

ニノミヤ ヒロキ

氏 名 二宮 博樹

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 記 番 号 博第1114号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学 位 論 文 題 目 キラル結晶構造をもつ希土類金属間化合物の磁性
(Magnetism of rare-earth intermetallic compounds with a
chiral-crystal structure)

論 文 審 査 委 員	主 査	教授	大原 繁男
		教授	市村 正也
		教授	壬生 攻
		教授	岩田 真
		准教授	戸川 欣彦
			(大阪府立大学)

論文内容の要旨

近年、 d 電子系のキラル磁性体において、スキルミオン格子やキラルソリトン格子などの非共線的なスピン状態が注目されている。これらは結晶キラリティに保持された極めて安定な秩序状態であり、いずれも反対称なスピン相互作用であるジャロシンスキー・守谷(DM)相互作用を起源とする磁気構造である。キラル磁性体は、スピントロニクスデバイスへの応用も期待されているが、無機化合物の場合、今日まで数例しか物質が発見されていない。

本研究対象の希土類金属間化合物 RNi_3X_9 (R =希土類元素, $X=Al, Ga$) は、空間群 $R32$ のキラル結晶構造をもつ。DM 相互作用の有無を決定する DM ベクトルは、 $R32$ の場合結晶の c 軸を向く。従って、磁気モーメントが c 軸に平行である場合を除き、磁気構造に DM 相互作用が寄与し得る。実際に、容易軸が c 軸に垂直な $YbNi_3Al_9$ はキラル螺旋磁性体であり、 Ni を Cu で置換した物質系 $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($x \leq 0.06$) では、磁場中でキラルソリトン格子が形成される。キラル磁性の研究は、これまで d 電子系でのみ報告されているため、 RNi_3X_9 は、世界に先駆けた f 電子系無機金属キラル結晶である。さらに、この物質群は同様の結晶構造をもちながらも様々に磁気秩序を示す。従って、 RNi_3X_9 の構成元素による物性の変化を詳細に研究することは、 d 電子系との相違や、DM 相互作用の有無・強さを決定する要因について新たな知見を与え得る。

本研究では、まず、 $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$ について、キラル磁気秩序の比熱への影響に注目した。本物質は、磁気秩序温度が $T_N=6.4\text{ K}$ であり、 2 K で螺旋軸(c 軸)に垂直に磁場を印加すると、臨界磁場 $H_c=10\text{ kOe}$ 以下でキラルソリトン格子を形成する。ゼロ磁場では、比熱は T_N で λ 型のピークを示した。 H_c 以下での磁場中比熱では、 T_N 近傍で小さな肩構造を示し、より低温側で明瞭な飛びが観測された。一方、 H_c 以上では、比熱が緩やかな極大を示し、この極大が強制強磁性と常磁性領域のクロスオーバーに対応することが分かった。磁化との比較から、 H_c 以下の T_N 近傍で観測された比熱の鋭い飛びが、キラルソリトン格子形成に起因する異常であることを明らかとした。過去にキラルソリトン格子が立証されている $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ は、秩序温度が 127 K と高温であり、比熱による研究は少なかった。 $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$ の T_N が低温であるため、キラル磁気相転移が明瞭に比熱へ反映されたと考えられる。また、比熱と磁化の結果から、 $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$ の磁場-温度相図を決定し、定性的に $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ と類似することが分かった。

次に、螺旋軸(DM ベクトル)に垂直に磁化容易軸をもつ DyNi_3Ga_9 、及び螺旋軸方向に容易軸をもつ ErNi_3Ga_9 に着目し、これらの磁性を明らかとした。 DyNi_3Ga_9 は、 $T_N=10\text{ K}$ 及び $T_N'=9\text{ K}$ で逐次相転移を示す。磁化との比較から、 T_N での相転移に四極子秩序を伴う可能性、及び T_N' の転移が反強磁性秩序を起源とすることを明らかとした。螺旋軸に垂直に磁場を印加した場合にのみ、弱磁場において DM 相互作用が寄与すると考えられる磁化の異常を観測した。強磁場領域では、容易面内の磁化過程が多段のメタ磁性転移を伴う複数の磁化プラトーを示すことが分かり、その複雑な磁気相図を決定した。中性子回折測定から、ゼロ磁場の低温相がキャント反強磁性であることを明らかとし、磁化の振る舞いを支持できることを示した。このキャント構造の起源は、DM 相互作用であることが期待される。

