

# 博士論文

## フラストレートした反強磁性体における 非共面スピン構造による磁気・輸送特性

(Magnetic and transport properties  
due to non-coplanar spin structure  
in frustrated antiferromagnets)

肥後 友也

# 目次

第 1 章	研究の背景と目的	3
1.1	諸言 . . . . .	3
1.2	予備知識 . . . . .	5
1.2.1	幾何学的フラストレーション . . . . .	5
1.2.2	スピнкаイラリティ . . . . .	9
1.2.3	正常ホール効果と異常ホール効果 . . . . .	12
1.2.4	非従来型異常ホール効果:スカラスピнкаイラリティ機構 . . . . .	15
1.2.5	非従来型の異常ホール効果を示す物質 . . . . .	20
1.2.6	非従来型異常ホール効果:軌道 Aharonov-Bohm 効果 . . . . .	23
1.2.7	反強磁性非共面スピン構造: All-in/All-out スピン構造 . . . . .	26
1.3	本研究の目的 . . . . .	31
第 2 章	実験方法	34
2.1	試料合成 . . . . .	34
2.1.1	NiS <sub>2</sub> の単結晶育成 . . . . .	34
2.1.2	MnTe <sub>2</sub> の単結晶育成 . . . . .	35
2.2	構造解析 . . . . .	35
2.2.1	粉末 X 線回折 . . . . .	35
2.2.2	単結晶 X 線回折 . . . . .	36
2.3	組成分析 . . . . .	38
2.4	磁化測定 . . . . .	39
2.5	比熱測定 . . . . .	39
2.6	電気抵抗・ホール抵抗測定 . . . . .	41
2.7	一軸応力法による異方的圧力印加 . . . . .	44
2.7.1	磁化測定用: 異方的圧力印加セル . . . . .	44
2.7.2	抵抗測定用: 異方的圧力印加セル . . . . .	45

2.7.3	圧力印加方法 . . . . .	46
第 3 章	NiS <sub>2</sub> : 実験 . . . . .	48
3.1	本章の目的 . . . . .	48
3.2	先行研究 . . . . .	48
3.3	実験結果と考察 . . . . .	50
3.3.1	NiS <sub>2</sub> の単結晶試料の評価 . . . . .	50
3.3.2	NiS <sub>2</sub> の磁性 . . . . .	53
3.4	議論 . . . . .	57
3.4.1	NiS <sub>2</sub> の 3Q 相において生じる強磁性の起源 . . . . .	57
3.5	本章のまとめ . . . . .	63
第 4 章	MnTe <sub>2</sub> : 実験 . . . . .	64
4.1	本章の目的 . . . . .	64
4.2	先行研究 . . . . .	64
4.3	実験結果と考察 . . . . .	65
4.3.1	MnTe <sub>2</sub> の磁性 . . . . .	65
4.3.2	MnTe <sub>2</sub> の輸送特性 . . . . .	77
4.4	議論 . . . . .	85
4.4.1	異方的圧力により誘起された自発磁化の反転機構検討 . . . . .	85
4.5	本章のまとめ . . . . .	88
第 5 章	総括 . . . . .	89
	謝辞 . . . . .	91
	参考文献 . . . . .	93

## 第 1 章

# 研究の背景と目的

### 1.1 諸言

幾何学的フラストレーションを有する磁性体では格子点上に配置されたスピン間における磁気的な相互作用の競合によりその基底状態が縮退する。その結果、低温までスピンが磁気秩序を起こさず揺らぎ続けるスピン液体等の新奇な物理現象や、ハイゼンベルク型ハミルトニアン  $\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  のみでは説明できない非共線・非共面スピン構造の実現が期待され、精力的に研究が行われてきた。非共線・非共面スピン構造ではベクトルスピカイラリティ  $\kappa_{ij} \sim \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$  やスカルースピカイラリティ  $\chi_{ijk} \sim \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$  といった複数のスピンによって構成される高次の自由度が有限となることが知られている。実際、電気磁気効果 [1] やトポロジカルホール輸送現象 [2–4]、カイラルスピン液体状態 [3,5] といったエキゾチックな振る舞いがフラストレート格子を有する磁性体において観測されている。これらの振る舞いは、主に強磁性相関が実現した系において観測されてきたが、最近では、5d 遷移金属パイロクロア酸化物  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [6–8] や  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [9]、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  [10] において、頂点共有している正四面体を基本単位と考えた際に、4つの格子点上のスピンが全て四面体中心を向く、もしくは中心に対して反対を向く非共面的なスピン構造により構成される All-in/All-out (AIAO) 反強磁性秩序状態が観測され、反強磁性体で実現する非共面スピン構造が注目を集めている。

AIAO 反強磁性秩序状態では、例えば (111) 面単層のみを考えると、 $\chi_{ijk} \sim \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$  が有限となり、上述のようなエキゾチックな振る舞いが発現する可能性が有している。また、AIAO 反強磁性秩序状態では巨視的な八極子秩序とも考えられる特徴的なスピン構造故に系の磁化はゼロとなることが期待される。一方で、時間反転操作で移り変わる 2 つのドメインが存在する為に強磁性の場合と同様に多磁区状態となることが示唆され [11]、円偏光 X 線による AIAO 磁気ドメインの直接観測もなされている [12]。スピン軌道相互作用の強い Ir 系においては、クーロン相互作用とスピン軌道相互作用、バンドトポロジの競合によってトポロジカルモット絶縁体やワイル



反金属といったトポロジカルに非自明な基底状態が実現する可能性が複数の理論計算によって報告されてきたが [13–16]、近年、磁壁間においても新奇な界面状態や磁気モーメントが出現することが示唆された [17]。実験においても  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  で異常なドメイン間磁気伝導 [18] が、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  では起源の不明な磁気モーメントの出現が観測されており [6]、その詳細な機構解明が求められている。しかしながら、そのモデル物質が少なく体系的な理解を進めることが難しく、上述のような反強磁性非共面スピン構造に関する未解明な問題が数多く残されている。

そこで我々は新たなモデル物質となりうるパイライト構造を有する  $3d$  遷移金属反強磁性体  $\text{NiS}_2$  [19, 20] と  $\text{MnTe}_2$  [21–24] に着目し研究を行った。 $\text{NiS}_2$  ( $\text{MnTe}_2$ ) は  $S = 1$  ( $5/2$ ) の磁性イオン  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) がフラストレート格子である面心立方格子上に配列しており、 $30 \text{ K} < T \leq 38 \text{ K}$  ( $T \leq 87 \text{ K}$ ) において  $3Q$  スピン構造が実現する。 $3Q$  スピン構造は辺共有型の四面体上で実現する AIAO 構造と考えることが出来き、AIAO 構造と同様な八極子からなる秩序状態である為、磁化がゼロの反強磁性秩序状態であるにもかかわらず、巨視的に時間反転対称性が破れたスピン構造である。本研究では、上記  $3Q$  スピン構造を有するパイライト型反強磁性体を用いて、その特徴的なスピン構造由来の磁性・輸送特性を観測し、反強磁性非共面スピン構造に関する理解を深めることを目的に研究を行った。

本論文の構成について簡単に述べると、第 1 章で非共面スピン構造で期待される物理現象についての予備知識を、第 2 章で本研究で用いた実験手法について説明する。第 3 章では  $\text{NiS}_2$  を用いて、 $3Q$  スピン構造由来の物性の一つ「反強磁性ドメインの振舞い」と、その制御方法の提案を、第 4 章では  $\text{MnTe}_2$  に異方的圧力を印加し単一な反強磁性ドメインを形成し、それを制御することで現れる非共面スピン構造由来の物理現象について述べる。第 5 章は総括とする。

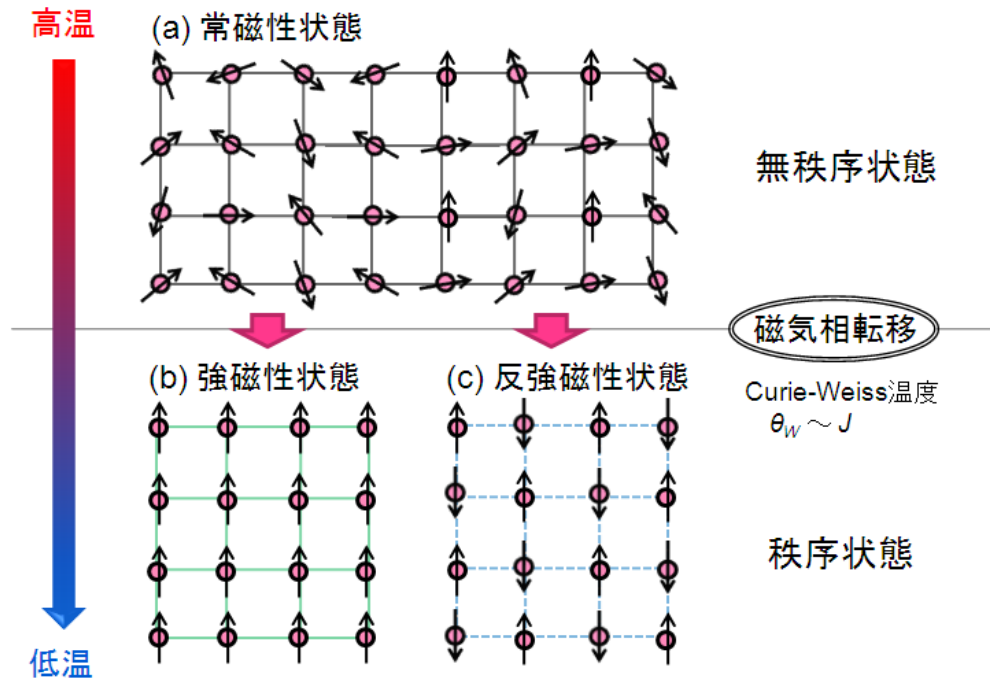


Fig.1.1.1 一般的な磁性体における秩序化の様子。

## 1.2 予備知識

### 1.2.1 幾何学的フラストレーション

一般的な磁性体では、高温では熱ゆらぎによる磁気モーメントの乱れが強く、自発的な配向が無い状態 (常磁性状態) が実現している。ここから温度を下げていくと、Curie-Weiss 温度  $\theta_W$  と呼ばれている相互作用  $J$  程度の温度で磁気モーメント間の相互作用の影響が優勢になり、磁気モーメントが平行にそろった状態 (強磁性状態)、もしくは反平行にそろった状態 (反強磁性状態) が安定化する (図 1.1.1)。上述の磁気秩序を抑え、新奇な基底状態を発現させる手段の一つとして幾何学的フラストレーションが注目され、精力的に研究が行われている。以下では簡単なモデルを用いて幾何学的フラストレーションについて説明する。

図 1.2.1 のように正方格子と正三角格子の各格子点上に反強磁性相互作用を持った Ising スピン (上向きと下向きの自由度を持つスピン) を配置した場合を考える。正方格子の場合には、何の矛盾もなく反強磁性相関が全ての Ising スピン間に働くように配置することができる。すなわち、4つの最近接スピンは互いに反対向きとなり唯一の最低エネルギー状態 (基底状態) を実現する。一方、正三角格子の場合には、一点目に上向きスピン  $\uparrow$  を配置すると、二点目には反強磁性相互作用によって下向きスピン  $\downarrow$  が配置される。ここで三点目にスピンを配置しようとする、一

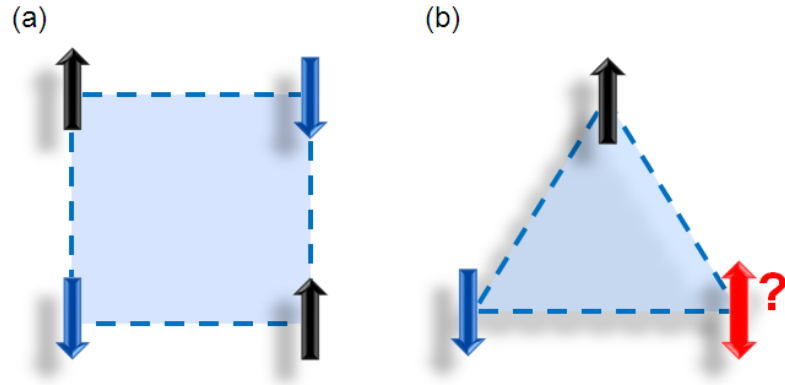


Fig.1.2.1 反強磁性相互作用がある場合の (a) 正方格子、(b) 三角格子におけるスピンを模式的に表したもの。三角格子上においては三つのスピン同士が同時に反対向きになるような配列は存在しない。

点目と二点目を同時に満たすことができず矛盾が生じる。このようにスピンの幾何学的な配置によって幾何学的フラストレーションが現れる。幾何学的フラストレーションを有する系では、基底状態が巨視的に縮退し、磁気秩序を不安定化させるなどの新奇な基底状態の発現が期待される。

上記の例では Ising スピンモデルを考えたが、XY スピンモデル、Heisenberg スピンモデルにおいても 120 度構造等の興味深い基底状態を発現することが知られている。図 1.2.2 に幾何学的にフラストレートしている格子の代表例を示す。2 次元系では正三角形を基調とし、辺共有型では三角格子、頂点共有型ではカゴメ格子が、3 次元系では正四面体を基調とし、辺共有型では面心立方格子、頂点共有型ではパイロクロア格子が知られている。また、図 1.2.2 に示した結晶構造以外でもハニカム格子や正方格子においても、最近接相互作用より高次の相互作用を考慮した場合に幾何学的フラストレーションの実現が期待できる。以下では、幾何学的フラストレーションが磁性へ与える効果のうち主要なものをいくつか紹介する [25]。

1. 磁気長距離秩序の抑制：幾何学的フラストレーションの無い磁性体では、Curie-Weiss 温度  $\theta_W$  と呼ばれる相互作用  $J$  程度の温度で磁気長距離秩序を示す。その一方で、幾何学的フラストレーションを有する磁性体では  $\theta_W$  より低温まで磁気長距離秩序が抑えられる。また、磁気長距離秩序を示す温度を  $T_{LRO}$  とした場合、フラストレーションパラメータ  $\theta_W/T_{LRO}$  によってフラストレーションの強さが評価できる。
2. 非共線スピン構造の形成：(絶縁体) 磁性を記述する際に用いられる有効ハミルトニアンとしてハイゼンベルグモデル  $\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  がよく知られている。この式からも分かるようにスピンは平行、もしくは反平行の共線スピン構造 (図 1.2.3(a)) を取ることが一般的である。一方で、古典 XY やハイゼンベルグスピンなどの連続スピン系の幾何学的フラスト

レート系では、基底状態においてフラストレーションの効果により、 $120^\circ$  構造等の非共線スピン構造 (図 1.2.3(b) と (c)) を示すことが期待される。実際、幾何学的フラストレート格子を有する様々な磁性体において、非共線スピン構造の発現が報告されている。

3. 新奇な磁気状態の実現：熱力学第 3 法則によると、「絶対零度に近づいていくにつれエントロピーも減少し、絶対零度では系のエントロピーはゼロとなる」とされている。しかし、フラストレート系では、幾何学的フラストレーションによって基底状態が縮退している場合に、系の磁気エントロピーは有限に残ったままとなり、上記の法則を矛盾してしまう。フラストレート系では、残留エントロピーの問題を解消する為に、通常の磁性体では見られないような新奇な状態 (例えば、カイラリティ秩序やボルテックス秩序) や転移の出現が期待される。パイロクロア酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [3, 5] で観測されたスカラースピンカイラリティが秩序化したカイラルスピン液体状態や、二次元三角格子反強磁性体  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  [26, 27] で観測された粘性の高いスピン液体状態などが実際の系として挙げられる。
4. スピン以外の自由度との結合：物質中にはスピン以外にも、格子や軌道、電荷といった自由度が存在する。幾何学的フラストレート系ではスピンのこれらの自由度とカップルすることで、フラストレーションを解消する場合がある。例えば、スピンと格子とのカップリングが強い場合、Jahn-Teller 効果が生じて格子が自発的に歪むことにより、磁気長距離秩序状態が実現する。

本研究では、特に幾何学的フラストレート格子上で実現する非共線スピン構造に着目した。このスピン構造では、図 1.2.3(b) と (c) に示したように、スピンカイラリティという複数のスピンの作る構造により生じる高次の自由度が有限となる場合があり、そのような系では電気磁気効果 [1] やトポロジカルホール輸送現象 [2, 3]、カイラルスピン液体状態 [3, 5] といったエキゾチックな振る舞いが観測されている。非共線スピン構造は、3 つ以上の格子上のスピンを考えた際に、平面内に平行な構造と、平行でなく立体角をもつ構造とに分類できるが、本研究では後者を非共面スピン構造として取り扱うこととする。

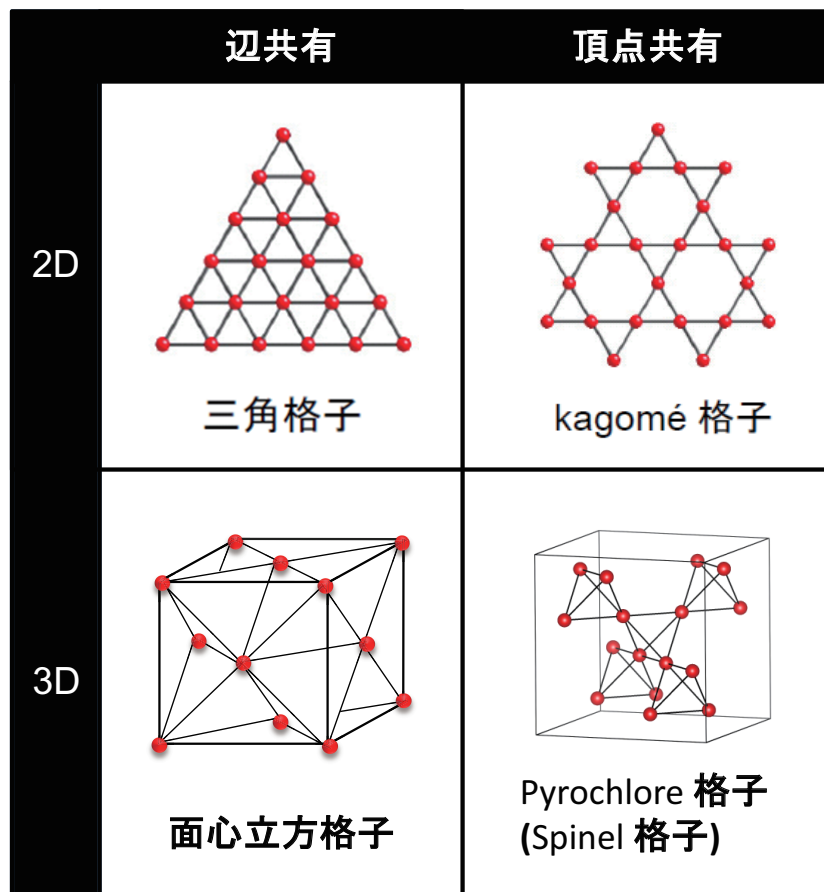


Fig.1.2.2 幾何学的にフラストレートしている格子の代表例

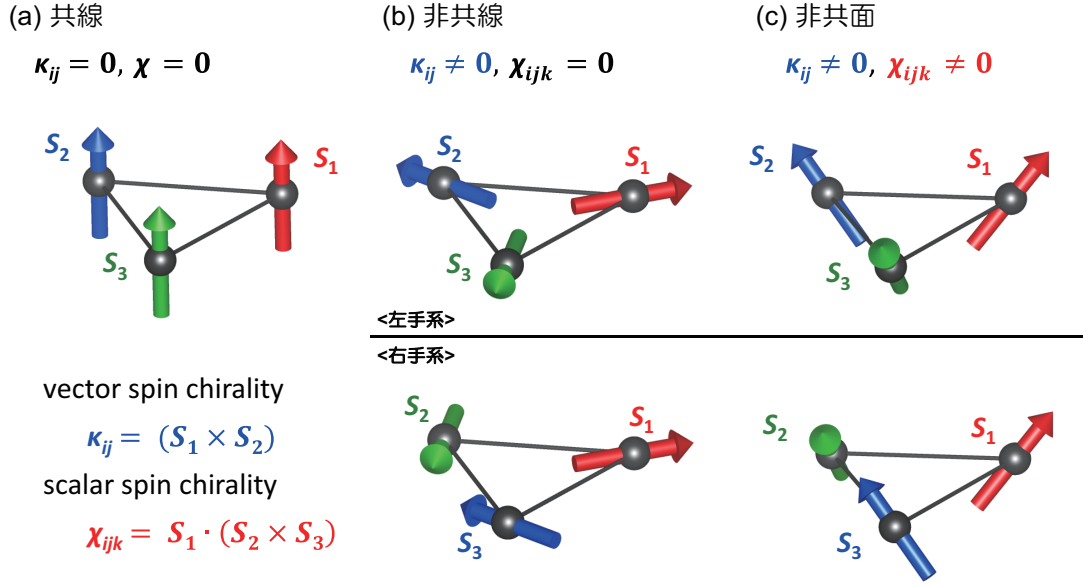


Fig.1.2.3 (a) 共線スピ構造、(b) 非共線スピ構造、(c) 非共面スピ構造。

## 1.2.2 スピнкаイラリティ

近年、凝縮系物理において、上述したようなトポロジカルホール輸送現象 [2, 3] やカイラルスピ液体状態 [3, 5] といった新奇な振る舞いが観測されている。本項では、その起源として考えられているスピンの高次の自由度であるスピнкаイラリティについて改めて述べる。図 1.2.3(b) と (c) に示したスピ構造を考えた場合、非共線スピ構造では 2 つのスピンの非共線性からベクトルスピнкаイラリティ

$$\kappa_{ij} \sim \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

が有限となる。また、非共面スピ構造ではベクトルスピнкаイラリティに加え、スカラースピнкаイラリティ

$$\chi_{ijk} \sim \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k) \quad (1.2)$$

が有限となる。図 1.2.3(c) の 3 つのスピ  $\mathbf{S}_1$ 、 $\mathbf{S}_2$ 、 $\mathbf{S}_3$  を並進移動し、原点を共通にして単位球面上に描いたものを図 1.2.4(a) に示す。単位球面上に 3 つのスピが面積を作っていることが分かるが、これを立体角  $\Omega$  と呼ぶ。これらのスピが見込む立体角  $\Omega$  に、左手系ならプラス、右手系ならマイナスの符号を掛けたものがスカラースピнкаイラリティである。なお、単位球面上の全立体角は  $4\pi$  である。このスカラースピнкаイラリティが系の中で有限である場合、伝導電子に対して仮想磁場として働き、非従来型の異常ホール効果を生じる事が理論・実験研究双方から報

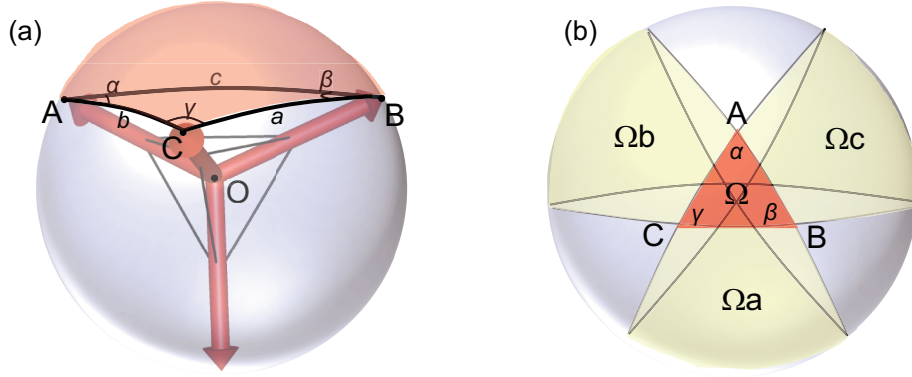


Fig.1.2.4 (a) 非共面スピン構造 (AIAO スピン構造) を形成するスピンのうち、1つの面上に配置された3つのスピンの単位球面上でなす立体角 (red plane)。 (b) 点 A、B、C のうちいずれかの2点を通る2つの大円によって分けられた単位球面の切り口の概要図。

告されている。スカラースピнкаイラリティ起源の異常ホール効果 (トポロジカルホール効果) については、後程詳細を示す。

#### スカラースピнкаイラリティと立体角

以下では、図 1.2.3(c) に示したような、有限のスカラースピнкаイラリティを有する非共面スピン構造の立体角  $\Omega$  を計算する。3つの格子点上のスピンを並進移動し、原点を O として単位球面上に描いたものが図 1.2.4(a) である。ここでは単位球を考えるため、 $|\vec{AB}| = |\vec{BC}| = |\vec{CA}| = 1$  とし、 $\angle BOC = a$ 、 $\angle COA = b$ 、 $\angle AOB = c$  と定義する。

初めに、3つのスピンの単位球面上で作る面の角  $\alpha$  (= 面 AOB と面 AOC がなす角)、 $\beta$  (= 面 BOC と面 BOA がなす角)、 $\gamma$  (= 面 COA と面 COB がなす角) を求める。 $\alpha$  (= 面 AOB と面 AOC がなす角) は、(面 AOB の法線と面 AOC の法線のなす角) と考えることが出来るので

$$\begin{aligned}
 \cos \alpha &= \frac{(\vec{OA} \times \vec{OB}) \cdot (\vec{OA} \times \vec{OC})}{|\vec{OA} \times \vec{OB}| |\vec{OA} \times \vec{OC}|} \\
 &= \frac{(\vec{OA} \cdot \vec{OA})(\vec{OB} \cdot \vec{OC}) - (\vec{OB} \cdot \vec{OA})(\vec{OA} \cdot \vec{OC})}{|\vec{OA} \times \vec{OB}| |\vec{OA} \times \vec{OC}|} \\
 &= \frac{\cos a - \cos b \cos c}{\sin b \sin c}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

となり、

$$\alpha = \arccos \frac{\cos a - \cos b \cos c}{\sin b \sin c} \tag{1.4}$$

$\alpha$  と同様に、

$$\beta = \arccos \frac{\cos b - \cos c \cos a}{\sin c \sin a} \quad (1.5)$$

$$\gamma = \arccos \frac{\cos c - \cos a \cos b}{\sin a \sin b} \quad (1.6)$$

以上のように求めた  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  より、単位球面上で3つのスピンの作る面 ABC の面積 (立体角) を計算する。図 1.2.4(b) に示したように球面上の点 A と点 B もしくは点 B と点 C、点 C と点 A の内いずれかを通る2つの大円で球面を切った時の切り口の面積の内、赤く塗られた ABC の面積 (= 立体角) を  $\Omega$ 、球面上で黄色く記されている部分を  $\Omega_a$ 、 $\Omega_b$ 、 $\Omega_c$  とする。例えば点 A と点 B を通る大円と点 C と点 A を通る大円の切り口を考えた場合、切り口の面積  $\Omega + \Omega_a$  は  $\alpha$  に比例し、

$$\Omega + \Omega_a = 4\pi r^2 \frac{\alpha}{2\pi} = 2\alpha r^2 \quad (1.7)$$

と求めることが出来る。 $\beta$  と  $\gamma$  に関する切り口も考えると、

$$(\Omega + \Omega_a) + (\Omega + \Omega_b) + (\Omega + \Omega_c) = 2(\alpha + \beta + \gamma)r^2 \quad (1.8)$$

さらに、図より、 $\Omega + \Omega_a + \Omega_b + \Omega_c$  は球の表面積の半分になることがわかるので、

$$\Omega + \Omega_a + \Omega_b + \Omega_c = 2\pi r^2 \quad (1.9)$$

式 1.8 と式 1.9 より、

$$\Omega = (\alpha + \beta + \gamma - \pi)r^2 \quad (1.10)$$

今回は単位球を考えているため、 $r = 1$  となる。以上より、立体角  $\Omega$  は  $a$ 、 $b$ 、 $c$  を用いて表すと、

$$\begin{aligned} \Omega = \arccos \frac{\cos a - \cos b \cos c}{\sin b \sin c} &+ \arccos \frac{\cos b - \cos c \cos a}{\sin c \sin a} \\ &+ \arccos \frac{\cos c - \cos a \cos b}{\sin a \sin b} - \pi \end{aligned} \quad (1.11)$$

となり、 $a = b = c$  の時は

$$\Omega = 3\arccos \frac{\cos a(1 - \cos a)}{\sin^2 a} \quad (1.12)$$

今回、我々が研究対象としている 3Q スピン構造や AIAO スピン構造では  $a = 109.5^\circ$  の為、スカラースピンカイラリティの符号はスピン配置が左手系か右手系かによって異なるが、3つのスピンの作る立体角は  $\Omega = 3 \times 2/3\pi - \pi = \pi$  となる。



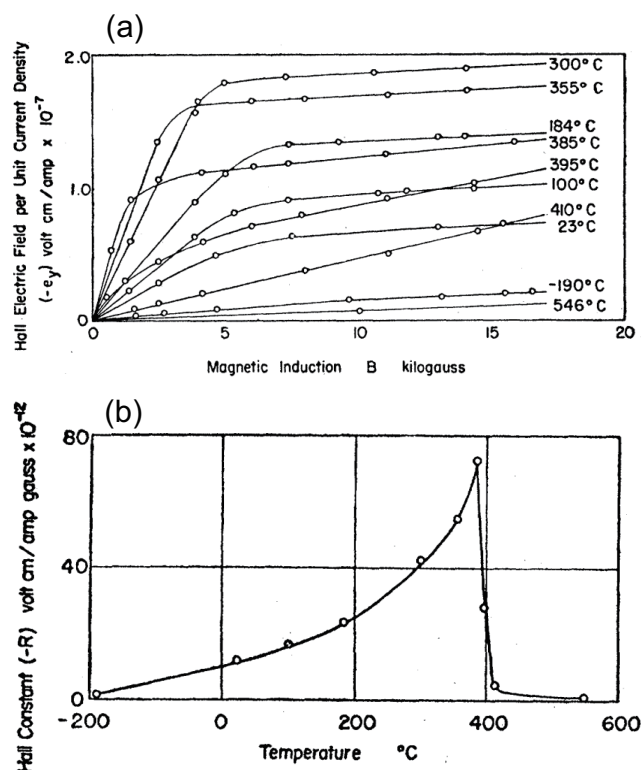


Fig.1.2.5 (a)Ni のホール効果の測定結果。(b)Ni の異常ホール係数  $R_S$  の温度依存性。[28] より転載。

### 1.2.3 正常ホール効果と異常ホール効果

ホール効果は 19 世紀後半に Edwin Hall によって発見された効果であり、外部磁場  $B$  に比例する正常ホール効果 [29] と自発磁化  $M$  に比例する異常ホール効果 [30,31] からなり、

$$\rho_{xy} = R_0 B + 4\pi R_S M \quad (1.13)$$

という式で表せることが経験的に知られている [32]。  $R_0$  は正常ホール係数、  $R_S$  は異常ホール係数である。正常ホール効果は、常磁性状態の伝導体のある方向に電流を流し、その電流と垂直に磁場を加えたときに伝導電子がローレンツ力によってサイクロトロン運動することで、電流と磁場の両方に垂直な方向に電場が生じる現象である。一方で、異常ホール効果は磁性体において、系が有する自発磁化  $M$  に比例してホール抵抗が現れる現象として理解されており、異常ホール係数  $R_S$  は強い温度依存性を示すことが知られている。強磁性体の Ni を例にしてみると、絶対零度に近づくに従ってその値が小さくなっている一方で、キュリー温度  $T_C$  付近で極大を取り、それより高温の常磁性相では再び 0 となるような振舞いが見られている (図 1.2.5)。その起源は以下に示す様な内因性と外因性機構に分けることが出来るが、いずれの場合においてもスピン軌道相互作用が必要となる。

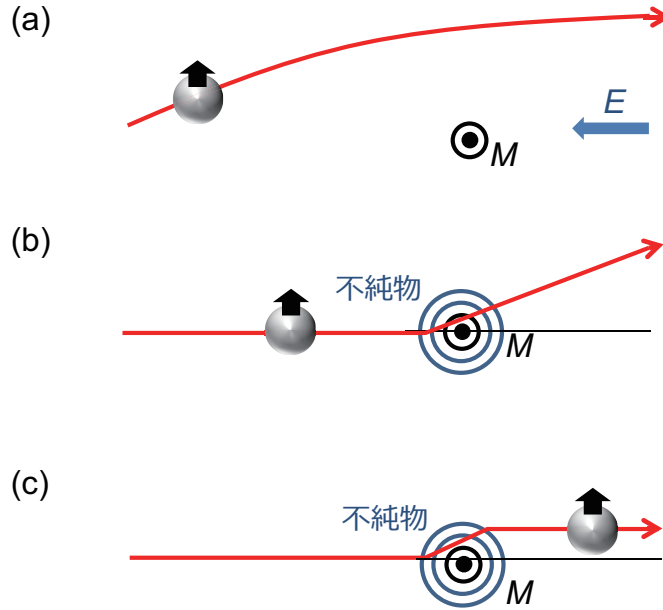


Fig.1.2.6 (a) 内因性機構と (b) 外因性機構:skew 散乱、(c) 外因性機構:side jump 散乱によって生じる異常ホール効果の模式図。図中 (silver sphere with black arrow) は伝導電子 (-e)、 $E$  は電場、 $M$  は磁化を示す。

### 内因性機構

内因性機構 [33] では、格子間隔程度で激しく変動する仮想磁場下での電子 (≡ブロッホ電子) の軌道運動を考えており、電子の波動関数の幾何学的性質に由来するベリー位相  $\Omega_B(\mathbf{k})$  [34] が起源とされている。この機構ではホール伝導度がバンド構造そのものに由来し、結晶の乱れや不純物にあまり依存せず、ほぼ物質固有の値を示す振舞いが期待される。電子のブロッホ波動関数  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  で系全体に広がっている場合、つまりポテンシャルが周期的な場合を考える。弱い外場の下では電子のバンド間遷移は起こらないので、バンド指標  $n$  は常に変わらず、その電子の群速度は以下のように表すことができる。

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.14)$$

この式はバンド構造の情報としては電子のエネルギー分散  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  だけが現れる顕著なものであり、波動関数の情報に依存せずに電子の運動が決定されてしまう非常に簡単化された式である。実際には、バンド  $n$  の波動関数の運動量空間における接続が運動方程式に現れる。つまり、ベリー位相  $\Omega_B(\mathbf{k})$  によって運動量空間で仮想磁場が生じるため、伝導電子の

速度がバンドの分散関係から求められる項にベリー一位相項が付け加わり、

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \times \Omega_{Bn}(\mathbf{k}) \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = -e \left( E + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \right) \quad (1.16)$$

のように、式 1.15 の右辺第 2 項に異常速度項が加わる。これを電子が占拠している状態について足し合わせることで、

$$j_x = -e \sum_{k,n} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \Omega_{Bnz}(\mathbf{k}) \dot{k}_y \quad (1.17)$$

で、y 方向の電場のみが存在しているとする、 $\dot{k}_y = -eE_y$  なので、

$$\sigma_{xy} = e^2 \sum_{k,n} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \Omega_{Bnz}(\mathbf{k}) \quad (1.18)$$

のように、外部磁場  $B$  がゼロでも電場と垂直方向にホール伝導度が生じることが分かる (参考 [35])。電場  $E$  と磁化  $M$  に垂直に電子が移動する様子を図 1.2.6(a) に示す。

#### 外因性機構

外因性機構は skew 散乱 [36, 37] と side jump 散乱 [38] とに分けられる。skew 散乱では  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンが、スピン軌道相互作用を介して不純物に散乱されるが、そのスピンの向きによって、生じる相互作用  $\lambda_S \cdot L$  の符号が異なる為、それぞれのスピンの逆方向に散乱される。結果、入射波と散乱波の波数が異なった散乱となる。一方で、side jump 散乱では散乱時に電子の軌跡がシフトする際に、その方向が  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンで異なる為、それぞれのスピンの逆方向に散乱される。結果、波数変化なしに波束の重心が横ズレするような散乱となる。いずれの場合も系の中の  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンの数に依存して電流と垂直方向にホール電流が生じる。skew 散乱と side jump 散乱による異常ホール効果の模式図を、それぞれ図 1.2.6(b) と (c) に示す。

2 つの外因性機構は、電気伝導率  $\sigma_{xx}$  で特徴づけられる試料の清浄性に対してホール伝導率  $\sigma_{xy}$  がどのようにスケールするかが異なっている。skew 散乱においては、不純物によって散乱される際に電流方向から角度  $\theta$  だけ進行方向がずれ、電流方向に平行な電流密度  $j$  とそれ垂直なホール電流密度  $j_H$  との間に  $j_H/j \propto \tan \theta$  の関係が成り立つ。その為、ホール伝導度は  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}$  のように電気伝導率  $\sigma_{xx}$  に比例する。一方で side jump 散乱では skew 散乱とは散乱機構が異なり、波束の重心の横ずれであるため  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^0$  となる。また、内因性機構は不純物散乱によらない為、そのホール伝導率は  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^0$  となる。以上から、High conductivity 領域 [ $\sigma_{xx} > 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ] では skew 散乱が支配的となり、 $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}$  でスケールする。乱れを増加していくと次第に skew

散乱の寄与が小さくなり、Good metal 領域  $[10^4(\Omega\text{cm})^{-1} < \sigma_{xx} < 10^6(\Omega\text{cm})^{-1}]$  では  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^0$  のように内因性機構と side jump 散乱が支配的となる。さらに乱れを増やしていくと、ホッピング伝導が優勢となる Bad-metal-hopping 領域  $[\sigma_{xx} < 10^4(\Omega\text{cm})^{-1}]$  では内因性機構と side jump 散乱の寄与が小さくなり、 $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$  となることが知られている [39]。

#### 1.2.4 非従来型異常ホール効果:スカラースピнкаイラリティ機構

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 [40,41] での非従来型異常ホール効果の観測を期に、スカラースピнкаイラリティ起源の異常ホール効果 (トポロジカルホール効果) の研究が非共面スピン構造を有する磁性体において精力的に行われている。この機構では従来の異常ホール効果と異なり、スピン軌道相互作用を必要としないことが大きな特徴である。以下では Ohgushi et al. [42] や Nagaosa et al. [39] によって提案されたスピнкаイラリティ起源の異常ホール効果について述べる。

初めに  $\text{Mn}^{3+}$  イオンのような  $e_g$  軌道の伝導電子と  $t_{2g}$  軌道の局在スピンとのフント結合  $J_H$  の強い系を考える。遍歴スピンと局在スピンとのフント結合  $J_H$  の非常に強い系では、遍歴スピンはそれぞれのサイト上で局在スピンと同じ向きを向くように揃えられる。この局在スピンは平均場近似で考えた時の各原子位置における実効的な内部磁場であると考えられる。  $i$  サイトから  $j$  サイトへのホッピングを考えた場合、ハミルトニアンは以下のように書くことが出来る。

