

## 論文の内容の要旨

### ブリージングパイロクロア格子上の反強磁性体

#### Li(In,Ga)Cr<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の物性

#### (Properties of Antiferromagnets Li(In,Ga)Cr<sub>4</sub>O<sub>8</sub> on a Breathing Pyrochlore Lattice)

氏名 田中 雄

フラストレート磁性体では、スピン間の相互作用の競合によって安定な磁気構造がユニークに決まらず、基底状態の巨視的な縮退に起因したエキゾチックな物性が期待される。正四面体が頂点共有して形成されるパイロクロア格子上で反強磁性相互作用するスピン系はその典型例であり、絶対零度においてもスピンがいかなる秩序も示さないスピン液体状態の実現を目指して、これまで精力的な研究が行われてきた。Cr スピネル酸化物  $ACr_2O_4$  ( $A = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$ ) はパイロクロア格子反強磁性体の代表的なモデル物質である。 $ACr_2O_4$  はフラストレーションによって、相互作用の大きさに比べて低温まで常磁性的であるものの、構造転移を伴った反強磁性転移が起こる。Cr スピネル酸化物の磁性にはスピン-格子相互作用が重要な役割を果たしていると理解されているが、相転移の機構や秩序相における局所励起など、未だ明らかでない点も多い。

近年、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  $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$  と  $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  が見出された[1]。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(図 1)。この格子の変調によって、本系は孤立正四面体とパイロクロアの間でフラストレーションの度合いを系統的に変化させるため、 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$  と  $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  では磁性が大きく変化している。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、バ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  $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$  と  $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  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。本研究は Cr スピネル酸化物における初の NMR 測定である。加えて、単結晶の合成および物性測定、ドーパ系の 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。

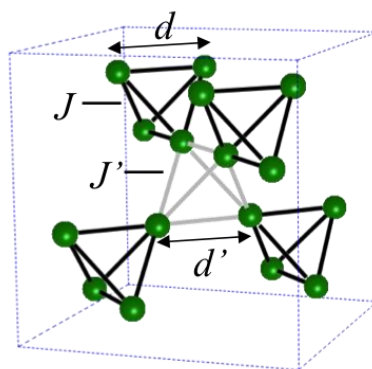


図 1: ブリージングパイロクロア格子。

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  $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$  について、粉末 NMR 測定を行った。NMR からは本物質で起こる相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、他の Cr スピネル酸化物における磁気構造同時転移のうち、構造転移部分が分離したスピンプリエルス転移として解釈できると考えられる[2]。

$\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  は  $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$  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。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  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、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  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、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  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。この単結晶を用いた NMR 測定からは、図 2 のように中心部のシャープなピークの組とそれ以外の幅広い成分で構成されるスペクトルが得られた。スペクトル形状より、前者がコメンシュレイト、後者がインコメンシュレイトな磁気構造をもつ反強磁性相であると判断できる。どちらの反強磁性相への転移も一次転移であるが、その一方で常磁性相の  $1/T_1$  が二次転移的な発散を示すことから(図 3)、本物質が三重臨界点、もしくは更に別の磁気相に近い系であることが示唆される。

