ニッポン放送賞

パイロクロア型酸化物のヘテロ界面における 創発磁気輸送現象の開拓

~量子技術の可能性を拓く~

東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 博士課程3年

大野 瑞貴

1. 緒 言

近年、政府は「量子技術イノベーション戦略」を策定し、未来社会のビジョンとして「Society 5.0」や「データ駆動型社会」を提唱している[1]。特に、人工知能(AI)やデータ連携基盤は、 経済および産業の競争力を高める重要な技術インフラと位置づけられており[2]、これらの 技術インフラを飛躍的に発展させる鍵となる基盤技術として、量子技術の開発が進められて きた。

このような状況の中で、物質中の電子スピンを量子情報 の担体とすることを目指した研究が盛んに行われており、 量子磁性体という物質群が大きな注目を集めている。三角 形や四面体を基本構造とする磁性体では、磁気的相互作用 の結果、結晶格子上に配置された磁気的スピンが局所的な エネルギーを同時に最小化できない場合が往々にして生じ る(図1)。このような系は幾何学的フラストレーション系 として知られ、量子磁性体と呼ばれる新奇な凝縮系物理の 舞台として、盛んに研究されている。量子磁性体では、膨 大な数のスピン配置が同一または類似のエネルギーで縮退 しており、エキゾチックな基底状態を持つとともに、磁場 を印加した際に生じる磁気転移がもつれ揺らぎや集団励起 といった創発的な量子現象を引き起こす。このような特異 な励起状態、強い量子ゆらぎや量子もつれなどの特性は、 低消費電力での情報処理やエネルギー変換に利用できるた



図1:三角格子における反強磁 性磁気フラストレーション。隣 り合うスピンは反対方向を向く とエネルギーが小さくなるが、 右下のスピンがどの方向を向い ても、系全体でエネルギーを最 小化することができない。

め、スピントロニクスや高温超電導の発展に資すると期待されている[3]。また、ノイズや 擾乱に対して安定なトポロジカル量子ビットを作り出す可能性があり、革命的な量子技術を もたらすと期待されている[4-6]。

しかしながら、量子磁性体の多くは絶縁体であり、移動する電荷キャリアを情報担体とす る現在の電子回路・エレクトロニクス技術に直接組み込むことが困難である。この問題を解 決するため、量子磁性体中に局在するスピンの状態を破壊することなく、上記の創発的な揺 らぎや励起を電気的に検出する方法の創出が求められている。

そこで本研究では、所属グループが培ってきた高品質酸化物薄膜作製技術を活かし、典型 的な量子磁性体として知られるパイロクロア型酸化物(*A*₂*B*₂O₇)と、電気伝導性のパイロク ロア型酸化物とのヘテロ界面構造を作製することで、量子磁性体特有のスピン構造や磁気転 移を創発磁気輸送現象として電気的に検出することを目指した。特に、従来の量子磁性体の 研究はバルク試料を用いた基礎研究の段階に留まっているが、素子化可能な薄膜試料におい て電気的な検出方法を確立することで、将来のエレクトロニクス応用に繋がると期待される。

2. パイロクロア型酸化物

2.1 幾何学的フラストレーションによる特異な磁気秩序

パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ は図2(a)に示される結晶構造を持ち、Aサイトに注目する と図2(b)のように正四面体の頂点が連なったパイロクロア構造を示す[7]。そのため、Aサ イトに磁性イオンが入る場合、幾何学的なフラストレーションにより特異な磁気秩序が発現 するため、 $Ln_2 Ti_2 O_7 (Ln : 希土類)$ は典型的な量子磁性体群として知られている[8-11]。例 えば、図2(c)に示すように、Sm₂Ti₂O₇は四面体の頂点に位置する4つのスピンがすべて内 向き(四面体の重心方向)と外向き(その反対方向)になる all in all out 構造[8]、Dy₂Ti₂O₇と Ho₂Ti₂O₇は4つのスピンの内、2つが内向き、残る2つが外向きになる2-in/2-out(2/2)構造 となるスピンアイス[9, 10]、Tb₂Ti₂O₇はスピンが長距離秩序を持たない量子スピン液体と いった特異な基底状態を持つ[11]。その中でも、本研究では、典型的な量子磁性体であるス ピンアイス Dy₂Ti₂O₇に着目して研究を行った。





