

(論文内容の要旨)

低温合成法の中でトポタクティック反応は、母体を鋳型に用いるため、母体の構造に応じて準安定相物質を合理的に設計することができる。本論文はイオン交換反応を用いた低次元磁性体の物質設計に主眼を置いている。Dion-Jacobson 型層状ペロフスカイト物質 $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($A' = \text{Rb, Cs}$; $A = \text{La, Ca, Sr, ...}$; $B = \text{Ti, Nb, Ta}$) と $\text{Cu}X_2$ ($X = \text{Cl, Br}$) を約 350°C で反応させることによって、母体の A' 層を $\text{Cu}X$ 層で置き換えることができる。このとき、元々非磁性であった母体から $\text{Cu}X$ 層の導入によって磁性体へ変化する。この磁性層 $\text{Cu}X$ は非磁性のペロフスカイトブロックによって十分隔てられているので、良い 2 次元磁性が期待される。これまで 2 層系 ($n = 2$) を中心に研究が展開されてきたが、量子揺らぎの増長が期待される 3 層系 ($n = 3$) についての研究はほとんど行なわれていない。そこで、本論文では三層系 ($n = 3$) の磁性を理解するために、合成、構造解析、物性測定を行なった。

$(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を新規に合成し、強磁場磁化測定を行なったところ、 $1/3$ 磁化プラトーが観測された。これは多体効果によってもたらされた磁化の量子化現象であり、非常に興味深い。特筆すべきことは、観測された磁化プラトーが飽和磁化の $1/3$ のところで現れる点である。通常、 $1/3$ 磁化プラトーは理論的に三角を基調とした格子系で予言されており、実験的にもそれが確認されている。しかし、本系は正方格子を基調としていることから、観測された $1/3$ 磁化プラトーは極めて特異である。このように、 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の物性は二層系と全く異なるが、次元性の低下による量子揺らぎの増長がその要因の一つと考えられる。

$1/3$ 磁化プラトーの元素置換に対する安定性を調べるために、一連の $(\text{CuBr})A_2B_3O_{10}$ ($A = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$; $B = \text{Nb, Ta}$) の合成を行なった。室温の粉末 XRD パターンの Rietveld 構造解析を行なった結果、これらの結晶構造は既知物質 $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と同じ $P4/mmm$ に属するが、Br サイトはより一般位置で確率分布していることがわかった。 a 軸長は A サイトのイオン半径に比例して増加し、 B サイトには依存しない。 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の A サイトを置換することによってプラトー幅が系統的に変化する。予想外に、プラトーの安定性は B サイトの種類にも依存する。この結果は Br を介した超交換相互作用だけでなく、非磁性ブロックを構成している BO_6 を介した相互作用の経路も重要であることを示唆している。 $1/3$ 磁化プラトーの起源に関する重要なヒントは、プラトーを示す物質に共通して観測された比熱における逐次相転移である (図 5)。 μSR 測定を行なったところ、 T_{c2} 以下で磁気秩序を示唆する緩和関数の急激な変化を示すことから、 T_{c1} での相転移は磁気由来ではなく Br サイトの秩序化を伴った構造相転移という可能性が挙げられる。この構造相転移により磁場中で $1/3$ 磁化プラトー相が有利になると考えられる。

また、一連の $(\text{CuCl})A_2B_3O_{10}$ を合成し、その中で $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ が二層 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ と同じスピングャップ物質であることを見出した。磁化率より見積もったギャップの大きさは 17.0 K で、中性子散乱実験で観測した励起エネルギー ($Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, $E = 1.46 \text{ meV}$ ($\Delta/k_B = 16.9 \text{ K}$)) と良い一致を示す。しかし、比熱 ($\Delta = 10.2 \text{ K}$) や磁化測定 ($\Delta = 10 \text{ K}$) より見積もったギャップとは不一致が見られる。従って、本系のギャップを単純な one-magnon 励起では説明できない。さらに、 $S = 1$ の $(\text{NiCl})\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ の合成に初めて成功した。Rietveld 解析の結果、室温では Ni イオンは特殊位置からより一般位置へ無秩序に変位していることが示唆され、比熱測定で Ni サイトの秩序無秩序相転移と考えられる異常が 230 K に観測された。この物質は大きな負のワイス温度 (-125 K) を示すが、二次元性を反映して磁気秩序は 20 K まで生じない。

以上、 A , B , X , n , およびスピン数 (Cu^{2+} , Ni^{2+}) をパラメーターとして合成した三層系において、磁化プラトーなど多様な興味深い現象を観測した。今後は、単結晶を用いた実験などにより、この 2 次元量子スピン系の理解が深まることが期待される。

(論文審査の結果の要旨)

低温合成法は通常の高温固相反応では得られない構造を得ることができる。特にイオン交換法によるトポタクティック反応は母体の構造の特徴を活かした物質設計が可能のため、これまで触媒、蛍光特性、イオン伝導などの機能向上に貢献してきた。しかしながら、電気伝導や磁性など物性物理の研究対象とはほとんど無縁であった。最近、低次元磁性の観点からイオン交換が用いられ、合成された二層物質 $(\text{Cu}X)\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) が興味深い量子磁性を示すことが見出された。

本申請者は、系を量子揺らぎの増長が期待される三層系に拡張し、かつイオン交換反応の応用性を利用することによって、一連の三層物質の合成しそれらの磁性を系統的に制御することに成功した。本申請者が発見した $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ における量子化された磁化プラトーはそのものが非常に珍しい現象だけでなく、正方格子系であるにも関わらず飽和磁化の $1/3$ の値で生じるという点からも極めて興味深い結果である。また、本申請者は一連の $(\text{CuBr})\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}; B = \text{Nb}, \text{Ta}$) を合成し、磁性を系統的に調べることによって、 $1/3$ プラトーの発現機構の解明に繋がる重要な結果を得た。さらに、 Br を Cl に置き換えた一連の物質合成にも成功し、 $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ が二層系 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ と同様、スピングャップを示すことを見出した。以上のように類似物質をこれほど多く合成でき、かつ磁性を制御できる例は珍しい。

以上のことから、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと判定される。また、申請論文に報告されている研究業績とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。