平成 29 年度　博士論文

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

名古屋工業大学大学院
工学研究科　機能工学専攻

二宮　博樹

目次

第 1 章　序論　1

1.1　はじめに 1

1.1.1　キラル · キラリティとは 1

1.1.2　キラル磁性 2

1.1.3　キラル螺旋磁気秩序 3

1.1.4　キラルソリトン格子 4

1.1.5　無機キラル磁性体 6

1.2　研究背景: 一軸キラル螺旋磁性体 $YbNi_3Al_9$ 11

1.2.1　結晶構造 11

1.2.2　基礎電子物性とキラル螺旋磁気構造 13

1.3　研究背景: $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子の形成 16

1.3.1　$YbNi_3Al_9$ における Ni サイトへの Cu 置換効果 16

1.3.2　$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子 19

1.4　研究背景: キラル結晶 $RNi_3X_9(R = \text{希土類元素}, X = \mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$ 21

1.4.1　格子定数 22

1.4.2　磁気特性 23

1.5　キラル金属磁性体における DM 相互作用 24

1.6　研究目的及び概要 26

1.6.1　研究目的 26

1.6.2　論文の構成 27

第 2 章　研究手法及び実験方法　29

2.1 単結晶育成 29
2.2 物質評価 30
2.2.1 $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ 30
2.2.2 $DyNi_3Ga_9$ 及び $ErNi_3Ga_9$ 30
2.3 電気抵抗率及び磁気抵抗効果 33
2.4 比熱 33
2.5 磁化 33
2.6 中性子回折 34

第 3 章 $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ のキラルソリトン格子相における比熱 35
3.1 $YbNi_3Al_9$ の磁場中比熱 35
3.2 $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁場中比熱 37
3.3 磁気相図 39
3.3.1 $YbNi_3Al_9$ 及び $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ 39
3.3.2 $Cr_{1/3}NbS_2$ との比較 40
3.4 まとめ 44

第 4 章 逐次相転移を示す $DyNi_3Ga_9$ の基礎電子物性と磁気相図 45
4.1 電気抵抗率 45
4.2 帯磁率 47
4.3 ゼロ磁場における逐次相転移 47
4.4 磁化過程 49
4.4.1 強磁場領域における磁化 49
4.4.2 弱磁場領域における磁化 50
4.5 磁気相図 52
4.6 まとめ 57

第 5 章 イジング型反強磁性体 $ErNi_3Ga_9$ の中性子回折 59
5.1 比熱 59
5.2 帯磁率 61
5.3 磁化過程 61

5.4 磁気抵抗 64
5.5 磁気相図 64
5.6 中性子回折 66
5.7 まとめ 69

第 6 章 総括 71

参考文献 81

研究業績 83

謝辞 85

第 1 章

序論

1.1　はじめに

本論文は，キラル結晶構造をもつ金属化合物の磁性について述べる。まず，「キラル」という言葉について，我々の生活レベルのマクロな世界のキラル，結晶構造や磁気構造といったミクロな視点におけるキラルについて導入する。

1.1.1　キラル · キラリティとは

キラル (chiral)，あるいはキラリティ (chirality) の語源は，ギリシャ語で「手」を意味する $\chi\epsilon\iota\rho$(cheir) である。日本語の場合，研究分野によってカイラル，カイラリティと呼ぶことがあるが，本論文ではキラル，キラリティで統一する。ある物体が，その鏡像と同一に重ね合わせることができない場合，「その物体はキラルである」，もしくは，「その物体はキラリティをもつ」などと表現する。マクロな視点では，大変イメージし易い。語源の通り，最も身近なキラルは手である。右手を鏡に映すと左手となるため，互いは鏡像関係にある。しかし，右手と左手を同一に重ねることはできない。このような状況のとき，左手と右手は互いに「エナンチオマー (enantiomer) である」という。DNA やアミノ酸もキラルであり，生命活動においても，キラリティは重要な役割を担っている。キラルの面白さの一つは，物体とその鏡像である左右のエネルギーは等価であるにも関わらず，性質が異なるという点である。例えば，d-メントールと l-メントールは，互いにエナンチオマーである。しかし，薄荷やミントのような清涼感を伴う香りを発する素となるのは，l-メントールのみである。このように，キラリティはあらゆるところに存在しており，人々の関心を集めてきた。

1.1.2　キラル磁性

キラル磁性は，キラルな結晶構造がスピン軌道相互作用によって磁気モーメントのスピン構造に転写されて発現する。結晶構造におけるキラルとは，空間反転中心及び鏡映面を持たないことを意味する。結晶の対称性は，230 種の空間群によって分類される。このうち，上述の条件を満たすキラルな空間群は 65 種存在する。

キラル磁性の源は，結晶の反転心の欠如に由来する反対称な磁気相互作用であり，提唱者の名からしばしば「ジャロシンスキー · 守谷 (Dzyaloshinskii-Moriya; DM) 相互作用」と呼ばれる。DM 相互作用は，はじめにジャロシンスキーによって結晶対称性から現象論的に提唱された [1]。その後，守谷によって，スピン軌道相互作用を取り入れた交換相互作用の 2 次摂動から，理論的に導かれた [2]。一般に，DM 相互作用は隣り合うスピン $\boldsymbol{S}_i$ 及び $\boldsymbol{S}_j$ を用いて以下のように表される。

$$\boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j \tag{1.1}$$

$\boldsymbol{D}$ は DM ベクトルと呼ばれる実数のベクトルである。この式から分かるように，$\boldsymbol{D}$ に垂直な面内でスピンが直交することでエネルギーが最小となる。DM ベクトルは，「守谷ルール」と呼ばれる規則に従い，結晶の対称性によってその有無，向きが決定される [2]。図 1.1 に示すように，2 点 A, B にそれぞれ磁性原子を配置し，その 2 つを結ぶ線分 AB の中点を C としたとき，守谷ルールは以下のようになる。

(1) 点 C に反転中心が存在するとき，

$$\boldsymbol{D} = 0$$

(2) 線分 AB に垂直な点 C を含む鏡映面があるとき，

$$\boldsymbol{D} \parallel \text{鏡映面 もしくは } \boldsymbol{D} \perp AB$$

(3) 線分 AB を含む鏡映面があるとき，

$$\boldsymbol{D} \perp \text{鏡映面}$$

(4) 点 C において，線分 AB に垂直な 2 回回転軸があるとき，

$$\boldsymbol{D} \perp 2 \text{ 回回転軸}$$

(5) 線分 AB に沿った n 回回転軸 ($n \geq 2$) があるとき，

$$\boldsymbol{D} \parallel AB$$

図 1.1　(1) から (5) の対称性 (守谷ルール) に制限される DM ベクトル [2]。

多くの結晶は反転心を有するため，(1) の制約により DM ベクトルは出現しない。$\boldsymbol{D}$ が存在する，すなわち DM 相互作用が許容されるのは，(2)–(5) のように点 C に反転中心がない場合に限られる。

1.1.3　キラル螺旋磁気秩序

図 1.2 の左側に示すように，3 つに並んだスピンを配置し，その最近接及び次近接で交換相互作用が働くことを考えると，螺旋磁気構造が安定化される。このとき，スピンの螺旋構造には，通常の交換相互作用 ($J\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$) を起源とする対称螺旋 [3]，式 (1.1) で示した DM 相互作用を起源とする非対称螺旋 (キラル螺旋)[4] の 2 種類が存在する。対称螺旋はしばしば吉森螺旋と呼ばれ，左巻きと右巻きの螺旋がエネルギー的に縮退している。一方，キラル螺旋の場合，空間反転対称性の破れに起因して左右の縮退が解けるため，どちらか片方の巻き方が安定化される。また，結晶のキラリティと螺旋磁気構造のヘリシティは，必ずしも一致するとは限らない。

対称螺旋と非対称螺旋では，磁場中での磁化の振る舞いも異なる。図 1.2 の右側に，螺旋軸に垂直及び平行に磁場を印加したときの磁化過程の理論計算が示されている [5]。いずれの螺旋磁

図 1.2　対称 (吉森) 螺旋と非対称 (キラル) 螺旋磁気秩序のメカニズムと，それに対応する磁化曲線 [5, 6]。

気構造においても，螺旋軸に平行に磁場を印加した場合，磁気モーメントが引き起こされてコニカルな磁気構造が形成され，強制強磁性状態となった後に磁化が飽和する。磁化過程に顕著な違いが現れるのは，螺旋軸に垂直に磁場を印加したときである。対称螺旋の場合，中間領域でファン構造と呼ばれる扇形の磁気構造を形成し，徐々に強制強磁性状態となる。非対称螺旋の場合，ファン構造は形成せず，磁化が下に凸の曲線を描きながら連続的に増加し，強制強磁性へと遷移する。この磁化過程において，磁気キラルソリトン格子と呼ばれる磁気構造が実現する。次節にて，その詳細を述べる。

1.1.4　キラルソリトン格子

キラルソリトン格子は，岸根らによって提案された非線形な長周期磁気構造であり，lattice chiral XY モデルによって記述される [7]。このモデルでは，螺旋軸に垂直に磁場を印加した系

図 1.3　(a) キラルソリトン格子の模式図 [6]。磁場の増大とともに徐々に螺旋構造が破壊され，臨界磁場 H_{c} 以上で強制強磁性状態となる。(b) キラルソリトン格子の空間周期の磁場依存性の理論計算 [5]。

において，以下のような一次元のハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H} = -J\sum_n \boldsymbol{S}_n \cdot \boldsymbol{S}_{n+1} + \boldsymbol{D}\cdot\sum_n \boldsymbol{S}_n \times \boldsymbol{S}_{n+1} - 2\mu_{\mathrm{B}} H_x \sum_n S_n^x \tag{1.2}$$

第一項は強磁性的な交換相互作用であり，第二項は螺旋軸に沿った最近接スピン間に働く DM 相互作用である。第三項は，螺旋軸に垂直な磁場によるゼーマン項である。交換相互作用及び DM 相互作用は螺旋を形成することで安定化され，ゼーマン項はスピンが磁場によって強制強磁性となることで安定化される。すなわち，このモデルでは螺旋構造と強磁性構造の競合によって，どちらが支配的であるか決定される。無論，ゼロ磁場では螺旋磁気構造が形成され，十分に強い磁場では強制強磁性となる。磁化が連続的に上昇したように，その磁気構造は連続的に強制強磁性となる。

図 1.3(a), (b) に，キラルソリトン格子の模式図とその周期の磁場依存性を示す。ゼロ磁場で形成された螺旋磁気構造は，磁場の増加に伴って強磁性配列のドメインが増加していき，臨界磁場 H_{c} 以上で強制強磁性となる。このように，キラルソリトン格子の周期は磁場によって変調

図 1.4　(a) Lattice chiral XY モデルにおける磁化の温度依存性の理論計算 [7]。横軸の温度は，臨界温度 T_c で規格化されている。(b) 一軸キラル螺旋磁気構造に対して，螺旋軸に垂直に磁場を印加した場合の磁化曲線の理論計算 ($T = 0\,\mathrm{K}$)[5, 7–9]。横軸の磁場は臨界磁場 H_c^x で規格化されており，縦軸は飽和磁化 $M(H_\mathrm{c}^x)$ で規格化して表示している。

することができる。その磁場依存性が (b) であり，磁場の増大とともに徐々に周期が長くなり，H_c 近傍で急激に発散する。図 1.4(a), (b) は，理論計算による，一軸キラル螺旋構造が発現した場合の磁化の温度依存性および磁場依存性である [7–9]。横軸の温度，磁場はともに，秩序温度 T_c と臨界磁場 H_c^x で規格化されている。(a) に示すように，磁化は温度の減少に伴って T_c で急激に上昇する強磁性的な振る舞いを示す。その直後，特徴的なピーク構造を示して緩やかに減少する。この折れが生じた温度以下で，キラルソリトン格子が発達する。(b) の磁化過程については，H_c に向かって磁化が下に凸の曲線を描きながら連続的に上昇し，H_c 以上で飽和する。このように特徴的な磁化の振る舞いは，キラル螺旋磁性体を見出すための間接的な手掛かりとなる。

1.1.5　無機キラル磁性体

これまで，キラル磁性の発現には，キラル結晶構造をもつ物質が不可欠であることを述べてきた。キラリティを有する物質は，有機化合物においては膨大な量があり，不斉合成技術も十分に発展している [10]。無機化合物においては，キラル分子の導入などといった「物質の設計」という概念はなく，キラル物質の合成法も確立されていない。このため，無機物のキラル磁性体は，数例に留まっているのが現状である。

表 1.1 に，現在までに見出されている無機キラル磁性体の空間群やその転移温度，螺旋周期をまとめる。立方晶系のキラルな空間群の場合，螺旋軸は $< 111 >$ 方向であり，その数は 4 本となる。一例として，MnSi は磁気秩序温度 $T_{\mathrm{M}} = 29.5\,\mathrm{K}$ のキラル螺旋磁性体である。この物質の磁場–温度相図を図 1.5 に示す。T_{M} 直下で磁場を印加すると，A-phase と呼ばれる非自明な磁気相が現れ，この相の磁気構造は長年に亘り関心を集めてきた [11]。その後，図 1.6 に示すように，A-phase における磁気構造が明らかとなった。この磁気構造は，磁気モーメントが渦状に配列し，その渦が格子状に分布することから，スキルミオン格子と名付けられた。1 つのスキルミオンは，直径数十 nm の磁気渦であり，トポロジカル的に極めて安定なスピン構造である [12]。現在では，FeGe[13] や $\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x\mathrm{Si}$[14]，$\mathrm{Cu_2OSeO_3}$[15, 16] においてもスキルミオン格子が見出されている。また，最近では，スキルミオンが約 $10^6\ \mathrm{A/m^2}$ の極めて低い電流密度で駆動できることが分かり，新しい磁気記録デバイスへの応用の観点からも，研究が活発化している [17]。

表 1.1　無機キラル磁性体の結晶系，空間群，磁気秩序温度 T_{M}，ゼロ磁場での螺旋周期 $L(0)$。

Compound	Crystal class	Space group	T_{M} (K)	$L(0)$ (Å)	Ref.
$\mathrm{Cr_{1/3}NbS_2}$	Hexagonal	$P6_322$	127	480	[18, 19]
$\mathrm{CsCuCl_3}$	Hexagonal	$P6_122$ or $P6_522$	10.5	220	[20, 21]
MnSi	Cubic	$P2_13$	29.5	180	[22]
FeGe	Cubic	$P2_13$	279	700	[23]
$\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{Co}_x\mathrm{Si}$	Cubic	$P2_13$	59	250	[24, 25]
$\mathrm{Cu_2OSeO_3}$	Cubic	$P2_13$	58.8	620	[15, 16]
$\mathrm{YbNi_3Al_9}$	Trigonal	$R32$	3.4	34	[26–29]

一方，六方晶や三方晶系では，螺旋軸は c 軸であり，一軸キラル螺旋構造が発現する。この中でも，キラルソリトン格子が形成されることが明らかとされ，理論 · 実験の面から多くの研究がなされているのが $\mathrm{Cr_{1/3}NbS_2}$ である。図 1.7 は，その結晶構造である。2H 型 $\mathrm{NbS_2}$ に Cr 原子がインターカレートされた六方晶系であり，空間群は $P6_322$ である。この系では，+3 価の Cr イオンが $S = 3/2$ の局在スピンをもち，磁性を担う。図 1.8 は，螺旋軸である c 軸に磁場を印加した場合の，様々な磁場における磁化の温度依存性である [19]。2.5 kOe 以下の磁場において，$T_{\mathrm{c}} = 127\,\mathrm{K}$ 付近に磁化の折れが観測される。この振る舞いは，図 1.4(a) に示した磁化の温度依存性に類似している。図 1.9 は磁化過程であり，磁場は螺旋軸に垂直である。4.2 K におい

図 1.5　MnSi の温度–磁場相図 [12]。

図 1.6　左図の A-phase における磁気構造の実空間描写であるスキルミオン格子 [12]。

て，磁化は連続的に上昇し，$H_c \sim 1.5\,\mathrm{kOe}$ で飽和して強制強磁性状態となる。温度上昇に伴って，磁化の値が小さくなるとともに転移が不明瞭となり，T_c 付近あるいはそれ以上の温度では，磁化はほぼ直線的に増加する。(b) は，一例として 77 K における磁化過程である。このような下に凸に磁化が増大する振る舞いは，図 1.4(b) で示した lattice chiral XY モデルにおける磁化過程の理論計算とよく似ている。

2012 年，戸川らは，ローレンツ TEM 及び小角電子散乱を用い，$Cr_{1/3}NbS_2$ においてキラルソリトン格子の実空間観察に成功した [30]。また，磁化測定や磁気抵抗測定から，その磁気相図も明らかとされている。図 1.10 は，磁気抵抗測定から決定された $Cr_{1/3}NbS_2$ の磁気相図である。T_c 以下で螺旋軸に垂直に磁場を印加すると，キラルソリトン格子相が出現し，約 2 kOe 以上で強制強磁性相へ移る。常磁性相と強制強磁性相の境界は，磁化測定からは検出されておらず，磁気抵抗の温度依存性の異常から決定されている。

キラルソリトン格子は，スキルミオンと同様に，次世代の磁気メモリへの応用も期待されている。図 1.3(a) に示したように，キラルソリトン格子では，磁気モーメントのねじれの数が磁場によって減少していく。最近，$Cr_{1/3}NbS_2$ のマイクロメートルオーダーまで微細加工された試料において，電気抵抗が磁場に対して離散的に変化することが発見された [31]。これは，いわばねじれの数を離散的な電気信号として検出したということであり，デバイスへの応用へ向けた研究だけでなく，そのメカニズムや基礎物性の解明も急務である。

このように，キラル結晶構造をもつ磁性体に現れる特異なスピン状態は，結晶キラリティよって保持される極めて安定な磁気秩序であり，新しいスピントロニクス現象の開拓といった観点か

図 1.7　$Cr_{1/3}NbS_2$ の結晶構造 [31]。

図 1.8　$Cr_{1/3}NbS_2$ の螺旋軸に垂直に磁場を印加したときの磁化の温度依存性 [19]。

図 1.9　(a) $Cr_{1/3}NbS_2$ の螺旋軸に垂直に磁場を印加したときの，様々な温度における磁化の磁場依存性 [19]。(b) は，77 K における磁化過程である。

らも，その基礎的な物理を理解する必要性は高い。しかし，これまで見出されてきた無機キラル磁性体は例が少なく，また，全てが d 電子系の化合物である。

図 1.10　$Cr_{1/3}NbS_2$ の螺旋軸 (c 軸) に磁場を印加した場合の磁気相図 [32]。PM: 常磁性相, CSL: キラルソリトン格子相, Forced FM: 強制強磁性相