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} (t_{ij}^{\text{eff}} c_i^\dagger c_j + \text{h.c.}) \quad (1.19)$$

$c_i^\dagger (c_i)$  は  $i$  サイト上の遍歴スピンの生成 (消滅) 演算子である。  $J_H$  が大きく完全に局在スピンと同じ向きを向く場合の遍歴スピンの  $i$  サイトにおける波動関数は  $i$  サイトの局在スピンの極座標を  $\theta_i$  と  $\phi_i$  と表した場合に、

$$|\chi_i\rangle = e^{ib_i} \left[ \cos \frac{\theta_i}{2}, e^{i\phi_i} \sin \frac{\theta_i}{2} \right] \quad (1.20)$$

と表すことが出来る。  $b_i$  はゲージ自由度に対応する物理量としては現れない位相である。ホッピングの際の実効的なトランスファー積分は

$$\begin{aligned} t_{ij}^{\text{eff}} &= t \langle \chi_i | \chi_j \rangle \\ &= t e^{i(-b_i+b_j)} \left[ \cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + e^{-i\phi_i+\phi_j} \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} \right] \\ &= t e^{ia_{ij}} \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \end{aligned} \quad (1.21)$$

ここで  $\theta_{ij}$  は局在スピン  $S_i$  と  $S_j$  のなす角、位相  $a_{ij}$  はスピンによって生成されたベクトルポテンシャル、遍歴スピンが感じるベリー位相 (仮想磁場) に対応する。図 1.2.7 に示す様な 3 サイト

からなるスカラースピンカイラリティが有限となる非共面スピン構造を遍歴スピンの  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  のようにホッピングする場合、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}_1 | \mathbf{n}_3 \rangle \langle \mathbf{n}_3 | \mathbf{n}_2 \rangle \langle \mathbf{n}_2 | \mathbf{n}_1 \rangle &= (1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_3 + \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{n}_1) + i \mathbf{n}_1 \cdot (\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3) \\ &\propto e^{i(a_{12} + a_{23} + a_{31})} \\ &= e^{i\Omega/2} \end{aligned} \quad (1.22)$$

ここで  $|\mathbf{n}_i\rangle$  は、 $\mathbf{n}_i = \mathbf{S}_i/|\mathbf{S}_i|$  方向に分極したスピンの 2 成分のスピンール波動関数である。遍歴スピンは位相因子  $\Omega_B = a_{12} + a_{23} + a_{31}$  を獲得する。この位相因子がベリー位相であり、3 つのスピンが単位球面上に作る立体角  $\Omega$  の半分の値に対応するため、有限のスカラースピンカイリティを持つスピン構造が実現している場合にはベリー位相が有限となる。また、スカラースピンカイリティがゼロとなる共面スピン構造ではこの位相がゼロとなる。ベリー位相  $\Omega_B$  は遍歴スピン (伝導電子) に対して仮想磁場  $b_{ijk}$  として実際の磁場と同じよう電子の運動に影響を及ぼす。その結果として、異常ホール効果が生じる。 $b_{ijk}$  はスカラースピンカイリティを用いて以下のように表すことが出来る。

$$b_{123} \propto \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) n_{123} \quad (1.23)$$

$n_{123}$  はサイト 1、2、3 の作る三角形の法線ベクトルである。

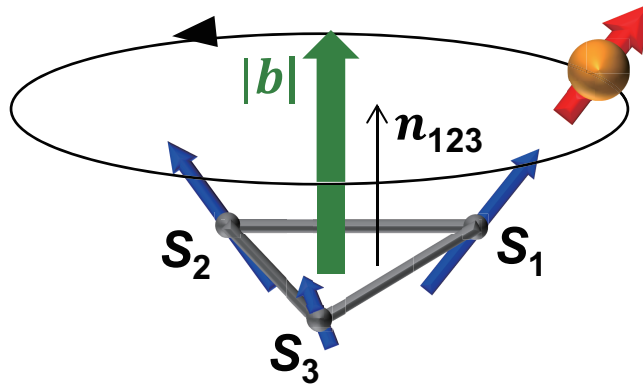


Fig.1.2.7 非共面スピン構造起源で生じる仮想磁場  $b$ 。

## Aharonov-Bohm 効果

Aharonov-Bohm(AB) 効果 [43,44] とは、電子が電場  $\mathbf{E}$  や磁場  $\mathbf{B}$  を直接感じていなくても、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  ( $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$ ) の影響でその位相が変化する量子力学的効果のことをいう。磁場  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  の影響をベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  で表すと、電子のハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

図 1.2.8 に示したアハロノフ・ボームリングの経路  $C_i (i = 1, 2)$  において、ベクトルポテンシャルがない  $\mathbf{A} = 0$  のときの波動関数を  $\psi_i^{(0)}(\mathbf{r})$  とすると、ベクトルポテンシャルが有限  $\mathbf{A} \neq 0$  のときの波動関数は、

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \exp \left( -i \frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_A(C_i)}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}' \right) \quad (1.25)$$

で与えられる。電子の波動関数は、経路  $C_i (i = 1, 2)$  を通ることにより位相項が付け加えられる。点 B での波動関数は、2 つの経路を通る波の重ね合わせで次のように書くことができる。

$$\psi(\mathbf{r}_B) = \psi_1(\mathbf{r}_B) + \psi_2(\mathbf{r}_B) \quad (1.26)$$

また、電子の存在確率は式 1.25 と式 1.26 から、

$$|\psi(\mathbf{r}_B)|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2\cos(\theta_1 - \theta_2 + \Delta\phi) \quad (1.27)$$

ここで、 $\theta_1$  と  $\theta_2$  は  $\psi_1^{(0)}(\mathbf{r}_B)$  と  $\psi_2^{(0)}(\mathbf{r}_B)$  の位相、 $\Delta\phi$  は 2 つの波動関数  $\psi_1^{(0)}(\mathbf{r}_B)$  と  $\psi_2^{(0)}(\mathbf{r}_B)$  の位相差であり、

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -\frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_A(C_1)}^{\mathbf{r}_B} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} + \frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_A(C_2)}^{\mathbf{r}_B} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \\ &= \frac{e}{\hbar} \oint \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \\ &= \frac{e}{\hbar} \int \text{rot}\mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} \\ &= \frac{e}{\hbar} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \\ &= 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \end{aligned} \quad (1.28)$$

ここで、 $\Phi$  はリングを貫く磁束、 $\Phi_0$  は磁束量子 ( $=h/e$ ) である。以上より、伝導電子は、その経路に磁場  $\mathbf{B}$  が存在するかは関係なく、2 本の経路で囲まれた磁束  $\Phi$  に比例した位相差  $\Delta\phi$  を感じる事が分かる。(参考 [45])

### ベリー位相

ベリー位相 [34] は通常考える時間発展に依存した位相（動的位相）とは異なり、波動関数が閉じた経路を描く際の軌跡によって生じる位相（幾何学的位相）のことをいう。この位相はある量子状態が断熱変化したときに付随して現れる。図 1.2.9 に示したように、球面上のある閉曲線に沿ってベクトルを平行移動させた際に、始点に戻ったベクトルが最初のベクトルと別の方向を向く場合があるが、このベクトルの向きの変化は閉曲線が囲む面の曲率と面積のみに依存する。これと同様のことが量子系で起こったものをベリー位相と考えることが出来る。

固体中の電子状態が  $N$  個の一連のパラメータ  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  で記述でき、各パラメータが時間に依存できるものとする。この系のハミルトニアン  $H(\alpha)$  に対して、固有値  $E_n(\alpha)$  とエネルギー固有関数  $|\psi_n(\alpha)\rangle$  が求まる。ここで、 $\alpha$  がある経路に沿って断熱的に変化する場合を考える。この量子状態の波動関数の時間発展は、以下のような時間に依存したシュレディンガー方程式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(\alpha(t)) |\psi(t)\rangle \quad (1.29)$$

その波動関数は以下のように

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_n(\alpha(t))\rangle \times \exp(i\Omega_B(t)) \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(\alpha(t'))\right) \quad (1.30)$$

ベリー位相部分（1 つ目の指数項）と動的位相部分（2 つ目の指数項）に分けることが出来る。ベリー位相項の  $\Omega_B(t)$  がベリー位相で

$$\Omega_B(t) = \int_0^t dt' (\dot{\alpha}(t')) \cdot i \langle \psi_n(\alpha(t')) | \nabla_{\alpha} | \psi_n(\alpha(t')) \rangle \quad (1.31)$$

のように表される。ここで、 $\alpha$  が位相空間中で閉じたループ  $C$  上を動き、 $t = T$  の時に  $t = 0$  の位置へと戻る場合を考える。このループ  $C$  に対するベリー位相  $\Omega_B(t)$  は

$$\begin{aligned} \Omega_B(t) &= \int_0^T dt (\dot{\alpha}(t)) \cdot i \langle \psi_n(\alpha(t)) | \nabla_{\alpha} | \psi_n(\alpha(t)) \rangle \\ &= \oint_C d\alpha \cdot i \langle \psi_n(\alpha) | \nabla_{\alpha} | \psi_n(\alpha) \rangle \\ &= - \oint_C \mathbf{A}_n(\alpha) \cdot d\alpha \\ &= - \oint_S \mathbf{B}_n(\alpha) \cdot d\mathbf{S} \end{aligned} \quad (1.32)$$

ここで、 $S$  はループ  $C$  が囲む任意の面積、4 式目への変換にはストークスの定理を用いた。

また、 $\mathbf{A}_n(\alpha)$  と  $\mathbf{B}_n(\alpha)$  はそれぞれベリー接続とベリー曲率と呼ばれ、

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_n(\alpha) &= -i\langle\psi_n(\alpha)|\nabla_\alpha|\psi_n(\alpha)\rangle, \\ \mathbf{B}_n(\alpha) &= \text{rot}\mathbf{A}_n(\alpha)\end{aligned}\tag{1.33}$$

のように定義される。これは、Aharanov-Bohm 効果

$$\Delta\phi = -\frac{e}{\hbar}\oint \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \frac{e}{\hbar} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\tag{1.34}$$

と対応しており、ベリー位相  $\Omega_B(t)$  が付け加わった電子は、仮想磁場を感じて運動することが分かる (参考 [35,46])。

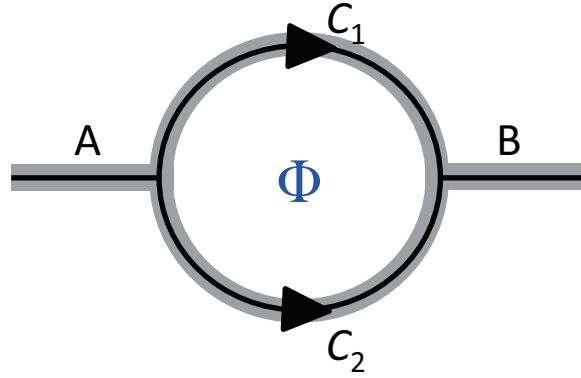


Fig.1.2.8 アハロフ・ボームリングの模式図。

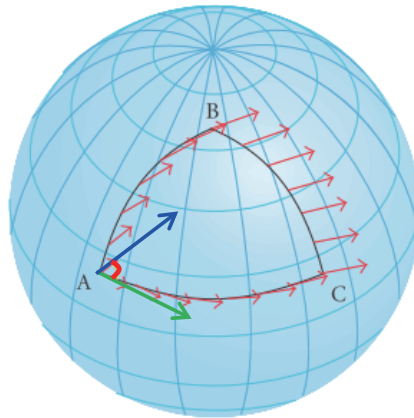


Fig.1.2.9 球面上の閉曲面 (ABC) にベクトルを平行移動させた様子。(green arrow) は始状態、(blue arrow) は終状態のスピンの向き、(red angle) は平行移動により得られた位相に対応。[47] より転載



### 1.2.5 非従来型の異常ホール効果を示す物質

#### $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

パイロクロア型酸化物  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [2] の空間群は  $Fd\bar{3}m$  で、 $A$  サイトと  $B$  サイトの  $\text{Nd}^{3+}(4f: \text{局在})$  と  $\text{Mo}^{4+}(4d: \text{遍歴})$  がそれぞれ頂点共有型三次元フラストレート格子であるパイロクロア格子を形成している。局在スピンの  $\text{Nd}^{3+}$  では、基本単位である四面体頂点にある 4 つのスピンの強い一軸異方性の為に、四面体の中心方向、もしくはその反対の方向を向く 2-in/2-out(2I2O) 構造を示す。2I2O 構造は非共面スピン構造であり、有限のスカラースピнкаイラリティの存在が期待される。この系は Curie 温度  $T_C = 93 \text{ K}$  で Mo スピン間に  $[100]$  方向に磁化容易軸に持つ強磁性相関が発達し、それに伴って磁化が増加する。さらに低温の  $T = 40 \text{ K}$  付近で、Mo スピンと 2I2O 構造を示す Nd スピン間に反強磁性相関  $J_{fd}$  が発達し、磁化が極大値を取って減少する振る舞いが見られる (図 1.2.10(a))。そのホール伝導度  $\sigma_{xy} = \rho_{xy}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$  は  $T_C$  以下で、温度が下がるにしたがって増加する (図 1.2.10(b))。また、ホール抵抗率  $\rho_{xy}$  の磁場依存性は磁化  $M$  に比例しない (図 1.2.11(a) & (b))。一般的な強磁性体で見られる異常ホール効果では、(1)  $R_S$  の温度依存性がキュリー温度  $T_C$  付近で極大を示す、(2) ホール抵抗率  $\rho_{xy}$  が式 1.13 に示したように磁化  $M$  に比例し増加する、(3) ホール抵抗率が  $\rho_{xy} = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2$  でスケールできる、のような振舞いが見られるものの、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ではこれらの一般的な強磁性体で見られる異常ホール効果の振舞いとは明らかに異なった振舞いを示している。中性子散乱の結果、温度が下がり Mo スピンと Nd スピンとの反強磁性作用が強くなるにつれて、Mo スピンが共線的な構造から非共線的なアンブレラ型 (図 1.2.10(d)) の構造へと変化をしていることが明らかにされている。 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  では非共線的なスピン構造が実現している Mo 上を伝導電子が流れることによって、電子がスピン構造起源の仮想磁場を感じ、上述したような非従来型の異常ホール効果が発現すると考えられている。その他、Nd を一軸異方性の弱い Gd で置換した系では、スピンのハイゼンベルグ的となり、スカラースピнкаイラリティが消失することが予測されるが、実際の実験において  $\sigma_{xy}$  が低温極限において消失する振る舞いが観測されるなど、スカラースピнкаイラリティ起源の非従来型異常ホール効果発現機構を支持する結果が報告されている [48]。

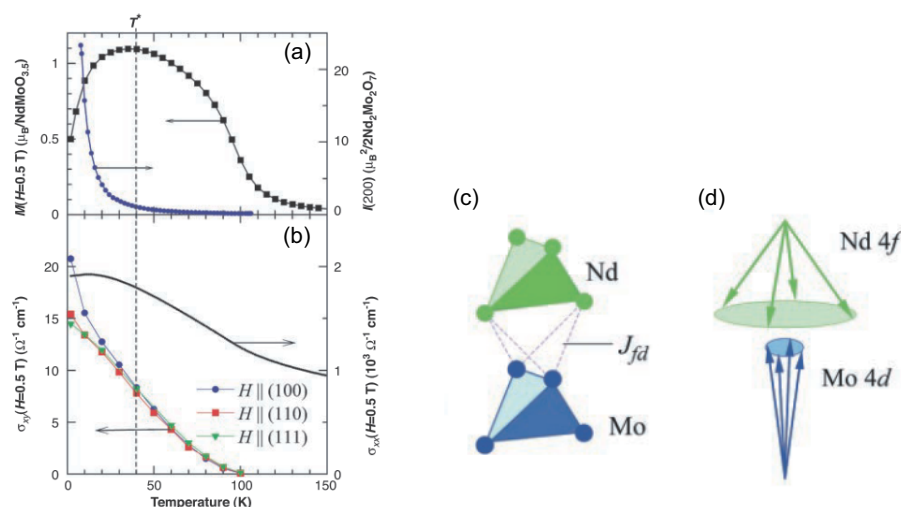


Fig.1.2.10  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の (a)0.5 T 下で測定した自発磁化  $M$ (black squares) と、バックグラウンドを差し引き規格化した (200) 反射の中性子散乱強度  $I$ (blue circles) の温度依存性。 (b)0.5 T 下で測定したホール伝導度  $\sigma_{xy}$ (blue circles、red squares、green inverted triangles) と電気伝導度  $\sigma_{xx}$ (black line) の温度依存性。 (c)Nd(green circles) の四面体と Mo(blue circles) の四面体との相対的な位置関係。 (d) 中性子散乱によって明らかになった Nd(green arrows) と Mo(blue arrows) のスピン構造。 [2] より転載。

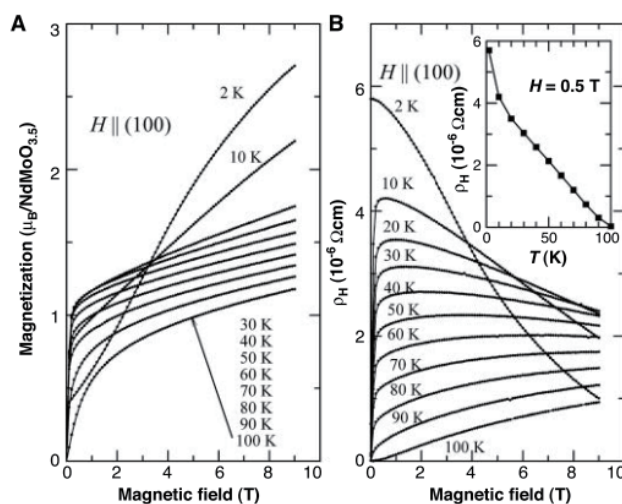


Fig.1.2.11  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の (a) 自発磁化  $M$  の磁場依存性。 (b) ホール抵抗率  $\rho_{xy}$  の磁場依存性。 Inset :  $H/[100] = 0.5$  T 下での  $\rho_{xy}$  の温度依存性。 [2] より転載。

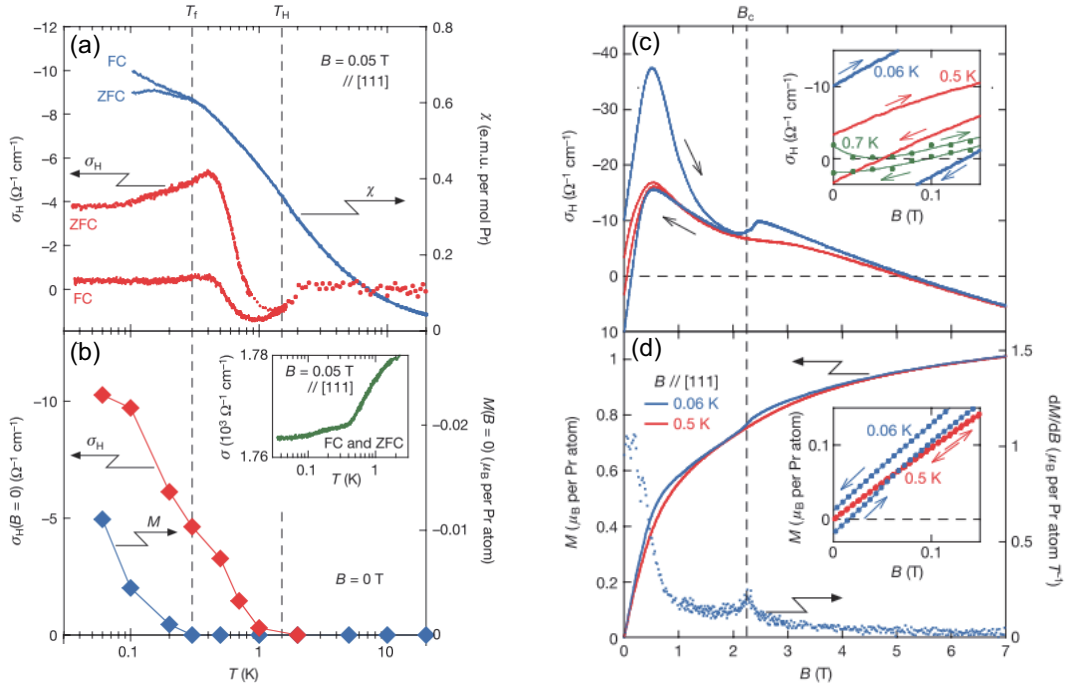


Fig.1.2.12  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の (a) ホール伝導度  $\sigma_{xy}$  (red circles) と帯磁率  $\chi$  (blue lines) の温度依存性。 (b) ゼロ磁場でのホール伝導度  $\sigma_{xy}$  (red diamonds) と自発磁化  $M$  (blue diamonds) の温度依存性。 (c) ホール伝導度  $\sigma_{xy}$  の磁場依存性。 (d) 自発磁化  $M$  (左) と磁化の磁場微分  $dM/dB$  の磁場依存性。 (c) と (d) 中のデータは  $T = 0.5 \text{ K}$  (赤)、 $0.06 \text{ K}$  (青) で測定した。いずれの測定でも磁場を印加する際は  $B // [111]$  とした。[3] より転載。

### $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

スカルースピンカイラリティ起源の非従来型異常ホール効果がより顕著に現れている物質としては、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  がよく知られている。パイロクロア型イリジウム酸化物  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は、希土類イオン  $R$  を置換することで、伝導性が絶縁体から金属、磁性が All-in/All-out から 2-in/2-out まで系統的に変化することが知られている [49]。  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は、 $A$  サイトと  $B$  サイトの  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f$ : 局在) と  $\text{Ir}^{4+}$  ( $5d$ : 遍歴) が  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  同様パイロクロア格子を組んでおり、 $\text{Pr}^{3+}$  は強い一軸異方性を持っている。また、この系は  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  で唯一金属的な電気伝導を低温まで示す系で、強いフラストレーションの効果により、磁気秩序が期待されるワイス温度  $\theta_{\text{CW}} = -20 \text{ K}$  に対して、低温の  $0.03 \text{ K}$  までほとんどのスピンの揺らいだスピン液体状態を実現している可能性がミュオンを用いた共鳴実験の結果から報告されている。(スピンの弱い凍結現象は  $0.12 \text{ K}$  で起こっている (1.2.12(a)).) [5, 50] また、後のホール抵抗測定から、 $0.12 \text{ K} < T \leq \sim 1.5 \text{ K}$  において、スカルースピンカイラリティが秩序化し時間反転対称性を巨視的に破った状態：カイラルスピン液体状態が実現していることが明らかになった [3]。図 1.2.12(b) に  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のホール伝導度  $\sigma_{xy}$  と帯磁率  $\chi$  の温度依存性に示したが、カイラルスピン液体状態ではホール抵抗が式 1.13 の経験則に

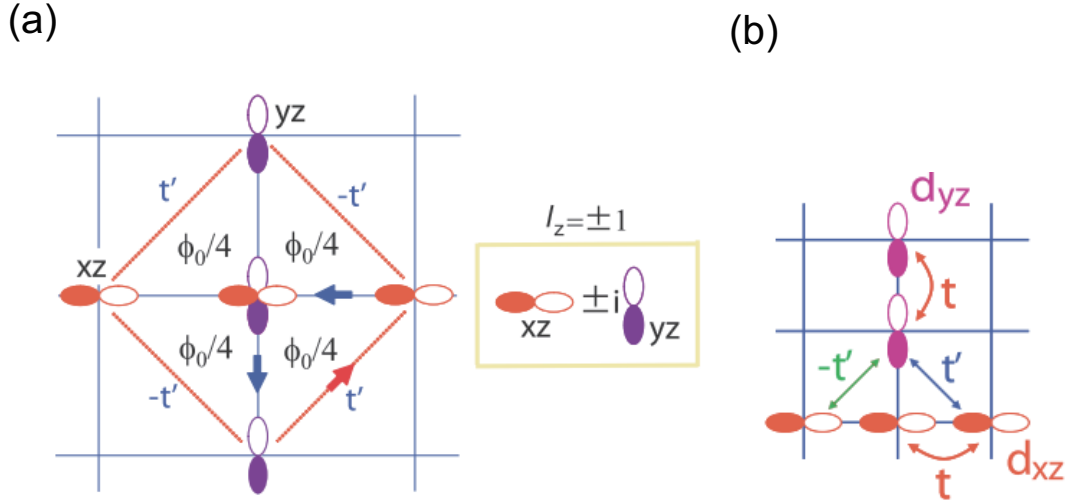


Fig.1.2.13 (a) 正方格子  $t_{2g}$  軌道強束縛模型における  $\downarrow$  スピン電子に対する、軌道由来の有効磁束。(red arrow) と (blue arrow) は伝導電子のホッピング方向を示す。(b) 電子軌道と飛び移り積分の説明図。[51] より転載。

従わず、自発磁化  $M$  がゼロの状態でもホール伝導度  $\sigma_{xy} \sim 3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  と非常に大きな値を示す。また、図 1.2.12(c) と (d) に示したホール伝導度  $\sigma_{xy}$  と自発磁化  $M$  の磁場依存性からも、ゼロ磁場付近で磁化  $M$  のヒステリシスが観測されていないにもかかわらず、ホール伝導度  $\sigma_{xy}$  にヒステリシスが観測されており、ゼロ磁場、ゼロ磁化で自発的に生じる非従来型異常ホール効果が現れていることを示している。

### 1.2.6 非従来型異常ホール効果: 軌道 Aharonov-Bohm 効果

本項では H. Kontani et al. [51, 52] が提案している軌道 Aharonov-Bohm (AB) 効果を説明する。これは伝導電子が原子軌道の自由度から生じる仮想磁場を感じホール効果が現れるという機構である。軌道自由度の役割を考える上で適している 2 次元正方格子上的  $t_{2g}$  軌道の強束縛模型を考える。この場合、各格子点上に  $xz$  軌道、 $yz$  軌道、 $xy$  軌道の 3 軌道が存在するが、ここでは簡単の為、図 1.2.13 のように  $xz$  軌道と  $yz$  軌道が配置された場合を用いることとする。なお、 $t$  と  $t'$  は飛び移り積分である。図 1.2.13(a) の矢印で示したような  $t_{2g}$  模型の単位格子の半分の面積を囲む経路を、 $\downarrow$  スピンの電子がホッピングする場合を考えると、スピン軌道相互作用  $\lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  から  $\downarrow$  スピン電子の軌道波動関数は  $|l_z = +1\rangle = |xz\rangle + i|yz\rangle$  となる。経路を 1 周ホッピングすると、 $\downarrow$  スピン電子は軌道の位相差に由来したベリー位相因子  $i$ 、 $xz$  軌道と  $yz$  軌道の位相差に由来したベリー位相  $\pi$  を獲得する。ベリー位相を獲得した電子は仮想磁場を感じて、実際の磁場と同じようにドリフト運動する。また、 $\uparrow$  スピン電子の軌道波動関数は  $|l_z = -1\rangle = |xz\rangle - i|yz\rangle$  で、 $\uparrow$  スピン電子はベリー位相因子  $-i$ 、ベリー位相  $-\pi$  を獲得する。これは  $\downarrow$  スピン電子とは逆方向に仮

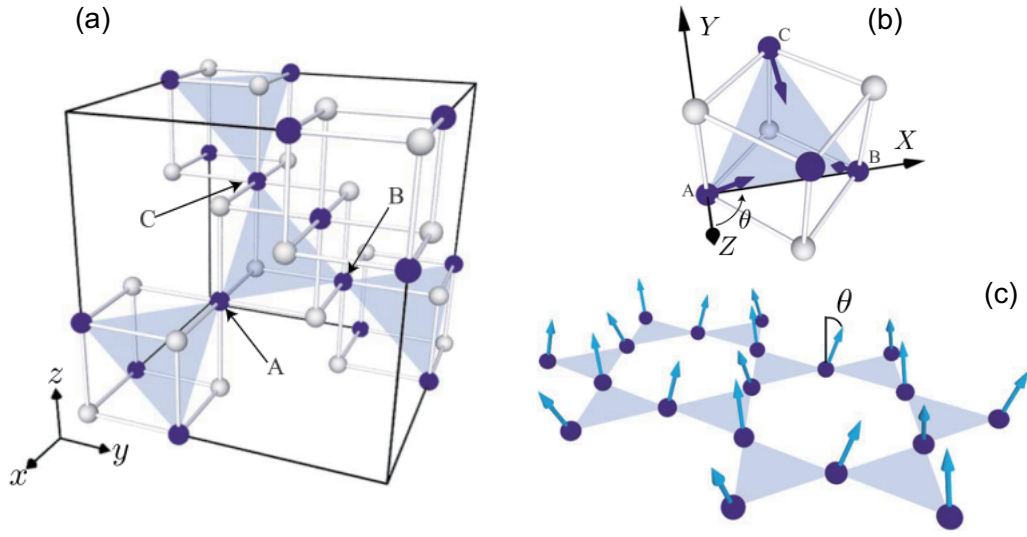


Fig.1.2.14 (a)  $\text{XMo}_2\text{O}_4$  のスピネル構造。  $xyz$  座標。 (b) 点 A、点 B、点 C 部分の拡大図。  $XYZ$  座標。 (c) Mo 原子のみを考えた  $\text{XMo}_2\text{O}_4$  のスピネル構造の (111) 面。いずれの図も (blue spheres) は Mo, (white spheres) は O 原子を示している。 [53,54] より転載。

想磁場を感じていることに対応する。強磁性体中のように  $\downarrow$  スピン電子と  $\uparrow$  スピン電子の数が異なる物質中では、いずれか一方の電子のドリフト運動が優位となり、異常ホール効果が発生する。

また、Tomizawa et al. の論文 [53,54] では  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  をはじめとするスカラスピンカイラリティ機構で発現している非従来型の異常ホール効果が、軌道 AB 効果によって説明可能であると報告している。そこではスピネル構造  $\text{XMo}_2\text{O}_4$  をモデルとして、 $4d$  電子系 Mo の  $t_{2g}$  軌道の強束縛模型が考えられている。このスピネル構造では Mo (black spheres) と O (white spheres) が図 1.2.14 のように配置されており、Mo スピンの向きは図 1.2.14(b) に示すように  $Z$  軸からの傾きで表すこととする。(範囲を拡大したものを図 1.2.14(c) に示す。) ゼーマンエネルギーがフェルミエネルギー  $E_F$  やスピン軌道相互作用 (SOI) に比べて大きい場合を考えると、その固有値は以下のように与えられる。

$$|\alpha\rangle = \sin\frac{\theta}{2}|\alpha\uparrow\rangle + e^{i\phi}\cos\frac{\theta}{2}|\alpha\downarrow\rangle \quad (1.35)$$

ここで、 $\alpha = xy, yz, zx$  である。加えて、SOI が  $E_F$  に比べて十分大きいとすると、 $i$  サイトの SOI 項は  $(-\lambda/2)\mathbf{l} \cdot \mathbf{n}_i$ 、 $\mathbf{n}_i = \mathbf{h}_i/|\mathbf{h}_i|$  ( $\mathbf{h}_i$  は noncollinear local exchange field) となり、図 1.2.15(a) のように Mo の  $t_{2g}$  軌道が分裂する。この時の固有状態は以下の波動関数によって与えられる。

$$|\mathbf{n}_0\rangle = n_z|xy\rangle + n_x|yz\rangle + n_y|zx\rangle, \quad (1.36)$$

$$|\mathbf{n}_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(n_y^2 + n_z^2)}} [-(n_x n_z \pm i n_y)|xy\rangle + (n_y^2 + n_z^2)|yz\rangle - (n_x n_y \mp i n_z)|zx\rangle] \quad (1.37)$$

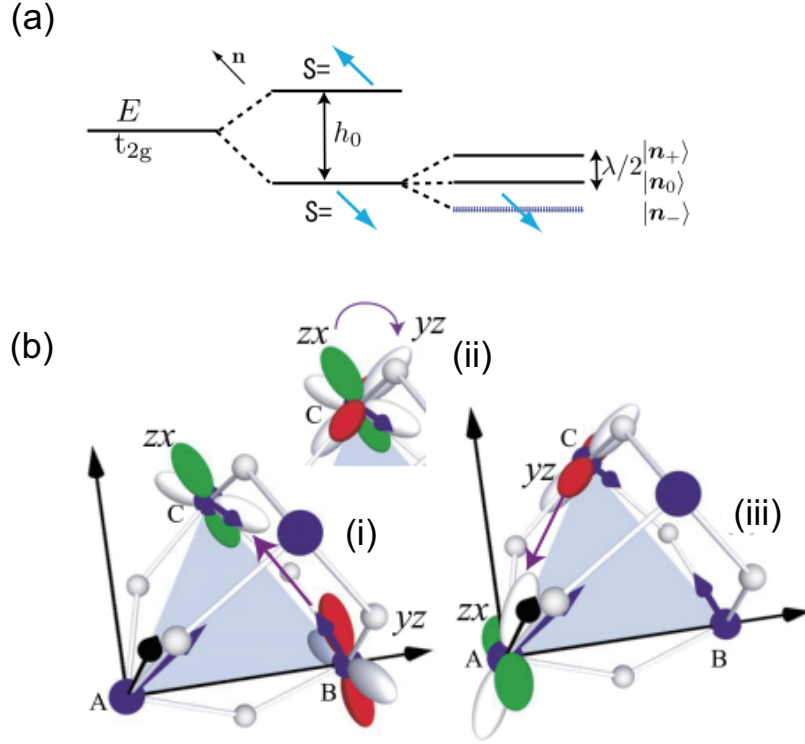


Fig.1.2.15 (a)exchange field  $\mathbf{h}$  とスピン軌道相互作用  $(-\lambda/2)\mathbf{l} \cdot \mathbf{n}$  下における  $t_{2g}$  電子の固有エネルギー。(b) 伝導電子が  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  とホッピングした際の模式図。(i)  $B \rightarrow C$  へのホッピング。(ii) 電子は  $C$  にて  $zx$  軌道と  $yz$  軌道間の位相差 (軌道 AB 位相) を獲得する。(iii)  $C \rightarrow A$  でのホッピング。[54] より転載。

ここで、 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$  は  $xyz$  座標を示しているが、 $\mathbf{n}_\Xi = (n_x, n_y, n_z)_\Xi$  ( $\Xi = A, B, C$ ) を  $xyz$  座標で表す場合には  $[\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta]\hat{O}_\Xi$  によって与えられる (座標変換マトリックス  $\hat{O}_\Xi$  の定義は [51, 52] を参考)。伝導電子が図 1.2.15(b) のような経路 ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ ) でホッピングを行う場合、電子は原子軌道の位相差に由来するベリー位相を獲得する。例えば  $C$  サイトでは  $yz$  軌道から  $zx$  軌道への変換が起こり、電子はその分の位相差  $\exp[i\psi_{zx}^C - \psi_{yz}^C] \sim \exp[-i(\sqrt{3}/2)\theta]$  を獲得する。 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  とホッピングした際に  $|\mathbf{n}_-\rangle$  の固有状態の伝導電子が得られる軌道由来の位相因子は

$$T_{\text{orb}} = \langle A; \mathbf{n}_- | H_0 | C; \mathbf{n}_- \rangle \langle C; \mathbf{n}_- | H_0 | B; \mathbf{n}_- \rangle \langle B; \mathbf{n}_- | H_0 | A; \mathbf{n}_- \rangle \quad (1.38)$$

となる。ここで  $H_0$  は波動関数の kinetic term である。ホッピングの中で最も大きな成分  $t = \langle A; zx | H_0 | C; yz \rangle = \langle C; zx | H_0 | B; yz \rangle = \langle C; zx | H_0 | B; yz \rangle$  のみを考慮した場合、

$$T_{\text{orb}} \sim |T_{\text{orb}}| \exp(-i \frac{2\pi\Phi_{\text{orb}}}{\Phi_0}) \quad (1.39)$$

ここで、 $\Phi_0 = 2\pi\hbar/|e|$  は量子磁束、 $2\pi\Phi_{\text{orb}}/\Phi_0 = 3\Phi_{zx}^0 + (9/13)\sqrt{3/2}\theta$  が有効軌道 AB 位相 =



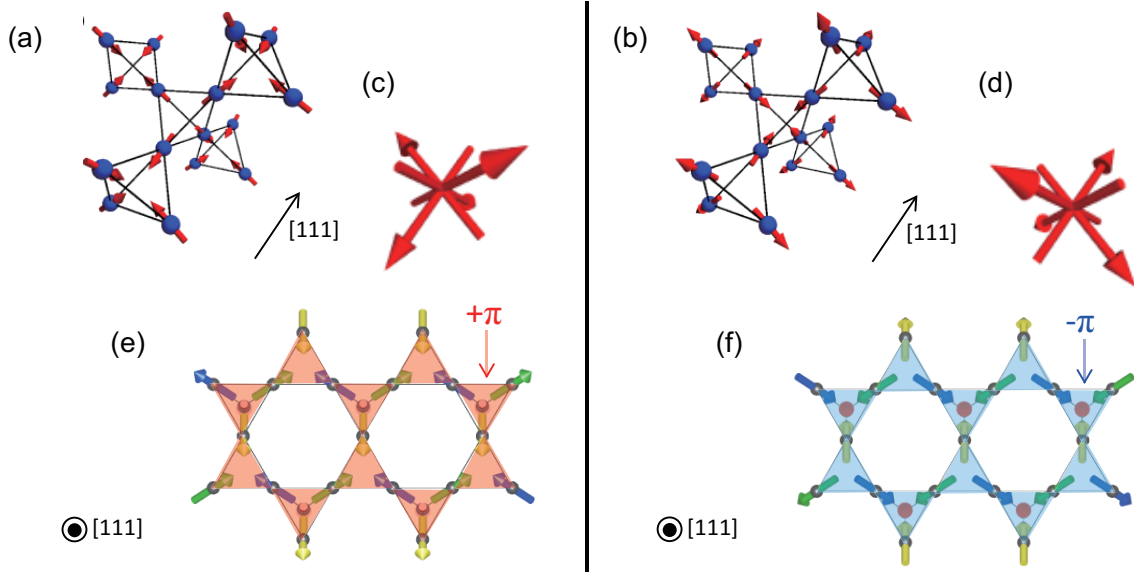


Fig.1.2.16 (a)(b) パイロクロア格子上で実現する All-in/All-out (AIAO) スピン構造。赤い矢印は磁気モーメントを示す。2つの AIAO スピン構造は、時間反転操作によって交換できる。(c)(d) 磁気単位胞 (1つの正四面体) 上のスピンを併進操作することで形成された  $xyz$ -type の磁気八極子モーメント。(e)(f) パイロクロア格子の (111) 面のカゴメ格子。図に示した視点から角正三角形の格子点状のスピンの立体角を計算すると (e)+ $\pi$  と (f)- $\pi$  となっている。(a)~(d) は [11] より転載。

