

博士論文

モット転移を起こす  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  系の磁氣的性質  
-中性子散乱によるスピンダイナミクスの研究-

松浦直人

平成12年

# 目次

第1章 序論	3
1.1 研究の背景	3
1.2 $\text{NiS}_2$ の物性	7
1.2.1 結晶構造	7
1.2.2 電子構造、磁性	8
1.2.3 磁性、スピン構造	10
1.2.4 輸送現象	14
1.3 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の物性	15
1.4 中性子散乱	19
1.4.1 中性子散乱の特徴	19
1.4.2 散乱断面積	20
1.4.3 3軸型中性子分光器	22
1.4.4 分解能	23
1.5 幾何学的フラストレーションの強い系の磁気励起	24
1.6 研究の目的	28
第2章 単結晶育成	29
2.1 単結晶育成要旨	29
2.2 単結晶育成方法原理	29
2.2.1 気相化学輸送法	29
2.2.2 化学反応（ハロゲンガスによる違い）	30
2.2.3 気体輸送	33
2.3 多結晶粉末作成	35
2.3.1 characterization	35
2.4 単結晶育成	36
2.4.1 塩素封入	36
2.4.2 臭素封入	37
第3章 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の磁気相図	39
3.1 はじめに	39
3.2 実験条件	39
3.3 中性子回折	40
3.4 電気抵抗、磁化率	41
3.5 電気抵抗中性子回折同時測定	44
3.6 まとめ、考察	48
第4章 $\text{NiS}_2$ の磁気励起	52
4.1 はじめに	52
4.2 実験条件	53
4.3 試料調整	55
4.3.1 単結晶の軸立て方法	55

4.3.2	アセンブルする場合の諸問題 . . . . .	56
4.3.3	フォノンによる有効体積の見積もり . . . . .	58
4.4	中性子散乱実験結果 . . . . .	63
4.4.1	$T = 32 \text{ K}$ ( $T_{N2} < T < T_{N1}$ ) における磁気励起モードの同定 . . . . .	63
4.4.2	励起モードの特徴 . . . . .	69
4.4.3	散乱強度と $\chi''(\mathbf{Q})$ の決定 . . . . .	90
4.5	$\text{NiS}_2$ の磁気励起状態についての考察 . . . . .	93
4.5.1	$fcc$ 格子におけるスピンフラストレーション . . . . .	93
4.5.2	AF ゾーン中心モードと $fcc$ ゾーン境界モードの違い . . . . .	97
4.5.3	磁気秩序の考察 . . . . .	98
4.6	磁気励起状態についての結論 . . . . .	99
第 5 章	諸物性に現れる強いスピン揺らぎ . . . . .	100
5.1	比熱 . . . . .	100
5.2	一様磁化率 . . . . .	102
第 6 章	全体の総括と今後の展望 . . . . .	107
6.1	$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の静的磁気相関と伝導特性 . . . . .	107
6.2	$\text{NiS}_2$ のスピン揺らぎ . . . . .	108
6.3	今後の展望 . . . . .	110
付 録 A	磁気非弾性散乱強度の絶対値 . . . . .	112

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

局在スピン模型で良く記述される局在電子系とバンド理論で良く記述される遍歴電子系の間領域における磁性の理解は、固体物理学における長年の課題である。局在電子磁性体の磁性は、スピンの交換相互作用  $J$  によってよく説明されている。例えば等方的な交換相互作用が働く場合（ハイゼンベルグ型）、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j}^N 2J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

ここで  $J_{ij}$  は  $i, j$  スピン間に働く交換相互作用、 $N$  は局在スピンの数である。 $J_{ij}$  の符号、大小により、実際に観測されている強磁性、反強磁性、らせん磁性、フェリ磁性など様々な磁気秩序が説明される。秩序温度 ( $T_C$  or  $T_N$ ) 以下で、スピン量子化軸の成分が秩序化しても、有限温度ではスピンは歳差運動をして揺らいでいる。各スピン対には交換相互作用が働いている為、位相のずれたスピンの歳差運動が波として伝わっていく。これをスピン波と呼ぶ。上記のハミルトニアンはスピン波についてもよく説明した。図 1.1 に絶縁体反強磁性体 MnO のスピン波分散関係を示す [1]。スピン波の分散は第 1、第 2 近接交換相互作用  $J_1, J_2$  および磁気秩序に伴う菱面体変形に起因する交換相互作用  $j$  によってよく記述される。

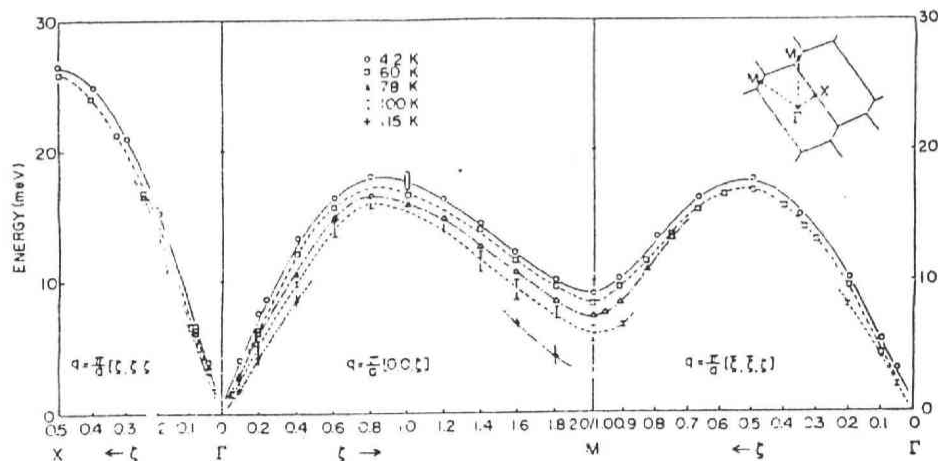


図 1.1: MnO のスピン波分散関係 (点は実測値、線は第 1、第 2 近接交換相互作用  $J_1, J_2$  および磁気秩序に伴う菱面体変形に起因する交換相互作用  $j$  による計算値) [1]

遍歴電子磁性体の磁性は、バンド電子を基礎として、相関の弱い極限からのアプローチが試みられてきた。多くの金属では温度にあまり依存しない磁化率が観測されている。金属磁性を考える場合、



波数  $k$  で指定されるブロッホ関数で結晶内を遍歴している電子を記述する。Pauli は外部磁場により偏極した+スピンと - スピンバンドの電子にフェルミ統計を適用し、このような磁化率を説明した。金属磁性体の特徴として他に、原子当たりの磁気モーメントが非整数であること、 $T_C$  ( $T_N$ ) 以上での磁化率がキュリーワイス則に従うことがあげられる。前者については、Stoner が分子磁場を受けた+スピンバンドと - スピンバンドの交換分裂により、非整数の磁気モーメントが生じるという説明を与えた。後者については、スピンの揺らぎを繰り込んだ SCR 理論によって説明されている。

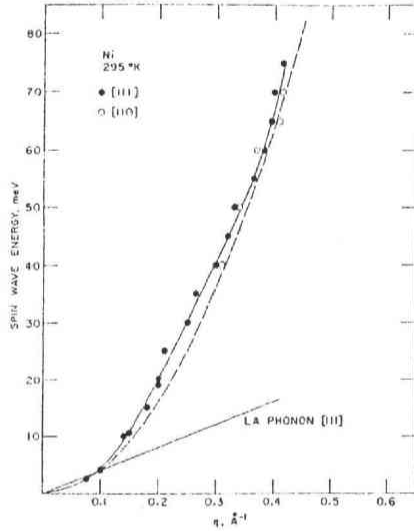


図 1.2: Ni のスピン波分散関係 [2]

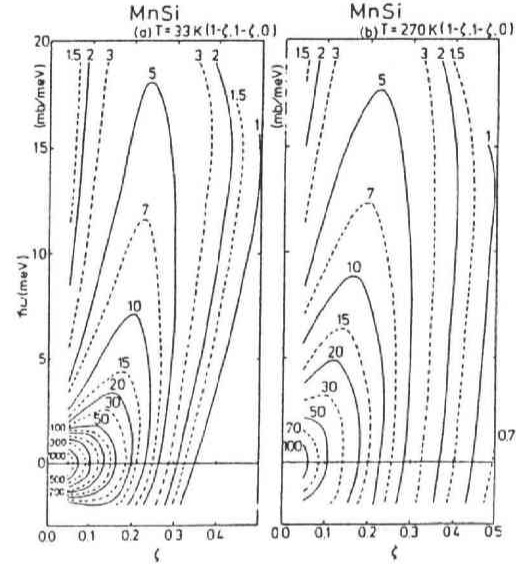


図 1.3: MnSi 常磁性状態の散乱強度マップ [3]

図 1.2 に Ni のスピン波分散関係を示す。遍歴電子においても、磁気モーメントが場所により変化しているときは、磁気的エネルギーの増加が起こる。

$$\frac{A|\delta M|^2}{M^2} = \frac{A \sum_{i,j} (\delta M_j / \delta r_i)^2}{M^2} \quad (1.2)$$

ここで  $A$  は交換スティフネス定数、 $M$  は磁化である。このエネルギーにより遍歴強磁性体にもスピン波が現れる。またストナー模型では、低エネルギーに現れる上記のスピン波の他に、ストナー励起と呼ばれるエネルギー方向の幅が広がった励起が現れる。ストナー励起は+スピンバンドと - スピンバンドにそれぞれ空孔と電子を励起させ、全電子のスピンを 1 つ減少させる素励起である。遍歴電子強磁性体 Fe、Ni の磁気励起では、低エネルギー領域の限られた領域のみにスピン波が存在し、 $q/q_B > 0.3$  ( $q_B$  はブリルアンゾーン境界の波数ベクトル) では散乱強度が著しく減少する。この領域では、ピーク幅の広がったストナー励起が起きていていると考えられている。

図 1.3 に弱い遍歴電子強磁性体 MnSi のスピン波分散関係を示す。金属磁性体のもう 1 つの特徴として、磁気秩序温度が磁気励起のエネルギースケールにくらべてかなり抑制されることがあげられる。スピン波のエネルギースケールは最近接交換相互作用を  $J$  とすると、 $2zJS$  (ただし  $z$  は最近接原子数) 程度になる。分子磁場近似を用いると、秩序温度は  $T_C = 2zJS(S+1)/3k_B$  となるが、実際の金属磁性体の秩序温度は分子場近似から求められた  $T_C$  よりかなり低い。抑制された  $T_C$  の機構を解明するには、 $T_C$  以上でのスピンダイナミクスを調べるのが重要である。

$T > T_c$  における局在強磁性体の散乱関数は、動的スケーリング理論により

$$S(q, \omega) \propto \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} k_B T \chi(0) \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + q^2} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}$$

$$\Gamma = A q^{2.5} \{1 + (\kappa/q)^2\}$$

$$\kappa = \kappa_0 (1 - T/T_c)^{-\nu} \quad (1.3)$$

と表される。ここで  $1/\kappa$ 、 $1/\Gamma$  はそれぞれスピン揺らぎの特性距離、特性時間、 $A$  と  $\kappa_0$  はスピンドYNAMIKSの特性パラメータ、 $\nu$  はスピン相関についての臨界指数である。式 (1.3) は、EuO（局在強磁性体）、Pd<sub>2</sub>MnAl、Fe、Ni、MnSi、CoS<sub>2</sub>、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>（金属強磁性体）の  $T_c$  より直ぐ上の温度での常磁性散乱の解析に用いられ、局在電子系、遍歴電子系に関わらず強磁性体の常磁性散乱を十分よく説明する。下表に式 (1.3) を用いて中性子散乱実験から求められたパラメータをまとめる [4]。

立方晶強磁性体のスピンドYNAMIKSパラメーター

	$T_c$ (K)	D at $0.8T_c$ (meVÅ)	A (meVÅ <sup>2.5</sup> )	d* (Å <sup>-1</sup> )	A*/ $T_c$
EuO	69	7.4	8.3	2.1	0.77
Pd <sub>2</sub> MnAl	190	70	60	1.7	1.2
Fe	1040	175	140	3.1	2.3
CoS <sub>2</sub>	121	106	71	2.0	3.1
MnSi	30	50	20	1.9	3.3
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	316	89	54	2.9	2.5
Ni	631	330	330	3.1	9.4

D はスピンスティフネス係数、A\* は最近接原子距離の逆数 d\* によって A を規格化した値を表す。

A\*/ $T_c$  は局在性が大きくなるほど、小さい値を示す。ここで、特徴的なのは金属強磁性体の A\*/ $T_c$  は、ほぼ同じ様な値になることである。このように金属強磁性体の q の小さな領域でのスピンドYNAMIKSは、 $\kappa_0$ 、A を用いると局在強磁性体モデルの散乱関数にスケールすることができ、局在スピン系の描像で定性的に理解できる。

比較的理解されている遍歴電子強磁性体の磁気励起に比べ、遍歴電子反強磁性体の磁気励起の理解は遅れている。図 1.4 に V<sub>2-y</sub>O<sub>3</sub> 反強磁性金属相の中性子散乱スペクトルを示す。V<sub>2-y</sub>O<sub>3</sub> の磁気励起は格子の周期性と不整合の波数を持つスピン励起で特徴づけられる。スピン相関関数  $S(\mathbf{q}, \omega)$  は、磁気反射点 (1,0,0.3)、(1,0,2.3) の直上にピークを持ち、分散はほとんど見られない。このような磁気励起が  $k_B T_N$  よりもはるかに高いエネルギーまで観測されている。Cr( $T_N \sim 311$  K) の場合、励起スペクトルは励起エネルギーにより階層構造を示す。低エネルギー領域の磁気励起は、格子不整合な波数を持つスピン密度波の波数ベクトルを持った励起が観測されるが、eV 領域の高エネルギー磁気励起は格子整合な磁気反射点に q 方向に広がった励起が観測されている。チョッパー型分光器による中性子非弾性散乱実験により高エネルギーまで調べられているが、 $\hbar\omega \sim 500$  meV においてもまだ磁気反射点の位置にピークが観測されている [5, 6]。このようなピークをスピン波だとなると、分散の傾きは非常に大きいものと考えられる。Cr の場合、反強磁性スピン波の分散関係  $\hbar\omega = Dq$  に対して、 $D \geq 1000$  meVÅ<sup>-1</sup> となる。このような大きな D をもたらす交換相互作用 J は考えにくい。こ

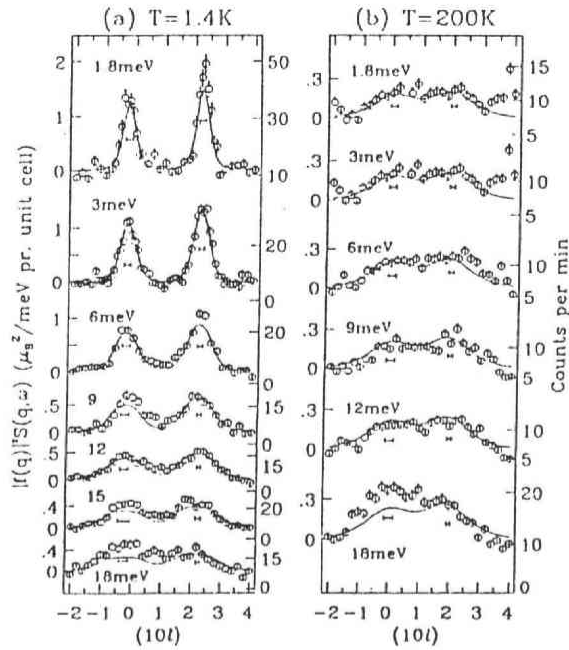


図 1.4:  $V_{2-y}O_3$  反強磁性金属相の中性子散乱。スキャン範囲内で磁気反射点は  $(1,0,0.3)$ 、 $(1,0,2.3)$ 、核反射点は  $(10\bar{2})$ 、 $(104)$  にあたる。[13]

のような特徴を持った遍歴電子反強磁性体の磁気励起が報告されているが、定性的にも理解されていない（高温超伝導体  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  の超伝導相  $(0.06 \leq x \leq 0.30)$  [7, 8, 9, 10, 11, 12]、モット転移物質  $V_{2-y}O_3$  の反強磁性金属相 [13]、 $BaCo_{1-x}Ni_xO_4$  [14]）。

パイライト型化合物  $NiS_2$  は、電荷移動型のモット絶縁体である。S-Se 置換によりバンド幅が広がり、結晶構造の変化を伴わない金属-絶縁体転移が起きることが知られている。さらに  $NiS_{2-x}Se_x$  系では、金属相で絶縁体相と同じ磁気構造を持つ金属反強磁性相が現れる。金属-絶縁体転移（モット転移）を起こし金属反強磁性相を持つ系は、非常に数が少ないながらも幾つかあげられるが、同じ結晶構造、磁気構造の金属反強磁性相を持つのは  $NiS_{2-x}Se_x$  系のみである。この系は絶縁体相と金属相の磁性を比較、研究するのにより適した系だと考えられる。 $NiS_{2-x}Se_x$  は、系統的中性子散乱、諸物性測定を行うことにより、理解の遅れている遍歴電子反強磁性の磁気励起について知見が深まることが期待される系である。

また、遍歴電子反強磁性体の磁気励起（スピン揺らぎ）は概して、非常に大きなエネルギースケールをもっている。このスピン揺らぎの全容を解明するためには、より高エネルギーの励起を測定できる手段を開発するか、より小さなエネルギースケールを持つ遍歴反強磁性体を探す必要がある。 $NiS_{2-x}Se_x$  の  $T_N$  は反強磁性金属相で最大値をとるが、100 K 程度であり、Cr (310 K) の  $T_N$  に比べるとかなり低い。このことから、Cr では測定しきれていない高エネルギーでのスピン揺らぎを、より低いエネルギーで測定できる可能性がある。この事からも  $NiS_{2-x}Se_x$  は遍歴電子反強磁性体のスピン揺らぎを研究するのに適した系だといえる。

本章ではまず  $NiS_2$  と  $NiS_{2-x}Se_x$  の物性、本研究の主な研究手段である中性子散乱について簡単にまとめる。つづいて、 $NiS_2$  の中性子散乱実験から明らかになった、幾何学的フラストレーションにより生じるスピン揺らぎの過去の研究について述べる。これらをふまえて研究の目的を述べる。

## 1.2 NiS<sub>2</sub> の物性

### 1.2.1 結晶構造

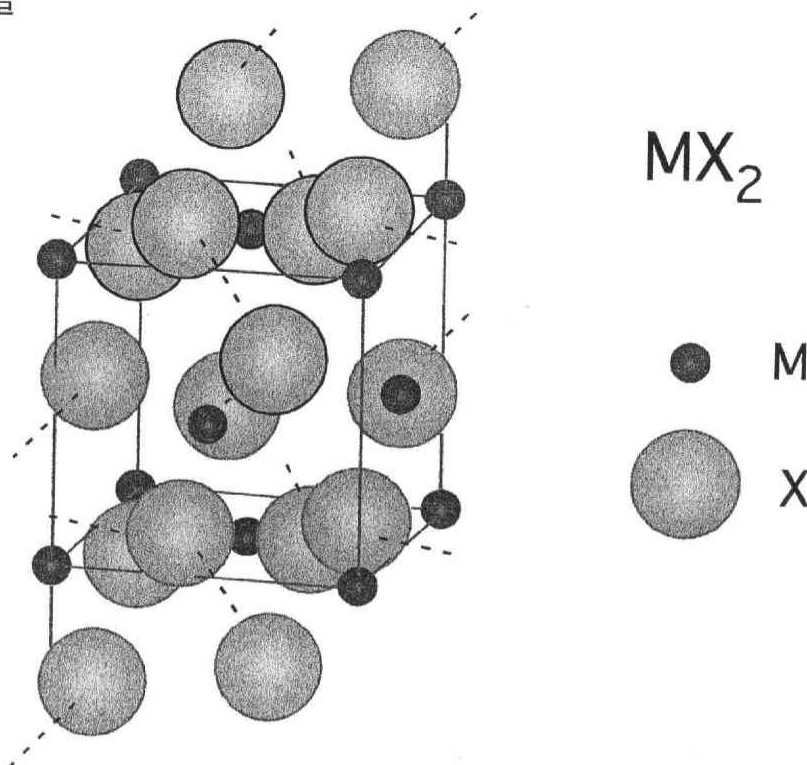


図 1.5: パイライト型化合物  $MX_2$  (M:遷移金属, X:カルコゲン) の結晶構造。図は  $NiS_2$  中の  $Ni^{2+}$  と  $S^{1-}$  のイオン半径、 $0.55\text{\AA}$ 、 $1.44\text{\AA}$  に基づいて描かれている。

$NiS_2$  の結晶構造はパイライト ( $FeS_2$ ) 構造と呼ばれ、空間群  $Pa\bar{3}$  の立方晶である。パイライト構造をとる硫化物、セレン化物は  $MX_2$  (M: 遷移金属, X: S, Se, Te) で表され、隣接遷移金属原子または隣接カルコゲン元素に対し固溶体をなす。パイライト構造において、 $MX_2$  中の M は共有結合性の強い X dimer に 2 個電子を供給し ( $(2X)^{2-}$ )、 $M^{2+}$  イオンになる。図 1.5 に  $Ni^{2+}$  と  $S^{1-}$  のイオン半径  $0.55\text{\AA}$ 、 $1.44\text{\AA}$  に基づいて描いたパイライト構造を示す。M と X dimer は NaCl 構造をなし、X dimer はそれぞれの位置において対称軸  $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$  の 4 方向 (点線) を向く。パイライト構造は  $[111]$  方向に対して 3 回の対称軸があり、 $M^{2+}$  イオンはそれぞれ同等な 4 種の  $[111]$  方向へ軸対称の電場を受ける。また  $M^{2+}$  イオンは面心立方 (fcc) 格子をなし、かつ  $X^{-1}$  イオンによりほぼ正八面体的に囲まれる (黒線で囲まれた M イオンと X イオン)。  $X^{-1}$  イオンによりほぼ正八面体的に囲まれた  $M^{2+}$  イオンは立方晶の結晶場を受け、遷移金属の 3d バンドは  $t_{2g}$  と  $e_g$  バンドに分裂する。M=Fe, Co, Ni, Cu では格子定数が小さいため結晶場が強く働き、low spin state が実現し、 $e_g$  バンドは電子でそれぞれ 0、 $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$  満たされる。 $Ni^{2+}$  は  $3d^8$  であるから  $e_g$  バンドがちょうど半分までつまり (half filled state)、バンド理論からは金属と予想される。half filled state ではパウリの排他律から逆向きのスピンを持った電子しか隣の原子に電子が移ることができない為同一軌道上の正負のスピンは強いクーロン反発力を受ける。 $NiS_2$  は、このクーロン反発力  $U$  によるエネルギーの上昇がバンド幅より大きく、電子は局在化している。このような電子相関による絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。

### 1.2.2 電子構造、磁性

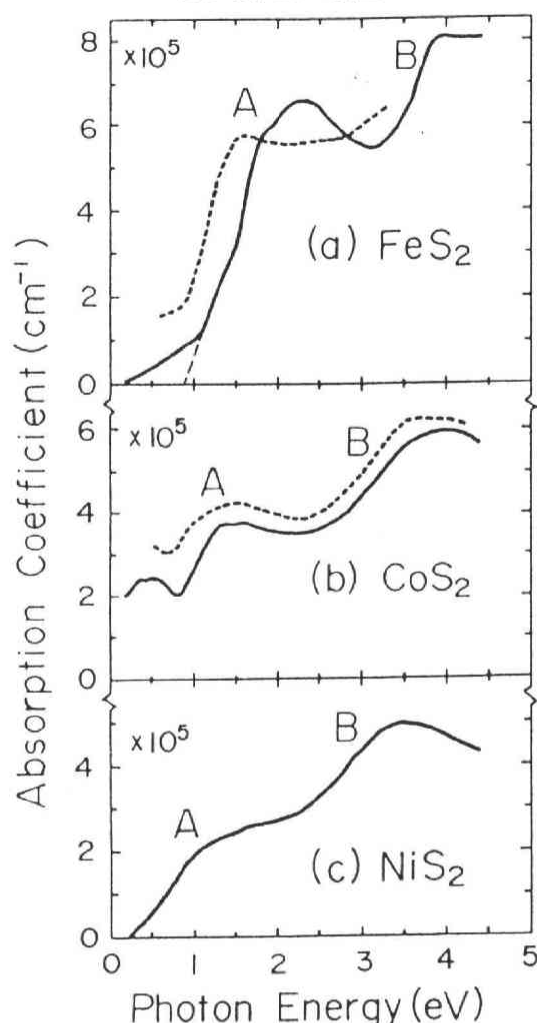


図 1.6: FeS<sub>2</sub>、CoS<sub>2</sub>、NiS<sub>2</sub> 光吸収スペクトル [15]

光吸収スペクトルによれば NiS<sub>2</sub> のエネルギーギャップは 0.3 eV である [15]。図 1.6 に光の反射係数から Kramers-Kronig 変換により求められた光吸収スペクトルを示す。NiS<sub>2</sub> では 0.3 eV 以上でバンド間遷移による吸収が見られる。FeS<sub>2</sub> の高エネルギーでの構造は、ピーク A が S の  $pp\pi^*$  バンドから Fe の 3d  $e_g$  バンドへの遷移、ピーク B が S の  $pp\sigma^*$  バンドへの遷移と考えられる (図 1.8(a) 参照)。Fe、Co、Ni と原子番号が増えるにつれ A ピークは弱くなるが、これは Co、Ni では  $e_g$  バンドを占有している電子が増え、光吸収による  $e_g$  バンドへの励起が少なくなる事を示している。

NiS<sub>2</sub> は圧力もしくは元素置換 (S-Se) によりバンド幅が広がり金属絶縁体転移を起こす [17]。この金属絶縁体転移は結晶構造の対称性を変えないのが特徴で、モットハバード型の金属絶縁体転移の典型物質として 1970 年代から盛んに研究されてきた。ところが、最近の共鳴光電子分光から新たな絶縁体の描像が提出されている。図 1.7 に共鳴光電子分光のスペクトルを示す [16]。Ni 3p→3d 内殻準位遷移エネルギーは  $h\nu = 66$  eV であるが、 $h\nu = 66$  eV で共鳴を起こしているのはフェルミ面近傍の顕著なピークではなく、6-10 eV のサテライトピークである。この事からフェルミ面近傍に現れているのは、光電子を放出した Ni 3d バンドのホールの静電ポテンシャルを遮蔽するために、S 3p バンドから電荷が移動した状態だと考えられる。これは、クーロン相互作用により分裂した Ni 3d バンド間に S の 3p バンドが位置しているとすれば理解される。図 1.8(a)FeS<sub>2</sub>、(b)NiS<sub>2</sub> にバンド構造の模式図を示す。FeS<sub>2</sub> の  $e_g$  バンドは空で 0.6 eV のバンドギャップを持つ絶縁体である。NiS<sub>2</sub> の  $e_g$  バンドはクーロン相互作用によって、フェルミ準位より 6-10 eV 低い下部ハバードバンド (LHB) とフェルミ準位より上の上部ハバードバンド (UHB) に分裂する。共鳴光電子分光の結果からフェルミ面直下のバンドは S 3p バンド ( $pp\pi^*$  バンド) ということになり、バンドギャップは占有された S 3p バンドと非占有 Ni 3d バンド (UHB) の間のエネルギー差になる。この場合、金属絶縁体転移を決め

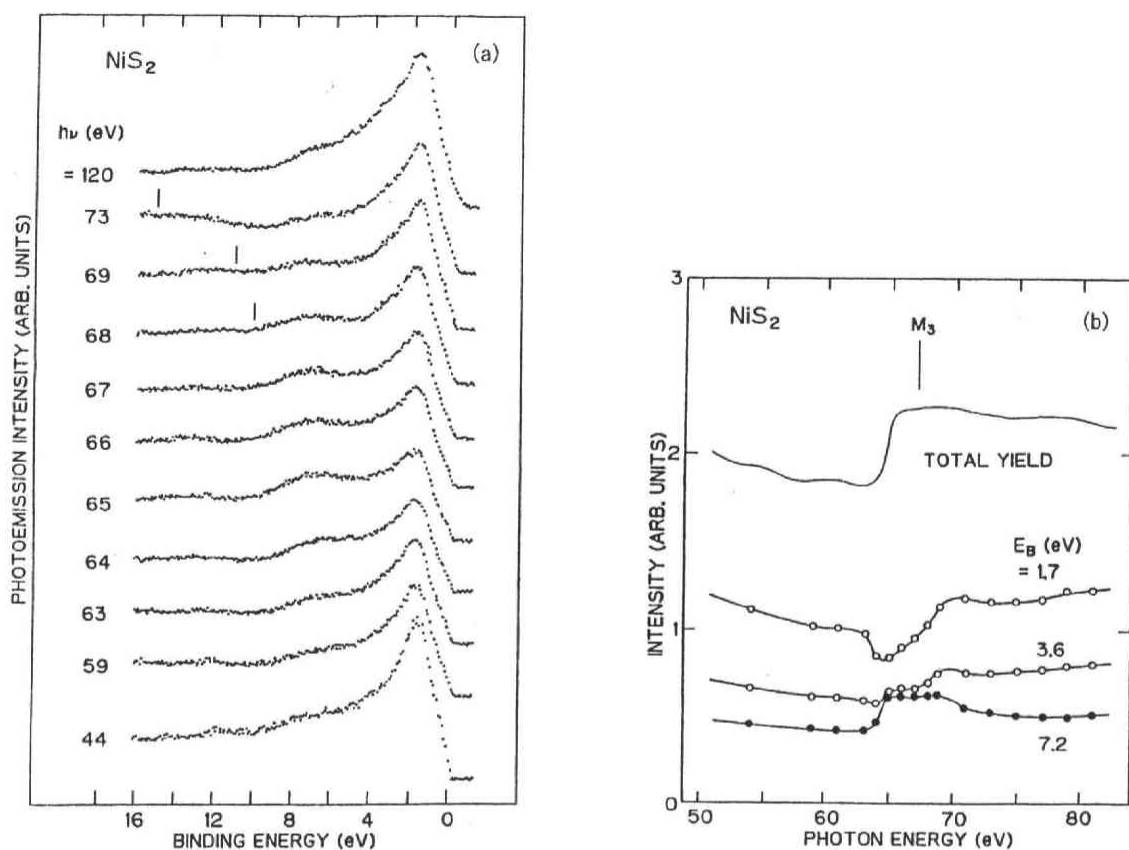


図 1.7:  $\text{NiS}_2$  共鳴光電子分光のスペクトル [16]。Ni  $3p \rightarrow 3d$  内殻準位遷移は  $h\nu = 66$  eV で起きる。

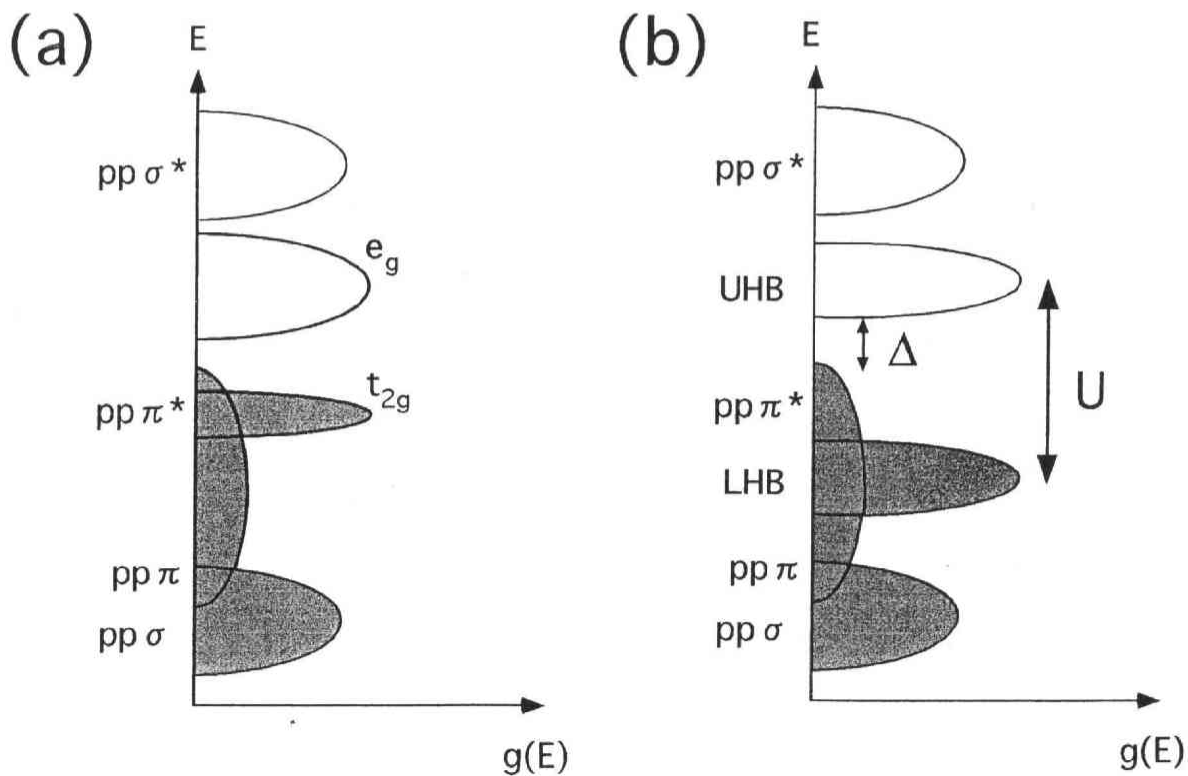


図 1.8: (a)  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{NiS}_2$  のバンド構造の模式図。 $pp\sigma$  バンドと  $pp\sigma^*$  バンドは 9.5 eV 離れている。(b)  $\text{NiS}_2$  ではクーロン相互作用  $U$  のため  $e_g$  バンドは LHB: 下部ハバードバンド、UHB: 上部ハバードバンドに分裂し、 $pp\pi^*$  バンドと UHB の間に  $\Delta$ : 電荷移動ギャップが生じる。



るのは Ni 3d 電子間のクーロン相互作用とバンド幅ではなく、S 3p バンドから Ni 3d バンドへ電荷移動させるのに必要なエネルギーとバンド幅になる。このような絶縁体は電荷移動型絶縁体と呼ばれる。

### 1.2.3 磁性、スピン構造

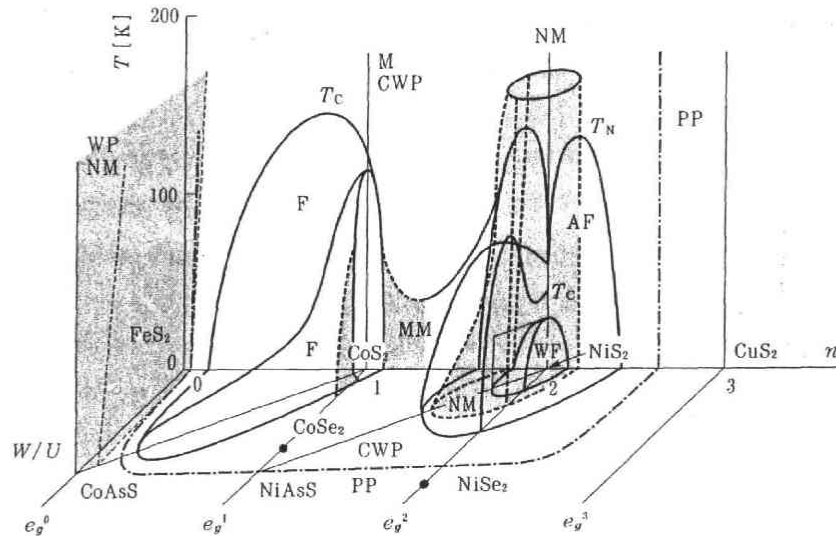


図 1.9: パイライト型化合物固溶体  $MX_2$  (M:遷移金属、X:カルコゲン) の磁性、電気伝導の状態図。 $n$ :  $e_g$  バンド内の磁性原子当たりの平均電子数、 $W/U$ :  $e_g$  バンド幅  $W$  とクーロン相互作用  $U$  の比、M: 金属伝導 (白地)、NM: 非金属伝導 (灰色) PP: パウリ常磁性、CWP: キュリーワイス型常磁性、WP: 弱常磁性、F: 強磁性、WF: 弱強磁性、AF: 反強磁性、MM: メタ磁性

パイライト型化合物固溶体の磁性と伝導は物質毎に異なり多様な性質が現れる。図 1.9 にその磁性と電気伝導の状態図を示す。横軸  $n$  は  $e_g$  バンド内の磁性原子当たりの平均電子数 (遷移金属置換)、手前へ伸びている軸はバンド幅 (S-Se 置換)、縦軸は温度に相当する。FeS<sub>2</sub> は 3d 軌道に電子を 6 個持ち、 $t_{2g}$  バンドまで電子がつまり絶縁体になる。FeS<sub>2</sub> は、本来反磁性を示すはずだが温度に依存しない弱い常磁性を示す。これは格子欠陥により生じた Fe の電子準位によるヴァンブレックの常磁性と考えられている。この状態図の特徴は、金属強磁性相が CoS<sub>2</sub> のまわりに存在すること、NiS<sub>2</sub> が半導体となり、反強磁性相が半導体相と金属相にまたがっていることである。CoS<sub>2</sub> の遍歴電子強磁性は、狭い 3d バンド幅により電子密度が大きくなり、バンド電子間のクーロン相互作用により + スピンバンドと - スピンバンドが交換分裂を起こしていると解釈される。CoSe<sub>2</sub> はキュリーワイス型の常磁性を示す金属である。CoS<sub>2</sub> に対し、S を Se で置換するとバンド幅が広がり、CoS<sub>2</sub> よりバンド電子間のクーロン相互作用が小さくなるため、CoSe<sub>2</sub> では強磁性が発生しないと考えられている。強磁性が消失し常磁性状態に移行したある濃度範囲で低温でメタ磁性が現れている。前述したように NiS<sub>2</sub> はバンドが半分満たされ金属伝導を示すはずが、強いクーロン相互作用によりバンドギャップが開いた電荷移動型モット絶縁体である。NiSe<sub>2</sub> ではバンド幅がひろがりギャップを発生せず、金属伝導およびパウリ常磁性を示す。NiS<sub>2</sub> の磁性は次に述べるように、特異な反強磁性構造を示す。

図 1.10 に中性子回折によって観測された NiS<sub>2</sub> の反強磁性磁気反射点 (100) と  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  の散乱強

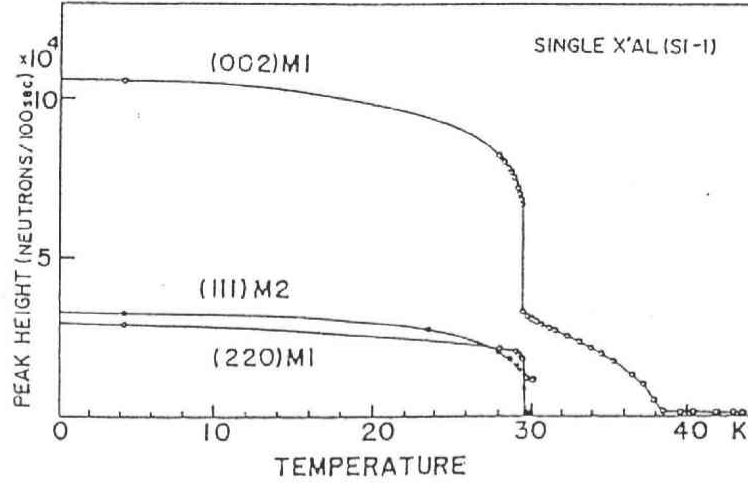


図 1.10:  $\text{NiS}_2$  の反強磁性磁気反射点 (001) と  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  の散乱強度の温度依存性

度の温度依存性を示す [18]。温度を下げてゆくとまず  $T = 40 \text{ K}$  ( $T_{N1}$ ) 以下でスピン伝播ベクトル  $\mathbf{q}_m = (100)$  で表せる第 1 種反強磁性磁気秩序 (AF I) が現れる。さらに  $T = 30 \text{ K}$  ( $T_{N2}$ ) でスピン伝播ベクトル  $\mathbf{Q}_m = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  の反強磁性磁気秩序 (AF II) が 1 次転移的に出現し、共存する。また  $T_{N2}$  ではスピンの [100] 方向に僅かにキャントし、弱強磁性が現れる。磁気モーメントの大きさは、単純に AF I と AF II を重ね合わせたスピン構造を仮定し、 $\mu_1 = 1.1\mu_B$ 、 $\mu_2 = 0.6\mu_B$  と求められている。このような対称性の異なる磁気秩序の共存する特異な磁気構造は、ハイゼンベルグ型の交換相互作用

$$-2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.4)$$

だけでは発生し得ない。芳田らは、より高次の摂動から生じる 4 体交換相互作用

$$-4K[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4)] \quad (1.5)$$

により発生しうることを示しているが、実験上、スピン構造が 4 体交換相互作用の予想するものと一致するかどうか明らかになっていない [19]。

4 体交換相互作用を簡単に説明する。面心立方格子から 4 スピンの取り方が一番簡単な単純立方格子を抜き出し、まず単純立方格子上で 4 体交換相互作用  $K$  を考える (図 1.11)。4 次摂動から  $K > 0$  となる。単純立方格子の第 1 隣接 (2 体) 交換相互作用  $J$  は、面心立方格子では第 2 隣接 (2 体) 交換相互作用にあたり、 $J > 0$  である。

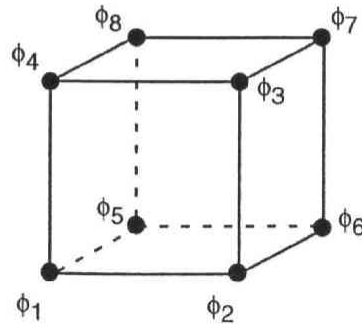


図 1.11: 単純立方格子

4 体交換相互作用  $K$  が大きい極限を考える。4 体交換相互作用は、4 つのスピンの全てがある平面内にある時、最も大きくなる。平面内でのある軸からの角度を  $\phi_i$  とおくと、4 体交換相互作用は

$$E_4 = K \cos(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \quad (1.6)$$



となる。エネルギーが一番低くなるのは

$$\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 = \pi \quad (1.7)$$

の時である。図の 1～8 のスピンについて 4 スピン間の角度の条件 1.7 をあてはめると、

$$\begin{aligned} \phi_4 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \pi, \quad \phi_6 = -\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \pi \\ \phi_7 &= -\phi_1 + \phi_3 + \phi_5, \quad \phi_8 = -\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 \end{aligned} \quad (1.8)$$

となり  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_5$  によってスピン構造が決まる。これに、隣接格子間の 2 体交換相互作用  $-2J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  を計算すると、

$$\begin{aligned} E_2 &= -2J [\cos(\phi_3 - \phi_1) + \cos\{(\phi_3 - \phi_1) + (\phi_5 - \phi_2)\} + \cos(\phi_5 - \phi_2) - \cos(\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3) \\ &\quad - \cos\{(\phi_3 - \phi_1) - (\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3) - (\phi_5 - \phi_2)\} - \cos\{(\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3) - (\phi_5 - \phi_2)\}] \end{aligned} \quad (1.9)$$

$E_2$  を最も低くするのは、

$$\phi_3 = \phi_1, \quad \phi_5 = \phi_2, \quad \phi_2 - \phi_1 = \frac{\pi}{2} \quad (1.10)$$

の時である。これを図示すると図 1.12 のようになる。4 体交換相互作用により隣り合うスピンは垂

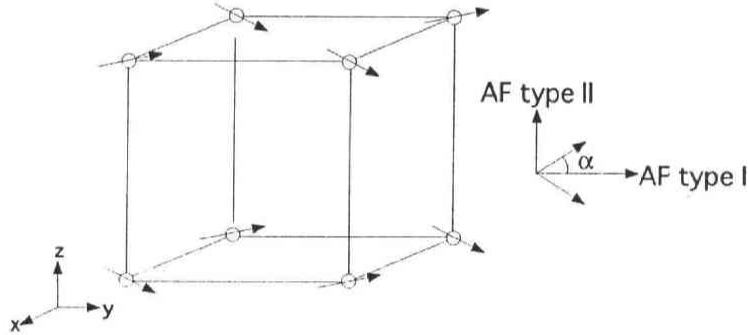


図 1.12: 単純立方格子における 2 体交換相互作用  $J$  と 4 体交換相互作用  $K$  による安定なスピン構造

直になる。このスピン構造は 4 体交換相互作用  $K$  が大きい極限の構造である。 $K$  が有限の場合、隣接スピン間を揃えようとする 2 体交換相互作用  $J$  と競合し、垂直よりも角度が小さくなる。その角度を  $\alpha$  とし、スピンを  $\mathbf{S}_+$  と  $\mathbf{S}_-$  と表すと、

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_- \\ \mathbf{T} &= \mathbf{S}_+ - \mathbf{S}_- \end{aligned} \quad (1.11)$$

$\mathbf{S}, \mathbf{T}$  はそれぞれ第 1 種、第 2 種反強磁性秩序に寄与し、対称性の異なる磁気秩序、第 1 種と第 2 種反強磁性秩序が共存する。

スピン構造は、偏極中性子実験により AF I のみ存在する  $T_{N2} < T < T_{N1}$  での構造が明らかにされている [20]。そのスピン構造は、fcc 格子を 4 種の副格子に分割し、副格子上的スピンがそれぞれ  $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [1\bar{1}1]$  の 4 方向を向き、その間の角は  $\cos\theta = -\frac{1}{3}$  となるような角度配列型反強

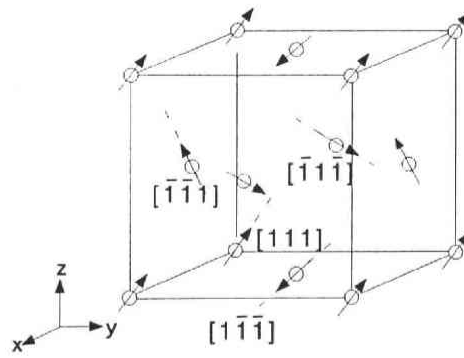


図 1.13:  $T_{N2} < T < T_{N1}$  での角度配列型反強磁性スピン構造

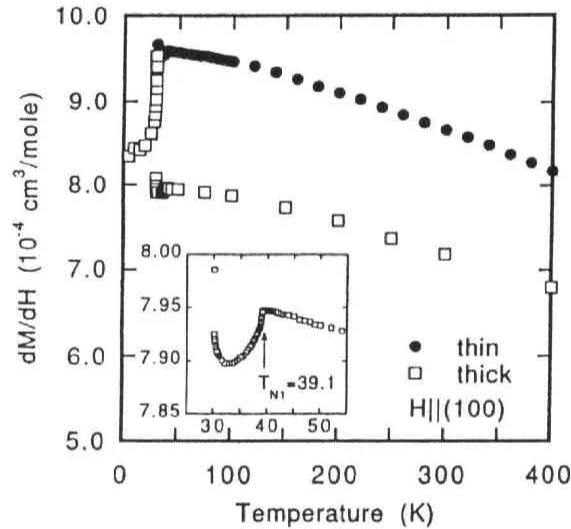


図 1.14: NiS<sub>2</sub> 単結晶の一样磁化率 [22]

磁性構造である (図 1.13)。  $T < T_{N2}$  では 4 体交換相互作用により  $[111]$  から  $\alpha$  だけスピンの傾いていいると予想される。しかし弱強磁性の出現を説明するスピン構造は未だ明らかになっていない。

図 1.14 に室温までの一样磁化率を示す [22]。NiS<sub>2</sub> の一样磁化率は  $T_{N1}$  で反強磁性秩序によるカuspを示し、 $T_{N2}$  以下では  $[100]$  方向に容易軸を持つ弱強磁性が現れる。  $T > T_{N1}$  では一样磁化率はキュリーワイス則に従わず、上に凸の温度変化を示す。またサンプルの形状により、  $T > T_{N1}$  において磁化率の大きさが異なり、これは NiS<sub>2</sub> の表面の欠陥によるものという報告がある (図 1.14)。

図 1.15 に Nagata らによる NiS<sub>2</sub> の熱膨張測定を示す [23]。  $T_{N1}$  において結晶の対称性は変化しない。第 1 種反強磁性秩序が平行反平行型スピン配列ならば結晶は僅かに正方晶に歪むが角度配列型スピン配列ならば立方晶のままであるので、熱膨張測定の結果も NiS<sub>2</sub> が角度配列型スピン配列であることを示唆している。それに対し、  $T_{N2}$  においては対称性が低下する。  $T = T_{N2}$  から  $T = 15$  K における格子の縮みは、  $\Delta_{100} = (12 \pm 2) \times 10^{-5}$ 、  $\Delta_{110} = (20 \pm 2) \times 10^{-5}$ 、  $\Delta_{111} = (24 \pm 2) \times 10^{-5}$ 、ただし  $\Delta = (L(T_C) - L(15 \text{ K}))/L$  である。この縮みは tetragonal、 rhombohedral の 2 つの対称性の歪みが考えられる。 tetragonal な歪みの場合、  $\Delta_{111} = (4\Delta_{110} - \Delta_{100})/3 = 23 \times 10^{-5}$  rhombohedral な歪みの場合、  $\Delta_{111} = (2\Delta_{110} - \Delta_{100})/3 = 28 \times 10^{-5}$  となることから、 Nagata らは  $T_{N2}$  以下で tetragonal に結晶が歪むと結論したが、最近の粉末 X 線回折からは異なる対称性の歪みが指摘されている。図 1.16 に Thio らによる粉末 X 線回折の核反射ピークの半値幅温度依存性を示す [22]。  $T_{N2}$  において (440)

および (222) のピークのみ幅が広がり、(200) のピーク幅が広がっていない。このことから Thio らは、 $T_{N2}$  以下で結晶は rhombohedral に歪んでいると結論している。

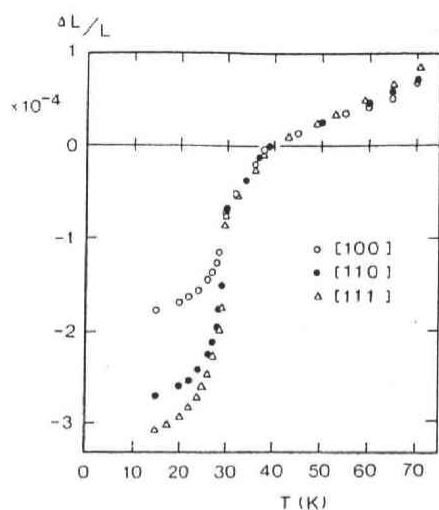


図 1.15:  $\text{NiS}_2$  単結晶の熱膨張率 [23]

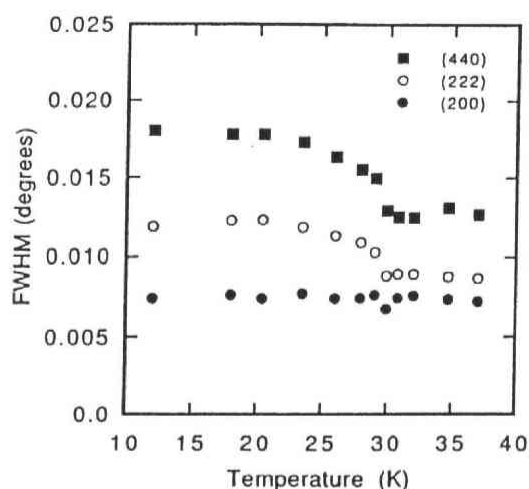


図 1.16: 粉末 X 線回折核反射のピーク幅温度変化 [22]

## 1.2.4 輸送現象

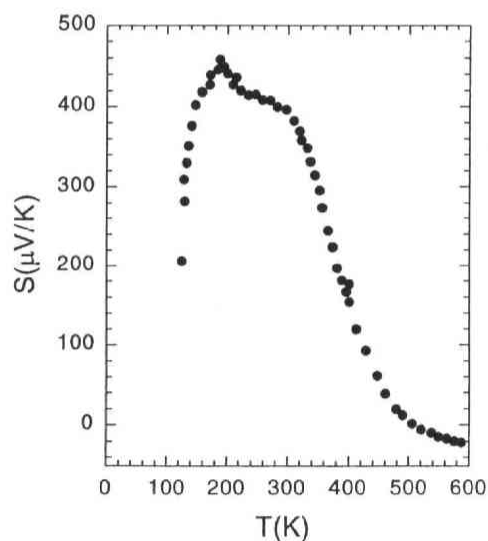
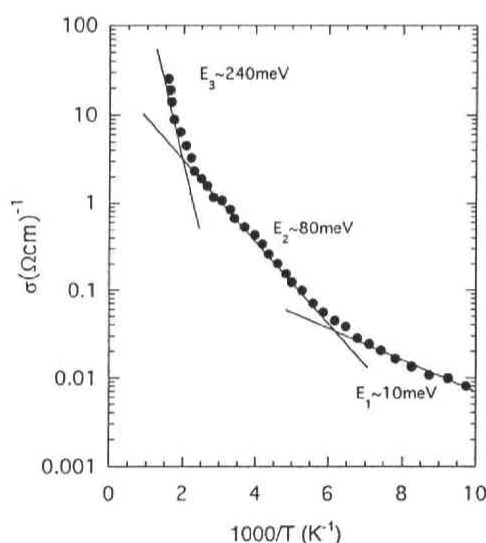


図 1.17:  $\text{NiS}_2$  単結晶の電気伝導度、熱起電力。電気伝導度は  $1000/T$  にたいしてプロットしている。 [24]

図 1.17 に Kwizera らによって測定された  $\text{NiS}_2$  単結晶の高温電気伝導度、熱起電力を示す [24]。 $\text{NiS}_2$  は半導体的な電気伝導を示すが、その活性化エネルギー ( $E_a$ ) は温度とともに著しく変化する。高温 ( $T > 400 \text{ K}$ ) では  $E_a = 240 \text{ meV}$  であり、単純にエネルギーギャップ  $E_g = 2E_a$  とすると、 $E_g = 480 \text{ meV}$  となり光スペクトルから得られているエネルギーギャップ ( $300 \text{ meV}$ ) に近い。温度を下げてとともに室温付近では  $E_a = 80 \text{ meV}$  まで減少し、さらに  $T < 200 \text{ K}$  では  $E_a = 10 \text{ meV}$  に激減する。このような 3 つの領域に分かれた伝導の振る舞いは、熱起電力においてより顕著に現れて

いる [24]。まず熱起電力が正であることから伝導はホールが担っていることが分かる。半導体の熱起電力は  $E_g/T$  と表せるが、熱起電力は  $T = 300$  K で明瞭に  $E_g$  が減少している。また 200 K を境に熱起電力は温度とともに減少し、半導体から金属的な伝導に変化している。この  $T = 200$  K における伝導の変化はホールの易動度と深く結びついていることが Thio らのホール電圧の測定から明らかになっている [25]。

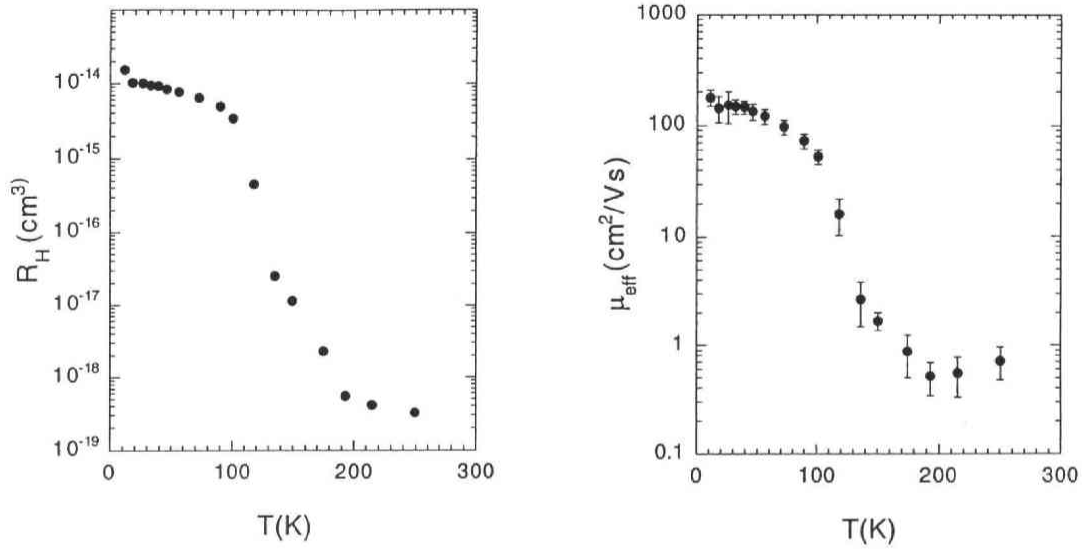


図 1.18:  $\text{NiS}_2$  単結晶のホール係数、易動度の温度依存性。易動度は  $\mu_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}}/en_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}}R_H$  から求めている [25]

