

氏名・(本籍)	たか はし こう き 高 橋 弘 紀
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1973号
学位授与年月日	平成14年4月17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	DyB ₆ の磁性と構造の研究
論文審査委員	(主査) 教授 遠藤 康夫 教授 本河 光博, 山口 泰男, 教授 国井 暁 助教授 遠山 貴巳

論 文 内 容

1 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 希土類ヘキサボライド	1
1.3 DyB ₆ の物性	3
1.4 希土類ヘキサボライドの磁気構造	10
1.5 本研究の目的	14
2 中性子回折	16
2.1 はじめに	16
2.2 核散乱	16
2.3 磁気散乱	17
2.4 計算積分強度	21
2.4.1 Lorentz 因子	21
2.4.2 Debye-Waller 因子	21
2.4.3 吸収係数	22
2.5 磁気構造解析	24
2.5.1 磁気構造の決定	24
2.5.2 multi- <i>h</i> 構造とドメイン	25
3 試料作成	27
3.1 はじめに	27
3.2 焼結までの手順	28
3.3 Floating zone法	31

3.4	試料の評価	32
4	実験方法	35
4.1	比熱測定	35
4.2	磁歪測定	36
4.3	磁化測定	37
4.4	中性子回折	39
4.5	磁場中中性子回折	39
4.6	非弾性中性子散乱	39
5	磁場中中性子回折	42
5.1	はじめに	42
5.2	繰り返しパルス強磁場発生装置	43
5.2.1	電源	43
5.2.2	マグネットの形状	44
5.3	繰り返しパルスマグネットの開発	45
5.3.1	Bitter板材質の変更	46
5.3.2	Bitter板形状及び積層方法の変更～二層構造	48
5.3.3	三層構造	50
5.3.4	まとめと今後の課題	54
5.4	中性子回折との組み合わせ	55
5.4.1	MRP分光器	55
5.4.2	TOF法	55
5.4.3	マグネットの配置	56
5.4.4	磁場発生タイミング	58
6	実験結果	63
6.1	磁化測定	63
6.2	比熱測定	68
6.3	磁歪測定	71
6.4	磁気相図	75
6.5	非弾性中性子散乱	76
6.5.1	フォノン分散	76
6.5.2	結晶場測定	79
6.6	比熱解析	81
7	Dy ¹¹ B ₆ のゼロ磁場における粉末中性子回折	86
7.1	構造相転移	87
7.2	磁気相転移	90
7.3	磁気構造解析	92
7.3.1	磁気反射の指数付け	94

7.3.2	磁気モーメントの配置	97
7.3.3	磁気散乱強度のモデル計算	99
7.3.3	磁気構造モデルのその他の可能性	106
8	Dy ¹¹ B ₆ の磁場中中性子回折	110
8.1	MRPでの結果	110
8.2	TAS2での結果	113
8.3	磁場中での磁気構造	123
8.4	エネルギーによる解析	129
9	総括	136
A	中空試料容器を用いた場合の吸収補正	138

論文内容要旨

DyB₆を含む希土類ヘキサボライドは、希土類イオンとB₆八面体がCsCl型の結晶構造をとる物質であり、一見すると単純な結晶構造にもかかわらず様々な興味深い物性を示す。特に、希土類イオンが軽希土類のヘキサボライドの場合、CeB₆は典型的な高濃度近藤物質として、SmB₆は価数揺動を示す近藤半導体として知られ、実験、理論の両面から精力的な研究が為されている。また最近では、CaB₆に微量のLaを添加することによって強磁性を示すことが発見され注目を集めている。一方、TbB₆以降のいわゆる重希土類ヘキサボライドは、単結晶育成の困難さからこれまであまり研究が為されていない。しかしながら、電気抵抗、比熱、帯磁率などの基本的な物性においてそれぞれ興味深い振舞いを示すことが判っている。

DyB₆の4.2 Kでの磁化過程は、磁場を[100], [110], [111]軸方向に印加した場合、どの軸方向においても多段の跳びを示す。[111]軸方向に磁場を印加した場合、4段の磁化の跳びが観測され、9.7 T以降ではDy³⁺イオンのフルモーメント10 μ_B に近い値で飽和していることから、[111]軸方向が磁化容易軸であると考えられる。電気抵抗、帯磁率、比熱においては、30 Kと25 K付近に異常が観測されており、30 Kの異常は超音波による弾性定数の測定から協力的Jahn-Teller効果による構造相転移が示唆され、X線粉末回折によって低温でcubicからrhombohedralに構造相転移を起こすことが確かめられた。しかしながら、その時の転移温度は27 Kとされ、比熱等に異常が見られる30 Kと25 Kのどちらに対応するかは曖昧であった。また、磁気構造に関しては、Kuniiらによって磁化過程から $k=[00\ 1/2]$ のtriple- k の磁気構造が提案されていた。