ベリー位相である。伝導電子がホッピングによってベリー位相を獲得し、仮想磁場  $\Phi_{\text{orb}}$  を感じることで異常ホール効果が現れることが分かる。軌道 AB 効果は非共線スピン構造でありかつ、SOI が十分に大きい系において発現する。また、電子が感じる仮想磁場は  $\Phi_{\text{orb}} \propto \theta$  と  $\theta$  に線形比例する。一方でスピнкаイラリティ機構では非共面スピン構造で有れば、SOI がゼロの系でも発現するという違いがある。また、仮想磁場は  $\Phi_{\text{spin}} \propto \theta^2$  となる。 $\theta \ll 1$  の時、スピнкаイラリティ機構ではなく、軌道 AB 効果により生じる非従来型異常ホール効果が優勢となるという事が Tomizawa et al. の主張である。現状では非共面スピン構造を有する磁性体における非従来型異常ホール効果の起源はスピнкаイラリティ機構によるものであるという考えが一般的であるが、非従来型異常ホール効果を議論する上で、軌道 AB 効果についても十分に検討する必要がある。

### 1.2.7 反強磁性非共面スピン構造：All-in/All-out スピン構造

上述のトポロジカルホール効果や、カイラルスピン液体状態等のスカルースピнкаイラリティ起源のエキゾチックな振る舞いは、主に強磁性相関が実現した非共面スピン構造を有する系において観測されてきたが、近年、5d 遷移金属パイロクロア酸化物  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [6–8] や  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [9]、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  [10] において、頂点共有する正四面体上で実現する All-in/All-out (AIAO) スピン構造 (図 1.2.16(a) と (b)) が観測され、反強磁性体で実現する非共面スピン構造が注目を集めて

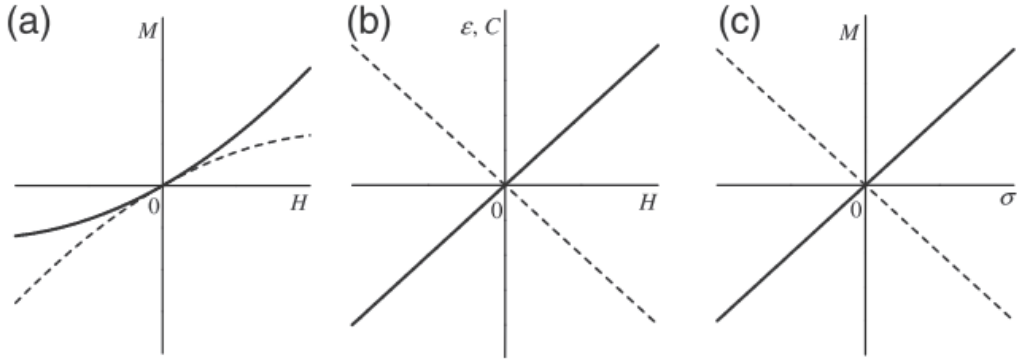


Fig.1.2.17 AIAO スピン構造で期待される特徴的な外場応答。(a) 外部磁場  $H // [111]$  での磁化の非線形な磁場依存性。(b) 外部磁場  $H // [111]$  に線形に比例する磁歪  $\varepsilon$  と誘電率  $C$ 。(c) 機械的応力  $\sigma // [111]$  に線形に比例する自発磁化。[11] より転載。

いる。

T. Arima [11] は AIAO スピン構造から期待される物性について、対称性の観点から以下のような議論を行っている。AIAO スピン構造は、系全体の磁化がゼロとなる反強磁性秩序であり、電気分極や磁気分極が起こらないにもかかわらず、巨視的にも時間反転対称性が破れた特殊なスピン構造である。その組み合わせとしては図 1.2.16(a) と (b) に示す様に 4 つのスピン副格子上的スピンの内、 $[111]$  方向に平行なスピンの  $[-1-1-1]$  方向を向くか、 $[111]$  方向を向くかの 2 通りで区別が出来る。特定の頂点共有する 2 つの正四面体を基準とした場合、片方を All-in/All-out(AIAO) ドメインとするともう片方は All-out/All-in(AOAI) ドメインと考えることもできる。この 2 種類の AIAO スピン構造は時間反転操作で交換出来る強秩序性 (ドメイン) を有するため、外場によるスイッチングが期待される。また、一つの正四面体の格子点状にある 4 つのスピンは図 1.2.16(c) と (d) のように巨視的な磁気八極子と考えることが出来、時間反転操作に対して奇関数の応答をする軸性 3 階テンソルの  $xyz$  成分で表される物理的な応答が期待される。

1. 非対称非線形磁化：外部磁場  $H // [111]$  へ印加した際に、 $M = \chi^{(1)}H + \chi^{(2)}H^2$  で表される磁化  $M$  の非対称項が 2 つのドメインに対応して符号を反転させる。(図 1.2.17(a))
2. 自発磁化が 0 の状態で起こる磁歪：外部磁場  $H // [111]$  へ印加した際に、磁場方向に平行に圧縮もしくは膨張が起こる。AIAO スピン構造では系の磁化が 0 の状態でそのような振る舞いが期待される。(図 1.2.17(b)) また、 $[111]$  方向の応力に線形に比例して自発磁化を誘起するピエゾ磁気効果が現れる (図 1.2.17(c))。
3. 誘電関数と偏光光学定数の磁場に対する線形応答：外部磁場  $H // [111]$  へ印加した際に、 $[111]$  方向の誘電応答と偏光光学定数が  $H$  に線形に比例した振る舞いを見せる (図 1.2.17(b))。



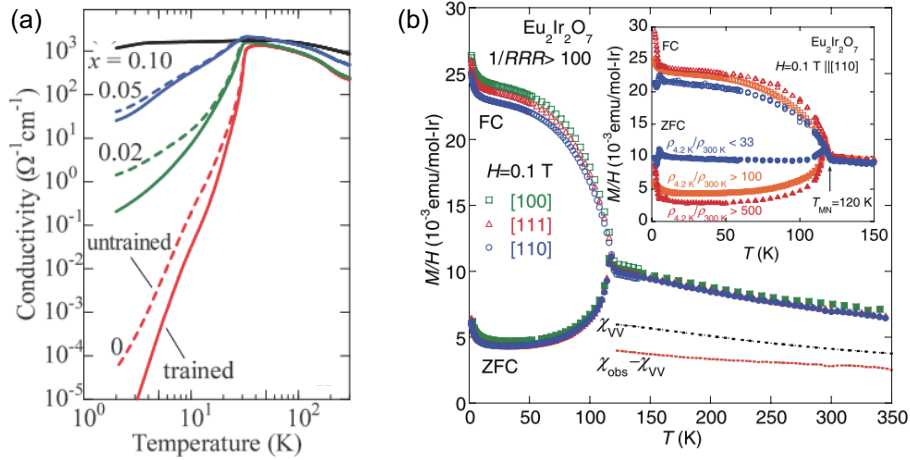


Fig.1.2.18 (a)  $\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$  多結晶試料における電気伝導度の温度依存性  $\sigma(T)$ 。[18] より転載。(b)  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料における帯磁率の温度依存性  $M(T)/H$ 。磁場方向は  $[100]$ 、 $[111]$ 、 $[110]$  の三方向が測定されている。Inset:  $M(T)/H$  の  $\rho_{4.2\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$  依存性。 $\rho_{4.2\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$  が大きい純良な試料ほどヒステリシスが大きくなっている。[6] より転載。

一般的に、自発磁化を有さないスピン構造では外部磁場による応答は期待できないにもかかわらず、AIAO スピン構造ではその非共面に配置されたスピン構造故に、四面体上でそれぞれ隣合うスピン間のスカラー積  $S_i \cdot S_j$  によって与えられる交換エネルギーが、 $[111]$  方向の正負の磁場に対して異なる為に上記のような応答が期待できる。また、パイロクロア格子の  $(111)$  面はカゴメ格子と三角格子の積層構造となっており、図 1.2.17(e) と (f) に示したように、上述の 2 種類のドメインの  $(111)$  面に形成されるカゴメ格子を見てみると、スカラースピカイラリティ  $\chi_{ijk} \sim \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$  が秩序化していることが分かる。カゴメ格子をなす各正三角形上の 3 つの非共面スピンの単位球面上に作る立体角は図 1.2.17(e) では  $+\pi$ 、図 1.2.17(f) では  $-\pi$  となる。もし、伝導電子がこのカゴメ格子単層を流れる場合、スピカイラリティ起源の仮想磁場を感じ、非従来型の異常ホール効果を発現することが期待される。

スピン軌道相互作用の強い Ir 系においては、クーロン相互作用とスピン軌道相互作用、バンドトポロジーの協調によって、トポロジカルモット絶縁体やワイル反金属といったトポロジカルに非自明な基底状態が実現する可能性が、複数の理論計算によって報告されている [13–15]。Yamaji et al. [17] は、AIAO スピン構造で実現する 2 種類のドメイン間の磁壁に着目し、磁壁において zero-dimensional class-A topological invariant で特長付けられる hidden one-dimensional weak Chern insulator のエッジ状態が実現することを提案している。また、上述のような Weyl フェルミオンや Weyl 電子に由来する Fermi arc 形成による新奇な界面状態に加え、磁壁において磁気モーメントが出現することが示唆されている。

実際の実験においても、 $\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$  多結晶試料における電気抵抗測定とテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) によって、非従来型のモット絶縁体や Weyl 反金属を示唆するギャッ

プレスな表面状態が磁壁において実現しているという報告がなされている [18]。図 1.2.18(a) に  $\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$  多結晶試料の電気伝導度の温度依存性を示す。各組成のデータの点線はゼロ磁場冷却 (ZFC) 後に、実線は 14 T の磁場を 50 K ( $> T_N$ ) から印加後に磁場中冷却 (FC) し、2K において減磁した後昇温にて測定した電気伝導度であり、ZFC 後の (多磁区状態) = (磁壁が多い) 系での電気伝導度が FC 後の (ほぼ単一ドメイン) = (磁壁が少ない) 系での電気伝導度に比べて大きく、磁壁が金属的な伝導を担っていることを示唆する結果が得られている。Ir に比べスピンの軌道相互作用の小さい Rh の置換量を増やしていくと系が金属へ変化していくとともに、ZFC と FC 間のヒステリシスの減少が観測されている。

また、AIAO スピン構造を有すると期待されている  $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) や  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の帯磁率測定の結果、反強磁性長距離秩序相において ZFC と FC 間にヒステリシスが生じており、起源が明らかになっていない強磁性モーメントが存在することが報告されている [49]。Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では多結晶、単結晶試料における帯磁率の振舞いについて詳細に研究されており、図 1.2.18(b) に示した実験結果から、(1) 多結晶試料に比べて単位体積当たりの表面積の小さい単結晶試料のヒステリシスが大きくなることから、表面強磁性の可能性が否定され、(2) 絶縁性の高い ( $\rho_{4.2\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$  が大きい) 純良な単結晶ほどヒステリシスが大きくなることから、非化学量論組成による欠陥の可能性が否定されているものの、結論は出ていない [6]。Yamaji et al. [17] は、unrestricted Hartree-Fock calculation から上述のヒステリシスの起源が AIAO と AOAI の 2 種類のドメインの磁壁において、それぞれのドメイン内でキャンセルできない磁気モーメントが現れ、図に示す様に (100)、(01-1)、(111) 面において形成される磁壁では、それぞれの磁壁に垂直に磁化  $m_0$  が現れることを提案している。また、図 1.2.19 に示したような super cell を考えた際に、単位面積当たりの磁壁において現れる磁化  $m_0/A_{\text{DW}}$  は 3 つの方向全てで同一の値を取るという計算結果を報告している (図 1.2.20)。この計算結果は、図 1.2.18(b) に示した外部磁場  $H // [100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$  下で測定された帯磁率の温度依存性が磁場方向に依存しない振舞いをよく説明する。

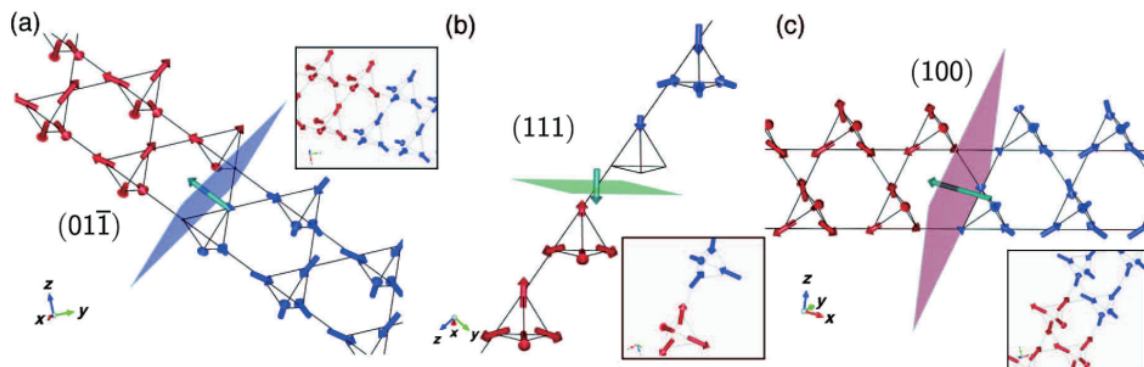


Fig.1.2.19 unrestricted Hartree-Fock 計算によって求められた最適化された AIAO スピン構造において実現する All-out ドメイン (red arrows) と All-in ドメイン (blue arrows) の磁壁 (green plane) で生じる強磁性モーメント  $m_0$  (green arrow)。 (a)(01-1) 面、 (b)(111) 面、 (c)(100) 面に磁壁が形成された場合の概要図。それぞれの矢印の長さは計算により求められたモーメントの大きさに対応。[17] より転載。

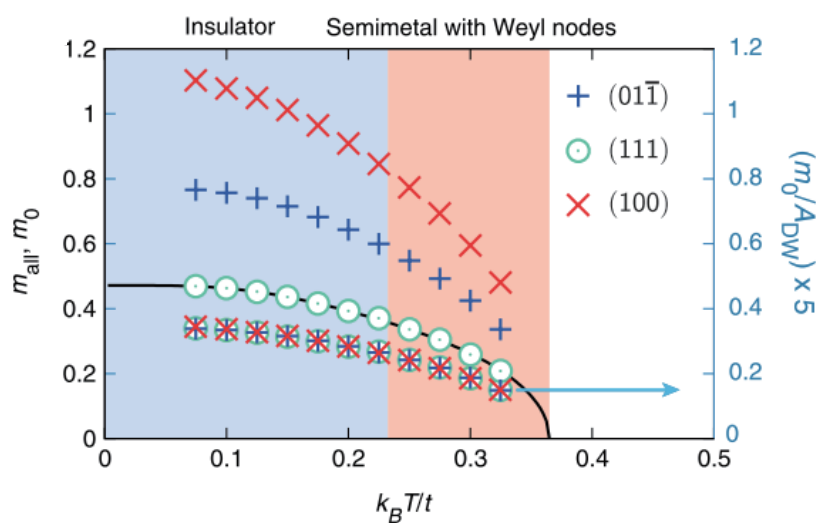


Fig.1.2.20 unrestricted Hartree-Fock 計算によって求められた最適化された AIAO スピン構造の磁壁 (green plane) で生じる強磁性モーメント  $m_0$  ((01-1):blue, (111):green, (100):red) とバルクでのモーメント  $m_{all}$  (solid black curve)。単位面積当たりの磁壁において現れる磁化  $m_0/A_{DW}$  はそれぞれの面においても等価で、 $m_{all}$  と一致する。[17] より転載。

### 1.3 本研究の目的

多くの幾何学的フラストレーションを有する磁性体で観測されている非共線・非共面スピン構造では、その特徴的なスピン構造によって、ベクトルスピンカイラリティ  $\kappa_{ij} \sim \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$  やスカラースピンカイラリティ  $\chi_{ijk} \sim \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k)$  といった複数のスピンによって構成される高次の自由度が有限となる場合がある。そのような系ではベクトルスピンカイラリティ起源の電気磁気効果や、スカラースピンカイラリティのみが秩序化し巨視的に時間反転対称性を破ることで現れるスピンの液体状態：カイラルスピン液体状態、また、スカラースピンカイラリティが有限となる非共面スピン構造上で、伝導電子が仮想磁場を感じるにより、磁化  $M$  や磁場  $B$  に依存せずに生じる非従来型の異常ホール効果：トポロジカルホール効果等、エキゾチックな振る舞いが数多く観測されている。また、近年  $5d$  遷移金属パイロクロア酸化物で観測された AIAO 構造は、非共面スピン構造からなる反強磁性秩序状態であり、上記のスカラースピンカイラリティ由来の物理現象が期待されていることに加え、巨視的な八極子秩序と考えられるスピン構造の為に、系が磁化を有していないにもかかわらず時間反転操作において交換される 2 つの磁気ドメインが現れ、多磁区状態となる事が報告されるなど、非共面スピン構造由来の興味深い振舞いが観測されており、新奇な物性を開拓するのに最適な舞台である。しかしながら、反強磁性非共面スピン構造に関しては現在のところ多くの未解明な問題が残されており、普遍的な振る舞いを模索している段階である。その主な理由としては、(1) 反強磁性非共面スピン構造を示す系が AIAO 構造しか知られていない、また、AIAO 構造を発現する物質自体が少なく系統的な研究が行えていない事と、(2) 反強磁性非共面スピン構造が磁化を有さないために磁場によるドメイン制御が難しい事が挙げられる。そこで、我々は反強磁性非共面スピン構造由来の物性の理解の深化の為、新たなモデル物質の提案と反強磁性非共面スピン構造の制御方法の確立を主な目的として実験を行った。

我々が着目した物質はパイライト構造を有する  $3d$  遷移金属反強磁性体  $\text{NiS}_2$  [19–21] と  $\text{MnTe}_2$  [22–24] である。 $\text{NiS}_2$  ( $\text{MnTe}_2$ ) は  $S = 1$  ( $5/2$ ) の磁性イオン  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) がフラストレート格子である面心立方格子上に配列しており、 $30 \text{ K} < T \leq 38 \text{ K}$  ( $T \leq 87 \text{ K}$ ) において 3Q スピン構造が実現する。3Q スピン構造は辺共有型の四面体上で実現する AIAO 構造とみなすことが出来るスピン構造であり、AIAO 構造と同様に巨視的な八極子からなる秩序状態と考えられる。また、磁化がゼロの反強磁秩序状態であるにもかかわらず、時間反転操作で移り変わる 2 つのドメイン構造 (図 1.3.1(a) と (b)) が現れる。fcc 格子上に配置された磁性イオンを考えると、(111) 面において 3 層周期で三角格子が積層した構造となっており、2 つのドメインでは、それぞれの三角格子の格子点状の非共面スピン構造が作るスカラースピンカイラリティが  $+\pi$  と  $-\pi$  のように正負反対の値を持っている。その為、2 つのドメインを制御することで、非従来型の異常

ホール効果等のスカラースピンカイラリティ起源の振る舞いが期待できる。本研究のトピックとしては、主に以下のものを対象とした。

1. 反強磁性非共面スピン構造：3Q スピン構造由来の磁性
2. 反強磁性非共面スピン構造：3Q スピン構造/ドメインの磁場制御
3. 反強磁性非共面スピン構造：3Q スピン構造の輸送特性

(1) と (2) については 3Q 相より低温で弱強磁性モーメントを有する相が現れる  $\text{NiS}_2$  に対して、基礎物性測定と、様々な磁場下での磁場中冷却による磁性の変化に着目し実験を行った。また、(2) と (3) については、3Q 相が実現する温度範囲が  $T \leq 87 \text{ K}$  と比較的広い  $\text{MnTe}_2$  を用いて、系への異方的圧力の印加により自発磁化を誘起させることで 3Q ドメインを磁場制御し、その際の 3Q スピン構造に対応する輸送特性の変化に着目し、実験をおこなった。その結果を第 3 章： $\text{NiS}_2$  と第 4 章： $\text{MnTe}_2$  において、それぞれ報告する。

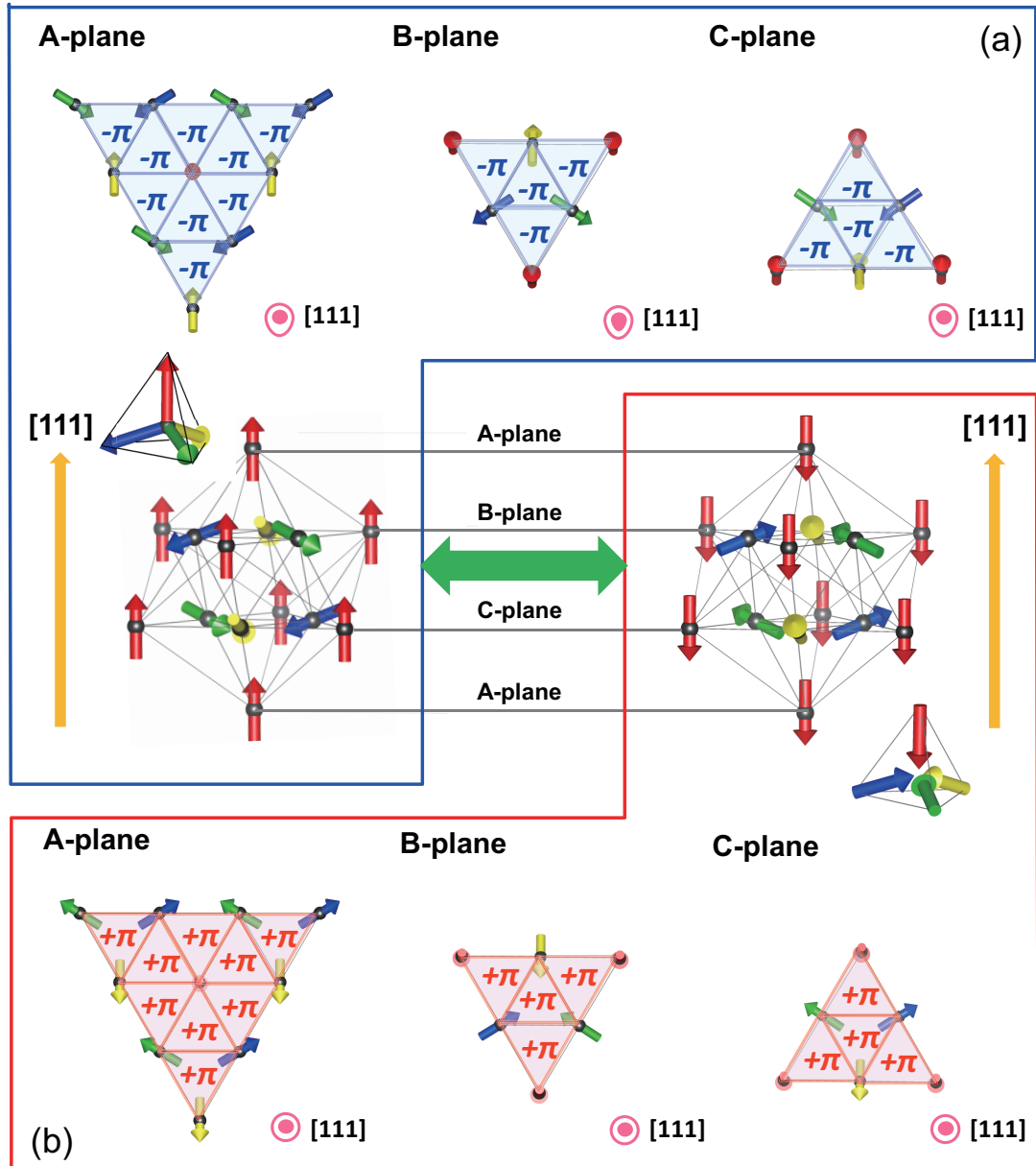


Fig.1.3.1 3Q スピン構造において実現する 2 種類のスピン構造。

## 第 2 章

# 実験方法

### 2.1 試料合成

#### 2.1.1 NiS<sub>2</sub> の単結晶育成

先行研究において、輸送剤として Cl や Br を用いた Chemical vapor transport (CVT) 法による NiS<sub>2</sub> 単結晶試料の育成 [21, 55–57] が多数報告されているが、本実験では輸送剤の非意図的なドーピングによる影響を防ぐために Te を用いたフラックス法 [58] を使用した。フラックス法では NiS<sub>2</sub> の多結晶試料を用いるため、初めに、固相反応法による NiS<sub>2</sub> の多結晶試料育成の手順を説明する。

1. まず、原料の Ni と S を 1 : 2 のモル比で秤量し、粉混ぜ後に石英管に入れる。この時、石英管は 8 気圧までしか耐えられないため、沸点が  $\sim 445\text{ }^{\circ}\text{C}$  である S の量に注意をする必要がある。
2. 原料が入った石英管を封じ切りがしやすいように上端から 2 cm 程度下の部分を、ガスバーナーを用いて 3 mm 程度になるまで細くする。
3. 石英管内をポンプで真空に引き、Ar ガスを封入し、再度真空に引く作業を 3 回程度繰り返した後、約  $10^{-2}$  torr まで真空に引いた状態で 30 分程度保持し、封じ切る。
4. 封じ切った石英管をマッフル炉 (KDF S80、デンケン) に入れ、 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$  で数日間焼成することで多結晶試料を得た。

次に固相反応法により合成した NiS<sub>2</sub> 多結晶試料を用い、フラックス法により単結晶育成を行った。その手順を以下に示す。

1. 得られた多結晶試料にフラックスとなる Te を加えて 30 分程度混合し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝に入れる。

2. 混合物が入った坩堝を石英管に入れ、真空封入 ( $10^{-2}$  torr) する。その際、石英綿を坩堝の上部に入れておく。石英綿は試料とフラックスを遠心分離する際に試料を濾しとるフィルターの役割を担っている。
3. 封じ切った石英管をマッフル炉に入れ、640 °C で 1 日焼成後、数日かけて 500 °C までゆっくりと徐冷する。炉内温度が 500 °C に到達後、石英管を炉から取出し遠心分離機 (コクサン、H-103N) を用いて遠心分離を行う。これによって単結晶試料とフラックスを分離することが可能である。

### 2.1.2 MnTe<sub>2</sub> の単結晶育成

MnTe<sub>2</sub> の単結晶試料の合成も Te をフラックスとしたフラックス法を用いて行った。NiS<sub>2</sub> の場合とは異なり、多結晶育成の工程を経ず、原料の Mn と Te から直接単結晶試料育成を行った。その際行った手順は上述の NiS<sub>2</sub> の単結晶育成と同様である為、省略する (焼成温度のみ異なっており、700 °C で 1 日焼成後、数日かけて 500 °C まで徐冷を行った)。

試料合成に用いた原料の純度や購入先、融点等の情報を表 2.1.1 に示す。

Table 2.1.1 試料合成の際に用いた原料の諸情報

原料	業者	純度 [wt.%]	形状	原子量	融点 [°C <sub>(1atm)</sub> ]
Ni	Sigma Aldrich	99.99	powder, < 150 $\mu$ m	58.6934(4)	1455
Mn	Rare Metallic	99.99	flake, 3-10 mm	54.938044(3)	1246
S	Rare Metallic	99.999	powder, -50 mesh	[32.059 ; 32.076]	444.7
Te	Rare Metallic	99.99	powder, -100 mesh	127.60(3)	449.8

## 2.2 構造解析

### 2.2.1 粉末 X 線回折

合成した単結晶・多結晶試料の構造解析は室温での粉末 X 線回折実験により行った。粉末 X 線回折装置は Rigaku 社製 RINT2100 を用いた。線源は波長 1.5418 Å の Cu-K $\alpha$  線で回転対陰極式である。実際の測定では線源の管電圧は 40 kV , 管電流は 44 mA として測定を行った。

以下に粉末 X 線回折の原理について簡単に述べる。結晶に X 線を入射角  $\theta$  で照射すると、図 2.2.1 のように多数の格子面において散乱した X 線同士が干渉しあう。その際、面間隔による行路差が問題となる。例えば、第一面と第二面との行路差を考えると、 $2d_{hkl}\sin\theta$  となり、波長の整



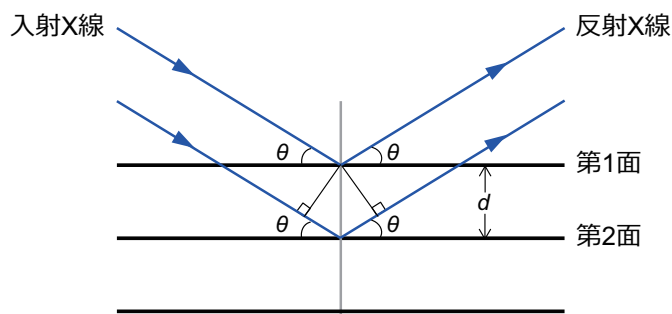


Fig.2.2.1 ブラッグの解説条件の模式図。

数倍の時に強め合う。

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

ここで  $n$  は回折次数 (整数)、 $\lambda$  は入射した X 線の波長、 $d_{hkl}$  は試料の格子面間隔、 $\theta$  は Bragg 角であり、上述の式は Bragg の公式と呼ばれている。格子面間隔  $d_{hkl}$  はミラー指数  $(h, k, l)$  と逆格子ベクトル  $(a^*, b^*, c^*)$  を用いて以下のように書くことが出来る。

$$d_{hkl} = \frac{1}{|d^*|} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}}} \quad (2.2)$$

実格子ベクトルに戻すと、例えば立方晶なら、

$$d_{\text{cubic}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

となる。また式 2.2 より、ミラー指数  $(h, k, l)$  に対応するピークは入射角  $\theta$  が

$$\theta_{hkl} = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}\right) \quad (2.4)$$

の場所に現れる。この式より計算したピーク位置と測定データとの比較によって、結晶のブラベ格子が分かりその結晶構造を同定することが出来る。

## 2.2.2 単結晶 X 線回折

単結晶 X 線回折には Rigaku 社製イメージングプレート単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID II を用いた。測定手法は振動写真法であり、測定する単結晶試料を角度  $\delta\omega \sim 3^\circ$  サンプル軸を中心に回転させることで回折 X 線の強度を稼いでいる。回折 X 線は単結晶試料から距離  $L$  だけ離れた湾曲イメージングプレートに露光される。様々な角度から測定された回折 X 線のスポットをコンピュータプログラムにより、自動的に指数付けを行うことによって測定した単結晶試料の結晶構造や結晶方位を同定することが出来る。

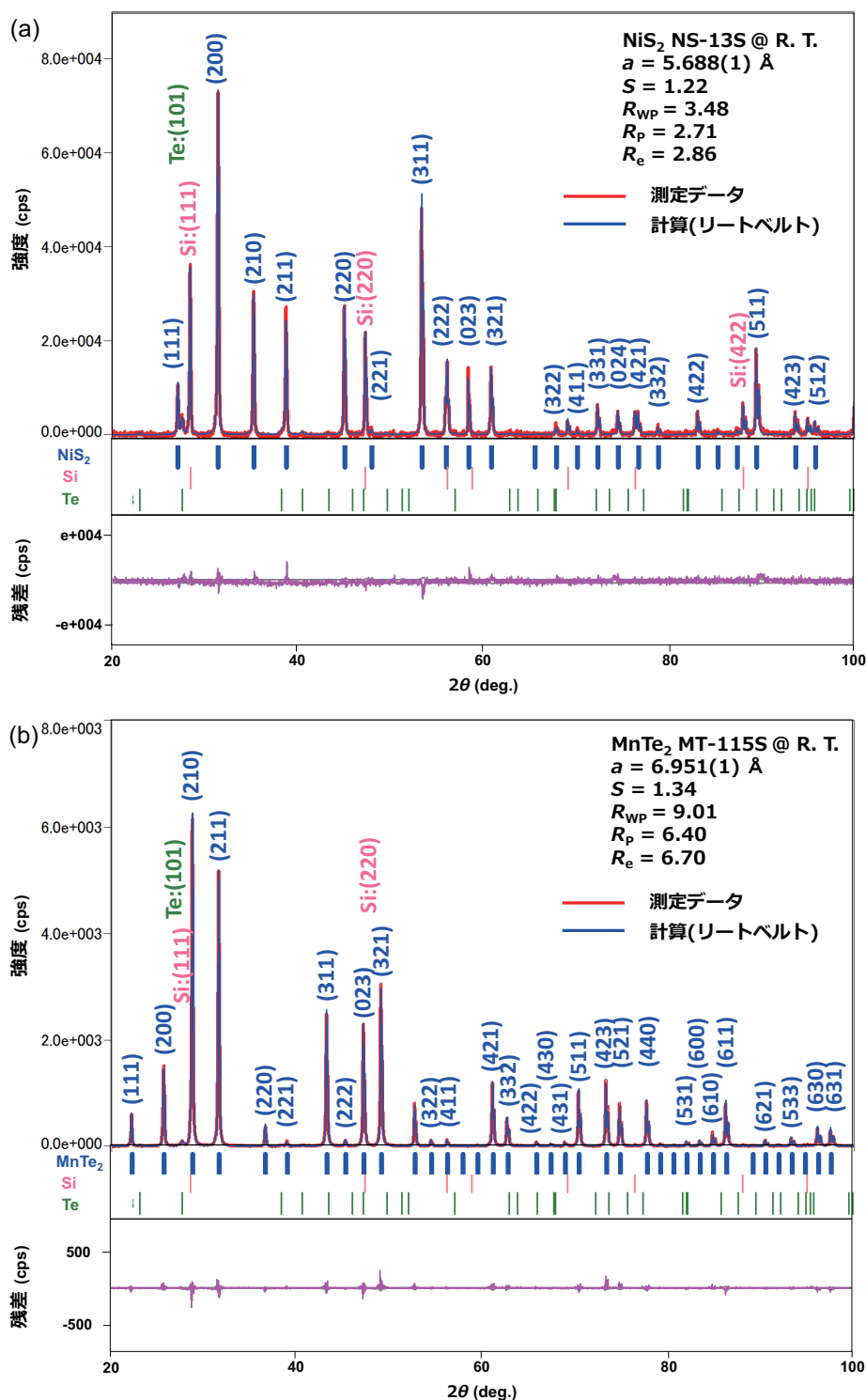


Fig.2.2.2 (a) $\text{NiS}_2$  と (b) $\text{MnTe}_2$  のパウダーパターン。(red line) は粉末 X 線回折の測定データ。(blue line) は Rigaku 社製 PDXL によってリートベルト解析により求められた計算データ。(pink line) は測定データと計算データの残差。

### 実験結果

単結晶育成に成功した試料の同定と評価をするために、得られた単結晶試料を粉末にして RINT2100 を用いて粉末 X 線回折実験を行った。図 2.2.2 が実験によって得られた (a)NiS<sub>2</sub> と (b)MnTe<sub>2</sub> のパウダーパターンである。角度補正を行う内部標準相として Si(NIST, 640d) を添加している為、NiS<sub>2</sub>、MnTe<sub>2</sub> のピークに加え、Si のピークが観測されている。また、その他どちらの粉末にも、フラックスとして用いた単体 Te のピークが微量ながら観測された。これは粉末 X 線回折測定の際に 0.5 mm<sup>3</sup> 程度の単結晶試料を 10 ~ 15 粒粉末にして用いており、単結晶試料表面に付着もしくは単結晶間に含まれている Te が混入してしまうためである。次に述べる組成分析の結果、NiS<sub>2</sub>、MnTe<sub>2</sub> 共に、単一の単結晶試料内に Te の混入は見られず、試料表面を研磨することによって取り除くことが可能である事も分かった。本研究では、磁化や比熱、輸送特性測定の際には表面を研磨した試料を用いて測定を行った。また、Rigaku 社製の解析プログラム PDXL を用いて解析を行った結果、NiS<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 5.688(1) \text{ \AA}$  と先行研究 ( $a = 5.687 \text{ \AA}$  [59, 60]) とほぼ同様の結果が得られた。また、MnTe<sub>2</sub> の格子定数についても  $a = 6.951(1) \text{ \AA}$  と先行研究 ( $a = 6.943 \text{ \AA}$  [22],  $6.954 \text{ \AA}$  [61],  $6.953 \text{ \AA}$  [62]) とほぼ同様の結果が得られた。

## 2.3 組成分析

合成した単結晶試料の元素組成比は SEM-EDX(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : 走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法) を用いて決定した。SEM-EDX は電子線照射により発生する特性 X 線を検出し、元素固有のエネルギーを分光することで試料の元素分析や組成分析を行う装置である。本実験では東京大学物性研究所科学分析室の JEOL 社製 JSM-5600 を用い、加速電圧 15kV、照射範囲  $1 \sim 10 \mu\text{m} \times 1 \sim 10 \mu\text{m}$  で、単結晶試料一つ当たり 5 ~ 10 点のスキャンを行い、得られた特性 X 線の強度より元素組成比の同定を行った。なお、測定試料表面は平面が出ており、且つ鏡面であることが望ましいため、2000 番程度の紙やすりで研磨したのち、6000 番のラッピングフィルム等を用いて鏡面研磨を行った。

### 実験結果

我々が育成をした NiS<sub>2</sub> 単結晶試料の組成分析を行ったところ、フラックスとして用いた Te は結晶内において測定精度の範囲内では検出されず、その組成比は Ni : S = 1 : 2.06(6) と測定誤差の範囲内で理想的な組成比を示している。また、MnTe<sub>2</sub> 単結晶試料についても同様の測定を行ったところ、Mn : Te = 1 : 2.22(7) と若干 Te の多い組成であることが分かった。しかし、Te の欠損が起きやすい仕込み組成 Mn : Te = 1 : 1.8 で固相反応法で育成した多結晶試料や CVT 法を用いて合成した単結晶試料に対して組成分析した場合にも、Mn : Te = 1 : 2.13(6) と Mn : Te

= 1 : 2.14 (6) のように Te 過多の結果が得られている。格子定数や抵抗測定で求めた活性化エネルギー・転移温度、帯磁率測定 of 振る舞いといった他の実験からも先行研究と整合した結果が得られており、組成分析の際に用いる標準試料を再検討し、今後、より正確な組成を求める必要がある。

