

氏名（本籍）	ひろ と たかのぶ 廣 戸 孝 信（茨城県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 878 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Tsai 型正 20 面体スピクラスター固体の磁性に関する研究

論文審査委員	（主査）教授 高梨 良文
	教授 石黒 孝 教授 曾我 公平
	准教授 田村 隆治 准教授 常盤 和靖
	教授 遠山 貴巳

論文内容の要旨

磁性の研究は、固体物理学における主要な研究分野の一角となっていることに加え、その材料としての応用は枚挙に遑がなく、最先端の科学技術のみならず、我々の生活をも支えている。21 世紀となった現在では、個々の原子、すなわち電子のみならずに磁気モーメント（スピン）をも自在に操ることを可能とし、「エレクトロニクス」の概念を超え、「スピントロニクス」の世界の幕開けを迎えている。そのような時代であるからこそ、磁性に関する研究は今まで以上に重要な役割を果たすはずである。

工学的応用の観点では、自発磁化を有する「広義の強磁性体」が今まで以上に重要な位置を占めるであろうことは言うに及ばず、スピントロニクス時代の大きな転換は、反強磁性体を含めた広い意味での磁性体にその利用の裾野が広がっていることにある。近年では、とりわけ幾何学的フラストレーションを示す磁性体においては、スピン液体やスピンアイスといった興味深い現象が知られている。例として、スピンアイス化合物にみられる磁気モノポール現象は、スピントロニクス社会の実現に向けた、磁荷やスピン流の輸送に関する基礎理論を構築するばかりでなく、自身が新奇なスピントロニクスデバイスとなるポテンシャルすら秘めている。

本研究では、複雑構造合金中の正 20 面体スピクラスターをとりあげる。このようなクラスターに Ising 型の反強磁性スピンを乗せた場合を考えると、三角格子や

Pyrochlore 格子に代表される次ぐ新たな幾何学的フラストレーションを示す格子となり得る。加えて、反強磁性正 20 面体スピunkラスタースには巨大磁気熱量効果や多段メタ磁性転移を示すことが予言されていることは、正 20 面体スピunkラスタース固体が物理的な興味のみならず、磁気冷凍材料や磁気スイッチといった材料としてのポテンシャルを秘めている。重要なことは、磁性に関する興味の多くは「固体中のスピunkがどのように配列するのか」という問いに立脚しており、さらに言えば、磁気秩序そのものに依拠している点にある。

本論文では、数百個の原子からなる正 20 面体対称性を持った原子クラスター(以下では正 20 面体原子クラスター)を構成単位として有する結晶を正 20 面体クラスター固体と呼称する。正 20 面体クラスター固体である準結晶とその近似結晶の構造は非常に複雑に見えるが、先の正 20 面体原子クラスターが空間を準周期または周期的に埋め尽くしたものと捉えると容易に理解することができる。

特に、Tsai 型クラスターにおいては、その正 20 面体サイトが希土類のみで占有されることから正 20 面体スピunkラスタースと見做すことが出来、幾何学的フラストレーションを示す磁性のみならずその磁気秩序の発現に興味を持たれてきた。一方で、今日に至るまで、幾何学的フラストレート磁性はおろか、磁気秩序の発現すら知られていないことは、正 20 面体スピunkラスタース固体の磁性を物理学的に考究し、また、その材料としてのポテンシャルを検証する上での障害となっている。

そこで、本研究を正 20 面体スピunkラスタース固体の磁性についての基礎的研究として位置付ける。具体的には、Tsai 型正 20 面体スピunkラスタースが BCC 的に配列した近似結晶を例にとり、第一に磁化・比熱測定を通じて磁気秩序の発現を試みる。第二に、正 20 面体スピunkラスタースの磁性を記述する因子を明らかにする。第三に、中性子磁気散乱実験を通じて、正 20 面体スピunkラスタースの磁気構造を描画する。以上により、スピunkトロニクス社会の実現とその発展を見据えて、正 20 面体スピunkラスタース固体の磁性を物理学的・材料科学的に考究するための基礎を打ち立てることを目的とする。

