

東京大学 大学院新領域創成科学科
物質系専攻

平成27年度 修士論文

強いスピン軌道相互作用を持つ強相関電子系の
量子磁性の実験的研究

2016年1月26日提出

指導教員：中辻 知 准教授 印

47-146012 河本真弥

目次

1	序論	3
1.1	研究背景	3
1.2	スピン軌道相互作用と J_{eff} 状態	4
1.3	強相関電子系	7
1.3.1	スピン軌道相互作用の効いた強相関電子系	7
1.3.2	強相関電子系と幾何学的フラストレーション	9
1.4	遷移金属クラスターカルコゲナイド化合物： GaTa_4Se_8	11
1.4.1	電子配置	13
1.4.2	電流パルス印加による抵抗値スイッチング効果	15
1.4.3	GaNb_4S_8	16
1.4.4	GaTa_4Se_8	18
1.5	パイロクロア型酸化物： $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	19
1.6	研究目的	21
2	試料合成方法	22
2.1	合成方法： GaTa_4Se_8	22
2.2	合成方法： $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	22
2.3	X線回折測定	24
2.4	磁化測定	25
2.5	比熱測定	26
2.6	電気抵抗測定	27
2.7	組成分析	28
2.8	μSR 測定	28
3	実験結果：GaTa_4Se_8	30
3.1	結晶合成	30
3.1.1	固相反応法	30
3.1.2	CVT 法	32
3.1.3	Flux 法	33
3.1.4	高压合成法	33
3.2	構造解析	35
3.3	帯磁率	37
3.4	μSR	40

3.5	比熱と高磁場化での磁化測定	41
3.5.1	比熱測定	41
3.5.2	高磁場下での磁化測定	42
3.6	GaTa ₄ Se ₈ まとめ	43
4	実験結果 : Pr ₂ Ir ₂ O ₇	44
4.1	結晶合成	44
4.2	電気抵抗と帯磁率	45
4.3	Pr ₂ Ir ₂ O ₇ まとめ	45
5	総括	46
	謝辞	47
	参考文献	49

1 序論

1.1 研究背景

近年、スピン軌道相互作用と強い電子相関の競合による新奇な量子相の実現に、注目が集まっている。電子がクーロン反発による強い相関を持つとき、電子は各原子サイトに局在し Mott 絶縁体となる。この際、物質内部では電荷の自由度が失われ、スピンや軌道といった自由度が顕在化した新たな基底状態が生み出されると考えられており、銅酸化物高温超伝導体 [1] や巨大磁気抵抗を示す Mn 酸化物 [2] 等はその代表例として知られている。これらの場合は、 d 電子の軌道の自由度は結晶場の影響を受けて凍結し、スピンの自由度が重要な役割を果たす。一方で、スピン軌道相互作用の効果が加わることで軌道の自由度が再び有効となる場合がある。特にその効果の大きい $4d$ 、 $5d$ 遷移金属化合物で、復活した軌道の自由度とスピンの自由度が結合し、有効的な全角運動量 $J_{\text{eff}} = -L + S$ が良い量子数となった J_{eff} 状態が注目を集めている。更に、電子相関の強さとスピン軌道相互作用の大きさの違いによって、多彩で新奇な量子相が実現する可能性があると考えられている (図 1)[3]。しかし、 J_{eff} 状態を持つ物質として主にイリジウム酸化物などで実験が行われている [4] もの、モデル物質が不足していることが課題となっている。

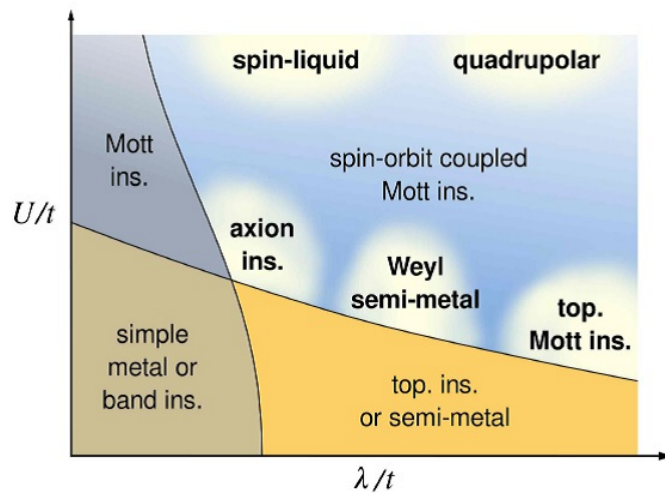


図 1: スピン軌道相互作用と電子相関の大きさの違いにより発現すると考えられている現象を示した模式的な図。横軸がスピン軌道相互作用の大きさで縦軸が電子相関の強さを表す [3]。

1.2 スピン軌道相互作用と J_{eff} 状態

スピン軌道相互作用は、本来、量子力学に相対論の効果を取り入れることで導出される効果だが、古典的な解釈によっても大まかではあるが説明することができる。電子は原子核を中心に周回運動をしているが、このことは逆に原子核が電子を中心に周回運動をしていると考えることもできる。そのため、電子は原子核の円電流が生み出す軌道角運動量 \vec{l} に比例した仮想磁場 \vec{B}_{eff} を受ける。よって、エネルギーは (1) のように電子のもつスピン \vec{s} と軌道角運動量 \vec{l} の内積を用いて記述することができる。

$$H_{so} = \zeta(\vec{l} \cdot \vec{s}) \quad (1)$$

これが、スピン軌道相互作用の一般的な表式である。ここで、 ζ は相対論的電子論から得られる比例定数で、一般的に周期表の縦の列では原子番号が大きいほど増加する傾向にあり、 $3d$ 遷移金属では ~ 10 meV、 $4d$ 遷移金属では ~ 100 meV、 $5d$ 遷移金属では ~ 1 eV 程度となることが知られている。図 2 に、計算によって求められた ζ の値を原子番号 Z の関数として表したもの [5] を示した。また、実験的には、スピン軌道相互作用によって分裂した状態の発光スペクトルを調べることで決定することができる (図)。

また、スピン軌道相互作用はスピンと軌道角運動量が生み出した J_{eff} 状態を生み出しバンド構造を変化させ物性に影響を与える。スピン軌道相互作用の効果を見るために、まず、電子相関のみを考慮した場合について考える。このときのハミルトニアンは以下のように記述される。

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze}{4m\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4m\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

Z は原子番号、 r_i は電子軌道の半径、 r_{ij} は電子間距離、 m は電子の質量、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。このハミルトニアンは、合成スピン角運動量 $S = \sum_i s_i$ やその z 成分である S_z と交換し、同時に合成軌道角運動量 $L = \sum_i l_i$ とその z 成分である l_z ととも交換する。そのため、これらの物理量は同時固有関数を持つことができる。よって、系のエネルギー順位は S と L を用いて表現することができ、こうしてできた状態を LS 結合の状態という。この状態は $(2S+1)(2L+1)$ 重に縮退しているが、 S が最大で、かつ、その中でも L が最大となるように電子が配置されるというフントの規則によって最終的に状態が決定される。

ここまでは、物質に対するスピン軌道相互作用の効果を考えなかったが、以下ではその効果を取り入れて考える。系全体のハミルトニアンは、電子相関を取り入れたハミルトニアン (式 (2)) にスピン軌道相互作用のエネルギー (式 (1)) を加えた形となる。

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze}{4m\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4m\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \zeta(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (3)$$

すると、スピン軌道相互作用の項（第三項）は合成スピン角運動量 S と交換せず、合成軌道角運動量 L ととも交換しないため、系の状態は、もはや LS 結合の状態で記述することができない。そこで、式 (1) を展開し $H_{so} = \sum_i \zeta_i (l_{ix}s_{ix} + l_{iy}s_{iy} + l_{iz}s_{iz})$ として L_x 、 S_x との交換関係を調べると、

$$[L_x, H_{so}] = -[S_x, H_{so}] \quad \therefore [L_x + S_x, H_{so}] = 0 \quad (4)$$

が得られる。簡単のため x 成分のみについて考えたが、 y 、 z 成分についても同様のことが言える。そのため、全角運動量を $J = L + S$ とすると

$$[J, H_{so}] = 0 \quad (5)$$

となる。つまり、スピン軌道相互作用の効果が大きい時の系の状態は L や S のみでは記述できないが、 L と S を合成した J によって記述することになる。 J の値は、 $L \geq S$ のときは $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$ が、 $S \geq L$ のときは $J = L + S, L + S - 1, \dots, S - L$ のみが許され、それぞれ J の状態は $2J + 1$ 重に縮退している。この効果が、孤立原子やイオンでは発光スペクトルの分裂として、物質内部ではバンドの分裂として観測される。孤立イオンのスペクトルの分裂の例として、Na の D 線の発光スペクトルの分裂が挙げられる。Na の $3p$ 軌道に電子が一つ入る時は $l = 1$ 、 $S = 1/2$ によって状態が記述され、 $(2 \cdot 1 + 1)(2 \cdot 1/2 + 1) = 6$ 重に縮退している。スペクトルは磁場をかけない限り分裂しないように思われるが、実際は二つに分裂することが知られている。これは、スピン軌道相互作用により 6 重に縮退していた状態が、 $J = 1 + 1/2 = 3/2$ と $J = 1 - 1/2 = 1/2$ に分裂するためである。ここで、前者は $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ 重に、後者は $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ 重に縮退している。また、実際の物質の例としては、Ir 酸化物の t_{2g} 軌道が $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ に分裂が挙げられるが、実際、X 線の共鳴磁気散乱強度エネルギー依存性の実験 [3] により $J_{\text{eff}} = 1/2$ の存在 [3] が支持されている。詳細については 1.3 強相関電子系で解説する。

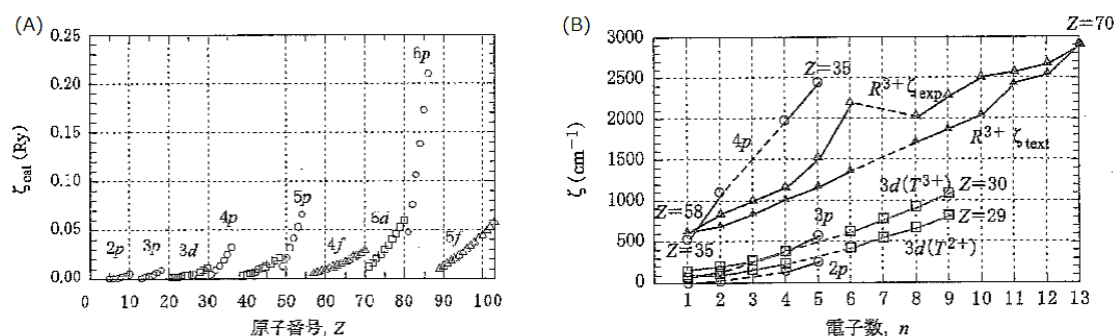


図 2: (A) はスピン軌道相互作用の大きさ ξ と原子番号 Z の関係を表したグラフ。 p 電子は中性原子、 d 電子は二価の陽イオン、 f 電子は三価の陽イオンに対して計算されている。これより、主量子数や、主量子数 n と軌道量子数 l が同じときの原子番号 Z 、が大きいほどその効果が大きくなることがわかる。また、軌道量子数が小さくなるとスピン軌道相互作用が大きくなるが、この効果はその他の効果よりも大きいことがわかる。(B) は実験によって求められたスピン軌道相互作用の大きさと電子数 n のグラフ。原子価数が大きくなるとスピン軌道相互作用が大きくなることや、 $2p$ よりも $3p$ 、 $3p$ よりも $4p$ のほうが (同じ軌道量子数では原子番号 Z が大きいほど) 大きくなることがわかる [5]。

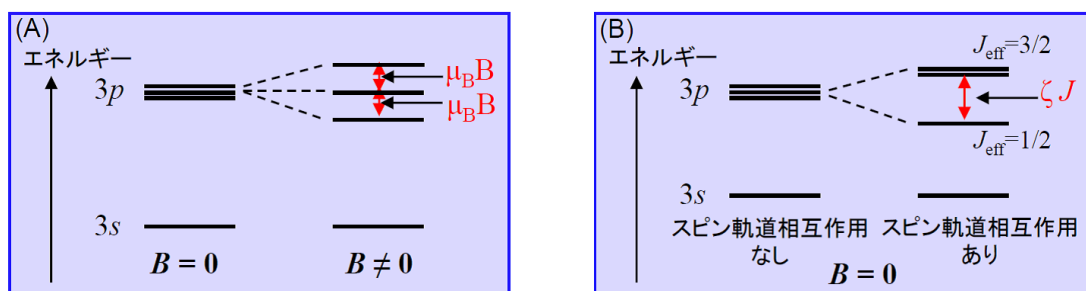


図 3: (A) スピン軌道相互作用なしの場合のナトリウムのエネルギー順位。磁場を印加することによってゼーマン分裂して 3 つのエネルギー順位に分かれる。(B) 磁場 $B = 0$ のときのナトリウムエネルギー順位。スピン軌道相互作用を加えることによってエネルギー順位は 2 つに分裂する。

1.3 強相関電子系

1.3.1 スピン軌道相互作用の効いた強相関電子系

通常、金属と絶縁体を区別するときはバンド理論が用いられる。価電子バンドが電子によって途中まで占有されている場合、無限小のエネルギーで電子が次のエネルギー順位へ励起できるため金属となり、価電子バンドが完全に占有されている場合は、有限のエネルギー障壁（バンドギャップ）を乗り越えなくてはならないため絶縁体となる、というものである。このときの絶縁体は、電子が自由に動くことができないため電荷の自由度がなく、全ての軌道が埋まっているため軌道自由度もない。また、アップスピンとダウンスピンを同じ数ずつ持つことから、スピンの自由度もゼロとなる。そのため、バンド絶縁体は、磁気秩序（強磁性や反強磁性）や軌道秩序のような状態をとらず、新奇な物性を期待することはできない。

しかしながら、電子相関の強い系では価電子バンドが電子により途中までしか占有されていなくても絶縁体となり得る。このような状態はモット絶縁体と呼ばれ、ハバードモデルによって記述される。

$$H = -t \sum_{(i,j)\sigma} (c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + h.c.) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (6)$$

ここで、 i は各サイトの位置、 t は運動エネルギー、 n が電子数、 U がクーロン反発によるエネルギーである。ここで第一項は電子がサイト間を飛び移り、運動エネルギー t の利得を得るため金属化しようとする項、第二項は同じサイトでのクーロン反発により、エネルギーの損出を防ぐため各サイトに一つずつ入り局在して絶縁化しようとする項を表す。よって、 $t \gg U$ のとき金属となり、 $U \gg t$ のとき絶縁体となることがわかる。これらの物質は元素を置換することで、物質内部に化学的圧力を加えたり（バンド幅制御）、電荷密度を変化させる（フィリング制御）ことによって、金属や絶縁体へと変化させることが可能である。また、先に述べたように強相関電子系では価電子バンドが途中までしか占有されないためスピンや軌道の自由度が残り新奇な物性が発現する舞台となり得るのである。特に、絶縁状態から金属となる近傍、すなわち、局在していた電子が強い相関を持ちながらも遍歴的性質を帯び始めるところで面白い物性が発現する。高温超伝導 [1] や巨大磁気抵抗 [2] は、まさに、この金属絶縁体転移近傍で現れる現象である。

強相関電子系は、主に遷移金属化合物で実現し、以上のような興味深い現象を数多く発現しているため、それらの電子状態について以下で紹介したい。ここでは特にペロブスカイト構造 (高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [1] や巨大磁気抵抗が発現する LaMnO_3 [2] などの結晶構造) を有する $3d$ 電子遷移金属化合物について考えることにする。 d 電子の軌道角運動量は $l = 2$ であるため、5重に縮退した $|l_z = 2\rangle$ 、 $|l_z = 1\rangle$ 、 $|l_z = 0\rangle$ 、 $|l_z = -1\rangle$ 、 $|l_z = -2\rangle$ の状態

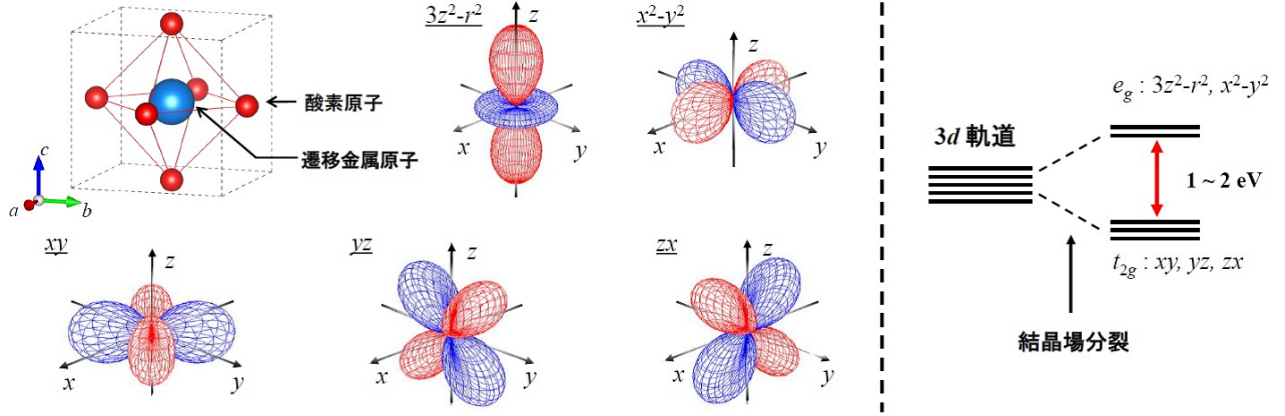


図 4: 左図：酸素原子によって正八面体配位される遷移金属原子と 5 つ d 軌道の電荷分布。右図：結晶場の影響を受けて分裂した d 軌道のエネルギー順位。

が存在する。このとき、 d 電子は酸素原子に正八面体配位されており結晶場の影響を受けるため、 $l = 2$ の 5 つの軌道は線形結合し以下に示すような新たな 5 つの軌道が作られる。

$$\begin{aligned}
 |xy\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 2\rangle - i|l_z = -2\rangle), \quad |yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 1\rangle + i|l_z = -1\rangle), \\
 |zx\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 1\rangle - i|l_z = -1\rangle)
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$|x^2 - y^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = 2\rangle + i|l_z = -2\rangle), \quad |3z^2 - r^2\rangle = |l_z = 0\rangle \tag{8}$$

