

氏名・(本籍)	かね こ こう じ 金 子 耕 士
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1917号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	正方晶 TbB_2C_2 における多極子相互作用と磁氣的性質
論文審査委員	(主査) 教授 國 井 暁 教授 倉 本 義 夫, 山 口 泰 男 助教授 廣 田 和 馬, 小 野 寺 秀 也

論 文 目 次

1章	序論
1.1	序
1.2	背景
1.3	研究目的
2章	実験手法
2.1	試料作製
2.2	比熱
2.3	磁化測定
2.4	電気抵抗
2.5	単結晶X線回折実験
2.6	中性子散乱実験
3章	結晶構造
3.1	B-Cネットワーク内の原子配置の決定
3.2	一連の RB_2C_2 系化合物の結晶構造
4章	TbB_2C_2 の諸物性と磁気相図
4.1	比熱
4.2	単結晶X線回折
4.3	電気抵抗
4.4	帯磁率
4.5	強磁場磁化過程
4.6	磁気相図

5章	TbB ₂ C ₂ の基底状態の磁気構造
5.1	TbB ₂ C ₂ の基底状態における基本的な磁気構造
5.2	(100) 周りに存在する散漫散乱
6章	TbB ₂ C ₂ における磁場誘起秩序相
6.1	磁化過程の検討
6.2	磁場中磁気構造
7章	考察
7.1	結晶場について
7.2	DyB ₂ C ₂ , HoB ₂ C ₂ との比較
7.3	RB ₂ C ₂ 系における磁気構造の比較
7.4	TbB ₂ C ₂ 固有の問題
8章	総括
Appendix A	T _N 以下での帯磁率の増加について
A.	UNiSn
B.	CeB ₆

References

謝辞

論文内容要旨

高い対称性を持つ結晶中にある磁性イオンの結晶場基底準位には、縮退が残り軌道の自由度が存在する場合がある。この軌道の自由度は、スピン-軌道相互作用の強い4*f*電子系では、全角運動量 *J* を良い量子数として、四極子モーメントを用いて記述される。この四極子モーメントが自発的に整列するのが四極子秩序であるが、この内反強四極子(AFQ)秩序については、磁性と複雑に絡み合うことで多彩な物性異常が現れる事から興味を持たれる一方で、観測手段が少ない上に、明確な発現例も限られていた事から、その理解が十分に成されているとは言い難い。発現例が少数に限られていた中で、最近Yamauchi *et al.* により、DyB₂C₂が正方晶化合物として初めて反強四極子秩序を示す事が明らかにされた。続いて、同じ結晶構造を持つHoB₂C₂においても、反強四極子秩序の存在が見出された。立方晶系と比較して、対称性の低い正方晶系での反強四極子秩序の発見は、物理現象を*c*面内における*X-Y*型で記述出来る事に加え、*c*面内、*c*軸方向での異方性をもたらす新たな物性の側面が現れる可能性など期待がもたれている。これまでにDyB₂C₂については、転移温度*T*₀が24.7 Kと既知の反強四極子物質と比較して一桁近く高い事、HoB₂C₂については、*T*₀は4.5 Kとさほど高くないが、それが反強磁性 (AFM) 秩序*T*_N=5.9 K 以下で起きており、その結果新たに反強磁性秩序相(IV相)が現れる事など、各々に興味深い特徴が明らかとなってきている。その一方で、HoB₂C₂で現れたIV相についてや、*c*面内に存在する強い異方性などについて、多くの謎もいまだに残されている。この両者における様々な物性には、反強磁性相互作用と反強四極子相互作用

用の競合が重要な役割を担っていると考えられる。本研究では、それらの残された問題を解明するにあたり、競合を変えた他の RB_2C_2 化合物を取り扱う事で問題をより一般化して捉え、新たな角度から取り組む事を目標とした。ここでは DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 と同じく c 面内に磁気モーメントがあり、かつ DyB_2C_2 と隣接する TbB_2C_2 に着目し、その物性を明らかにし、 DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 との比較を行うことで、 RB_2C_2 系における反強四極子相互作用と磁性について理解を進める事を目的として研究を行った。