本論文は計 7 章からなる。1 章は、対象とする正 20 面体スピunkラスタース固体を定義し、磁性を研究する意義と目的を述べた。2 章では、正 20 面体スピunkラスタース固体の研究の発端となった準結晶の発見から、現在に至るまでの研究を眺め、準結晶とその近似結晶を定義する。特に、Tsai 型クラスター固体は、磁性の興味以外にも精力的に研究され、近年では、正 20 面体対称クラスター中に存在する低対称(4 面体)な原子団に由来する配向相転移が見いだされている点は興味深い。最後に、正 20 面体スピunkラスタース固体の磁性研究を歴史的な流れに沿って述べる。特に、正 20 面体スピunkラスタース固体が磁気秩序を示さず、また、スピunk間の相互作用が一部を除いて反強磁性的であることは注目する点である。

3 章から 6 章は本博士論文における主要な研究成果を構成しており、3 章では

Cd_6R ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 近似結晶、4 章では Au-SM-Gd ($\text{SM} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 近似結晶、5 章は、 Au-Si-R ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 近似結晶の磁性をそれぞれ磁化・比熱測定を通じて研究した。また、6 章では Au-Si-Tb 近似結晶の磁気構造について中性子磁気散乱実験によりアプローチした。

3 章では、 Cd_6R ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 近似結晶の磁性について述べる。本合金は、2 章で述べた配向相転移が観測された系でもあり、実際に $100 - 200 \text{ K}$ の範囲でクラスター内の配向相転移を引き起こす。上記の配向相転移の存在に加えて、低温 (22 K 以下) における磁化と比熱測定の結果は、反強磁性相転移が Cd_6R ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 近似結晶において実現していることを示している。一方で、化学的な「乱れ」の存在を除いては、 Cd_6R 近似結晶と同じ結晶構造である Ag-In-R 近似結晶では、先の配向相転移に加えて、磁気秩序すら示さない。このことは、化学的な「乱れ」や配向相転移の有無が、磁気秩序の発現のキーパラメータとなっていると解釈され、すなわち、 Cd_6R 近似結晶が 2 元系であり化学的な「乱れ」は少なく、また、配向相転移の存在が反強磁性秩序の形成を形成しているものと考察される。

また、 Cd_6R 近似結晶では、この反強磁性転移の存在に加えて、 $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Ho}$ における逐次磁気転移と、 $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ における磁気ヒステリシスを伴う多段メタ磁性転移を見出した。これらは、 0.1 meV オーダーのエネルギースケールで拮抗した多数のスピン配列が存在しており、それらが低温・磁場下で移りかわることで説明され、すなわち、正 20 面体スピクラスターのフラストレーションの存在が示唆される。

4 章では、 Au-SM-Gd ($\text{SM} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 近似結晶における強磁性相転移 ($T_c = 22.5 \text{ K}$ (Au-Si-Gd), 13 K (Au-Ge-Gd), 9 K (Au-Sn-Gd)) を報告した。RKKY 相互作用の理論によると、相互作用を示す符号はスピン間の距離の関数として相互に切り替わる。この見地に立つと、 Au-SM-Gd 近似結晶の強磁性の起源は、自身の持つ小さなクラスター構造に由来していると解釈できる。これらは基本的には同じ結晶構造にも関わらず、 Au-Ge-Gd 近似結晶には、 T_c における強磁性相転移に加えて、リエントラントスピングラス (RSG) 相転移 ($T_{\text{RSG}} \sim 3.3 \text{ K}$) が存在することも明らかとなった。この起源は、近年行われた単結晶 X 線解析の結果も併せて考えると、クラスター内部の構造の僅かな違い、すなわち、正 20 面体スピクラスターの中心をランダムに約 10 % 置換する希土類原子を、“磁性不純物” と見做すことにより理解される。

5 章では、4 章で述べた Au-Si-Gd 近似結晶の Gd を他の希土類元素で置換した Au-Si-R ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 近似結晶の磁性を述べた。磁化率の温度依存性は、いずれも強磁性的な特徴 ($T_c = 8.4 \text{ K}$ (Au-Si-Tb), 5.4 K (Au-Si-Dy), 3.8 K (Au-Si-Ho)) を有するが、その磁化曲線は明確に異なる。すなわち、 Au-Si-Gd 近似結晶は、 1 T 以下の磁場で容易に磁気飽和する単純な強磁性体であるのに対して、後者は 55 T の強磁場においても磁気飽和に