## 2.4 磁化測定

1.8 K から 350 K までの静磁化測定は Quantum Design 社製、MPMS (Magnetic Property Measurement System)-XL を用いて行った。 $^4\text{He}$  を減圧することで最低で 1.8 K まで到達でき、磁場は 7 T まで印加できる。本装置は、磁化の検出に SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : 超伝導量子干渉計) を用いている。この原理を以下に説明する。

単結晶試料を測定する場合、直径 1 mm の石英棒に固定され、脱落防止のためにストロー (Dexie 社製) のカバーがつけられた形でインサートの先に取り付けられ、試料空間であるクライオスタットまで下ろされる。そして、クライオスタット上部の駆動機構によってピックアップコイル中を上下し、この時ピックアップコイルを貫く磁束の変化から磁化の値を求めている。磁束の変化を検出するピックアップコイルでは、図 2.4.1 に示したように 4 つの検知コイルを組み合わせた二次微分コイルを用い、磁場強度ではなく、磁場の空間的な二次微分係数を検出する。こうすることによって、印加された外部磁場や環境からの影響を軽減できる。磁化された試料によるコイル内の磁束の変化を打ち消すように、外部フィードバックから電圧を与え、この電圧を SQUID を利用して読み取っている。その際、上段、下段のコイルの向きと中段の 2 重コイルの向きが逆になっているので、中段で読み取る値は上段と下段での値のマイナス 2 倍となり、SQUID で読み取った上段と中段 (または下段と中段) の電圧値の差から、磁化の絶対値を求めることができる。

## 2.5 比熱測定

2 K から 200 K までの比熱測定は Quantum Design 社製、PPMS (Physical Property Measurement System) Model 6000 を用いて行った。磁場は 9 T まで印加できる。冷却方式は温度領域により異なり、 $^4\text{He}$  システムを用いることで 1.8 K から 220 K まで、 $^3\text{He}$  システムを用いることで 0.37 K から 40 K までの比熱測定を行うことができる。大気圧中の  $^4\text{He}$  の沸点は 4.2 K であるが、 $^4\text{He}$  をロータリーポンプを用いて減圧することで最低 1.8 K まで到達できる。1.8 K 以下の測定には  $^3\text{He}$  システムを用いる。

本装置での比熱の測定は緩和法で行われる。以下でその測定原理を簡単に説明する。初めに、アデンダに取り付けられたヒーターによってサンプルを一定量加熱し、サンプルの温度を  $\Delta T$  だけ上昇させる。その後加熱を止めると、アデンダに取り付けられた Pt 線を通してサンプルから熱

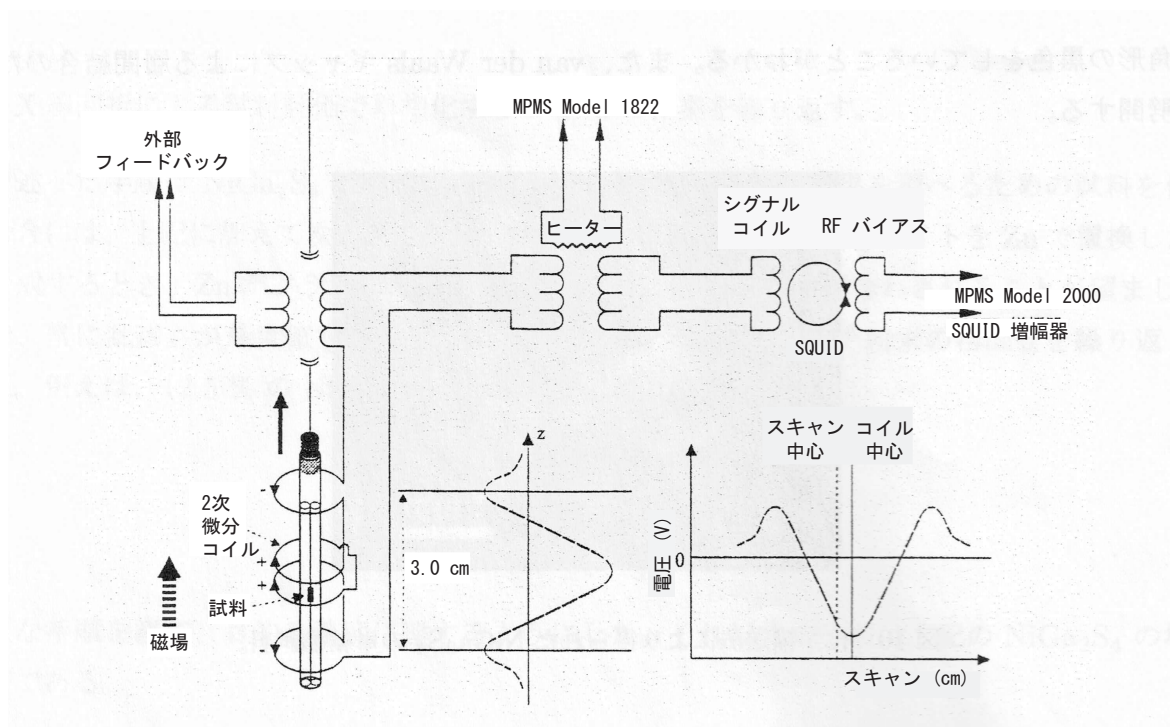


Fig.2.4.1 MPMS-XL の測定原理説明図 (文献 [63] より転載)

浴（温度  $T_b$ ）へと熱が放出される。この熱緩和過程における温度の緩和曲線  $T(t)$  を、最小二乗フィッティングすることにより緩和時間  $\tau$  を求め、比熱  $C$  を得る。実際の測定では、アデンダとサンプルの総比熱  $C_{\text{add}} + C_{\text{sample}}$  からアデンダのみの測定により求めた比熱  $C_{\text{add}}$  を差し引くことによって、サンプルの比熱  $C_{\text{sample}}$  を求めている。以下では緩和曲線について簡単に説明する。サンプル-アデンダ間の熱接触が良く、測定中に温度が常に一致している場合の熱の緩和は

$$C_{\text{total}} \frac{dT_{\text{total}}}{dt} = \kappa_w (T_{\text{total}} - T_b) \quad (2.5)$$

で表される。ここで、 $\kappa_w$  は Pt ワイヤの熱伝導度である。この微分方程式の解を求めると、

$$T(t) = T_0 - \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.6)$$

と 1 つの時定数  $\tau_1 = C_{\text{total}}/\kappa_w$  を用いて表されることが分かる。 $\kappa_w$  は別の独立な測定から既知であるので、得られた緩和曲線のフィッティングをすることにより比熱  $C_{\text{sample}}$  が得られる。しかし、低温ではサンプル-アデンダ間の熱接触が悪くなることもしばしば起こる。そのような場

合にはサンプル-アデンダ間、アデンダ-バックフレーム間の二つの緩和を考慮する必要があり、

$$C_{\text{sample}} \frac{dT_{\text{sample}}}{dt} = \kappa_a (T_{\text{sample}} - T_{\text{add}}) \quad (2.7)$$

$$C_{\text{add}} \frac{dT_{\text{add}}}{dt} = Q - \kappa_a (T_{\text{add}} - T_{\text{sample}}) - \kappa_w (T_{\text{add}} - T_b) \quad (2.8)$$

このときの解は

$$T_{\text{add}} = T_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.9)$$

と二つの指数関数の和で表される。ただし、パラメータ間には  $\kappa_w = Q/(A_1 + A_2)$ ,  $\tau_{\text{add}} = C_{\text{add}}/\kappa_w$ ,  $\tau_{\text{sample}}\tau_{\text{add}} = \tau_1\tau_2$ ,  $C_{\text{sample}} + C_{\text{add}} = \kappa_w((A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1 + A_2))$ ,  $\tau_{\text{sample}} = C_{\text{sample}}/\kappa_a = ((A_2\tau_1 + A_1\tau_2)/(A_1 + A_2))$  の関係がある。これらの関係式を用いることにより、サンプルの比熱  $C_{\text{sample}}$  を求めることが出来る。

## 2.6 電気抵抗・ホール抵抗測定

2 K から 300 K の電気抵抗とホール抵抗測定には Oxford Instruments 社製統合型無冷媒マグネットシステム: TeslatronPT と温度可変インサート (VTI) を用いて行った。磁場は 8 T まで印加できる。

電気抵抗は、試料と導線との接触面での接触抵抗を抑えるために 4 端子法を用いて測定した。(ホール抵抗と同時に測定を行う場合には 6 端子法を用いて測定を行った。) 試料の端子付けは、NiS<sub>2</sub> では太さ 20  $\mu\text{m}$  の金線を常温硬化型の銀ペースト (Dupont, 4922N) を用いて固定し、MnTe<sub>2</sub> ではパルス大電流を流すことにより金線を試料に溶接 (スポットウエルド) する方法を使い分けた。なお、試料に電場勾配が生じないように、電流端子は試料幅全てが金線と接触するように端子付けを行った。

電気抵抗、ホール抵抗は 1 ~ 10  $\mu\text{A}$  の AC 電流を試料に流し、その際の試料に生じる電位差を読み取ることによって測定した。使用した装置は Stanford Research System 社製の 2 位相デジタルロックインアンプ SR830 で、測定時の周波数は 17 Hz, 31 Hz など 50 Hz 未満の素数を用いた。また、室温部の電流ラインにサンプルと直列に試料に比べて十分大きな抵抗を持つ定抵抗素子 (1 M $\Omega$ ) をつけることにより、温度変化によって試料の抵抗値が変化した場合にも電流値が変わらないようにした。微弱電流を流したサンプルに生じた電位差を電流源と同じロックインアンプに読み込ませて電気抵抗を測定するが、その信号が小さくノイズに埋もれてしまう場合には、エヌエフ回路設計ブロック製の超低雑音増幅器 SR-550 (SA-400F3) を用いて信号を 10 (100) 倍にして測定を行った。

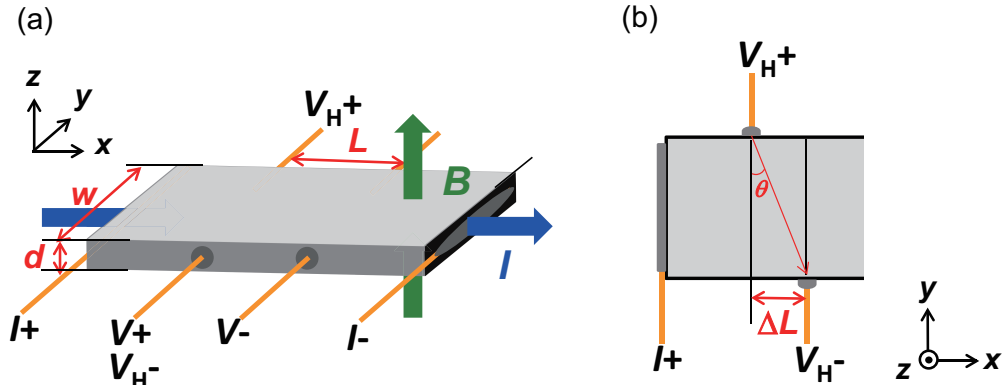


Fig.2.6.1 (a) 縦抵抗、ホール抵抗測定時の試料のセットアップ。 $I$  端子間に電流を流し、 $V$  端子間の電圧から縦抵抗を、 $V_H$  端子間の電圧からホール抵抗を測定。(b)  $V_H$  端子間での  $x$  方向へのずれについての概要図。

図 2.6.1(a) に縦抵抗とホール抵抗を測定する際の試料のセットアップを示す。通常の電気抵抗 (縦抵抗) は  $x$  方向に電流  $I$  が流れているとすると、 $V$  端子間の電位差  $V_{xx}$  と試料の厚さ  $d$ 、幅  $w$  と  $V$  端子間の長さ  $L$  より、縦抵抗率  $\rho_{xx}$  は

$$\rho_{xx} = \frac{V_{xx}}{I} \cdot \frac{w \times d}{L} \quad (2.10)$$

のように求めることが出来る。ホール抵抗率は、理想的には  $V_H$  端子間の電位差  $V_{xy}$  から求めることが出来るが、実際の測定では  $V_H$  端子が縦方向 ( $x$  方向) にずれてしまい、 $x$  方向に電流を流したとき、ゼロ磁場 ( $B = 0$  T) であっても、 $V_H$  端子間に縦抵抗成分による電位差が生じる。図 2.6.1(b) に示すように、厚さ  $t$  cm、幅  $w$  cm の試料にホール電圧端子が  $x$  方向に  $\delta L$  cm ずれていると仮定した場合に、 $V_H$  端子間を結ぶ直線と電流方向とのなす角を  $90 - \theta$  とすると  $\tan\theta = L/w$  である。試料の縦抵抗率が  $\rho_{xx}$   $\Omega$  cm なら、 $V_H$  端子間に生じる縦抵抗  $R_{H,xx}$  は

$$R_{H,xx} = \frac{\rho_{xx} L}{tw} = \frac{\rho_{xx}}{t} \tan\theta \quad [\Omega] \quad (2.11)$$

となり、電流  $I$  を流した場合の縦抵抗成分による電位差  $V_{H,xx}$  は

$$V_{H,xx} = IR_{H,xx} = \frac{\rho_{xx}}{t} \cdot I \tan\theta = V_H \frac{\rho_{xx}}{\rho_H} \cdot \tan\theta \quad [\text{V}] \quad (2.12)$$

となる。実際に測定されるホール電圧  $V_H$  端子間の電位差  $V_{H,meas}$  は、 $V_H$  端子の  $x$  方向へのずれによって生じた  $V_{H,xx}$  の成分が含まれて、

$$V_{H,meas}(H) = V_{xy}(H) + V_{H,xx}(H) \quad (2.13)$$

となる。また、 $V_{H,meas}$  は磁場  $H$  に対して偶関数、 $V_{xy}$  は奇関数なので負方向へ磁場を印加した

場合には

$$V_{H, meas}(-H) = V_{xy}(-H) + V_{H, xx}(-H) = -V_{xy}(H) + V_{H, xx}(H) \quad (2.14)$$

となる。 $V_{H, xx}$  を除去するために正負両方向の磁場下にてホール測定を行った後、正負方向の磁場それぞれの測定結果  $V_{H, meas}(H)$ 、 $V_{H, meas}(-H)$  を以下のように計算することで、ホール電圧  $V_{xy}$  とホール抵抗率  $\rho_{xy}$  を求めることが出来る。

$$V_{xy} = \frac{V_{H, meas}(H) - V_{H, meas}(-H)}{2} \quad (2.15)$$

$$\rho_{xy} = \frac{V_{xy}}{I} \cdot d \quad (2.16)$$



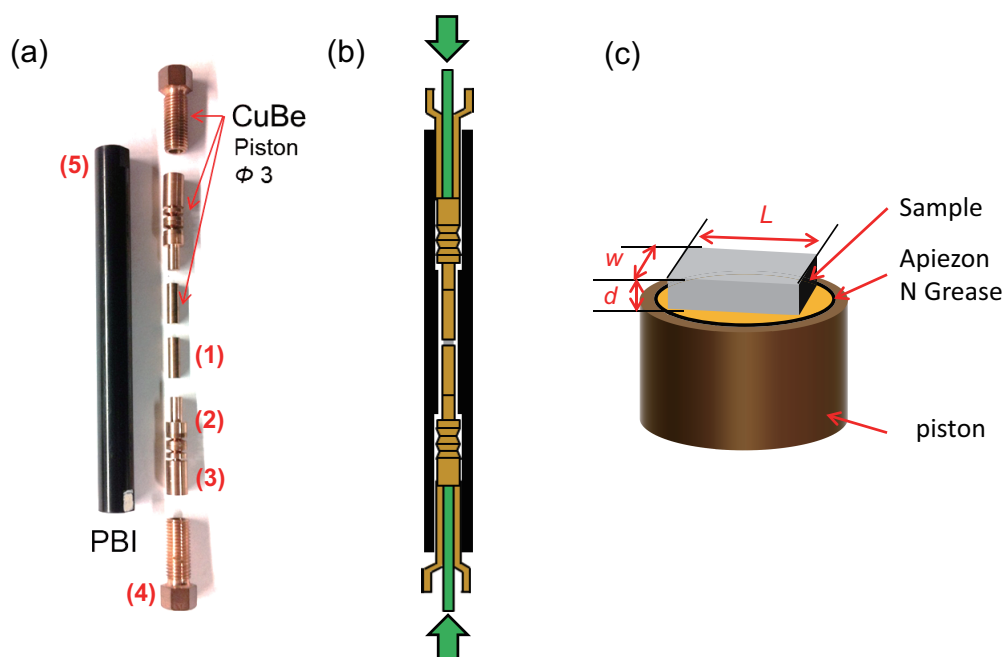


Fig.2.6.2 (a) 磁化測定 (MPMS) 用異方的圧力セル。 (b) 圧力セルの内部構造。 (c) 測定用試料の固定方法。

## 2.7 一軸応力法による異方的圧力印加

磁化や電気抵抗・ホール抵抗実験において、常圧での測定に加えて異方的圧力を印加した試料においても測定も行った。どちらの測定においても成型した試料上下からピストンによって圧縮力を加える一軸応力法を採用した。以下では各測定に用いた異方的圧力印加セルと圧力印加方法について述べる。

### 2.7.1 磁化測定用：異方的圧力印加セル

異方的圧力下での磁化測定は、図 2.6.2(a) に示した R&D サポート社製のピストンシリンダー型圧力セルを用いて行った。本セルは東京大学物性研究所榎原研究室の橘高氏によって設計された。図 2.6.2(a) 中の部品はそれぞれ (1) ピストン ( $\phi 3 \times 10$  mm)、(2) ピストンバックアップと皿バネ、(3) スプリングバックアップ、(4) クランプボルトが CuBe 製、(5) 圧力セルのボディは PBI(polybenzimidazole) 製である。測定に用いられる単結晶試料は、特定の方向 (例えば [100]、[110]、[111]) に平行面を出すように削った後、図 2.6.2(b) と (c) に示した圧力セルの内部構造のように、上下からピストンによって挟みこむようにセットした。また、試料底面側を Apiezon 社製の N Grease によってピストンに固定した。

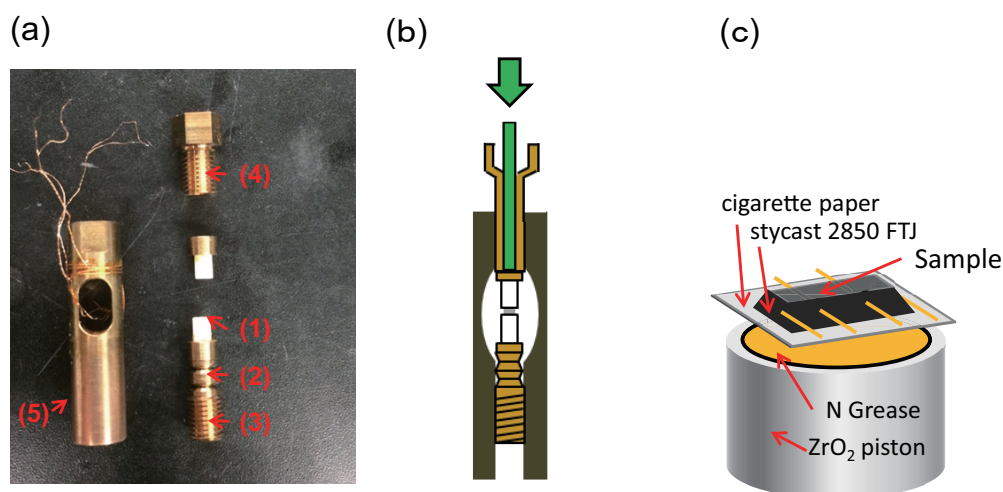


Fig.2.7.1 (a) 抵抗測定用異方的圧力セル。(b) 圧力セルの内部構造。(c) 測定用試料の固定方法。

加圧とそのクランプ方法は、図 2.6.2(b) に (green line) で示した棒状の圧力印加部を有するプレス機を用いて (3) スプリングバックアップ部分を押すことで、(1) ~ (3) の内部部品ごと試料を圧縮し、それを (4) クランプボルトを用いてクランプすることで異方的圧力印加状態を固定することが可能となる。プレス機を用いた具体的な加圧方法は抵抗測定用の圧力セルと同様の為、抵抗測定用セルの説明をした後示す。

実際の磁化測定は異方的圧力を印加した圧力セルを MPMS 用のインサートに固定し、2.4 節で説明したのと同様の方法で行った。(測定した磁化) = (試料の磁化) + (圧力セルの磁化) である為、事前に試料を入れずに測定した (圧力セルの磁化) を (測定した磁化) から差し引くことで (試料の磁化) を求めている。

## 2.7.2 抵抗測定用：異方的圧力印加セル

異方的圧力下での磁化測定は、図 2.7.1(a) に示した R&D サポート社製のピストンシリンダー型圧力セルを用いて行った。本セルは大阪大学萩原研究室 (当時の所属は東京大学物性研究所中辻研究室) の久我氏によって設計された。

図 2.7.1(a) 中の部品はそれぞれ (1) ピストン ( $\phi 3 \times 6$  mm) が ZrO<sub>2</sub> 製、(2) ピストンバックアップと皿バネ、(3) スプリングバックアップ兼クランプボルト、(4) クランプボルト、(5) 圧力セルのボディが CuBe 製である。測定に用いられる単結晶試料は、磁化測定の場合と同様に特定の方向 (例えば [100]、[110]、[111]) に平行面を出し、端子付けを行った後、図 2.6.2(b) と (c) に示した圧力セルの内部構造のように、上下からピストンによって挟みこむようにセットした。端子付けされた金線は (5) 圧力セルのボディ中央に空いた穴付近でロックインアンプに接続してあ

る直径 100  $\mu\text{m}$  の銅線に銀ペーストで接合されている。端子付けされた試料は取り回し易さを構造させるため、底面にはタバコ紙を敷き、端子接合部を含む側面を Emerson & Cuming 社製の STYCAST 2850FT にて覆ったものを使用した。ピストンへの固定は Apiezon 社製の N Grease によって行った。

### 2.7.3 圧力印加方法

圧力セルへの圧力印加には東京大学物性研究所榊原研究室の橘高氏の所有している HMD 社製のプレス機を使用した (図 2.7.2(a))。圧力はプレス機上部のセンサーによって測定され、最大印加圧力は 2000 N である。本実験では単結晶試料に対し  $\sim 0.1$  kbar の異方的圧力を印加した。図 2.6.2(c) に示したように試料の長さを  $L$  mm、幅を  $w$  mm としたときに、

$$1 \text{ [kbar]} = 100 \times L \times w \text{ [N]} \quad (2.17)$$

より、

$$1 \text{ [N]} = \frac{1}{100 \times L \times w} \text{ [kbar]} \quad (2.18)$$

から試料面積を考慮し圧力換算をすることが出来る。なお、ここで求めた圧力を試料へ印加した異方的圧力とし測定を行った。以下では実際にプレス機を用いた異方的圧力印加セルへの圧力印加方法を図 2.7.2(1) ~ (6) と共に説明する。

- (1) 圧力セルをプレス機にセットする。
- (2) プレス機のダイヤルを時計回りに回転させることで、プレス機底面が圧力セルを伴って上昇する。
- (3) 圧力セル上部のバックアップがプレス機上部のピストンに接触すると、圧力計の値が上昇する。ここから試料へ圧力が印加され始める。
- (4) クランプボルトを締め、印加した圧力をクランプする。圧力計の値が少し減少する程度にボルトを締めることで、表示された圧力をクランプできていることを確認する。
- (5) (3) と (4) の工程を繰り返し、目的の圧力を印加/クランプする。
- (5) 圧力をクランプした後、ダイヤルを反時計回りに回し圧力セルを下降させた後、プレス機から取り出す。

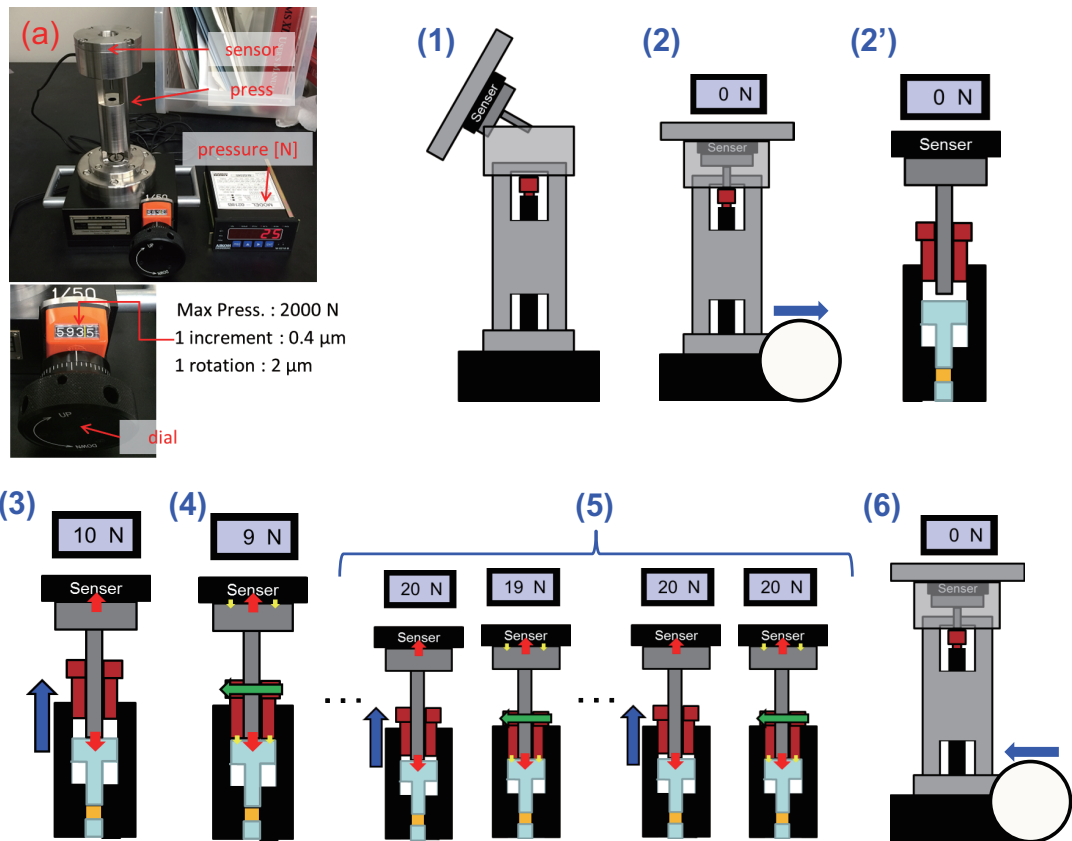


Fig.2.7.2 (a)HMD 社製プレス機 (東京大学物性研究所榊原研究室橘高氏所有)。 (1) ~ (6) プレス機を用いた圧力印加方法。

## 第 3 章

# NiS<sub>2</sub> : 実験

### 3.1 本章の目的

反強磁性非共面スピン構造である AIAO 構造を有する 5d パイロクロア酸化物では、その特徴的なスピン構造によって、時間反転操作によって交換可能な 2 種類のドメイン (AIAO ドメインと AOAI ドメイン) からなる多磁区状態が実現することが T. Arima et al. によって報告されている [11,12]。また、AIAO 構造を示す反強磁性秩序相で、Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [6–8] では ZFC と FC 後に測定した帯磁率に、微小な強磁性モーメントの存在を示すヒステリシスが観測され、Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [9,18] では ZFC と FC 後に測定した電気伝導度においてヒステリシスが観測されている。これらの振る舞いはいずれも磁壁が起源であるという提案がなされており、反強磁性非共面スピン構造由来の物性を明らかにする上で、その磁気ドメインの振る舞いを明らかにすることは重要である。本章では、3Q 構造を有するパイライト型反強磁性体 NiS<sub>2</sub> を用いて、(1) 磁化がゼロの為に磁場制御することが困難な 3Q スピン構造からなる磁気ドメイン (3Q ドメイン) を制御し、(2) 反強磁性非共面スピン構造 : 3Q スピン構造由来の磁性を明らかにすることを目的とし以下の実験を行った。

### 3.2 先行研究

反強磁性カルコゲナイド化合物 NiS<sub>2</sub> はパイライト構造 ( $Pa\bar{3}$ ,  $T_h^6$ ) を有し、Ni と S ダイマーが NaCl 構造を形成している (図 3.1.1(a))。磁性イオンに着目してみると、 $S = 1$  の Ni<sup>2+</sup> がフラストレート格子として知られる面心立方格子を組んでいることが分かる。高温帯磁率から求められたワイス温度  $\theta_W \sim 1250$  K で、フラストレーションパラメータ  $f = \theta_W/T_{N1} \sim 30$  とフラストレーションの強い状態が実現している [21]。

そのスピン秩序状態は非局在化寸前の影響が考慮され、ハイゼンベルグ型の相互作用に加えより高次の摂動によって、対称性の異なる磁気秩序が共存する特異なスピン秩序状態を実現することが理論的に示唆されている [64]。その磁気構造は中性子回折 [19,20,65] やメスバウアー [66] に

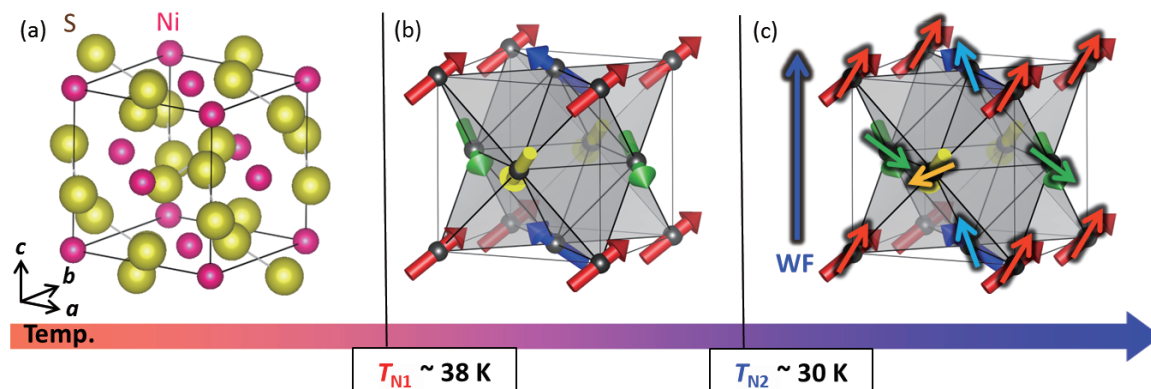


Fig.3.1.1 (a)  $\text{NiS}_2$  の結晶構造。(b)  $\text{NiS}_2$  の 3Q 相 ( $T_{N2} \sim 30 \text{ K} < T \leq T_{N1} \sim 38 \text{ K}$ ) で実現している 3Q スピン構造。(c)  $\text{NiS}_2$  の WF 相  $T \leq T_{N2} \sim 30 \text{ K}$  で実現してと考えられているスピン構造。3Q スピン構造から  $[100]$  方向へ  $0.1^\circ$  程度キャントしていると予測されている。

よって明らかにされている。図 3.2.1(a) に示した中性子回折によって観測された  $\text{NiS}_2$  の反強磁性磁気反射点  $(1,1,1)$  と  $(1/2,1/2,1/2)$  の温度依存性 [65] を示す。 $T \leq T_{N1} \sim 38 \text{ K}$  で第一種反強磁性磁気秩序 (M1) が、 $T \leq T_{N2} \sim 30 \text{ K}$  では第二種反強磁性磁気秩序 (M2) が M1 と共存する形で弱強磁性 (WF) を伴って現れることが分かっている。M1 では辺共有した正四面体ネットワーク上で 4 つの副格子を持つ磁気モーメントが図 3.1.1(b) のような非共面的な配置 (3Q スピン構造) を取ることが報告されている [20]。3Q スピン構造は辺共有型の AIAO スピン構造と考えることが出来、パイロクロア格子での議論 [11] と同様に時間反転操作に対して対称な 2 種類のドメインの実現も期待される。以下では  $T_{N2} \sim 30 \text{ K} < T \leq T_{N1} \sim 38 \text{ K}$  を 3Q 相と呼ぶこととする。また、 $T \leq T_{N2} \sim 30 \text{ K}$  で生じる WF が M1 と M2 と共に実現する WF 相では、その正確なスピン構造は明らかになっていないものの、微小な構造歪に伴って、図 3.1.1(c) のように 3Q スピン構造が  $0.1^\circ$  程度  $[100]$  方向へキャントしたスピン構造であるという予測が複数の研究グループにより報告され [20, 56]、その磁気モーメントの大きさは  $\mu_{M1} = 1.1 \mu_B$ 、 $\mu_{M2} = 0.6 \mu_B$  と求められている。また、WF 相と共に現れる構造歪の方向に関しても tetragonal [57] と rhombohedral [56] の提案がなされているが、図 3.2.1(b) に示した最新のシンクロトロン X 線回折の結果では rhombohedral な歪が生じていると報告されている [56]。

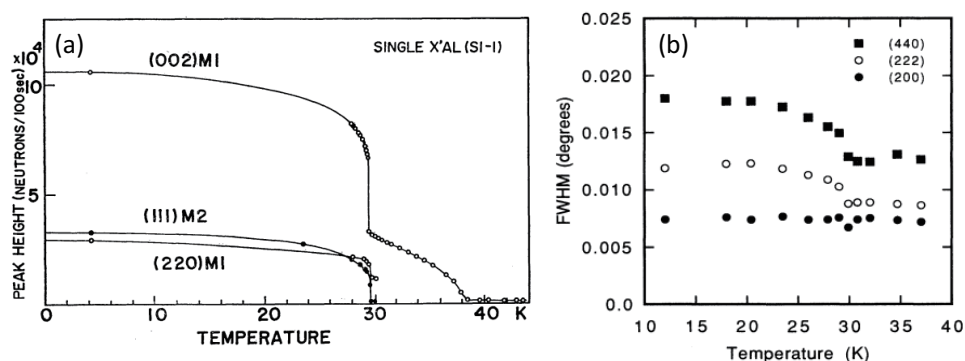


Fig.3.2.1 (a)  $\text{NiS}_2$  の反強磁性磁気反射点  $(1,0,0)$  と  $(1/2,1/2,1/2)$  における散乱強度の温度依存性。[65] より転載。(b)  $\text{NiS}_2$  のシンクロトロンを粉末 X 線回折のピーク幅依存性。[56] より転載。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 $\text{NiS}_2$ の単結晶試料の評価

$\text{NiS}_2$  では結晶表面の効果が磁性や輸送特性に影響を及ぼすことが先行研究により明らかになっている。電気抵抗測定では 3Q 相への転移温度  $T_{N1}$  よりも高温から表面に金属の伝導チャネルが形成される為、3Q 相での相転移に対応する抵抗の異常が見られないとの報告がされている [55]。また、帯磁率測定においても結晶表面の寄与により  $T_{N1}$  以上の常磁性相において帯磁率が增大することが報告されている [56]。上述の研究では  $\text{NiS}_2$  の単結晶育成法として一般的な化学輸送 (CVT) 法により合成された  $\text{NiS}_2$  単結晶試料が用いられていたが、CVT 法では輸送剤として用いられる  $\text{Cl}_2$  や  $\text{Br}_2$  が 100 ~ 600 ppm 程度格子中にとりこまれる事が複数の研究グループによって示唆されており [58, 67]、上述の振舞いは輸送剤の非意図的なドーピング効果により起こっている可能性も考えられる。我々は、3Q スピン構造に由来した磁気・輸送特性を研究する上で、バルクの磁気的な性質が測定できる (表面の寄与の小さい) 試料を用いた測定が必要であると考え、Yao et al. [58] の先行研究を参考に Te フラックス法を用いて単結晶試料合成を行った。以下に合成された  $\text{NiS}_2$  単結晶試料の電気抵抗と帯磁率測定による評価結果について示す。

#### $\text{NiS}_2$ の輸送特性

図 3.3.1(a) に我々が Te フラックス法を用いて合成した  $\text{NiS}_2$  単結晶の電気抵抗率の温度依存性を 300 K での抵抗率で規格化したデータ  $\rho(T)/\rho(300\text{K})$  を示す。 $\rho(T)$  は 300 K から 200 K へ温度が下がるとともに上昇し、200 K で上昇が一度止まる。さらに低温では 3Q 相への転移温度  $T_{N1} \sim 38$  K 付近から再度急激に上昇する振る舞いが見られた。

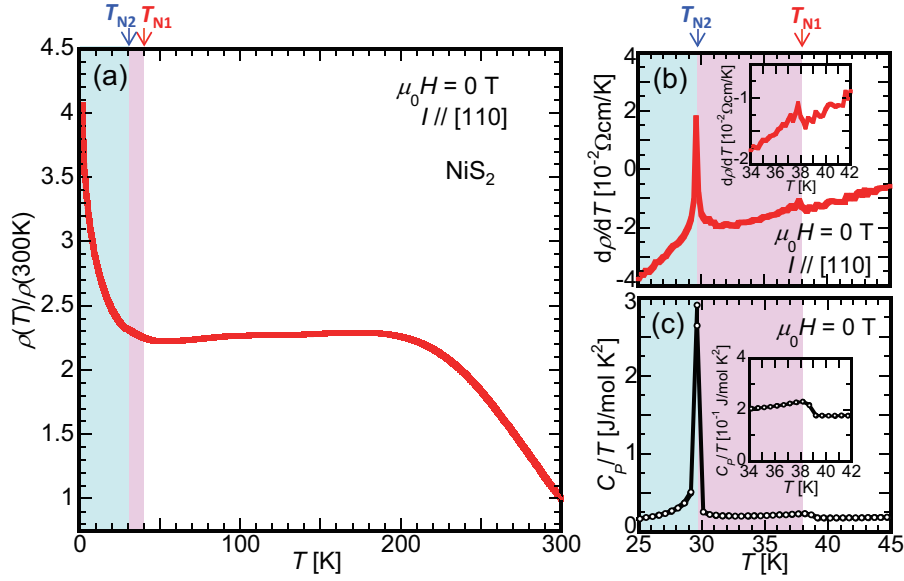


Fig.3.3.1 NiS<sub>2</sub> の (a) 電気抵抗率の温度依存性  $\rho(T)$  を 300 K での抵抗率で規格化した値  $\rho(T)/\rho(300\text{K})$ 。 (b) 電気抵抗率の温度微分の温度依存性  $d\rho(T)/dT$ 。 Inset :  $d\rho(T)/dT$  を 34 ~ 42 K における拡大図。 (d) 比熱の温度依存性  $C_P/T$