図 1.18 に Thio らにより測定された  $\text{NiS}_2$  単結晶のホール定数と易動度の温度依存性を示す。易動度は  $T \sim 200$  K 以下で急激に上昇し、低温では高温より 1000 倍も易動度が高くなる。ホール係数の逆数のキャリア数は、逆に  $T \sim 200$  K 以下で減少していく。また Thio らは、伝導率は試料依存性があり、200 K 以上の伝導率はバルク伝導 ( $\propto S/L$ ; S:断面積, L:端子間距離)、200 K 以下の伝導率は表面伝導 ( $\propto A/L$ ; A:表面積, L:端子間距離) でスケール出来ることを報告している。つまり 200 K 以下では表面が金属的な伝導を起こし、バルクでは半導体的な伝導になっていると考えられている。しかし、このような温度により変化する  $E_g$ 、 $T < 200$  K で顕著になる試料表面の金属伝導が何に由来するのかは明らかになっていない。

### 1.3 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の物性

$\text{NiS}_2$  の S を同族元素でより軌道の拡がった Se で置換することにより、電子構造を変えずバンド幅だけ拡げることが出来る。約 Se25%置換で金属に転移する。モット絶縁体相の低温で観測される第 1 種反強磁性磁気秩序は金属に転移しても存在し、約 Se50%置換で消失する。

図 1.19 に比熱、一様磁化率、電気抵抗測定により描いた Jarret らによる磁気相図を示す [26]。また最近報告された Yao らによる磁気相図を図 1.20 に示す [27]。Yao らも比熱、一様磁化率、電気抵抗測定から相図を作成している。Jarret らによる相図ではネール温度のラインが金属絶縁体転移ラインと垂直に交わっているのに対し、Yao らによる相図ではネール温度のラインは金属絶縁体境界の

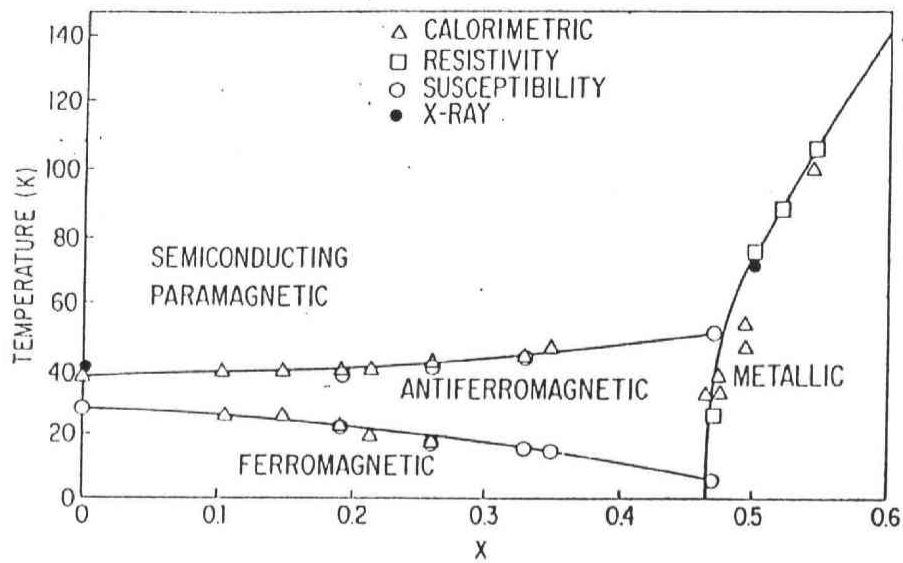


図 1.19:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図 (Jarret *et al.*) [26]

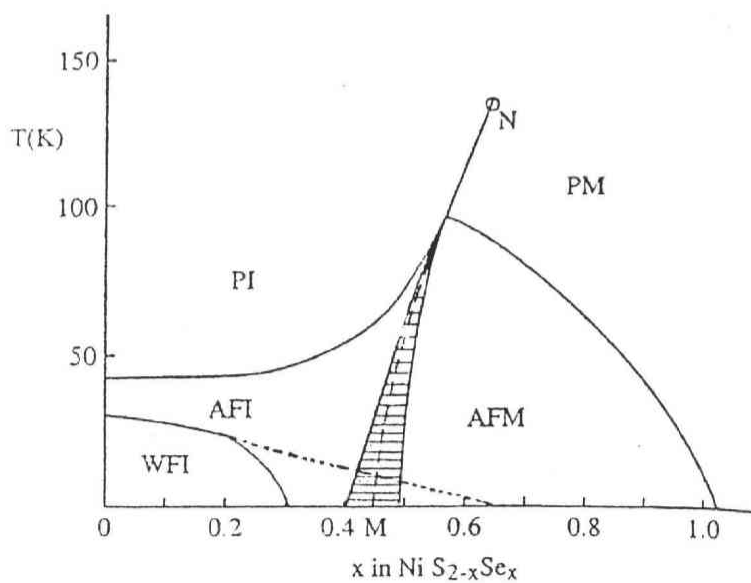


図 1.20:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図 (Yao *et al.*) [27]

手前から緩やかに上昇し、 $T_N$  が最大値をとる組成で合流している。2つの相図では、“反強磁性秩序の中で金属絶縁体転移が起きる”のか、“反強磁性秩序と金属絶縁体転移が同時に起きる”のかという金属-絶縁体転移の描像に影響する大幅な違いが見られる。

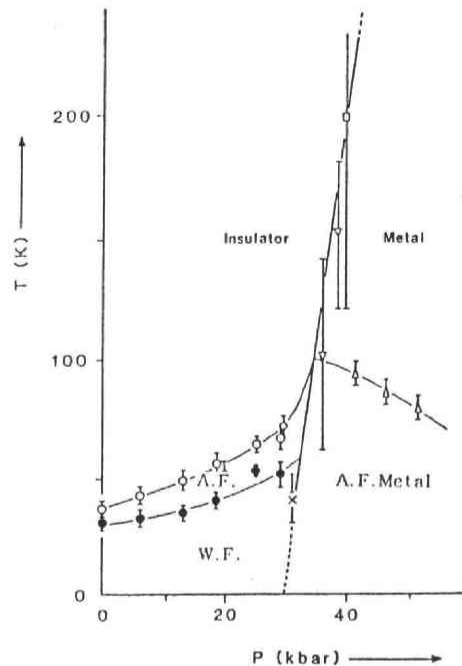


図 1.21:  $\text{NiS}_2$  圧力印加による磁気相図 (Môri *et al.*)[28]

金属-絶縁体転移は圧力によっても誘起できる。S-Se 置換により格子定数は広がるため、圧力印加と S-Se 置換は逆説的であるように見えるが、S、Se イオンが大きいいため圧力印加でも S-Se 置換でも軌道の重なりが大きくなり、バンド幅を拡大させる。定性的に圧力印加による金属絶縁体転移では Se 置換と同じ相図が得られ、Se1%置換は圧力 1.2 kbar に相当する。Mori らが圧力中熱膨張係数の測定から作成した磁気相図を図 1.21 に示す [28]。圧力印加の相図では、弱強磁性相は金属絶縁体境界まで続いているのに対し、Se 置換では 15% 置換すると消失する。この原因は Se 置換では局所的な不均一性が弱強磁性の秩序を壊しているためだと考えられている。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の金属絶縁体境界 ( $x \sim 0.5$ ) では、バンド理論では説明できない現象がいくつか報告されている。図 1.22 に  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.5$ ) 単結晶の角度分解光電子分光スペクトルを示す [29, 30]。 $x = 0.5$  は反強磁性絶縁体相から反強磁性金属相に  $T = 60$  K で転移するが、反強磁性金属相においてフェルミ面直下 0.2 ~ 0.4 eV に鋭いピークが出現する。このようなフェルミ面直下のせまい準粒子バンドの形成は、f 電子系で観測されている近藤共鳴ピークとの類推から多体効果によるものと考えられる。理論からは、このフェルミ面直下のせまい準粒子バンドの出現は遷移金属 d 軌道から配位子 p 軌道への電荷移動を考慮した d-p モデルの動的平均場理論の計算によって、説明されている [31]。図 1.22 の上部の挿入図に示されているように、この準粒子バンドのフェルミ準位からのエネルギー差は、温度とともに減少し電気抵抗が不連続に変化する温度で、不連続に減少しエネルギーギャップをつぶしている。

図 1.23 に宮坂らによって調べられた  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の電子比熱係数  $\gamma$ 、抵抗率の  $T^2$  係数 A、ホール係数  $R_H$ 、残留抵抗  $\rho_0$  を示す [32]。金属絶縁体境界に向けて種々の異常が現れている。電子比熱係数

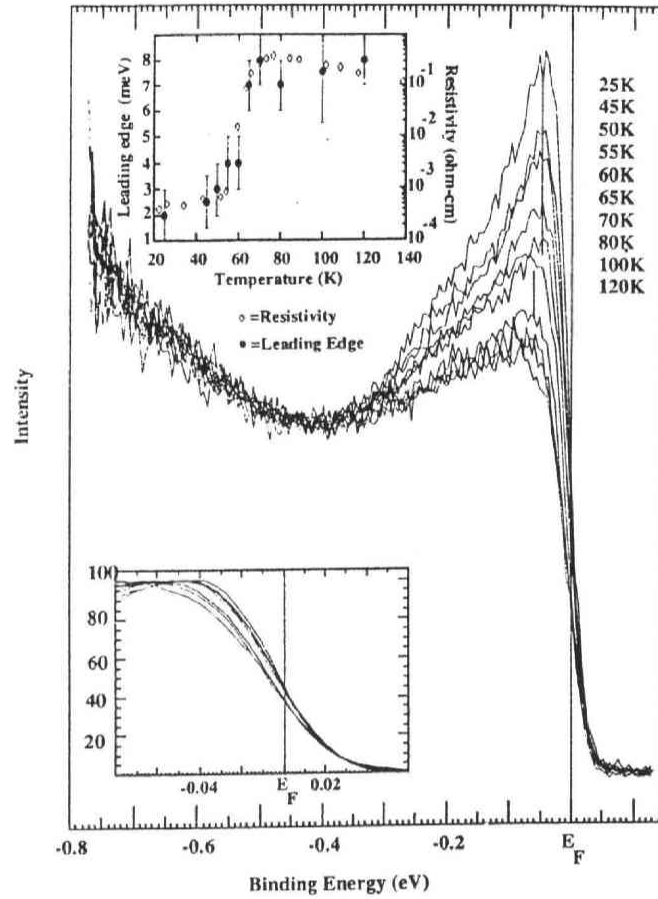


図 1.22:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$   $x = 0.50$  の角度分解光電子分光スペクトル [29, 30]。上の挿入図: フェルミ準位と leading edge の強度が 50% になる位置のエネルギー差を電気抵抗とともに温度に対してプロットしている。下の挿入図: フェルミ準位近傍の leading edge の拡大図。

$\gamma$  は金属常磁性 (PM) 相から金属絶縁体境界に向けて増大し、 $x \sim 1.0$  で極大を示し、反強磁性金属相 (AFM) 相にはいると僅かに減少する。 $\gamma$  の増大はキャリアの有効質量の増大を示しており、これは強相関係の金属絶縁体境界近傍の金属相に共通してみられる異常である。フェルミ流体状態の低温抵抗は  $T^2$  に比例するが、その係数  $A$  にも有効質量の増大の影響が現れ、 $A$  はおよそ  $\gamma^2$  に比例している。AFM 相での  $\gamma$  の減少は磁気秩序のためにフェルミ面の一部が失われている為だと考えられるが、その影響は AFM 相におけるホール係数  $R_H$ 、残留抵抗  $\rho_0$  の増大にも現れている。

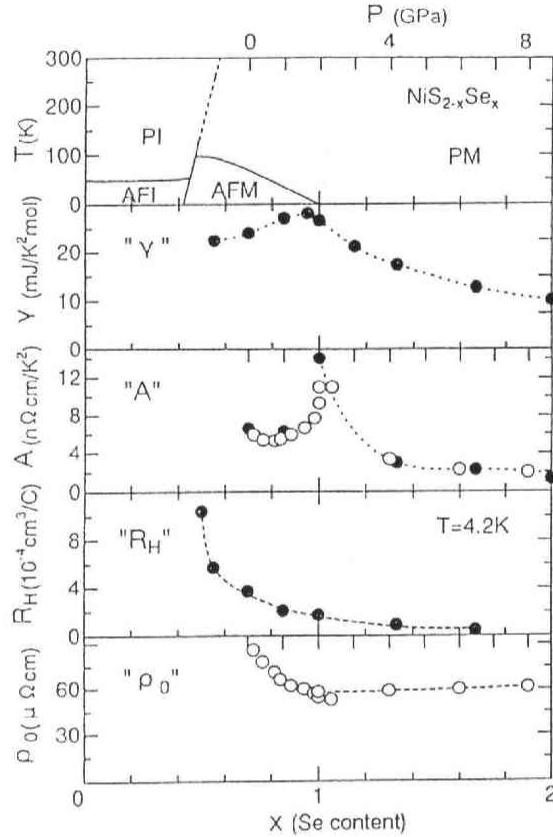


図 1.23:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$   $x = 0.50$  の電子比熱係数  $\gamma$ 、抵抗率の  $T^2$  係数  $A$ 、ホール係数  $R_H$ 、残留抵抗  $\rho_0$  [32]。黒丸は S-Se 置換による変化、白丸は  $x = 0.7$  の試料に圧力を掛けた場合の変化を示す。

## 1.4 中性子散乱

### 1.4.1 中性子散乱の特徴

物質と波動の干渉による回折現象を使い、ミクロ構造を研究する手段には、X 線、電子線、中性子線がある。ここでは本研究の主要な実験手段である中性子線が、他の手段に比べ特に有利な研究についてまとめる。X 線は電磁波、電子線は負電荷をもった粒子であるのに対し、中性子線は電荷を持たず、 $I = 1/2$  のスピン、 $\mu_N = -1.913\mu_N$  ( $\mu_N$  は核磁子) の磁気モーメントを持っている。そのため X 線、電子線はそれぞれ電子雲、物質の静電ポテンシャルと干渉するのに対し、中性子線は原子核および磁気モーメントを持つ原子と干渉し、中性子線は 磁気構造の研究 ができる。散乱振幅は、電子線は中性子、X 線散乱に比べ桁違いに大きく主に表面、薄膜の研究に使われる。X 線の散乱振幅は原子番号に比例し大きく変化 ( $\sim 100$  倍) するのに対し、中性子の散乱振幅は原子番号によって 2 ～ 3 倍しか変化しない。結



晶構造の精密な測定はX線の得意分野だが、重元素と軽元素を含む物質の、軽元素の精密な構造解析をするような場合は中性子回折の方が有利である。原子間距離と同程度の2Åの波長をもつときのエネルギーは、X線が6.2 keV、電子線は38 eV、中性子線は20 meVである。物質中のフォノン、マグノンといった素励起のエネルギーは10～50 meVであり、同程度のエネルギーを持つ中性子と素励起でエネルギーのやりとりして、結晶構造や磁性の動的な振る舞いを研究することが出来る。

中性子散乱実験では、まず原子炉から出てくる連続波長中性子をモノクロメータにあて、ある波長の中性子的み取り出す。この中性子を試料に当て（入射中性子）、ある運動量、エネルギーだけ変化した散乱中性子の強度を測定することにより静的、動的な構造を研究できる。散乱の前後での運動量変化  $\mathbf{Q}$  およびエネルギー変化  $\hbar\omega$  は

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (1.12)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2) \quad (1.13)$$

と表せる。ここで  $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$  はそれぞれ入射中性子、散乱中性子の波数ベクトル、 $m_n$  は中性子の質量である。

#### 1.4.2 散乱断面積

次に中性子散乱で観測される微分散乱断面積について簡単にまとめる [33, 34]。中性子と散乱体の間の相互作用ポテンシャルを  $\hat{V}$ 、入射中性子、散乱中性子の波動関数を  $\psi_{\mathbf{k}_i}$ 、 $\psi_{\mathbf{k}_f}$  とおくと、散乱確率  $W$  は Fermi の黄金則によって与えられ、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}_i}^* \hat{V} \psi_{\mathbf{k}_f} \right|^2 \rho_{\mathbf{k}_f}(E) \quad (1.14)$$

となる。ただし  $\rho_{\mathbf{k}_f}(E)$  は散乱中性子の状態密度である。散乱断面積  $\sigma$  は  $d\sigma = W / (\text{入射中性子線束})$  となり、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \langle \mathbf{k}_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \rangle \right|^2 \quad (1.15)$$

と表せる。中性子と散乱体の間にエネルギーのやりとりがある場合、散乱体の始状態 ( $\lambda$ ) のエネルギーを  $E_\lambda$ 、終状態 ( $\lambda'$ ) のエネルギーを  $E_{\lambda'}$  とするとエネルギー保存則から

$$\hbar\omega = E_{\lambda'} - E_\lambda \quad (1.16)$$

が成り立つ。このとき微分散乱断面積は以下のように表せる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 \sum_{\sigma, \lambda} p_\sigma p_\lambda \sum_{\sigma', \lambda'} \left| \langle \mathbf{k}_f \sigma' \lambda' | \hat{V} | \mathbf{k}_i \sigma \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (1.17)$$

ここで  $p_\lambda$ 、 $p_\sigma$  はそれぞれ試料の状態が  $\lambda$ 、中性子のスピン状態が  $\sigma$  である確率である。 $|\mathbf{k}\sigma\lambda\rangle$  は中性子の波数ベクトルが  $\mathbf{k}$ 、スピン状態が  $\sigma$ 、試料の状態が  $\lambda$  である状態である。

#### 原子核との散乱

原子核との散乱の相互作用ポテンシャル  $\hat{V}_{nuclear}$  は、ボルン近似を用いて

$$\hat{V}_{nuclear} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_l b_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (1.18)$$

と表せる。ここで  $b_l$  は位置  $R_l$  の原子の散乱振幅である。核反射の微分散断面積は式 (1.17) に式 (1.18) を代入し、以下のように表せる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\sigma, \lambda} p_{\sigma} p_{\lambda} \sum_{\sigma', \lambda'} \left| \langle \sigma' \lambda' | \sum_l b_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) | \sigma \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (1.19)$$

ここで  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  である。

弾性散乱条件 ( $\hbar\omega = 0$ ) では以下の式になる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{l, l'} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})\} \overline{b_{l'}} b_l \quad (1.20)$$

ブラッグ条件を満たすとき、中性子は強く散乱 (コヒーレント散乱) される。散乱振幅  $b_l$  は原子の核スピン状態、同位体により異なる。ランダムに存在している散乱振幅の違う原子からの散乱は干渉を起こさず、バックグラウンドの原因となる (インコヒーレント散乱)。特に異なる核スピン状態、同位体の散乱振幅が逆符号で同じ程度の大きさになる場合、インコヒーレント散乱の割合が大きくなる。本研究の対象物質である Ni は  $^{58}\text{Ni}$  (67%) と同位体  $^{62}\text{Ni}$  (3.66%) の散乱振幅が 1.47 と -0.85 と逆符号で大きさも同じ程度であるため、インコヒーレント散乱の割合が大きく、全散乱断面積  $\sigma = 18.4$  barn のうち、4.8 barn がインコヒーレント散乱になる。

非弾性散乱の 1-フォノン散乱断面積は以下のように表される。

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_{\tau, \mathbf{q}} \frac{\hbar}{\omega(\mathbf{q})} \left| \sum_d \hat{b}_d \exp\{-W_d(\mathbf{Q})\} \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_d}} \right|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) (n(\mathbf{q}) + 1) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \quad (1.21)$$

ここで  $\hbar\omega$  は中性子が失うエネルギー、 $\hbar\omega(\mathbf{q})$  はフォノン生成エネルギー、 $\mathbf{u}$  はフォノン偏極ベクトル、 $M$  は原子質量、 $v_0$  は単位格子の体積である。式 (1.21) からフォノンの散乱強度は  $\mathbf{Q}^2$  に比例することが分かる。 $\mathbf{Q}$  は散乱ベクトル、 $\boldsymbol{\tau}$  は核 Bragg 反射点の逆格子ベクトル、 $\mathbf{q}$  は核 Bragg 反射点から測定点までのベクトルで  $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$  と表せる。 $n(\mathbf{q})$  は Bose-Einstein 因子と呼ばれ、

$$n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega(\mathbf{q})/k_B T\} - 1} \quad (1.22)$$

と表される。 $W_d(\mathbf{Q})$  はデバイウォラー因子とよばれ、熱振動に起因し実効的に散乱振幅を小さくする。 $W_d(\mathbf{Q})$  は次式で与えられる。

$$W_d(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar}{4NM_d\omega(\mathbf{q})} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_d(\mathbf{q})|^2 \{2n(\mathbf{q}) + 1\} \quad (1.23)$$

### 磁気モーメントとの散乱

磁気モーメント間の双極子相互作用で中性子が散乱される場合、ポテンシャル  $\hat{V}_{dipole}$  は

$$\hat{V}_{dipole} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \sum_l \nabla_l \times \left( \nabla_l \times \frac{\boldsymbol{\mu}_l}{r} \right) \quad (1.24)$$

と表せる。ここで  $\boldsymbol{\mu}_n$  は中性子の磁気モーメント、 $\boldsymbol{\mu}_l$  は 1 番目の原子の磁気モーメントを表す。

式 1.17 に式 1.24 を代入し、磁気散乱断面積は以下のように表せる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} = (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} \langle \lambda | (\hat{\mathbf{m}}_{\perp})^+ | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \hat{\mathbf{m}}_{\perp} | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (1.25)$$

ここで  $\gamma$  は中性子の  $g$  因子で 1.9132,  $r_0$  は古典電子半径で  $r_0 = e^2/m_e c^2 = 0.28179 \times 10^{-12}$  cm である。 $\hat{m}_\perp$  は磁気モーメントの散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  に垂直な成分であり、磁気散乱ではこの成分しか散乱に寄与しない。 $\langle \lambda | \hat{m}_\perp | \lambda' \rangle$  はスピン密度のフーリエ変換  $f(\mathbf{Q})$  によって

$$\langle \lambda | \hat{m}_\perp | \lambda' \rangle = \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l) f(\mathbf{Q}) \langle \lambda | \hat{m}_{\perp l} | \lambda' \rangle \quad (1.26)$$

と表される。 $f(\mathbf{Q})$  は磁気形状因子と呼ばれている。磁気形状因子はスピン密度が球対称ではない場合異方性をもつが、球対称項のみで充分なことが多く、本研究でも球対称項のみを用いた。この磁気形状因子は、指数関数の近似式が以下のように与えられている。

$$f(s) = A \exp(-as^2) + B \exp(-bs^2) + C \exp(-cs^2) + D; \quad s = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (1.27)$$

$\text{Ni}^{2+}$  イオンに対して指数関数の係数は  $A = 0.0163, a = 35.883, B = 0.3916, b = 13.223, C = 0.6052, c = 4.339, D = -0.0133$  である。

ハイゼンベルグ反強磁性体における 1-マグノン生成散乱断面積は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \left| \frac{1}{2} g F_M(\mathbf{Q}) \right|^2 \left\{ 1 + \left( \frac{Q_z}{|\mathbf{Q}|} \right)^2 \right\} \frac{1}{2} S \exp(-2W(\mathbf{Q})) \\ &\times \frac{(2\pi)^3 \hbar}{N v_0} \sum_{\mathbf{q}, \tau} (n(\mathbf{q}) + 1) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

式 (1.28) 中の  $\left\{ 1 + \left( \frac{Q_z}{|\mathbf{Q}|} \right)^2 \right\}$  の項は、散乱ベクトルに垂直な磁気モーメント成分のみが磁気散乱強度を与え、かつ磁気モーメントの  $x, y$  成分のみが非弾性散乱強度を与えることを示す。

### 1.4.3 3 軸型中性子分光器

ここで 3 軸型中性子分光器について説明する。3 軸型分光器の特徴はある運動量遷移  $\mathbf{Q}$ 、エネルギー遷移  $\hbar\omega$  を起こした散乱中性子を測定できることである。図 1.24 に本研究で使用した 3 軸型中性子分光器 TOPAN (Tohoku University Polarization Analyzer Neutron Spectrometer) の概略図を示す。TOPAN は日本原子力研究所改 3 号炉内のビームポート 6G に設置されている。原子炉で発

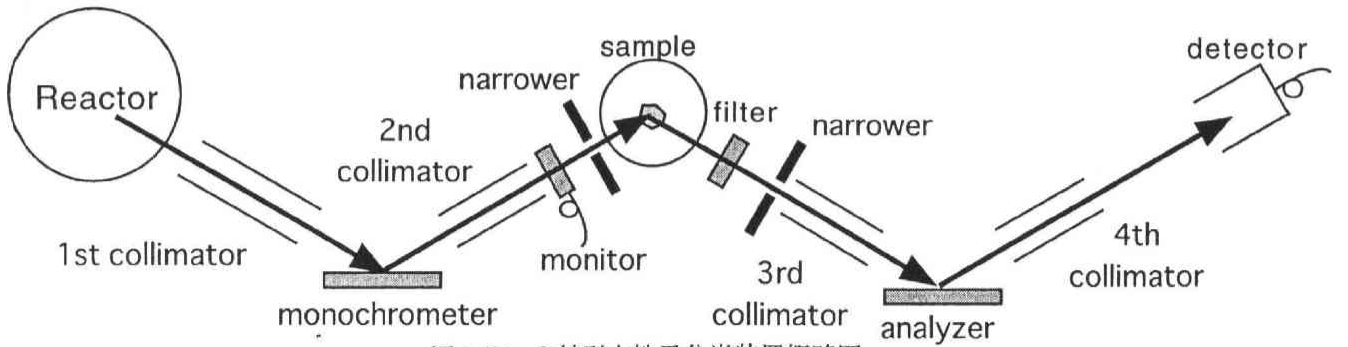


図 1.24: 3 軸型中性子分光装置概略図

生した白色中性子はモノクロメーターによって単色化される。単色化された中性子は試料で散乱され、散乱中性子のうち特定のエネルギーをもつ中性子をアナライザーで分別し検出する。中性子の検出には  $^3\text{He}$  ガス比例計数管が多く用いられる。原子炉からモノクロメーター、試料、アナライザー、

検出器の間のそれぞれのビーム経路には中性子の進行方向の拡がりを抑えるコリメーターが設置されている。コリメーターは熱中性子を遮蔽する Cd メッキした薄い板を平行に何枚も並べた形状をしており、その開き角により分解能が変わる。開き角が小さくなると分解能は良くなるが散乱強度は減少するので、実験に合わせ適切なコリメーターを選択する必要がある。試料の前後にはナローと呼ばれるスリットが設置され、ビーム幅を変えることができる。ビーム幅を絞ることで試料以外からのインコヒーレント散乱を抑え、SN 比を上げることが出来る。モノクロメーターと試料の間には入射中性子の強度に比例する低感度の検出器があり、入射中性子の数をモニターできる。

中性子のエネルギー選択は PG 結晶の (002) ブラッグ反射を利用している。PG(Pyrolytic Graphite) は多結晶であるが結晶粒の c 軸は揃っており、(001) 反射については単結晶とみなせる。しかしモノクロメーター部で単色化した中性子ビームには、選択したエネルギーの中性子だけではなく  $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$ 、... の波長を持った高調波中性子も混じる。このような高調波は通常 PG フィルターを通すことにより、ほぼ取り除くことができる。PG フィルターはある特定のエネルギーにおいて高調波中性子の透過率が極めて悪くなることを利用して高調波をカットしている。そのエネルギーは 14 ~ 15 meV と 30 ~ 31 meV である。反射中性子のエネルギーを例えば 14.7 meV に固定して入射中性子のエネルギーを変えながら実験する場合、反射中性子ビームのパスに PG フィルターを置く。測定強度を比較するため、サンプル上流にあるモニターで通過中性子数をカウントしているが、この場合、サンプル上流にあるモニターではモノクロメータ部で生じた高調波中性子線 ( $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$ 、...) もカウントされる為、選択したエネルギーの中性子数はモニター値より少なくなっている。またビームにおける高調波中性子の割合は入射中性子のエネルギーにより異なるため、補正が必要になる。その補正は PG モノクロメータから出てくるエネルギー  $E_i > 10$  meV をもった入射中性子に対する近似式として

$$1 + A \exp(-3E_i/k_B T_M) \quad (1.29)$$

で与えられる。この補正を cowley 補正と呼ぶ。本研究ではアメリカの Brookhaven 国立研究所で使われている値;  $A = 8.285$ ,  $k_B T_M = 23$  meV を使い cowley 補正を行っている。

図 1.25 に逆格子空間における中性子散乱のダイアグラムを示す。 $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$ 、 $\mathbf{Q}$  はそれぞれ入射中性子、散乱中性子、測定点の波数ベクトルである。モノクロメーター、アナライザーによってそれぞれ  $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$  の長さが変えることができる。また  $2\theta$ 、 $\omega$  を変えることにより  $\mathbf{Q}$  の長さを変えることができる。3 軸分光器がスキャンできる範囲はこの 3 つのベクトルが三角形を作れる範囲に限られる。

#### 1.4.4 分解能

中性子散乱は原子炉から出てくる白色中性子をモノクロメータで選別した中性子を用いるため、特性 X 線を用いる X 線と比べると波長幅が広い。そのため中性子散乱で観測される散乱強度は、有限の大きさの分解能をたたみこんだものになっている。3 軸分光器での分解能関数はモノクロメーターで選択する中性子の波数ベクトルを  $\mathbf{k}_0$ 、それからのズレを Gaussian で近似すると、 $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$  まわりの分解能関数  $R$  は

$$R(\delta\mathbf{Q}, \mathbf{Q}_0) = R_0 \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\delta\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M} \cdot \delta\mathbf{Q}) \right\} \quad (1.30)$$

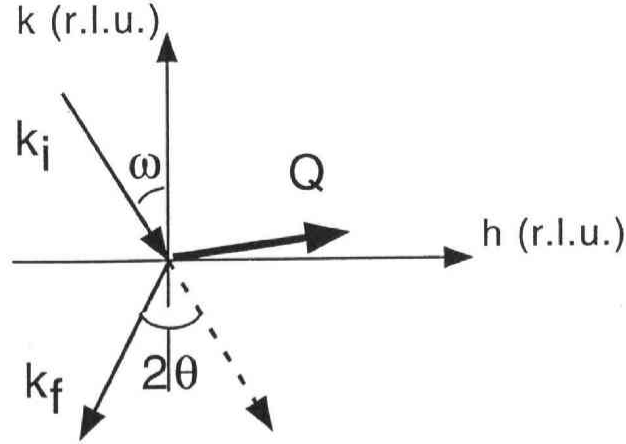


図 1.25: 3 軸型中性子分光装置概略図

となる。 $M$  は分解能行列と呼ばれるもので、モノクロメーター、アナライザー、コリメーターなどによって決まる。この分解能関数は  $(\delta Q, \omega)$  空間で主軸の傾いた楕円体になっている。この楕円体は  $(Q_0, \omega_0)$  によって大きさ、向きが変化する。図 1.26 に右手系における分解能楕円体の模式図を示す。 $h$  軸、 $k$  軸で張った散乱面とそれに対して垂直なエネルギー軸（紙面に垂直、手前側がプラス）を考えている。分解能関数は散乱ベクトルと垂直な方向  $Q_{\perp}$  に対して、 $+\hbar\omega$  方向で  $-Q_{\perp}$  を向く。また散乱ベクトルと平行な方向  $Q_{\parallel}$  に対して、 $\Delta E = 0$  ではほぼ  $Q_{\parallel}$  に垂直に立っているが、 $\Delta E > 0$  では  $+\hbar\omega$  方向で  $+Q_{\parallel}$  を向く。これを散乱面上で描くと図 1.26 のようになる。散乱面に投影した分解能楕円体には、 $\hbar\omega > 0$  を薄い灰色、 $\hbar\omega < 0$  を濃い灰色で示している。このように分解能が傾いているため、スピン波、フォノンの分散面の傾きが合っている場合、よりピークがシャープになる。中性子散乱実験は実験時間が限られているため、出来るだけシャープなスペクトルが得られるよう予め分解能楕円体の形を考慮して実験する必要がある。分散面と分解能の傾きが合っていると予想される領域は focusing side と呼ばれる。図 1.26 の散乱面に灰色で Focusing side を示す。

## 1.5 幾何学的フラストレーションの強い系の磁気励起

奇数個のスピンを含むループの系について、反強磁性的にスピンを揃えようすると、スピンの向きが揃ってしまうスピ対が必ず生じる（図 1.27(a)）。例えば二次元では三角格子、三次元では正四面体格子、面心立方格子がそれにあたる。このようなスピン系では、幾何学的に強いフラストレーションを抱えている。

三角格子において、単純に最隣接スピン間の交換相互作用  $J(< 0)$  のみ考慮すると、スピンは平行反平行に配列する場合のエネルギー  $-4|J|S^2$  よりも、互いに  $120^\circ$  の角を持ち配列したエネルギー  $-6|J|S^2$  の方がより安定になる（図 1.27(b)）。3 角格子角度配列するスピン系の  $T_N$  を分子磁場近似で計算すると

$$T_N = \frac{1}{2} 2z|J| \frac{S(S+1)}{3k_B} \quad (1.31)$$

となる。ただし、 $z$  は最近接格子数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $J$  は最隣接スピン間の交換相互作用、 $S$  はスピン量子数である。磁化率は  $T > T_N$  でキュリーワイス則に従い、 $T < T_N$  では  $\chi_{\perp}(T) = \chi_{\parallel}(T) = \chi(T_N)$

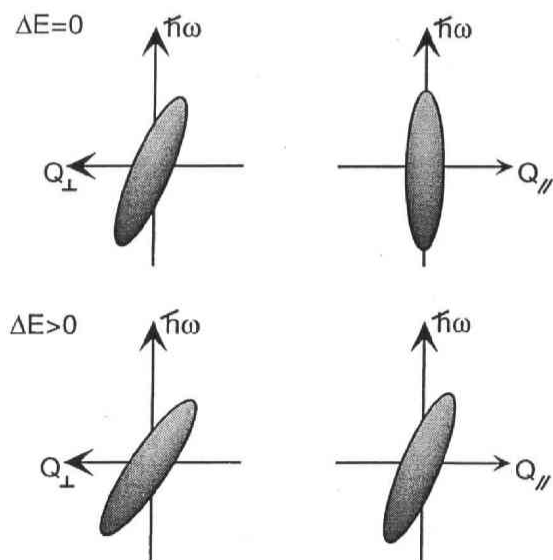
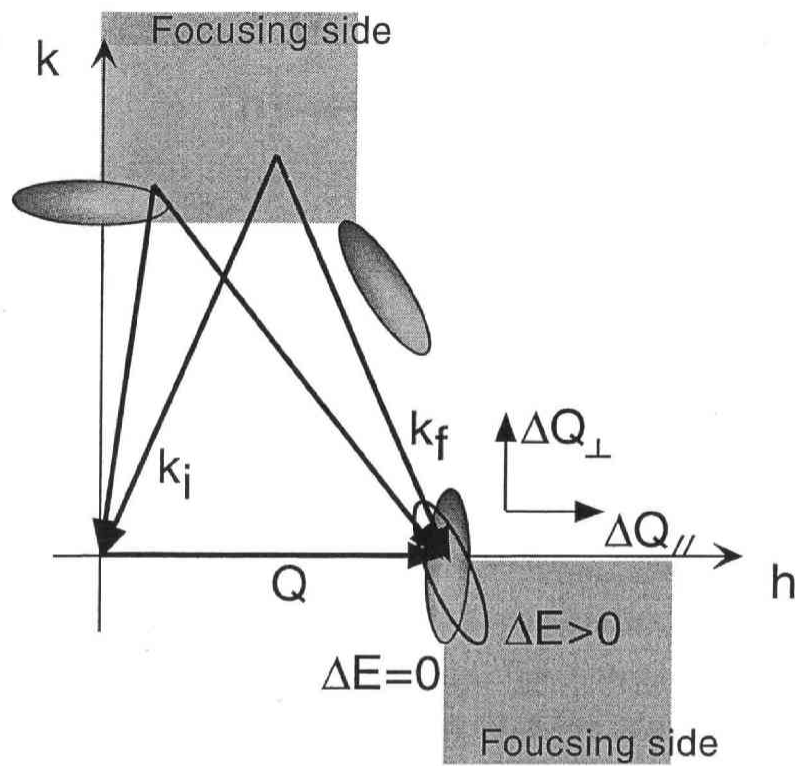


図 1.26: 散乱面における分解能楕円体の傾き。ただし右手系の座標で描いている。

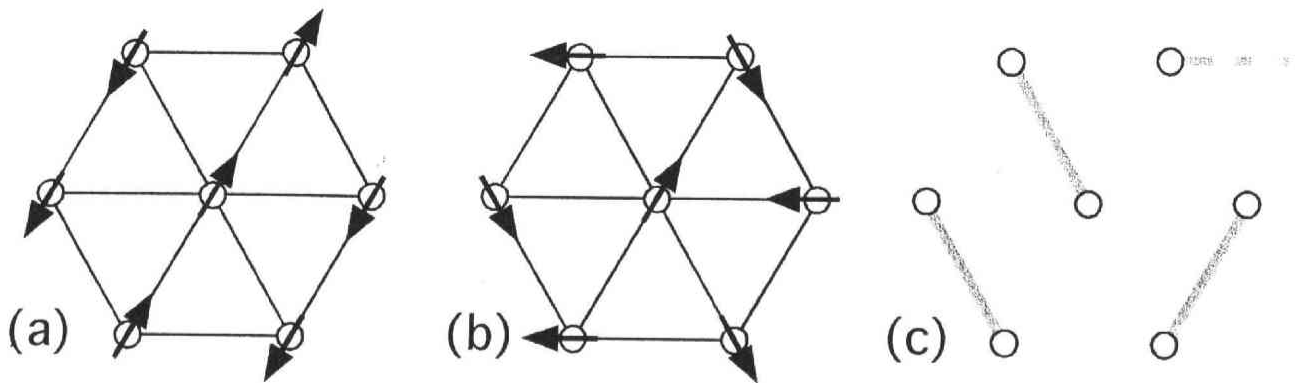


図 1.27: 三角格子におけるスピントラストレーション (a) 平行反平行型反強磁性 (b) 角度配列型反強磁性 (c) RVB 状態

となり、温度、方向に依存しなくなる。三角格子角度配列スピンをもつ物質のなかで  $\text{VCl}_2$  は比較的分子場近似がよく成り立つが [35]、相互作用のイジング性、 $xy$  性が大きくなると分子磁場の理論から外れることが多い。

このような幾何学的スピントラストレーションを抱えた系では、スピン量子数が小さくなると量子効果が強く現れる。その様な系ではしばしば、長距離磁気秩序は低温まで抑制される。P. W. Anderson は  $S=1/2$  の二次元三角格子で最隣接原子間に反強磁性的な交換相互作用が働いている系について、角度配列反強磁性状態 (図 1.27(b)) と RVB (Resonating Valence Bond) 状態 (図 1.27(c)) のエネルギーを計算し、RVB 状態の方がより安定であることを示した [36]。RVB 状態は、スピンスingレットを組むスピン対の結合が結晶中を自由に動き回る状態で、スピンスingレットを組むことによりスピン系の持つエントロピー  $R \ln(2S+1)$  が 0 になる。スピンが固まって動かない図 1.27(b) の状態を Spin solid、スピンスingレットの結合が自由に結晶を動き回る図 1.27(c) の状態を Spin liquid と呼ぶ。

三次元でもこのようなスピントラストレーションが観測されている。図 1.28 にパイロクロアの結晶構造を示す。パイロクロア、ラーベス、スピネル構造は磁性イオンだけ取り出すと四面体の頂点が三次元的に連なったネットワークを構成している。四面体をひとつかたまりとしてみると面心立方構造である。スピンは反強磁性的な磁気相関のある四面体の中で強いスピントラストレーションを受け、磁気秩序は低温まで抑制される。多くのパイロクロア化合物は最低温まで磁気秩序を示さず、磁化率はスピングラス的な振る舞いを示す。

このような物質で最近、Spin liquid を思い起こさせるような特異な短距離のスピン揺らぎが観測されている。図 1.29 にラーベス化合物  $(\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{Mn}_2$  の励起エネルギー 10 meV、散乱面  $[110]$ - $[001]$  における磁気散乱強度マップを示す [38]。  $(\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{Mn}_2$  は最低温まで磁気秩序を示さず、金属伝導を示す。測定は  $T = 10 \text{ K}$  で行われている。磁気散乱は  $\mathbf{Q}=\mathbf{K}+\mathbf{q}$ ;  $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトル、 $\mathbf{q}=(3/4, 3/4, 0)$  にピークを示している。この点は  $(\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{Mn}_2$  の母体物質  $\text{YMn}_2$  ( $T_N = 100 \text{ K}$ ) の磁気ブラッグ反射 (001) と一致しない。また、この磁気散乱強度は  $fcc$  ブリルアンゾーン境界に沿って伸びている。このスピン揺らぎシグナルの逆相関長は  $[110]$  方向に  $\kappa = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $[001]$  方向に  $\kappa = 0.58 \text{ \AA}^{-1}$  であり、相関長は最隣接原子間の間隔より小さい。これと同様なスピン揺らぎがパ



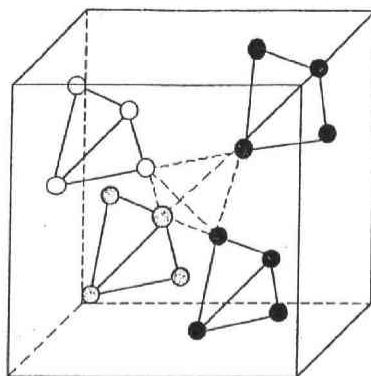


図 1.28: 磁性原子のみを取り出したパイロクロアの結晶構造。正四面体内の結合を黒線、正四面体間の結合を点線で示している。

イロクロア反強磁性体  $\text{CsNiCrF}_6$  [37]、スピネル  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [39] でも観測されており、この磁気散乱の異常な  $Q$  依存性は、幾何学的なスピンプラストレーションによるものと考えられている。

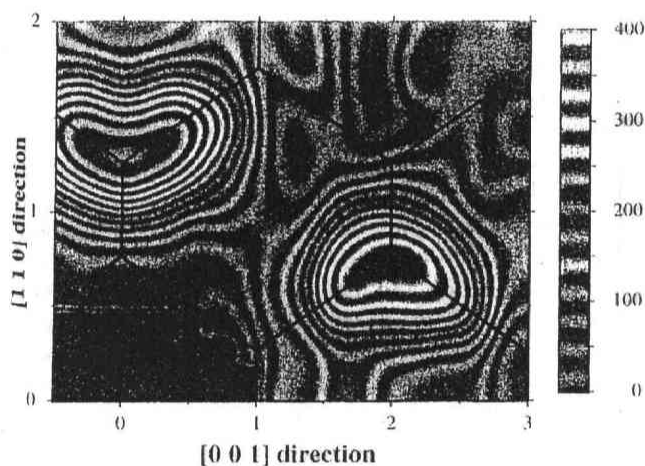


図 1.29:  $(\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{Mn}_2$  の  $T = 10 \text{ K}$ 、励起エネルギー  $10 \text{ meV}$ 、散乱面  $[110]$ - $[001]$  における磁気散乱強度マップ。黒線は fcc ブリルアンゾーン境界を示す。

$\text{NiS}_2$  の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンは面心立方格子を形成する。面心立方格子に反強磁性的な相関が働いた場合、三角格子同様、必ず損をするスピン対が生じ、幾何学的なスピンプラストレーションが内在する。スピンが平行反平行に配列する場合のエネルギーと、互いに  $\cos\theta = -1/3$  ( $\theta = 109.5^\circ$ ) となる角度で配列する場合のエネルギーは、 $-8|J|S^2$  で等しくなる (図 1.13)。角度配列構造の場合、fcc 構造の対称性は保たれるので、スピン系は磁気秩序後も強いプラストレーションを抱える。しかし多くの物質では他のほんの僅かな相互作用、例えば磁気異方性エネルギー、第二近接交換相互作用などによって結晶の対称性が低下し、スピンプラストレーションは解放される。 $\text{NiS}_2$  の結晶構造は前述したように  $[111]$  方向に三回対称軸があり、角度配列型の反強磁性構造をとっている。このことから  $\text{NiS}_2$  においても、強い幾何学的スピンプラストレーションの存在が示唆される。



## 1.6 研究の目的

遍歴電子反強磁性体自体それほど数は多くないが、これまで行われてきた中性子散乱の結果、遍歴電子反強磁性体には共通して逆格子空間で反強磁性磁気反射点に高エネルギー、高温まで局在するスピン揺らぎが観測されている。このようなスピン揺らぎは、局在電子磁性体の低エネルギー励起を説明するスピン波描像、遍歴電子強磁性体の高エネルギー励起を記述するストーナー模型、または弱い遍歴電子強磁性体の磁気励起を説明する SCR 理論などでは理解できない。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  はモット転移に際し、結晶構造を変えないばかりか金属相においても絶縁体相と同じ磁気構造を持つ反強磁性秩序を示すことから反強磁性絶縁相と反強磁性金属相のスピン揺らぎを系統的に研究するのに非常に適した系といえる。このような魅力的な系にも関わらず、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は結晶育成の困難さからスピンドYNAMICSを調べる中性子散乱実験は全く行われてこなかった。本研究では遍歴電子反強磁性体で観測されている特異なスピン揺らぎに着目し、モット絶縁体  $\text{NiS}_2$  の磁気励起と比較することにより高温、高エネルギーまで反強磁性ブラッグ点に残る遍歴反強磁性体のスピン揺らぎと磁性の関係を明らかにすることを目的にしている。

加えて、土台となる  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図は研究者間で、特に金属-絶縁体転移境界近傍でネール温度、金属絶縁体転移温度にばらつきが見られていた。金属絶縁体転移がネール温度以下で起きているのか、それともネール温度で起きているのかという違いは、金属-絶縁体転移の描像に関わる重要な点である。そこで本研究では中性子散乱実験の前段階として、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶を用いた中性子回折、電気抵抗、一様磁化率、X線回折実験を行い、新たに磁気相図を作り直した。金属絶縁体転移と静的な反強磁性磁気秩序との相関を調べることも本研究の目的の1つである。

最近、幾何学的なスピンプラストレーションが強く働いている系；ラーベス化合物 ( $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}$ ) $\text{Mn}_2$ 、パイクロア反強磁性体  $\text{CsNiCrF}_6$ [37]、スピネル  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [39] では、Spin liquid 状態を思い起こさせる特異なスピン揺らぎが観測されている。それらの物質では、強いスピンプラストレーションのために長距離磁気秩序は抑制されている。スピン揺らぎは逆格子空間上で磁気反射点の周りではなく、*fcc* ブリルアンゾーン境界に分布し、非常に短い相関長（＜最隣接原子間の間隔）で揺らいでいる。 $\text{NiS}_2$  の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンはラーベス、パイクロア、スピネル化合物に比べ構造が簡単な面心立方格子を形成し、磁化容易軸の対称性から角度配列型の反強磁性構造をしている。さらにスピン構造の対称性から、強い幾何学的なスピンプラストレーションを受けていることが示唆されている。そこで  $\text{NiS}_2$  の中性子散乱実験から *fcc* 格子における反強磁性秩序のスピンプラストレーションという非常に根本的な問題についても明らかにすることを目指す。

## 第2章 単結晶育成

### 2.1 単結晶育成要旨

本研究の目的は単結晶試料を用いた中性子回折実験、諸物性測定による  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  磁気相図の作成と中性子非弾性散乱実験による動的な磁性の研究である。中性子非弾性散乱実験において、そのシグナルは非常に強度が弱いので、十分な SN 比を得るためには良質な大型単結晶が必要となる。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は高温で S、Se が解離するため、気相からの単結晶育成が適している。その際、高融点の Ni を気化する媒体としてハロゲンガスを用いる。本研究では塩素と臭素を使った。育成した単結晶は用いたハロゲンガスにより次のような特徴があった。塩素による育成の場合、結晶成長速度が遅く、大型単結晶が出来にくい、結晶性のよい単結晶が出来る。臭素による育成の場合、結晶成長速度が速く、大きい結晶性悪いものが出来てしまう。そこで塩素育成では出来るだけ大きな単結晶を、臭素育成では出来るだけ結晶性の良い単結晶の育成を目指した。後に述べる結晶育成パラメータを変え、塩素、臭素育成それぞれの目的に合う最適条件を探した。

その結果塩素育成では体積 0.08 cc、モザイクネス  $0.2^\circ$  の単結晶を再現よく育成できた。また臭素育成では体積 0.1 cc、モザイクネス  $0.6^\circ$  の単結晶の育成に成功した。臭素育成単結晶のモザイクネスは塩素育成結晶に比べ 3 倍悪いが、中性子非弾性散乱実験が充分行える範囲に収まっている。以下では単結晶育成について、ハロゲンガスを使った気相からの単結晶育成方法原理、多結晶粉末作成方法、単結晶育成方法に分けて述べる。

### 2.2 単結晶育成方法原理

#### 2.2.1 気相化学輸送法

一般に高温で分解する物質の単結晶育成は気相から結晶を析出させる方法を使う。原料粉末を気化するには、物理的に昇華する方法 (physical vapor transition) と化学反応でガスにする方法 (chemical vapor transition) がある。物理的に昇華させるのに比べ、化学反応を用いた方が低い温度で気化することができる。気化させる化学反応物質としてハロゲンをつかった場合、 $1000^\circ\text{C}$  以下という通常の電気炉で比較的簡単に得られる温度で気化できることから、高温で分解する物質の単結晶育成には化学反応による結晶育成が広く用いられている。

ハロゲンと原料物質が反応してできた気体を封じ込めて結晶育成させる方法を封管法、両端を開け流す方法を開管法とよぶが、硫化物カルコゲナイト  $\text{NiS}_2$  の単結晶は封管法による育成が報告されている [40]。

\*は以下の collimation での値 :  $15'-10'-60'$ -B  $E_i = E_f = 14.7 \text{ meV}$  PG (after+mono)

実際の育成に用いた封管法の模式図を図 2.1 に示す。原料粉末とともにハロゲンガスが封管されている。原料粉末が置いてある部分は温度  $T_1$ 、逆側の先端部は温度  $T_2$  に保たれ、その間は連続的に温度勾配がある。

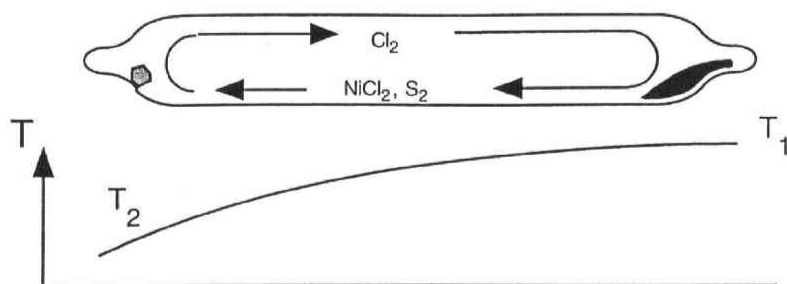
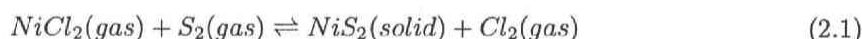


図 2.1: 封管法模式図

原料粉末  $\text{NiS}_2$  (solid) とハロゲンガス ( $\text{Cl}_2$ ) の反応は次式のようにになる。



式 (2.1) において左向きの反応は吸熱反応である。この反応が原料粉末部において温度 ( $T_1$ ) で平衡になっている。Gas が拡散もしくは対流で、低い温度 ( $T_2$ ) の領域に達すると平衡は右向きにずれ、 $\text{NiS}_2$  (solid) が析出する。ごく微量ずつ析出する事、結晶表面上で原子が拡散移動するのに十分な温度に保たれている事 という条件が満たされれば、結晶表面上に付着した原子は  $\text{NiS}_2$  構造の安定なサイトに組み込まれ、結晶が安定に成長する。

低温部で解離した微量の  $\text{Cl}_2$  は、拡散もしくは対流により高温部（原料粉末側）に移動し、そこでまた  $\text{NiS}_2$  と反応する。 $\text{Cl}_2$  は繰り返し循環して原料粉末を結晶表面に運ぶ。このような結晶成長法を気相化学輸送法とよぶ。

結晶の成長速度はハロゲンと原料の化学反応の速度、および気体の輸送速度に依存する。関連する結晶育成のパラメータとして、前者からハロゲンガスの種類、後者からハロゲンガス充填圧、石英管の内径および長さ、温度勾配および全体平均温度がある。パラメータは結晶成長にどのように影響するか、以下に化学反応および気体輸送の原理を述べる。

## 2.2.2 化学反応（ハロゲンガスによる違い）

結晶成長を熱力学的に考える場合、結晶育成状態は熱的、力学的平衡が結晶、気相（もしくは融液層）間に成立しており、変化は分子の移動のみを考えればよい。そこでギブスの自由エネルギー  $G$  を熱力学ポテンシャルとして議論する。

ギブスの自由エネルギーの変化  $\Delta G$  は、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、エントロピー変化  $\Delta S$ 、温度  $T$  を使って、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

と表せる。 $\Delta H$ は吸熱反応の場合負になり、放熱反応の場合正となる。S. R. Butler らはハライド: $\text{NiCl}_2$  (gas) or  $\text{NiBr}_2$  (gas) を生成する向きの反応における  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  の値を計算して、以下の結果を得た [41]。(表 2.2.2)

ハライド生成エンタルピー、エントロピー		
halogen	$\Delta H$ at 298 K	$\Delta S$ at 298 K
$\text{Cl}_2$	$51 \pm 5 \text{ kcal/mole}$	$58 \pm 2 \text{ cal/(mole}^{\circ}\text{K)}$
$\text{Br}_2$	$48 \pm 10 \text{ kcal/mole}$	$63 \pm 2 \text{ cal/(mole}^{\circ}\text{K)}$

高温でのデータがないため表 2.2.2 の 298 K での値を使って結晶育成温度 ( $\sim 750^{\circ}\text{C}$ ) での  $\Delta G(T)$  をプロットすると図 2.2 のようになる。この結果から、塩素よりも臭素の方がよりハライドを生成し

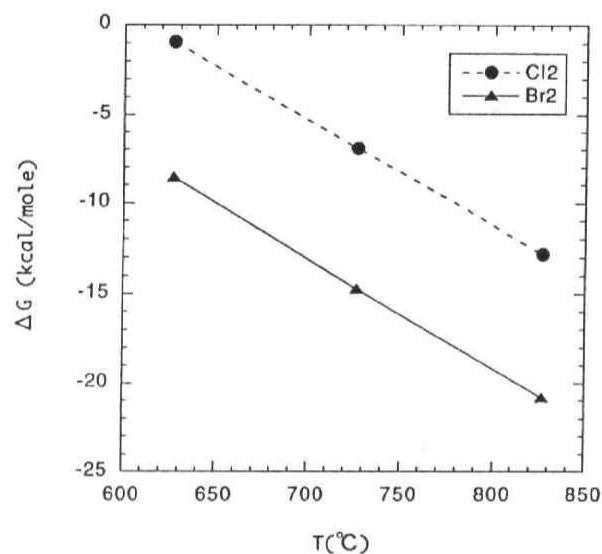


図 2.2: 化学反応ポテンシャル  $\Delta G$

やすい事が分かる。

しかし、化学反応速度が速すぎると結晶表面上で均一な結晶成長が起きず、結晶配列に乱れが生じてしまう。図 2.3 に臭素ガスの充填圧が高すぎる場合の単結晶の写真を示す。この写真では (111) 面

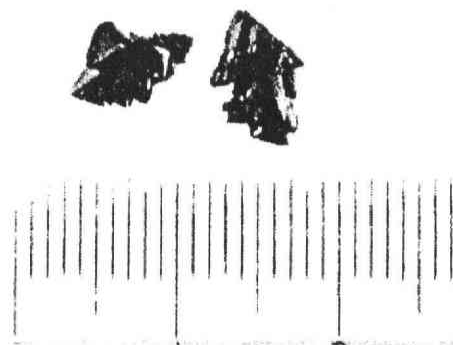


図 2.3: 臭素封入単結晶

の小さな正三角形が幾重にも積み重なっているのが見える。臭素によるハライド生成速度が速すぎ

て、大きな面に成長するまえに原子が積み重なってしまっているためである。それに比べ塩素封入による単結晶育成は、ハライド生成速度が適当である為きれいな多面体をなす結晶ができる（図 2.4）。

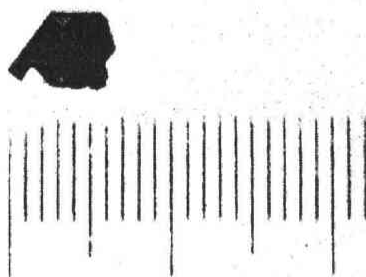


図 2.4: 塩素封入単結晶

中性子散乱で核反射のロッキングカーブを測定すると、結晶配列の乱れがピークの半値幅に現れる。乱れが小さい場合、ピーク幅は装置の分解能と同じ程度になる。図 2.5 に核反射 (200) のロッキングカーブを示す。

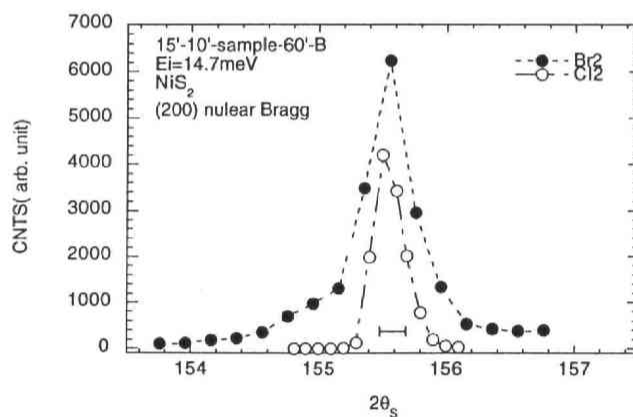


図 2.5: 臭素および塩素による単結晶の中性子回折、核反射 (200) ロッキングカーブ。コリメーションは 15'-PG-10'-sample-60'-B。図中の横向きのパバーにより分解能の幅を示す。