は至らない。この実験事実は、スピンの互いに傾いた傾角強磁性を考えることで説明され、希土類の結晶場効果が重要であることも併せて指摘した。

6 章では、5 章で指摘した傾角強磁性の微視的構造を明らかにするため、Au-Si-Tb 単結晶を用いて中性子磁気散乱実験を行った。Tc 以下で磁気 Bragg 反射を核反射位置 ($H+K+L=偶数$) のみに観測したことは、5 章での磁化測定結果とコンシステントであり、強磁性的な磁気秩序が実現していることの証左でもある。同時に、原点位置と体心位置のスピンクラスターが同一の磁気構造となっていることも示しており、その意味で、スピンクラスターは実体を伴った存在であると言える。磁気構造解析結果は、正 20 面体上の同一鏡映面内に存在する 4 つの Tb^{3+} の磁気モーメントが、すべて同一の立方晶の主軸(a, b, c 軸) 方向を向き、かつ、磁化容易軸が $[1\ 1\ 1]$ となる傾角強磁性構造を支持しており、正 20 面体スピンクラスターの物理的な磁気構造を描画した。

7 章では、これらの研究成果をまとめて総括とした。正 20 面体スピンクラスター固体において、Tsai 型クラスター固体を例にとり、第一に、反強磁性相転移を初めとして強磁性、傾角強磁性相転移といった多様な磁気秩序の存在を明らかにした。

第二に、正 20 面体スピンクラスターの磁氣的相互作用、すなわち、反強磁性/強磁性は、クラスターサイズにより大別される。反強磁性スピンクラスターの場合には、従来のスピングラス転移だけでなく、反強磁性相転移を示し、両者は化学的な「乱れ」や配向相転移の有無によってその特徴が分類される。加えて、低温・磁場下で逐次磁気転移とメタ磁性転移を起こすことは、反強磁性正 20 面体スピンクラスターが持つ幾何学的なフラストレーションとの関連が示唆される。一方、強磁性スピンクラスターでは、単純な強磁性のみならず、クラスター内部の“磁性不純物”が、リエントラントスピングラス相転移を誘起し、また、希土類の結晶場の寄与により傾角強磁性相転移を齎す。

第三に、Au-Si-Tb 近似結晶を例にとり、その磁気構造を中性子磁気散乱実験により解明し、正 20 面体クラスター上のスピンの示す傾角強磁性構造を描画した。

本研究において、正 20 面体スピンクラスター固体における多様な磁気秩序の存在を磁化・比熱測定、中性子散乱実験を通じて明らかにし、また、その磁性を記述する因子を明らかにしたことは、今後のスピントロニクス社会の実現と発展を見据えて、正 20 面体スピンクラスター固体を物理的に考究するのみならず、磁性材料としてのポテンシャルを追及していくにあたり基礎的かつ重要な知見であると言える。

論文審査の結果の要旨

物質の磁性は、固体物理学における主要な研究分野の一角となっており、また、磁性体は最先端の科学技術の対象であるのみならず、現代社会を支える重要な基幹材料の一つでもある。本博士論文は、新たな磁性体としてスピンを正 20 面体の頂点に配したスピン正 20 面体からなる固体に着目し、その磁性に関する研究を纏めたものである。

正 20 面体クラスター固体は単位胞に百個以上の原子を有する複雑構造固体であり、低温の規則-不規則相転移を初めとして特異な物性を示すことから基礎学術的な観点から近年盛んに研究されている。なかでも Tsai 型クラスターは、希土類正 20 面体（以下、正 20 面体スピンクラスター）を内包することから、このクラスターが結晶を組んだときの磁気秩序、特に、結晶中の正 20 面体スピunkラスターの属性とマクロ磁性の関係について、高い関心が寄せられている。しかしながら、既往の研究では正 20 面体スピンクラスター固体においてはスピングラス的な振舞いのみが観測されており、磁気秩序の報告は皆無である。一般にスピングラスには、乱れとフラストレーションの双方が必要であることから、本博士論文は、正 20 面体スピンクラスター固体中の乱れやフラストレーションを解消することにより、磁気秩序の存在を明らかにし、次いで、その磁気構造を決定することを目的として研究を行ったものである。