式 (7) の軌道は t_{2g} 軌道と呼ばれており酸素原子をよけるように伸びている。また、式 (8) の軌道は e_g 軌道と呼ばれており酸素原子が存在する方向へ伸びているため、クーロン反発を受け t_{2g} 軌道よりもエネルギーが大きくなっている。この二つの順位のエネルギー差はだいたい $1 \sim 2$ eV である（図 4）。しかしながら、結晶場の影響は軌道を分裂させるだけではなく軌道角運動量を凍結させる働きを持つため、軌道の自由度が消滅してしまうという問題がある。

ここで 1.2 章で説明したスピン軌道相互作用が加わると、 t_{2g} 軌道は

$$|t_{2g+}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), \quad |t_{2g-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \tag{9}$$

と、元々存在する $|xy\rangle$ の 3 つの状態では表されるようになり、凍結していた軌道角運動量が復活する。ここで、 $|t_{2g+}\rangle$ が $l_z = 1$ 、 $|xy\rangle$ が $l_z = 0$ 、 $|t_{2g-}\rangle$ が $l_z = -1$ を有するため、この新たな

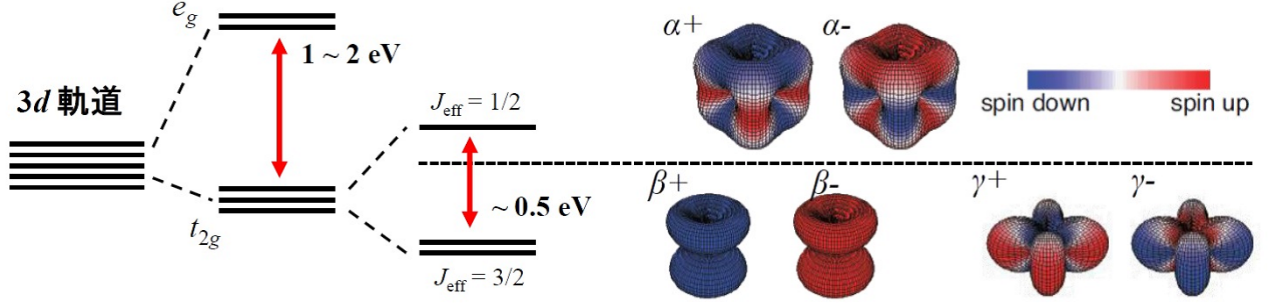


図 5: 3d 軌道が結晶場の影響を受けて t_{2g} と e_g 軌道に分かれ、さらにスピン軌道相互作用によって $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ に分裂する様子を示した。右図では $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ の軌道が可視化示してあり、軌道の形が電荷分布を表し色によって up spin と down spin が区別されるようになっている [6]。

t_{2g} 軌道は擬似的に $l = 1$ の p 軌道と同等であると見なすことができる。そこで、遷移金属でもスピン軌道相互作用の大きい 5d 遷移金属である Ir の酸化物について考えることにする。例えば Sr_2IrO_4 [3] では、 $s = \frac{1}{2}$ (t_{2g} 軌道に電子が 5 つ入り low spin 状態となっているため)、 $l = 1$ となっているため t_{2g} 軌道は以下のように分裂する。

$$|\alpha\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy\mp\rangle \pm |yz\mp\rangle + i|zx\mp\rangle) \quad (10)$$

$$|\beta\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\mp\rangle \mp i|zx\mp\rangle), \quad |\gamma\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|xy\pm\rangle \mp |yz\mp\rangle - i|zx\mp\rangle) \quad (11)$$

ここで、 $|\alpha\rangle$ は $J_{\text{eff}} = 1/2$ 、 $|\beta\rangle, |\gamma\rangle$ は $J_{\text{eff}} = 3/2$ となっている。この軌道の様子を図 5 に示した [6]。電子が 5 つ存在するため図 5 からわかるように $J_{\text{eff}} = 1/2$ が基底状態となると考えられるが、1.2 章で述べたようにこのことは実験でも確かめられている。

1.3.2 強相関電子系と幾何学的フラストレーション

強相関電子系は幾何学的フラストレーションの効果が加わることによってより興味深い物性が発現することがある。そのため、本節では幾何学的フラストレーションについて解説する。

通常、フラストレート格子ではない正方格子 (図 6(A)) のような格子を有する系では、高温で熱的に揺らいでいたスピンの低温では秩序化し強磁性や反強磁性などの状態へ転移する。これは、 $H = -J(\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)$ で記述される交換相互作用によって表されるエネルギーを最少にしようとする作用が働くためであり状態は一通りに決めることができる。このとき、 $J < 0$ のとき

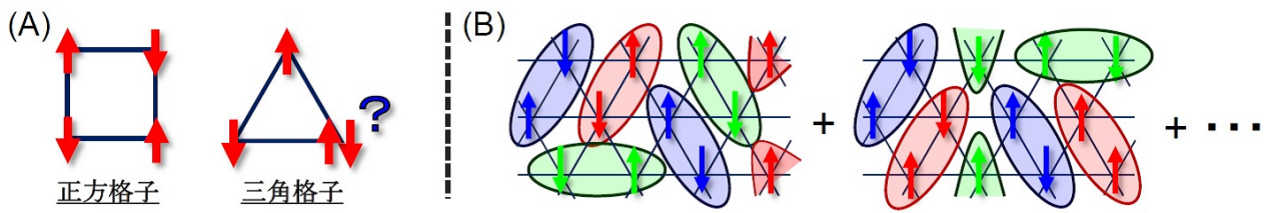


図 6: (A) 三角格子と正方格子の模式的な図とそこに配置されるスピンを示している。(B)RVB 状態の模式的な図。スピンスングレットの組み合わせがいくつも重ね合わせられている。

反強磁性秩序、 $J > 0$ のとき強磁性秩序となる。しかしながら、スピンの up と down の 2 通りで記述される Ising スピン系でかつ $J < 0$ において、図 6(A) の三角格子にスピンの配置される時、最低のエネルギーを持った状態がいくつも存在してしまうため、状態を一通りに決定することができない。このような状態が起こり得る格子をフラストレート格子といい、二次元系では三角格子やカゴメ格子、三次元系では面心立方格子やパイロクロア格子が存在する。

1973 年に発表されたアンダーソンの理論 [7] によると、このような系ではいかなる磁気秩序も発生しない”スピン液体”の状態となっている可能性が提案されている。この状態は論文では Resonance Balance Bond (RVB) と呼ばれており、この状態を模式的に表したものを図 6(B) に示した。RVB 状態を説明するために、まず二つのスピンのシングレットを組みそれが敷き詰められている状況を考えそれを一つの状態と考える。結果 RVB 状態とは、無数に存在するシングレットの組み方とその敷き詰め方すべてを重ね合わせた状態のことをいう。

現在スピン液体状態となる物質はいくつか報告されており、例えば二次元三角格子を有する κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ [8-9] や NiGa₂S₄ [10-11] などの物質が挙げられる。これらの物質はいずれも、スピンの $s = 1/2$ や $s = 1$ と小さい値を示し、金属絶縁体転移近傍に位置し、さらに幾何学的フラストレート格子を有している。そのため、これらの条件はスピン液体状態に重要な役割を果たしていると考えられる。

1.4 遷移金属クラスターカルコゲナイド化合物：GaTa₄Se₈

今回私が結晶合成をした GaTa₄Se₈ は、AM₄X₈ (A=Al, Ge, Ga, M=V, Nb, Ta, Mo, X=S, Se, Te) [12–18] の物質群に属しており多数の合成例が報告されている。また、元素によって強磁性や反強磁性など様々な磁性を持つため注目を集めている。

結晶構造は、立方晶 GaMo₄S₈ 型の結晶構造を有しており、これは空間群 $F\bar{4}3m$ に属している。スピネル型の結晶構造 AM₂X₄ から M 原子に囲まれている A 原子が半分欠損した構造となってるため、遷移金属が図 7 のピンク色で示した正四面体の中心方向へ歪み、遷移金属四つからなる正四面体のクラスターを形成する。また、この遷移金属原子は、カルコゲン原子で構成される正八面体の中心に存在するため結晶場の影響を受ける。結晶構造全体の特徴としては、A 原子とカルコゲン原子 4 つからなるユニット [AX₄]⁵⁻ と遷移金属クラスターとカルコゲン原子 4 つからなるユニット [M₄X₄]⁵⁺ が NaCl 格子状に配置されている構造を持っている。さらに、遷移金属クラスターはフラストレート格子である面心立方格子上に配置されているという特徴を持っている。

遷移金属の電子価数は、GaM₄X₈ (M=V, Nb, Ta) の場合 X が -2 価 Ga が +3 価であるため $\frac{2 \times 8 - 3}{4} = +3.25$ 価となる。ここで M⁺³ が価電子を 2 つ有していることを考慮すると、M^{+3.25} は価電子を 1.75 個保有していることになる。そのため遷移金属クラスター 1 つあたりは $4 \times 1.75 = 7$ 個の価電子を持っている計算となる。また、M=Mo 原子の場合も同様の計算を行うと Mo クラスター 1 つあたり電子を 11 個持つことがわかる。

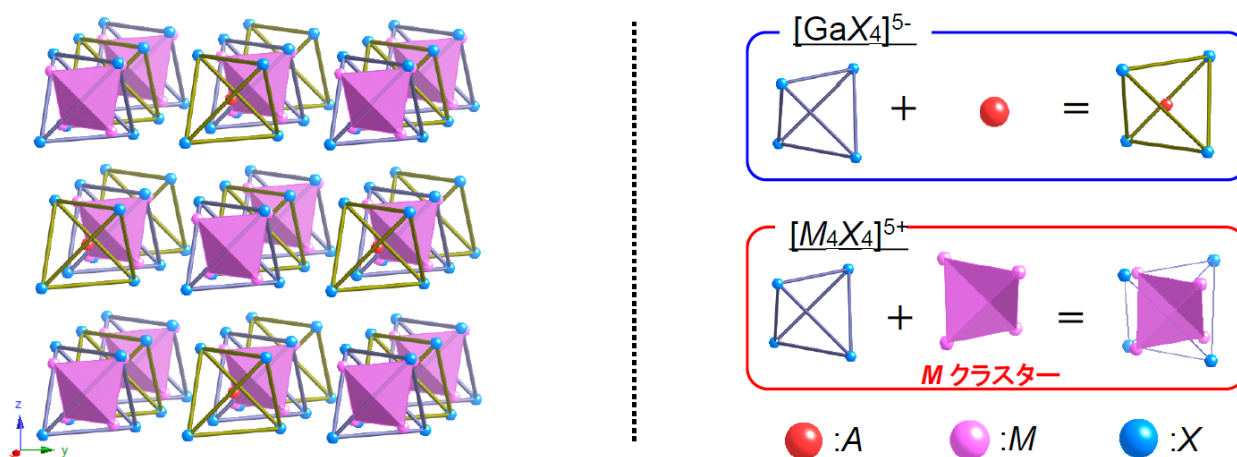


図 7: 左図：AM₄X₈ の結晶構造。[GaX₄]⁵⁻ のユニットと [M₄X₄]⁵⁺ のが NaCl 格子状に配置されている。また、遷移金属クラスターが面心立方格子上に存在することがわかる。右図：[GaX₄]⁵⁻ と [M₄X₄]⁵⁺ の様子を示した。

ここで、 AM_4X_8 ($A=\text{Al, Ge, Ga}$, $M=\text{V, Nb, Ta, Mo}$, $X=\text{S, Se, Te}$) の物質群に対する電子状態は複雑であるため章を分けて説明するとして、この節では、最後に、現在観測されている電気抵抗と磁性について紹介する。まず電気抵抗だが、どの物質も絶縁体的な振る舞いを示し、価電子がバンドに整数フィリングされていることから Mott 絶縁体となっている。さらに、 GaTa_4Se_8 、 GaNb_4S_8 、 GaNb_4Se_8 は圧力を印加することで、金属的な振る舞いや超伝導転移 [18–19] を起こすことがわかっている。磁性については様々で、低温で強磁性や反強磁性転移を示す物質などが観測されているが、低温でクラスター同士がダイマーを組み VBS 状態となる GaNb_4S_8 [20–21] や磁気スキルミオンを発現する GaV_4S_8 [22] など、新奇な磁性も観測されている。表 1 に上記で述べた物性や特徴的な温度、圧力についてまとめた。

物質名	磁性	電気抵抗	文献
GaMo_4S_4	強磁性 $T_c = 26 \text{ K}$	Mott 絶縁体	[15]
GaMo_4Se_4	強磁性 $T_c = 26.7 \text{ K}$	Mott 絶縁体	[15]
AlMo_4S_4	強磁性 $T_c = 12 \text{ K}$	Mott 絶縁体	[12]
GaV_4S_4	強磁性 $T_c = 13 \text{ K}$	Mott 絶縁体	[14–22]
GaV_4Se_4	強磁性	Mott 絶縁体	[16]
GeV_4S_4	反強磁性 $T_N = 15 \text{ K}$	Mott 絶縁体	[13–14]
GaNb_4S_4	33 K 付近で anomary オクタマーを形成か?	Mott 絶縁体 超伝導転移 $T_c = 2.1 \text{ K}$ ($p \geq 10 \text{ GPa}$)	[17–18, 20–21]
GaNb_4Se_4	35 K 付近で anomary	Mott 絶縁体 超伝導転移 $T_c = 2.1 \text{ K}$ ($p \geq 10 \text{ GPa}$) 金属転移 $p \geq 10 \text{ GPa}$	[18–19]
GaTa_4Se_4	53 K 付近で anomary or 常磁性	Mott 絶縁体 超伝導転移 $T_c = 2.1 \text{ K}$ ($p \geq 10 \text{ GPa}$) 金属転移 $p \geq 10 \text{ GPa}$	[18–19, 23]

表 1: AM_4X_8 ($A = \text{Al, Ge, Ga}$, $M = \text{V, Nb, Ta, Mo}$, $X = \text{S, Se, Te}$) の物質群に対する物性のまとめ。

1.4.1 電子配置

本物質群の遷移金属の軌道は、クラスターを形成していることから分子軌道を用いて表現される。まず、遷移金属原子はそれぞれカルコゲナイド原子に八面体配位されているため図8(A)のように e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分離される。次に、八面体配位された四つの遷移金属が集まり共有結合し（クラスターを組み）、 t_{2g} 軌道は6重縮退した反結合性軌道とこれまた6重縮退した結合性軌道に分裂する [24](図8(B))。このとき e_g 軌道は8重に縮退した非結合軌道となるため以後考えないことにする。さらに、本物質の結晶の対称性より、 t_{2g} 軌道の結合性軌道は a 軌道と2重縮退した e 軌道、3重縮退した t_2 軌道に分離する。 t_2 軌道の3つの状態は、クラスターを形成する4つの遷移金属の t_{2g} 軌道 $|d_\alpha\rangle$ ($\alpha = xy, yz, zx$) を用いて

$$|D_\alpha\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 d_\alpha^i \quad (\alpha = xy, yz, zx) \quad (12)$$

と記述することができる。この指数 i はクラスターを形成する4つの原子を意味する。 t_2 軌道の D_α の状態はそれぞれの遷移金属における t_{2g} 軌道間の σ 結合によるため、 t_2 軌道も t_{2g} 軌道と同様に有効軌道角運動量 $l_{\text{eff}}=1$ を持つ。

ところで、本物質は、クラスター間の遷移金属間の距離がクラスター内の遷移金属間の距離よりも長いため、電子のホッピングが実現しづらく良く局在する傾向にある。そのためバンド

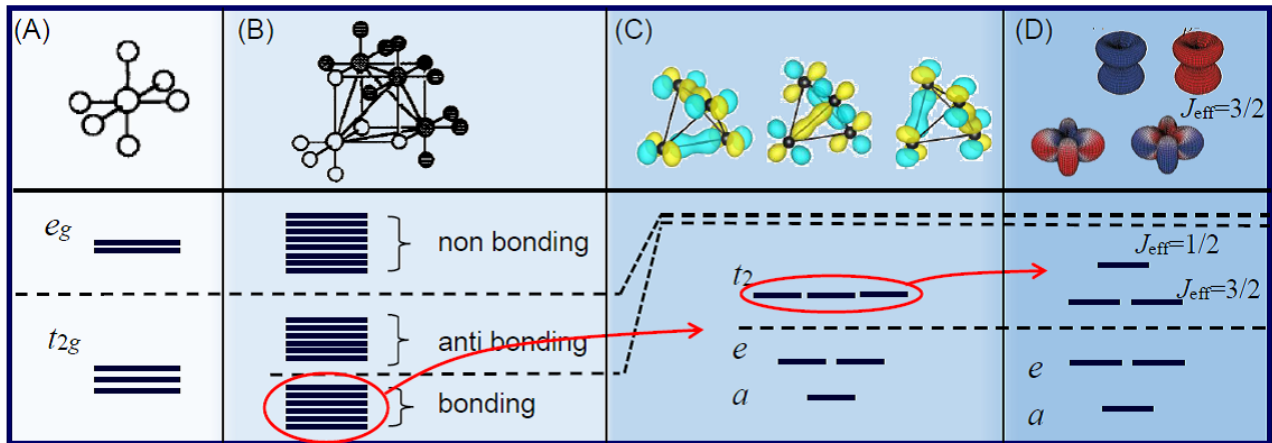


図 8: GaTa_4Se_8 の軌道の変化を説明した図。(A) 遷移金属がカルコゲンに八面体配位され e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分離。(B) クラスターを組むことにより結合性軌道、反結合性軌道、非結合性軌道に分離する。(C) t_{2g} 軌道の結合性軌道が a 軌道、 e 軌道、 t_2 分裂する。(D) スピン軌道相互作用が強い場合、 t_{2g} 軌道はさらに $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ に分離。軌道の様子は、今回の研究対象である GaTa_4Se_8 が有すると考えられている $J_{\text{eff}} = 3/2$ の状態のみ示した。