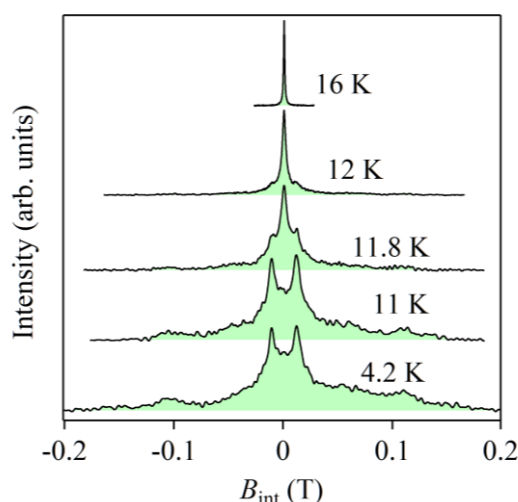


図 2: 単結晶  $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  の NMR スペクトル

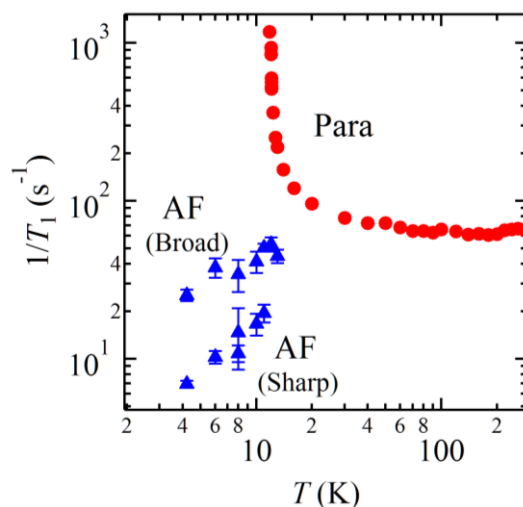


図 3: 単結晶  $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  の  $1/T_1$ 。

In を 5% ドープした  $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$  の粉末 NMR からは、スペクトルの連続的な変化(図 4)と  $1/T_1$  のピークが観測され、11.1K で二次の磁気転移が起こることが明らかになった。これは、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  で観測された二次転移への近接が、ドープによって実現したものと考えられる。しかし、中性子散乱で得られた図 5 の回折パターンには、転移前後でほとんど変化がない。この結果は、 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$  で起こる転移が Cr スピネル酸化物特有の構造転移を伴わず、かつ長距離磁気秩序の発達でもないことを示している。この基底状態は、四面体単位で 2Up-2Down 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[3]。

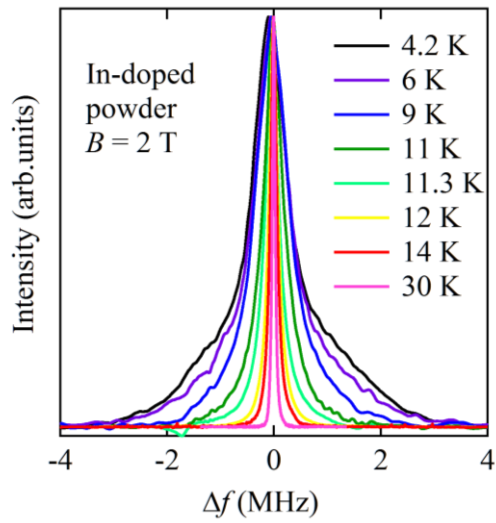


図 4:  $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$  の粉末 NMR スペクトルの温度依存性

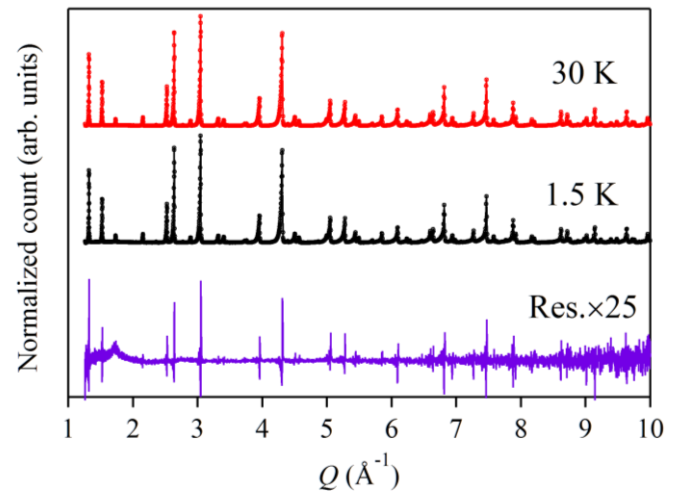


図 5:  $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$  の中性子回折パターン。上から常磁性相(30 K)、秩序相(1.5 K)、それらの残差。

#### 参考文献

- [1] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* 110, 097203 (2013).
- [2] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* 66, 064403 (2002).
- [3] N. Shannon, K. Penc, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* 81, 184409 (2010).