

氏名	小 すぎ たけ し 杉 武 史
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 125 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	Neutron Diffraction Studies on the Higher Order Magnetic Structures of Rare Earth Metal, Ho, Tb-Y and Tb-Er Alloys, and Compound, TbRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> under Extreme Conditions (希土類金属 Ho, Tb-Y, Tb-Er 合金, および TbRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> 化合物の極端条件下中性子回折による高次磁気構造の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 山本直一 教授 花田禎一 教授 山内 淳 教授 高野幹夫 助教授 川野眞治

### 論 文 内 容 の 要 旨

希土類金属, 合金および化合物が示す多様な磁気変調構造を明らかにするために, 1960年代より中性子回折をもちいて磁気構造を決定する実験が広範囲にわたって遂行されてきた。また近年になり高次磁気変調構造の一種である spin-slip 構造が実験的に見出されたこと, 理論的には helifan 構造の存在が予測されたこと, さらに, 極端条件(低温, 高圧, 高磁場)の環境下の測定が可能になったこともあり, 上記物質群の種々の環境下に於ける磁気構造の決定はきわめて興味深い研究課題となっている。

本論文は, 4種類の希土類物質 (Tb<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24</sub>, Ho, TbRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Tb<sub>0.5</sub>Er<sub>0.5</sub>) の単結晶の極端条件下(低温, 高圧, 高磁場)での中性子回折実験を行い, 高次磁気変調構造の一種を初めて実験的に観測したことを含め, 極端条件下の条件変化に伴う磁気変調構造の変化を実験的に決定したことを報告するものである。本論文の構成は以下の通りである。

第1章は緒言であり, 研究の視点, 論文の構成, さらにすでに明らかにされている希土類金属・合金の磁気的特性などを述べている。

第2章は, 主な実験測定として用いた中性子回折実験装置, およびアクセサリーの極端条件下の回折装置用クライオスタット(低温用, 高圧用, 高磁場用)について略述している。

第3章では, Tb<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24</sub> 合金単結晶の高圧下中性子回折実験の結果を述べている。Tb<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24</sub> については, これまで常圧下で約 10K までの磁気構造が測定されており, 磁気的には温度の上昇とともに低温側から lock-in-helical 相→helical 相→PM (常磁性) 相と変化することが報告されていた。本実験は, 測定温度を約 2K まで広げるとともに, 約 2.4GPa まで加圧し, 磁気構造の圧力依存性を観測することより以下のことを見出した。その結果, (1)ferro 相→PM (常磁性) 相の転移温度は加圧とともに低下し,  $dT_N/dP = -10.9$  (K/GPa) の値を示すこと, (2)lock-in-helical 相→helical 相の転移温度は加圧と共に低下し,  $dT_L/dP = -13.7$  (K/GPa) の値をとること, (3)lock-in-helical 相の角度  $\omega_1$  は  $d\omega_1/dP = 0.8$  (deg./GPa) の圧力依存性を示すこと, (4)helical 相の角度  $\omega_L$  は  $d\omega_L/dP = 1.9$  (deg./GPa) の圧力依存性と, 通常温度依存性を示すことを見出し, 常圧および高圧下ともに単純な incommensurate helix であることを明らかにし, (圧力—温度) 磁気状態図を解明している。これらの結果から, この物質では, lock-in された状態でも高次構造の一種である spin-slip は生じないと結論づけている。加圧により helical 回転角が上昇する現象についてもフェルミ面の状態と格子定数から論じている。

第4章では, Ho 単結晶の磁場中の中性子回折実験の結果について報告している。近年, 分子場近似計算により, Ho において helical 構造から fan 構造へ転移する場合に, その中間構造である helifan 構造が生成することが予想されている。Helifan 構造は高次磁気構造の一種であるが, これまで実験的に, この構造の存在を確認した報告はなかった。本実験では

温度50Kで印加磁場を最大2.2Tまで変化させて測定をおこなった結果、その磁化過程が低磁場側より helical 相→helifan (3/2) 相→helifan (2) 相→fan 相→induced ferro 相と変化することを発見した。

第5章では、 $\text{TbRu}_2\text{Ge}_2$  単結晶のパルス中性子回折実験の結果について述べられている。この物質の磁気構造は従来単純な一次元的な長周期構造をとると考えられていたがしかし実験結果からは、低温相の磁気構造が二次元的な長周期構造であることがはじめて明らかにされた。また、その磁気構造モデルとして、観測された二次元変調構造は中間相の一次元変調構造が二次元に広がった高次構造であることを明らかにしている。

第6章では、 $\text{Tb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}$  単結晶の磁場下中性子回折実験の結果および考察について述べられている。 $\text{Tb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}$  合金は低温で helical 相の高次構造である bunching tilted helical 相を示すことが知られているが、この相は無磁場下では昇温とともに bunching tilted helical 相→bunching normal helical 相→normal helical 相→incommensurate normal helical 相と変化すること、および bunching tilted helix の tilt 角および bunch 角の温度変化について報告している。外部磁場印加下では、上記の過程が最終的に ferro 相へと転移するという磁化過程を見い出している。

