室の R-AXIS RAPID II(リガク社) を使用した。同測定室で行われた結晶構造解析用の長時間測定には、一辺が 0.1 mm 以下の小型の結晶を用いて CCD 検出器 (Bruker SMART APEX) を使用して行なわれた。いずれの測定も Mo- $K\alpha$ を線源として、室温で行われた。

比熱

単結晶試料の比熱測定には、Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) を用いた。測定手法には緩和法を用い、0.78 mg の単結晶 1 つをアピエゾン N グリースを用いてパックに接着した。八面体状の結晶の面を貼り付けたため、磁場を印加できる方向は [111] に限られる。

磁化率

単結晶試料の磁化率測定には、Quantum Design 社の Magnetic Property Measurement System (MPMS) を用いた。測定手法には振動試料型磁力計 (vibrating sample magnetometer: VSM) モードを使用した。ロッドには石英棒を使用し、GE ワニスを用いて単結晶を固定した。単結晶の方位は、顕微鏡で拡大しながら目視で合わせたため、磁場印加方向の精度は $\pm 5^\circ$ 程度であると考えられる。

2.3 核磁気共鳴

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR) は原子核をプローブとして用いることで、物質中の微視的な電子状態を調べることが可能な測定手法である。この章では NMR の原理とその測定手法について説明する。以下の説明では文献 [78, 79, 80] を参考にした。

2.3.1 NMR の原理

H を除く原子核は複数の陽子と中性子から構成されている。陽子と中性子はともに $S = 1/2$ のスピン角運動量を持ち、その多体系である原子核は全スピン角運動量と全軌道角運動量を合成した全角運動量 J で特徴づけられる。 $J = \hbar I$ とおき、 I を核スピンと呼ぶ。 I は $1/2$ の整数倍の値をとり、 $I = 0$ でない原子核は磁気モーメント $\mu = g_n \mu_n I = \gamma \hbar I$ をもつ。ここで g_n は核の g 因子、 μ_n は核磁子、 γ は磁気回転比である。磁場中ではゼーマン相互作用によって、エネルギー準位が $E_m = -\gamma \hbar m H_{\text{ext}}$ と等間隔に分裂する。 $I = 3/2$ の場合の例を図 2.4 に示す。

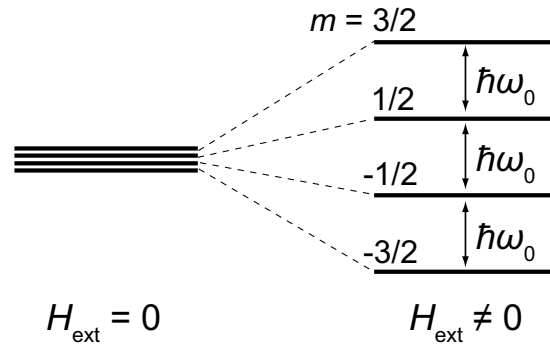


図 2.4: 核スピン ($I = 3/2$) のゼーマン分裂

ゼーマン相互作用によってエネルギー準位が分裂した状態で、外部磁場 H_{ext} と垂直方向に振動磁場 H_1 を印加するとエネルギーを吸収して準位間で遷移が起こる。この現象が NMR の最も簡単な説明である。この遷移確率は、 x 方向の振動磁場 $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$ の効果を摂動項 $\mathcal{H}_1 = -\gamma \hbar I_x H_1 \cos \omega t$ として、フェルミの黄金律

$$W_{m,n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \mathcal{H}' | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \quad (2.2)$$

で計算すればよい。 \mathcal{H}_1 は $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ を含むので m が 1 だけ異なる準位間に遷移を生じ、遷移確率は

$$\begin{aligned} W_{m,m\pm 1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\gamma^2 \hbar^2 H_1^2}{4} |\langle m \pm 1 | I_{\pm} | m \rangle|^2 \delta(E_{m\pm 1} - E_m - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi \gamma^2 \hbar H_1^2}{2} \{I(I+1) - m(m \pm 1)\} \delta(\pm \gamma \hbar H_{\text{ext}} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。遷移を起こす振動磁場の周波数は準位間のエネルギーに相当し、

$$\gamma H_{\text{ext}} \equiv \omega_0 \quad (2.4)$$

で与えられる。この周波数 ω_0 のことをラーモア周波数と呼ぶ。

核磁気モーメントは、物質中の周囲の環境によって共鳴条件を変化させる。この共鳴条件の変化を通して、観測する原子核位置における微視的な情報を得ることが NMR の目的である。また、共鳴条件の違いを利用して、特定の原子サイトを選択的に観測できる点も NMR の特徴である。核磁気モーメントに影響を与えられる相互作用は、磁気的な相互作用である超微細相互作用と、電気的な相互作用である電気四重極相互作用である。次節、次々節ではそれぞれの相互作用について説明する。

2.3.2 超微細相互作用

超微細相互作用による核磁気モーメント位置に生じる内部磁場 H_{hf} について説明する。本研究では非磁性リガンドサイトの NMR を行ったが、まずは磁性イオン核の場合から説明する。核磁気モーメント μ を原点に置き、磁性を担う不対電子の座標を r とする。 μ による電子位置におけるベクトルポテンシャル $A(r)$ は

$$\mathbf{A}(r) = \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \quad (2.5)$$

である。電子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r) \right)^2 + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \mathbf{A}(r) \quad (2.6)$$

ここで m は電子質量、 μ_B は電子のボーア磁子である。 $A(r) = 0$ の場合との差から、核位置に生じる内部磁場 H_{hf} の主要項を計算すると、

$$\mathbf{H}_{\text{hf}} = -2\mu_B \left[\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})\mathbf{r}}{r^5} + \frac{8}{3}\pi \mathbf{s}\delta(\mathbf{r}) \right] \quad (2.7)$$

が得られる。第一項は核スピンと電子軌道角運動量の相互作用、第二、三項は電子スピンとの双極子相互作用が作る内部磁場成分である。第四項はフェルミ接触相互作用であり、 $r = 0$ 、つまり核位置に存在確率をもつ s 電子の場合のみ有限の値をもつ。

この表式でのフェルミ接触相互作用が意味をもつような、 s 軌道に不対電子をもつケースが固体物理の研究対象で適応されることは少ない。しかしフェルミ接触相互作用は s 電子の分極を通じて、以下のような場合にも重要な役割を果たす。

- 内核偏極: 磁性イオン核の NMR で、 s 以外の軌道が不対電子スピンをもつとき。この場合、外側の電子スピンとの交換相互作用により、核位置の s 電子は不対電子とは逆向きに分極する。この s 電子分極がフェルミ接触相互作用によって、原子核位置に大きな内部磁場を作り出す。この機構を内核偏極とよぶ。
- トランスファー相互作用: 隣接磁性イオンの不対電子スピンの波動関数との混成を通じ、NMR を観測する原子の電子スピンの空間分布が変化する。結果として s 電子分極成分がフェルミ接触相互作用によって、原子核位置に大きな内部磁場を作り出す。この機構をトランスファー相互作用とよぶ。ハミルトニアンは超微細相互作用テンソルを用いた $I \cdot \tilde{\mathbf{A}}_{\text{tr}} \cdot s$ となる。

磁性絶縁体における非磁性リガンドサイトの NMR では、隣接磁性イオンからのトランスファー相互作用と双極子相互作用が核位置内部磁場の主要な原因となる。あるサイトにおける超微細磁場 H_{hf} は i 番目の磁性イオンからの寄与の和として以下のように表せる。

$$H_{\text{hf}} = \sum_i \tilde{\mathbf{A}}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.8)$$

ここで超微細結合テンソルは、 $\tilde{\mathbf{A}}_i = \tilde{\mathbf{A}}_{\text{tr},i} + \tilde{\mathbf{A}}_{\text{dip},i}$ のように、トランスファー相互作用部分と双極子相互作用部分に分けられる。前者は近接磁性サイトのみを考慮すればよいが、後者の双極子相互作用はより遠方の磁性イオンも寄与する。

NMR では、観測する核のサイトの対称性が極めて重要な意味をもつ。それは、サイトの対称性が $\sum_i \tilde{\mathbf{A}}_i$ の対称性として反映されるためである。例として、立方対称な位置では双極子相互作用は打ち消しあい、 $\sum_i \tilde{\mathbf{A}}_i = \sum_i \tilde{\mathbf{A}}_{\text{tr},i} = A$ とトランスファー相互作用による等方的な寄与のみが残る。より低対称で超微細結合テンソルの内訳が複雑な場合には、全てのサイトで $s_i \rightarrow m$ とできる常磁性相において、磁場印加方向を回転させながら測定し、共鳴条件の変化からテンソルの各成分を明らかにしていく。

2.3.3 電気四重極相互作用

核スピン I は原子核を構成する陽子、中性子の全スピン角運動量と全軌道角運動量の合成によって決まる。 $I \geq 1$ の場合、原子核の電荷分布は球対称ではなく、核スピン方向を軸とした回転楕円体で表現される。そのため、原子核は電気四重極モーメントをもち、周囲の電荷と電気的な相互作用をする。原子核の電荷分布が I の軸方向に伸びた場合の模式図を図 2.5 に示す。原子核は正電荷をもつため、(a) と (b) では (b) の方がクーロンエネルギーが低い。すなわち、電場勾配がある場合には核スピンのエネルギー準位の縮退が解ける。静的な外部磁場を印加せずに、この準位間で行う共鳴は NQR (Nuclear Quadrupole Resonance: 核四重極共鳴) として区別される。一般に強い外部磁場を印加して行う NMR では、四重極相互作用は共鳴条件に摂動的な寄与を及ぼし、スペクトルの分裂を生じる。

以下では、電気四重極相互作用のハミルトニアンを導出する。重心を原点に配置した原子核の電荷分布を $\rho(r)$ 、静電ポテンシャルを $V(r)$ とすると静電相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = \int \rho(r)V(r)dr \quad (2.9)$$

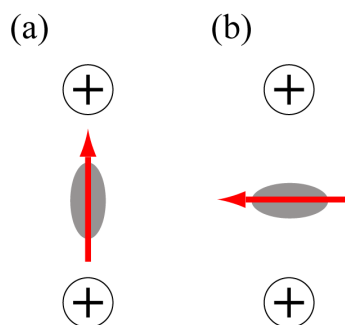


図 2.5: 原子核の電荷分布と周囲の陽電荷の配置

で与えられる。 $V(\mathbf{r})$ を原点の周りに展開すると

$$\mathcal{H}_Q = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i V_i \int x_i \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \quad (2.10)$$

となる。ここで $V_i \equiv \frac{\partial V}{\partial x_i} |_{r=0}$ 、 $V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} |_{r=0}$ とおいた。第一項は一定値であり、第二項は一般に原子核の重心と電荷分布をの重心が一致するため 0 となる。第三項が電気四重極相互作用を表す。式 2.10 から第一項と第二項を消去し、電気四重極モーメント $Q \equiv \int (3z^2 - r^2) d\mathbf{r}$ を導入して変形すると、

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (2.11)$$

が得られる。ここで V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz} は電場勾配の主値であり、 η は以下のように定義される非対称パラメータである。

$$\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (0 \leq |\eta| \leq 1) \quad (2.12)$$

原子核が立方対称 ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$) の環境に位置していれば、 $\Delta V = 0$ より $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ となり、四重極相互作用による準位の分裂は生じない。

2.3.4 NMR スペクトル

NMR スペクトルとは、印加した振動磁場の吸収スペクトルである。スペクトルの横軸は角周波数 ω 、周波数 f 、もしくは γ で割って磁場として表されることが多い。NMR スペクトルは物質中での相互作用を反映して、ピーク位置や形状を変化させる。NMR スペクトルを解析することにより、原子核位置での静的な内部磁場の大きさなどの、微視的な情報を得ることができる。

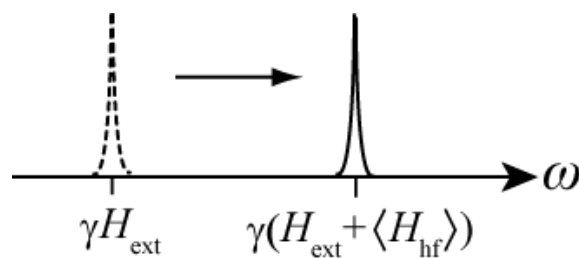


図 2.6: 共鳴周波数のシフト

外部磁場 H_{ext} を印加して核磁気回転比 γ の核の NMR を測定すると、一般に物質中で共鳴周波数は $\omega = \gamma(H_{\text{ext}} + \langle H_{\text{hf}} \rangle)$ のように $\omega_0 = \gamma H_{\text{ext}}$ から変化する (図 2.6)。これは、電子系が H_{ext} によって分極し、超微細相互作用を通じて原子核位置に静的な内部磁場 $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ を発生させるためである。この共鳴周波数の変化をを調べることで、原子核位置における内部磁場という微視的な情報を得ることができる。共鳴周波数のシフトは

$$\begin{aligned} \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} &= \frac{\gamma(H_{\text{ext}} + \langle H_{\text{hf}} \rangle) - \gamma H_{\text{ext}}}{\gamma H_{\text{ext}}} \\ &= \frac{\langle H_{\text{hf}} \rangle}{H_{\text{ext}}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

として計算される。

仮に真空中に孤立した原子核の理想的な NMR が観測できるならば、NMR スペクトルはデルタ関数となる。しかし、実際の NMR スペクトルでは、以下のような種々の原因によって有限の幅をもつ。

- 核磁気モーメント間の双極子相互作用
- 周囲の電子との超微細相互作用
- 電気四重極相互作用
- 外部磁場の不均一性
- 試料の不均一性

NMR の時間スケールは通常数 10~ 数 100 MHz であり、相互作用の分布や不均一が存在してもこの時間スケールよりも速く揺らいている場合には線幅への寄与は小さい。物性物理が興味の対象とする電子系の揺らぎ (\sim GHz) は核スピン系よりも速いため、NMR スペクトル形状には静的な分布のみが反映されると考えてよい。一般に、独立な線幅の原因が複数ある場合には、それらを畳み込んだものがスペクトルの形状となるが、磁性体の NMR では、線幅のほとんどは周囲の電子との超微細結合によって決まる。

粉末試料を用いた測定では、共鳴条件の外部磁場方向への角度依存性が平均されるため、特徴的な粉末パターンのスペクトルが観測される。ここでは、本研究に関わる粉末平均スペクトルの構造について説明する。立方対称でないサイトにある $I > 1$ の核の場合、特別な角度での偶然縮退を除けば、四重極相互作用 (式 2.11) によって単結晶の NMR スペクトルは $2I$ 本に分裂する。図 2.7 の左図は $I = 3/2$ で一軸対称の電場勾配の場合である。センターライン ($I: -1/2 \leftrightarrow 1/2$) とサテライト ($I: \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 、複号同順) の分裂間隔 $\Delta\omega$ は電場勾配の主軸と外部磁場の成す角に依存し、粉末平均されるとサテライトラインが分布した右図のようになる。一次摂動の範囲では、センターラインは変化しない。

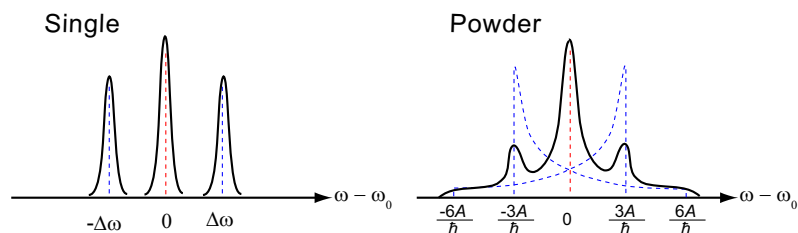


図 2.7: $I = 3/2$ の四重極分裂した NMR スペクトル。 $A = e^2qQ/4I(2I + 1)$ である。

磁気秩序相では、磁気構造によって内部磁場 H_{hf} の方向が決まるため、 $\gamma\sqrt{H_{\text{ext}}^2 + H_{\text{hf}}^2}$ の位置にピークが移動する。コメンシュレイトな 2 副格子反強磁性体で $\pm H_{\text{hf}}$ の内部磁場が発生する場合には単結晶 NMR スペクトルは図 2.8(a) のように 2 本のピークに分裂する。ただ、内部磁場と垂直方向に外部磁場を印加する場合には 1 本となる。粉末試料で $H_{\text{ext}} \gg H_{\text{hf}}$ の場合には外部磁場の角度平均によって、図 2.8(b) のような矩形のパターンが得られる。

インコメンシュレイトなスピン密度波 (SDW) やヘリカル相では、内部磁場に $H_{\text{hf}} = \Delta \cos \theta$ のような変調が生じる。そのため、単結晶試料であってもスペクトルは連続的な広がりをもち、図 2.8(c) のような特徴的な "double-horn" 型のスペクトルとなる。粉末試料の角度平均

によってスペクトル形状はより複雑になるが、単純な矩形ではなく、図 2.8(d) のような形状が得られる。

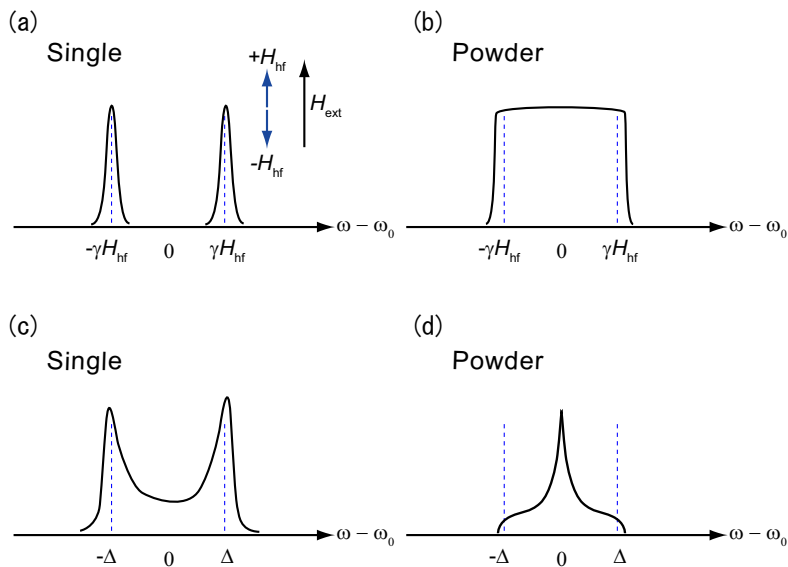


図 2.8: 反強磁性相の典型的な NMR スペクトル。(a) 2 副格子反強磁性体の単結晶試料に対して、内部磁場と平行に外部磁場を印加した場合。粉末試料では (b) のような矩形のスペクトルとなる。(c) インコメンシュレイトな磁気構造をもつ単結晶試料に典型的な "double-horn" 型スペクトル。粉末試料では (d) のような三角形に近い構造となる。

NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルとは核スピンのエネルギー準位間隔の分布を意味しており、これを得るためには磁場を固定して周波数を掃引させる、もしくは周波数を固定して磁場を掃引した測定を行い、信号強度をプロットすればよい。本研究では前者の周波数掃引の測定を行った。本節では、パルス振動磁場を印加することで核スピン系の共鳴条件を満たし、NMR 信号を観測する手法について説明する。

パルス状に整形される前の電磁波は単一の周波数 ω_0 をもつ単色光である。しかし、パルスになると、電磁波の持続時間が有限であるために ω_0 を中心として周波数に広がりが生じる。これを利用することで単一の周波数の振動磁場を用いながらも、ある一定のスペクトル幅の情報を得ることができる。測定したいスペクトルが、単一のパルスで観測される周波数の幅よりも広い場合には、同様の測定を等間隔にずらした周波数で行い、得られたスペクトルを足し合わせればよい。

以下では、NMR スペクトルの具体的な測定手順について簡単に説明する。そのために、核磁気モーメント μ_i の和である、核磁化 $M = \sum_i \mu_i$ の磁場中の運動を考える。 M は以下の古典的な運動方程式に従う。

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H \quad (2.14)$$

磁場が z 方向に印加されているとすると、この方程式の解は z 軸周りのラーモア周波数での歳差運動である。ここで、実験室系 (x, y, z) に対し、 z 軸周りの回転座標系 (x', y', z) を導入

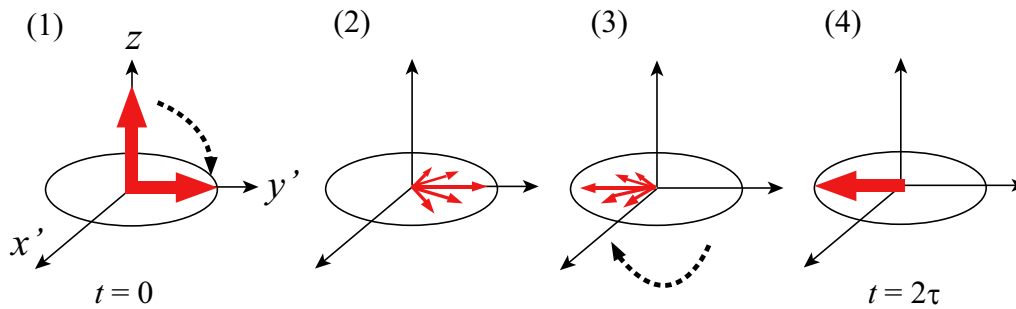


図 2.9: スピンエコー法における、回転系の核磁化の時間変化

する。回転座標系は実験室系に対し、 M と同様にラーモア周波数で回転するようにとる。つまり、回転座標系から見ると、 M には有効磁場がかかっておらず静止していることになる。磁場中で熱平衡状態にある M に振動磁場を印加することを、このような回転座標系において考える。

(1) 熱平衡状態において、 M は磁場方向である z 方向を向いている。ここで、 x' 軸方向に大きさ H_1 の磁場を印加する。この磁場は、実験室系では z 軸に垂直にラーモア周波数の振動磁場を印加することに相当する。 H_1 によって z 軸方向に向いていた M は、 x' 軸周りに歳差運動する。 M が 90° 回転し、 $x'y'$ 平面に倒れたところで磁場の印加を止める。この振動磁場を $\pi/2$ パルスと呼ぶ。このとき実験室系では xy 平面を M が歳差運動するために、検出用のコイルに誘導電流として NMR 信号が検出される。

(2) 周囲との相互作用による内部磁場、外部磁場の不均一性などで μ の歳差運動の周波数には分布がある。そのために、振動磁場印加直後には y' 軸上で揃っていた μ は $x'y'$ 平面で位相をずらし、 M は小さくなり信号強度が減衰する。この減衰を FID (Free Induction Decay: 自由誘導減衰) とよぶ。この FID の信号をフーリエ変換することで、NMR スペクトル $f(\omega)$ が得られる。

$$f(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} M_x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.15)$$

(3) μ が $x'y'$ 面内に均一に広がると、FID は消失する。 $\pi/2$ パルスから τ だけ時間が経過した後に、 $\pi/2$ パルスの 2 倍の時間だけ振動磁場を印加する。これにより、 $x'y'$ 面内の μ の分布が x' に対して 180° 回転する。この振動磁場を π パルスと呼ぶ。

(4) それぞれの μ の位相がずれる向きが逆転するために、 π パルスから更に τ 時間が経過すると、 y' 軸上で位相が再び揃い NMR 信号が復活する。この現象をスピンエコーとよぶ。

スピンエコーは FID の波形を左右対称につなぎ合わせたような形になる。このスピンエコーをフーリエ変換することで、式 2.15 と同様に NMR スペクトルが得られ、スピンエコー法と呼ばれる。核スピンのカップリングが重要な系などの特別な場合を除けば、スピンエコーのもつ核スピンのエネルギー準位の情報とは基本的に FID と同じである。しかし、パルス印加直後に発生するノイズ (リングング) を避けることができる、大電圧のパルス印加による受信系の不感時間より長い時間 τ が経過した後に測定ができるなどの利点があり、FID 減衰が速い系では極めて有用である。本研究ではスピンエコー法を用いた測定を

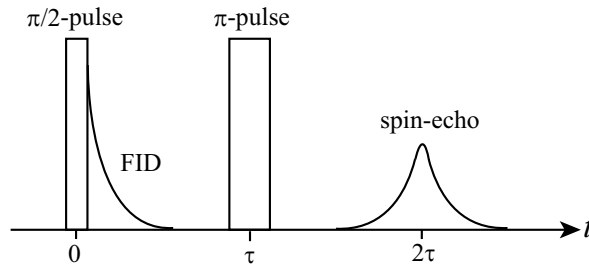


図 2.10: スピンエコー法のパルスシーケンス

行った。

2.3.5 核磁気緩和率 $1/T_1$

上述した NMR スペクトルからは、電子系や格子系の静的な構造についての情報を得ることができ、NMR 信号強度の時間変化からはそれらの動的な振る舞いを調べることができる。この節では、核スピン系の緩和を特徴付ける核磁気緩和率 $1/T_1$ について説明する。熱平衡状態の核スピン系の準位の占有数は、熱浴としての格子系の温度 T で決まるボルツマン分布に従っている (図 2.11 左)。ここでの格子系とは核スピン系以外の、電子、フォノンなどの全てを指している。振動磁場を印加すると、核スピン準位間で遷移が起こり、各準位の占有数がボルツマン分布から変化する (図 2.11 右)。この状態では、NMR 信号が検出される。振動磁場の印加を止めると、結合している格子系との相互作用によって熱平衡状態のボルツマン分布へ指数関数的に緩和する。この緩和の時定数を T_1 をスピン-格子緩和時間とよび、 $1/T_1$ を核磁気緩和率と呼ぶ。この際に、NMR 信号の強度も T_1 で緩和し、熱平衡状態では 0 になる。

磁性体における主なスピン-格子緩和の原因は、局在した電子の磁気モーメントが作る内部磁場の揺らぎである。以下では、内部磁場の揺らぎによる $1/T_1$ の一般式を導く [78]。電子系が核スピン系に及ぼす内部磁場を δH とすると、核スピンと電子系を結びつけるハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H}_{SL} = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \delta\mathbf{H} \quad (2.16)$$

ここで、 \mathcal{H}_{SL} を摂動として、核スピンの準位が m から $m+1$ に、電子系が ν から ν' に遷移する確率を $W_{m,\nu \rightarrow m+1,\nu'}$ とすると、フェルミの黄金率 (式 2.2) より

$$W_{m,\nu \rightarrow m+1,\nu'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma\hbar}{2} \right)^2 |\langle m+1 | I_+ | m \rangle \langle \nu' | \delta H_- | \nu \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} - \hbar\omega) \quad (2.17)$$

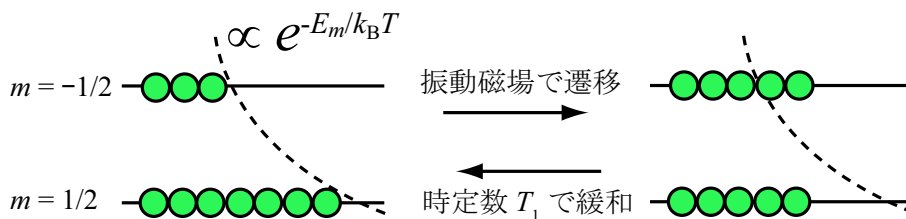


図 2.11: スピン-格子緩和の概念図

となる。ここで $\delta H_{\pm} = \delta H_x + i\delta H_y$ である。

$1/T_1$ は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\equiv \frac{W_{m,\nu \rightarrow m+1,\nu'} + W_{m+1,\nu' \rightarrow m,\nu}}{I(I+1) - m(m+1)} \\ &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \left\langle \frac{\delta H_-(t)\delta H_+(0) + \delta H_+(t)\delta H_-(0)}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

このように、 $1/T_1$ は内部磁場の揺らぎ成分 δH を用いた式で表すことができる。更に、超微細結合定数 A を用いて $\delta H_+ = \sum_q A_q S_q^+$ と表し、揺動散逸定理にしたがって変形すると、以下の一般式が得られる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (2.19)$$

ここで、 γ_e は電子の磁気回転比、 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)$ は動的磁化率の虚数部分の量子化軸に対する垂直成分である。式 2.19 は内部磁場の外場に垂直成分のうちで、ラーモア周波数をもつフーリエ成分が緩和を引き起こすことを示している。通常、電子の作る内部磁場の揺らぎは 100 MHz 程度のラーモア周波数に比べると遥かに速い。しかし、二次の磁気転移の場合には、高温から転移温度に近づくとき slowing-down によって揺らぎが遅くなるために $1/T_1$ が発散する。転移後には揺らぎが小さくなるため $1/T_1$ は単調に減少する。従って、 $1/T_1$ の温度依存性を測定すると、二次転移の転移点で鋭いピークをもつ。

1/T₁ の測定

上述のスピンエコーのようなパルス法を応用することで、緩和時間の測定が可能になる。ここでは、実験で行った $1/T_1$ 測定について説明する。核磁化 M の z 成分 M_z が以下のように指数関数的な時間依存性をもつとする¹。

$$M_z = M_{\text{eq}}(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.20)$$

ここで M_{eq} は平衡状態における M_z である。以下の手順 (図 2.12) のように信号強度の緩和過程を測定することで T_1 を求めることができる。

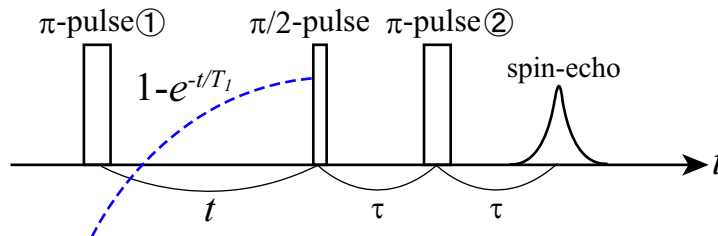


図 2.12: T_1 測定におけるパルス系列

¹この表式は次の場合において正しい。(i) $I = 1/2$ の場合。(ii) $I > 1$ で全隣接準位間を同時に励起する場合。それ以外、つまり $I > 1$ で特定の準位間のみを選択的に励起するような場合には、他の準位へとコヒーレンスが”流れる”ため、 M の時間依存性はより複雑になる。

(1) M_z を平衡値からずらすためにパルス振動磁場を印加する (図 2.12D)。 $\pi/2$ パルスを用いて $M_z = 0$ にする saturation recovery 法と、 π パルスで磁化を完全に反転する inversion recovery 法などがあるが、本研究では後者を用いた。

(2) 最初のパルスDから t だけ時間が経過した後、FID、もしくはスピンエコー法を行う。信号強度は $\pi/2$ パルス印加時の M_z に比例しているため、パルスDによる非平衡状態から、時間 t で回復した M_z に比例した強度の信号が観測される。

(3) t を変化させた測定を行い、それぞれの信号強度 I の t 依存性を以下の式でフィットすることで T_1 決定する。 $t \gg \tau$ なので、信号観測のための τ は無視してよい。

$$I(t) = I_{\text{eq}} - I_0 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.21)$$

ここで I_{eq} は平衡状態の信号強度であり、 M_z を完全に反転した場合には $I_0 = I_{\text{eq}}$ となる。核スピンの緩和が単一の時定数 T_1 で表される場合、single-exponential 関数の式 2.21 を用いる。しかし、系が不均一になり T_1 に分布が生じる場合には、以下の stretched-exponential 関数が用いられる。

$$I(t) = I_{\text{eq}} - I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right] \quad (0 < \beta \leq 1) \quad (2.22)$$

ここで β は stretch exponent と呼ばれ、 T_1 の分布を反映する。 $\beta = 1$ では均一な緩和である single-exponential 関数の式 2.21 と等しい。磁性体の測定の場合には、一般に常磁性相において $\beta = 1$ の均一な緩和が観測される。秩序相では内部磁場が原子核位置で分布するため、 $\beta < 1$ の不均一な緩和過程が観測される。

2.3.6 スピンエコー減衰率 $1/T_2$

NMR に関わるもう一つの緩和率として、スピンエコー減衰率 $1/T_2$ がある。図 2.10 のパルスシーケンスを経て測定されるスピンエコーの強度は、FID よりも減衰する。これは、パルスシーケンスの経過時間 2τ の間に生じる内部磁場の揺らぎによって核スピンの位相が乱され、NMR 信号として観測される横磁化成分が小さくなるためである。この位相の乱れは 2τ を長くするほど蓄積され、揺らぎの原因にも依存するが、指数関数型 $\exp(-2\tau/T_2)$ 、もしくはローレンツ型 $\exp\left(-(2\tau/T_2)^2\right)$ などの信号強度の減衰を引き起こす。この緩和率 $1/T_2$ をスピンエコー減衰率と呼ぶ。実験上は、パルス直後の諸々のノイズを避けるためには 2τ を長くすることが好ましいが、信号強度の減衰との兼ね合いで適切な長さを選択することになる。 $1/T_2$ を測定したい場合には、 2τ を変えてスピンエコーの信号強度を測定し、減衰曲線を適当な関数でフィットすればよい。 $1/T_2$ を知ることで、 $2\tau \rightarrow 0$ と外挿して本質的な信号強度を調べることができる。