希土類ヘキサボライドの磁気構造は、CeB₆, PrB₆は低温では共に $k_1=[1/4\ 1/4\ 1/2]$, $k_2=[1/4\ -1/4\ 1/2]$ で表される4倍周期のdouble- k の磁気構造をとることが判っている。また最近になって、軌道角運動量を持たないGdB₆においてさえも、 $k=[1/2\ 1/4\ 1/4]$ で特徴づけられる4倍周期の磁気反射が観測されるなど、希土類ヘキサボライドは複雑な磁気構造をとる傾向にある。

本研究では、磁化過程において多段のメタ磁性的転移を示すなど非常に興味深い振舞いを示すDyB₆に着目し、その磁性の詳細を調べることを目的とした。そのためには、ゼロ磁場及び磁場中での磁気構造を明らかにすることが必要であると考え、磁気構造を直接的に調べることのできる中性子回折を主な実験手段とした。また、中性子回折実験に必要なDy¹¹B₆単結晶育成と、得られた試料を用いて磁気相図の作成を行った。磁場中中性子回折実験を行うにあたっては、磁場発生に用いる繰り返しパルスマグネット

の改良を行い、発生可能磁場を引き上げることを試みた。本研究を通してDyB₆の磁気構造を明らかにすることによって、それぞれ興味深い物性を示すとともに複雑な磁気構造を持つ希土類ヘキサボライドを系統的に理解する上での重要な知見が得られると考えられる。

DyB₆を構成するDy, B両元素はともに中性子の吸収が非常に大きい。従って、DyB₆を用いて中性子回折実験を行うためにはBを中性子の吸収の少ない¹¹Bに置換した試料を作成する必要がある。Dy¹¹B₆単結晶育成には、99.5%にenrichされた¹¹Bを原料として用い、高周波誘導加熱FZ法によって行った。DyB₆の相はincongruent meltであるために単結晶育成が難しく、さらに不定比組成領域を持っているためDyイオンの欠陥が生じ易い。この欠陥によってstoichiometryがDy:B=1:6からずれた場合、相転移温度が低下するなどの現象が見られる。しかしながら、本研究で得られた試料では、転移温度の低下は見られず、比熱測定では転移点においてシャープなピークを示すこと、中性子回折においてもシャープなBragg反射が観測されることから良質の単結晶育成に成功したと言える。

磁気相図の作成は、本研究で育成したDy¹¹B₆単結晶を用いて、磁化測定、比熱測定、磁歪測定を温度、磁場変化を各測定において詳細に行うことによって磁場-温度相図を作成した。この時の磁場印加方向は、どの測定においても磁化容易軸である[111]軸方向とした。その結果、中性子回折実験の結果も踏まえると、ゼロ磁場においては、 $T > 32$ Kでcubicの常磁性相（Ⅰ相）、 $T_s = 32$ Kで構造相転移を起こしてrhombohedralの常磁性相（Ⅱ相）となり、 $T_s = 26.5$ K以下ではrhombohedralの反強磁性相（Ⅲ相）となることが判った。また、Ⅲ相において磁場を印加すると複数の相が存在し、磁化過程で跳びを示す磁場で見た場合、2.9 T以上でⅣ相、6.3 T以上でⅤ相、8.5 T以上でⅥ相、9.5 T以上でforced ferroであるⅦ相となることを明らかにした。

ゼロ磁場での磁気構造を調べるため、原研にあるHERMES分光器を用いて粉末中性子回折を行った。試料にはDy¹¹B₆単結晶を砕いて粉末にしたものを用い、温度変化を詳細に行った。その結果、 $T_s = 32$ Kで構造相転移を起こしcubicからrhombohedralに結晶構造が変化することを確かめた。また、磁気反射強度の温度依存性を調べたところ、その T_s 近傍の振舞いは3d-Isingモデルと仮定したときの臨界指数でよく説明でき、 $T_s = 26.5$ Kであることが判った。このとき、中性子の測定に用いた粉末試料の帯磁率を測定したところ、32 Kで極大値をとり26 K付近で肩を持つような振舞いを示すことから、これまで比熱や電気抵抗等で見られた2つの異常は、高温側が構造相転移であり、低温側が磁気相転移に対応することが判明した。また、観測された磁気反射は、Kuniiらによるtriple- k の磁気構造を含め2倍周期構造では説明できず、4倍周期構造であることが判った。磁気単位胞の大きさは、化学単位胞の $4 \times 4 \times 2$ 倍の大きさであり、モーメントは磁化容易軸である[111]軸方向を向いているとして構造因子を計算して観測値と比較したところ、 $k = [-1/4 -1/4 1/2]$ のsingle- k の磁気構造が観測値と良い一致を示すことを明らかにした。