臭素封入結晶は、臭素の充填圧を極力減らし、化学反応速度を抑えることにより、結晶配列の乱れを抑えた結晶である。それでも臭素封入結晶は塩素封入結晶と比べて半値幅が約 2 倍大きいうえ、裾を引いていた。しかし、中性子非弾性散乱には充分使える程度の乱れであるため、臭素封入による単結晶も非弾性散乱実験に使用した。

### 2.2.3 気体輸送

気体は拡散、対流によって原料部から結晶析出部に輸送される。図 2.6 に拡散課程を模式的に示す。温度  $T_1$  の領域と温度  $T_2$  の領域が、長さ  $l$ 、断面積  $S$  の経路で繋がっているとき、1 から 2 への

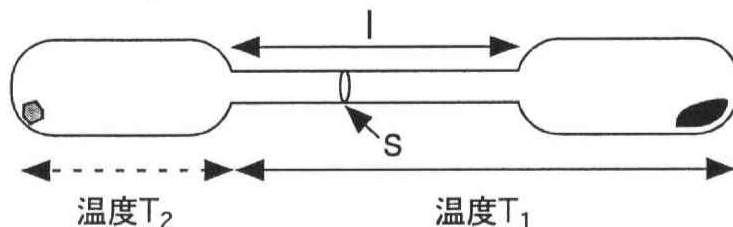


図 2.6: 拡散課程模式図

輸送速度は式 2.3 で表せる。

$$v = \frac{DS\Delta P}{lRT} \quad D: \text{拡散係数}, \Delta P = P_1 - P_2, T = \frac{T_1 + T_2}{2}, R: \text{気体定数} \quad (2.3)$$

輸送速度は経路の断面積に比例し、長さに反比例する。したがって、内径が大きく、短い石英管を使うと輸送速度が上昇する。また拡散係数  $D$  は全圧に反比例する。つまり全圧が低いときは分子の平均自由行程も大きいため、気体は主に拡散により輸送される。

全圧が 1 atm 程度になると、拡散による輸送速度は低くなるが、対流による輸送が始まる。図 2.7 に対流課程の模式図を示す。対流による輸送速度は、

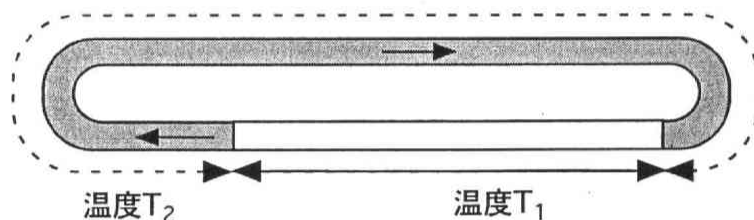


図 2.7: 対流課程模式図

$$v \sim \Delta P \sum P \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \sum P: \text{全圧}, \Delta P = P_1 - P_2 \quad (2.4)$$

と表せる。対流による輸送速度は全圧に比例する。

ハロゲンガス充填圧と全圧は比例している。また、全圧と、輸送速度、結晶成長速度は密接に関係しているため、結晶成長速度はハロゲンガス充填圧に依存する。図 2.8 にハロゲンガス充填圧に対する結晶成長速度を示す。結晶成長速度は、低圧では拡散速度に、高圧では対流速度に依存する。本研究では全圧は 1000 K で 2 atm 以上になっているため、輸送速度は主に対流速度に依存している。したがって結晶は輸送速度が高いほど速く大きく成長するが、低温部での過飽和度が高すぎると、結晶核が多数発生し、効率よく結晶が育成しない。原料がそれぞれの結晶成長に使われ、1つの結晶と

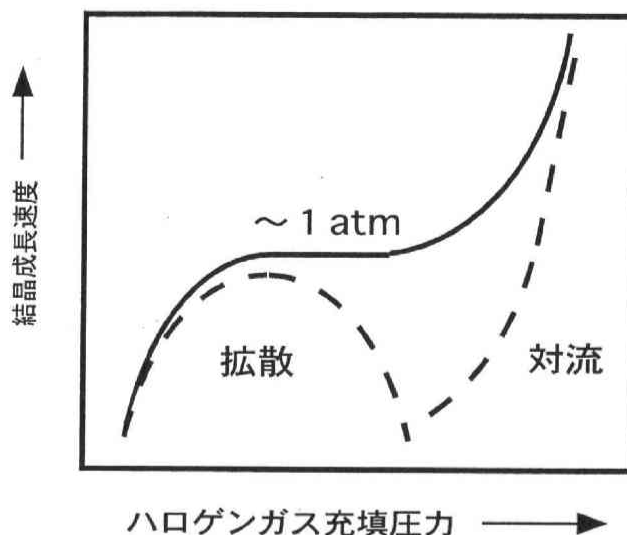


図 2.8: ハロゲンガス充填圧にたいする結晶成長速度

しては大きくならないためである。過飽和度を決めるパラメータは、温度勾配、ハロゲンガス充填圧である。図 2.9 に塩素充填圧 (a) 0.6 atm (b) 0.4 atm で育成した単結晶を示す。温度勾配、全体温度を同じ条件にして育成したものである。図 2.9(a) では石英管の先端に 5 つの結晶核が出来ている。低温部での過飽和度が大きすぎる事が原因と考えられる。(b) では結晶核がちょうど 1 つだけ結晶核が生成し、大きく成長している。このように結晶核が多数出来ない範囲でできるだけ大きく育つ過飽和度の条件：ハロゲンガス充填圧、温度勾配を見つけることが重要であるが、それらは試行錯誤により決める事が多い。

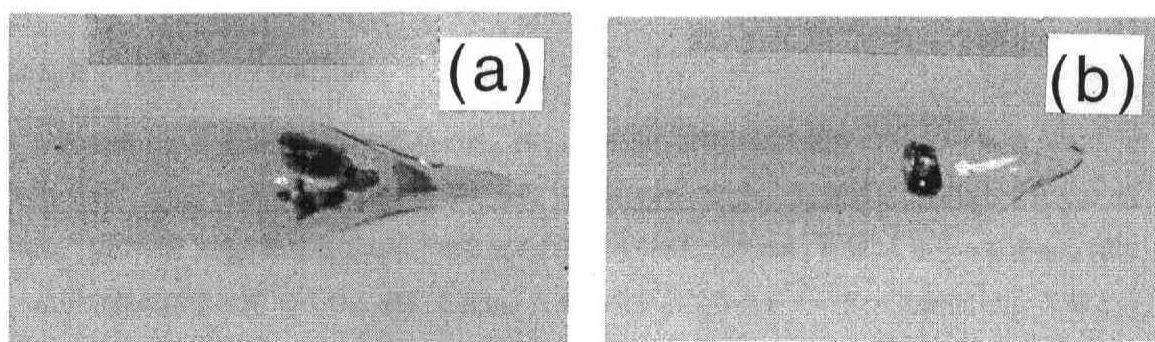


図 2.9: 塩素封入単結晶 (a) 塩素充填圧 0.6 atm (b) 0.5 atm



## 2.3 多結晶粉末作成

多結晶粉末は気相反応により作成した。モル比通りに秤量した物を焼成すると S（または Se）欠陥の多い多結晶ができる傾向があるため、S、Se は 5% 多く秤量する。原料は純度 99.999% の粉末を使った。(Nickel, Sulfur: Powder, 99.999%, RARE METALLIC Co. Ltd. Selenium: #200, 99.999%, 高純度科学研究所)

気相反応は石英管に原料を閉じこめて焼成するため、石英管の洗浄に気を使う必要がある。本研究では以下のような手順で石英管を洗浄した。まず石英管を切る時は必ずフレーク状の石英が管内部に飛び散るため、エタノールをしめらせたティッシュ等でフレークを除去する。次に内壁に付着している重金属を洗浄するために、先端を丸めた石英管に硝酸（41 重量%濃度）を 1 時間程度入れておく。硝酸を取り出した後、蒸留水で超音波洗浄をする。最後に石英管を赤熱するまでガスバーナーで熱し、石英管内部の傷を消す。

焼成は以下のように行った。秤量した粉末を石英管に入れ、拡散ポンプで  $10^{-6}$  torr まで排気し、封じ切る。それを横置型管状炉に入れ、 $720^{\circ}\text{C}$  で 1 週間焼成する。その際、炉の温度勾配に注意する必要がある。炉の断熱が不十分で温度勾配がきつくなり、石英管先端部で硫黄、セレンの沸点それぞれ  $444$ 、 $685^{\circ}\text{C}$ ）以下になってしまうと、違う硫化物 ( $\text{NiS}$ 、 $\text{Ni}_7\text{S}_6$  等) が生成してしまう。

管状炉から石英管を取り出すときは、余分な S、Se を取り除くためにクエンチする。焼成物を取り出すために石英管を割るときは、ダイヤモンドカッターで管のまわりを 1 周、十分に傷をつけてから割る。力で無理に割ると、石英のフレークが粉末に混入してしまう。

多結晶粉末は乳鉢で粉砕したあと、X 線ディフラクトメーターで単相化を確認した。本研究では  $\text{NiS}_2$  の S を 0 ~ 50% も Se で置換するため、組成が不均一になる可能性がある。1 回の焼成で単相の多結晶試料が得られるが、均一性の為、焼成、粉砕を 2 行程繰り返した。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は空気中の酸素と反応して経年変化するという報告があるため、多結晶粉末は真空容器に保存する必要がある。

### 2.3.1 characterization

多結晶粉末の組成は格子定数から決めた。 $\text{NiS}_2$  と  $\text{NiSe}_2$  は同じ結晶構造（パイライト型: Pa3）であり、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は固溶体となる。格子定数は Vegard 則を満たし、Se 置換に比例して大きくなる。 $\text{NiS}_2$ 、 $\text{NiSSe}$  と  $\text{NiSe}_2$  の室温での格子定数値それぞれ  $5.688\text{\AA}$ 、 $5.713\text{\AA}$ 、 $5.960\text{\AA}$  から  $x$  を決めた [42]。

格子定数は標準物質 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Si) を使い、X 線粉末ディフラクトメーターで測定した。X 線として  $\text{CuK}\alpha$  線を使っているため、低角側では  $k\alpha_1$  線と  $k\alpha_2$  線が分離していない。正確な反射角を決めるため、高角 ( $2\theta > 80^{\circ}$ ) での反射で、標準物質の反射に重ならない反射を測定した。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  で  $0 < x < 0.8$  では標準物質として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : (134)(226)、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  : (520)(521) 反射点を測定した。(図 2.10)  $x > 0.8$  では Si を標準物質として使い、Si : (331)(422)、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  : (422)(431)(511) を測定した。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は立方晶であるから 1 つの反射から格子定数が求まるが、最小 2 乗法により上記の複数の点で最も合う格子定数を計算した。



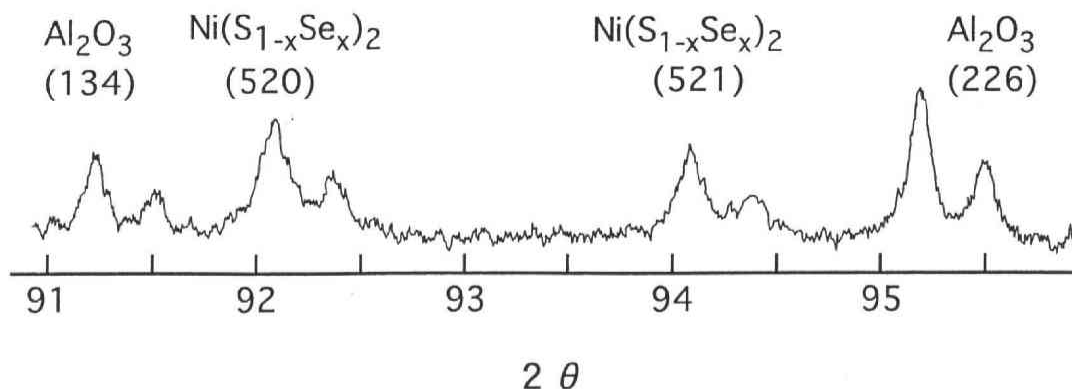


図 2.10: 粉末X線ディフракトメーターのデータ。X線源は  $\text{CuK}\alpha$  線 (40 kV×30 mA) を使用した。また、基準物質として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder を混ぜている。

## 2.4 単結晶育成

### 2.4.1 塩素封入

塩素、臭素とも劇毒物であるため取り扱いには慎重におこなわなければならない。塩素は常温で気体であり、臭素は常温で液体であるため、取り扱い、封入方法が異なる。塩素はボンベとして市販されているものを利用できる。但しボンベのレギュレータは、耐腐食性のあるものを使う\*。臭素は常温で液体であるが揮発性が高く、また水と反応してしまうため保存に注意を要する。保存は栓付きフラスコ等ガラス製の密閉容器に、純硫酸とともに入れておくこと比重の軽い純硫酸が膜となり上を覆い、臭素の揮発を防ぐことが出来る。臭素、純硫酸の入った容器は念のため常に排気しているドラフトに保存する。図 2.11 に塩素封入装置の模式図を示す。

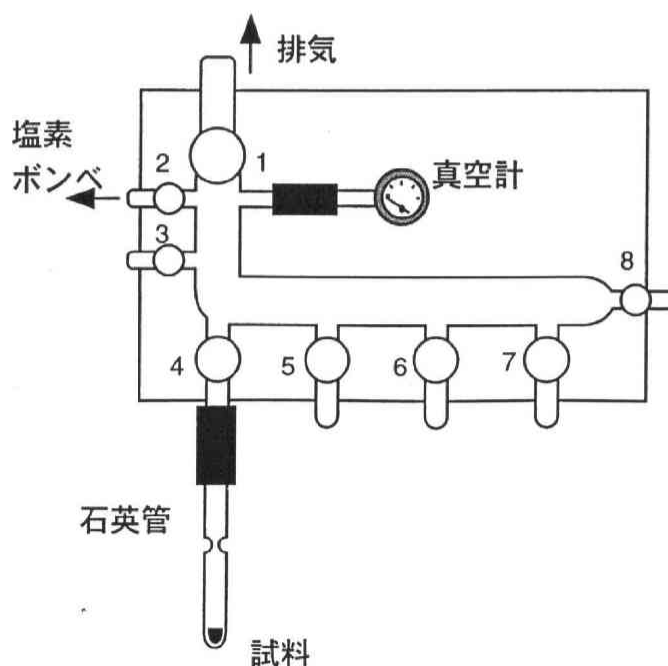


図 2.11: 塩素封入装置

\*例えば 住友精化 高純度ガス用 s 形液化ガス用調整弁 SSR-020

真空コック 1 から排気する。コック 4～7 には塩素封入する石英管をゴム管でつなぎ、コック 2 には塩素ボンベへつなぐ。十分に排気した後、コック 1 を閉じ、コック 2 から塩素を希望する圧力まで入れる。ガス圧が平衡になってからコック 4～7 を閉じ、ガスバーナーで石英管を封じ切る。封入が終わったらコック 8 にホースをつなぎ、速やかに塩素ガスレギュレータを窒素ガスで 10 気圧で 5 分間バージする。バージをしないと塩素ガスレギュレータは腐食されてしまい、真空排気時のものの原因になる。

塩素封入育成では、体積  $\sim 0.1$  cc の単結晶を再現よく育成することができた。その条件を表 2.4.1 にしめす。

塩素封入育成条件					
塩素充填圧	原料粉末量	石英管内径	石英管長さ	高温部温度	低温部温度
0.40 atm	0.5g	10 $\phi$	14 $\sim$ 16 cm	760°C	720°C

またその時の炉の温度勾配を図 2.12 にしめす。他の重要な条件として、封入前の真空度があげられ

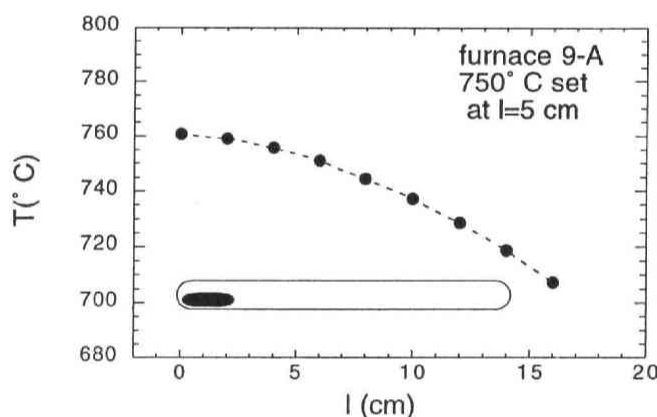


図 2.12: 塩素育成時の炉の温度勾配

る。本研究の初期において、湿気の多い夏よりも乾燥している冬の方が大きな結晶ができる傾向があった。そこで、東北大学理学部附属ガラス研修センターに密封性の高い封入装置の作成を依頼した。この封入装置を使い、ベーキングを念入りに行い、高真空 ( $5 \times 10^{-5}$  torr) まで排気することにより、季節に関わらず再現よく  $\sim 0.1$  cc の単結晶を育成することができた。

## 2.4.2 臭素封入

臭素を真空封入する場合、臭素は蒸気圧が高いので冷やして固化しなければならない。臭素の融点は  $-7.2^{\circ}\text{C}$  であるから、液体窒素で固化できる。臭素を保存容器から封入用の密閉容器へドラフト内で移し替える。その際、液体の臭素、純硫酸は劇薬なので手、床等にこぼさないよう気をつける他、手袋等で手を保護する。臭素の揮発ガスも濃度が高いため、触れると皮膚がただれる。できるだけ揮発ガスに触れないよう作業する。注射器で保存瓶の純硫酸の下にある臭素だけを吸い取り、容器に移した後、容器を液体窒素の入ったビーカーで冷やす（注射器は洗浄した後、廃棄）。図 2.13

に臭素封入装置の模式図を示す。臭素が固化した状態で封入装置にゴム管でつなぎ、容器内の空気

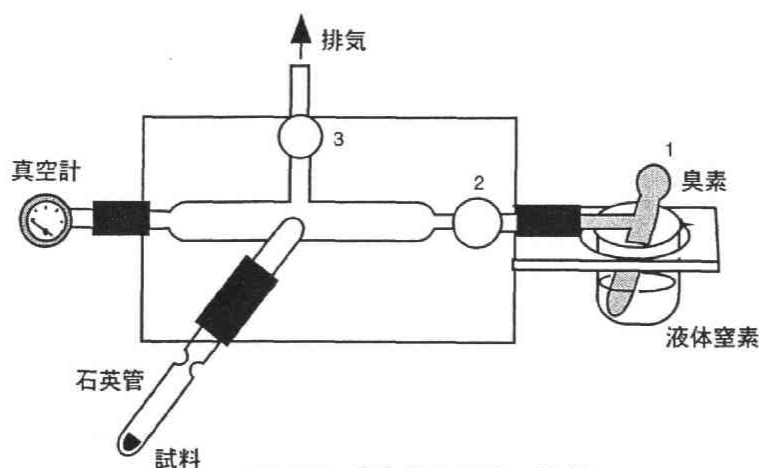


図 2.13: 臭素封入装置の模式図

を排気する。充分排気したら、いったん臭素容器の口 1 を閉じ、液体窒素の入ったビーカーを外し、ドライヤーで臭素容器を暖め臭素を気化させる。充分臭素が気化したら、真空系のコック 3 を閉じ、臭素容器の口 1、コック 2 を開ける。希望の圧力になるまでドライヤーで臭素を気化させ、石英管をガスバーナーで封じ切る。外気温が低い場合、封入装置の内壁に臭素が結露してしまうので、ヒーター線等で全体をベーキングしてから封入する必要がある。臭素封入終了後は装置全体をドラフトに入れ、臭素ガスを封入容器から追い出す。その際にも、臭素ガスが皮膚に触れないよう注意する。余った臭素は純硫酸の入った保存容器に戻す。真空計、封入装置の中には臭素が結露しているので、封入後必ず洗浄する。

臭素封入育成では、0.3 cc 程度の結晶性の悪い大型単結晶が比較的簡単に得られる。結晶のサイズは小さくなるが、中性子散乱で使える結晶性の良い単結晶を得るために、臭素充填圧、炉の温度勾配を抑えた。その結果、体積 0.1 cc の比較的結晶性の良い単結晶を育成することができた。その条件を表 2.4.2 にしめす。

臭素封入育成条件					
臭素充填圧	原料粉末量	石英管内径	石英管長さ	高温部温度	低温部温度
0.2 atm	3.0 g	16 $\phi$	14 ~ 16 cm	750°C	730°C

またその時の炉の温度勾配を図 2.14 にしめす。

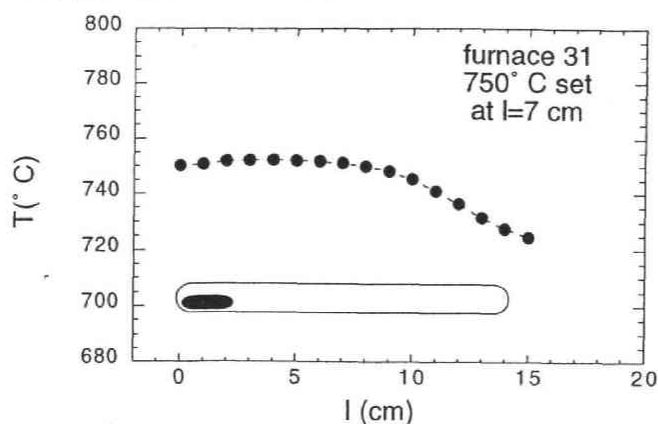


図 2.14: 臭素育成時の炉の温度勾配

## 第3章 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の磁気相図

### 3.1 はじめに

$\text{NiS}_2$  はモットハバードモデルにより説明されるモット絶縁体の1つとして1970年代から盛んに研究されてきた。圧力またはより軌道の広がった同族元素 Se と S の元素置換により  $\text{NiS}_2$  のバンド幅は広がり、それぞれ  $\sim 3.5$  GPa、25%Se 置換で  $\text{NiS}_2$  は金属に転移する。この金属-絶縁体転移による磁性、伝導の変化はモットハバードモデルの描像；バンド幅拡大による 3d バンド間のエネルギーギャップの消失により解釈されてきた [43]。

ところが最近の共鳴光電子分光実験により、 $\text{NiS}_2$  は電荷移動型のモット絶縁体であることが明らかになった [16]。さらに角度分解光電子分光実験では、S-Se 置換による金属絶縁体境界近傍の金属相において、フェルミエネルギー近傍に鋭いピークが観測された [29, 30]。また比熱測定からは、金属絶縁体境界で電子の有効質量が増大するという報告がなされている [32]。これらの実験事実は先のモットハバードモデルによるバンド描像が破綻していることを示し、新たな金属絶縁体転移の描像が求められている。

以上のような新たな知見に基づきこれまでの  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図 [26, 27, 44, 45, 46] を見直してみると、重要な金属絶縁体境界近傍の相図が研究者間により異なっていた。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は金属に転移しても絶縁体相と同じ反強磁性秩序を示すが、「金属絶縁体転移がネール温度 ( $T_N$ ) と一致するか」、「 $T_N$  より低い温度で起きている」か、という点で違いがある。この違いは金属-絶縁体転移の描像に関わる重要な点である。さらに、一様磁化率、比熱、NMR などから決められた  $T_N$  にもばらつきがあった。これまでに  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶を用いた系統的な中性子散乱実験はなく、そこで本研究では金属絶縁体境界近傍の  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶を育成し、中性子回折により正確な  $T_N$  を決定した。さらに電気抵抗、一様磁化率、比熱、4軸X線回折（格子定数の測定）などにより金属絶縁体転移を調べることによって、新たに磁気相図を作成した。

### 3.2 実験条件

電気抵抗は4端子法を用いて4.2 K から室温まで測定した。単結晶は析出した状態で既に (100) 面と (111) 面が出ている。気相化学輸送法で育成した  $\text{NiS}_2$  単結晶は表面に S 欠陥があるという報告があるため、ヤスリがけした (111) 面に銀ペーストで端子を接着した。一様磁化率は SQUID (QUANTUM DESIGN 社製) を用いて磁場を [111] 方向に 1 T かけ、5 K から 300 K まで測定した。電気抵抗、一様磁化率、中性子回折は全て同一の試料を使用している。中性子回折実験は日本原子力研究所改3号炉に設置されている東北大学3軸型中性子分光装置 (TOPAN) を用いて行った。コリメーターは

第一コリメータから第4コリメータまで 60'-30'-60'-100' に設定し、中性子のエネルギーは PG モノクロメータにより 14.7 meV ( $\lambda = 2.67 \text{ \AA}^{-1}$ ) を選択した。また中性子の高調波を遮断するために、PG フィルターをサンプルの前後に設置して実験を行った。散乱面は第1種 ( $\mathbf{q}_M = [100]$ )、第2種反強磁性ブラッグ点 ( $\mathbf{q}_M = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ ) を調べるために、 $[100]$  と  $[011]$  軸で張った。本論文では、反射指数の表記は化学的単位格子における指数で表している。4軸X線回折では、回転陰極管から発生するX線 (40 kV $\times$ 100 mA, MoK $\alpha_1$ ) を用いて、格子定数の温度依存性を測定した。

### 3.3 中性子回折

過去の報告と同様に、第1種反強磁性ブラッグ反射は過去の報告と同様、絶縁体、金属両相で観測された [47]。第1種反強磁性ブラッグ反射 (100) の散乱強度 ( $I_{100}(T)$ ) の温度変化の典型例として、図 (3.1) に (a)  $x = 0.50$  と  $x = 0.69$  の  $I_{100}(T)$  を示す。ネール温度付近で  $I_{100}(T)$  が裾をひいている

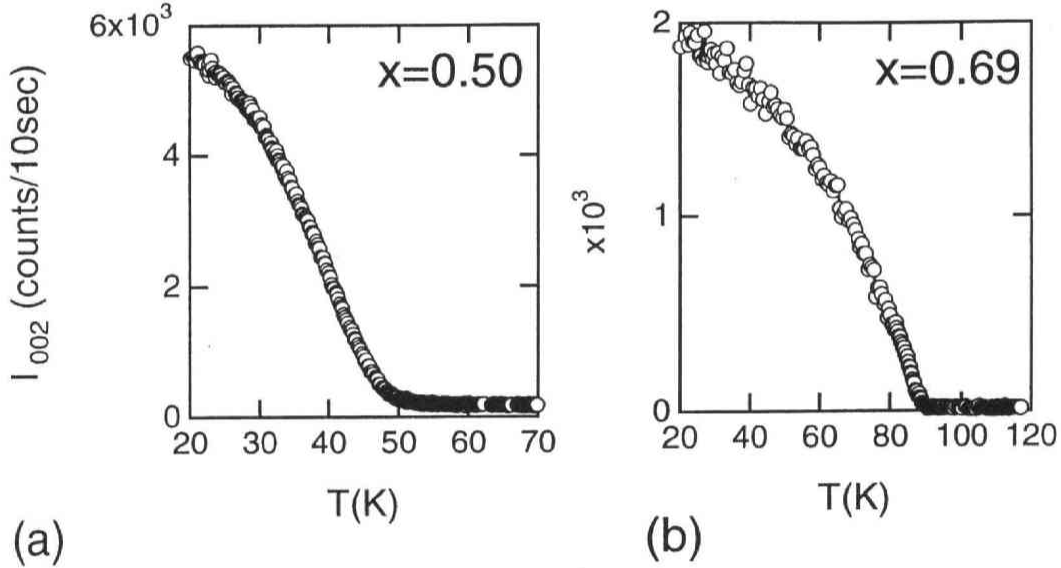


図 3.1:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶の第1種反強磁性ブラッグ散乱強度の温度変化。

為、組成のばらつきに対応する  $T_N$  のばらつき；Gaussian 分布 (式 (2)) を仮定した。これを臨界指数  $\beta$  で表される式 (3.1) に畳み込み、解析を行った。

$$I(T) \propto \begin{cases} \int \left( \frac{|T - T_N|}{T_N} \right)^{2\beta} f(T_N) dT_N & (T < T_N) \\ 0 & (T > T_N) \end{cases} \quad (3.1)$$

$$f(T_N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left( -\frac{(T_{N0} - T_N)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (3.2)$$

最小2乗法フィッティングにより得られたパラメータは、 $x = 0.50$  に対して  $T_{N0} = 45.0 \text{ K}$ 、 $\sigma = 7.4 \text{ K}$ 、 $\beta = 0.71$ 、 $x = 0.59$  に対して  $T_{N0} = 89.4 \text{ K}$ 、 $\sigma = 0.9 \text{ K}$ 、 $\beta = 0.39$  である。 $\sigma(T_N)$  が組成により異なっているが、 $\sigma(T_N)$  は  $T_N$  の組成に対する傾きにより  $\sigma(x)$  に変換できる。 $\sigma(x)$  は  $x = 0.50$  でも  $0.59$  でも  $0.01$  程度である。臨界指数  $\beta$  は  $x < 0.44$ 、 $x > 0.60$  で  $0.35 \sim 0.40$  であり、3次元ハイゼンベルグモデルの理論値  $\beta = 0.367$  とほぼ一致する。それに対し  $0.44 \leq x \leq 0.60$  では  $\beta$  は  $0.5$  を

超えてしまう。このような臨界指数の異常は金属絶縁体転移境界の近傍でのみ観測された。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気モーメントの  $x$  依存性を図 3.2 に示す。non-collinear な反強磁性スピン構造を仮定し [20, 48]、2つの磁気ブラッグ点 (100)、(011) と核散乱 (111) から磁気モーメントを計算した。磁気モーメントを求める中性子回折実験は消衰効果为了避免のため、粉末試料を用いて測定した。本研

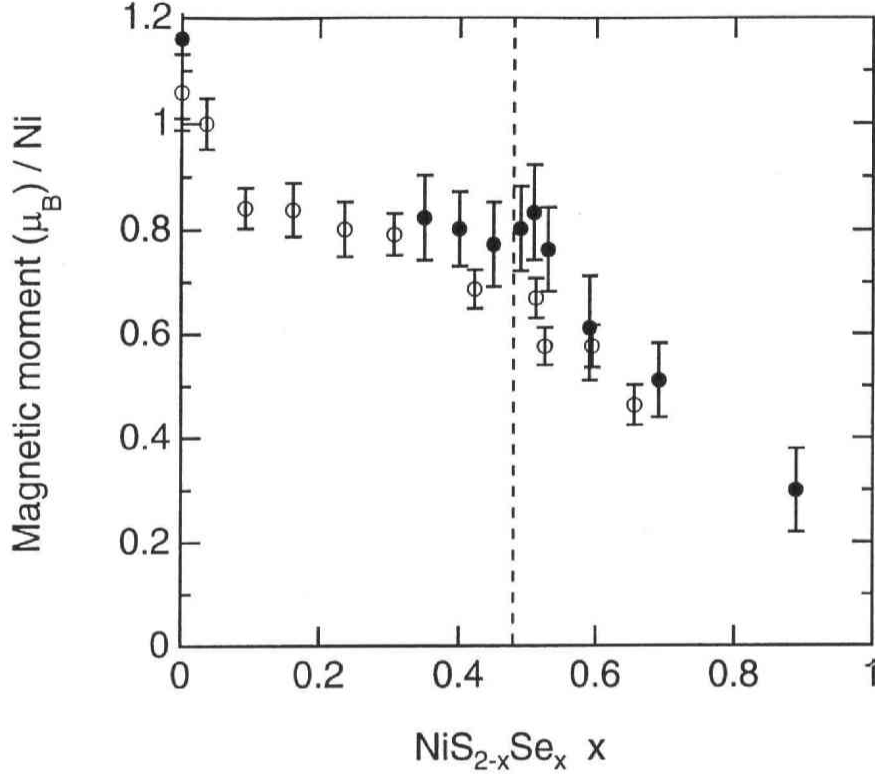


図 3.2:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶の磁気モーメントの  $x$  依存性 (●: 本研究)。宮台らによるデータ [47] を○で記す。  $T = 0$  における金属絶縁体転移境界の組成 ( $x = 0.47$ ) を点線で示す。

究の磁気モーメントの  $x$  依存性と宮台らによるデータ [47] は定性的に一致するが、金属相と絶縁体相で磁気モーメントの  $x$  依存性に違いが見られた。本研究で得られた磁気モーメントは、Se 置換に対し絶縁体相であり変化せず、金属相ではより大きな減少傾向を示している。

### 3.4 電気抵抗、磁化率

図 3.3、図 3.4 に  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶試料の電気抵抗および一樣磁化率の温度依存性を示す。電気抵抗、一樣磁化率の温度依存性は金属絶縁体転移という点から以下の 4 つの組成領域に分けられる。

(1) 半導体組成 ( $0 \leq x \leq 0.47$ )、(2) 金属絶縁体 1 次相転移組成 ( $0.50 \leq x \leq 0.59$ )、(3) 金属絶縁体 2 次相転移組成 ( $x \sim 0.65$ )、(4) 金属組成 ( $x \geq 0.69$ ) の 4 領域である。

(1) 半導体組成 ( $0 \leq x \leq 0.47$ )

電気抵抗は高温で半導体的な温度依存性を示す。室温付近での活性化エネルギー  $E_a$  は Se 置換により 80 meV ( $\text{NiS}_2$ ) から 50 meV ( $x = 0.47$ ) に減少する。この結果は過去の電気抵抗測定の結果と一致する [24]。一樣磁化率は低温で明瞭なカスプを示し、カスプの現れる温度は中性子回折実験から求めたネール温度 (図 3.3、3.4 黒矢印) と一致する。半導体組成領域においてはネール温度 ( $T_N$ )

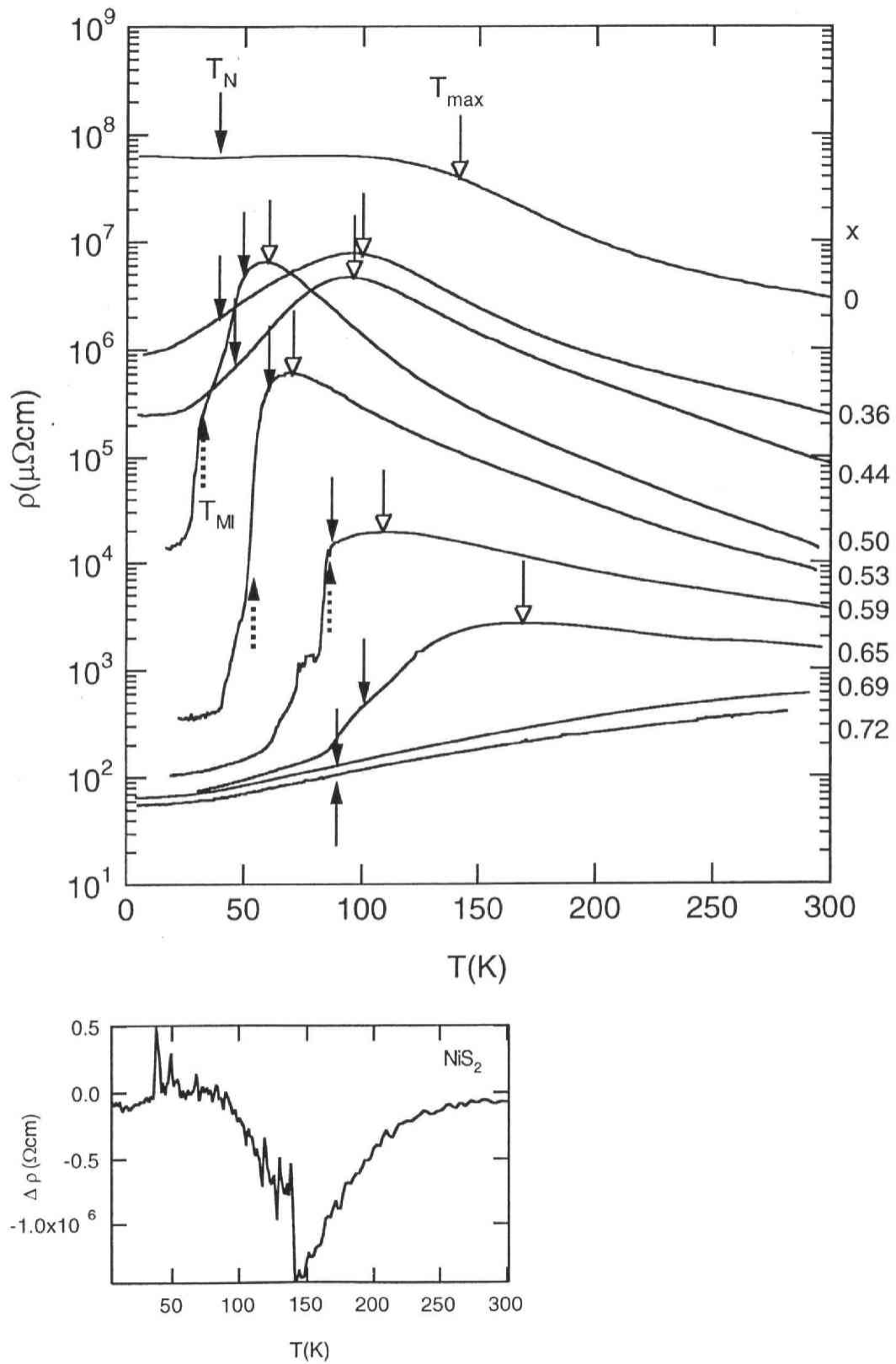


図 3.3:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶の電気抵抗 (上図)。黒矢印は中性子回折で決定したネール温度 ( $T_N$ ) を示す。点線の矢印は金属絶縁体転移温度 ( $T_{MI}$ )、白抜き矢印は電気抵抗の差分より求めた、変曲点をとる温度 ( $T_{max}$ ) を示す。下図は  $\text{NiS}_2$  の電気抵抗の差分をプロットしたもので、 $T \sim 140$  K で変曲点を持つ。

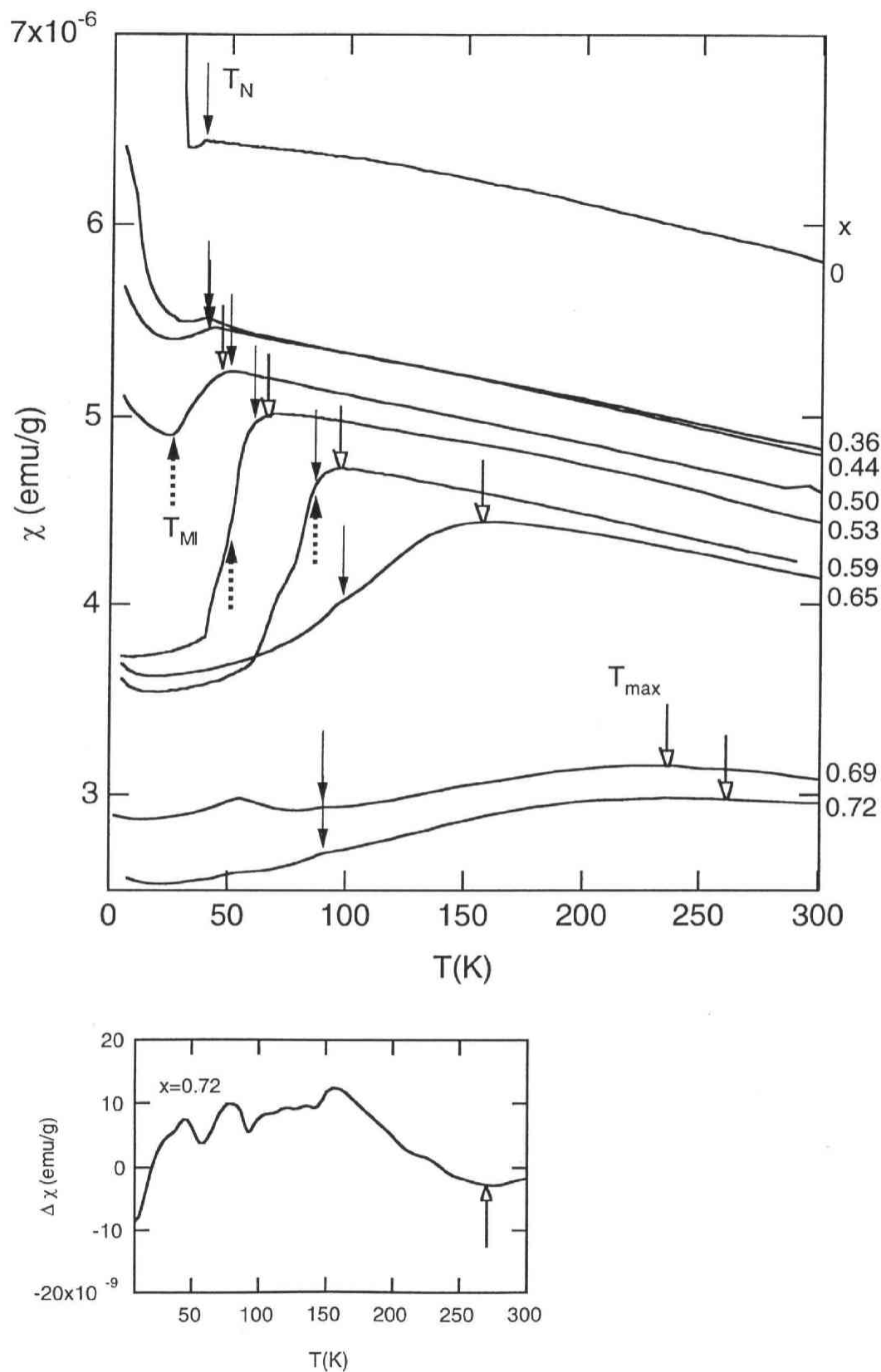


図 3.4:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶の一样磁化率 (上図)。黒矢印は中性子回折で決定したネール温度 ( $T_N$ )、点線の矢印は金属絶縁体転移温度 ( $T_{MI}$ )、白抜きの矢印は一样磁化率の差分より求めた、変曲点をとる温度 ( $T_{max}$ ) を示す。下図は  $x = 0.72$  の一样磁化率の差分をプロットしたもので、 $T \sim 240$  K で変曲点を持つ。



は 40 K でほぼ一定である。NiS<sub>2</sub> は  $T_C = 30$  K 以下で弱強磁性が出現する。弱強磁性は Se 置換とともに弱まり、 $0.36 \leq x \leq 0.47$  では  $T_C$  は 20 K に下がる。また自発磁化は NiS<sub>2</sub> の  $10^{-3}$  以下に減少する。

温度を下げるとともに電気抵抗は半導体的な振る舞いからずれ、低温でフラットな温度変化、もしくは緩やかな減少に転ずる。電気抵抗カーブの変曲点、もしくは最大値をとる温度（図 3.3 白抜き矢印）は  $T_N$  より高く、長距離磁気秩序とは関係がないが、 $T_N$  以上で一樣磁化率は上に凸の温度依存性を示し、Curie-Weiss 則には従わない。これら電気抵抗、磁化率の異常は  $T_N$  よりも遙かに高い温度から始まり、その温度は Se 置換とともに減少してゆく。

#### (2) 金属絶縁体 1 次相転移組成 ( $0.50 \leq x \leq 0.59$ )

電気抵抗は、領域 (1) と同じく高温で半導体的な振る舞いを示し、 $E_a$  は Se 置換とともに 30 meV ( $x = 0.50$ ) から 20 meV まで減少する。温度を下げていくと金属に転移するが、NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> の金属-絶縁体転移の全プロセスは 20 ~ 30 K 程度の温度範囲の中で起きている。温度を下げていくと、まず電気抵抗、一樣磁化率ともにネール温度より少し高い温度で maximum をもつ。半導体組成領域 (1) と異なり一樣磁化率は  $T_N$  でカスプをもたない。次に、 $T_N$  以下になると電気抵抗は急激に減少していくが、ある温度 ( $T_{MI}$ ) で不連続に 1 ~ 2 桁小さくなる。 $T_{MI}$  は  $T_N$  より低く、反強磁性秩序の中で 1 次相転移の金属絶縁体転移が起きている事を示す。 $T_{MI}$  と  $T_N$  の温度差は  $x = 0.50$  で 20 K あるが、Se 置換とともに小さくなっていく。

#### (3) 金属絶縁体 2 次相転移組成 ( $x \sim 0.65$ )

温度を下げていくと半導体から金属への転移は起きるが、1 次転移組成領域 (2) のような不連続な電気抵抗、一樣磁化率の変化は見られない。そのかわり電気抵抗、一樣磁化率はネール温度より 60 K も高温で maximum をもつ。この組成領域では領域 (2) から続く  $T_N$  の上昇がほぼ止まるのに対し、 $T_{max}$  は上昇を続けている事が分かる。つまり、このような 2 次相転移的な絶縁体と金属のクロスオーバーが  $T_N$  が最大になる組成で起きていることを示している。

#### (4) 金属組成 ( $x \geq 0.69$ )

電気抵抗は  $T = 4 \sim 300$  K で金属的な振る舞いを示す。しかし、一樣磁化率は図 3.4 に白抜き矢印で示すように、高温で緩やかに最大値をもち、高温まで残るスピン相関を示唆している。電気抵抗は過去の報告 [49] と同様に、低温でスピン揺らぎによる散乱項  $T^2$  依存性を示すが、 $T_{max}$  付近でフォノン散乱による  $T$  に比例した温度依存性に変わる。

### 3.5 電気抵抗中性子回折同時測定

前述したように  $0.50 \leq x \leq 0.59$  では、1 次相転移の金属-絶縁体転移が反強磁性秩序相で起きていた。しかし、伝導の劇的な変化が磁性へ及ぼす影響は、金属絶縁体転移温度やネール温度が非常に近く分別しにくい。加えて、それぞれの測定装置間の温度較正による温度差も無視できない。そこで、本研究では磁性と伝導の相関を詳細に調べるため、電気抵抗 ( $\rho$ ) と第 1 種反強磁性ブラッグ点の散乱強度 ( $I_{100}(T)$ ) を同時に測定した。

実験は4端子をつけた単結晶について中性子回折実験を行った。電気抵抗と第1種反強磁性ブラッグ点の散乱強度はそれぞれ30秒、50秒ごとに測定している。1分間に0.5 K以下の割合で温度変化させたので、電気抵抗と反強磁性ブラッグ点の散乱強度の温度は0.5 K以内の精度で一致している。

図3.5に(a)  $x = 0.50$ 、(b)  $x = 0.53$ の同時測定の結果を示す。また(c)  $x = 0.59$ については別々に測定した電気抵抗と反強磁性ブラッグ点の散乱強度の温度変化を示す。(a)  $x = 0.50$ 、(b)  $x = 0.53$ では $T_N$ よりも充分下の温度で、(c)  $x = 0.59$ ではほぼ同時に磁気相転移と金属転移が起きている。

図3.5から明らかなように、反強磁性長距離秩序と電気抵抗の間には強い相関がある。 $T_N$ 付近で緩やかに減少する電気抵抗は、 $T_N$ で裾野を引く $I_{001}(T)$ に現れている。この $I_{001}(T)$ の裾野が、臨界指数 $\beta$ の異常となって現れる。また、図3.5(b)、(c)にあるように、 $I_{001}(T)$ は $T_{MI}$ において小さいが明瞭なカスプを示す。さらに $I_{001}(T)$ は $T = 40$  K (図3.5(b))、61 K (図3.5(c))において異常な折れ曲がりを見せている。折れ曲がりの温度( $T_{kink}$ )以下では、金属的な伝導になる他、 $I_{001}(T)$ があまり温度変化しなくなる。このような磁気散乱強度の抑制は、単結晶試料内部の多重散乱による消衰効果でも生じうるが、この現象は粉末試料でも観測されているので本質的な性質である。

図3.5にあるように、電気抵抗は金属絶縁体境界近傍で2段階変化を起こしているように見える。図3.5(a)  $x = 0.50$ の $T = 30$  Kにおける電気抵抗の2段の変化については、以下のような理由で本質的ではないといえる。 $x = 0.50$ の単結晶育成では、2つの石英管に分けて焼成した粉末を混ぜ合わせた粉末を原料として使用した。別々に焼成した粉末には僅かな組成のずれが生じる。実際、この実験の後、 $x = 0.50$ の粉末を作り直し、単結晶を育成したところ、その電気抵抗は $T = 30$  Kにおいて1段のみの変化を示した。それゆえ、図3.5(a)  $x = 0.50$ の $T = 30$  Kにおける2段の電気抵抗の変化は、僅かに異なる( $\Delta x \sim 0.005$ )組成のずれによるものだと考えられる。ところが、 $x = 0.53$ 、 $0.59$ にかんしてはこのような粉末作成は行っていないので、Se濃度の不均一が出来る理由はない。また、X.Yaoらはflux法で育成した単結晶試料の電気抵抗測定でこのような2段の変化を観測している(図3.6) [27]。これらの事から $x = 0.53$ 、 $0.59$ における電気抵抗の2段階変化は本質的な性質だと考えられる。図3.7に4軸X線回折装置で測定した $x = 0.53$ の格子定数の温度変化を示す。格子定数は $T_{MI}$ でのみ不連続に変化し、 $T_{kink}$ においては変化していないことが分かる。つまり、金属-絶縁体転移温度の異なる2つの組成が混ざっているのではないと結論できる。 $T_N$ から $T_{kink}$ にわたる金属-絶縁体転移は、推測でしかないが1次転移の $T_{MI}$ 前後で金属状態と絶縁体状態が混ざった状態だと考えられる。

一方、この1次相転移の金属絶縁体転移は、降温による格子定数の減少とも結びつけられる。 $x = 0.53$ の金属絶縁体転移における体積の収縮は図3.7より $\Delta V = 1.634 \times 10^{-24}$  (cm<sup>3</sup>/mole)と計算できる。 $T_{MI}$ はSe置換とともに上昇するが、その割合は $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ として $dT_{MI}/dx = 600 \pm 100$  (K/x)である。圧力印加とSe置換による相図はほぼ同じ相図を示し、 $P = 1.2$  kbarがSe 1%置換に相当する。つまり、 $dP/dx = 0.6 \times 10^5$  (bar/x)となるから

$$\frac{dP}{dT_{MI}} = \frac{dP}{dx} \frac{dx}{dT_{MI}} = 0.6 \times 10^5 / (600 \pm 100) = 1 \pm 0.2 \times 10^2 \quad (3.3)$$

を得る。これらの値をClasius-Clapeyronの式3.4に代入し、転移の際放出されるエントロピーを

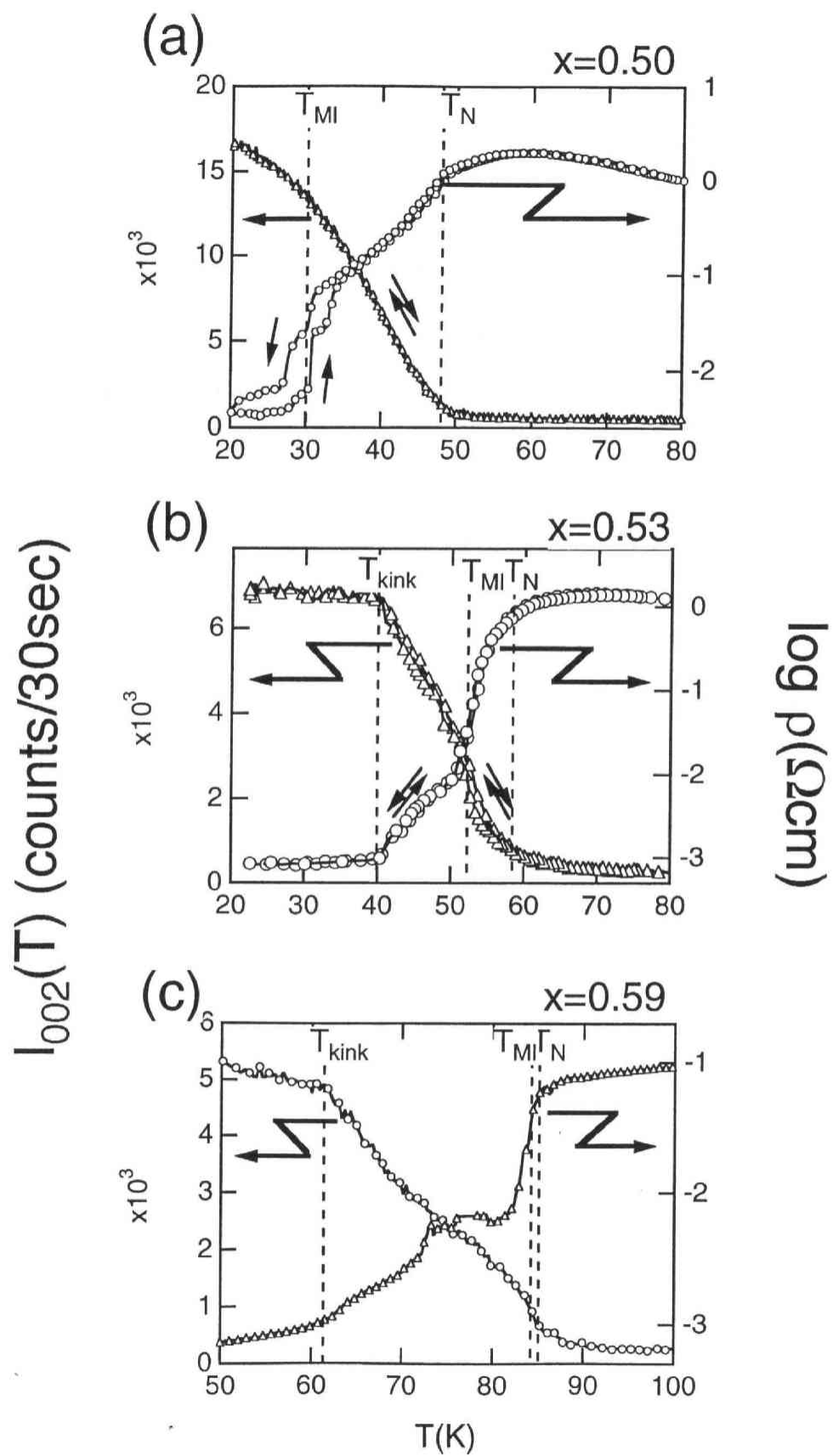


図 3.5: 同時に測定した  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶の電気抵抗反強磁性ブラッグ点 (100) の散乱強度の温度変化 ; (a)  $x = 0.50$ 、(b)  $x = 0.53$ 。(c)  $x = 0.59$  は別々に測定したデータを示す。

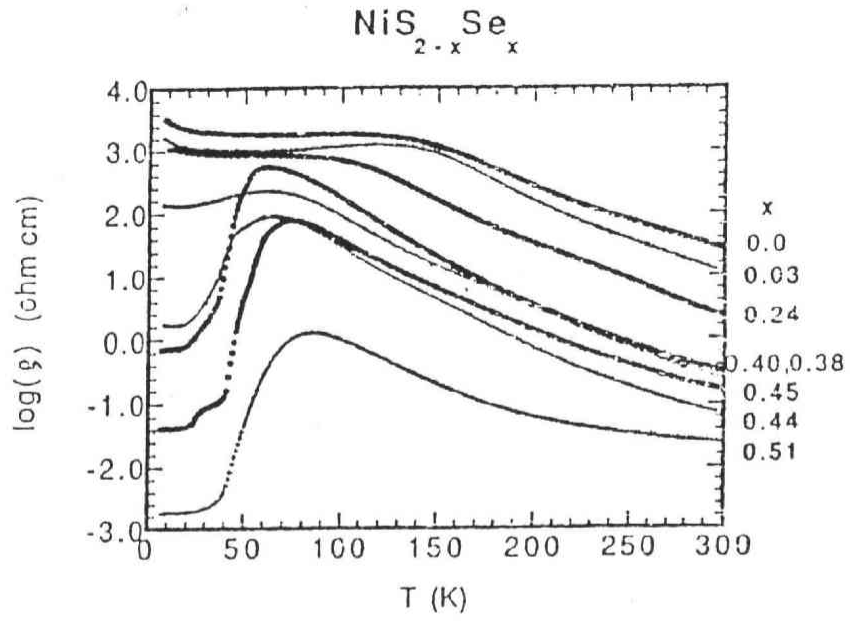


図 3.6: X. Yao *et al.* flux 法で育成した  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  単結晶試料の電気抵抗 [27]