図2(a) パイロクロア型酸化物 A₂B₂O₇の結晶構造。(b) 正四面体の頂点が連なっているパイロク ロア構造を示すAサイトイオン。(c) 量子磁性体群 Ln₂Ti₂O₇(Ln:希土類)の代表的な磁気構造。

2.2 ヘテロ界面の作製に向けた物質選定

パイロクロア型酸化物は、その結晶構造に起因する特異な磁気特性が特徴であるが、酸素 の2p 軌道間の重なりが小さいため、電気伝導が困難である[12]。そのため、非磁性金属と なるのは、イオン半径の大きなBiやPbがAサイトに入ることでB-O-B結合角が大きくなり、 かつ、BサイトにRh, Ru, Ir といった空間的に広がった性質を持つ4d, 5d 電子を持つ物質 に限られる[13-17]。しかしながら、図3(b)に示すように、これらの物質の格子定数は Dy₂Ti₂O₇と比較すると大きく、格子不整合によってコヒーレントな界面が困難となる。こ の問題を解決するために、本研究では図3(a)に示すように、非磁性金属の中で格子定数が 小さい Bi₂Rh₂O₇に着目した。Bi₂Rh₂O₇の先行研究は、50年前のバルク多結晶を用いた研究 にとどまっており、液体窒素温度と室温の抵抗率のみが報告されている[13]。そのため、本 論文では、まず Bi₂Rh₂O₇の単結晶薄膜の作製に取り組んだ。その後、Dy₂Ti₂O₇とのヘテロ 界面を作製することでスピンアイスの電気的検出に成功し、さらにヘテロ界面を通したトポ ロジカルホール効果の発生を初めて観測することに成功した。



図3(a)本研究で作製するヘテロ構造試料の断面図。(b)スピンアイス Dy₂Ti₂O₇、非磁性金属の 候補物質、YSZ 基板の格子定数[13-17]。非磁性金属の中で、Bi₂Rh₂O₇の格子定数が最も Dy₂Ti₂O₇に近く、コヒーレントなヘテロ界面の作製が期待できる。

3. Bi₂Rh₂O₇薄膜の作製

3.1 非磁性バッファー層の導入による Bi₂Rh₂O₇の安定化

YSZ(Y 安定化 ZrO₂) 基板上に非磁性のパイロクロア型酸化物 Eu₂Ti₂O₇をバッファー層と して導入することで、パイロクロア型 Bi₂Rh₂O₇薄膜の安定化に成功した[28]。薄膜作製には、 図4(a) に示すように、ターゲットを交換することで複数の物質を容易に作製可能なパルス レーザー堆積法(PLD)を用いた。次に、図4(b)のように、室温で YSZ 基板上に成膜した Bi-Rh-O アモルファス膜を管状炉にて酸素雰囲気下でアニールした。その結果、図4(c) に示 すように、アニール温度が700℃と900℃の時に、それぞれ12.96Åと8.94Åの面間隔を持



図4 $Bi_2Rh_2O_7$ 薄膜の作製。(a) パルスレーザー堆積法 (PLD) の装置概形。(b) Bi-Rh-O アモルファ ス薄膜を管状炉でアニールすることで結晶化。アニール温度 (T_a) が 1000, 900, 700 °Cの時の (c) YSZ 基板上、(d) Eu₂Ti₂O₇層上における Bi-Rh 酸化物薄膜試料の X 線回折の θ -2 θ 測定。YSZ 基板、 Eu₂Ti₂O₇層、Bi₂O₃、 [Bi_nO_{n+δ}]-[RhO₂] (n=2, 3)、Bi₂Rh₂O₇からのピークはそれぞれ、*、↓、 O、▽、□、◇で表している。

つ2種類の新物質の層状化合物 [Bi_nO_n]-[RhO₂] (*n* = 3, 2) が安定化した [18]。また、さらに 高温の1000℃では、単酸化物の Bi₂O₃が現れ、Bi₂Rh₂O₇薄膜の作製に至らなかった。