幅が小さくなる。また、Nb や Ta のような 4d、5d 遷移金属の場合はスピン軌道相互作用が強くなる。さらに、Nb や Ta のクラスターは電子を 7 個持つため $s = 1/2$ となっている事がわかる。よって、 GaTa_4Se_8 や GaNb_4S_8 などの物質は $s = 1/2$ と $l = 1$ が量的にもつれ

$$|j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|D_{xy}\mp\rangle \pm |D_{yz}\mp\rangle + i|D_{zx}\mp\rangle) \quad (13)$$

$$|j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|D_{yz}\mp\rangle \mp i|D_{zx}\mp\rangle), \quad |j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|D_{xy}\pm\rangle \mp |D_{yz}\mp\rangle - i|D_{zx}\mp\rangle) \quad (14)$$

の状態 [25] を形成すると考えられている。この 3 つの状態は、ちょうど式 (10)、(11) に対応しているため、単原子ではなくクラスターでも新奇な状態が発現することを示唆している。

実際、図 9 に示してあるように、 $\text{GaTa}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ 、 GaNb_4Se_8 、 $\text{GaW}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ 、 GaMo_4Se_8 に対してスピン軌道相互作用と電子相関 U を加えた密度汎関数法 (DFT) を用いてバンド計算が行われている [25]。これより、どの物質も絶縁体となり $M = \text{Ta}$, Nb の物質に対しては $J_{\text{eff}} = 3/2$ が、 $M = \text{W}$, Mo の物質に対しては $J_{\text{eff}} = 1/2$ が基底状態となっていることがわかる。さらに、スピン軌道相互作用のより大きい (A) $\text{GaTa}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ 、(B) $\text{GaW}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ ではその強さのため、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ の状態と $J_{\text{eff}} = 1/2$ の状態がはっきりと分裂して見える。

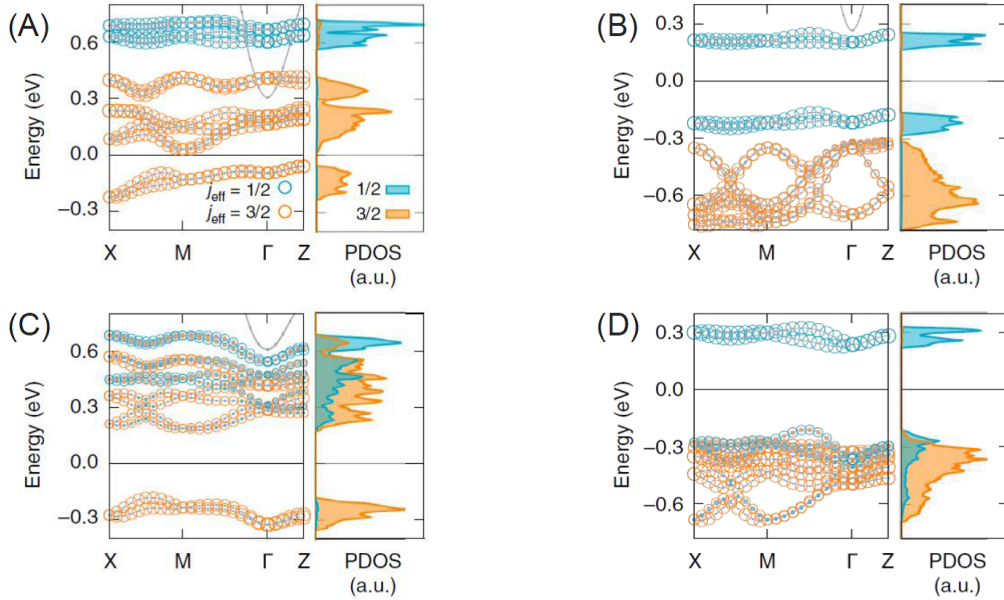


図 9: (A) $\text{GaTa}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ (B) $\text{GaW}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ (C) GaNb_4Se_8 (D) GaMo_4Se_8 に対するバンド計算の結果。青色で表されているのが $J_{\text{eff}} = 1/2$ でオレンジ色 $J_{\text{eff}} = 3/2$ を示している [20]。

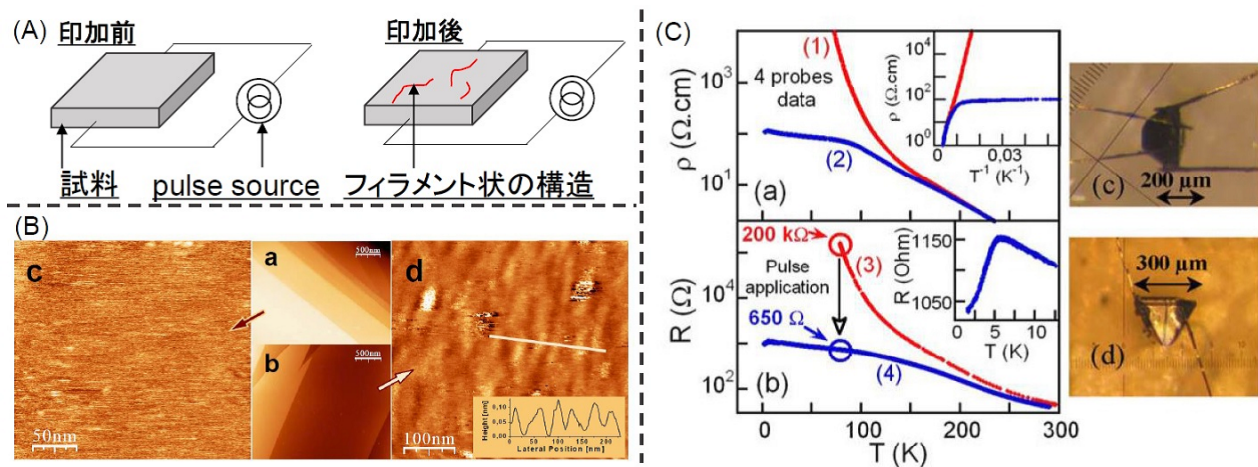


図 10: (A)GaTa₄Se₈ の電流パルス印加前後の試料状態の模式図 (B)(A) のサンプルに対する STM による表面状態の様子 [27]。 (C)GaTa₄Se₈ の電流パルス印加前後の抵抗値の温度依存性 [27]。

1.4.2 電流パルス印加による抵抗値スイッチング効果

本物質群の電気抵抗は、先に述べたように絶縁体となっている。しかしながら、これらの物質は、電流のパルスを印加することで電気抵抗が小さくなるという特性を持っている [26–28]。そのため、電流パルスによる抵抗スイッチングを生かした RRAM 素子への応用が考えられている [26]。

図 10(C) に電気抵抗の温度依存性を示した [27]。赤の曲線が電流パルス印加前の電気抵抗を表しており、0.3 mA/100 ms のパルスを印加した後の曲線が青で示してある。これより、100 K 以下で抵抗値が劇的に減少 (200 K Ω から 600 Ω 程度まで) していることがわかる。更に、 $T_c = 6$ K で超伝導転移をすることがわかっている。しかし、帯磁率測定ではマイスナー反磁性は観測されていない。また、この金属的なふるまいや超伝導転移は 250 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分程度加熱することで少し抵抗は高くなるが元の絶縁体状態へと戻る [28]。この状態について調べるために STM を用いた実験が行われた (図 10(B))。これによると、電流パルス印加前の表面状態がきれいだったのに対して (図 10(B) の (d))、電流パルス印加後はパルス電流の向きに沿ってフィラメント状の構造が観測されている (図 10(B) の (c))。

以上のことをふまえて、この現象は現在までに次のように考察されている。電流パルスを印加することで電流パルスの通った道筋の構造が変化し表面にフィラメント状の構造が観測される。その際、この構造が変化している場所は金属的で超伝導転移を示す。その証拠に超伝導部分が侵入長よりも小さすぎたためマイスナー反磁性が観測されていない。そして、高温でアニールすることでこの構造変化は元の状態へと戻る [28]。

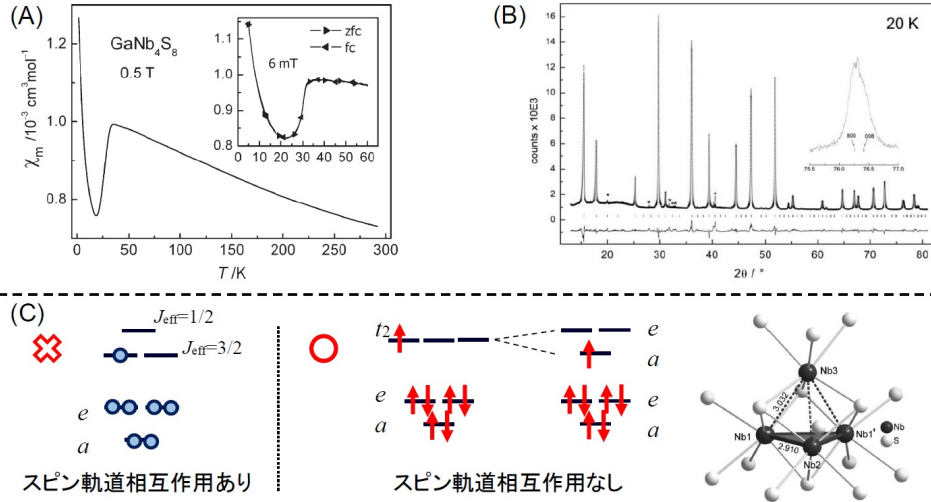


図 11: (A) GaNb_4S_8 の帯磁率の温度依存性測定の結果 (B) GaNb_4S_8 に対する粉末 X 線回折測定の結果。 (C) GaNb_4S_8 に対して予想される電子構造と構造転移後のクラスターの様子。[17]

1.4.3 GaNb_4S_8

AM_4X_8 の物質群に対する大まかな物性は説明したが、本節では、これらの物質群の中で最も盛んに研究されている物質の一つである GaNb_4S_8 についての詳細な物性について紹介する。

帯磁率の温度依存性を表したグラフを図 11(A) に示した [17]。これより $T_s = 31 \text{ K}$ 付近より帯磁率が急激に減少する振る舞いが観測されている。120 K から室温までキュリーフィッティングが行われているが、これによると有効磁気モーメント μ_{eff} は $1.7 \mu_{\text{B}}$ でワイス温度は θ_{CW} は -298 K となっている。有効磁気モーメントは、 $p_{\text{eff}} = g\sqrt{s(s+1)}$ に $s = 1/2$ かつ $g = 2$ を代入したときの値 $1.76 \mu_{\text{B}}$ にほぼ等しくなることから、この系は、スピン $s = 1/2$ を持っていると考えられている。さらにワイス温度が負でその値が大きいため、強い反強磁性相互作用が働いていることがわかる。

図 11(B) に、低温での粉末 X 線回折測定の結果を示した [17]。Inset のグラフに示されているように 008 のピークが少しブロードになっており、これより低温で構造変化が起きていることが示唆される。また、単結晶 X 線回折の測定も行われており、30 K 以下で超格子反射のピークが観測されている。これに対し単結晶構造解析が行われているが、空間群が立方晶の $F\bar{4}3m$ から正方晶の $P\bar{4}2_1m$ へと変化することがわかっている。また、結晶の歪の比は $c/a = 1.0014$ である。さらに、この歪は立方晶の対称性を持つ Nb クラスターにも影響を与えており、正四面体のうちの 1 つの Nb 原子が残りの 3 つの Nb 原子から離れるように構造が変化する (図 11(C))。

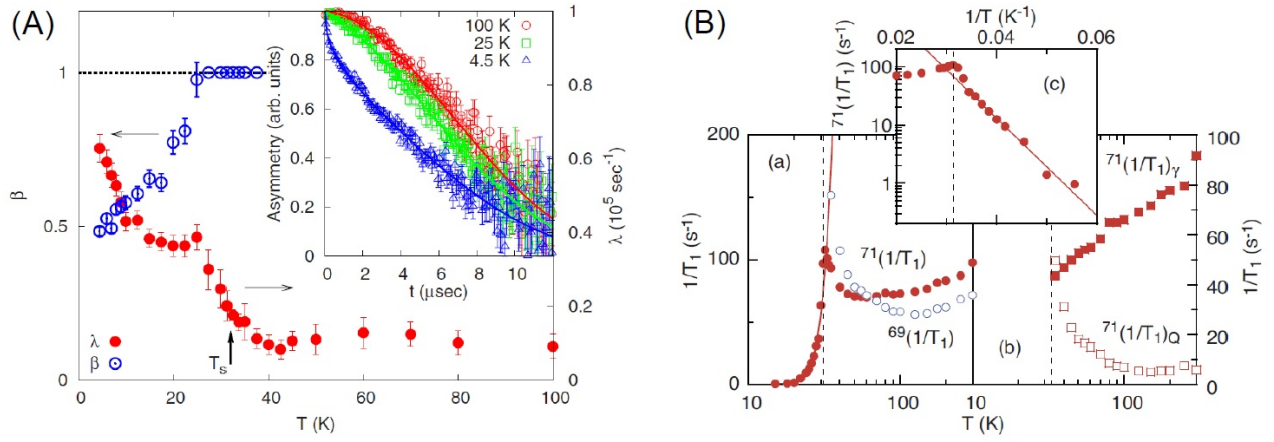


図 12: (A) GaNb₄S₈ のゼロ磁場でのミュオンの緩和の様子 (ZF-μSR)。 (B) GaNb₄S₈ の NMR の縦緩和率 $\frac{1}{T_1}$ の温度依存性測定結果。

以上より、電子構造はスピン $s = 1/2$ を持っているため、スピン軌道相互作用による J_{eff} 状態が実現していないことが示唆される (図 11(C))。更に、クラスターの構造が変化しているため、ヤーンテラー歪によりエネルギーを減少させるため t_2 軌道がさらに二つに分裂すると考えられている。

この電子状態の元、低温での帯磁率の減少を明らかにするために μSR と NMR 実験が行われた [20-21]。ZF-μSR より、転移温度 T_s 以下においても内部磁場によるミュオンの偏極は観測されず、核磁気モーメントによるガウシアン型の緩和しか観測されなかった (図 12(A))。これは、低温においても反強磁性秩序のような磁気長距離秩序がないことを意味している。NMR の縦緩和時間の測定結果を図 12(B) に示した。求めたい成分が 2 つあり (格子緩和の成分 ($\frac{1}{T_1}$)_Q と磁気緩和の成分 ($\frac{1}{T_1}$)_γ) Ga の核の成分は 2 つ存在するため (⁶⁹Ga と ⁷¹Ga) 磁気緩和と格子による緩和の成分を分離することが可能になる。その結果、磁気成分は T_s 以上で単調に減少しており T_s に向かって励起される振る舞いは見られなかった。そのため、スピンスングレットの相関が発達している可能性が考えられる。一方で、格子緩和の成分は、100 K (∼ 3 T_s) 付近より上昇し始め T_s に向かって励起されていく振る舞いが観測された。このことより、100 K 付近からヤーンテラータイプの構造の不安定性が始まっており T_s で静的なヤーンテラー効果として現れ構造歪が起きたと考えられている。

まとめると、GaNb₄S₈ は高温からすでに構造は不安定となっており T_s で構造転移が起きる。それに伴って、クラスター間のスピンがスピンスングレットを組みオクタマー状態を形成し帯磁率が減少すると考えられている。

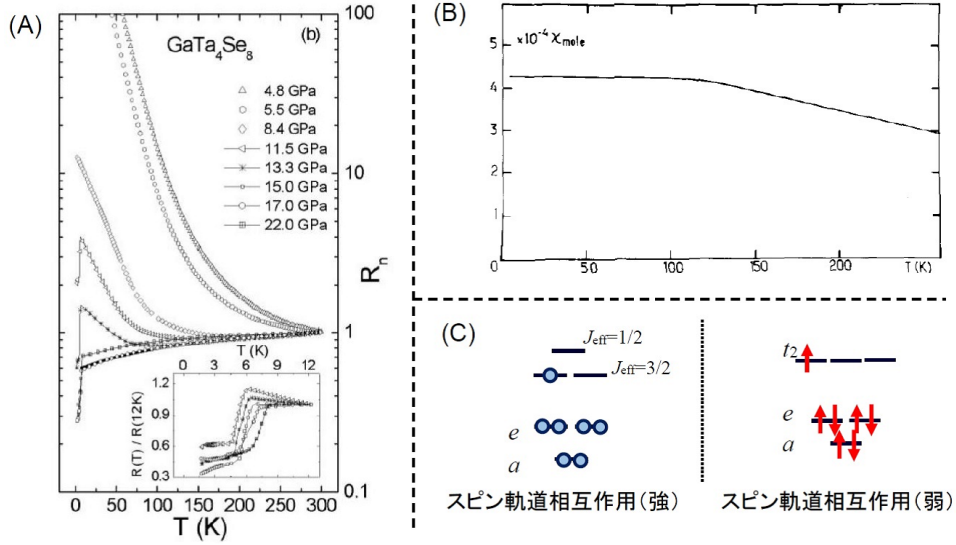


図 13: (A) GaTa_4Se_8 の電気抵抗測定結果 (B) GaTa_4Se_8 の帯磁率測定結果 (C) GaTa_4Se_8 において予想される電子配置の候補。[20–21]

1.4.4 GaTa_4Se_8

本節の最後に、今回の研究対象である GaTa_4Se_8 について現在までにわかっていることについて紹介する。

まず、電気抵抗の温度依存性についてのグラフを図 13(A) に示した [19]。圧力を印加するにつれ抵抗が下がっていき圧力 $p \geq 15$ GPa 以上で $dR/dT < 0$ (金属的な振る舞い) となる。また、圧力 $p \geq 11.5$ GPa 以上の圧力をかけることによって $T_c = 5.8$ K で超伝導状態へと転移する。

帯磁率の結果について報告は 2 つしかされておらず、それらは互いに異なった振る舞いを示している [18,23]。1 つは、 GaNb_4S_8 と同様の振る舞いで 53 K に帯磁率の減少が観測されているが、詳細なグラフについては報告されていない。また、もう 1 つの結果を図 13(B) に示したが、低温まで転移は観測されず常磁性的な振る舞いを示している。

また、 GaTa_4Se_8 の電子配置についても、 GaNb_4S_8 と同様 t_2 軌道に一つ電子が配置されるか、Ta が Nb よりも強いスピン軌道相互作用をもつため $J_{\text{eff}} = 3/2$ の軌道に電子が 1 つ配置されるかは決まっていない。