我々の研究グループは，希土類金属間化合物の物質開発とその電子物性の研究を行っている。その中で，イッテルビウム–遷移金属–アルミニウムあるいはガリウム系三元化合物の物質探査において，$YbNi_3X_9 (X = \mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$ の単結晶合成に成功した [26, 33, 34]。$YbNi_3Al_9$ は，電子比熱係数 $\gamma \sim 100\,\mathrm{mJ/molK^2}$，ネール温度 $T_\mathrm{N} = 3.4\,\mathrm{K}$ の重い電子系反強磁性体である。一方，Al を同族元素の Ga とした $YbNi_3Ga_9$ は，近藤温度 $T_\mathrm{K} = 570\,\mathrm{K}$ の価数揺動物質となる。$YbNi_3X_9$ は典型的な近藤格子系化合物として，強相関電子系の観点から様々な研究が成されてきた [35–39]。一方で，我々は $YbNi_3Al_9$ の偏極中性子回折実験を行い，T_N 以下でキラル螺旋磁気構造を形成していることを明らかとした [40]。我々の知る限り，無機金属の f 電子系化合物において $YbNi_3Al_9$ は世界初のキラル磁性体である。表 1.1 に示したように，$YbNi_3Al_9$ の空間群は $R32$ であり，その螺旋周期は約 34 Å である。この周期は，他の d 電子系キラル磁性体に比べて一桁程度短いことが分かる。一般に，反対称磁気相互作用である DM 相互作用は，対称交換相互作用に比べて小さく，格子定数よりも一桁から二桁ほど長周期な螺旋構造を形成することが知られている。f 電子系におけるキラル磁性の研究は理論 · 実験ともに例はなく，d 電子系と本質的に何が異なるかを明らかとするため，基礎的な物性を理解する必要がある。$YbNi_3Al_9$ は，このテーマに対して恰好の舞台を与え得る。次節から，本研究で着目する $YbNi_3Al_9$，及びその関

連物質について述べる。

1.2　研究背景: 一軸キラル螺旋磁性体 $YbNi_3Al_9$

$YbNi_3Al_9$ は，我々が発見した重い電子系のキラル螺旋磁性体であり，その磁気秩序温度は $T_N = 3.4\,\mathrm{K}$ である。本節では，$YbNi_3Al_9$ の結晶構造や基礎電子物性，及びその磁気構造について述べる。

1.2.1　結晶構造

$YbNi_3Al_9$ は，三方晶 $ErNi_3Al_9$ 型構造をもつ。この構造は，1993 年に Gladyshevskii ら，2008 年には Lutsyshyn らによって報告されている [41, 42]。結晶の空間群は $R32$ であるため，空間反転中心及び鏡映面を持たないキラル構造である。結晶構造を図 1.11 に，また，原子位置を表 1.2 に示す。この構造において，Yb 及び Ni は 1 サイトであり，Al が 6 サイトを有する。図 1.11(a) は $YbNi_3Al_9$ の単位胞であり，格子定数は $a = 7.2595(1)\,\text{Å}, c = 27.3068(3)\,\text{Å}$ である [26, 27]。$YbNi_3Al_9$ の結晶構造は，系の磁性を担う Yb を含む Yb_2Al_3 層，非磁性の Ni 層及び Al 層から構成される。Ni 層と Al 層では，Ni 及び Al 原子は三角構造に配列する。Yb_2Al_3 層では，Yb 原子がハニカム構造を形成する。この 3 層が，図 1.2(a) に示す順で最密となるように c 軸方向に積層する。Yb_2Al_3 層は，計 7 枚の Ni, Al 層によって隔てられている。空間群 $R32$ の場合，守谷ルールから，DM ベクトル $\boldsymbol{D}$ の向きは c 軸に平行，または反平行となる [2]。

図 1.11(b) は，$YbNi_3Al_9$ の Yb_2Al_3 層のみを取り出して描いた結晶構造である。Yb 原子のつくるハニカム構造の中心に，Al 原子による小さな三角形が配置される。このため，表 1.2 に示すように Yb サイトの対称性は 3. であり，局所的にも反転中心を失っている。また，ハニカム面内において，最隣接 Yb 原子間距離は $r_1 = 4.1875\,\text{Å}$ であり，第二及び第三隣接距離はそれぞれ $r_2 = 7.2530\,\text{Å}, r_3 = 8.3750\,\text{Å}$ である。一方，面間の Yb 原子間距離 ($r_4 = 9.0940\,\text{Å}$) は r_1 と比較して 2 倍以上離れており，結晶構造は二次元性を有する。

次に，$YbNi_3Al_9$ の結晶キラリティについて述べる。図 1.12 は，$YbNi_3Al_9$ の結晶中における Yb 原子の周辺環境を表しており，左側が R 体，右側はその鏡像である S 体である。下段は，その局所構造を結晶の c 軸から見た図である。$6c$ サイトにある Yb は，Al5 による三角形に囲まれており，また，Ni もしくは Al6 で構成される三角プリズムの中に位置している。この系で結晶学的なキラリティを担うのは主軸上にない原子であり，表 1.2 と対応して，Ni($18f$), Al4($9d$),

図 1.11　(a) $YbNi_3Al_9$ の単位胞。大・中・小の原子がそれぞれ，Yb，Ni，及び Al に対応する。赤の矢印は，DM のベクトルの向きを表す。(b) $YbNi_3Al_9$ におけるハニカム構造。r_1, r_2, r_3 はそれぞれ，最隣接，第二隣接，及び第三隣接の Yb 原子間距離を表し，r_4 は c 軸方向の最隣接 Yb 間距離を表す。

表 1.2　$YbNi_3Al_9$ の原子位置，原子変位パラメータ U_{iso}，及び各サイトの占有率。

Site	Wyck.	Sym.	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Yb	6c	3.	0	0	0.166875(3)	0.00581(2)	1
Ni	18f	1	0.33330(4)	0.00686(4)	0.085228(9)	0.00524(5)	1
Al1	6c	3.	0	0	0.38720(3)	0.0078(1)	1
Al2	6c	3.	0	0	0.28179(3)	0.0066(1)	1
Al3	6c	3.	0	0	0.05202(3)	0.0067(1)	1
Al4	9d	.2	0.3340(1)	0	0	0.0092(2)	1
Al5	9e	.2	0.21006(9)	0	0.5	0.0060(2)	1
Al6	18f	1	0.33342(9)	0.33582(9)	0.09991(3)	0.0068(2)	1

Al5(9e), Al6(18f) がそれに当たることが分かる。これらの原子がそれぞれ，c 軸方向に沿って螺旋を描きながら配置され，その螺旋の向きによって R 体と S 体が形成される。

以上のように，$YbNi_3Al_9$ は空間群 $R32$ のキラル結晶構造をもち，c 軸方向に一軸性の DM ベクトル有する。このため，c 軸に沿った一軸性のキラル螺旋磁気構造を形成し得る物質である。次節では，$YbNi_3Al_9$ の基礎物性，及びその磁気構造について述べる。

図 1.12　$YbNi_3Al_9$ の R 体，及びその鏡像である S 体における Yb 原子周辺の局所構造。下段は，結晶の c 軸方向から見た Yb 原子の周辺環境である。

1.2.2　基礎電子物性とキラル螺旋磁気構造

$YbNi_3Al_9$ の電気抵抗率，比熱や磁化などの基礎物性は，我々のグループが過去に報告している [26, 33, 34]。図 1.13(a), (b) に，$YbNi_3Al_9$ の電気抵抗率，及び磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T と磁気エントロピー S_{mag} の温度依存性を示す。両者とも，横軸の温度は対数目盛で表示している。電気抵抗率は，温度 100 K 以下から近藤効果に典型的な $-\log T$ 依存性を示し，40 K 付近で極大を示す。その後温度の減少に伴って単調に減少し，磁気秩序温度 $T_{\mathrm{N}} = 3.4$ K 以下で急激に減少する。図 1.13(b) に示す磁気比熱は，18 K 付近に緩やかな極大を示し，T_{N} において明瞭な λ 型のピークを示す。C_{mag}/T の緩やかな極大は，結晶場により分裂した基底二重項に由来するショットキー比熱である。また，一点鎖線で示す曲線は，電子比熱及び反強磁性マグノンによる比熱を仮定して計算された結果である。この計算から，電子比熱係数 γ が約 100 mJ/molK^2 と見積もられている。このように，$YbNi_3Al_9$ は典型的な近藤格子系化合物である。

次に，磁気特性について述べる。図 1.14 は，磁場 1 kOe における $YbNi_3Al_9$ の逆帯磁率の温度依存性である。いずれの帯磁率も約 50 K 以上でキュリー・ワイス則に従い，Yb イオンは +3

図 1.13　(a) 電流を a 軸及び c 軸に流した場合の $YbNi_3Al_9$ の電気抵抗率の温度依存性。細い実線は，非磁性参照物質 $LuNi_3Al_9$ の抵抗率を差し引いて算出した抵抗率の磁気散乱成分を表す。(b) 磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T，及び磁気エントロピー S_{mag} の温度依存性。破線はショットキー比熱の寄与を表し，一点鎖線は磁気秩序状態における比熱のモデルフィッティングの結果を指す。[26]

図 1.14　$YbNi_3Al_9$ の a 軸及び c 軸に磁場 1 kOe を印加したときの逆帯磁率の温度依存性。挿入図は，温度 10 K 以下の帯磁率の拡大図である。[26]

図 1.15　$YbNi_3Al_9$ における，a 軸及び c 軸に磁場を印加した場合の温度 2 K での弱磁場領域の磁化過程。挿入図は，磁場 55 kOe までの強磁場領域の磁化過程である。[26]

価であることが見積もられている。挿入図に示すように，$H \parallel c$ の帯磁率は T_N 以下でほぼ一定であり，$H \parallel a$ の帯磁率は減少しているため，反強磁性秩序の磁化容易軸はハニカム面内となる。図 1.15 に，温度 2 K における $YbNi_3Al_9$ の磁化過程を示す。磁場 2.5 kOe 以下を拡大して

図 1.16　$YbNi_3Al_9$ の T_N 以下での磁気構造。CW は時計回り螺旋であり，CCW は反時計回りの螺旋磁気構造である。右側の図は，Yb_2Al_3 層を c 軸方向から見た場合の磁気構造である。

表示している。$H \parallel c$ のとき，磁化は磁場に対して直線的に増大する。一方，a 軸方向に磁場を印加すると，臨界磁場 $H_c = 1\,\mathrm{kOe}$ でメタ磁性転移を示して磁化が飽和する。挿入図は，磁場 55 kOe までの磁化曲線である。$H \parallel c$ の場合，磁化は 55 kOe まで概ね直線的に上昇し続けるが，$H'_c = 10\,\mathrm{kOe}$ で小さな異常を示す。

我々はこれまでに，$YbNi_3Al_9$ の偏極中性子回折測定を行い，T_N 以下でキラル螺旋磁気構造を形成することを明らかとしている [40]。$YbNi_3Al_9$ の磁気構造を図 1.16 に示す。磁気伝播ベクトルは $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.8)$ であり，ゼロ磁場における螺旋構造の周期は，$L(0) = 34\,\text{Å}$ である。また，右図に示すように，ハニカム構造を 2 つの副三角格子に分けて考えると，互いの磁気モーメントは約 20° の角度を成しており，この構造が c 軸方向に沿って 96° ずつねじれながら一軸の螺旋構造を形成する。この磁気構造は，空間群 $R32$ の場合に DM ベクトルが c 軸に向くことに矛盾しない。見積もられた Yb イオンの秩序モーメントの大きさは，$\mu_{Yb} = 1.19(6)\mu_B$ である。この値は，図 1.15 で示した磁化過程の臨界磁場 $H_c = 1\,\mathrm{kOe}$ における磁化の値にほぼ等しい。螺旋軸に垂直な a 軸に磁場を印加した際に観測されるメタ磁性転移は，キラル螺旋磁気構造が破壊されて強制強磁性状態となる磁気構造転移である。

1.3 研究背景: $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子の形成

最近，松村らによって，$YbNi_3Al_9$ の Ni を Cu で数 % 置換した物質が，磁場中でキラルソリトン格子を形成することが明らかとされた [28]。本節では，$YbNi_3Al_9$ における Ni への元素置換がその磁性に与える影響を述べ，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子について説明する。

1.3.1 $YbNi_3Al_9$ における Ni サイトへの Cu 置換効果

第 1.2.2 節で述べたように，$YbNi_3Al_9$ のキラル螺旋磁気構造は外部磁場に敏感であり，1 kOe という極めて低い磁場で螺旋構造が破壊され，強制強磁性状態となる。我々は，$YbNi_3Al_9$ の Ni サイトへ，周期表中で電子数の 1 つ多い Cu を置換することで，磁気秩序温度 T_N や臨界磁場 H_c を増大させられることを明らかとしている [27]。$YbNi_3Al_9$ の Ni に対して，Cu を最大 6 % まで置換した試料の単結晶を得られる。図 1.17 は，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9(x = 0, 0.02, 0.04, 0.06)$ の比熱の温度依存性である。置換量の増加に伴って T_N は徐々に増大し，6 % 置換試料では，$T_N = 6.4$ K に達する。本節では，キラルソリトン格子に特有な磁気特性が顕著に現れる $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ を取り上げ，その磁化の振る舞いについて述べる。

我々は，フラックス法によって $YbNi_3Al_9$ と $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の単結晶合成を行い，その格子定数や結晶のキラリティ，及び磁性を報告している [27]。Ni を Cu で 6 % 置換することで，格子定数は a 軸，c 軸ともに僅かに伸びる。これは，Ni よりも Cu のイオン半径が大きいことに起因する。結晶の絶対構造の指標であるフラックパラメータ (Enantiomorph-polarity)x[43] は，$YbNi_3Al_9$ 及び $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の両者とも誤差の範囲内で 0 である。これは，物質の結晶構造がキラルであることを示す。

次に，磁化の振る舞いを $YbNi_3Al_9$ と比較する。図 1.18 は，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の温度 2 K における磁化過程である [27]。螺旋軸に垂直な a 軸に磁場を印加した場合，図 1.15 に示した $YbNi_3Al_9$ の磁化過程と比較すると，臨界磁場 H_c が 10 kOe まで増大する。弱磁場領域で磁化の立ち上がりが見られ，H_c に向かって下に凸の曲線を描きながら連続的に磁化が増大し，H_c 以上で飽和する。弱磁場での磁化の上昇には試料依存性があり，立ち上がりが全く観測されずに

図 1.17　$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9 (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06)$ の比熱の温度依存性。

図 1.18　$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の温度 2 K における，a 軸及び c 軸に磁場を印加したときの磁化過程 [27]。

ゼロ磁場から下に凸に磁化が上昇する場合もある [27]。これは，試料中での Cu 濃度の不均一性が一つの要因として挙げられる。磁場を c 軸に平行に印加したとき，磁場に対して磁化は緩やかに増大する振る舞いであり，$YbNi_3Al_9$ の場合と類似している。同様に，$H_c' = 9\,\mathrm{kOe}$ で小さな異常が観測される。図 1.19 は，(a) $YbNi_3Al_9$ 及び (b) $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の螺旋軸に垂直

図 1.19　(a) $YbNi_3Al_9$ 及び (b) $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁化の温度依存性 [27]。印加磁場方向は螺旋軸である c 軸に垂直であり，横軸の温度はそれぞれの磁気秩序温度で規格化して表示している。

に磁場を印加したときの磁化の温度依存性である [27]。横軸の温度は，それぞれの物質の磁気秩序温度で規格化されている。また，図中の H_m は，温度 2 K における臨界磁場である。両物質とも，$H/H_m \leq 1.0$，すなわち H_c 以下の磁場のとき，矢印で示すように磁化は特徴的なピークもしくは折れを示す。このピーク位置の温度は，その温度における磁化過程の臨界磁場 H_m と対応している。これは，磁化がピークを示す温度以下で，螺旋磁気構造が発達することを意味する。磁化過程で観測された下に凸で磁化が上昇する振る舞いや，磁化の温度依存性における特徴的なピーク構造は，キラルソリトン格子に特有な振る舞いであり，図 1.4 に示した理論計算だけでなく，$Cr_{1/3}NbS_2$[9, 19] や CuB_2O_4[44] など，一軸キラル螺旋磁性体で実験的にも観測されている。

以上のように，$YbNi_3Al_9$ の Ni を Cu で 6 % 置換することで，秩序温度や臨界磁場が増大する。特に，T_N は 2 倍程度の増加であるのにも関わらず，2 K における H_c は 10 倍も増強される。また，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ ではキラルソリトン格子に特有な磁気特性が顕著に現れており，その磁場中での磁気構造に興味が持たれる。

1.3.2 $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子

前節で述べたように, $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ では, 磁場中でキラルソリトン格子が形成されている可能性が高い。2017 年, 松村らは, 円偏光を用いた共鳴 X 線散乱により, $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ の結晶キラリティと螺旋磁気構造のヘリシティの関係を明らかとした [28]。その結果，結晶構造と磁気構造のキラリティが一対一に対応することを見出した。また，Cu を置換した物質で，磁気衛星反射の高調波成分の検出に成功した。このことは，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ がキラルソリトン格子を形成する根拠に他ならない。

図 1.20(a)–(f) は，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9(x = 0, 0.02, 0.04, 0.06)$ における $(0, 0, l)$ 逆格子スキャンの温度依存性から決定された，磁気伝播ベクトル $(0, 0, q)$ の温度依存性，及び Cu 濃度 x 依存性である。(a), (b) について，$x = 0(YbNi_3Al_9)$ 及び $x = 0.02$(Cu-2 %) では，温度の減少とともに螺旋の波数 q 値が減少し，最低温で飽和する傾向を示す。$x = 0$ について，最低温では $q \sim 0.818$ となる。これは，中性子回折による結果 ($\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.8)$) と矛盾しない [40]。(c), (d) について，$x = 0.04$(Cu-4 %) と $x = 0.06$(Cu-6 %) では，温度依存性が異なる。伝播ベクトルの q 値は温度の降下とともに増加し，最低温で飽和傾向を示す。(e) は，磁気反射の規格化強度の温度依存性であり，いずれの Cu 濃度においても，磁気秩序温度に向かって減少してゼロとなる。(f) は，最低温での螺旋の波数 q，及び対応する螺旋周期 $L(0)$ の x 依存性である。q 値は，Cu 濃度の増加に伴って単調に減少し，$x = 0.06$ では $q \sim 0.445$ となる。これに対応して，磁気構造の螺旋周期は x に伴って長くなり，$x = 0.06$ では $L(0) \sim 62$ Å となる。$YbNi_3Al_9$ の周期 ($L(0) \sim 34$ Å) と比較すると，Cu-6 % 置換試料は約 2 倍の長周期構造を形成する。

次に，$x = 0.06$ 試料の c 軸に垂直に磁場を印加した場合について，図 1.21(a), (b) に逆格子スキャン $(0, 0, 21 - q)$ 及びその 2 倍高調波 $(0, 0, 21 - 2q)$ の磁場依存性を示す。$(0, 0, 21 - nq)$ は，空間群 $R32$ の反射条件 $-h + k + l = 3n$ (n: 整数) を満たすブラッグ反射 $(0, 0, 21)$ に付随する磁気超格子反射である。(a) の基本波及び (b) の 2 倍高調波の両者とも，磁場の増加とともに $(0, 0, 21)$ の位置に向かって移動する。ゼロ磁場から臨界磁場 $H_c = 10$ kG に向かって，基本波は強度が徐々に減少する。一方，高調波 $2q$ のピークは磁場中でのみ観測され，そのピーク強度は磁場の増大とともに徐々に増加する。

他の Cu 濃度も含め，伝播ベクトルの波数 q，及び基本波 q，2 倍高調波 $2q$ ピーク強度の磁場依存性を図 1.22 に示す。いずれの Cu 濃度においても，螺旋の波数である q 値は磁場の増加

図 1.20　(a)–(d) $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ のゼロ磁場における磁気伝播ベクトル $(0, 0, q)$ の温度依存性。鉛直の破線は，磁気秩序温度 T_N を表す。(e) 規格化された磁気散乱強度の温度依存性。(f) 螺旋の波数 q 値及び磁気構造の螺旋周期の Cu 濃度依存性。[28]