薄膜研究が進んでいるペロブスカイト酸化物 (*ABO*₃)では、ペロブスカイト酸化物基板を 使用することで、化学的準安定相を薄膜で安定化できることが報告されている [19-24]。そ れに対して、パイロクロア型酸化物 (*A*₂*B*₂O₇) 基板は商用化されておらず、代わりに結晶構 造が類似し、格子定数が近い蛍石構造の YSZ 基板が一般的に用いられている [25-27]。し かしながら、Bi-Rh 酸化物の場合、パイロクロア型 Bi₂Rh₂O₇ではなく、新物質の層状化合 物 [Bi_nO_n]-[RhO₂] (*n*=2, 3) が YSZ(111) 基板上に安定化という結果になった。そこで、パ イロクロア型酸化物 Eu₂Ti₂O₇をバッファー層として導入することで、Bi₂Rh₂O₇を安定化で きるのではないかと考えた。そこで、PLD 法を用いて YSZ(111) 基板上に Eu₂Ti₂O₇バッ ファー層を成膜温度 900℃で作製した後、Bi-Rh-O アモルファス膜を室温で成膜した。その後、 管状炉にて酸素雰囲気下 1000℃でアニールすることで、図4(d) に示すように Bi₂Rh₂O₇単結 晶薄膜の作製に成功した[28]。

安定化した Bi-Rh 酸化物と下層の結晶構造を図5に示す。蛍石構造の YSZ 基板上に新物 質の層状化合物 [Bi_nO_{n+δ}]-[RhO₂] (*n*=2,3)が安定化するのに対して [18]、パイロクロア型 酸化物 Eu₂Ti₂O₇をバッファー層として導入した場合、Bi₂Rh₂O₇が安定化する [28]。以上の 結果は、界面制御が相安定時にもたらす強い影響を示しており、薄膜技術を用いたパイロク ロア型酸化物のさらなる物性・材料開拓につながると期待される。



図5 Bi-Rh 酸化物薄膜の安定相と下層との関係

3.2 Bi₂Rh₂O₇/Dy₂Ti₂O₇ヘテロ構造の作製

図6(a) に示すように、非磁性 Eu₂Ti₂O₇バッファー層をスピンアイス Dy₂Ti₂O₇に置き換 えることで、Bi₂Rh₂O₇/Dy₂Ti₂O₇ヘテロ構造を作製した [29]。図6(b) は透過型電子顕微鏡 によってヘテロ界面近傍の断面を観察したものであり、[111] 軸に配向した Bi₂Rh₂O₇/ Dy₂Ti₂O₇の明瞭な格子像が得られていることが分かる。さらに、図6(c-f) に示すように、 Bi, Rh, Dy, Ti の原子が周期的に配列しており、結晶学的欠陥や相互拡散が見られなかった ことから、コヒーレントなヘテロ界面が形成していることを確認した。



図6(a)非磁性金属 Bi₂Rh₂O₇とスピンアイス Dy₂Ti₂O₇のヘテロ構造試料の模式図。(b) 透過型電 子顕微鏡によって観察した界面付近の断面構造と、(c) Bi, (d) Rh, (e) Dy, (f) Ti のエネルギー分散 型 X 線分光による元素別マッピング像。

Bi₂Rh₂O₇/Dy₂Ti₂O₇ヘテロ構造における創発磁気輸送特性

4.1 Bi₂Rh₂O₇薄膜の磁気輸送特性

スピンアイス Dy₂Ti₂O₇ (DTO) の磁気秩序の影響を評価するために、非磁性 Eu₂Ti₂O₇ (ETO) と DTO 上の Bi₂Rh₂O₇ (BRO) 薄膜の磁気輸送特性を比較した。図7 (a) は、ETO と DTO 上の BRO 薄膜と、既報のバルク多結晶の縦抵抗率 (ρ_{xx}) の温度依存性を示しており、 BRO 薄膜が先行研究のバルク多結晶試料よりも低い ρ_{xx} を示していることが確認できる。 これは、多結晶バルク試料 [13] と比較して、粒界からの散乱が減少したためと考えられる。 図7 (b) は、磁場が0 T, 9 T の条件下で、50 K 以下の BRO 膜の ρ_{xx} の温度依存性を比較して いる。30 K 以上では、BRO/ETO, BRO/DTO は同様の温度依存性を示している。対照的に、 30 K 以下では BRO/DTO が BRO/ETO よりも大きな上昇を示し、さらに BRO/ETO で見