1.5 パイロクロア型酸化物:Pr₂Ir₂O₇

Pr₂Ir₂O₇ の電子状態は先で述べたイリジウム酸化物同様、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ に電子が一つ占有している。立方晶 Tb₂Ti₂O₇ 型の結晶構造で空間群 $Fd\bar{3}m$ に属し、三次元フラストレート格子であるパイロクロア格子を有する (図 14(A))。Pr の 4*f* 電子は局在電子となり磁気モーメントを持っており、Ir の 5*d* 電子は伝導電子を担っている。

電気抵抗は図 14(B)inset に示してあるがこれより、高温では金属的な振る舞いを示し一度極小を向かえてから低温で抵抗値が上昇する [29–30]。これは、Pr の 4*f* 電子と伝導電子との交換相互作用に起因する近藤効果がこのためであると考えられている。また、帯磁率の温度依存性よりワイス温度は $\theta_W = -20$ K となっており反強磁性相互作用が働いていることがわかるが、これは伝導電子を媒介とした Pr の 4*f* 電子のモーメント間の RKKY 相互作用によるものである。このように反強磁性相互作用が働いているにもかかわらず $T_f = 0.3$ K のスピンフリージングの温度まで長距離秩序のような振る舞いは観測されていない。

各温度で測定した 0 T から 7 T までの磁化過程から (図 15(c,d)inset)、残留ホール伝導度と残留磁化の値を求めたグラフがそれぞれ図 15(A) の赤と青ラインである [30]。これより、磁気秩序や凍結成分のない $T_f = 1.5$ K でホール伝導度が自発的に現れていることがわかる。この冷却過程における自発的な時間反転対称性の破れに起因するマクロな現象 (ホール電導度の励起) は、磁気双極子による長距離秩序よりも高次のスピнкаイラリティのような長距離秩序によるものと考えられている。スピнкаイラリティを生じるスピン配置を図 15(E) に示した。

図 12(D) より、0.06 K では 2.3 T 付近で磁化過程にキックが生じ、またヒステリシスが発

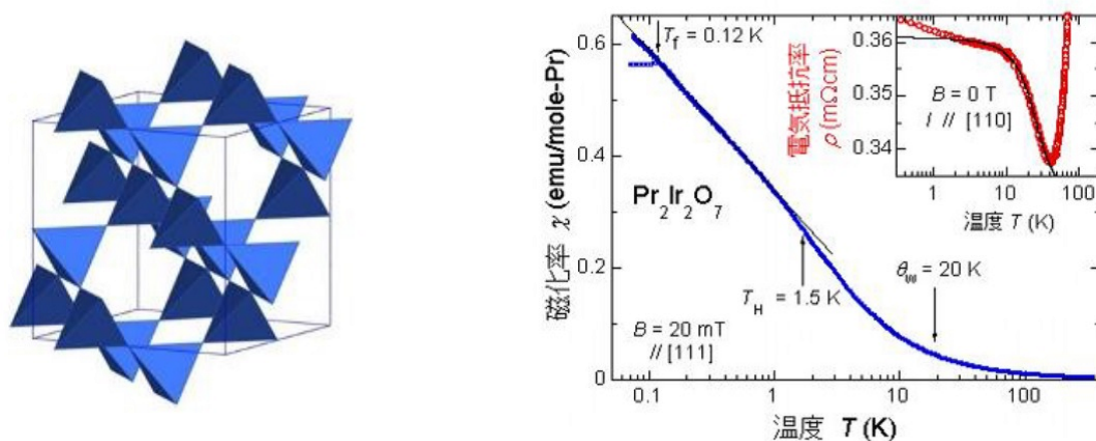


図 14: (A) フラストレート格子であるパイロクロア格子の様子。(B) Pr₂Ir₂O₇ の電気抵抗と帯磁率の温度依存性測定の結果。(中辻研究室ホームページより)

生することがわかる。このような、キंकやヒステリシスは [111] 方向のみで観測されており [100] や [110] 方向では観測されていない [30–31]。また、0.5 K での磁化測定でも観測されていない。このことは、最近接の Pr 間において [111] 方向への強磁性相互作用が存在していることを示唆し、この強磁性相関によりスピナイスと呼ばれる 2-in 2-out 状態が誘起されていることが考えられる (図 15(F))。結果、高磁場ではこの 2-in 2-out 状態が破れ 3-in 1-out 状態へと転移するという訳である。図 15(B) より比熱が 1.4 K 付近でブロードなピークを持つこと、さらに、帯磁率の非共線成分が 1.4 K から誘起されていることから、スピナイスの状態は 1.4 K 付近から発達していると考えられる。

つまり、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は T_H 以下 T_f 以上の領域でスピнкаイラリティを起源の自発ホール効果が生じ、強い磁気相関があるにも関わらず磁気秩序が発達していないスピン液体のような状態であることから、カイラルスピン液体の状態となっており、さらに、同時に 2-in 2out 状態も実現していると考えられている。

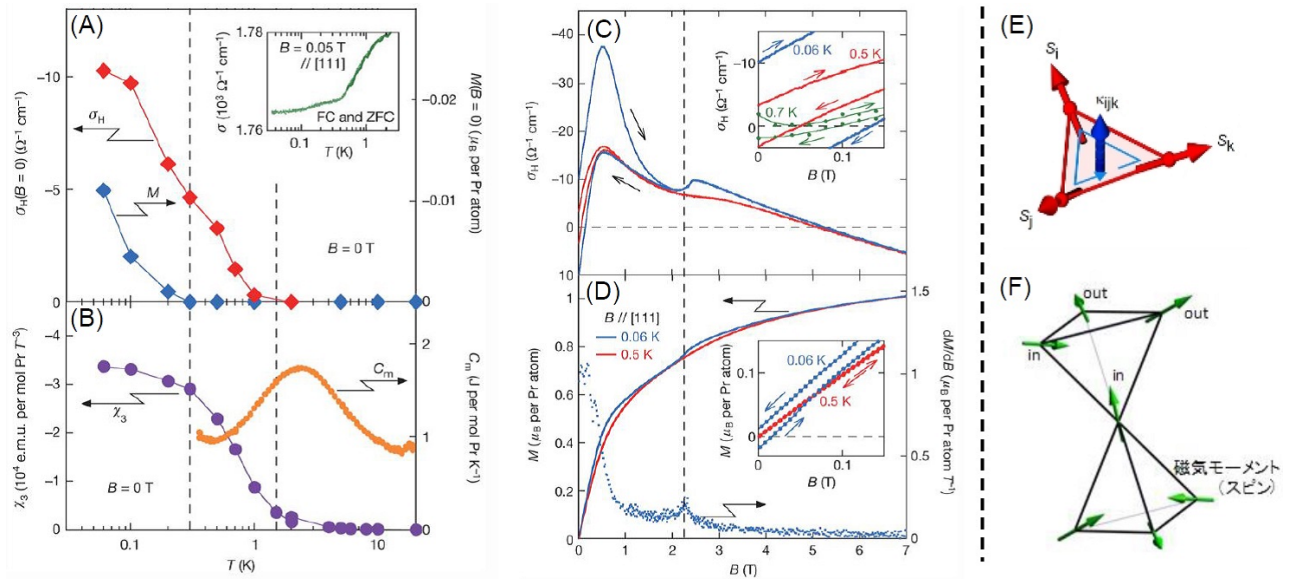


図 15: (A) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の残留ホール電導度と残留磁化の温度依存性測定結果。(B) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に対する帯磁率の非共線成分と比熱の温度依存性測定結果。(C) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のホール電導度の磁場依存性測定結果。(D) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に対する磁化磁場依存性測定結果。(E) スピнкаイラリティを生じるスピン配置。(F) スピナイス (2-in 2-out) 構造

1.6 研究目的

スピン軌道相互作用によって誘起される J_{eff} において新奇な基底状態を探索することが目的である。その中でも、 $l_{\text{eff}} = 1$ 、 $s = 1/2$ のときに現れる $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ の二つの状態に着目し研究を行った。

1. GaTa_4Se_8 の類似物質 GaNb_4S_8 は、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ を持たないと考えられている。しかし、Nb よりも大きいスピン軌道相互作用を持つ Ta では $J_{\text{eff}} = 3/2$ が実現している可能性が考えられる。また、この物質に対しての帯磁率測定は存在するが詳細な磁性は不明であるため、 GaTa_4Se_8 を合成しその磁性を明らかにしたい。

2. 一方、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は、パイロクロア格子をもつイリジウム酸化物で $J_{\text{eff}} = 1/2$ の状態が実現していると考えられている。本物質に対しては、多くの先行研究が行われており、スピニアイス的な磁気相関を持つ基底状態近傍で、スピンカイラリティに起源をもつ自発的ホール効果が現れるカイラルスピン液体といった興味深い物性が観測されている。しかしながら、この物質ではわずかな組成の違いによって低温で異なる転移を観測するなどの物性の変化が観測されている。そのため、この組成のわずかな違いが、磁気秩序やカイラルスピン液体等の物性に対しどのような影響を与えるかを、高精度な X 線回折測定等の実験によって明らかにしたい。

2 試料合成方法

2.1 合成方法：GaTa₄Se₈

本物質に対して多数の合成報告がなされていた為、それらを元に合成条件の最適化を行った。第3章実験結果にて各パラメータを変化させた結果について詳しく報告するが、本節では最適化した条件のみ示す。

1. GaTa₄Se₈ の原料である Ga、Ta、Se を 1.3 : 4 : 8 の組成比で秤量する。このとき、Ga の形状が Ingot であるため一番最初に秤量を行い、その後、他の原料の重さを計算し秤量を行った。秤量した Ta と Se の粉末を乳鉢と乳棒を用いて混合するが、混合時に Se の酸化を防ぐため Ar を満たしたビニール内で行った。また、Ga の融点は 27.96°C と低く、乳鉢に付着して組成比がずれてしまうため、Ga は除いて混合した。
2. アルミナるつぼと試料が反応するのを防ぐため、石英で作成した 2 Φ のるつぼ用意し、その中に Ta と Se を混ぜた粉末と Ga の Ingot を入れる。この原料を入れた石英るつぼを 16 Φ の石英管に入れ 3 回パージ (Ar ガスを石英管に満たし真空引きを行う工程) を行った後、真空度が 1 Pa 程度に達した所で封じ切る。このとき安全のため、封じ切った 16 Φ の石英管をさらに 20 Φ の石英管に入れ真空引きを行い、先ほどと同様に真空度が 1 Pa 程度に達した所で封じ切る。。
3. マッフル炉に石英管を入れ、図 16(A) のシークエンスを用いて焼成する。焼成後は、小さい結晶の部分と粉末状の部分を分離させるため、シャーレに試料を入れエタノールを用いて洗浄した。

2.2 合成方法：Pr₂Ir₂O₇

研究室内で合成方法が確立していた為、その方法に従い合成を行った。

1. Pr₂O₃ と IrO₂ を 1 : 2 の比で秤量し、Pr₂O₃ が水分を吸収しやすいため Ar を満たしたビニール内で 1 時間程度混合する。混合した粉末を 20 MPa の圧力をかけ 5 分間放置することでペレット状に成形し、それを石英管との反応を防ぐため Pt 箔に包む。
2. Pt 箔で包んだ試料を 20 Φ の石英管に入れ 3 回パージを行った後、真空度が 1 Pa 程度に達した所で封じ切る。

3. マッフル炉に石英管を入れ、1050°C で1日焼成する。その後、炉から取り出した試料を砕き X 線測定を行う。その結果、単相が確認できるまで混合から焼成までの手順を2～3回繰り返す。
4. 単相となった $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と KF(フラックス) を重量比 1 : 15 で秤量し Pt りつぽに入れた後 Pt でできた蓋で密閉し炉に入れて図 16(B) のシーケンスを用いて焼成する。
5. 得られた単結晶は KF フラックス内に存在するため、200°C に設定したヒーターで水を熱して1日放置しフラックスを溶かし単結晶を回収する。

今回の合成に用いた原料とフラックスの製造元、純度、形状を以下の表 2 にまとめた。

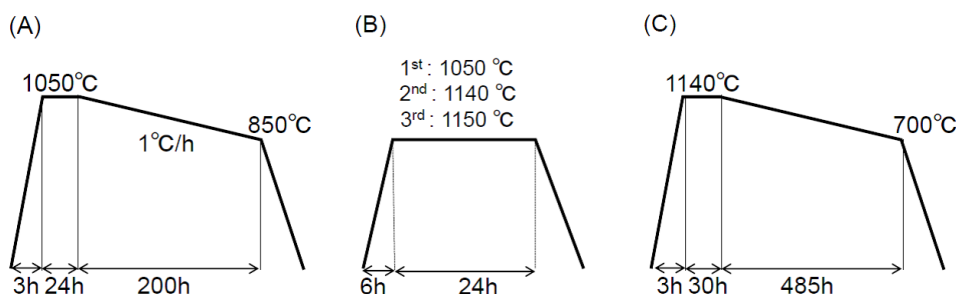


図 16: 焼成シーケンス (A) GaTa_4Se_8 (B) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の多結晶 (C) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の単結晶

元素	製造会社	Purity	形状
Ga	Rare metallic	99.9999 %	Ingot
Ta	フルウチ化学	99.95 %	powder(45 μm)
	高純度化学	99.9 %	powder(300 mesh)
Se	Nicora	99.9 %	shot(2 ~ 3 mm)
	高純度化学	99.9 %	powder(10 μm)
Te	Rare metallic	99.99 %	100 mesh
Pr_2O_3	Rare metallic	99.9999 %	powder
IrO_2	田中貴金属	86.7wt%	詳細に関する記述なし
KF	Rare metallic	99.9 %	powder
NF	Rare metallic	99.9 %	powder

表 2: 各原料の製造会社、純度、形状について

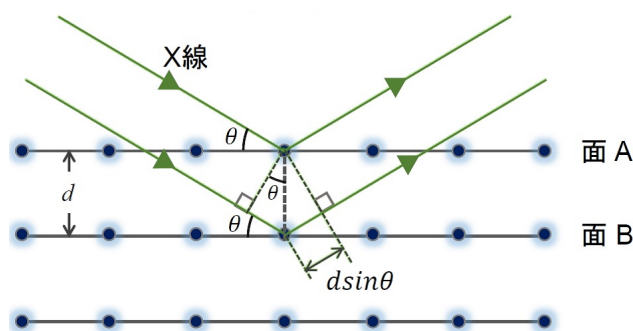


図 17: ブラッグ反射の様子。入射した X 線は原子面によって反射される。面 A と面 B で反射される X 線の光路差は $2d\sin\theta$ となる。

2.3 X 線回折測定

得られた多結晶試料に対し粉末 X 線回折測定を行い、多結晶試料の同定や格子定数の見積もり等を行った。測定は RIGAKU 社製の RINT2100、Smart Lab を使用し、X 線の解析には RIGAKU 社製のソフトウェア PDXL を用いた。このとき、線源は波長 1.544 \AA の $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。また、低温での粉末 X 線回折測定及び構造解析は JOHNS HOPKINS 大学 Broholm 氏のグループの、Plumb 氏、McQueen 氏のグループの John 氏に行っていた。以下で粉末 X 線回折測定の原理について説明する。

図 17 のように、物質に入射した X 線は原子面により反射される。このとき、面 A で反射された X 線と面 B で反射された X 線の位相差が整数となると回折するという条件からブラッグの条件式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (15)$$

が得られる。ここで、 θ は入射角、 d は面間隔、 n は整数、 λ は X 線の波長である。結晶構造が決定すると d 値が決まり得られるピークの位置 (2θ) がわかることから、逆に、測定によりピーク的位置と強度を調べ試料がなんの物質であるか同定することができる。今回は、ICDD(PDF2011) と日本結晶学会のデータベースを用いて試料の同定を行った。また、格子定数と指数 (h, k, l) の関係は、例えば立方晶では

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (16)$$

と表される。これより、測定より得られた $d(\theta)$ 値と同定された試料の指数を用いて格子定数を計算することができる。

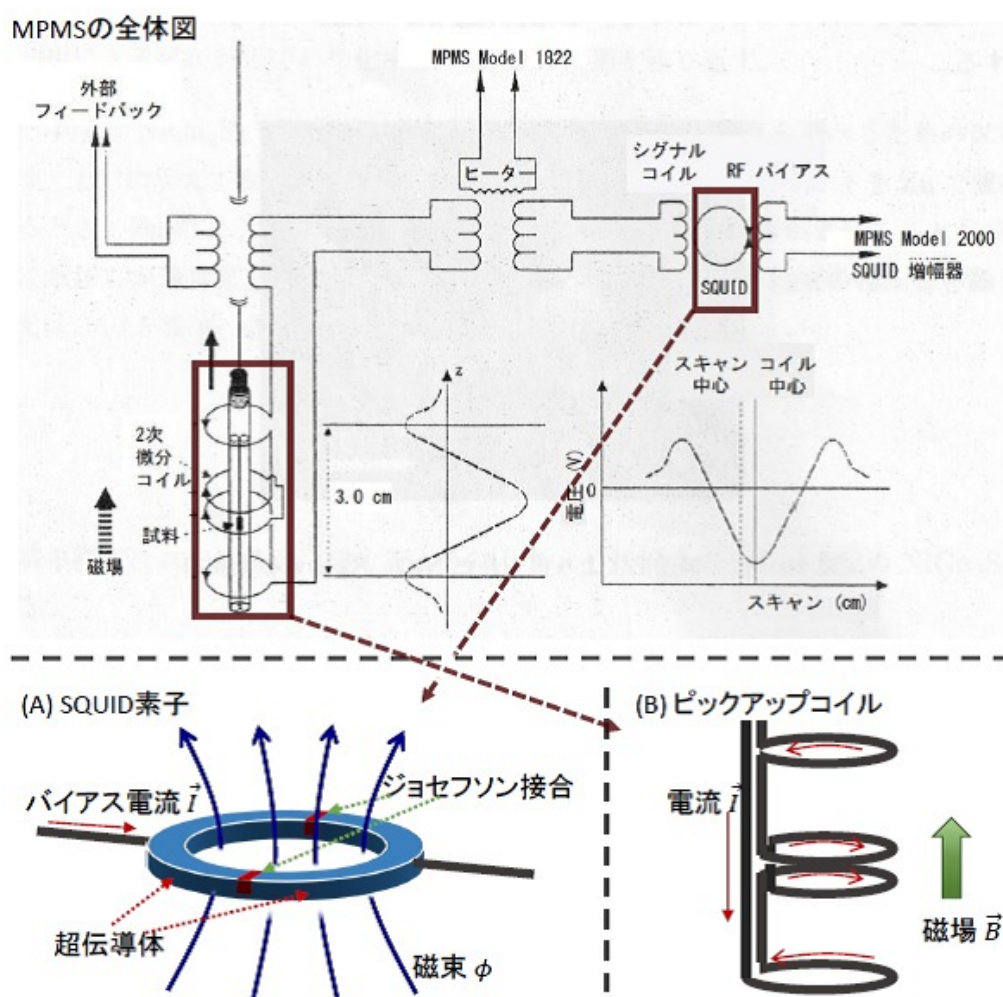


図 18: MPMS の全体図。(A)SQUID 素子の模式図。超伝導体の間に常伝導体（ジョセフソン接合部）が挟まれている。(B) 実際に磁化を検出するピックアップコイルの模式図。