磁場中での中性子回折は、KEKのMRP分光器を用いて、繰り返しパルス磁場とパルス中性子を組み合わせることによって行った。中性子回折実験に先だって行った繰り返しパルスマグネットの改良では、マグネットを構成するBitter板の材質を純銅から銀銅合金に変更し、形状と積層方法を変更することによって連続して発生可能な磁場を16 Tから27 Tまで引き上げることに成功した。Dy¹¹B₆の磁場中中性子回折の結果は、磁場を[111]軸方向に印加した場合、 $(-1/4 -1/4 1/2)$ 磁気反射の強度は、Ⅳ相ではⅢ相の約50%、Ⅴ相では約45%、Ⅵ相では約44%、Ⅶ相では約5.5%となることが判った。

また、Dy¹¹B₆の場合、容易軸方向では高々10 Tで飽和することから定常磁場中での中性子回折実験も行った。定常磁場での測定は、原研のTAS-2分光器を用いて10 Tまで発生可能なスプリット型ヘリウムフリー超伝導マグネットを用いて行った。磁場印加方向はMRPでの測定の場合と同様[111]軸方向であり、 $(-1/4 -1/4 1/2)$ 反射を中心にしてMRPでの測定では観測範囲に入らなかった2倍周期の磁気反射も含めて測定を行った。その結果、 $(-1/4 -1/4 1/2)$ 磁気反射の積分強度の磁場依存性は、MRPでの測定結果とほぼ同様

の振舞いを示すことが判った。また、2倍周期の磁気反射はV相において強度が最大となることが判った。さらに、核反射を含めて全体を見た場合、ピークの位置は磁場の強度にほとんど依存しないことから、磁場による構造相転移は起こっていないと考えられる。

以上の、MRPとTAS-2での測定結果を踏まえ、磁場中での磁気構造に関する考察を行った。前提条件として、Dyのモーメントは磁場印加方向である[111]軸方向と平行か反平行を向いていること、磁場によって磁気単位胞の大きさが変わらないこと、磁化の跳びは磁場と反対方向を向いていたモーメントが磁場方向に反転することとして、各相において実空間でのモーメントの配置を変えながら磁気反射の構造因子の計算を行い測定結果と比較した。また、各磁気構造モデルについて交換エネルギーとゼーマンエネルギーを考えることにより、各相でエネルギーが最低となる組み合わせを求めた。その際に、交換相互作用は最近接の J_1 から化学単位胞において2格子分離れた J_4 まで定義した。その結果、本研究から導かれる磁場中での磁気構造モデルに対しては、 $J_1S/g\mu_B=-19.9$ kOe, $J_2S/g\mu_B=6.22$ kOe, $J_3S/g\mu_B=-5.73$ kOe, $J_4S/g\mu_B=8.14$ kOeと見積もることができた。

論文審査の結果の要旨

高橋弘紀提出の学位論文は「 DyB_6 の磁性と構造の研究」という題で以下の内容を持つ。磁場を掛けると数段のメタ磁性転移を示す新奇な現象の機構を明らかにする目的で、自ら単結晶 DyB_6 を育成し、中性子回折研究による磁気構造解析を中心に実験結果を纏めたものである。

近年、アルカリ金属硼素化合物は超伝導や強磁性など従来全く予想されなかった新奇な物性を示すことが話題になっているが、この MB_6 なる物質は早くから複雑な物性を示すことが知られていた。高橋弘紀はその内でも典型的磁性金属ではあるが複雑な磁化曲線を示す DyB_6 の研究を行った。中性子回折に必要な ^{11}B のアイソトープを置換した単結晶育成の成功により、明瞭な磁気転移を示す良質の単結晶の物性測定をも同時に行った結果、転移には磁気ドメイン整列過程を伴う遷移とそうでないものを分けることにも成功した。また、中性子回折実験により初めて長周期磁気構造の存在をも明らかにした。繰り返しパルス強磁場を使ったパルス中性子回折により、世界最高磁場での中性子回折実験を可能にする開発にも成功した。その他、超伝導磁石による強磁場での精密単結晶中性子回折実験を行い、メタ磁性状態での磁気構造の決定と、そのマイクロ構造機構の解明を行った。

以上高橋弘紀提出の論文はレベルの高い研究成果を持つ内容であり、同君が自立して研究活動を行うには必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、高橋弘紀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。