前述の T_1 緩和過程には、量子化軸に対して核磁化 M_z の値を変える、つまり熱浴としての格子系とのエネルギーのやり取りが必要となる。従って、 T_1 緩和過程に効くのは、内部磁場揺らぎのラーモア周波数 ω_0 (\sim MHz) の成分に限定される。一方で T_2 緩和過程では、 T_1 緩和過程と同様の機構に加えて、位相の拡散というエネルギーのやり取りを必要としない機構も影響する。このため、 T_2 緩和過程には、 T_1 緩和過程よりも遅い時間スケールの揺らぎ

も寄与する。 $1/T_2$ には $1/T_1$ のような一般式がないため解析がしづらいが、MHz より遅い時間スケールの揺らぎを検出したい場合には有用である。

NMR スペクトル $f(\omega)$ は FID、もしくはスピンエコーのフーリエ変換であるので、 T_2 緩和過程による信号強度減衰が顕著な場合にはスペクトル形状にも線幅の変化として影響する。しかし NMR スペクトル形状は各種の線幅の畳み込みで決定されるため、 T_2 緩和過程による $1/T_2$ 程度の線幅は、磁性体の場合にはほとんど影響せず、静的な内部磁場の分布のみでスペクトルが記述されると考えてよい。

2.3.7 実験装置

図 2.13 は NMR スペクトロメーターのブロックダイアグラムである。PC の命令で Pulse generator から目的のパルス系列が出力される。このパルス系列と Signal generator から作られた高周波を Modulator で混合し目的とする共鳴周波数で振動する高周波のパルスが作られる。この高周波パルスは Attenuator で出力を調節され、Power amp で増幅されて Probe 内の Coil に送られる。高周波パルスで共鳴が起こり、NMR 信号はパルスを印加したものと同一 Coil で誘導電圧として検出される。この NMR 信号は Duplexer によって信号検出用の回路へ送られ、Preamplifier によって増幅される。次に PSD (Phase Sensitive Detection: 位相敏感検波器) によって、Signal generator によって作られた参照信号と混合し、位相検波される。検出された信号は Low pass filter で低周波のノイズを取り除かれ、Oscilloscope で積算される。この積算されたデータを PC に転送し、解析を行う。

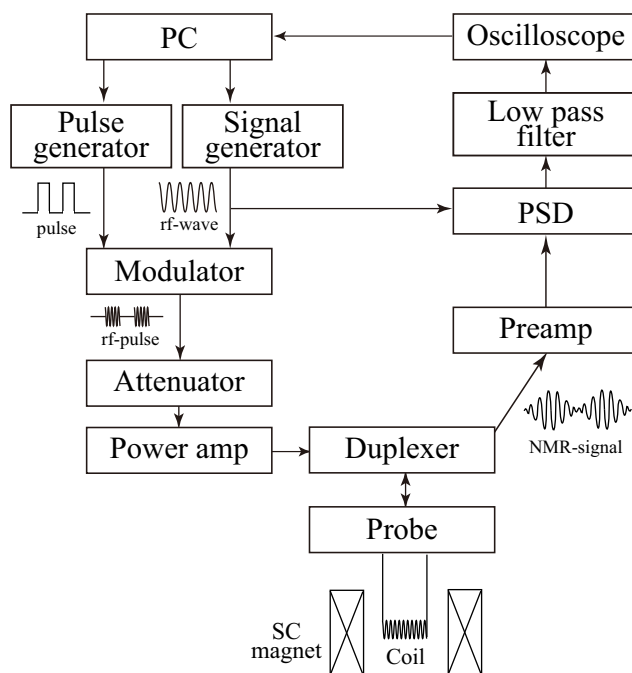


図 2.13: NMR 装置のブロックダイアグラム

粉末試料

NMR 測定を行うためには、試料をコイル中に入れて振動磁場を印加する必要がある。コイルの着脱を容易にするため、粉末試料はアピエゾン N グリースで練り、図 2.14 のように Scotch テープ等で作成した直径 2 mm 程度のチューブに詰めた。粉末試料をグリースと混合したのは、振動磁場によって粉末試料の粒子が移動、回転することを防ぐ目的もある。チューブの両端には丸めた脱脂綿を詰め、試料の流出を防いだ。振動磁場印加用のコイルは銅線を巻いて作成した。金属銅のシフトはほとんど温度変化しないため、コイルの Cu のシグナルを測定することで印加磁場の校正に用いることができる。コイルの変形とリングングを防ぐために、コイルの周囲はアラルダイトで固めてある。

単結晶

単結晶試料では結晶のサイズに合わせたコイルを作成し、シリコングリースを用いて単結晶試料を固定した。単結晶試料を磁場中で角度回転させるために、図 2.15 の二軸回転機構を用いた。この機構を用いることで、磁場中で角度を 1° 以下の精度で回転できる。一般的には、単結晶の外観等から分かる特徴的な方位を手がかりにして初期配置を行い、常磁性相で NMR 測定を行いながら結晶構造で決まる特徴的な軸を探して、磁場印加方向を精密化できる。NMR から結晶軸を決定する手がかりとして次の例が挙げられる [80]。i) 四重極分裂の角度変化、ii) シフトの角度変化、iii) 結晶学的に等価なサイトの共鳴線の分裂。ここで、i)、ii) は NMR を観測するサイトの点群から決まり、回転軸や鏡映面の有無によってそれぞれがどのような角度変化をもつべきかが分かる。ただし、点群が立方対称の場合、いずれも異方性を持たない。iii) は単位胞中に結晶学的に等価なサイトが複数ある場合でも任意の角度に磁場を印加した場合には、各サイトの主軸方向が同じとは限らないため、共鳴線が i)、ii) の異方性から分裂しうる。しかし、結晶学的に等価なサイト間には、それらを互いに移し換えるような対称操作が存在するので、複数サイトからの共鳴線が一致する方位から、そのサイト間の対称操作に関連した方向が分かる。しかし、異方性の起源は i)、ii) と同じなので、立方対称の場合は常に共鳴線が重なってしまい、磁場方位を精密化できない。

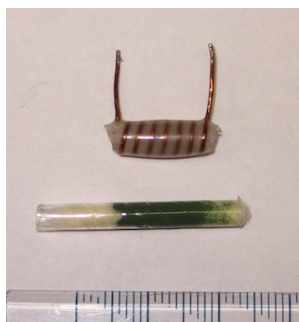


図 2.14: チューブに詰めた粉末試料とコイル

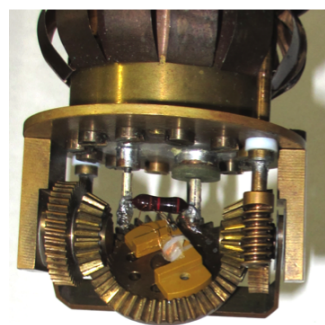


図 2.15: 二軸回転台に固定された単結晶試料入りコイル。

2.4 中性子散乱

中性子散乱は物性物理学研究において欠かすことのできない強力な微視的測定手段である。透過性に優れた中性子の散乱を通じて、物質の構造や励起スペクトルなどをかなり直接的に観測することができる。特に、磁性体の研究においては磁気構造の波数空間情報を与えるという極めて重要な役割を果たす。これは、中性子がスピン $1/2$ をもつために物質中の不対電子スピンの散乱されるためである。以下は文献 [81] を参考にしている。

2.4.1 中性子散乱の原理

中性子は質量が 1.675×10^{-24} g で電荷が中性の粒子であり、スピン $1/2$ のフェルミ粒子である。電氣的に中性であるためにクーロン力による散乱を受けずに物質中に侵入し、核力による核散乱とスピンによる磁気散乱を詳しく調べることができる。中性子質量を m として運動エネルギー E 、速度 v 、波数 k は以下の関係にある。

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.23)$$

また中性子のドブロイ波長 λ は

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\hbar k} \quad (2.24)$$

となる。ここで h 、 \hbar はそれぞれプランク定数、ディラック定数である。中性子は典型的なエネルギー領域によって分類され、物性実験でよく用いられるのは冷中性子 ($E = 0.1 - 10$ meV) や熱中性子 ($E = 5 - 100$ meV) である²。上の関係式を用いると $E = 25$ meV の熱中性子の波長は $\lambda = 1.81 \text{ \AA}$ となり、物質の典型的な原子間距離と同程度である。従って X 線や電子線回折と同様に、結晶に対する回折によって静的構造研究を行うことができる。加えて、フォノンやマグノンといった固体中の励起の典型的なエネルギースケールが数 10 meV であることから、素励起などの動的な研究に対しても威力を発揮する。

物質中に入射した中性子は、原子核、電子スピンなどに散乱され、波数ベクトルとエネルギーを $k \rightarrow k'$ 、 $E \rightarrow E'$ と変化させる。この過程では以下の保存則が成り立つ。

$$k - k' = Q \quad (2.25)$$

$$E - E' = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) = \hbar\omega \quad (2.26)$$

ここで Q は対象物質の散乱ベクトル、 $\hbar\omega$ は中性子のエネルギー変化である。散乱前後のエネルギーと波数ベクトルの変化を調べることで、対象物質の Q と $\hbar\omega$ に対応するエネルギーの励起を明らかにすることが中性子散乱実験の目的と言える。散乱実験では入射中性子の k 、 E を固定しておき、波数 k' で飛び出す散乱後の中性子を、対応する立体角に設置した検出器でエネルギー E' ごとに計数する。この個数に対応する物理量が散乱断面積である。まず、弾性散乱 ($E = E'$ 、 $k = k'$) を記述する微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ について説明する。 $d\sigma/d\Omega$ の定義は、立体角範囲 $d\Omega$ 内に単位時間内に散乱される中性子流束を入射中性子流束 Φ と $d\Omega$ で割った量である。中性子と散乱体がそれぞれ $k \rightarrow k'$ 、 $\lambda \rightarrow \lambda'$ と遷移する散乱過

²1 meV/ $k_B = 11.61$ K

程の確率を $W_{k,\lambda \rightarrow k',\lambda'}$ とすると、 $d\sigma/d\Omega$ は以下のように表される。簡単のため、中性子のスピン状態の変化については、ここでは考慮しない。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} W_{k,\lambda \rightarrow k',\lambda'} \quad (2.27)$$

散乱が相互作用 V によって起こるとすると、 $W_{k,\lambda \rightarrow k',\lambda'}$ はフェルミの黄金律によって

$$W_{k,\lambda \rightarrow k',\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}, \lambda | V | \mathbf{k}', \lambda' \rangle|^2 \rho_{k'}(E) \quad (2.28)$$

となる。入射中性子流束 Φ 中性子の状態密度 $\rho_{k'}(E)$ は、平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を用いて計算され、式 2.27 に代入することで以下の表式が得られる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}, \lambda | V | \mathbf{k}', \lambda' \rangle|^2 \quad (2.29)$$

次に、散乱体のエネルギーが $E_\lambda \rightarrow E_{\lambda'}$ と変化する非弾性散乱過程で使用する部分微分散乱断面積 $d^2\sigma/d\Omega dE'$ について説明する。これは $d\sigma/d\Omega$ を拡張して、エネルギー幅 dE' をもつ中性子の個数を数えるものである。基本的には上述の $d\sigma/d\Omega$ と同様に導出されるが、 $k \neq k'$ のために k'/k が消えずに残り、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}, \lambda | V | \mathbf{k}', \lambda' \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.30)$$

となる。デルタ関数部分はエネルギー保存則の制約を意味する。

また、本研究では粉末試料を用いたので観測される散乱断面積は以下のような角度方向の積分値となる。

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} \quad (2.31)$$

2.4.2 核散乱

中性子で観測できる弾性散乱のうち、核散乱は X 線と同様の回折現象で理解できる。ただし、X 線が物質中で一定の広がりをもつ電子によって散乱されるのに対し、中性子の散乱体はほぼ点として扱うことのできる原子核であるという点が異なっている。そのため、散乱を引き起こす相互作用は δ 関数として扱う。1つの原子核からの散乱は次の相互作用を考える。スピン状態の変化は考えない。

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.32)$$

散乱長 b は核種による散乱の強度の違いを反映する。 R は原子核位置である。弾性散乱の式 2.29 に代入すると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2 \quad (2.33)$$

となり等方的な散乱となる。このため中性子散乱には、X 線散乱で見られるような広角での原子散乱因子による強度の減衰が小さい。 V の δ 関数に格子による周期性を加えると、ブラッグ条件が導かれる。

2.4.3 磁気散乱

次に、磁性体における磁気散乱について説明する。中性子スピン σ は、磁性イオンの電子スピンとの双極子相互作用によって散乱される。従って $V = -\gamma\mu_N\sigma \cdot H$ であり、双極子磁場 H には、電子のスピン角運動量と軌道角運動量が寄与する。スピン角運動量のみを考えると

$$H = \nabla \times \left\{ \frac{\mu_e \times R}{R^3} \right\} \quad (2.34)$$

である。ここで R は電子位置からの距離である。式 2.30 へ代入して式変形を行うと、最終的に

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = r_0^2 \frac{k'}{k} S(Q, \omega) \quad (2.35)$$

$$S(Q, \omega) = \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | P_\perp^\dagger | \lambda' \rangle \langle \lambda' | P_\perp | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.36)$$

となる。ここで $S(Q, \omega)$ は動的構造因子、 p_λ は始状態の存在確率、 r_0 は各種係数部分 $r_0 = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \cdot 2\gamma\mu_N\mu_B \cdot 4\pi$ である。 P_\perp は、

$$P_\perp = -\frac{1}{2\mu_B} \hat{Q} \times (M(Q) \times \hat{Q}) \quad (2.37)$$

と表され、磁気モーメントのフーリエ変換 $M(Q)$ のうち、散乱ベクトル Q に垂直な成分のみが散乱に寄与する。散乱体が点とみなせる核散乱に対して、電子スピンからの散乱には電子雲の有限の広がりを考慮しなければならない。不對電子密度のフーリエ変換である磁気形状因子 $F(Q)$ で表すと、式 2.36 を変形する過程で $|F(Q)|^2$ の波数依存性を生じることが分かる。 $F(Q)$ は磁性イオンの種類によって異なる。

2.4.4 実験装置

本研究では $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8 (x = 0.05)$ の粉末試料における中性子散乱実験を行った。実験装置について、以下に簡単に説明する。

弾性散乱

弾性散乱実験は、イギリスラ、ザフォードアップルトン研究所の ISIS にある弾性散乱測定設備 WISH にて行った [82]。WISH は冷中性子を用いた粉末試料弾性散乱実験を高分解能で行うことに秀でた設備である。

$\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8 (x = 0.05)$ の粉末試料 5.8 g を $\phi 8$ mm、長さ 8 cm のバナジウム製の円筒セルに軽く詰め、プローブにセットした。バナジウムは干渉性散乱をほとんど起こさないため、試料の回折パターンを阻害しない。この試料は、岡本氏によって中性子散乱実験用に大量に合成されたものであり [60]、後述の非弾性散乱実験で使用したものの一部を使用した。WISH の設備は図 2.16 のようになっている。測定は time-of-flight 法を用いて行われる。time-of-flight 法では、入射するパルス中性子ビームに波数の分布があるが、検出器までの到達時間の違いから式 2.24 をもとにどの波数の中性子が散乱されたのかが分かる。加速器によって生成されたパルス中性子ビームは図の左側から入射し、図の右側に位置するクライオスタット部分で散乱される。WISH にはビームラインに対して対称に 5 組の検出器

(Detector) が配置されており、図の左側から bank(5,6)、(4,7)...(1,10) と呼ばれる。本研究のような粉末試料においては、これらの組はそれぞれ同じ回折パターンを与える。各検出器の組はそれぞれカバーできる波数領域と分解能が異なり、例えば bank(5,6) は面間隔 d で 5 \AA までしか測定できないが分解能が高く、逆に bank(1,10) は 50 \AA まで測定できるが分解能は低い。

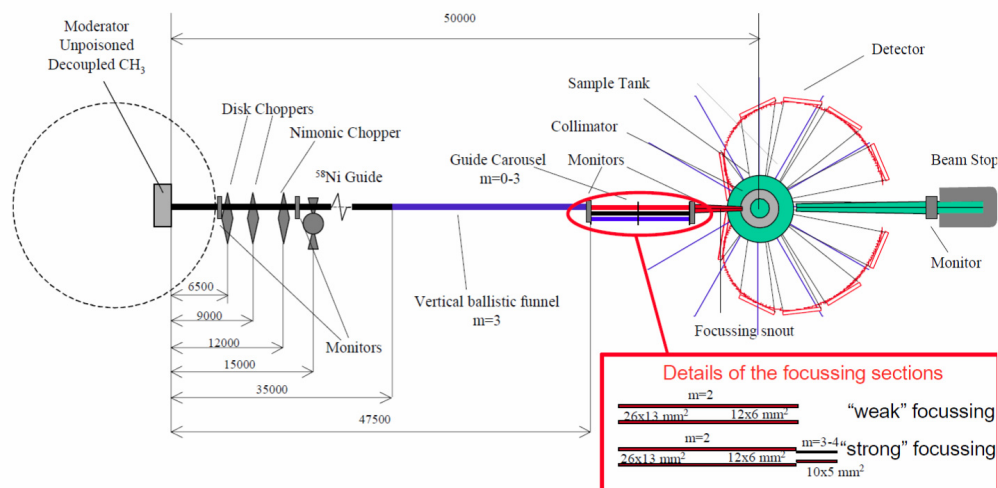


図 2.16: WISH の設備の概略図。図は WISH の instrument guide より転載。

非弾性散乱

非弾性散乱実験は、イギリス、ラザフォードアップルトン研究所の ISIS にある MARI にて行った。MARI はチョッパー型と呼ばれる分光器であり、中性子遮蔽材製の高速回転するスリットによってパルス中性子を単色化して試料に照射し、非弾性散乱実験が行える。広い角度、エネルギー範囲の散乱を高分解能で測定することができ、フォノンや結晶場励起、磁気励起の観測に特化している。8.1 g の粉末試料をアルミ箔に包み、 $\phi 45 \text{ mm}$ 、長さ 48 mm のアルミ製円筒の内壁に沿わせるようにセットした。入射中性子エネルギーは 16 meV に固定した。この際のエネルギー分解能は $\Delta E/E \sim 4.5\%$ である。

第 3 章 LiInCr₄O₈

本研究では LiInCr₄O₈ についての ⁷Li-NMR 測定を行った。⁷Li は $I = 3/2$ 、 $\gamma = 16.55$ MHz/T、 $Q = -4.01 \times 10^{-30}$ m² の核種である。高温の cubic の LiInCr₄O₈ 中で Li は $4a$ サイトを占め、立方対称の環境 ($\bar{4}3m$) にある。そのため超微細結合は等方的であり、双極子相互作用は打ち消される。図 3.1 に Li と隣接する Cr 四面体を図示する。Li サイトは 4 つの小さな正四面体に囲まれているため、最近接 (Li-Cr = 3.483 Å) の Cr は 12 個ある。超微細結合にはこの 12 個の Cr からのトランスファー相互作用が主として寄与する。また、立方対称が破られない限りは電気四重極相互作用の影響もないため、高温では粉末試料の場合でも、常に一本の共鳴線が観測されることが期待される。また、四重極分裂がないために、NMR 測定は全隣接準位間を等しく励起することになる。この場合、緩和過程は単一の指数関数で表される。本節の NMR 測定の結果は文献 [83] として出版されている。

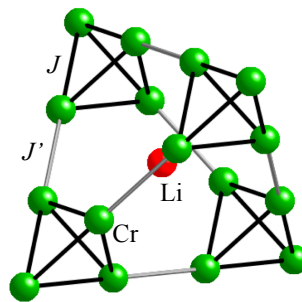


図 3.1: Li と Cr の位置関係

3.1 NMR スペクトル

2 T の磁場中で測定された LiInCr₄O₈ の ⁷Li-NMR スペクトルを図 3.2(a) に示す。スペク

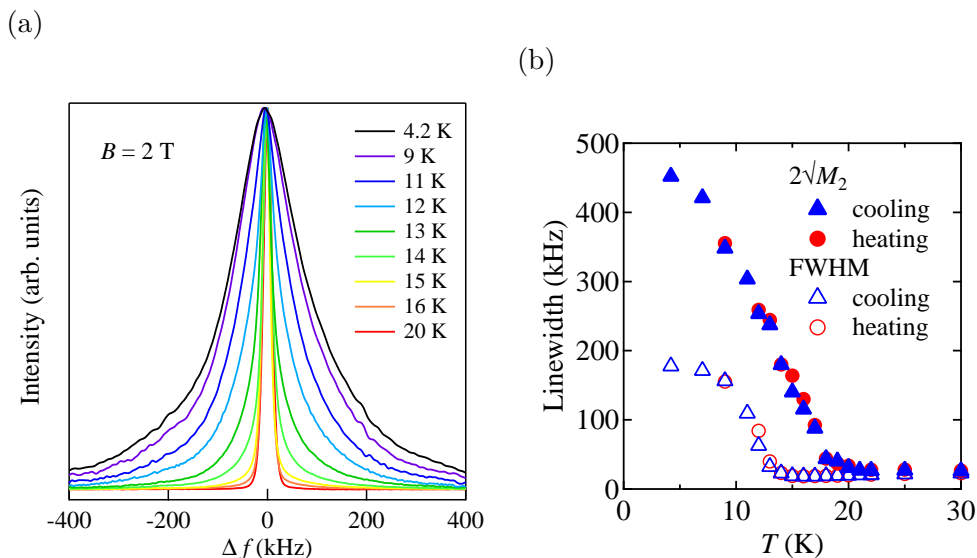


図 3.2: (a) LiInCr₄O₈ の NMR スペクトル (b) スペクトル線幅の温度依存性

トルはピーク強度で規格化し、スペクトル重心を周波数の原点とした。結晶構造から期待されるように、20 K 以上の常磁性相では、四重極分裂のない一本の細い共鳴線が観測された。常磁性相のスペクトルのピーク位置から計算された共鳴条件のシフトは図 3.3(a) に示すように、バルク磁化率とよくスケールする。これは、式 2.13 で表されるように、NMR の共鳴条件が内部磁場、つまり磁性イオン Cr の分極に比例するためである。温度を陰関数としてシフトと磁化率をプロットした図 3.3(b) は $K - \chi$ プロットと呼ばれ、この傾きが超微細結合定数を与える。直線は 18-300 K でのフィッティングであり、超微細結合定数は $0.09 \text{ T}/\mu_B$ と見積もられた。この単位は、磁性イオン Cr スピンが $1 \mu_B$ だけ分極した際に、NMR 測定を行う Li 位置に生じる内部磁場の大きさを表す。Li 位置は立方対称であることから双極子相互作用の影響はなく、隣接 12 スピンからのトランスファー相互作用のみが寄与している。

NMR スペクトルは低温で大きく広がり、反強磁性秩序の発達に伴う静的な内部磁場の発達を示す。しかし、比熱にピークをもつ $T_p = 15.9 \text{ K}$ 近傍での線幅の発達はあまり顕著ではなく、むしろ 13 K 辺りでスペクトル全体が大きく広がる。15.9 K 近傍でのスペクトルの温度変化を注視すると、スペクトルのすそ部分だけがわずかに広がっており、13 K 以下とは異なる機構の線幅の発達が示唆される。2 段階の線幅の増大を詳しく調べるため、スペクトルの線幅を以下に述べる 2 種類の方法で計算した。図 3.2(b) の中抜き点が半値全幅 (以下 FWHM) であり、中黒の点が二次モーメント M_2 の平方根である。 M_2 はスペクトルの重心を f_0 、 $\int I(f)df = 1$ と規格化されたスペクトル $I(f)$ を用いて

$$M_2 = \int (f - f_0)^2 I(f) df \tag{3.1}$$

と計算される量である。 $2\sqrt{M_2}$ はスペクトル重心位置からの線幅の二乗平均平方根を表すため、FWHM に比べてスペクトルのすそ部分の増大に敏感である。赤丸と青三角のプロットは、それぞれ昇温、降温過程で測定されたことを表している。温度の低下に従って、 $2\sqrt{M_2}$ が 18 K から増大するのに対し、FWHM は 14 K 近傍から増大し始める。これは、18 K 近傍ではスペクトルの中心部はシャープなままで、スペクトルのすそが発達し、14 K 以下ではスペクトル全体が広がることを明確に示している。このことは、LiInCr₄O₈ で起こる転移

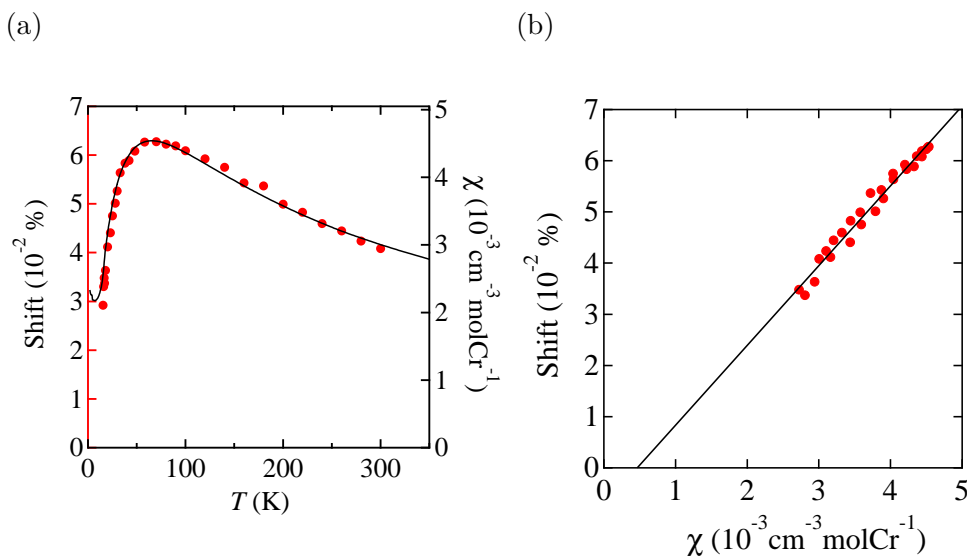


図 3.3: (a)NMR シフトと磁化率 χ [51] の温度依存性。シフトは 2 T、 χ は 1 T の磁場中で測定された。(b) $K - \chi$ プロット。直線は 18-300 K での線型フィット

が 2 段階転移であることを示唆している。また、それぞれの線幅に昇温過程と降温過程でのヒステリシスは観測されなかった。

3.2 核磁気緩和率 $1/T_1$

図 3.4(a) は 2 T の磁場中で測定された LiInCr₄O₈ の核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度依存性である。測定はスペクトル中心部で行った。内挿図には β の温度依存性を示す。20 K 以上では式 2.22 の $\beta = 1$ の single-exponential でフィットできるが、16 K 以下では β は減少し始め、13 K 以下では $\beta = 0.5$ 程度となる。 $1/T_1$ は高温では熱活性型の温度依存性を示し、温度の低下とともに $1/T_1$ がギャップ的に減少する。これは正四面体上での singlet 形成を示唆しており、磁化率の温度依存性をとコンシステントである (図 1.13)。図 3.4(b) のアレニウスプロットの 20–50 K の範囲でフィットから、ギャップの大きさは $\Delta = 31$ K と見積もられた。この値は正四面体クラスターを仮定して磁化率の見積もられたからギャップの大きさは 57 K とは多少異なる。これは、ギャップの見積もりの際に使用されるモデルや、フィットする温度領域の違いによるものと考えられる。20 K 以下では熱活性型の温度依存性 (図 3.4(b) 青線) から外れて $1/T_1$ は更に低下するが、 $T_m = 13.5$ K において鋭いピークを持ち、この温度でスピンの揺らぎの slowing down を伴う反強磁性転移があることを示している。

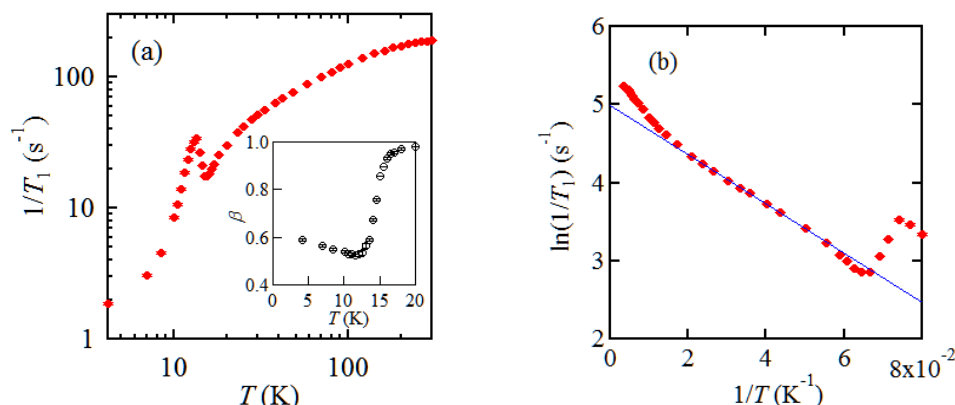


図 3.4: (a) LiInCr₄O₈ の $1/T_1$ の温度依存性。内挿図は β の温度依存性。(b) アレニウスプロットによるギャップの見積もり。直線は 20–50 K でのフィッティングであり、ギャップの大きさは 31 K と見積もられた。

3.3 相転移の考察

NMR スペクトルの二段階の線幅の増大と、 $1/T_1$ と比熱のピーク温度が異なることから、LiInCr₄O₈ では $T_p = 15.9$ K と $T_m = 13.5$ K において二段階の転移が起こることが示唆される。磁気転移に敏感な $1/T_1$ がピークをもつことから、 T_m の転移は磁気転移に対応していると考えるのが自然であろう。図 3.5 に低温領域の $1/T_1$ と比熱を線型プロットした。 $1/T_1$ のピーク温度は比熱のピーク 15.9 K には対応していないことが分かる。13.5 K 近傍の比熱を注視すると、小さいハンプが存在する。図中青線の適当なバックグラウンドを差し引くことで、これをピークとして取り出したものを青点でプロットする。ここでは見やすくするた

めに縦軸の値を 5 倍している。この小さなピークは 14 K が最大であり、 $1/T_1$ にピークとして観測された反強磁性転移を反映していると考えられる。

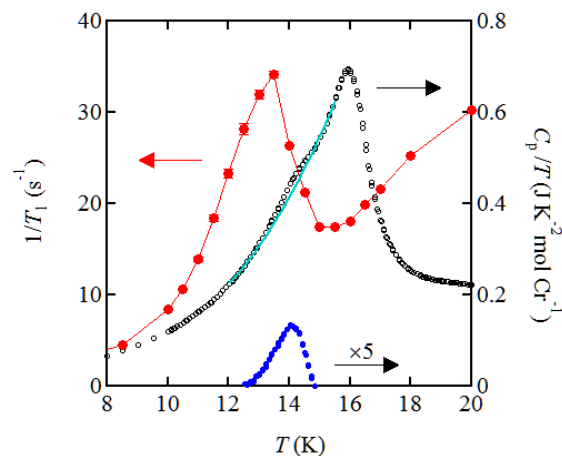


図 3.5: 転移点近傍の $1/T_1$ と比熱 (文献 [51] より) の温度依存性。青い曲線のバックグラウンドを差し引いた比熱を 5 倍して青点でプロットした。

T_p の転移については NMR の結果だけから断定することは難しいが、Tchernyshyov *et al.* によって提案されるスピンパイエルズ転移であると考えれば各種物性の変化について説明がつく [21]。この理論では、通常 ($B_f = 1$) のパイロクロア格子反強磁性体に、スピン-格子相互作用を取り入れて相転移を議論している。この機構では、他の Cr スピネル酸化物で実現する磁気-構造同時転移が、高温の格子歪みを伴う dimer 化のスピンパイエルズ転移と、低温での反強磁性転移に分離しうる。スピンパイエルズ転移では $\langle S \rangle = 0$ のままであるため、 $1/T_1$ には異常をもたないが、格子歪みによって Li 位置が立方対称から低下し、四重極相互作用による線幅の増大を起こすと考えられる。四重極相互作用は、核スピン $1/2 \leftrightarrow 3/2$ 、 $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ の準位間エネルギーに変化をもたらす、粉末試料では図 2.7 のパウダーパターンを生じる。立方対称からのずれがわずかであり、また四重極能率の小さい ^7Li では、図 3.3 のようなスペクトルのすそ部分の増大として観測されることが考えられる。スピンパイエルズ転移によって歪んだ格子はフラストレーションが緩和され、より低温の反強磁性転移を引き起こすと考えられる。

また、スピン-格子相互作用を考慮せずとも、ブリージングパイロクロア格子上的 $S = 3/2$ スピンの基底状態が、四面体の対称性を破る特異な dimer のパターンをもつことが調べられている [54]。四面体の対称性を破るこの転移が起これば、スピン-格子相互作用を経て格子にも歪みが生じ、結果として低温での磁気転移を可能にすると考えられる。

最近の中性子散乱実験によって、比熱と $1/T_1$ のピーク温度が、それぞれ Tetragonal への構造転移と、反強磁性転移に対応していることが確かめられた [84]。またこの実験から本物質の反強磁性相が、極めて複雑な磁気構造 (図 3.6(c)) を取ることが分かっている [84]。磁気構造の全容は現状解明されていないが、四面体単位では 2U2D を基調とした構造をとると考えられている。