2.4 磁化測定

帯磁率温度依存性測定の結果は Quantum Design 社製の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて行った。循環ラインの ^4He を真空ポンプで吸い上げることにより減圧し温度を 1.8 K まで下げることが可能で、磁場 7 T まで印加することができる。さらに、4.9 K で 70 T までの磁化磁場測定を金道研究室の松尾氏と望月氏に行っていただいた。ここでは、MPMS の磁化の検出方法及び測定の原理について以下で説明する。

多結晶試料は、20 MPa の圧力で 5 分間圧力をかけることでペレットを作成し、その後、小

さく直方体状に成型したものを、バックグラウンドとなる磁化の小さい Dexie 社製のストローに固定し試料空間へセットする。測定方法についてだが、まず、ピックアップコイルの中心に試料をセットし引き上げるにより磁化を電流として観測する。その後、その電流をシグナルコイルを用いて磁場に変換し精密磁化測定が可能な SQUID 素子に読み取らせることで磁化を測定する。SQUID 素子は図 18(A) に示したように、超伝導体の間に常伝導体をジョセフソン接合した形状をしている。常伝導体の部分には、二つの超伝導体の位相差に依存したジョセフソン電流がかかる。SQUID 素子のようにリング状になっている場合、位相差はリングを貫く磁束 Φ を用いて表すことができるため、この系にかかる電流の最大値は、

$$I_{max} = 2I_c \cos\left(\frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right) = 2I_c \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (17)$$

と表すことができる。 I_c は臨界電流、 ϕ_1, ϕ_2 各ジョセフソン接合間の位相差、 Φ_0 は量子化された磁束の最小単位である。臨界電流をわずかに超えた領域では電位差が発生するが、その電位差はジョセフソン電流に依存する。結果、電位差を測定することで電流を知ることができ式 (17) より磁束 Φ 、つまり磁化を知ることができる。セットされた試料の磁化は一度ピックアップコイルによって計測されるが、ピックアップコイルは図 18 (B) のような形状をしている。上段と下段のコイルは中段の二つのコイルとは逆向きに巻かれている。このような形状をとることによってピックアップコイルは、磁化の値を試料位置の二次微分として検出することができる。そうすることによって外部からの磁場の影響を抑えることができ、ピックアップコイル近傍の磁化を精密に測定することが可能となる。

2.5 比熱測定

比熱温度依存性測定は Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) を使用し緩和法を用いて行った。温度領域は 0.35 ~ 300 K で測定を行ったが、1.8 K 以下の領域は ^3He システムを用いて、1.8 K 以上の領域は ^4He システムを用いて測定を行った。それぞれ専用のポンプを使い減圧し最低温まで冷却を行っている。以下で比熱測定の方法及び原理について説明する。

試料は、プラットホームと良く熱接触が取れるように接触面積を広くかつ熱が全体へ伝わるように厚さを薄くするように成形した。サンプルパックの直接試料をのせるフレームの部分を図 19 に示した。試料空間は真空であるため、熱は温度計やヒーターに接続しているワイヤーの熱伝導によってのみ行われる。さらに、ワイヤーはプラットホームの部分を力学的に支えるという役割も担っている。また、フレームの部分は温度一定とみなすことができるため熱浴としても働いている。緩和法は、試料の加熱や冷却後の熱的緩和から比熱を求める方法である。

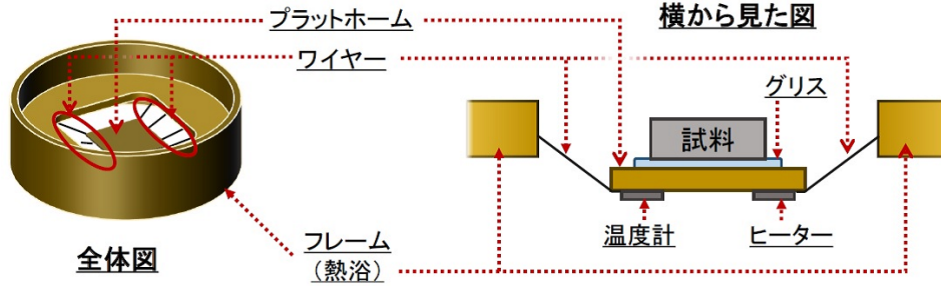


図 19: 実際にサンプルをセットする部分の模式図。熱浴となるフレーム部とサンプルをセットするプラットフォーム部、更にそれらを繋ぐ役割をするワイヤー部によって構成される。

プラットフォームとの熱接触が良い時の計算モデルは以下のようになっている。

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_{wire}(T - T_b) + P(t) \quad (18)$$

C_{total} はサンプルとプラットフォーム全体の比熱、 K_{wire} はワイヤーの熱伝導率、 T_b は熱浴(フレーム)の温度、 $P(t)$ はヒーターの出力で加熱中のときは一定値 P_0 で冷却時は 0 となる。この微分方程式を解くと、温度は指数関数的な緩和となることがわかり、その際の時定数は $\tau = C_{total}/K_{wire}$ となる。これより、試料の緩和するまでの時間を測定し τ を求めることで C_{total} を得ることが可能となる。また、試料とプラットフォームの熱接触が良くないときは、それらの間の熱伝導も考慮に入れた two τ モデルが用いられる。

$$C_{platform} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_{wire}(T_p(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t)) \quad (19)$$

$$C_{sample} \frac{dT_s}{dt} = -K_g(T_s(t) - T_p(t)) \quad (20)$$

$C_{platform}$ 、 C_{sample} はそれぞれプラットフォームと試料の比熱、 K_g は試料とプラットフォーム間のグリスなどによる熱伝導係数である。この連立微分方程式の解をフィッティングすることによって (PPMS 装置が自動で行う) C_{sample} を求める。測定の流れとしては、まず、グリスをプラットフォームに付けてアデンダ測定を行い式 (4) を用いて比熱を測定する。その後、成形した試料をグリスで固定し本測定を行い two τ モデルを用いて比熱を測定する。

2.6 電気抵抗測定

電気抵抗温度依存性測定は Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) を使用し四端子法を用いて行った。2 ~ 300 K の温度領域で測定を行った。冷却方法は磁化測定と同様である。以下で測定方法について説明する。

多結晶サンプルは磁化測定と同様、ペレットを作成した後サンドペーパーやかみそりを用いて直方体に成形した。このとき、端子付けを行う面は接触抵抗が小さくなるよう 6000 版のやすりを用いて研磨を行った。また、 GaTa_4Se_8 は抵抗率が大きく PPMS の各パラメータのリミット（電流：5 nA～5 mA、電圧：1 mV～95 mV、電力：0.001 μW ～1000 μW ）を超えてしまうため、抵抗値が小さくなるよう表面積を大きくかつ電流方向の長さを短くした。端子付けは、20 μm の金線を常温硬化の銀ペーストを用いて行った。四端子法は、2 本の電流端子を試料の側面に付け、残りの 2 本電圧端子をサンプル上面（又は、電流端子に挟まれている側面）に付け測定する方法である。電圧計のインピーダンスは大きく、電圧端子間には電流がほとんど流れないため接触抵抗を無視することができることから、高い精度で電流と電圧を知ることができる。このようにして得られた電圧と電流からオームの法則を用いて電気抵抗を求めることができる。

2.7 組成分析

合成した試料の組成を分析するために SEM(Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡) を使用し EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：エネルギー分散型 X 線分光法) を用いて測定を行った。本測定は東京大学物性研究所電子顕微鏡室にある JEOL 社製の JSM-5600 を使用した。

EDX は、試料に電子線を照射し発生する特性 X 線を検出する方法である。特性 X 線の発生プロセスは次のようになっている。電子線を照射すると物質の内殻に存在する電子が放出される。そうしてできた内殻の空孔を満たすため外殻に存在する電子が内殻に遷移するが、このとき、そのエネルギーの差分の特性 X 線が放出される。特性 X 線は元素に固有のエネルギーを持つため各元素の同定が可能になる。さらに、その強度比から組成比の情報も知ることができる。試料は多結晶試料であるため他の測定同様ペレットを作成し、十分に研磨したものを測定に使用した。

2.8 μSR 測定

試料内部の磁化に対する動的な振る舞いを測定するために μSR (Muon Spin Rotation and Relaxation：ミューオンスピン回転/緩和法) 測定を用いた。本実験は、共同研究者である日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターの髙本氏に行っていた。

簡単に原理を示す。まず、加速器によって生成されたパイオンの分裂過程 ($\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$, $\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$) よりミューオンを得ることができる。物質に入射したミューオンは内部磁場を受けて歳差運動を始め、寿命 ($\tau \sim 2.2 \mu\text{sec}$) が来たら崩壊 ($\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$) する。歳差

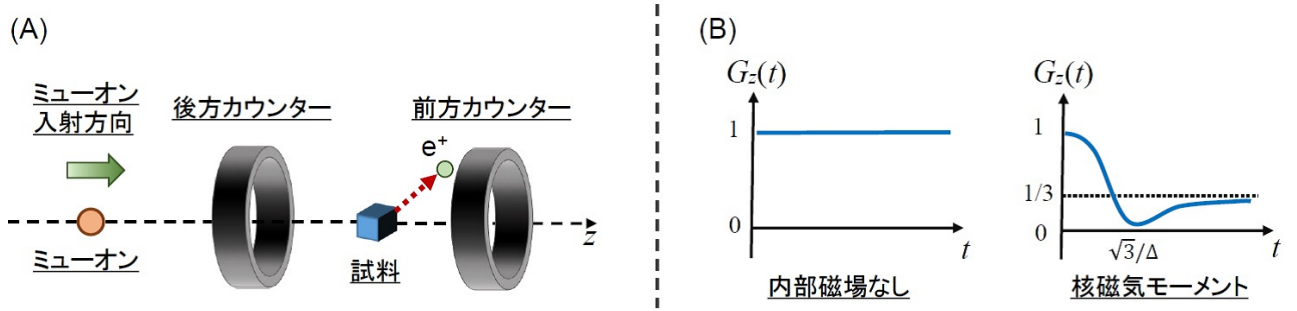


図 20: (A) μ SR 測定の陽電子検出部の概略図。(B) 内部磁場が存在しない場合と核磁気モーメントのみ存在する場合の偏極度 $G_z(t)$ の定性的な振る舞い。

運動の周期は内部磁場の大きさに反比例すること、放出される陽電子はミューオンスピンの方向 (内部磁場の方向) に一番多く放出されることから、内部磁場の大きさと方向に対する情報を得ることができる。測定装置の概略を図 20(A) に示した。放出された陽電子は、前方カウンターと後方カウンターによって検出される。このとき、それぞれのカウント数は、

$$F(t) = N_0 \exp(-\tau/t) (1 + A_0 G_z(t)) \quad (21)$$

$$B(t) = N_0 \exp(-\tau/t) (1 - A_0 G_z(t)) \quad (22)$$

と表される。 N_0 は $t = 0$ での陽電子のカウント数、 A_0 は異方性を表す定数、 $G_z(t)$ は偏極度を表す。また、Asymmetry (非対称性) は

$$A(t) = \frac{F(t) - B(t)}{F(t) + B(t)} = A_0 G_z(t) \quad (23)$$

と表されるが、これを求めることによって偏極度を求めることが可能となる。最後に、内部磁場が存在しない場合と常磁性で核スピンのみしか存在しない場合の $G_z(t)$ の時間スペクトルを図 20(B) で定性的に示した。

3 実験結果：GaTa₄Se₈

3.1 結晶合成

結晶合成は、実験方法で紹介した固相反応法その他、CVT(Chemical Vapor Transport：化学輸送法)、Flux 法、高圧合成法を用いて行ったため、本節ではそれらの結果について述べる。

3.1.1 固相反応法

Ga の組成比を Ga_xTa₄Se₈ ($x = 1, 1.1, 1.15, 1.24, 1.32, 1.4$) のように変化させ固相反応法を用いて合成した結果を以下に示す。このとき、3 時間かけて 900°C まで加熱し、その後、48 時間ホールドするというシーケンスを用いた。

図 21 の左側の図のピークはどれも指数付けをすることができるため、GaTa₄Se₈ が合成されていることがわかる。 $x = 1, 1.1, 1.5$ の組成のとき $2\theta = 14^\circ$ 付近に TaSe₂ の不純物ピークが、また、 $2\theta = 22^\circ$ 付近に GaSe の不純物ピークがどの組成比でも観測された。TaSe₂ は、 x が大きくなるにつれて系統的に減少することから TaSe₂ は $x = 1.24$ 以上では除去できることがわかる。GaSe のピークは TaSe₂ ピークの大きい $x = 1, 1.1$ の組成で明確に現れているが、これは、TaSe₂ ができることによって欠損した Ga と Se が結合してできたと考えられる。また、 $x = 1.4$ でも明確な GaSe のピークを確認したが、これは、過剰な Ga が先に Se と結合してできたためと考えられるが、そのため、得られた GaTa₄Se₈ からは Se が欠損している可能性がある。まとめると、TaSe₂ のピークが現れず、かつ、明確な GaSe のピークが現れない

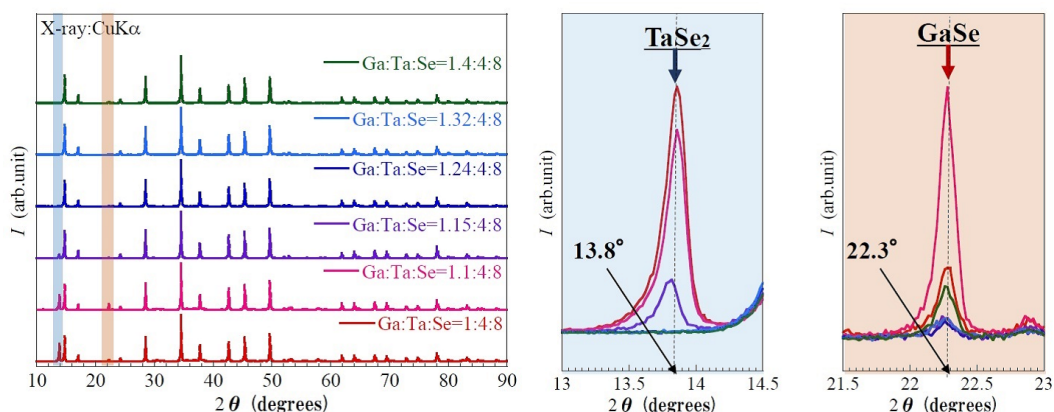


図 21: 左図：Ga の組成比を $x = 1, 1.1, 1.15, 1.24, 1.32, 1.4$ と変化させたときの $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の GaTa₄Se₈ の粉末 X 線回折測定のパターン。右図は TaSe₂ と GaSe の不純物ピークを拡大したものである。

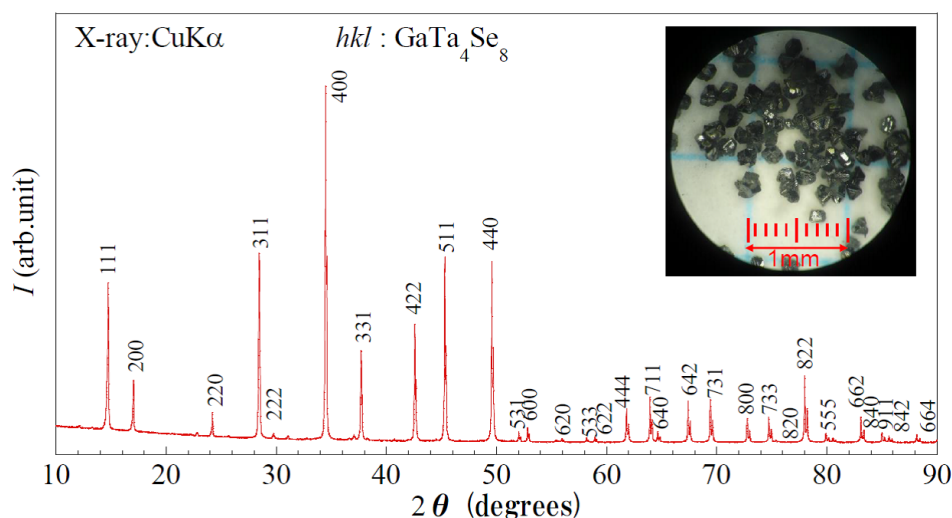


図 22: $x = 1.3$ の組成で合成した GaTa_4Se_8 の粉末 X 線回折のピーク図。全てのピークに指数付けが可能で不純物もほぼ見られなかった。inset は得られた単結晶の様子。