図7 スピンアイス Dy₂Ti₂O₇ (DTO) と非磁性 Eu₂Ti₂O₇ (ETO) 上の Bi₂Rh₂O₇ (BRO) の磁気輸送 特性の比較。(a) DTO と ETO 上の BRO 薄膜と、先行研究の BRO バルク多結晶 [13] の縦抵抗率 (ρ_{xx}) の温度 (T) 依存性。バルク多結晶のデータは 77 K と 300 K の 2 点のみである。(b) 50 K 以下 における DTO と ETO 上の BRO 薄膜の 0 T と 9 T における抵抗率の温度依存性。(c-f) さまざま な温度における DTO 上 (c, d) と ETO 上 (e, f) の BRO 薄膜の磁気抵抗比 (MRR = ρ_{xx} (B)/ ρ_{xx} (0) -1) とホール抵抗率 (ρ_{yx}) の磁場 (B) 依存性。

られる正の磁気抵抗(MR)が、BRO/DTOでは低温で抑制されている。この変化は、図7(c), (e) に示す磁気抵抗比 (MRR $\equiv \rho_{xx}(B)/\rho_{xx}(0) - 1$)の磁場依存性においても確認することがで きる。BRO/ETO は正の MR を示し、その大きさは温度を下げると2K で1.6% まで増加す るのに対して、この正の MR は BRO/DTO では50 K 以下で抑制されている。特に2K では、 低磁場で負の MR が観測される。これは、BRO の本質的な正の MR と、DTO 界面の磁気 散乱による負の MR の両方が寄与していることを示唆している。さまざまな温度で測定し たホール抵抗率 (ρ_{yx})を図7(d),(f)に示す。BRO/ETO では、 ρ_{yx} は磁場に対して線形で正の 傾きを持ち、すべての測定温度範囲において p 型キャリア伝導を示している。これとは対照 的に、BRO/DTO では50 K 以下に冷却すると直線から外れた振る舞いを示し、DTO の磁 気秩序の影響で異常ホール効果が発生していることが確認できる。これらの結果は、DTO の磁気秩序と BRO 中の導電性電荷キャリアが結合し、 ρ_{xx} と ρ_{yx} の両方に大きな影響を及 ぼしていることを強く示している。この関係をさらに明らかにするために、 ρ_{xx} の磁場角度 依存性と ρ_{AHE} についての詳細な解析を行い、スピンアイス構造を反映した創発輸送現象が 観測されたことを明らかにした。

4.2 縦磁気抵抗の磁場方位角依存性によるスピンアイスの検出

BRO がスピンアイスを反映した磁気輸送特性を示すことを確認するために、磁気抵抗率 の磁場方位角依存性($\rho_{xx} - \rho_{xx}(0^{\circ})$)を測定した。図8(a, b)に示すように、磁場の回転角の原 点($\theta = 0^{\circ}$)をパイロクロア格子の[111]方向とし、電流(*I*)方向の[110]方向周りに磁場を 回転させた。そのため、9 T の磁場は $\theta = 55^{\circ}$ で[001]、 $\theta = 90^{\circ}$ で[112]、 $\theta = 145^{\circ}$ で[110]、 そして $\theta = 180^{\circ}$ で[111]方向を通過する。図8(c)は、様々な温度で測定した $\rho_{xx} - \rho_{xx}(0^{\circ})$ を



図8 (a) 磁場方位角 (θ) 依存性測定のセットアップ。(b) 測定したホールバーデバイスの光学顕 微鏡像。チャネルの幅は100 μ m である。(c) さまざまな温度における BRO/DTO と2K におけ る BRO/ETO の縦抵抗率の磁場方位角依存性($\rho_{xx} - \rho_{xx}(0^{\circ})$)。磁場は9T で固定しており、 BRO/ETO のデータは-0.25 μ Ωcm のオフセットをかけている。上の段はパイロクロア格子の 結晶方位と、強磁場極限で予想される Dy 4f モーメントの磁気構造(2/2, 3/1, 1/3はそれぞれ 2-in/2-out, 3-in/1-out, 1-in/3-out 配置)を表している。(d) 強磁場極限におけるスピンアイスの 磁気相図。青矢印は磁気相境界を越えた時に反転したスピンを表す。1 対の四面体頂点における 4種類のスピンを Dy1, Dy2, Dy3, Dy4 としている。