TbB_2C_2 の無磁場下での物性は以下の通りである。比熱には21.7 Kに λ 型の明瞭な異常が現れる。この異常に対応する転移で解放される磁気エントロピーはほぼ $R\ln 2$ であり、基底状態は二重項もしくは擬二重項であると考えられる。転移点以下で自発磁化が観測されないことから、21.7 Kは反強磁性転移(T_N)である。転移点以下での磁気構造については中性子回折実験を行い、 $k_2=(0\ 1\ 1/2)$ を主として、 $k_4=(0\ 0\ 1/2)$ と、縦波正弦波型の長周期変調成分である $k_1=(1\pm\delta, \pm\delta, 0)$ ($\delta=0.13$)を加えた、3つの伝播ベクトルで記述される構造であることを明らかにした。対応する磁気構造としては、基本的には c 面内、 c 面間の近接Tb原子が共に反強磁性的に結合した構造であり、この内 c 面内については、長周期成分の存在により最大で $\sim 24^\circ$ 首を振るfan構造になっていると考えられる。得られた磁気構造などから、 TbB_2C_2 の基底状態は通常の反強磁性秩序であり、反強四極子秩序は起きていないと考えられる。その一方で、帯磁率は単純な反強磁性体としては特異な振舞いを示す。一つは、正方晶において等価であるはずの $[1\ 1\ 0]$ と $[1\ \bar{1}\ 0]$ 方向の帯磁率が、転移点以下で大きく異なる事、もう一つは、反強磁性転移である筈の T_N において、 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 方向と $[1\ 1\ 0]$ 方向の帯磁率がカスプ異常を示さず、逆に T_N 以下でその値が上昇を示す事である。前者については、 c 面内の角度変化、一軸圧力依存性などから、一軸異方性をもつ反強磁性体における、垂直帯磁率と平行帯磁率に対応した異方性を反映していると考えられる。しかし、後者の帯磁率異常についてはその起源は不明である。この帯磁率に加えて、中性子回折実験において強度こそ弱いものの、長周期成分に対応したサテライト反射で囲まれる逆格子空間に、特異な空間的拡がりを持った散漫散乱が低温まで存在する事を見出した。この散漫散乱についてはまだ不明な点が多いが、 HoB_2C_2 の反強四極子秩序相に隣接する異常な磁気相(IV相)で同様の散乱が観測されている点は興味深い。以上の結果は、 TbB_2C_2 の基底状態が反強四極子秩序こそ実現していないものの、単純な反強磁性相では理解出来ない特異なものである事を示唆している。

この反強磁性相(IV相)についてさらなる情報を得るため、また DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 において、特徴的な磁気相図が得られている事も踏まえて、 TbB_2C_2 について H - T 磁気相図の作成を行った。得られた磁気相図は、主として4つの相から構成されている。この内、常磁性相であるI相と基底状態であるIV相を除く、残る2つの磁場誘起秩序相についての同定を行う目的で、磁場中中性子回折実験を行い、磁気構造を調べた。その結果、4 Kにおいて $H\parallel[0\ 1\ 0]$ に磁場を印加していくと、IV相で存在していた長周期成分が減少を示し、やがて消滅する一方で、新たに $1\ 0\ 0$ で示される反強磁性反射が磁場により誘起されている事が観測された。この結果III相の磁気構造は、誘起された $1\ 0\ 0$ 反射に加えて、強磁性成分を加えた4つの伝播ベクトル、 $k_1=(1\ 0\ 0)$ 、 $k_2=(0\ 1\ 1/2)$ 、 $k_3=(0\ 0\ 0)$ 、 $k_4=(0\ 0\ 1/2)$ により記述される。これは、 DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 の基底状態である、反強四極子秩序と反強磁性秩序の共存相(III相)の伝播ベクトルと同じであり、磁気構造も本質的に同じであると考えられる。すなわち、 TbB_2C_2 において反強磁性秩序相に磁場を印加する事で、反強四極子秩序が誘起された事を示唆している。さらに磁場を印加していくと、強磁性成分を除く既存の磁気反射がほぼ消える9 Tesla、4 Kにおいて、磁場と垂直な $[1\ 0\ 0]$ 方向に反強磁性成分が誘起されている事が明らかとなった。この結果から、相境界こそ明瞭ではないがIII相の高磁場側は常磁性相ではない。またこの時最も高い強度を示す $1\ 0\ 1$ 反射が、 DyB_2C_2 の高磁場相(II相)でも観測されている事などから、この高磁場相はII相(反強四極子秩序相)の可能性がある。