$1.25 \leq x \leq 1.32$ の領域でほぼ単相の GaTa_4Se_8 (わずかに GaSe が混ざっているが) を得ることができる。

以上より、単相が得られると考えられる $x = 1.3$ の組成で図 16(A) のシーケンスを用いて合成した。その結果を図 22 に示した。inset の写真に示したように $200 \mu\text{m}$ 程度の小さい単結晶を確認したが、粉末 X 線回折測定の結果より指数付けが可能であるため GaTa_4Se_8 であることがわかる。焼成後は写真のような結晶部分が粉末に埋もれている状態であったが、エタノールで洗浄することによって結晶部分のみを取り出した。エタノール洗浄前と洗浄後の試料を碎き粉末 X 線回折測定を行ったところ、 GaTa_4Se_8 のピークに変化はなく、洗浄後は不純物である GaSe のピークを除去できることがわかった。しかしながら、わずかに TaSe_2 と同定できないピークが観測された。シュミュレートした GaTa_4Se_8 の粉末 X 線回折測定の情報より、Ga の占有率が 1 のときは (111) のピークのほうが (311) より大きい Ga 欠損すると (311) のピークが大きくなるなることがわかっていることから、今回合成された結晶は Ga が欠損していると考えられる。これを、確かめるため SEM-EDX を行ったがその結果を図 23 に示す。EDX は、結晶表面全体にわたり測定する場所を変えて 10 か所スキャンを行ったが、図 23(A) からわかるように組成比が均質でないことが分かった。Ta を基準にし Ga と Se の値を規格化して比較を行った結果が図 23(C) であるが、これより、ピークの強度比から予測されたように Ga が欠損していることがわかった。この欠損による価電子数を求めたところ、 t_2 軌道に電子が 1 つ入ると予想されるところ、本物質では 2.4 つ程度かなり大きくなるという計算となった。しかし、電子が 2 つ入る時の有効磁気モーメントは $p_{\text{eff}} = 1.25 \mu_B$ であるのに対し [33]、帯磁率

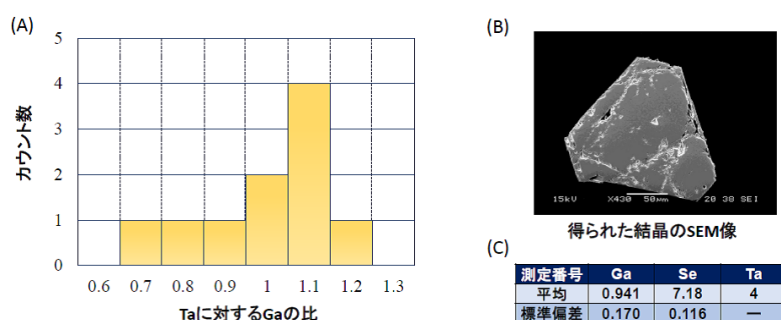


図 23: $x = 1.3$ で合成した GaTa_4Se_8 に対する EDX 測定の結果。(A) Ta に対する Ga の組成のヒストグラム。(B) 研磨後の試料の表面の様子。(C) 組成比の平均値。

測定より得られた有効磁気モーメントは $p_{\text{eff}} = 0.867 \mu_B$ と、かなり小さくなるため、価電子数のずれは EDX 測定時の Se のフィットインデックスが大幅に大きくなることによる測定エラーではないかと考えられる。実際、信用できる値が 3 以下であるところ Se では 8 以上を示すこともあった。

3.1.2 CVT 法

CVT 法とは、I のような輸送物質を原料となる物質と共に混ぜ込み石英などの密閉容器に入れ、温度勾配をつけて焼成し合成する方法である。高温で輸送物質と化学反応し気体となった物質が、低温部で別の化学反応を起こし単結晶を生成する。今回は輸送物質として、遷移金属とカルコゲンの化合物でよく用いられる I と、先行研究より少量の Se を用いるとよいという報告がなされていたため Se を用いて合成した。焼成シーケンスは 1 時間かけて高温部を 1050°C まで、低温部を 950°C まで加熱した後 2 週間かけて焼成した。以下にそれらの結果を示す。

まず、I を石英管に 6 mg/cm^3 入れた場合の結果を図 24(A) に示す。銀色の薄い箔状の結晶が得られたが、粉末 X 線回折測定結果より TaSe_2 であることがわかった。I を石英管に 3 mg/cm^3 入れた場合も試みたが、得られた結晶は 6 mg/cm^3 の場合と同様 TaSe_2 であった。先行研究より TaSe_2 の単結晶合成は I 用いた CVT 法がよく用いられていることから、 TaSe_2 を得るための化学反応のほうがよく安定であると考えられる。

Se を石英管に 6 mg/cm^3 入れた場合の結果を図 24(B) に示す。金色の薄い箔状の結晶が得られたが、I の場合同様、粉末 X 線回折測定結果より TaSe_2 の単結晶であることがわかった。

以上より、I や Se などの輸送物質は TaSe_2 との反応性が高いと考えられる。そのため、 GaTa_4Se_8 とは反応せずより安定である TaSe_2 ができるため CVT 法での合成は困難であると考えられる。

3.1.3 Flux 法

Flux 法とは、単結晶を得たい物質の多結晶と溶媒となる別の物質を混合し、一度高温まで加熱することで溶媒に溶かし、更に冷却することで過飽和状態を作り出して結晶を析出させる方法である。また、目的物質の原料の一つが溶媒と同じとき、目的物質の多結晶を用いず原料から合成することもでき self-flux 法と呼ばれている。Ga は融点が低いため多くの物質で溶媒として用いられることがあるため、今回は Ga を用いた self-flux 法で単結晶合成を試みた。焼成シーケンス次のようで、3 時間で 1050°C まで加熱し、その後 850°C までゆっくりと冷却を行った。シーケンスの最後に遠心分離機を用いて Flux と結晶を分離した。また、組成比は $\text{Ga} : \text{Ta} : \text{Se} = 15 : 4 : 8$ と $\text{Ga} : \text{Ta} : \text{Se} = 50 : 4 : 8$ を試みた。

図 25(A) の inset に焼成後の試料の様子を示した。これより Ga の flux と粉末が分離していることがわかる。粉末 X 線回折測定の結果より、Ga の組成比が 15 と 50 のどちらも固相反応法と同様、わずかに不純物が見られたが指数付けが可能であることから、 GaTa_4Se_8 は合成できることが分かった。また、ピークの強度比より Ga の欠損が抑えられていると可能性があったため EDX 測定を行ったところ、組成比は $\text{Ga} : \text{Ta} : \text{Se} = 0.97 : 4 : 7.25$ となっていた。よって、固相反応法と比べると単結晶は得られないが Ga の欠損は抑えられることがわかる。

3.1.4 高圧合成法

高温高圧化で試料合成を行ったが、本実験は東京大学物性研究所高圧合成室にある東芝製、若槻型キュービックプレスを用いた。円筒上の BN に原料を詰めたものをパイロフェライトからなる中空の立方体の中に入れ圧力をかけた。合成シーケンスは 4 GPa の圧力をかけた後、30 分で 1000°C まで加熱し 1 時間ホールドした。

焼成後は図 26 の inset の写真に見られるように固形のものが観測された。これを砕いた後、粉末 X 線回折測定を行った結果、 TaSe_2 が主相として存在し Ga_2Ta 、 GaSe など複数のピークが存在することが分かった。また、温度を 900°C に変えて合成した結果も同様であった。これより、高温高圧化では GaTa_4Se_8 の相は安定な状態で存在しないと考えられる。

結果、固相反応法と Flux 法で GaTa_4Se_8 の多結晶試料の単相の合成に成功した。Flux 法では Ga の欠損が少ないが Flux である Ga を完全に取り除くことができず他の測定に十分な量の粉末が得られなかった。そのため、以下で述べる測定は固相反応法で合成したものを使用している。

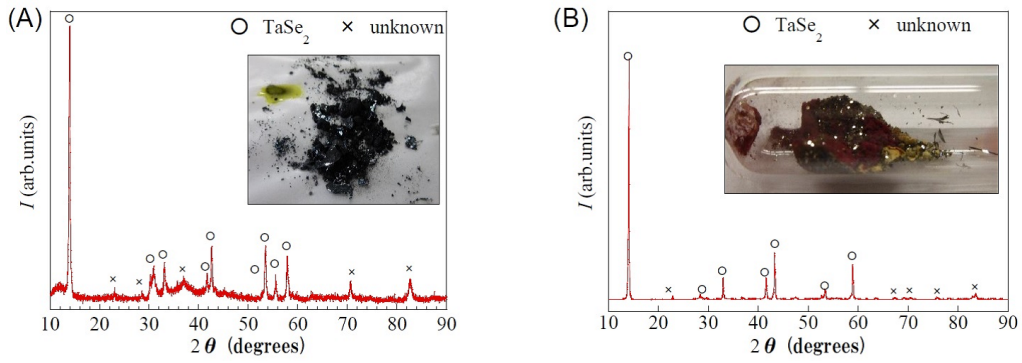


図 24: CVT 法を用いて合成した結果。(A)(B) はそれぞれ I、Se を輸送試料として使用。

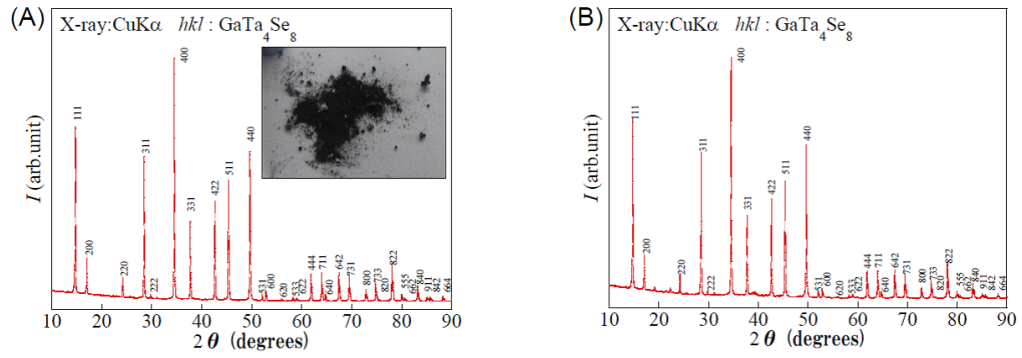


図 25: Flux 法を用いて合成した結果。(A)(B) は仕込み比をそれぞれ Ga = 15, 50 として合成。

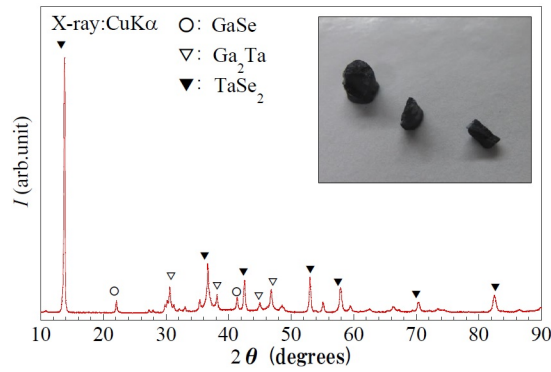


図 26: 高圧合成法を用いて合成した結果。

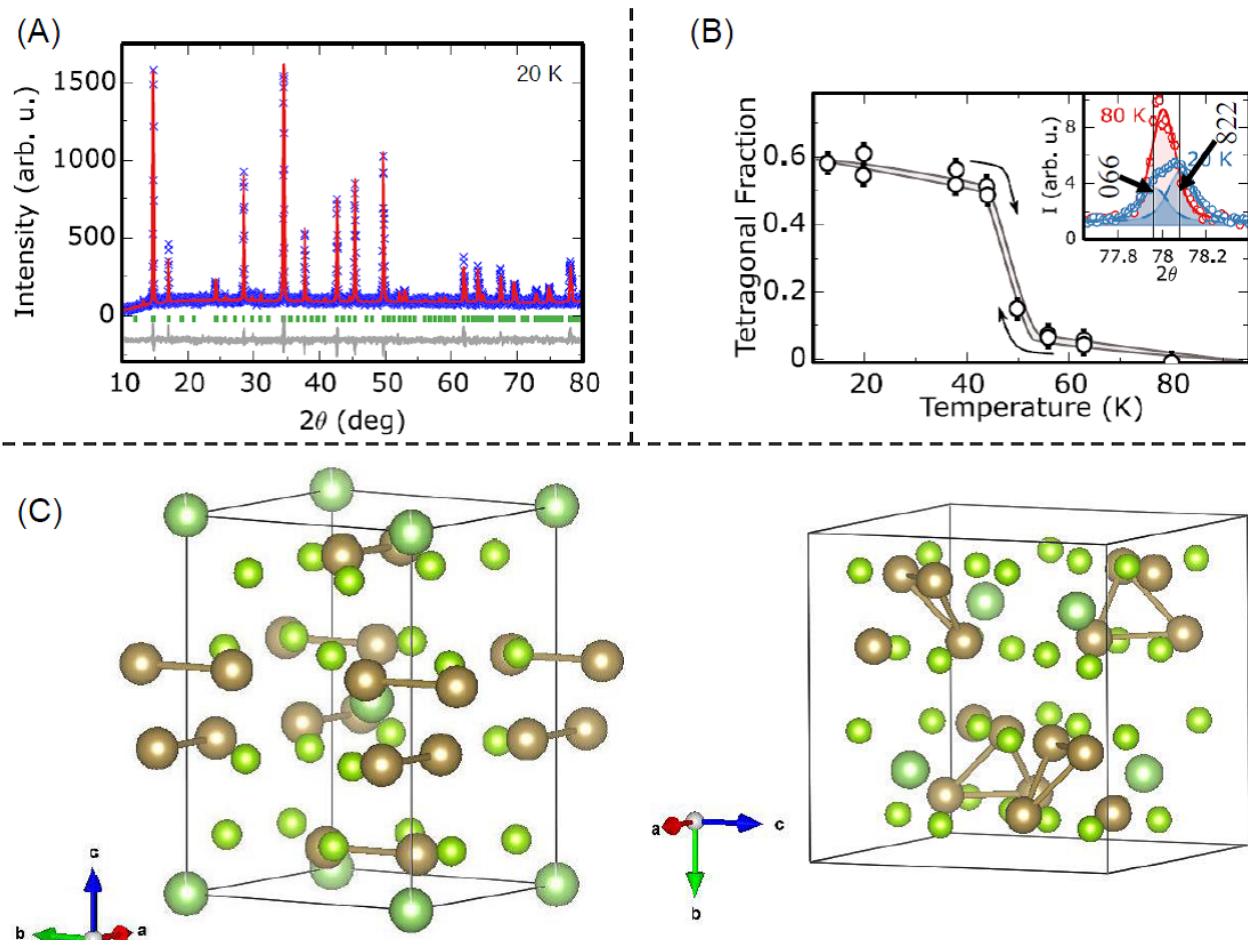


図 27: GaTa₄Se₈ に対する低温での粉末 X 線回折測定結果。(A) は 20 K での $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ まで測定結果。(B) は正方晶系の試料が含まれている割合の温度依存性を示したもの。78° 付近でのピークの分裂を示した図。

3.2 構造解析

$x = 1.3$ で合成した試料に対して、PDXL を用いてリートベルト解析を行った結果、格子定数が $10.384(2) \text{ \AA}$ であり先行研究の値 $10.358(1) \text{ \AA}$ と同程度であることが分かった。

また、共同研究者の McQueen 氏と John 氏に低温での粉末 X 線回折測定及び構造解析を行っていただいたが、その結果を図 28 に示した。図 27(B) の inset より 78° 付近の (066) と (822) のピークが 80 K ではシャープであったのに対して 20 K ではブロードとなっており、これは、

ピークが分裂することで説明できる。構造解析の結果、低温で c 軸が伸び正方晶となるように歪むことが分かった。正方晶となっている割合の温度変化を調べた結果が図 27(B) であるが、これより、構造の歪は 50 K 付近から始まることがわかる。これは、それぞれの結晶系（正方晶系と立方晶系）のピークの強度比から算出したものである。これより低温の部分で正方晶の割合が 1 とならない、つまり試料全体が構造歪を起こさないことがわかるが、理由としては Ga が欠損している試料では歪が起こらないため、又は、各測定前の待ち時間が 30 分程度と十分な時間がとられていなかったためではないかと考えられる。また、このような部分的な歪の現象はスピネル構造を持つ MgCr_2O_4 [33] においても観測されている。今回測定では、昇温と降温過程の間にわずかにヒステリシスが観測されたことから、一次転移である可能性が示唆されており磁気転移を伴うと考えられる。これは、中性子磁気散乱測定より確かめることが望ましいが、スピン密度は Ta クラスタ上に広がっているため磁気転移の観測が難しいのではないかと指摘されている。

図 27(C) は、McQueen 氏らのグループにより 12 K での構造解析を行っていただいた結果であり、以下のような考察がなされている。図 27(C) の左図と右図は低温での構造の候補である。左図の空間群は $I\bar{4}3m$ で、右図は $P\bar{4}2_1$ となっており GaNb_4S_8 と同様の歪み方である。これらは、どちらも Ta クラスタのヤーンテラー効果によるものである。また、右図のほうがより正しいと考えられるが、それは、右図の方では、元々の軌道の t_2 の対称性からヤーンテラーによって歪む際に、完全に縮退を解いてしまうためである。ちなみに、左図の方は部分的に縮退は解けるが完全ではないため、縮退が残ってしまう。さらに、歪の比 (a 軸と c 軸の比) は $c/a = 1.0015$ となっているが、 GaNb_4S_8 では $c/a = 1.0014$ とほぼ同程度となっており、このことも GaNb_4S_8 と同様と歪であることを支持している。

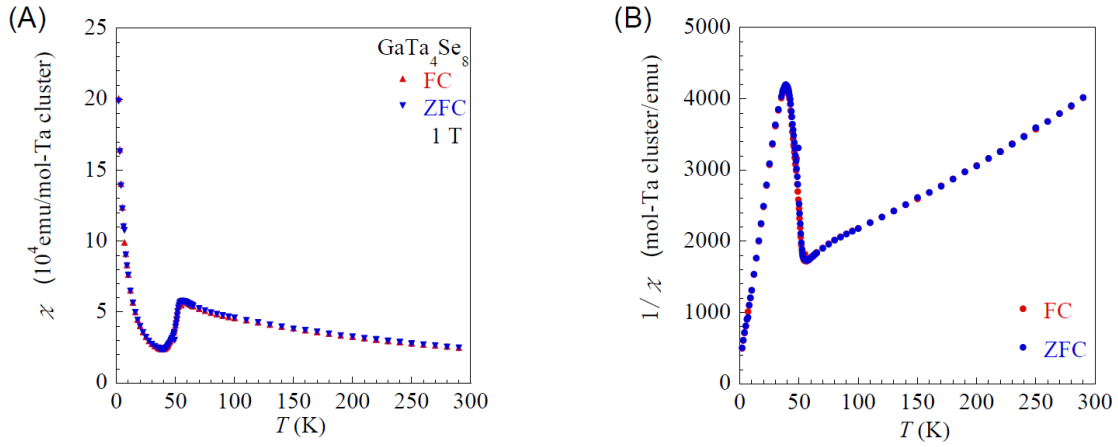


図 28: (A) GaTa_4Se_8 に対する 1 T、2 ～ 300 K での Ta クラスター 1 つ当たりの帯磁率の温度依存性測定結果。(B) は (A) のグラフの逆帯磁率のグラフ。