本論文は 7 章からなり、第 1 章には、正 20 面体スピンクラスター固体の定義と本研究の目的が述べられている。第 2 章では、まず、正 20 面体クラスター固体である準結晶と近似結晶の概念および定義が説明され、次いで、正 20 面体クラスター固体に関する既往の磁性研究が纏められている。そして既往の研究成果を総括し、これまで磁気秩序の報告が皆無なこと、従って、正 20 面体スピンクラスターの磁気構造の決定の例が無いことが述べられ、本研究の着想に至った経緯が説明されている。

第 3 章から第 6 章が本研究成果であり、第 3 章には正 20 面体スピンクラスター固体において乱れを解消した場合の磁性、第 4 章ではフラストレーションを解消した場合の磁性について記されている。第 5 章と第 6 章には、正 20 面体スピンクラスター固体のバルク磁性と中性子磁気散乱実験の結果が述べられ、第 7 章に本博士論文の総括が記されている。

第 3 章では、 Cd_R ($R=\text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) 正 20 面体スピンクラスター固体の磁性について述べられている。磁化、比熱測定、放射光共鳴 X 線磁気散乱実験を通じて反強磁性転移を観測し、初めて磁気秩序の存在が明らかにされた。また、低温でスピングラスとなる同型構造の Ag-In-Tb 固体の結晶構造との詳細な比較により、反強磁性磁気秩序の形成理由が考察され、その結果、反強磁性秩序は、化学的な乱れの解消、もしくは、クラスター芯の 4 面体配向の乱れの解消、のいずれかもしくは両方に由来するものとして理解された。加えて、これらの物質群において逐次相転移および多段のメタ磁性転移をも観測し、多数のスピン配列がエネルギー的に拮抗している様相をも明らかにした。

第 4 章では、 Au-SM-Gd ($\text{SM} = \text{Si, Ge, Sn}$) 固体の磁性について記され、初めて強磁性転移の存在が明らかにされた。局在スピン間に働く RKKY 相互作用がスピン間距離に応じて強磁性的もしくは反強磁性的に相互に移り変わることをもとに、これらの強磁性転移が、従来の正 20 面体スピンクラスター固体に比べてクラスターサイズが小さい事実により理解できることが述べられている。また、強磁性転移のみならず、 Au-Ge-Gd 固体では、リエントラントスピングラスの存在をも突き止め、単結晶構造解析の結果をもとに、それが正 20 面体スピンクラスターの中心にある乱れによって引き起こされたものと説明されている。

第5章と第6章は正 20 面体スピנקラスタースolidにおける磁気構造の決定を目的として行われた研究である。磁気構造の決定には、中性子散乱実験が最も有効な手法であるが、第3章と第4章で扱った物質は、中性子吸収体(Cd と Gd)を含むことから、中性子散乱実験に不向きであることが述べられている。第5章では、まず基礎研究として、Au-Si-Gd 固体のGdを他の希土類元素で置換したAu-Si-R (R =Tb, Dy, Ho)固体の磁性について調べられている。いずれの固体も強磁性的な振舞いを示すが、Au-Si-Gd 固体と比べて磁化過程は大きく異なっており、55 T の強磁場下においても磁気飽和しないことが明らかにされた。またこのことに関して、Au-Si-R (R =Tb, Dy, Ho)固体では、希土類スピンの局所的な磁気異方性を反映して傾角強磁性状態をとっていることがその原因として挙げられている。

第6章では、第5章のバルク磁化測定より予想した傾角強磁性構造の存在を実証するため、Au-Si-Tb 単結晶を用いた中性子磁気散乱実験および磁気構造解析の結果について述べられている。磁気構造解析の結果、個々の磁気モーメントは、ほぼ $\langle 100 \rangle$ 方向を向き、正 20 面体スピנקラスタースolid全体としては $\langle 111 \rangle$ 方向に磁化した傾角強磁性構造をとっていることが明らかとされ、初めて正 20 面体スピנקラスタースolidの磁気構造が決定された。

以上述べたように、本博士論文は、正 20 面体スピנקラスタースolidにおいて初めて磁気秩序を見出すとともにその多様性を明らかにし、また、正 20 面体スピנקラスタースolidの磁気構造を初めて解明したことにその高い学術的意義がある。よって、博士(工学)の博士論文として十分に価値あるものと認める。