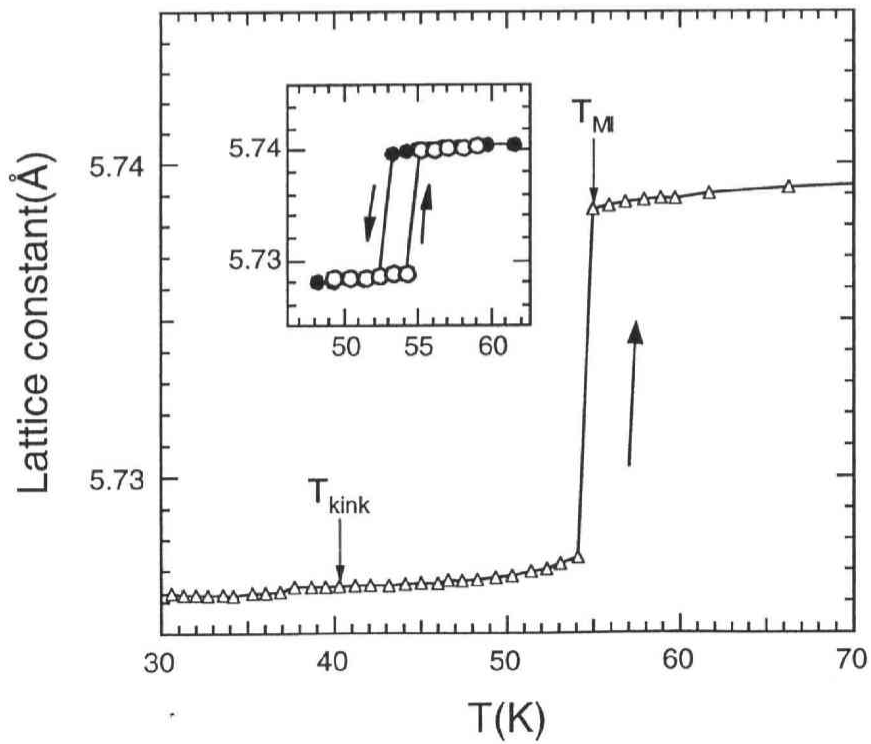


図 3.7:  $x = 0.53$  の格子定数の温度依存性。挿入図には金属絶縁体転移近傍の昇温時 (○) と降温時 (●) のデータを示す。

計算すると、

$$\Delta S = \frac{dP}{dT} \Delta V \quad (3.4)$$

$\Delta S = 1.6 \pm 0.3$  [J/(K mole)] となる。この結果は圧力誘起の金属絶縁体転移から求めた値  $1.4 \pm 0.5$  [J/(K mole)] と合っている [50]。Sudo らによる  $x = 0.51$  多結晶試料の比熱測定によれば  $\Delta S = 1.0$  [J/(K mole)] であり [51]、実験値ともほぼ一致している。

### 3.6 まとめ、考察

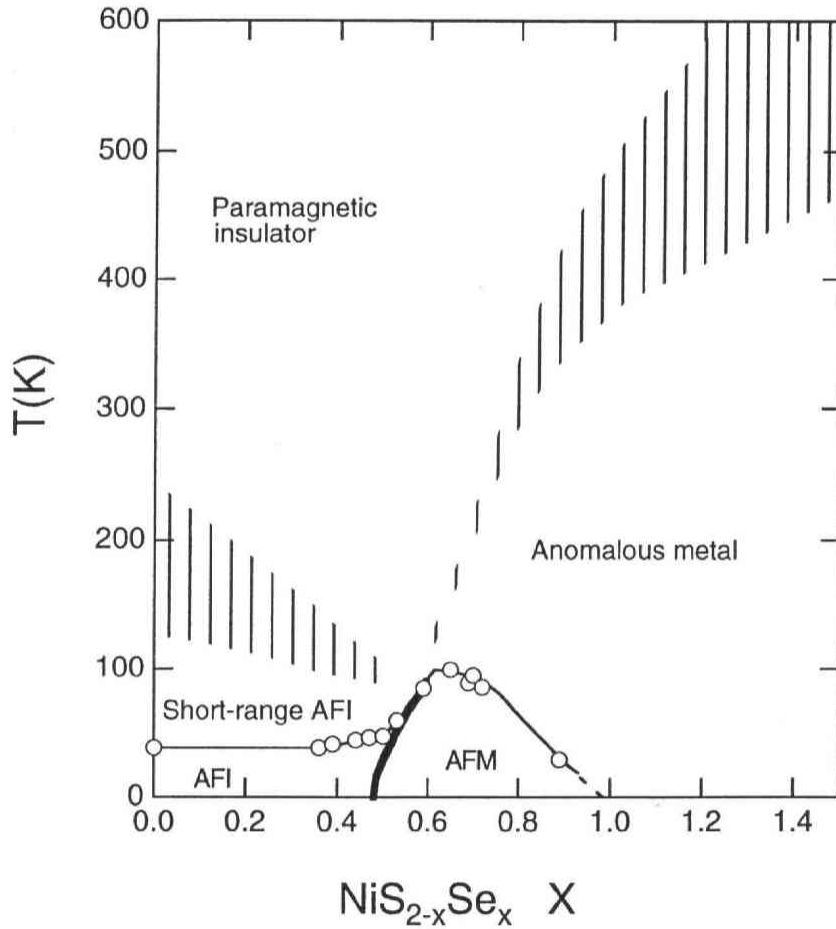


図 3.8: 新たに作成した  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図。○はネール温度で、つないでいる線はガイドである。太線は 1 次転移で起きる金属絶縁体転移ラインを示す。縦線のハッチは電気抵抗または一様磁化率が緩やかな maximum を示すクロスオーバー領域を表している。 $x \leq 0.47$  では電気抵抗、熱起電力  $0.50 \leq x \leq 0.65$  では電気抵抗、一様磁化率、 $x \geq 0.69$  では一様磁化率が maximum をしめす温度 ( $T_{\text{max}}$ ) をプロットしている。 $x \geq 1.0$  での  $T_{\text{max}}$  は小川らの高温磁化率測定データを参照した。

これまでの実験結果をまとめて新しい磁気相図を描くと、図 3.8 の様になる。これまでに発表されてきた相図 [26, 27, 44, 45, 46] と比べて新しい点は、常磁性状態における 2 つのクロスオーバーラインである。1 つは  $x < 0.5$  の常磁性絶縁体相におけるクロスオーバーである。常磁性絶縁体相において電気抵抗がゆるやかな maximum を持ち ( $T_{\text{max}}$ )、高温の半導体的な振る舞いから外れていく。このような伝導の変化は熱起電力の測定でも観測されており [24, 27]、 $T_{\text{max}}$  と似たような温度で熱起

電力も最大値をとっている。さらに後の  $\text{NiS}_2$  の中性子散乱の章でも述べるが、 $\text{NiS}_2$  では  $T_{\text{max}}$  程度まで短距離スピン相関が残っている。このことから伝導特性に現れるクロスオーバーは、本質的に短距離磁気相関と結びついていると考えられる。そこでクロスオーバーより下の領域を、「反強磁性短距離秩序相」と呼ぶことにする。

もう1つのクロスオーバーは  $x > 0.5$  の常磁性金属相におけるクロスオーバーであり、これはおよそ金属絶縁体ラインを常磁性状態に延長した線に相当する。このクロスオーバー温度では電気抵抗、一様磁化率はどちらも緩やかな maximum を示す。 $0.50 \leq x \leq 0.59$  ではこのクロスオーバーは  $T_N$  より僅かに高い温度で現れる。 $x > 0.69$  では電気抵抗の maximum は消えるが、一様磁化率の maximum はより高温まで残る。小川らの粉末試料による一様磁化率の高温測定実験からは、長距離反強磁性が消失した  $x > 1.0$  においても一様磁化率は緩やかな maximum を示している [52]。このような金属-絶縁体境界近傍の常磁性金属相における磁化率の緩やかな maximum は、高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  にも現れていて [53]、 $T_{\text{max}}$  以下で反強磁性相関により擬ギャップが開いていると考えられている。それらとの類推から、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  金属相のこのような一様磁化率の maximum 以下、 $T_N$  以上の領域を異常金属相と呼ぶことにする。

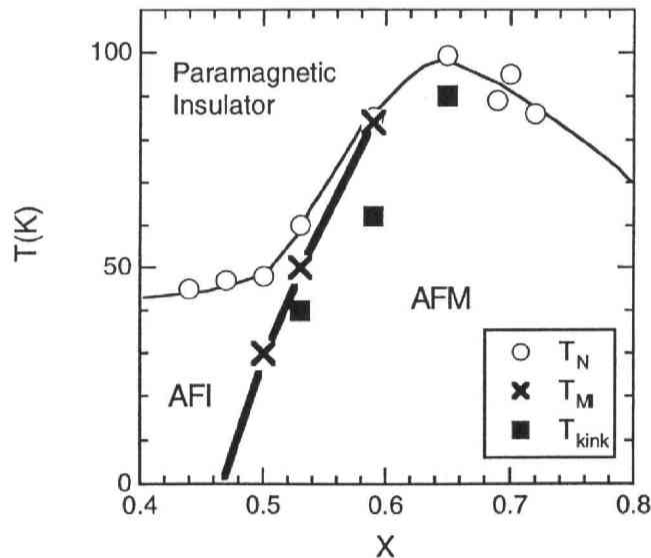


図 3.9: 金属絶縁体境界近傍の  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図。×は1次転移で起きる金属絶縁体転移の転移温度 ( $T_{\text{M1}}$ )、■は電気抵抗、反強磁性オーダーパラメタが折れ曲がる温度 ( $T_{\text{kink}}$ ) を示す。

図 3.9 に金属絶縁体境界近傍の磁気相図を示す。磁気相図の研究で得られたもう1つの重要な実験結果として1次転移で起きる金属絶縁体転移は反強磁性相  $0.50 \leq x \leq 0.59$  でのみ起こる事があげられる。この事は電気抵抗中性子回折同時測定によって確認された。さらに電気抵抗 (図 3.3)、一様磁化率 (図 3.4) の温度変化から、 $x > 0.59$  では金属絶縁体転移は常磁性相で起こり、2次転移に変化している事が示唆される。最近の無限次元における2バンドハバードモデルを用いたバンド計算によれば、反強磁性秩序相の中での金属絶縁体相転移は Ni 3d バンドと配位子 (S or Se) 3p バン

ド間の電子のホッピングを考慮することにより起きうる事が示されている [54]。これらのことから、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の金属絶縁体転移を考える上で Ni 3d バンドと配位子 (S or Se) 3p バンド間の電荷移動は必要不可欠なものであると推測される。

$\text{NiS}_2$  に対する Se 置換と圧力はどちらもバンド幅拡大をもたらし、ほぼ同じ磁気相図を示すことが知られている [28]。そこで、本研究で得られた新しい磁気相図をこれまでの圧力による磁気相図と比べると、定性的にはほぼ同じであるが、重要な相違点がある。最近の  $\text{NiS}_2$  に対する高圧下での電気抵抗測定では、3.0 GPa において  $T = 150$  K に 1 次相転移で起こる金属絶縁体転移が観測されている (図 3.10) [55]。3.0 GPa は Se 置換では  $x \sim 0.6$  に相当する。このことは本研究の結果；1 次転

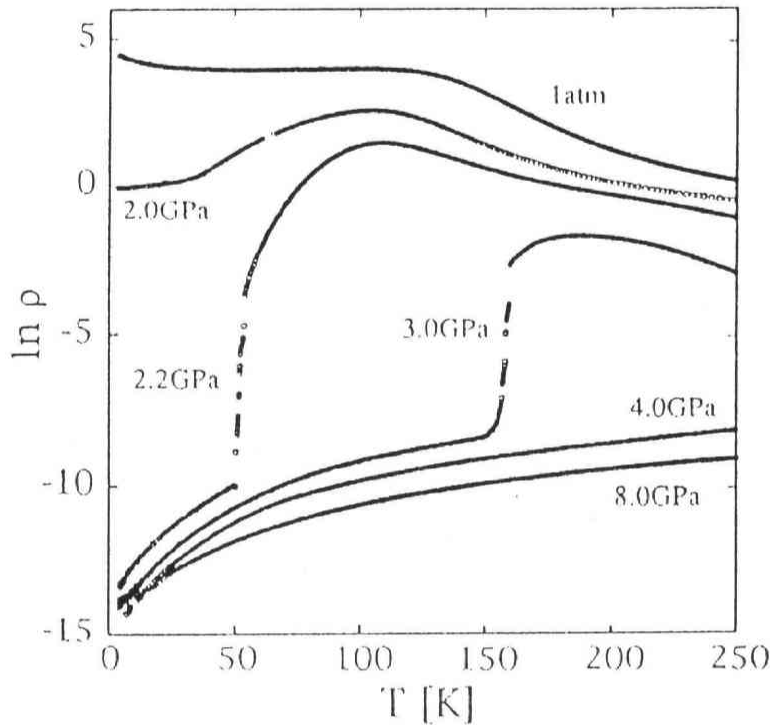


図 3.10: Y. Sekine *et al.*  $\text{NiS}_2$  単結晶の高圧下電気抵抗 [55]。1.0 GPa は Se10%置換に相当する

移でおこる金属絶縁体転移は反強磁性相 ( $T_N < 100$  K) 内に限られる事と矛盾する。Se 置換は局所的に結晶周期ポテンシャルを乱すため、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図では反強磁性長距離秩序温度が抑制されている可能性も考えられる。しかし、 $\text{NiS}_2$  に圧力印加した状態で  $T = 150$  K まで長距離秩序があるか不明であるため、この矛盾は将来、高圧下 ( $\sim 3.5$  GPa) における中性子回折によって解決する必要がある。

本研究で得られた  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の新たな磁気相図は、他の強相関物質  $\text{V}_2\text{O}_3$  [13]、有機超伝導体  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  [57, 58, 59] などの磁気相図とよく似ている。 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  では超伝導相が反強磁性絶縁体相に接して現れるが、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  では反強磁性金属相が現れている。このような系では中性子散乱の項で述べるように  $\text{Ni}^{2+}$  イオンは fcc 格子における反強磁性的相関による幾何学的スピンプラストレーションを強く受けているため、長距離磁気秩序が抑制されている。そのため  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の反強磁性絶縁体相では  $T_N$  は 40 K に抑制されているが、反強磁性短距離秩序相のクロスオーバー温度の組成依存性は、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、有機超伝導体  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  の磁気相図における  $T_N$  の

振る舞いと一致している。



## 第4章 NiS<sub>2</sub>の磁気励起

### 4.1 はじめに

本章では中性子散乱実験で調べた NiS<sub>2</sub> の磁気励起について述べる。NiS<sub>2</sub> は、 $T = 39.6$  K で *fcc*

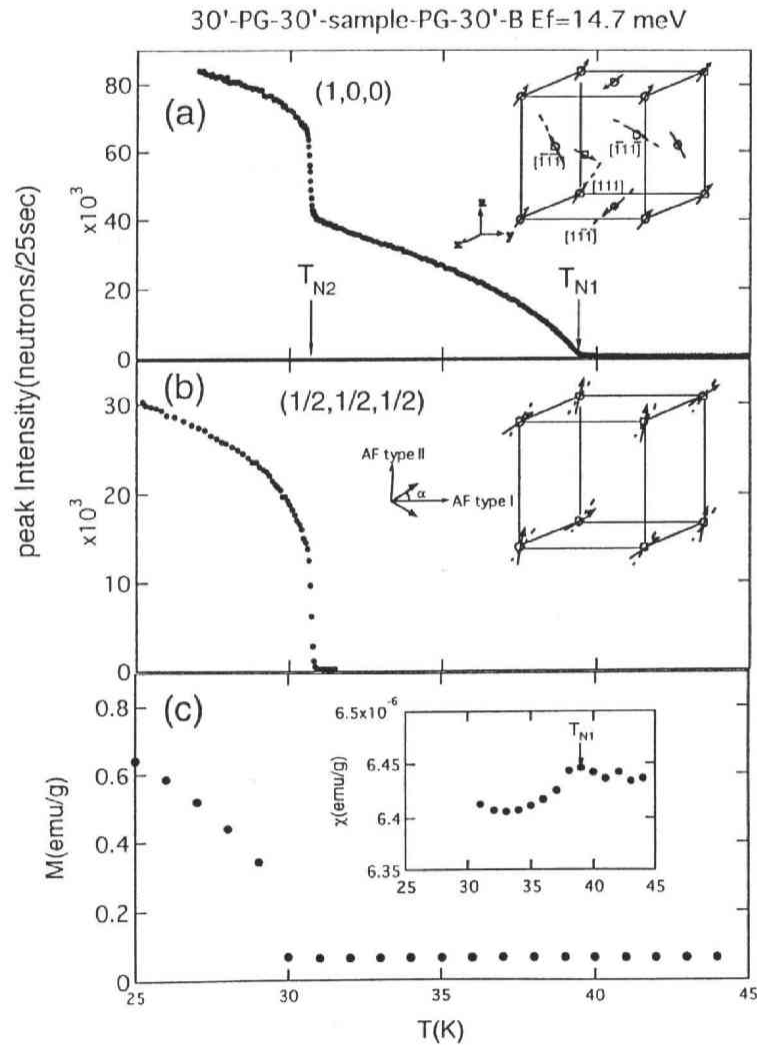


図 4.1: 反強磁性ブラッグ点の散乱強度 (a)  $(100)$  (b)  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  と (c) 磁化の温度依存性。磁化測定は  $[100]$  方向に 1 T の磁場をかけた。(c) の inset に一様磁化率の温度依存性を示す。

磁気格子における第 1 種反強磁性秩序が現れ、 $T = 30.6$  K 以下で第 2 種反強磁性秩序が加わり、2 つの磁気秩序が共存するという特異な磁性を示す。ここで第 1 種とはスピン伝播ベクトル  $\mathbf{Q}_m = (100)$  をもつ反強磁性を指す。また第 2 種とは  $\mathbf{Q}_m = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  と表せる反強磁性を指す。図 4.1 に本研究で観測した NiS<sub>2</sub> の第 1 種反強磁性、第 2 種反強磁性オーダーパラメータおよび一様磁化率の温度依存

性を示す。 $T_{N2} = 30.6$  K での磁気相転移は菱面对称の結晶の歪みを伴う 1 次転移である。図 4.1(c) から分かるように、第 2 種反強磁性の秩序とともに弱強磁性が発生している。このような対称性の異なる 2 つの磁気秩序が共存する磁気構造は、ハイゼンベルグ型の交換相互作用

$$-2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.1)$$

だけでは発生し得ないが、より高次の摂動から生じる 4 体交換相互作用

$$-4K[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4)] \quad (4.2)$$

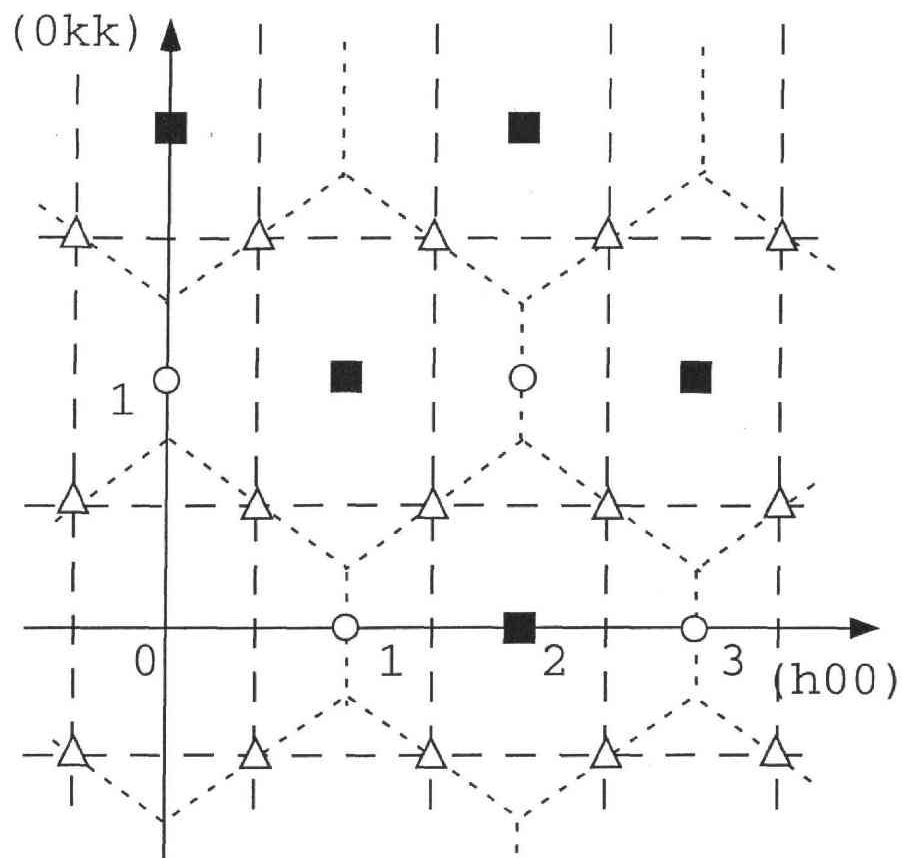
の導入による説明が提案されている [19]。スピン構造は、偏極中性子実験により第 1 種反強磁性のみ存在する  $T_{N2} < T < T_{N1}$  での構造が明らかにされている。図 4.1(a) 中にスピン構造を示す。そのスピン構造は、*fcc* 格子を 4 種の副格子に分割し、副格子上的スピンの向きがそれぞれ  $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$  の 4 方向を向き、その間の角は  $\cos\theta = -\frac{1}{3}$  となるような角度配列型反強磁性構造である。第 1 種反強磁性と第 2 種反強磁性および弱強磁性が共存する  $T < T_{N2}$  でのスピン構造は実験では確かめられていないが、理論上提案されているスピン構造を図 4.1(b) 中に示す。それによれば、4 体スピン間の交換相互作用によって、*fcc* 格子の第 2 近接スピンの向きが互いに逆向きある角度  $\alpha$  だけずれる。(111) 面内のスピンは同じ方向にずれることになり、ずれた成分が第 2 種反強磁性、ずれていない成分が第 1 種反強磁性に寄与するというスピン構造が提案されている (§1.4.3 参照)。

本章では、まず中性子非弾性散乱実験を可能にした試料調整について述べる。続いて、第 1 種反強磁性のみ存在する  $T = 32$  K において発見された 3 つの磁気励起モードについて述べる。そしてそれらの  $\mathbf{Q}$  依存性、エネルギー依存性、 $\mathbf{q}$  空間での分布について述べ、最後に  $T = T_{N2}$  での励起スペクトルの変化および  $T > T_{N1}$  での温度依存性を述べる。

## 4.2 実験条件

中性子散乱実験は日本原子力研究所 3 号炉に設置されている東北大学 3 軸型中性子分光装置 (TOPAN) を用いて行った。実験は主に反射中性子のエネルギー ( $E_f$ ) を 14.7 meV に固定した 3 軸モードで行った。原点から遠い磁気反射点を調べる場合、また大きなエネルギー遷移  $\omega$  ( $\hbar\omega = E_f - E_i$ ) の励起を調べる場合のみ  $E_f = 30.5$  meV を選択した。コリメーションは第一コリメータから第 4 コリメータまで B'-30'-sample-60'-B に設定し、サンプルの下流には PG filter を置いて、高調波中性子をディテクターの前で除去した。試料はサンプル管にヘリウムとともにパッキングし、ヘリウム循環冷凍機 (CTI) により冷却した。温度はサンプル管底部と冷凍機コールドヘッド部に取り付けた Si ダイオードによりモニターした。本研究では複数の試料を精密に並べることで中性子非弾性散乱に必要な S/N 比を確保しているが、その際用いた軸立て治具の熱容量が大きいため、サンプル部と冷凍機コールドヘッド部の間に温度差が生じていた。そこで、温度変化させる場合はゆっくり変化させ、念のため第 1 種反強磁性オーダーパラメーターの温度変化を測定し、サンプル管底部でモニターしている温度と結晶の実際の温度が一致していることを確認した。

3 軸型分光装置を使う場合、2 次元の  $\mathbf{Q}$  空間 (散乱面) とそれに垂直にエネルギー軸を取った仮想



- fcc lattice zone boundary  
 — — — — magnetic zone boundary (AF I)
- nuclear  
 ○ AF I :  $q=(100)$   
 $T_{NI}=39.6\text{K}$   
 △ AF II :  $q=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$   
 $T_{NII}=30.7\text{K}$

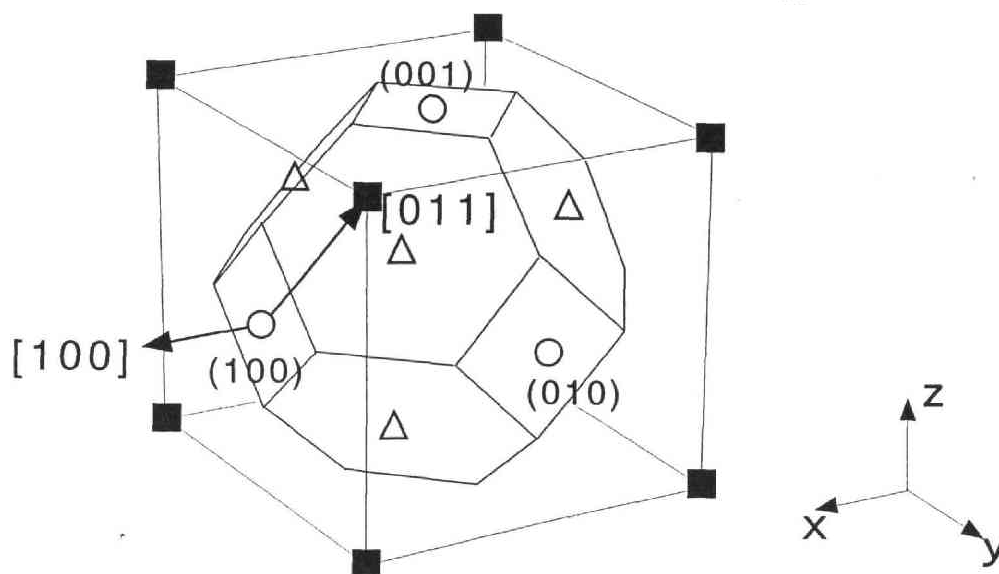


図 4.2: 逆格子空間上での測定散乱面

的な3次元空間を考える。本研究では第1種反強磁性 ( $\mathbf{q}_m=(100)$ )、第2種反強磁性 ( $\mathbf{q}_m=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ) Bragg点まわりの磁気励起を調べるため、 $[100]$ 、 $[011]$ 軸を用いて散乱面を張った。本研究で用いた散乱面における核Bragg点、磁気Bragg点を図4.2に示す。また、散乱面に併せて $fcc$ 結晶格子のブリルアンゾーンを逆格子空間で立体的に描いた図を示す。散乱面には、 $fcc$ 結晶格子のブリルアンゾーン境界が図4.2のように蜂の巣状(鎖線)に現れる。第1種反強磁性長距離秩序が現れる $T = 32$  Kでの磁気ブリルアンゾーン境界は、長方形(点線)となる。

### 4.3 試料調整

結晶育成パラメータの最適化により、0.1ccという気相成長法では比較的大きな単結晶が得られた。しかし0.1ccの単結晶一つでは十分な散乱強度が得られなかったため、複数個の単結晶の軸を精密に揃えて並べる(アセンブル)治具の開発を行った。その結果、9個の結晶を精密にアセンブルすることに成功し、1個の大型良質単結晶と比べて遜色ない散乱強度が得られた。本節では、単結晶の軸立て方法、アセンブルする場合の諸問題、フォノンによる有効体積の見積りの3つの項に分けてアセンブル方法について述べる。

#### 4.3.1 単結晶の軸立て方法

前述したように、本研究では $[100]$ 軸と $[011]$ 軸を散乱面をなす2つの軸としている。遷移金属二硫化物の単結晶は、天然に産出する鉱物、気相成長法による人工結晶のどちらの場合でも $(100)$ 、 $(111)$ 、 $(210)$ 面が析出する。この析出面を軸立てに利用する。

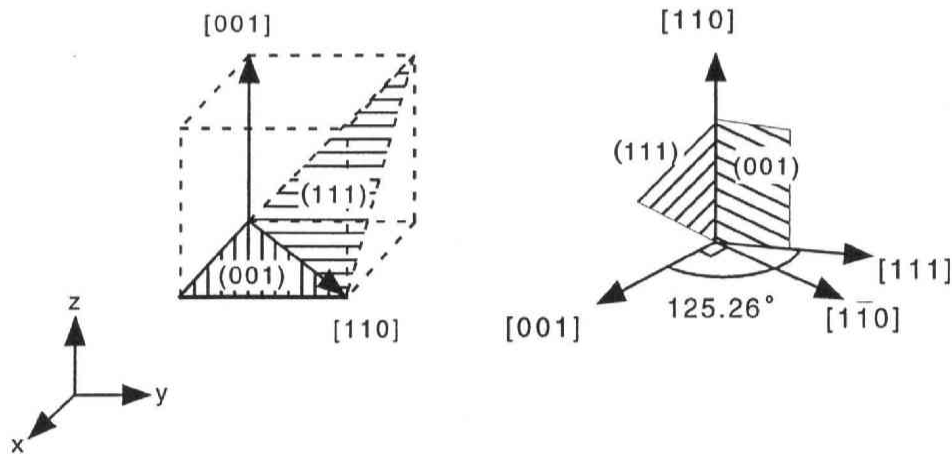


図 4.3: 散乱面を $[100]$ と $[011]$ に取る場合の単結晶軸立て方法。(111)面を三角のハッチ、(001)面を四角のハッチで表す。

図4.3に軸立て方法の模式図を示す。(001)面と(111)面が隣接して析出すると、その間の稜線は $[110]$ 軸となる。 $[110]$ 軸を散乱面に対し垂直に立てると、 $[001]$ 軸と $[1\bar{1}0]$ 軸を散乱面に持ってくる事が出来る。(001)面と(111)面のなす角は

$$\cos(\theta) = \frac{1}{\sqrt{3}} ; \theta = 54.736^\circ (\leftrightarrow 125.264^\circ) \quad (4.3)$$

である。(100)、(111) 析出面のなす角度  $125.264^\circ$  だけ開いた 2 つの面があれば、複数の単結晶の軸を簡単に揃えられる。このような形状のアルミ製治具の工作を東北大学理学研究科機器開発研修室に依頼した。2 つの面が合わさる角に丸みがあると、接着時のブレにつながるので、なるべく角は丸みがつかないよう工作して貰った。出来上がった治具は、角度精度は  $0.1^\circ$  以内という非常に高精度の出来であった。本研究の中性子散乱実験の成功は、小さい単結晶試料をいかに精密に複数個並べるかにかかっており、この治具の工作精度に負うところが大きい。図 4.4 は、アセンブル治具および

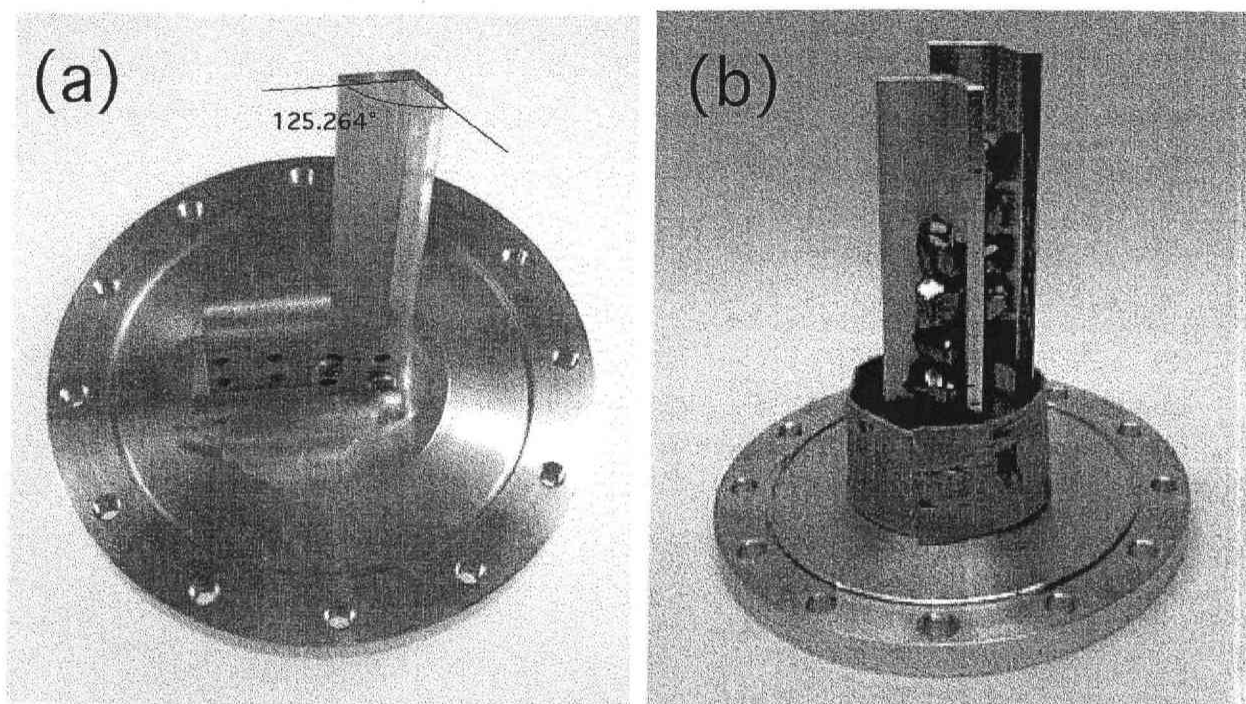


図 4.4: 単結晶アセンブル治具。(a) アセンブル治具：屏風状のアルミ板 (b) 単結晶を 9 個アセンブルした状態

9 個単結晶をアセンブルした状態の写真である。中性子ビームの垂直方向の幅は最大 20mm、結晶が 4～5 mm 角なので、1 つの治具に 4～5 つの結晶を載せることができる。

単結晶をアセンブル治具に接着する際にはマニキュアを用いた。通常の接着剤はインコヒーレントな散乱を起こす炭素、水素を含むため、接着剤の使用は S/N 比を悪くする原因となる。乾燥後のマニキュアは通常の接着剤に比べ炭素、水素含有量が少ないので、小さな試料の固定に用いられている。マニキュアは接着力が弱いため剥離が懸念されるが、低温 ( $\sim 10$  K) での実験に限り、現在 10 回以上の実験を経て剥がれていない。

#### 4.3.2 アセンブルする場合の諸問題

##### モザイクネス

試料と入射ビームのなす角  $\omega$  を回転させた場合の核 Bragg 反射ピークのピーク幅は、散乱面内の格子の位置の乱れ度合いに依存する。この幅をモザイクネスと呼ぶ。結晶性が良い場合、モザイクネスは分解能の幅程度の値になる。 $\text{NiS}_2$  はコリメーション  $15'-10'-60'-B$  で測定した場合 (分解能  $\sim 0.2^\circ$ )、

塩素で育成した単結晶で  $0.2^\circ$ 、臭素で育成した単結晶で  $0.6^\circ$  程度のモザイクネスを持つ。中性子非弾性散乱実験を行う場合、強度を稼ぐために緩いコリメーションを使う。本研究で用いた中性子非弾性散乱実験時のコリメーション；B-30'-60'-B での分解能は約  $1^\circ$  である。モザイクネスが分解能の幅より大きくなると中性子散乱のピークは急速に広がり、相関長などを定量的に議論できなくなってしまう。そこで複数個の結晶を合わせた場合においても、モザイクネスはなるべく  $1^\circ$  以内に収めねばならない。

### 消衰効果

単結晶の場合、核 Bragg 反射強度は結晶の厚みが増すほど飽和する傾向がある。厚みが増すほど中性子が結晶中で複数回反射される確率が上がり、反射強度が予想値より低くなるためである（消衰効果）。結晶性が良いほど、消衰効果は大きくなる。図 4.5 に、 $\text{NiS}_2$  2つの単結晶の (200) 核 Bragg 反

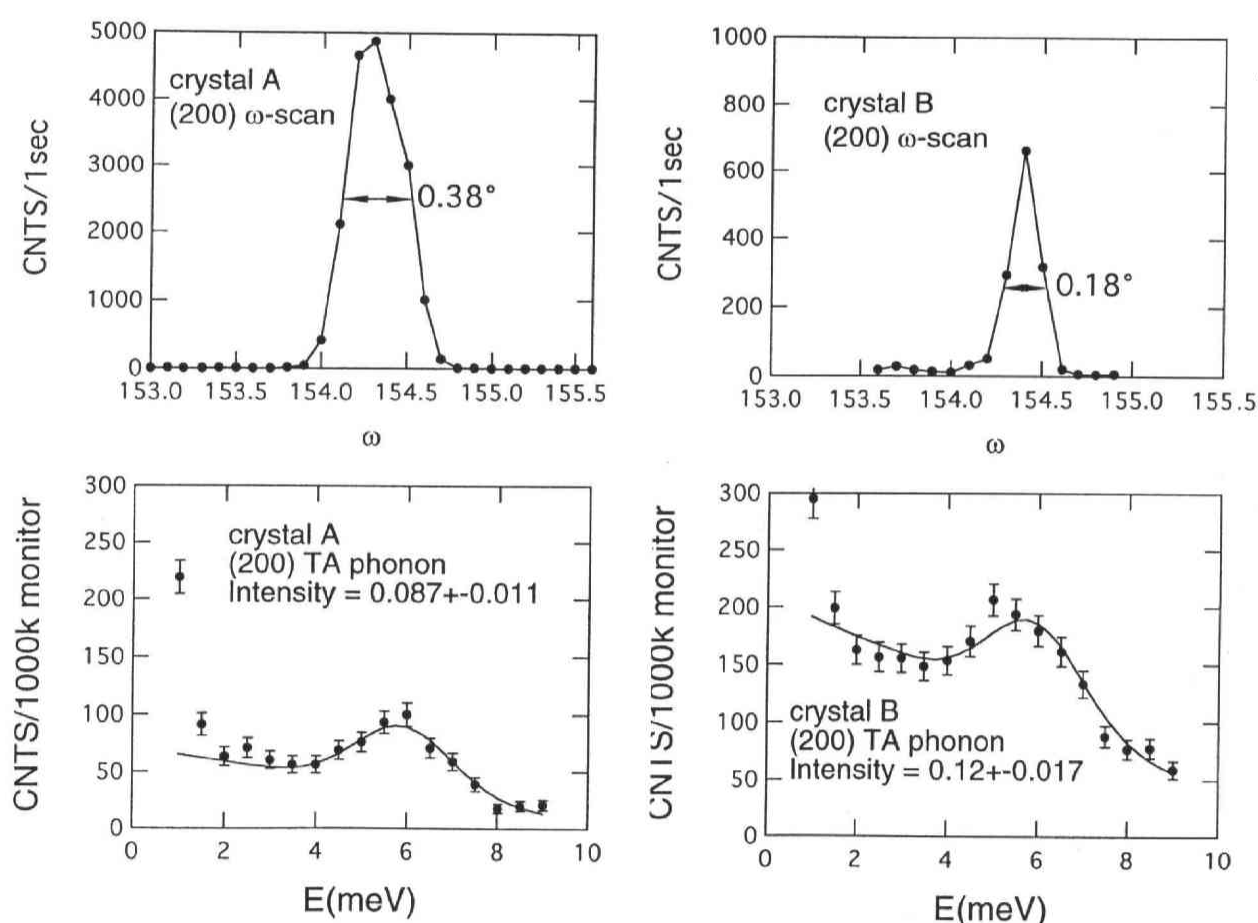


図 4.5: 核反射の消衰効果。上段の図は核反射 (200) のロッキングカーブ、下段の図は (200)TA phonon のエネルギースキャンを示す。結晶 A と結晶 B はどちらも塩素により育成した同程度の大きさの単結晶である。

射ロッキングカーブ ( $\omega$ -scan)、および (200) transverse acoustic (TA) phonon のエネルギースキャンを示す。フォノン測定は  $(2, -0.15, -0.15)$  に  $Q$  を固定し、遷移エネルギーを変化させる constant- $Q$  スキャンを行った。結晶 A と B は、ほぼ同じ大きさの単結晶であるが、B の (200) 核反射の強度は A の  $1/5$  以下になっている。結晶 A に比べ結晶 B の結晶性が良い（ピークが狭い）為、B の方が

消衰効果が強く効いていると考えられる。結晶の中性子散乱に対する有効体積はフォノンの散乱強度に比例するが、フォノンの強度はむしろ B の方が大きい。このような消衰効果の強い結晶の核反射は、アセンブルをすると他の結晶の核反射に埋もれてしまう。そこで軸を合わせるときは、注目する単結晶以外をカドミ板でビームから遮蔽し、1 個ごとに (200)、(022) 核反射のプロファイル、および (200) TA phonon のエネルギーキャンを測定した。

#### 4.3.3 フォノンによる有効体積の見積もり

一本目の治具にアセンブルした 5 個の単結晶（図 4.4 の奥に見えている治具）の核 Bragg 反射 (200) のロッキングカーブ ( $\omega$ -scan)、tilt-scan、および核反射 (200) TA phonon の energy-scan を図 4.6 に示す。相対的な角度のズレを  $\omega$  方向に  $\pm 0.2^\circ$ 、tilt 方向は  $\pm 1^\circ$  以内に抑えることができた。臭素育成の単結晶のモザイクネスが大きいため、全体としては  $\omega$  方向に  $1.2^\circ$  広がっている。中性子非弾性散乱の有効体積はフォノンの強度で見積もることが出来る。assemble した結晶の有効体積が増えているかどうか確かめるために、(200)TA フォノンの energy-scan について解析を行った。中性子が格子にエネルギーを与え、フォノンを生成する過程の中性子散乱断面積は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) &= |b|^2 \frac{k'}{k} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(q)) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \exp(-2W(Q)) \sum_q |\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}(q)|^2 \\ &\times \frac{\hbar(n(\omega) + 1)}{2M} \delta(Q - q - \tau) \end{aligned} \quad (4.4)$$

$b$  は散乱振幅、 $k$ 、 $k'$  は入射および反射中性子の波数ベクトル、 $\hbar\omega$  は中性子が失うエネルギー、 $\hbar\omega(q)$  はフォノン生成エネルギー、 $W(Q)$  はデバイウォラー因子、 $\sigma$  はフォノン偏極ベクトル、 $Q$  は散乱ベクトル、 $\tau$  は核 Bragg 反射点の波数ベクトル、 $q$  は核 Bragg 反射点からの波数ベクトル、 $n(\omega)$  は Bose-Einstein 因子、 $M$  は原子質量である。

(200)TA phonon の測定は、全て室温で行い、energy-scan は  $Q$  を固定して scan している。そのため  $Q$ 、 $q$  に依存する項は定数項としてまとめられる。そのほか、定数項をまとめると散乱強度  $I(\omega)$  は式 (4.5) の形になる。

$$I(\omega) \propto (n(\omega) + 1) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(q)) \quad (4.5)$$

実際のフォノンはフォノン同士の相互作用により寿命を持ち、 $\delta$  関数は線幅  $\Gamma$  の lorentzian 関数になる。

$$= C \times (n(\omega) + 1) \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega(q))^2} \quad (4.6)$$

測定データの解析は、式 (4.6) に分解関数をとたみこんで行った。また、(200) TA phonon の分散は  $q$  が小さい範囲で  $q$  に比例するとして、 $\hbar\omega(q) = Aq$  と仮定した。エネルギー線幅  $\Gamma$  は全てに同じ値、 $\Gamma = 0.32$  meV を用いた。

図 4.6 のフォノングラフ中の点線は fitting の結果である。どのデータに対してもよく fit 出来ている。結晶 1 ～ 5 の各々の phonon 強度の合計が  $0.565 \pm 0.085$ 、assemble 後の phonon 強度の合計が  $0.45 \pm 0.06$  であるから、効率よく有効体積を増やせていることが分かる。次に二本目の治具（図 4.4 の



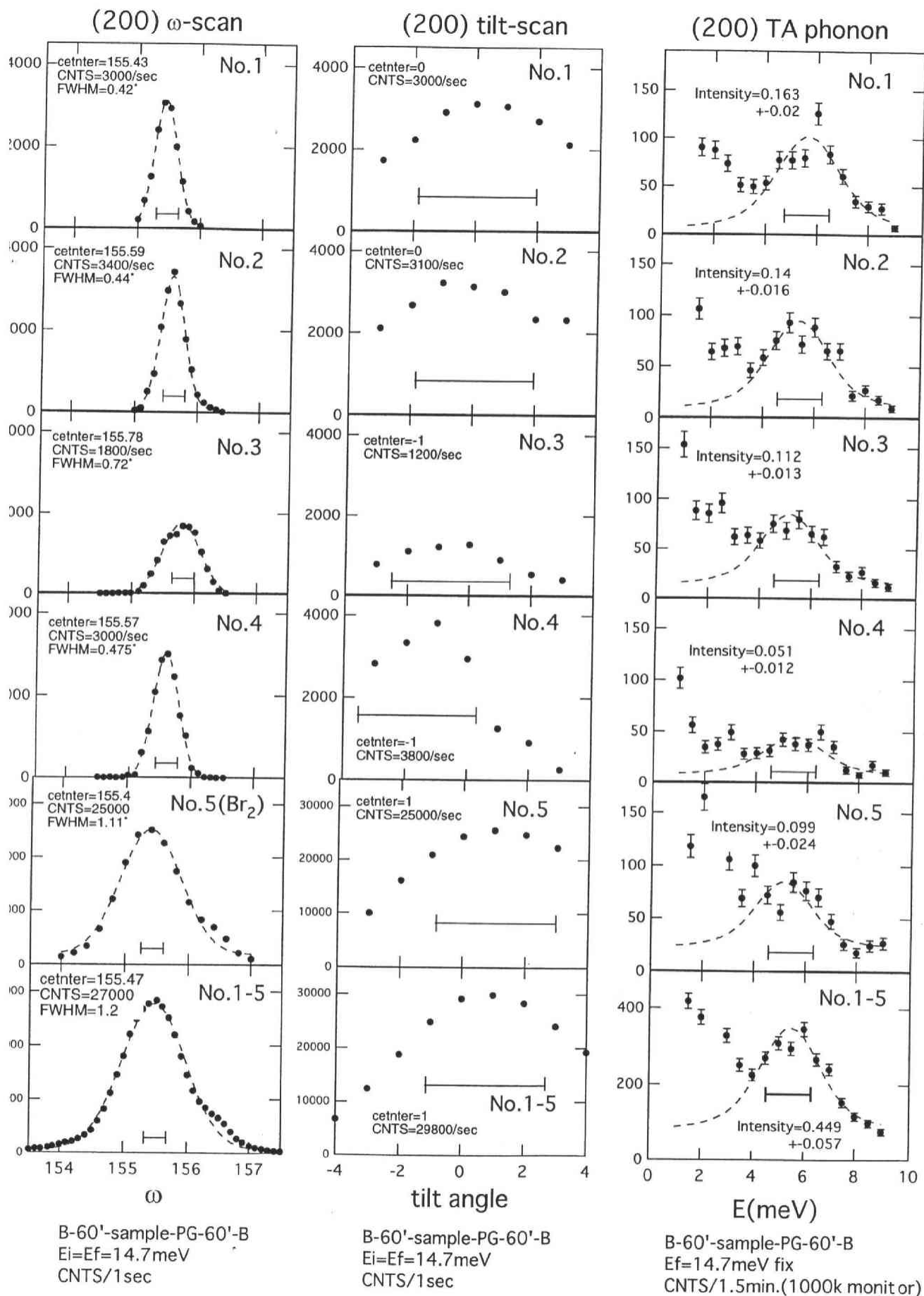


図 4.6: 単結晶アセンブル1本目。左より核反射(200)のロッキングカーブ、tilt-scan、(200)TA phononのエネルギーースキャンを示す。No.1-4は塩素育成の単結晶、No.5は臭素育成の単結晶である。図中の横向きのは分解能の幅を示す。



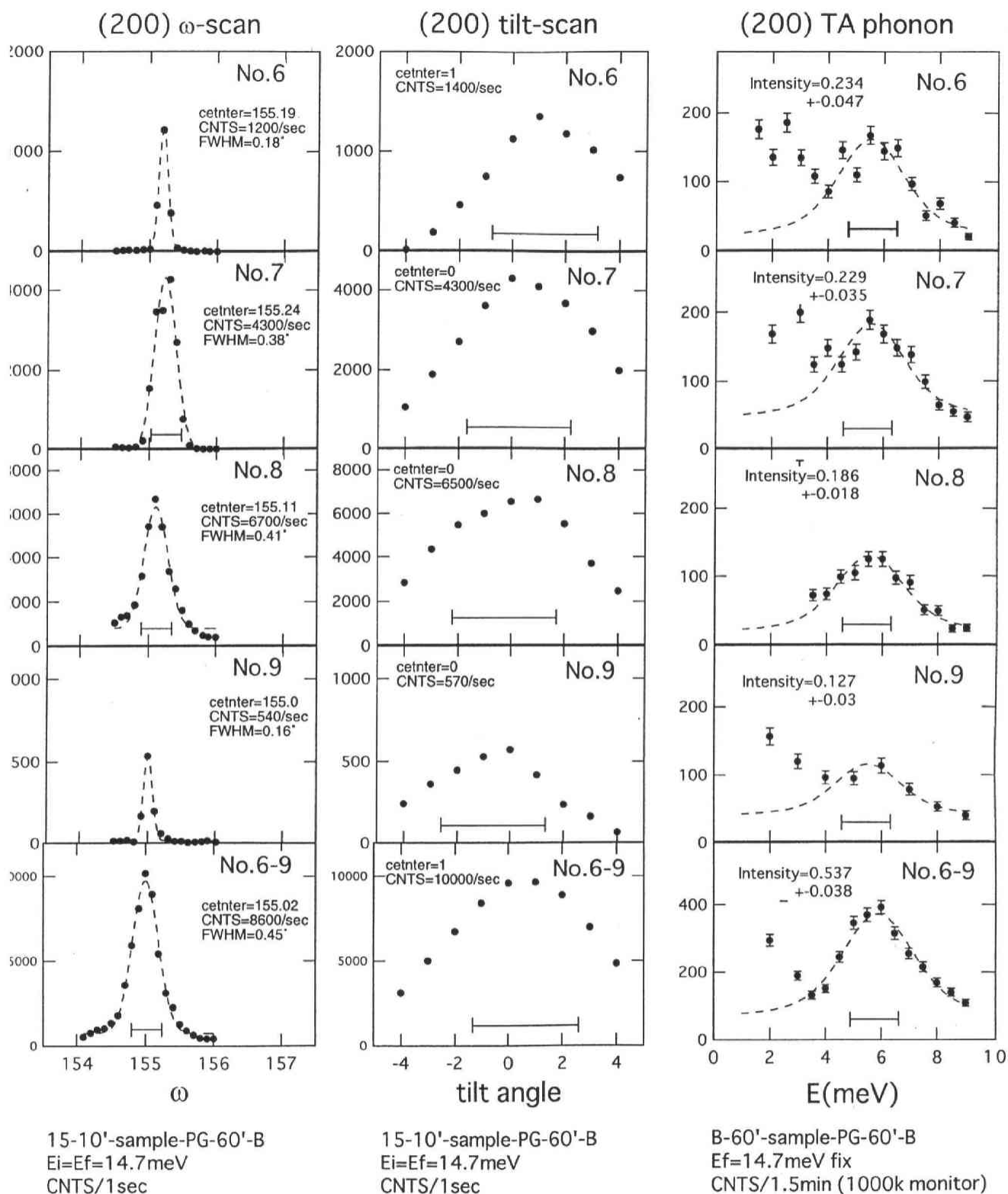
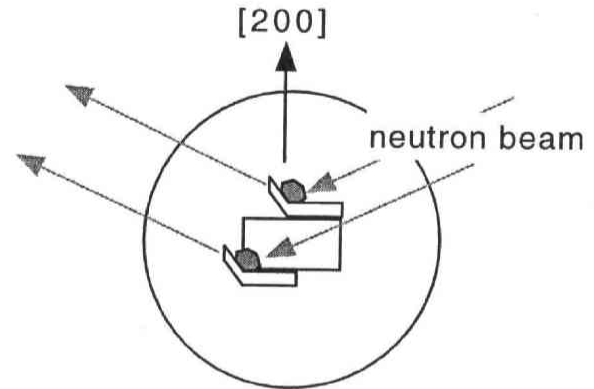
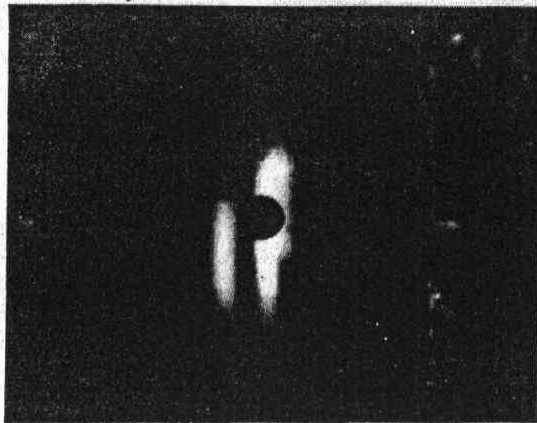


図 4.7: 単結晶アセンブル 2 本目。左より核反射 (200) のロッギングカーブ、tilt-scan、(200)TA phonon のエネルギースキャンを示す。No.6-9 は全て塩素育成の単結晶である。図中の横向きのパバーは分解能の幅を示す。

手前側の治具) にアセンブルした4個の単結晶の核 Bragg 反射 (200) のロッキングカーブ、tilt-scan、フォノン強度を示す。 $\omega$  方向の角度のズレは相対的に  $\pm 0.15^\circ$ 、tilt 方向は  $\pm 1^\circ$  以内に抑えることができた。全体としても  $\omega$  方向のモザイクネスはほぼ分解能に等しい。結晶 6 ~ 9 の各々の phonon 強度の合計が  $0.78 \pm 0.13$ 、assemble 後の phonon 強度の合計が  $0.54 \pm 0.04$  であるから、2 本目のアセンブルについても、効率よく有効体積を増やすことに成功している。これら 1 本目の治具と 2 本目

(200)



(022)

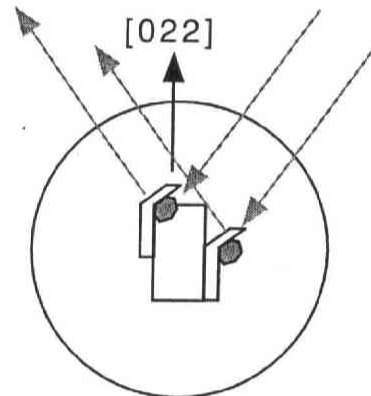
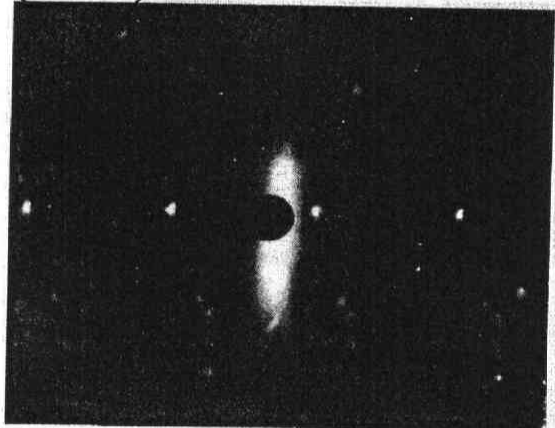


図 4.8: 核反射 (200)、(022) における中性子ポラロイド写真。アセンブル 1 本目 + 2 本目を並べている。

の治具を図 4.8 のように配置した。左の写真は、中性子に感光するポラロイドフィルムで撮った写真で、(200) 核反射と (022) 核反射の反射中性子線を撮影したものである。白く写っているのが、試料により反射された中性子線束である。撮影条件は B-30<sup>1</sup>-sample-polaroid、 $E_f=14.7$  meV で、30 秒露光した。(200) 核反射ではきれいに 2 本のロッドが見えている。また (022) 核反射は少し重なっているがきれいなロッドをなしており、9 つの結晶がアセンブルにより 2 つの大型結晶と変わらない反射を示している様子が分かる。

1 本目と 2 本目を合わせた状態での (200) 核反射、(022) 核反射のロッキングカーブ、tilt-scan、(200)TA phonon 測定の結果を図 4.9 に示す。全体として  $\omega$  方向に  $0.6^\circ$ 、tilt 方向には  $1^\circ$  以内に 9 つ

の単結晶を並べることに成功した。これは、1つの良質な大型単結晶と同じ品質の実験ができる精度である。また phonon 強度は最終的に  $0.93 \pm 0.016$  となり、アセンブル1本目の強度  $0.449 \pm 0.057$  と2本目の強度  $0.537 \pm 0.038$  が過不足無く足し合わさった。このようなアセンブル治具、技術の開発により、中性子非弾性散乱強度の目安となる phonon の強度を有効に増やすことに成功し、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  系で初めて中性子非弾性散乱が可能になった。