とともに緩やかに減少し，臨界磁場近傍では急激に減少する。$x = 0.06$ の場合のみ，H_c近傍の 9 kG から 9.5 kG に亘って，$q = 0.375 = 3/8$ の格子整合な波数が維持される。この要因については，現段階では明らかでない。右側の積分強度についても，磁場の増大とともに緩やかに減少し，臨界磁場付近で急速に抑制されて観測されなくなる。一方，$2q$ ピークの強度は，磁場とともに徐々に増大する。$2q$ の成分は，$x = 0.02$ 試料においても観測される。尚，最も明瞭に $2q$ が観測される $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ では，臨界磁場 H_c 直下の 9.5 kG において $3q$ の高調波も検出されている。

一般に，一軸キラル螺旋磁性体におけるキラルソリトン格子の形成は，キラルサインゴルドン模型によって説明される [7]。実際に $Cr_{1/3}NbS_2$ においてこの模型が適用されおり，螺旋周期の磁場依存性を再現している [5, 6, 30]。松村らは，図 1.22 に示した $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の伝播ベクトル (螺旋周期) の磁場依存性についてこの理論を用い，実験結果をよく再現することを

図 1.21　(a) 温度 1.6 K における，$\mathrm{Yb}(\mathrm{Ni}_{0.94}\mathrm{Cu}_{0.06})_3\mathrm{Al}_9$ の右円偏光による磁気反射 $(0,0,21-q)$ の磁場依存性。(b) $(0,0,21-q)$ の 2 倍高調波ピーク $(0,0,21-2q)$ の磁場依存性。印加磁場はいずれも，螺旋軸の c 軸に垂直である。[28]

示している [28]。以上のように，$\mathrm{Yb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Cu}_x)_3\mathrm{Al}_9$ は f 電子系の無機金属間化合物において世界初のキラル磁性体であり，磁場中でキラルソリトン格子を形成する物質系である。

1.4　研究背景: キラル結晶 $R\mathrm{Ni}_3X_9(R=$ 希土類元素$, X=\mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$

前節までに，$\mathrm{YbNi}_3\mathrm{Al}_9$ 及びその置換系 $\mathrm{Yb}(\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{Cu}_x)_3\mathrm{Al}_9$ の物性と磁気構造について述べた。これまで無機キラル磁性体の研究は，理論・実験ともに d 電子系に限られ，f 電子系における研究例は皆無である。

我々のグループは，フラックス法を主な手法として，キラル結晶構造をもつ希土類金属間化合物の物質開発を行ってきた。その一端として，$\mathrm{YbNi}_3\mathrm{Al}_9$ と同様の結晶構造をもつ一連の化合物 $R\mathrm{Ni}_3X_9(R=$ 希土類元素$, X=\mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$ の単結晶合成に成功している。$X=\mathrm{Al}$ の場合，$R=\mathrm{Gd}-\mathrm{Lu}$ の範囲で単結晶が得られ，$X=\mathrm{Ga}$ の場合にはさらに $R=\mathrm{Nd}, \mathrm{Sm}$ について単結晶を得ることができる [26, 34, 45–47]。本節では，これらの化合物の基礎電子物性について述

図 1.22　左段: $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ における伝播ベクトルの波数 q の磁場依存性。右段: 基本波 q 及び 2 倍高調波 $2q$ の積分強度の磁場依存性。$2q$ ピークの強度については，4 倍して表示している。[28]

べる。

1.4.1　格子定数

RNi_3X_9 は，自己フラックス法によって単結晶を得ることができる。これらは三方晶 $ErNi_3Al_9$ 型の結晶構造を有し，空間群 $R32$ のキラルである [34, 45, 48]。図 1.23(a)–(c) は，RNi_3X_9 の希土類元素 R に対する格子定数 a, c，及び単位胞体積 $V(=\sqrt{3}a^2c/2)$ である [48]。格子定数と単位胞体積の両者とも，重希土類側に向かって減少するランタノイド収縮の振る舞いを示す。$YbNi_3Ga_9$ に関しては，特に c と V がランタノイド収縮から大きく逸脱する。これは，$YbNi_3Ga_9$ の Yb イオンの価数が +2 価に近いことが考えられる。実際に，$YbNi_3Ga_9$ は非磁性基底状態を示すパウリ常磁性体であり [26, 37, 39]，硬 X 線光電子分光の研究から，Yb イオンの価数は +2.59 と見積もられている [35]。

図 1.23　$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の温度 293 K における格子定数 (a) a, (b) c 及び (c) 単位胞体積 $V(=\sqrt{3}a^2c/2)$[48]。

1.4.2　磁気特性

非磁性基底状態となる Lu 化合物と $\mathrm{YbNi}_3\mathrm{Ga}_9$ を除いて，$R\mathrm{Ni}_3X_9$ は約 25 K 以下で磁気秩序を示す。比熱測定から決定した，$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の磁気秩序温度と de Gennes 因子の関係を図 1.24 に示す。磁気秩序温度は，概ね de Gennes 因子の増加に対応して変化していることが分かる。

次に，表 1.3 に，$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の磁性及び磁化容易軸をまとめる。希土類元素 R の違いによって，$R\mathrm{Ni}_3X_9$ は反強磁性や弱強磁性，キラル螺旋磁性など，様々に磁気秩序を示す。R = Gd の場合

図 1.24　$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の磁気秩序温度と de Gennes 因子 $(g-1)^2J(J+1)$ の関係。g はランデの g 因子であり，J は 3 価の希土類イオンの全角運動量量子数である。

を除いて，いずれの物質も結晶場による大きな磁気異方性を示す。Gd^{3+} イオンにおいては，LS 結合の描像では軌道角運動量量子数が $L=0$ となり，結晶場の影響が無視できるため，磁気異方性が小さいと考えられる。また，X の違いとは無関係に，R が同じであれば磁気異方性が共通することが分かった。最近では，Silva らによって，$R\mathrm{Ni}_3\mathrm{Ga}_9(R=\mathrm{Tb,Dy,Ho,Er})$ について結晶場分裂が明らかとされ，それに起因する強い磁気異方性が報告されている [49]。

本研究の主眼であるキラル磁性の観点では，空間群 $R32$ において，DM ベクトルは c 軸に平行となる [2]。式 (1.1) を考慮すると，磁気モーメントが c 軸に平行である場合を除いて，DM 相互作用が許容される。従って，c 軸方向に一軸的なイジング磁性を示す $R=\mathrm{Er,Tm}$ の場合を除いて，キラル螺旋やキャント磁気構造が発現し得る。

1.5　キラル金属磁性体における DM 相互作用

これまで見出されてきた MnSi や $\mathrm{Cr}_{1/3}\mathrm{NbS}_2$ は d 電子系の遍歴強磁性体であり，$\mathrm{Cu}_2\mathrm{OSeO}_3$ は絶縁体である。元々，DM 相互作用の理論は，α-$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ などといった絶縁体を前提に発展してきた [1, 4]。一般に，対称磁気相互に僅かに反対称 (DM) 相互作用が重畳するため，磁気構造における螺旋のピッチ角は非常に小さいことが知られている。事実，表 1.1 に示したように，キ

表 1.3　$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の磁性 (AF: 反強磁性, WF: 弱強磁性, PP: パウリ常磁性)，及び磁化容易軸 [34, 45–47]。

	$X = \mathrm{Al}$		$X = \mathrm{Ga}$	
R	Magnetism	Easy axis	Magnetism	Easy axis
Nd	—	—	AF	$\perp c$
Sm	—	—	AF	$\parallel c$
Gd	WF	$\perp c$	AF	$\perp c$
Tb	WF	$\perp c$	AF	$\perp c$
Dy	AF	$\perp c$	WF (Canted AF)	$\perp c$
Ho	WF	$\perp c$	WF	$\perp c$
Er	AF	$\parallel c$	AF	$\parallel c$
Tm	AF	$\parallel c$	AF	$\parallel c$
Yb	Chiral helix	$\perp c$	PP	—
Lu	PP	—	PP	—

ラル螺旋磁気構造は，格子定数と比較して一桁から二桁ほど長周期に亘って形成される。しかし，$\mathrm{YbNi}_3\mathrm{Al}_9$ の螺旋周期は d 電子系化合物と比較して非常に短い，つまり螺旋のピッチ角が大きい。結晶のキラリティは，その構造がキラルであるか · ないかの 2 択によって明確に決定される。一方，キラル螺旋磁気構造のピッチ角，すなわち “磁気モーメントのねじれ度” は，対称磁気相互作用と DM 相互作用の大きさの比によって決定される。このとき，対称磁気相互作用の大きさは磁気秩序温度，DM 相互作用の大きさは臨界磁場に対応すると考えられる。無機金属キラル磁性体において，臨界磁場，いわば DM 相互作用の大きさを決定する要因は何か，この問題については一切明らかとされていない。また，f 電子系では，伝導電子を媒介とした局在スピン間相互作用，いわゆる RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用が磁性を司るのが一般的であり，絶縁体の機構とは全く異なる。

これらの事項を研究するには，同一のキラル構造を有する磁性体を数多く合成し，その構成元素による物性の変化を系統的に明らかとする必要がある。空間群 $R32$ のキラル結晶構造を有する $R\mathrm{Ni}_3X_9$ は，希土類元素 R のもつ局在した f 電子，Ni の d 電子，Al もしくは Ga の p 電子，これらが混成する三元系金属間化合物である。構成元素によってこれらの混成の度合いが変

化し，磁気秩序に影響を与えている可能性が高い。実際に，$R = \mathrm{Yb}$ の場合，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ はキラル磁気秩序を示すが，$\mathrm{YbNi_3Ga_9}$ の基底状態はパウリ常磁性となる。$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ については，第 1.3 節で述べたように，Ni を Cu で置換することで，対称磁気相互作用と DM 相互作用の大きさを変化させられることを明らかとしている。特に，Cu 置換により DM 相互作用が著しく強調され，キラルソリトン格子形成が観測されたことは，キャリアの注入により DM 相互作用が調整できることを示唆する。また，表 1.3 に示したように，$R\mathrm{Ni_3}X_9$ は R の違いによって容易面型の反強磁性や弱強磁性，螺旋磁性，イジング型の反強磁性など，その磁気異方性や秩序状態は様々である。

$R\mathrm{Ni_3}X_9$ の基礎物性を解明し，磁気相図や磁気構造について研究することは，キラル金属磁性体における DM 相互作用を司るパラメータは何か，$3d$ 電子系の遍歴強磁性体や絶縁体との違いは何か，このような未解決の問題に対して新しい知見を与え得る。

1.6　研究目的及び概要

1.6.1　研究目的

本研究では，キラル金属磁性体における DM 相互作用について知見を得ることを目標に，$R\mathrm{Ni_3}X_9(R = \text{希土類元素}, X = \mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$ を研究対象物質とし，以下に示す事柄を研究目的とする。

- 一軸キラル螺旋磁性体 $\mathrm{YbNi_3Al_9}$ 及び $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ の磁場中比熱測定を行い，その磁気相図を明らかとする。

近年，MnSi や $\mathrm{Cr_{1/3}NbS_2}$ の温度–磁場相図が様々な実験及び理論によって明らかとされており，キラル磁気相転移の臨界挙動に注目が集まっている [50–52]。そこで，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ 及び $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ におけるキラルソリトン格子形成の比熱への影響に注目した。$\mathrm{Cr_{1/3}NbS_2}$ の磁気相転移温度は $T_\mathrm{c} = 127\,\mathrm{K}$ と比較的高温であるため，その比熱による磁気秩序の研究は例が少ない [53]。対して，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ 及び $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ の磁気転移温度はいずれも数 K 程度であるため，キラル螺旋構造，及びキラルソリトン格子の形成は明瞭に比熱へ反映されることが期待される。この目的を達成するため，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ 及び $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ の磁場中比熱測定を行う。また，磁場を螺旋軸に垂直，及び平行に印加した場合の磁気相図を明らかとし，$\mathrm{Cr_{1/3}NbS_2}$ と比較する。

- 磁化容易軸をハニカム面内にもつ $DyNi_3Ga_9$ の磁性を明らかとする。

$DyNi_3Ga_9$ はゼロ磁場において，$T_N = 10\,K, T'_N = 9\,K$ で逐次相転移を示す物質である。磁化容易軸はハニカム面内であり，DM 相互作用が寄与したキラル磁性に特有な磁気応答が現れる可能性がある。$DyNi_3Ga_9$ の電気抵抗率や比熱，磁化との比較から基礎電子物性を明らかとする。DM 相互作用のエネルギースケールは小さいため，特に低温・弱磁場領域の磁化の振る舞いに着目し，キラル磁性に特有な磁化異常が生じるかを検証する。同時に，主要な結晶軸について温度–磁場相図を明らかとし，$DyNi_3Ga_9$ の磁気構造についても言及する。

- 磁化容易軸をハニカム面直にもつ $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造を明らかとする。

$ErNi_3Ga_9$ は，$T_N = 6.4\,K$ の反強磁性体であり，その磁気モーメントは c 軸方向に一軸的なイジング型の異方性を示す。c 軸に平行に磁場を印加すると，スピンフリップを伴うメタ磁性転移を示し，強磁性状態となる。このような異方性の場合，その磁気構造に DM 相互作用は寄与しないと考えられる。比熱や磁化，磁気抵抗測定により，メタ磁性転移が電気伝導へ与える影響を明らかとするだけでなく，中性子回折を行い，$ErNi_3Ga_9$ の磁気構造を決定する。

1.6.2　論文の構成

本論文は，前節で示した事項を目的として研究を行った成果を，全六章に亘ってまとめる。

第一章は序論である。本研究のテーマであるキラル磁性について紹介した。また，研究の主眼となる物質 $YbNi_3Al_9$ 及びその置換系 $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$，そしてこれらと同様の結晶構造を有する関連物質 $RNi_3X_9(R = \text{希土類元素}, X = Al, Ga)$ について，その結晶構造や基礎電子物性，磁気構造について述べた。その後，研究目的と本論文の構成を記述した。

第二章は，研究手法および実験方法である。本研究における結晶育成や各物性測定について，その方法や測定条件を記述した。

第三章は，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ のキラルソリトン格子相における比熱についてまとめる。磁場中比熱測定を行い，キラルソリトン格子を形成する温度で比熱が鋭い極大を示すことを明らかとした。その結果から，磁場が螺旋に垂直及び平行な場合について，磁場–温度相図を作成した。$YbNi_3Al_9$ についても同様に磁気相図を明らかとし，比較を行った。また，$Cr_{1/3}NbS_2$ の相図との比較も行い，これらが定性的に類似することを明らかとした。

第四章は，$DyNi_3Ga_9$ の基礎電子物性と磁気相図についてまとめる。X 線回折測定からキラ

ル結晶構造をもつことを確認し，電気抵抗，比熱や磁化などからその電子物性を明らかとした。その結果，$T_{\mathrm{N}} = 10\,\mathrm{K}$，$T'_{\mathrm{N}} = 9\,\mathrm{K}$ で逐次的に相転移を示すことが分かった。また，T_{N} における相転移に電気四重極モーメントの強的秩序を伴う可能性を見出した。磁化測定においては，結晶場によって大きな磁気異方性を示し，多段のメタ磁性転移を伴う複数の磁化プラトーが観測され，その複雑な磁気相図を明らかとした。螺旋軸に垂直に磁場を印加した場合にのみ，弱磁場領域の磁化に弱強磁性的な振る舞いを観測した。中性子回折から低温 · ゼロ磁場相の磁気構造を決定し，ハニカム面内でキャント反強磁性構造を形成することを明らかとした。この結果が磁化測定の結果を支持できること，また，磁化容易軸が DM ベクトルに垂直の場合には，DM 相互作用が磁気構造に寄与し得ることを示した。

第五章では，$\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ の磁性及び磁気構造について述べる。比熱や磁化測定から，本物質が $T_{\mathrm{N}} = 6.4\,\mathrm{K}$ 以下において，磁気モーメントが c 軸方向に一軸的なイジング型の反強磁性を示すことを明らかとした。磁場を c 軸方向に印加すると，約 12 kOe でメタ磁性転移を示し，強制強磁性となることが分かった。中性子回折測定から，磁気構造の伝播ベクトルが $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ であることが分かり，磁気モーメントの大きさの僅かな変調を伴うことを明らかとした。また，$\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ ではキラル磁性に特徴的な磁化の異常は観測されず，DM ベクトルと磁気モーメントが平行である場合に，DM 相互作用が寄与しないという仮定と矛盾しないことを示した。

最後に，第六章において，本研究の総括と今後の展望を示した。

第 2 章

研究手法及び実験方法

本章では，本研究における結晶育成とその物質評価，及び物性測定に関して，その手法と実験方法を述べる。

2.1 単結晶育成

本研究において，全ての物質の単結晶試料はフラックス法により合成した。アルミニウム化合物の合成には Al をフラックスに用い，また，ガリウム化合物には Ga を用いた。我々はこれまでに，$YbNi_3X_9$, $LuNi_3X_9$, RNi_3Al_9 (R=Gd–Lu), 及び $Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) の単結晶合成に成功しており，その育成条件を報告している [26, 27, 34]。

原材料は，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ については Yb : Ni : Cu : Al = 1 : 2.1 : 0.9 : 30，$DyNi_3Ga_9$ と $ErNi_3Ga_9$ の場合には Dy or Er : Ni : Ga = 1 : 3 : 30 のモル比となるように秤量する。尚，原材料の純度は，希土類が 99.9 %，Ni 及び Cu が 99.99 %，Ga もしくは Al は 99.999 % である。秤量した原材料は，石英ウールで蓋をしたアルミナ管へ入れ，石英管で真空封入する二重管構造のアンプルを作成した。このアンプルを電気炉へ入れ，図 2.1 に示すような温度プロファイルを実施した。結晶育成終了後，フラックスは遠心分離によって取り除いた。結晶表面に残留したフラックスは，Al のとき水酸化ナトリウム水溶液，Ga の場合には温めた蒸留水によって除去した。

図 2.1　単結晶育成における石英アンプルの熱処理に用いる温度プロファイル

2.2　物質評価

育成したそれぞれの物質に対し，以下の方法で試料評価を行った。尚，全ての物質は背面反射 Laue 法により単結晶であることを確認し，結晶方位を識別した。

2.2.1　$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$

試料合成を行い，約 4 mm 角の六角平面をもつ厚さ 2 mm 程の大型単結晶育成に成功した。得られた試料をすり潰し，粉末 X 線回折により三方晶 $ErNi_3Al_9$ 型構造をもつことを確認した。測定は室温で行い，Rigaku の X 線回折計 (RINT2000) を用い，波長 $\lambda = 1.5405$ Å の Cu-$K\alpha$ 線を使用した。また，高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) により試料の組成分析を行い，Ni に対して Cu が 6 % 置換されていることを確認した。測定装置には SHIMADZU 製の ICPE-9000 を用い，単結晶試料 (∼ 100 mg) を王水 (濃塩酸：濃硝酸 = 3：1) 中に溶解させ，適宜希釈した溶液を用いた。

2.2.2　$DyNi_3Ga_9$ 及び $ErNi_3Ga_9$

フラックス法により得た $DyNi_3Ga_9$ と $ErNi_3Ga_9$ の単結晶は，約 $2 \times 2 \times 1$ mm^3 の六角平板状であった。これらの物質はキラル結晶であるため，異常分散を用いた単結晶 X 線回折測定に

