

氏名	加藤 慶顕		
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)		
学位記号番号	博理工甲第 660 号		
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 24 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	六方晶 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ における四極子秩序とフラストレーションの研究		
論文審査委員	委員長	准教授	小坂 昌史
	委員	教授	片野 進
	委員	教授	佐藤 一彦
	委員	教授	飛田 和男
	委員	客員准教授	香取 浩子
	委員	准教授	本多善太郎

## 論文の内容の要旨

極子秩序転移は四極子モーメントが秩序配列することで起きる。軌道角運動量が多い場合電荷分布が球対称から離れることで四極子モーメントが大きくなる。希土類イオンの中では Ce、Pr、Tm、Yb は軌道角運動量がスピン角運動量と比較して大きい。それゆえ、これらの希土類イオンを合成した希土類金属間化合物は四極子モーメントが大きくなりやすく四極子秩序転移を起こすことが期待される。しかし、現在 Yb 化合物において四極子秩序転移を持つ物質はモノプニクタイト化合物  $\text{YbSb}$  のみしか報告されていない。これは、蒸気圧の高さによる Yb 化合物の作成の難しさに起因するものであると考えている。そのため、Yb 化合物は面白い物性が期待できるにもかかわらず、研究が広く行われていないのが現状である。四極子秩序転移が起きるためには、基底状態が四極子モーメントに対して縮退している必要がある。局在した f 電子における基底状態は結晶場の効果によって決定されるため、f 電子を持つ希土類金属原子が占めるサイトの対称性が非常に重要な鍵を握っている。それゆえ、現在までに四極子秩序転移が観測された物質のほとんどが対称性の良い立方晶の構造を有している。また、一般的には、希土類金属間化合物の四極子間に働く相互作用はスピン間に働く相互作用と比較した場合小さいものである。そのため、一般的に磁気秩序転移温度以下で四極子秩序転移が起こることは難しい。しかし、近年、正方晶系や六方晶系においても四極子秩序転移が観測された物質がいくつか報告されてきている。そのような物質の一つに反強四極子秩序転移を持つ正方晶  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  がある。この物質は特筆すべき点はその四極子転移点の高さであり、 $T_Q=24.7\text{K}$  とこれまで報告されている物質と比較して一桁高い転移温度が観測されている。

また、希土類金属間化合物においてフラストレーションを示す物質がいくつか報告されている。フラストレーションを示す物質の一つに  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  があり  $T_{\text{CO}}=292\text{K}$  で電荷秩序を起こす。電荷秩序状態において、[111] 方向に磁性を持つ  $\text{Yb}^{3+}$  イオンが一次元に整列し、一次元鎖が形成される。この時、 $\text{Yb}^{3+}$  イオンが一次元鎖上で反強磁性の相関を持っていることから  $S=1/2$  の一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルによる考察がなされており、フラストレーションを起こすことが知られている。また、 $\text{DyB}_4$  もフラストレーションの可能性について議論されている物質である。この物質は Shastry-Sutherland 格子組んでおり、幾何学的なフラ

ストレーションが期待される。この物質  $\text{DyB}_4$  は  $T_{N1}=20.8\text{K}$  と  $T_{N2}=12.7\text{K}$  に磁気転移を報告されているが  $T_{N1}$  以下の温度でも四極子モーメントが自由度を失っていない可能性が指摘されており、そのとき幾何学的なフラストレーションの中に四極子モーメントが置かれることになるため興味を持たれている。

本研究では Yb 化合物の作成方法を確立し、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の単相多結晶試料、単相単結晶試料の作成に成功し、その評価を行った。 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  は六方晶  $\text{ScAl}_3\text{C}_3$  型の結晶構造を持ち、 $P6_3/mmc$  の空間群に属している。この物質は 1992 年に Gesing らによって、初めて合成され帯磁率測定と電気抵抗測定の報告がなされている。その結果、 $T_N=8 \pm 1\text{K}$  の反強磁性体であり、半導体的な振る舞いを示すと報告されている。しかし、本実験では帯磁率の測定の振る舞いは一致したが、比熱測定を行った結果、8K 付近で反強磁性転移に対応する異常は観測されなかった。また、 $\mu\text{SR}$  実験において、20mK まで磁気秩序が起きないことがわかった。 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の帯磁率の測定から見積もられた有効ボーア磁子数から Yb イオンが 3 価であり、また、ワイス温度が  $T_P=-88\text{K}$  と非常に大きいことを考えると低温まで磁気秩序を持たないという結果は驚くべきことである。これは、幾何学的に二次元性が強く、三角格子を持っている構造により、フラストレーションが起きている可能性が高い。また、中性子非弾性散乱実験において、1.5meV、2.9meV に結晶場とは考えにくい磁気励起を観測した。この磁気励起は磁気モーメントに対し縮退した基底状態の二重項が何らかの理由で分裂したことに対応していると考えている。この理由を我々はフラストレーションにより解放できなかったエントロピーがスピンドイマーを組むことにより解消することで生じたものだと考えた。また、本実験では比熱測定から 80K 付近に転移を観測した。この転移は放射光 X 線実験から構造転移を伴う一次転移である可能性が高いことがわかった。この転移は帯磁率に対応する異常が観測されるがその異常は小さいものである。また、 $T_Q=80\text{K}$  付近における粉末中性子回折実験においても磁気構造の変化は全く観測されなかった。 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  において Yb イオンの価数が 3 価であることを考慮すると 4f の局在した磁気モーメントがこの転移に関与している可能性が高い。これらの理由から  $T_Q=80\text{K}$  付近で生じる転移を四極子秩序転移であると提案する。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は希土類金属間化合物で明らかな幾何学的フラストレーション効果が働いている六方晶  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  を発見し、この物質が極低温でスピンドイマーを形成し一重項基底状態が実現していることを実験的に明らかにしたものである。これは、希土類化合物では初めての例であり、画期的な成果と言える。また、温度 80K において相転移が存在することを示し、この起源が希土類元素 Yb (イッテルビウム) の 4f 電子軌道が整列する四極子秩序の可能性が高いことを指摘した。