3.3 帯磁率

帯磁率の温度依存性結果とその逆帯磁率を図 28 に示した。これより、53 K 付近に帯磁率の減少を確認した。FC(Field Cooling) と ZFC(Zero Field Cooling) に変化はなく、図には示していないが 0.1 T と 5 T で測定した結果にも変化見られなかった。高温部 (150 ～ 300 K) と低温部 (2 ～ 40 K) に分けて逆帯磁率の結果にキュリーワイスフィッティング ($1/\chi = T/C + \theta_W/C$ 、 C : キュリー定数、 θ_W : ワイス温度) をした結果、高温部では $C = 0.0939 \text{ emu} \cdot \text{K}$ 、 $\theta_W = -86.2 \text{ K}$ 、低温部では、 $C = 0.00894 \text{ emu} \cdot \text{K}$ 、 $\theta_W = -2.07 \text{ K}$ であった。また、 $p_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$ を用いて有効磁気モーメントを求めた結果、高温部では $p_{\text{eff}} = 0.867 \mu_B$ 、低温部では $p_{\text{eff}} = 0.260 \mu_B$ となっていた。

ワイス温度が負になっていることから、反強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。また、 GaTa_4Se_8 がフラストレート格子を持つことを考慮に入れると、この比較的大きなワイス温度はフラストレート磁性を示唆していると考えられる。

仮に GaTa_4Se_8 が $J_{\text{eff}} = 3/2$ ではなく $s = 1/2$ を持っているとする、有効磁気モーメントは $p = g\sqrt{s(s+1)}$ に $s = 1/2$ 、 $g = 2$ を代入した値 $1.73 \mu_B$ となるはずである。先行研究の GaNb_4S_8 は、この値に近い $1.76 \mu_B$ を有していたため $s = 1/2$ の描像で表されていると考えられていたが、今回の実験結果では $0.867 \mu_B$ と $1.73 \mu_B$ と比べて小さい値を持つことから $s = 1/2$ ではなく $J_{\text{eff}} = 3/2$ となっている可能性がある。

スピン軌道相互作用の値が大きいと、 J_{eff} の状態を持ち g 値の小さくなることが知られてい

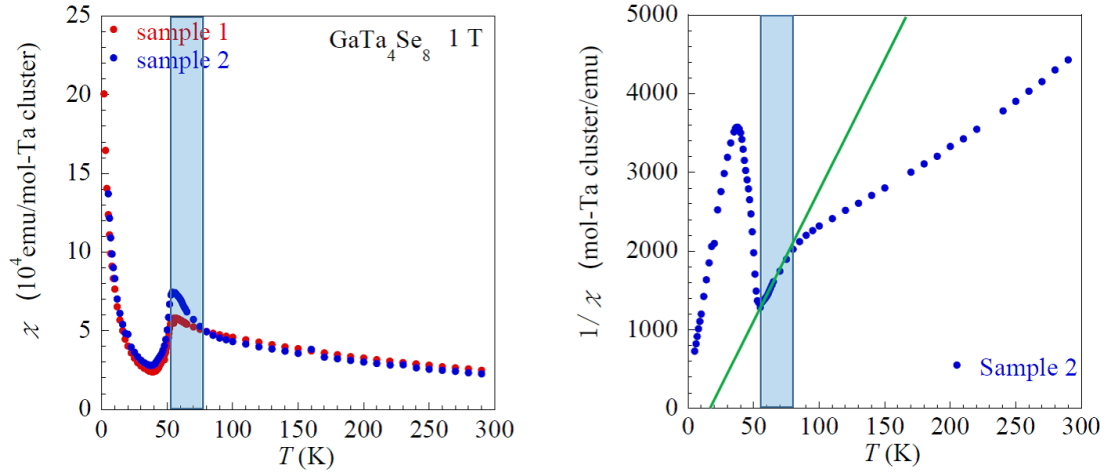


図 29: (A) 帯磁率の試料依存性を示した図。青い四角の部分で急激な上昇がある試料 (sample1) とない試料 (sample2) が観測されている。(B) は (A) の逆帯磁率のグラフ。緑の直線は 55~70 K でのフィッティングの結果を示す。

る [35]。そのため、 $p = g\sqrt{J(J+1)}$ の式に $J = 3/2$, $p = 0.867$ (実験値) を代入すると $g = 0.45$ と電子スピンの値 2 よりも小さくなっていることがわかる。結果、 GaTa_4Se_8 では大きなスピン軌道相互作用が効いていると考えられる。

また、本物質は同じ方法で作成してもサンプルに対して異なる結果が観測されている。これらの帯磁率の温度依存性結果とその逆帯磁率を図 29 に示した (sample1 は先ほどの FC の結果)。これより、sample2 では 70 K 付近より帯磁率の急激な上昇が観測されていることがわかる。また、キュリーフィッティングをした結果は、高温部では $C = 0.0847 \text{ emu} \cdot \text{K}$, $\theta_W = -93.6 \text{ K}$ 、低温部では、 $C = 0.00894 \text{ emu} \cdot \text{K}$, $\theta_W = -2.07 \text{ K}$ と sample1 とほぼ変わらない値を示した。更に、中間温度領域 (55 K~70 K) では $C = 0.00991 \text{ emu} \cdot \text{K}$, $\theta_W = 2.09 \text{ K}$ となった。

中間温度領域で、ワイス温度が正となっていることから、この温度域では強磁性的な相関が発達していると考えられる。この振る舞いについて考察するために、同じく $J_{\text{eff}} = 3/2$ に電子を 1 つ持つと予想されているダブルペロブスカイトについての先行研究を紹介する。この物質に対し理論的な研究が進められており、各相互作用の強さに対する相関を図 30 に示した [36]。これより、中間温度領域では図の inset に示されているような磁気四極子秩序が発達すると予想されており、この温度域では図 31 にあるように強磁性的な相関を示す。よって、本物質の中間温度付近での振る舞いは同様に磁気四極子の相関が発達しているためではないかと考えられる。

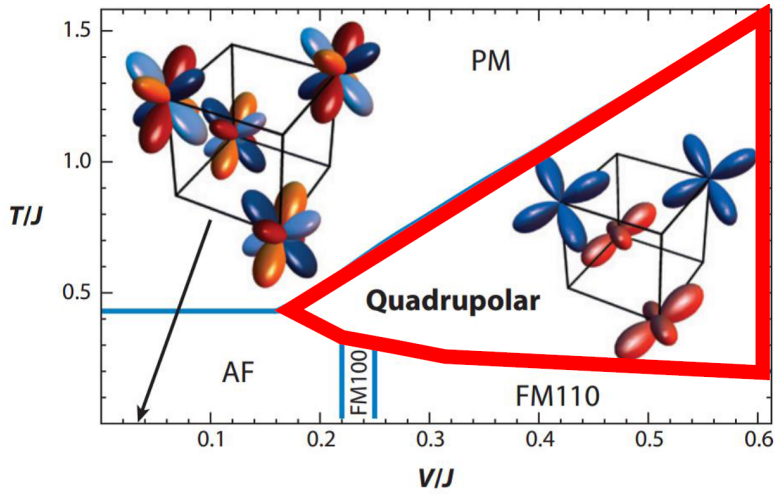


図 30: d 軌道に電子を 1 つ持つダブルペロブスカイト構造を有する物質に対する理論的に求められた相図。 T が温度、 J が最近接交換相互作用の大きさ、 V が電気的な相互作用の大きさを表す。低温では、 J の大きい領域では反強磁性秩序を示し、 J の小さい領域では強磁性的秩序を示す。また、中間温度領域では V/J が大きい領域（赤線で囲まれている領域）で inset に描かれているような磁気四極子秩序を示す可能性があると思われている。[36]

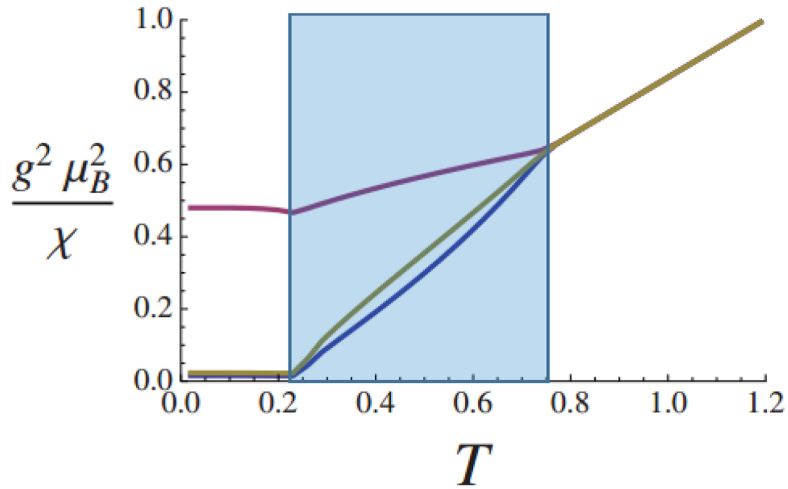


図 31: 図 30 の磁気四極子が発現すると予想されている領域に対する低温から高温までの逆帯磁率の理論的に得られた曲線。赤の曲線が z 軸方向に磁場を印加した結果。青と黄色の曲線はそれぞれ x, y 方向に磁場を印加した結果を示している。このとき、青い四角で囲まれている温度範囲で四極子が観測されると考えられている。この領域では、正のワイス温度となるため強磁性的な相関を持っている。[36]

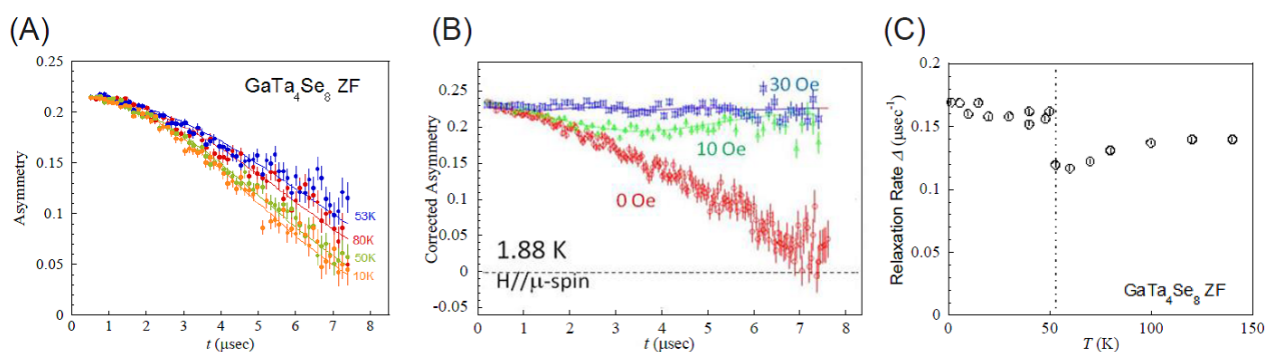


図 32: (A) GaTa_4Se_8 のゼロ磁場での μ SR スペクトルの温度変化 (10、50、53、80 K) の結果 (B)1.88 K での縦磁場 μ SR スペクトルの磁場変化 (0、10、30 Oe)(C) 緩和率の温度依存性測定の結果。久保、鳥谷部関数を用いてフィッティングをし求めた値を温度でプロットしている。

3.4 μ SR

ゼロ磁場での μ SR スペクトルの温度変化の結果を図 32(A) に、1.88 K での縦磁場 μ SR スペクトルの磁場変化を図 32(B) に、緩和率の温度依存性測定の結果を図 32(C) に示した。

ゼロ磁場でのスペクトルは、最低温 (10 K) 以下まで変化はなく、特に、帯磁率に急激な現象を観測した 53 K 前後でも変化は見られなかった。また、これらの緩和はどれもガウス型の緩和を示していることがわかる。また、縦磁場の μ SR スペクトルの結果より、10 Oe で μ SR のスペクトルが一定の振る舞いを示していることから、ミューオンスピンは 10 Oe 以上では完全に偏極、つまり、内部磁場は 10 Oe 以下であると考えられる。これらの結果からより、ミューオンの緩和は核磁気モーメントによるものと考えられ、磁気長距離秩序のような状態は形成されていないことがわかる。よって、帯磁率測定の結果で見られた 53 K 付近の急激な減少は反強磁性秩序ではなく GaNb_4S_8 同様スピンスピンングレットを組んでできているものと考えられる。

緩和率の温度依存性の結果では 53 K 付近でとびが観測された。これは、ミューオンサイトが変化したためと考えられる。このことは、磁性以外の電子系の変化、例えば構造の変化などに由来していると考えられ、粉末 X 線回折測定の結果と整合する結果とみることができる。

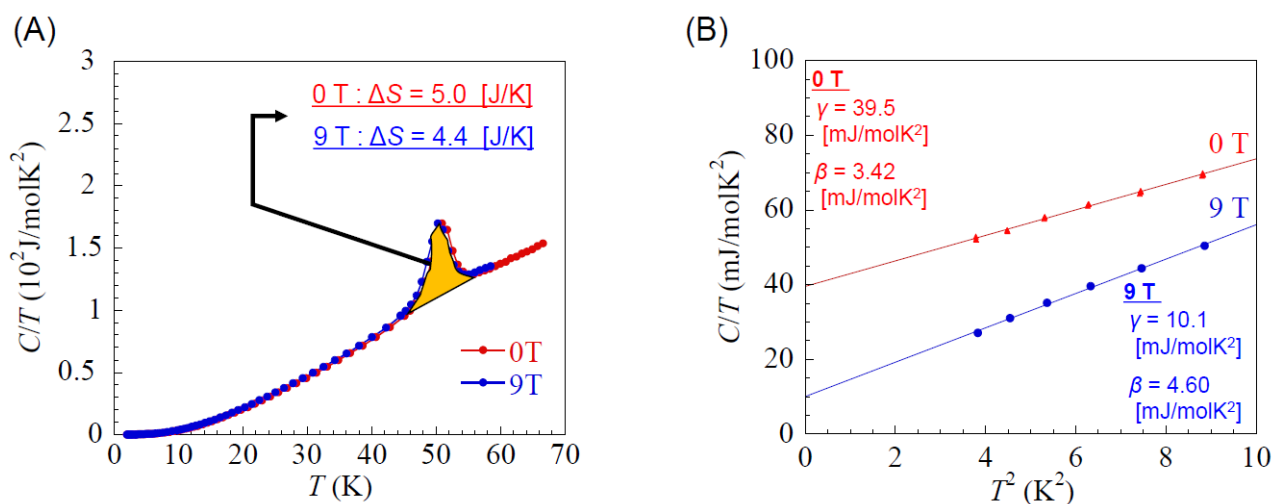


図 33: (A) GaTa_4Se_8 に対する 0, 9 T における比熱の温度依存性測定結果。黄色で示した部分でエントロピーの変化分を求めた。(B) $C/T = \gamma + \beta T^2$ を用いて (A) の低温部分をフィッティングした結果を示した。

3.5 比熱と高磁場化での磁化測定

3.5.1 比熱測定

0 T と 9 T での比熱の温度依存性の結果と、低温での C/T の温度の二乗に対する振る舞いをプロットしたものを図 33 に示した。これより、47 ~ 55 K 付近にブロードなピークを観測した。このピーク部分のエントロピーは 0 T と 9 T ではそれぞれ $\Delta S = 5.0, 4.4 \text{ J/K}$ となっていた。このとき、元のデータからピークを除外したデータに対し $C = \gamma T + \beta T^3$ でフィットしたものを差し引き C/T を T で積分しエントロピーを求めた。図 33(B) を $C/T = \gamma + \beta T^2$ でフィットした結果 0 T では $\gamma = 39.5 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ 、 $\beta = 3.42 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ で 9 T では 4 K 付近から少し直線からそれる振る舞いがあったが、 $\gamma = 10.1 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ 、 $\beta = 4.60 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ となっていた。

0 T でのエントロピーの変化分 $\Delta S = 5.0$ は $R \ln 2 \sim 5.76$ とほぼ同程度ある。スピンと軌道の自由度が同時放出される場合は $R \ln 4$ となるがこれより小さい値であった。スピンの自由度が放出されると $R \ln 2$ が、また、軌道の自由度が放出されても $R \ln 2$ が放出されるが、低温でスピンスングレットを組むこと考えると、エントロピーの変化分はスピンの自由度に起因している可能性が考えられる。そのため、軌道の自由度はすでに高温から抑えられている可能性があり、 GaNb_4S_8 と同様に高温部ですでに構造の揺らぎが始まっていることが示唆される。

また、 γ の値が磁場を印加することによって減少しているがわかる。このことは、二通りに

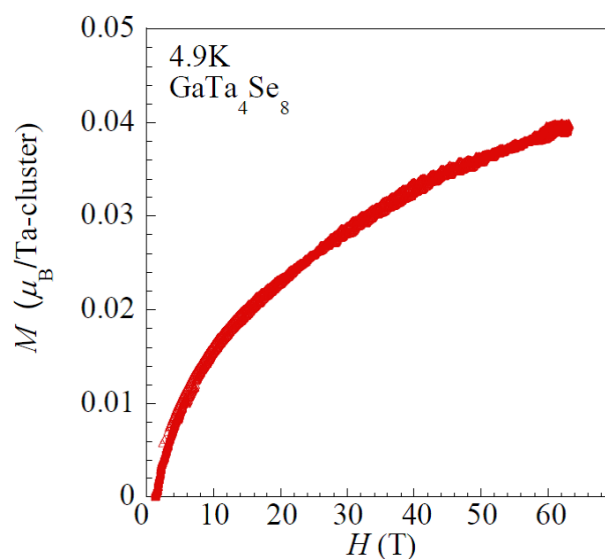


図 34: 4.9 K、0 ～ 60 T での磁化磁場測定結果。スピンスングレットが破壊されたときのような異常は観測されなかった。

解釈することができる。一つは、低温で組んでいると考えられるスピンスングレットが9 Tの磁場を加えることで磁化が揃いエントロピーを放出したためと考えられる。もう一つは、スピンスングレットを組むことができなかった残留スピンの磁場により磁化されエントロピーが小さくなったと考えられる。