また、室温付近の活性化エネルギーを Arrhenius の式

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (3.1)$$

( $\rho_0$  は抵抗率の最小値) を用いて求めると、 $E_a = 120$  meV と、本研究と同様にフラックス法を用いて合成された NiS<sub>2</sub> 単結晶試料を用いて行われた Yao et al. の先行研究 ( $105 \pm 10$  meV) [68] と整合した結果を得た。また、CVT 法により合成された NiS<sub>2</sub> 単結晶試料では 80 meV とフラックス法により合成された試料に比べ小さい値を示す [21, 69]。

さらに、38 K で  $\rho(T)$  に微小ながら 3Q 相への相転移に対応すると考えられる異常が確認できた。図 3.3.1(b) に示した電気抵抗率の温度微分  $d\rho(T)/dT$  では異常をより詳細に確認することが出来る。 $d\rho(T)/dT$  は 38 K と 30 K に明瞭なピークを有している。図 3.3.1(c) に示した比熱  $C_P/T$  の測定結果においても同様の温度でピークが確認でき、 $d\rho(T)/dT$  で見られた 2 つのピークはバルクの相転移に由来したものであることが分かった。以上の結果は我々の NiS<sub>2</sub> 単結晶が 3Q スピン構造に由来した性質を観測できる純良な試料であることを支持している。

#### NiS<sub>2</sub> の常磁性相における帯磁率

前述のように、NiS<sub>2</sub> 単結晶試料では帯磁率測定においても試料依存性が有ることが知られており、 $T_{N1} = 38$  K より高温の常磁性 (PM) 相での帯磁率が試料の単位質量当たりの表面積が広いほど増大する事 [56]、強い磁場依存性が有る事 [21]、更に PM 相での帯磁率の大きさから結晶表



面の磁性への寄与が見積れる事 [70] が報告されている。そこで我々は帯磁率測定を行い、PM 相での帯磁率から試料表面の寄与の見積もりを行った。

表 3.3.1 に先行研究において報告された種々の  $\text{NiS}_2$  単結晶試料と我々がフラックス法を用いて合成した単結晶試料 S-1 の  $T = 50 \text{ K} > T_{\text{N1}}$  における帯磁率  $\chi(50\text{K}) = M(50\text{K})/H$  を示す。S-1 の  $\chi(50\text{K})$  は図 3.3.2(a) に示した  $\mu_0 H // [100]$  (green triangles)、 $[110]$  (blue squares)、 $[111]$  (red circles) = 0.1 T 下での帯磁率の温度依存性  $\chi(T) = M(T)/H$  と、図 3.3.2(b) に示した  $\mu_0 H // [100] = 7 \text{ T}$  下での  $\chi(T)$  (Orange inverted triangles) より求めた。我々の試料の  $\chi(50\text{K})$  は  $\mu_0 H // [100] = 0.1 \text{ T}$  下で  $7.2 \times 10^{-4}$ 、7 T 下で  $6.9 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$  と先行研究において報告されている試料に比べ、PM 相における帯磁率が小さく、且つ、磁場依存性も小さいことが分かる。この結果は、我々の  $\text{NiS}_2$  単結晶試料では、過去に報告された単結晶試料に比べて表面の寄与が小さいことを示している。

Table 3.3.1  $\text{NiS}_2$  単結晶試料の 50 K における帯磁率の温度依存性  $\chi(50 \text{ K}) = M(50 \text{ K})/H$  と試料の合成・測定条件一覧。(ref.71 のみ 30 K における帯磁率の値を用いた。)

Ref.	$\chi(50 \text{ K})$ (emu/mol)	$B$ (T)	shape	synthesis
S-1	$7.2 \times 10^{-4}$	0.1	cubic, 26 mg	Te-flux
	$6.9 \times 10^{-4}$	7.0	cubic, 26 mg	Te-flux
[56]	$8.5 \times 10^{-4}$	0.01	cubic, 52 mg	CVT
	$7.6 \times 10^{-4}$	0.01	cubic, 210 mg	CVT
[21]	$9.2 \times 10^{-4}$	0.02	—	CVT
	$8.6 \times 10^{-4}$	0.2	—	CVT
	$7.7 \times 10^{-4}$	1.0	—	CVT
[71]	$8.1 \times 10^{-4}$	3.79	—	CVT

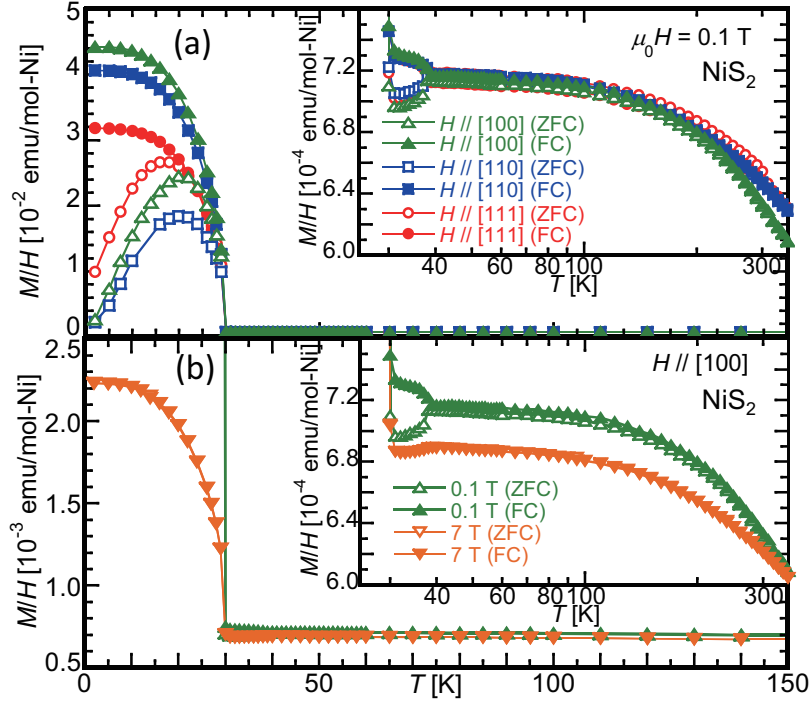


Fig.3.3.2  $\text{NiS}_2$  の (a)  $\mu_0 H // [100]$  (green triangles),  $[110]$  (blue squares),  $[111]$  (red circles) = 0.1 T 下での帯磁率の温度依存性  $\chi(T) = M(T)/H$ 。 (b)  $\mu_0 H // [100] = 7$  T (Orange inverted triangles), 0.1 T 下での  $\chi(T)$ 。 Inset : 25 K ~ 350 K における  $\chi(T)$  の拡大図

### 3.3.2 $\text{NiS}_2$ の磁性

前述の  $\text{NiS}_2$  単結晶試料の評価によって我々の  $\text{NiS}_2$  単結晶では表面の効果が小さく、バルクの性質が測定しやすいことが明らかになった。以下ではその磁性について測定結果を示す。図 3.3.2(a) に示した磁場方向  $H // [100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  に 0.1 T の磁場を印加し測定した  $\text{NiS}_2$  の帯磁率の温度依存性  $\chi(T) = M(T)/H$  を見てみると、抵抗・比熱測定の結果と同様に、 $T_{N1} = 38$  K と  $T_{N2} = 30$  K に 3Q 相と WF 相への相転移に対応する異常が観測されている。以下ではそれぞれの相における振る舞いについて検討してみる。

#### ■ WF 相 [ $T \leq T_{N2} = 30$ K]

図 3.3.4 に示した WF 相における帯磁率  $\chi(T)$  から、 $T \leq T_{N2} = 30$  K において WF モーメント出現に対応していると考えられるゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) 間でヒステリシスが生じていることがわかる。ZFC での  $\chi(T)$  は低温においてほぼゼロとなる。これは、WF モーメントを有する磁気ドメイン (WF ドメイン) がエネルギーを最小化する為にモーメントを打ち消す

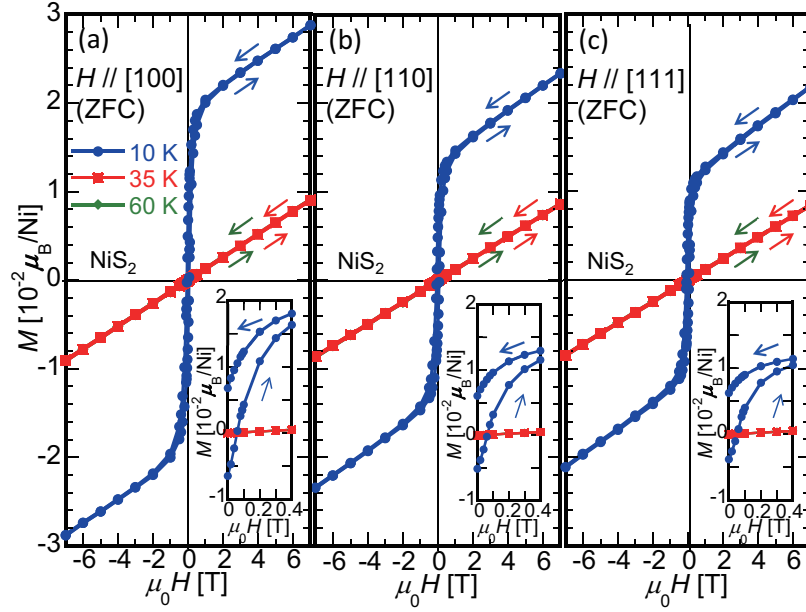


Fig.3.3.3  $\mu_0 H$  // (a) [100]、(b) [110]、(c) [111] 下での  $\text{NiS}_2$  単結晶試料の磁化の磁場依存性  $M(H)$ 。Inset :  $\mu_0 H = 0 \sim 0.4$  T における  $M(H)$ 。図中の矢印は磁場の掃引方向を示す。

形で形成していることを示している。一方で、FC 後に測定した  $\chi(T)$  は磁場  $H$  // [100]、[110]、[111] においてそれぞれ 0.045、0.040、0.032 emu/mol @ 2 K と WF ドメインの整列に対応した振る舞いが見えるとともに、先行研究と同様に [100] に容易軸を持った WF モーメントが発現していることが分かった [71]。また、図 3.3.3 中に (Blue circles) で示された  $T = 10$  K における磁化の磁場依存性  $M(H)$  においても、上記帯磁率測定の結果と同様に WF モーメントの異方性が確認できる。また、いずれの磁場方向についても保持力は 0.05 T 程度であるが磁化のヒステリシスループはそれよりも高磁場まで閉じない。WF 相は構造歪を伴い現れることから、WF ドメインに加え構造歪の方向に関するドメイン (S ドメイン) が存在し、磁気弾性結合が強い場合には対応関係が成立することが考えられる。この場合、 $T_{N2}$  以上の温度から FC により大きな WF ドメインが形成されることが期待される。実際、先行研究においても、 $\mu_0 H \geq \sim 2$  T // [100] の FC によって単一の WF ドメインが WF 相において実現することが詳細な磁気トルクの測定によって結論づけられている [72]。

ここで我々は、FC 時に印可する磁場  $\mu_0 H_{FC}$  によって、WF ドメイン (WF モーメント) がどの程度を変化するかを確認するために、以下のような実験を行った。

1.  $T = 300$  K  $\gg T_{N2}$  において磁場  $\mu_0 H_{FC} = 0 \sim 5$  T // [100] を印加して試料を 2 K まで冷却する。

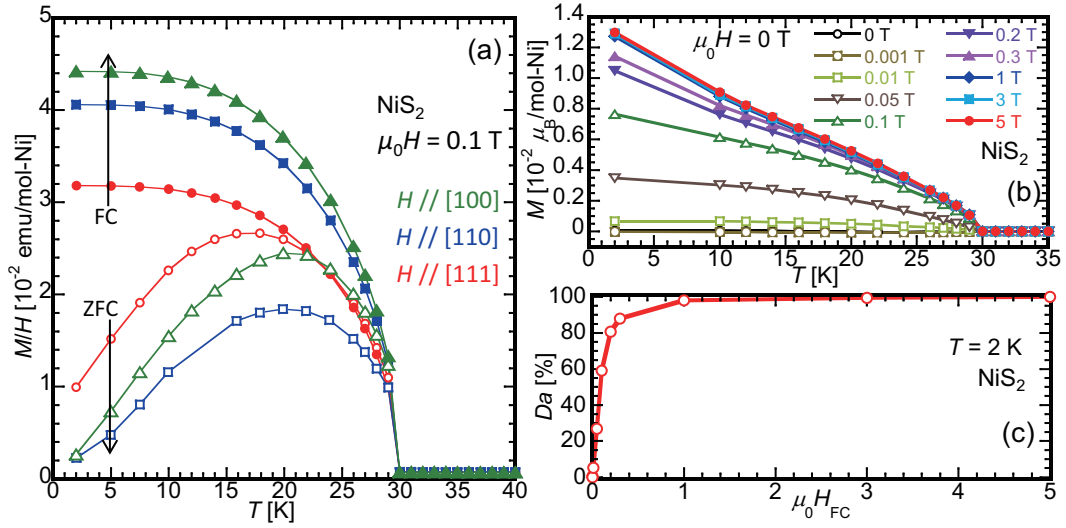


Fig.3.3.4 NiS<sub>2</sub> の (a)  $\mu_0 H // [100], [110], [111] = 0.1$  T 下での WF 相における帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$ 、(b) WF ドメインの単一度の磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性、(c) 様々な  $\mu_0 H_{FC}$  下における FC 後の磁化の温度依存性  $M(T)$ 。

2. FC 後、2 K において印加磁場  $\mu_0 H$  を  $\mu_0 H_{FC}$  から 0 T へ変更 (消磁) する。
3. 2 K から 40 K までゼロ磁場 ( $\mu_0 H = 0$  T) 下で昇温過程にて、磁化の温度依存性  $M(T) // [100]$  を測定する。

その測定結果を図 3.3.4(b) に示す。  $T < T_{N2}$  において強磁性モーメントが現れている事、  $\mu_0 H_{FC}$  が増加するにつれて、NiS<sub>2</sub> の磁化が増加している事が分かる。また、FC 磁場  $\mu_0 H_{FC}$  により WF ドメインがどの程度揃えられたかを判断する為に、以下の式 3.2 のように定義した WF ドメインの単一度  $D_a$  の FC 磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を求めることとした。

$$D_a = M(2K)/M_{FC5T}(2K) \times 100[\%] \quad (3.2)$$

上式では、NiS<sub>2</sub> の測定最低温度である 2 K における磁化  $M(2K)$  を、先行研究において単一の WF ドメインが出来ると報告されている 2 T よりも十分大きな FC 磁場  $\mu_0 H_{FC} = 5$  T // [100] による FC 後に測定した磁化  $M_{FC5T}(2K)$  で割った値から WF ドメインの単一度を見積もっている。図 3.3.4(c) にその計算結果を示す。既に図 3.3.4(b) において WF ドメインの振舞いについては簡単に触れているが、 $D_a$  は  $\mu_0 H_{FC}$  の増大と共に増加し、0.2 T  $\leq \mu_0 H_{FC} \leq 1$  T で増加が緩やかになり、 $\mu_0 H_{FC} \geq 3$  T ではほぼ 100 [%] となっている。この結果から、我々の NiS<sub>2</sub> 単結晶試料においても  $\mu_0 H_{FC} \geq 3$  T // [100] 下での FC によって WF ドメインをほぼ単一化可能であることが分かった。

■ 3Q 相 [ $T_{N2} = 30$  K  $< T \leq T_{N1} = 38$  K]

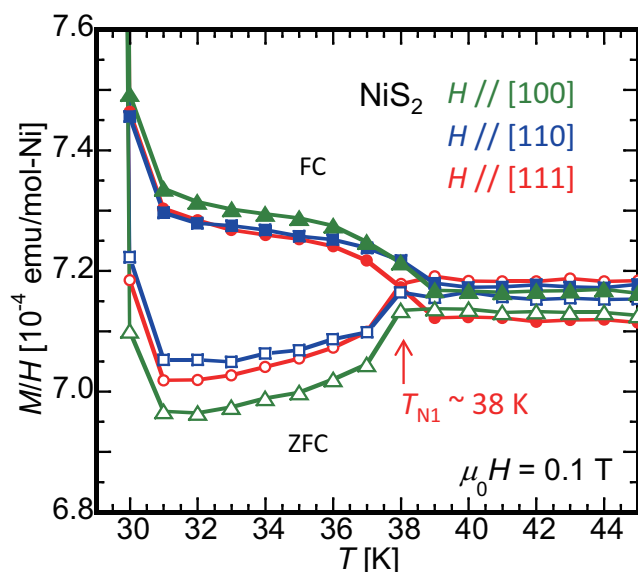


Fig.3.3.5  $\text{NiS}_2$  の  $\mu_0 H // [100]$ 、 $[110]$ 、 $[111] = 0.1 \text{ T}$  下での 3Q 相における帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$ 。

図 3.3.5 に示した  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  下において測定された  $\chi(T)$  より、3Q 相において微小な強磁性モーメントの存在を示唆するスピングラス様のヒステリシスが観測された。中性子散乱 [71] や上述した比熱測定等の結果から  $T_{N1}$  における転移はバルク由来であることが明らかとなっており、帯磁率の ZFC と FC でのヒステリシスはスピングラス由来ではなく、磁気長距離秩序の形成に起因したものであることが考えられる。その一方で、図 3.3.3 中に (Red squares) で示された  $T = 35 \text{ K}$  における磁化の磁場依存性  $M(H)$  では磁気ヒステリシスは確認できず、常磁性相  $T = 60 \text{ K}$  において測定された  $M(H)$  と同様の振舞いを見せる。この結果は常磁性相から 3Q 相への冷却過程において凍結した強磁性モーメントは  $\mu_0 H \leq 7 \text{ T}$  の磁場では反転できないことを示している。 $\chi(T)$  に話を戻すと、 $\chi(T)$  のヒステリシスは磁場印加方向  $H // [100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$  に依存しない等方的な振舞いを見せる。同様の振舞いは AIAO 構造を有するパイクロア型反強磁性体  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  においても観測されており [6]、これは非共面スピン構造を有する反強磁性体に特有の性質であることを支持する結果である。3Q 相や AIAO スピン構造が実現する反強磁性相におけるヒステリシスの起源については、磁壁をはじめいくつかの提案がなされているものの、依然としてその結論が出ていない。そこで我々は、3Q スピン構造や AIAO スピン構造といった、特徴的な非共面スピン構造を有する反強磁性体において生じる強磁性の起源を明らかにする為に、磁場による 3Q ドメイン制御を試みた。その結果を次節に示す。

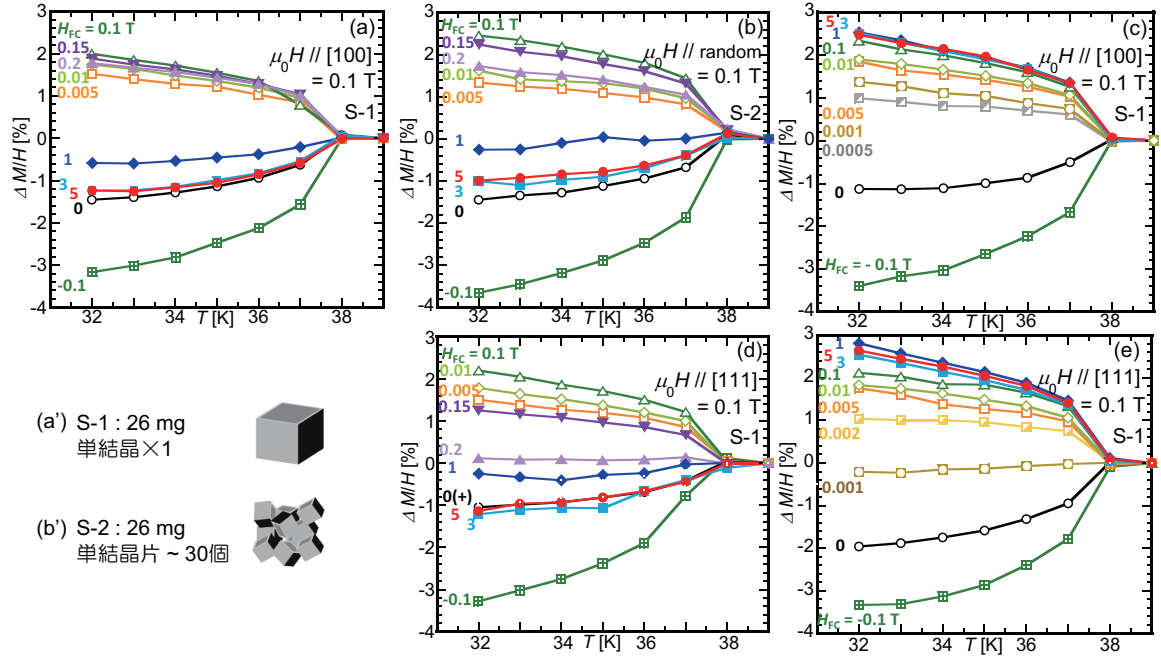


Fig.3.3.6 NiS<sub>2</sub> の (a)S-1 : FC2K で  $\mu_0 H_{FC} // [100]$ , (b)S-2 : FC2 K で  $\mu_0 H_{FC} // random$ , (c)S-1 : FC31K で  $\mu_0 H_{FC} // [100]$ , (d)S-1 : FC2K で  $\mu_0 H_{FC} // [111]$ , (e)S-1 : FC31K で  $\mu_0 H_{FC} // [111]$  における  $\Delta\chi(T)$ . FC の際に印加された磁場  $\mu_0 H_{FC} = -0.1 \sim 5$  T、測定時の磁場  $\mu_0 H = 0.1$  T で磁場方向は図中に記載。

## 3.4 議論

### 3.4.1 NiS<sub>2</sub> の 3Q 相において生じる強磁性の起源

3Q 相での ZFC と FC 後に測定した帯磁率  $\chi(T)$  において生じるヒステリシスは、3Q 相への反強磁性転移温度  $T_{N1} = 38$  K 直下から生じていることから、バルクの磁性を反映したものであると推察できる (図 3.3.5)。また、 $\mu_0 H // [100] = 7$  T 下において測定された ZFC と FC 後の  $\chi(T)$  はヒステリシスがなくオーバーラップしており、且つ、 $T_{N1}$  以下において微小に減少するといった典型的な反強磁性転移の振舞いを示す (図 3.3.2(b))。これらの結果は、3Q 相において 0.1 T 程度の微小磁場下で生じている帯磁率  $\chi(T)$  のヒステリシスの起源は Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用により生じたスピנקヤントによるものではないことを支持する。3Q スピン構造では 4 つの副格子上に配置された磁気モーメントが磁化をキャンセルする方向を向いており、系全体の磁化がゼロとなることが期待される。一方で、3Q スピン構造では AIAO スピン構造と同様に時間反転対称性が破れ、双安定性を有しているため、系の磁化がゼロであるにもかかわらず多磁区状態の実現が期待される [73]。AIAO スピン構造を有する系において理論的に提案されて

いるのと同様に、3Q ドメインの磁壁間に強磁性モーメントが生じている可能性を考えた場合、多磁区状態では強磁性モーメントが現れ、単磁区状態が実現した際には試料中に磁壁が存在しないため、強磁性モーメントは現れないことが予想される。

我々は上記の仮説を検証する為に磁場による 3Q ドメイン制御/単一化を試みた。しかし、3Q ドメイン自体は磁化がゼロであり直接の磁場制御はできないと予測される為、3Q ドメインと対応関係が有ると考えられる WF ドメインを用いての間接的な 3Q ドメインの磁場制御を試みた。その手順を以下に示す。

1.  $T = 300 \text{ K} \gg T_{N2}$  において磁場  $\mu_0 H_{FC} = -0.1 \sim 5 \text{ T}$  を印加して試料を (i) 2 K (WF 相) もしくは (ii) 31 K (3Q 相) まで冷却する。
2. FC 後、(i) 2 K もしくは (ii) 31 K において印加磁場  $\mu_0 H$  を  $\mu_0 H_{FC}$  から 0.1 T へ変更する。
3. (i) 2 K もしくは (ii) 31 K から 40 K まで  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  下で、昇温にて帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  を測定する。

上記手順の (i) 2 K までの FC プロセスを「FC2K」、(ii) 31 K までの FC プロセスを「FC31K」と呼ぶこととする。さらに、この測定では表面の効果についての比較も行うため、 $1 \text{ mm}^3$  の単結晶試料 S-1 (表 3.3.1) と、微小な単結晶試料を 30 個程度まとめ S-1 の約 3 倍の表面積/質量比とした試料 S-2 の 2 種類の試料を用いた。また、3Q 相での微小な強磁性モーメントの変化を体系的に理解する為に、常磁性相の温度  $39 \text{ K} > T_{N1}$  からの帯磁率の変化量  $\Delta\chi(T) = (\chi(T) - \chi(39\text{K}))/\chi(39\text{K}) \times 100\%$  をその指標として用いることとする。帯磁率の測定はすべて 0.1 T 下で行われているため、 $\Delta\chi(T) = M(T)/H(0.1\text{T})$  で示される  $\Delta\chi(T)$  は 0.1 T 下における磁化  $M$  の変化量と考えることもできる。図 3.3.6(a) と (b) に試料 S-1 と S-2 に対して、FC2K プロセスを様々な  $\mu_0 H_{FC}$  下において行った後に測定した  $\Delta\chi(T)$  を示す。表面積の異なる S-1 と S-2 においてほぼ同様の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性が見られることから、3Q 相での強磁性モーメントの起源が試料表面の効果によるものではないことが分かる。

また、図 3.3.6(a) と (b) の結果は、 $\text{NiS}_2$  の 3Q 相における  $\Delta\chi(T)$  の磁場方向依存性が小さいことを示している。何故なら、 $\mu_0 H_{FC} // [100]$  の磁場により FC された S-1 と  $\mu_0 H_{FC} // \text{random}$  の磁場により FC された S-2 における  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性はほぼ同様の振舞いをしているのである。さらに、 $\mu_0 H_{FC} // [111]$  の磁場によって FC された S-1 の  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  もほぼ同様の振舞いを示す (図 3.3.6(d))。

図 3.3.6(a) の  $\mu_0 H_{FC} // [100]$  の磁場により FC された S-1 の  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性をより詳しく見てみる。 $\Delta\chi(T)$  は  $-0.1 \text{ T} \leq \mu_0 H_{FC} \leq 0.1 \text{ T}$  では  $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴い単調増加しているが、 $\mu_0 H_{FC} > 0.1 \text{ T}$  では  $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴い減少し、 $\mu_0 H_{FC} = 3 \text{ T}$  と  $5 \text{ T}$  では 0 T の場

合とほぼ同様の値となる異常な振る舞いが見られた。磁性不純物やスピncyアント、スピングラスが 3Q 相で生じる強磁性の起源である場合、 $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴って  $\Delta\chi(T)$  が単調増加する振る舞いが期待されるため、 $\mu_0 H_{FC} > 0.1$  T における  $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴う  $\Delta\chi(T)$  の減少は、磁性不純物やスピncyアント、スピングラスが 3Q 相における強磁性の起源でないことを裏付ける結果である。一方で、この  $\Delta\chi(T)$  の異常な  $\mu_0 H_{FC}$  依存性は、前述のように 3Q-磁壁がその起源であり、WF ドメインが単一になる  $\mu_0 H \geq \sim 2$  T// [100] 下での WF 相への磁場中冷却 (FC) によって、3Q 相での 3Q ドメインが単一化されたとすると非常によく説明することが出来る。

次に WF ドメインによる間接的な磁場制御ではなく、3Q ドメインを直接磁場制御した場合の  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性について調べることにした。図 3.3.6(c) に (ii) FC31K プロセス : 31 K まで FC を行った後昇温にて帯磁率を測定して求めた  $\Delta\chi(T)$  を示す。3Q ドメイン自体は磁化を有さないが 3Q-磁壁にのみ強磁性成分があると考え、この強磁性成分のみが磁場に応答し配向する。この場合、磁化は  $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴って増加することが期待される。実際、単結晶試料 S-1 を用いて FC2K のプロセスを行った結果では  $\mu_0 H_{FC}$  の増加に伴って  $\Delta\chi(T)$  が単調増加することが確認できた。また、 $\mu_0 H_{FC} \geq 1$  T では  $\Delta\chi(T)$  は saturate する。

図 3.4.1 に、図 3.3.6(a) ~ (e) で示した  $\Delta\chi(T)$  の 32 K の値  $\Delta\chi(32K)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を示す。前述したように、3Q 相での強磁性モーメントの起源としては (1) 試料表面の効果、(2) 磁性不純物、(3) スピncyアント、(4) スピングラス、(5) 2 つの 3Q ドメイン間の磁壁が考えられる。しかし、試料表面積/質量 比の異なる単結晶試料 S-1 と S-2 を用い、FC2K プロセス後に測定した  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性 (S-1:図 3.3.6(a) と図 3.4.1(a)、S-2:図 3.3.6(b) と図 3.4.1(b)) より、(1) 試料表面の効果であることが否定できる。また、FC2K プロセス後に測定した  $\Delta\chi(T)$  の異常な磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性より、(2) 磁性不純物や (3) スピncyアント、(4) スピングラスが強磁性モーメントの起源であることも否定可能である。スピncy構造や磁壁の直接観測を行っていない現状では推測であるものの、以上の結果は 3Q-磁壁がその起源であることを支持する。

2 種類の 3Q スピncy構造の磁壁間に強磁性モーメントが現れる機構については、Y. Yamaji et al. [17] によって考察されている AIAO スピncy構造の場合 (図 1.2.19) と同様に、(100)、(01-1)、(111) 面において形成される 2 種類の磁気ドメインからなる磁壁で、それぞれの磁壁に垂直に強磁性モーメントが現れる事が期待される。この機構では、試料内に収まる程度磁気ドメインが小さい場合、強磁性モーメントはキャンセルし、磁化はゼロとなる。

以下では、NiS<sub>2</sub> の単結晶試料 S-1 を用いて、(i)FC2K プロセス : 3Q ドメインを WF ドメインの磁場制御によって間接的に制御した場合 ( $\mu_0 H_{FC}$ //[100] の磁場により 2 K まで FC された場合 : 図中 orange triangles) と、(ii)FC31K プロセス : WF ドメインの磁場制御による間接的磁場制御を行わなかった場合 ( $\mu_0 H_{FC}$ //[100] の磁場により 31 K まで FC された場合 : 図中 red



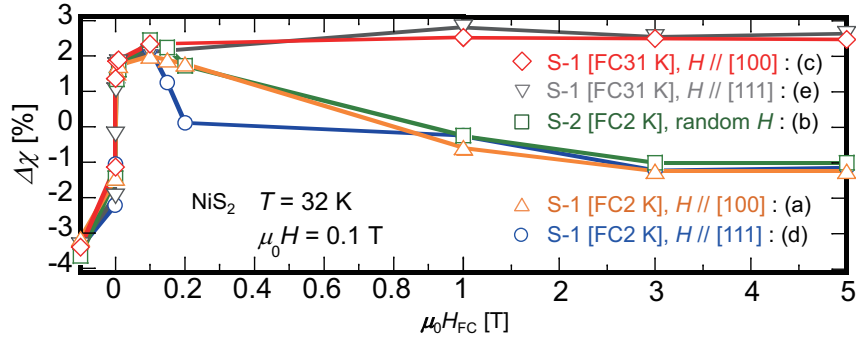


Fig.3.4.1 NiS<sub>2</sub> の 32 K における  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性。(a) S-1:FC2K で  $\mu_0 H_{FC} // [100]$  (orange triangles)、(b) S-2:FC2K で  $\mu_0 H_{FC} // random$  (green squares)、(c) S-1:FC31K で  $\mu_0 H_{FC} // [100]$  (red diamonds)、(d) S-1:FC2K で  $\mu_0 H_{FC} // [111]$  (blue circles)、(e) S-1:FC31K で  $\mu_0 H_{FC} // [111]$  (Gray inverted triangles) における  $\Delta\chi(T)$ 。FC 時に印加された磁場  $\mu_0 H_{FC} = -0.1 \sim 5$  T、測定時の磁場  $\mu_0 H = 0.1$  T。

diamonds) 後に測定した  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性が、いずれも 3Q スピン構造の磁壁に強磁性モーメントがいるとした際に説明可能であることをより詳しく解説する。

まず、(i)FC2K プロセス：3Q ドメインを WF ドメインの磁場制御によって間接的に制御した場合について述べる。図 3.4.2(i) には (i)FC2K プロセス (様々な  $\mu_0 H_{FC} // [100]$  下で 2 K まで FC した後、昇温) において測定された  $\Delta\chi(T)$  の異常な  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を説明し得る 3Q ドメインと磁壁のサイズと、磁壁間に存在する磁気モーメントの向きの振舞いを示す。

1.  $\mu_0 H_{FC} = 0$  T 下での WF 相への ZFC 後、3Q ドメインは試料サイズに対して小さく、試料中に多くの 3Q 磁壁が存在する。ZFC ( $\mu_0 H_{FC} = 0$  T) の場合、磁壁が試料に包まれる形で存在し、磁壁に垂直に現れる磁気モーメントはキャンセルするため、磁化はゼロとなる。
2.  $0 \text{ T} < \mu_0 H_{FC} \leq 0.1 \text{ T}$  下での WF 相への FC 後、3Q ドメインが大きくなり、試料を分断するように 3Q 磁壁が存在する。 $\mu_0 H_{FC}$  が増加するにつれて、3Q-磁壁間に存在する磁気モーメントの向きが揃えられるため、磁化 ( $\Delta\chi(T)$ ) が増加する。
3.  $\mu_0 H_{FC} > 0.1 \text{ T}$  下での WF 相への FC 後では、[3Q ドメインが間接的に磁場制御され大きくなる] = [3Q 磁壁と磁壁中に存在する強磁性モーメントの減少] 効果が優勢となり、 $\mu_0 H_{FC}$  が増加するにつれて、磁化 ( $\Delta\chi(T)$ ) が減少する。
4.  $\mu_0 H_{FC} \geq 3 \text{ T}$  では下での WF 相への FC 後では、ほぼ単一の 3Q ドメインが 3Q 相において形成され試料内に 3Q-磁壁がなくなる為、磁性成分が消失し磁化がゼロとなる。結果、 $\Delta\chi(T)$  が ZFC の場合と同様の値となる。

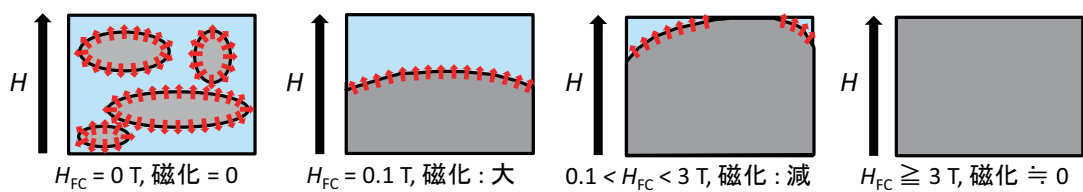
また、(ii)FC31K プロセス：WF ドメインによる間接的磁場制御を行わなかった場合について述べる。3Q-ドメイン自体は磁化を有さない為、3Q 相の直接の磁場制御を試みたこちらのプロ

セスでは、(i)FC2K プロセスの場合とは異なり、3Q ドメイン自体のサイズを制御することが難しいことに注意してその振る舞いを考察してみた。図 3.4.2(ii) には (ii)FC31K プロセス (様々な  $\mu_0 H_{FC} // [100]$  下で 31 K まで FC した後、昇温) において測定された  $\Delta\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を説明し得る 3Q-ドメインと磁壁のサイズと、磁壁間に存在する磁気モーメントの向きの振る舞いを示す。

1.  $\mu_0 H_{FC} = 0$  T 下での 3Q 相への ZFC 後は (i)FC2K プロセスの場合と同様に、3Q-ドメインは試料サイズに対して小さく、試料中に多くの 3Q-磁壁と強磁性モーメントが存在する。ZFC ( $\mu_0 H_{FC} = 0$  T) の場合、磁壁が試料に包まれる形で存在し、磁壁に垂直に現れる磁気モーメントはキャンセルするため、磁化はゼロとなる。
2.  $0 \text{ T} < \mu_0 H_{FC} \leq 0.1 \text{ T}$  下での 3Q 相への FC 後、3Q ドメインが大きくなり、試料を分断するように 3Q 磁壁が整列する。 $\mu_0 H_{FC}$  が増加するにつれて、磁気モーメント (3Q 磁壁) の向きが揃えられるため、磁化 ( $\Delta\chi(T)$ ) が増加する。
3.  $\mu_0 H_{FC} > 0.1 \text{ T}$  下での 3Q 相への FC 後は、(i)FC2K プロセスの場合と異なり、外部磁場によって 3Q 磁壁と磁壁中に存在する強磁性モーメントの減少が起こらない。3Q 磁壁に存在する磁気モーメントのみがより磁化を出す向きに配向し微小に磁化が増加するものの、 $\mu_0 H_{FC} = 1 \text{ T}$  で saturate する。

3Q スピン構造は 4 つのスピ副格子からなり、広義の磁気八極子の磁気秩序であると考えることが出来る。この場合、AIAO スピン構造の場合と同様に、time-reversal odd な磁気的な性質を有し、T. Arima [11] や S. Tardif et al. [12] で報告されているように、[111] 方向に磁場を印加することで、2 種の磁気ドメインを揃えられるという可能性も期待できる。しかし、本実験では磁場方向 [111] における (ii)FC32K プロセスを行った結果 (図 3.3.6(e) と図 3.4.1 中の (e)) においても磁場  $\mu_0 H_{FC}$  によって 3Q ドメインのサイズが増大する等の振る舞いは確認できなかった。今後、3Q スピン構造の磁場応答については、より大きな FC 磁場下での測定や中性子散乱実験等を行ってドメインの直接観測をする必要がある。

## (i) FC2Kプロセス : WF相までの磁場中冷却過程



## (ii) FC31Kプロセス : 3Q相までの磁場中冷却過程

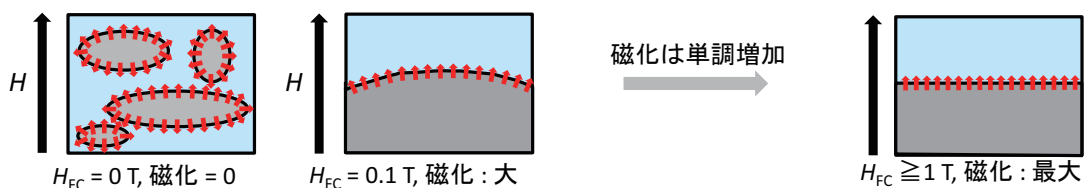


Fig.3.4.2 NiS<sub>2</sub> の単結晶試料における  $\Delta\chi(T)$  の異常な  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を 3Q 相で生じる強磁性モーメントが 3Q 磁壁から生じていると仮定した場合に考えられる、3Q 相での 3Q-ドメインと 3Q-磁壁、磁壁間に生じる強磁性モーメントの  $\mu_0 H_{FC}$  依存性の説明図。(i) は FC2K プロセス後、(ii) は FC31K プロセス後の振舞い。

