

論文内容の要旨

論文題目 Study of the Quadrupolar Interaction and its Anisotropy in DyPd₃S₄

(DyPd₃S₄における四重極相互作用とその異方性に関する研究)

氏名 松岡 英一

近年、電子の持つ内部自由度の一つである、軌道自由度に注目が集まっている。ペロブスカイト型 Mn 酸化物において見られる、A 型反強磁性や、巨大磁気抵抗効果等の物性は、Mn の 3*d* 電子が軌道自由度を持ち、その軌道状態が自発的に整列する軌道秩序を示すことが原因の一つと考えられている。一方、*f* 電子系化合物においても、軌道自由度は重要な役割を果たしている。*d* 電子系化合物と異なるのは、軌道自由度は、四重極モーメントの自由度として表現されることである。この四重極モーメントが自発的に整列する現象が四重極秩序である。四重極モーメントが反平行に秩序化する、反強的四重極秩序を示す典型物質である CeB₆ では、長年に亘る研究によって明らかになった特異な磁気相図は、その理論的解釈が最近行われた。一方で新たに見出された八極子自由度や、他の物質においても同様な磁気相図の解釈が成り立つのかどうか等、新たな問題も認識され、より多くの物質における四重極秩序の研究が望まれている。

本論文では、反強的四重極秩序を示していると考えられる新たな物質、DyPd₃S₄ に注目し、単結晶を用いて磁場中における諸物理量の振る舞いを調べることで磁気相図を作成し、さらに、CeB₆ において提唱されている磁気相図の解釈との比較検討を行うことを目的とする。

本論文は七章から構成され、第一章では、*d* 電子系における軌道秩序や *f* 電子系の四重極秩序について、その定式化及び典型物質の示す物性について述べる。特に CeB₆ については、磁気相図の解釈に関する実験的、理論的な研究成果について重点的に述べる。

本研究では、多結晶、及び単結晶の試料作成を行い、その基礎物性を磁化、比熱（磁場中測定を含む）、電気抵抗、及び熱膨張の測定、さらに粉末中性子回折により明らかにした。

第二章では、実験方法について述べる。

第三章では、多結晶試料の物性について述べる。幾つかの試料作成法を試みることで試料の純良化を行った。X線回折と比熱測定結果との比較から、これまでに四重極秩序と報告されていた5 Kの相転移が、不純物として含まれる $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ の磁気転移によるものであったことを明らかにした。一方、図1(a)に示すように比熱には大きな λ 型のピークが3.4 Kに新たに見出されたにも関わらず、帯磁率測定では3.4 Kに大きな異常は見出されない。比熱には $T_{M1} = 0.7 \text{ K}$ 及び $T_{M2} = 0.9 \text{ K}$ にもピークが現れた。 T_{M1} 及び T_{M2} では帯磁率もピークを持ち、また磁化の磁場依存性の測定では、これらの温度以下で弱い自発磁化とヒステリシスが観測されたことから、 T_{M1} 及び T_{M2} では強磁性的な磁気秩序が生じていると考えられる。図1(b)に示す磁気エントロピーの計算結果では T_{M2} 、及び3.4 Kの転移でそれぞれ $R \ln 2$ のエントロピーが開放されている。このことから、 Dy^{3+} の f 電子結晶場基底状態は、軌道自由度を有する四重項であると考えられ、従って3.4 Kの転移は四重極秩序転移点 T_Q である可能性がある。磁場中での比熱測定では、磁場印加による T_Q の顕著な増加が観測された。また T_{M1} 及び T_{M2} も磁場により高温側に移動した。これは強磁性的な磁気転移として矛盾のない振る舞いである。図2の破線は、磁場中での比熱測定結果から作成した、磁場-温度相図(H - T 相図)である。磁場印加により T_Q が増加する特異な磁気相図は、反強的四重極秩序(AFQ)を示す物質でしばしば見られ、 DyPd_3S_4 における四重極秩序も反強的であると予測される。また、常磁性温度領域(PM)において微分帯磁率、及び微分磁化に見られる小さな異常は、PM-AFQの相境界に対応していることが明らかとなった。さらに、微分磁化にはこれとは別の異常が常磁性領域で観測され、この異常を H - T 相図にプロットすることで、AFQ相はAFQ1相とAFQ2相の2相に分けられることも見出した。磁気転移については、最近粉末中性子回折による磁気構造決定が他のグループにより行われ、伝播ベクトル $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ で表される反強磁性構造が提唱された。これは、本研究における結果と矛盾するようであるが、AFQ秩序下ではしばしば磁気モーメントの向きが制限を受けることを考慮すると、 $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ の反強磁性構造から磁気モーメントがわずかに傾くことで自発磁化が生じる、弱強磁性が実現している可能性が高い。熱膨張の測定結果では、 T_Q における $\Delta l/l$ の変化量が 10^{-5} 程度とわずかであり、格子歪みを伴わないAFQ秩序として矛盾はない。さらに、 T_Q の上下の温度で行った粉末中性子回折の結果から、 T_Q 以下で磁気散乱や、格子歪みによる超格子散乱は出現せず、格子定数も実験精度内で変化しないことが明らかとなった。これは T_Q 以下でAFQ秩序が生じている有力な証拠である。