示しており、BRO/DTO では20 K 以下で θ = 19°, 90°, 145°に特徴的なピーク構造が観測さ れた。温度が上昇するにつれてピーク構造が小さくなることに加えて、BRO/ETO におい て等方的な結果が観察されたことから、この磁場角度依存性は DTO の磁気秩序の変化に起 因すると考えられる。

観察された磁場方位角依存性の起源を解明するために、単純な仮定に基づいて DTO のス ピン構造の磁場方位角依存性を考察した。図8(d)の上部に Dy i(i=1-4)で示される四面体 の対における4つの異なるタイプのスピンは、高磁場下においてゼーマンエネルギーを得る ために常に印加磁場に沿って整列すると仮定した。この仮定では、 $\theta = 0^{\circ}$ で3-in/1-out(3/1) 構造が実現し、磁場を回転させると、Dy2は $\theta = 19^{\circ}$ で反転し、2/2構造が実現する。同様に、 Dy1 (Dy3, 4) は $\theta = 90^{\circ}(145^{\circ})$ で反転し、3/1 (1-in/3-out(1/3))構造が実現する。上記の DTO のスピン構造を考慮すると、ADMR で観測されたピークは、2/2, 3/1, 1/3相の境界 に対応している。これらの相境界で反転する青色のスピンは、相境界の付近で不安定になっ て揺らいでいる。そのため、より多くの散乱を BRO の電荷キャリアに与え、抵抗率を増加 させていると考えられる。また、同じ $\rho_{xx} - \rho_{xx}(0^{\circ})$ が180°から360°の領域で繰り返され、 スピンアイスで予想される180°の周期性を反映していることが確認できる。これらの結果 は、BRO/DTO ヘテロ界面を作製することで、スピンアイスを電気的に検出できることを 明確に示している。

4.3 界面誘起トポロジカルホール効果の観測

スピンアイスの基底状態は、四面体の頂点の4つのスピンの内、2つが内向き、2つが外向 きの2/2構造を取る。スピンの向きの組み合わせは、 $_4C_2 = 6通りの可能性があり、これに$ より局所的な磁気ドメインが形成され、系全体では無数の縮退が生じる[30-32]。[111]方向に磁場を印加すると、磁気ドメインが整列し、図9(a)に示すように3/1構造への磁気転移を起こし、縮退が解ける[33,34]。これらの状態はともに非共面的な磁気構造を有しており、スピンが形成する立体角に応じて定義されるスカラースピンカイラリティとそれに起因する創発磁場を生じさせる[35,36]。この創発磁場を感じることで電子は、「トポロジカル(幾何学的)ホール効果」と呼ばれる創発磁気輸送現象を引き起こす[37-39]。さらに興味深い点は磁化とスカラースピンカイラリティの符号であり、2/2構造ではそれらは異符号であるが、 $3/1構造では同符号となる。一般に<math>\rho_{yx}$ は、磁場(B)、磁化(M)および創発磁場(B_{em})を用いて、 $\rho_{yx} = R_{H}B + R_{A}M + R_{T}B_{em}$ と表される。ここで第1項は磁場に比例する正常ホール効果、第 2項は磁化に比例する異常ホール効果、第3項はトポロジカルホール効果であり、 R_{H} 、 R_{A} 、 R_{T} はそれぞれの比例定数を表す。したがって、本へテロ構造において低温で磁場を掃引す ると、DTOの磁気構造の変化に伴って創発磁場が符号変化し、BRO 中の伝導電子はその創 発磁場を反映したホール効果を示すことが期待される(図9(b))。

図9(c)に示すように、正常ホール項を7~9Tの間で線形フィットして差し引くことにより、異常ホール項 $\rho_{AHE} = R_A M + R_T B_{em}$ が得られる。驚くべきことに、2Kにおいて異常ホール項の符号反転が観察され、その磁場依存性は2/2構造から3/1構造への磁気転移において予想される創発磁場の符号反転と良く一致した。一方でこのような符号反転は、非磁性金属と磁性絶縁体から成る従来の界面で観測されている磁化に比例する異常ホール効果 ($R_A M$)では説明できず、ヘテロ界面を通して創発磁場が伝搬し、トポロジカルホール効果 ($R_T B_{em}$)が発生したことを示唆している。