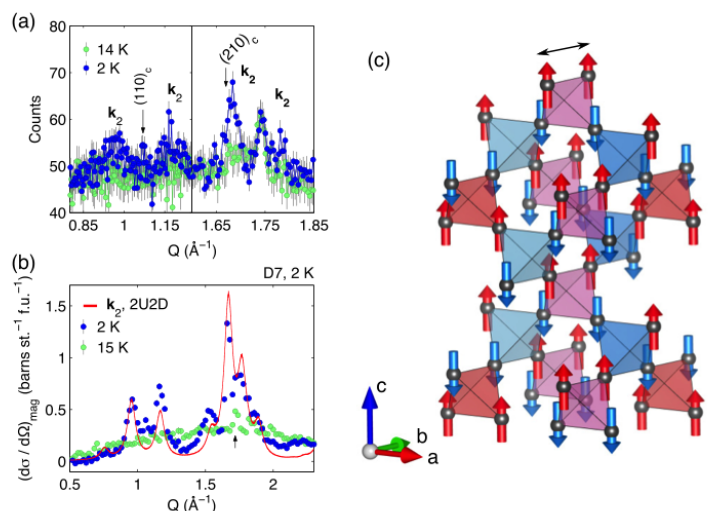


図 3.6: $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の粉末中性子回折パターン。(a) は非偏極、(b) は偏極中性子で測定された。(c) $\mathbf{k}_2 = (1/2, 1/2, \delta)_t$ ($\delta \sim 0.2$) で表される 2U2D 磁気構造の一部。文献 [84] より。

3.4 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ に関するまとめ

$\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 粉末試料に対する ^7Li -NMR 測定を行った。明らかになった点を以下にまとめる。

- 高温でのシフトは磁化率によくスケールし、 $1/T_1$ も熱活性型の温度依存性を示すように、バルクの磁性とよく整合する。
- 温度の低下に従って NMR スペクトルは 18 K 以下のすそ部分の増大と、14 K 以下のスペクトル全体の広がりという二段階の変化を示す。
- $1/T_1$ は比熱のピーク位置 $T_p = 15.9$ K には顕著な異常をもたず、より低温の $T_m = 13.5$ K でピークをもち、この温度での反強磁性転移を示唆する。 T_m は比熱の小さなハンプの位置に対応する。

以上の結果より、孤立正四面体に近いブリージングパイロクロア格子をもつ $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では、 T_p で構造転移が、 T_m で反強磁性転移が起こると考えられる。これは、Tchernyshyov *et al.* によって提案されるスピンパイエルズ転移として解釈できる。

第 4 章 LiGaCr₄O₈

LiGaCr₄O₈ は $B_f \sim 0.6$ と、比較的格子の伸縮の小さいブリージングパイロクロア格子をもつため、通常のパイロクロア格子をもつ ZnCr₂O₄ と類似した磁性を示す。この系の相転移について主眼をおき、LiInCr₄O₈ 同様に粉末試料 NMR 測定を行った。また、本研究では単結晶試料の育成に成功したため、単結晶試料の基礎物性測定と、同試料を用いた単結晶 NMR から本系の磁性をより詳細に調べる。

本節の粉末 NMR 測定の結果は文献 [83] として出版されている。

4.1 粉末 NMR

図 4.1(a) は $B = 2$ T の磁場中で測定された LiGaCr₄O₈ の ⁷Li-NMR スペクトルである。スペクトルはピーク強度で規格化し、スペクトルの重心を原点とした。80-300 K で測定されたナイトシフトと磁化率から、超微細結合定数は 0.105 T/ μ_B と見積もられた。

22 K 以上では常磁性相によるシャープな共鳴線が観測された。300 K での LiGaCr₄O₈ と LiInCr₄O₈ の線幅は同程度である。16–13.5 K ではシャープな共鳴線に加えて、反強磁性相による幅の広いスペクトルが観測された。13 K 以下では常磁性相によるシャープな共鳴線は消失し、完全に反強磁性相へ転移する。反強磁性相のスペクトルは FWHM が 1 MHz 程度の比較的線幅の狭い成分と、より広い線幅をもつ成分で構成されていることが分かる。

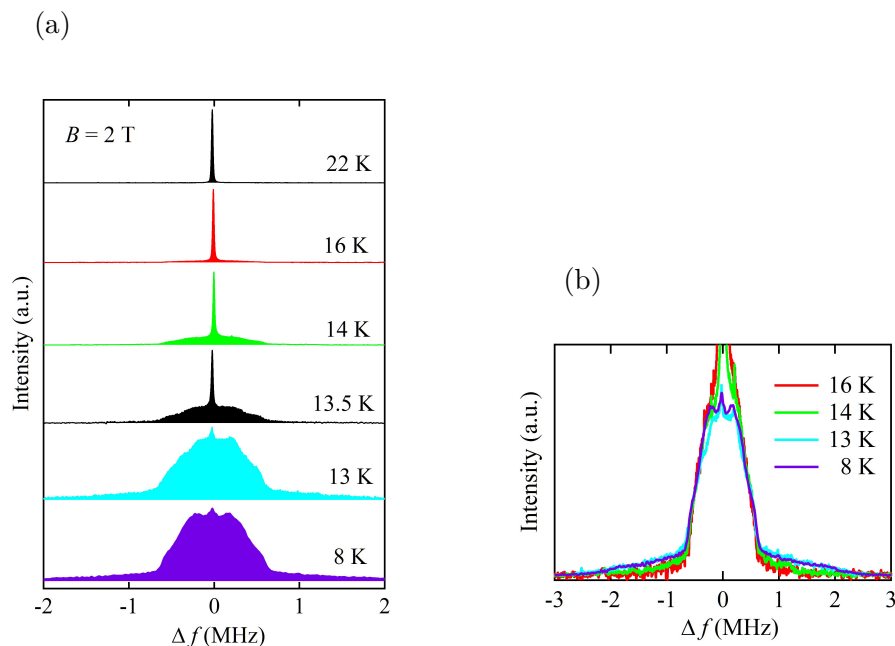


図 4.1: (a) LiGaCr₄O₈ の NMR スペクトル。 (b) 反強磁性相部分の拡大図。

スペクトルの幅は反強磁性秩序による内部磁場を表しているため、線幅の温度依存性から転移が一次転移か二次転移かが判別できる。例えば、13 K 近傍で二次転移を起こす LiInCr₄O₈ は、13 K 以下で温度の低下に従ってスペクトルが連続的に広がる (図 3.2)。図 4.1(b) は図 4.1(a) に示した LiGaCr₄O₈ のスペクトルの反強磁性相部分の拡大図である。常磁性相による共鳴線は無視して、反強磁性相の線幅の狭い成分のスペクトルが重なるように縦軸のスケールを調整して重ねてある。線幅の広い成分の強度がわずかに温度変化していることを除けば、反強磁性相によるスペクトルはほぼ重なることが分かる。これは反強磁性成分による内部磁場が不連続に発達し、転移温度以下でほとんど温度変化しないことを示している。従って、この反強磁性転移は一次転移であると考えられる。反強磁性相の線幅の異なる二成分の原因としては、i) 同一の相に内部磁場の異なるサイトがある、ii) 二種類の相への相分離、が考えられるがほぼ同じ温度で発達することから、この段階での判断は難しい。

次に、各温度での常磁性成分の割合を調べるために、常磁性成分によるシャープな共鳴線の積分強度を計算した。NMR スペクトルの積分強度は、共鳴に関わる原子核の個数と、原子核の磁化率に比例している。原子核の磁化率は Curie 則 (T^{-1}) に従うため、常磁性成分の共鳴線の積分強度 I_p に T を掛けた $I_p T$ が常磁性相の量に比例する。計算された $I_p T$ の温度依存性を図 4.2 に示す。ここでは、完全に常磁性である 30 K の値を 1 に規格化してある。赤い丸は昇温過程、青い三角は降温過程の測定点であり、内挿図は低温部分の拡大図である。測定した温度領域において、 T_2 による信号強度変化は無視できる。常磁性成分は温度の低下に従って 20 K 以下から連続的に減少し、13 K 近傍でほぼ消失する。この広い温度領域に渡る常磁性相と反強磁性相の共存は、試料の不完全性のために転移点に分布があるためと考えられる。昇温過程と降温過程ではヒステリシスがあり、この転移が一次転移であることを支持する。

また、この常磁性成分の量 $I_p T$ の微分からは転移点の分布が求められる。昇温過程で測定した $I_p T$ (図 4.2 赤丸) の T 微分を図 4.3 に赤い十字でプロットした。黒い点は先行研究によって報告された LiGaCr₄O₈ の比熱 C_p/T である [51]。 $d(I_p T)/dT$ で表される転移点の分布は C_p/T のピークをよく再現しており、 C_p/T のピーク形状が一次転移の分布によって形成されていることを示している。 C_p/T のピークより高温側のすそは、短距離相関の発達に対応していると考えられていたが、NMR の結果からは一次転移の分布が原因であると考えられる。しかし磁化率のブロードピークは 50 K であり (図 1.13)、反強磁性転移の分布よりも高温から磁化率が下落することが分かる。よってこの磁化率の下落は本質的なものであ

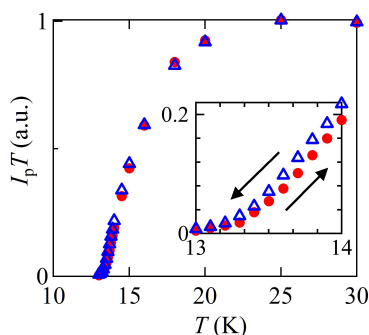


図 4.2: 常磁性成分の割合の温度依存性。赤丸は昇温、青三角は降温過程で測定した。内挿図は低温部分の拡大図。

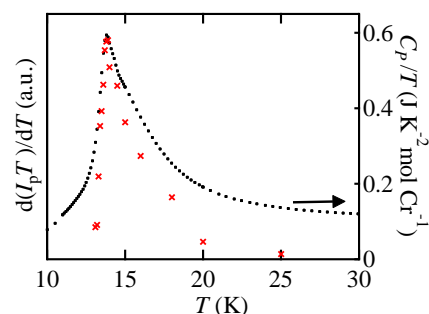


図 4.3: $d(I_p T)/dT$ と C_p/T の温度依存性。

り、反強磁性的な短距離相関の発達に寄与していると考えられる。

核磁気緩和率 $1/T_1$

図 4.4(a) は $B = 2$ T の磁場中で測定したスピンエコーの信号強度の時間依存性と、適当な回復曲線でのフィットである。測定はスペクトル中心で行ない、各温度でのデータには適当なオフセットがかけられている。完全に常磁性相である 18 K 以上では、回復曲線は式 2.22 の $\beta = 1$ の single-exponential でフィットできる。一方、完全に反強磁性相である 13 K 以下では、回復曲線は式 2.22 の $\beta \sim 0.4$ の stretched-exponential でフィットできる。中間の温度領域 13.3–15.5 K では、NMR スペクトル (図 4.1) から分かるように、常磁性相と反強磁性相の二相共存になっているため、二成分の特徴をもつ緩和が観測された。この温度領域では、single-exponential と stretched-exponential を足した

$$I(t) = I_{\text{eq}} - I_{\text{para}} \exp\left(-\frac{t}{T_1^{\text{para}}}\right) - I_{\text{AF}} \exp\left[-\left(\frac{t}{T_1^{\text{AF}}}\right)^\beta\right] \quad (4.1)$$

を用いたところ、図のように良好にフィットできた。第三項は反強磁性相による緩和を表すが、 β の値は完全に反強磁性相に転移した 13 K 以下と同じく 0.4 程度であった。これらのフィッティングから決定された常磁性相の $1/T_1^{\text{para}}$ と反強磁性相の $1/T_1^{\text{AF}}$ の温度依存性を図 4.4(b) に示す。

LiGaCr₄O₈ の高温側の $1/T_1$ は、熱活性型の温度依存性を示す LiInCr₄O₈ (図 3.4) とは異なり、ほとんど温度変化しない。これは、 $B_f \sim 0.1$ と格子の伸縮の大きい LiInCr₄O₈ では singlet を形成して有限のエネルギーギャップをもつが、 $B_f \sim 0.6$ と通常のパイロクロア格子に近い LiGaCr₄O₈ ではギャップを持たない、もしくは非常に小さいことを意味している。

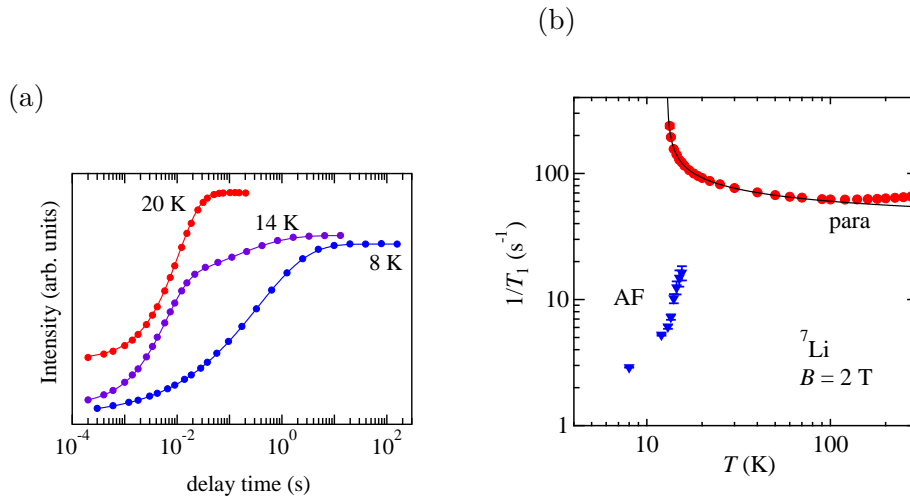


図 4.4: (a) LiGaCr₄O₈ の NMR 信号の回復曲線。(b) $1/T_1$ の温度依存性。

温度の低下に従って、常磁性成分の $1/T_1$ は 13 K 近傍に向かって発散的振る舞いを示す。これはこの温度でのスピンの揺らぎの slowing down を伴う二次の磁気転移に近づくことを意味していると考えられる。しかし、常磁性成分は一次の反強磁性転移により徐々に消失するため、二次の磁気転移に特徴的なピークは観測されない。反強磁性相の $1/T_1$ は常磁性相

の $1/T_1$ より一桁程度小さく、連続的につながらないことから実際に起こっている転移が一次の転移であることを支持する。

通常の磁性体の $1/T_1$ の振る舞いは磁気揺らぎに支配されており、式 2.19 の形で表される。しかし Cr スピネル酸化物のように構造転移を起こす物質では、四重極能率を経て電気的な揺らぎによる緩和を起している可能性も否定できない。Li サイトは高温では立方対称の環境にあるため、電気四重極相互作用は静的な NMR スペクトルには影響を及ぼさないが、構造の揺らぎは電場勾配の時間変調を生じ、 $1/T_1$ には影響しうる。 $1/T_1$ が磁氣的、電氣的どちらの緩和機構に影響されているかを調べるには、 γ や Q の異なる同位体の測定を行えばよい。本研究で用いた LiGaCr₄O₈ にはこれまで測定してきた ⁷Li ($I = 3/2$, $^7\gamma = 16.55$ (MHz/T)、 $^7Q = -4.01 \times 10^{-30}$ (m²)) に加えて、⁶Li ($I = 1$, $^6\gamma = 6.266$ (MHz/T)、 $^6Q = -0.081 \times 10^{-30}$ (m²)) が含まれる。⁶Li の Q は極めて小さいため、⁶Li は磁気揺らぎのみを検出すると考えてよい。測定した ⁶Li の $1/T_1$ を図 4.5(a) に示す。⁶Li も ⁷Li と同様の発散が観測されるため、 $1/T_1$ の発散は磁気揺らぎによって生じると結論できる。⁶Li の $1/T_1$ が ⁷Li より小さいのは、磁気揺らぎによる緩和機構の式 2.19 より $1/T_1$ が γ^2 に比例するためである。それぞれの T_1 の比は、確かに $(^6\gamma/^7\gamma)^2 = 0.14$ となっている (図 4.5)。電気四重極相互作用による緩和の場合、 $(^6Q/^7Q)^2 = 4.06 \times 10^{-4}$ 程度の比となることが期待される¹。しかしこれは実験値に比べて明らかに小さすぎる。

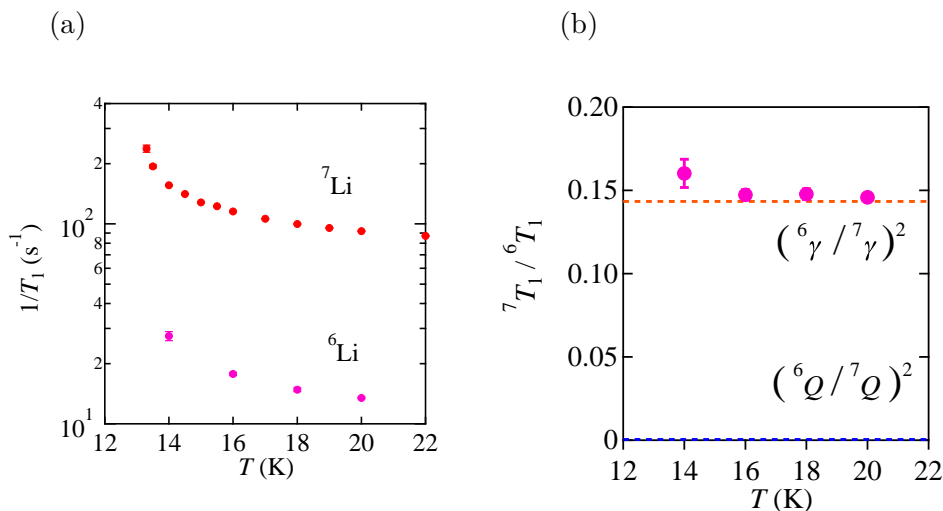


図 4.5: ⁷Li と ⁶Li の $1/T_1$ の温度依存性 (a) と比率 (b)

ブリージングパイロクロア格子を保ったままの二次転移的なこの振る舞いは、一次転移を示す通常のパイロクロア格子をもつ ACr_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) の振る舞いからは予想されていなかったものである。 $1/T_1$ が発散する温度 T_N を見積もるために、べき級数でのフィットを試みた。フラストレーションのない反強磁性体の場合には、反強磁性転移に伴う $1/T_1$ の温度依存性は以下のように計算されている [85]。

$$\frac{1}{T_1^{\text{para}}} = \frac{A}{\sqrt{T - T_N}} \tag{4.2}$$

この式に発散に寄与しない定数成分を足して $1/T_1$ にフィットしたものが図 4.4(b) の曲線である。このフィットから $T_N = 12.8$ K と求められた。

¹核スピン I が異なるため厳密ではない。 I が同じ核種であれば、 $1/T_1$ の比は Q^2 の比となる。

4.2 単結晶試料の物性

合成した単結晶について、試料評価と比熱、磁化率測定を行った。比熱、磁化率測定は図 2.2 の最大の単結晶について行ったが、同バッチの他の結晶についても、ほぼ同様の結果が得られている。

4.2.1 試料評価

EDX 分析

得られた結晶の組成を確認するために、物性研究所電子顕微鏡室で走査型電子顕微鏡 (SEM) による Energy Dispersive X-ray (EDX) 分析を依頼した。ただし、B より軽い元素については測定できないため、Li の量は分からない。撮影された電子顕微鏡写真が図 4.6 である。測定された単結晶の塊は一見単相に見えたが、電子顕微鏡写真からは明るさの違う二相であることがわかった。このそれぞれについて EDX 分析を行った結果、明るく写っている方が LiGaCr₄O₈ であることが分かった。暗く写っている結晶からは Cr のみが検出され、信号強度比より LiCrO₂ であると断定された。より重い元素である Ga を含む LiGaCr₄O₈ が、SEM ではより明るく写る。

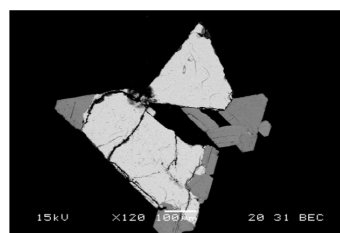


図 4.6: 得られた結晶の電子顕微鏡写真。明るく写っている結晶が LiGaCr₄O₈、暗く写っているのが LiCrO₂。

表 4.1 は LiGaCr₄O₈ の分析結果である。B は検出されなかった。測定は結晶の 3 箇所 (#1-3) で行われた。上段は参照物質 (Ga₂O₃、Cr₂O₃) に対する信号強度である。Li は EDX では検出できないので、Li:Ga=1:1 を仮定して仮想的な参照物質 Li₂O を付け加えたものが中段である。この強度比をもとに見積もられた組成比が下段である。おおむね LiGaCr₄O₈ に対応する組成比が得られるが、わずかに Cr が少ない。これを精度の範囲内としてよいかは微妙なところである。このズレが本質的であるならば、Cr サイトに Ga がわずかに混入した、

	#1	#2	#3	Ave.
Ga ₂ O ₃ (wt%)	25.15	24.75	24.79	
Cr ₂ O ₃ (wt%)	73.46	73.40	74.10	
Total (wt%)	98.61	98.15	98.89	
+ Li ₂ O (wt%)*	4.01	3.95	3.95	
Total (wt%)	102.62	102.10	102.84	
Li (= Ga)*	1.081	1.069	1.062	1.071
Ga	1.081	1.069	1.062	1.071
Cr	3.893	3.908	3.917	3.917

表 4.1: EDX 組成分析。*の付いている項目は Li:Ga=1:1 を仮定している。

などが原因として考えられる。誘導結合プラズマ発光分光 (ICP) 等による他の定量分析手法による確認が望まれるが、現状では分析のために試料を溶解する手法を確立できていない。

単結晶 X 線構造解析

同じバッチの 0.1 mm 程度の小型単結晶を用いて、東京大学物性研究所 X 線測定室の矢島氏に常温での構造解析を行ってもらった。結果を表 4.2 に示す。粉末試料の中性子回折による構造解析の結果 [51] とほぼ一致するが、単結晶 X 線で見積もられた格子定数は $a = 8.243 \text{ \AA}$ と粉末試料の $a = 8.255 \text{ \AA}$ よりわずかに小さい。この解析では、サイトミキシングや欠損を考慮に入れていないが、精度の目安となる R1 値は 5% 以下であり、正常な解析が行えていると判断できる。バルク測定、NMR 測定に使用した大型の単結晶については X 線の吸収が大きいいため構造解析はできなかったが、単結晶 X 線回折装置 Rigaku 社製 RAPID R-AXIS を使用して測定したところ同様のユニットセルが得られた。

	Site	Sym.	x	y	z	U
Li	4a	$\bar{4}3m$	0	0	0	0.012
Ga	4d	$\bar{4}3m$	3/4	3/4	3/4	0.005
Cr	16e	$.3m$	0.3720	0.3720	0.3720	0.004
O1	16e	$.3m$	0.1366	0.1366	0.1366	0.006
O2	16e	$.3m$	0.6189	0.6189	0.6189	0.005

表 4.2: 単結晶構造解析で決定された結晶構造。空間群は $F\bar{4}3m$ 、 $a = 8.243 \text{ \AA}$ であり、R1 値は 4.9% であった。 U は平均二乗変位。

4.2.2 基礎物性

比熱

図 4.7(a) に単結晶試料で測定した比熱の温度依存性を示す。構造転移を伴うため、格子比熱の差し引きは行えていない。測定した温度領域において、高温部と低温部は単結晶試料も粉末試料もほぼ一致するが、ピーク形状が大きく異なる。粉末試料では 13.8 K にピークをもち、それよりわずかに高温の 15 K 近傍に肩をもつ様な異常を示していたが、単結晶試料では $T_{N1} = 13.6 \text{ K}$ と $T_{N2} = 12.0 \text{ K}$ に鋭いピークをもち、これらの温度での 2 つの相転移の存在を示している。ただし、2-30 K の温度領域での積分値は誤差 0.8 % でほぼ一致するため、低温で解放されるエントロピーの総量は粉末と単結晶で差がない (図 4.7(b))。節 4.1 の NMR 測定から、粉末試料の比熱におけるブロードなピーク形状は転移点の分布で形成されていることが分かっている。従って単結晶試料では転移点の分布が小さくなり、比熱の 2 ピーク構造が明確になったのだと考えられる。これは、単結晶化に伴い、試料の質が向上したことを示唆している。また、ゼロ磁場と [111] 方向に 7 T の磁場を印加して測定した比熱にはほとんど差がない。これは先行研究で報告された粉末試料と同様である [51]。

磁化率

図 4.8(a) に磁化率の温度依存性を示す。赤い曲線が単結晶試料の [111] 方向に 2 T の磁場

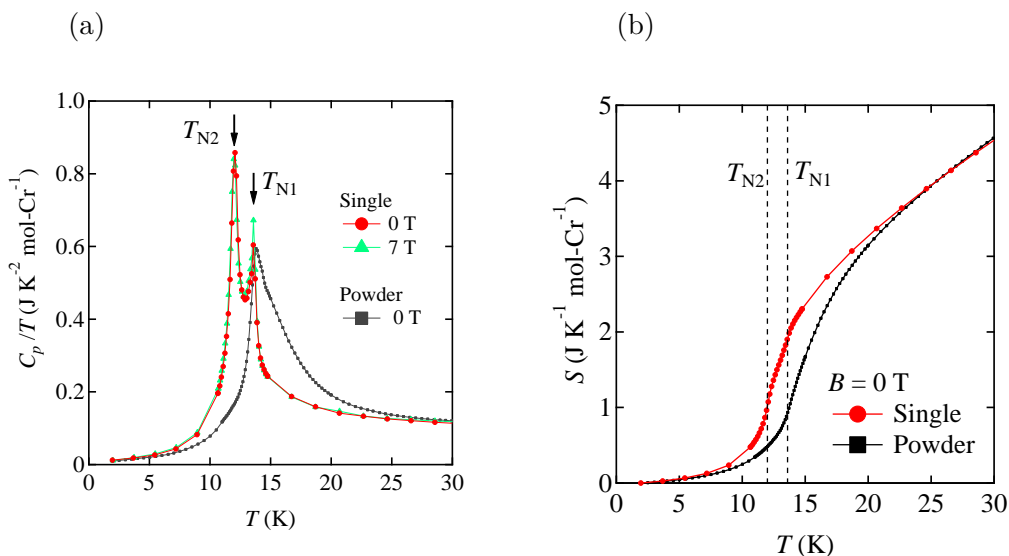


図 4.7: (a) 単結晶試料の比熱の温度依存性。赤丸はゼロ磁場、緑三角は [111] 方向に 7 T の磁場を印加して測定した。黒点は粉末試料の比熱 [51]。 (b) 比熱から計算されたエントロピーの温度依存性。

を印加して測定した磁化率である。測定は磁場中冷却 (FC) の後、昇温過程で測定した。粉末試料に比べると、単結晶試料の磁化率は全温度領域で大きな値をとる。図 4.8(b) の逆磁化率で見ると、単結晶のワイス温度は磁化率より 90 K ほど大きくなっていることが分かる。また、 $S = 3/2$ とした Curie-Weiss フィットから単結晶試料の g 因子は 2.10 となり、粉末試料の $g = 2.08$ とほぼ一致する。これらは $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向でもほぼ同じであり、全温度領域で各方向で測定した磁化率はほぼ重なる。ワイス温度の差を除けば、高温の磁化率の振る

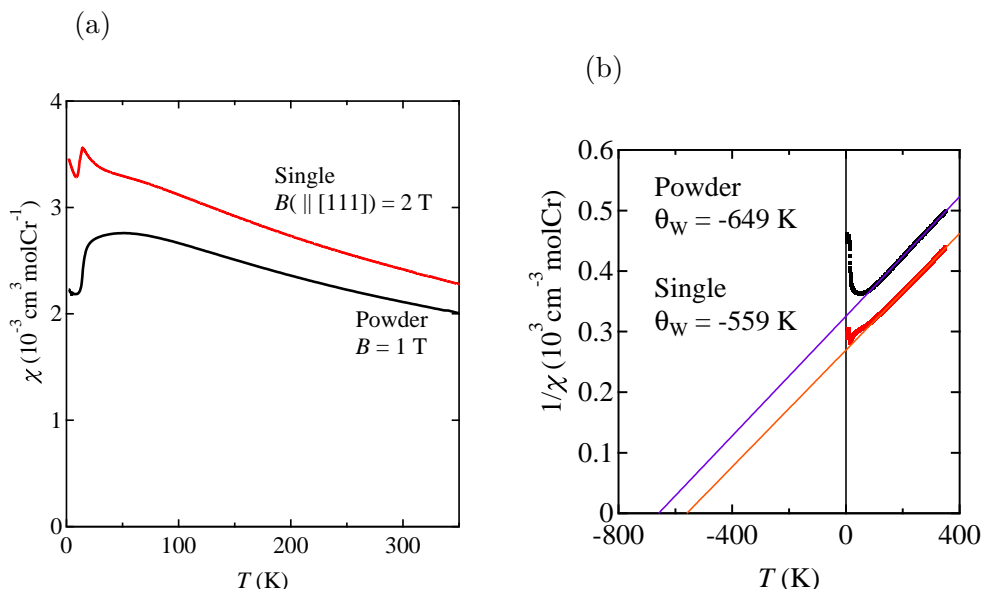


図 4.8: (a) 磁化率の温度依存性。赤線は単結晶試料の [111] 方向に 2 T の磁場を印加して測定した。黒線は粉末試料の磁化率 [51]。 (b) 逆磁化率の温度依存性。直線は 200-350 K での Curie-Weiss フィット。

舞いは単結晶と粉末で違いはないが、100 K 以下の振る舞いが大きく異なる。粉末試料の磁化率は、50 K 近傍にブロードなピークをもち、それ以下の温度では緩やかに減少する。転移温度が分布する 13-20 K では、反強磁性相への転移に伴って磁化率は急落し、低温ではほぼ一定値となる。一方単結晶の磁化率は、ブロードなピークを形成せず、 $T_{N1} = 13.6$ K 近傍に向かって更なる増加を示す。また、 T_{N1} 以下では磁化率は一度減少するが、9 K 以下で再度低温に向かって増加する。これら低温での粉末試料と異なった振る舞いを、より詳細に調べる。

図 4.9(a) は 30 K 以下で、冷却過程と印加磁場を変えて測定した磁化率である。 T_{N1} 以上の磁化率のアップターンは、磁場を大きくすると抑制されることが分かった。ワイス温度が異なるため一致することはないが、7 T で測定した磁化率のブロードピークの形状は粉末試料のものによく似ている。 T_{N2} 以下では明確な履歴現象が観測された。転移温度以下で 2 つに別れるもののうち、下側が ZFC、上側が FC で測定した磁化率であり、それぞれを χ_{ZFC} 、 χ_{FC} とする。印加磁場を大きくすることで、 χ_{ZFC} と χ_{FC} の差は小さくなるが、完全に一致することはなく 7 T においてもわずかに差がある。また、ここから図 4.8(a) での低温での

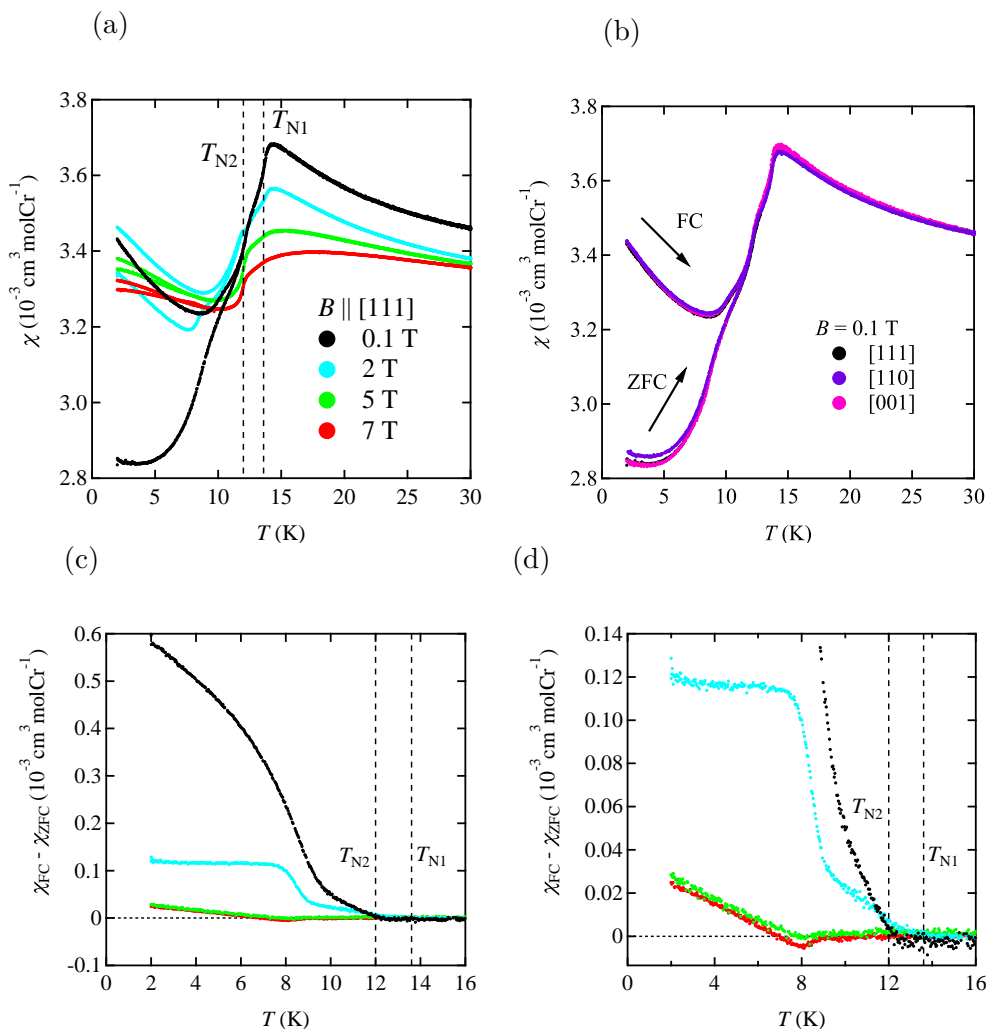


図 4.9: (a)ZFC と FC で測定した磁化率。(b)角度依存性。30 K で [111] 方向に規格化している。(c)ZFC と FC で測定した磁化率の差分。(d)磁化率の差分の拡大図