表 2.1 $DyNi_3Ga_9$ 及び $ErNi_3Ga_9$ の結晶構造解析における精密化パラメータ，格子定数，及びフラックパラメータ。

Chemical composition	$DyNi_3Ga_9$	$ErNi_3Ga_9$
Structure type	Trigonal $ErNi_3Al_9$	
Space group	$R32$ (#155)	
Unit cell parameters		
a (Å)	7.2436(6)	7.2364(4)
c (Å)	27.439(2)	27.411(2)
Unit cell volume (Å^3)	1246.8(3)	1243.1(2)
Formula units per cell	6	
Absorption coefficient μ (mm^{-1})	44.037	45.28
Range of $h,\ k,\ l$	$-9 \leq h \leq 8$	$-8 \leq h \leq 9$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-8 \leq k \leq 9$
	$-34 \leq l \leq 32$	$-34 \leq l \leq 28$
Number of reflections used in refinement	607	588
Flack parameter (Enantiomorph-polarity)	0.95(11)	−0.03(3)
Reliability factor R	0.0340	0.0130
wR	0.0391	0.0133

より絶対構造を決定した。回折データの測定は，CCD 検出器を備えた Bruker 社の X 線三円回折計 (SMART APEX II) を用い，温度 $T = 293$ K で行った。X 線には，波長 $\lambda = 0.7106$ Å の Mo-$K\alpha$ 線を用いた。結晶構造の解析には，汎用のフリーソフトである Jana2006[54] を用い，結晶構造因子を最小二乗法で精密化した。実験条件，及び反射データの解析による精密化パラメータや格子定数を表 2.1 にまとめる。また，決定した $DyNi_3Ga_9$ と $ErNi_3Ga_9$ の原子位置を，表 2.2 及び 2.3 に示す。

解析から，$DyNi_3Ga_9$ 及び $ErNi_3Ga_9$ の結晶構造は，空間群 $R32$ の三方晶 $ErNi_3Al_9$ 型構造であることを確認した。異常分散を用いたことで，絶対構造の指標であるフラックパラメータ x(Enatiomorph-polarity)[43] を決定することができた。フラックパラメータは，結晶のキラリティが解析の際に仮定した構造と同一のキラリティを有する場合に 0，反対のキラリティを有す

表 2.2　単結晶 X 線回折によって決定した $DyNi_3Ga_9$ の原子位置，原子変位パラメータ U_{iso}，及び各サイトの占有率。

Site	Wyckoff position	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Dy	6c	0	0	0.16697(3)	0.0056(3)	1
Ni	18f	0.3335(3)	0.0060(3)	0.08452(6)	0.0049(8)	1
Ga1	6c	0	0	0.38495(9)	0.0065(6)	1
Ga2	6c	0	0	0.28341(9)	0.0059(6)	1
Ga3	6c	0	0	0.05054(9)	0.0063(6)	1
Ga4	9d	0.3331(3)	0	0	0.0084(8)	1
Ga5	9e	0.2084(3)	0	0.5	0.0114(9)	1
Ga6	18f	0.3330(3)	0.3366(3)	0.10000(8)	0.0054(8)	1

表 2.3　単結晶 X 線回折によって決定した $ErNi_3Ga_9$ の原子位置，原子変位パラメータ U_{iso}，及び各サイトの占有率。

Site	Wyckoff position	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Er	6c	0	0	0.167012(8)	0.0080(1)	1
Ni	18f	0.3334(1)	0.00683(9)	0.08491(2)	0.0080(3)	1
Ga1	6c	0	0	0.38521(3)	0.0103(2)	1
Ga2	6c	0	0	0.28337(3)	0.0095(2)	1
Ga3	6c	0	0	0.05077(3)	0.0095(2)	1
Ga4	9d	0.33307(8)	0	0	0.0121(3)	1
Ga5	9e	0.20949(8)	0	0.5	0.0091(2)	1
Ga6	18f	0.3334(1)	0.33690(9)	0.10082(3)	0.0093(2)	1

る場合 1 となる。得られたフラックパラメータは，表 2.1 中に示すように，$DyNi_3Ga_9$ の場合に $x = 0.95(11)$，ErN_3Ga_9 の場合に $x = -0.03(3)$ となり，誤差の範囲内で 1 または 0 となった。

2.3　電気抵抗率及び磁気抵抗効果

電気抵抗率の測定は，電流 $J = 5\,\mathrm{mA}$ での直流四端子法により行い，温度 $1.4 - 300\,\mathrm{K}$ の範囲で測定した。試料の冷却には，^{4}He 冷凍機を用いた。

磁気抵抗効果の測定は，Quantum Design 社の物理特性測定装置 (Physical Property Measurement System; PPMS) を用いて直流四端子法により行った。電流は 5 mA であり，磁場 70 kOe 以下，温度 $2 - 8\,\mathrm{K}$ の範囲で測定した。

2.4　比熱

比熱測定は，PPMS を使った緩和法により行った。プラットフォームへの試料の熱接触をとるため，アピエゾン N グリースを用いた。初めにアピエゾングリースをアデンダの比熱として測定し，その後，試料を接着して比熱を測定した。その結果から，アデンダの比熱を差し引くことで，試料の比熱を算出した。測定温度範囲は $2 - 300\,\mathrm{K}$ であり，磁場中比熱については，90 kOe 以下の磁場で測定した。また，$DyNi_3Ga_9$ の 0.3 K までの極低温比熱は，東京大学物性研究所，榊原研究室所有の ^{3}He 冷凍機 (Heliox, Oxford) を用い，緩和法で測定した。

2.5　磁化

磁化測定は，SQUID(Superconducting QUantum Interference Device) 素子を用いた引き抜き法により行い，Quantum Design 社の磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System; MPMS) を使用した。試料は，ポリエチレンテレフタレート製のシートへワニスで固定した。温度範囲は $2 - 300\,\mathrm{K}$ であり，磁場は 55 kOe 以下で測定を行った。

$DyNi_3Ga_9$ の極低温磁化測定は，東京大学物性研究所，榊原研究室所有の 9 T 超伝導マグネット，及び ^{3}He 冷凍機 (Heliox, Oxford) を用い，キャパシタンス式ファラデー法により行った [55]。$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ のとき 100 Oe/cm，$\parallel [01\bar{1}0]$ のとき 500 Oe/cm の磁場勾配を印加し，温度 0.3 K 以上，85 kOe 以下の外部磁場中で測定した。

2.6　中性子回折

$ErNi_3Ga_9$ の中性子回折測定は，茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 (Japan Proton Accelerator Research Complex; J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (Materials and Life Science Experimental Facility; MLF) に設置されている，特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 (BL18-SENJU)[56, 57] にて行った。この装置は，パルス中性子の飛行時間 (TOF) ラウエ法により，単結晶からの回折を試料に囲まれた検出器によって記録する。中性子線のエネルギー幅は $1-500$ meV であり，これは波長 $0.4-8.8$ Å に対応する。

測定に際して，中性子の散乱面が結晶の $\boldsymbol{a}^*-\boldsymbol{b}^*$ 面，及び $\boldsymbol{a}^*-\boldsymbol{c}^*$ 面となるように試料を設置した。ゼロ磁場において ^{4}He 冷凍機を用い，温度 3.5 K 及び常磁性領域の 15K で回折データを測定した。また，温度 2 K において，縦磁場超伝導マグネットを用いて磁場 $0, 12, 13, 15, 50$ kOe を結晶の c 軸に印加した場合の測定も行った。回折データからの磁気構造解析には，Jana2006[54] を用いた。

第 3 章

$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ のキラルソリトン格子相における比熱

本章では，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子の形成が比熱に与える影響に注目し，単結晶試料の磁場中比熱測定を行った [29]。その結果，強制強磁性もしくは常磁性領域とキラルソリトン格子相の境界において，比熱の温度依存性が鋭いピークを示すことが分かった。また，比熱及び磁化測定の結果から，磁場を螺旋軸に垂直及び平行に印加した両方の場合について，磁場–温度相図を決定した。比較のため，Cu を置換していない $YbNi_3Al_9$ についても同様の測定を行った。

3.1 $YbNi_3Al_9$ の磁場中比熱

$YbNi_3Al_9$ は，$T_N = 3.4\,K$ 以下で磁気伝播ベクトル $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.8)$ の螺旋磁気構造を示す。温度 2 K で螺旋軸 (c 軸) に垂直に磁場を印加すると，臨界磁場 $H_c = 1\,kOe$ でメタ磁性転移を示し，全ての磁気モーメントが磁場方向へ揃う。[26, 27, 34, 36]

図 3.1 に，$YbNi_3Al_9$ の磁場中比熱の温度依存性を示す。(a) は磁場を螺旋軸である c 軸に垂直に印加した場合 ($H \parallel a$) であり，H_c 以下では，磁場を 0.2 kOe ずつ上昇させて測定した。(b) は，螺旋軸に平行に磁場を印加した場合の結果である。まず (a) について，ゼロ磁場中では，$T_N = 3.4\,K$ において明瞭な λ 型のニ次相転移が観測される。$H_c = 1\,kOe$ に向かって磁場を上昇させると，ピークは徐々に低温側へ移動する。これは，磁場によって磁気秩序が抑制されられるためと考えられる。H_c の磁場では，磁気秩序を示すピークは観測されなくなり，比熱は一つ

図 3.1 磁場を螺旋軸である c 軸に (a) 垂直，(b) 平行に印加した場合の $YbNi_3Al_9$ の磁場中比熱の温度依存性。(a) における磁場 0 kOe から 0.8 kOe までのデータは，0.2 kOe 刻みで磁場を上昇させて測定した結果である。

の緩やかな極大を示す。この極大は，磁場の増加に伴って広範さを増しながら高温側へ移動し，30 kOe では約 6 K に達する。十分に低温かつ 1 kOe 以上の磁場下では，磁気モーメントは完全に磁場方向へ配向して強制強磁性状態となっている。この状態で温度を上昇させていく過程で，磁場によるスピンの配向に比べ熱揺らぎの効果が勝り，常磁性状態となる。したがって，H_c 以上の磁場で観測された比熱の極大は，強制強磁性と常磁性状態のクロスオーバーに対応するものと考えられる。これらの比熱の振る舞いは，準断熱ヒートパルス法によって測定した我々の以前のデータとよく一致している [36]。

次に，図 3.1(b) に示した磁場を螺旋軸に平行に印加した場合 ($H \parallel c$) に関して議論する。10 kOe の磁場では，ゼロ磁場で観測された比熱のピークが抑制されるが，磁気転移温度にはほとんど変化が見られない。それ以上の磁場では，比熱のピーク位置が高温側へ移動し続け，90 kOe では 7.2 K に達する。特に 50 kOe では，温度降下に伴って比熱が 6 K 付近から急激に上昇しており，クロスオーバーというよりは何らかの相転移と考えられる振る舞いを示す。この比熱の異常が，磁気転移を起源とるするものであるかを明らかとするため，磁化測定を行った。

図 3.2 は，$YbNi_3Al_9$ の c 軸に磁場を印加したときの帯磁率 M/H の温度依存性である。$H = 1$ kOe において，帯磁率は 3.2 K で磁気転移に対応する鋭い極大を示す。この極大は，磁場の増大に伴って僅かに低温側へずれていき，15 kOe では 2.8 K まで移動する。$H = 20$ kOe 以上の磁場では，鋭い極大は消失し，帯磁率は温度の低下とともに緩やかに上昇する。したがって，

図 3.2　$YbNi_3Al_9$ の c 軸に平行に磁場を印加したときの帯磁率 M/H の温度依存性。

図 3.3　$YbNi_3Al_9$ の温度 1.4 K における強磁場磁化過程。

10 kOe での比熱の温度依存性で観測されたピークは磁気転移に起因するものであると言える。しかし，30 kOe 以上の磁場では帯磁率の温度依存性に異常が観測されないため，比熱の異常は単純な磁気転移によるものとは考えにくい。ここで，$YbNi_3Al_9$ の温度 1.4 K における強磁場磁化過程を図 3.3 に示す。測定には，東大物性研の徳永研究室所有の非破壊型パルスマグネットを用いた。$H \parallel a$ の場合，磁化は $H_c = 1$ kOe でメタ磁性を示した後，530 kOe に至るまで徐々に上昇する。$H \parallel c$ のとき，磁化は磁場に対して緩やかに増大し，約 450 kOe 以上で飽和傾向を示す。450 kOe 以上では，約 $4\mu_B$/Yb で飽和すると考えられ，これは Yb^{3+} イオンに期待される理論値に一致している。したがって，数十 kOe の領域は，結晶場分裂による基底二重項で抑制されていた磁気モーメントの大きさが，外部磁場によって徐々に大きくなり，自由イオンのフルモーメントまで成長していく過程であると予想される。このため，20 kOe 以上の磁場中比熱で観測された比熱の異常は，熱の揺らぎによって高温側で常磁性領域となるクロスオーバーに対応すると考えられる。

3.2　$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁場中比熱

$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ は，$T_N = 6.4$ K の一軸螺旋磁性体であり，その磁気伝播ベクトルは $(0, 0, q)$ $(q \sim 0.45)$ である [27–29]。温度 2 K において，螺旋軸である c 軸に垂直に磁場を印加すると，臨界磁場 $H_c = 10$ kOe 以下でキラルソリトン格子を形成し，それ以上の磁場では強制

図 3.4 $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の螺旋軸である c 軸に (a) 垂直，(b) 平行に印加した場合の磁場中比熱の温度依存性。

強磁性状態となる [27, 29]。

図 3.4(a), (b) に，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の様々な磁場中での比熱の温度依存性を示す。(a) は，螺旋軸に垂直に磁場を印加した場合 ($H \parallel a$) であり，(b) は c 軸に平行に印加したときの結果である。ゼロ磁場において，比熱は温度降下に伴って $T_N = 6.4\,K$ で常磁性相からキラル螺旋磁性相への転移を示す。この転移に伴う比熱のピークは，図 3.1 で示した $YbNi_3Al_9$ の磁気秩序に伴うピークに比べてブロードとなっていることが分かる。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ のゼロ磁場での磁気転移に伴う比熱のピークの鋭さには試料依存性があり，これは単結晶中での Cu 濃度の不均一性が要因であると考えられる。$H \parallel a$ のとき，H_c 以下の磁場では，温度の減少とともに比熱は小さな肩を示し，より低温で極大を示す。磁場を 6 kOe から 8 kOe へ増加させる，すなわち臨界磁場 H_c に漸近するに連れて，比熱の肩と極大は低温側へ移動するとともに，極大の鋭さが増していくことが分かる。H_c 以上の磁場を印加した場合には，比熱は緩やかな極大を示し，その位置は磁場の増加とともに高温側へ移動する。この広範な極大は，$YbNi_3Al_9$ の場合と同様に，強制強磁性と常磁性相のクロスオーバーに対応すると考えられる。

$H \parallel c$ の場合，図 3.4(b) に示すように，25 kOe に至るまでは比熱の極大位置はわずかに低温側へ移動し，それ以上の磁場では大きく比熱が抑制され，極大の位置が高温側へ移動していく。この振る舞いは，$YbNi_3Al_9$ の $H \parallel c$ での磁場中比熱のそれに類似している。

螺旋軸に垂直な磁場，かつ H_c 以下の磁場で観測された比熱の鋭い極大の起源を明らかとするため，磁化との比較を行う。図 3.5 は，$H = 8\,kOe$ における $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の比熱お

図 3.5　$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の螺旋軸 (c 軸) に垂直に，磁場 8 kOe を印加した場合の比熱及び磁化の温度依存性。

よび磁化の温度依存性である。比熱は，温度の減少に伴って 5.5 K 付近に肩構造を示し，4.8 K で鋭い極大を示す。青線で示す磁化に着目すると，4.8 K において特徴的なカスプ構造が見られる。比熱の鋭い極大の位置と，磁化のカスプが生じる温度は，矢印で示すように完全に一致している。このような磁化のカスプ構造は，キラルソリトン格子の形成に起因して生じる異常であり，岸根らによる lattice chiral XY モデル [7] に基づいた理論計算だけでなく，実験的にも，$Cr_{1/3}NbS_2$[9, 19] や CuB_2O_4[44]，$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$[27] などの一軸キラル螺旋磁性体で報告されている。すなわち，H_c 以下の磁場中比熱で観測された鋭い極大は，キラルソリトン格子の形成を起源とするものと結論付けられる。この比熱の振る舞いは，キラル磁性体に一軸的な DM 相互作用を考慮した場合のモンテカルロシミュレーションにより，理論的にも明らかとなりつつある [58]。

3.3　磁気相図

3.3.1　$YbNi_3Al_9$ 及び $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$

磁場中比熱及び磁化測定の結果から，$YbNi_3Al_9$ 及び $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁場–温度相図を作成した。決定した相図を図 3.6(a)–(d) に示す。上段の (a), (b) は，磁場を結晶の a 軸方向，

すなわち螺旋軸に垂直に印加した場合の結果であり，下段 (c), (d) は，螺旋軸に平行に印加したときの磁気相図である。

$H \parallel a$ の場合，両物質に共通して，磁気相図は常磁性相 (PM)，キラル螺旋磁性相 (CHM)，キラルソリトン格子相 (CSL)，及び強制強磁性相 (FFM) から構成される。$YbNi_3Al_9$ では，特徴的な比熱の鋭い極大が観測されないことや，磁化過程の明瞭なメタ磁性転移により直ちに CHM 相から FFM 相へ変化することから，H_c 以下で CSL を形成しているかは不明瞭である。FFM 相と PM 相を分離するクロスオーバー線は，比熱の温度依存性で観測された緩やかな極大の位置からプロットしている。$YbNi_3Al_9$ における $H \parallel a$ の磁気相図は，過去に我々が準断熱法による磁場中比熱測定，及び磁気熱量効果測定から決定しており，その結果とよく一致している [36]。

図 3.6(b) に示すように，$YbNi_3Al_9$ の Ni を，Cu でわずかに 6% 置換することで，磁気秩序温度 T_N は 2 倍程度の増加でありながら，臨界磁場 H_c は 10 倍も増大する。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の CHM 相において，螺旋軸に垂直に磁場を印加することにより CSL 相が誘起され，磁場の増加とともに CSL 相は連続的に FFM 相へと変化する。CSL 相と FFM 相の境界は，図 1.18 に示した磁化過程における H_c によって明確に定義できる。本研究において，PM あるいは FFM 相から CSL 相への転移を，比熱の鋭いピークとして検出することに成功した。

一方，図 3.6(c), (d) に示すように，$H \parallel c$ の場合，磁気相図は共通して PM 相と CHM 相，そして I 及び II 相と称した 4 つの領域からなる。ゼロ磁場の CHM 相において結晶の螺旋軸に平行に磁場を印加しているため，I 相では，コニカルな磁気構造を形成していると考えられる。図 1.15 及び 1.18 の $H \parallel c$ の磁化過程において，H_c' で表した小さな異常が観測される。この H_c' が，I 相の II 相の境界に対応しており，Cu 置換により僅かに抑制されている。II 相においては，磁気モーメントのコニカル構造は破壊されていると考えられ，磁場によって徐々にモーメントが c 軸方向に配向していく過程であると考えれる。I 及び II 相の磁気構造を明らかとするため，中性子回折測定が必要である。

3.3.2 $Cr_{1/3}NbS_2$ との比較

最近，交流帯磁率測定から，$Cr_{1/3}NbS_2$ の螺旋軸に垂直な磁場下での磁気相図が明らかとされた [59]。また，相転移近傍での臨界指数が見積もられ，磁気相図に三重臨界点 (TCP) が存在することも報告された [50, 60]。Han らは，$Cr_{1/3}NbS_2$ の詳細な磁化測定結果から，臨界指数を見積もった [60]。その結果，得られた臨界指数は，$\beta = 0.370(4), \gamma = 1.380(2), \delta = 4.853(6)$ であ