第7章では得られた実験結果のまとめと結論が述べられている。すなわち極端条件下の中性子回折実験により、希土類物質の磁気構造に現れる種々の高次構造を観測することに成功したこと、極端条件下においてこれらの磁気的な高次構造が安定化すること、磁気構造が大きく変化する現象を実験的に検証したことを報告している。

#### 論文審査の結果の要旨

希土類金属、合金および化合物が多様な磁気変調構造を持つことは、理論的には、RKKY 間接相互作用、結晶場の異方性、外部磁場などの競合により発生することで説明され、1960年代より唯一の検証手段である中性子回折実験による多くの研究が進められてきている。近年、より高次の磁気変調構造が実験的に見い出され、理論的にも helifan 構造等の存在が予測され、測定環境の極端条件設定が可能となったことにより、上記物質群の磁気構造は再び大きな注目を集めている。しかし実際にこの高次構造の実験的検証を行うためには(1)中性子回折のサテライトピーク強度が微弱なため粉末試料の使用ができない、(2)極端条件を実現する効果的な中性子回折用アクセサリーの開発にともなう困難がある、(3)強いサテライトピーク回折強度を得るための単結晶試料育成が困難であるなどの障害があり、またこれらの構造が発現する環境を予測するために、この物質群の磁気特性について十分な知識が要求される。申請者はこれらの点を着実に克服し、予備実験の結果等をもとに4種類の希土類物質 ( $\text{Tb}_{0.76}\text{Y}_{0.24}$ , Ho,  $\text{TbRu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}$ ) の単結晶で中性子回折実験を行い、極めて優れた研究成果を挙げた。

$\text{Tb}_{0.76}\text{Y}_{0.24}$  合金はこれまで、常圧下、約10K以上の温度の磁気構造が知られているだけであったが、申請者は単結晶と低温加圧用アクセサリーを使用して、測定温度を約2Kまで上げると共に、約2.4Gpaまで加圧し、磁気構造の圧力依存性について検証した。加圧下でも磁気的には常圧下と同様に低温側から lock-in-helical 相→helical 相→PM 相と変化すること、helical 相→PM 相の転移温度、lock-in-helical 相→helical 相の転移温度は圧力依存性を示すこと、lock-in-helical 相および helical 相の角度も圧力依存性を持つこと、さらに lock-in-helical 相においても spin-slip が生じないことなどの多くの新しい知見を得た、この結果に基づいて、詳細な(圧力-温度)磁気状態図を初めて作成した。

Ho 金属の磁性については、1967年 Koehlert 等が中性子回折を用いた最初の(磁場-温度)磁気相図を報告し、約50K近傍で二つの「構造の不明な磁気相 (fan I 相, fan II 相)」の存在を示唆している。一方理論的には、1990年 Jensen と Mackintosh による分子場近似計算より、helical 構造から fan 構造へ転移するとき、中間に高次磁気構造をもつ helifan 相の存在が予想されていたが、その存在は実験的に確認されていなかった。申請者は「構造の不明な磁気相」が helifan 相に相当するのではないかと予測し、Ho 金属単結晶と低温磁場印加用アクセサリーを用い、温度約50K、2.2T最大印加磁場で精密測定とデータ解析を行い、この条件下で磁気相は低磁場側より helical 相→helifan (3/2) 相→helifan (2) 相→fan 相→induced ferro 相と変化することを見出した。これは2種類の新しい高次の磁気変調構造の helifan (3/2) 相および helifan (2) 相の存在を実験的に観測した最初の報告であり極めて高く評価される。

$\text{TbRu}_2\text{Ge}_2$  は  $T_N=37\text{K}$ ,  $T_V=32\text{K}$  および  $T_t=4.3\text{K}$  に3種類の磁気転移温度をもち、いずれも磁気的構造は一次元的な長周期構造であると解析されていたが、申請者はこのことに疑問をもち、最低温の相について TOF 型中性子回折を行った結

果、非常に微弱なサテライトピークの観測に成功し、解析の結果この相の新しい磁気構造は中間相の一次元変調構造が二次元的に広がった複雑な高次変調構造のモデルであると結論した。このモデルは強い異方性を示す一群の化合物 ( $\text{TbRu}_2\text{X}_2$ ) 磁性を理解する上でも大変重要であり多くの研究者の関心を引いている。

$\text{Tb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}$  単結晶についても、無磁場下では低温側より順に bunching tilted helical 相  $\rightarrow$  bunching normal helical 相  $\rightarrow$  normal helical 相  $\rightarrow$  incommensurate normal helical 相と変化すること、また温度を 4.2K で b 軸方向への磁場印加により低磁場側より bunching tilted helical 相  $\rightarrow$  bunching tilted fan 相  $\rightarrow$  bunched fan 相  $\rightarrow$  fan 相  $\rightarrow$  induced ferro 相と変化することをはじめ、緻密な測定と解析により複雑な磁気相の変化をはじめて見出すなど極めて興味深い結果を発見している。

以上、申請論文の内容は多様な磁気変調構造を持つ希土類金属、合金、化合物が、極端条件の環境下で、理論的に予測された新しい高次磁気変調構造を含む、多くの高次磁気変調構造を持つ相が安定化し出現することを、中性子回折実験より見事に実証することに成功している。これらは希土類物質の磁性の解明に新たな知見を与えたものとして高く評価できるとともに、本研究科における物質環境解析論の研究に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。