磁化率の上昇が、フリースピンによる常磁性的な寄与によるものではないことがわかる。図 4.9(b) は磁場印加方向を変えて測定した磁化率である。各測定ごとに 2% 程度の絶対値のズレが生じるため、30 K で [111] 方向に規格化している。これは形状因子等によるものと考えられる。ZFC、FC 両方とも、角度依存性はほぼない。

各磁場において、履歴現象が生じる温度を調べるため、差分 $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$ をとり、図 4.9(c) にプロットした。図 4.9(d) は拡大図である。0.1 T では、 T_{N2} で χ_{ZFC} と χ_{FC} に差が生じる。2 T では、差分 $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$ の発達が緩やかになり、 T_{N1} と T_{N2} の中間温度あたりから差が生じる。0.1 T では温度の低下とともに $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$ は緩やかに発達するが、2 T では 8 K 以下でほとんど飽和した。5 T、7 T の振る舞いは低磁場と異なっており、わずかな差が 8 K 以下で生じる。粉末試料の先行研究でも、図 1.13(b) のように FC と ZFC の磁化率に 8 K 以下で差が生じることが報告されている [51]。しかし、単結晶で観測された転移点直下での大きな差は、粉末には見られない。

磁化過程

この履歴現象の原因を、磁化過程から調べる。図 4.10(a) は [111] 方向に磁場を印加して 4.2 K で測定した磁化過程である。赤点の M_{FC} は 7 T で FC 後に 7 T と磁場を変化させながら、 M_{ZFC} は ZFC 後に 0 T と磁場を変化させながら測定した。図 4.10(a) には $B \geq 0$ の磁場範囲を図 4.10(b) には低磁場の範囲をプロットしている。 M_{FC} にのみ弱強磁性的なヒステリシスループが観測された。 M_{ZFC} は昇磁過程と降磁過程でほとんど重なり、7 T の磁場を印加しても、 M_{FC} のような弱強磁性成分は生じない。これは、弱強磁性的な成分が冷却中の外場によって生じることを意味しており、この成分が χ_{ZFC} と χ_{FC} の違いの原因であろうと考えられる。図 4.10(b) の緑の破線は 0.4-7 T での M_{FC} の線形フィットであり、これを用いて線形成分を差し引いたのが青点である。ループは完全には閉じ切れないため差し引きは完全とは言えないが、原点に対して対称なヒステリシスループが得られた。ここから、弱強磁性的な成分の飽和磁化は、全体として $2 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Cr}$ 程度と見積もれる。図 4.10(c) は磁化の磁場微分である。 M_{ZFC} は磁場に対して単調な増加に見えたが、1.6 T 近傍で微分が極値をもち、わずかに下凸になっていることが分かる。スピントロップなどが原因として考えられる。一方で FC の場合には、弱強磁性的な成分の磁場変化が顕著な 1 T 以下を除けば、ほとんど単調な磁場変化を示す。

図 4.10(d) は FC の磁化過程の温度依存性である。他と同様に 7 T で FC 後に 7 T と磁場を変化させて測定し、弱磁場の範囲をプロットしている。4.2 K 以外は縦軸に適切なオフセットがかけてある。 T_{N1} と T_{N2} では昇磁および降磁過程で差はなく、9 K で薄いヒステリシス成分が生じる。更に温度を下げると、7 K 以下で狭い磁場領域にヒステリシスループが発達する。この二種類のヒステリシスは弱磁場で測定した磁化率における、 T_{N2} で生じる FC と ZFC の差と、5 T 以上でも 8 K 以下で差が生じることに対応していると考えられる。磁化過程に薄いヒステリシス成分が生じるのが 9 K と T_{N2} より低温なのは、磁化過程測定で 7 T と強い磁場を印加したことが原因と考えられる。

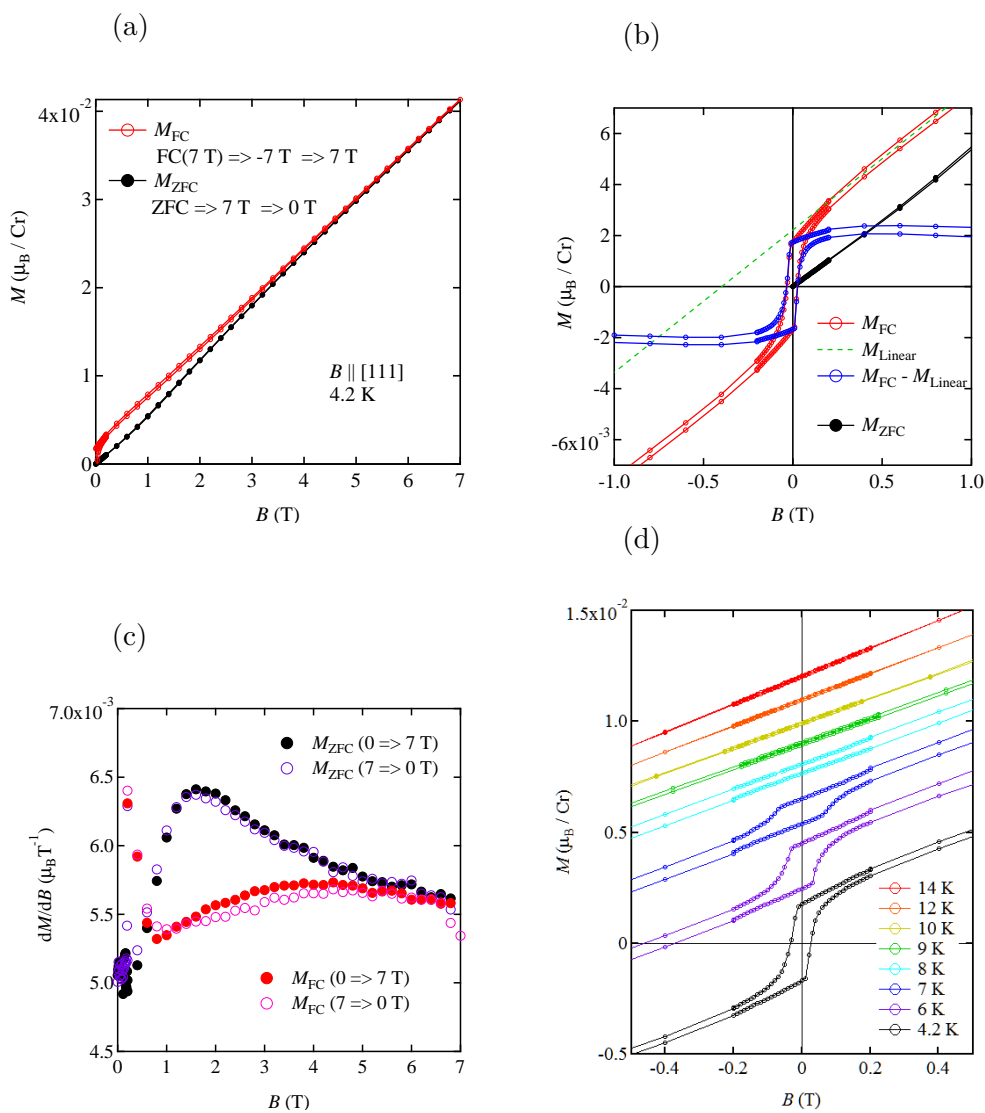


図 4.10: (a)4.2 K での磁化過程 ($B \parallel [111]$)。赤点は 7 T で FC 後に 7 T \rightarrow -7 T \rightarrow 7 T、黒点は ZFC 後に 7 T \rightarrow 0 T \rightarrow 7 T と磁場を変化させながら測定した。(b) 弱磁場領域の拡大図。緑破線は 0.4-7 T で FC の磁化の線形フィット。青点は FC の磁化から線形成分を差し引いたもの。(c) (a) の磁化の磁場微分。(d) $B \parallel [111]$ の磁化過程の温度依存性。全て FC で測定し、4.2 K 以外は縦軸に適当なオフセットがかけてある。

4.3 単結晶 NMR

磁化率、比熱測定を行った LiGaCr₄O₈ 単結晶試料について NMR 測定を行った。これまで報告してきた ⁷Li-NMR に加えて ⁶⁹Ga ($I = 3/2$, $\gamma = 10.22$ MHz/T, $Q = 1.71 \times 10^{-29}$ m²) についても測定を行った。Ga も立方対称位置に存在するため、基本的には ⁷Li とほぼ同様の物性を反映する。⁷Li との違いは、隣接する 12 個の Cr が大きな正四面体に属していることである。

単結晶試料では磁場印加方向を変えながら NMR を行う。通常、節 2.3.7 で説明したような手法で NMR 測定では角度を精密化するが、NMR が観測可能な Li, Ga サイトの点群は立方対称であるため、常磁性相では異方性をもたない。そこで、本研究では、結晶の外観から推測される方位を手がかりに、磁気秩序相における共鳴線の角度依存性を調べた。結果は後述するが、 $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加すると、共鳴線の分裂間隔が最大になることが確認された。複数の $\langle 100 \rangle$ 方向を決定し、そこから求めた $\langle 111 \rangle$ 方向で主に NMR 測定を行った。角度の決定精度は 2-3° と推測される。

4.3.1 NMR スペクトル

図 4.11 は 2 T での磁場中で測定された ⁷Li-NMR スペクトルの温度依存性である。磁場は $[111]$ 方向に印加し、FC で測定を行っている。各スペクトルは最大強度で規格化し、解析の都合上、横軸を内部磁場 $B_{\text{int}} = f/\gamma - B$ とした。(a) は高温領域、(b) は低温領域である。Li サイトは立方対称なので、常磁性相では粉末試料と同様にシャープな一本の共鳴線が観測される。13 K 以下から反強磁性転移に伴ってスペクトル形状が大きく変化するが、11 K 以下ではスペクトル中心部にあった常磁性成分は消失し、完全に反強磁性相へと転移したと考えられる。反強磁性相のスペクトルは中心部に ± 0.012 T にシャープな共鳴線の組をもつ成分と、より広い成分から構成されていることがわかる。これらの二成分は、粉末試料で観測された反強磁性相の二成分と対応している。シャープな成分はコメンシュレイトな磁気構造の反強磁性相であることを意味しているが、角度平均されない単結晶 NMR においても幅

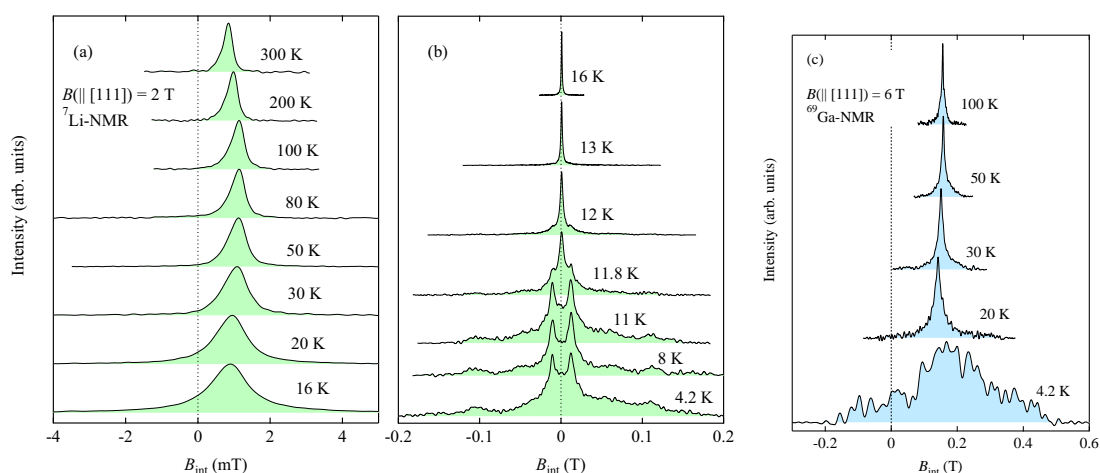


図 4.11: 単結晶 NMR スペクトルの温度依存性。各スペクトルは最大強度で規格化し、横軸は内部磁場とした。(a)(b) は ⁷Li、(c) は ⁶⁹Ga の NMR スペクトルである。それぞれ 2 T、6 T の磁場中で測定した。

広い形状をもつ后者の成分は、インコメンシュレイトな磁気構造をもつことを示している。粉末試料のスペクトルでは二成分が同一の相であるか、異なる相に属するのかの判断が難しかったが、単結晶試料で観測された二成分は、これらが明らかに違う相に属することを示している。また、単結晶試料では幅広いスペクトルをもつ反強磁性成分が粉末試料よりも多い。この原因は明らかではないが、二成分の比が試料によって異なることは、各成分が同一の相ではないことを支持している。

⁶⁹Ga のスペクトルの振る舞いは ⁷Li とほぼ同様であった。(図 4.11(c))。ただし、s 電子を多く持つ Ga は超微細結合が強く、緩和も速いため転移点近傍での測定が困難であった。測定が比較的容易な最低温のスペクトルにおいても ⁷Li で確認できた構造と類似しているが、分解能が低い。そのため、基本的に ⁷Li-NMR の測定を行った。秩序相部分の議論は後述することにして、先に常磁性相のスペクトルを解析する。

図 4.12(a) はシフトの温度依存性である。緑丸 (中黒) は単結晶試料の ⁷Li、青四角は ⁶⁹Ga のピーク位置から決定したシフトである。⁶⁹Ga は右軸にプロットし、⁷Li のデータと重なるようにスケールを調節してある。磁化率で見られた低温のアップターンはシフトでは観測されず、粉末試料 (黒点) と同様の温度依存性を示した。スペクトル重心から計算されたシフト (中抜き) も同様の温度依存性を示すことから、この温度依存性が本質的であることが確認できる。⁷Li のシフトの絶対値が粉末と単結晶で異なるのは、ワイス温度の差も原因であるが、単結晶試料では結晶の形状に由来する反磁場の影響で角度に依存して最大で 0.02% ほどシフトが変化してしまうためである。そのため、超微細結合定数は粉末の値を信用すべきと考えられる。図 4.12(b) は単結晶試料の $K - \chi$ プロットであり、いずれも磁化率のアップターンを反映して 100 K より低温では線型関係からずれが生じる。

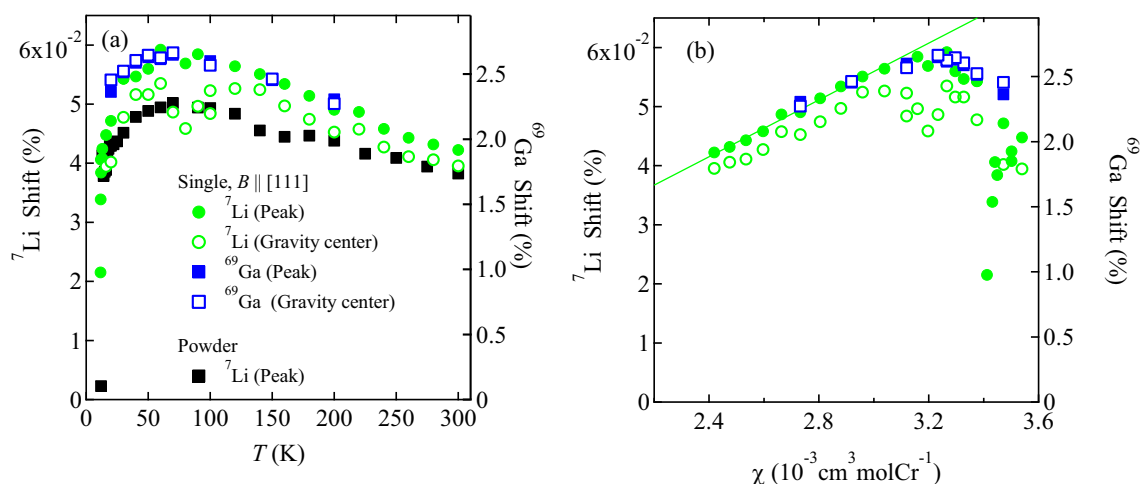


図 4.12: (a) シフトの温度依存性。緑丸が ⁷Li、青四角は ⁶⁹Ga のシフトを表す。中黒の点はピーク位置、中抜きはスペクトルの重心より計算した。⁷Li は 2 T、⁶⁹Ga は 6 T の磁場中で測定した。黒四角は粉末試料の ⁷Li。 (b) $K - \chi$ プロット。磁化率は 2 T の磁場中で測定した。

常磁性相成分のスペクトル線幅の温度変化を図 4.13 に示す。赤丸が単結晶試料、黒丸が粉末試料である。高温では単結晶試料の方が線幅が狭いが低温に向かって上昇し、転移点直前の 20 K 近傍ではほぼ同程度になる。磁化率の振る舞いからは、単結晶試料における何らかのディスオーダーが示唆されるが、線幅から評価するならば、Li の周囲は単結晶の方が不均一が少ないと判断できる。温度の低下に従って磁気的な不均一が増大することで、結晶の

質に起因する線幅はマスクされ、結果として低温では線幅が同程度になるのだろう。また、転移点に向かって線幅が発散的な増大を示すことが分かった。この振る舞いは粉末試料でも観測されていたが、単結晶試料では粉末より転移点が低いことから発散がより顕著である。この幅の増大は T_2 の減少では説明できないため、静的な内部磁場不均一の発達が原因と考えられる。

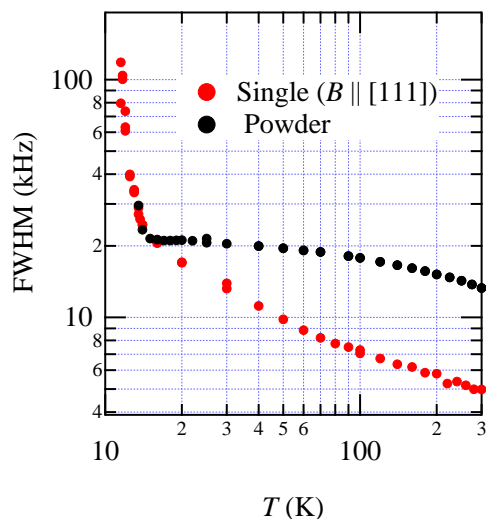


図 4.13: ${}^7\text{Li}$ -NMR スペクトルの線幅の温度依存性。赤丸が単結晶、黒丸が粉末試料であり、2 T の磁場中で測定した。

次に秩序相部分についてより詳しく調べる。まず、磁化率で観測された履歴現象が、NMR スペクトルにも影響をおよぼすかどうかを確認する。これまでの実験はすべて FC で測定してきたので、最低温 4.2 K において ZFC で測定した NMR スペクトルと比較する。図 4.14 は [111] 方向に磁場を 2 T 印加して、それぞれの冷却過程で測定したスペクトルである。スペクトル形状はほぼ一致するため、磁場印加の過程が NMR スペクトルに影響を及ぼさないことが確認できた。

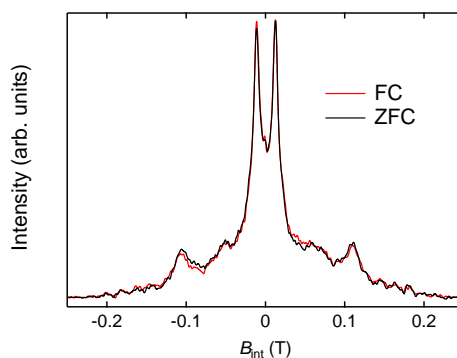


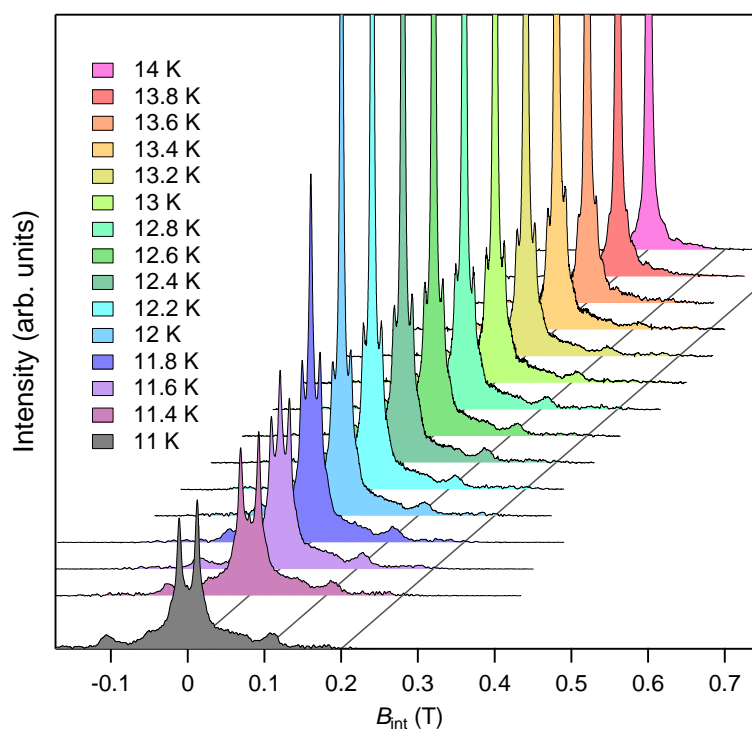
図 4.14: 4.2 K での FC と ZFC で測定した ${}^7\text{Li}$ -NMR スペクトル。

次に転移点近傍でのスペクトル形状の温度依存性を詳しく調べる。単結晶試料では、比熱のピークが $T_{N1} = 13.6$ K と $T_{N2} = 12.0$ K に分離していることから、この温度近傍でスペクトルの各成分の変化を調べることで、比熱にピークを作る転移の原因を調べることができ

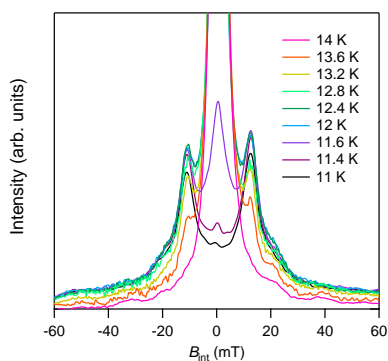
る。図 4.15(a)-(c) は転移点近傍で細かく温度変化させて測定したスペクトルである。それぞれのスペクトルは温度による強度補正を行ってある。温度の低下とともに、常磁性成分が減少し、2つの反強磁性成分へと転移する様子が分かる。

各成分の発達にはピーク分裂が徐々に増加する二次転移的なものではなく、ピーク位置が変わらずに強度だけが增大する一次転移である。 $T_{N1} = 13.6$ K で $B_{\text{int}} = 0.11$ T 近傍にピークをもつ幅広い成分が発生することがわかる。ただし、シャープな成分も同じ温度からわずかに生じている。温度の低下とともに両方の反強磁性成分が徐々に増加するが、 $T_{N2} = 12.0$ K 以下ではシャープな成分のみが急速に増加するように見える。ただし、シャープな反強磁性

(a)



(b)



(c)

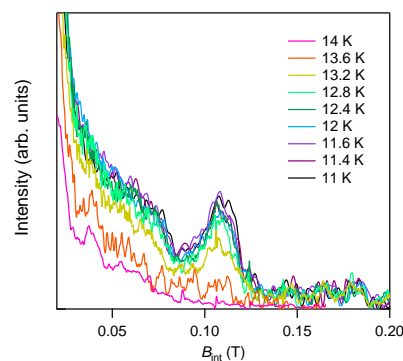


図 4.15: 転移点近傍での NMR スペクトルの温度変化。全て昇温過程で測定した。

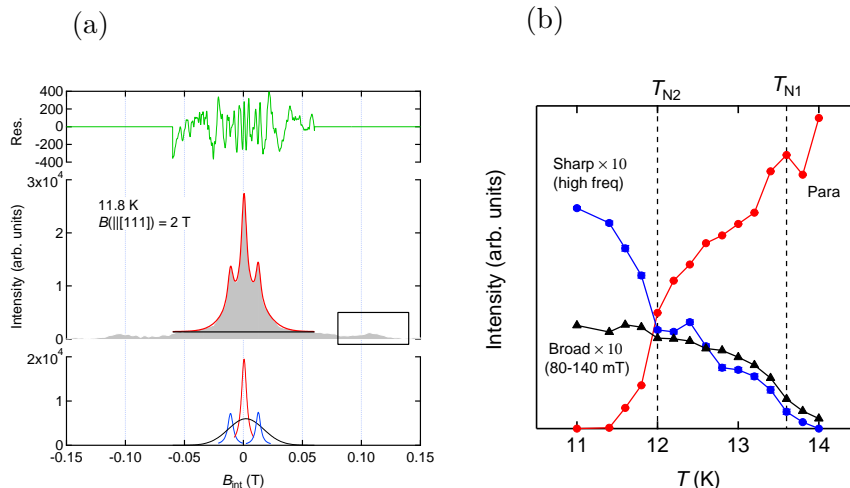


図 4.16: (a) フィッティングによる成分の分離。±60 mT で常磁性成分とシャープな反強磁性成分をローレンチアンでフィットした。この際、一定のオフセット (中図黒線) とガウシアン (下図黒線) も使用している。(b) 各成分の温度依存性。赤丸は常磁性成分の強度、青丸はシャープな反強磁性成分 (高周波側) の強度を 10 倍したもの。黒四角は (a) の四角で示された範囲 (0.8-140 mT) の積分強度を 10 倍したもの。

成分は、スペクトル中心部に位置する常磁性成分と重なって温度変化がわかりにくいので、フィッティングによる分離を試みた。スペクトル中心部には常磁性成分、シャープな反強磁性成分、幅広い反強磁性成分の 3 種類が重なっている。そこで、±60 mT の範囲において、常磁性成分とシャープな反強磁性成分をローレンチアンで、幅広い反強磁性成分をガウシアン+オフセットで近似してフィッティングを行った。図 4.16(a) がフィッティングによる成分分離の例である (11.8 K)。ただし、スペクトル中心部における幅広い反強磁性相のスペクトル形状はよくわからないため、ガウシアン+オフセットでフィットするのは適当ではないかもしれない。中心部のフィットにはスペクトル形状の仮定が避けられないが、中心から離れた領域で積分することで、幅広い成分の温度依存性は正確に調べられる。そこで、(a) の四角で囲んだ領域でスペクトルを積分したものを、幅広い反強磁性成分として採用した。各成分の積分強度の温度依存性を図 4.16(b) にプロットした。シャープな反強磁性成分には、高周波側のピークを採用した。わかりやすくするために、反強磁性成分の強度は 10 倍してある。幅広い成分が $T_{N2} = 12.0$ K 以下でほとんど温度変化しないのに対し、シャープな反強磁性成分は 12 K 以下でより急速に発達することがわかる。このことから、 T_{N2} はシャープな反強磁性成分の転移に対応すると考えてよいだろう。しかし、 T_{N1} 近傍で起こる転移は、幅広い成分だけでなく、同時にわずかながらシャープな成分も発達することから、両者の転移が無関係ではないことが示唆される。

上述のフィッティングから決定したシャープな反強磁性成分のピーク位置の温度依存性を図 4.17(a) にプロットした。温度依存性はほとんどなく、シャープな成分への転移が一次転移的であることが分かる。また、図 4.17(b) のように、昇温過程と降温過程でヒステリシスがあることから、シャープな反強磁性相への転移が一次転移であることが確認できた。

ここまでの測定は [111] 方向に磁場を印加して測定を行ってきたが、次に秩序相におけるスペクトルの角度依存性について調べる。図 4.18(a) は 2 T、10 K において角度を回転させて測定した ⁷Li-NMR スペクトルである。格子の歪みが小さく、秩序相でも cubic とみなせると仮定して、回転角 θ は図 4.18(b) のように定義した。シャープな反強磁性成分、幅広い

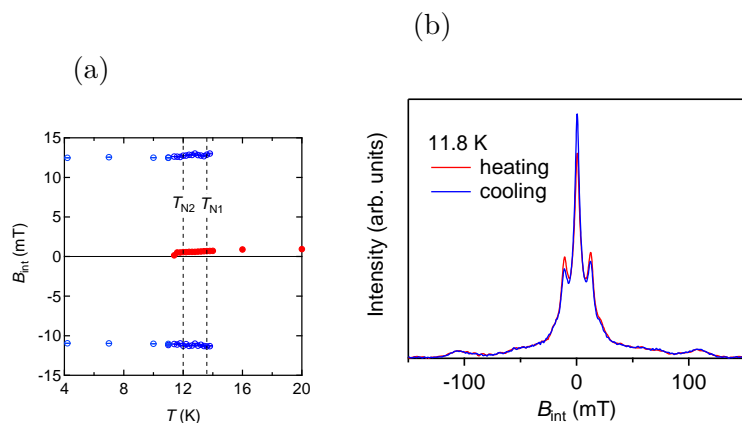


図 4.17: (a) 常磁性成分 (赤丸) とシャープな反強磁性成分 (青丸) のピーク位置の温度依存性。(b) 11.8 K におけるスペクトルのヒステリシス。

成分ともに角度依存性を示すが、前者のピーク形状の変化が著しい。 $B \parallel [111]$ では 2 本観測されたピークは角度回転とともに分裂し、 $B \parallel [001]$ 、 $[110]$ ではそれらの一部がほぼ $B_{\text{int}} = 0$ で再び重なる。目視できたピーク位置の角度依存性を図 4.18(c) にプロットした。 $\theta = 18^\circ$ のみ 1 点外れたピーク (中抜き) が存在するが、このピークは 18° の近傍でのみ観測され、また常磁性相では消失するため、幅広い反強磁性成分の一部と考えられる。この点を除けば、シャープな反強磁性成分のピークは角度とともに連続的に変化し、 $B \parallel [001]$ のときに分裂間隔が最大になる。

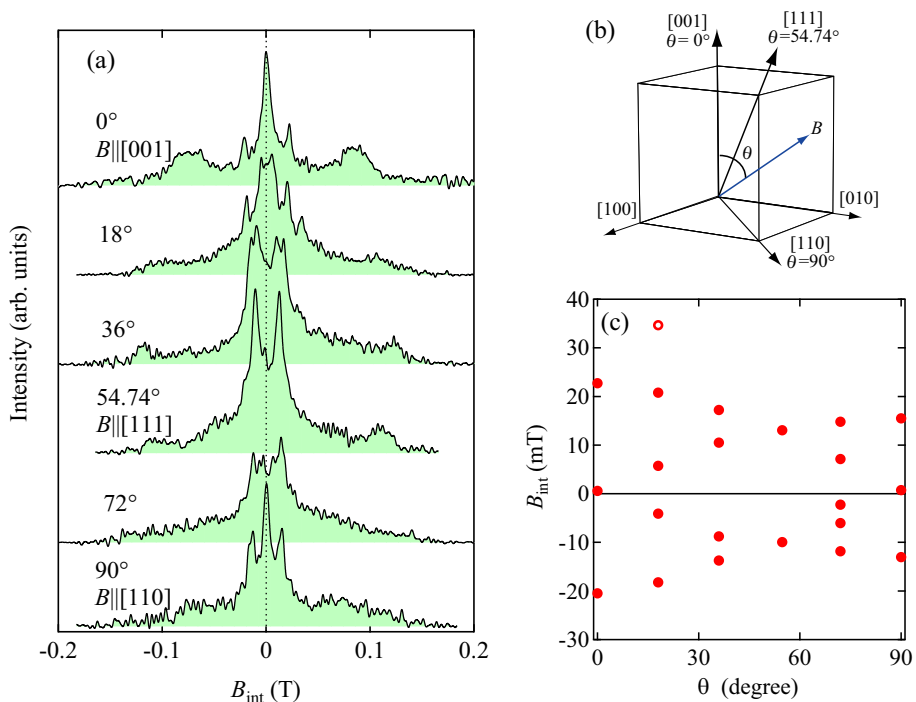


図 4.18: (a) 10 K における NMR スペクトルの角度依存性。(b) 角度回転方向。(c) シャープな反強磁性成分のピーク位置の角度依存性。

4.3.2 核磁気緩和率

図 4.19 に核磁気緩和率の $1/T_1$ の温度依存性を示す。測定は 2 T の磁場中で行ない、単結晶試料では [111] 方向に印加した。赤、青の点は粉末試料、緑、紫は単結晶試料のそれぞれの常磁性相と反強磁性相を表している。単結晶試料では、シャープな反強磁性相を高周波側のピークから、幅広い反強磁性相を $B_{int} \sim 0.11$ T 近傍のプロードピークで $1/T_1$ を測定した。転移点近傍ではスペクトルの重なりが大きく、シャープな反強磁性成分を精度良く測定することが難しかったため、シャープな成分は 11 K 以下で測定している。