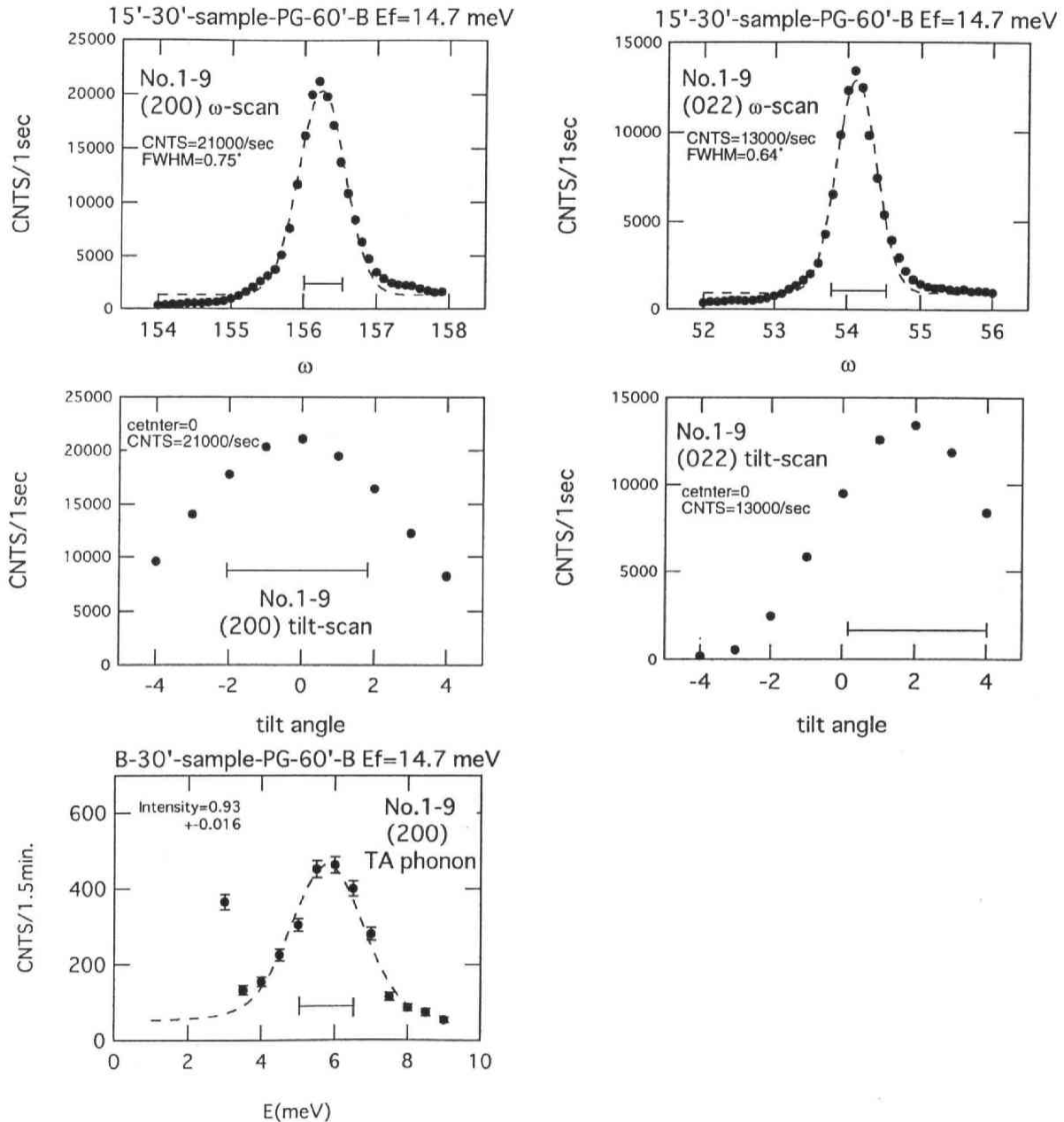


図 4.9: 単結晶アセンブル1本目+2本目(計9個)。核反射(200)および(022)のロッキングカーブ、tilt-scan、(200)TA phononのエネルギースキャンを示す。図中の横向きのバーは分解能の幅を示す。

## 4.4 中性子散乱実験結果

本研究では磁気励起スペクトルを調べるに当たって、第1種反強磁性と第2種反強磁性が共存する  $T_{N2}$  (30.6 K) 以下では2つの磁気反射点からの励起シグナルが重なり、励起スペクトルが複雑であろうと予想した。そこで第1種反強磁性のみが存在する  $T = 32$  K において主に測定を行った。以下の構成は、まず  $T = 32$  K における励起モードについて述べ、続いてそれらの励起モードの特徴 (Q 依存性、エネルギー依存性、温度依存性) について述べる。さらにフォノン強度を利用して計算した揺らぎモーメントの大きさについて述べる。

### 4.4.1 $T = 32$ K ( $T_{N2} < T < T_{N1}$ ) における磁気励起モードの同定

本節では  $T = 32$  K における磁気励起について述べる。まず、図 4.10 に第1種反強磁性 (100) のまわり、 $\mathbf{q}=[100]$  方向の散乱強度をマッピングした等高線図を示す。続けて次のページに、測定スペクトルを示す (図 4.11)。測定は励起エネルギー  $\hbar\omega$  を一定にして運動量遷移  $\mathbf{q}$  を変化させる constant-energy スキャンを  $2 \sim 10$  meV まで  $\hbar\omega = 1$  meV 刻みで行った。

[100] 方向にはゾーン中心 ( $\mathbf{q}=0$ ) から反強磁性スピン波の分散だと考えられる  $\mathbf{q}$  に線形な分散が観測された。スピン波分散は  $\hbar\omega = 10$  meV でゾーン境界に達している。また  $\mathbf{q}$  に線形な分散の他に、磁気 Bragg 点上に強いピークが  $2 \sim 10$  meV で観測された。

図 4.12 に第1種反強磁性ブラッグ点 (011) のまわり、 $\mathbf{q}=[011]$  方向の散乱強度の等高線図を示す。(011) は (100) と等価な点である。 $\mathbf{q}=[011]$  方向の測定を (100) で行くと、分解能楕円体が Bragg 点をかすめてしまうため (Bragg Tail)、(011) のまわりを測定している。

[100] 方向で観測された  $\mathbf{q}$  に線形な分散は、[011] 方向では明瞭に現れず、代わりに  $q = 0.3$  (r.l.u.)\* に強いピークが現れた。 $\hbar\omega = 0$  meV の弾性散乱で [011] 方向を調べたが、第1種反強磁性ブラッグ点、核反射点以外の格子非整合な静的磁気秩序はなかった。そこでこの格子非整合な位置に現れるピークの全体像を掴むため、 $\hbar\omega = 2, 10$  meV においてこの格子非整合ピークの周りで mesh スキャンを行った。mesh スキャンは [100] 方向に行った。mesh の間隔は [100] 方向は  $\Delta h = 0.1$  (r.l.u.)、[011] 方向は  $\Delta k = 0.125$  (r.l.u.) にとった。その結果を図 4.14 に示す。

$1 \leq k \leq 1.25$  では  $h = 0$  にピークがあり、 $k = 1.25$  にむけて強度が増大している。ところが  $k = 1.375, 1.5$  ではそれぞれ  $h = \pm 0.25, 0.5$  にほぼ同じ強度のピークに分裂した。図 4.12 のスキャンは図 4.14 において  $h = 0$  のラインをスキャンすることにあたり、図 4.14 の格子非整合なピークの位置は2つの fcc 結晶格子ゾーン境界が合わさる位置に当たる。これらのピークの位置は図に示すように fcc 結晶格子のブリルアンゾーン境界にあたる。強度はエネルギーとともに急激に減少するが、このような構造は 10 meV においても残っている。このような fcc ブリルアンゾーン境界に沿った励起スペクトルは、幾何学的スピンプラステーションが強く働くラーベス Y(SC)Mn<sub>2</sub>、パイロクロア CsNiCrF<sub>6</sub> やスピネル Li(Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で観測されたスペクトルに類似している [37, 38, 39]。

\* r.l.u.=reciprocal lattice unit。[100] 方向には  $1 \text{ r.l.u.} = 2\pi/a \sim 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ 、[011] 方向には  $1 \text{ r.l.u.} = \sqrt{2} \times 2\pi/a \sim 1.54 \text{ \AA}^{-1}$

# constant-energy scan (100) $q//[100]$

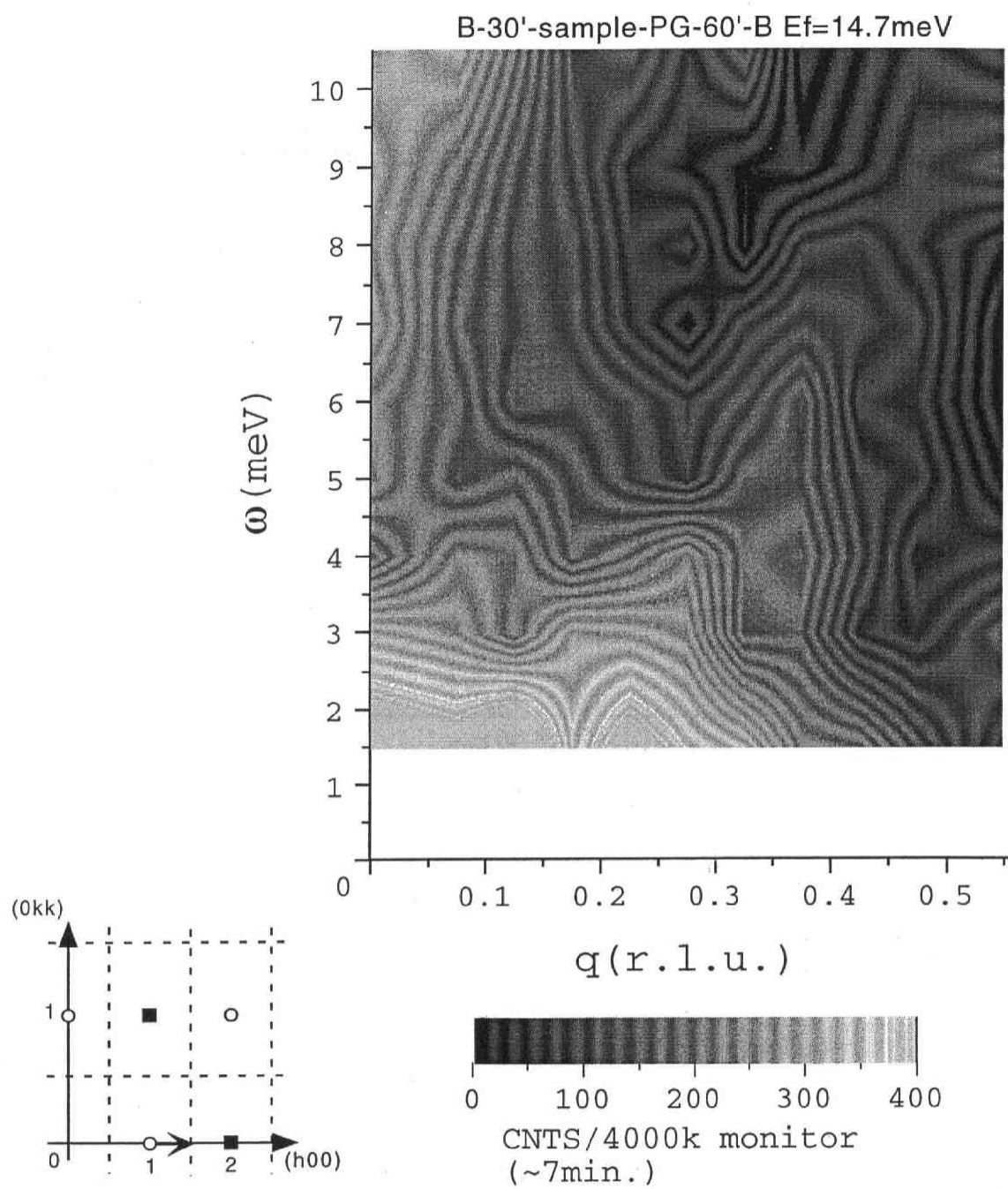


図 4.10:  $T = 32\text{ K}$  における第 1 種反強磁性ブラッグ点 (100) まわりの散乱強度等高線マップ：  
constant-energy スキャン測定方向は  $q=[100]$ 。

B-30'-sample-PG-60'-B  $E_f=14.7\text{meV}$   $T=32\text{ K}$  (h00)

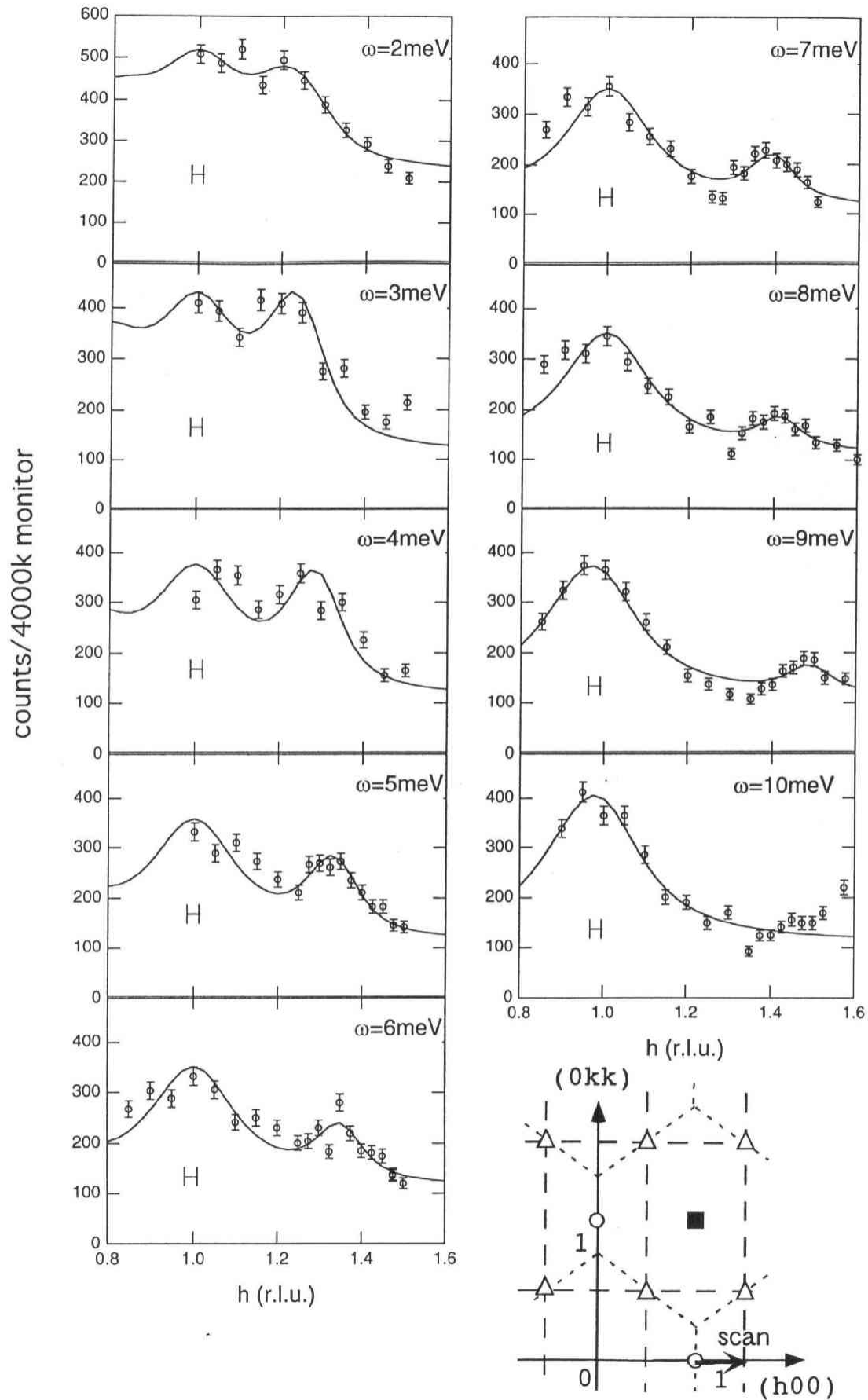


図 4.11:  $T = 32\text{ K}$  における第 1 種反強磁性ブラッグ点 (100) まわりの constant-energy スキャンのスペクトル。測定方向は  $[100]$ 。線は後述する AF ゾーン中心モードとスピン波モードのピークに分解能を畳み込んだ fitting。

# constant-energy scan (011) $q//[011]$

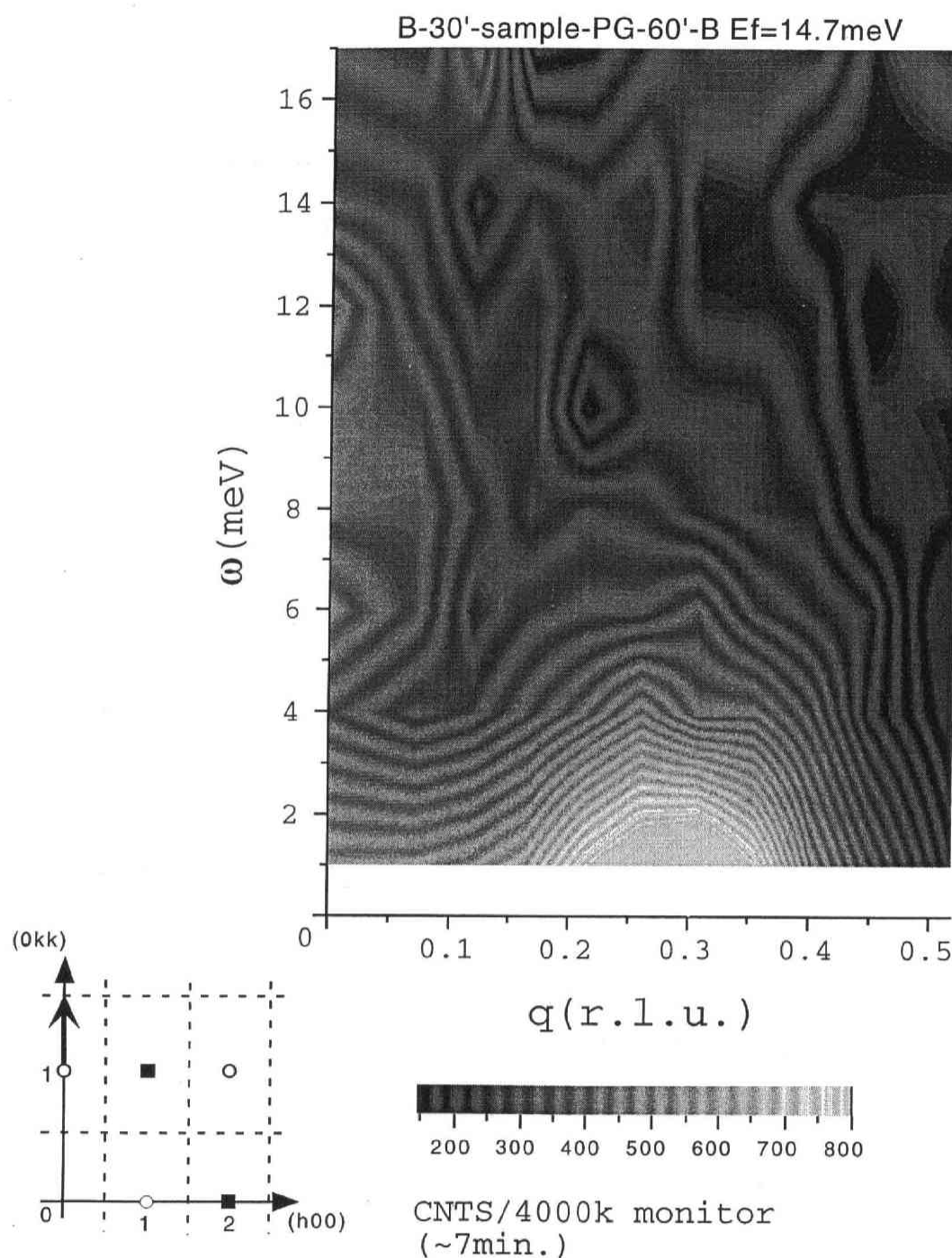


図 4.12:  $T = 32 \text{ K}$  における第 1 種反強磁性ブラッグ点 (011) まわりの散乱強度等高線マップ:  
constant-energy スキャン測定方向は  $q=[011]$ 。

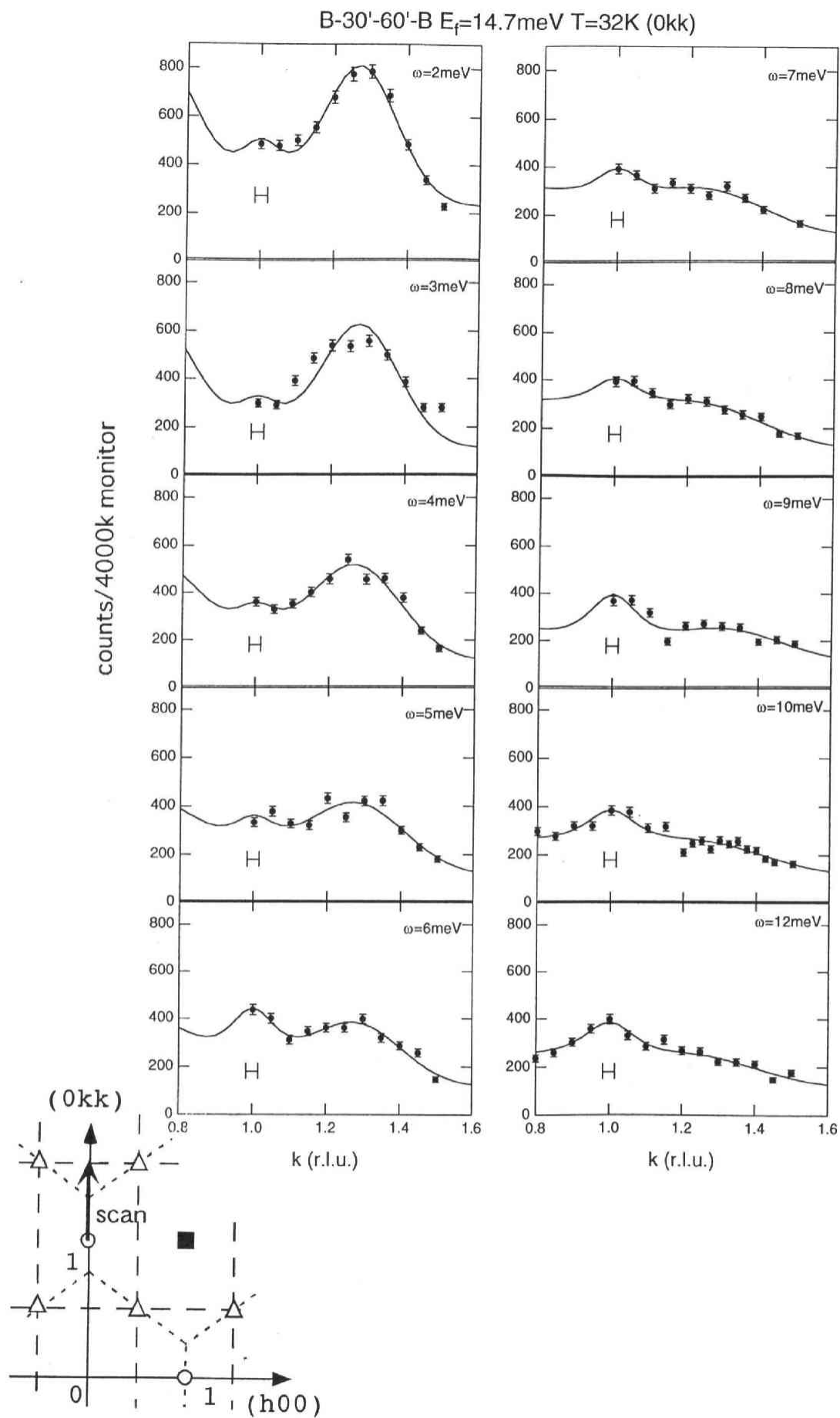


図 4.13:  $T = 32\text{ K}$  における (011) まわりの constant-energy スキャンのスペクトル。測定方向は [100]。線は後述する AF ゾーン中心モードと  $fcc$  ゾーン境界モードのピークに分解能を畳み込んだ fitting。



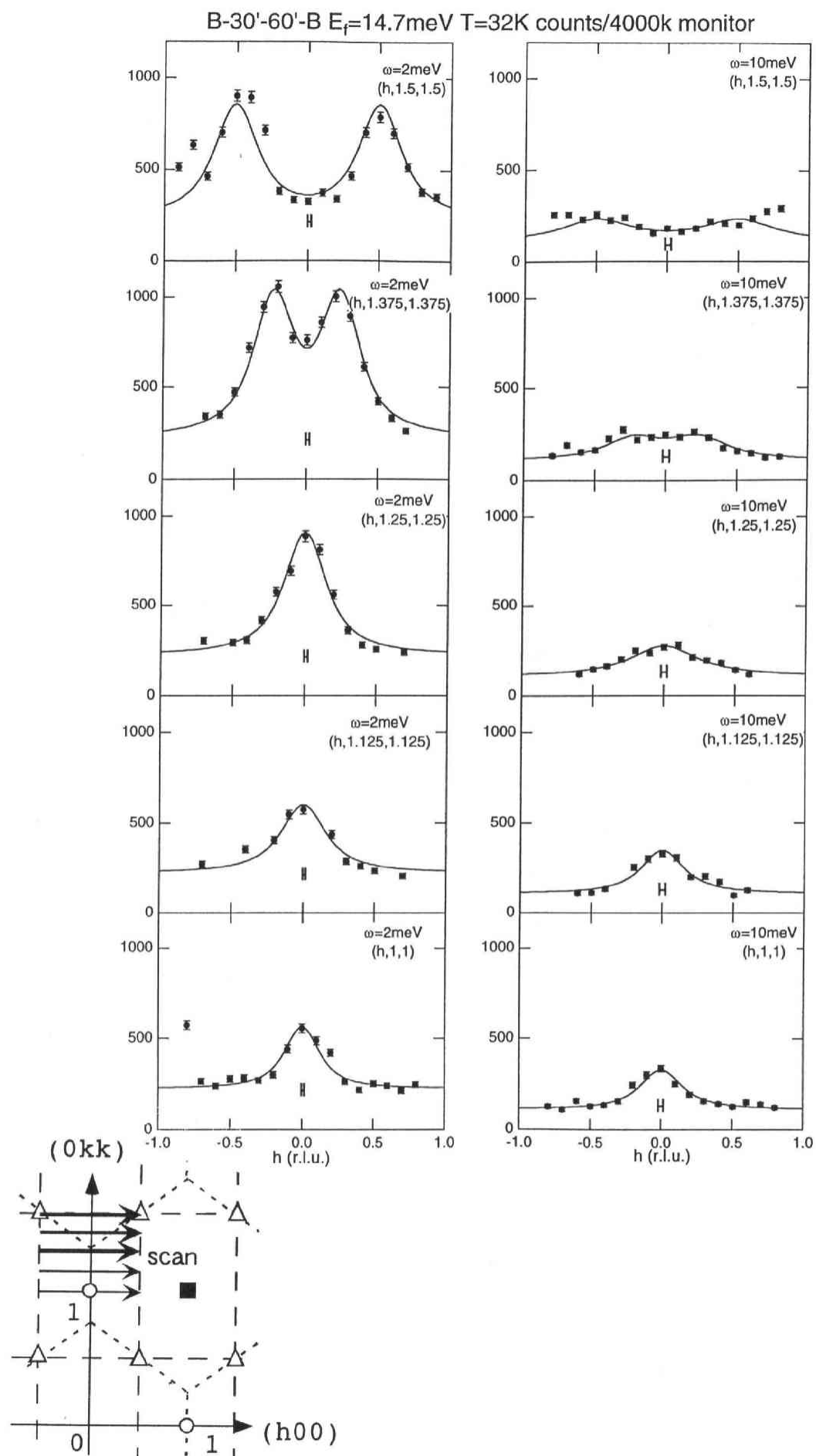


図 4.14: 格子非整合ピーク  $(0,1.3,1.3)$  まわりの mesh scan。  $\hbar\omega = 2, 10 \text{ meV}$  で  $[100]$  方向に constant-energy スキャンを行っている。  $1 \leq k \leq 1.25$  では single Lorentzian、  $k \geq 1.375$  では中心から等距離離れた double Lorentzian に分解能を畳み込み、fitting している。

#### 4.4.2 励起モードの特徴

$fcc$  結晶格子ゾーン境界に強いシグナルが現れるため、 $\mathbf{q}$  に線形な分散は  $[100]$  方向でしか観測出来なかったが、 $T = 32 \text{ K}$  では以下の 3 種類の励起シグナルがあることが明らかになった。

(1) $\mathbf{q}$  に線形な分散、(2) 高エネルギーまで残る反強磁性 Bragg 点上シグナル、(3) $fcc$  結晶格子ゾーン境界上シグナルの 3 つである。簡単のためこれらを (1) スピン波モード、(2) AF ゾーン中心モード、(3) $fcc$  ゾーン境界モードと呼ぶことにする。以下にこれらの励起モードの特徴を、 $\mathbf{Q}$  依存性、エネルギー依存性、温度依存性に分けて述べる。

##### $\mathbf{Q}$ 依存性

$T = 32 \text{ K}$  で観測した 3 つの励起シグナルが磁気散乱であるか確かめるために散乱強度の  $\mathbf{Q}$  依存性を調べた。磁気散乱の散乱振幅は、原子の持つ磁気モーメント、磁気形状因子に比例する (§1 中性子散乱参照)。磁気形状因子は  $\mathbf{Q}$  が大きくなるに従い減少する。それとは逆に結晶の格子振動による励起シグナルの強度は、格子中の原子の平衡位置からの変位ベクトルを  $\mathbf{d}$  として、 $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d})^2$  に比例して大きくなるから、 $\mathbf{Q}$  依存性は磁気励起かどうか判断する材料となる。図 4.15 に  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの磁気形状因子の 2 乗の  $\mathbf{Q}$  依存性と磁気反射点の位置を示す。磁気散乱の強度は図 4.15 のように  $\mathbf{Q}$  が大きくなるほど減少していく。

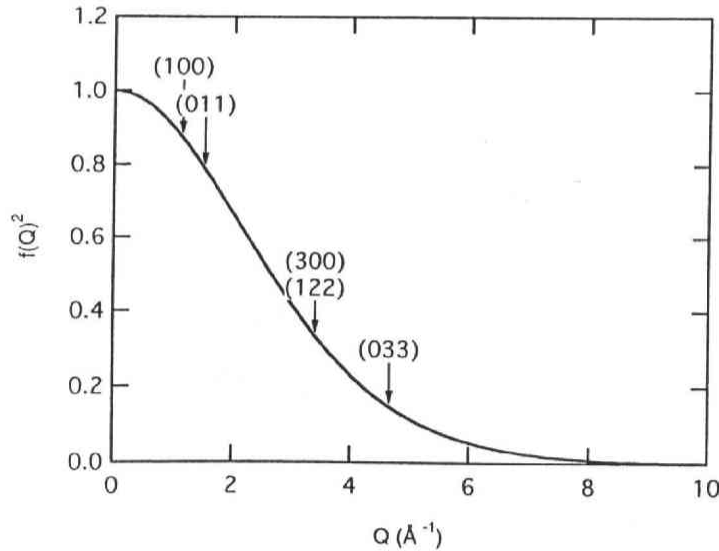


図 4.15:  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの磁気形状因子と磁気反射点

##### スピン波モードの $\mathbf{Q}$ 依存性

図 4.16 に (100) および (300) で測定したスピン波モードの  $\mathbf{Q}$  依存性を示す。測定は  $(1.43, 0, 0)$  と  $(3.43, 0, 0)$  において constant- $\mathbf{Q}$  スキャンを行った。 $(1.43, 0, 0)$  では  $\hbar\omega = 8 \text{ meV}$  にピークがあり、constant-energy スキャン (図 4.10) の結果と一致する。スピン波モードの散乱強度は小さく、(100) での強度はバックグラウンドカウント 110 を差し引くと 40 カウントに満たない。磁気形状因子から (300) での強度は 16 カウントと予想されるが、バックグラウンドの統計誤差 10 カウントとほぼ変わ

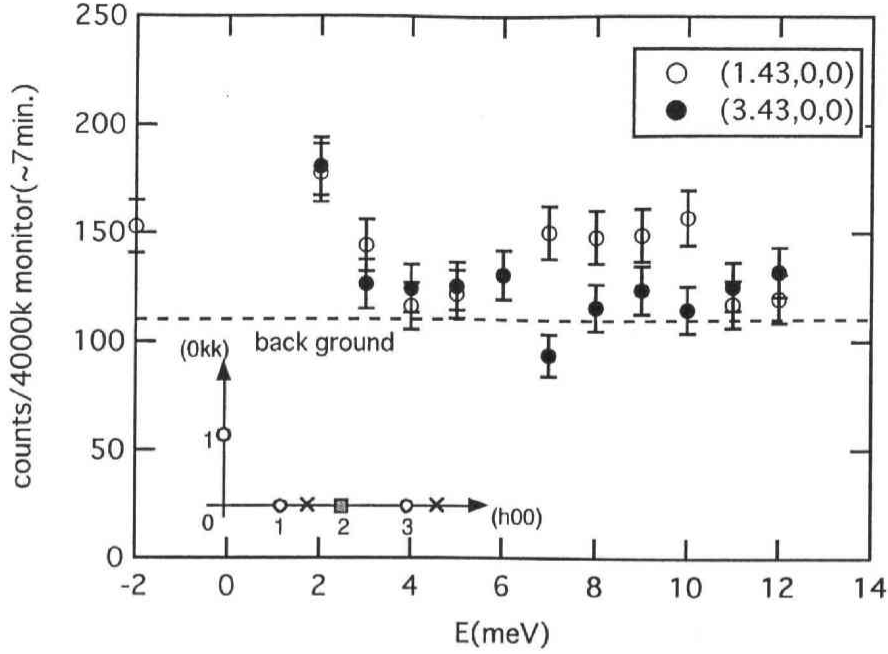


図 4.16:  $q$  に線形な分散の  $Q$  依存性。  $(1.43, 0, 0)$ 、  $(3.43, 0, 0)$  における constant- $Q$  スキャン。  $T = 32$  K

らなくなり定量的な  $Q$  依存性の解析は出来ない。しかし定性的には  $(300)$  での強度は  $(100)$  より減少していることから、線形な分散は磁気散乱；反強磁性スピン波であることが示唆される。

#### AF ゾーン中心モードの $Q$ 依存性

図 4.17 に  $(011)$ 、  $(300)$ 、  $(122)$ 、  $(033)$  で測定した AF ゾーン中心モードのスペクトルを示す。測定は AF ゾーン中心モードのシグナルが最大になる  $\hbar\omega = 12$  meV において  $[100]$  方向に constant-energy スキャンを行っている。その結果、第 1 種反強磁性ブラッグ点上と、その両隣  $\Delta q = \pm 0.5$  (r.l.u.) にピークを観測した。両脇のピークは  $Q$  が大きくなるにつれ強度が大きくなることから、フォノンシグナルと推測される。解析を行うにあたり、AF ゾーン中心モードのシグナルは励起エネルギー  $\hbar\omega$  に対し緩やかに変化するので、分解能の範囲ではエネルギー方向にパラメータ変化がないと仮定した。 $q$  方向には Lorentzian 関数でよく記述できる。フォノンシグナルは両隣の核反射から同じ傾きの線形な分散が伸びており、エネルギー方向、 $q$  方向ともに Lorentzian 関数で括がっているものと仮定した。fitting に用いた式は式 (4.7) で、これに装置分解能を畳み込んで解析した。

$$I(q, \omega) = \frac{C_{zc}}{\kappa_{zc}^2 + q^2} + \frac{C_{phonon}}{\kappa_{phonon}^2 + q^2} \frac{\Gamma_{phonon}}{\Gamma_{phonon}^2 + (\omega^2 - \omega_q^2)} \quad (4.7)$$

ここで添字  $zc$  は AF ゾーン中心モード、添字  $phonon$  はフォノンを表す。 $q$  は AF ゾーン中心から測定点までの波数ベクトルで、 $C$  はピークカウントにあたる。 $\kappa_{zc}$ 、 $\kappa_{phonon}$  はそれぞれ AF ゾーン中心モード、フォノンの逆相関長であり、 $\Gamma_{phonon}$  はフォノンの decay constant である。フォノンのパラメータはエネルギースキャン (Appendix) のスペクトルの解析から求めた値、 $\kappa_{phonon} = 0.024 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $\Gamma_{phonon} = 0.56$  meV、 $\delta\omega_q/\delta q = 22.5$  meV  $\text{\AA}$  を使用した。 $Q_{\perp}$  とそれに垂直にエネルギー軸を取った  $Q_{\perp} \hbar\omega$  平面におけるフォノン分散と AF ゾーン中心モードを図 4.17 左下に示す。分解能関数は

B-30'-sample-60'-B Ef=30.5meV T=32 K

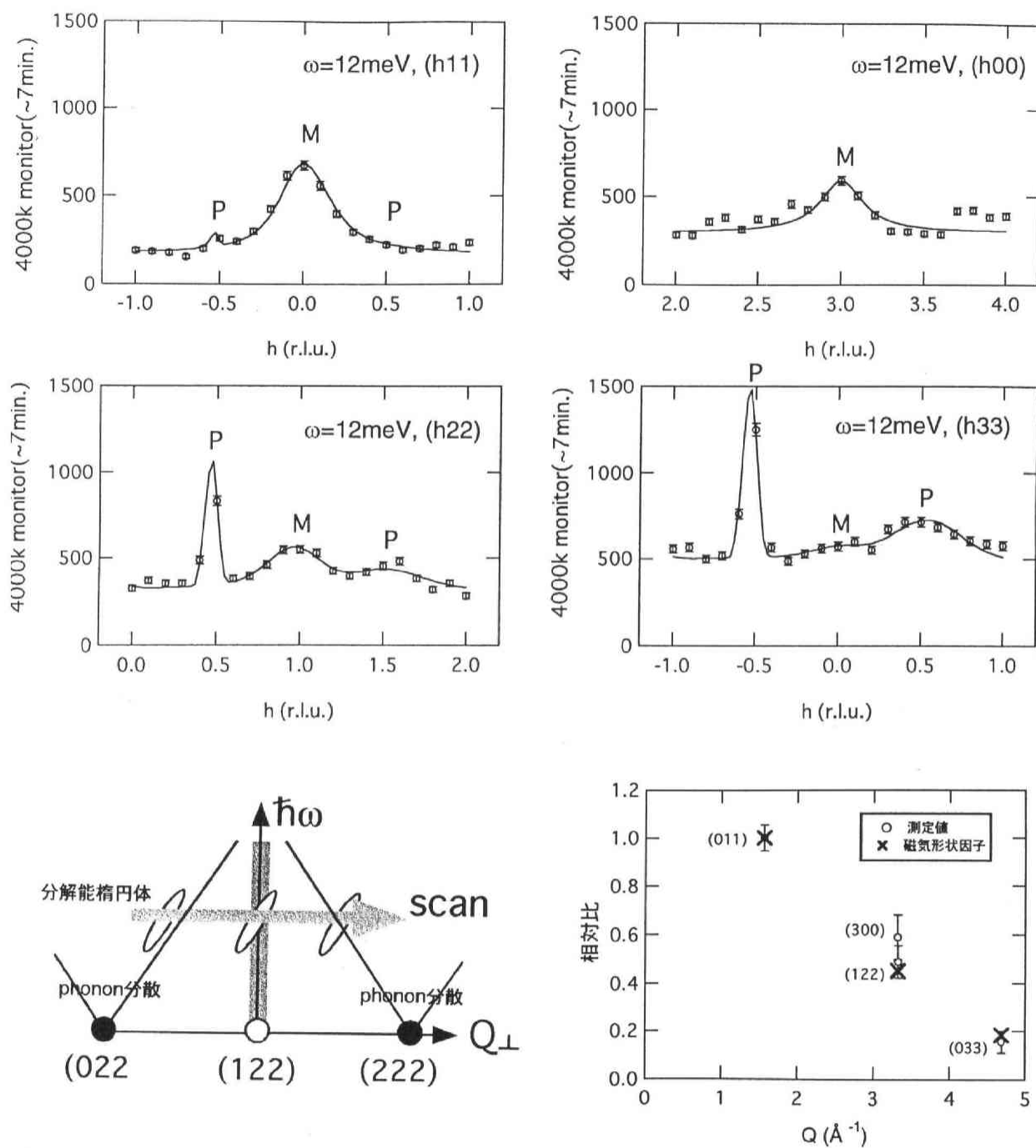


図 4.17: AF ゾーン中心モードの  $Q$  依存性: (011)、(300)、(122)、(033) において  $q=[100]$  方向にスキャンした constant-energy スキャンのスペクトル。P はフォノンシグナル、M は AF ゾーン中心モードのシグナルを示す。より離れた磁気反射点を測定するため、反射中性子のエネルギーを Ef=30.5 meV に固定している。

図 4.17 のように右に傾いている。左側フォノンピークは分解能とフォノン分散の傾きが合っているためピークが鋭くなり (focusing)、右側のフォノンピークは逆に傾きが合わないためピークが拡がる (defocusing)。AF ゾーン中心モードの積分散乱強度は、式 (4.7) 中の Lorentzian の 1 次元積分値  $\pi C_{zc} \kappa_{zc}$  で表せる。AF ゾーン中心モードの積分散乱強度と磁気形状因子をそれぞれの (011) における値で normalize したものを図 4.17 右下に示す。AF ゾーン中心モードの積分散乱強度は散乱ベクトル  $Q$  に対し磁気形状因子と同様な減少傾向を示しており、AF ゾーン中心モードが磁気散乱であることを確認した。

#### fcc ゾーン境界モードの $Q$ 依存性

図 4.18 に (100) および (300) で測定した  $T = 32K$  における fcc ゾーン境界モードのスペクトルを示す。測定は  $q=[011]$  方向の constant-energy スキャンを  $\hbar\omega = 2$  meV で行った。解析は、 $k = \pm 0.25$  の位置に現れる fcc ゾーン境界モードのピークを Gaussian 関数、 $k = 0$  における AF ゾーン中心モードのピークを Lorentzian 関数で近似した。どちらのモードも励起エネルギー  $\hbar\omega$  に対し強度変化は緩やかなので、分解能の範囲ではエネルギー方向にパラメータ変化がないと仮定した。fitting に用いた式 (4.8) を示す。

$$I(q) = \frac{C_{zc}}{\kappa_{zc}^2 + q^2} + C_{zb1} \exp\left(-\ln 2 \frac{q_{zb1}^2}{\kappa_{zb1}^2}\right) + C_{zb2} \exp\left(-\ln 2 \frac{q_{zb2}^2}{\kappa_{zb2}^2}\right) \quad (4.8)$$

ここで添字  $zc$  は AF ゾーン中心モード、添字  $zb1$ ,  $zb2$  は fcc ゾーン境界モードを表す。また、 $q$  は AF ゾーン中心から測定点までの波数ベクトルで、 $q_{zb1}$ ,  $q_{zb2}$  はそれぞれ  $(0, -0.25, -0.25)$ ,  $(0, 0.25, 0.25)$  から測定点までの逆格子ベクトルである。また  $C$  はピーク強度にあたる。fcc ゾーン境界モードの強度は、式 (4.8) 中のパラメータを用いて Gaussian 関数の 1 次元積分値  $\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} C_{zb} \kappa_{zb}$  とかける。解析の結果、fcc ゾーン境界モードの散乱強度は (100) が  $0.143 \pm 0.021$ 、(300) が  $0.056 \pm 0.010$  となり、相対比では  $100:39 \pm 9$  であった。これは磁気形状因子の (100) と (300) における値の相対比  $100:40$  とほぼ一致しており、fcc 結晶格子ゾーン境界上に存在するシグナルも磁気散乱である事が確かめられた。

$q$  に線形な分散については議論の余地があるが、 $Q$  依存性の測定から AF ゾーン中心モード、fcc ゾーン境界モードについては、 $Ni^{2+}$  の磁気形状因子により強度が変化していることが確かめられた。

#### エネルギー依存性

図 4.10、4.12 から分かるように、AF ゾーン中心モード、fcc ゾーン境界モードは励起エネルギーを変えてもそれぞれ、第 1 種反強磁性ブラッグ点、fcc ブリルアンゾーン境界上に局在し、その位置を変えない。それぞれ局在する位置に  $Q$  を固定し、励起エネルギーをスキャンした constant- $Q$  スキャンの結果を図 4.19 に示す。異なる  $Q$  での強度を比較するために、測定データからバックグラウンドを差し引き、磁気形状因子の 2 乗で割った値をプロットしている。AF ゾーン中心モードは  $\hbar\omega \sim 12$

B-60'-sample-PG-60'-B Ef=13.5meV T=32 K

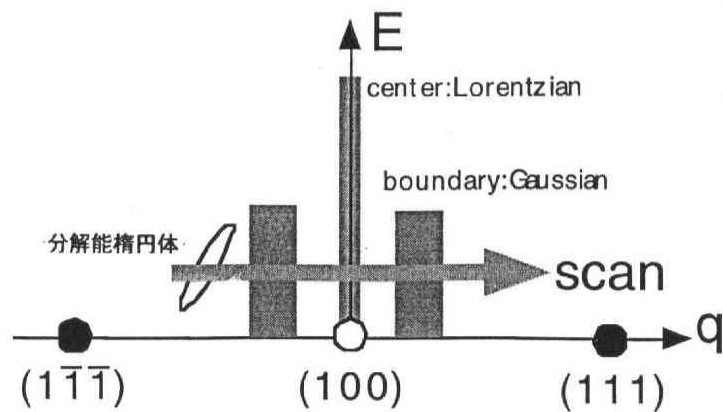
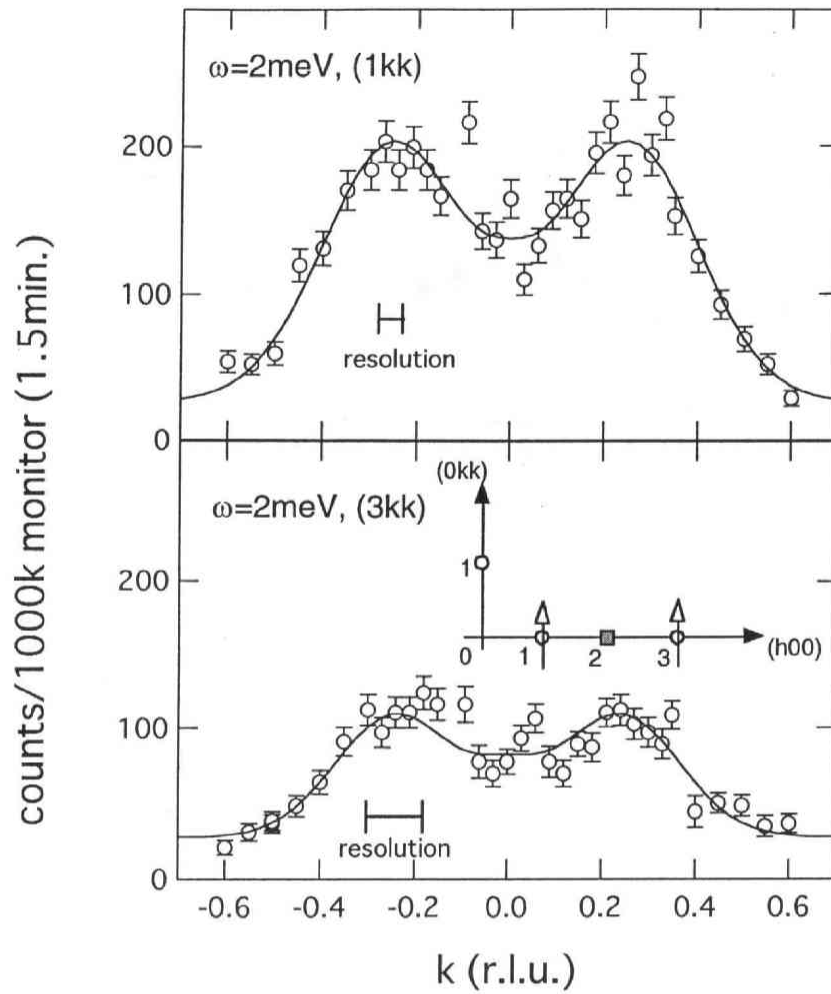


図 4.18:  $fcc$  ゾーン境界モードの  $Q$  依存性。(100)、(300) で [011] 方向にスキャンしたスペクトル。 $\delta q=(0,\pm 0.25,\pm 0.25)$  に  $fcc$  ゾーン境界モードのピークが現れている。

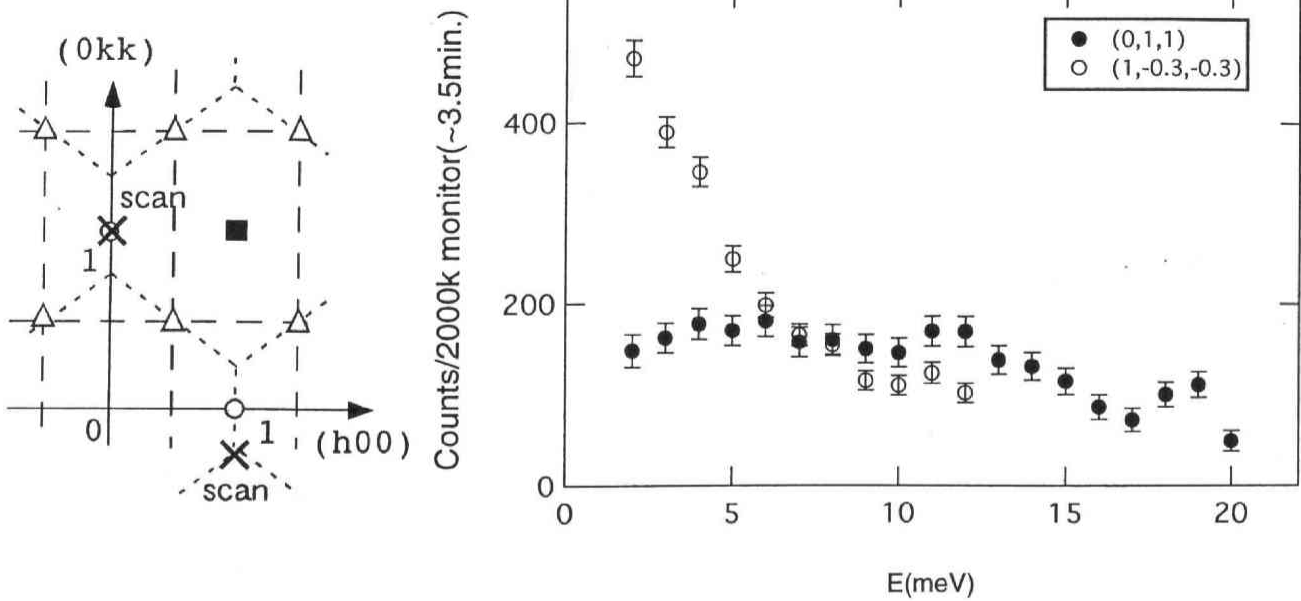


図 4.19:  $T=32\text{ K}$  における AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境界モードのエネルギー依存性。(011): AF ゾーン中心モード、 $(1, -0.3, -0.3)$ :  $fcc$  ゾーン境界モードにおける constant- $Q$  スキャン。比較のために測定データからバックグラウンドを差し引いた後、磁気形状因子の二乗で割った値をプロットしている。

meV にピークを持ち高エネルギーまで強度が残っているのに対し、 $fcc$  ゾーン境界モードはピークを持たず、 $\hbar\omega$  が大きくなるにつれにつれより早く減衰する。エネルギー依存性からは、 $T = 32\text{ K}$  における AF ゾーン中心モードは非弾性的、 $fcc$  ゾーン境界モードは準弾性的な散乱だといえる。

constant- $Q$  スキャンからそれぞれのモードのエネルギー依存性の傾向は分かったが、ピークの半値幅、積分値のエネルギー依存性を調べるために、constant-energy スキャンのスペクトル (図 4.11、4.13、4.14) について、分解関数をたたみこんだピークの解析を行った。

まず、ピークを解析するにあたって、バックグラウンドの見積もりから始める。ピーク幅の解析はバックグラウンドの値に強く依存するため、バックグラウンドの見積もりを正確に行う必要がある。そこで磁気散乱、フォノン等の中性子非弾性散乱シグナルがない位置  $(1.7, 0.4, 0.4)$  で constant- $Q$  スキャンを行った (図 4.20)。Ni 原子は大きな負の散乱振幅をもつ同位元素を含むため、インコヒーレントな散乱が比較的大きい。そのため  $\hbar\omega = 0$  を中心として装置分解能 ( $1.48\text{ meV}$ ) だけエネルギー方向に広がった強いピークが観測される。 $\hbar\omega > 2\text{ meV}$  ではバックグラウンドは一定だが、 $\hbar\omega = 2\text{ meV}$  の位置はインコヒーレント散乱シグナルの裾野にあたり、バックグラウンドが上昇する。図 4.20 中、右のスペクトルから分かるように、 $E_f = 14.7\text{ meV}$ 、4000k モニター値 (測定時間  $\sim 7\text{ min.}$ ) の測定に対し、バックグラウンドは 225 ( $\hbar\omega = 2\text{ meV}$ )、110 ( $\hbar\omega > 2\text{ meV}$ ) であった。解析の際はバックグラウンドをこの値に固定した。 $\hbar\omega = 2\text{ meV}$  のパラメータの誤差は、バックグラウンドの固定による誤差も考慮して求めている。

#### AF ゾーン中心モードのエネルギー依存性

まず、AF ゾーン中心モードのピーク幅について議論する。図 4.21 に異なる第 1 種反強磁性ブラッグ

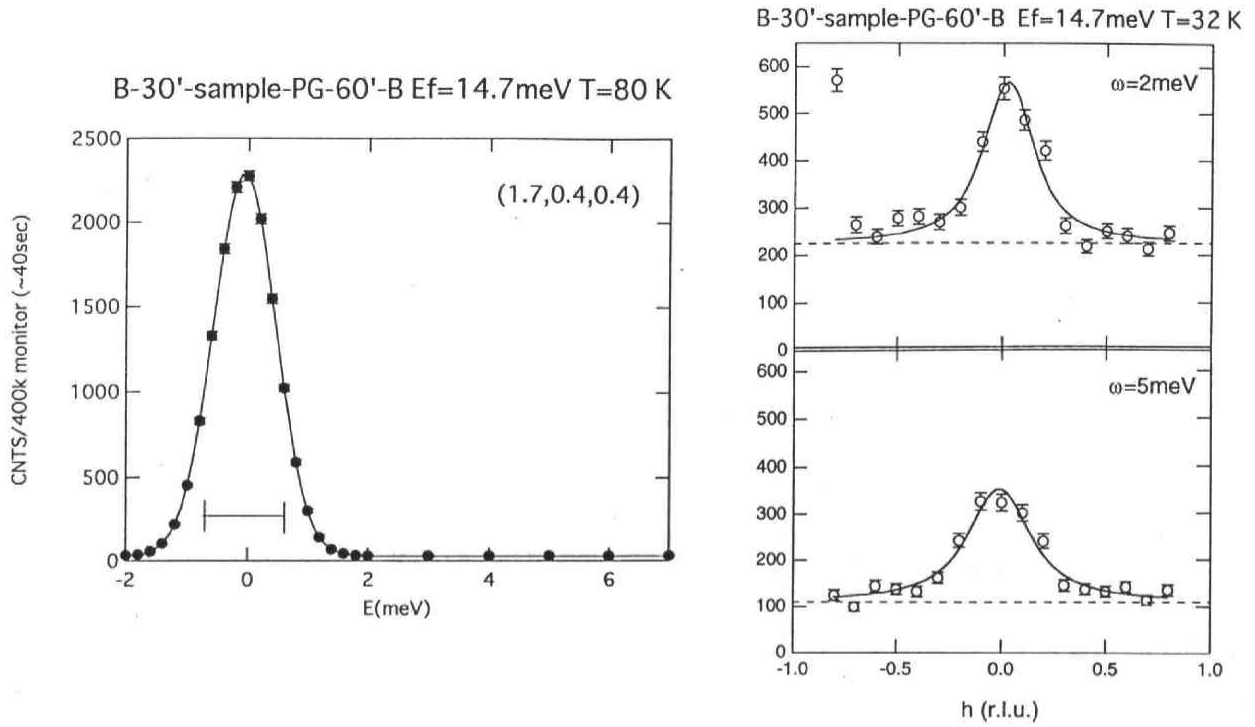


図 4.20: (1.7,0.4,0.4) での constant- $Q$  scan: バックグラウンドの見積もり。  $\hbar\omega = 0$  を中心として Ni の強いインコヒーレント散乱がある。右図:  $\hbar\omega = 2$  meV,  $\hbar\omega > 2$  meV でのバックグラウンド 225、110 counts/4000k monitor。(条件 B-30'-sample-PG-60',  $E_f=14.7$  meV)

点 (100)、(011)、(300) における constant-energy スキャンのスペクトルを示す。測定は全て [100] 方向に行っている。(100) の  $\hbar\omega = 2, 5$  meV 以外は  $q$  方向に広がる single lorentzian に分解能を畳み込んで fitting している。(100) の  $\hbar\omega = 2, 5$  meV のスペクトルでは、スピン波の分散があるため single lorentzian ではうまく fit できないが、より  $Q$  の離れた (011)、(300) ではスピン波のシグナルが弱くなっているため lorentzian で fit できている。その半値半幅は  $\hbar\omega = 2 \sim 15$  meV でほとんど変わらず、平均すると  $0.11 \text{ \AA}^{-1}$  である。

また、AF ゾーン中心モードは [011] 方向にも同じピーク幅で広がっている。図 4.22 に (011) まわりでの constant-energy スキャン ( $\hbar\omega \geq 10$  meV) のプロファイルを示す。測定は (a)[100] 方向、(b)[011] 方向にスキャンしている。[100]、[011] 両方向に等しい幅  $\kappa = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  を持つことが分かる。