図 3.6　(a)(c) $YbNi_3Al_9$，及び (b)(d) $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁気相図。上段は磁場を螺旋軸に垂直に印加した場合，下段は螺旋軸に平行に印加した場合の相図を表す。丸，四角，三角のマーカーはそれぞれ，比熱の温度依存性 $(C-T)$，磁化の温度依存性 $(M-T)$，磁化の磁場依存性 $(M-H)$ のデータから決定した点を表す。磁化測定のデータの一部は，我々がこれまでに報告した値から引用した [26, 27]。青及び赤の実線は相転移境界を示し，破線はクロスオーバー線に対応する。PM, CHM, CSL, 及び FFM 相はそれぞれ，常磁性，キラル螺旋磁性，キラルソリトン格子，及び強制強磁性相を示す。(c), (d) にある I 及び II 相についての詳細は，本文中を参照。

図 3.7 (a) 磁化のスケーリングによって得られた $Cr_{1/3}NbS_2$ の螺旋軸に垂直な磁場下での臨界点近傍の磁気相図 [60]。(b) 理論計算による一軸キラル磁性体の温度–磁場相図 [61]。PM: 常磁性相, HM: 螺旋磁気相, CSL: キラルソリトン格子相, FFM: 強制強磁性相

り，三次元ハイゼンベルグ模型から理論予測される値に近いことを明らかとした。この臨界挙動は，Cr^{3+} の磁気モーメントが短距離磁気相関をもつことを意味する [60]。しかし，$Cr_{1/3}NbS_2$ では，キラル螺旋磁気構造が長周期に亘って強固に安定化される。このことは，臨界指数の DM 相互作用への影響はほとんどなく，キラル螺旋構造が結晶キラリティに保持された磁気秩序であることを示唆している。

図 3.7 は，$Cr_{1/3}NbS_2$ の相転移近傍における磁気相図である。磁気相図は，常磁性相 (PM)，螺旋磁性相 (HM)，2 つのキラルソリトン格子相 (CSL-1, CSL-2)，及び強制強磁性相 (FFM) によって構成されている。T_c 以下で磁場を印加すると，数百 Oe で HM から CSL-1 相へ変化し，CSL-2 相を経て高磁場で FFM 状態となる。臨界指数によってスケーリングした磁化のアロット・プロット (m^2 vs. h/m) は，ゼロ磁場から H_1 まで平坦であり，この領域は HM 相とされる [60]。H_1 以上で CSL-1 相へ入り，H_2 以上で CSL-2 領域へ変化する。CSL-1 相と CSL-2 相は，キラルソリトン格子の強制強磁性ドメインとスピンの螺旋成分の割合によって区別でき，この境界は交流帯磁率測定からも検出されている [59]。CSL-2 相は，磁化曲線において磁化が臨界磁場に向かって急激に上昇する領域と対応し，非線形磁化率が発達する領域である [59]。この磁気相図において，緑で示す 2 つ TCP の存在が明らかとされた。1 つは PM, HM, CSL-1 相の間であり，もう一つは PM, CSL-2, FFM 相の境界である。

次に，一軸キラル磁性体の理論計算から決定された温度–磁場相図を図 3.7(b) に示す [61]。こ

の相図は，強磁性交換相互作用と一軸の DM 相互作用，容易面型のシングルイオン異方性，及び外部磁場によるゼーマン項を考慮したモデルによる結果であり，概ね実験結果を支持している。“HNL(Highly NonLinear)-CSL onset” を示す点線と “Second order” の青線に挟まれた領域は，(a) の CSL-2 相に対応すると考えられる。黄緑で示された TCP は，連続的な転移と不連続な転移を分離する点であり，TCP より低磁場領域の相転移境界は，一次転移である。実験においても，最近，磁気エントロピーの変化に一次転移的な振る舞いが観測され始めている [50]。

$Cr_{1/3}NbS_2$ は，c 面内の強磁性スピン相互作用 ($J_\perp$) と c 軸方向の相互作用 ($J_\parallel$) に加え，一軸の DM 相互作用 (D) が僅かに重畳することで，長周期な螺旋を形成する。$J_\parallel$ と D の比は，一次元のキラルサインゴルドン模型によれば，$D/J_\parallel = \tan(q_0 a_0)$($q_0$: 螺旋の波数，a_0 : 格子定数) で与えられる。$Cr_{1/3}NbS_2$ の場合，$q_0 = 0.013\,\text{Å}^{-1}$ 及び $a_0 = 12\,\text{Å}$ を用いると，$D/J_\parallel = 0.16$ となる [19]。また，この値を用いて，モンテカルロシミュレーションと平均場近似を用いた計算により，$J_\perp = 140\,\text{K}, J_\parallel = 18\,\text{K}, D = 2.9\,\text{K}$ と見積もられている [62]。この物質の高い臨界温度 ($T_\text{c} = 127\,\text{K}$) は，主に c 面内の相互作用に起因することが分かる。

$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ に関しては，共鳴 X 線散乱から決定された螺旋の波数 ($q_0 = 0.42$) から，$D/J_\parallel = 1.2$ と見積もられる [28]。これは，$Cr_{1/3}NbS_2$ と比較して非現実的に大きな値である。さらに，$YbNi_3Al_9$($q_0 = 0.82$) は螺旋のピッチ角が 90° を超えるため，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ 系のキラル螺旋秩序が単純なモデルでは説明できないことを示唆する。f 電子系の金属磁性体では，局在スピンを安定化させるのは直接交換相互作用でなく，伝導電子のスピンを媒介とした間接的な交換相互作用，いわゆる RKKY 相互作用によって磁気秩序が形成されるため，d 電子系の機構とは異なる。最近，一次元の近藤格子模型を用いたモデルにより，遍歴電子との混成度合いや，1 サイトあたり伝導電子数，DM 相互作用の強さをパラメータとして，螺旋周期が変化することが示されてきている [63, 64]。

図 3.6(b) で示した $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁気相図について，定性的には $Cr_{1/3}NbS_2$ と類似した相図であることが分かる。しかし，CHM と CSL 相の境界，及び CSL-1 と CSL-2 相の境界は，比熱測定の観点からは存在するか不明である。PM と FFM の相境界は，$Cr_{1/3}NbS_2$ では磁気抵抗や交流帯磁率から検出されている [32, 59]。本研究では，この境界をクロスオーバーとして，比熱の肩あるいは緩やかな極大によって捉えた。また，理論予測によれば，数 kOe の弱磁場領域の PM 相から CSL 相への転移は，一次転移であることが期待される [51, 61]。図 3.5 に示したように，CSL が形成される温度で比熱が急に上昇したことは，一次転移の可能性を示唆する。しかし，本研究で用いた熱緩和による比熱測定では，一般に鋭い二次転移や一次転移にお

いて正確な比熱の値を得ることは難しいとされている [65]。断熱法を適用することで，比熱測定の観点から転移の次数について知見を得られると期待できる。

3.4 まとめ

本章では，キラル螺旋磁性体 $YbNi_3Al_9$ 及び $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁場中比熱測定を行った。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ において，キラルソリトン格子の形成を比熱によって検出することに成功した。ゼロ磁場において，常磁性相からキラル螺旋磁性相への転移は，Cu 濃度の不均一さに起因して比熱のピークがブロードとなった。しかしながら，キラルソリトン格子の形成が明瞭に比熱に反映された点は大変興味深い。このことは，キラルソリトン格子が結晶のキラリティによって保持される極めて安定な位相秩序状態であり，結晶欠陥などの外的な乱れに強いという事実を反映していると考えられる [6, 30]。また，比熱及び磁化測定の結果から，これら両物質の磁気相図を明らかとした。磁場を結晶の螺旋軸に垂直に印加した場合，磁気相図は常磁性相，キラル螺旋磁性相，キラルソリトン格子相，強制強磁性相から成ることが分かった。この磁気相図は，$Cr_{1/3}NbS_2$ の相図と定性的には類似することを示した。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ のキラル螺旋構造は，これまでに考えられてきた局在スピン系の単純なモデルでは説明できない可能性があり，伝導電子の効果を取り入れた理論計算との比較が望まれる。一方，螺旋軸に平行な磁場下では，常磁性相とキラル螺旋磁性相に加え，コニカル秩序相と考えられる領域が存在することが分かった。

前節で述べたように，$Cr_{1/3}NbS_2$ においては，キラルソリトン格子相は弱磁場及び強磁場領域の 2 つに分離できるとことが報告されている [50, 59, 60]。前者の領域では，スピンの螺旋構造が強磁性のスピン配列よりも支配的であり，後者はその反対とされる。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ におけるキラルソリトン格子のダイナミクスを理解するため，動的測定によるさらなる研究が望まれる。また，それぞれの相境界における相転移次数について，断熱法による比熱測定や，臨界指数の見積もりから知見を得ることが期待できる。

第 4 章

逐次相転移を示す $DyNi_3Ga_9$ の基礎電子物性と磁気相図

本章では，容易面型の磁気異方性を示す $DyNi_3Ga_9$ について述べる [46]。電気抵抗や比熱，磁化の比較から，ゼロ磁場中において，温度 10 K で明確な相転移を示し，この転移が電気四極子秩序による可能性を見出した [66]。また，逐次的に 9 K で磁気転移を示し，低温相ではキャント反強磁性構造であることを明らかとした。2 K における磁化過程では，ハニカム面内に磁場を印加したときに多段のメタ磁性転移を伴う複数の磁化プラトーを観測し，その複雑な磁気相図を決定した。

尚，この章では，結晶軸の表記に六方晶の四指数表現を用いる。結晶の a 軸は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に対応し，c 面内で a 軸に垂直な方向を $[01\bar{1}0]$ と表記する。

4.1 電気抵抗率

図 4.1 に，$DyNi_3Ga_9$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。電流 J は，結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び [0001] 方向に平行に流した。300 K から温度の減少に伴って抵抗率は単調に減少し，金属的な振る舞いを示す。矢印で示した $T_{\mathrm{N}} = 10\,\mathrm{K}$ において，抵抗率に折れが観測される。最近，石井らによる超音波測定の共同研究から，T_{N} 以下で四極子秩序が生ることが報告されている [66]。これに関する詳細は，第 4.3 節で述べる。抵抗率の温度依存性には僅かに異方性があり，$J \parallel [0001]$ の方が大きな値となる。残留抵抗率 ρ_0，及び ρ_0 と室温での抵抗率 ρ_{RT} の比で表される残留抵抗比 $RRR = \rho_{\mathrm{RT}}/\rho_0$ は，$J \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ のとき $\rho_0 = 0.54\,\mu\Omega\mathrm{cm}$ 及び $RRR = 38$，$J \parallel [0001]$ のとき，

図 4.1　電流 J を結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び [0001] 方向に流したときの $DyNi_3Ga_9$ の電気抵抗率の温度依存性。

$\rho_0 = 1.55\,\mu\Omega\mathrm{cm}$ 及び $RRR = 18$ と見積もられる。これらの結果から，得られた $DyNi_3Ga_9$ は純良な単結晶であると言える。

図 4.2　磁場 $H = 1\,\mathrm{kOe}$ を結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0], [0001]$ 方向に印加した場合の，$DyNi_3Ga_9$ の逆帯磁率の温度依存性。黒の実線は，キュリー・ワイス則に基づいて計算した結果を表す。

表 4.1　$DyNi_3Ga_9$ の各結晶軸方向における有効磁気モーメント μ_{eff} とワイス温度 Θ_{P}

Field direction	Effective moment μ_{eff} (μ_{B})	Weiss temperature Θ_{P} (K)
$\parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$	10.7	11
$\parallel [01\bar{1}0]$	10.6	13
$\parallel [0001]$	11.0	−80

4.2　帯磁率

温度 $2-300\,\mathrm{K}$ の範囲で，結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0]$，及び $[0001]$ 方向に磁場 $H = 1\,\mathrm{kOe}$ を印加して測定した $DyNi_3Ga_9$ の逆帯磁率の温度依存性を図 4.2 に示す。それぞれの逆帯磁率は，黒の実線で示すように，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0]$ のとき約 100 K 以上，$H \parallel [0001]$ の場合には約 50 K 以上の温度でキュリー・ワイス則に従う。表に 4.1 に，キュリー・ワイス則から計算した各結晶軸方向における Dy イオンの有効磁気モーメント μ_{eff} 及びワイス温度 Θ_{P} の値をまとめる。得られた μ_{eff} の値は，いずれも +3 価の Dy 自由イオンから期待される理論値 $10.65\mu_{\mathrm{B}}$ に近いため，本物質の Dy イオンは高温でおおむね +3 価であると言える。ワイス温度については，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び $[01\bar{1}0]$ の場合に正の値となり，$[0001]$ 方向では大きな負の値が見積もられた。

4.3　ゼロ磁場における逐次相転移

ゼロ磁場における $DyNi_3Ga_9$ の磁気秩序について議論するため，比熱と弱磁場 100 Oe における磁化を比較する。図 4.3(a), (b) は，磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T と磁気エントロピー S_{mag}，及び磁場を $[2\bar{1}\bar{1}0], [0001]$ 方向に印加したときの磁化 M の温度依存性である。温度 12 K 以下を拡大して表示している。比熱の磁気的成分 C_{mag} は，同様の結晶構造をもつ非磁性参照物質 $LuNi_3Ga_9$ の比熱 [26] を格子比熱として，$DyNi_3Ga_9$ の比熱から差し引くことで求めた。磁気エントロピー S_{mag} は，C_{mag}/T の温度に関する数値積分により算出した。

図 4.3 に示すように，$DyNi_3Ga_9$ は複数回の相転移を示す。初めに，$T_{\mathrm{N}} = 10\,\mathrm{K}$ において，C_{mag}/T に明瞭な λ 型の相転移が観測され，このとき磁化は非常に小さな異常を示す。S_{mag} は，T_{N} において $R\ln 4$ 以上の値をもつ。T_{N} での磁化の変化が極めて小さいことから，この相転移が磁気秩序によるものとは考えにくい。これに類似した振る舞いは，$TmAg_2$[67] や $TmAu_2$[68],

図 4.3　(a) $DyNi_3Ga_9$ の磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T(左軸) と磁気エントロピ S_{mag}(右軸) の温度依存性。水平な 2 本の破線はそれぞれ, エントロピーが $R\ln 2, R\ln 4$(R : 気体定数) の値を表す。(b) 磁場 $H = 100\,\mathrm{Oe}$ を結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び [0001] 方向に印加したときの磁化 M の温度依存性。$H \parallel [0001]$ の場合については，磁化の値を 10 倍して表示している。

DyB_2C_2[69] などの四極子秩序温度において観測されており，$DyNi_3Ga_9$ に関しても同様の起源が期待される。最近，我々の共同研究において，石井らは超音波による $DyNi_3Ga_9$ の弾性率の測定を行った [66]。その結果，T_N に向かう温度降下に伴って，横波弾性率 C_{66} が約 8 % の減少を示した。また，結晶場の影響を考慮した弾性定数の解析から，四極子結合定数が正値あることを見出した。これらは，$DyNi_3Ga_9$ の $T_N = 10\,\mathrm{K}$ における相転移の起源が，強四極子秩序によるものであることを意味する。尚，T_N 直下の 9.5 K では，磁気モーメントも秩序化していることを中性子回折から明らかとしている。

次に，$T_N' = 9\,\mathrm{K}$ において，C_{mag}/T は小さな飛びを示し，この温度以下で磁化が大きく増大する。さらに低温の 2 K 付近で，比熱は緩やかな極大を示す。磁化の温度依存性には，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の 6.5 K 以下で自発磁化の成長が見られる。

4.4　磁化過程

本節では，$DyNi_3Ga_9$ の磁化の磁場依存性の測定結果について，強磁場及び弱磁場領域に分けて述べる。

4.4.1　強磁場領域における磁化

図 4.4 は，温度 2 K における磁場 85 kOe までの $DyNi_3Ga_9$ の磁化過程である。比較のため，$H \parallel [0001]$ の磁化を 55 kOe まで測定した。磁場をハニカム面内 ($[2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0]$ 方向)，及び面直 ([0001] 方向) に印加した場合で，大きな磁気異方性が観測された。$H \parallel [0001]$ の場合，磁化は磁場に対して緩やかに増大する。磁場を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に印加すると，小さなヒステリシスを伴った多段のメタ磁性転移を $H_{c_1} = 0.50\,\mathrm{kOe}, H_{c_2} = 13.2\,\mathrm{kOe}, H_{c_3} = 37.0\,\mathrm{kOe}, H_{c_4} = 43.5\,\mathrm{kOe}$ で示す。また，H_{c_4} 以降の飽和領域を除いて，3 箇所の磁化プラトーと呼ばれる磁化が平坦となる領域が観測された。飽和磁化は $9.73\mu_B$ であり，Dy^{3+} の自由イオンから期待される値 ($10\mu_B$) に近い。この飽和磁化の値を 1 とすると，磁場 10, 20, 40 kOe 付近の磁化プラトー領域の値は，それぞれ 1/6, 1/3, 2/3 に対応することが分かる。$H \parallel [01\bar{1}0]$ の場合にも，多段のメタ磁性転移が $H'_{c_1} = 0.50\,\mathrm{kOe}, H'_{c_2} = 22.2\,\mathrm{kOe}, H'_{c_3} = 31.0\,\mathrm{kOe}, H'_{c_4} = 56.0\,\mathrm{kOe}$ で見られ，磁化プラトーも観測される。しかし，メタ磁性転移磁場や磁化プラトーの値は，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の場合のそれらとは異なる。また，飽和磁化の値は，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の場合と比較して僅かに小さく，$DyNi_3Ga_9$ の磁化容易軸は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向であると考えられる。

次に，より低温で磁化測定を行った結果を示す。図 4.5 は，(a) $H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$, (b) $H \parallel [01\bar{1}0]$ の場合の 0.3 K における磁化過程と，それを磁場で微分した曲線 (dM/dH vs. H) である。微分磁化曲線については，磁場を増加させたときのみのデータを表示している。0.3 K となったことで，多段のメタ磁性転移を伴うヒステリシスが大きく成長している。$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ のとき，H_{c_2} と称した 2 番目のメタ磁性転移磁場は，13.2 kOe から 25.0 kOe と急激に上昇する。微分磁化に注目すると，H_{c_3} と H_{c_4} のメタ磁性転移に起因するピークが，約 1 kOe の非常に狭い磁場範囲でそれぞれ分裂していることが分かる。分裂したピークの内，高磁場側のピーク位置における磁化の値は，飽和磁化に対して 1/2 と 5/6 に対応する。磁場を $[01\bar{1}0]$ 方向に印加した場合には，図 4.5(b) に示すように，転移磁場 H'_{c_2} が $H'_{c_3} = 31\,\mathrm{kOe}$ まで増加し，観測されなくなる。H'_{c_3} におけるメタ磁性転移は，0.3 K の極低温においてもヒステリシスを示さないことが分かった。ま

図 4.4　温度 2 K における，磁場を $[2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0]$ 及び $[0001]$ 方向に印加したときの $DyNi_3Ga_9$ の磁化の磁場依存性。水平な破線は，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の磁化過程における飽和磁化を 1 としたときの，1/6, 1/3, 2/3 に対応する値を表す。

た，H'_{c_4} での転移に関して，微分磁化のピークが分裂しかかっている。

このように，$DyNi_3Ga_9$ は多段のメタ磁性転移を伴う磁化プラトーを示し，ハニカム面内での磁気異方性も顕著であることから，その磁気構造に興味が持たれる。そこで，J-PARC MLF に設置されている SENJU にて，$DyNi_3Ga_9$ 単結晶試料の中性子回折測定を行った。その結果，温度 2 K における $H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の場合に，各プラトー領域において $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0)$ の磁気伝播ベクトルを観測した。磁気的な超格子構造を示唆する衛星反射が見られないため，磁化プラトー状態における磁気構造は，単位胞内で閉じていると考えられる。より詳細な測定を行い，伝播ベクトルと磁気構造の対応関係を明らかとする必要がある。

