

氏名	山田 篤
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 774 号
学位授与年月日	平成 22 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	強磁性希土類化合物 $Ce_2Ni_5C_3$ における圧力誘起磁気相転移の研究
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 佐宗 哲郎 委員 教授 佐藤 一彦 委員 准教授 谷口 弘三 委員 准教授 上床 美也 (東京大学物性研究所)

論文の内容の要旨

強相関物質の電子状態はいくつかの競合した相互作用の微妙な釣り合いに支配されている。これらの物性は圧力などの環境変数に対して敏感である。例えば重い電子系物質の場合には Kondo 効果や RKKY 相互作用や多極子相互作用、結晶場効果などがあり、これらに対する環境への応答の大きさは物質ごとに異なる。この多様さのため、圧力印加に伴う価数揺動や非フェルミ液体的振る舞い、磁性のゆらぎを媒介にした超伝導などの興味深い物性が多く報告されている。相互作用の中で Kondo 効果と RKKY 相互作用は磁性の無秩序と秩序とを司り、これらが圧力印加により拮抗をする量子臨界点 (QCP) 近傍の研究が注目されている。これらの磁気的性質は量子的なゆらぎによって支配をされており、低温で実現されることが多い。本研究は圧力印加によって、このような強相関物質の電子状態を制御し、様々な相互作用を起因とする新しい物性の探索とその発現機構の解明を目的とする。

本研究対象物質である強磁性体 $Ce_2Ni_5C_3$ は、常圧下で 2.3 K で磁気秩序に伴う λ 型の異常を比熱の温度依存性を持つが、エントロピーは自由度 2 の 3 割を解放するに留まり、 T_C 以上に存在するショルダー型のなだらかな異常を含めて $R \ln 2$ に至る。比熱のショルダー型の異常は磁場依存性の測定から、Kondo 効果が支配的に関与しているものとは考えにくく、 $Ce_2Ni_5C_3$ の特徴的な結晶構造に由来する短距離磁気相関に依る可能性が考えられる。磁性を担う Ce 原子の配置はフラストレーションを内包する Shastry-Sutherland モデルを考えることのできる対称性を持っている。特徴的な結晶構造を持ち短距離磁気相関によるゆらぎが低温において期待できることから、我々は強磁性体 $Ce_2Ni_5C_3$ の圧力下における磁気的性質を明らかにするべく研究を行った。これに併せて、低温 - 静水圧力下での物性測定を行うための新たな圧力発生容器を開発した。従来までの圧力発生容器では、質の良い静水圧力下での低温環境実験は大きな熱容量と室温からの熱流入によって実現が難しかった。そこで小型クランプ型のマルチアンビルセルを開発し 7GPa, 0.6K までの高压 - 低温環境下での物性実験を可能にした。一般的に圧力発生装置はセルの使用材料の強度限界から、試料空間を小さくせざるを得ない。結果的に低温 - 高圧力領域での実験は電気抵抗測定などの限定された実験が主となっていた。しかしパームキュービックアンビルセルと名付けられたこの小型の圧力装置は NiCrAl

合金をセル材料に選んだことで、従来のキュービックアンビルセルにて用いられているものと同じ大きさの試料空間を踏襲することができた。これを用いて強磁性体 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ に圧力下 - 交流帯磁率測定を行い、圧力下で新たな反強磁性磁気相互作用が発現することを発見した。

交流帯磁率の実部の温度依存性 $\chi'(T)$ は磁気秩序温度に対応してピークを持つ。このピーク温度 T_c は圧力印加に伴って減少し、3.6 GPa 以上の圧力領域で消失する。一方、新たな磁気秩序に対応すると考えられるピーク温度 T^* が発現し、これが反強磁性磁気秩序であることを確かめた。電気抵抗率測定の温度依存性 $\rho(T)$ の温度微分は T_c および T^* に対応する温度で異常を持つ。磁気秩序温度以下での $\rho(T)$ は T^2 に比例な温度関数には乗らず、ダイヤモンドアンビルセルを用いた 18 GPa 以上の圧力領域に至るとフェルミ液体的な振る舞いを示すことが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

本論文は希土類金属間化合物 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ に対して、高圧力下での電気抵抗、交流帯磁率測定を行い、3.8 GPa を越える圧力下で強磁性秩序が抑制され、反強磁性秩序が出現することを見出したものである。