図 4.11 ; (100) まわり [100] 方向の constant-energy スキャンスペクトルには、第 1 種反強磁性ブラッグ点上のピークとスピン波のピークが現れている。それらの  $q$  方向の広がりを Lorentzian 関数と仮定し、以下の式で解析した。

$$I(q, \omega) = \frac{C_{zc}}{\kappa_{zc}^2 + q^2} + \frac{C_{sw}}{\kappa_{sw}^2 + q(\omega)^2} \quad (4.9)$$

ここで指標  $zc$  は磁気 Bragg 点上のシグナル、 $sw$  は線形な分散のパラメータを示す。線形な分散をもつピークについては、分散関係  $\hbar\omega = Aq$  を仮定している。 $C$  はピークカウントに相当する。 $\kappa_{zc}$  は前述したように  $0.11 \text{ \AA}^{-1}$  で一定なので、解析の際は固定している。低エネルギーでは 2 つのピークが重なっているため、スピン波の  $\kappa_{sw}$  を free parameter にするとうまく fitting できない。そこで低



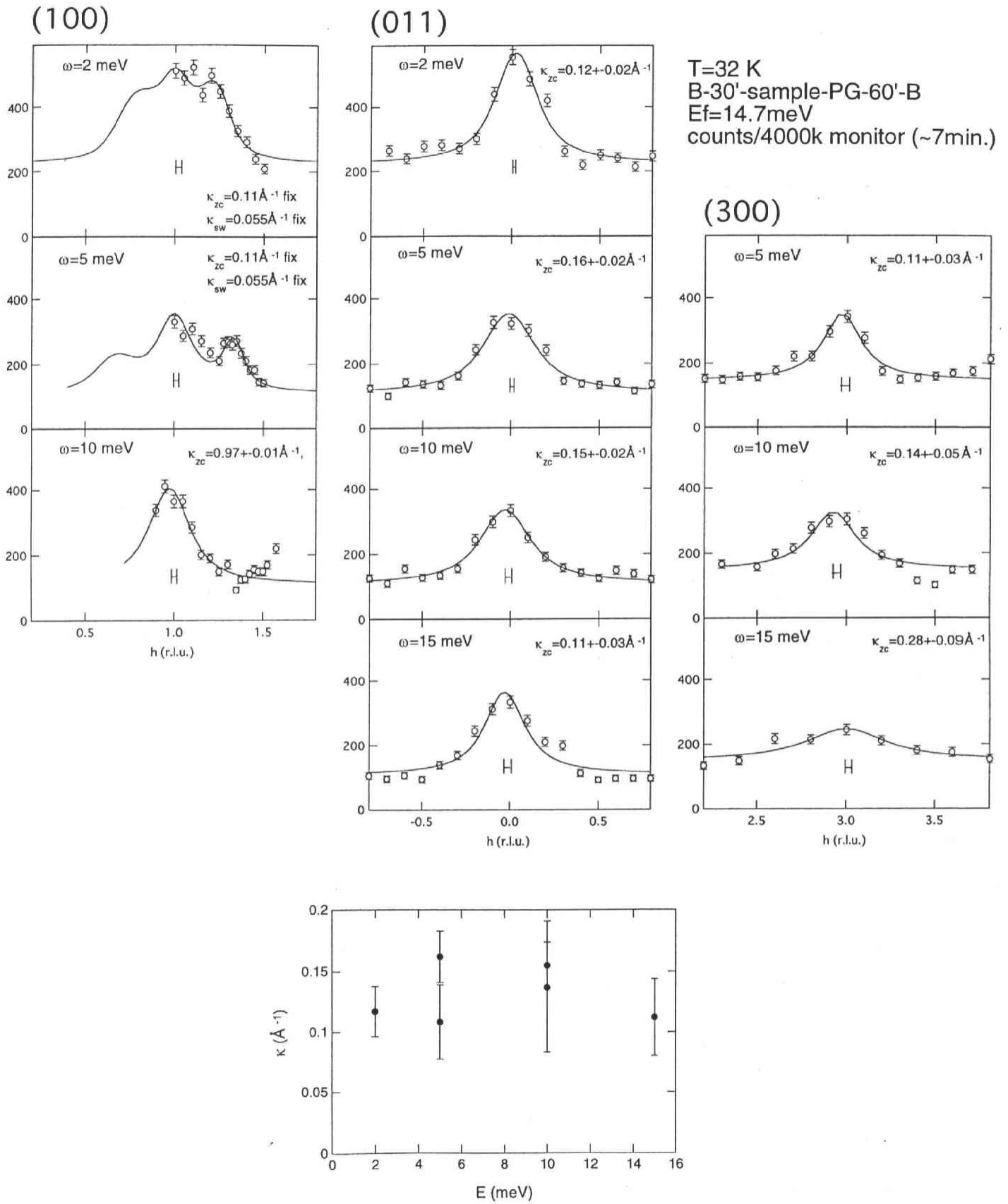


図 4.21:  $T = 32$  K における磁気 Bragg 点上ピークの半値半幅。(100)、(011)、(300) において [100] 方向に constant-energy スキャンを行っている。

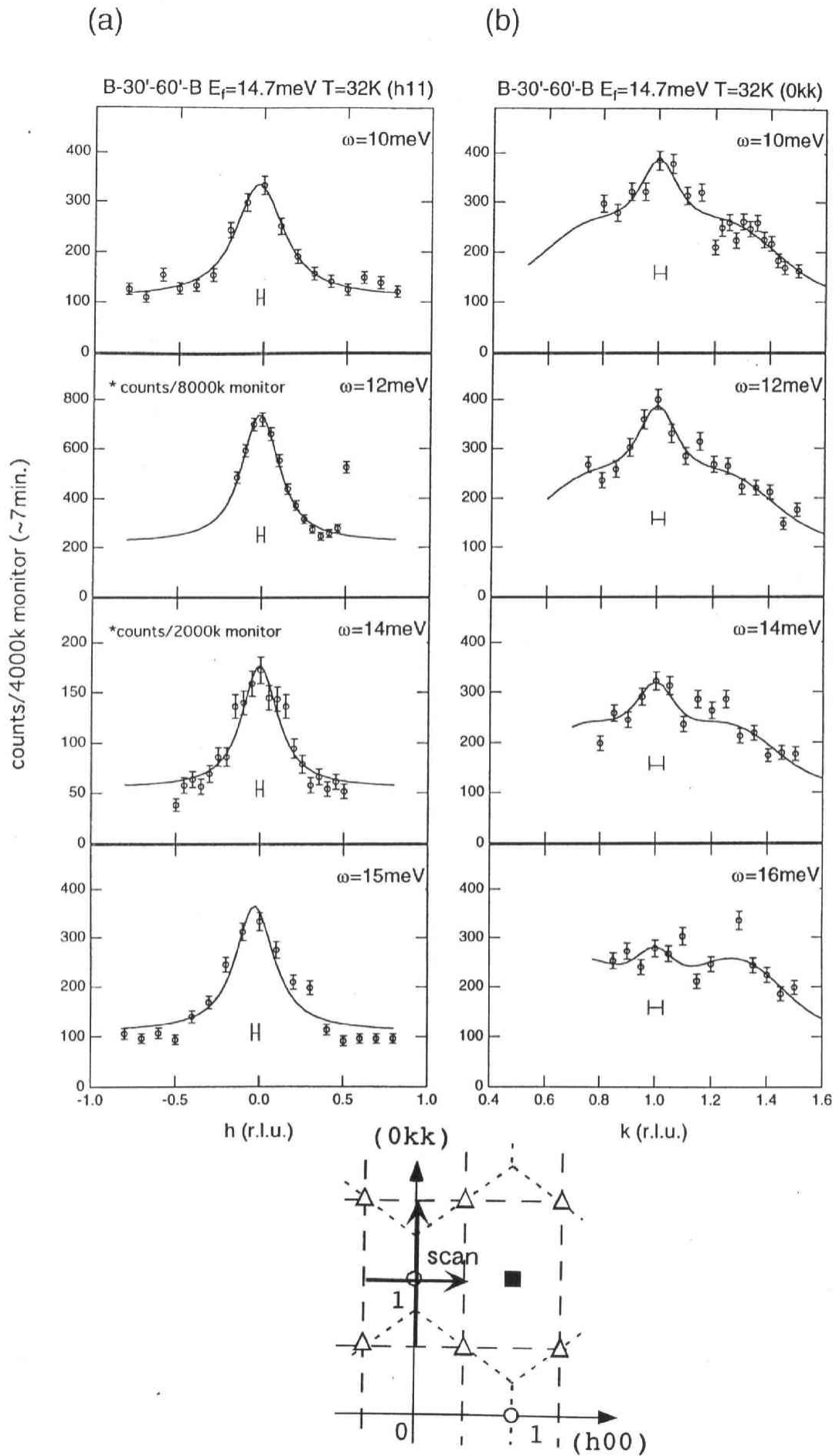


図 4.22: AF ゾーン中心モードの  $\hbar\omega = 10 \sim 15 \text{ meV}$  での constant-energy スキャン。測定は (011) 点の周りで (a)[100] 方向、(b)[011] 方向にスキャンしている。各図中央にピーク位置における装置分解能の幅を示す。線は (a)single lorentzian、(b) 式 (4.8) に分解能を畳み込んだ fitting である。

エネルギーでの fitting は、ピークが分離する  $\hbar\omega \sim 9\text{meV}$  での値； $\kappa_{sw} = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$  を固定して、解析した。このような仮定の下で解析した磁気 Bragg 点 (100) 点上のピークの強度のエネルギー変化と、スピン波の分散関係を示す (図 4.23(a))。磁気 Bragg 点 (100) 点上のピークの強度は  $\hbar\omega = 12 \text{ meV}$  で最大値を取り、ネール温度に相当するエネルギー ( $\sim 3.5 \text{ meV}$ ) よりはるかに高エネルギーまでピークが存在している。スピン波のシグナルは低エネルギーで AF ゾーン中心モードと重なるため、きれいに分離できないが、2つのピークの幅を固定すると図 4.23(b) のような分散関係が得られる。

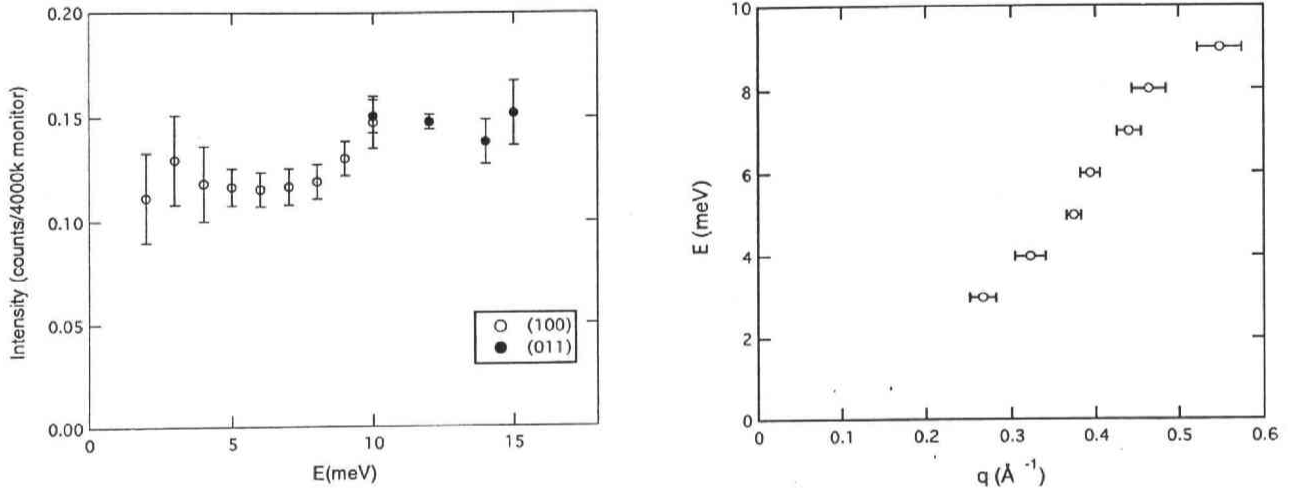


図 4.23: (a) 第 1 種反強磁性ブラッグ点のピーク強度のエネルギー依存性。白丸は (100)、黒丸は (011) での値であるが、比較のため磁気形状因子  $|f(q)|^2$  で割っている。(b) [100] 方向のスピン波の分散関係

#### fcc ゾーン境界モードのエネルギー依存性

図 4.14 の fcc ブリルアンゾーン境界上に現れるピークについて、 $\mathbf{q}$  方向の拡がりを Lorentzian 関数で仮定して解析した。エネルギー方向にはパラメタの変化が少ないとして特に関数を仮定していない。  $1 \leq k \leq 1.25$  では single Lorentzian (式 (4.10))、 $(hkk)$ ;  $1.375 \leq k \leq 1.5$  では中心から等距離離れた double Lorentzian (式 (4.11)) に分解関数を畳み込み fitting を行った。

$$I(q) = \frac{C}{\kappa^2 + q^2} \quad \text{for } 1 \leq k \leq 1.25 \quad (4.10)$$

$$= \frac{C}{\kappa^2 + (q - q_0)^2} + \frac{C}{\kappa^2 + (q + q_0)^2} \quad \text{for } 1.375 \leq k \leq 1.5 \quad (4.11)$$

ここで  $\mathbf{q}$  は反強磁性 Bragg 点から測定点までの波数ベクトル、 $\mathbf{q}_0$  は反強磁性 Bragg 点から fcc ゾーン境界までの波数ベクトルである。C はピークカウントに相当する。ピークの  $\mathbf{q}$  積分値は  $\pi\kappa C$  となる。ピークの  $\mathbf{q}$  積分値、半値半幅  $\kappa$  を  $(hkk)$  の  $k$  に対してプロットしたのが図 4.24 である。

ピークの半値半幅  $\kappa$ 、強度のエネルギー依存性が  $k = 0.25$  を境に異なっている事が分かる。 $k \geq 1.25$  のピークを 3 次元逆格子空間上で描くと、図 4.24 に示したように第 2 種反強磁性ブラッグ点 (三角) を中心とした正六角形の fcc ブリルアンゾーン境界面にあたる。また、 $1 \leq k \leq 1.25$  は第 1 種反強磁性ブラッグ点を中心とした正方形の fcc ブリルアンゾーン境界面にあたる。つまりスピン相関は fcc ブリルアンゾーン境界上で均一ではなく、面により異なっていることを示唆している。 $k \geq 1.25$  の  $\kappa$ 、ピーク積分強度はともに  $k$  によらずほぼ同じ値を示すことから、第 2 種反強磁性ブラッグ点 (三

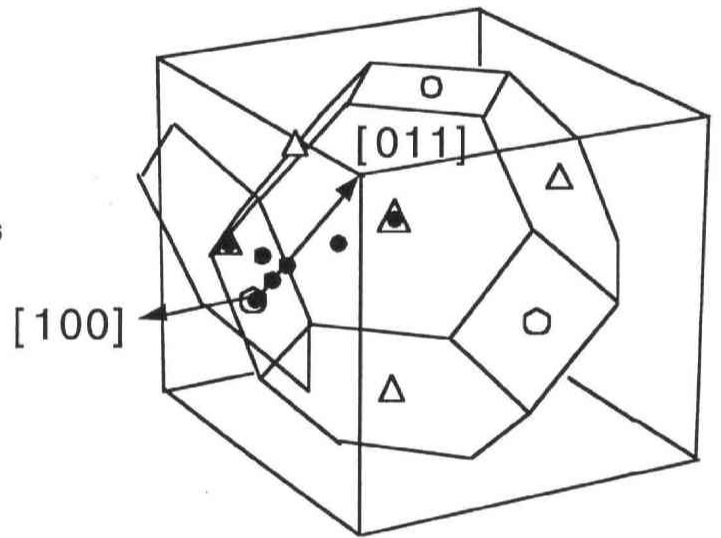
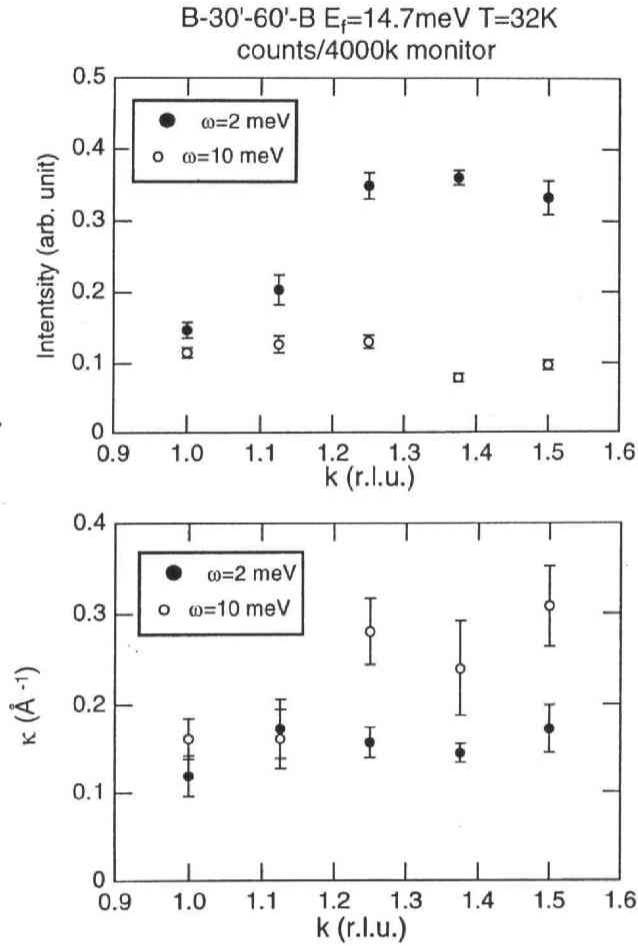


図 4.24: AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境界モードピークの強度、半値半幅の解析。右の絵は 3 次元逆格子空間において  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面と第 1 種反強磁性 (○), 第 2 種反強磁性 ( $\Delta$ ) Bragg 点を示した図である。図 4.14 で現れたピーク位置を黒丸で示す。

角)を中心とした正六角形の  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面に均一なスピン揺らぎシグナルがあるといえる。またこの揺らぎは  $\hbar\omega$  とともに強度が減衰し、半値半幅が増加 (つまり相関長が減少) している。

図 4.14 のような mesh スキャンは、 $\hbar\omega = 2, 10$  meV でしか行っていないが、 $fcc$  ゾーン境界モードのシグナルは、 $[011]$  方向に constant-energy スキャンを行うと、 $\Delta\mathbf{q}=(0,\pm0.25,\pm0.25)$  の位置に Gaussian 関数 (式 (4.8)) でよく記述できるピークとなって現れる (図 4.13)。しかし  $[011]$  方向に横切る場合、AF ゾーン中心モードのシグナルが重なるため正確な強度は求まらない。そこで  $[100]$  方向に横切るスキャンにおける散乱強度 ( $\pm0.25, 1.375, 1.375$ ) (図 4.14) によって、 $[011]$  方向の強度のスケールリングを行った。Gaussian で近似された  $fcc$  ゾーン境界モード散乱強度 (高さ  $h$ 、半値半幅  $\kappa$  の Gaussian 関数の  $\mathbf{q}$  積分値、 $\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}h\kappa$  をエネルギーに対してプロットすると図 4.25 のようになる。

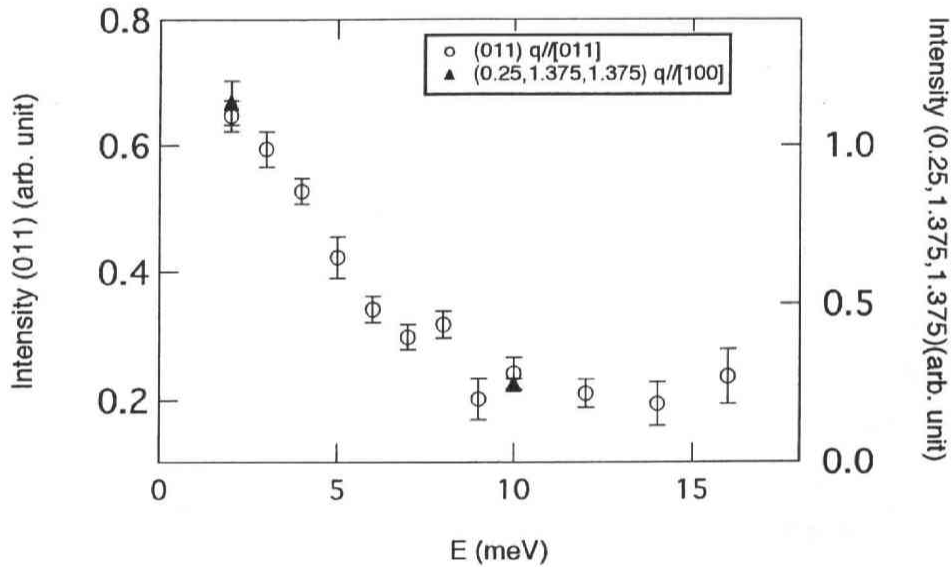


図 4.25:  $T=32$  K における  $fcc$  ゾーン境界モード散乱強度のエネルギー依存性。白丸は  $\mathbf{q}/[011]$  の constant-energy スキャンで現れる Gaussian ピークの強度、黒丸は  $\mathbf{q}/[100]$  の constant-energy スキャンで現れる Lorentzian ピークの強度を示す。Lorentzian ピークの強度に合うように Gaussian ピークの強度のスケールを変えている。

これらの実験結果をまとめて、三次元逆格子空間上で低エネルギー ( $\omega \sim 2$  meV) での AF ゾーン中心モードと  $fcc$  ゾーン境界モードの強度分布を描くと、図 4.26 のようになる。 $T = 32$  K では、AF ゾーン中心モードは第 1 種反強磁性ブラッグ点のまわりに集まり、非弾性的な散乱を示すのに対し、 $fcc$  ゾーン境界モードは第 2 種反強磁性ブラッグ点を中心とする正六角形の  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面に均一に分布し、準弾性的な散乱を示す。

#### 温度依存性

これまでは第 1 種反強磁性長距離秩序のみが存在する  $T = 32$  K における磁気励起について述べてきた。 $T = 32$  K で観測された AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境界モードはネール温度  $k_B T_N \sim 3.5$  meV より遙かに高いエネルギーまで存在している。本節では、AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境

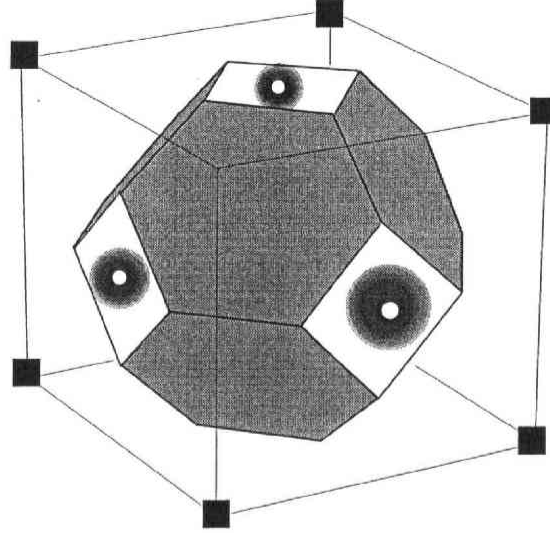


図 4.26:  $T = 32$ , 逆格子空間における低エネルギー ( $\omega \sim 2$  meV) スピン揺らぎの強度分布。立方体の頂点にある■マークは核散乱 B ブラッグ点,  $fcc$  格子のブリルアンゾーンの正方形、正六角形の面の中心はそれぞれ第 1 種反強磁性、第 2 種反強磁性ブラッグ点にあたる。灰色の部分はスピン揺らぎ成分が分布していることを示している。また第 1 種反強磁性長距離秩序の存在を○で示した。

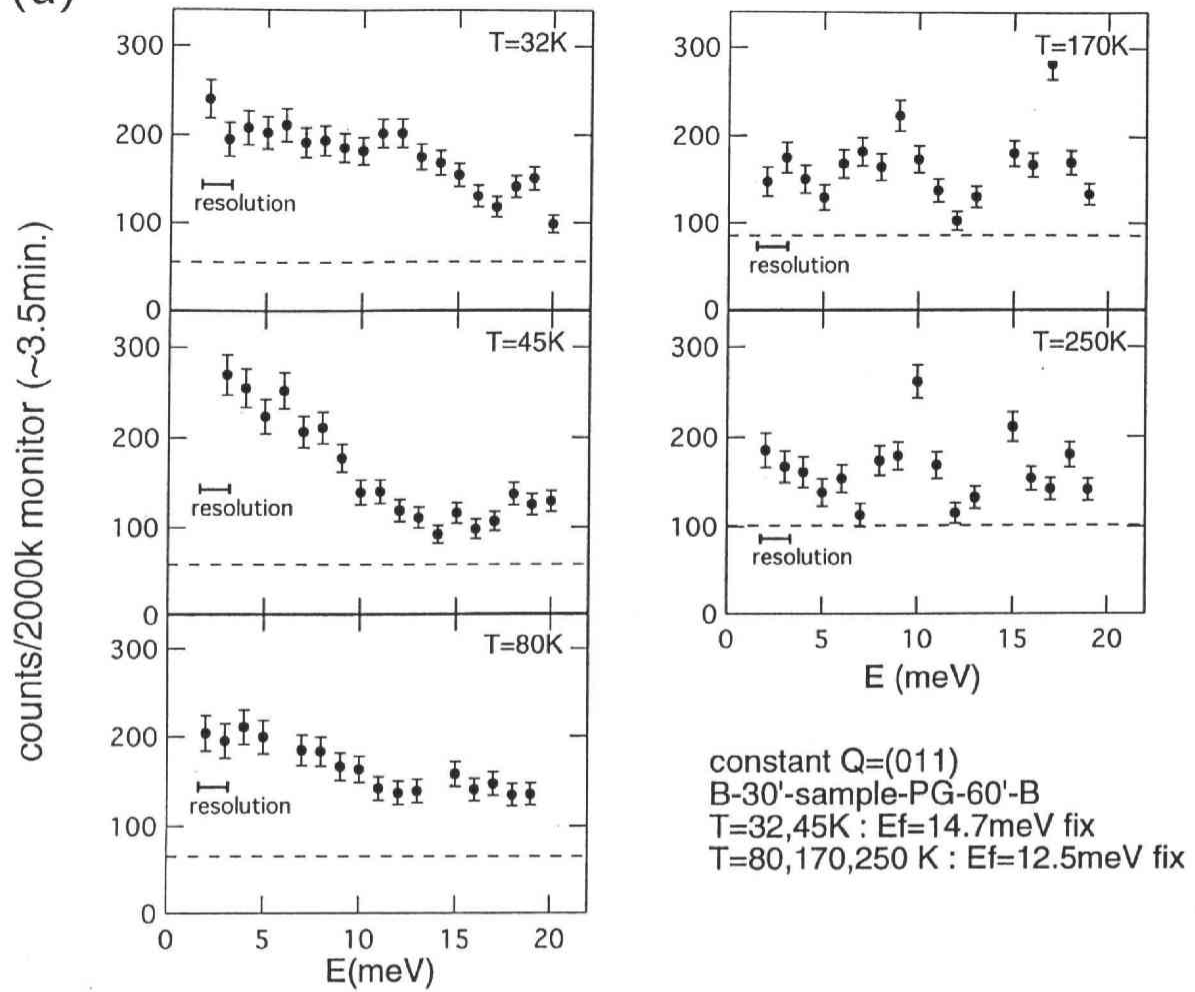
界モードの温度スケールおよび、 $T_{N1}$ (40 K)、 $T_{N2}$ (30 K) でのスペクトルの変化について述べる。

図 4.27 に温度を変えて測定した (a)(011); AF ゾーン中心モードと (b)(1,-0.3,-0.3);  $fcc$  ゾーン境界モードでの constant- $Q$  スキャンのプロファイルを示す。AF ゾーン中心モードは  $T_{N1}$  で非弾性的な散乱 ( $T < T_{N1}$ ) から準弾性的な散乱 ( $T > T_{N1}$ ) に変化しているのが分かる。準弾性散乱は短距離相関が働いているスピン系において観測される散乱である。このような準弾性散乱のシグナルは、通常の磁性体では温度を上げるとすぐに消失するが  $NiS_2$  では  $T = 250$  K においても強度が残っている。また  $fcc$  ゾーン境界モードも  $T_{N2}$  より遙かに高温の  $T = 80$  K まで、準弾性散乱が残っている。

高温の constant- $Q$  スキャンはデータが荒れており、このデータから高温でのエネルギー依存性は議論できない。そこで次に AF ゾーン中心モードについて、励起エネルギーを  $\hbar\omega = 5, 10, 15$  meV に固定した constant-energy スキャンを温度を変えて行った。測定温度は  $T = 32, 40(T_{N1}), 80(2T_{N1}), 200(5T_{N1}), 300(7.5T_{N1})$  K である。なお、スキャン方向は  $[100]$  方向である。図 4.28 にその結果を示す。解析は図 4.17 と同じように、AF ゾーン中心モードピークの両脇に出てくるフォノンシグナルも考慮して、式 (4.7) に分解能を畳み込んで行った。図 4.29 に fitting から得られた半値半幅  $\kappa$ 、積分強度、複素磁化率  $\chi''(\omega)$  を示す。複素磁化率は積分強度をボーズ因子  $1/(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}))$  で割ったものをプロットしている。

$T < T_{N1}$  の  $T = 32$  K では、複素磁化率が高エネルギーに maximum をもち、constant-energy スキャン (図 4.27) の結果と同様 AF ゾーン中心モードが非弾性散乱であることを示している。またピークの半値半幅  $\kappa$  はエネルギー  $\hbar\omega$  にたいし一定であるが、分解能の幅よりはかなり大きな値  $\kappa = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  をとる。相関長  $\xi \sim 9 \text{ \AA}$  はほぼ  $fcc$  結晶格子 2 つ分の長さに相当する。 $T > T_{N1}$  では、ピークの半値半幅  $\kappa$  はエネルギー、温度上昇とともに大きくなる。 $\hbar\omega = 5$  meV の相関長  $\xi (= 1/\kappa)$  は  $T_{N1}$  以上では  $5 \text{ \AA}$  前後であるが、これは  $fcc$  結晶格子 1 つ分の長さにあたる。温度上昇とともに

(a)



(b)

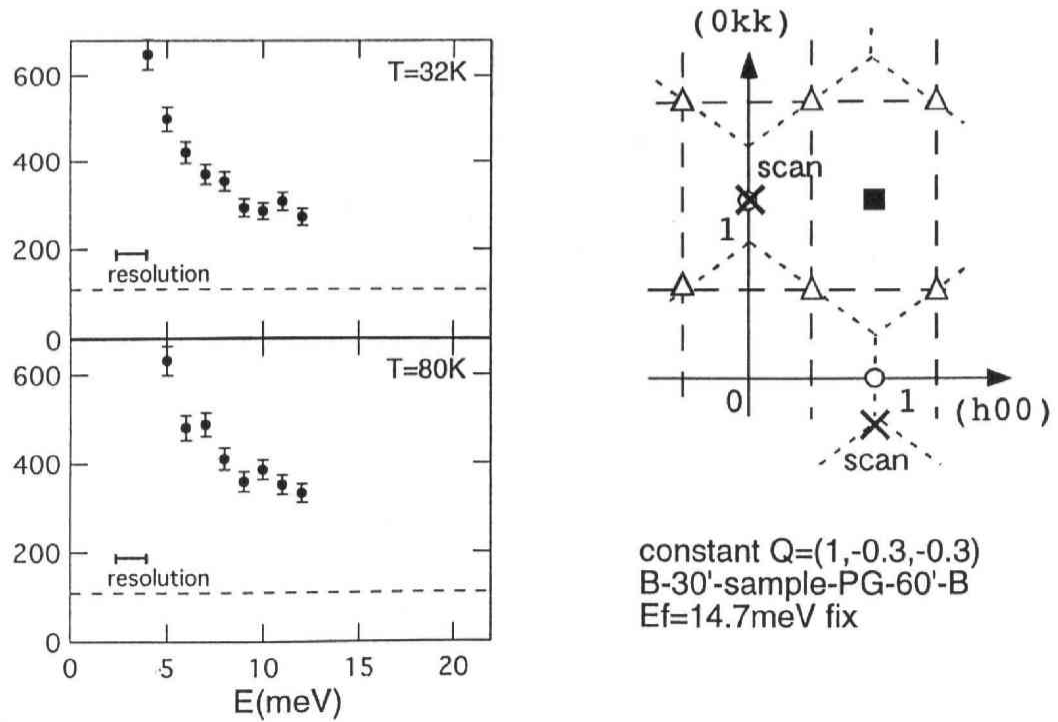


図 4.27: (a)(011) ; AF ゾーン中心モードと (b)(1,-0.3,-0.3) ;  $fcc$  ゾーン境界モードでの constant- $Q$  スキャン。図中に横向きのバーにより分解能の幅を示す。点線はバックグラウンドを示す。

B-30'-sample-PG-60'-B, Ef=14.7meV fix, (h11)

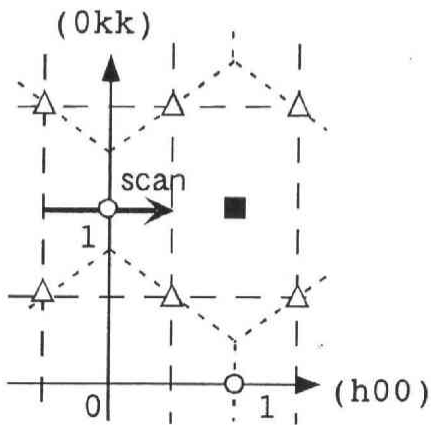
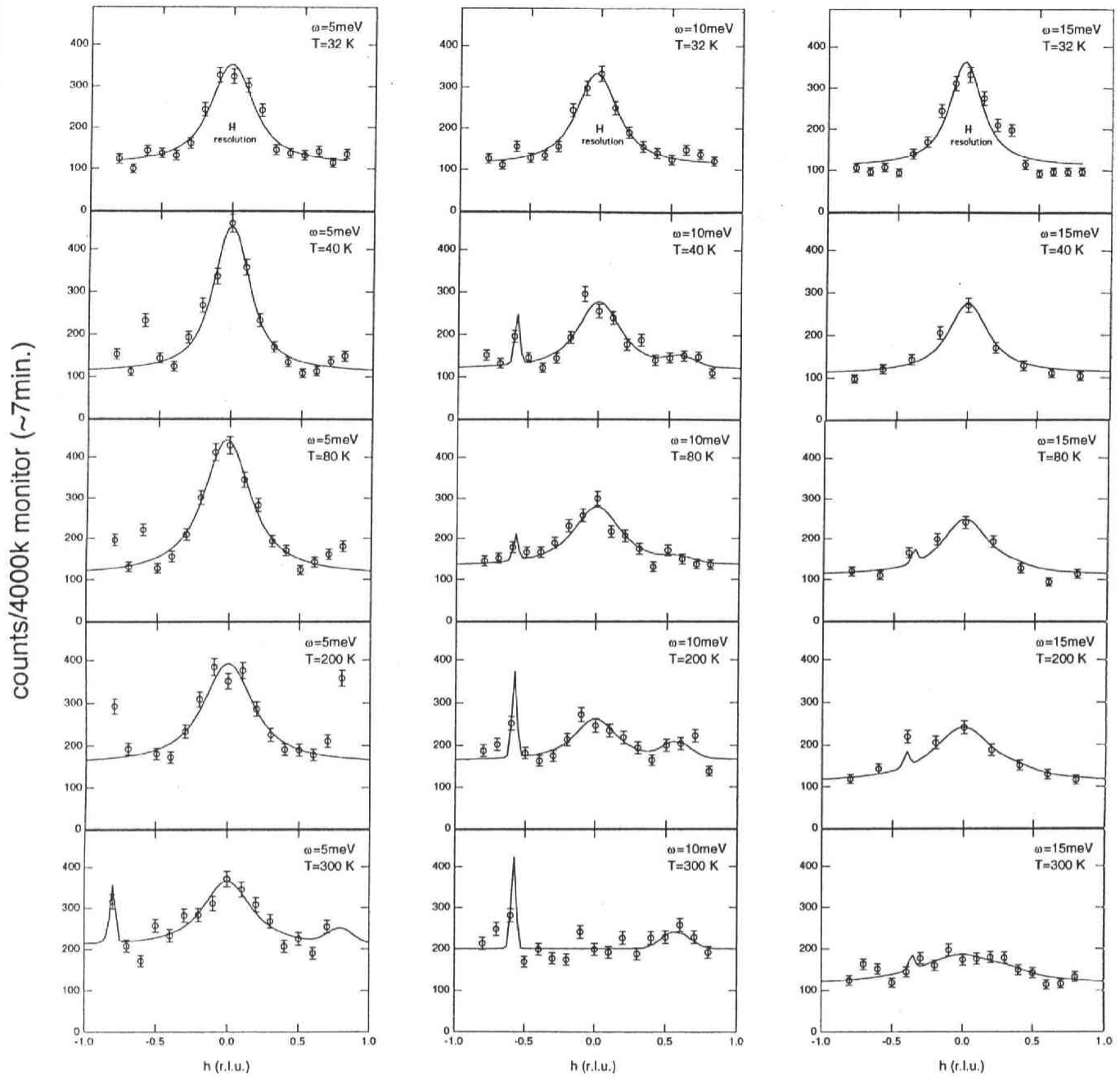


図 4.28: (011),  $\hbar\omega = 5, 10, 15$  meV の constant-energy スペクトルの温度変化。スキャン方向は [100]。  
 図中、横方向のバーにより分解能の幅を示す。線は式 (4.7) に分解能を畳み込んだ fitting である。



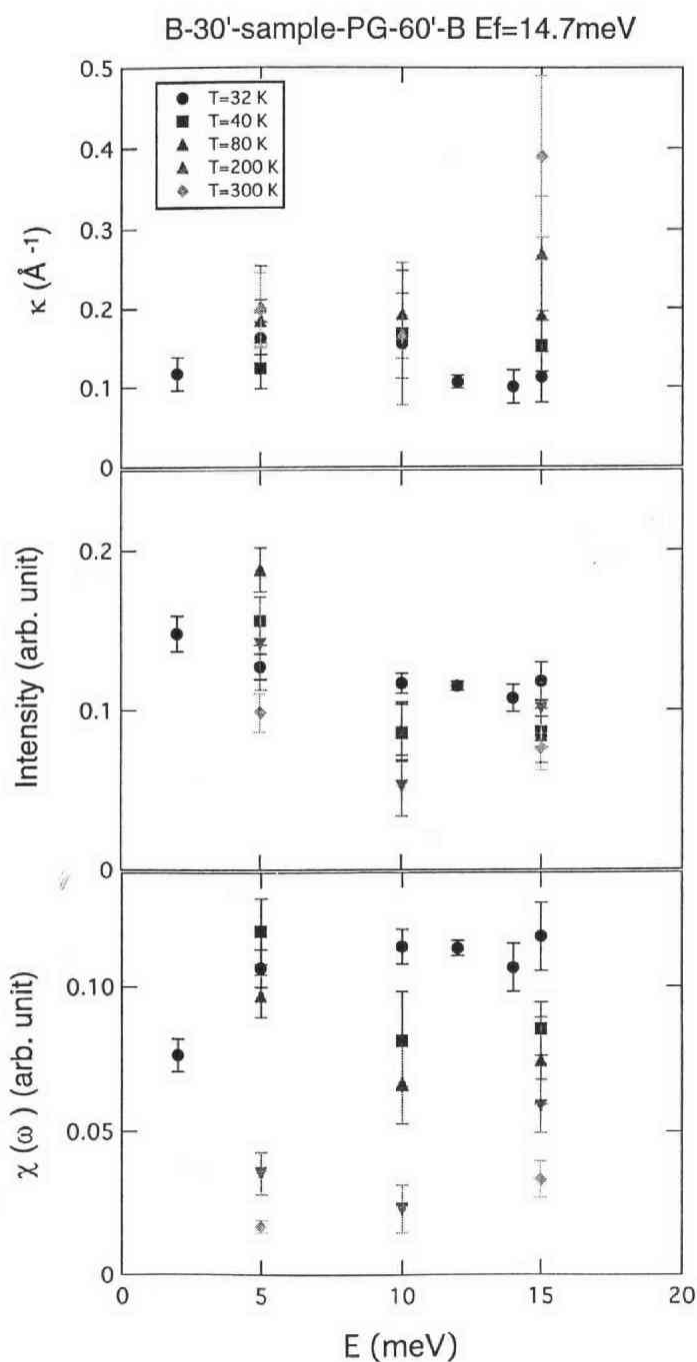


図 4.29: AF ゾーン中心モードのパラメータ (半値半幅  $\kappa$ 、積分強度、複素磁化率  $\chi''(\omega)$ ) の  $\omega$  依存性、および温度依存性。複素磁化率は積分強度をボーズ因子  $1/(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}))$  で割ったもの。なお、 $T = 32$  K の  $\hbar\omega = 12, 14$  meV のデータは図 4.22 にある。

ピーク幅が広がり、高エネルギーのピーク強度は減少するが、室温 ( $7.5T_{N1}$ ) においても第1種反強磁性ブラッグ点上に明瞭なピークが観測された。この測定から、第一種反強磁性構造の対称性を持つスピン相関はネール温度の7倍以上の温度スケールを持っている事が明らかになった。

AF ゾーン中心モードと  $fcc$  ゾーン境界モードの1つの大きな違いは、 $T_{N1}$  以下で非弾性的な散乱になるか否かである。AF ゾーン中心モードは  $T_{N1}$  以下で非弾性的な散乱に変わる。AF ゾーン中心モードの非弾性散乱強度が最大になる  $\hbar\omega = 12$  meV において、散乱強度、ピークの半値半幅  $\kappa$  のより細かい温度変化を測定した (図 4.30)。解析は図 4.17、4.27 と同様に、AF ゾーン中心モードピークの両脇に出てくるフォノンシグナルも考慮して、式 (4.7) に分解能を畳み込んで行った。図 4.31 にパラメータ (ピーク積分強度、半値半幅  $\kappa$ 、バックグラウンド、フォノンピーク強度) の温度変化を示す。  $T = 8 \sim 300$  K まで AF ゾーン中心モードのピークが観測された。バックグラウンド、フォノン強度のパラメータも自由にして解析したが、どちらともほぼボーズ因子  $1/(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}))$  に比例して強度が増大しており、この fitting は物理的に妥当といえる。 $T_{N1}$  以下では強度が急激に増加し、AF ゾーン中心モードの強度は高エネルギー側に移ることが分かる。半値半幅  $\kappa$  は 150 K 以上で温度とともに上昇し、室温では  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  になる。相関長  $\xi = 2.8 \text{ \AA}$  は最近接原子間距離  $\sim 4 \text{ \AA}$  よりも短い。 $T_{N1} \leq T \leq 150$  K において  $\kappa$  はほぼ一定値  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  をとる。相関長  $\xi = 5 \text{ \AA}$  は 1  $fcc$  結晶格子程度の長さである。 $T < T_{N1}$  では  $\kappa$  は急激に減少し、 $T = 8$  K で  $\kappa = 0.043 \pm 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  となるが、ピーク幅は分解能の幅に比べて依然大きい。

第1種反強磁性ブラッグ点の周り  $\Delta\mathbf{q}=(0,\pm 0.25,\pm 0.25)$  に Gaussian 関数でよく近似できる  $fcc$  ゾーン境界モードが現れる (図 4.18)。 $fcc$  ゾーン境界モードは、 $\hbar\omega = 2$  meV における Gaussian ピークについて温度依存性を測定した。その結果を図 4.32 に示す。測定は第1種反強磁性ブラッグ点 (011) を [011] 方向に constant-energy スキャンを行った。中性子カウント数 (monitor 値) が半分 (2000k) の測定も混じっているが、比較のため、スケールを2倍にしている。解析は図 4.18 と同様、AF ゾーン中心モードの Lorentzian と  $(0,1\pm 0.25,1\pm 0.25)$  に現れる  $fcc$  ゾーン境界モードの Gaussian の足し合わせ式 (4.8) に分解能を畳み込んで行った。ただしこの測定では、2つの Gaussian ピークは原点からの距離が異なるため、原点に近い Gaussian ピークの方が磁気形状因子により大きくなる。そこでこの場合、磁気形状因子も畳み込んで解析を行っている。 $\hbar\omega = 2$  meV における  $fcc$  ゾーン境界モードは、温度とともに減少し 150 K 付近ではほぼ消失している。この測定から  $fcc$  ゾーン境界モードのスピン揺らぎの温度スケールは 150 K 程度と見積もられる。

$fcc$  ゾーン境界モードは温度を下げていくと  $T_{N1}$  以下で僅かに強度が減少し、 $T = 16$  K では消失している。 $T_{N1}$ 、 $T_{N2}$  における  $fcc$  ゾーン境界モードの変化を詳しく調べるため、 $T_{N2}$  前後で  $fcc$  ゾーン境界モードについて constan-energy スキャンを行った (図 4.33)。測定は [100] 方向に行っている。その結果、 $fcc$  ゾーン境界上にあるシグナルは  $T_{N2}$  を境にして  $T = 29$  K で激減していることが分かった。 $T < T_{N2}$  における AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境界モードのスピン揺らぎの分布を  $fcc$  格子ブリルアンゾーン上に描くと図 4.34 の様になる。 $T_{N2}$  以下では  $fcc$  ゾーン境界モードのスピン揺らぎは消失し、第2種反強磁性長距離秩序が出現する。また、第1種反強磁性ブラッグ点上の AF ゾーン中心モードは相関長が伸び、逆格子空間ではより収縮する。

$\hbar\omega=12\text{meV}$  B-30'-sample-PG-60'-B,  $E_f=30.5\text{meV}$  fix, counts/4000k monitor

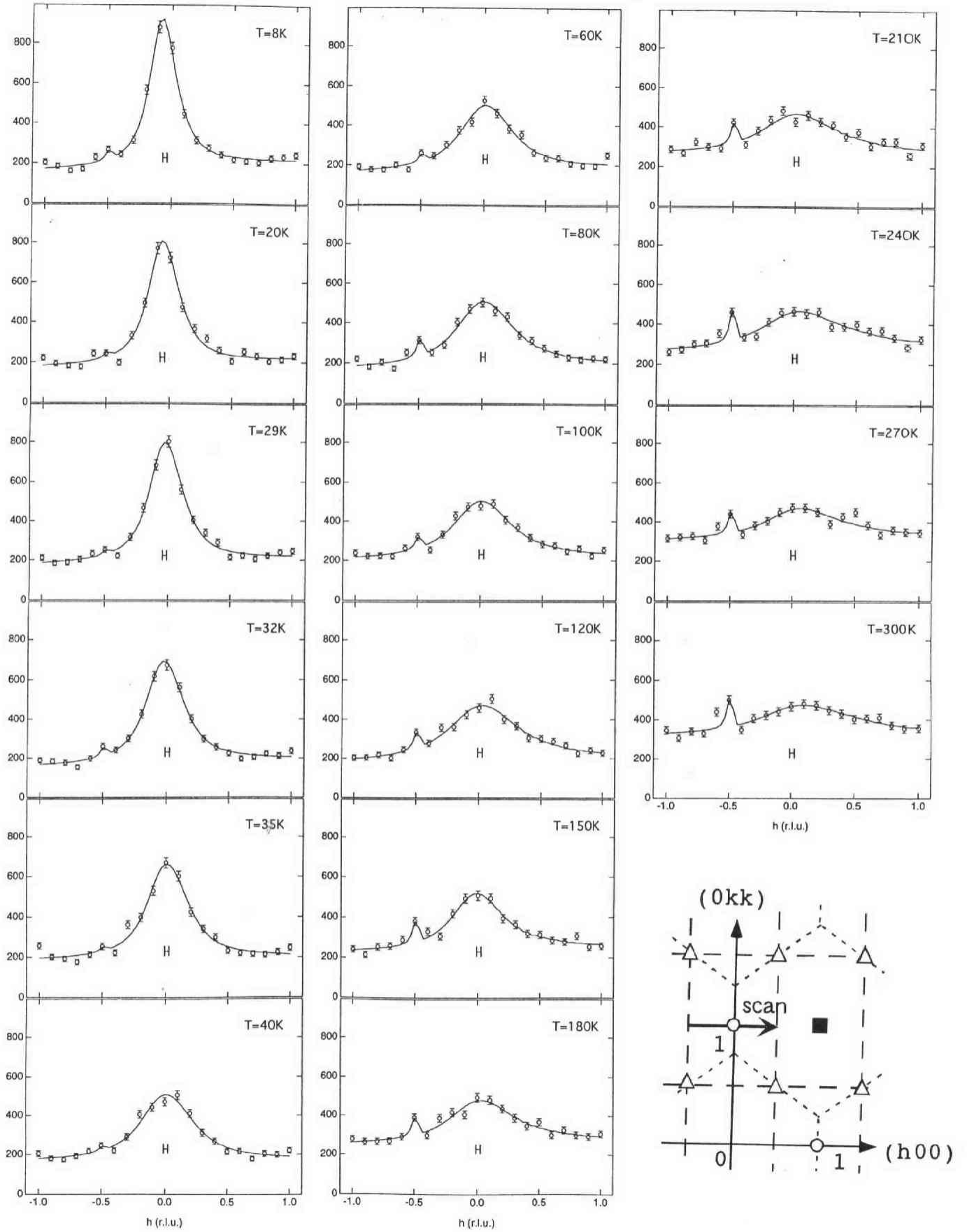


図 4.30:  $\hbar\omega = 12\text{meV}$  における AF ゾーン中心モードの温度依存性。第 1 種反強磁性ブラッグ点 (011) において constant-energy スキャンを行っている。スキャン方向は [100] である。図中、横向きのパールで分解能の幅を示す。

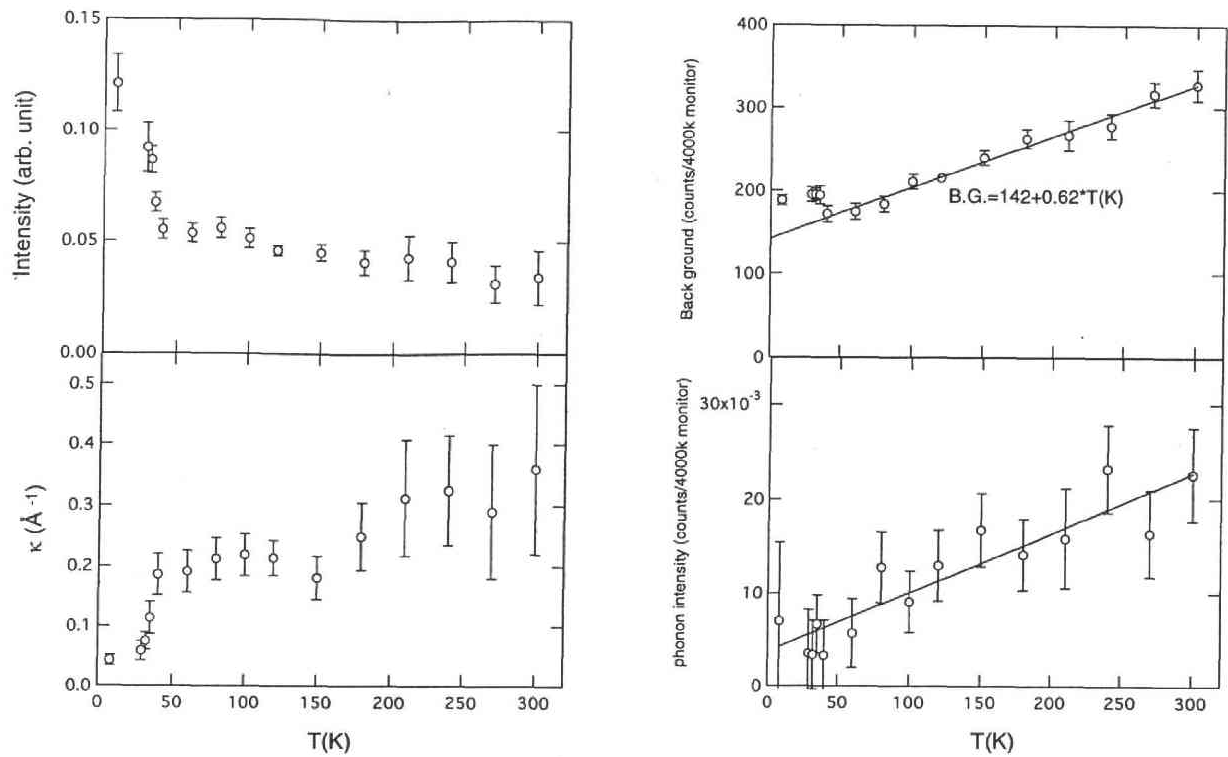


図 4.31: AF ゾーン中心モード ( $\hbar\omega = 12\text{meV}$ ) の解析パラメータの温度依存性。

また、 $T > T_{N1}$  におけるスピン揺らぎの分布を  $fcc$  格子ブリルアンゾーン上に描くと図 4.35 の様になる。長距離秩序は消失し、 $fcc$  ブリルアンゾーン境界上に準弾性的なスピン揺らぎ成分が分布する。第 2 種反強磁性ブラッグ点を中心とした正六角形の面では均一にスピン揺らぎ強度が分布するが、第 1 種反強磁性ブラッグ点を中心とした正方形の面では、最近接格子間隔程度の相関長を持ったスピン揺らぎがブラッグ点を中心に分布する。

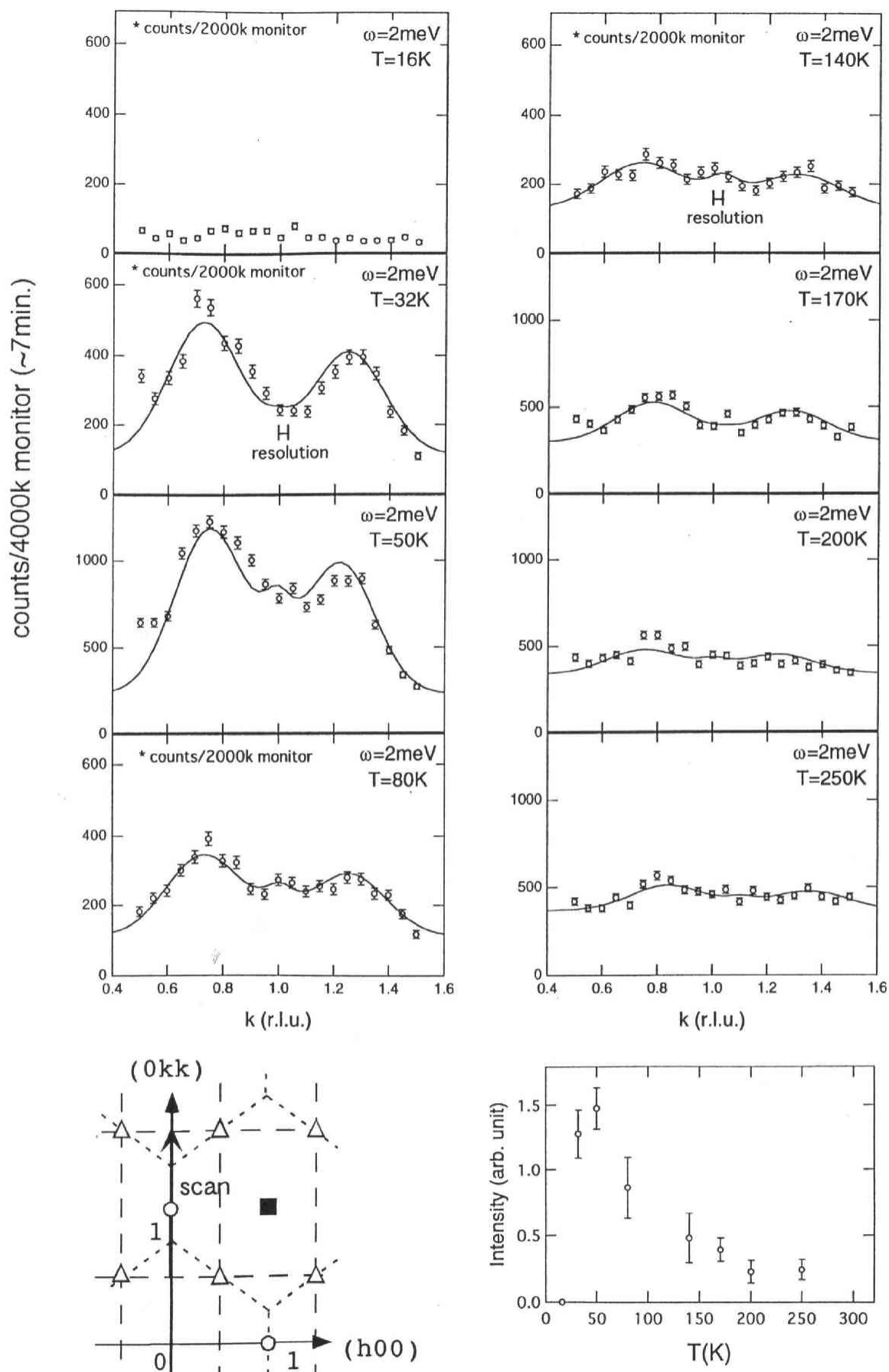


図 4.32:  $fcc$  ゾーン境界モードの温度依存性。(0,1 $\pm$ 0.25,1 $\pm$ 0.25) に現れる Gaussian ピーク ( $fcc$  ゾーン境界モード) について constant-energy スキャンを行っている。一番下の図に Gaussian ピーク強度の温度変化を示す。また図中にはゾーン中心における分解能の幅を横向きのパバーで示している。