### 3.5 本章のまとめ

3Q 構造を有するパイライト型反強磁性体  $\text{NiS}_2$  の純良単結晶試料における研究から以下の知見が得られた。

単結晶育成方法について：Te-flux 法を用いて育成した  $\text{NiS}_2$  単結晶試料は、CVT 法で合成された先行研究の試料に比べて磁性や輸送特性への表面の寄与が小さく、3Q スピン構造由来の物性を観測するのに適している。

抵抗、比熱、帯磁率測定の結果、 $T_{N1} = 38 \text{ K}$  で 3Q 相への転移、 $T_{N2} = 30 \text{ K}$  以下で WF 相への転移を観測した。WF 相では磁場下での冷却によって WF ドメインが揃えることが出来、先行研究の結果と同様、3 T 以上の磁場中冷却によってほぼ単一の WF ドメインとなる事が明らかになった。また、3Q 相では ZFC と FC 後に測定した帯磁率に強磁性モーメントの存在を示すヒステリシスが観測された。このヒステリシスは、AIAO スピン構造を示す  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  で観測されたヒステリシスと同様に測定磁場方向依存性が小さい。

その強磁性モーメントの起源を明らかにするために、WF-ドメインを FC により磁場制御した後昇温し、3Q 相においてその帯磁率の温度依存性を確認した結果、異常な磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性が確認された。この振る舞いは、(1) 強磁性モーメントの起源が磁壁であること、(2) WF ドメインを磁場制御することによって間接的に 3Q ドメインを制御することが可能であることを支持する結果である。

上記の結果は、帯磁率というマクロな物理量から予測した結果である為、今後、中性子散乱等の直接観測によって実際のドメインの構造やダイナミクスを明らかにする必要がある。

## 第 4 章

# MnTe<sub>2</sub> : 実験

### 4.1 本章の目的

第 3 章の NiS<sub>2</sub> の WF 相への FC を行い測定された帯磁率の異常な磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性から、3Q スピン構造に自発磁化を持たせることによって、そのドメインを磁場制御できるという指針を得た。

本章では、3Q 相が  $T \leq \sim 87$  K と比較的広い温度範囲で実現する MnTe<sub>2</sub> を用いて、異方的圧力により生じるピエゾ磁気効果によって (磁気構造の対称性を変化させることによって)、3Q スピン構造自体に自発磁化を誘起させることで (1) 反強磁性非共面スピン構造 : 3Q スピン構造を制御/単一化し、(2) 3Q スピン構造に対応して変化する事が期待されるスカラースピンカイラリティに由来した輸送特性の変化を観測することを目的に実験をおこなった。第 3 章では FC 冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  を印加し、試料を冷却することによるドメインの制御を行ったが、本章の実験では FC のドメイン制御に加え、 $T \leq T_N$  以下での等温での磁場掃引によるドメインの制御を試みた。それらの結果を以下で報告する。

### 4.2 先行研究

MnTe<sub>2</sub> は NiS<sub>2</sub> と同様、パイライト構造 ( $Pa\bar{3}$ ,  $T_h^6$ ) を有し、Mn と Te のダイマーが NaCl 構造を形成している。また、磁性イオンに着目すると  $S = 5/2$  の Mn<sup>2+</sup> が面心立方格子を組んでいることが分かる [22]。結晶構造は 4.2 K の低温まで構造相転移がなくパイライト構造のままであることが低温 X 線回折によって確認されている [74]。MnTe<sub>2</sub> の帯磁率測定から求めたワイス温度は  $\theta_W = -605$  K [75] ( $-472$  K [23]) である一方で、それより低温の約 87 K で反強磁性的長距離秩序を形成することから [23]、この物質が強いフラストレーションを有していることが分かる。

中性子回折実験により磁気構造も同定されており、 $T_N \sim 87$  K 以下の反強磁性相において面心立方格子上で第一種反強磁性秩序を形成し [22]、辺共有する四面体格子点上のスピンは [111],

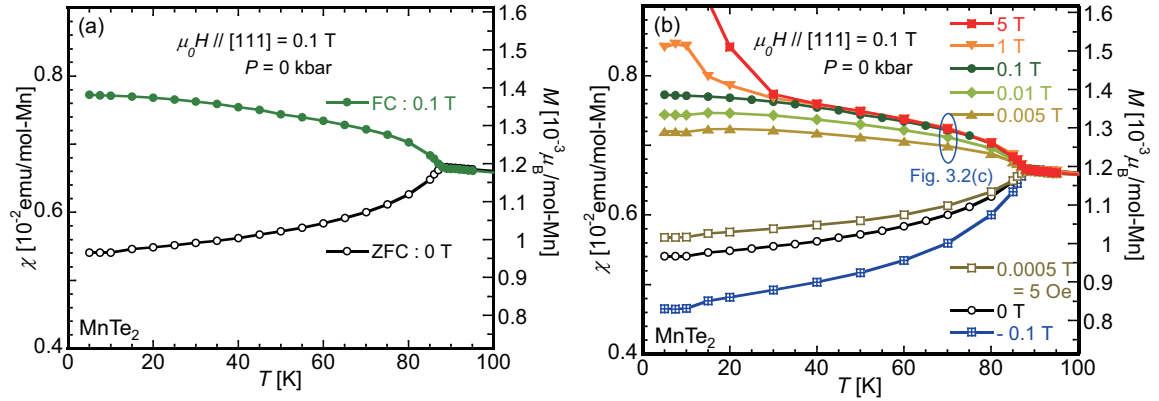


Fig.4.3.1 MnTe<sub>2</sub> の (a)  $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下での帯磁率の温度依存性  $\chi(T) = M(T)/H$ 。ZFC ( $\mu_0 H_{FC} = 0$  T に対応) (black circles)、FC ( $\mu_0 H_{FC} = 0.1$  T に対応) (green circles)。 (b)  $T_N \gg T$  から測定最低温度の 5 K まで  $\mu_0 H_{FC}$  下で磁場中冷却 FC した後、 $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下で昇温にて測定された  $\chi(T)$

$[-111]$ ,  $[1-11]$ ,  $[11-1]$  のいずれかの方向を向いている 3Q スピン構造となることが報告されている。また、4 K での磁気モーメントは  $4.28 \mu_B$  である [24]。

電気抵抗測定よりエネルギーギャップは転移温度以上 (以下) で 0.039 (0.011) eV と Mn が非局在化寸前の状態であることも明らかにされている [76, 77]。Mott 絶縁体として知られる NiS<sub>2</sub> も MnTe<sub>2</sub> と同様の 3Q スピン構造を有し、 $d$  電子が非局在化寸前の状態であることから、特徴的なスピン構造は  $d$  電子の非局在化寸前で高次の摂動の寄与が大きくなることにより実現している可能性が考えられている [64]。

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 MnTe<sub>2</sub> の磁性

#### 異方的圧力による磁気ドメイン制御の試み

図 4.3.1(a) に  $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下において測定した MnTe<sub>2</sub> 単結晶試料の帯磁率の温度依存性  $\chi(T) = M(T)/H$  を示す。  $T \leq T_N = 88$  K において、前節で述べた NiS<sub>2</sub> と同様、ZFC  $\chi(T)$  と FC  $\chi(T)$  間に微小なヒステリシスが生じる。先行研究においても、M. S. Lin et al. [23] や O. Okada et al. [78] によって行われた帯磁率測定から  $T \sim 87$  K で反強磁性相転移が起こる事、J. M. Hasting et al. [79] や P. Burlet et al. [24] によって行われた Mössbauer や中性子散乱実験によって、その磁気構造が 3Q スピン構造であることが報告されていることから、我々の試料において測定された  $T \leq T_N$  の磁気ヒステリシスは、NiS<sub>2</sub> での議論と同様に 3Q 磁壁間の強磁性モーメントによるものであると考えられる。

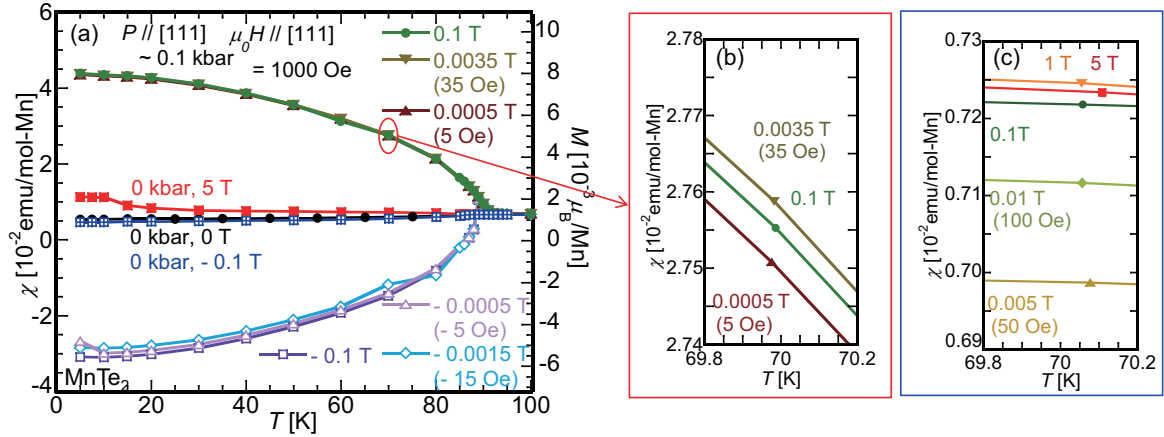


Fig.4.3.2 MnTe<sub>2</sub> の (a) 異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar を印加し測定した  $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下の  $\chi(T)$ 。図中の磁場は磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  に対応。なお、各  $\chi(T)$  は  $T_N \gg T$  から測定最低温度の 5 K まで  $\mu_0 H_{FC}$  下で磁場中冷却 FC した後測定した。(b) 図 4.3.2(a) 中の赤丸部分の拡大図。 $P//[111] \sim 0.1$  Kbar では  $\mu_0 H_{FC} = 0.0005 \sim 0.1$  T において系統的な  $\mu_0 H_{FC}$  依存性が見られない。(c) 図 4.3.1(b) 中の青丸部分の拡大図。異方的圧力がかけられていない場合には  $\mu_0 H_{FC} = 0.0005 \sim 0.1$  T において系統的な  $\mu_0 H_{FC}$  依存性が見られる。

次に我々は、前章で NiS<sub>2</sub> の単結晶試料を用いて行ったのと同様の帯磁率  $\chi(T)$  の磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  依存性の測定を試みた。この冷却過程を FC5K プロセスとし、その手順について以下に再掲する。

1.  $T = 300$  K  $\gg T_N = 88$  K において磁場  $\mu_0 H_{FC} = -0.1 \sim 5$  T を印加して試料を 5 K (3Q 相) まで冷却する。
2. FC 後、5 K において印加磁場  $\mu_0 H$  を  $\mu_0 H_{FC}$  から 0.1 T へ変更する。
3. 5 K から  $\mu_0 H = 0.1$  T 下で、昇温にて帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  を測定する。

MnTe<sub>2</sub> は NiS<sub>2</sub> のような WF 相が発現しない為、どの温度域に対する FC も NiS<sub>2</sub> で行われた (ii)FC31K プロセスに対応した操作となり、[磁壁に存在すると考えられる微小な強磁性モーメントが磁場によって配向する] = [磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  の増加と共に  $\chi(T)$  が単調増加する振る舞い] が期待される。図 4.3.1(b) に示した、 $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下で測定された MnTe<sub>2</sub> の  $\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性では、 $\mu_0 H_{FC}$  の増加と共に  $\chi(T)$  が単調増加する振る舞いが観測された。この結果は、前述のように MnTe<sub>2</sub> の 3Q 相では 2 種類の 3Q ドメインが分散した状態であることを支持する。

NiS<sub>2</sub> の実験結果から、3Q スピン構造に distortion が入る等で、磁壁でなくバルクのスピン構造 (3Q スピン構造) 自身が自発磁化を持つ状態が実現した場合、磁場中冷却によりドメインを磁場制御し単一化できることが分かっている。そこで、MnTe<sub>2</sub> に異方的圧力を印加しピエゾ磁気効

果により 3Q スピン構造自体に強磁性モーメントを誘起することで、3Q ドメインが磁場制御できるかどうか確認する実験を行った。

MnTe<sub>2</sub> の磁気点群  $m\bar{3}$  を考慮すると、[111] もしくは [110] に異方的圧力を印加した場合、ピエゾ磁気効果により自発磁化が誘起され、[100] に異方的圧力を印加した場合には自発磁化が現れない事が予測できる。(具体的な計算や計算に用いた磁気点群  $m\bar{3}$  のピエゾ磁気テンソルは R. R. Birss の著書 [80] を参考にした。)

本実験の為に準備した PBI 製の胴体と CuBe 製のピストンからなる磁化測定用の異方的圧力印加セルを用いて、(111) 面に平行にプレート状に加工された MnTe<sub>2</sub> の単結晶試料に異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar を印加し FC5K プロセス後に  $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T 下で測定した  $\chi(T)$  を図 4.3.2(a) へ示す。異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar 下での  $\chi(T)$  は磁気点群によるピエゾ磁気効果の部分で予測した通り自発磁化が誘起された。 $\mu_0 H_{FC}$  依存性は常圧下における測定と異なり、 $\mu_0 H_{FC} \leq -0.0005$  T (−5 Oe) では下凸になり全ての  $\mu_0 H_{FC}$  下での  $\chi(T)$  がオーバーラップし、 $\mu_0 H_{FC} \geq 0.0005$  T (5 Oe) では上凸になり全ての  $\mu_0 H_{FC}$  下での  $\chi(T)$  がオーバーラップする。上凸と下凸に対応した振る舞いは時間反転操作で接続される + と − の 3Q ドメインに対してピエゾ磁気効果によって誘起される自発磁化の向きが逆となることに対応している。また、上凸と下凸それぞれにおいて、 $\chi(T)$  に  $\mu_0 H_{FC}$  による違いが現れずオーバーラップする振る舞いは、+3Q ドメインと-3Q ドメインが単一化しているためだと理解できる。より詳細に  $\chi(T)$  の  $\mu_0 H_{FC}$  依存性を確認する為に、異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar 下 (4.3.2(a)) と常圧下 (4.3.1(b)) における  $\chi(T)$  の値を適当な温度域 (70 K) において拡大した結果を図 4.3.2(b) と (c) にそれぞれ示す。常圧下では  $\mu_0 H_{FC}$  による系統的な  $\chi(T)$  の変化が見られた一方で、異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar 下では  $\mu_0 H_{FC}$  による変化が小さく、且つ、系統的な変化が見られない事が分かる。これらは、+3Q ドメインと-3Q ドメインが異方的圧力下において磁場中冷却によって単一化していることを支持する結果である。

この実験で観測された MnTe<sub>2</sub> の異方的圧力下で 3Q 相において生じる自発磁化の起源について考察してみる。既に上述した「1. ピエゾ磁気効果」の他に考えられる起源としては、スカラースピンカイラリティ  $\chi_{ijk}$  が秩序化し系の中で有限となることで、電子が仮想磁場を感じ、特定方向にサイクロトロン運動することで生じる「2. 軌道磁化」[73]、NiS<sub>2</sub> や常圧の MnTe<sub>2</sub> の 3Q 磁壁で生じる「3. 磁壁強磁性」、「4. DM 相互作用」、「5. 不純物」が挙げられる。しかし、前述のように異方的圧力下では [3Q 磁壁間において存在する強磁性モーメントが磁場によって配向する振る舞い] = [磁場中冷却磁場  $\mu_0 H_{FC}$  の増加と共に  $\chi(T)$  が単調増加する振る舞い] が見られず、 $\chi(T)$  が  $\mu_0 H_{FC}$  の正負によって上凸と下凸のいずれかの振る舞いを見せる為、「3. 磁壁強磁性」がその起源でないと考えることが出来る。「4. DM 相互作用」については、異方的圧力により結晶の対称性が変わることにより生じる可能性が考えられるが、その場合「1. ピエゾ磁気効果」に



包括できると考えられる。また、異方的圧力下でのみ強磁性が現れることから「5. 不純物」の可能性も否定できる。また「2. 軌道磁化」について、Shindou et al. [73] によると、3Q スピン構造では「1. ピエゾ磁気効果」に関する対称性の議論と同様に、[111] もしくは [110] に異方的圧力を印加した場合に自発磁化が誘起され、[100] に異方的圧力を印加した場合には自発磁化が現れないという計算結果が報告されており、「4. DM 相互作用」と同様に対称性の変化から生じる自発磁化として、広義の「1. ピエゾ磁気効果」と考えることが出来る。以上より、 $\text{MnTe}_2$  の異方的圧力下で 3Q 相において生じる自発磁化の起源は「1. ピエゾ磁気効果」であると考えることが出来る。異方的圧力を印加することによって、ピエゾ磁気効果によりバルクのスピン構造自体に磁化を誘起し、その磁化が外部磁場とカップルすることにより、ドメインが単一化出来ることが明らかになった。

#### 異方的圧力下での帯磁率の温度依存性 $\chi(T)$

次に、異方的圧力印加方向の依存性を明らかにするために、異方的圧力を印加した場合の  $\text{MnTe}_2$  の  $\chi(T)$  を測定した。図 4.3.3 に、[111](a)、[110](b)、[100](c) に  $P \sim 0.1$  kbar の圧力と  $\mu_0 H // [111] = 0.1$  T の磁場を印加した場合の帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  を示す。前述のように、異方的圧力下の  $\text{MnTe}_2$  では数 Oe 以下の非常に微小な磁場での磁場中冷却でそのドメインの状態が変化する。MPMS 等の測定装置ではゼロ磁場と設定した場合にも、装置内に微小な残留磁場が残っている場合がある。通常の磁性体では磁気構造に顕著な影響が出ない程度に微小な磁場である為、ZFC(ゼロ磁場)として扱われることが一般的であるが、異方的圧力下の  $\text{MnTe}_2$  では微小な磁場であってもそのドメイン状態に影響があると考えられる。実際、本測定に使用した装置でのゼロ磁場冷却過程 ZFC で測定した  $\chi(T)$  が下凸 となっており、装置内に 数 Oe 程度の微小な残留磁場が残っており、その影響を受けていることが考えられる。その為以下では、ZFC と示していた冷却過程を負に微小な磁場がかかっている場合の冷却過程と考え、 $\text{MnTe}_2$  の一軸圧下の測定においては ZFC(−) と示して、そのデータを扱うこととする。

前述の対称性の議論において、3Q スピン構造では圧力方向によって自発磁化を出す方向 ( $P//[111]$ ,  $[110]$ ) と出さない方向 ( $P//[100]$ ) を計算したが、測定結果もこの計算結果に整合し、 $P//[111]$ ,  $[110]$  では  $10^{-2}$  [emu/mol-Mn] =  $10^{-3}$  [ $\mu_B$ /mol-Mn] オーダーの弱強磁性が生じ、 $P//[100]$  では同程度の弱強磁性モーメントは出現しないことが分かった。

また、共同研究者である理研 CEMS の是常上級研究員と有田チームリーダーにより第一原理計算により異方的圧力によって誘起される自発磁化が求められた。計算条件としては、GGA (PBE) を用い、図 4.3.4(a) のように磁性イオン Mn が fcc 格子の上に配置されたパイライト構造の  $\text{MnTe}_2$  ユニットセル (一辺が 6.9245 Å) を一単位として、 $P//[111]$  の場合には図 4.3.4(b) に示したように、 $\text{MnTe}_2$  単位格子を作る辺のうち下 3 辺 (それぞれの辺は図 4.3.4(a) 示された色つきの辺に対応) がそれぞれなす角  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  とした時 (常圧では  $90^\circ$ ), 圧力によって変化する

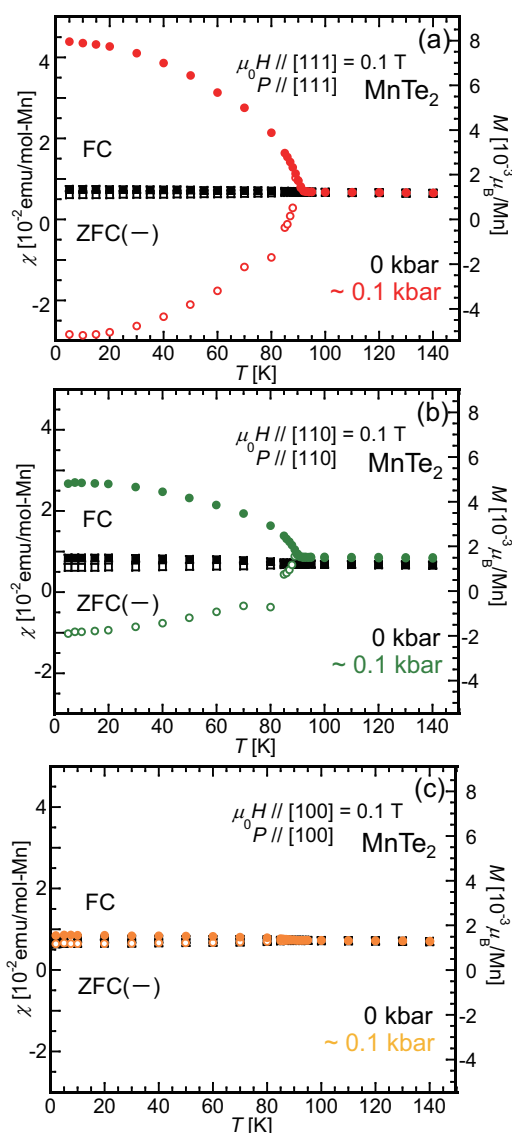


Fig.4.3.3  $\text{MnTe}_2$  の異方的圧力  $P$  を印加し測定した  $\mu_0 H // [111] = 0.1 \text{ T}$  下の帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$ 。磁場と圧力方向は (a)[111] 方向で  $P = 0 \text{ kbar}$  (black circles)、 $P \sim 0.1 \text{ kbar}$  (red circles)、(b)[110] 方向で  $P = 0 \text{ kbar}$  (black circles)、 $P \sim 0.1 \text{ kbar}$  (green circles)、(c)[111] 方向で  $P = 0 \text{ kbar}$  (black circles)、 $P \sim 0.1 \text{ kbar}$  (orange circles) に対応。なお、各  $\chi(T)$  は測定最低温度の  $5 \text{ K}$  から昇温にて測定した。図中 ZFC(-) と示したデータは、設定磁場は  $0 \text{ T}$  であるが、装置内に通常の試料では無視できる程度の微小な負の残留磁場が残っており、- 数 Oe 程度の磁場中冷却をしたことに対応する (詳細は本文に記載)。本試料では微小磁場で FC と記したデータは  $0.1 \text{ T}$  ( $1000 \text{ Oe}$ ) の磁場中にて冷却後に測定した。

$\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  の角度 ( $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ ) を圧力に対応するパラメータとして計算が行われた。また、 $P // [110]$  の場合には図 4.3.4(c) に示したように、3 辺がそれぞれなす角  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  の内、圧力

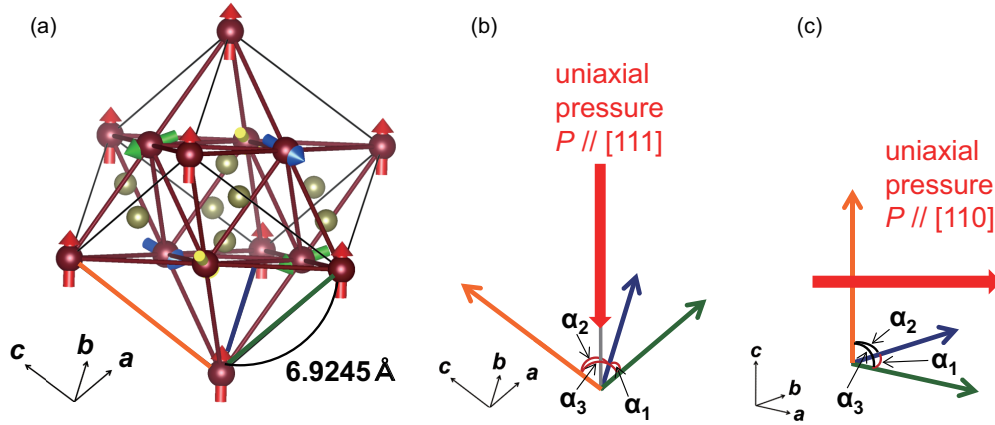


Fig.4.3.4 (a)MnTe<sub>2</sub> の結晶構造で紙面上方向を [111] 方向としたもの。(b) 第一原理計算によって [111] 方向への異方的圧力に対する物性の変化を計算する際の概要図。図中赤矢印で示した [111] 方向への異方的圧力印加時の、MnTe<sub>2</sub> 単位格子を作る辺のうち下 3 辺がそれぞれなす角  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$  (常圧では 90°) の変化をパラメータに圧力によって誘起される自発磁化を計算した。(c) 第一原理計算によって [110] 方向への異方的圧力に対する物性の変化を計算する際の概要図。MnTe<sub>2</sub> 単位格子を作る辺のうち図の 3 辺がそれぞれなす角  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  とした時 (常圧では 90°)、図中赤矢印で示した [110] 方向への異方的圧力印加時には  $\alpha_1$  の角度が変わる為、の変化をパラメータとして、圧力によって誘起される自発磁化を計算した。  $\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$  から変化しない。

印加に伴い変化する  $\alpha_1$  を圧力に対応するパラメータとし、計算が行われた。 $P//[110]$  では  $\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$  のまま変化しない。ここでは、モーメントのサイズは変化せず、スピンの角度だけが変化した場合を考えている。異方的圧力  $P//[111]$  と MnTe<sub>2</sub> ユニットセルの各頂点がなす角  $\alpha$  ( $= \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ ) との関係は図 4.3.3(b) に示す様に、 $\alpha$  が 90° から  $\sim 1^\circ$  変化すると約 3 GPa の圧力を印可したことに対応する。今回実験では 0.1 kbar の圧力を印加したため、1/100° オーダーで角度を変化をしたと換算できる。

上記の条件により計算された、 $P//[111]$  と [110] に異方的圧力が印可された場合に格子が歪む事により誘起される自発磁化の圧力依存性  $M(P)$  は、図 4.3.5 示す様に  $M(P//[111]) \sim 2 M(P//[110])$  となることが求められた。図中の丸、四角、三角のシンボルはそれぞれ異なる計算条件のもとで計算されたことを示す。また、弱い圧力領域では計算結果にエラーバーが多いため、高圧力側の値を用いて上述の  $M(P//[111]) = 2 M(P//[110])$  を求めた。 $P//[111] \sim 0.1$  Kbar で 90° から  $\sim 0.01^\circ$  角度変化すると考えると、印加時に誘起される自発磁化は  $\sim 10^{-3} \mu_B$  と計算でき、図 4.3.3(a) の結果と整合していることが分かる。

上記測定に加え、異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar を印加し、 $\mu_0 H // [111] = 7$  T 下で測定した帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  を図 4.3.6 に示す。測定は ZFC と FC 後に測定最低温度 5 K から昇温にて行った。また、0.1 T 下での測定と同様、異方的圧力下でのゼロ磁場冷却過程では装置の微

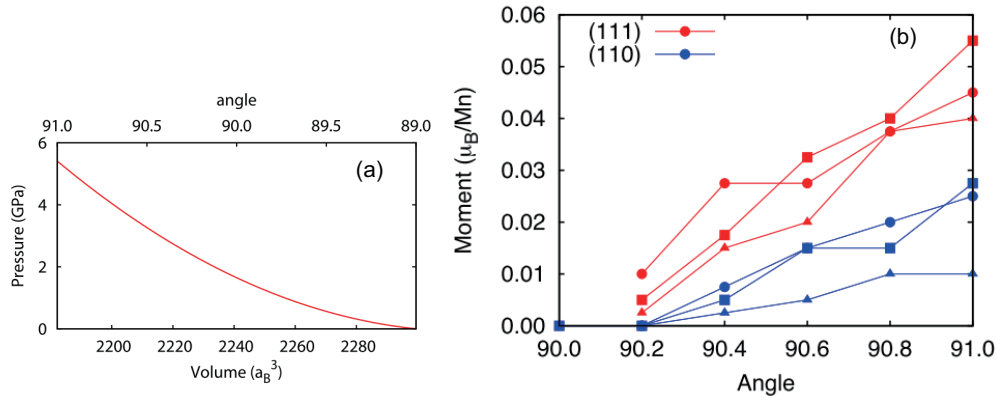


Fig.4.3.5 第一原理計算によって求められた  $\text{MnTe}_2$  の (a) 異方的圧力  $P//[111]$  と単位格子を作る辺のなす角  $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ 、体積の関係。 $\alpha$  は常圧では  $90^\circ$ 。(b)  $P//[111]$  と  $[110]$  に異方的圧力が印可された場合に格子が歪む事により誘起される自発磁化  $M$ 。図中の丸、四角、三角のシンボルはそれぞれ異なる条件により行われた計算結果に対応。

小さな負の残留磁場が、試料へ影響を及ぼす為、ZFC ではなく ZFC(−) と記した。

常圧では ZFC と FC 間には低温での非常に小さなヒステリシスしか確認出来ず、 $T = T_N = 88$  K で反強磁性転移に対応した  $\chi(T)$  の減少を示す。一方で、 $P//[111] \sim 0.1$  Kbar 下では自発磁化の誘起に伴って、低温での ZFC(−) と FC 間でのヒステリシスが増大する。しかし、ヒステリシスは  $T_N$  直下から生じてはいない。 $60 \leq T \leq T_N$  では ZFC と FC の  $\chi(T)$  はオーバーラップし、 $T < 60$  K からヒステリシスが生じていることが確認できる。この振る舞いは、異方的圧力により生じた強磁性モーメントが、 $60 \leq T \leq T_N$  の温度領域では 7 T の外部磁場で制御可能であることを支持する結果である。強磁性モーメントの向きが正から負 (負から正) へと反転する際の 3Q スピン構造や 3Q ドメインのダイナミクスについては、改めて考察する。

#### 異方的圧力下での磁化の磁場依存性 $M(H)$

図 4.3.7 に  $[111](a')$ 、 $[110](b)$ 、 $[100](c)$  に  $P \sim 0.1$  Kbar の圧力と磁場  $\mu_0 H$  を印加し測定した  $\text{MnTe}_2$  の磁化の磁場依存性  $M(H)$  を示す。各温度での測定は  $T > T_N$  から ZFC(−) 冷却過程の後行い、次の温度での測定の前には再度転移温度以上に昇温し、 $T > T_N$  から ZFC(−) 冷却を行った。同一の磁場方向  $\mu_0 H//[111]$  における異方的圧力  $P//[111]$  の効果を見てみると、図 4.3.7(a) に示した常圧での  $\mu_0 H//[111]$  下での  $M(H)$  ではヒステリシスは生じておらず、 $\mu_0 H$  が磁場に線形に比例する一般的な反強磁性体の振舞いを見せる一方で、 $P//[111] \sim 0.1$  Kbar、 $\mu_0 H//[111]$  下では自発磁化の誘起に伴って、 $T_N$  以下でヒステリシスが現れる。この振る舞いは、 $\chi(T)$  で見られた振舞いと整合している。以上の結果はピエゾ磁気効果によって生じた自発磁化は  $\mu_0 H \leq 7$  T の外部磁場によって反転可能であることを支持する。

また、その圧力方向依存性は帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  で得られた結果と同様に、 $[111]$  &  $[110]$

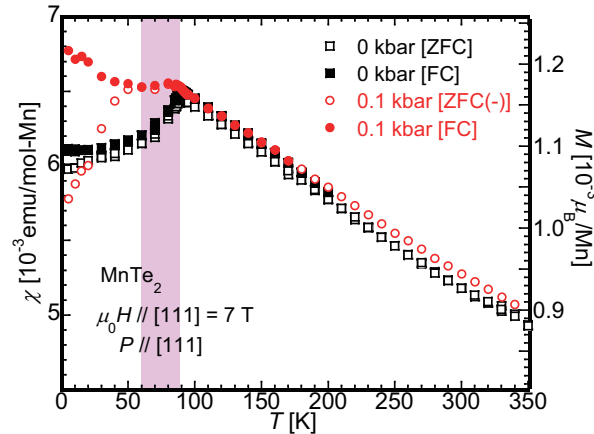


Fig.4.3.6 異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar を印加し、 $\mu_0 H // [111] = 7$  T 下で測定した帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$ 。図中 ZFC(-) と示したデータは、設定磁場は 0 T であるが、装置内に微小な負の残留磁場が残っており、一 数 Oe 程度の磁場中冷却に対応する。FC と記したデータは 7 T の磁場中にて冷却後に測定した。

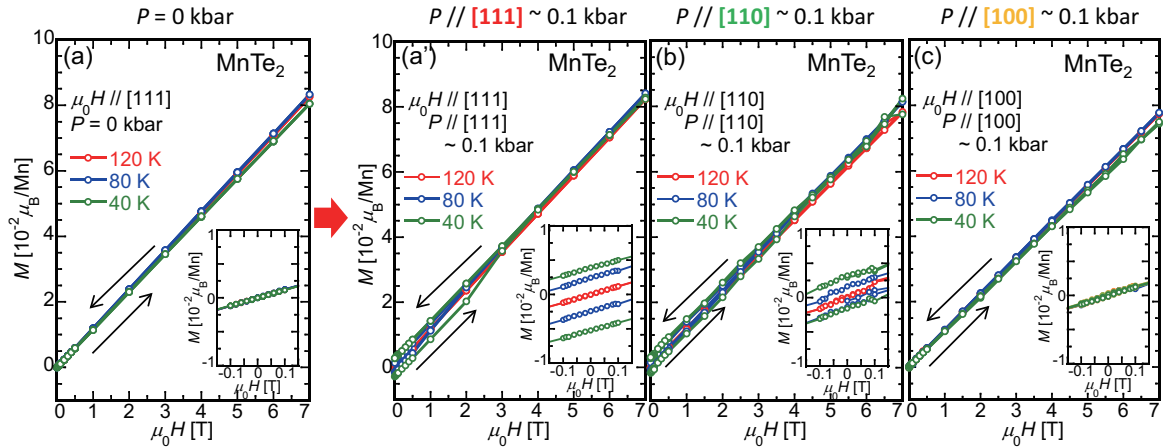


Fig.4.3.7 MnTe<sub>2</sub> の (a) 常圧、 $\mu_0 H // [111]$  下での磁化の磁場依存性  $M(H)$ 、(a')  $P//[111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [111]$  下での  $M(H)$ 。常圧での結果 (a) と比較すると、異方的圧力印加による自発磁化の誘起に伴って、 $T_N$  以下でヒステリシスが現れることが分かる。(b)  $P//[110] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [110]$  下での  $M(H)$ 。(c)  $P//[100] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [100]$  下での  $M(H)$ 。Inset:  $\mu_0 H = 0$  T 付近における拡大図。

方向への異方的圧力では強磁性が現れ、[100] 方向への圧力では強磁性は現れないという、3Q スピン構造の磁気点群から推定できるピエゾ磁気効果の発現方向と同様の結果が得られると共に、図 4.3.7 に示した  $P \sim 0.1$  Kbar の圧力下でのゼロ磁場における  $M(H)$  のからも分かるように、ピエゾ磁気効果により現れる自発磁化の大きさが  $M//[111] = 4.6 \times 10^{-3} \mu_B @ 40$  K で、[111] と [110] 方向での比が  $M//[111] \sim 2M//[110]$  のように、第一原理計算の結果と整合する。

磁化の磁場依存性  $M(H)$  の詳細な温度変化と磁化過程を明らかにするため、MnTe<sub>2</sub> 単結晶

試料の [111] 方向に磁場と異方的圧力  $P \sim 0.1$  kbar を印加し、20 K から 160 K まで測定した  $M(H)$  を図 4.3.8(a) に示す。こちらについても、各温度での測定は  $T > T_N$  から ZFC(−) 冷却過程の後に行い、次の温度での測定の前には再度転移温度以上に昇温し、 $T > T_N$  から ZFC(−) 冷却過程を行った。

前述の図 4.3.7(a') の場合と同様に、 $P/[111]$  の異方的圧力によって自発磁化が誘起されヒステリシスが生じていることが分かる。また、異方的圧力によって誘起された自発磁化の磁場変化を理解する為に、測定した磁化を磁場に線形に比例する部分 (反強磁性の 3Q スピン構造の磁場に対する応答) と、磁場に線形に比例しない部分 (異方的圧力により誘起された自発磁化の磁場に対する応答) の分離を試みた。その方法は、図 4.3.8(b) に示す様に、

1. 測定した  $M(H)$  の  $\mu_0 H \leq 4$  T と  $\mu_0 H \geq 4$  T に対して、linear fit し、それぞれの磁場領域での傾き ( $M(H)$  の磁場に対する線形成分) を求める。
2. 2 つの磁場領域での傾きを平均し、切片をゼロとした  $M(H)$  の磁場に対する線形成分  $M_{\text{lin}}(H)$  を求める。
3.  $M(H)$  から線形成分  $M_{\text{lin}}(H)$  を差し引き、これを磁化の磁場に線形に比例しない部分  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  とする。

以上のように求めた  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  を図 4.3.8(c)  $60 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$  と (d)  $20 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  に示す。3Q 相への転移温度以下 ( $T < T_{N1} = 88 \text{ K}$ ) から自発磁化が生じていることが分かる。また、 $T = 80, 70, 60 \text{ K}$  においてはヒステリシスの中心は原点にあるのに対し、 $T \leq 50 \text{ K}$  では中心が負の方向へシフトする振る舞いが観測された。