4.4.2　弱磁場領域における磁化

$DyNi_3Ga_9$ は，空間群 $R32$ のキラル結晶構造をもつため，DM 相互作用によるキラル螺旋磁気構造やキャント磁性を示すことが期待できる。一般に，RKKY 相互作用などの対称磁気相互作用に比べ，DM 相互作用のエネルギースケールは数ケルビン程度と小さいため，ここでは弱磁場領域の磁化過程に着目する。

図 4.6 は，$DyNi_3Ga_9$ の温度 2 K における磁化の磁場依存性であり，磁場 5 kOe 以下の領域

図 4.5　温度 0.3 K における，磁場を (a) $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び (b) $[01\bar{1}0]$ 方向印加したときの $DyNi_3Ga_9$ の磁化過程とその微分磁化曲線 ($dM/dH - H$)。微分磁化は，磁場の増加過程の磁化曲線のみを微分した結果を示している。

を拡大している。磁場を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向，すなわち DM ベクトルに垂直に印加したとき，自発磁化 $0.28\mu_B$，残留磁化 $0.55\mu_B$ の小さなヒステリシスループを示す。一方，磁場を [0001] 方向，DM ベクトルに平行に印加した場合には，僅かな残留磁化があるものの，磁化は磁場に対してほぼ直線的に増加する。

SENJU でのゼロ磁場，温度 5 K における中性子回折測定において，ハニカム面内で共線的な反強磁性構造を成す $\boldsymbol{q}_1 = (0, 0, 0)$ の伝播ベクトルに加え，$(h, k, l \pm 0.5)$ の位置に磁気超格子反射を観測した。但し，h, k, l は空間群 $R32$ における反射条件 $-h + k + l = 3n (n$: 整数$)$ を満た

図 4.6　磁場 0 kOe から 5 kOe における $DyNi_3Ga_9$ の磁化の磁場依存性。測定温度は 2 K，印加磁場は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び [0001] 方向である。

す。磁気構造解析により，$DyNi_3Ga_9$ の 5 K における磁気構造は，共線的な反強磁性構造がハニカム面内で僅かにキャントされ，その磁気モーメントの成す角が $\boldsymbol{q}_2 = (0, 0, 0.5)$ の周期で変調されていることが分かった。また，5 K 以下で，$(h, k, l \pm 0.5)$ の磁気衛星反射強度が増加することを確認した。図 4.3(b) の磁化の温度依存性では，2 K に向かって自発磁化が成長しており，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の弱磁場における磁化過程にはヒステリシスループ観測されるため，螺旋磁気構造でなくキャント構造を形成していることが示唆される。このように，磁化の振る舞いからも，中性子回折による磁気構造の解析結果を支持することができる。

4.5　磁気相図

本節では，前節までの比熱や磁化測定の結果から，$DyNi_3Ga_9$ の磁気相図を決定する。図 4.7(a)–4.7(c) は，各結晶軸方向に磁場を印加し，いくつかの温度で測定した磁化過程である。$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ のとき，メタ磁性転移磁場 H_{c_2} は温度の増加とともに減少する。5 K より高温で H_{c_2} が観測されなくなるのに従って，1/6 と 1/3 の磁化プラトーも消失する。2/3 の磁化プラトーが温度上昇とともに不明瞭となり，4 K 以上で観測されなくなると同時に H_{c_3} 及び H_{c_4} が一つの転移となる。$T_N = 10$ K 以上の温度では，磁化は磁場に対してほぼ直線的に増加する。$H \parallel [01\bar{1}0]$

に関しては，0.3 K から 0.8 K となると H'_{c_2} が現れ，以降温度の増加とともに低磁場側へ移動する。H'_{c_3} 及び H'_{c_4} は温度に対してほとんど変化せず，5 K 以上でメタ磁性転移も磁化プラトーも観測されなくなる。磁場を磁化困難軸である [0001] 方向に印加したとき，図 4.7(c) に示すように，どの温度でも磁化は磁場に対して概ね線形的に増大する。しかし，挿入図の 2 K における磁化とその微分曲線から分かるように，弱磁場の 5 kOe 付近において，わずかに磁化の傾きの変化が見られる。この磁化の変化は，昇温とともに不明瞭となり，9 K 以上で観測されなくなる。

図 4.8 は, 磁化測定から決定した (a) $H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$, (b) $\parallel [01\bar{1}0]$, (c) $\parallel [0001]$ の場合の $DyNi_3Ga_9$ の磁場–温度相図である。P 相及び FFM 相はそれぞれ，常磁性相と強制強磁性相である。ゼロ磁場において $DyNi_3Ga_9$ は，$T_N = 10$ K 以下で強四極子秩序を示し，低温に I–IV と称した複数の秩序相が存在する。$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ 及び $[01\bar{1}0]$ の場合，磁場の増加とともに T_N が僅かに増大し，約 20 kOe 以上で低温側へ抑制される。この振る舞いは，四極子秩序物質の CeB_6[70] や TbB_2C_2[71]，$Ce_3Pd_{20}Si_6$[72] 等の磁気相図において報告されている。T_N 以下では，電気四極子だけでなく，磁気モーメントも秩序化する。9.5 K で中性子回折実験を行い，I 相の磁気構造が $\boldsymbol{q}_I = (0, 0, \delta)$ $(\delta \sim 0.45)$ の伝播ベクトルで表されることを明らかとした。磁気構造解析から，I 相では約 $3.5\mu_B$ の秩序モーメントがハニカム面内でキャント反強磁性に配列し，そのモーメントが [0001] 方向に沿って格子不整合な螺旋構造を描くことが分かった。I 相と II 相の境界である $T'_N = 9$ K 以下の磁気構造は，$\boldsymbol{q}_1 = (0, 0, 0)$ 及び $\boldsymbol{q}_2 = (0, 0, 0.5)$ で表される。特に，第 4.4.2 節で述べたように，III 相である 5 K の磁気構造は，キャント反強磁性と考えられる。また，II 相及び IV 相の伝播ベクトルは III 相と同様であるが，磁気反射の強度には温度依存性があることが分かっている。これらの相がキャント反強磁性であったとしても，磁気モーメントの大きさやその傾角がそれぞれの相で異なると考えられる。

強四極子秩序は結晶の歪みを伴うため，T_N では構造相転移を伴う。実際に，$R32$ の対称性では $(0, 0, 0.5)$ の伝播ベクトルを満たす磁気構造は実現できず，$C2'$ の磁気空間群で解析を行っている。$DyNi_3Ga_9$ の T_N での相転移における秩序変数は，O_{xy} もしくは O_2^2 である可能性が指摘されている [66]。これは，(0001) 面内で結晶構造に歪みが生じることを意味する。しかし，中性子回折実験において，(0001) 面内の超格子反射や，$R32$ の消滅則を破る核反射は観測されなかったため，結晶構造の歪みは極めてわずかであると考えられる。

$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の低温にある磁化プラトー相について，図 4.8(a) に示すように，それぞれのプラトー領域は磁場によって 1/6 ずつ誘起されることが分かった。$1/2 = 3/6$，5/6 の磁化プラトー相は，2 K 以下の非常に狭い磁場範囲にのみ存在すると考えられる。尚，これら全てのプラトー

相の磁気構造は，いずれも伝播ベクトル $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0)$ で表される。磁場を [0001] 方向に印加した場合，図 4.8(c) に示すように，T_{N} 及び T'_{N} は 55 kOe に至るまでほとんど変化しない。一方，より低温の相境界は，磁場の増加に対して速やかに抑制されることが分かった。

これまで述べてきたように，$DyNi_3Ga_9$ はゼロ磁場における逐次転移だけでなく，低温相の磁場中では多段のメタ磁性転移及び磁化プラトーを示す。この物質では，ハニカム構造上で再隣接，第二隣接，及び第三隣接の Dy イオン間で複数の磁気相互作用が競合していると考えられる。さらに，結晶キラリティに由来する DM 相互作用に加え，四極子相互作用が結晶場中で絡み合っている。このため，図 4.8 のように複雑な磁気相図を示すと考えられる。各秩序相における磁気構造を解明するため，より様々な温度 · 磁場における中性子回折実験と同時に，低温での精密な結晶構造の決定が期待される。

図 4.7　温度 0.3 K から 11 K までの内，いくつかの温度で測定した $DyNi_3Ga_9$ の磁化過程。(a), (b), (c) はそれぞれ，$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0], [01\bar{1}0], [0001]$ の場合に対応する。全ての磁化曲線は，磁場増加時のみの磁化過程であり，温度の上昇に伴って磁化の値を $2\mu_B$/Dy ずつずらして表示している。(c) の挿入図は，2 K における [0001] 方向の磁化過程とその磁場微分曲線である。

図 4.8　$DyNi_3Ga_9$ の (a) [2$\bar{1}\bar{1}$0], (b) [01$\bar{1}$0], 及び (c) [0001] 方向における磁気相図。丸，四角のマーカーはそれぞれ，磁化の温度依存性 ($M-T$)，磁場の磁場依存性 ($M-H$) から決定した点である。I–IV と名付けた相はゼロ磁場での秩序相であり，P と FF 相はそれぞれ常磁性相と強制強磁性相に対応する。(a) の図中における分数は，各磁化プラトー領域を表す。

4.6　まとめ

本章では，$DyNi_3Ga_9$ の純良な単結晶合成に成功し，比熱や電気抵抗，磁化測定からその磁気特性を明らかとした。ゼロ磁場において，$DyNi_3Ga_9$ は $T_N = 10\,K$ 及び $T'_N = 9\,K$ で逐次相転移を示す。超音波測定，及び中性子回折の実験から，T_N では電気四重極モーメントの強的秩序と磁気モーメントの反強磁性螺旋秩序が生じることを明らかとした。磁化測定では，容易面型の大きな磁気異方性が観測され，磁化容易軸が $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向であることが分かった。また，磁場をハニカム面内に印加したとき，多段のメタ磁性転移を伴う磁化プラトーを示し，特に $H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ の場合には，飽和磁化に対して 1/6 ずつプラトー領域が誘起されることが分かった。

最低温相における弱磁場領域の磁化過程について，磁場を螺旋軸に垂直に印加した場合のみ，小さなヒステリシスループが観測された。これは，ハニカム面内で弱強磁性的な磁気構造を形成していることを意味する。実際に，温度 5 K における磁気構造を決定し，傾角の変調を伴うキャント反強磁性構造を形成することを明らかとした。この磁気構造は，磁化の振る舞いを支持するとともに，磁化容易軸が DM ベクトルに垂直である場合に DM 相互作用が寄与するという仮定と矛盾しない。

最後に，磁化測定の結果から，各結晶軸方向における温度–磁場相図を作成した。ゼロ磁場における逐次転移や多段のメタ磁性転移を示すことを反映して，複雑な磁気相図を描くことが分かった。$H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ で観測した各磁化プラトー相について，磁場中での中性子回折から，磁気伝播ベクトルが $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0)$ であることを明らかとした。四極子秩序と磁気秩序の相関や，磁場中での様々な磁気構造を決定するため，低温での X 線回折による結晶構造の決定が期待される。

第 5 章

イジング型反強磁性体 $ErNi_3Ga_9$ の中性子回折

本章では，ネール温度 $T_N = 6.4\,K$ のイジング型反強磁性体 $ErNi_3Ga_9$ について述べる [47]。本物質は，結晶場により強い一軸異方性を示す物質であり，磁気モーメントは結晶の c 軸方向を向く。温度 2 K で c 軸に磁場を印加すると，$H_c = 12\,kOe$ でスピンフリップを伴うメタ磁性転移を示し，強制強磁性状態となる。$ErNi_3Ga_9$ はキラル結晶であるが，磁気モーメントが DM ベクトルに平行である場合，その磁気構造に DM 相互作用は寄与しないことが期待される。本物質の比熱や磁化の基礎電子物性，及び磁気抵抗効果，中性子回折測定を行い，磁気構造を明らかとした。その結果，T_N 以下で磁気モーメントは c 軸に配向して反強磁性に配列し，その大きさが c 軸に 2 倍の周期をもって僅かに変調される磁気構造を有することが分かった。

5.1 比熱

$ErNi_3Ga_9$ の磁気転移を明らかとするため，$2-300\,K$ の温度範囲で比熱測定を行った。図 5.1 は，磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T，及びそれを温度で積分することによって得た磁気エントロピー S_{mag} の温度依存性である。比熱の磁気的成分 C_{mag} は，非磁性参照物質 $LuNi_3Ga_9$ の比熱 [26] を差し引くことによって求めた。温度の減少に伴い，C_{mag}/T は 15 K 付近に緩やかな極大を示した後，9 K 以下で上昇に転じ，$T_N = 6.4\,K$ で鋭い λ 型のピークを示す。このピークは磁気秩序によるものであり，T_N から 9 K にかけて見られるピークの裾は，短距離磁気秩序の発達によるものと考えられる。磁気エントロピーは，T_N において $R\ln 2$ の約 70 % が解放され，基

図 5.1　$ErNi_3Ga_9$ の磁気比熱を温度で割った C_{mag}/T 及び磁気エントロピー S_{mag} の温度依存性。破線は，結晶場により分裂した 8 つのクラマース二重項を仮定して計算したショットキー比熱であり，挿入図は計算から見積もられたエネルギー準位の幅を示す。

底状態は二重項であることが期待される。その後，S_{mag} は 8.5 K 付近で $R\ln 2$ に達する。

C_{mag}/T の 15 K 付近で観測された緩やかな極大は，結晶場により分裂した基底二重項に由来するショットキー比熱の寄与であると考えられる。スピン軌道相互作用によって分裂した 3 価の Er イオンの基底 J 多重項 ($J = 15/2$) は，十六重に縮退している。縮退したエネルギー準位が，結晶場効果によりさらに 8 つの二重項に分裂した場合を仮定し，基底状態からのエネルギーギャップ Δ (K) をフィッティングパラメータとして以下の式から比熱の計算を行った。

$$C_{Sch} = k_B N_A \frac{\partial E_{Sch}}{\partial T},\ E_{Sch} = \frac{\sum_{i=1}^{8} \Delta_i \exp\left(-\frac{\Delta_i}{T}\right)}{\sum_{i=1}^{8} \exp\left(-\frac{\Delta_i}{T}\right)}$$

ここで，k_B はボルツマン定数，N_A はアボガドロ数である。その結果，破線で示すように，図中のエネルギー幅を仮定した場合に実験結果をよく再現することが分かった。基底状態から第一励起状態までは 50 K 程であり，J 多重項の全分裂幅はおよそ 100 K であると見積もられる。

表 5.1　$ErNi_3Ga_9$ の各結晶軸方向における有効磁気モーメント μ_{eff} とワイス温度 Θ_{P}

Field direction	Effective moment μ_{eff} (μ_{B})	Weiss temperature Θ_{P} (K)
$\parallel a$	9.68 ± 0.10	-12 ± 5
$\parallel c$	9.59 ± 0.07	$+22 \pm 4$

5.2　帯磁率

図 5.2 は，磁場 $H = 1\,\mathrm{kOe}$ を結晶の a 軸及び c 軸方向に印加したときの $ErNi_3Ga_9$ の逆帯磁率の温度依存性である。図中の黒の実線で示すように，温度 300 K から約 100 K の範囲で，帯磁率はキュリー・ワイス則に従った線形性を示す。この計算から求めた各結晶軸方向における有効磁気モーメント μ_{eff} とワイス温度 Θ_{P} を表 5.1 にまとめる。a 軸及び c 軸の場合で，μ_{eff} は Er^{3+} の自由イオンから期待される理論値 $9.58\mu_{\mathrm{B}}$ に誤差の範囲内で等しいため，Er イオンは +3 価と言える。Θ_{P} は，a 軸の場合に正，c 軸の場合に負値であり，ハニカム面内に反強磁性相関，面間に強磁性相関をもつと考えられる。

キュリー・ワイス則から逸脱した 100 K 以下の帯磁率の振る舞いに関して，図 5.3 に低温の帯磁率の温度依存性を示す。$H \parallel a$ 及び $\parallel c$ の場合で，帯磁率は結晶場による大きな磁気異方性を示す。$H \parallel a$ では，30 K 付近に緩やかな極大が観測された。c 軸に磁場を印加した場合，帯磁率は 8 K に極大を示し，T_{N} 以下で急激に減少する。極大の位置と T_{N} の僅かなずれは，第 5.1 節で述べたように，短距離磁気相関に由来すると考えられる。尚，極大を示す温度は，磁気エントロピーが $R\ln 2$ に達する温度とほぼ一致している。一方，図 5.3 の挿入図に示すように，$H \parallel a$ の場合，帯磁率は T_{N} で折れを示す。これらの結果から，$ErNi_3Ga_9$ は結晶場による強い一軸異方性を示し，$T_{\mathrm{N}} = 6.4\,\mathrm{K}$ 以下で磁気モーメントが c 軸方向に向いたイジング型の反強磁性体であると言える。

5.3　磁化過程

図 5.4 は，温度 2 K において，$ErNi_3Ga_9$ の a 軸及び c 軸に磁場を印加したときの磁化の磁場依存性である。$H \parallel a$ の場合，磁場 55 kOe に至るまで磁化は単調に増加する。一方，磁化容易軸である c 軸に磁場を印加した場合，臨界磁場 $H_{\mathrm{c}} = 12\,\mathrm{kOe}$ でメタ磁性転移を示し，磁化が

図 5.2　$ErNi_3Ga_9$ の a 軸及び c 軸に磁場 1 kOe を印加した場合の逆帯磁率の温度依存性。黒の実線は，キュリー・ワイス則に基づいた帯磁率の計算結果である。

図 5.3　$ErNi_3Ga_9$ の a 軸及び c 軸に磁場 1 kOe を印加した場合の，温度 100 K 以下における帯磁率の温度依存性。挿入図は，$H \parallel a$ の場合の T_N 付近の拡大図を示す。

飽和する。尚，このメタ磁性転移にヒステリシスは観測されない。$H \parallel c$ における飽和磁化は $8.5 \pm 0.2\mu_B$/Er であり，Er^{3+} 自由イオンにおける理論値 ($9\mu_B$) に比べ僅かに小さい。観測されたメタ磁性転移は，反強磁性に配列した磁気モーメントが磁場方向へ反転して強制強磁性状態

図 5.4　磁場を結晶の a 軸及び c 軸に印加した場合の温度 2 K における $ErNi_3Ga_9$ の磁化過程。

図 5.5　温度 $T = 2, 3, 5, 7$ K で測定した $ErNi_3Ga_9$ の $H \parallel c$ における磁化の磁場依存性。

となる，磁場誘起の磁気構造転移と考えられる。図 5.5 は，c 軸に磁場を印加してくつかの温度で測定した磁化過程である。温度が増加するに連れ，メタ磁性転移は不明瞭となり，T_N 以上の 7 K では観測されなくなる。また，キラル磁性に特徴的な振る舞いが生じているかを確認するため，弱磁場領域の磁化過程に注目したが，$H \parallel a, c$ 両方の場合においても，磁化に異常は見られ

