

論文審査の結果の要旨

氏名 松岡 英一

高対称な結晶中では磁性イオンの基底状態に軌道縮退が残る場合がある。この縮退は軌道間の相互作用によって軌道整列を引き起こすことがある。強いスピン・軌道相互作用を有する f 電子系の場合には軌道自由度は電気四重極モーメントとして表現されるため、 f 電子系における軌道整列現象は四重極転移と呼ばれる。磁気転移と同様、一様な四重極整列は四重極転移、交替的な四重極配列は反強四重極転移と呼ばれている。反四重極秩序ではその磁場-温度相図が特有の特徴を示すことなどから注目されているが、反四重極秩序を示す化合物はまだ数において少なく、新たな物質開発が望まれている。本研究は立方晶 DyPd_3S_4 の良質な多結晶・単結晶試料作成、および詳細な物性測定によって、この化合物が反強四重極転移を起こすことを明らかにしたものである。

本論文は7章から構成されている。第1章は序章で研究背景が簡潔に記述されている。第2章は試料作成および実験方法について書かれてある。第3章は多結晶試料の実験結果である。まず異なる原料・手順により作成された3種類の試料の評価を行った結果、 DyPd_3S_4 では不純物相が混入しやすいことがわかった。さらに従来報告で1K付近の磁気転移に加えて5K付近に比熱の異常があり四重極転移ではないかと予想されていたが、詳しい実験の結果、これが不純物相 $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ による反強磁性転移であることが明らかになった。一方、注意深く作成した良質の DyPd_3S_4 を用いた測定の結果、1K付近の転移に加えて3.4Kにおいて大きな比熱の異常を伴う相転移を新たに見出した。磁化測定から1Kの転移は強磁性成分を伴うことが示された。一方、3.4Kの転移では磁化率の異常が小さいことから四重極転移の可能性が高いことがわかった。さらに磁場中比熱の測定から3.4Kの相転移は磁場とともに転移温度が上昇することが明らかになった。これは反強四重極転移系においてよく見られる特徴であり、3.4Kの転移が反強四重極転移である可能性が高いことを示している。なお、比熱測定からエントロピーを評価した結果、これら2段の逐次転移に関与してい

るエントロピーがほぼ $R \ln 4$ であることがわかり、Dy イオンの結晶場基底状態が 4 重縮退準位であることが予想される。粉末中性子散乱実験を行った結果、3.4K の転移に伴う格子歪みが無いこと、磁気ブラッグ反射が現れないことがわかった。以上の結果は 3.4K の転移が反強四重極転移を強く支持している。

第 4 章では化学輸送法によって作成された単結晶試料による比熱・磁化測定の結果が述べられている。単結晶による測定の結果、四重極転移温度の磁場依存性には強い異方性があることがわかった。この異方性のために多結晶試料では不明確であった磁場中転移温度が、[100], [110], [111] の各方向について低温までほぼ決定することができた。

第 5 章では Dy を非磁性の Y で希釈した試料についての比熱・磁化測定結果が報告されており、相転移温度の組成依存性が求められている。希釈系の測定結果を基にした Dy イオンの結晶場分裂については第 6 章で考察されている。この化合物は立方晶 Th 群に属するため通常よりも結晶場パラメータの数が多いが、磁化曲線や低温エントロピーを再現させるためには実はあまり自由度がなく、予想どおり基底状態はほぼ Γ_6 4 重項であることがわかった。

第 6 章ではさらに簡単なモデルを仮定して磁場温度相図や磁化曲線の説明を試みている。四重極秩序変数はまだ確定していないので、ここでは最も扱いやすい O_2^0 ($2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2$) を仮定し、反強四重極相互作用、反強磁性相互作用およびゼーマン項を考慮した平均場ハミルトニアンを数値的に解いた。その結果、四重極転移温度の磁場による上昇を再現するには、磁場によって誘起される反強磁性モーメント間の相互作用が重要であることがわかった。これは他の反強四重極転移系の結果とも一致する結論である。

以上のように、本研究では DyPd_3S_4 の良質結晶を作成し、この系が反強四重極転移系であることを明らかにした。ただし温度によっては反強四重極転移の異常が弱く転移点がやや曖昧となっていること、四重極秩序変数が未確定であることなど未解決の点が残っているが、得られた単結晶試料がまだ小さいことによる実験上の制約もあり、これらの点は今後の課題であろう。この系を CeB_6 や TmTe など他の反強四重極転移系と比較した場合の特徴は、磁場中相図が全方向に対して閉じた形で求まったことである。 CeB_6 や TmTe などでは転移磁場が高すぎることで等理由によって相図が完全な形では求まっていない。従って

DyPd₃S₄ において相図の全貌が得られたことは大変意義があるものと考えられる。本研究では中性子散乱実験や比熱測定、磁化測定の一部に他者との共同研究による部分があるが、論文提出者は本質的な寄与をしていると認められる。

以上をもって審査員一同は、本論文が博士(理学)の学位を授与するにふさわしいものであると認定した。