初めに、図 4.3.8(c) に示された symmetric なヒステリシスを示す  $T = 80, 70, 60 \text{ K}$  での  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  を用いて、その磁化過程を考察してみる。異方的圧力によって誘起された強磁性モーメントは、+7 T から −7 T (−7 T から +7 T) へのスイープの際に、 $\mu_0 H_R = - (+) 0.5 \sim 0.75 \text{ T}$  の磁場を印加することで、その強磁性モーメントの向きを正から負 (負から正) へと反転させることが出来る。飽和磁化の絶対値は正負共に同じ値を取っており、これは強磁性モーメントが完全に反転していることを支持している。 $\mu_0 H_R$  は正もしくは負に単一化されているドメインが有する自発磁化を反転させるために必要なエネルギーであり、 $\mu_0 H_R > \mu_0 H$  の磁場を印加することで、初めて強磁性モーメントの反転を誘起することが出来る。保持力は 1 T 程度であることも測定結果から明らかになった。保持力  $H_C$  は磁壁移動ではなく磁化回転のみを考えると、磁気異方性エネルギー  $K_u$  と飽和磁化  $M_S$  を用いて、 $H_C \approx 2K_u/M_S$  で与えられる。上式を用いることで、 $60 \text{ K} \leq T \leq T_N$  の磁気異方性エネルギー  $K_u \sim 0.4 \mu\text{eV/unit-cell}$  と求めることが出来る。

$T \leq 50 \text{ K}$  において観測された  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  のヒステリシスが asymmetric となる振る舞

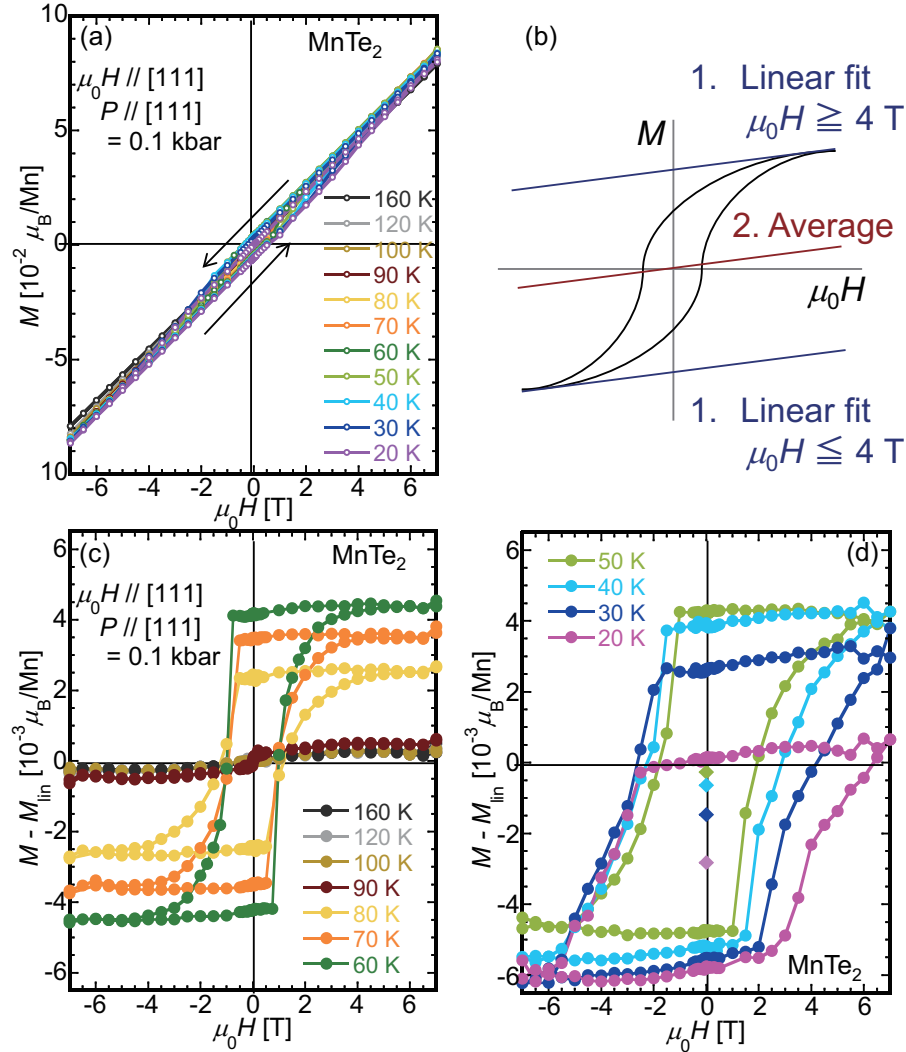


Fig.4.3.8 MnTe<sub>2</sub> の (a)  $P//[111] \sim 0.1 \text{ kbar}$ 、 $\mu_0 H//[111]$  下での磁化の磁場依存性  $M(H)$ 。  $20 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$  の温度範囲を測定。 (b) 測定した  $M(H)$  から磁場に対して線形な成分  $M_{\text{lin}}(H)$  の導出方法。 (c)  $60 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$  の  $P//[111] \sim 0.1 \text{ kbar}$ 、 $\mu_0 H//[111]$  下での磁化から線形成分を差し引いた  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$ 。 (d)  $20 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  における  $P//[111] \sim 0.1 \text{ kbar}$ 、 $\mu_0 H//[111]$  下での  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$ 。

い (図 4.3.8(d)) は、ZFC(−) 冷却過程によって単一に揃えられた-3Q ドメイン (図 4.3.2(a) 下凸の  $\chi(T)$  の振舞いを示すドメイン) が有する強磁性モーメントが 7 T 以下の外部磁場では完全に反転できないことを示している。  $T \leq 50 \text{ K}$ 、各温度での強磁性モーメントを完全に反転させる磁場を明らかにするためにはより大きな外部磁場を用いた測定を行う必要がある。また、この温度域では  $T = 50, 40, 30, 20 \text{ K}$  と温度が下がり、ヒステリシスの中心が負方向へシフトしていくとともに、 $\mu_0 H_R = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 \text{ T}$  と  $H_C = 1.8, 2.6, 3.3, 3.8 \text{ T}$  のように増加する振る舞いが見られた。ここでの  $H_C$  は、ヒステリシスの中心に対応する磁化が観測された磁化曲線中



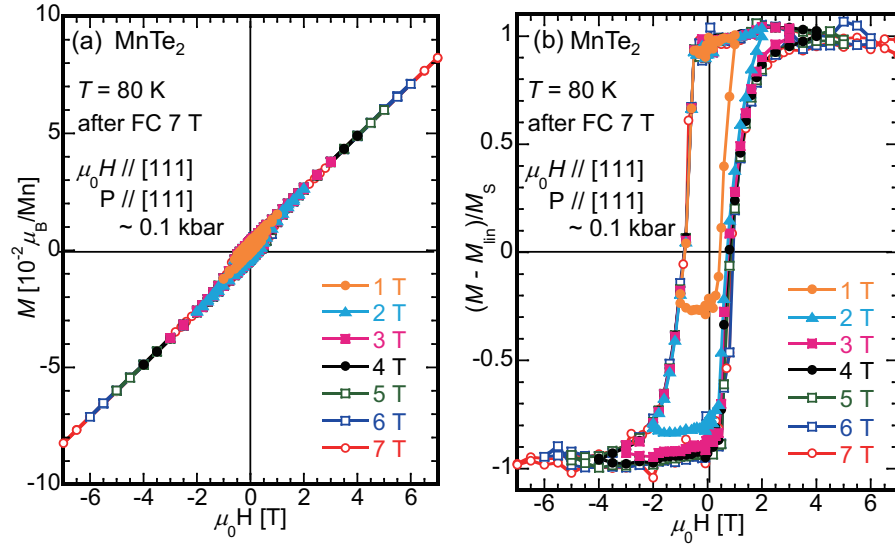


Fig.4.3.9 MnTe₂ の (a)  $P//[111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H//[111]$  下での  $T = 80$  K における磁化の磁場依存性  $M(H)$ 。 (b) 測定した  $M(H)$  から磁場に対して線形な成分  $M_{\text{lin}}(H)$  の導出方法。 (b) 80 K の  $P//[111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H//[111]$  下での磁化から線形成分を差し引いた自発磁化の磁場依存性を飽和磁化で規格化した値  $(M(H) - M_{\text{lin}}(H))/M_S$ 。  $M_{\text{lin}}(H)$  の導出方法は図 4.3.8(b) と同様。

の磁場を用いている。

上記  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  の振舞いは、図 4.3.6 に示した異方的圧力  $P//[111] \sim 0.1$  Kbar を印加し、 $\mu_0 H // [111] = 7$  T 下での  $\chi(T)$  で見られた転移温度以下で ZFC(-) と FC 間にヒステリシスを生じる温度 ( $T < 60$  K) と、ヒステリシスを生じずオーバーラップする温度 ( $60 \text{ K} \leq T \leq T_N$ ) と consistent である。

7 T の磁場掃引で symmetric なヒステリシスを示している温度  $T = 80$  K において、掃引磁場  $\mu_0 H = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$  T を変化させ測定した  $P//[111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H//[111]$  下での磁化の磁場依存性  $M(H)$  と自発磁化の磁場依存性  $(M(H) - M_{\text{lin}}(H))/M_S$  を図 4.3.9(a) と (b) に示す。測定は  $T = 300 \text{ K} \gg T_N$  から 7 T で磁場中冷却し、単一の +3Q ドメインを形成させた後、 $7 \text{ T} \Rightarrow -7 \text{ T} \Rightarrow 7 \text{ T} \Rightarrow -6 \text{ T} \Rightarrow 6 \text{ T} \Rightarrow -5 \text{ T} \Rightarrow \dots \Rightarrow -1 \text{ T} \Rightarrow 1 \text{ T}$  のように磁場掃引しながら行った。また、自発磁化の磁場依存性は飽和磁化  $M_S$  で規格化した。図 4.3.9(b) から、 $\mu_0 H \geq 4$  T では自発磁化が磁場によって完全に反転していることを示す symmetric な磁化曲線 (メジャー・ループ) が観測された一方で、 $\mu_0 H \leq 3$  T では asymmetric な磁化曲線 (マイナー・ループ) が観測され、自発磁化が完全には反転出来ないことが分かった。

上記、図 4.3.9 に示した結果や  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  (図 4.3.8)、 $\mu_0 H // [111] = 7$  T 下で測定した帯磁率の温度依存性  $\chi(T)$  (図 4.3.6) から、 $\mu_0 H = 7$  T の磁場によって圧力誘起された自発磁化



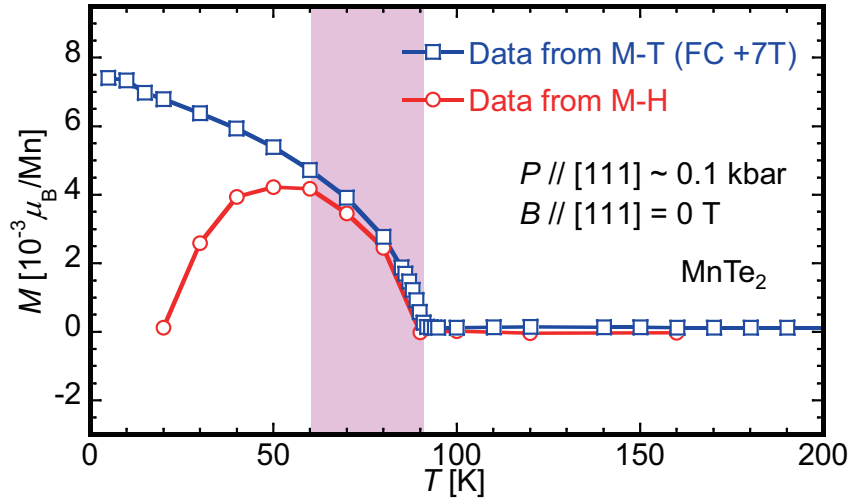


Fig.4.3.10  $P // [111] \sim 0.1$  kbar 下で測定した  $\text{MnTe}_2$  の「単一ドメインから現れる自発磁化」の温度依存性 (blue squares) と「7 T の磁場で反転出来た自発磁化」の温度依存性。データの測定条件等については本文に記載。

が完全に反転している可能性を示唆したが、その可能性は以下に示す結果によっても支持される。

最後に、図 4.3.10 の (blue squares) は  $P \sim 0.1$  kbar 下の  $\text{MnTe}_2$  単結晶試料に対して  $T = 300\text{ K} \gg T_N$  から  $\mu_0 H // [111] = 7$  T の磁場をかけ測定最低温度の 5 K まで冷却した後、減磁し  $\mu_0 H = 0$  T として 350 K まで昇温で測定した磁化の温度依存性で、「単一ドメインから現れる自発磁化」と考えることが出来るデータである。また、図 4.3.10 の (red circles) は図 4.3.8(c) と (d) に示した  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  の測定結果のうち、 $\mu_0 H = 7$  T から減磁場掃引した際の 0 T の値を用いており、この結果は「7 T の磁場で反転出来た自発磁化」と考えることが出来る。

上記 2 つのデータを見てみると、 $60\text{ K} \leq T < T_N$  では「単一ドメインから現れる自発磁化」も「7 T の磁場で反転出来た自発磁化」もほぼ同程度の値を出していることが分かり、7 T の磁場によって  $\text{MnTe}_2$  中の圧力誘起の自発磁化が完全に反転出来ていることが分かる。

転移温度以下、一定の温度における磁場掃引による自発磁化の反転機構については、(1)+3Q-ドメインと -3Q-ドメイン間での磁場反転と、(2)3Q スピン構造をなす 4 つの副格子上のスピンのキャント角度の微小変化の 2 つの可能性が考えられ、(1) の場合にはドメイン反転に対応してトポロジカルホール効果が、(2) の場合には T. Tomizawa et al. [53, 54] によって提案されている軌道 AB 効果が優位に発現する事が期待される。いずれの場合においても、非共面スピン構造によって生じた仮想磁場が反転し、その仮想磁場を感じた伝導電子が非従来型の異常ホール効果を発現することが期待される。次項でホール抵抗測定の結果を述べた後、異方的圧力下の  $\text{MnTe}_2$  ではどちらの現象の発現が期待されるか、理論計算の結果を交えて考察する。

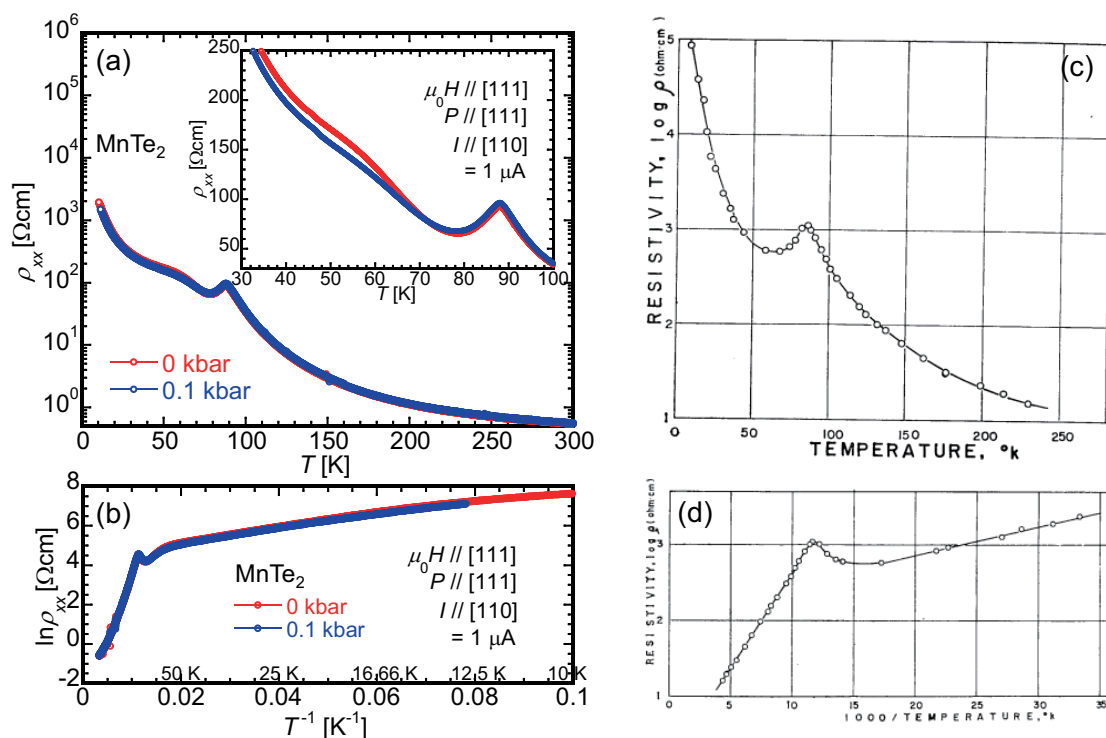


Fig.4.3.11 (a) MnTe<sub>2</sub> 単結晶試料のゼロ磁場下での常圧 (red circles) と  $P//[111] \sim 0.1$  kbar (blue circles) における電気抵抗の温度依存性  $\rho_{xx}(T)$ 。いずれも電流  $I//[110] = 1\mu\text{A}$  を用いた。Inset :  $T = 30 \sim 100$  K における  $\rho_{xx}(T)$ 。 (b) (a) の結果を  $\ln \rho_{xx}(T)$  vs  $T^{-1}$  でプロットしたもの。 (c) MnTe<sub>2</sub> 多結晶試料のゼロ磁場、常圧下での  $\rho_{xx}(T)$  (文献 [77])。 (d) (c) の結果を  $\ln \rho_{xx}(T)$  vs  $1000/T$  でプロットしたもの (文献 [77])。

### 4.3.2 MnTe<sub>2</sub> の輸送特性

#### 電気抵抗率の温度依存性 $\rho_{xx}(T)$

図 4.3.11(a) にゼロ磁場下での MnTe<sub>2</sub> の電気抵抗率の温度依存性  $\rho_{xx}(T)$  を示す。測定に用いた単結晶試料は (111) 面に平行に板状に、且つ、電流が [110] 方向へ流れるように成型した。また、端子付けはスポットウェルダにて行い、四端子法を用いて測定を行った。常圧下で測定した  $\rho_{xx}(T)$  (red circles) では、 $T_N = 88$  K でピークを示し、その後いったん減少した後、低温に行くに従い絶縁性が増していく振舞いが観測された。 $P//[111] \sim 0.1$  kbar の異方的圧力を印加し測定した  $\rho_{xx}(T)$  (blue circles) においても常圧と同様転移温度付近でピークが観測された。一方で、常圧の  $\rho_{xx}(T)$  の  $T < 80$  K で観測されたなめらかなピークは、異方的圧力下では抑制されることが分かる。また、式 3.1 に示した Arrhenius の式を用いて 300 K 付近での活性化エネルギー  $q$  を求めたところ、常圧では  $q = 0.033$  eV、 $P//[111] \sim 0.1$  kbar 下では  $q = 0.034$  eV である

ことが明らかになった。図 4.3.11(c) には Sawaoka et al. によって行われた、 $\text{MnTe}_2$  の多結晶試料を用いて常圧下で行われた二端子法での電気抵抗率測定の結果を示す [77]。我々の測定と同様、 $\rho(T)$  は  $T_N = 88$  K でピークを示し減少した後、75 K 付近から再び増加する振る舞いが観測されている。ピークの起源については磁気転移に伴って電子の臨界散乱が生じるためであると報告されている。また、Arrhenius の式を用いて求められた転移温度以上における活性化エネルギーは  $q = 0.039$  eV と我々の測定結果と比較的近い値を示していることが分かる。一方で、常圧の単結晶試料において  $T < 80$  K で観測されたなめらかなピークは観測されていない。多結晶と単結晶では試料中で形成される磁気ドメインの形成や表面の効果などに違いが現れると考えられる。単結晶試料において  $T < 80$  K で観測されたなめらかなピークは異方的圧力下で減少/消失することから、磁気ドメインがその起源である可能性が高い。

#### 磁気抵抗率とホール抵抗率の磁場依存性 $\rho_{xx}(H)$ & $\rho_{xy}(H)$

次に、 $\text{MnTe}_2$  単結晶試料を用いて行った磁気抵抗率と、ホール抵抗率の磁場依存性の測定結果について示す。試料は電気抵抗率の温度依存性の測定に用いたものを使用し、六端子法を用いて測定した。また、外部磁場  $\mu_0 H$  と異方的圧力  $P$  はともに  $[111]$  方向へ印加した。図 4.3.12 には転移温度 ( $T_N = 88$  K) 付近の温度  $T = 120, 80, 70$  K の各温度におけるゼロ磁場での抵抗率で規格化した磁気抵抗率  $\rho_{xx}(H)/\rho_{xx,0T}$  と、ホール抵抗率の磁場依存性  $\rho_{xy}(H)$  を示す。各温度での測定は  $T \gg T_N$  からゼロ磁場での冷却を行っているが、磁化測定の場合と同様、異方的圧力下で装置内に微小な残留磁場がある場合、その磁場方向に応じて 3Q-ドメインが揃えられた状態からの磁場掃引となることに注意したい。 $T = 120$  K  $> T_N = 88$  K では、常圧下では磁気抵抗率  $\rho_{xx}(H)/\rho_{xx,0T}$  の磁場印可によって減少し、ホール抵抗率  $\rho_{xy}(H)$  は磁場に線形に比例し増加する振る舞いが見られた。(図 4.3.12(1-a) & (1-b)) 異方的圧力  $P/[111] \sim 0.1$  kbar 下では  $\rho_{xx}(H)/\rho_{xx,0T}$  の磁場依存性が若干小さくなるものの、その他大きな変化は見られなかった。(図 4.3.12(1-a') & (1-b'))

次に  $T = 80$  K  $< T_N$  の測定結果について、常圧下においては  $\rho_{xx}(H)/\rho_{xx,0T}$  の増磁場 ( $0 \rightarrow 8$  T : red line) と減磁場 ( $8 \rightarrow 0$  T : blue line) の掃引間にヒステリシスが生じていることが分かる。一方で、 $\rho_{xy}(H)$  では転移温度以上での測定同様、ヒステリシスは観測されず、磁場に線形比例する振る舞いが見られた。なお、増磁場掃引時に  $\mu_0 H \sim 5$  T で見られるアノマリーは複数回の測定で観測されており、磁場によって磁気構造が変化することで現れる intrinsic な振舞いであると考えられる。(図 4.3.12(2-a) & (2-b)) 異方的圧力  $P/[111] \sim 0.1$  kbar 下では、増磁場掃引時に  $\rho_{xx}(H)/\rho_{xx,0T}$  が 2 T に極大値を取るような振る舞いを見せるとともに、増磁場と減磁場掃引間のヒステリシスが增大していることが分かる。これらの振る舞いは、一般的な強磁性体においてよくみられる振る舞いであり、異方的圧力により誘起された自発磁化の符号反転がその起源だと考えられる。また、 $\rho_{xy}(H)$  ではゼロ磁場において 10 mΩcm 程度の非常に大きなヒステリシスが

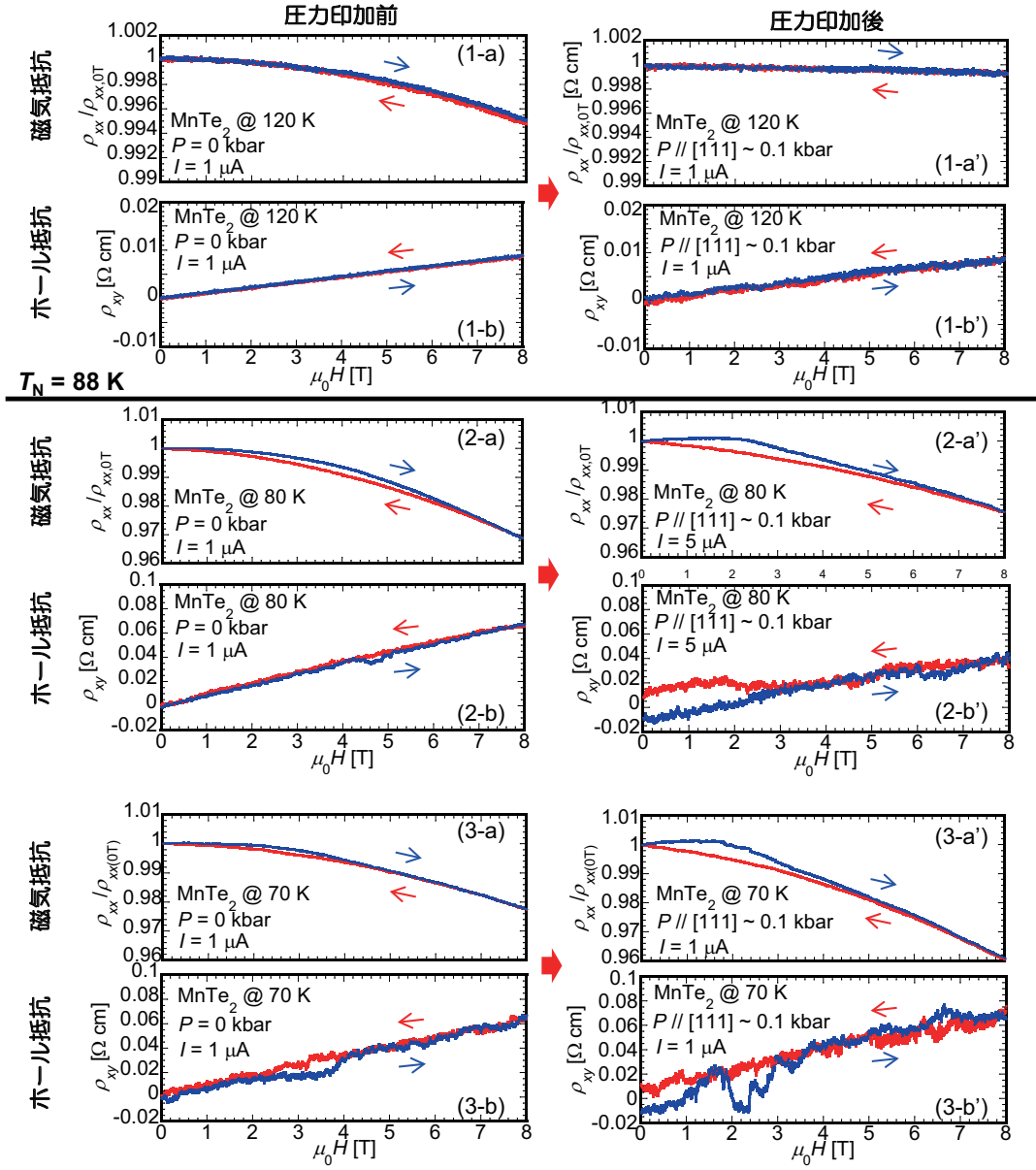


Fig.4.3.12 (1-)  $T = 120$  K、(2-)  $T = 80$  K、(3-)  $T = 70$  K における  $\text{MnTe}_2$  単結晶試料の (a) 常圧下で測定した磁気抵抗率の磁場依存性  $\rho_{xx}(H)$ 、(a')  $P // [111] \sim 0.1$  kbar 下で測定した磁気抵抗率の磁場依存性  $\rho_{xx}(H)$ 、(b) 常圧下で測定したホール抵抗率の磁場依存性  $\rho_{xy}(H)$ 、(b')  $P // [111] \sim 0.1$  kbar 下で測定したホール抵抗率の磁場依存性  $\rho_{xy}(H)$ 。図中青線と青矢印は増磁場掃引 ( $0 \rightarrow 8$  T)、赤線と赤矢印は減磁場掃引 ( $8 \rightarrow 0$  T) に対応。

観測できた。更に図 4.3.12(1-a) ~ (1-b') に示した  $T = 70$  K や、より低温の  $T = 60$  K、 $40$  K においても測定を行ったが、 $T = 80$  K とほぼ同様の異方的圧力依存性を観測することが出来た。

また、 $\text{MnTe}_2$  単結晶試料の  $P // [111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [111]$  の条件下での、異方的圧力によって誘起されたホール抵抗率  $\rho_{xy}(H)$  を明らかにする為、磁場に線形に比例する部分 (正常ホー

ル抵抗に対応する部分) と、磁場に線形に比例しない部分 (異常ホール抵抗に関する部分、トポロジカルホール抵抗に関する部分) の分離を試みた。その方法は上述の磁化での解析と同様に、

1. 測定した減磁場掃引における  $\rho_{xy}(H)$  の  $\mu_0 H \leq 0$  T と  $\mu_0 H \geq 0$  に対して、linear fit し、それぞれの磁場領域での傾き ( $\rho_{xy}(H)$  の磁場に対する線形成分) を求める。
2. 2つの磁場領域での傾きを平均し、切片をゼロとした  $\rho_{xy}(H)$  の磁場に対する線形成分  $\rho_{xy\text{lin}}(H)$  を求める。
3.  $\rho_{xy}(H)$  から線形成分  $\rho_{xy\text{lin}}(H)$  を差し引き、これを磁化の磁場に線形に比例しない部分  $\rho_{xy}(H) - \rho_{xy\text{lin}}(H)$  とする。

以上のように求めた  $\rho_{xy}(H) - \rho_{xy\text{lin}}(H)$  を図 4.3.13 へ示す。異方的圧力により誘起された自発磁化との対応関係を理解するために、図 4.3.8(c) と (d) に示した  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  の磁場依存性も再掲した。各データに対応する測定条件等は (1-)  $T = 120$  K、(2-)  $T = 80$  K、(3-)  $T = 70$  K、(4-)  $T = 60$  K、(5-)  $T = 40$  K における (a) ホール抵抗率からその線形成分を差し引いた  $\rho_{xy}(H) - \rho_{xy\text{lin}}(H)$  と、(b) 磁化から線形成分を差し引いた  $M(H) - M_{\text{lin}}(H)$  である。前述の  $\rho_{xy}(H)$  の結果からも明らかであるが、 $T = 120$  K  $>$   $T_N = 88$  K では異方的圧力印加によるホール抵抗の誘起は確認できなかった (図 4.3.13(1-a))。その一方で、 $T < T_N$  での測定では、ゼロ磁場近傍において増磁場掃引と減磁場掃引間に  $\sim 10 \mu\Omega\text{cm}$  ( $T = 80$  K、 $70$  K、 $60$  K)、 $\sim 20 \mu\Omega\text{cm}$  ( $T = 40$  K) のヒステリシスが現れていることが分かる (図 4.3.13(2-a)  $\sim$  (5-a))。また、ホール抵抗のヒステリシスは図 4.3.13(2-b)  $\sim$  (5-b) に示した、異方的圧力下で誘起される自発磁化の符号の反転に対応した振る舞いを見せている。

上記のホール抵抗の振舞いは自発磁化により生じた異常ホール効果と考える事が一般的であるが、 $\text{MnTe}_2$  では自発磁化の方向に対応して、(1)3Q-ドメインの正負が反転する (スカラースピンのカイラリティの正負が反転する)、もしくは (2)3Q スピン構造をなす 4 つ副格子上のスピンのキャン角が変化することによって、非共面スピン構造が作り出す仮想磁場が反転し、非従来型の巨大な異常ホール抵抗を発現していることが期待される。

上記の様な、仮想磁場の反転により生じる非従来型異常ホール効果の可能性を検討する際に用いる指標としては仮想磁場を考慮した異常ホール係数  $R'_S$  が考えられる。 $R'_S$  は試料の自発磁化  $M$  に対するホール抵抗率  $\rho_{xy}$  の割合であり、以下の様に示される。

$$R'_S [\text{cm}^3/\text{C}] = \frac{\rho_{xy} [\Omega\text{cm}]}{M [\text{T}]} \times 10^4 \quad (4.1)$$

正常ホール効果の項  $R_0 B$  と異常ホール効果の項  $R_S M$  に加え、以下のように仮想磁場による非従来型異常ホール効果の項  $C\chi_{ijk}$  が加わったと考えた場合に、 $\rho_{xy}$  は以下の式のように表すこと

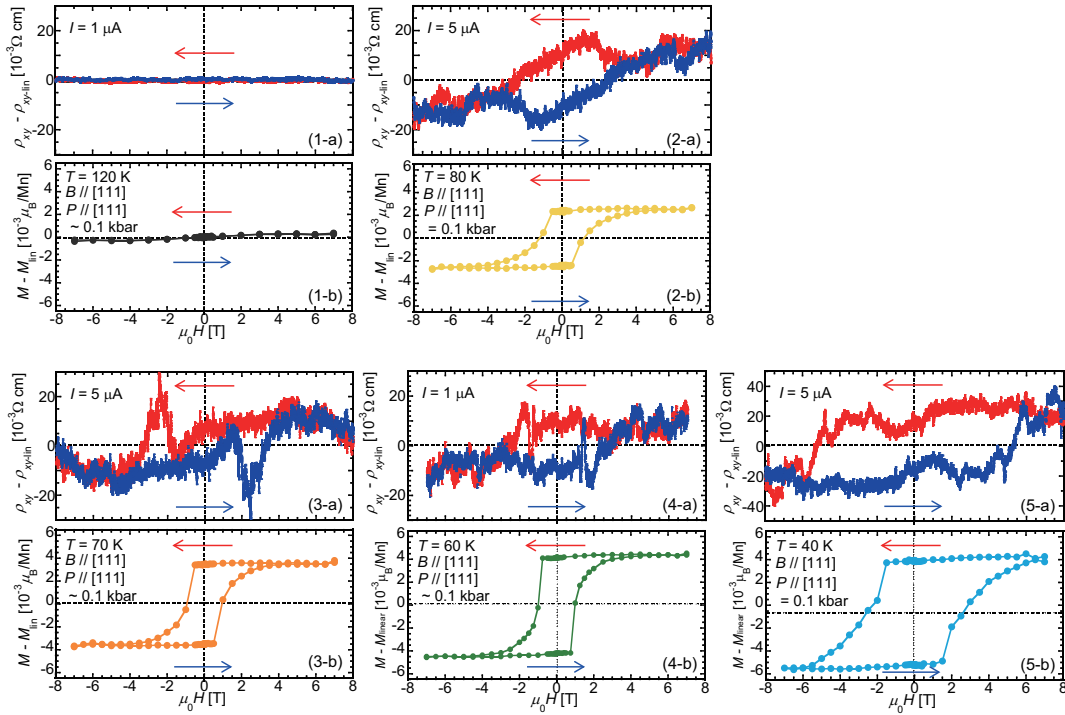


Fig.4.3.13 (1-)  $T = 120$  K、(2-)  $T = 80$  K、(3-)  $T = 70$  K、(4-)  $T = 60$  K、(5-)  $T = 40$  K における MnTe<sub>2</sub> 単結晶試料の  $P // [111] \sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [111]$  下で測定した (a) ホール抵抗率からその線形成分を差し引いた  $\rho_{xy}(H) - \rho_{xylin}(H)$  と、(b) 磁化から線形成分を差し引いた  $M(H) - M_{lin}(H)$  (図 4.3.8(c) と (d) から再掲)。図中青線と青矢印は増磁場掃引 ( $0 \rightarrow 8$  T)、赤線と赤矢印は減磁場掃引 ( $8 \rightarrow 0$  T) に対応。

が出来る [81]。

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_S M + C \chi_{ijk} \quad (4.2)$$

$$= R_0 B + (R_S + C \chi_{ijk}/M) M \quad (4.3)$$

$$= R_0 B + R'_S M \quad (4.4)$$

文献 81 ではスカラースピカイラリティ起源の仮想磁場が考慮されているが、非共面スピン構造のキャント角の微小変化 (軌道 AB 効果) による仮想磁場についても同様に扱えると考えられる。また、通常の強磁性体では  $C \chi_{ijk} \sim 0$  である為、 $R_S \sim R'_S$  として  $\rho_{xy}$  が与えられている。

この様に定義された  $R'_S$  が大きい場合、自発磁化に対して大きなホール抵抗が生じる事に対応し、非共面スピン構造の変化により生じた仮想磁場の効果が大きい状態が実現していると考えることが出来る。一方で  $R'_S$  が小さい場合、自発磁化に対して小さなホール抵抗が生じ、通常の強磁性体 (共線スピン構造) の振舞いが優位であると考えることが出来る。応用などにもよく使われ

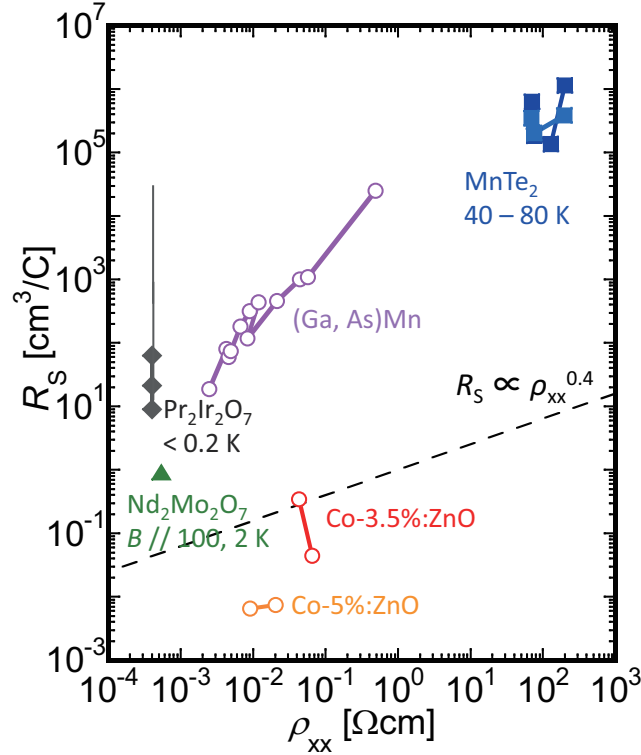


Fig.4.3.14  $P//[111] \sim 0.1$  kbar,  $\mu_0 H//[111]$  下での  $\text{MnTe}_2$  の  $R'_S$  (blue squares)、トポロジカルホール効果系  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [3, 5] (black diamonds & line) や  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [2] (green triangle)、希薄強磁性半導体 Mn ドープ GaAs [83] (purple circles) や Co ドープ ZnO [84] (red & orange circles) の  $R'_S$  について縦抵抗  $\rho_{xx}$  を関数としてプロットしたデータ。

る一般的な強磁性体としては、パーマロイ  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  が挙げられるが、 $R'_S \sim R_S \sim 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$  と報告されている [82]。

一方で、図 4.3.13 に示したように  $P//[111] \sim 0.1$  kbar,  $\mu_0 H//[111]$  下での  $\text{MnTe}_2$  の自発磁化とホール抵抗率から求めた  $R'_S \sim 10^5 \text{ cm}^3/\text{C}$  と非常に大きな値を示していることが分かる。

$P//[111] \sim 0.1$  kbar,  $\mu_0 H//[111]$  下での  $\text{MnTe}_2$  の  $R'_S$  (blue squares) に加え、トポロジカルホール効果を発現していると考えられている  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [3, 5] (dark gray diamonds & line) や  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [2] (green triangle)、希薄強磁性半導体として知られている Mn ドープの GaAs [83] (purple circles) や Co ドープの ZnO [84] (red & orange circles) の  $R'_S$  について縦抵抗  $\rho_{xx}$  を関数としてプロットしたデータを図 4.3.14 に示す。