一方、 ErNi_3Ga_9 について、 $T_N=6.4\text{ K}$ 以下で c 軸方向に一軸的なイジング型の磁気異方性を示すことを明らかとした。 c 軸方向に磁場を印加すると、 $H_c=12\text{ kOe}$ でスピNFLリップを伴うメタ磁性転移を示し、強制強磁性となる。この H_c 近傍において、キャリアの散乱が増加して磁気抵抗は極大を示す。中性子回折測定から、 T_N 以下の磁気構造の決定を試みた。その結果、 c 軸に反強磁性的に配向した磁気モーメントの大きさが伝播ベクトル $\mathbf{q} = (0, 0, 0.5)$ の周期で僅かに変調される磁気構造をもつことが分かった。磁気モーメントが DM ベクトルに平行であり、弱磁場領域での磁化の異常が観測されなかったことから、この磁気構造に DM 相互作用が寄与しないことが明確となった。このように、結晶対称性によって方向が決定される DM ベクトルに対し、磁気構造への DM 相互作用の寄与の有無は、秩序状態での磁気モーメントの方向によって決められることが明らかとなった。

本研究では、キラル結晶 RNi_3X_9 系に注目し、キラルソリトン格子形成の比熱による検出、及び磁化容易方向による DM 相互作用の有無を実験的に立証した。他の RNi_3X_9 とその元素置換系についても、より詳細な磁性研究が期待される。

論文審査結果の要旨

二宮博樹氏の博士論文は、希土類金属間化合物のキラル磁性に関する世界初の報告であり、キラル結晶構造を持つ YbNi_3Al_9 、 ErNi_3Ga_9 、 DyNi_3Ga_9 の良質な単結晶を合成し、その磁性について詳細に研究をおこなったものである。キラル磁性体は、スピントロニクスデバイスへの応用も期待されているが、無機化合物の場合は今日まで数例しか報告がない。また、これまでの報告は $3d$ 遷移金属化合物のみあり、希土類金属間化合物キラル磁性体の研究は世界に先駆けたものである。二宮博樹氏の研究は、以下にまとめるように博士（工学）の学位を授与するに十分な内容と判断される。

二宮博樹氏は、結晶構造を反映したキラルらせん磁性体 YbNi_3Al_9 およびニッケルを銅で置換した試料について、極低温、強磁場における詳細な比熱測定から温度-磁気相図を明らかとした。また、その磁気相図が $3d$ 遷移金属磁性体の一軸性キラルらせん磁性体 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ と類似していることを指摘し、磁気秩序温度が2桁も異なるにもかかわらず、一軸性キラルらせん磁性体の普遍的な性質としてのキラルソリトン格子の形成について明らかとしている。

同じ結晶構造を持つ ErNi_3Ga_9 と DyNi_3Ga_9 については、中性子回折によりその磁気構造を決定し、磁気モーメントがキラルらせん軸に平行な ErNi_3Ga_9 においては、反対称スピン軌道相互作用が磁気構造には寄与せず、イジング磁性を示すことを明らかとした。また、 DyNi_3Ga_9 については、磁気モーメントがキラルらせん軸に垂直なコリニアな反強磁性秩序を基本とした磁気構造を持つこと、その磁気モーメントがわずかに傾くように、反対称スピン軌道相互作用が寄与することを見いだし、これらの結果と理論予想がよく一致していることを指摘した。同一の結晶構造を持つキラル磁性体を比較研究した例はこれまでになく、キラルな結晶構造において働く反対称スピン軌道相互作用について、重要な結果を示したと言える。

さらに、 DyNi_3Ga_9 については、比熱と磁化の詳細な測定を行い、磁気秩序と同時に電気四極子秩序すること、秩序温度以下で磁場により磁化がプラトーを示す興味ある物質であることを明らかとし、その複雑な温度-磁気相図の決定をおこなった。

これらの結果は、学術論文3編としてもまとめられ、世界的に評価の高い学術雑誌に掲載されている。このように、二宮博樹氏はキラル結晶構造を持つ希土類金属間化合物の磁性について、世界初の研究をおこない、そのキラル磁性の特徴について明らかとしている。この研究は今後のキラル磁性の基礎および応用研究に対しても科学的に重要な一歩を与えるものであり、博士号を授与するに十分な内容である。審査委員会は一致して二宮博樹氏への博士（工学）の学位授与を認める。