重い電子系物質に代表される電子相関の強い系では、圧力に対して顕著な電子状態の変化が観測される場合がある。圧力は物質を構成している原子間距離を縮める作用を及ぼし、同時に原子間に働く相互作用に変調を与えることができる。本研究で取り上げるような、希土類金属間化合物では、希土類原子間に働く磁気的な力は伝導電子を媒介にした RKKY 相互作用が主体となり、低温で多くの場合、磁気秩序化を示すことになる。一方、磁性を担う 4f 電子と伝導電子が混成することによって生じる、重い電子状態は Kondo 効果によってもたらされるものであり、磁気秩序を妨げる方向に働く。昨今では、この RKKY 相互作用と Kondo 効果が拮抗する領域である量子臨界点 (QCP) 近傍において、非フェルミ液体的挙動や重い電子系超伝導などの観測が相次ぎ、研究の進展が著しい。圧力下測定の重要性という観点からは、常圧の状態では QCP に位置する物質は数例に過ぎず、QCP 状態を実現するためにほとんどの場合、加圧が必要であるという事実を挙げることができる。本研究では、基礎物性の報告のみがなされている $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ に対し、圧力下で電気抵抗率および交流帯磁率測定を行い、明らかとなった磁性の変化について報告している。

$\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ は空間群 $P4/mbm$ に属する正方晶の結晶構造を持ち、 $T_c = 2.3$ K で強磁性秩序を示す希土類金属間化合物である。これまでに報告された Ce 化合物の多くは反強磁性体であり、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ は少数派の強磁性物質に属する。強磁性物質の QCP 近傍における研究報告は少なく、重い電子系超伝導状態が実現しているものは現時点ではアクチノイド系の UGe_2 のみである。まずは QCP 近傍の物性を調べるために、ピストンシリンダー型の圧力容器を用い、電気抵抗測定を行った。強磁性転移温度 T_c は圧力の上昇とともに低温側へ移動し、圧力容器の限界圧力である 3 GPa 近傍では 1.5 K 程度と見積もられる。さらに、高圧、極低温での測定を行うために、東大物性研極限環境物性部門で開発されたパールキュービック圧力容器を用いた。その結果、5 GPa 程度までの圧力下測定に成功したが、電気抵抗の温度変化に現れる相転移を示す異常は次第に不明瞭になるとともに、圧力上昇に従い、再び転移温度が上昇する傾向が見られた。期待した超伝導転移現象は観測されなかったものの、新たに判明した転移温度の奇妙な圧力依存性を明らかにするために、パールキュービック圧力容器を用いて交流帯磁率測定を行った。その結果、強磁性転移に伴う帯磁率の異常は 3.8 GPa 近傍で急激に減少し、強磁性転移温度 T_c も 1 K を下回ることがわかった。さらに、圧力上昇に従い、強磁性が消失するとともに、新たな磁気相が成長することが明らかとなった。電気抵抗測定で観測された転移温度の上昇は、この新しい磁気相の出現と対応する。この新しい磁気相は、交流帯磁率の周波数依存性や磁場依存性の結果から考えて、反強磁性相と考えるのが妥当であるといえる。本研究により、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ は 3.8 GPa 付近で強磁性状態から反強磁性状態へ移り替わることが判明した。

上記のような、磁気構造の変化が加圧に伴い生じる一つの原因として、最近接 Ce 原子間距離の変化が主要な役割を果たしている可能性が考えられる。根拠としては、Ce 化合物の磁性を最近接 Ce 原子間距離で整理した論文が有り、強磁性を示す Ce 化合物はある範囲内に集中しているとの報告がある。これに関しては、Ce 原子間距離の変化に伴い、RKKY 相互作用の符号が変わった結果によるものとおおまかには理解できる。 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ よりもランタノイド収縮のため格子定数の小さい、 $\text{Sm}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ や $\text{Gd}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ などが反強磁性転移を示すことも、上記のような可能性を考える理由の一つとなっている。また、常圧の比熱測定の結果から、別のシナリオも考えることができる。比熱測定からは T_c より上の温度でも、自由度の開放が存在することが明らかとなっており、 T_c 以上で短距離秩序のような状態をとっている可能性がある。この起源としては、常圧の状態から既に何らかの理由で強磁性と反強磁性の相互作用の競合が存在し、圧力によって反強磁性相

が安定するという解釈である。また、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ は Ce 原子だけのネットワークに注目すると、フラストレーションを内包する Shastry-Sutherland (S-S) 格子と幾何学的に等価である。最近、報告された S-S 格子をもつ $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ はまさに $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ と酷似した比熱の温度依存性を示しており、フラストレーションの存在が示唆されている。磁気相互作用の競合が存在するとすれば、結晶格子の特異性が関与している可能性も考えられる。

本論文の研究成果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論文 1 編として掲載が決定している。また、査読制度のある国際会議録に第一著者として 1 編、共著者として 2 編が掲載されている。さらに、国際学術雑誌の論文 3 編に共著者として重要な役割を果たしている。また、磁性国際会議で発表を行っており、日本物理学会においても複数回の口頭発表を行っている。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。