単結晶でも、粉末と同様に、一次転移にも関わらず二次転移的な発散が観測された。ただし、単結晶では粉末試料より転移点分布が低温側にシフトしているため、発散はより強く観測されている。臨界指数を見積もるために、横軸を還元温度 $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ として図 4.19 にプロットした。図中の曲線は

$$1/T_1 = A\varepsilon^{-n} + const \tag{4.3}$$

であり、 $T_c = 12$ K とすると図のように発散部分をよくフィットできた。見積もられた臨界指数は、0.48 であり、等方的な反強磁性体における典型的な臨界指数 0.5 に近い [85]。これは粉末試料もほぼ同様である。

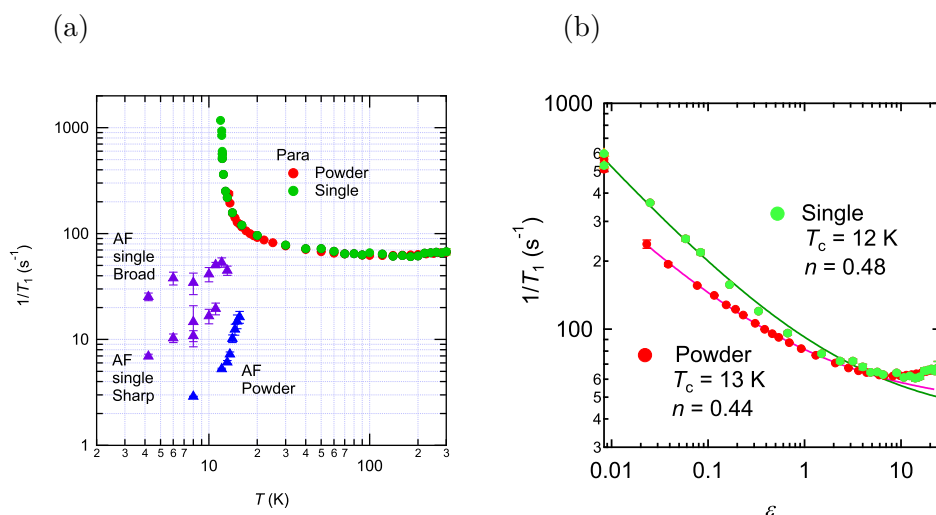


図 4.19: (a) 核磁気緩和率の温度依存性。(b) 臨界指数の見積もり。横軸は還元温度 $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ 。

4.4 粉末試料と単結晶の差異

単結晶試料の物性は、先行研究で報告された粉末試料と多くの点で異なった振る舞いを示した。単結晶の比熱のピーク形状はシャープになり、明確な 2 つのピークを $T_{N1} = 13.6$ K と $T_{N2} = 12.0$ K にもつ。これは、粉末試料で観測された反強磁性転移の分布が、単結晶試料では小さくなっていることを示す。LiGaCr₄O₈ は低温で二種類の反強磁性相に相分離していると考えられるが、単結晶試料では T_{N1} 以下で両者の成分への反強磁性転移が、 T_{N2} ではコメンシュレイトな反強磁性相への転移が起こると推測される。

高温の磁化率の温度依存性は、粉末と単結晶でそれほど差がないが、ワイス温度が粉末試料に比べて約 90 K 高くなっている。これはディスオーダーによる部分的なフラストレーションの解消が原因として考えられる。例として、粉末試料の LiGaCr₄O₈ に In をドーブするとワイス温度が上昇する。図 1.15 より 90 K のワイス温度の上昇は 5% の In ドープに相当する。低温の磁化率のアップターンが生じる点、磁場によってアップターンが抑制される点、転移点近傍から ZFC と FC に差が生じる点なども、図 1.19 の $x = 0.05$ の粉末試料の磁化率とよく似ている。単結晶試料においても何らかのディスオーダーが存在することは確からしいが、比熱の振る舞いなどはドーブした粉末試料とは異なるため、ディスオーダーの原因は異なる可能性がある。

一方で、単結晶試料の NMR の結果は、粉末試料のものをほぼ再現する。バルクの磁化率にはドーブ系 $x = 0.05$ のようなアップターンが見られたが、単結晶試料のシフトから見る局所的な磁化率は粉末試料と同様の温度依存性を示し、バルク磁化率のようなアップターンは観測されなかった。この原因として、まず Li の欠損が疑われる。欠損によるディスオーダーが生じる箇所では、フラストレーションが部分的に緩和されることで、きれいな部分よりも磁化率が大きくなる。ただ、そのような箇所の Li は欠損しているため、Li-NMR 測定にはあまり反映されず、粉末同様のシフトの温度依存性を示したのではないかと考えられる。しかし、⁶⁹Ga-NMR のスペクトルから計算されるシフトからも、Li と同様の温度依存性を示すため、このシナリオは否定される。Li、Ga 両方のスペクトルにほぼ影響を与えないことから、単結晶 NMR で観測できた範囲の LiGaCr₄O₈ は粉末と差がなく、単結晶試料のごく一部において、大きな磁化を生じる部分があると考えられる。

また、磁化過程からは、FC によってヒステリシスループが生じることが明らかになった。弱磁場領域の振る舞いは、弱強磁性に類似しているが、このヒステリシスは ZFC では発生せず、ひとたび ZFC すると強い磁場を印加しても発生しない。したがって反強磁性相の磁気構造が傾くことで生じる弱強磁性ではないことが示唆される。このような冷却中の外場で生じる磁化曲線のヒステリシスは、希釈磁性合金系のスピングラスにおいて観測されている [86]。ただし、明確な一次の磁気転移が観測される本系には、スピングラス的な描像はあまり整合しない。磁気転移に起因するが、反強磁性相の傾きが原因でない弱強磁性の例としてパイロクロア酸化物 Cd₂Os₂O₇ が挙げられる [87]。Cd₂Os₂O₇ は高温では伝導性を示すが、228 K の金属絶縁体転移にともなって all-in/all-out (AIAO) 型の反強磁性相になる。強い <111> 方向への異方性によって反強磁性相では AIAO ドメインの磁壁は四面体 1 個分の厚みしかもたず、この磁壁が強磁性的に振る舞う。LiGaCr₄O₈ の場合には二種類の反強磁性相が存在し、かつそれぞれが格子歪みと関連しているために複雑な状況にある。しかしスピン軌道相互作用に起因する異方性によって薄い磁壁を生じる Cd₂Os₂O₇ のように、Cr スピネル酸化物のスピン-格子相互作用による実効的な異方性が同様の磁壁を作るのかもしれない。

4.5 磁気構造

秩序相の NMR スペクトルの線幅の異なる二成分は、異なる反強磁性相への相分離であることが示唆されたが、最近報告された粉末試料の中性子回折実験からは、LiGaCr₄O₈ は低温では二種類の反強磁性相に分離していることが確かめられている [88]。図 4.20(a) は粉末試料の中性子回折パターンの温度依存性である。高温からほぼ一定の強度の核散乱以外に、20 K 以下から徐々に発達する磁気反射の組 (e.g. $2\theta = 23.8^\circ$) と 14 K 以下からの発達が顕著な組 (e.g. $2\theta = 18.8^\circ$) が見て取れる。これらは、それぞれ以下の反強磁性相であると解析されている。

1. 磁気伝播ベクトル $k = (001)$ をもつ collinear な反強磁性相 (図 4.20(b))。スピンは $[001]$ 方向を向いている。結晶構造は Tetragonal。²
2. 複雑な磁気構造をもつ反強磁性相。詳細はよくわかっていないが、結晶構造は Tetragonal か orthorhombic。

両者とも結晶構造は高温の cubic から歪んでおり、他の Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) と同様の、構造転移を伴う一次の反強磁性転移である。粉末 NMR スペクトル (図 4.1) に再度着目すると、線幅の狭い反強磁性成分が線幅の広い成分がよりも若干高温から増加することが分かる。従って、1 の反強磁性相が線幅の狭い成分に対応すると考えられる。この成分は単結晶 NMR スペクトルにおけるシャープな反強磁性成分に対応しており、コメンシュレイトな磁気構造をもつことと整合する。より低温で転移するもう一方の反強磁性相は、粉末 NMR スペクトルの幅広い成分に対応すると考えられる。この成分は単結晶 NMR スペクトルでも幅広い構造をもつことから、インコメンシュレイトな磁気構造をもつことが示唆される。ただ、単結晶試料では二種類の反強磁性成分の発達は粉末とは異なっており、温度の低下とともに両方の成分が T_{N1} 近傍からほぼ同時に発達を始め、より低温の T_{N2} 近傍ではコメンシュレイトな反強磁性相を示すシャープなスペクトルだけが顕著に発達する。

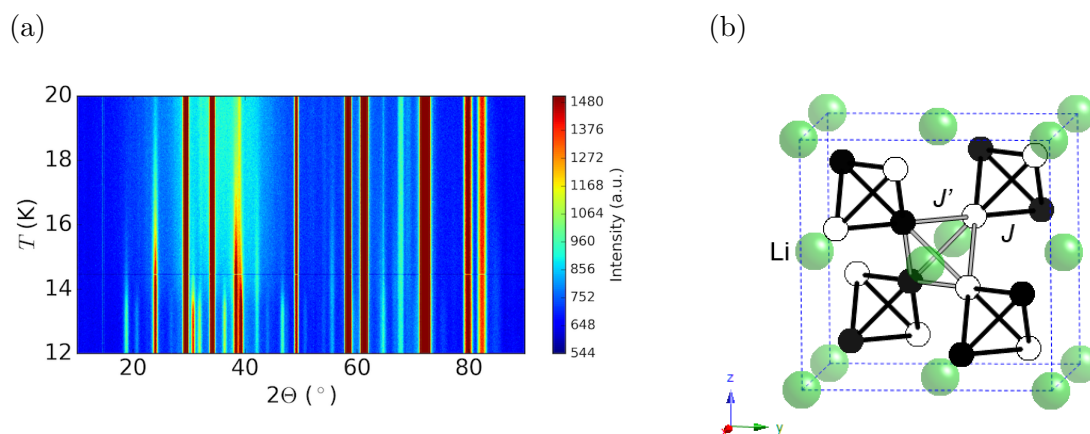


図 4.20: (a) LiGaCr₄O₈ の中子弾性散乱の回折パターン。(b) $k = (001)$ の反強磁性相の磁気構造。図の白丸、黒丸は z 方向上向きもしくは下向きのスピンを表す。文献 [88] より。

²節 5.5.2 で後述する Tchernyshyov *et. al.* による正四面体の色分類では、大きな四面体が緑、小さな四面体が赤に対応する。

反強磁性相の相分離は ACr_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn}$) [89] や三角格子スピン系 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ [90] など強いスピン-格子相互作用をもつフラストレート系においても観測されている。 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ では monoclinic と triclinic な構造への相分離が生じるが、弾性エネルギーと交換相互作用の競合によって 2 つの相のエネルギーがほぼ縮退していることや、強い異方性によってドメイン境界を小さく保てるのが原因と考えられている。LiGaCr₄O₈ を含む Cr スピネル酸化物で相分離が起こる理由は明らかになっていないが、強いスピン-格子相互作用とフラストレーションによって、複数の相のエネルギーが縮退することが重要な役割を果たしていると考えられる。また、構造が一次転移的に変化する場合、格子の欠陥は粒界の成長を妨げる。LiGaCr₄O₈ には欠損を生じやすい Li が含まれているため、これが相分離の安定化に寄与しているかもしれない。

粉末中性子散乱で提案された $k = (001)$ の反強磁性相について、このシャープ成分のピークの角度依存性を再現できるかを検証する。そのためには提案される磁気構造から Li 位置に発生する内部磁場 B_{hf} を計算すればよい。NMR のピーク位置は、 $\sqrt{B_{\text{ext}}^2 + B_{\text{hf}}^2} - B_{\text{ext}}$ となる。 $k = (001)$ の反強磁性相において Li の周囲の隣接 12Cr スピンは常に上向きと下向きが半々なので、結晶構造を cubic に近似すると、スピンと同じ向きに生じるトランスファー相互作用による内部磁場はキャンセルされる。そのため双極子相互作用のみを考慮すればよい。内部磁場を計算すべき Li は 4 つあり、それぞれを Li1 = (0,0,0)、Li2 = (1/2,1/2,0)、Li3 = (0,1/2,1/2)、Li4 = (1/2,0,1/2) とラベルする。各 Li 位置の半径 100 Å 以内に存在するスピンの双極子磁場の和をとった。スピンの方向は以下の 2 つのモデルについて考えた。i) スピンの向きが磁場方向によって変わらない場合、ii) スピンの向きが磁場方向によって変化する場合。

i) スピンの向きが磁場方向によって変わらない場合

これは、スピフロップ等を考慮せず、図 4.20(b) の磁気構造について、そのまま内部磁場を計算することを意味する。ただし、LiGaCr₄O₈ の反強磁性相は tetragonal な構造転移を伴うので、歪み方向の異なる 3 つのドメインを考える必要がある。これは、図 4.20(b) に示すユニットセルを、各方向へ 90°回転させればよい。まず、図 4.20(b) の場合には Cr 磁気モーメントの分極が $1\mu_B$ としたとき、Li1、Li2 位置には $+x$ 方向に 15.6 mT、Li3、Li4 位置には $-x$ 方向に同じ大きさの磁場が発生する。この場合、3 ドメインと取りうる配置について考えると、図 4.21(a) のように $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 方向に内部磁場が発生する Li が同じ数だけ存在することになる。 $[001]$ から $[110]$ へ外場方向を変えて測定すると、緑色で示す $\pm x$ 、 $\pm y$ 方向の内部磁場の発生する Li サイトは等価に扱われることになる。内部磁場の大きさは磁気モーメントの大きさに比例するので、適当な定数倍を施して図 4.18(c) の角度依存性に合わせたものが図 4.21(b) である。全体として角度依存性をよく再現しており、 $[001]$ 方向では $\pm z$ 方向の内部磁場と並行になるため分裂幅が最大になること、 $[111]$ 方向では全てのドメインが等価になってピークが重なることが分かる。内部磁場の定数倍から Cr の磁気モーメントの大きさは $1.35\mu_B$ と見積もられる。

ii) スピンの向きが磁場方向によって変化する場合

これは、外部磁場によってスピフロップが起こっており、Cr の磁気モーメントが常に外部磁場と垂直を保ちながら、外部磁場とともに回転する場合である。この場合には、外部磁

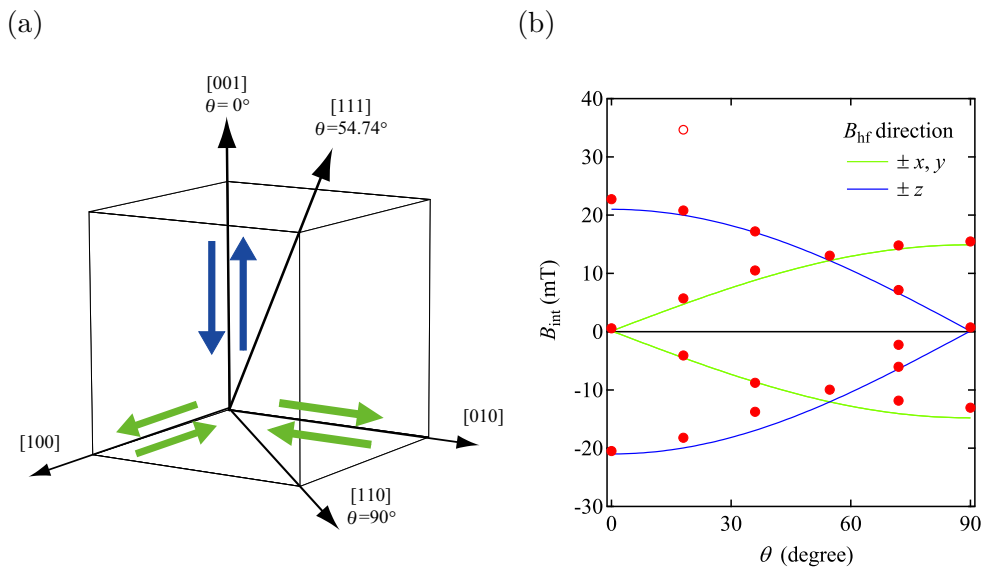


図 4.21: (a) モデル i) の 3 ドメインから発生する内部磁場。(b) NMR スペクトルのシャープな成分ピーク位置の角度依存性 (赤丸) と計算された内部磁場の角度依存性。

場によってスピンの向きがどこを向くかは自明ではなく、いくつか仮定を置かざるを得ない。ただし、中性子散乱から、ゼロ磁場では [001] 方向を向くような異方性があることが分かっているため、[001]、[111]、[110] のような特別な方向に外部磁場を印加した場合にはスピンの向きが図 4.22 のように推測できる。図の左から順にゼロ磁場下、磁場印加方向 [001]、[111]、[110] の場合に取りうる collinear なモーメントの向きを、オレンジの両矢印で表している。この方向は、常にスピンの向きが B_{ext} と垂直かつ、なるべく $\langle 001 \rangle$ 方向を向くような配置となっている。ここでは i) と同様に tetragonal 歪みに伴う 3 ドメインを考えている。

このモデルで内部磁場を計算すると、外部磁場方向が [001]、[110] の場合には i) と同じ位置にピークが生じる。図 4.21(b) に ii) の計算結果を黒丸でプロットすると図 4.23 となる。ただ、[111] 方向だけが違う結果を与え、i) よりもピークの分裂が小さい。また、ピークの数も i) の 2 本より多い。

i)、ii) の計算結果ではスピンの向きが固定されている i) の方が実験結果に合う。ただし、ii) の計算にはいくつかの仮定が含まれており、外部磁場の印加方向の変化によっては、図 4.22 の両矢印で示したスピン配置の内、特定の方向が選ばれる可能性がある。i) と ii) のモデル

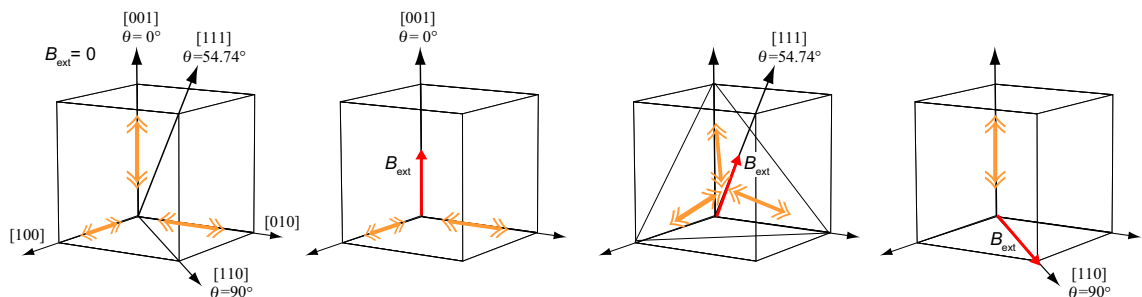


図 4.22: モデル ii) のスピンの向きが外部磁場に対して変化する場合に考えられるスピン配置。collinear なスピンの向きをオレンジの両矢印で示す。

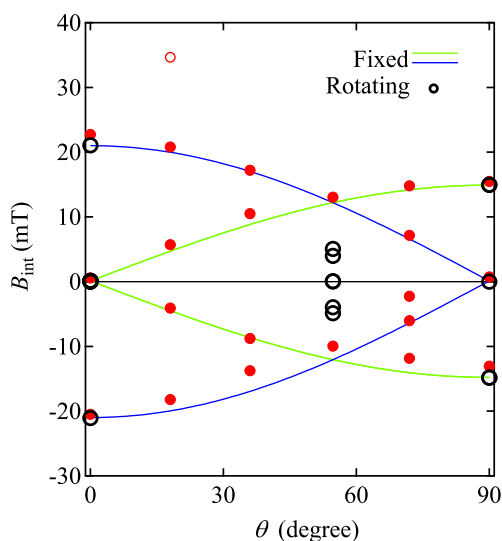


図 4.23: 図 4.21(b) にスピンの向きが外部磁場で変化する場合 (モデル ii)) の内部磁場の大きさを黒丸でプロットした。Cr の磁気モーメントの大きさは $1.35\mu_B$ を仮定している。

で想定するスピン配置はかなり異なるが、発生する内部磁場にはそれほど差がない。これは、観測する Li サイトがほぼ cubic と高対称であり、内部磁場も極端な変化を示さないことが原因である。また、求められた磁気モーメントの大きさは $1.35\mu_B$ と Cr³⁺ のフルモーメント $3\mu_B$ より小さい。このようなモーメントの縮みは他の Cr スピネル酸化物においても観測されており、反強磁性相においても大きな揺らぎが残っているためと考えられている。[38, 37]。

インコメンシュレイトな磁気構造をもつと考えられるスペクトルの幅広い成分について、NMR からは磁気構造を断定することは難しいが、今後予定している単結晶中性子回折実験から、磁気構造の全容が明らかになることを期待したい。この際には、NMR から得られたインコメンシュレイトな磁気構造をもつという情報が磁気構造の絞り込みに役立つだろう。

4.6 転移の回数について

LiGaCr₄O₈ の NMR スペクトルと $1/T_1$ 測定からは、転移の回数について一見矛盾した結果が得られている。反強磁性相の NMR スペクトルは、粉末では線幅が、単結晶ではピーク分裂が一次転移的に発達する。一方、常磁性成分の $1/T_1$ は、あたかも二次転移の転移点が粉末試料では 13 K、単結晶試料では 12 K にあるような発散的な振る舞いを示す。しかし、この二次転移は実際には観測されることなく、一次の反強磁性転移によって常磁性成分は消失する。これらの結果は、本系が何らかの二次の磁気転移の転移点近傍に位置することを示している。

この二次転移の詳細は不明だが、単純なケースとして三重臨界点近傍に位置している状況が考えられる。これは、LiGaCr₄O₈ で起こる磁気転移が、二次転移に近い一次転移である、と言い換えることもできる。これまで Cr スピネル酸化物において、スピン-格子相互作用によって引き起こされる磁気構造同時転移が、二次転移として観測された例はないが、LiGaCr₄O₈ では何らかのパラメータを操作することで同一の秩序相への転移を二次転移に変化させることができるかもしれない。LiGaCr₄O₈ の秩序相は二種類の反強磁性相に相分

離していることが分かっているが、これらはほぼ同じ温度で転移するため、いずれか一方の反強磁性相への転移が二次転移に近ければ、常磁性相の $1/T_1$ には発散が生じると考えられる。また、他の可能性として、更に別の磁気相への二次転移が考えられる。二次転移を起こした場合の基底状態が、LiGaCr₄O₈ で観測された反強磁性相と同一であるかは、現段階では判断できない。しかし、本系が二次転移の転移点に近いことは確からしいため、圧力やドーピング、磁場などのパラメータを操作することでこの二次転移を観測できる可能性がある。

4.7 LiGaCr₄O₈ に関するまとめ

LiGaCr₄O₈ 粉末試料に対する Li-NMR 測定と、合成した単結晶試料の基礎物性測定および NMR 測定を行った。明らかになった点を以下にまとめる。

- 合成した単結晶試料では、粉末では分布していた比熱のピーク形状がシャープになり、明確な 2 つのピークを $T_{N1} = 13.6$ K と $T_{N2} = 12.0$ K にもつ。
- 単結晶の磁化率の温度依存性は粉末試料のものと異なり、低温のアップターンや履歴現象が観測された。これは、単結晶試料が何らかのディスオーダーをもつことを示唆している。一方で、NMR 測定の結果は粉末と単結晶でほぼ同じであり、単結晶試料の磁化率の低温における振る舞いは、試料のごく一部から生じる非本質的なものと考えられる。
- 粉末試料では 13-20 K の温度範囲で反強磁性転移が分布している。単結晶 NMR スペクトルより、低温ではコメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相と、インコメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相に相分離していることが分かった。温度の低下とともに比熱の高温のピーク温度 T_{N1} 近傍から両者への反強磁性相への転移が起こるが、 T_{N2} 近傍では前者の反強磁性相への転移がより顕著である。
- 単結晶への磁場印加方向を変えて測定した NMR スペクトルの角度依存性から、コメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相が、中性子散乱から提案される $k = (001)$ の磁気構造で説明できるか検証を行った。二種類のモデルについて角度依存性の計算を行ったが、スピンプロップを仮定したモデルよりも、スピンを固定したモデルの方が角度依存性をよく再現した。
- LiGaCr₄O₈ で観測される二種類の反強磁性転移は、いずれも一次転移であるが、常磁性相の $1/T_1$ は二次転移のような臨界発散を示す。この結果は、本物質が三重臨界点、もしくは更に別の相への二次の転移点に近いことを意味している。

一次転移にも関わらず、LiGaCr₄O₈ のように顕著な臨界発散が観測される例は珍しい。次章のドーブ系についての研究は、In のドーブが転移を二次転移に変化させることを期待して行った。また、単結晶の NMR からは、本物質の一部がインコメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相へ転移することが分かったが、磁気構造の詳細を NMR から調べるのは難しい。今後、合成した単結晶試料についての中性子回折実験が予定されており、磁気構造の全容が解明されることが期待される。

第 5 章 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ ($x = 0$) では一次の磁気転移が分布しており、分布の端が何らかの二次転移に近い振る舞いが観測された。本章ではドーピングによる相転移の変化を期待して、In を 5% ドープした $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ ($x = 0.05$) に着目する。ドーピングによってプリージングパイロクロア格子上的相互作用がどのような変調を受けるかは自明ではないが、最も単純に考えると In の周囲だけが $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の格子として考えられるだろう。図 5.1 はドーピングされた In の周囲の格子の模式図である。Ga/In サイトは大きな正四面体に属する Cr に囲まれており、そのうち最近接の 12 個がもっともドーピングの影響を受ける。大小の正四面体上の相互作用の大きさは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ が $J' \sim 30$ K、 $J \sim 50$ K、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ が $J' \sim 6$ K、 $J = 57$ K と見積もられているので、図の青破線で示したボンド上の相互作用が $J' \sim 30$ K \rightarrow $J'' \sim 6$ K と弱められるだろう。小さい正四面体上の相互作用 J はそれぞれの母物質で 7 K しか変わらないため、 J' の変化に比べると影響は小さいと考えられる。これはかなり極端な想定であるが、In の周囲ではこのようにしてフラストレーションが幾分解消されると考えられる。

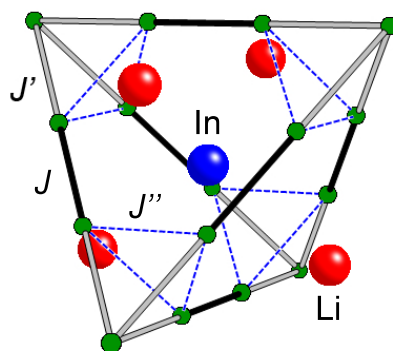


図 5.1: ドープされた In の周囲の格子

先行研究の比熱測定の結果 (図 1.17) からは、 $x = 0$ では一次転移の分布によって裾を引いていた C_p/T が、 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ ($x = 0.05$) ではシャープなピークに変化していることが分かる。このことから、 $x = 0.05$ では転移が二次転移に変化していることが期待される。転移の次数を調べるため、磁気転移に伴うスペクトル線幅の温度依存性、 $1/T_1$ がピークを形成するかどうかに着目して NMR 測定を行った。加えて、本物質の磁気構造を詳細に調べるために中性子散乱実験を行った。本節の NMR 測定と中性子散乱測定の結果は文献 [61] として出版されている。

5.1 NMR 測定

5.1.1 NMR スペクトル

図 5.2(a) は $B = 2$ T の磁場中で測定された $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ ($x = 0.05$) の常磁性相における ^7Li -NMR スペクトルである。各スペクトルは最大強度で規格化しており、点線はシフトがゼロ、つまり内部磁場の大きさがゼロの場合の周波数を表している。この線幅の温度依存性を $x = 0$ とともに (b) にプロットした。両者の線幅は高温では一致するが、 $x = 0.05$ は 100 K 以下での線幅の増大が顕著である。ピーク位置から決定したシフト (図 5.3(a)) は、 $x = 0$ とほぼ一致する。しかし、この振る舞いはバルクの磁化率 (図 1.16 左図) とスケール

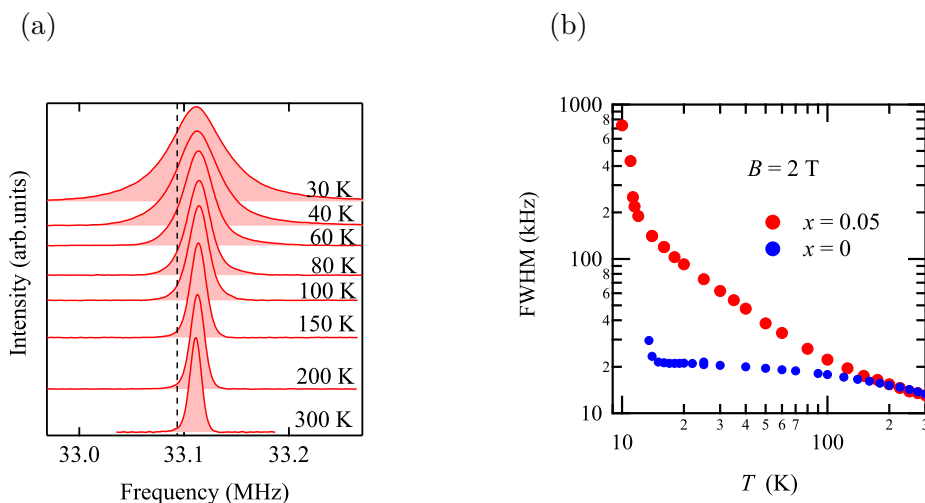


図 5.2: (a) 常磁性相の NMR スペクトルの温度依存性。各スペクトルは最大強度で規格化してある。点線は印加磁場 2 T に対応するシフトがゼロの周波数。(b) 線幅の温度依存性。

せず、(b) の $K - \chi$ プロット (赤線) も 100 K 以下は直線に乗らない。これは低温では線幅が増大し、ピーク位置が平均的な内部磁場の大きさに対応しなくなったためと考えられる。そこでスペクトルの重心から決定したシフトを図 5.3(a)(b) に中黒の三角形でプロットした。こちらからは、磁化率と同様の低温での上昇が確認され、(b) の $K - \chi$ プロット (黒線) もより低温の 50 K 程度までスケールする。この温度以下で線型関係から外れるのは、線幅が広いため重心の決定精度が低いためであろうと考えられる。超微細結合定数は $0.101 \text{ T}/\mu_B$ と見積もられた。これは、 $x = 0$ の $0.105 \text{ T}/\mu_B$ とほぼ同じである。

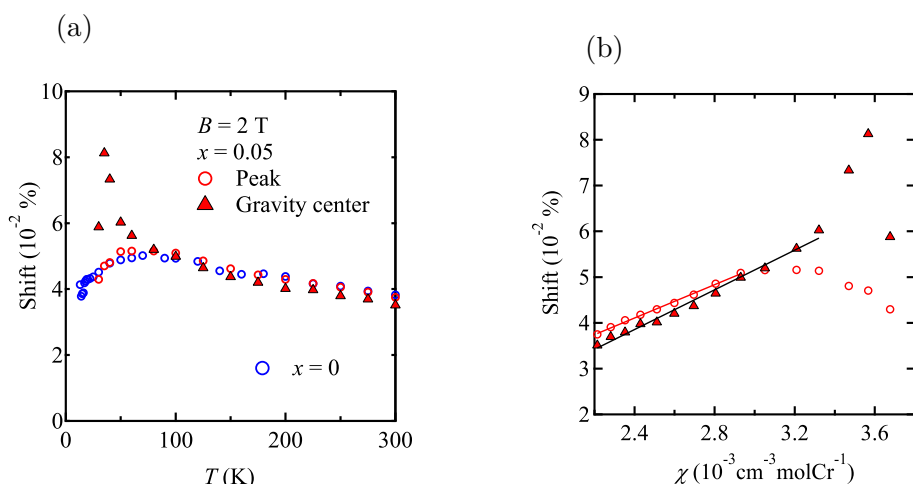
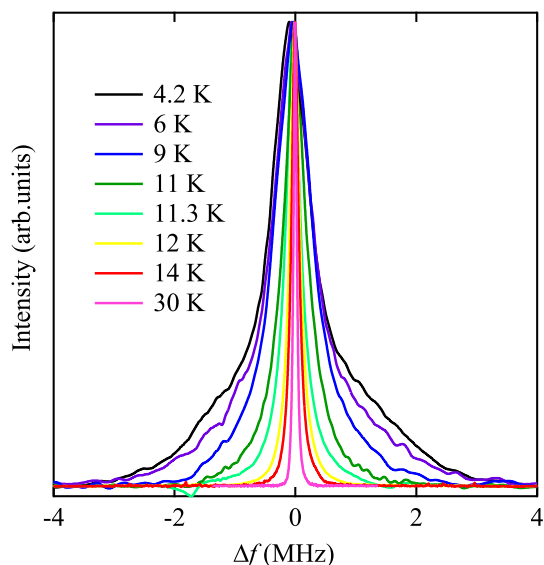