通常の磁気近接効果は、非磁性金属のバンド構造が磁性体との界面において変調を受ける ことで説明される。そのため、先行研究では、Pt や Pd と磁性絶縁体との界面における磁化 に比例する異常ホール効果が報告されている[40-43]。しかしながら、スパッタリング装置 を用いて DTO上に Pt を成膜し、ホール効果を測定した結果、図9(d)に示すように DTO の磁化に比例する通常の異常ホール効果(*R_AM*)のみが観測され、BRO の場合のように符号 反転を伴うトポロジカルホール効果は観測されなかった。この結果は、磁性絶縁体層と非磁 性金属層が同一の結晶構造を持つことが、創発磁場の界面伝播において重要な役割を果たす ことを示唆しており、幾何学的(トポロジカル)な効果であると言える。



図9(a) DTO において [111] 方向に磁場を印加した際に現れる 2-in-2-out 構造(低磁場領域)と 3-in-1-out 構造(高磁場領域)。(b) 量子磁性体に現れる非共面スピン構造および対応する創発磁 場(B_{em})と、ヘテロ界面構造における創発磁場によるトポロジカルホール効果の概念図。(c) BRO/DTO および(d) Pt/DTO ヘテロ界面試料の2Kにおける異常ホール抵抗率(ρ_{AHE})の磁場(B) 依存性。約2Tを境に、(a) に示した 2-in-2-out 構造から 3-in-1 out 構造への磁気転移が発生する。 Pt を非磁性金属層とする試料のグラフは右軸に DTO 薄膜試料の磁化を示している。

5. 結論と今後の展望

本研究では、非磁性金属 Bi₂Rh₂O₇とのヘテロ構造を作製するという新たな手法によって、 典型的な量子磁性体であるスピンアイス Dy₂Ti₂O₇の磁気転移を電気的に検出することに成 功した。まず、蛍石構造の YSZ 基板上にパイロクロア型酸化物 Eu₂Ti₂O₇をバッファー層 として導入することで、Bi₂Rh₂O₇を安定化することに成功した。その後、このバッファー 層を Dy₂Ti₂O₇に置き換えることで、縦抵抗とホール抵抗の両方で創発輸送現象を観測した。 縦磁気抵抗の磁場方位角依存性において、スピンアイスの相境界で縦抵抗がピークを示し、 Bi₂Rh₂O₇がスピンアイスを反映した輸送特性を示すことを確認した。さらに、ホール抵抗 において、Dy₂Ti₂O₇の磁気構造転移に伴う創発磁場反転によるトポロジカルホール効果を 観測した。

これらの結果は、ヘテロ構造が磁気秩序と伝導電子との相互作用を探るための有望なプ ラットフォームであることを示している。特異なスピン構造と電気伝導性を両立する必要性 から、トポロジカルホール効果の従来の研究対象は「磁性金属」に限られており、その制御や 系統的な研究が困難であった。それに対して、「磁性絶縁体」と「非磁性金属」に機能分離した ヘテロ界面におけるトポロジカルホール効果の誘起に成功したことで、研究対象が磁性絶縁 体にまで拡大したとともに、電気伝導特性や次元性の制御が可能となった。これは、電場を 用いたトポロジカルホール効果のスイッチングや、低次元化による量子化への道を開く可能 性がある。また、中性子散乱や核磁気・ミュオンスピン共鳴が従来の検出方法であったため、 量子磁性体の研究は基礎的な段階に留まっていた。ヘテロ界面を用いて電気的に検出すると いう新たなアプローチは、将来の電子素子応用につながる可能性を秘めており、量子スピン 液体などの他の量子磁性体に適用することで、非散逸エレクトロニクスやトポロジカル量子 ビットの実現が期待される。このように、本研究は、量子磁性体のさらなる探索と機能化に 向けて新たな道を開くものであり、今後、基礎・応用物理の両面における発展が期待される。