なかった。

5.4　磁気抵抗

磁化過程で観測された磁場による磁気構造の変化が電気伝導に与える影響に注目し，磁気抵抗測定を行った。電流及び磁場が垂直である横磁気抵抗について，図 5.6 は，温度 2 K における $ErNi_3Ga_9$ の磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(H) - \rho_0)/\rho_0$ の磁場依存性である。$H \parallel a$ 及び $J \parallel c$ の場合，$\Delta\rho/\rho_0$ は磁場に対して単調に増加する。青の実線は，磁気抵抗の磁場 H に対する冪を調べるため，2 つの定数 A, n を用いて AH^n で計算した結果であり，$n \sim 1.3$ を得た。この振る舞いは，磁場中でキャリアが受けるローレンツ力に由来する正の磁気抵抗効果であると考えられる。一方，$H \parallel c$ 及び $J \parallel a$ のとき，磁気抵抗は $H_c = 12\,\mathrm{kOe}$ で極大を示し，強磁場領域では飽和傾向を示すことが分かった。横磁気抵抗に見られるこの飽和現象は，フェルミ面の形状を反映した振る舞いと考えられる。

図 5.7 は，磁場を磁化容易軸の c 軸に印加し，電流を a 軸方向に印加した場合の様々な温度における電気抵抗率の磁場依存性である。温度 2 K から 8 K の範囲で，1 K 刻みで測定した。$T = 2\,\mathrm{K}$ のとき，電気抵抗率は $H_c = 12\,\mathrm{kOe}$ 付近で極大を示す。この極大は，温度の上昇とともに広範さを増す。また，ゼロ磁場における抵抗率が昇温とともに増加するのは，反強磁性秩序における熱揺らぎが増すためと考えられる。

$H \parallel c$ で観測された電気抵抗率の極大は，メタ磁性転移による磁気構造転移を反映した異常磁気抵抗効果である。これに類似した振る舞いは，反強磁性体 $ErGa_2$ において，スピンフリップを伴う際の磁気抵抗の磁場依存性で報告されている [73]。抵抗率が上昇するのは，H_c 近傍に反強磁性と強制強磁性状態が混在する中間状態があり，異なるドメインの境界で伝導電子が散乱されることが要因と考えられる。磁場によって十分に強磁性状態となれば，キャリアの散乱が減少して抵抗率が減少するため，極大を示したと考えられる。

5.5　磁気相図

これまでの結果から，$ErNi_3Ga_9$ は磁化容易軸を c 軸とするイジング型の反強磁性体であることが分かった。反強磁性構造は磁場によってスピンフリップを伴う磁気構造転移を示し，強制強磁性となる。この転移において，キャリアの散乱が増加することによって磁気抵抗に極大が観測されることが分かった。比熱及び磁化測定から決定した $ErNi_3Ga_9$ の磁場–温度相図を図 5.8 に

図 5.6　$ErNi_3Ga_9$ の温度 2 K における横磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho_0$ の磁場依存性。印加した磁場及び電流の方向は，$H \parallel a, J \parallel c$，及び $H \parallel c, J \parallel a$ である。

図 5.7　$H \parallel c$, $J \parallel a$ の下，温度 2 K から 8 K の範囲で 1 K 毎に測定した $ErNi_3Ga_9$ の電気抵抗率の磁場依存性。

示す。

相図中の丸は微分磁化 (dM/dH vs. H) が極大を示す磁場，三角は帯磁率の温度依存性が折れ

図 5.8　磁場を c 軸に印加した場合の $ErNi_3Ga_9$ の磁気相図。Para, AFM, FFM はそれぞれ，常磁性相，反強磁性相，強制強磁性相を表す。

を示す温度であり，黒丸は T_N である。反強磁性相と強制強磁性相の境界は温度の増加に伴って単調に抑制される。強制強磁性と常磁性相の間はクロスオーバーであると考えられるが，磁化測定からは検出されなかった。$YbNi_3Al_9$ の場合と同様に，磁場中比熱によって観測できる可能性がある。以上のように，$ErNi_3Ga_9$ の磁気相図は，常磁性，反強磁性，および強制強磁性領域から構成される。尚，ゼロ磁場の比熱には，図 5.1 に示したように，λ 型の明瞭なピークが観測されたため，常磁性から反強磁性への転移は二次相転移である。

5.6　中性子回折

ゼロ磁場における $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造を明らかとするため，J-PARC の MLF に設置された SENJU において，単結晶中性子回折測定を行った。図 5.9 は，T_N 以下の温度 3.5 K で測定した，逆格子 $(0kl)$ 面における中性子回折強度マップである。空間群 $R32$ の反射条件 $-h+k+l=3n$ (n: 整数) を満たす位置に，核反射によるブラッグ斑点が観測された。それ以外に，T_N 以上では観測されなかった磁気超格子反射が見られた。一例として，$(0,-1,10)$ の核反射に付随する 2 つの磁気超格子反射 $(0,-1,10\pm1.5)$ 及び $(0,-1,10\pm0.5)$ を矢印で示す。強度の大きい $(h,k,l\pm1.5)$ のピークは，結晶の c 軸に沿った磁気モーメントの反強磁性的な配列に対応する。

図 5.9　$ErNi_3Ga_9$ の逆格子 $(0kl)$ 面における，温度 3.5 K での中性子回折の強度マッピング。強度の色は，黒色であるほど検出器による中性子のカウント数が多いことを表す。

一方，$(h, k, l \pm 0.5)$ の磁気反射は，$(h, k, l \pm 1.5)$ の反射に比べて非常に強度が小さいことが分かった。

解析によって決定した 3.5 K における $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造を図 5.10 に示す。本物質は単位胞に 3 つのハニカム層を有し，磁性イオンの Er サイト数が 1 であることから，空間群 $R32$ の下で $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ の伝播ベクトルを満たす磁気構造を実現することは不可能である。そこで，磁気構造の単位胞として空間群を $C2$ と仮定し，図 5.10(b) に示すように，その単位胞を $a \times \sqrt{3}a \times 2c$ と定義した。この空間群において，図 5.10(a) に示すように，Er イオンは結晶学的に非等価な 3 つのサイトを有する。観測された強度の小さい $(h, k, l \pm 0.5)$ の磁気反射は，非等価な Er サイトの磁気モーメントの僅かな変調によって説明できる。この変調構造として，磁気モーメントの大きさ，もしくは方向を変調する磁気構造を仮定して解析を行った。その結果，モーメントの大きさを変調する磁気構造を仮定した場合に，最も良い信頼度因子 $R = 5.49\,\%$ を得た。図 5.11 に，この解析における磁気構造因子の観測値 $F_{\mathrm{obs.}}$ と計算値 $F_{\mathrm{cal.}}$ の比較を示す。$F_{\mathrm{obs.}}$ と $F_{\mathrm{cal.}}$ は，概ね良い一致を示す。

図 5.10　(a) 温度 3.5 K における $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造。矢印が Er イオンの磁気モーメントを表す。(b) c 軸方向から見たハニカム面内の磁気構造。白抜きと塗りつぶしの記号はそれぞれ，上向き，下向きのモーメントを表す。実線の菱形は結晶単位胞であり，破線の長方形は，解析に用いた磁気単位胞 ($a \times \sqrt{3}a \times 2c$) を示す。(c) 結晶の a 軸 ([2$\bar{1}\bar{1}$0] 方向) から見た磁気構造。

図 5.11　温度 3.5 K での $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造解析における，構造因子の観測値 $F_{obs.}$ と計算値 $F_{cal.}$ との比較。

磁気構造の詳細について，図 5.10(a) に示すように，Er イオンの磁気モーメントは c 軸に配向している。ハニカム構造を 2 つの副三角格子に分離して考えると，それぞれは反強磁性的に配列する。図 5.10(c) は，結晶の $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から見た磁気構造である。c 軸方向に沿って，再隣接の Er イオンの磁気モーメントは強磁性的に結合している。磁気構造解析の結果，非等価な 3 つの Er サイトの磁気モーメントの大きさ μ はそれぞれ，$\mu(\mathrm{Er1}) = 8.60 \pm 0.06\mu_{\mathrm{B}}, \mu(\mathrm{Er2}) = 8.43 \pm 0.06\mu_{\mathrm{B}}, \mu(\mathrm{Er3}) = 9.23 \pm 0.06\mu_{\mathrm{B}}$ となった。これらの値は，3 価の Er イオンから期待される理論値 $9\mu_{\mathrm{B}}$ と近い値である。

$\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ はキラル結晶であるが，キラル磁性に代表される螺旋磁気構造やキャント構造は示さなかった。このことは，$\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ の磁気構造に DM 相互作用が寄与していないことを表す。さらに，これらの結果は，空間群 $R32$ において DM ベクトルが c 軸に平行であるという仮定とも矛盾しない。

最後に，メタ磁性転移を伴う磁気構造の変化について，温度 2 K において，磁場を c 軸に印加した場合の磁気反射の強度を測定した。磁場の増加とともに，$(h, k, l \pm 0.5)$ の反射強度は減少し，核反射位置の強度は増加した。これらの反射は，メタ磁性転移 $H_{\mathrm{c}} = 12\,\mathrm{kOe}$ において急激に変化した。磁場 50 kOe では，磁気モーメントを変調させる $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ の磁気反射は消失し，強磁性的な磁気構造を示唆する $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0)$ の磁気反射強度は大きく増大した。これは，H_{c} 以上で磁気モーメントが磁場方向に配向され，強制強磁性状態となったためであり，磁化測定の結果とよく一致している。

5.7　まとめ

本章では，$\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ の磁気構造を中性子回折測定により決定した。その結果，$T_{\mathrm{N}} = 6.4\,\mathrm{K}$ 以下で，磁気モーメントが c 軸に配向したイジング型反強磁性構造を成すことが分かった。磁気構造の伝播ベクトルは $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ であり，結晶の c 軸に沿って磁気モーメントの大きさが僅かに変調される。温度 2 K において c 軸に磁場を印加すると，$H_{\mathrm{c}} = 12\,\mathrm{kOe}$ でメタ磁性転移を示し，このとき横磁気抵抗は特徴的な極大を示すことが分かった。このメタ磁性転移は，磁気モーメントが反強磁性配列から強磁性配列へフリップする磁気構造転移である。これらの結果から，磁気モーメントと DM ベクトルの向きが平行である場合，DM 相互作用が磁気秩序に寄与しないという仮定と矛盾しないことを示した。

第 6 章

総括

本研究のまとめと今後の展望を述べる。

本論文では，キラル結晶構造をもつ希土類金属間化合物の磁性をテーマとして，三元系物質 $R\mathrm{Ni}_3X_9(R = \text{希土類元素}, X = \mathrm{Al}, \mathrm{Ga})$ の単結晶合成を行い，その基礎電子物性や磁気構造について研究した。この物質群は，f 電子系の無機金属キラル結晶であり，希土類や X を変えて様々に物質を得られることから，その物性の変化を系統的に研究できる物質系である。

この中から，一軸キラル螺旋磁性体 $\mathrm{YbNi_3Al_9}$ 及び $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$，また，$\mathrm{DyNi_3Ga_9}$ 及び $\mathrm{ErNi_3Ga_9}$ に注目し，以下の事柄を明らかとした。

1. $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ のキラルソリトン格子相における比熱 [29]

キラルソリトン格子の形成が見出された $\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ のキラル磁気転移について研究するため，磁場中比熱測定を行った。比較のため，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ についても測定した。また，磁化測定の結果と併せて，磁場を螺旋軸に垂直及び平行に印加した場合について，両者の磁気相図を決定した。

ゼロ磁場において，$\mathrm{Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9}$ は，磁気秩序温度 $T_\mathrm{N} = 6.4\,\mathrm{K}$ で比熱にピークを示した。このピークは，$\mathrm{YbNi_3Al_9}$ の比熱のピークと比較してブロードであり，試料中の Cu 濃度の不均一性に由来する可能性がある。磁場を螺旋軸に垂直に印加すると，臨界磁場 $H_\mathrm{c} = 10\,\mathrm{kOe}$ 以下の磁場中では，秩序温度付近で高温側に肩構造，低温側に鋭い極大を示すことが分かった。磁化との比較から，キラルソリトン格子が発達する温度で観測される特徴的なピーク位置が，比熱の極大位置と一致していることを見出した。これは，キラルソリトン格子の形成を比熱によっ

て検出したことを意味する。よく知られたキラル磁性体である $Cr_{1/3}NbS_2$ は，磁気転移温度が 100 K 以上と比較的高温であり，比熱による研究例は少なかった。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁気秩序温度が低温であることが生かされ，この観測に至った。H_c 以上の磁場では，比熱は一つの緩やかな極大を示すことが分かった。これは，強制強磁性と常磁性領域の間におけるクロスオーバーに対応すると考えられる。

ゼロ磁場での $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ の磁気転移による比熱のピークはブロードであったが，キラルソリトン格子の形成は明瞭に比熱へ反映された。これは，キラルソリトン格子がキラリティに守られた極めて安定な位相秩序状態であり，Cu 濃度の不均一性といった外的な乱れに強いことを示唆する結果と言える。また，螺旋軸に平行に磁場を印加した場合には，磁気秩序に対応する比熱のピークが磁場によって徐々に抑制されることが分かった。これらの結果から，磁気相図を明らかとした。螺旋軸に垂直に磁場印加した場合，磁気相図は常磁性相，キラル螺旋磁性相，キラルソリトン格子相，強制強磁性相の 4 つの領域から形成される。一方，螺旋軸に平行な磁場下では，コニカル磁気秩序相が存在し，外部磁場によって徐々に強制強磁性状態へと変化する領域があることが分かった。中性子回折などから，磁気構造を明らかとする必要がある。

螺旋軸に垂直な磁場下の磁気相図について，$Cr_{1/3}NbS_2$ との比較を行い，これらの物質の臨界温度が大きく異なるものの，相図は類似することが分かった。キラル螺旋磁気相とキラルソリトン格子相の境界，及び，キラルソリトン格子の弱磁場と強磁場領域の境界は，比熱測定の観点からは明らかとならなかった。最近では，多くの d 電子系キラル磁性体で磁気相図が理論 · 実験の両面から研究されている。相転移温度近傍における臨界挙動の解析から，三重臨界点や相転移次数が決定されている [52, 74]。$Cr_{1/3}NbS_2$ においても，磁化から臨界指数が見積もられるだけでなく，常磁性とキラルソリトン格子，強制強磁性相の間に三重臨界点が存在することが報告された [50, 60]。特に，臨界点より低い磁場領域における常磁性相からキラルソリトン格子相への転移は，一次相転移である理論予測があり，実験的にも観測されつつある [50, 61]。$Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$ は臨界温度が低温であるため，比熱による相転移の議論には適した物質である。しかし，試料中の Cu 濃度の不均一性が比熱や磁化などのマクロ物性に影響を与える問題があるため，単結晶合成条件のさらなる最適化が望まれる。

最後に，$YbNi_3Al_9$ の Ni を Cu で僅か 6 % 置換することで，T_N が約 2 倍に上昇し，H_c が 10 倍も増大したことは大変興味深い。これは，Cu 置換によって DM 相互作用の強さが増大したと捉えることができる。本系は，元素置換によって容易に磁気相互作用が調整でき，この起源を明らかとするため，現在ホール効果などの測定を進めている。DM 相互作用がキャリアの注入に

よって変化するのか，あるいは元素置換による化学圧力によって変化するのか，さらなる研究が望まれる。

2. 逐次相転移を示す $\mathbf{DyNi_3Ga_9}$ の磁性 [46]

$R\mathrm{Ni}_3X_9$ の結晶の空間群は $R32$ に属し，守谷ルールによれば，DM ベクトルは c 軸に平行である。したがって，磁気モーメントが c 軸に平行である場合を除いて DM 相互作用が働き，螺旋やキャント磁気構造を示すことが期待できる。このことを検証するため，c 面内に磁化容易軸をもつ $\mathrm{DyNi_3Ga_9}$ の磁性を明らかとした。

ゼロ磁場において，電気抵抗率は $T_\mathrm{N} = 10\,\mathrm{K}$ で磁気秩序によるものと考えられる折れを示した。この温度で，比熱は λ 型のピークを示したが，磁化には僅かな異常しか観測されなかった。また，T_N において磁気エントロピーが $R\ln 4$ 以上の値をもつことが分かった。このような磁化と比熱の対応は，四極子秩序化合物においてしばしば見られる振る舞いである。共同研究による弾性率の測定から，約 50 K から T_N に向かって横波弾性率が減少することを見出し，T_N おける相転移に強四極子秩序が伴うことを明らかとした。$T'_\mathrm{N} = 9\,\mathrm{K}$ 以下で磁化が大きく増大し，磁気秩序が発達する。より低温では，緩やかに自発磁化が成長する。

温度 2 K において c 面内に磁場を印加すると，磁場の増加に伴って四度のメタ磁性転移を示し，その間の領域では磁化プラトーが観測された。0.3 K の極低温で磁化測定を行ったところ，特に $H \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ のとき，磁化プラトー状態が飽和磁化に対して 1/6 ずつ誘起されることが分かった。また，磁化の面内異方性を測定し，$\mathrm{DyNi_3Ga_9}$ の磁化容易軸が強固に $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向であることを明らかとした。キラル磁性に特有な磁化の異常が観測されるかを検証するため，弱磁場領域の磁化に注目したところ，磁場を螺旋軸に垂直に印加した場合のみ，磁化に小さなヒステリシスループが見られた。中性子回折測定から，5 K におけるゼロ磁場の磁気構造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。

磁化及び比熱測定の結果から，主要な 3 つの結晶軸に磁場を印加した場合について，磁場–温度相図を作成した。ゼロ磁場における逐次相転移や，多段のメタ磁性転移を反映して，$\mathrm{DyNi_3Ga_9}$ が多くの磁気相をもつことが分かった。本物質は，ハニカム面内での複数の磁気相互作用の競合だけでなく，DM 相互作用や四極子相互作用が結晶場中で絡み合う複雑な系であると考えられる。

Dy 化合物では，$\mathrm{DyFe_3(BO_3)_4}$ において，Dy の四極子モーメントがキラル螺旋構造を形成す

ることが明らかとされている [75]。本研究における中性子回折測定から，$DyNi_3Ga_9$ の四極子秩序温度直下において，磁気モーメントが格子不整合な反強磁性螺旋を描くことを明らかとしており，その磁気構造と四極子秩序の対応関係を解明することが望まれる。強四極子秩序は結晶の歪みを伴うため，T_N 以下で結晶は $R32$ より低対称になっていることは確実である。事実，温度 5 K における磁気構造解析では，$C2'$ の磁気空間群を仮定して行っている。磁場中における磁気構造を理解するためにも，今後，低温領域における精密な結晶構造を明らかとする必要がある。

3. イジング型反強磁性 $\mathbf{ErNi_3Ga_9}$ の磁気構造 [47]

RNi_3X_9 において，磁化容易軸が c 軸方向にある物質として $ErNi_3Ga_9$ を選定し，その磁気特性と磁気構造を研究した。上で述べたように，DM ベクトルと磁気モーメントが平行である場合，その磁気構造に DM 相互作用は寄与しないことが期待される。

比熱測定から，$T_N = 6.4$ K で λ 型のピークを観測した。非磁性参照物質である $LuNi_3Ga_9$ の比熱を差し引いて磁気比熱を算出したとことろ，15 K 付近にショットキー比熱の寄与と考えられる極大が現れた。結晶場によるエネルギー準位の分裂を仮定して比熱を計算し，基底 J 多重項の全分裂幅はおよそ 100 K であると見積もった。帯磁率の温度依存性においては，T_N 付近で結晶場による大きな磁気異方性を示し，磁気モーメントが c 軸に平行な反強磁性体であることが分かった。温度 2 K で c 軸に平行に磁場を印加すると，磁化過程は $H_c = 12$ kOe でメタ磁性転移を示し，その後飽和する。このメタ磁性転移は，反強磁性がスピンフリップによって強制強磁性となる，磁場誘起の磁気構造転移であることを示した。