第四章では、単結晶試料の物性について述べる。単結晶試料は、ヨウ化カリウムを輸送媒体とした、化学輸送法で作成された。作成された単結晶の T_Q は2.7 Kと、多結晶のそれより幾分低い。磁場中で比熱に見られる T_Q の振る舞いは、[100]軸方向に磁場を印加した場合、多結晶試料でのそれと3 T以上では大きく異なる。すなわち多結晶試料では、3 T以上で T_Q は飽和し、8 Tの磁場下でもその痕跡が観測されたが、単結晶試料では3 T以上の磁場

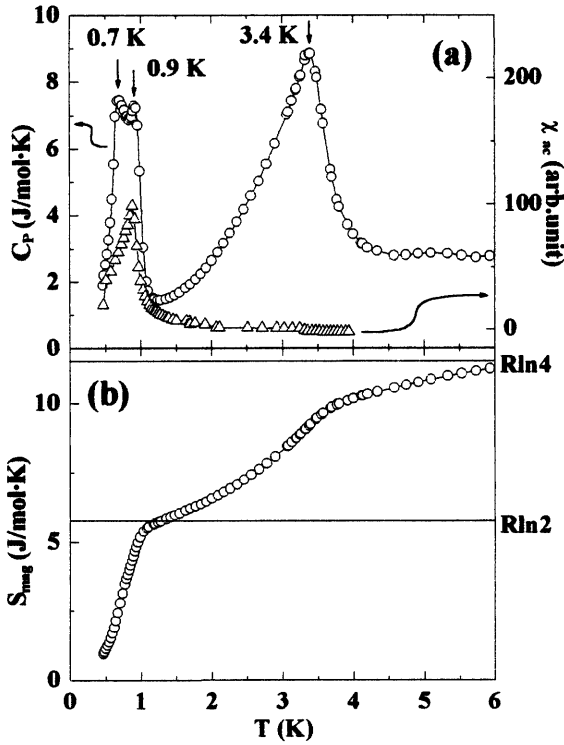
で急速に T_Q が消失した。それに伴い微分磁化には、多結晶試料では観測されなかった異常が新たに出現した。[110]及び[111]軸方向の微分磁化にも同様の新たな異常が観測され、その出現する磁場は、磁場印加方向によりかなり異方的であることが明らかとなった。また、磁化の磁場依存性も、これら3軸方向で異方的であり、磁場に対して直線的に増加するなどの、結晶場効果のみでは説明できない振る舞いも観測された。図2に、磁場中での比熱の T_Q ピーク、及び微分磁化の異常から作成した H - T 相図を示す。磁場印加方向による異方性は大きく、 $T_Q^{[111]} < T_Q^{[100]} < T_Q^{[110]}$ という関係にある。これに対し、磁化値の異方性は $M^{[111]} < M^{[110]} < M^{[100]}$ であり、上述の T_Q の異方性とは対応しない。また、AFQ 秩序相において、[100]と[110]の磁化異方性が8 T以上で逆転した。この現象は、 CeB_6 においても見られ、低磁場の磁化がAFQ秩序下で生じる磁場誘起反強磁性相互作用により抑えられている、として理解されている。このことから、 DyPd_3S_4 においても、AFQ秩序の安定に磁場誘起反強磁性相互作用が関わっていることが示唆された。