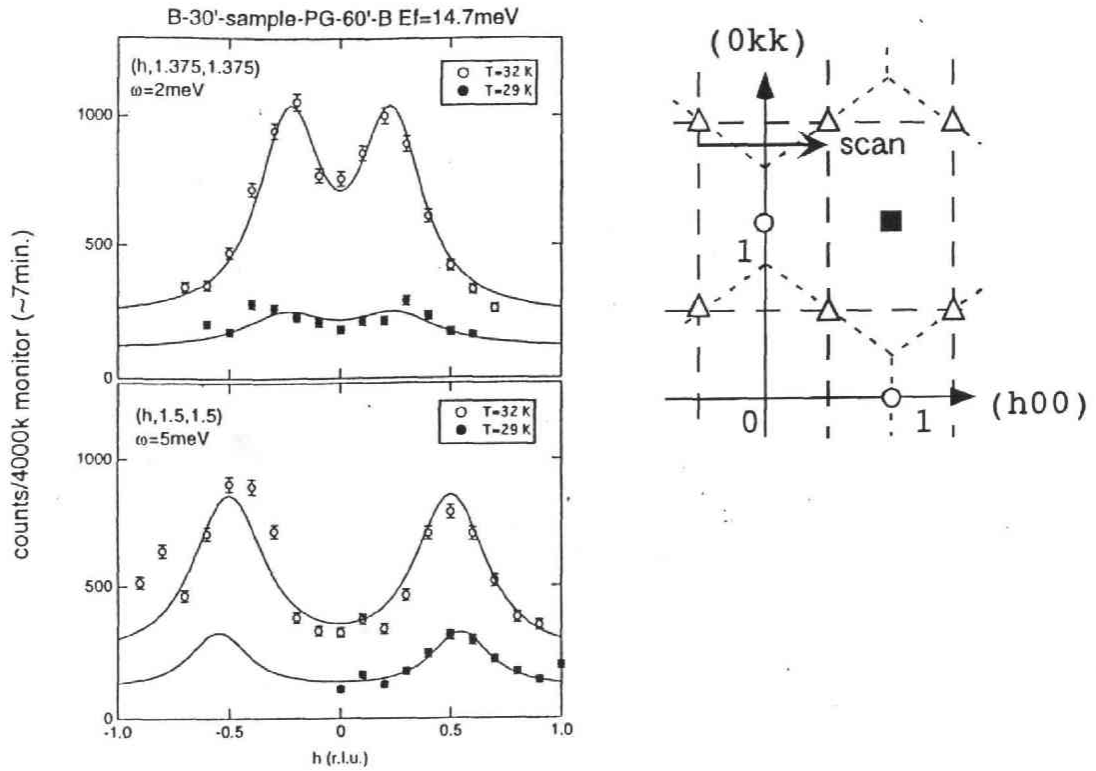


図 4.33:  $fcc$  ゾーン境界モードの温度依存性。( $\pm 0.25, 1.375, 1.375$ ) に現れる  $fcc$  ゾーン境界モードについて constant-energy スキャンを行っている。スキャン方向は  $[100]$  方向である。

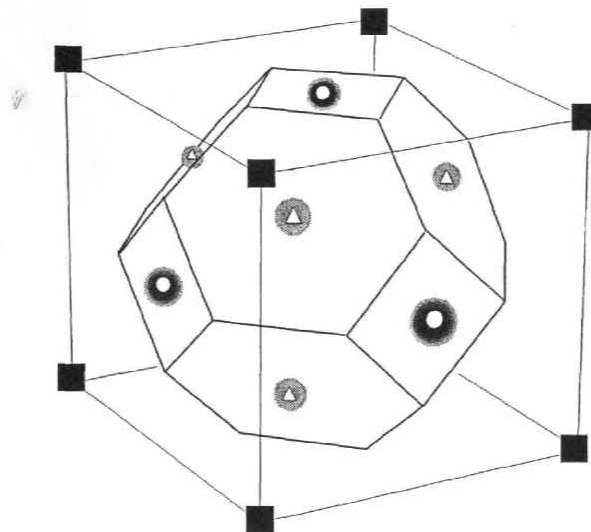


図 4.34:  $T < T_{N2}$ 、逆格子空間におけるスピン揺らぎの強度分布。立方体の頂点にある ■ マークは核散乱ブラッグ点、 $fcc$  格子のブリルアンゾーンの正方形、正六角形の面の中心はそれぞれ第 1 種反強磁性、第 2 種反強磁性ブラッグ点にあたる。灰色の部分にはスピン揺らぎ成分が分布していることを示している。また第 1、2 種反強磁性長距離秩序の存在をそれぞれ ○ と △ で示した。

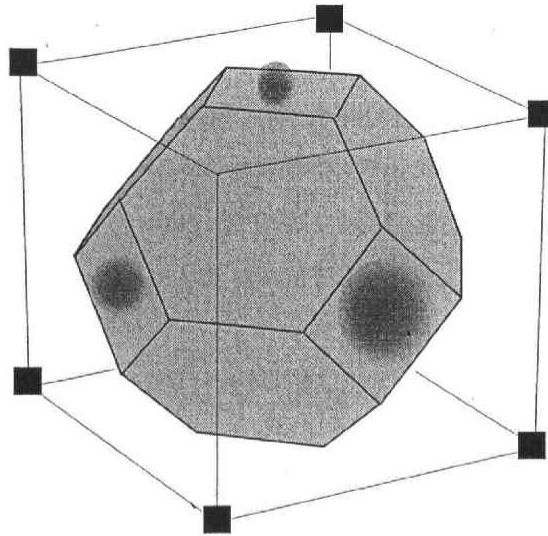


図 4.35:  $T > T_{N1}$  での逆格子空間におけるスピン揺らぎの分布。マークは図 4.34 と同様。

#### 4.4.3 散乱強度と $\chi''(Q)$ の決定

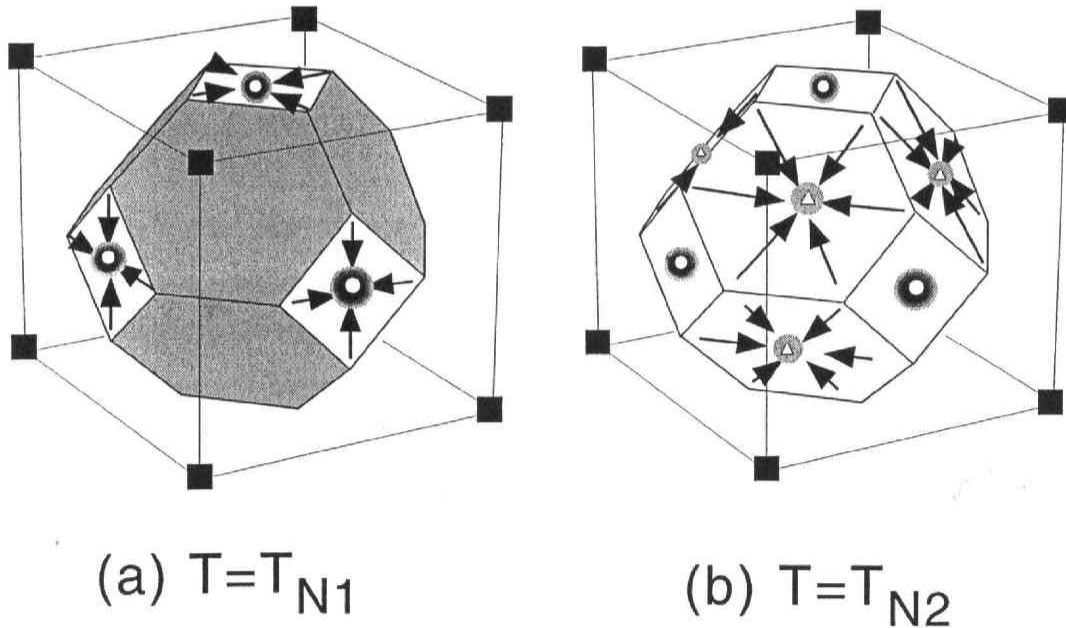


図 4.36: 推論 (a)  $T = T_{N1}$  における第 1 種反強磁性長距離秩序の発生、(b)  $T = T_{N2}$  における第 2 種反強磁性長距離秩序の発生

第 1 種反強磁性 長距離秩序が出現すると、AF ゾーン中心モードは準弾性散乱から非弾性散乱に変化する。また相関長  $\xi$  は秩序前の  $5 \text{ \AA}$  (約 1 格子分の長さ) から温度を下げるに従い  $10 \text{ \AA}$  に伸びる。 $fcc$  ゾーン境界モードは  $T_{N1}$  においてエネルギー依存性、相関長に目立った変化は見られないが、 $T_{N2}$  において強度が激減する。長距離秩序温度における励起モードの変化から以下のような描像を描ける (図 4.36)。

・まず  $T = T_{N1}$  において、第1種反強磁性ブラッグ点のまわりに分布していたスピン揺らぎが第1種反強磁性長距離秩序に変わる。

・次に  $T = T_{N2}$  において、 $f_{cc}$  ブリルアンゾーン境界上で第2種反強磁性ブラッグ点のまわりに分布していたスピン揺らぎが、第2種反強磁性長距離秩序に変わる。

このような描像が成立するかどうか確かめるために、 $T = 32$  K における AF ゾーン中心モード、および  $f_{cc}$  ゾーン境界モードのスピン揺らぎモーメント  $\mathbf{M}_q$  を計算した。そのために、フォノン散乱強度をもちいて測定値から  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  の絶対値決定を計算した。

#### AF ゾーン中心モードのスピン揺らぎモーメント $\mathbf{M}_q$

AF ゾーン中心モードの散乱強度の分布を以下のように仮定する。

- ・拡がりは等方的である。
- ・強度は第1種反強磁性ブラッグ点から離れるに従い Lorentzian 関数で減衰する。

仮定に従い、反強磁性 Bragg 点上のピークを高さ  $C$ 、半値半幅  $\kappa$  の3次元 Lorentzian とすると、磁気非弾性散乱の強度、すなわちスピン相関関数  $S(\mathbf{q})$  は以下のように表せる。

$$S(\mathbf{q}) \propto I(\mathbf{q}) = C \left( \frac{1}{1 + \frac{q_x^2}{\kappa^2}} \right) \left( \frac{1}{1 + \frac{q_y^2}{\kappa^2}} \right) \left( \frac{1}{1 + \frac{q_z^2}{\kappa^2}} \right) \quad (4.12)$$

このピークの第1種反強磁性ブリルアンゾーンにおける3次元積分値は  $\pi^3 \kappa^3 C$  [counts·Å<sup>-3</sup>] となる。

$S(\mathbf{q})$  絶対値計算の手順は以下の通りである。

- 1 分解能を畳み込んだ解析により求めたパラメータ  $C$ 、 $\kappa$  を使い、3次元積分値  $\int S(\mathbf{q}, \omega) d^3q$  を計算する。
  - 2 3次元積分値を第1種反強磁性ブリルアンゾーンの体積  $a^3$  [Å<sup>-3</sup>] で規格化する。
  - 3 測定カウントから断面積 (barn) に換算する装置定数  $A$  [barn/counts] (Appendix) をかける。
  - 4 磁気形状因子  $|f(\mathbf{q})|^2$  で割る。
  - 5 1Ni 当たりの値にするために、第1種反強磁性ブリルアンゾーンに含まれる Ni 数、4 でわる。
- 最終的には以下の式になる。

$$\frac{\int S(\mathbf{q}, \omega) d^3q}{\int d^3q} = \pi^3 \kappa^3 C \div a^3 \div |f(\mathbf{q})|^2 \div 4 \quad (4.13)$$

式 (4.13) と図 4.23 の AF ゾーン中心モードの強度から求められた絶対値の  $S(\mathbf{q}, \omega)$  のエネルギー依存性を図 4.37(a) に示す。スピン相関関数  $S(\mathbf{q}, \omega)$  と複素磁化率  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  は  $\hbar\omega > 0$  において以下の関係式で結ばれており、式 (4.14) で変換した複素磁化率  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  について図 4.37(b) に示す。

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} (n(\omega) + 1) S(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.14)$$

ここで  $n(\omega)$  はボーズ因子で  $1/\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T})$  で表される。

AF ゾーン中心モードの  $S(\mathbf{q}, \omega)$  は  $\hbar\omega \leq 15$  meV まではほぼ一定のスピン相関があり、複素磁化率に直すと  $\hbar\omega \sim 12$  meV でピークを持つことが分かる。 $\hbar\omega = 15$  meV までの  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  のエネルギー積分値は、 $0.051 \pm 0.015$  ( $\mu_B^2$ /unit cell) となり、 $\omega \leq 15$  meV まで積分した  $T = 32$  K における AF ゾー



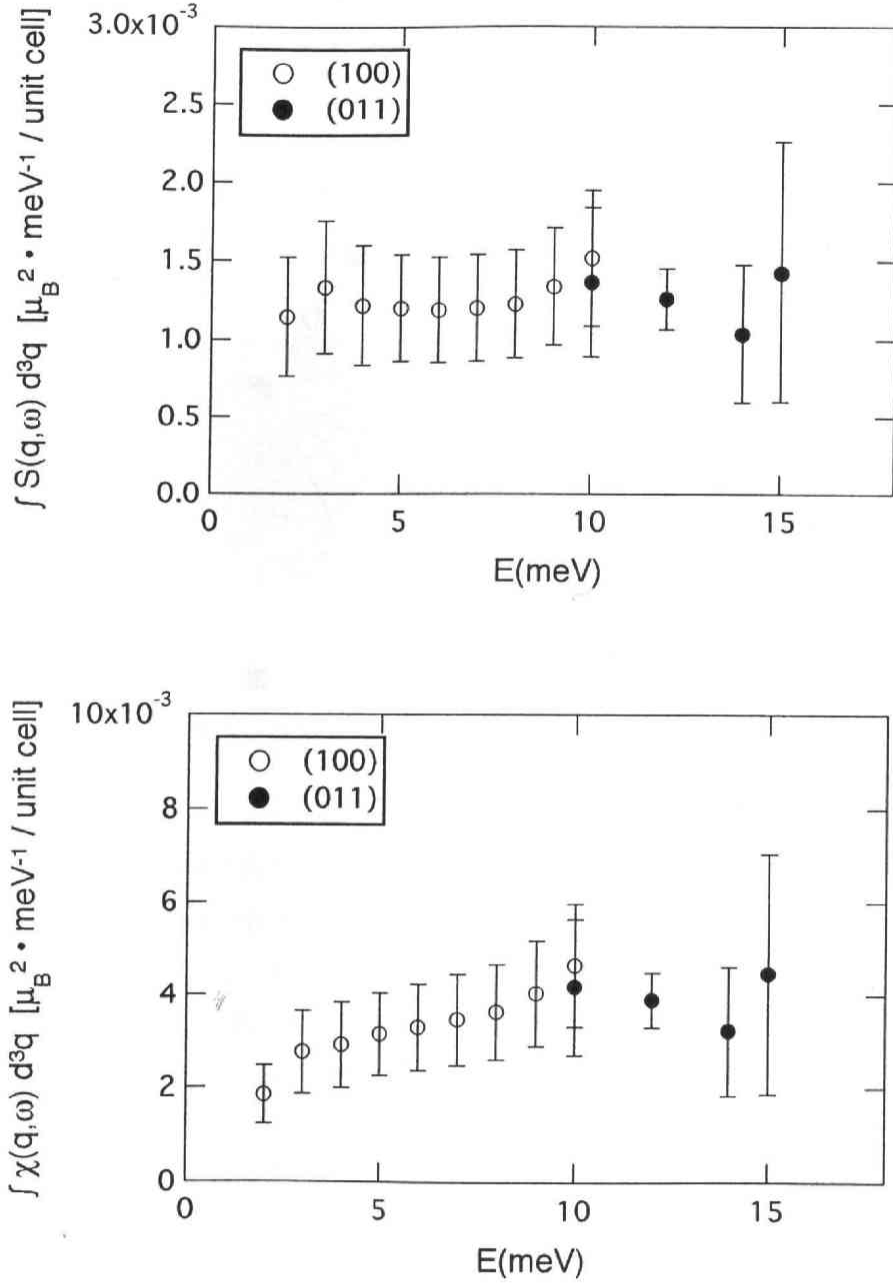


図 4.37: (a)AF ゾーン中心モードのスピンの相関関数  $S(\omega)$  のエネルギー依存性。絶対値への変換はフォノン強度から求めた変換係数を用いている。白丸は (100)、黒丸は (011) での値である。(b) 複素磁化率  $\chi''(\omega)$  のエネルギー依存性。 $S(\omega)$  から  $\chi''(\omega)$  への変換は、式 (4.14) を用いた。

ン中心モードの揺らぎモーメントは、 $M_q = 0.23 \pm 0.035 (\mu_B)$  となる。

#### fcc ゾーン境界モードのスピン揺らぎモーメント $M_q$

fcc ゾーン境界モードの  $M_q$  を計算するに当たり、図 4.14 の実験結果からスピン相関関数の分布を以下のように仮定する。

- ・第 2 種反強磁性ブラッグ点を中心を持つ正六角形の面に均一に分布する（ディスク状）。

ディスクを横切るスキャンは 2 方向  $[100]$ 、 $[011]$  方向行った。

第 1 ブリルアンゾーンにおける fcc ゾーン境界モードの 3 次元積分を図 4.38 に示す。積分値は以

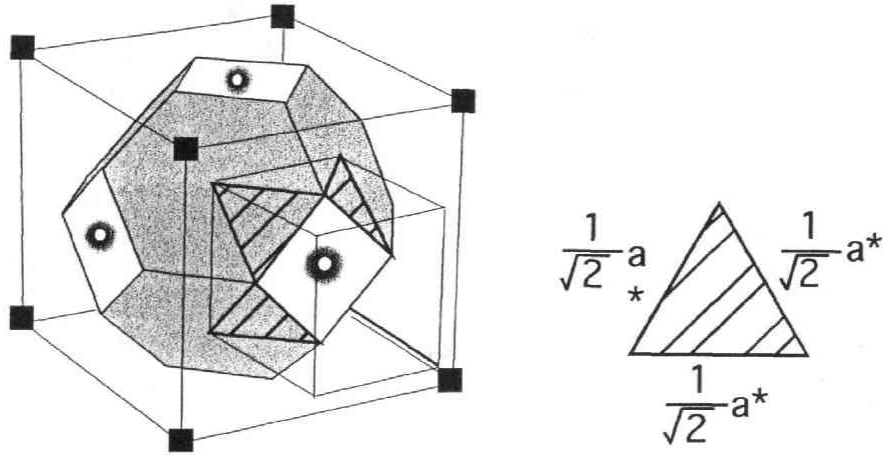


図 4.38: 第 1 ブリルアンゾーンにおける fcc ゾーン境界モードの模式図

下のように計算する。fcc ゾーン境界モードの正六角形のうち第 1 ブリルアンゾーンに含まれるのは、図の正三角形の部分である。第 1 ブリルアンゾーンにはこの正三角形が 8 枚含まれる。正三角形の面積は  $\frac{\sqrt{3}}{8}a^{*2}$  である（図 4.38）。ディスクは  $[111]$  方向を向いているから、ディスクの厚みは、 $[100]$  方向にスキャンして求めた厚みの  $1/\sqrt{3}$  となる。 $[100]$  方向にスキャンした fcc ゾーン境界モードピークの半値半幅  $\kappa_{zb}$ 、高さを  $C$  と用いると fcc ゾーン境界の 3 次元積分値は以下の式になる。

$$\frac{\int I(q, \omega) d^3q}{\int d^3q} = \pi C \kappa_{zb} \times 8 \frac{\sqrt{3}}{8} a^{*2} \div a^{*3} \div 4 \div \sqrt{3} \div |f(q)|^2 \quad (4.15)$$

式 (4.15) と図 4.25 の fcc ゾーン境界モードの強度から求められた絶対値の  $S(\mathbf{q}, \omega)$  と複素磁化率  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  のエネルギー依存性を図 4.39(a) に示す。 $\hbar\omega = 15$  meV までの  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  のエネルギー積分値は、 $0.85 \pm 0.125 (\mu_B^2/\text{unit cell})$  となり、 $T = 32$  K における fcc ゾーン境界モードの揺らぎのモーメントは、 $M_q = 0.92 \pm 0.07 (\mu_B)$  となる。

## 4.5 NiS<sub>2</sub> の磁気励起状態についての考察

### 4.5.1 fcc 格子におけるスピンプラストレーション

本節では、これまで述べてきた AF ゾーン中心モード、fcc ゾーン境界モードについて考察を行う。まず、fcc ブリルアンゾーン境界面上に現れるスピン揺らぎは実空間ではどのようなスピン相関を持っているのかを考える。fcc ブリルアンゾーン境界面上は 2 つの面で構成される。1 つは第 1 種反

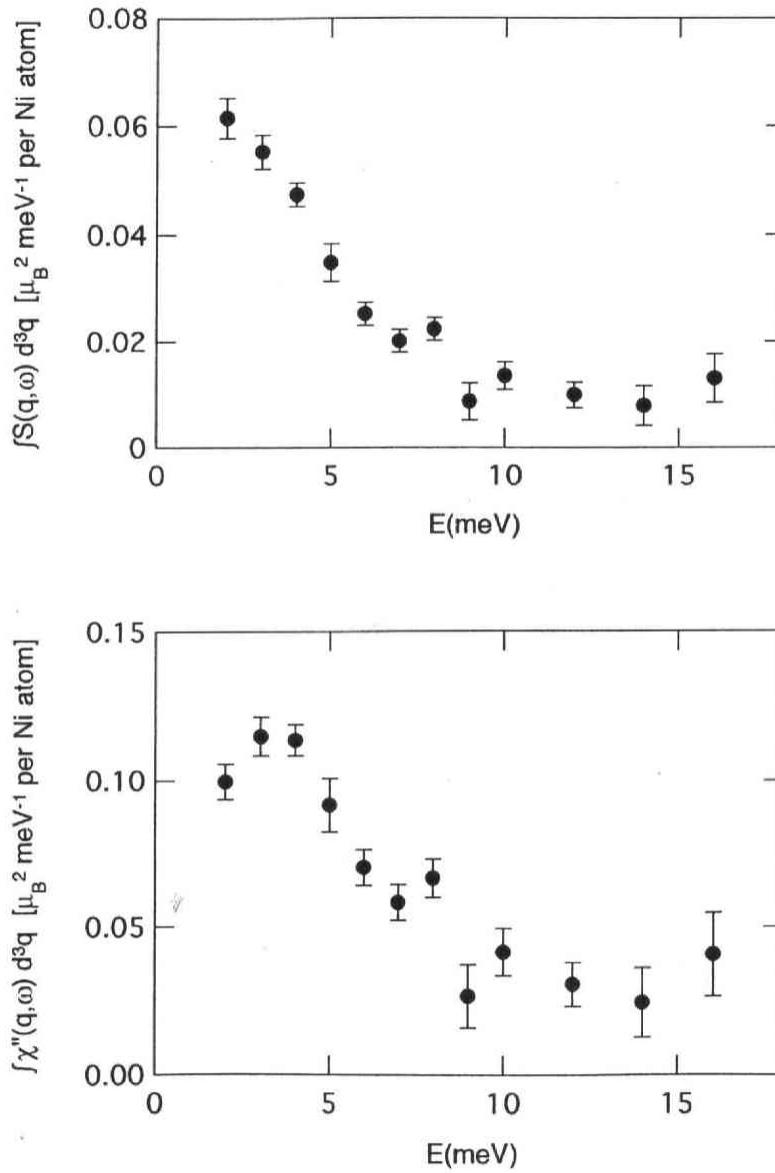


図 4.39:  $T=32$  K における *fcc* ゾーン境界モードのエネルギー依存性。(a) スピン相関関数  $S(\omega)$  のエネルギー依存性。(b) 複素磁化率  $\chi''(\omega)$  のエネルギー依存性。絶対値はフォノン強度から求めた変換係数を用いている。

強磁性ブラッグ点を中心を持つ正方形の面ともう1つは第2種反強磁性ブラッグ点を中心を持つ正六角形の面である。

単純化して、逆格子空間で(100)を含み[100]と垂直な面上に磁気散乱が強度を持つ場合を考える。このようなスピン相関は実空間では、[100]方向にのみ反強磁性的な相関があり、[100]に垂直な面内の最近接スピン間には全く相関がないという場合に当たる(図4.40(a))。同様に、逆格子空間で $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ を含み[111]と垂直な面上にスピン相関関数が強度を持つ場合は、[111]方向にのみ反強磁性的な相関があり、[111]に垂直な面内の最隣接スピンとは全く相関がないという場合に当たる(図4.40(b))。この2つの方向の相関は、伝播方向こそ違おうが、どちらも最近接原子間のスピンを逆向きにしようという、反強磁性交換相互作用に起因する。*fcc*格子において最隣接スピンを反強磁性的に配置しようとする、どうしてもスピンの向きが同じになる組が出てきてフラストレーションを生じる。スピンが完全にフラストレートして、最隣接スピンと反強磁性相関はあるが第2近接スピンとは相関がない場合、上記のようなスピン揺らぎが現れると考えられる。実際に観測された $T > T_{N1}$ のシグナルの相関長は、最近接格子間隔程度であり、この推測を支持している。

つまり、*fcc*格子のブリルアンゾーン境界面上に分布するスピン相関は*fcc*磁気格子におけるスピンプラストレーションに起因すると考えられる。

*fcc*格子の最隣接原子間に反強磁性交換相互作用 $J$ が働いた場合、エネルギー的には2つのスピン構造が縮退する。1つは最隣接スピンのうち、4個が平行、8個が反平行な場合であり、エネルギーは $-2 \times (8 - 4)|J|S^2 = -8|J|S^2$ となる。これは図のようなスピン配置になる。もう1つはスピンの[111]、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ の4方向を向き、その間の角は $\cos\theta = -\frac{1}{3}$ となるような場合であり、エネルギーは $-2 \times 12 \times \frac{1}{3}|J|S^2 = -8|J|S^2$ となる。前者を平行反平行配列型反強磁性、4組角度配列型反強磁性と呼ぶ。図4.41にそのスピン構造を示す。どちらの構造を取るかは結晶の磁気異方性に依存する。平行反平行配列型反強磁性では、*fcc*格子の対称性が破れるためスピンプラストレーションは解消される。ところが4組角度配列型反強磁性では*fcc*格子の対称性を保つため、系はスピンプラストレーションを抱えることになる。 $\text{NiS}_2$ の結晶構造はパイライト型であり、[111]軸に対し3回対称性を持つ。そのためスピン容易軸は4つの等価な[111]方向となり、4組角度配列型反強磁性構造をとると予想される。実際、熱膨張測定、偏極中性子回折などにより4組角度配列型反強磁性構造が示唆されている[23, 22, 20]。 $T_{N1}$ において*fcc*ゾーン境界モードが消失しないのは、第1種反強磁性磁気秩序によって結晶の対称性が変わらない為だと考えられる。 $T_{N2}$ では、結晶は菱面对称の歪む。 $T_{N2}$ で*fcc*ゾーン境界モードが消失するのは、結晶の対称性が低下して、スピンプラストレーションが解消される為だと考えられる。

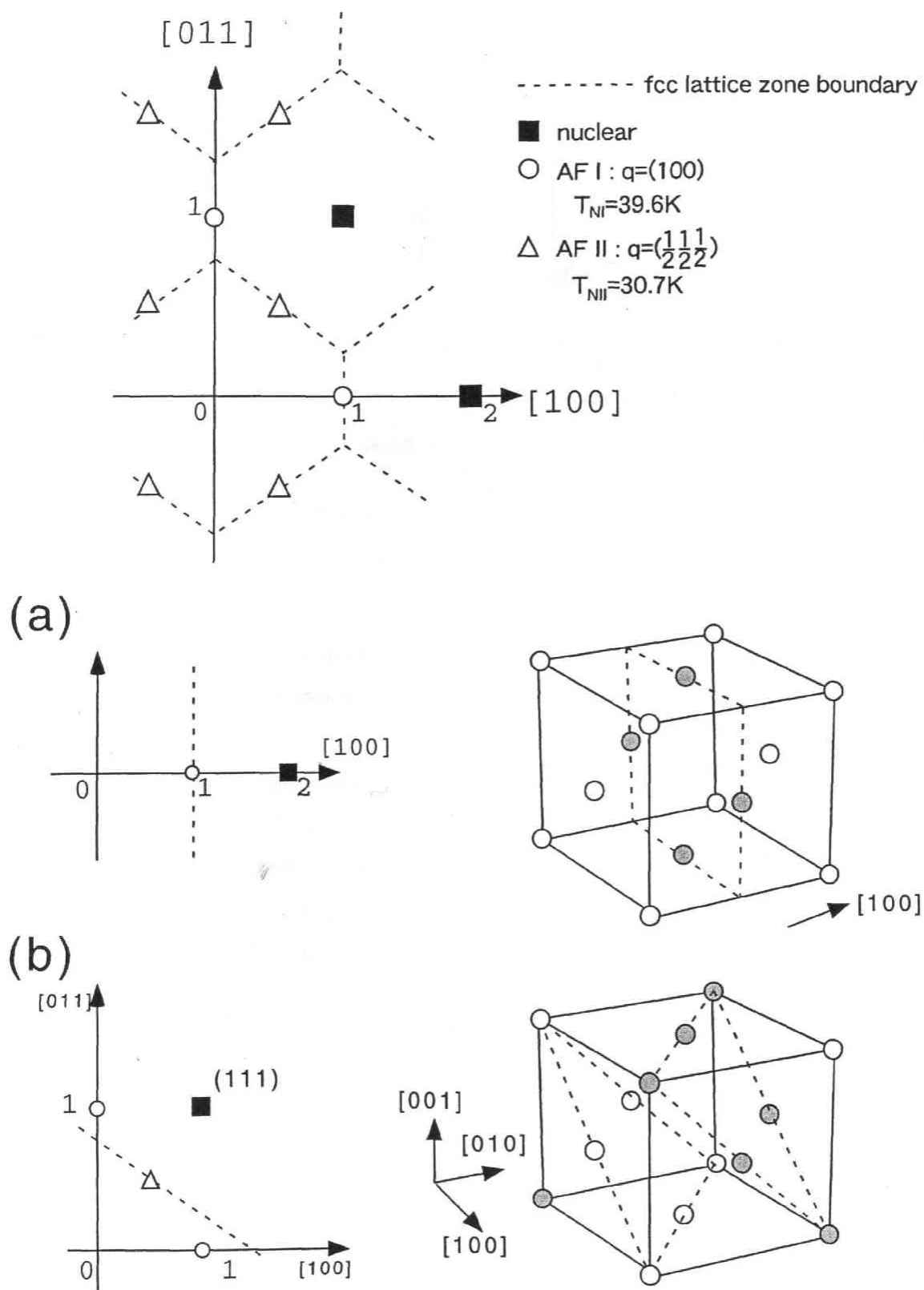


図 4.40: fcc プリルアンゾーン境界に現れる  $S(\mathbf{q}, \omega)$  の考察。(a)  $(100)$  を含む面に  $S(\mathbf{q}, \omega)$  が分布する場合。(b)  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  を含む面に  $S(\mathbf{q}, \omega)$  が分布する場合。

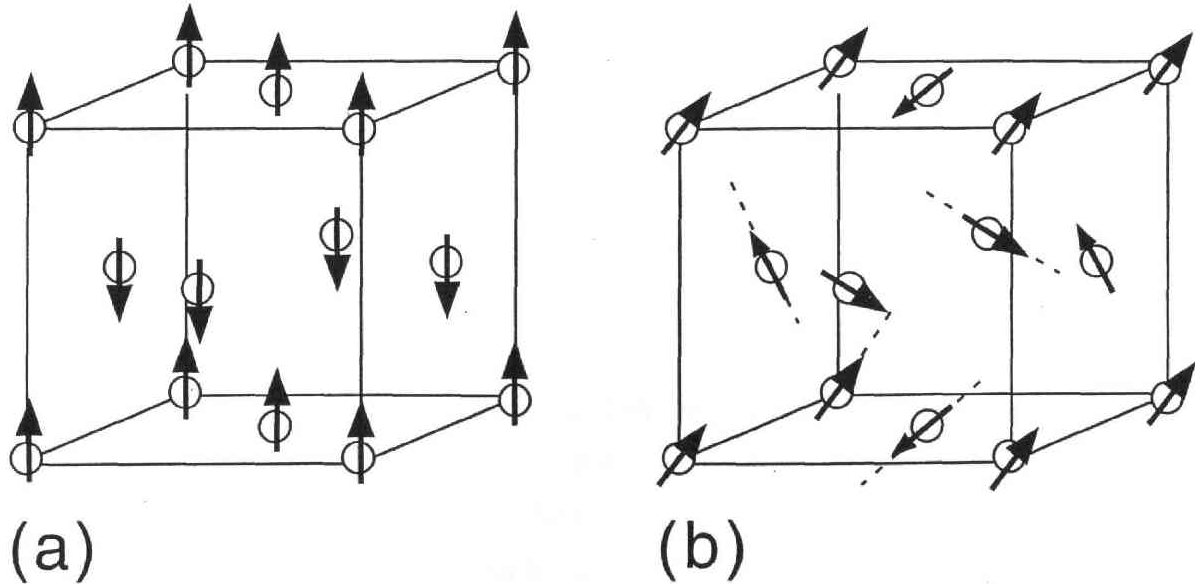


図 4.41: (a) 平行反平行型反強磁性スピン構造と (b) 角度配列型反強磁性スピン構造

#### 4.5.2 AF ゾーン中心モードと $fcc$ ゾーン境界モードの違い

$\text{NiS}_2$  では、 $T > T_{N2}$  において  $fcc$  ブリルアンゾーン境界にスピン相関が観測されたが、スピン相関が  $fcc$  ブリルアンゾーン境界に均一に分布するのではなく、逆格子空間で第 1 種反強磁性ブラッグ点まわりでは磁気ブラッグ点を中心に分布し、第 2 種反強磁性ブラッグ点まわりの  $fcc$  ブリルアンゾーン境界の面上では均一な分布を示した。この  $fcc$  ブリルアンゾーン境界における  $S(\mathbf{q})$  の不均一性について考察する。

$[100]$  方向にのみ反強磁性的な相関があり、 $(100)$  面内のスピンの相関を持たない場合 (図 4.40(a))、 $S(\mathbf{q})$  は  $(100)$  を含む  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面上で均一に分布する。しかし実際には立方晶であるから当然  $[010]$ 、 $[001]$  方向にも反強磁性的な相関が働き、 $(100)$  面内のスピンは  $[010]$ 、 $[001]$  方向にも相関を持つ。このような場合、スピン相関は  $(100)$  を含む  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面上に均一に分布するのではなく、第 1 種反強磁性ブラッグ点を中心に球状に分布すると予想される。実際に第 1 種反強磁性ブラッグ点上のシグナルは等方的に拡がっている (図 4.22)。

$[111]$  方向にのみ反強磁性的な相関があり、 $(111)$  面内のスピンの相関を持たない場合 (図 4.40(b))、スピン相関は  $fcc$  ブリルアンゾーン境界面上で均一に分布する。 $[111]$  方向に対しては

(111) 面内の格子は三角格子をくみ、隣接する  $(111)$  面内のスピンの 1 つと正 4 面体のスピン組みを形成する。このため、 $(111)$  面内のスピンは正 4 面体の中で強いスピンプラストレーションを受けると考えられる。

このような面内のスピン相関の違いが、 $fcc$  ブリルアンゾーン境界面上の  $S(\mathbf{q})$  の不均一性をもたらしていると考えられる。

### 4.5.3 磁気秩序の考察

$T = 32 \text{ K}$  において計算した磁気モーメントは、第1種反強磁性長距離秩序に  $0.7 \mu_B$ 、AF ゾーン中心モードに  $0.23 \mu_B$ 、 $fcc$  ゾーン境界モードに  $0.92 \mu_B$  という大きさを持っていた。 $T = 32 \text{ K}$  での全てのモードの磁気モーメントを足すと  $2\mu_B$  になる。 $T = 10 \text{ K}$  での磁気モーメントは、単純な第1種反強磁性と第2種反強磁性を重ね合わせたスピン構造を仮定すると  $M_1=1.15 \mu_B$ 、 $M_2=0.6 \mu_B$  となる。 $T < T_{N2}$  では、AF ゾーン中心モード、 $fcc$  ゾーン境界モードのスピン揺らぎが全てではないが、静的磁気秩序に転移すると考えられる。

$T_{N1}$  では第1種反強磁性；角度配列型反強磁性秩序が起こるが、結晶の対称性は変わらないため [22]、スピンプラストレーションが  $fcc$  ゾーン境界上に残る。強いスピン揺らぎが残るために第1種反強磁性の磁気秩序も抑制される。 $T_{N2}$  では結晶が菱面对称に歪み [23]、 $fcc$  格子のスピンプラストレーションを解放されると、第1種反強磁性の磁気秩序も1次転移的に上昇する。

図 4.42 に第1種反強磁性ブラッグ点に固定し、 $\hbar\omega = 2 \text{ meV}$  での強度の温度変化を測定した結果を示す。温度を下げていくと、低エネルギー ( $\hbar\omega = 2 \text{ meV}$ ) のスピン揺らぎは  $T_{N1}$  に向けて発散することから、 $T_{N1}$  の転移は2次相転移であることが分かる。また、 $T_{N2} < T < T_{N1}$  では強度がある一定値残り、 $T < T_{N2}$  ではバックグラウンドレベルまで減少する。この事は、 $T_{N2} < T < T_{N1}$  では残存する  $fcc$  格子のスピンプラストレーションが第1種反強磁性に影響を与えている事を示唆している。

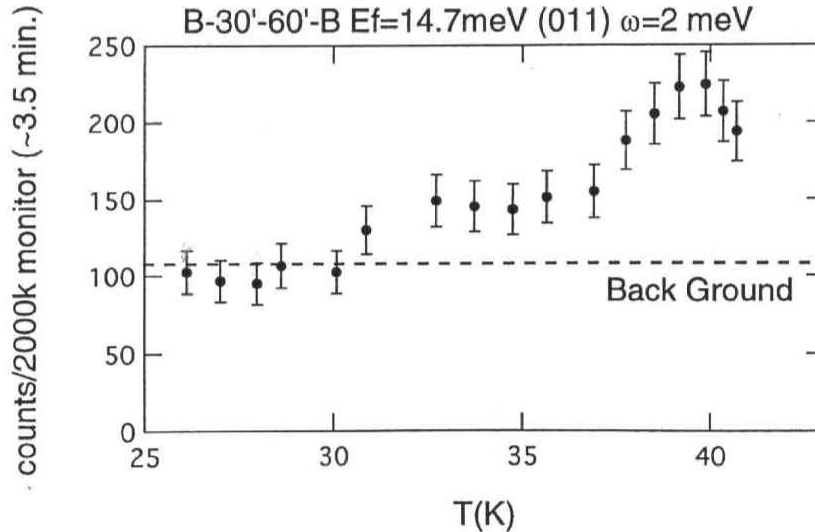


図 4.42: 第1種反強磁性ブラッグ点 (011)、 $\hbar\omega = 2 \text{ meV}$  での散乱強度の温度変化

$T < T_{N2}$  での中性子散乱実験はほとんど行っていないが、いくつかの実験事実から、AF ゾーン中心モードにエネルギーギャップが生じている可能性が示唆される。図 4.32 から、第1種反強磁性ブラッグ点上の  $\hbar\omega = 2 \text{ meV}$  での強度は、 $T < T_{N2}$  でバックグラウンドレベルに減少しているのが分かる。また図 4.30 から  $\hbar\omega = 12 \text{ meV}$  での強度は、 $T < T_{N2}$  で逆に強まることが明らかになっており、AF ゾーン中心モードのエネルギーギャップを示唆している。このエネルギーギャップは §5 で一様磁化率の測定結果と合わせ、改めて議論する。

AF ゾーン中心モードと fcc ゾーン境界モードの高温での温度依存性は、AF ゾーン中心モード相関長と密接な関係がある。図 4.30 における AF ゾーン中心モード (12meV) のスペクトルのピーク幅は、室温から温度を下げていくと徐々に狭まっていくが、fcc ゾーン境界モードが現れ始める 150K 程度で変化しなくなり、AF ゾーン中心モードが非弾性散乱に変わる 40 K まで AF ゾーン中心モードのピーク幅は変わらない。このことから以下の描像が示唆される。150K 以上では相関長が短く、第 1 種反強磁性ブラッグ点のまわりにのみスピン揺らぎモードが観測されているが、降温とともに徐々に相関長が伸びて 150K で fcc 磁気格子 [111] 方向にも強くスピンプラストレーションを起こし、fcc ブリルアンゾーン境界にスピン揺らぎモードが現れる。この状態では温度を下けても相関長が伸びずにスピンが揺らいでいるが、第 1 種反強磁性長距離秩序の出現 ( $T=T_{N1}$ ; 40 K) とともに、AF ゾーン中心モードは非弾性散乱に変化すると推測できる。

## 4.6 磁気励起状態についての結論

本研究では、NiS<sub>2</sub> について 3 軸分光器 (TOPAN) を用いて中性子散乱実験を行った。その結果、 $T_N$  より遙かに高温から出現する第 1 種反強磁性秩序と同じ波数のスピン揺らぎモードを観測した。その  $\chi''(Q)$  は、fcc 格子のブリルアンゾーン境界で強まっている。また、遍歴反強磁性体に共通して観測されているような反強磁性 Bragg 点上に高エネルギーまで残る磁気励起も観測された。 $T_{N1} = 39.6$  K なのに対し、それらはそれぞれ 150 K、300 K 程度のエネルギースケールを持つ。これらのスピン揺らぎは fcc 格子における反強磁性の幾何学的スピンプラストレーションに起因し、相関距離は最近接格子間隔程度で飽和する。

これらのスピン揺らぎは、強いスピンプラストレーションのため磁気秩序が低温まで抑制されるが、 $T_{N1} = 39.6$  K において第 1 種反強磁性、 $T_{N2} = 30.6$  K において第 2 種反強磁性長距離秩序が出現する。 $T_{N1}$  では、第 1 種反強磁性ブラッグ点上のスピン揺らぎが、準弾性散乱 ( $T > T_{N1}$ ) から非弾性散乱に変化する。しかし、磁気秩序により結晶の対称性は変化せず、強い幾何学的スピンプラストレーションは残ってしまう。さらに低温の  $T_{N2}$  になると、結晶は rhombohedral に歪み、幾何学的スピンプラストレーションはある程度解消される。これに伴い fcc 格子のブリルアンゾーン境界に現れていたスピン揺らぎは、第 1 種反強磁性、および第 2 種反強磁性長距離秩序に転移すると考えられる。

磁気散乱強度をフォノン散乱強度で規格化して  $T = 32$  K ( $T_{N2} < T < T_{N1}$ ) におけるスピン揺らぎモーメントを計算した結果、fcc 格子ブリルアンゾーン境界上のスピン揺らぎの大きさは  $0.92 \pm 0.07 \mu_B$ 、反強磁性 Bragg 点上のスピン揺らぎの大きさは  $0.23 \pm 0.035 \mu_B$ 、第 1 種反強磁性に静的に秩序しているモーメント  $0.7 \pm 0.05 \mu_B$  となった。それぞれ足すと  $1.85 \pm 0.16 \mu_B$  となり、Ni<sup>2+</sup> イオンが  $S=1$  としたときの磁気モーメント  $2 \mu_B$  とほぼ一致する。

また  $T_{N2}$  以下では第 1 種反強磁性ブラッグ点上の揺らぎにエネルギーギャップが開いている事を示唆する実験結果が得られた。このギャップは、スピンパイエルズ転移を思い起こさせる。このギャップについては §5 で一様磁化率の結果と合わせて改めて議論する。



## 第5章 諸物性に現れる強いスピン揺らぎ

中性子散乱から、NiS<sub>2</sub> はスピン構造自体に強い幾何学的スピンフラストレーションを抱え、磁気秩序が低温まで抑制されていることが明らかになった。また、第1種反強磁性ブラッグ点上のスピン揺らぎ、fcc ブリルアンゾーン境界に沿ったスピン揺らぎのエネルギースケールは、 $T_{N1} = 39.6$  K よりはるかに大きく、それぞれ  $T \sim 300$  K、 $T \sim 150$  K 程度のエネルギースケールを持つことが明らかになった。本章ではこのような高温まで残る強いスピン揺らぎに着目して行った一様磁化率、比熱測定の結果について述べる。

### 5.1 比熱

NiS<sub>2</sub> 単結晶の比熱を図 5.1 に示す。図 5.1(a)~(c) は断熱法による比熱、(d) は交流法による比熱をプロットしている。断熱法による比熱測定は東北大学理学部高圧マイクロ物性研究室の装置を用いて行った。(a) は  $C/T$  を  $T^2$  に対してプロットした図である。 $T \rightarrow 0$  で  $C/T$  の値は 0 になり、電子比熱係数  $\gamma = 0$  である。NiS<sub>2</sub> は局在電子系であることが確認された。また、 $C/T-T^2$  の直線の傾きからデバイ温度を求めると、 $\theta_D = 260$  K である。

図 5.1(b) では、(a) から求めた格子比熱の計算値 ( $\theta_D = 260$  K) を点線でプロットしている。 $T_{N2}$  では第2種反強磁性磁気秩序に伴い、結晶が立方晶から菱面対称に歪むため格子変形に伴う潜熱のシグナルが重なっている。そのため測定値から格子比熱を差し引いて  $T_{N2}$  で放出される磁気エントロピーを求める際には、比熱が発散する 1 点； $T_{N2} = 30.6$  K における値を除いて計算した。このような仮定の下で、 $T_{N2}$  で放出される磁気比熱を計算すると、 $\Delta C_m = 0.51$  [J/(mole K)] となる。これが磁気比熱  $R \ln(2S+1)$  に等しいとおくと、 $\Delta S = 0.032$ ； $\Delta M = 0.064 \mu_B$  となり、第2種反強磁性の磁気モーメント  $0.6 \mu_B$  の約 1 割しかエントロピーが放出されていない。

図 5.1(b) から分かるように、 $T_{N2}$  において格子が変形し、デバイ温度が変化する。図 5.1(c) では  $T_{N1}$  で放出される磁気エントロピーの計算をするために、 $T = 40 \sim 70$  K の比熱を 3 次多項式により fitting し (図 5.1(c) 点線)、測定値から fitting を差し引いた値を積分した。解析の結果、 $\Delta C_m = 0.60$  [J/(mole K)]、 $\Delta S = 0.037$ ； $\Delta M = 0.075 \mu_B$  という値を得た。 $T_{N2}$  と同様に、 $T_{N1}$  では、 $T = 31$  K での第1種反強磁性の磁気モーメント  $0.7 \mu_B$  の約 1 割しかエントロピーが放出されていない。これらの結果は、長距離磁気秩序後も低温まで幾何学的スピンフラストレーションが残っていることを示唆する。

交流法による比熱測定値 (図 5.1(d)) について、デバイ近似による格子比熱 (式 5.1) を用いて fitting

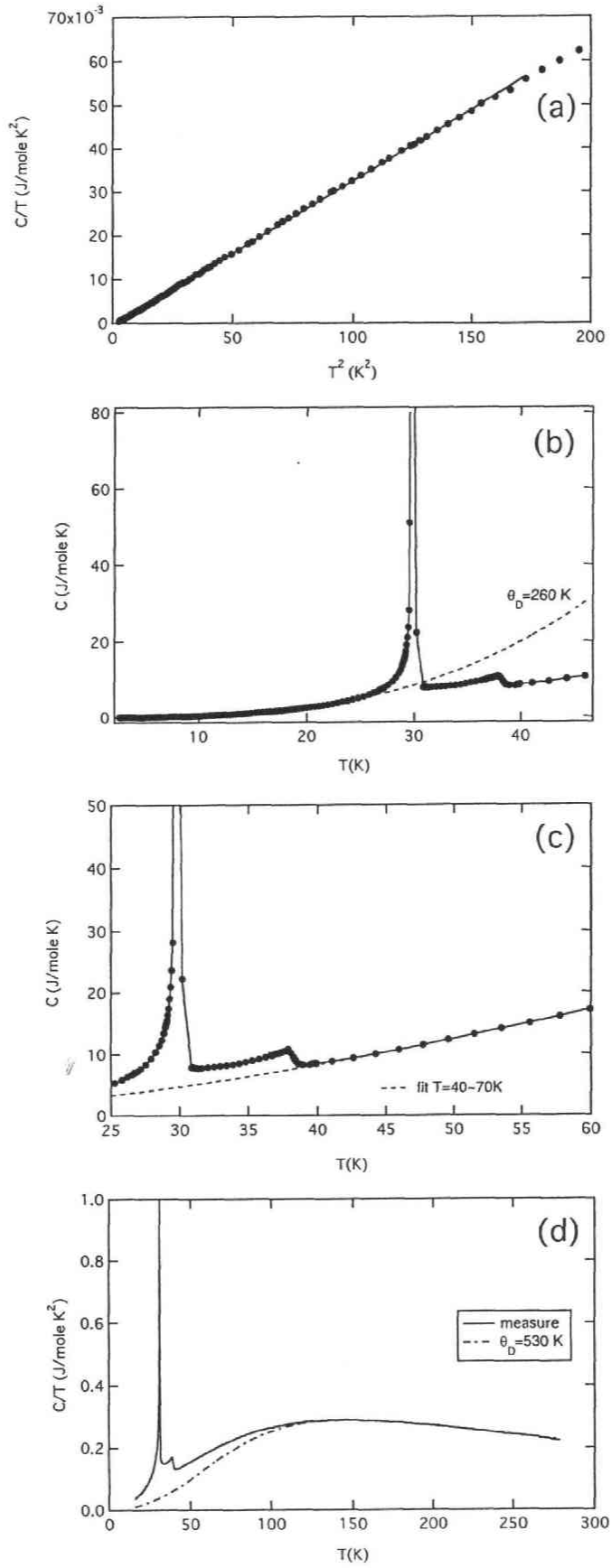


図 5.1: NiS<sub>2</sub> 単結晶の比熱。(a) (c) は断熱法、(d) 交流法測定によるデータを示す。(a):  $C/T$ - $T^2$  plot、(b),(c):  $T_{N2}$ 、 $T_{N2}$  で放出される磁気エントロピーの計算、(d): デバイ近似による格子比熱 fitting。点線は  $\theta_D = 530$  K で計算した格子比熱。

した。

$$C_v = 9Nk_B \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5.1)$$

ここで、 $N$  は試料に含まれる原子数、 $x_D \equiv \hbar\omega_D/k_B T \equiv \theta_D/T$  である。最小二乗法による解析の結果、 $\theta_D = 530$  K という値を得た。図 5.1(d) に、一点鎖線で格子比熱計算値 ( $\theta_D = 530$  K) を示す。 $T < 150$  K で格子比熱の計算値 ( $\theta_D = 530$  K) と測定値に差が生じている。*fcc* ブリルアンゾーン境界上に現れるスピン揺らぎが  $T < 150$  K で成長することから、この磁気比熱は、短距離相関の成長により放出されたエントロピーだと推測される。 $30 < T < 150$  K で、格子比熱と測定値との差を積分すると、 $\Delta C_m = 3.6$  J/(mole K) ;  $\Delta M = 0.53 \mu_B$  となる。

## 5.2 一様磁化率

$T_N$  を超えて高温まで残るスピン揺らぎをに着目して、零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) による一様磁化率を測定した。測定は SQUID (Quantum Design MPMSR-2) を使用した。ZFC、FC はまず零磁場で  $T = 350$  K まで昇温してから、それぞれ零磁場、磁場中で  $T = 5$  K まで冷やしている。測定は  $T = 5$  K から昇温して行った。図 5.2 に磁場を  $[111]$  方向にかけて測定した  $\text{NiS}_2$  の一様磁化率を示す。 $H = 1$  T では、FC と ZFC で一様磁化率に差は見られなかったが、 $H = 200$  G では  $T < 150$  K で急激な増大を示した後、スピングラス的な磁化率を示した。また、ZFC の一様磁化率は  $T_{N1}$  (39.6 K) において反強磁性秩序によるカスプを示しているが、FC では  $T_{N2}$  (30.6 K)  $< T < T_{N1}$  において強磁性的な増加を示した。この事は、基底状態である第 1 種反強磁性秩序状態は強いスピンプラストラーションを受けて非常に不安定な状態になっており、ほんの僅かな外場の作用により、強磁性的なスピン揺らぎが喚起されることを示唆している。

スピングラス的な振る舞いを示す  $T < 150$  K での一様磁化率は、強い磁場依存性を示す (図 5.2(c))。印加磁場を大きくしていくと  $T < 150$  K 以下での磁化率の上昇は抑制される。 $T = 120$  K における M-H curve を図 5.3 に記す。磁化は磁場に対しほぼ線形であるが、弱磁場の領域を拡大すると、わずかに強磁性的なカーブを描いている事が分かる。この事と  $T < 150$  K で ZFC と FC でのスピングラス的な振る舞いから、 $T < 150$  K では強磁性的なスピン揺らぎ成分があることを示唆している。

この一様磁化率の強磁性的な揺らぎ成分と同様に、*fcc* ゾーン境界モードのスピン揺らぎも  $T = 150$  K 以下で成長する (§4 図 4.32)。中性子散乱で観測された *fcc* ゾーン境界モードのスピン揺らぎは、第二種反強磁性長距離磁気秩序 ;  $\mathbf{Q}_m = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  の出現とともに消失すること、また逆格子空間で  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  を中心に分布することなどから、第二種反強磁性と深い相関があると考えられる。また第 2 種反強磁性秩序は、スピncyアントによる弱強磁性を伴う。 $T < 150$  K 以下ではスピン伝播ベクトル  $\mathbf{Q}_m = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  を持つ反強磁性的なクラスターが生じ、それに伴うスピncyアントにより強磁性的なスピン揺らぎが観測されていると考えられる。

$T < 150$  K の磁化率の上昇は、試料依存性がある。図 5.4 に異なる試料の FC における一様磁化率を示す。No.3 試料の  $T < 150$  K での磁化率の増大は、No.2 のそれに比べ三倍大きい。 $T < 150$  K の磁化率の上昇の大きさは試料の形状、表面積の割合などに依存している。また  $\text{NiS}_2$  の結晶表面に

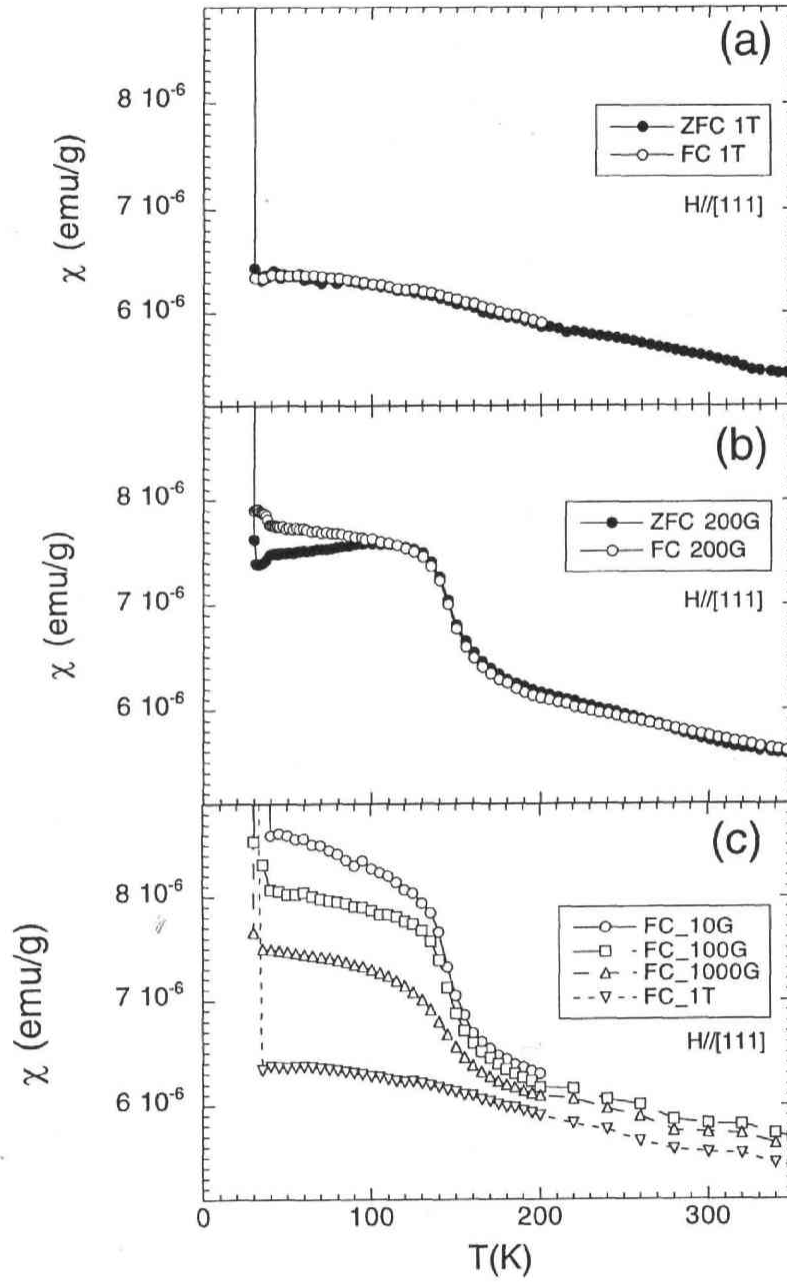


図 5.2:  $\text{NiS}_2$  単結晶の  $[111]$  方向の一样磁化率の温度変化。(a)  $H = 200 \text{ G}$ 、(b)  $H = 1 \text{ T}$ 、(c) 磁場中冷却一样磁化率の磁場依存性。○は零磁場冷却 (ZFC)、黒丸は磁場中冷却 (FC) 後測定したデータを示す。