メタ磁性転移が電気伝導に与える影響に注目し，磁気抵抗効果の測定を行った。その結果，H_c で磁気抵抗が特徴的な極大を示すことが分かった。メタ磁性転移磁場近傍に反強磁性と強磁性が混在した中間状態があり，異なる磁気構造ドメインの境界での伝導電子の散乱が増大するため，磁気抵抗が上昇して極大を示したと考えられる。

J-PARC の SENJU にて $ErNi_3Ga_9$ の中性子回折を行い，3.5 K において磁気超格子反射を $(h, k, l \pm 1.5)$ 及び $(h, k, l \pm 0.5)$ の位置に観測した。前者は，c 軸方向に沿った磁気モーメントの反強磁性的な配列に由来するものである。後者の伝播ベクトル $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ の磁気構造は，$R32$ の対称性では実現できないことが分かり，磁気空間群 $C2(a \times \sqrt{3}a \times 2c)$ で解析を行った。この構造では，Er は非等価な 3 つのサイトを有する。解析の結果，$\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ は，磁気モーメントの大きさの僅かな変調によって説明できることが分かった。尚，非等価な Er サイトにお

ける各 Er イオンの磁気モーメントの大きさは，Er^{3+} の自由イオンの理論値に近い。また，c 面内の磁気構造について，ハニカム構造を 2 つの副三角格子に分離して考えると，それらは互いに反強磁性に配列することが分かった。以上の結果は，$ErNi_3Ga_9$ の磁気構造は螺旋やキャント構造ではなく，容易軸を c 軸とするイジング型反強磁性であることを示す。このことは，結晶構造はキラルでありながら，その磁気構造に DM 相互作用は寄与しないことを意味しており，DM ベクトルが c 軸に平行であるという仮定に矛盾しない。さらに，この結論は，弱磁場領域における磁化に異常が観測されなったことからも支持できることを示した。

最後に，$DyNi_3Ga_9$ と $ErNi_3Ga_9$ について表 6.1 にまとめる。これらの物質は，同様のキラル結晶構造をもちながら，その磁気異方性は異なる。結晶のハニカム面内に磁化容易軸をもつ $DyNi_3Ga_9$ は，低温でキャント反強磁性を形成する。螺旋軸 (c 軸) に垂直に磁場を印加した場合にのみ，弱磁場領域の磁化に異常を観測したことから，キャント構造の起源が DM 相互作用であることが期待される。一方，磁化容易軸がハニカム面直，すなわち DM ベクトルと平行である $ErNi_3Ga_9$ では，弱磁場における磁化の異常は観測されなかった。決定した $ErNi_3Ga_9$ の磁気構造において，磁気モーメントは c 軸を向いており，この場合 DM 相互作用が磁気秩序に寄与しないことが明らかとなった。これらの物質に共通することは，どちらも $\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ で表される伝播ベクトルが観測されたことである。$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ の磁気構造も，$\boldsymbol{q} = (0, 0, q)$ で表すことができる。この伝播ベクトルは，結晶の c 軸方向に沿った磁気モーメント大きさや傾角の変調構造，あるいは螺旋構造に起因するものであり，他の RNi_3X_9 にも共通して現れる可能性がある。d 電子系化合物との決定的な違いは，その波数 q であり，RNi_3X_9 では一桁ほど大きくなる。実際に，$Yb(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ 系のキラル螺旋構造の空間周期は，d 電子系のキラル磁性体と比較して一桁程度短く，局在スピンのみを考慮した単純なモデルでは説明できない可能性がある。伝導電子を媒介として局在スピンを安定化させる間接交換相互作用や，遍歴 · 局在電子が強く相互作用する金属磁性体のキラル物性の研究は，特に理論においては始めの段階にある。より多くの RNi_3X_9 とその元素置換系について詳細に物性を研究することで，キラル金属磁性体の対称 · 非対称磁気相互作用を決定する要因を明らかにすることができると期待される。

我々のグループは，RNi_3X_9 の Ni を他の遷移金属に変えることで，希土類イオン周辺の環境を保ちながら，アキラル構造をもつ物質の育成にも成功している [76]。磁性原子周辺の構造は類似しているにも関わらず，結晶全体に反転心のない物質や，アキラル構造で局所的反転中心が破れた物質など，我々は比較に適した多くの関連物質を合成することができる。これらの数十種に

表 6.1　$DyNi_3Ga_9$ 及び $ErNi_3Ga_9$ の磁性 [46, 47]。

Compound	$DyNi_3Ga_9$	$ErNi_3Ga_9$
Crystal structure	Trigonal $ErNi_3Al_9$-type	
Space group	$R32$	
DM vector	$\parallel c$-axis	
Ordering temperature	$T_N = 10\,K$, $T'_N = 9\,K$	$T_N = 6.4\,K$
Magnetism	Canted antiferromagnetism	Ising antiferromagnetism
Magnetic-easy axis	$\perp c$ ($\parallel a$)	$\parallel c$
Propagation vector	$\boldsymbol{q} = (0, 0, \sim 0.45)$ at $T'_N < T < T_N$	$\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$
	$\boldsymbol{q} = (0, 0, 0.5)$ at $T < T'_N$	

及ぶ $f-d-p$ 電子系の化合物による系統的なキラル物性研究は世界に例を見ない。近年では，ハニカムやジグザグ鎖構造といった局所的に反転中心の破れた系において，電流による磁化誘起現象などの非対角電気磁気応答が理論的に提唱されており [77, 78]，RNi_3X_9 はハニカム磁性体としてもその磁気構造に興味が持たれる。この物質系から今後，キラル磁性や新しい電気磁気効果など，多彩な物理現象が開拓されていくことを期待し，金属間化合物におけるキラル磁性研究の更なる発展を願う。

参考文献

[1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).

[2] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).

[3] A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 807 (1959).

[4] I. E. Dzyaloshinskii, Sov. Phys. JETP **19**, 960 (1964).

[5] J. Kishine and A. Ovchinnikov, Solid State Phys. **66**, 1 (2015).

[6] Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, and J. Kishine, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 112001 (2016).

[7] J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 82 (2005).

[8] J. Kishine, K. Inoue, and K. Kikuchi, J. Magn. Magn. Mat. **310**, 1386 (2007).

[9] Y. Kousaka, Y. Nakao, J. Kishine, M. Akita, K. Inoue, and J. Akimitsu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **600**, 250 (2009).

[10] R. Noyori and S. Hashiguchi, Acc. Chem. Res. **30**, 97 (1997).

[11] Y. Ishikawa and M. Arai, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2726 (1984).

[12] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, Science **323**, 915 (2009).

[13] X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura, Nat. Mater. **10**, 106 (2010).

[14] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature **465**, 901 (2010).

[15] S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura, Science **336**, 198 (2012).

[16] T. Adams, A. Chacon, M. Wagner, A. Bauer, G. Brandl, B. Pedersen, H. Berger, P. Lemmens, and C. Pfleiderer, Phys. Rev. Lett. **108**, 237204 (2012).

[17] X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, and Y. Tokura, Nat. Commun. **3**, 988 (2012).

[18] T. Moriya and T. Miyadai, Solid State Commun. **42**, 209 (1982).

[19] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, and Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1394 (1983).

[20] A. F. Wells, J. Chem. Soc. **0**, 1662 (1947).

[21] K. Adachi, N. Achiwa, and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 545 (1980).

[22] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, Solid State Commun. **19**, 525 (1976).

[23] L. Ludgren, O. Beckman, V. Attia, S. P. Bhattacheriee, and M. Richardson, Phys. Scr. **1**, 69 (1970).

[24] I. A. Dubovtsev, F. A. Sidorenko, A. N. Bortnik, T. S. Shubina, and N. P. Filippova, Phys. Status Solidi (b) **49**, 405 (1972).

[25] S. V. Grigoriev, D. Chernyshov, V. A. Dyadkin, V. Dmitriev, S. V. Maleyev, E. V. Moskvin, D. Menzel, J. Schoenes, and H. Eckerlebe, Phys. Rev. Lett. **102**, 037204 (2009).

[26] T. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Aoki, and S. Ohara, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034705 (2012).

[27] S. Ohara, S. Fukuta, K. Ohta, H. Kono, T. Yamashita, Y. Matsumoto, and J. Yamaura, JPS Conf. Proc. **3**, 017016 (2014).

[28] T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K. Inoue, and S. Ohara, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124702 (2017).

[29] H. Ninomiya, T. Sato, K. Inoue, and S. Ohara, Physica B: Condens. Matter (in press).

[30] Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, Phys. Rev. Lett. **108**, 107202 (2012).

[31] Y. Togawa, T. Koyama, Y. Nishimori, Y. Matsumoto, S. McVitie, D. McGrouther, R. L. Stamps, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, Phys. Rev. B **92**, 220412 (2015).

[32] Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, K. Inoue, J. Akimitsu, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, Phys. Rev. Lett. **111**, 197204 (2013).

[33] S Ohara, T Yamashita, Y Mori, and I Sakamoto, J. Phys.: Conf. Ser. **273**, 012048 (2011).

[34] T. Yamashita, S. Ohara, and I. Sakamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA080 (2011).

[35] Y. Utsumi, H. Sato, S. Ohara, T. Yamashita, K. Mimura, S. Motonami, K. Shimada, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Yamaoka, N. Tsujii, N. Hiraoka, H. Namatame, and M. Taniguchi, Phys. Rev. B **86**, 115114 (2012).

[36] R. Miyazaki, Y. Aoki, R. Higashinaka, H. Sato, T. Yamashita, and S. Ohara, Phys. Rev. B **86**, 155106 (2012).

[37] T. Fukuta, H. Kono, T. Yamashita, Y. Matsumoto, S. Ohara, and J. Yamaura, JPS Conf. Proc. **3**, 011048 (2014).

[38] N. Kamiyama, R. Nagashima, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Yamashita, and S. Ohara, JPS Conf. Proc. **3**, 011031 (2014).

[39] K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **114**, 086401 (2015).

[40] Y. Kousaka, K. Ohishi, H. Ninomiya, and S. Ohara, private communication.

[41] R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, and E. Parthé, Acta Crystallogr. Sect. B **49**, 468 (1993).

[42] Y. Lutsyshyn, Y. Tokaychuk, V. Davydov, and R. Gladyshevskii, Chem. Met. Alloys **1**, 303 (2008).

[43] H. D. Flack, Acta Crystallogr. Sect. A **39**, 876 (1983).

[44] Y. Kousaka, S. Yano, J. Kishine, Y. Yoshida, K. Inoue, K. Kikuchi, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 123709 (2007).

[45] 小林 拓也, 修士論文「キラル構造を有する三方晶 $R\mathrm{Ni}_3\mathrm{Ga}_9$($R$=Nd, Sm, Gd–Lu) の磁性」, (名古屋工業大学大学院, 2015).

[46] H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Nakamura, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Inoue, and S. Ohara, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124704 (2017).

[47] H. Ninomiya, T. Sato, Y. Matsumoto, T. Moyoshi, A. Nakao, K. Ohishi, Y. Kousaka, J. Akimitsu, K. Inoue, and S. Ohara, Physica B: Condens. Matter (in press).

[48] 栗本 迅, 修士論文「RNi$_3X_9$(R = 希土類元素 X = Al, Ga) のキラル結晶構造」, (名古屋工業大学大学院, 2016).

[49] L. S. Silva, S. G. Mercena, D. J. Garcia, E. M. Bittar, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, R. Lora-Serrano, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, Phys. Rev. B **95**, 134434 (2017).

[50] E. M. Clements, R. Das, L. Li, P. J. Lampen-Kelley, M.-H. Phan, V. Keppens, D. Mandrus, and H. Srikanth, Sci. Rep. **7**, 6545 (2017).

[51] M. Janoschek, M. Garst, A. Bauer, P. Krautscheid, R. Georgii, P. Böni, and C. Pfleiderer, Phys. Rev. B **87**, 134407 (2013).

[52] L. Zhang, D. Menzel, C. Jin, H. Du, M. Ge, C. Zhang, L. Pi, M. Tian, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **91**, 024403 (2015).

[53] N. J. Ghimire, M. A. McGuire, D. S. Parker, B. Sipos, S. Tang, J.-Q. Yan, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **87**, 104403 (2013).

[54] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, Z. Kristallogr. **229**, 345 (2014).

[55] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama, and H. Amitsuka, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5067 (1994).

[56] T. Kawasaki, T. Nakamura, K. Toh, T. Hosoya, K. Oikawa, T. Ohhara, R. Kiyanagi, M. Ebine, A. Birumachi, K. Sakasai, K. Soyama, and M. Katagiri, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **735**, 444 (2014).

[57] T. Ohhara, R. Kiyanagi, K. Oikawa, K. Kaneko, T. Kawasaki, I. Tamura, A. Nakao, T. Hanashima, K. Munakata, T. Moyoshi, T. Kuroda, H. Kimura, T. Sakakura, C.-H. Lee, M. Takahashi, K. Ohshima, T. Kiyotani, Y. Noda, and M. Arai, J. Appl. Crystallogr. **49**, 120 (2016).

[58] M. Shinozaki and Y. Kato, private communication.

[59] K. Tsuruta, M. Mito, H. Deguchi, J. Kishine, Y. Kousaka, J. Akimitsu, and K. Inoue, Phys. Rev. B **93**, 104402 (2016).

[60] H. Han, L. Zhang, D. Sapkota, N. Hao, L. Ling, H. Du, L. Pi, C. Zhang, D. G. Mandrus, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **96**, 094439 (2017).

[61] V. Laliena, J. Campo, and Y. Kousaka, Phys. Rev. B **94**, 094439 (2016).

[62] M. Shinozaki, S. Hoshino, Y. Masaki, J. Kishine, and Y. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 074710 (2016).

[63] S. Okumura, Y. Kato, and Y. Motome, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 063701 (2017).

[64] S. Okumura, Y. Kato, and Y. Motome, arXiv: 1707.00397.

[65] H. Suzuki, A. Inaba, and C. Meingast, Cryogenics **50**, 693 (2010).

[66] I. Ishii, K. Takezawa, T. Mizuno, S. Kamikawa, H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Ohara, K. Mitsumoto, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 013602 (2018).

[67] P. Morin and J. Rouchy, Phys. Rev. B **48**, 256 (1993).

[68] M. Kosaka, H. Onodera, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, S. Nakamura, T. Goto, H. Kobayashi, and S. Ikeda, Phys. Rev. B **58**, 6339 (1998).

[69] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2057 (1999).

[70] J. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mat. **47-48**, 145 (1985).

[71] K. Ido, A. Tobo, K. Kaneko, K. Ohoyama, and H. Onodera, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3382 (2005).

[72] H. Ono, T. Nakano, N. Takeda, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Dönni, and H. Kitazawa, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 126003 (2013).

[73] N. Baranov, P. Markin, A. Kozlov, and E. Sinitsyn, J. Alloys Compd. **200**, 43 (1993).

[74] A. Bauer, M. Garst, and C. Pfleiderer, Phys. Rev. Lett. **110**, 177207 (2013).

[75] T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Nat. Mater. **13**, 611 (2014).

[76] Y. Matsumoto, T. Ueda, and S. Ohara, J. Phys.: Conf. Ser. **683**, 012035 (2016).

[77] S. Hayami, H. Kusunose, and Y. Motome, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 053705 (2016).

[78] Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014703 (2014).

研究業績

学術論文

1. Ferroquadrupolar Ordering due to the Quasi-degenerate Quartet in the Trigonal Chiral Structure of $DyNi_3Ga_9$
   I. Ishii, K. Takezawa, T. Mizuno, S. Kamikawa, H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Ohara, K. Mitsumoto, and T. Suzuki
   https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.013602J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 013602 (2018).

2. Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagrams of Trigonal $DyNi_3Ga_9$
   H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Nakamura, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Inoue, and S. Ohara
   http://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.86.124704J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124704 (2017).

国際会議論文

1. Specific heat of the chiral-soliton-lattice phase in $Yb(Ni_{0.94}Cu_{0.06})_3Al_9$
   H. Ninomiya, T. Sato, K. Inoue, and S. Ohara
   http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617304878Physica B: Condens. Matter (in press).

2. Neutron diffraction study of antiferromagnetic $ErNi_3Ga_9$ in magnetic fields
   H. Ninomiya, T. Sato, Y. Matsumoto, T. Moyoshi, A. Nakao, K. Ohishi, Y. Kousaka,

J. Akimitsu, K. Inoue, and S. Ohara
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617306439Physica B: Condens. Matter (in press).

3. High Quality Single-crystal Growth and de Haas-van Alphen Measurements of $YbAl_2$
K. Ohata, H. Ninomiya, Y. Matsumoto, and S. Ohara
http://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSCP.3.011047JPS Conf. Proc. **3**, 011047 (2014).

謝辞

本研究の遂行，ならびに学位論文の作成にあたり，多くの方々のお力添えをいただきました。謹んで感謝申し上げます。

名古屋工業大学，大原繁男教授には，研究室に配属されからの 6 年間，指導教員及び本論文の審査員主査として日々ご指導・ご鞭撻を頂きました。心より謝意を表します。先生は，実験結果の議論だけでなく，学会発表や論文執筆に関するアドバイスや研究者としての心得もお教え下さりました。先生から学んだことを心に留め，社会に出ても日々精進してまいります。

元名古屋工業大学，松本裕司助教には，博士前期課程から後期課程 2 年までの 4 年間，副指導教員として実験に対する姿勢や，結果の解析についてもご指導頂きました。また，学外での共同利用実験にご同行いただき，出張先でも様々な場面でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

名古屋工業大学の市村正也教授，岩田真教授，壬生攻教授，大阪府立大学の戸川欣彦准教授には，本論文の審査員をお引き受け下さり，内容に関して有意義なご指導をいただきました。感謝申し上げます。

東京大学物性研究所，榊原俊郎教授には，共同利用実験を採択していただきました。また，榊原研究室の橘高俊一郎助教，河野洋平博士，中村翔太氏には，極低温比熱及び磁化測定にご協力頂き，実験結果についても有益な議論をしていただきました。お礼申し上げます。

広島大学，井上克也教授，西原禎文准教授には，結晶の絶対構造決定のため，単結晶 X 線回折装置を貸していだきました。ありがとうございました。また，井上先生には，日本学術振興会研究拠点形成事業「スピンキラリティを軸にした先端材料コンソーシアム」の一環として，国際会議へ派遣していただきました。お陰様で，国外の研究者と有益な議論を交わすことができました。深く感謝致します。

総合科学研究機構中性子科学センター，大石一城博士，中尾朗子博士，茂吉武人博士，また，

岡山大学の高阪勇輔特任助教には，J-PARC での中性子実験に関して，実験計画から測定，データ解析に至るまで様々なご指導を頂きました。厚く御礼申し上げます。平成 29 年 9 月末に急逝された茂吉博士は，中性子回折の素人である私に，磁気構造解析のノウハウを一から根気強くご教示下さいました。ご生前のご功績を偲び、心からご冥福をお祈りいたします。

名古屋工業大学，大型設備基盤センター，低温室の南口泰彦技官，瀧雅人技官には，PPMS 及び MPMS への液体ヘリウムの補充や，その他液体寒剤をご提供いただきました。お陰様で，日々の物性測定を円滑に進めることができました。心より御礼を申し上げます。

日頃のゼミナールや実験について苦楽を共にし，私生活における相談も親身に聞いてくれた博士後期課程二年 · 佐藤嵩晃氏，博士前期課程二年 · 岸本一真氏，兵藤一志氏をはじめとする所属研究室の同輩に深く感謝致します。

最後に，博士後期課程までの進学を快諾し，経済的 · 精神的に学生生活を支えてくれた両親，および家族に感謝します。

二宮　博樹