$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  については、スピンの部分的な凍結して磁化が有限となる温度  $T \leq 0.2$  K における  $R'_S$  を図中 (black diamonds) で示した。また、カイラルスピン液体状態 ( $0.3 \text{ K} \leq T \leq 1.5 \text{ K}$ ) では自発磁化ゼロ (装置の測定精度以下の磁化) の状態でホール抵抗  $\rho_{xy}$  が有限の値を持ち、 $R'_S \sim \infty$  となる。その温度範囲で期待される  $R'_S$  について (dark gray line) で示した。  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$



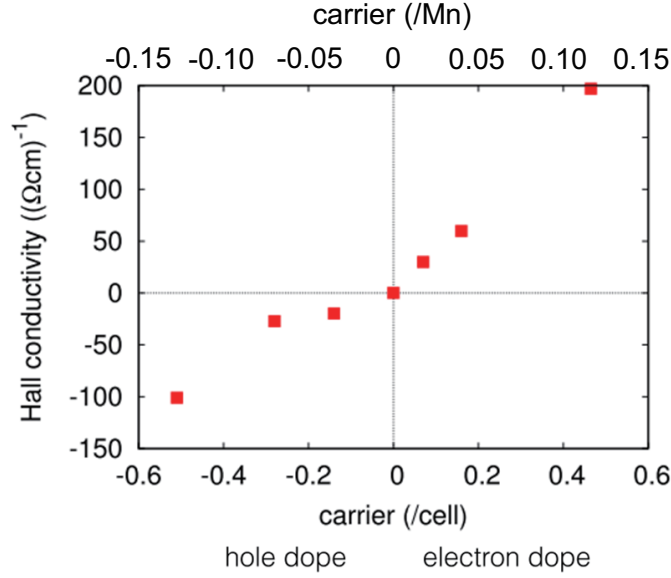


Fig.4.3.15 第一原理計算によって求められた異方的圧力  $P//[111]$  下での  $\text{MnTe}_2$  の (a) ホール伝導度  $\sigma_{xy}$  のキャリアドーピング量依存性。図 4.3.4(a) に示した  $\text{MnTe}_2$  単位格子を作る辺のうち下 3 辺 (それぞれの辺は図 4.3.4(a) と (b) に示された色つきの辺に対応) がなす角が  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 91^\circ$  となった場合  $= P//[111] \sim 3 \text{ GPa}$  下で実現する状態に対応。

のデータは最も大きな  $\rho_{xy}$  が観測された  $\mu_0 H//[100]$  方向、 $T = 2 \text{ K}$  のデータを用いた。

異方的圧力下の  $\text{MnTe}_2$  は図中に示した他の物質に比べて、非常に大きな  $R'_S$  を示していることが分かった。この結果は、 $\text{MnTe}_2$  では異方的圧力によって誘起された自発磁化により生じた異常ホール効果に加え、非共面スピン構造によって有限となった仮想磁場による非従来型の異常ホール効果が発現していることを支持する。

Miyasato et al. [85] により提案されている異常ホール伝導率  $\sigma_{xy}$  の縦伝導率依存性  $\sigma_{xx}$  による異常ホール効果の評価法によると、図 4.3.15 に示した  $\sigma_{xx} < 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_{xx} > 10^4 \Omega \text{ cm}$ ) 程度の電気伝導度を有する物質群では、実験的に  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$  ( $\rho_{xy} \propto \rho_{xx}^{0.4}$ ) でよく表せるべき依存性を示すことが期待される。上記のべき依存性は式 4.1 より、 $R'_S \propto \rho_{xx}^{0.4}$  のように  $R'_S$  についても適用できる。このべき依存性を図中に破線 (大) で示す。非共面スピン構造由来の仮想磁場による非従来型異常ホール抵抗の寄与の大小に対応して (寄与大  $\Rightarrow R'_S$  が大きくなる方にシフト)、 $R'_S \propto \rho_{xx}^{0.4}$  のべき依存性でスケールできる可能性がある為、今後、他のトポロジカルホール物質の測定を行いそのデータについても評価したい。

#### 理論計算：スピン軌道相互作用のない状態で実現する異常ホール効果

以下では、是常氏と有田氏により第一原理計算から求められた、 $P//[111]$  の異方的圧力下でのホール伝導度の振舞いについて述べる。自発磁化に関する計算と同様、磁性イオン  $\text{Mn}$  が fcc 格



子上に配置されたパイライト構造の  $\text{MnTe}_2$  ユニットセルを一単位として、図 4.3.4(a) に示した  $\text{MnTe}_2$  単位格子を作る辺のうち下 3 辺 (それぞれの辺は図 4.3.4(a) と (b) に示された色つきの辺に対応) がなす角が  $[111]$  方向への異方的圧力によって  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 91^\circ$  となる場合 ( $P \sim 3$  GPa に対応) にキャリアドーピング量をパラメータとして求めた計算結果を図 4.3.15 に示す。ここではより精度の高い計算を行うために 3 GPa という比較的高い異方的圧力を用いて計算を行った。また、上述の計算はスピン軌道相互作用が 0 の場合において行われている。これは、「一般的な強磁性体で見られる自発磁化が起源の異常ホール効果が発現しない場合のホール伝導率」＝「非共面スピン構造により有限となったスカラスピンカイラリティ由来の仮想磁場が起源の非従来型異常ホール効果 (トポロジカルホール効果)」を求めていることに相当する。

計算結果より、キャリアドーピング無しの場合はホール伝導度  $\sigma_{xy} = 0 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であるが、0.1 個/Mn 電子ドーピングにより  $150 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度、0.1 個/Mn ホールドーピングにより  $100 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度のスカラスピンカイラリティ由来の  $\sigma_{xy}$  を誘起できることが分かる。

実際の測定においては  $P/[111] \sim 0.1 \text{ kbar}$  下で  $\sigma_{xy} \sim 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} @ 80 \text{ K}$  と計算結果と比べると小さいホール伝導度が誘起されているが、これはキャリアドーピング量が微量である為や、実際の物質中では不純物での散乱や欠損等の影響によりホール伝導度  $\sigma_{xy}$  が小さくなるためであると考えることが出来る。

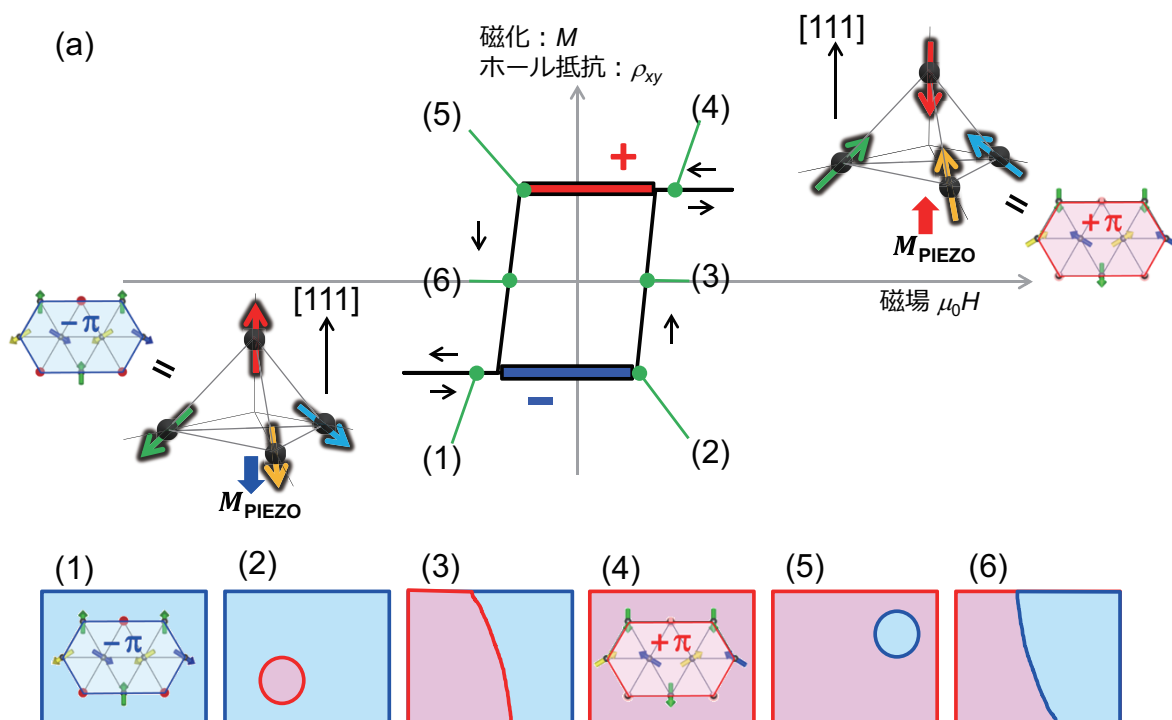


Fig.4.3.16 (a) 磁化測定とホール抵抗測定から考えられる自発磁化と仮想磁場の反転機構の候補 (1)+3Q-ドメインと -3Q-ドメイン間での磁場反転機構に関する概要図。(1) ~ (6) は磁場掃引時に各磁場領域で期待されるスピン構造の模式図。 $P \propto \mu_0 H // [111]$  下での状態を考えている。四面体中の破線は圧力印加前の四面体 (正四面体) の  $[111]$ 、 $[-1-11]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[1-1-1]$  方向を示している。

## 4.4 議論

### 4.4.1 異方的圧力により誘起された自発磁化の反転機構検討

本章で述べた実験から、3Q スピン構造を有する  $\text{MnTe}_2$  において、異方的圧力による 3Q-ドメインの単一化と自発磁化の誘起、圧力誘起された自発磁化と単一の 3Q-ドメインが作り出す仮想磁場の外部磁場による反転を示唆する実験結果が得られた。

本項では転移温度以下、一定の温度における磁場掃引による自発磁化と仮想磁場の反転機構について検討する。反転機構としては、(1)+3Q-ドメインと -3Q-ドメイン間での磁場反転と、(2)3Q スピン構造をなす 4 つの副格子上のスピンのキャント角度の微小変化の 2 つの可能性が考えられる。それぞれの機構におけるスピン構造の変化を、磁化もしくはホール抵抗測定で観測されたヒステリシスカーブに対応させて示した概要図を図 4.3.16 と 4.3.17 に示す。なお、ここでは  $P \propto \mu_0 H // [111]$  下での状態を考えている。また、四面体中の破線は圧力印加前の四面体 (正四面体)

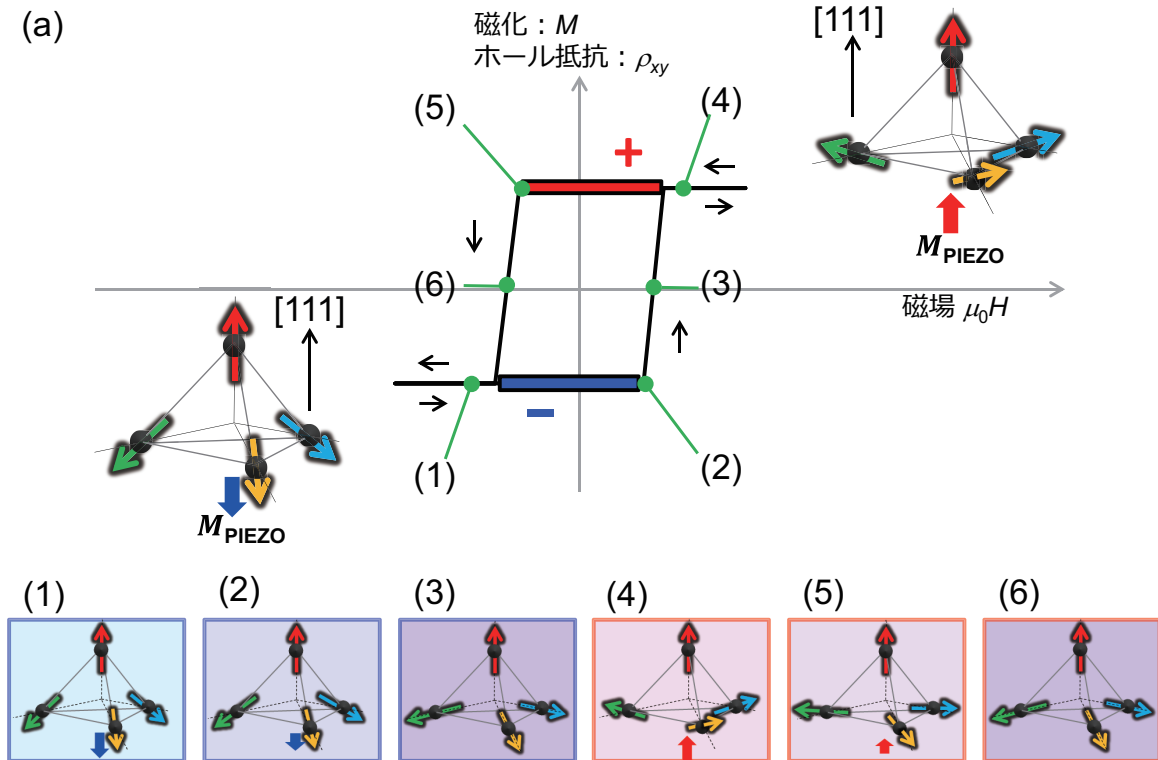


Fig.4.3.17 (a) 磁化測定とホール抵抗測定から考えられる自発磁化と仮想磁場の反転機構の候補 (2)3Q スピン構造をなす 4 つの副格子上的スピンのキャント角度の微小変化に関する概要図。(1) ~ (6) は磁場掃引時に各磁場領域で期待されるスピンの構造/ドメインの模式図。 $P \propto \mu_0 H // [111]$  下での状態を考えている。四面体中の破線は圧力印加前の四面体 (正四面体) の  $[111]$ 、 $[-1-11]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[1-1-1]$  方向を示している。

面体) の  $[111]$ 、 $[-1-11]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[1-1-1]$  方向を表している。

どちらの反転機構においても異方的圧力によって piezo 磁気効果が生じ、自発磁化が現れる。また、図中で考慮している  $P \propto \mu_0 H // [111]$  下では  $[111]$  もしくは  $[-1-1-1]$  方向に自発磁化が誘起され、これが外部磁場によってその符号を変えることが期待される点は共通している。しかし、上述した様に自発磁化の反転機構に違いがあり、それに関係して非従来型の異常ホール効果の起源が異なってくる ((1) の場合にはトポロジカルホール効果、(2) の場合には軌道 AB 効果の寄与がより顕著に現れることが期待される。)。以下ではそれぞれの反転機構の詳細について説明する。

図 4.3.16 に示した、(1)+3Q ドメインと-3Q ドメイン間での磁場反転機構について説明する。図 4.3.16(a) 左下に示した 3Q スピン構造をなす 4 つの副格子上的スピンの配置された四面体を基準とした時、(1) 十分大きな負方向の磁場  $\mu_0 H // [-1-1-1]$  下では piezo 磁気効果によって生じた自発磁化  $M // [-1-1-1]$  が揃えられ単一ドメインが生じる。これを-3Q ドメインとする。増磁過程において (2) に対応する磁場  $\mu_0 H // [111]$  でスピンの反転し、図 4.3.16(a) 右上に示す様な自発

磁化  $M//[111]$  を有する  $+3Q$  ドメインの核形成が起こる。増磁過程における (3) に対応する磁場では、 $-3Q$  ドメインと  $+3Q$  ドメインが同じ割合で存在し、この時系の磁化が 0 となる。(4) 十分大きな正の磁場  $\mu_0 H//[111]$  を印加することで  $+3Q$  ドメインが単一化する。これはすべてのスピンの反転したことに対応している。(5) ~ (1) への減磁スイープでは (1) ~ (4) で示した振舞いと逆の振舞いが起こる。

次に、図 4.3.17 に示した、(2) $3Q$  スピン構造をなす 4 つの副格子上のスピンのキャント角度の微小変化による自発磁化の反転機構についても説明する。この場合においても、図 4.3.17(a) 左下に示した正四面体を基準に考えると、(1) 十分大きな負方向の磁場  $\mu_0 H // [-1-1-1]$  下ではピエゾ磁気効果によって生じた自発磁化  $M // [-1-1-1]$  が揃えられ単一ドメインが生じる。これを  $-3Q$  ドメインとする。増磁過程において (2) に対応する磁場  $\mu_0 H // [111]$  で、磁場に平行な  $[111]$  方向以外を向いているスピン (図中青、緑、黄) のキャント角度が  $[-1-1-1]$  方向への磁化を小さくする方向へ変化する。増磁過程における (3) に対応する磁場では、図中青、緑、黄スピンのキャント角がネットの磁化が 0 となる方向に (圧力印加前の四面体の  $[-1-11]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[1-1-1]$  方向に平行となるように) 変化する。さらに増磁することにより  $[111]$  方向への自発磁化が誘起され、(4) 十分大きな正の磁場  $\mu_0 H//[111]$  を印加することにより、 $[111]$  方向へ誘起される自発磁化が (1) で見られた自発磁化と同様の大きさとなる。(5) ~ (1) への減磁スイープでは (1) ~ (4) で示した振舞いと逆の振舞いが起こる。

どちらの機構がより低エネルギーで実現するかを判断する為に、是常氏と有田氏により第一原理計算を用いて Magnetocrystalline Anisotropy Energy (MAE) の計算が行われた。磁化の反転に必要なエネルギーは単位胞当たりで考えると、(1) のドメイン反転の場合  $2 \sim 10 \times 10^{-3}$  eV/unit、(2) のキャント角の微小変化の場合、 $0.1^\circ$  のキャント角変化で  $2 \times 10^{-3}$  eV/unit と比較的等しい値が求められた。しかし、実際の系では数千格子分のエネルギーを考えなければならない。核形成をしつつドメイン反転することが可能な (1) ドメイン反転の場合では、 $1 \mu\text{m}^2$  程度の磁壁を仮定した場合に  $\sim 10^{-6}$  eV/unit のエネルギーとなり、図 4.3.8(c) の結果より求めた  $60 \text{ K} \leq T \leq T_N$  の磁気異方性エネルギー  $K_u \sim 0.4 \times 10^{-6}$  eV/unit と近い値となる。一方で、(2) キャント角の微小変化の場合には核形成を考慮できず、より大きなエネルギーが自発磁化の反転に必要となる。以上から、異方的圧力により誘起された自発磁化の反転機構は (1) ドメイン反転機構によるものであり、「スカラーสปินカイラリティ起源のトポロジカルホール効果」が実現していると考えることが出来る。

その他、2 つの機構を判断する上で重要な実験結果としては、図 4.4.1 で示した磁化測定で観測されたバルクハウゼンジャンプが挙げられる (図 4.4.1 inset の  $\mu_0 H \sim 0.7 \text{ T}$ )。バルクハウゼンジャンプは弱磁場下において磁壁の移動が起こる際に観測される振る舞いであり、上記の結果も異方的圧力下の  $\text{MnTe}_2$  において磁気ドメインの反転が起こっていることを支持する。

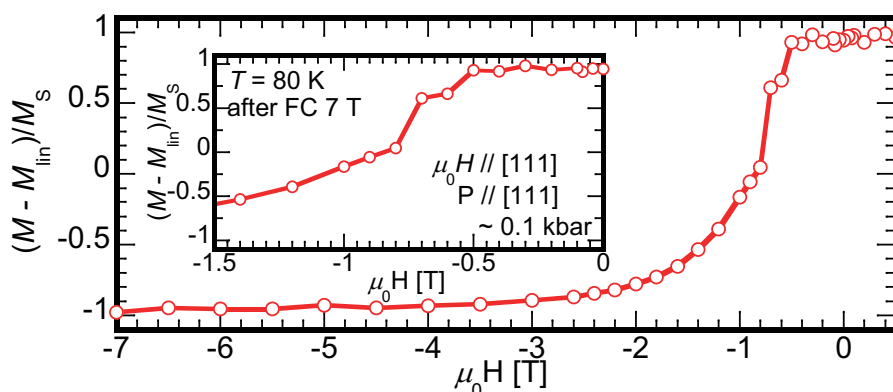


Fig.4.4.1 図 4.3.9 に示した  $\text{MnTe}_2$  の  $P // [111]$   $\sim 0.1$  kbar、 $\mu_0 H // [111]$  下での  $T = 80$  K における磁化の磁場依存性  $M(H)$  から線形成分を差し引いた自発磁化の磁場依存性  $(M(H) - M_{\text{lin}}(H))/M_S$ 。 Inset :  $-1.5 \sim 0$  T での拡大図。

## 4.5 本章のまとめ

3Q 構造を有するパイライト型反強磁性体  $\text{MnTe}_2$  単結晶試料における研究から以下の知見が得られた。

常圧と異方的圧力下での磁化測定から、異方的圧力によって誘起された自発磁化が磁場とカップルすることによって 3Q ドメインの単一化を示す振る舞いが観測された。自発磁化を誘起できる圧力方向が、 $\text{MnTe}_2$  で実現する 3Q スピン構造の磁気点群  $m3$  を仮定した際に対称性の変化から期待される方向 ( $P // [111]$ ,  $[110]$ ) と一致し、ピエゾ磁気効果によって生じたものであるとわかった。また、異方的圧力誘起の自発磁化による 3Q ドメインの磁場制御は、磁場中冷却によってのみでなく、磁場掃引によっても可能である。

常圧と異方的圧力下 ( $P // [111]$   $\sim 0.1$  kbar) でのホール抵抗測定より、異方的圧力下でのみ、自発的ホール効果が観測された。異常ホール係数を計算したところ  $R_S = 10^5 \sim 10^6$   $\text{cm}^3/\text{C}$  と非常に大きな値を示し、 $\text{MnTe}_2$  では異方的圧力によって誘起された自発磁化により生じた異常ホール効果に加え、非共面スピン構造によって有限となった仮想磁場による非従来型の異常ホール効果が発現していることを支持する。

仮想磁場の起源としては、「スカラースピнкаイラリティ起源のトポロジカルホール効果」と、「軌道 AB 効果由来の非従来型異常ホール効果」の 2 つが考えられるが、MAE の計算結果や磁化の磁場依存性等の結果から、前者のスカラースピнкаイラリティ起源の非従来型異常ホール効果が優位な状態が実現している事が明らかとなった。反強磁性体において、ゼロ磁場でトポロジカルホール効果の発現を観測したのは、今回の実験が初めてである。

## 第5章

# 総括

本研究は反強磁性非共面スピン構造由来の物性の理解の深化の為、新たなモデル物質の提案と反強磁性非共面スピン構造の制御方法の確立を主な目的として掲げていた。3Q スピン構造を有するパイライト型反強磁性体に着目し、(1) 反強磁性ドメインの磁場制御方法の確立と、(2) 3Q スピン構造由来の磁性としては AIAO スピン構造でも既に注目されている反強磁性ドメインに、また、(3) 3Q スピン構造由来の輸送特性としては、その特徴的なスピン構造によって生じる仮想磁場起源の非従来型ホール効果に焦点を当てて実験を行ってきた。その結果、以下のことが明らかになった。

### 反強磁性ドメインの磁場制御方法：NiS<sub>2</sub> & MnTe<sub>2</sub>

3Q スピン構造をはじめとする反強磁性スピン構造は磁化を有しておらず、外部磁場による制御は難しい。しかし、構造歪などで自発的に生じる磁化や、異方的圧力を印加することで誘起される磁化を外部磁場とカップリングさせることで制御が可能であることが NiS<sub>2</sub> と MnTe<sub>2</sub> を用いた実験から明らかとなった。

### 3Q スピン構造由来の磁性：NiS<sub>2</sub>

NiS<sub>2</sub> を用いた帯磁率測定の結果、3Q 相では ZFC と FC 後に測定した帯磁率に強磁性モーメントの存在を示すヒステリシスが観測された。このヒステリシスは、AIAO スピン構造を示す Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で観測されたヒステリシスと同様に測定磁場方向依存性が小さい。その強磁性モーメントの起源を明らかにするために、WF-ドメインを FC により磁場制御した後昇温し、3Q 相においてその帯磁率の温度依存性を確認した結果、異常な磁場中冷却磁場の依存性が確認された。この振る舞いは、強磁性モーメントの起源が磁壁であることを支持する結果である。また、MnTe<sub>2</sub> においても、 $T < T_N$  の 3Q 相において ZFC と FC 後に測定した帯磁率に強磁性モーメントの存

在を示すヒステリシスが観測された。

### 3Q スピン構造由来の輸送特性：MnTe<sub>2</sub>

常圧と異方的圧力下 ( $P \parallel [111] \sim 0.1$  kbar) でのホール抵抗測定より、異方的圧力下でのみ、自発的ホール効果が観測された。異常ホール係数を計算したところ、 $R_S = 10^{5\sim 6} \text{ cm}^3/\text{C}$  と非常に大きな値を示している。実験と理論計算の結果から、MnTe<sub>2</sub> では、異方的圧力によって自発磁化が誘起された事により、非共面スピン構造からなる反強磁性磁気ドメインの磁場による反転が可能となり、「スカラースピンカイラリティ起源のトポロジカルホール効果」が発現していることが明らかとなった。反強磁性体において、ゼロ磁場でトポロジカルホール効果を観測したのは本研究が初めての例であり、反強磁性非共面スピン構造由来の物性を理解する上で、非常に重要な結果を得ることが出来た。

一方で、今回測定を行った帯磁率やホール抵抗といったマクロな物理量では、詳細なスピン構造やドメインのダイナミクスを明らかにすることは難しい。より詳細な理解をする為に、今後、中性子散乱実験や光電子顕微鏡等による直接観測を行い、反強磁性非共面スピン構造由来の諸物性を明らかにする必要がある。

## 謝辞

本研究は以下にあげる多くの方々の協力のもとに行われました。ここに深く感謝の意を表します。

主査であり、指導教官である中辻知 准教授には魅力的なテーマと研究環境、そして様々な研究者との議論の場の提供と共に、研究に対する情熱や得られたデータの物理的な理解の方法など、今後の研究者生活で財産となることをたくさん教えていただきました。深く感謝を申し上げます。

大谷義近 教授には副査として有意義な議論をしていただきました。また、データの解析/解釈方法のアドバイスをくださりありがとうございました。今後も得られたデータについてより詳細な議論を行うために解析を進めていきたいと考えています。

有田亮太郎 TL には副査として、また、共同研究者として毎月行われるミーティングでの有意義な議論と、研究において非常に重要となる理論計算を行ってくださりありがとうございました。いつも私にもわかりやすく丁寧に解説をして下さること非常に感謝しています。

辛 埴 教授には副査として、また、共同研究者として有意義な議論と、最先端の実験が行える場を提供してくださりありがとうございました。

竹谷純一 教授には副査として、有意義な議論と、審査の取りまとめをしてくださりありがとうございました。(順不同、今回は名簿順とさせていただきます。)

理研 CEMS の是常隆 博士には共同研究者として、実験結果を説明可能な理論計算を行っていただきました。東大物性研の近藤猛 准教授と明比俊太郎 氏には共同研究者として、光電子分光に関する実験を行っていただくとともに、有意義な議論をさせて頂きました。末元徹 教授、渡邊浩 助教、栗原貴之 氏には素晴らしい実験環境の提供と実験サポート、スピン状態の観測法について様々なアドバイスをいただきました。榊原研究室の橘高俊一郎 助教には、圧力セルやプレス機等異方的圧力印加に関する様々なアドバイスとサポートをしていただきました。また、中辻研究室の松本洋介 助教には日頃からの研究生活のサポートに加え、ミーティングでの実験技術、物理についての重要なアドバイスや、研究を行う上での心得等を教えていただきました。富田崇弘 博士には、圧力実験をはじめとする様々な装置に関するアドバイスと、困難に直面しているときにはいつも救いの手を差し伸べていただきました。また、本論文をより良いものとするために議論をしてくださりありがとうございました。志村恭通 博士には、 $f$  電子系の物理を教えていただくと



ともに、その穏やかさに癒されていました。Zhaoming Tian 博士には論文執筆の際にアドバイスをいただきました。石川 洵 氏には隣の席に座る同級生として、様々なことを相談させていただきました。いつも有益なアドバイスをしてくれるため頼りにしていました。辻本真規 氏には日頃から様々なお手伝いをしていただきました。そのおかげで研究を進めることが出来ました。鈴木慎太郎 氏には実験装置の管理で大変お世話になりました。Mario Halim 氏には廃棄物係として研究室の環境管理をともに行っていただきました。清原直樹 氏には共同研究者として、また、類似のテーマを持つものとして、日頃から有意義な議論をしていただきました。河本真弥 氏にはフラストレート系の議論や実験に用いる道具等の運搬など肉体労働に関して手伝いをしていただきました。眞方篤史 氏には力強い応援をしていただきました。鈴木まり子 さんには事務的な面で大変お世話になりました。他の中辻研の OB・OG の皆様にも日々のディスカッションや実験に関する助言・協力など大変お世話になりました。心から感謝いたします。特に、木村健太 助教や南部雄亮 助教、Agung A. Nugroho 教授には、議論を通じて多くの助言をいただきました。東大物工の求幸年 准教授には発表のたびに議論をさせて頂き、非常に有益なアドバイスをいただきましたこと感謝いたします。また、博士課程へ戻る際に温かく背中を押してくださった本田技術研究所企画 2BL 材料チームの皆さまに深く感謝いたします。最後に、いつも私がしたいと思う事を心から後押ししてくれる両親に感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

## 参考文献

- [1] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa: Reports on Progress in Physics **77** (2014) 076501.
- [2] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura: Science **291** (2001) 2573.
- [3] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, and T. Sakakibara: Nature **463** (2010) 210.
- [4] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 186602.
- [5] S. Nakatsuji, Y. Machida, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, J. v. Duijn, L. Balicas, J. N. Millican, R. T. Macaluso, and J. Y. Chan: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 087204.
- [6] J. J. Ishikawa, E. C. T. O’Farrell, and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **85** (2012) 245109.
- [7] S. Zhao, J. M. Mackie, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta, and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **83** (2011) 180402.
- [8] H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J. J. Ishikawa, E. O’Farrell, and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **87** (2013) 100403.
- [9] K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada: Journal of the Physical Society of Japan **81** (2012) 034709.
- [10] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 247205.
- [11] T.-h. Arima: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013) 013705.
- [12] S. Tardif, S. Takeshita, H. Ohsumi, J. ichi Yamaura, D. Okuyama, Z. Hiroi, M. Takata, and T. hisa Arima: arXiv (2014) 1407.5401.
- [13] D. Pesin and L. Balents: Nature Phys. **6** (2010) 376.
- [14] B.-J. Yang and Y. B. Kim: Phys. Rev. B **82** (2010) 085111.
- [15] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov: Phys. Rev. B **83** (2011)

205101.

- [16] W. Witczak-Krempa and Y. B. Kim: Phys. Rev. B **85** (2012) 045124.
- [17] Y. Yamaji and M. Imada: Phys. Rev. X **4** (2014) 021035.
- [18] K. Ueda, J. Fujioka, Y. Takahashi, T. Suzuki, S. Ishiwata, Y. Taguchi, M. Kawasaki, and Y. Tokura: Phys. Rev. B **89** (2014) 075127.
- [19] K. Kikuchi, T. Miyadai, T. Fukui, H. It, and K. Takizawa: Journal of the Physical Society of Japan **44** (1978) 410.
- [20] K. Kikuchi, T. Miyadai, H. Itoh, and T. Fukui: Journal of the Physical Society of Japan **45** (1978) 444.
- [21] M. Matsuura, Y. Endoh, H. Hiraka, K. Yamada, A. S. Mishchenko, N. Nagaosa, and I. V. Solov'yev: Phys. Rev. B **68** (2003) 094409.
- [22] J. Hastings, N. Elliott, and L. Corliss: Phys. Rev. **115** (1959) 13.
- [23] M. Lin and H. H. Jr.: Solid State Communications **6** (1968) 687 .
- [24] P. Burlet, E. Ressouche, B. Malaman, R. Welter, J. Sanchez, and P. Vulliet: Phys. Rev. B **56** (1997) 14013.
- [25] H. Kawamura: 大阪大学低温センターだより 144, (2008) 1.
- [26] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno: Science **309** (2005) 1697.
- [27] S. Nakatsuji, Y. Nambu, and S. Onoda: Journal of the Physical Society of Japan **79** (2010) 011003.
- [28] E. Pugh and N. Rostoker: Rev. Mod. Phys. **25** (1953) 151.
- [29] E. H. Hall: Am. J. Math. **2** (1879) 287.
- [30] E. H. Hall: Phil. Mag. **10** (1880) 301.
- [31] E. H. Hall: Phil. Mag. **12** (1881) 157.
- [32] E. Pugh and T. Lippert: Phys. Rev. **42** (1932) 709.
- [33] R. Karplus and J. Luttinger: Phys. Rev. **95** (1954) 1154.
- [34] M. V. Berry: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **392** (1984) 45.
- [35] N. Nagaosa: 日本物理学会誌 **59** (2004) 520.
- [36] J. Smit: Physica **21** (1955) 877 .
- [37] J. Smit: Physica **24** (1958) 39 .
- [38] L. Berger: Phys. Rev. B **2** (1970) 4559.
- [39] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. MacDonald, and N. Ong: Rev. Mod. Phys. **82**

- (2010) 1539.
- [40] P. Matl, N. Ong, Y. Yan, Y. Li, D. Studebaker, T. Baum, and G. Doubinina: Phys. Rev. B **57** (1998) 10248.
  - [41] J. Ye, Y. Kim, A. Millis, B. Shraiman, P. Majumdar, and Z. Tešanović: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3737.
  - [42] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa: Phys. Rev. B **62** (2000) R6065.
  - [43] Y. Aharonov and D. Bohm: Phys. Rev. **115** (1959) 485.
  - [44] A. Tonomura, N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, S. Yano, and H. Yamada: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 792.
  - [45] 江藤幹雄: 固体物理 **43** (2008) 145.
  - [46] 安藤陽一: トポロジカル絶縁体入門 (2014).
  - [47] D. Boldrin and A. S. Wills: Advances in Condensed Matter Physics **2012** (2012) 615295.
  - [48] Y. Taguchi, T. Sasaki, S. Awaji, Y. Iwasa, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Iguchi, T. Ito, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 257202.
  - [49] K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi: Journal of the Physical Society of Japan **80** (2011) 094701.
  - [50] D. MacLaughlin, Y. Ohta, Y. Machida, S. Nakatsuji, G. Luke, K. Ishida, R. Heffner, L. Shu, and O. Bernal: Physica B: Condensed Matter **404** (2009) 667 . Proceedings of the Eleventh International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance.
  - [51] 紺谷浩, 平島大, and 井上順一郎: 日本物理學會誌 **65** (2010) 239.
  - [52] H. Kontani, T. Tanaka, D. S. Hirashima, K. Yamada, and J. Inoue: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 016601.
  - [53] T. Tomizawa and H. Kontani: Phys. Rev. B **80** (2009) 100401.
  - [54] T. Tomizawa and H. Kontani: Phys. Rev. B **82** (2010) 104412.
  - [55] T. Thio and J. W. Bennett: Phys. Rev. B **50** (1994) 10574.
  - [56] T. Thio, J. W. Bennett, and T. R. Thurston: Phys. Rev. B **52** (1995) 3555.
  - [57] H. Nagata, H. Ito, and T. Miyadai: Journal of the Physical Society of Japan **41** (1976) 2133.
  - [58] X. Yao and J. M. Honig: Materials Research Bulletin **29** (1994) 709 .
  - [59] S. Furuseth, A. Kjekshus, and A. F. Andresen: Acta Chem. Scand. **23** (1969) 2325.
  - [60] S. Endo, T. Mitsui, and T. Miyadai: Physics Letters A **46** (1973) 29 .
  - [61] S. Furberg: Acta Chem. Scand. **7** (1953) 693.
  - [62] H. Fjellvg, A. Kjekshus, T. Chattopadhyay, H. Hochheimer, W. Hnle, and H. V. Schnner-

- ing: Physics Letters A **112** (1985) 411 .
- [63] Quantum Design, MPMS User's Manual (1996).
- [64] K. Yosida and S. Inagaki: Journal of the Physical Society of Japan **50** (1981) 3268.
- [65] T. Miyadai, K. Takizawa, H. Nagata, H. Ito, S. Miyahara, and K. Hirakawa: Journal of the Physical Society of Japan **38** (1975) 115.
- [66] Y. Nishihara, S. Ogawa, and S. Waki: Journal of the Physical Society of Japan **39** (1975) 63.
- [67] J. M. Honig and J. Spaek: Chemistry of Materials **10** (1998) 2910.
- [68] X. Yao, J. M. Honig, T. Hogan, C. Kannewurf, and J. Spalek: Phys. Rev. B **54** (1996) 17469.
- [69] P. Kwizera, M. S. Dresselhaus, and D. Adler: Phys. Rev. B **21** (1980) 2328.
- [70] X. Yao, Y.-K. Kuo, D. K. Powell, J. W. Brill, and J. M. Honig: Phys. Rev. B **56** (1997) 7129.
- [71] K. Kikuchi: Journal of the Physical Society of Japan **47** (1979) 484.
- [72] H. Nagata and T. Miyadai: Japanese Journal of Applied Physics **15** (1976) 1507.
- [73] R. Shindou and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 116801.
- [74] E. F. Westrum and F. Gro/nvold: The Journal of Chemical Physics **52** (1970).
- [75] X. M. Zou and J. A. Gardner: Journal of Materials Research **2** (1987) 239.
- [76] B. Gunnar and A. Kjekshus: Acta Chemica Scandinavica **2** (1970) 2993.
- [77] A. Sawaoka and S. Miyahara: Journal of the Physical Society of Japan **20** (1965) 2087.
- [78] O. Okada and T. Miyadai: Journal of the Physical Society of Japan **43** (1977) 343.
- [79] J. M. Hasting and L. M. Corliss: IBM J. Res. and Deve. **14** (1970) 227.
- [80] R. R. Birss: Symmetry and Magnetism (North-Holland, Amsterdam, 1964).
- [81] S. Iguchi, N. Hanasaki, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 077202.
- [82] M. Takahashi, T. Ataka, M. Kunii, T. Wakiyama, and T. Tanaka: Magnetism in Japan, IEEE Translation Journal on **7** (1992) 937.
- [83] S. H. Chun, Y. S. Kim, H. K. Choi, I. T. Jeong, W. O. Lee, K. S. Suh, Y. S. Oh, K. H. Kim, Z. G. Khim, J. C. Woo, and Y. D. Park: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 026601.
- [84] H. S. Hsu, C. P. Lin, S. J. Sun, and H. Chou: Applied Physics Letters **96** (2010) .
- [85] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 086602.