図 5.3: (a) シフトの温度依存性。スペクトルのピーク位置 (赤丸)、重心位置 (赤三角) から決定した。青丸は $x = 0$ のピーク位置から計算したシフト。(b) $K - \chi$ プロット。ピーク位置から計算したシフトと図 1.16 左図の磁化率を使用した。

図 5.4 は転移点近傍のスペクトルである。スペクトルはピーク強度で規格化し、スペクトルの重心を原点とした。高温では常磁性相のシャープな共鳴線が観測され、温度の低下に従って線幅が連続的に増加している。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では一次の反強磁性転移に伴った不連続な線幅の増加が観測されたが、 $x = 0.05$ の連続的な線幅の増加は、二次転移に伴う連続的

図 5.4: $x = 0.05$ の NMR スペクトル

な内部磁場の増加を示唆している。

低温のスペクトルは FWHM が 600 kHz 程度の成分 (A) と、より広い幅をもつ成分 (B) で構成されている。それぞれの成分の線幅の温度依存性は異なっており、A の線幅は低温であまり温度変化しないのに対し、B の線幅は温度の低下に従って 4.2 K まで増加を続けるように見える。線幅の温度依存性を評価するため、NMR スペクトルの A と B の成分の分離を試みた。それぞれの成分をガウシアンとして扱くと、NMR スペクトルに対し良好にフィットできた。4.2 K のスペクトルと、フィットした曲線 (A+B)、A、B それぞれのガウシアンを図 5.5 に示す。同様のフィットを行うことで得られた A、B の線幅の温度依存性を図 5.5 に

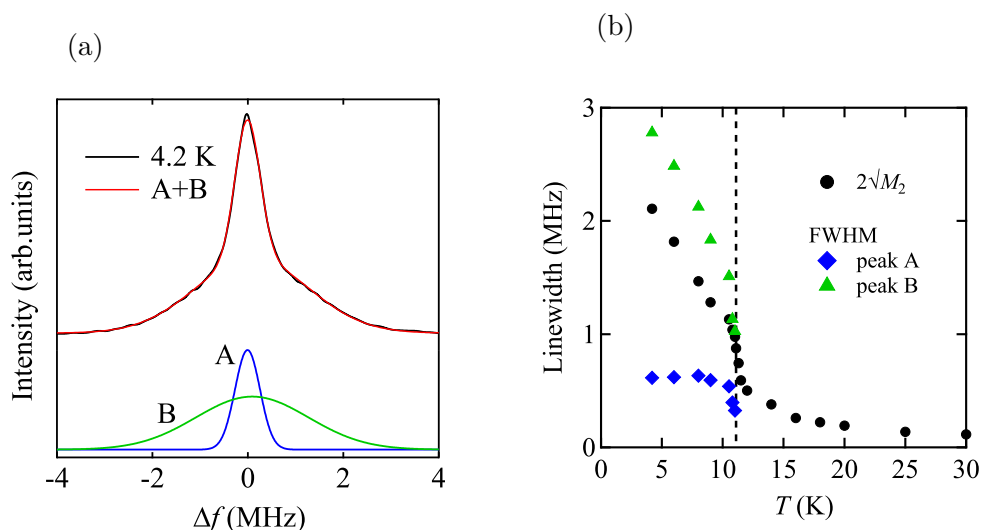


図 5.5: (a) $x = 0.05$ の NMR スペクトルの 2peak フィット。(b) 線幅の温度依存性。黒点はスペクトルの二次モーメントから計算された線幅であり、青点、緑点はガウシアンフィットで見積もられた成分 A、B の FWHM を表す。

示す。青色、緑色のプロットがそれぞれ A、B の FWHM を表している。黒の点は生のスペクトル全体から、式 3.1 で計算された $2\sqrt{M_2}$ である。図中の破線は比熱がピークをもつ温度である 11.1 K を表している。この温度以上ではスペクトルはほとんど単一成分であり、A、B に分離することはできない。

温度の低下に伴い、 $2\sqrt{M_2}$ は 11.1 K 近傍で連続的に増加する。しかし、分離した成分 A の線幅は低温でほとんど温度変化しないのに対し、成分 B の線幅は単調に増加する。粉末試料の磁性体の秩序相における線幅は、モーメントの大きさに比例する静的な内部磁場によって決まる。スペクトルの 2 成分の原因として、一種類の秩序相において内部磁場の異なる Li サイトが存在すると考えられないこともないが、温度依存性が異なる点から鑑みて、二種類の磁気相へと相分離していると考えの方が自然である。

この二成分の体積比を 4.2 K のスペクトルの強度比から見積もる。二次転移する $x = 0.05$ では、秩序相においても T_2 が短く、また各成分での T_2 の違いが無視できないため、スペクトル強度から各成分の量を見積もるためには補正が必要となる。図 5.6(a) は異なるパルス間隔 τ で測定したスペクトルである。スペクトル中心部のシャープな成分の方が、 T_2 緩和が速い。各成分の強度をガウシアンフィットで見積もり、 2τ を横軸として (b) にプロットした。また、信号強度の回復を調べるために、30, 11.1 K のスペクトルについても強度を調べた。縦軸の信号強度に温度をかけてあるのは、核磁化のキュリー的な温度依存性を打ち消すためである。どの温度においても信号強度の 2τ 依存性は $I(2\tau)T = I_0 \exp(-2\tau/T_2)$ の緩和曲線でフィットできた¹。 I_0T が T_2 の補正を考慮した信号強度を意味する。緩和の十分に遅い 30 K における I_0T を 1 とし、4.2 K の成分 A の量は 0.16、成分 B の量が 0.75 であった。ここから、各成分の比は A:B = 1 : 4.7 と見積もられる。

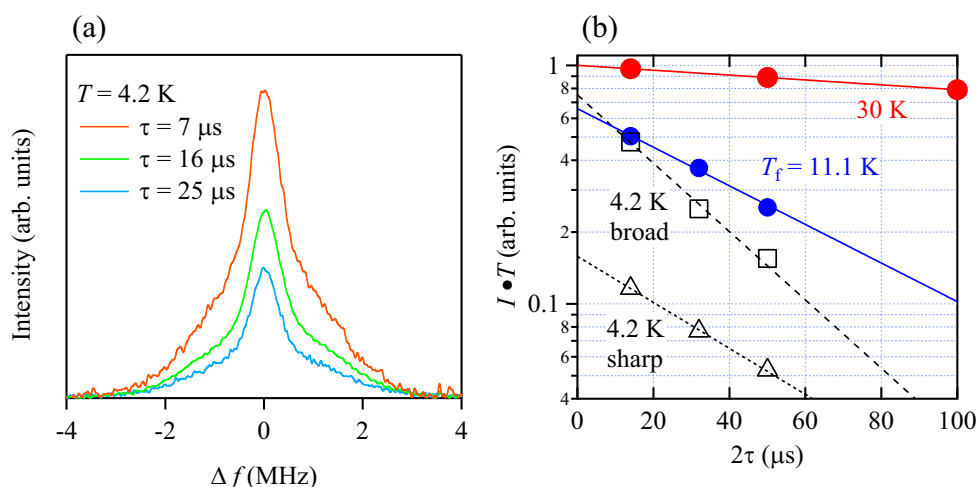


図 5.6: (a) 秩序相の NMR スペクトルの τ 依存性。 (b) スペクトル各成分の T_2 緩和過程

図 5.7 に $x = 0.05$ と $x = 0$ のそれぞれ最低温で測定したスペクトルを示す。両者のスペクトルはともに 2 成分で構成されており、強度の比率は異なるがそれぞれの線幅の大きさが類似している。また、 $x = 0$ の二成分は異なる反強磁性相であると考えられるが、 $x = 0.05$ についても線幅の発達の温度依存性の違いから、スペクトルの二成分は異なる反強磁性相に属すると推測される。また、 $x = 0.05$ の秩序相の二成分は、共に三角形のスペクトル形状

¹ フィッティングから計算された各温度での T_2 は、30 K で $425(1) \mu\text{s}$ 、11 K で $54(3) \mu\text{s}$ 、4.2 K でスペクトルのシャープな成分が $45(1) \mu\text{s}$ 、ブロードな成分が $30(2) \mu\text{s}$ であった。

をしており、矩形のスペクトル形状をつくるような単純なコメンシュレイトな反強磁性相などではないことが示唆される。

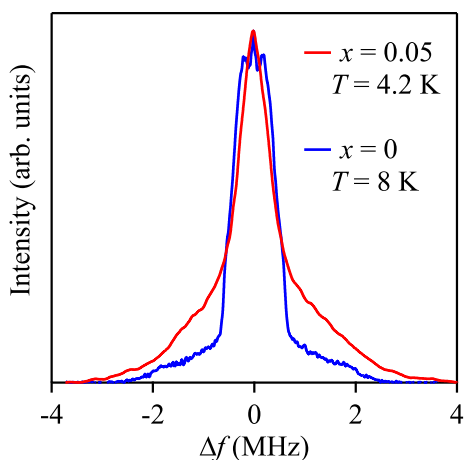
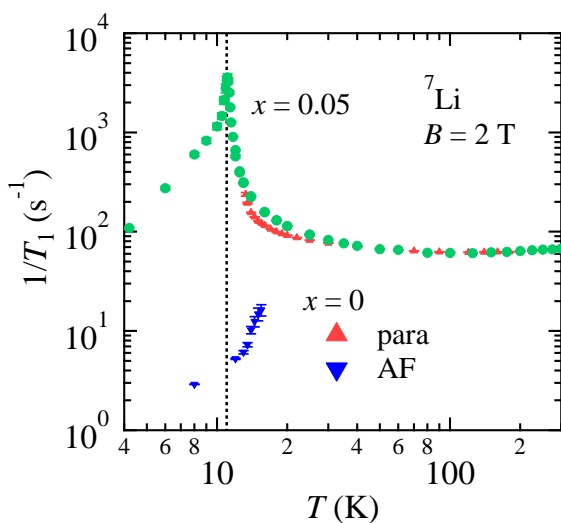


図 5.7: $x = 0.05$ と $x = 0$ の秩序相の NMR スペクトル

5.1.2 核磁気緩和率 $1/T_1$

$x = 0.05$ では全ての温度領域において式 2.22 で $1/T_1$ を決定できた。図 5.8(a) は $B = 2 \text{ T}$ の磁場中で測定された、 $x = 0.05$ の $1/T_1$ の温度依存性を示す。測定はスペクトル中心部で行った。緑丸が $x = 0.05$ の $1/T_1$ 、赤三角と青三角は粉末試料 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8 (x = 0)$ の常磁性相と反強磁性相の $1/T_1$ を表している。図中の破線は $x = 0.05$ が比熱がピークをもつ温度である 11.1 K を表している。高温では $x = 0.05$ の $1/T_1$ は $x = 0$ と同様にあまり温度変化しない。温度の低下に従って、比熱がピークをもつ 11.1 K に向かって発散的な振る舞いを示

(a)



(b)

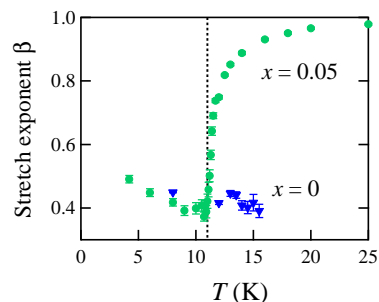


図 5.8: (a) $x = 0.05$ 試料の $1/T_1$ の温度依存性。 (b) β の温度依存性。

し、この温度で鋭いピークをもつ。これは、 $x = 0.05$ で起きている転移が、二次転移であることを示唆している。また、秩序相の $1/T_1$ は $x = 0$ に比べて二桁大きく、 $x = 0.05$ の秩序相には大きな揺らぎが残留していることを示唆している。 $1/T_1$ を決定するために NMR 信号強度の回復曲線を式 2.22 でフィットしたが、その際の stretch exponent β の温度依存性を図 5.8(b) に緑丸のプロットで示す。青三角は $x = 0$ の反強磁性成分の β である。図中の破線は $x = 0.05$ が比熱がピークをもつ温度である 11.1 K を表している。 $x = 0.05$ は 30 K 以上で $\beta = 1$ の均一な緩和が観測されたが、温度の低下に従って β は連続的に 1 から低下し、比熱がピークをもつ 11.1 K 近傍で 0.4 程度になる。反強磁性相の β の値は $x = 0$ のものと同程度である。

5.2 低温 X 線回折

結晶構造の観点から基底状態の変化を調べるために、東京大学物性研究所 X 線測定室の矢島氏に低温での粉末 X 線回折測定を行ってもらった。図 5.9 の (a)(b) が LiGaCr₄O₈ ($x = 0$) の、(c)(d) LiGa_{0.95}In_{0.05}Cr₄O₈ ($x = 0.05$) の回折パターンである。反強磁性転移に伴い結晶構造が歪む $x = 0$ では、ピークの明瞭な分裂が観測される。 $x = 0$ には磁気構造の異なる 2 つの反強磁性相が存在し、それぞれが違った結晶構造をもつことが期待されるが、分裂後のピークの分解能からは明確な二相は確認できない。図 5.9(b) の (008) 反射部分に注目すると、ピークは低角側と高角側にそれぞれ 2:1 程度の強度比で分裂することが分かる。この分裂を、cubic から Tetragonal への構造転移とみなすと、ユニットセルの形状変化は $a/c \sim 1.005$ と c 軸方向に縮んでいると見積もられる。

図 5.9(c)、(d) は $x = 0.05$ については同条件での測定結果である。こちらは測定温度領域においてピークの分裂は観測されなかった。図 5.9(e) はより長時間かけて測定された (008) 反射であり、ピーク形状に全く変化がないことから、構造転移が起きていないと判断できる。

5.3 中性子弾性散乱

得られた中性子回折パターンを図 5.10 に示す。図 5.10(a) は常磁性相の 30 K と最低温の 1.5 K で bank(5,6) の検出器で測定したパターンである。低温 X 線回折から期待された通り、中性子回折においても構造転移を示す核散乱のピーク分裂は観測されなかった。しかし、驚くべきことに最低温においても磁気ブラッグピークが観測されず、磁気長距離秩序の発達がないことが示唆された。一番下の紫のパターンに 30 K と 1.5 K の差分を定数倍したものを示す。目ぼしい変化は $Q \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ のブロードピークの発達のみであった。このブロードピークは短距離相関の発達を示唆している。変化の見られた短波長側を詳しく調べるために、bank(1,10) の検出器の回折パターンを図 5.10(b) に拡大して示す。ただし、1.5 K のパターンは積算回数が少なく見づらいため、ここでは載せていない。シャープな核散乱に加えて、どの温度においてもおよそ $Q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ を最大とするような散漫散乱が観測される。これに加え、温度の低下とともに $Q \sim 0.85, 1.09, 1.74 \text{ \AA}^{-1}$ の 3 箇所での小さなピークの発達が見て取れる。図 5.10(c) は 30 K のパターンを引いて、温度変化をわかりやすくしたものをプロットする。 $Q \sim 0.85, 1.74 \text{ \AA}^{-1}$ のブロードピークが温度の低下とともに徐々に発達するのに対して、 $Q \sim 1.09 \text{ \AA}^{-1}$ のピークは 15 K から温度変化していない。この反射は母物質 LiGaCr₄O₈ ($x = 0$) の磁気反射でも観測されているため、回折実験に用いた試料の一部が、

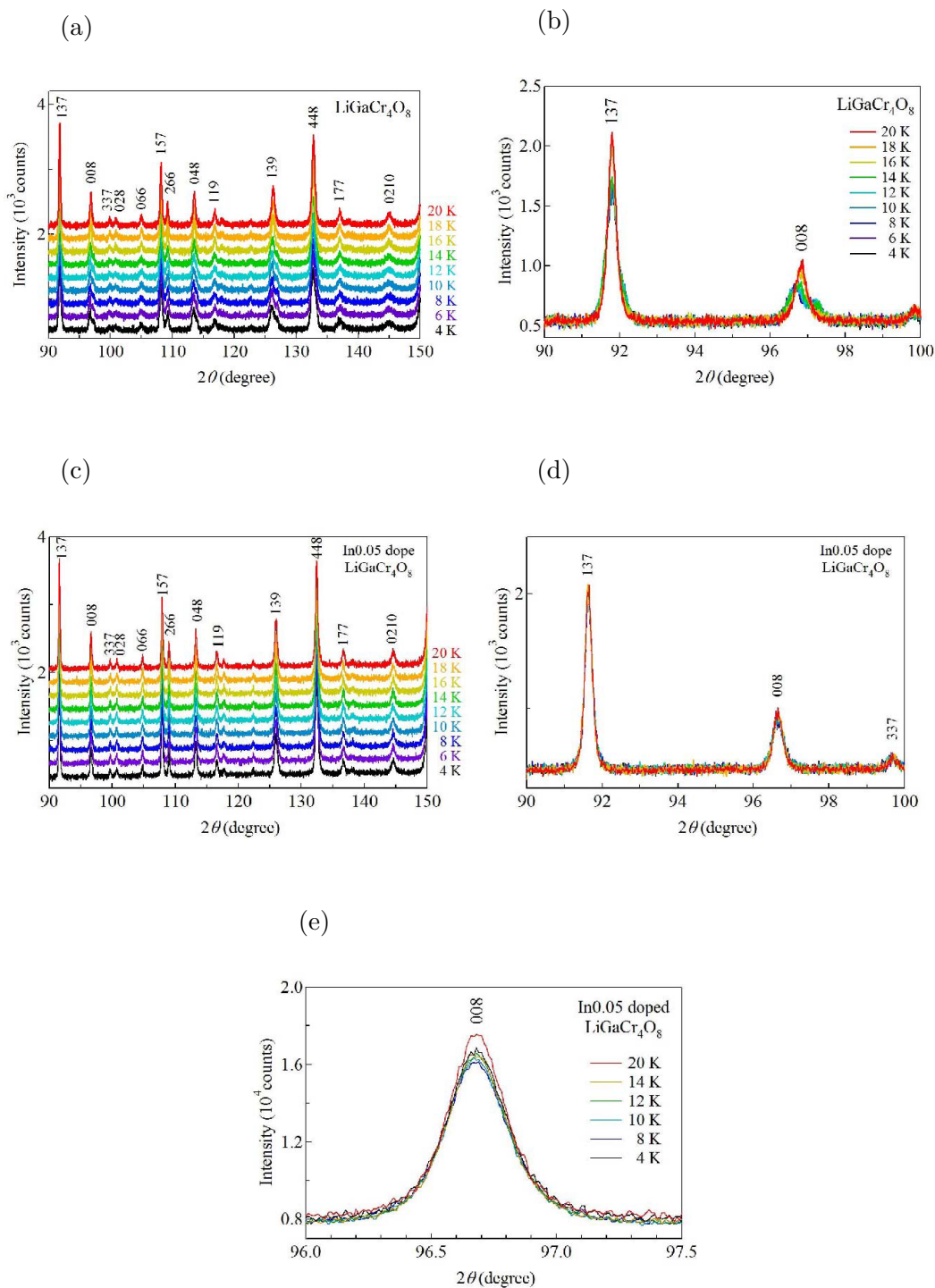


図 5.9: (a) $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8(x = 0)$ の低温 X 線回折パターンと (b) 低角側の拡大図。(c)、(d) は $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8(x = 0.05)$ についての同様の測定結果であり、(d) は 008 反射をより長時間測定したもの。

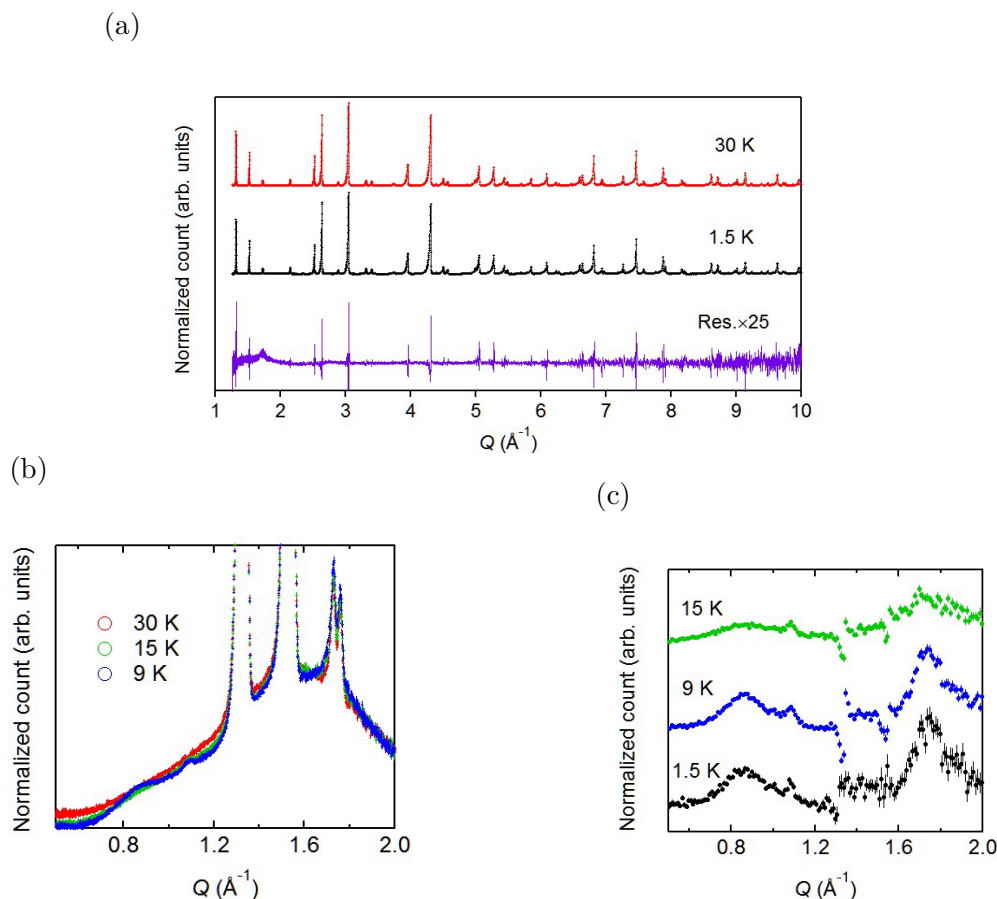


図 5.10: (a) $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ の粉末中性子回折パターン (bank 5&6)。紫のプロットは 30 K と 1.5 K の差分を 25 倍している。(b) 散漫散乱部分を拡大した bank1&10 の回折パターンと (c) 30 K との差分の温度依存性。

不均一のために $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と同じ転移を起こしていると考えられる。そのため $x = 0.05$ における転移に伴う本質的な変化は $Q \sim 0.85, 1.74 \text{ \AA}^{-1}$ のブロードピークの発達であると考えられる。前者は (001) 面の、後者は (012) や (112) 面の反射がこの波数に概ね対応している。これらの磁気反射は $k = (001)$ の磁気伝搬ベクトルでインデックスされる。

散漫散乱の議論は後に回し、共同研究者の Wawrzyńczyk 氏によって行われたリートベルト法による構造解析の結果を紹介する。この際、WISH で測定した bank1-10 のデータに加え、Swiss Light Source のビームライン MS-X04SA で行われたシンクロトロン X 線回折実験の結果も用いられている。得られたデータの解析には FULLPROF[91] が用いられた。図 5.11(a) が X 線回折パターンにリートベルト解析を施した結果である [61]。緑の棒が $x = 0.05$ のブラッグピーク位置を表している。青点の実験値で反射があるがブラッグピーク位置が記載されていない箇所は、不純物の Cr_2O_3 の反射である。 Cr_2O_3 の量は 1% 程度であると見積もられた。上述したように $x = 0.05$ では母物質のような構造転移が起こらないため、回折パターンはほとんど変化しないが、幾つかの $(h00)$ 、 $(hk0)$ 反射のピークが低温でわずかにブロードになった。内挿図は (008) 反射の例である。これは、相転移に伴い、スピン-格子相互作用によって局所的に tetragonal な歪みが生じることを示唆している。リートベルト解析によって見積もられた歪みパラメータ S_{400} 、 S_{220} の温度依存性が図 5.11(b) である。いずれも転移温度 11.1 K より高温からゆるやかに温度変化し、10 K 以下では一定となる。図

5.11(c) は中性子回折から見積もられた等方性温度因子 B_{iso} と Cr 位置の温度依存性であり、これらもは転移温度近傍でより急激に変化する。

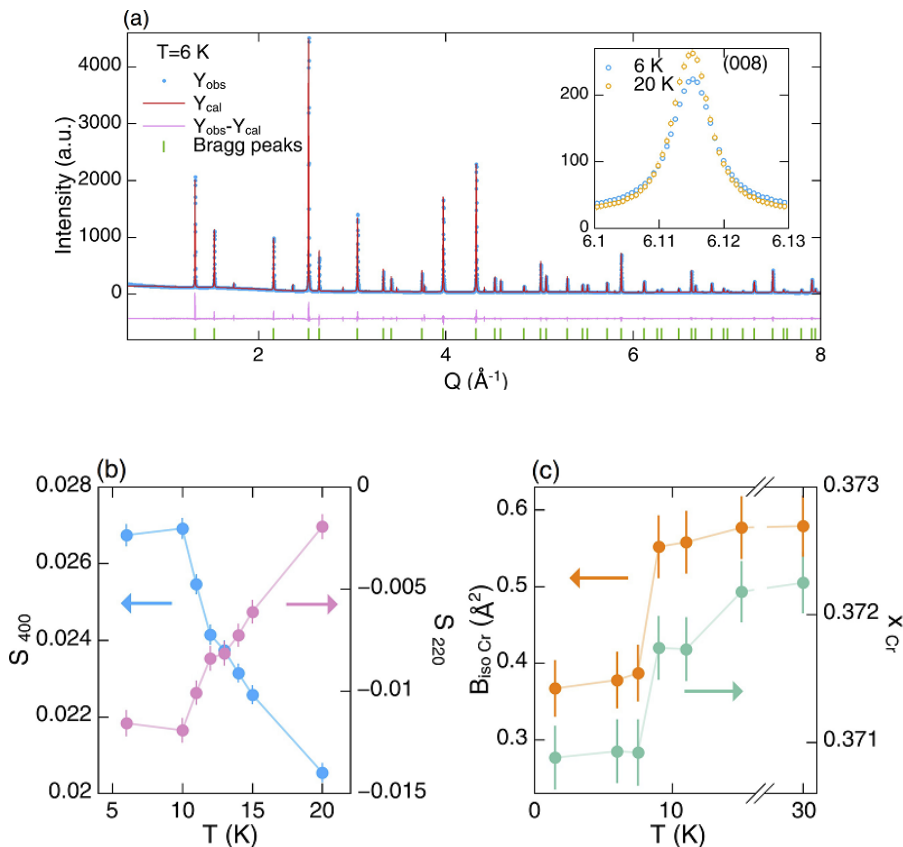


図 5.11: (a) $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ のシンクロトロン X 線回折パターン。ブラッグピーク位置を示す緑棒がないのに青点の実験値で見える小さなピークは不純物の Cr_2O_3 である。内挿図は 008 反射の温度依存性。(b) シンクロトロン X 線回折より得られた歪みパラメータの温度依存性。(c) 中性子回折より得られた等方性温度因子 B_{iso} と Cr 位置の温度依存性。文献 [61] より。

5.4 中性子非弾性散乱

図 5.12 に測定した非弾性散乱の動的構造因子 $S(Q, E)$ を示す。 $E = 0 - 1$ meV の強い散乱は、弾性散乱の寄与である。常磁性相 (a)-(c) では、 $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に大きな強度をもつ準弾性散乱が観測される。準弾性散乱とは非弾性散乱の一種であり、 $E = 0$ を中心としてエネルギー方向に幅広いスペクトルをもつ。スピン系の常磁性相において観測される準弾性散乱は、直観的には 1 つのスピンをフリップさせる際に、周囲のスピンからの平均場によってエネルギーのやり取りが発生することに起因している。常磁性相におけるこの準弾性散乱の形状は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と類似している [84]。しかし、低温でスペクトルがギャップ的になる $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と異なり、 $x = 0.05$ では温度の低下とともに強度が $E = 0$ に集中していく。これは、スピン相関の発達とともに相関時間が長くなることを反映している。一方で、転移点以

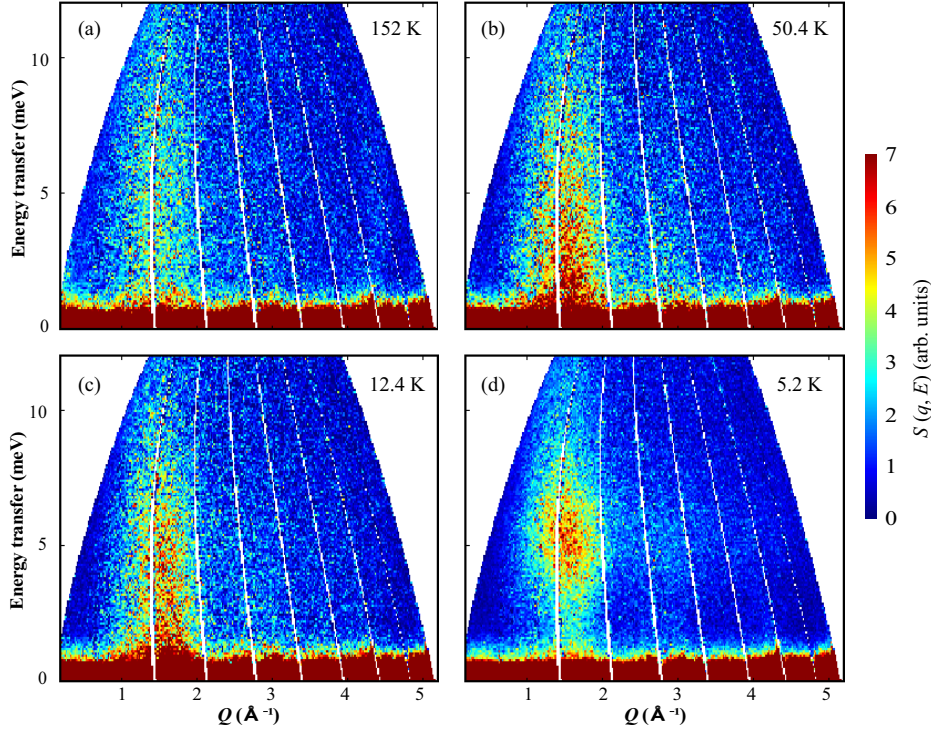


図 5.12: $x = 0.05$ の中性子非弾性散乱によって測定された $S(Q, E)$ 。白いスリット部分は検出器の隙間で測定できない領域である。

下の 5.2 K では $S(Q, E)$ の様相は大きく変わり、 $E \sim 5.5$ meV、 $Q \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ を中心とした非弾性散乱が観測される。この非弾性散乱は $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の反強磁性相で観測されるスピンの波動的な励起 [84] とは異なり、分散をもたない。また、強度の中心の波数より、 $2\pi/Q = 3.7 \text{ \AA}$ 程度のスケールの局所的な励起によるものであることが示唆される。

得られた $S(Q, E)$ を $E = 2 - 7$ meV で積分した $S(Q)$ の温度依存性を図 5.13(a) に示す。各温度では縦軸 1 目盛分のオフセットがかけてある。転移温度以下も含む全温度領域において、波数依存性は大きく変化しない。この波数依存性を以下の “shell-model” で解析した。

$$S(Q) = C |f(Q)|^2 \sum_i \langle S(0) \cdot S(r_i) \rangle N_i \frac{\sin(Qr_i)}{Qr_i} + \text{B.G.} \quad (5.1)$$

ここで $f(Q)$ は Cr^{3+} の磁気形状因子、 r_i は第 i 近接スピンへの距離、 N_i は第 i 近接のスピンの数である。測定の手法上、波数によらないバックグラウンドが $S(Q)$ に入り込むため、係数 C と一定のオフセットを使用する。この式は $S(Q)$ の波数依存性が、原点位置のスピンの半径 r_i の球殻内に存在するスピンとの相関 $\langle S(0) \cdot S(r_i) \rangle$ によって生じることを意味している。 r_i にボンド長を短い順に入れて実験値にフィットすることで、スピン相関 $\langle S(0) \cdot S(r_i) \rangle$ の値が見積もられる。ただし、ブリージングによって生じるボンド長の変調はわずかであるため、この解析ではブリージングのないパイロクロア格子に近似して計算を行った。第三次近接まで取り入れてフィットしたものが図 5.13(a) の曲線である。ここから見積もられた $\langle S(0) \cdot S(r_i) \rangle$ を図 5.13(b) に中黒の丸としてプロットする。温度の低下に従って $\langle S(0) \cdot S(r_i) \rangle$ の絶対値が大きくなり、わずかに相関が発達する様子が見て取れる。相関関数の値は、パイロクロア格子上的ハイゼンベルグスピン系で計算された値とよく整合する [43]。得られた相関関数を