以上の結果から TbB_2C_2 磁気相図中の各磁場誘起秩序相について、中性子回折により同定した磁気構造

は、各々 DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 における反強磁性、反強四極子、あるいは両者の共存相と基本的に同じであることが明らかになった。改めて TbB_2C_2 について得られた磁気相図を見ると、正方晶であるにも関わらず $H \parallel \langle 100 \rangle$ 、 $H \parallel \langle 110 \rangle$ の磁気相図が極めて異方的である点、II相の相境界が $H \parallel \langle 110 \rangle$ では明瞭である一方、 $H \parallel \langle 100 \rangle$ 方向では強磁場、高温側で観測されない点、など基本的な特徴は HoB_2C_2 、 DyB_2C_2 と共通である。さらに常磁性相(I相)、反強四極子秩序相(II相)、反強磁性秩序と反強四極子秩序の共存相(III相)、そして反強磁性相(IV相)の互いの隣接関係も一致している。一方で、 TbB_2C_2 に固有な特徴としては、 $\langle 110 \rangle$ に磁場を印加する事で、相境界が大幅に高温側に膨らんだ後、高磁場で閉じていく振舞いが挙げられる。得られた磁気相図について、反強四極子相互作用と反強磁性相互作用の競合という観点から考えると、 DyB_2C_2 は反強四極子相互作用が支配的な状態、また HoB_2C_2 については、反強磁性相互作用が若干強いものの、ほぼ反強四極子相互作用と拮抗した状態、そして TbB_2C_2 については反強磁性相互作用が支配的な状態として、系統的に理解出来る。

本研究により TbB_2C_2 が磁場誘起反強四極子秩序を示す初めての例である事を明らかにし、また RB_2C_2 系の TbB_2C_2 、 DyB_2C_2 、 HoB_2C_2 に現れる多彩な磁性が反強四極子相互作用と反強磁性相互作用の競合という観点から、系統的に理解出来る事を示した。

論文審査の結果の要旨

金子耕士によって提出された論文は、近年世界的に注目を集めている反強四極子秩序に関し、反強四極子相互作用と磁性との関連を一連の RB_2C_2 化合物、その中でも特に TbB_2C_2 に着目して明らかとすることを目的としている。反強四極子秩序はこれまで有効な観測手段が少なく、また明確な発現例も限られていたため、現在十分な理解には至っていない。またその少ない発現例も立方晶系に限られていたが、最近金子らの属する研究グループによって、対称性の低い正方晶でも反強四極子秩序が発見され、その異方性をもたらす新たな物性の側面が注目を集めた。しかしそこでは DyB_2C_2 及び HoB_2C_2 が主であり、各種秩序相に関する多くの謎が残されたままとなっていた。金子は Dy と Ho という隣接している両者において、劇的にその振る舞いに変化することから、その物性に反強磁性相互作用と反強四極子相互作用の競合が重要な役割を担っていると考え、その競合を変えた他の RB_2C_2 化合物を取り扱う事で問題をより一般化し、新たな角度から多くの謎の解明に取り組んだ。実験は比熱測定、磁化測定、電気抵抗測定、単結晶X線回折実験、中性子散乱実験と多岐にわたって行われ、これらの実験結果を総合することにより TbB_2C_2 の精細な磁気相図（温度対磁場の相関図）が決定され、I, II, III, III', IV, なる5つの相が確定された。ついでこれらの各相について、主として中性子散乱実験を用い、相の磁気構造を詳細に明らかとした。その過程において様々な新しい知見も得られた。すなわち、特異な空間的拡がりを持った散漫散乱が低温まで存在することの発見、さらに、 TbB_2C_2 が磁場誘起反強四極子秩序を示す初めての例であることの発見、などである。さらに金子は TbB_2C_2 , DyB_2C_2 , HoB_2C_2 に現れる多彩な磁性が反強四極子相互作用と反強磁性相互作用の競合という観点から、系統的に理解出来ることを明らかとした。以上の研究は近年世界的に注目を集めている反強四極子秩序研究の分野において、いずれも重要且つ新規な知見を得ているものであり、博士論文として適当であると認められる。金子は様々な実験技術を習得、駆使して上述の実験を遂行し、それらの理論的考察を行って研究を完成させたものであり、今後自立して研究活動を行うに充分の高度な研究能力と学識を有していると判断される。従って、金子耕士提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。