第五章では、Yによる希釈系 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3\text{S}_4$ の物性について述べる。 T_Q 及び T_{M2} はいずれもY希釈により直線的に減少し、それぞれ $x=0.29$, $x=0.35$ で消失すると予測された。このことから、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の $x=0.75$ 付近で現れる、IV相のような新たな相は出現しないことが明らかとなった。一方、Y希釈により格子定数は変化せず、磁気比熱に現れるショットキーピークの位置も変化しなかった。これはY希釈による結晶場分裂幅の変化がないことを意味する。さらに、磁化の磁場依存性測定からは、Dy濃度が増加するにつれて磁化値が系統的に減少し、また $x=0.2$ 付近の単結晶の磁化測定では非希釈系と磁気異方性が逆転することを見出した。これは、Y希釈系では四重極子間相互作用が弱められ、結晶場効果のみが磁化の振る舞いに関与するようになるためであると考えられる。

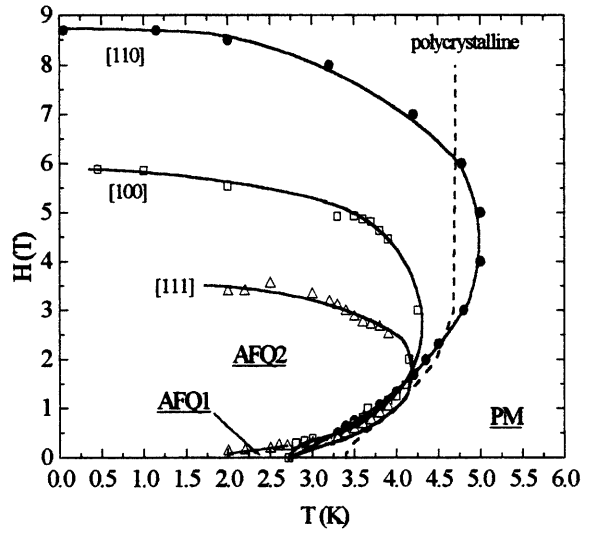
第六章では、第五章で示したY希釈系の磁化の振る舞いを考慮することで、結晶場分裂幅の見積もりが行われた。初めに、Dyの受ける結晶場が、これまであまり報告のない点群 T_h で表される立方対称性を持つことを述べ、通常見られる O_h 対称性結晶場の場合の準位分裂との相違点について述べる。続いて、磁気エントロピー、及びY希釈系の磁化を再現するような結晶場パラメーターの推定が行われた結果、四重項 $\Gamma_{67}^{(1)}$ が基底状態であり、第一励起状態が二重項 $\Gamma_5^{(2)}$ の30 K、そして全分裂幅は $\Gamma_{67}^{(3)}$ の104 Kであると推定された。この結晶場準位を用い、 O_2^0 型の四重極モーメントを秩序変数とする反強的四重極秩序を仮定し、 $T_Q=2.7$ Kを再現するように全四重極秩序相互作用定数を計算したところ、 $G'=-3.6$ mKと見積もられた。この G' を用いて、分子場近似により[100]方向の H - T 相図を計算したところ、 T_Q が磁場で上昇する振る舞いは再現できなかった。そこで CeB_6 で提唱されているように、磁場誘起反強磁性相互作用を分子場近似で取り込んだところ、反強磁性相互作用定数として $K=-0.17$ Kを仮定することで T_Q の上昇を定性的に説明することが出来た。従って、 DyPd_3S_4 の H - T 相図の理解にも CeB_6 同様な磁場誘起反強磁性相互作用が重要であることが推測される。

第七章では、上述の結果をまとめるとともに、今後の課題として、(1) 単結晶試料の大型化、(2) 中性子非弾性散乱による、より直接的な結晶場準位の決定、さらに、(3) 弾性定数

測定や、磁場中中性子回折による四重極秩序変数、及び構造の決定、を挙げた。



(左) 図1: (a) DyPd_3S_4 の比熱、及び交流帯磁率の温度依存性。(b) 磁気エントロピーの温度依存性。



(右) 図2: DyPd_3S_4 の磁気相図。