3.5.2 高磁場下での磁化測定

4.9 Kにおける60 Tまでの高磁場下での磁化測定の結果を図34に示す。もし、スピンスングレットが高磁場で破れた場合は磁化にとびが観測されるはずであるが、今回の結果では、60 Tまでは何の異常も観測されなかった。これより、先ほどの比熱 γ は低温での残留スピンの影響であると考えられる。また、このことは、スピンスングレットが結晶全体にいきわたっているVBS状態で見られるため、 GaNb_4S_8 と同様な振る舞いであることが示唆される。

3.6 GaTa₄Se₈ まとめ

粉末 X 線回折測定結果より、Ga の仕込み比が $x = 1.3$ において不純物のほぼ見られない純良な試料の合成に成功した。しかしながら、EDX 測定の結果より Ga と Se がわずかに欠損していることがわかった。また、この仕込みの試料を十分にゆっくりと焼成することで 200 μm 程度の単結晶を確認した。

低温での粉末 X 線回折測定の結果より、50 K 付近で構造が立方晶から正方晶へと変化していることが確認された。この構造の変化は、 a 軸と c 軸の比が類似物質である GaNb₄S₈ の値 $c/a = 1.0015$ に近い $c/a = 1.0014$ を示していることから同様な歪となっていると考えられる。帯磁率測定結果では 53 K で急激な減少が観測されたが、 μSR 測定から反強磁性秩序のような長距離秩序に起因するものではないと考えられることから、スピンシングレットによるものと考えられる。また、比熱の γ 値が磁場で抑制されていることと高磁場下でも何の異常も見られないことから、残留スピンの存在が示唆されるが、これはスピンシングレットを組んでいることを支持していると言える。さらに、帯磁率の減少の温度と構造転移の温度とが等しいため、GaNb₄S₈ との比較により低温でオクタマーのような状態を形成している可能性が考えられる。

逆帯磁率に対するキュリーワイスフィッティングより、有効磁気モーメント $p_{\text{eff}} = 0.867\mu_B$ が理論値 $1.73\mu_B$ よりも小さくなり g 値も小さくなることから大きなスピン軌道相互を持っていると考えられる。また、帯磁率には試料依存性があり 55 ~ 70 K 付近で強磁性相互作用が発達している試料が存在することがわかった。この振舞は、GaTa₄Se₈ と同様 $J_{\text{eff}} = 3/2$ を持つダブルペロブスカイト構造を持つ物質で発現すると理論的に予想され、磁気四極子によるものと予想されている。そのため、本測定の強磁性的な振舞も磁気四極子の相関の発達を示唆しているのではないかと考えられる。

また、53 K 付近での比熱のとびのエントロピーが $R\ln 2$ 程度となっていることがわかるが、これより転移点でスピンまたは軌道の自由度のいずれかが放出されることが考えられる。転移点でスピンシングレットを組むことを考慮すると、これは、スピン自由度が放出されたと考えられ、軌道の自由度はすでに高温部分で放出されていることになる。GaNb₄S₈ からの類推より、転移点よりも高温で軌道の揺らぎが起きていると考えられる。

4 実験結果： $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

本実験の第一目標は、純良な単結晶を合成し測定することにあるが、結論から言ってしまうと純良な多結晶の合成には成功しているが単結晶の合成には至っていない。そのため、本節では現在実験がどの程度進行しているかと今後どのようにするかの方針を示したい。

4.1 結晶合成

実験方法で示した通りに試料合成した結果が赤のラインで、また、それに対しての単結晶合成の結果が緑のラインで図 35 に示してある。また、原料を半分にし混合時の圧力を大きくしたときの結果を青のラインで示す。

本サンプルは、多くの前任者の方が合成してきているが人によって不純物の有無が異なっていた。前任者の方法をそのまま試みた結果が skPIO2 の結果である。これより、 29° 付近に Pr_3IrO_7 の不純物ピークを観測した。この部分の拡大図を図 35 の右図に示した。同じ合成方法でも試料の良し悪しが人によって変わることから、混合時の圧力 (原料の粒塊の大きさ) に依存しているのでは考え、半分にし圧力が加わりやすくし合成した。その結果が、skPIO10 である。これより、不純物のピークのない純良な多結晶の合成に成功した。

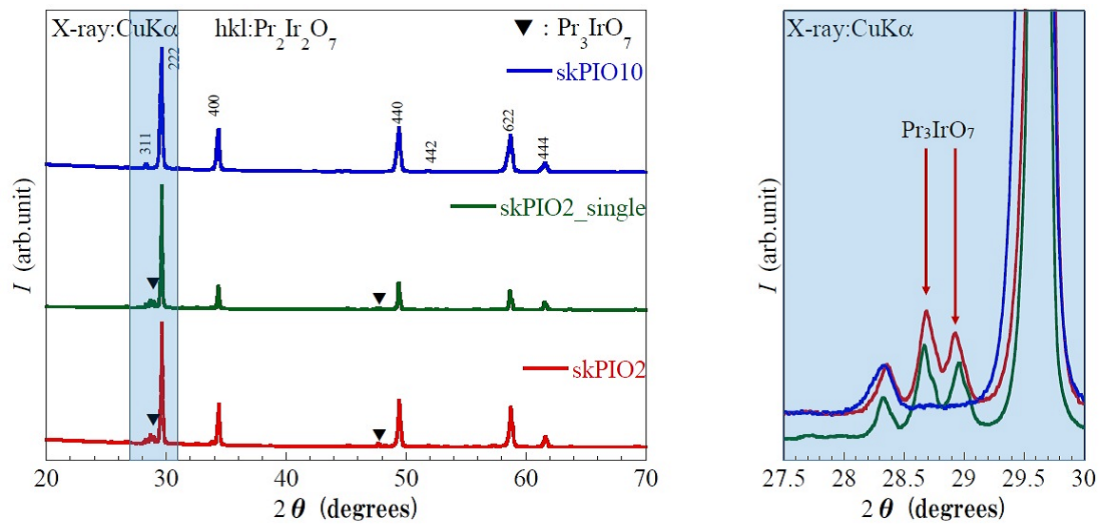


図 35: 左図: skPIO2 は前任者の方法をそのまま試みた結果を表したものの。skPIO2-single は skPIO2 を元に単結晶を合成した試料の粉末 X 線回折測定の結果。skPIO10 は混合時の圧力を大きくし原料の粒塊小さくして合成した結果。右図: 不純物 Pr_3IrO_7 を拡大した図。

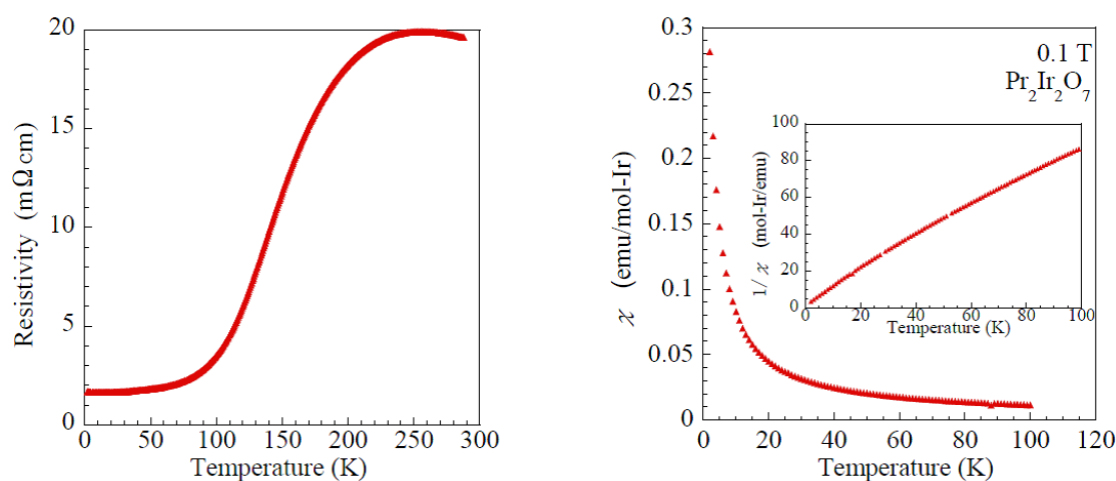


図 36: 左図 : skPIO2 に対する 2~300 K での電気抵抗率温度依存性測定結果。右図 : skPIO2 に対する 0.1 T, 2~100 K での帯磁率温度依存性測定結果。inset は逆帯磁率のを表したグラフ。

4.2 電気抵抗と帯磁率

skPIO2-single の単結晶に対する電気抵抗率の測定結果を図 36 に示す。試料は、厚さ 0.2 mm 縦 0.5 mm 横 0.025 mm 程度に研磨したものを使用し、電流は [110] 方向にかけた。帯磁率測定には、電気抵抗測定したものと同様の試料を使用し磁場は [111] 方向に印加した。

電気抵抗率測定の結果より、電気抵抗は全体的に一桁大きい値を示した。これは、不純物である Pr_3IrO_7 の影響であると考えられる。また、電気抵抗率の極小値を示さない結果となった。これは、経験則より試料が純良でないことが原因と考えられる。帯磁率測定の結果は過去の結果と 2 K まではほぼ同じ結果を示すことがわかる。

4.3 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ まとめ

混合時に試料に圧力を加え原料の粒塊小さくすることで、純良な多結晶が合成できることが分かった。炉の使用状況等からこの純良な多結晶を用いた単結晶合成はまだ行っていない。不純物混じりでは単結晶は存在するため、最も不純物の少ない単結晶を用いて電気抵抗率と帯磁率の測定を行った。その結果、やはり、試料の質が良くないことより電気抵抗の極小が見えず電気抵抗率も一桁大きい値を示した。

今後は純良な多結晶の合成にしているため、今後はこれを元に単結晶を合成し、組成の違いが物性に与える影響について調べていきたい。

5 総括

GaTa₄Se₈ は転移点以上では、帯磁率測定より g 値が小さくなっていることから大きなスピン軌道相互作用を有していることがわかり、転移点よりもわずかに高温部で磁気四極子的な相関の発達を観測された。これより、GaTa₄Se₈ は $J_{\text{eff}} = 3/2$ を有する新たな候補物質である可能性が示唆される。比熱測定より軌道の自由度が放出されている事を考えると、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ の γ 軌道 (図 4 参照) が基底と考えることができ、これは、磁気四極子的な相関の発達 (図 30inset 参照) を支持する結果と理解することができる。しかし、転移点では構造が変化し低温部分ではスピンシングレットが形成されていると考えられる。 J_{eff} 状態は、立方晶の対称性により有効軌道モーメント l_{eff} が重要であるため、対称性の低い正方晶系となる低温部分では s の描像によって記述されていると考えられる。McQueen 氏らのグループにより行っていた構造解析の結果はこれを支持していると考えられる。

Pr₂Ir₂O₇ は、実験結果が不足していることから $J_{\text{eff}} = 1/2$ について言及することはできないが、今後の実験によってさらなる知見を深めていきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、中辻知 准教授にはとても魅力的なテーマをいただき、また、充実した研究環境を提供して下さり不自由なく実験を行うことができました。さらに、英語での進捗報告の場や海外の教授とのディスカッションの機会を与えてくださったり、難しい物理の議論に対する解釈の仕方を時には厳しく時には優しくご指導して下さいました。そのため、辛く大変な事もありましたが、この二年間で大きく成長することができましたと思います。深く感謝申し上げます。助教の松本洋介さんは実験に対する心得を教えていただき感謝しております。また、昼食や夕食時などには興味深いお話や面白いお話を聞くことができ、有意義な時間をすごすことができました。秘書の鈴木まりこさんには、事務仕事、とくに海外の方とのやり取りなど、どうして良いかわからない自分に、優しく手引きして下さい、いつも救われていました。有難うございます。特任研究員の富田崇弘さんは、実験室で落ち込んでいる時などには力強くサポートしていただいた事とても支えになりました。また、PC等の豊富な知識をご指導下さり今後の参考にすることができました。特任研究員の志村恭通さんは、夜遅くまで残っていらっしやって、自分が徹夜で作業する時などいつも励ましていただきました。共通の趣味を持っていたこともあり、いつも楽しくお話をさせていただいた事感謝いたします。特任研究員 Zhaoming Tian さんには、プロシーディング作成の際の添削していただいたり、議論をさせていただきました。Pr₂Ir₂O₇の合成時も隣で一緒に合成して下さいと、優しくに教えて下さりました。特任研究員の肥後友也さんは、研究についての的確なアドバイスをいただいたり、一緒に悩んで下さったりと、いつも傍で支えていただきました。心から感謝いたします。また、研究以外でも、とても為になる”ご指導”を下さりとても励みになりました。特任研究員 Huiyuan Man さんは、常に明るく研究室盛り上げて下さいました。また、実験室での単調な作業時など楽しくお話しさせていただくことは良い思い出です。石川洵さんには、解析の仕方や実験の方法など困っている時などはそっと教えていただいたこと感謝いたします。また、どんな時も冷静で、メールや電話の作法など細かいけれど重要なこと等についてご指摘下さいました。辻本真規さんは、いつも静かながら芯が強くそのどんなことにも耐え抜く姿勢、ひそかにお手本にさせていただきました。物事を常に良い方向に解釈する心の暖かさも見習わせてもらっていました。鈴木慎太郎さんは、入学時に困らないように研究室の事務的なことや授業に関することなどを教えていただき、助けていただいた事を覚えています。趣味の話で盛りがったことも良い思い出です。Mario Halim さんは、英語で困っている時など日本語と英語を交えてわかりやすく教えていただいた事感謝いたします。隣の席で共に徹夜して論文執筆やスライド作成等を頑張ってくれたのはとても心強かったです。同期の清原直樹さんは、PCについて様々なことを教えていただきました。論文執筆、実験の進捗等、各方面でお互いに刺激しあい高めあったこと忘れません。辛いことうれしいことなど共有しあい、ともに成長

できたことうれしく思います。眞方篤さんは、半年したの後輩という事でしたが、熟考されたはっきりとした物言いがとてもたくましく頼らせていただきました。また、力強い応援もしていただいて救われることもありました。Muhammad Ikhlas さんとは、斬新な発想で時々驚かされることもありましたが、こちらも新しい視点での考え方など学ばせていただきました。また、本当の英語を身近に感じさせてくれたおかげで、会話などは大きく成長できたこと感謝いたします。

最後に、強磁場下での磁化磁場測定を行っていただいた金道研究室 松尾晶氏、望月健生氏、をはじめとする共同研究者の方々、大学院生活に関わった全ての方々に感謝いたします。また、大学院生活をいつも陰ながら支え応援してくれた両親に感謝しつつ、謝辞を締めさせていただきます。

参考文献

参考文献

- [1] J. G. Bednorz, *et. al.*, Z. Phys. B., **64** (1986) 189
- [2] K. Chahara, *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **63** (1993)
- [3] W. Witczak-Krempa, *et. al.*, Condence. Matter Phys., **5** (2014) 57
- [4] B. J. Kim, *et. al.*, Science, **323** (2009) 1329
- [5] 柳瀬陽一、播磨尚朝: 固体物理 **46** (2011) 229
- [6] H. Onishi, J. Phys.: Conf. Ser., **391** (2012) 012102
- [7] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull, **8** (1973) 153
- [8] T. Komatsu, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **65** (1996) 1340
- [9] Y. Shimizu, *et. al.*, Phys. Rev. Lett., **91** (2006) 107001
- [10] S. Nakatsuji, *et. al.*, Science, **309** (2005) 1697
- [11] S. Nakatsuji, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **17** (2010) 011003
- [12] R. Ikeno, *et. al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2007) 046206
- [13] D. Bichler, *et. al.*, Phys. Rev. B, **77** (2008) 212102
- [14] H. Muller, *et. al.*, Chem. Mater., **18** (2006) 2174
- [15] A. K. Rastogi, *et. al.*, Phys. Status Solidi B, **142** (1987) 569
- [16] D. Bichler, *et. al.*, Chem. Mater., **23** (2011) 3014
- [17] S. Jakob, *et. al.*, J. Mater. Chem., **17** (2007) 3833
- [18] R. Pocha, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 8732
- [19] M. M. Abd-Elmeguid, *et. al.*, Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 126403

- [20] Y. Tabata, *et. al.*, J. Phys.: Conf. Ser., **225** (2010) 012055
- [21] T.Waki, *et.al.*, Phys.Rev.B, 81 (2010) 02401
- [22] E. Ruff, *et. al.*, Sci. Adv., **1** (2015)
- [23] H. B. Yaich, *et. al.*, J. Less-Common Met., **102** (1984) 9
- [24] H. Nakamura, *et. al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **17** (2005) 6015
- [25] H.-S. Kim, *et. al.*, Nat. Commun., **5** (2014) 3988
- [26] E. Souchier, *et. al.*, Memory Workshop (IMW), 2011 3rd IEEE International, (2011) 1
- [27] C. Vaju, *et. al.*, Adv. Mater. **20** (2008) 2760
- [28] C. Vaju, *et. al.*, Microelectron. Eng. **85** (2008) 2430
- [29] S. Nakatsuji, *et. al.*, Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 087204
- [30] Y. Machida, *et. al.*, Nature, **463** (2010) 210
- [31] L. Balicas, *et. al.*, Phys. Rev. Lett., **106** (2011) 217204
- [32] D. E. MacLaughlin. *et. al.*, Phys. Rev. B, **92** (2015) 054432
- [33] G. Chen, *et. al.*, Phys. Rev. B, 84, **84** (2011) 094420
- [34] M. C. Kemei, *et. al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **25** (2013) 326001
- [35] H.Matsuura, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 82 **82** (2013) 073703-1
- [36] G. Chen, *et. al.*, Phys. Rev. B, **82** (2010) 174440

平成二十七年修士論文 強いスピン軌道相互作用を持つ強相関電子系の量子磁性の実験的研究

河本 真弥