

# 論文審査の結果の要旨

氏名 佐藤 英和

佐藤英和氏提出の本論文には、磁場方向を精密に制御しながら 1 K 以下の極低温での磁化測定を行うために、論文提出者が改良を加えた角度分解磁化測定装置を用いて、スピニアイス化合物  $Dy_2Ti_2O_7$  及びスクッテルダイト化合物  $PrFe_4P_{12}$  の 2 種類の f 電子系化合物に対する磁化測定を行った結果が述べられている。f 電子系化合物は一般に、強いスピン・軌道相互作用を反映した軌道縮退を伴う局在磁気モーメントを有し、結晶場との相互作用によって生じる異方的性質がその多彩な磁性の起源となっている。また局在性の強い f 電子の間では相互作用が比較的に弱いため、興味深い磁気秩序や磁気相転移は 1 K 以下の極低温で起こることが多い。従って磁性にとって最も基本的な磁化測定を極低温で磁場方向の正確な制御のもとで行うことは、f 電子系化合物の研究にとって本質的な重要性を持っている。それにもかかわらず、これまで満足すべき測定法が開発されていなかった。論文提出者は極低温における磁化測定に特に適しているキャパスタンス式ファラデー法に改良を加え、異方性の強い磁性体に対する精密な角度分解磁化測定法を確立し、これを用いて  $Dy_2Ti_2O_7$  における新奇な磁気相転移現象を発見し、また  $PrFe_4P_{12}$  の低温相の秩序パラメータに関して新しい知見を得た。

本論文は 6 章よりなる。第 1 章で f 電子系化合物における角度分解磁化測定の有用性を述べた後、第 2 章で測定装置及び測定法の独創的な点が説明されている。第 3 章でスピニアイス化合物についてのこれまでの研究に言及した後、第 4 章で  $Dy_2Ti_2O_7$  についての実験結果及び考察を述べ、第 5 章でスクッテルダイト化合物  $PrFe_4P_{12}$  に関する実験結果とその解釈を記述し、更に第 6 章で全体を総括している。

キャパスタンス式ファラデー法とは、バネ上に支持された試料が勾配のある磁場中に置かれたときに、試料が受ける力に比例したバネの変位をキャパスタンスの変化として検出することにより、磁化を測定する方法であるが、磁気異方性の強い試料に適用する際には、磁気トルクの影響を除く工夫が必要となる。論文提出者は、バネを構成するリン青銅ワイヤーの配置を調整し、また試料を含むヘリウム 3 冷凍機全体をコンピュータ制御のモーターで上下に駆動して、磁場勾配の符号が反転する 2 ヶ所で測定を行い、そのデータを差し引きすることによりトルクの影響を除去することに成功した。この方法を用いて、以下に述べる 2 つの物質についての実験を行った。

$Dy_2Ti_2O_7$  に代表されるスピニアイス化合物は、正四面体が頂点を共有して連なったパイロクロア格子に、イジング異方性を持つ Dy スピンが置かれた系であるが、強い磁氣的フラストレーションのために絶対零度においても巨視的縮退が残ることで興味を集めている。各スピンは格子点と四面体中心を結ぶ方向 ([111] またはこれに等価な方向) に平行な二つの向きを取り得るが、強磁性的な最近接相互作用のために、ゼロ磁場下では各四面体上の 4 個のスピンのうち 2 個が頂点から四面体中心に入る向き、残りの 2 個が四面体中心から頂点に出る向きをとるスピンの配置 (two-in-two-out 構造) が安定である。これに磁場をかけると、4 個のうちある副格子上的スピ

ンについては周囲のスピンからの分子場と外部磁場が競合し、ある臨界磁場以上でスピントリプルが起こる場合が知られている。このためスピンアイス化合物は磁場方向に依存する複雑な磁気相図を示し、単結晶試料を用いた熱的・磁氣的な測定によりその解明が近年進んできた。しかし、粉末試料に対する初期（1999年）の磁場中比熱に現れた幾つかのピークについてはその起源が不明であった。

論文提出者は、磁場方向を変えながら磁化測定を行う事によってこのようなスピントリプル転移を検出し、注意深いデータ解析によりこれが協力的な相転移現象であることを確立した。この機構は以下のように理解される。ある副格子について分子場と外部磁場が競合するとき、外部磁場の容易軸方向の成分と分子場がちょうどキャンセルする臨界磁場において、この副格子上のスピンが感じる有効磁場がゼロとなる。この状況下で温度が低下すると副格子上のスピン間の長距離相互作用により自発的な強磁性磁気秩序が発生する。論文提出者は磁場の方位を変えて測定した磁化のデータを、磁場の容易軸方向への成分の関数としてプロットすることにより、通常の強磁性転移と同様な臨界温度における微分磁化率の発散を明確に観測した。この臨界温度は磁場方向に依存する。論文提出者は、複数の磁場方向に対するこのような測定から粉末試料の比熱のピークの起源を明らかにするとともに、磁場方向に依存する磁気相図を統一的に理解することに成功した。

本研究の対象となったもう一つの物質  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  はゼロ磁場下で 6.5K において相転移を示すことが知られているが、低温においても磁気秩序が検出されず、様々なマクロな物性測定から低温では  $\text{Pr}^{3+}$  の四極子秩序が実現していると考えられてきた。本研究では、まず秩序相において磁化が殆ど等方的であることが見出された。結晶の点群対称性を破るような四極子秩序がある場合、通常は磁化に大きな異方性が現れるので、これは四極子秩序に対して否定的な結果である。また様々な磁場・温度において僅かに存在する磁化の異方性や相転移温度の異方性を精密に測定した結果、低温相の磁氣的応答が結晶の立方対称性を破っていないことが見出された。特に四極子秩序相で期待されるドメインの入れ替わりに伴う磁化のキックや不連続性は観測されなかった。こうしてこれまで議論されてきた四極子秩序の可能性が否定されるとともに、立方対称性を保つスカラー型の秩序変数を仮定した現象論的なギンズブルグーランダウ理論によって実験結果が再現されることが示された。

以上のように、本研究により極低温の角度分解磁化測定法が確立し、これを巧みに用いた実験によりスピンアイス化合物  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  における新奇なスピントリプル相転移の機構や、スクッテルダイト化合物  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の奇妙な秩序相の対称性が明らかになった。これらの業績は f 電子系化合物の研究の進展に大きく貢献したと言える。本論文の成果について議論した結果、審査員全員一致で本研究が博士（理学）の学位論文として合格であると判定した。なお本研究は指導教官である榊原俊郎氏の他、松平和之、高木精志、鬼丸孝博、菅原仁、佐藤英行、田山孝、広井善二の諸氏との共同研究の部分があるが、論文の主要な成果について論文提出者が主たる寄与をなしたものであることが認められた。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。