希土類元素の 4f 電子軌道の整列現象である四極子秩序転移はこれまで主に、立方晶のような対称性の高い結晶構造を持つ希土類金属間化合物で発見されてきた。それは、四極子秩序が起こるためには 4f 電子状態の基底状態の宿重度が高いことが必要だと多くの研究者が認識し、物質探索を行ってきたことが背景にある。しかしながら、最近では完全には電子状態が縮退していなくても、つまり結晶の対称性が低くても四極子秩序転移を示す例が増えつつあり、これまで数 K の転移温度が常であったのが 20K 程度の転移温度を持つ物質も現れてきている。また、軌道角運動量が大きい希土類元素は四極子秩序に有利であると考えられる。その最有力候補が Yb であるが、発見例はこれまで僅か 1 例のみであった。そこで、申請者は Yb を含む比較的対称性の低い六方晶系で物質探索を精力的に行い、本論文で取り上げる 2 次元三角格子を持つ  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  を発見した。

Yb 化合物は Yb の高い蒸気圧から育成が難しいとされる物質である。申請者は試行錯誤を繰り返し、純良結晶の作成手法を確立して、微小ながらも単結晶の育成にも成功したことが高く評価された。そして、比熱、磁化、電気抵抗、中性子散乱など様々な実験を数多く行い多角的に研究に進めた。また、学会発表を通して認知された、その物性の興味深さから、核磁気・核四重極共鳴、ミュオンスピン緩和実験、超音波による弾性定数測定、強磁場磁化測定、放射光 X 線回折実験と次々と共同研究が進んだ。その結果、隠れた秩序とも呼ばれ、観測が難しい反強四極子秩序が 80K で生じている可能性が濃厚であると結論づけた。80K という転移温度はこれまでに報告のあった記録を 3 倍強更新し、液体窒素温度を超える初めての例となる。

さらに、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  においては磁気相関が強いにも係わらず、20mK の極低温でも磁気秩序化が起こらないことが謎であった。これは、類似する現象が希土類金属間化合物では見つかっていないことから興味を持たれた。中性子非弾性散乱実験では 1.5meV 付近の低エネルギー領域に特徴的な磁気励起が極低温で発達することを突き止めた。しばらくこの起源は不明であったが、さらに高分解能の実験を行うことにより、この磁気励起が 3 つの準位から構成されていることを見いだした。これは Yb の磁気モーメントが、ダイマー構造を形成することにより生じるスピギャップであることを意味する。このようなダイマー化に伴うスピギャップは、量子スピン系である遷移金属酸化物絶縁体で観測されており、興味深い量子現象であることから近年盛んに研究が行われている。しかしながら、希土類化合物でこのような現象はこれまで全く報告されておらず、新しい発見であった。現時点では、大きな磁気相互作用を持っているにも関わらず、2 次元三角格子に起因する幾何学的スピフラストレーションにより、磁気秩序化が抑制された状況下で、4f 電子系のエネルギーを下げるためにダイマー化が生じたと解釈している。放射光 X 線回折実験の結果から、微小な原子変位が 80K の相転移で観測されており、その僅かな歪みを利用して、極低温でダイマー化を成し遂げていると推測される。

以上のような、希土類化合物ではこれまでに発見されたことのない新現象を、実験的に明らかにした点が学位審査において高い評価を得た。

本論文の研究は査読制度のある国際学術雑誌に申請者が第一著者である 1 編の掲載が決定しており、また第二著者として他 1 編が掲載されている。その他、本論文に関する研究として査読精度のある国際会議の会議録に 3 編が掲載されている。成果発表は中性子散乱国際会議、極低温物理学国際会議で行い、日本物理学会においては複数回の口頭発表を行っており反響を呼んできた。よって、本論文は十分に学位論文に値すると判断され、学位論文審査委員会は全員一致で合格と判定した。