謝 辞

本研究は東京大学工学系研究科物理工学専攻・量子相エレクトロニクス研究センターの川 崎雅司教授、藤田貴啓助教の指導のもとで遂行されたものであり、総合的なご支援を頂きま した。また、Pt 薄膜の成膜は、理化学研究所創発物性科学研究センター (CEMS) 強相関界 面研究グループの中村優男博士との共同研究によるものです。本論文をまとめるにあたり、 感謝の意を表します。

参考文献

- [1] https://www8.cao.go.jp/cstp/ryoshigijutsu/ryoshigijutsu.html
- [2] https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/seicho/index.html
- [3] P. Zhang et al., Nat. Mater 21, 1373 (2022).
- [4] A. Kitaev, Ann. Phys. **321**, 2-111 (2006).
- [5] L. Balents, Nature 464, 7286 (2010).
- [6] G. Semeghini *et al.*, Science **374**, 1242 (2021).
- [7] M. Subramanian et al., Prog. Solid. State Ch. 15, 55 (1983).
- [8] C. Mauws et al., Phys. Rev. B 98, 100401 (2018).
- [9] H. Fukazawa et al., Phys. Rev. B 65, 054410 (2002).
- [10] M. J. Harris et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2554 (1997).
- [11] J. S. Gardner et al., Phys. Rev. Lett. 82, 1012 (1999).
- [12] J. B. Torrance et al., Phys. Rev. B 45, 8209 (1992).
- [13] J. M. Longo, P. M. Raccah, J. A. Kafalas, and J. W. Pierce, Mat. Res. Bull. 7, 137 (1972).
- [14] M. Tachibana et al., Phys. Rev. B 73, 193107 (2006).
- [15] Q. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter 27, 015502 (2014).
- [16] T. Akazawa et al., J. Cryst. Growth 271, 445 (2004).
- [17] Y. Hirata et al., Phys. Rev. Lett. 110, 187402 (2013).
- [18] M. Ohno et al., APL Mater. 11, 051107 (2023).
- [19] A. Radetinac et al., Appl. Phys. Express 3, 073003 (2010).
- [20] Y. Kozuka et al., Chem. Mater. 24, 3746 (2012).
- [21] D. Oka et al., Phys. Rev. B 92, 205102 (2015).
- [22] T. Maruyama et al., Appl. Phys. Lett. 113, 032401 (2018).
- [23] J. Zhang et al., Small Sci. 2, 2100087 (2022).

- [24] T. C. Fujita, L. F. Zhang, and M. Kawasaki, Phys. Rev. Mater. 4, 031401(R) (2020).
- [25] J. Nishimura et al., Appl. Phys. Lett. 82, 1571 (2003).
- [26] T. C. Fujita et al., Sci. Rep. 5, 9711 (2015).
- [27] H. Ito, T. C. Fujita, and M. Kawasaki, APL Mater. 9, 101116 (2021).
- [28] M. Ohno, T. C. Fujita, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 122, 251601 (2023).
- [29] M. Ohno, T. C. Fujita, and M. Kawasaki, Sci. Adv. 10, eadk6308 (2024).
- [30] M. J. Harris et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2554 (1997).
- [31] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, Science 294, 1495 (2001).
- [32] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57, 2680 (1935).
- [33] T. Sakakibara et al., Phys. Rev. Lett. 90, 207205 (2003).
- [34] S. T. Bramwell et al., Phys. Rev. Lett. 87, 047205 (2001).
- [35] P. Bruno, V. K. Dugaev, and M. Taillefumier, Phys. Rev. Lett. 93, 096806 (2004).
- [36] A. N. Bogdanov and D. A. Yablonskii, JETP 95, 178 (1939).
- [37] G. Tatara and H. Kawamura, JPSJ 71, 2613 (2002).
- [38] M. Onoda, G. Tatara, and N. Nagaosa, JPSJ 73, 2624 (2004).
- [39] N. Nagaosa and Y. Tokura, Phys. Scr. T146, 014020 (2012).
- [40] N. E. Christensen, Journal of Physics F: Metal Physics 8, L51 (1978).
- [41] X. Liang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 8175 (2016).
- [42] S. Y. Huang et al., Phys. Rev. Lett. 109, 107204 (2012).
- [43] W. Amamou et al., Phys. Rev. Mater. 2, 011401 (2018).