$|\langle S(0) \cdot S(r_i) / S(S+1) \rangle| = \exp(-r_i/\xi)$ でフィットして相関距離を見積もると (c) のようになる。低温においても相関距離は短く、最近接スピン間距離 $d = 2.9 \text{ \AA}$ 程度に留まる。

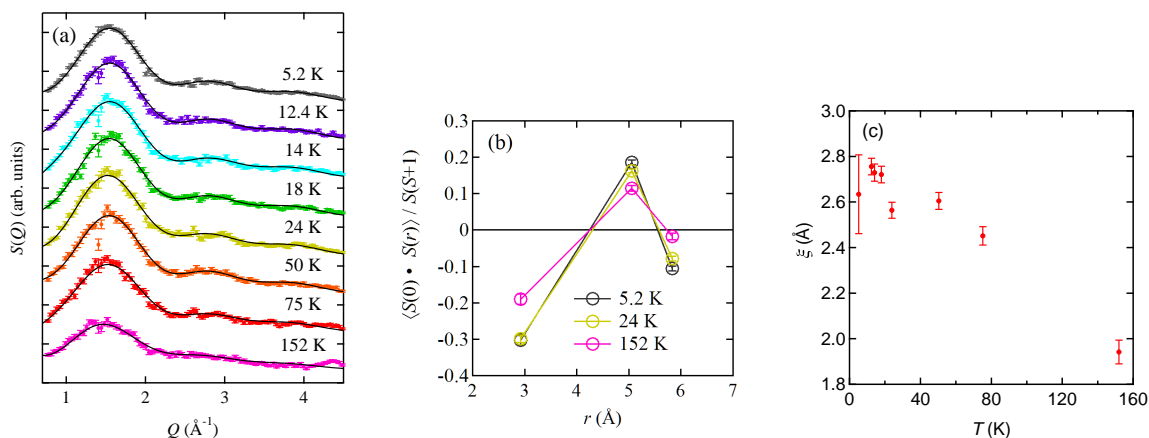


図 5.13: (a) $S(Q)$ の温度依存性。 $E = 2 - 7 \text{ meV}$ で $S(Q, E)$ を積分して得られた。見やすくするために各温度で縦軸 1 目盛分のオフセットがかけられている。曲線は式 5.1 によるフィッティング。(b) フィッティングから見積もられたスピン相関。(c) 相関距離の温度依存性。

次に、 $S(Q, E)$ の E 依存性について調べる。そのために以下の揺動散逸定理を用いて $S(Q, E)$ を動的磁化率 χ'' に変換する [81]。

$$\chi''(Q, E) = \pi \left(1 - \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right) S(Q, E) \quad (5.2)$$

この式を $Q = 1.1 - 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ で $S(Q, E)$ を積分した $S(E)$ に適応して得られた $\chi''(E)$ が図 5.14(a) である。この際、5.2 K 以外は弾性散乱部分 ($E \sim 0$) の $S(E)$ をガウシアンと近似して差し引いてある。 $\chi''(E)$ は準弾性散乱特有のローレンチアン $\chi''(\omega) = \chi' \omega \Gamma / (\omega^2 + \Gamma^2)$ でよくフィットできた。これは、指数関数的な緩和時間の増大 $\exp(-t/\tau)$ のフーリエ変換に対応しており、 $\tau \propto 1/\Gamma$ である。フィッティングは 24 K 以下では若干悪くなるが、これは緩和率が単一の指数関数で表されなくなっていることを意味していると考えられる。実際この温度以下では NMR の T_1 緩和過程にも分布が生じ $\beta < 1$ となっている (図 5.8(b))。フィッティングから見積もられた緩和率 Γ と静磁化率 χ' を図 5.14(b) にプロットした。 Γ は温度とともに線型に減少する。この振る舞いは、パイロクロア格子上的ハイゼンベルグスピン系で期待される温度依存性と整合する [9, 92]。また、 χ' の温度依存性も MPMS で測定された磁化率 (図 1.16) と同様の温度依存性を示す。

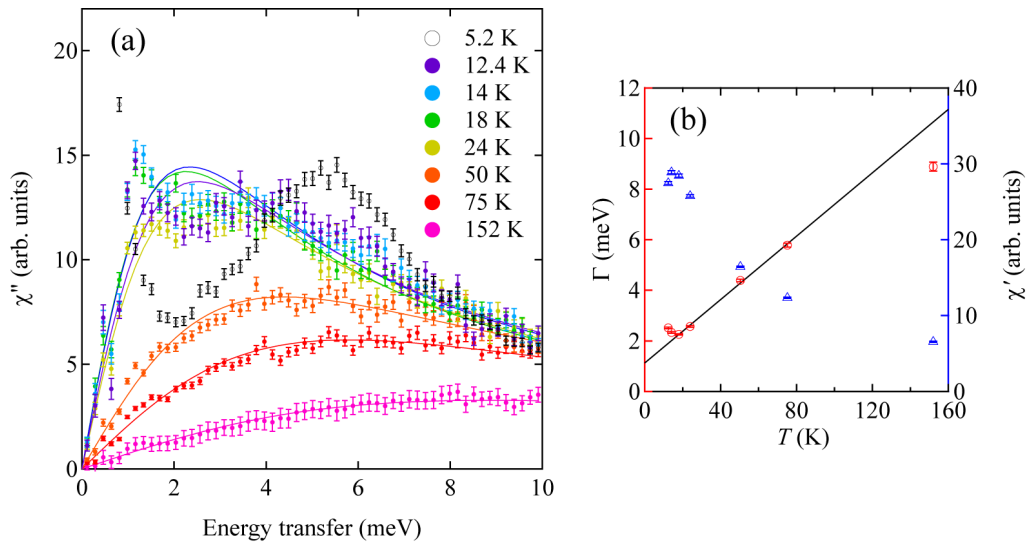


図 5.14: (a) 動的磁化率 χ'' の E 依存性。5.2 K 以外は弾性散乱部分 ($E \sim 0$) の $S(E)$ をガウシアンと近似して差し引いてある。曲線はローレンチアンによるフィッティング。(b) フィッティングから見積もられた緩和率 Γ と静磁化率 χ' の温度依存性。

5.5 秩序相における解析と考察

5.5.1 Reverse Monte Carlo 法による散漫散乱の解析

散漫散乱は短距離のスピン相関によって生じる。観測された散漫散乱は $Q \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ を最大とするため、直観的には $2\pi/Q = 3.7 \text{ \AA}$ 程度のスケールの短距離相関の存在が示唆される。共同研究者の Wawrzyńczak 氏は、散漫散乱から実空間スピン相関の情報を引き出すため、Reverse Monte Carlo 法 (以下 RMC) によるシミュレーションを行った [61]。通常の Monte Carlo 法がスピンハミルトニアンにもとづいてエネルギーを最小化する磁気配列を導き出すために使われるのに対し、“Reverse” Monte Carlo 法ではスピン配置をランダムに変化させて、実験値 (ここでは散漫散乱パターン) とのズレを最小化させることで、実験値を与えるスピン配置をシミュレートするという逆問題を解く。シミュレーションには近年開発された Spinvert が用いられた [93]。これは中性子研究者によって開発されたパッケージであり、開発者自身が $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のスピン液体領域における特異なスピン短距離相関を発見している [94]。図 5.15(a) は核散乱部分 (灰色) を除いた散漫散乱に対して、RMC を行った結果である。シミュレーションはユニットセルを $6 \times 6 \times 6$ したスピン配置で行われ、ハイゼンベルグスピンとイジングスピンの両方で行われた。イジングスピンは $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向が試されたが、いずれも実験値をよく再現した。図の “collinear 1.5 K” は (001) 方向のイジングスピンによるシミュレーション結果である。イジングスピンとハイゼンベルグスピンの両者ともが実験値を再現することから、一軸的なスピン配列が示唆される。これは、スピン-格子相互作用によって collinear なスピン配置が安定化される系としてはもっともらしい結果であり、実際 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ や $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、他の Cr スピネル酸化物でも四面体単位では 2U2D の collinear 配列を磁気構造の基調とするものが多い。図 5.15(b) はシミュレートされたスピン配置から計算されたスピン相関である。非弾性散乱から見積もられた相関 (中抜き丸) をよく再現する。また、通常のパイロクロア格子 [43] やプリージングパイロクロア格子 [52] 上の古典スピン系で期待される “coulomb liquid” の相関関数の距離依存性 r^{-3} とよく整合する (図 5.15(b) の青破線)。しかし、散漫散乱の形状がわずかしか変化しないことから明らかなように、シミュレートされたスピン相関関数も当然ほとんど温度変化しない。上述した $k = (001)$ のブロードピーク発達はスピン配置の平均から計算される相関関数では埋もれてしまうためである。そこで、spinvert に含まれるパッケージ spindiff を用いて単結晶回折パターンのシミュレーションが行われた。最低温のデータからシミュレートされた結果が図 5.15(d) であり、(c) は $B_f = 0.6$ 、 $T/J = 0.5$ で計算された “coulomb liquid” で期待される “bow-tie” 型の散乱パターンである [52]。(c) と (d) を見比べると、全体的にはよく一致しているが、実験値の方には $k = (001)$ で期待される波数 (赤点) にもわずかに散乱があることが確認できる。

5.5.2 基底状態の磁気構造

中性子回折の結果から、 $x = 0.05$ における 11.1 K の転移は磁気長距離秩序の発達ではないことが分かった。散漫散乱も相転移前後での変化は小さく、波数空間の静的な描像はほとんど変化していないことが示唆される。一方で比熱は明確なピークを持ち、NMR では転移点以下で連続的な内部磁場の発達が観測された。これらは一見矛盾する結果に思われる。しかし、中性子回折が波数空間の情報を反映するのに対し、NMR では核位置での内部磁場という局所的な情報を反映するという違いを考慮すると、基底状態の候補として “スピンは特

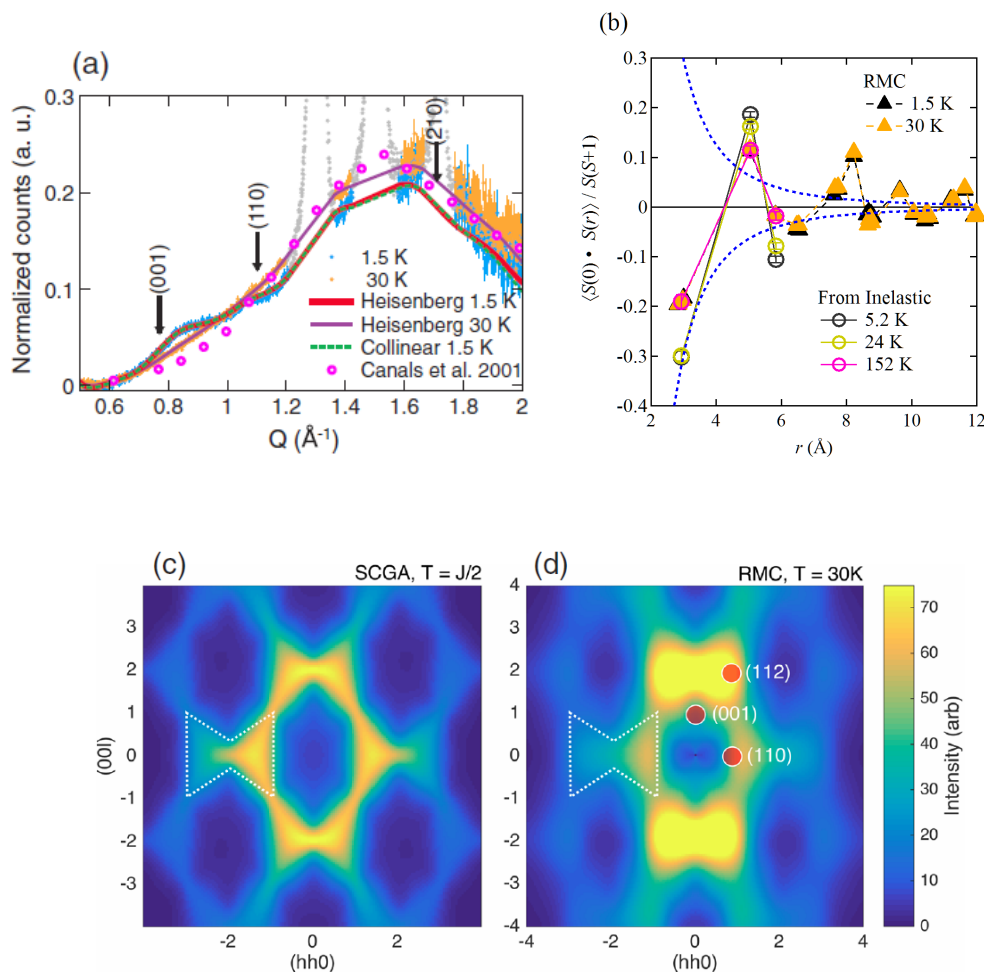


図 5.15: (a) 散漫散乱部分 (青:1.5 K、黄:30 K) への RMC シミュレーションの結果。文献 [61] より。曲線はハイゼンベルグスピン、破線はイジングスピンによるシミュレーション。(b)RMC によってシミュレートされたスピン配置から計算された相関関数 (中黒三角)。中抜き丸のプロットは非弾性散乱実験から見積もられた値。青破線は r^{-3} の距離依存性。(c) ”coulomb liquid” で期待される ”bow-tie” 型の散乱パターン。文献 [52] より。(d)RMC でシミュレートされた単結晶散乱パターン。

定の方向を向いているが、長距離の周期をもたない” というスピンアイス、もしくはスピンガラス的な描像が考えられる。

このような基底状態は Shannon *et. al.* や Shinaoka *et. al.* の計算によって見出された一種のネマティック相と類似している [43, 44]。これらの理論の詳細については後述することとして、ここでは基底状態の磁性について簡単に説明する。この相ではスピンの一軸を向いており、四面体単位で $2\text{U}2\text{D}$ 構造を実現している。しかし、四面体の配置には規則性がなく、長距離磁気秩序には対応しない。この基底状態は四面体ユニット内の 4 スピンを $\sum_i S_i = 0$ にしようとする反強磁性相互作用と、一軸を選んで collinear な配置にしようとするスピン-格子相互作用によって実現する。Shannon *et. al.* の計算で示されたネマティック相は時間反転対称性を破っておらず coulomb liquid 的であるが、Shinaoka *et. al.* はこの相はランダムネスの影響を強く受け、スピンガラス的に凍結することを示した。NMR スペク

トルの広がりには時間反転対称性の破れに伴った静的な内部磁場の発達を示唆するため、後者のスピングラス的な凍結が起こったネマティック相が、本系の基底状態の特徴と整合していると考えられる。

この描像に基づいて、RMC で得られたスピン配置における正四面体のユニットに着目する。四面体単位の 2U2D 配置は時間反転を除けば、どの 2 本のボンド上でスピンを同じ向きに揃えるかで 3 通りに分類できる。ここで、Tchernyshyov *et. al.* による四面体の色による分類を採用する [21]。図 5.16(a) に四面体上のスピン配置と、それに整合する歪みが示されている。collinear な 2U2D 配置は tetragonal な歪みを伴い、三角形の頂点上の赤青緑の三色に対応する (以下 RGB)。この四面体の色分けを、RMC でシミュレートされたスピン配列に適応したものが図 5.16(b) である。パイロクロア格子の四面体は頂点に置き換えられており、ダイヤモンド構造となっている。ほぼ全ての四面体が RGB いずれかでマップすることができ、黒点で表された 3U1D、1U3D 配列は 10% 程度である。4U0D、0U4D の四面体は存在しない。図 5.16(c) は四面体の色の相関関数であり、原点位置の四面体と距離 r_i の球殻に含まれる四面体全てが同じ色であれば $\langle C_0 C_i \rangle = 1$ 、異なる色であれば $\langle C_0 C_i \rangle = -1$ となるように計算されている。相関は距離とともに指数関数的に減衰し (図赤線)、相関長は 2 \AA 程度と極めて短い。これは全体として色に特別な周期性はないことを意味しており、上述のネマティック状態の描像と整合する。しかし、図 5.16(b) を注視すると、青枠で囲まれた領域は BGBG... の積層構造になっていることが分かる。これは $k = (001)$ の反強磁性秩序に対応しており、低温の回折パターンに見えた $k = (001)$ の反射を再現していると考えられる。このようなドメインは BG と BR のものが見つかり、最大で 20 \AA 程度の大きさであった。二色の積層構造ドメインを除く大部分では、四面体の色がランダム、つまり四面体の歪み方もランダムなので、グローバルな結晶歪みを作り出さない。このため構造転移がおこらず、スピンの凍結に伴ってスピン-格子相互作用を通じた局所的な歪みが生じるだけに留まると考えられる。

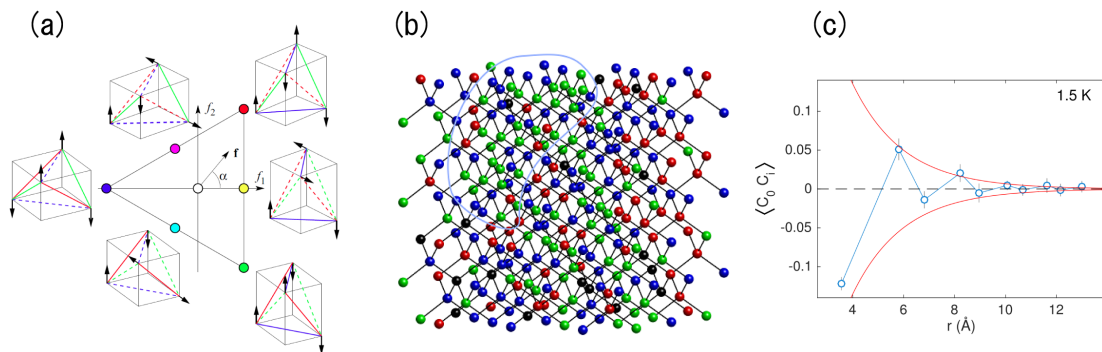


図 5.16: (a) Tchernyshyov *et. al.* による四面体の分類。文献 [21] より。(b) 1.5 K の散漫散乱から RMC でシミュレートされたスピン配列の一部。三色の頂点が、RGB の 2U2D スピン配列をもつ四面体に対応する。黒い頂点は 3U1D、1U3D。青い枠で囲まれた領域は $k = (001)$ のドメイン。(c) 隣り合う四面体の色の相関関数。赤色の曲線は相関長 2 \AA の指数関数減衰曲線。文献 [61] より。

5.5.3 NMR スペクトルシミュレーション

RMC によってシミュレートされた磁気構造からは、四面体の色をランダムに分布させた部分と、BG もしくは BR の $k = (001)$ のドメインが観測された。これら二成分が、節 5.1.1 の NMR スペクトルの二成分に対応していると推測される。そこで、シミュレートされた磁気構造をもとに、NMR スペクトルの再現を試みた。節 4.5 と同様に内部磁場の大きさを計算し、角度平均することで得られる。内部磁場には隣接する 12 個の Cr スピンからのトランスファー相互作用によるものと、半径 100 Å 以内のスピンの双極子磁場を考える。 $K - \chi$ プロットから見積もられた超微細結合定数 $0.101 \text{ T}/\mu_B$ より、隣接する 1 つの Cr のモーメントが $1 \mu_B$ 分極している時に、トランスファー相互作用によって $0.101/12 = 8.42 \times 10^{-3} \text{ T}$ の内部磁場が Cr スピンと同じ方向に発生する。この値は、同じスピンによる双極子磁場の大きさ $\sim 2.36 \times 10^{-2} \text{ T}$ より小さく、スペクトル形状への影響は双極子磁場の方が支配的である。

最低温 1.5 K の散漫散乱の RMC によってシミュレートされたスピン配置 (ユニットセルの $7 \times 7 \times 7$ 倍) について周期境界条件を課し、 $[001]$ 方向を容易軸とするイジングスピン ($1 \mu_B$) について、各 Li 位置の内部磁場の大きさを計算した。内部磁場の大きさは磁気モーメントの大きさに比例するため、計算された最終的なスペクトルを横方向に定数倍することで、磁気モーメントの大きさは変えることができる。このようにして計算された内部磁場分布が図 5.17 である。

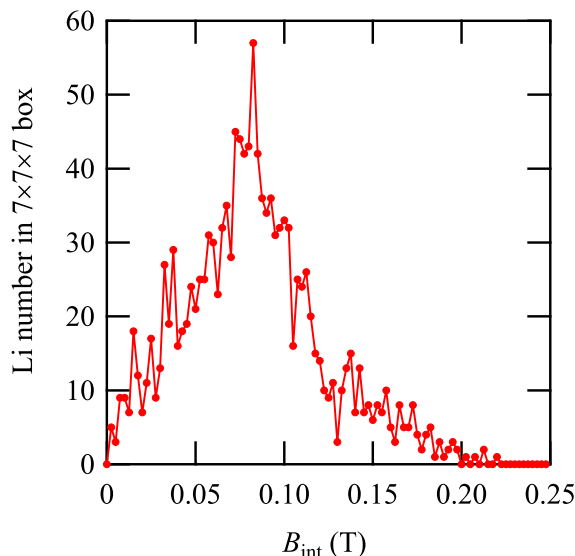


図 5.17: RMC でシミュレートされたスピン配置 (文献 [61]) から計算された、Li 位置の内部磁場分布。

B_{int} の大きさの内部磁場が発生するとき、外部磁場 B_{ext} が十分に大きければ、粉末平均スペクトルは B_{ext} を中心として $2B_{\text{int}}$ の幅をもつ矩形となる [95]。従って、図 5.17 の内部磁場分布に従って重みをつけて、矩形スペクトルを積み重ねることで目的のスペクトルが得られる。図 5.18 に測定した NMR スペクトルと計算したスペクトルを示す。計算したスペクトルは三角形に近い形状をしており、縦横方向に適当な定数倍をすると図のように実験で得られたスペクトルの幅広い成分とよく合う。図の横方向の定数倍からは、モーメントの大きさが $1.3 \mu_B$ の場合に対応する。しかし、計算されたスペクトルには中心部のシャープな

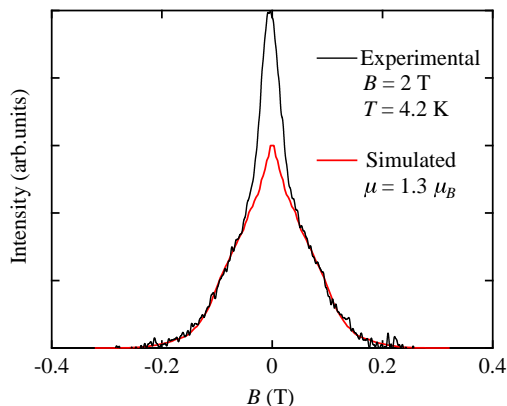


図 5.18: RMC の結果からシミュレートしたスペクトル (赤線) と実験値。実験値の幅広い成分と合うように、シミュレートしたスペクトルは縦横方向に適当に定数倍してある。

成分の割合が少ない。

この原因について調べるために、RGB のうち二色で形成される $k = (001)$ 反強磁性秩序の場合に生じる内部磁場の大きさも同様にして計算した。その結果、いずれの色の磁気秩序の場合にも、仮に磁気モーメントの大きさが $3 \mu_B$ であっても、 $B_{\text{int}} = 0.048 \text{ T}$ と発生する内部磁場が小さいことがわかった。これは、 $k = (001)$ のドメインから生じるスペクトルの FWHM は 0.1 T を超えられないことを意味しており、スペクトル中心部のシャープな成分は $k = (001)$ のドメインに由来すると考えられる。計算したスペクトルが実験値と合わないのは、(i) $k = (001)$ のドメイン部分の磁気モーメントの大きさが、その他の部分より小さい。(ii) 限られた領域のスピンをシミュレートする RMC では、 $k = (001)$ のような長距離秩序が出現しにくく、ドメイン部分が少なく見積もられている。などが原因として考えられる。いずれにせよ、NMR スペクトルのシャープな成分が $k = (001)$ のドメインに、幅広い成分が四面体の色がランダムな相に対応していると考えられる。

5.5.4 ネマティック相における励起の特徴

常磁性相の準弾性散乱の振る舞いは、弾性散乱で得られた結果とよく整合する。11.1 K の相転移前後で回折パターンにはほとんど変化が見られなかったが、一方で非弾性散乱の $S(Q, E)$ には大きな変化が生じる。非弾性散乱の中心部分のエネルギー $5.5 \text{ meV} = 64 \text{ K}$ は概ね小さい四面体上の相互作用の大きさ $J \sim 50 \text{ K}$ に対応している。この非弾性散乱の起源について考察したい。

そもそも、弾性散乱実験と NMR から見出されたスピングラス的に凍結したネマティック相ではどのような励起が可能であろうか。低温では $k = (001)$ の collinear な反強磁性相によるドメインの存在も示唆されたが、こちらは一旦無視して考える。磁気的には長距離秩序をもたないため、単純なスピン波は候補から外れる。RMC でシミュレートされた磁気構造を再度注目すると、図 5.19(a) のような UDUDUD の六量体が多く見つかった。このような六量体は RGB のうちの二色の積層構造による反強磁性秩序ではなく、RGB がランダムに分布している箇所が存在する。この六量体の構造因子は以下の式で表される [96]。

$$S(\mathbf{Q}) = C_1 |f(\mathbf{Q})|^2 \left[\left| \sum_i^N S_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right] + \text{B.G.} \quad (5.3)$$

ここで $f(Q)$ は Cr^{3+} の磁気形状因子、和は六員環のスピ $i = 1 \dots 6$ についてとり、スピン S_i は ± 1 の値をとる。実験値に合わせるため、係数 C_i と波数によらないバックグラウンドを用いる。括弧 $\langle \dots \rangle$ は配置平均を表す。この構造因子を共同研究者の Wawrzyńczak 氏が計算したところ、図 5.19(b) のように非弾性散乱部分の波数依存性をよく再現することが分かった。従って、非弾性散乱はこのような六量体単位での励起を反映していると考えられる。

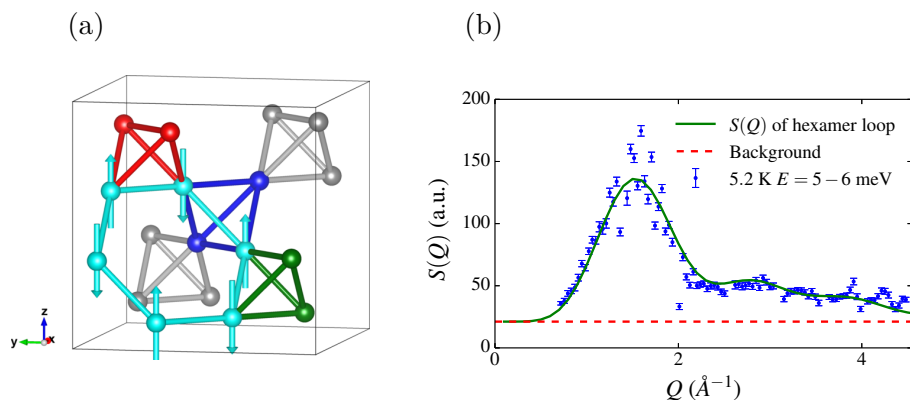


図 5.19: 反強磁性的にスピ n が配列した六量体。正四面体の色は図 5.16(a) の RGB に対応する。(b) 非弾性散乱部分の波数依存性。曲線は式 5.3 で計算された六量体の $S(Q)$ 。

5.5.5 基底状態の考察

$k = (001)$ ドメインを除く、各種測定から分かった $x = 0.05$ の秩序相の特徴は以下のようなものであると考えられる。

- 二次転移
- 長距離磁気秩序を持たない
- NMR 線幅の増大より、スピンは凍結している
- 結晶構造は cubic のままであるが、局所的な歪みが生じる
- 六量体を基調とする局所的な励起

これらの特徴は節 5.5.2 で触れたように、Shannon *et. al.* や Shinaoka *et. al.* によって提案される一種のネマティック相の特徴に整合する [43, 44]。まずそれぞれの理論について簡単に説明したい。

Shannon *et. al.*

パイロクロア格子上的古典ハイゼンベルグスピン系について反強磁性相互作用とスピン-格子相互作用を含む以下のようなハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \right] - h \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (5.4)$$

このハミルトニアンについての Monte Carlo シミュレーションより、低磁場では有限温度でネマティック相 (図 5.20(a)) への一次転移が起こることが示された。この相ではスピンは特定の一軸上にあり、全ての四面体で 2U2D 構造をとっている。しかしスピンの配列には規則性がなく、いかなる長距離磁気秩序にも対応しない。図 5.20(a) にはスピンの向きがあらわに描かれているが、時間反転対称性は破れておらず、時間的には揺らいだ coulomb liquid の特徴を残している。対照的に、第三近接との強磁性相互作用が導入されると図 5.20(b) の

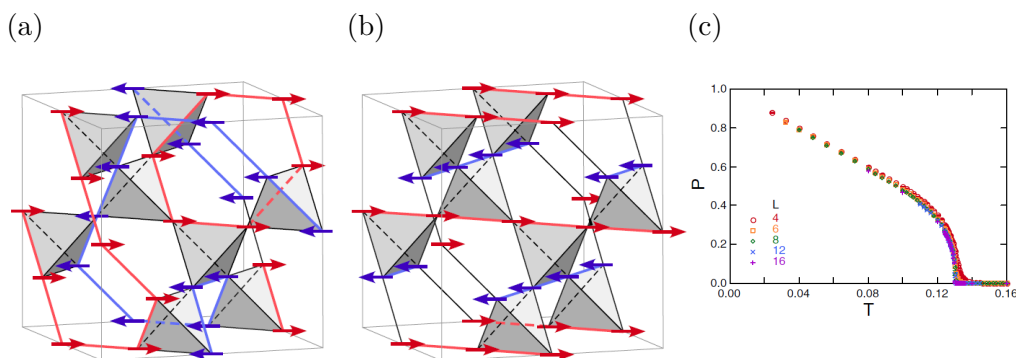


図 5.20: (a) ネマティック相のスピンの配置。(b) 4 副格子の collinear 反強磁性構造。(c) 秩序変数 P の温度依存性。いずれも $h = 0$ の場合。文献 [43] より。

反強磁性相が実現するが、こちらには磁気配列の周期性が見て取れる。このネマティック相の秩序変数は collinearity

$$P(r_{ij}) = \frac{3}{2} \left[(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (5.5)$$

であり、 $P(r_{ij})$ はスピン四極子演算子で書き直すこともできる。この P が図 5.20(c) のように転移点においてシャープに発達する。

このネマティック相は四面体ユニット内の 4 スピンを $\sum_i \mathbf{S}_i = 0$ にしようとする反強磁性相相互作用と、一軸を選んで collinear な配置にしようとするスピン-格子相互作用によって実現する。このネマティック相では、四面体単位で 2U2D を守るあらゆる配置が縮退している。これは、スピンアイス [97] と同じ縮退である。スピンアイスでは $\langle 111 \rangle$ 方向を容易軸とするイジングスピンの隣接相互作用が強磁性的であることから、四面体単位で 2I2O 構造をとるあらゆる状態がエネルギー的に縮退している (ice-rule)。スピンアイス状態とここで提案されるネマティック相は類似しているが、前者が高温から一軸的なイジングスピンであるのに対し、後者は高温では等方的であるが転移とともに一軸的になる。また、両者のスピン相関は “coulomb liquid” 的な r^{-3} の距離依存性をもつ。

Shinaoka *et. al.*

この計算は Shannon *et. al.* による前述の計算を拡張し、ネマティック相における揺らぎが、更に低温もしくは同時に起こるスピングラス転移によってスピンが完全に凍結すると主張した。相互作用のランダムネスと格子変調に起因する第二近接相互作用 J_2^{coop} を取り入れた、以下のハミルトニアンについて Monte Carlo シミュレーションが行われた。

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} [J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - b (J_{ij}) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2] + J_2^{\text{coop}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.6)$$

最近接スピン間相互作用 J_{ij} には $J_{ij} \in [J - \Delta, J + \Delta]$ の分布があり、 Δ が導入されるランダムネスの大きさである。スピンアイス的なエネルギー障壁による局所安定配置にトラップされるのを避けるため、計算の際に ice-rule を破らない六員環のフリップが導入されている。得られた相図が図 5.21 である。 $J_2^{\text{coop}} = 0$ のとき、 Δ が小さい領域ではまずネマティック転移が起こる。このネマティック相では四面体単位で 2U2D 配置をとるが、時間的に揺らいでいる。温度を低下させると低温でスピングラス転移が起こり、スピングラス転移温度

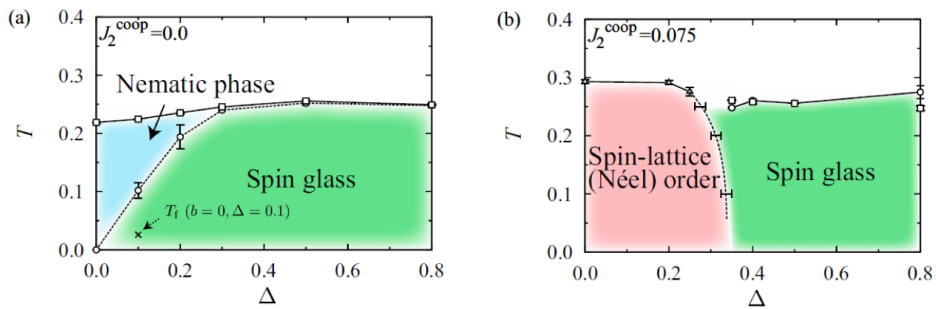


図 5.21: モンテカルロシミュレーションによって決定されたパイロクロア格子上的スピン系の相図。(a) は長距離相互作用 $J_2^{\text{coop}} = 0$ 、(b) は $J_2^{\text{coop}} = 0.075$ 。文献 [44] より。

