

論文審査の結果の要旨

氏名 田中 雄

パイロクロア格子反強磁性体では、スピンの頂点共有する正四面体の三次元ネットワークを組むことから、強い幾何学的フラストレーション効果による新奇な基底状態の発現が期待されている。最近、ブリージングパイロクロア格子と呼ばれる、正四面体ユニットが交互に大きさを変える化合物が見いだされ、フラストレーションの強さを系統的に制御できることから注目されている。本研究では、ブリージングパイロクロア格子を持つ $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ および混晶系 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ について、核磁気共鳴を主体とした多角的な物性測定を行い、これらの相転移や磁気構造について考察している。論文は6章から構成されている。

第1章では本研究の導入として、三次元フラストレート系であるパイロクロア格子反強磁性体についての従来の知見が述べられ、具体例として Cr スピネル酸化物の磁性およびブリージングパイロクロア格子系に関する先行研究について紹介している。

第2章では試料作製および基礎物性測定法、核磁気共鳴および中性子散乱などの実験手法の詳細が述べられている。

第3章では論文提出者によるブリージングパイロクロア格子物質 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ についての先行研究の結果がまとめられている。ブリージングの大きさは、大小の四面体上の相互作用の強さの比で特徴づけられ、ブリージング因子 B_f と呼ばれる。 $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ は B_f 値が 0.1 程度と小さく、孤立四面体系に近い反強磁性体である。核磁気緩和率は比熱が大きなピークを示す温度で異常を示さず、より低温でピークを持つことが判り、この系では何らかの構造転移と磁気転移の2段階の転移が起きている。構造転移の機構としては、スピンのダイマー化を伴うスピンパイエルズ転移の可能性が述べられている。

第4章では $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の実験結果が述べられている。 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ は B_f 値が 0.6 程度と比較的伸縮度が小さいブリージングパイロクロア格子であり、論文提出者による粉末試料を用いた先行研究から、ブロードな一次の磁気転移の存在とこれにオーバーラップする温度領域において核磁気緩和率が発散傾向を示す部分が存在することがわかっている。本論文では $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の単結晶試料を作製し、その基礎物性測定と核磁気共鳴実験により磁気転移について詳細に調べた。その結果、粉末試料で広がっていた一次の磁気転移は鋭い2段階の一次転移へと変化し、核磁気共鳴スペクトル形状からは内部磁場が分布した不整合磁気構造と、分布のない整合磁気構造の二種類の秩序が共存していることがわかった。一方、粉末試料と同様の核磁気緩和率の発散傾向が見られ、何らかの隠れた二次相転移点がある

存在することが明白になった。この臨界的挙動の原因として、一次の磁気転移の多重臨界点が近傍にある可能性と、観測された磁気転移とは別の秩序変数による臨界現象である可能性が考察されている。

第5章では、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ で見られた特異な磁気転移、特に核磁気緩和率の臨界的挙動の起源について探るために混晶系 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ を作製し、その物性測定結果について報告している。 $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ では B_f 値が平均として下がり、フラストレーション効果が部分的に解消することが期待される。比熱および核磁気緩和率から内部磁場の分布を伴う何らかの二次転移が発見されたが、一方 X 線および中性子散乱実験からは構造転移や磁気長距離秩序の可能性が排除された。この特異な秩序状態の可能性として、スピンの局所格子歪みと結合して自発的に一軸異方性を獲得するネマチック転移が起き、ほぼ同時に glass 的に凍結するという最近の数値計算結果との類似性を議論している。実際、そのようなイジング glass 状態及びそれと共存する整合構造の短距離秩序を仮定すると、実験で得られた核磁気共鳴スペクトルを概ね説明できることがわかった。また $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ の核磁気緩和率の発散的傾向はこのネマチックあるいは glass 転移へ向かう臨界現象として解釈している。

以上のように、本論文では以上のように、本論文ではブリージングパイロクロア格子反強磁性体 $\text{Li}(\text{In,Ga})\text{Cr}_4\text{O}_8$ について核磁気共鳴実験を主体とする物性測定を行い、多様な磁気相、特に従来型の長距離秩序を持たない非自明な秩序相が存在する可能性を明らかにした。これらの結果は物性物理学としての価値と独創性が認められる。したがって博士（理学）の学位論文としてふさわしい内容をもつものと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文は共同研究者らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および結果解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断した。