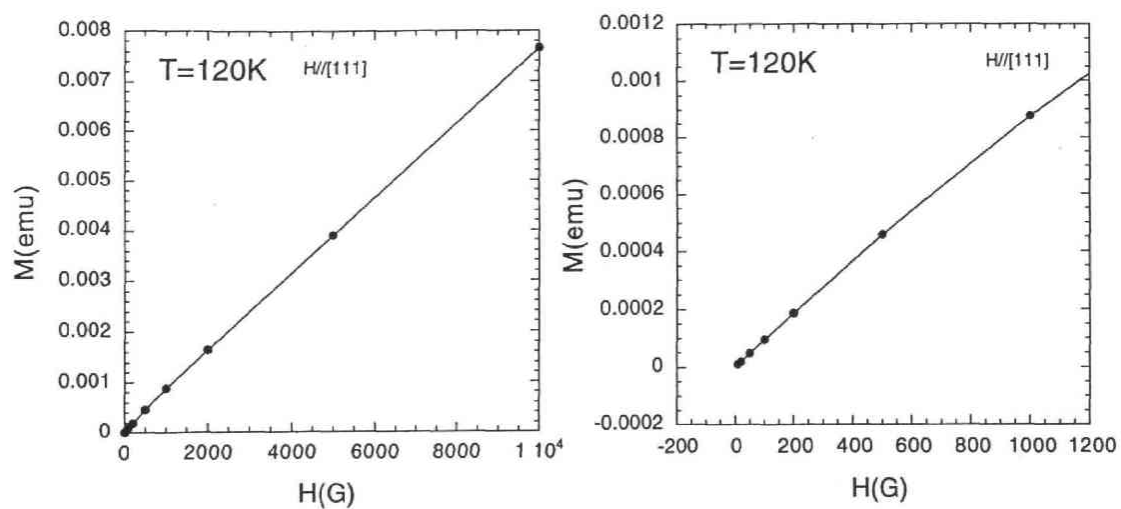


図 5.3:  $\text{NiS}_2$  単結晶、 $T = 120 \text{ K}$  での M-H curve。磁場は  $[100]$  方向に印加している。右図は拡大図。

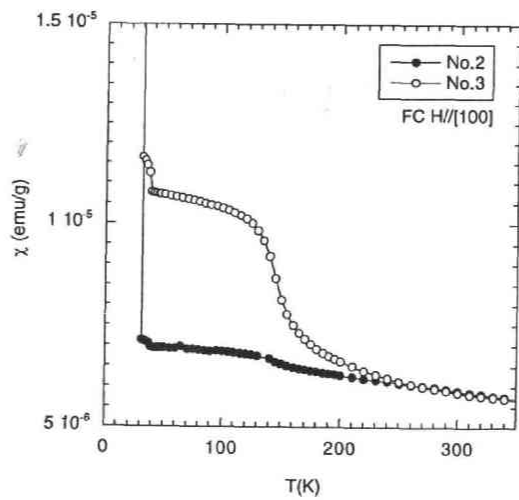


図 5.4:  $\text{NiS}_2$  単結晶の一样磁化率の試料依存性。磁場は  $[100]$  方向に 200 G 印加し、FC を行っている。

はS欠陥が多いという報告があることから [60]、一様磁化率で観測された強磁性的なスピン揺らぎは、格子欠陥などのポテンシャルの乱れに非常に敏感であることが示唆される。

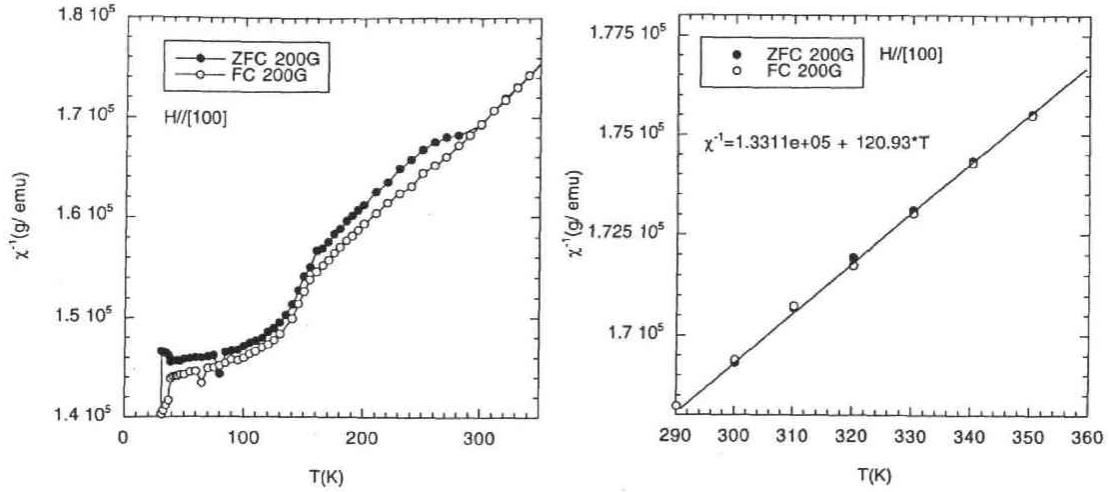


図 5.5:  $\text{NiS}_2$  単結晶、一様磁化率の逆数の温度変化。磁場は  $[100]$  方向に 200 G 印加している。右図は  $T > 300$  K の拡大図。○は零磁場冷却 (ZFC)、黒丸は磁場中冷却 (FC) 後測定したデータを示す。

$[100]$  方向の一様磁化率では  $150 < T < 300$  K にもスピングラス的な振る舞いが観測された。図 5.5 に  $[100]$  方向の逆磁化率の温度依存性を示す。 $\chi^{-1}$  は  $T < 150$  K で急激な減少を示すこと、ZFC と FC に差が生じることは、 $[111]$  方向に磁場をかけた場合と同じであるが、 $[100]$  方向に磁場をかけた場合、 $150 < T < 300$  K においても ZFC と FC の一様磁化率が差があり、 $T > 300$  K でそれらが一致する。この 300 K まで残るスピングラス的な振る舞いは中性子散乱で観測された AF ゾーン中心モードの温度スケールとほぼ一致する。 $T < 300$  K ではスピン伝播ベクトル  $\mathbf{Q}_m = (100)$  を持つ反強磁性的なクラスターが生じていると考えられる。AF ゾーン中心モードのピーク幅でこのクラスターの相関距離を見積もる事が出来る (§4 図 4.31)。  $T = 300$  K での相関長は  $3\text{\AA}$  であり最近接原子間隔  $4\text{\AA}$  より短い、温度を下げてゆくと徐々に広がり、 $T = 150$  K で約  $5\text{\AA}$  に達する。 $40 < T < 150$  K では約  $5\text{\AA}$  で相関長は飽和するが、 $T < 40$  K では長距離磁気相関の発達により急激に相関距離が伸びる。

このような  $T > T_N$  でのスピングラス的な一様磁化率は、幾何学的スピンプラストレーションが強く働いているパイクロア化合物、 $(\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x})\text{V}_2\text{O}_4$  でも観測されている [61]。

$T > 300$  K では、FC、ZFC によらず一様磁化率はキュリーワイス則に従う。逆磁化率の傾き (120.93) からキュリー一定数を求め、スピン量子数  $S$  を求めると、

$$\frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} = \frac{1}{120.93} \quad (5.2)$$

式 5.2 から  $S = 1.01$  となる。この結果は、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは  $3d_{e_{2g}}$  バンドに 2 個電子が供給されるという予測とほぼ合っている。

また、逆磁化率を  $T = 0$  へ外挿する事により、キュリー温度は  $\Theta_{CW} = 1100$  K と求まる。 $\Theta_{CW}$ 、

S を用いて分子磁場近似により交換相互作用 J を求める。

$$J = \frac{3k_B\Theta_{CW}}{zS(S+1)} \quad (5.3)$$

ここで、z は最隣接原子数である。S = 1、z = 12、 $\Theta_{CW} = 1100$  K を代入すると  $J = 11.8$  meV となる。この 11.8 meV という値は、 $T = 32$  K における AF ゾーン中心モードの強度が maximum をもつエネルギーにほぼ一致する。さらに  $T < 30$  K では AF ゾーン中心モードに約 12 meV のエネルギーギャップが生じるという報告がある [62]。このような振る舞いは、前述したパイクロア化合物  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  でも観測されている [63]。 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  は強い幾何学的スピンプラストレーションにより磁気秩序は低温まで抑えられている物質で、 $T_N$  で結晶の歪みを伴う 1 次転移でスピンの秩序化する。 $T < T_N$  で resonant peak と呼ばれる q 依存性のないピークを示す。resonant peak は  $\text{NiS}_2$  と同様に、磁化率から求まる J とほぼ同じエネルギーに現れている。また、このような相転移現象はスピンパイエルス転移といくつか類似点がある。スピンパイエルス転移は量子スピン揺らぎ、 $\text{NiS}_2$  の場合は幾何学的スピンプラストレーションという違いはあるが、どちらもスピンプラストレーションによって長距離秩序が抑制されていること、 $T > T_N$  における低エネルギーのスピン揺らぎが、 $T < T_N$  であるエネルギー ( $\sim J$ ) に移ることである。これからさらに実験、理論両面からの研究が必要だが、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiS}_2$  で観測されている  $T < T_N$  で現れる resonant peak は、スピンプラストレーションの強い系に共通した性質である可能性が高い。

## 第6章 全体の総括と今後の展望

本研究ではモット転移を起こす  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁性について、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の静的磁気相関と伝導特性、 $\text{NiS}_2$  のスピン揺らぎという2つの面から研究を行った。

### 6.1 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の静的磁気相関と伝導特性

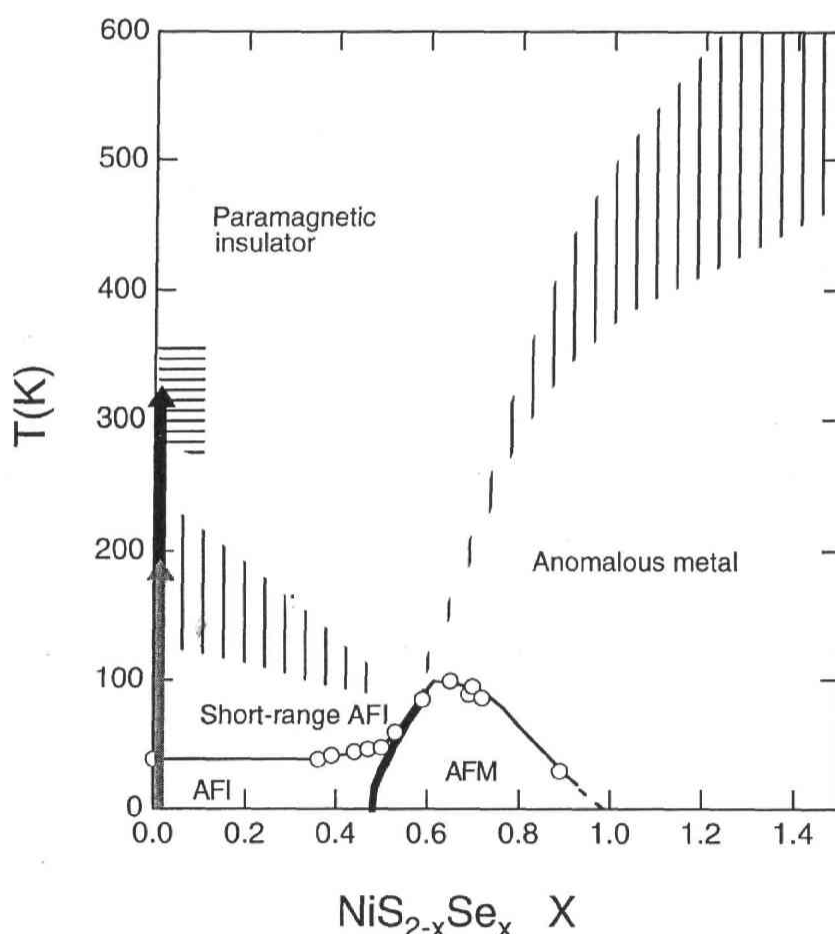


図 6.1: 新たに作成した  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気相図。○はネール温度、つないでいる線はガイドである。太線は1次転移で起きる金属絶縁体転移ラインを示す。縦線のハッチは電気抵抗または一様磁化率が緩やかな maximum を示すクロスオーバー領域を表している。 $x \leq 0.47$  では電気抵抗、熱起電力  $0.50 \leq x \leq 0.65$  では電気抵抗、一様磁化率、 $x \geq 0.69$  では一様磁化率が maximum をしめす温度 ( $T_{\max}$ ) をプロットしている。 $x \geq 1.0$  での  $T_{\max}$  は小川らの高温磁化率測定データを参照した。 $\text{NiS}_2$  における黒とグレーの矢印はそれぞれ、磁気ブラッグ点上のスピン揺らぎおよび fcc ブリルアンゾーン境界上のスピン揺らぎが残る温度範囲を示している。

図 6.1 に本研究で新たに作成した磁気相図を示す。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  について単結晶試料を系統的に作成



し、中性子回折、電気抵抗、一様磁化率、4軸 X 線回折測定を行うことにより、新たに磁気相図を作成した。絶縁体、金属両相の常磁性状態において、反強磁性短距離相関に起因すると考えられる伝導、磁性の変化を観測した。

絶縁体相では、電気抵抗が  $T_N$  よりも遙かに高温で半導体的な振る舞いからはずれ、 $T_{\max}$  で緩やかな極大をとる。 $\text{NiS}_2$  のスピン揺らぎの測定から、 $T_{\max}$  は fcc 格子におけるスピンプラストレーションが発達しはじめる温度と一致することが明らかになり、反強磁性短距離相関による変化であることが確かめられた。また  $T_{\max}$  は  $\text{NiS}_2$  の 150 K から金属絶縁体境界に向かって減少していた。この  $T_{\max}$  の振る舞いは、他のモット転移を起こす物質のネール温度の振る舞いと一致する。しかし絶縁体相のネール温度は 40 K でほぼ一定である。このことから、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の絶縁体相では fcc 格子のスピンプラストレーションが強く働いて、ネール温度を抑制している事が明らかになった。 $\text{NiS}_2$  の中性子散乱から、150 K 付近で消失するスピン揺らぎとより高い 300 K 程度まで残るスピン揺らぎが観測された。熱起電力、電気抵抗からは、伝導が 150 K と 300 K で変化しているように見える（図 1.17）。このことから  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の絶縁体相では、2 種類のスピン揺らぎと深く結びついた伝導が示唆される。金属相では、磁化率が高温の常磁性状態で緩やかな極大を示す。 $T_{\max}$  は Se 置換とともに大きくなるのに対し、ネール温度、磁気モーメントは緩やかに減少していく。このような金属絶縁体境界近傍の常磁性金属相での一様磁化率の極大は、高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  などでも観測されている。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では光電子分光、ホール係数、電気抵抗の測定から、この温度以下で反強磁性相関による擬ギャップが開いていることが示唆されている。

金属絶縁体転移に関しては、1 次転移の金属絶縁体転移が反強磁性相の中で起きていることが確かめられた。本研究で新たに明らかになったのは、金属絶縁体境界が常磁性相にはいると金属絶縁体転移は 2 次転移に変わるということである。反強磁性相で起きる金属絶縁体転移についてのみ、ヒステリシスを伴う不連続な電気抵抗、一様磁化率の変化が観測された。

また中性子回折と電気抵抗の同時測定から、金属伝導が始まると反強磁性磁気秩序の発達には抑制されることが分かった。また磁気モーメントは組成変化に対して、絶縁体相ではほぼ一定だが金属相で Se 置換とともに急激に減少することが明らかになった。これらは金属伝導による静的な反強磁性磁気秩序の抑制を示唆している。

## 6.2 $\text{NiS}_2$ のスピン揺らぎ

$\text{NiS}_2$  は電荷移動型のモット絶縁体であると同時に、低温で第 1 種反強磁性；伝播ベクトル  $\mathbf{q}_m=(100)$ 、第 2 種反強磁性： $\mathbf{q}_m=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  および弱強磁性が共存する特異な磁性を示す物質である。 $\text{NiS}_2$  について、良質単結晶を再現よく育成し、単結晶を複数個精密に並べる治具の開発することにより中性子散乱実験に成功した。その結果、fcc 格子において反強磁性秩序を組むときに生じる”幾何学的スピンプラストレーション”に起因する 2 つの磁気励起モードを観測した。図 6.2 に  $\text{NiS}_2$  のスピン揺らぎをまとめた図を示す。1 つは fcc 結晶格子のブリルアンゾーン境界に沿って分布するスピン揺らぎである。fcc ブリルアンゾーン境界に沿うスピン揺らぎは、パイクロア、スピネル、ラーベス化合物な

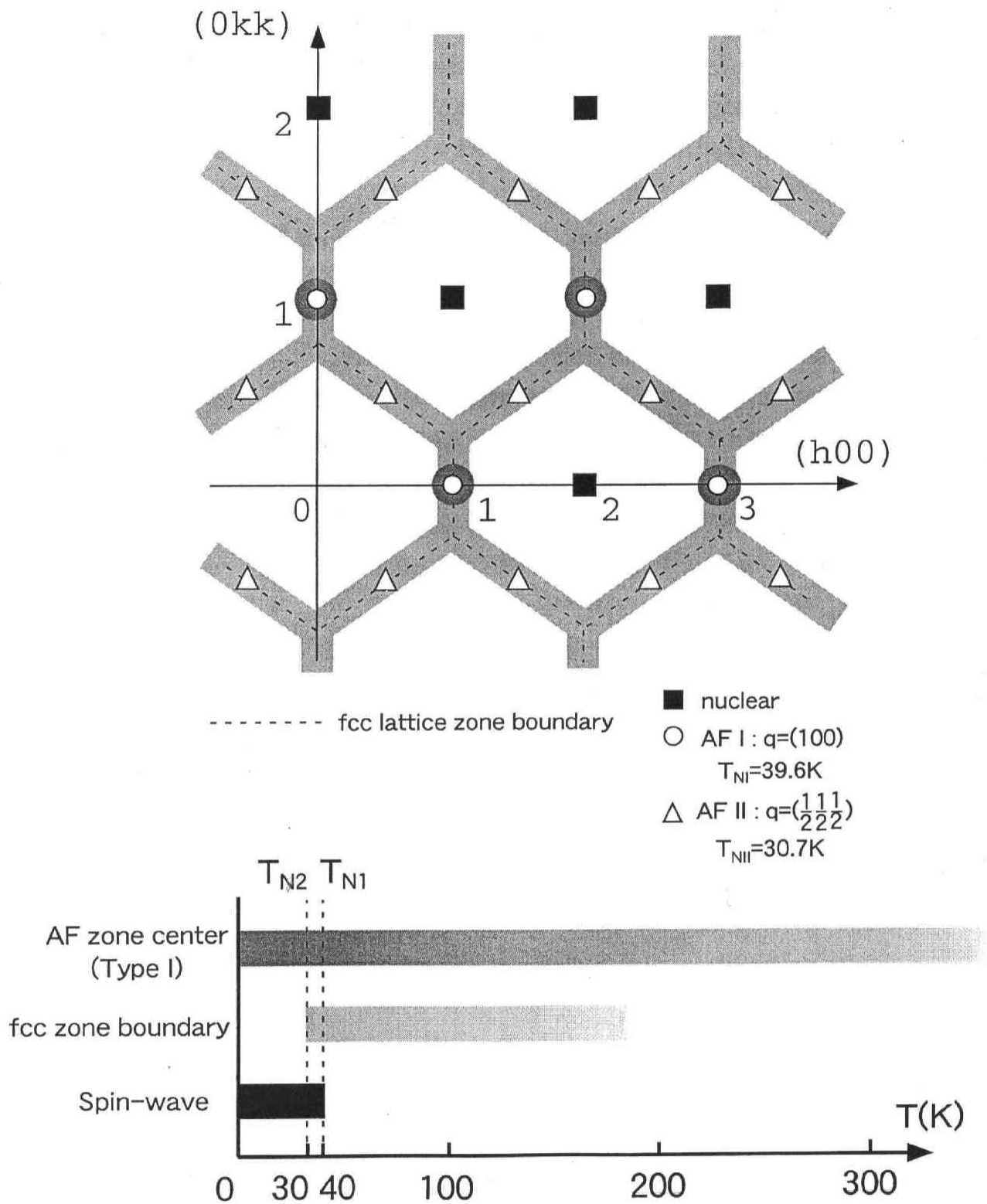


図 6.2:  $\text{NiS}_2$  のスピン揺らぎのまとめ。点線は  $\text{fcc}$  結晶格子のブリルアンゾーン境界を示す。白抜き  
 の丸、三角、黒の四角はそれぞれ第1種、第2種反強磁性ブラッグ点、核ブラッグ点を示す。第1種  
 反強磁性ブラッグ点上のスピン揺らぎ (AF zone center) を濃いグレーで、 $\text{fcc}$  ブリルアンゾーン境  
 界上に現れるスピン揺らぎ (fcc zone boundary) を薄いグレーで示す。

ど3次元の幾何学的スピンプラストレーションが強く働く系に共通して観測されている。このスピン揺らぎは準弾性的な散乱を示し、エネルギーでは12 meV、温度では150 K程度まで観測された。相関長は約5Åで最近格子間隔程度である。このようなスピン揺らぎに対して、一樣磁化率ではスピングラス的な振る舞いが観測された。このスピングラス的な振る舞いは磁場、結晶表面の格子欠陥など非常に小さな外場に対して敏感に反応する。 $T = T_{N2}(30.6)$  Kにおいて結晶が菱面対称に歪み、対称性が低下することによって幾何学的スピンプラストレーションは解消され、それとともに第2種反強磁性秩序が出現する。しかし比熱の結果からは、 $T_{N2}$ におけるエントロピーの解放は $0.06\mu_B$ と小さく、低温までスピンプラストレーションが残っていることを示している。

第1種反強磁性ブラッグ点上には、高温、高エネルギーまで局在するスピン揺らぎを観測した。この励起は $T > T_{N1}(39.6)$  Kでは準弾性的な散乱になるが、室温( $7.5T_N$ )まで観測された。一樣磁化率でも $T \sim 300$  K以下でスピングラス的な振る舞いが観測された。このスピン揺らぎの相関長( $\xi$ )は、室温で約3Å程度で最近格子間隔程度より短い、温度を下げるとともに $\xi$ が伸びて、 $T = 150$  Kで約5Å(～最近格子間隔)に達し、飽和する。 $T > T_{N1}$ で低エネルギーに分布していたこのスピン揺らぎは、 $T < T_{N1}$ では $\hbar\omega = 12$  meVにピークをもつ非弾性散乱に変わる。キュリーワイス則に従う $T > 300$  Kでの一樣磁化率から求めた交換相互作用Jはちょうどこのピークエネルギーに一致する。

第1種反強磁性のみが存在する $T = 32$  Kにおいて、(1)fcc結晶格子のブリルアンゾーン境界上に分布するスピン揺らぎ、(2)反強磁性ブラッグ点上に高エネルギーまで局在する磁気励起の磁気散乱強度を $q$ 空間とエネルギーで積分することにより、スピン揺らぎモーメント( $M_q$ )を計算した。その結果、(1)は $M_q = 0.92 \pm 0.07\mu_B$ 、(2)は $M_q = 0.23 \pm 0.035\mu_B$ となった。 $T_{N2}$ において、(1)のスピン揺らぎが消失し、第2種反強磁性秩序が現れることから、(1)のスピン揺らぎは第2種反強磁性長距離秩序に変わったと考えられる。また、第1種反強磁性に静的に秩序しているモーメント $0.7 \pm 0.05\mu_B$ を足すと $1.85 \pm 0.16\mu_B$ となり、 $Ni^{2+}$ イオンが $S=1$ としたときの磁気モーメント $2\mu_B$ とほぼ一致する。

## 6.3 今後の展望

本研究では $NiS_2$ について、主に $T > T_{N2}$ でのスピン揺らぎについて調べた。最低温での $NiS_2$ の基底状態については、スピン構造、弱強磁性の起源などまだ未知の部分が多い。詳細な結晶構造解析、および中性子回折などによってスピン構造を決定することが急務である。さらにスピン構造から弱強磁性の起源についても探っていく。

$T < T_{N2}$ において、T. Thurstonらによる先駆的な $NiS_2$ 中性子散乱実験によれば、第1種反強磁性ブラッグ点上のスピン揺らぎに約12 meVの明瞭なエネルギーギャップが生じるデータが出されている。本研究では $T_{N2} < T < T_{N1}$ で、12 meVにピークをもつスピン揺らぎを観測した。このエネルギーギャップの大きさは、高温磁化率から求めた交換相互作用Jの大きさとほぼ等しい。 $T_N$ 以下で生じるJ程度のギャップを持った励起は、幾何学的スピンプラストレーションが強く働いている

パイクロア化合物  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  でも観測され、resonant peak と呼ばれている。このギャップは幾何学的スピンフラストレーションが強く働く系に安定な基底状態をもたらすものと考えられるが、resonant peak の起源についてこれから詳細に実験する必要がある。

$T > T_{\text{N1}}$  において、 $\text{NiS}_2$  では  $T_{\text{N}}$  のはるかに高温からスピングラス的な振る舞いが観測された。一様磁化率のスピングラス的な振る舞いは、パイクロア化合物  $(\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x})\text{V}_2\text{O}_4$  で共通して観測されており、幾何学的スピンフラストレーションが強い系の特徴である。またこのスピン揺らぎによって、電気伝導が著しく変化しているように見える。スピン揺らぎの温度スケールは 300 K を超えていたのに対し、本研究では室温以下の物性測定しか行ってこなかったことから、スピン揺らぎが消える高温領域の物性変化を測定できていない。一様磁化率、電気抵抗、比熱測定などの高温測定によって、スピン揺らぎと磁性、伝導との相関をより詳細に研究することが課題として残されている。

一方、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  における磁性（特に反強磁性）と伝導の相関を明らかにしていくためには、それぞれ特徴的な組成でのスピン揺らぎを明らかにする必要がある。その 1 つが絶縁体相の  $\text{NiS}_2$  であり、他に、反強磁性相の中で 1 次転移の金属絶縁体転移を起こす  $x \sim 0.5$ 、一様磁化率が高温で極大を示す金属相  $x \sim 0.65$  があげられる。 $x = 0.50$  については、1 次転移の金属絶縁体転移により磁気モーメントは抑制されており、その前後でスピン揺らぎがどのように変化するかについての中性子散乱実験が急務である。また、ネール温度、磁気モーメントが減少する一方で、高温で一様磁化率が極大を持つ金属組成 ( $x = 0.65$ ) は、銅酸化物高温超伝導体などで観測されている擬ギャップと類似点がある。これら 2 組成でのスピン揺らぎの研究により磁性と伝導の相関を明らかにしなければならない。

また本研究では金属絶縁体境界が常磁性相 ( $T > 100$  K) にはいると、金属絶縁体転移は 2 次転移に変わるという結果を得たが、 $\text{NiS}_2$  の高圧下電気抵抗測定からは、より高温の  $T = 150$  K で 1 次転移の金属絶縁体転移が起きる、という報告がなされている。1 つの可能性として、圧力印加の場合は、原子置換では生じてしまう局所的な乱れがないため、ネール温度が上昇しているのではないかと推測できる。この Se 置換と圧力印加の磁気相図の違いを解消するためには、 $\text{NiS}_2$  の高圧下中性子回折実験が必要だと考えられる。

博士課程での研究は、この系 ( $\text{NiS}_2$  および  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ) が単純なモットハバード系の典型ではなく、いわゆる強相関電子系で問題になっている電子・スピン・格子の絡んだ複雑な相互作用の競合問題を含んでいることを明らかにした。中でもスピン相互作用の競合（フラストレーション）効果を実験的に明らかに出来たことは大きな収穫であるが、今後の研究の発展によって現代物理の最重要課題になりうると考えている。

## 付 録 A 磁気非弾性散乱強度の絶対値

### 変換定数

中性子散乱の測定値  $I_{\text{obs}}(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$  は微分散乱断面積  $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)$  に分解能関数  $R(\mathbf{Q}, \omega)$  を畳み込んだ (convolute) 値に装置に依存する定数  $A$  をかけたものになっている。

$$I_{\text{obs}}(\mathbf{Q}_0, \omega_0) = A \times \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0) \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\mathbf{Q}_0, \omega_0} d\mathbf{Q} d\omega \quad (\text{A.1})$$

フォノンが  $\omega = \omega(\mathbf{Q})$  という分散を持ち、減衰がない場合を考える。そのときフォノンの微分散乱断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right) = N P_0 \delta\{\omega - \omega(\mathbf{Q})\} \quad (\text{A.2})$$

と表せる。ただし、 $N$  は単位格子の数、 $P_0$  は単位格子当たりのフォノン散乱強度で、 $P_0$  は  $\omega(\mathbf{Q})$  の近傍では緩やかに変化すると仮定する。(A.2) を (A.1) に代入して、

$$I_{\text{obs}}(\omega_0, \mathbf{Q}_0) = N A P_0 \times \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega(\mathbf{Q}) - \omega_0) d\mathbf{Q} \quad (\text{A.3})$$

フォノンシグナルに対して、運動量遷移  $\mathbf{Q}$  を固定してエネルギー遷移を変化させる constant- $\mathbf{Q}$  スキャンを行い、そのフォノンシグナルをエネルギーで積分した値を  $S_{\text{obs}}$  とすると、

$$S_{\text{obs}} = \int I_{\text{obs}}(\omega_0, \mathbf{Q}_0) d\omega_0 = N A P_0 \times \int \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega(\mathbf{Q}) - \omega_0) d\mathbf{Q} d\omega_0 \quad (\text{A.4})$$

ここで  $\int \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega(\mathbf{Q}) - \omega_0) d\mathbf{Q} d\omega_0$  は分解能関数の積分値で、モノクロメーター部での積分値 ( $V_m$ ) とアナライザー部での積分値 ( $V_A$ ) との積で表せる。入射中性子数は  $V_m$  に比例するから、 $S_{\text{obs}}$  を  $V_m$  で規格化したものを  $S'_{\text{obs}}$  とおくと、

$$S'_{\text{obs}} = N A P_0 V_A \quad (\text{A.5})$$

測定値に分解能関数を逆に畳み込んだ (deconvolute) 解析を行うことにより  $V_A$  はキャンセルされる。deconvolute したフォノンシグナルのエネルギー積分値と  $P_0$  の計算値との比較から、単位格子の数  $N$  と装置定数  $A$  の積が求まる。 $NA$  の値より、測定値から散乱強度の絶対値へ変換することができる。

### フォノン散乱強度の計算

次に単位格子当たりのフォノン散乱強度  $P_0$  について述べる。波数ベクトル  $\mathbf{q}$ 、角振動数  $\omega(\mathbf{q})$  をもつフォノンを 1 つ生成するときの微分散乱断面積は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_i}{k_f} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_{\tau} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega(\mathbf{q})} \left| c \sum_{\mathbf{d}} \bar{b}_{\mathbf{d}} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}) \exp\{-W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})\} \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{d}}}} \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) \right|^2 \\ \times \delta(\omega - \omega(\mathbf{q})) \{n_{\mathbf{q}}(\omega) + 1\} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

ここで  $k_i, k_f$  はそれぞれ入射、反射中性子の波数ベクトルの大きさ、 $v_0$  は単位格子体積、 $d$  は単位格子内での原子の指標、 $b_d$  は原子の散乱振幅、 $W_d(\mathbf{Q})$  はデバイウォーラー因子、 $\mathbf{Q}$  は散乱ベクトル、 $M_d$  は原子質量、 $\sigma_d$  は原子の変位ベクトル（長さ 1）、 $\tau$  は逆格子ベクトルである。まず  $\mathbf{q}$  による和を積分に置き換えて ( $\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{v_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q}$ )、式 (A.6) で  $\mathbf{q}$  積分を実行すると

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{\hbar N}{2} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) \frac{n(\mathbf{q}) + 1}{\omega(\mathbf{q})} \left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}) \exp\{-W_d(\mathbf{Q})\} \frac{1}{\sqrt{M_d}} (\mathbf{Q} \cdot \sigma_d) \right|^2 \quad (\text{A.7})$$

次に式 (A.2) を  $E'$  で積分する。その際、 $\omega(\mathbf{q})$  は  $E'$  の関数であるから、

$$\frac{\delta}{\delta E'} \{\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})\} = 1 + \frac{\hbar}{2E'} \mathbf{k}_f \cdot \Delta\omega(\mathbf{q}) \quad (\text{A.8})$$

となることに注意して積分すると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\hbar N}{2\omega(\mathbf{q})} \left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}) \exp\{-W_d(\mathbf{Q})\} \frac{1}{\sqrt{M_d}} (\mathbf{Q} \cdot \sigma_d) \right|^2 (n(\mathbf{q}) + 1) \left( 1 + \frac{\hbar}{2E'} \mathbf{k}_f \cdot \Delta\omega(\mathbf{q}) \right)^{-1} \quad (\text{A.9})$$

となる。N を除いたこの式の中身を計算する。

図 A.1 に  $\mathbf{Q}=(2,-0.15,-0.15)$  で測定したフォノンシグナルを示す。測定は constant- $\mathbf{Q}$  スキャンを行っている。 $\hbar\omega = 5.6$  meV に (200) から伸びる Transverse Acoustic Phonon のブランチがある。

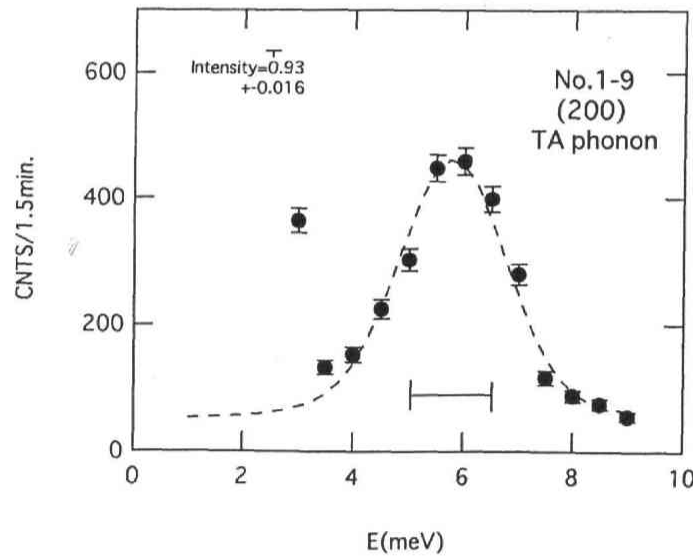


図 A.1:  $\text{NiS}_2$  単結晶 9 個の (200) Transverse Acoustic Phonon のスペクトル。測定は  $\mathbf{Q}$  を (2,-0.15,-0.15) に固定して、エネルギー方向にスキャンする constant- $\mathbf{Q}$  スキャンを行っている。

#### 角振動数 $\omega(\mathbf{q})$

フォノン励起エネルギー  $\hbar\omega = 5.6$  meV を用いて、 $\omega(\mathbf{q}) = 8.506 \times 10^{12} [\text{s}^{-1}]$  と求まる。

#### デバイウォーラー因子 $W_d(\mathbf{Q})$

デバワイオーラー因子は単純立方晶、デバイ近似を仮定するとデバイ温度  $\theta_D$  を用いて

$$W_d(Q) = \frac{(\hbar Q)^2}{2M_d} \frac{3k_B T}{(k_B \theta_D)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{36} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{3600} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 \right\} \quad (\text{A.10})$$

と表せる。NiS<sub>2</sub> の  $\theta_D = 450$  K、フォノンを測定した  $\mathbf{Q}=(2,-0.15,-0.15)$  を代入して、室温 ( $T = 300$  K) における Ni と S のデバワイオーラー因子は、 $W_{\text{Ni}} = 9.6956 \times 10^{-3}$ 、 $W_{\text{S}} = 1.7746 \times 10^{-2}$  となる。

#### 構造因子 $\sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d})$

単位格子に含まれる Ni の位置は  $(0,0,0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、S の位置は  $(u, u, u)$ 、 $(-u, -u, -u)$ 、 $(-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u)$ 、 $(u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u)$ 、 $(\frac{1}{2}-u, -u, \frac{1}{2}+u)$ 、 $(\frac{1}{2}+u, u, \frac{1}{2}-u)$ 、 $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, u)$ 、 $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, u)$ 、 $u = 0.3955$  である。散乱振幅は  $\bar{b}_{\text{Ni}} = 1.03 \times 10^{-12}$  cm、 $\bar{b}_{\text{S}} = 0.285 \times 10^{-12}$  cm を用いた。これらを代入して  $\mathbf{Q}=(2,-0.15,-0.15)$  における構造因子  $\sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d})$  は、(Ni) :  $(3.471 - 1.301i) \times 10^{-12}$  cm、(S) :  $(0.375 - 0.401i) \times 10^{-12}$  cm となる。

$(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma})$  は、 $\mathbf{Q}=(2,-0.15,-0.15)$ 、 $\boldsymbol{\sigma}=(1,0,0)$  を用いて  $2.218 \times 10^8$  cm<sup>-1</sup> となる。M は、 $M_{\text{Ni}}=58.69$  [amu] $=9.745 \times 10^{-23}$  [g]、 $M_{\text{S}}=32.066$  [amu] $=5.325 \times 10^{-23}$  [g] を用いた。絶対値で挟まれた項にこれらの値を代入すると、

$$\left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}) \exp\{-W_d(Q)\} \frac{1}{\sqrt{M_d}} (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_d) \right|^2 = |(8.845 - 4.093i) \times 10^7|^2 = 9.499 \times 10^{15} \quad (\text{A.11})$$

となる。単位は [g<sup>-1</sup>] である。

#### ボーズ因子 $n(\mathbf{q})+1$

1 フォノン生成のボーズ因子は

$$n(\mathbf{q}) + 1 = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{k_B T}\right\} - 1} + 1 = \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{k_B T}\right\}} \quad (\text{A.12})$$

と表される。フォノン励起エネルギー  $\hbar\omega = 5.6$  meV、および温度  $T = 300$  K を代入すると、 $n(\mathbf{q})+1=5.134$  となる。

#### フォノン分散の傾き $\Delta\omega(\mathbf{q})$

フォノン分散の傾きは図 A.1 の fitting から  $\Delta\hbar\omega(\mathbf{q})=23.5$  meVÅ である。 $k_f = 2.663$  Å<sup>-1</sup>、 $E' = 14.7$  meV を式 (A.8) に代入すると  $(1 + \frac{\hbar}{2E'} k_f \cdot \Delta\omega(\mathbf{q}))^{-1} = 0.316$  となる。

これらの値を式 (A.9) に代入すると、単位格子当たりのフォノンの散乱強度  $P_0$  は

$$P_0 = \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{q})} \left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}) \exp\{-W_d(Q)\} \frac{1}{\sqrt{M_d}} (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_d) \right|^2 (n(\mathbf{q}) + 1) \left( 1 + \frac{\hbar}{2E'} k_f \cdot \Delta\omega(\mathbf{q}) \right)^{-1}$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{1.0546 \times 10^{-27}}{2 \times 8.506 \times 10^{12}} \times (9.4994 \times 10^{15}) \times (5.1341) \times (0.316) [\text{ergsec}^2 \text{g}^{-1}] \\
&= 0.955 \times 10^{-24} \text{cm}^2 = 0.955 [\text{barn}]
\end{aligned} \tag{A.13}$$

## deconvolute したフォノンシグナルのエネルギー積分値

図 A.1 のフォノンシグナルをダンピングファクター  $\Gamma$  を仮定した Lorentzian に分解能を畳み込んで fitting した。

$$I(\mathbf{q}, \omega) = \frac{C}{1 + \frac{\{\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})\}^2}{\gamma^2}} \tag{A.14}$$

fitting の結果、 $C = 2.76 \times 10^{-3}$  [counts/1k-monitor]、 $\Gamma = 0.32$  meV を用いると、エネルギー積分値は  $S'_{\text{obs}} = \pi C \Gamma = 2.775 \times 10^{-3}$  [(counts meV)/1k-monitor] となる。

式 (A.5) に  $S'_{\text{obs}}$ 、 $P_0$  を代入すると

$$NA = \frac{S'_{\text{obs}}}{P_0} = \frac{2.775 \times 10^{-3}}{0.955} = 2.905 \times 10^{-3} \tag{A.15}$$

変換定数 NA の単位は [(counts meV unit)/(1k-monitor barn)] である。

## 磁気散乱断面積

磁気散乱の絶対値変換に対しては、 $S(\mathbf{Q}, \omega)$  や  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  は 1 スピンに対する値なので、単位格子当たりのスピンの数を考慮しなければならない。NiS<sub>2</sub> は単位格子中に 4 つ Ni 原子があるので、変換定数  $N'A$  は  $1.162 \times 10^{-2}$  [(counts meV spin)/(1k-monitor barn)] となる。

$N'$  個の局在スピンをもつ系に対する非偏極中性子の散乱断面積は次式で表される。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = N'(r_0\gamma)^2 \frac{k_f}{k_i} \left[ \frac{g}{2} f(\mathbf{Q}) \exp\{-W_d(\mathbf{Q})\} \right]^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{\mathbf{Q}_\alpha}{|\mathbf{Q}|} \cdot \frac{\mathbf{Q}_\beta}{|\mathbf{Q}|}) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \tag{A.16}$$

ただし、 $r_0$  は古典電子半径、 $\gamma$  は中性子の g-因子、 $g$  は電子の g-因子、 $f(\mathbf{Q})$  は磁気形状因子、 $W_d(\mathbf{Q})$  はデバイウォラー因子である。ハイゼンベルグ交換相互作用のみ働く系に対しては、 $S^{\alpha\beta} = 0$  となり、 $\sum_{\alpha\alpha} (1 - \frac{\mathbf{Q}^2}{|\mathbf{Q}|^2}) = 2$  となる。また、揺動散逸定理より  $S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega)$  は  $\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega)$  と以下の式で結びついている。

$$S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{g^2 \mu_B^2} (n(\mathbf{q}) + 1) \chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega) \tag{A.17}$$

デバイウォラー因子は低温では小さく、 $\exp(-W_d(\mathbf{Q})) \sim 1$  である。これらから式 (A.16) は、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = N'(r_0\gamma)^2 \frac{k_f}{k_i} \left[ \frac{g}{2} f(\mathbf{Q}) \right]^2 \frac{2}{\pi} \frac{1}{g^2 \mu_B^2} (n(\mathbf{q}) + 1) \chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega) \tag{A.18}$$

1 スピン当たりの磁気散乱断面積を  $P_m$  とすると、測定値  $I_{\text{obs}}$  は変換定数  $N'A$  を用いて

$$I_{\text{obs}} = N' A P_m = A \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \tag{A.19}$$



と表せる。式 (A.19) を (A.18) に代入して、 $\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega)$  について表すと

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{\pi g^2 \mu_B^2}{2(r_0 \gamma)^2} \frac{k_i}{k_f} \left[ \frac{g}{2} f(\mathbf{Q}) \right]^{-2} (n(\mathbf{q}) + 1)^{-1} \frac{I_{\text{obs}}}{N'A} \\ &= \frac{3.14159 \times 4 \times \mu_B^2}{2 \times 0.2905} \frac{k_i}{k_f} \left[ \frac{2}{2} f(\mathbf{Q}) \right]^{-2} (n(\mathbf{q}) + 1)^{-1} \frac{I_{\text{obs}}}{N'A} \\ &= 1861 \times \frac{k_i}{k_f} f(\mathbf{Q})^{-2} \times (n(\mathbf{q}) + 1)^{-1} \times I_{\text{obs}}\end{aligned}\quad (\text{A.20})$$

変換定数  $N'A$  の単位は  $[(\text{counts meV spin})/(\text{1k-monitor barn})]$ 、測定値の単位は  $[\text{counts}/\text{1k-monitor}]$ 、 $(r_0 \gamma)^2$  の単位は  $[\text{barn}]$  であるから、次元解析をすると  $\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega)$  の単位は。

$$[\mu_B^2] \times [\text{barn}]^{-1} \times [\text{counts}/\text{1k-monitor}] \times [(\text{counts meV spin})/(\text{1k-monitor barn})]^{-1} = [\mu_B^2/(\text{meV spin})] \quad (\text{A.21})$$

となる。 $\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega)$  の絶対値への変換は式 (A.20) を用いた。

## スピン揺らぎモーメントの計算

スピン揺らぎモーメントの計算では、まず  $\chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega)$  を磁気ブリルアンゾーン内で積分し、磁気ブリルアンゾーンの体積で規格化した。

$$\chi_{\alpha\alpha}''(\omega) = \frac{1}{4} \frac{\int \chi_{\alpha\alpha}''(\mathbf{Q}, \omega) d\mathbf{q}}{\int d\mathbf{q}} \quad (\text{A.22})$$

ただし、磁気ブリルアンゾーン内には4つの Ni スピンが含まれているから4で割っている。 $\chi_{\alpha\alpha}''(\omega)$  をエネルギーで積分すると単位は  $[\mu_B^2/\text{spin}]$  となる。 $\int \chi_{\alpha\alpha}''(\omega) d\omega$  の平方根を取って、スピン揺らぎモーメントを計算した。

## 参考文献

- [1] M. Kohgi, Y. Ishikawa, I. Harada and K. Motizuki: J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 112.
- [2] V. J. Miniewicz, M. F. Collins, R. Nathans and G. Shirane: Phys. Rev. **182** (1969) 624.
- [3] Y. Ishikawa: J. Mag. Magn. Mater. **31-34** (1983) 309.
- [4] Y. Endoh: *Spin dynamics in strongly correlated electron compounds* (Matematisk-fysiske Meddelelser 45) : *Magnetism in Metals* (The Royal Danish Academy of Science and Letters, p. 149 ,1997, Copenhagen)
- [5] J. R. Lowden, P. W. Mitchell, S. Itoh, Y. Endoh and T. G. Perring: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1971.
- [6] T. Fukuda, Y. Endoh, K. Yamada, M. Takeda, S. Itoh, M. Arai and T. Otomo: J. Phys. Soc. Japan **65** (1996) 1418.
- [7] R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, T. R. Thurston, G. Shirane, Y. Endoh, M. Sato, K. Yamada, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki and T. Murakami: Phys. Rev. B **38** (1988) 6614.
- [8] G. Shirane, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, P. M. Gehring, M. A. Kastner, K. Kitazawa, H. Kojima, I. Tanaka, T. R. Thurston and K. Yamada: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 330.
- [9] S.-W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. A. Mook, S. M. Hayden, P. C. Cnafiield, Z. Fisk, K. N. Klausen and J. L. Martinez: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1791.
- [10] T. E. Mason, G. Appeli, S. M. Hayden, A. P. Ramirez and H. A. Mook: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 919.
- [11] M. Matsuda, K. Yamada, Y. ENdoh, T. R. Thurston, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, I. Tanaka and H. Kojima: Phys. Rev. B **49** (1994) 6958.
- [12] K. Yamada, Y. Endoh, C. H. Lee, S. Wakimoto, M. Arai, K. Ubukata, M. Fujita, S. Hosoya and S. M. Bennignton: J. Phys. Soc. Japan **64** (1995) 2742.
- [13] W. Bao, C. Broholm, J. M. Honig, P. Metcalf and S. F. Trevino: Phys. Rev. B **54** (1996) R3726.

- [14] S. Shamoto, K. Kodama, H. Harashina, M. Sato and K. Kakurai: J. Phys. Soc. Japan **66** (1997) 1138.
- [15] K. Sato: J. Phys. Soc. Japan **53** (1984) 1617.
- [16] A. Fujimori, K. Mamiya, T. Mizokawa, T. Miyadai, T. Sekiguchi, H. Takahashi, H. Takahashi, N. Môri and S. Suga: Phys. Rev. B **54** (1996) 16329.
- [17] J. A. Wilson and G. D. Pitt: Phil. Mag. **23** (1971) 1297.
- [18] T. Miyadai, K. Takizawa, H. Nagata, H. Ito, S. Miyahara and K. Hirakawa: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 115.
- [19] A. Yoshimori and S. Inagaki: J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 769.
- [20] K. Kikuchi, T. Miyadai, H. Itoh and T. Fukui: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978) 444.
- [21] K. Yoshida and S. Inagaki: J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 3268.
- [22] T. Thio, J. W. Bennett and T.R. Thurston: Phys. Rev. B **52** (1995) 3555.
- [23] H. Nagata, H. Ito and T. Miyadai: J. Phys. Soc. Japan **41** (1976) 2133.
- [24] P. Kwizera, M. S. Dresselhaus and D. Adler: Phys. Rev. B **21** (1980) 2328.
- [25] T. Thio and J. W. Bennett: Phys. Rev. B **50** (1994) 10574.
- [26] H. S. Jarret, R. J. Bouchard, J. L. Gilson, G. A. Jones, S. M. Marcus and J. F. Weiher: Mater. Res. Bull. **8** (1973) 833.
- [27] X. Yao, J. M. Honig, T. Hogan, C. Kannewurf and J. Spalek: Phys. Rev. B **54** (1996) 17469.
- [28] N. Môri and H. Takahashi: J. Magn. Magn. Mater. **31-34** (1983) 335.
- [29] A. Y. Matsuura, Z. -X. Schen, D. S. Dessau, and C. -H. Park: Phys. Rev. B **53** (1996) 7584.
- [30] A. Y. Matsuura, H. Watanabe, C. Kim, S. Doniach, Z. -X. Shen, T. Thio and J. W. Bennett: Phys. Rev. B **58** (1996) 7584.
- [31] H. Watanabe and S. Doniach: Phys. Rev. B **57** (1998) 3829.
- [32] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 1039.
- [33] S. W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter vol.1 & 2* (Oxford University Press, 1984)
- [34] W. Marshall and S. W. Lovesey: *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Oxford University Press, 1971)

- [35] K. Hirakawa, H. Ikeda, H. Kadowaki and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Japan **52** (1982) 2882.
- [36] P. W. Anderson: Mat. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [37] M. P. Zinkin, M. J. Harris and T. Zeiske: Phys. Rev.B **56** (1997) 11786.
- [38] R. Ballou, E. Lelièvre-Berna and B. Fåk: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 2125.
- [39] 日本物理学会 2000 年春の分科会 第三分冊 23aG-3 p.362.
- [40] R. J. Bouchard: J. Crystal Growth **2** (1968) 40.
- [41] S. R. Butler and R. J. Bouchard: J. Crystal Growth **10** (1971) 163.
- [42] F. Gautier, G. Krill, M. F. Lapierre, P. Panissod, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink, and H. Schmidt: Phys. Lett. **53A** (1975) 31.
- [43] J. A. Wilson: *The metallic and non-metallic states of matter* (Taylor & Francis, 1985) Chap. 9.
- [44] F. Gautier, G. Krill, M. F. Lapierre, P. Panissod, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink, and H. Schmidt: Phys. Lett. **53A** (1975) 31.
- [45] S. Sudo: J. Magn. Magn. Mater. **114** (1992) 57.
- [46] G. Czjzek, J. Fink, H. Schmidt, G. Krill, M. F. Lapierre, P. Panissod, F. Gautier, and C. Robert: J. Magn. Magn. Mater. **3** (1976) 58.
- [47] T. Miyadai, S. Sudo, Y. Tazuke, N. Môri, and Y. Miyako: J. Magn. Magn. Mater. **31-34** (1983) 337.
- [48] K. Kikuchi, T. Miyadai, T. Fukui, H. Ito, and K. Takizawa: J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 410.
- [49] S. Ogawa : Physica **86-88B** (1977) 997.
- [50] N. Môri and T. Watanabe: Solid State Commun. **27** (1978) 567.
- [51] S. Sudo, T. Nishioka, Y. Miyako, and T. Miyadai: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1806.
- [52] S. Ogawa: J. Appl. Phys. **223**(1979)2308.
- [53] T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, N. Momono, Y. Miura, and M. Ido: Phys. Rev. B **49** (1994) 16000.
- [54] H. Watanabe and S. Doniach: Phys. Rev. B **57** (1998) 3829.
- [55] Y. Sekine, H. Takahashi, N. Môri, T. Matsumoto, and T. Kosaka: Phys. B **237-238** (1997) 148.

- [56] D. B. McWhan, T. M. Rice, and J. P. Remeika: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 1384.
- [57] K. Murata, M. Ishibashi, Y. Honda, N. A. Fortune, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Anzai: Solid State Commun. **76** (1990) 377.
- [58] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, and G. A. Yaconi: Phys. Rev. B **44** (1991) 4666.
- [59] Yu. V. Sushko, H. Ito, T. Ishiguro, S. Horiuchi, and G. Saito: Solid State Commun. **87** (1993) 997.
- [60] G. Krill, M. F. Lapierre, G. Gautier, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink and H. Schmidt: J. Phys. C: Solid State Phys. **9** (1976) 761.
- [61] Y. Ueda, N. Fujiwara and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Japan **66** (1997) 778.
- [62] T. Thurston (unpublished data)
- [63] S.-H. Lee, C. Broholm, T. H. Kim, W. Ratcliff II and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3718.

## 謝辞

本論文は私が東北大学遠藤研究室に学部4年生時に配属されて以来、7年間にわたって続けてきました  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の研究をまとめたものです。この間、御指導していただいた諸先生方、議論、実験に付き合っていたいただいた研究室内外の方々には大変お世話になりました。皆様に心から感謝いたします。

博士課程で御指導頂いた遠藤康夫先生には、常に先見の明を持って現象をとらえ、研究の指針を与えて頂きました。また、なかなか成果が上がらない期間も暖かく見守って頂いたお陰で、非常に興味深い物理現象に巡り会うことができました。修士課程まで御指導を頂いた山田和芳先生には、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  という魅力的な研究を学部4年時に与えて頂きました。そして京大に移られてからも絶えず私の拙い議論に付き合ってください、幅広い観点から現象の本質を見だし、研究を導いて頂きました。廣田和馬先生には、3軸分光器の基本から中性子散乱研究者としての心構えまで、中性子散乱について多くのことを教えて頂きました。武田全康先生には、普段から研究での疑問点を教えて頂いたことに加え、博士論文のプレゼンテーションの練習に何回も付き合ってくださいました。小野寺貢技官には、単結晶育成から電気炉の整備、備品の購入に至るまで研究全般にわたってお世話になりました。平賀晴弘さんには、結晶育成を始めた4年時から博士課程の最後の中性子散乱実験まで、長い間大変お世話になりました。またいつも一番身近で研究を見守って頂きました。松村武先生には、英語論文の添削から研究に対する議論まで幅広くお世話になりました。本研究室の末光泰江さん、遠藤研究室の本間基子さん、既に退官されましたが大木嘉子さんには事務手続きをはじめ、お茶会など研究生活をいろいろとサポートして頂きました。

日本原子力研究所での中性子散乱実験では、根本啓次技官、中島健次さんにお世話になりました。お二方や物性研の事務の方々のおかげで、快適に中性子散乱実験をする事が出来ました。ハロゲンガス封入装置の作成に当たっては、東北大学理学研究科硝子機器開発研修室の皆様が高真空に耐えうる精巧な装置を作成していただきました。また、アSEMBル治具に当たっては、東北大学理学研究科機器開発研修室の高い工作技術で、高精度の治具を作成していただきました。本研究の中性子非弾性散乱実験の成功は、この2つの高度な工作に負うところが大きいといえます。高圧ミクロ物性研究室の野末竜弘さんには、断熱比熱の測定からデータ解析まで協力して頂きました。前川研究室の方々、特に小椎八重航さんには、 $\text{NiS}_2$  の中性子散乱の物理的な解釈について、有益な議論をしていただきました。本論文をまとめるにあたって、主査の前川禎通先生、審査員の豊田直樹先生、高橋隆先生には様々なご助言を頂きました。

そして遠藤研究室の先輩である李哲虎さんには、中性子非弾性散乱の絶対値を計算する上で様々な助言を頂きました。また、倉橋謙磁さん、茶谷健一君には私の些細な疑問から荒唐無稽な推論にいたるまで、よく議論して頂きました。高橋貴之君には結晶育成を手伝って頂きました。村木智則君には  $\text{NiS}_2$  のアSEMBルに付き合ってくださいました。他の諸先輩、後輩の方々にも研究の議論から、研究室行事までいろいろとお世話になりました。お陰で楽しく研究生活を送ることが出来ました。

これまでの7年間は、先生、職員の方々、先輩、後輩に恵まれ充実した研究生活を送ることが出来

ました。皆様のご好意に感謝し、これからはその恩に報いるよう研究にベストを尽くしたいと思  
います。

最後にこれまで長い研究生生活を支えてくれた家族に深く感謝します。

平成12年9月 松浦直人