は Δ の増大とともに高くなる。 $\Delta = 0.3$ を超えるとネマティック転移とスピングラス転移は同時に起こるようになるが、スピングラス転移がネマティック転移より先に起こることはない。これは、三次元ハイゼンベルグスピンではスピングラスに転移できず、ネマティック転移によってスピングラス的になって初めてスピングラス転移できることを意味している。この同時転移の領域では、スピングラスが四面体単位で 2U2D 構造をとって凍結しているが、長距離の空間的相関はない。 Δ が小さく、転移が分離している領域ではネマティック転移は一次転移、スピングラス転移は二次転移だが、 Δ が大きい領域の同時転移は二次転移になる。 J_2^{coop} が導入されると、ネマティック相部分は反強磁性相になるが、 Δ の大きな領域では同様のスピングラス転移が起こる (図 5.21(b))。この計算からは Y₂Mo₂O₇ や Cd をドーブした ZnCr₂O₄ で起こるスピングラス的な振る舞いを説明することに成功している。

Shinaoka *et. al.* のネマティック + スピングラス同時転移は、スピングラスは凍結しているが長距離磁気秩序に対応しない、という $x = 0.05$ の特徴と整合する。また、四面体の歪み方はスピングラス配置に対応しているため、このようなランダムなスピングラス配置ではグローバルに構造転移を起こすことなく、局所的に tetragonal に歪むだけに留まるはずである。これは $x = 0.05$ の転移が構造転移を伴わず、局所的な歪みを生じることとコンシステントである。NMR から観測された二次転移的な特徴は、Shinaoka *et. al.* のネマティック + スピングラス同時転移が二次転移で起こることと説明できる。また、非弾性散乱で観測された秩序相における六量体を基調とした励起も、UDUDUD の六員環が存在できるネマティック相の存在を支持している。

$x = 0.05$ で起こる転移がネマティック転移 (+スピングラス転移) であるとすれば、 $x = 0$ の $1/T_1$ の発散はネマティック相 (+スピングラス相) への接近を反映していたと考えるのが自然だろう。上述の計算では、長距離相互作用を考慮しない限りネマティック相への転移が起こる。 $x = 0$ においても、温度の低下に伴ってネマティック相の発達が起こっていたとすれば、内部磁場の揺らぎが遅くなり、 $1/T_1$ に発散が観測されると考えられる。おそらく、現実の物質に存在する長距離相互作用などの高次の摂動によって、相関の発達の中で特定の四面体の配列、つまり構造歪みを伴った長距離磁気秩序が選ばれ、ネマティック転移はランダムネスのない $x = 0$ では実現しないと考えられる。In のドーブが本系にどのような影響を及ぼしているかは明らかではないが、大きな構造歪みを伴う構造転移を阻害するとすれば、特定の長距離磁気秩序が選ばれずにネマティック相への転移が可能になるだろうと考えられる。

この解釈を拡大すると、LiGaCr₄O₈ 以外のフリージングのない Cr スピネル酸化物 ACr₂O₄ ($A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) においても、磁気構造同時転移の直前にはネマティック相が発達している可能性がある。ZnCr₂O₄ の中性子散乱から観測された、六量体” スピン分子” の形成は、このようなネマティック相関の一端を捉えたとして解釈できるかもしれない [29]。

5.6 LiGa_{0.95}In_{0.05}Cr₄O₈ に関するまとめ

反強磁性転移が一次であるにも関わらず、二次転移的な振る舞いが観測される LiGaCr₄O₈ からの相転移の変化に着目して、LiGa_{0.95}In_{0.05}Cr₄O₈ 粉末試料に対する ⁷Li-NMR 測定を行った。また X 線、中性子散乱実験を行い、基底状態の性質を調べた。明らかになった点を以下にまとめる。

- 11.1 K の転移は二次の磁気転移であり、 $k = (001)$ の磁気構造をもつドメインと長距離磁気秩序をもたない成分に分離する。
- 秩序相は構造転移を伴わず、局所的な歪みが生じるだけに留まる。
- 長距離磁気秩序を持たない成分においてもスピンの凍結は起こっており、四面体単位で 2U2D を好むが、長距離の相関を持たない。
- 秩序相の励起は六量体を基調とする。

以上の点より、 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ では四面体単位では 2U2D だが、いかなる長距離磁気秩序にも対応しないネマティック相への転移が起こっていると考えられる。母物質の $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で二次転移近傍の振る舞いが観測されたことは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ においてもこのネマティック相関が発達していたためと予想される。本研究はブリージングパイロクロア格子をもつ $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ とそのドーブ系について行ったが、ネマティック相への転移が提案された計算は、ブリージングのないパイロクロア格子で行われている。本研究のネマティック相への転移を裏付けるためには、ブリージングのない Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) の NMR 測定や、ドーブ系の中性子散漫散乱の RMC 解析が望まれる。これまで ACr_2O_4 の NMR 測定は報告されていないが、Cd と Hg は NMR 測定が可能な核種である。また $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ は磁化率や比熱の振る舞いが $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ に類似しているため、中性子散乱実験と RMC の解析を行えば同様の結果が得られる可能性がある。

第 6 章 総括

6.1 本研究のまとめ

本研究の目的は、NMR を主とする測定からブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の相転移の詳細を調べ、本系の磁性を明らかにすることであった。以下に各物質について明らかになった点をまとめる。

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

- 常磁性相の NMR シフト、 $1/T_1$ は、バルクの磁化率と同様の熱活性型の温度依存性を示し、小さな四面体上での singlet の形成を示唆する。
- NMR スペクトルが二段階に広がり、また $1/T_1$ と比熱のピーク位置が一致しないことから、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では 2 段転移が起きることが示唆された。比熱のピーク位置 $T_p = 15.9$ K では構造転移が、 $1/T_1$ のピーク位置 $T_m = 13.5$ K では二次の反強磁性転移が起こると考えられる。
- この構造転移は、Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 ($A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) の磁気構造同時転移の機構として提案されたスピンパイエルズ転移として理解できると考えられる。この機構ではスピン-格子相互作用の影響により、dimer 化とそれに伴う構造転移が起こり、フラストレーションが緩和されることで、同時もしくはより低温で反強磁性転移が起こる。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の 2 段転移は、 ACr_2O_4 で同時に起こっていたスピンパイエルズ転移と反強磁性転移が、分離して観測されたのだと考えられる。

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

- LiBO_2 を用いたフラックス法で、単結晶の合成に成功した。この単結晶試料の比熱は $T_{N1} = 13.6$ K と $T_{N2} = 12.0$ K にシャープなピークをもつ。また、低温で磁化率がアップターンを示す、 T_{N2} 以下で ZFC と FC に差が生じるなど、粉末試料とは異なる振る舞いが観測され、何らかのディスオーダーの寄与が疑われる。一方で、NMR 測定の結果は粉末と単結晶でコンシステントであり、単結晶試料の磁化率の低温における振る舞いは、試料のごく一部から生じる非本質的なものと考えられる。
- NMR スペクトルの温度変化から、粉末試料では 13-20 K の温度範囲で反強磁性転移が分布していることが分かった。単結晶試料の詳細な NMR 測定からは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の秩序相では二種類の反強磁性相への相分離が起きていることが示された。これらの反強磁性相は、一方がコメンシュレイト、他方がインコメンシュレイトな磁気構造をもつと考えられる。温度の低下に従って、 T_{N1} 近傍から両者の反強磁性相への転移が起こるが、 T_{N2} 近傍ではコメンシュレイトな反強磁性相への転移がより顕著である。

- コメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相が、中性子散乱から提案される $k = (001)$ の磁気構造で説明できるか確認するため、内部磁場の角度依存性を計算した。計算結果はスペクトルの角度依存性を再現したが、使用したモデルについては妥当性を検証する必要がある。
- $1/T_1$ が熱活性型の温度依存性を示す $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ とは対照的に、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の常磁性相の $1/T_1$ は高温でほぼ一定値をとる。これは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ がスピンギャップを持たない、もしくは非常に小さいことを示している。
- $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で観測される二種類の反強磁性転移は、いずれも一次転移であるが、転移点近傍で常磁性相の $1/T_1$ は二次転移的な臨界発散を示す。この結果は、本物質が三重臨界点、もしくは更に別の相への二次の転移点に近い系であることを示唆している。

$\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$

- NMR スペクトルと $1/T_1$ は 11.1 K において二次の磁気転移が起こることを示した。秩序相のスペクトルは二成分で構成されており、線幅の温度依存性の違いから、これらは異なる二相であることが示唆される。
- X 線回折、中性子回折から、 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ の磁気転移は構造転移を伴わず、局所的な歪みが生じるだけに留まることが分かった。
- 秩序相の中性子回折パターンには明確な磁気ブラッグピークが観測されず、本物質の大部分は長距離磁気秩序に対応していないことが明らかになった。わずかに検出されたブロードなピークは、 $k = (001)$ の磁気構造をもつドメインに起因すると考えられる。また、磁気散漫散乱部分に対して行われた RMC シミュレーションからは、四面体単位で 2U2D を好むが、長距離の相関を持たないというスピン配置が提案された。このシミュレーションにおいても $k = (001)$ の磁気構造をもつドメインが確認された。
- RMC シミュレーションから提案されたスピン配置について、内部磁場の計算を行なって NMR スペクトルの再現を試みた。スペクトルの二成分の強度比を再現することはできなかったが、各成分がドメインと長距離秩序を持たない相に対応することが示唆された。
- 中性子非弾性散乱スペクトルからは、常磁性相ではパイロクロア格子反強磁性体の典型的な準弾性散乱が観測された。しかし、秩序相ではスピン波的な分散は観測されず、六量体を基調とする局在励起が示唆された。
- 上述の特徴は、スピン-格子相互作用を取り入れたパイロクロア格子反強磁性体の計算で見出された、ある種のネマティック相への転移として統一的に解釈できる。この相では四面体単位で 2U2D のスピン配置をとるが、いかなる長距離磁気秩序にも対応しない。この転移はスピングラス転移を伴っていると考えられる。

ブリージングの度合いの異なる $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ を比較すると、前者では通常のパイロクロア格子をもつ ACr_2O_4 同様の磁気構造同時転移が起こるのに対し、後者では高温の構造転移と低温の反強磁性転移に分離している。Cr スピネル酸化物の転移機構として提案されるスピンパイルス転移は、フラストレーションを緩和して同時、もしくは低温での

反強磁性転移を可能にするが、フリージングというフラストレーション度合いの操作が、これらの転移が分離できるかどうかに関連していることが予想される。孤立正四面体に近く、フラストレーションの弱い $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ では、スピンパイエルズ転移後の歪んだ格子においても、更に温度を低下させなければ反強磁性転移を起こさないが、フラストレーションの強い $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ では、そのような猶予が許されず、スピンパイエルズ転移と反強磁性転移は同時に起こっていると考えられる。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ と $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ の反強磁性相の磁気構造は異なるため、実際にはそれほど単純には説明できないが、フリージングによってフラストレーションを弱めると構造転移が分離したことは、Cr スピネル酸化物におけるスピンパイエルズ転移機構を裏付ける結果であると考えられる。

一次の反強磁性転移を起こすにも関わらず、二次転移的な臨界現象が観測された $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は、In のドーピングによって二次転移へと変化する。この $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ の秩序相は、 $k = (001)$ の磁気構造をもつドメイン部分を除けば、長距離磁気秩序を持たないネマティック相として解釈できる。ここから類推すると、母物質 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ において観測された二次転移的な振る舞いは、ネマティック相関の発達に対応していると予想される。

以上のように、いずれの物質においても、これまで Cr スピネル酸化物で見出されていなかった新たな特徴が観測された。これらの結果は Cr スピネル酸化物の磁性の理解を後押しすることが期待される。

なお、本論文の第 3 章、第 4.1 節の一部は文献 [83] に、第 5 章の結果は文献 [61] として出版されている。

6.2 今後の課題

本研究では、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶の合成に成功したが、Li 欠損の評価は行っていない。試料を化学処理によって溶解させた上で ICP 法による定量分析を行うことが望ましいが、Cr 酸化物は極めて溶けにくいために難航している。化学処理の手法を改良し、適切な溶解法を見つける必要がある。組成評価の別の方法としては、Li からの散乱を観測できる中性子回折実験が挙げられる。磁気構造の全容解明を目的として $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶試料の中性子回折実験が予定されているので、その際に Li 欠損やサイトミキシングなどのディスオーダーの検証が行えることが期待される。また、先行研究では MgCr_2O_4 の単結晶試料において、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ 単結晶試料と類似した磁化率のアップターンが観測されているが、アニールによって品質が改善し、粉末試料の磁化率に近づくことが報告されている [68]。飛散しやすい Li を含む $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ においてもこの手法が有効であるかは分からないが、検証する価値は十分にあると考えられる。

ネマティック相への転移が示唆される $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ では、同時にスピングラス転移が起きていると考えられる。これを裏付けるためには本物質に対して非線形磁化率測定を行ない、スピングラス転移特有の発散を示すかを確認することが必要である。また、 $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ は $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ に類似した物性を示すため、中性子散乱実験と RMC の解析を行えば同様のネマティック相が観測される可能性がある。

本研究からは $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で観測された $1/T_1$ の発散が、ネマティック相関の発達に対応している可能性が示唆された。この仮説が正しければ、通常のパイロクロア格子をもつ Cr スピネル酸化物 ACr_2O_4 においても、同様の相関の発達が期待される。これまで ACr_2O_4 の NMR 測定は報告されていないが、Cd と Hg は NMR 測定が可能な核種であるため、 CdCr_2O_4 と

HgCr_2O_4 の NMR 測定が望まれる。ネマティック相関の発達が Cr スピネル酸化物に共通した性質であれば、磁化率のブロードピークの形成や、中性子散乱で観測された六量体など、短距離相関を示唆する結果を統一的に解釈できると予想される。これらの測定を通して、Cr スピネル酸化物における磁性の理解が深まることを期待したい。

参考文献

- [1] G. Wannier, Phys. Rev. B **7**, 5017 (1973).
- [2] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [3] Y. Li, D. Adroja, P. K. Biswas, P. J. Baker, Q. Zhang, J. Liu, A. A. Tsirlin, P. Gegenwart, and Q. Zhang, Phys. Rev. Lett. **117**, 097201 (2016).
- [4] M. Fu, T. Imai, T.-H. Han, and Y. S. Lee, Science **350**, 655 (2015).
- [5] J. A. Paddison, M. Daum, Z. Dun, G. Ehlers, Y. Liu, M. B. Stone, H. Zhou, and M. Mourigal, Nat. Phys. (2016).
- [6] T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, Nature **492**, 406 (2012).
- [7] H. Kawamura, K. Watanabe, and T. Shimokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 103704 (2014).
- [8] K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 034714 (2014).
- [9] R. Moessner and J. Chalker, Phys. Rev. Lett. **80**, 2929 (1998).
- [10] S. V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **93**, 167204 (2004).
- [11] C. L. Henley, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **1**, 179 (2010).
- [12] B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. **80**, 2933 (1998).
- [13] A. B. Harris, A. J. Berlinsky, and C. Bruder, J. Appl. Phys. **69**, 5200 (1991).
- [14] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 640 (2001).
- [15] M. Isoda and S. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 4022 (1998).
- [16] A. Koga and N. Kawakami, Phys. Rev. B **63**, 144432 (2001).
- [17] S. Palmer and J. Chalker, Phys. Rev. B **62**, 488 (2000).
- [18] J. Reimers, A. Berlinsky, and A.-C. Shi, Phys. Rev. B **43**, 865 (1991).
- [19] M. Elhajal, B. Canals, R. Sunyer, and C. Lacroix, Phys. Rev. B **71**, 094420 (2005).
- [20] L. Bellier-Castella, M. J. Gingras, P. C. Holdsworth, and R. Moessner, Can. J. Phys. **79**, 1365 (2001).
- [21] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. B **66**, 064403 (2002).
- [22] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. Cava, R. Siddharthan, and B. Shastri, Nature **399**, 333 (1999).
- [23] M. Harris, S. Bramwell, D. McMorrow, T. Zeiske, and K. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).
- [24] M. J. Gingras and P. A. McClarty, Rep. Prog. Phys. **77**, 056501 (2014).
- [25] M. Gingras, C. Stager, B. Gaulin, N. Raju, and J. Greedan, J. Appl. Phys. **79**, 6170 (1996).
- [26] H. Takagi and S. Niitaka, "Introduction to frustrated magnetism," (Springer, 2011) Chap. 7, pp. 155–175.
- [27] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **117**, 1442 (1960).
- [28] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **94**, 047202 (2005).
- [29] S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. Kim, and S.-W. Cheong, Nature **418**, 856 (2002).
- [30] T. Rudolf, C. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, New Journal of Physics **9**, 76 (2007).
- [31] M. Rovers, P. Kyriakou, H. Dabkowska, G. Luke, M. Larkin, and A. Savici, Phys. Rev. B **66**, 174434 (2002).
- [32] C. Kant, J. Deisenhofer, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Journal of Physics: Conference Series*, **200**, 032032 (2010).
- [33] H. Martinho, N. O. Moreno, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, A. J. García-Adeva, D. L. Huber, S. B. Oseroff, W. Ratcliff II, S.-W. Cheong, P. G. Pagliuso, *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 024408 (2001).
- [34] H. Ueda, J.-I. Yamaura, H. Mitamura, T. Goto, H. A. Katori, H. Takagi, and Y. Ueda, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1275 (2007).

- [35] J.-H. Chung, M. Matsuda, S.-H. Lee, K. Kakurai, H. Ueda, T. J. Sato, H. Takagi, K.-P. Hong, and S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247204 (2005).
- [36] L. Ortega-San-Martin, A. Williams, C. Gordon, S. Klemme, and J. Attfield, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 104238 (2008).
- [37] S. Ji, S.-H. Lee, C. Broholm, T. Y. Koo, W. Ratcliff, S.-W. Cheong, and P. Zschack, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037201 (2009).
- [38] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, arXiv preprint arXiv:0707.0280 (2007).
- [39] K. Tomiyasu, H. Suzuki, M. Toki, S. Itoh, M. Matsuura, N. Aso, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177401 (2008).
- [40] W. Ratcliff, S.-H. Lee, C. Broholm, S.-W. Cheong, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **65**, 220406 (2002).
- [41] Y. Yamashita and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960 (2000).
- [42] K. Penc, N. Shannon, and H. Shiba, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197203 (2004).
- [43] N. Shannon, K. Penc, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **81**, 184409 (2010).
- [44] H. Shinaoka, Y. Tomita, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **90**, 165119 (2014).
- [45] 桃井勉, *日本物理學會誌* **65**, 345 (2010).
- [46] K. Aoyama and H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 257201 (2016).
- [47] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **73**, 094415 (2006).
- [48] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, H. Sawabe, and S. Takeyama, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207203 (2011).
- [49] A. Miyata, S. Takeyama, and H. Ueda, *Phys. Rev. B* **87**, 214424 (2013).
- [50] J.-C. Joubert and A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* (1966).
- [51] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 097203 (2013).
- [52] O. Benton and N. Shannon, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 104710 (2015).
- [53] H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **65**, 024415 (2001).
- [54] H. Tsunetsugu, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2017**, 033I01 (2017).
- [55] K. Kimura, S. Nakatsuji, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **90**, 060414 (2014).
- [56] T. Waki, Y. Kajinami, Y. Tabata, H. Nakamura, M. Yoshida, M. Takigawa, and I. Watanabe, *Phys. Rev. B* **81**, 020401 (2010).
- [57] E. Ruff, S. Widmann, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, S. Bordács, I. Kézsmárki, and A. Loidl, *Sci. Adv.* **1**, e1500916 (2015).
- [58] 森政貴、岡本佳比古、三宅厚志、徳永将史、松尾晶、金道浩一、竹中康司, *日本物理学会* (2016).
- [59] 森政貴、岡本佳比古、竹中康司, *日本物理学会* (2017).
- [60] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, T. Nakazono, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 043707 (2015).
- [61] R. Wawrzyńczak, Y. Tanaka, M. Yoshida, Y. Okamoto, P. Manuel, N. Casati, Z. Hiroi, M. Takigawa, and G. J. Nilsen, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 087201 (2017).
- [62] W. McMillan, *Phys. Rev. B* **31**, 342 (1985).
- [63] J. Olive, A. Young, and D. Sherrington, *Phys. Rev. B* **34**, 6341 (1986).
- [64] H. J. Silverstein, K. Fritsch, F. Flicker, A. M. Hallas, J. S. Gardner, Y. Qiu, G. Ehlers, A. T. Savici, Z. Yamani, K. A. Ross, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. A. M. Paddison, K. Foyevtsova, R. Valenti, F. Hawthorne, C. R. Wiebe, and H. D. Zhou, *Phys. Rev. B* **89**, 054433 (2014).
- [65] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, S.-H. Lee, C. Broholm, N. P. Raju, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 211 (1999).
- [66] A. L. Wessels, R. Czekalla, and W. Jeitschko, *Mater. Res. Bull.* **33**, 95 (1998).
- [67] A. Pajaczkowska, W. Piekarczyk, P. Peshev, and A. Toshev, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1091 (1981).
- [68] S. Koohpayeh, J.-J. Wen, M. Mourigal, S. Dutton, R. Cava, C. Broholm, and T. McQueen, *J. Cryst. Growth* **384**, 39 (2013).
- [69] Y. Kino and B. Lüthi, *Solid State Commun.* **9**, 805 (1971).

- [70] W. Kunmann, A. Ferretti, R. J. Arnott, and D. B. Rogers, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 311 (1965).
- [71] H. Suzuki and Y. Tsunoda, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 2060 (2007).
- [72] Y. Okamoto, Private communication .
- [73] H. A. Dabkowska, *J. Cryst. Growth* **54**, 607 (1981).
- [74] 大石修治、穴戸統悦、手嶋勝弥, *フラックス結晶成長のはなし* (日刊工業新聞社, 2010).
- [75] 中園敦巳, 修士論文 (2013).
- [76] A. Ramirez, G. Espinosa, and A. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070 (1990).
- [77] D. E. Bugaris and H.-C. zur Loye, *Angew. Chem.* **51**, 3780 (2012).
- [78] 朝山邦輔, *遍歴電子系の核磁気共鳴 : 金属磁性と超伝導* (裳華房, 2002).
- [79] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, 1990).
- [80] 瀧川仁, *物性科学ハンドブック-概念・現象・物質-* (朝倉書店, 2016) Chap. 6.
- [81] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter* (Oxford University Press, 1984).
- [82] L. C. Chapon, P. Manuel, P. G. Radaelli, C. Benson, L. Perrott, S. Ansell, N. J. Rhodes, D. Raspino, D. Duxbury, E. Spill, *et al.*, *Neutron News* **22**, 22 (2011).
- [83] Y. Tanaka, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227204 (2014).
- [84] G. J. Nilsen, Y. Okamoto, T. Masuda, J. Rodriguez-Carvajal, H. Mutka, T. Hansen, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **91**, 174435 (2015).
- [85] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **28**, 371 (1962).
- [86] J. Prejean, M. Joliclerc, and P. Monod, *Journal de Physique* **41**, 427 (1980).
- [87] H. T. Hirose, J.-i. Yamaura, and Z. Hiroi, *Scientific Reports* **7** (2017).
- [88] R. Wawrzyńczak, G. J. Nilsen, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, "ILL experimental report: proposal no. 5-31-2396," Available at: <http://club.ill.fr/cv/servlet/ReportFind>.
- [89] M. C. Kemei, P. T. Barton, S. L. Moffitt, M. W. Gaultois, J. A. Kurzman, R. Seshadri, M. R. Suhomel, and Y.-I. Kim, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 326001 (2013).
- [90] A. Zorko, O. Adamopoulos, M. Komelj, D. Arčon, and A. Lappas, *Nat. Commun.* **5** (2014).
- [91] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [92] J. N. Reimers, J. E. Greedan, and M. Björgvinsson, *Phys. Rev. B* **45**, 7295 (1992).
- [93] J. A. M. Paddison, J. R. Stewart, and A. L. Goodwin, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 454220 (2013).
- [94] J. A. Paddison, H. Jacobsen, O. A. Petrenko, M. T. Fernández-Díaz, P. P. Deen, and A. L. Goodwin, *Science* **350**, 179 (2015).
- [95] Y. Yamada and A. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1751 (1986).
- [96] K. Tomiyasu, H. Ueda, M. Matsuda, M. Yokoyama, K. Iwasa, and K. Yamada, *Phys. Rev. B* **84**, 035115 (2011).
- [97] S. T. Bramwell and M. J. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001)

Appendix

LiGaCr₄O₈ 単結晶育成で試したフラックス

以下に、LiGaCr₄O₈ の単結晶育成の際に試したフラックスと、代表的な育成条件、その生成物をまとめる。これらは、粉末試料の LiGaCr₄O₈ と適当な比率で混合され、Pt 箔で蓋をした Pt ボートに詰めて加熱した。MoO₃ だけは、高い蒸気圧を利用して、開放的な環境にてフラックスを蒸発させる手法を用いた。材料として LiGaCr₄O₈ ではなく、Li₂CO₃、Ga₂O₃、Cr₂O₃ を試したものもあるが、生成物に大きな変化はなかった。

Flux	Initial T ()	Cooling rate (/h)	Final T ()	Result
PbO	1210	4	950	PbCrO ₄ , PCGO 単結晶?
PbO-PbF ₂	1210	4	800	PbCrO ₄ , PCGO 単結晶?
Li ₂ CO ₃	750	- (48h hold)	750	Pt ボート腐食、Li ₂ PtO ₃ 、LiCrO ₂
MoO ₃	900	- (5h hold)	750	Cr ₂ O ₃ 、LiCr(MoO ₄) ₂
Bi ₂ O ₃	1210	4	950	LiBiO ₂ 、わずかに LiGaCr ₄ O ₈ ?
B ₂ O ₃	1200	8	700	Cr ₂ O ₃ 、Li ₄ B ₂ O ₅
LiCl	950	6	610	Li ₂ CrO ₄

表 6.1: 試したフラックスと生成物

PbO 系のフラックスを用いると、下の写真のような六角柱板の単結晶が得られた。EDX 分析と単結晶 X 線回折より、カゴメ格子反強磁性体 SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉(SCGO)[76] の Sr が Pb に置き換わったような物質 PbCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉(PCGO) であると考えられる。ただ、SCGO と同様に Cr-Ga 比にはかなりのばらつきがあり、また、一部の結晶からは Al もわずかに検出された。Al の混入は Pt ボートの洗浄不足か、もしくは揮発性の高い PbO に侵されたアルミナるつぼからの混入が疑われる。本物質は新物質ではあるものの、ミキシングが大きいため、あまり良好なフラストレート系のモデル物質ではないと予想される。

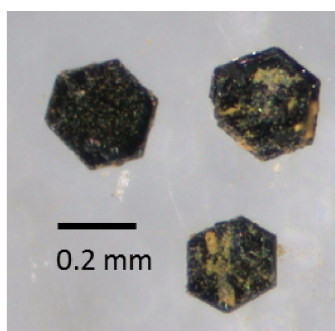


図 6.1: PbO フラックスから合成された PCGO 単結晶。オレンジの粉末は副生成物の PbCrO₄。

謝辞

本研究にの遂行にあたり、5年間の熱心なご指導を賜りました瀧川仁教授に感謝の意を表します。NMRの技能についてはもちろんのこと、物理学全般の知見や研究者としての心構えなど、多くのことを学ばせて頂きました。

装置の扱い方、実験の方針、その他諸々の相談のほとんどは吉田誠元助教にご教授頂きました。M1で配属され、ほとんどを1から学び始める状況で、根気強く指導していただいたことに深く感謝いたします。

東京大学物性研究所廣井研究室の旧助教で現在名古屋大学工学系研究科竹中研究室に栄転された岡本佳比古准教授には、NMRで測定するための試料を頂きました。頂いた試料無くしては私の研究は始まりませんでした。大変感謝しております。

廣井研究室に在籍しておられた中園敦巳氏には混晶系の粉末試料を提供していただきました。

単結晶試料の合成、物性測定のために廣井研究室の設備を使用させていただきました。廣井善二教授には、実験装置を快く使用させていただき、また実験方針やデータの解釈にアドバイスを頂きました。平井大悟郎助教には実験設備の使用法とフラックス法による単結晶合成の指針をご教授いただきました。廣井研究室の皆様には、貴重なマシントイムの融通を図っていただきました。また、皆様との実験室での交流を通して、物質合成の楽しみと化学的な視点を学ぶことができました。特に、大熊隆太郎君、松林康仁君、石井航君には実験装置の利用法から合成の指針に至るまで、多くの点でアドバイスをいただきました。

東京大学物性研究所 X線測定室の矢島健助教には、単結晶 X線回折装置についてご指導頂きました。また、粉末試料の低温での X線回折実験と、単結晶試料の構造解析を行っていただきました。

東京大学物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔技術職員には単結晶試料の EDX 分析を行っていただきました。

東京大学物性研究所化学分析室の石井梨恵子技術職員には ICP 分析にご協力頂きました。

東京大学物性研究所高圧合成室の後藤弘匡技術職員には、高圧合成について丁寧にご指導頂きました。

イギリス、Rutherford Appleton Laboratory の中性子散乱設備 ISIS の Gøran Jan Nilsen 氏には、出張実験の際の様々なお取り計らいと、実験指針のアドバイスをいただきました。中性子散乱初心者の私を根気強く指導していただいたことに感謝いたします。

フランス、Institut Laue-Langevin の Spectroscopy Group に在籍する Rafal Wawrzyńczak 君には中性子弾性散乱の詳細な解析を行っていただきました。また、中性子散乱の解析法について、色々にご教授いただきました。

東京大学物性研究所益田研究室の林田翔平君には、中性子散乱についての議論を通して、多くの疑問を解消していただきました。

ISIS で利用した設備 WISH、MARI に所属しておられる研究者、技術職員の皆様には、各種設備の使用法、解析法についてご教授頂きました。

沖縄科学技術大学院大学量子理論ユニットの Nic Shannon 教授、埼玉大学理学部物理学科物質科学部門物質基礎領域の品岡寛 助教には、ネマティック状態についての議論をしていただきました。

理化学研究所古崎物性理論研究室の John Owen Benton 氏には、実験結果のディスカスと中性子散乱パターンのシミュレーションを行っていただきました。

東京大学工学部物理工学科の鹿野田一司教授には、リーディング大学院の副指導教員として NMR の相談に乗っていただきました。定期報告は三ヶ月に一度でしたが、ディスカスは実り多く、そして楽しいものでした。

東京大学物性研究所山下研の山下穰准教授には、壊れた実験設備の代替製品をお貸しいただきいただきました。

ご多忙の中主査を引き受けて頂いた榊原俊郎教授、副査を引き受けて頂いた高木英典教授、常次宏一教授、金道浩一教授、北川健太郎講師に心からお礼申し上げます。また、常次宏一教授には実験データの解釈の際に、貴重なご意見を頂きました。重ねて感謝申し上げます。

私は大学院から瀧川研究室の一員となりました。5年間の研究を遂行できたのは研究室のメンバーに支えられてきたおかげです。私が M2 の春から瀧川研のメンバーに加わられた PD の武田晃氏には、NMR の技能や研究者としての身の振り方など、たくさんのことを教えて頂きました。圧力実験についても根気強くご指導頂きました。また、NMR、磁性、物性全般といった多くのトピックについてディスカスに付き合っていたいただいたことに大変感謝しております。

元 PD で現在はクロアチア、ザグレブ大学に戻られた Mihael Grbic 助教には理想的な研究スタイルを学ばせて頂きました。一年半の短い間ではありましたが、他愛のない会話から研究方針についての議論まで、大変お世話になりました。

先輩の高野俊氏には、NMR の基礎技能と物性研での生活の仕方を教えて頂きました。実際に装置を稼働させる上で必要となる、細かいノウハウを多く学ばせて頂きました。

同期で瀧川研に入った谷口貴紀くんとは、大いに議論を交わしました。白熱した議論を通し、私は多くのものを得られました。ありがとうございました。

後輩の中村夏菜子さん、岩城将嵩君、石川美咲さんには、NMR の原理や解析法、装置の扱い方を教える過程で、私も改めて学ぶことがたくさんありました。

秘書の川井明子さん、石橋夏水さんには、研究生生活を送る上で大いに支えて頂きました。他愛のない会話も、研究室での楽しみになっていました。

リーディング大学院の MERIT プログラムからは研究室では得られない多様な機会と、金銭面での支援を受けました。

日本学術振興会には、博士後期課程での奨励金と多額の研究費を支給していただきました。

物性研に来てからの5年間は、恵まれた環境でたくさんの方に支えて頂きました。皆様に心から感謝申し上げます。

2017年1月 田中 雄