

# 論文の要旨

氏名 大石 遼平

## 論文題目

Synthesis of single crystals and studies of magnetic anisotropy  
in the  $RPt_6Al_3$  series ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, \text{ and } Tb$ ) with a rare-earth honeycomb structure  
希土類ハニカム格子化合物  $RPt_6Al_3$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb$ ) の  
単結晶育成と磁気異方性の研究

希土類元素  $R$  を含む金属間化合物における磁気的性質と結晶構造の関係は、物性物理学だけでなく磁性材料開発の観点からも長年に亘って活発に研究されてきた。 $R$  イオンの  $4f$  電子によって生じる磁気モーメントの間には、伝導電子のスピンの分極を媒介とする Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) 相互作用がはたらく。 $4f$  配位の  $Ce^{3+}$  および  $4f^{13}$  配位の  $Yb^{3+}$  の場合、伝導電子が磁気モーメントを遮蔽する近藤効果が起きるため、RKKY 相互作用と近藤効果の競合によって、価数揺動や重い電子状態、量子相転移など多彩な物性が発現する。さらに、磁気的フラストレーションは、特異な磁気秩序や量子液体状態をもたらす。例えば、 $R$  がハニカム格子を組み、最近接の反強磁性 (AFM) 相互作用が次近接以上の AFM 相互作用と競合する場合、磁気的フラストレーションが非共線的な AFM 秩序や磁気スキルミオンを誘起すると期待される。また、結晶構造が反転中心を持たない場合、Dzyaloshinskii–Moriya (DM) 相互作用によって、磁気モーメントが反平行状態から傾くため、傾角反強磁性や螺旋磁気秩序の発現が予想される。

以上の背景を踏まえて、私は、これまで実験研究の例が少ない希土類ハニカム格子金属間化合物の磁性を調べるために、 $RPt_6Al_3$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ ) に着目した。 $RPt_6Al_3$  の結晶構造は三方晶  $R\bar{3}c$  の空間群をとり、 $R$  イオンのハニカム格子が  $c$  軸方向に積層している。 $R = Ce$  の単相試料は得られていなかったが、 $R = Nd–Tb$  の多結晶試料を用いた磁化測定から、 $R = Nd$  は 3 K まで磁気秩序せず、 $R = Sm$  と  $Gd$  は強磁性秩序、 $R = Tb$  は AFM 秩序を示すことが 2017 年に報告された。

本論文では、 $RPt_6Al_3$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb$ ) の基底状態を明らかにするために、単結晶試料を高周波加熱チョコラルスキー法と封管ブリッジマン法で作製し、電気抵抗、比熱、磁化を測定した。さらに、 $R = Sm$  の磁気構造を決定するために共鳴 X 線回折実験を行った。 $R = Ce$  では磁気秩序の有無を調べ、近藤効果と磁気的フラストレーションの寄与を識別するために、元素置換効果について調べた。また、 $R = Nd–Tb$  では磁気異方性を調べ、DM 相互作用との関係を考察した。

CePt<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>の基底状態は、常磁性の重い電子状態である。電気抵抗率は、温度  $T < 2\text{ K}$  で  $T$  の2乗に比例して減少し、磁気比熱  $C_m$  を  $T$  で割った  $C_m/T$  は  $0.4\text{ K}$  で  $0.5\text{ J/K}^2\text{ mol}$  に達する。この重い電子状態における近藤効果と磁氣的フラストレーションの寄与を識別するために、Pt を Pd, Au, Ir で置換した系の基底状態について調べた。Pt と価電子数が同じで、原子半径もほぼ同じである Pd による置換では、Ce の価数と格子体積はほとんど変わらなかったが、5%の Pd 置換によって  $T_N = 1.8\text{ K}$  で AFM 秩序が発生した。磁氣的フラストレーションの強さを示す指数である常磁性キュリー温度  $\theta_p$  と  $T_N$  の比  $f = |\theta_p|/T_N$  は、Pd を 5%から 30%に増やすと、15 から 5 へ低下した。従って、Pt 置換による磁気秩序の発生は、Ce ハニカム格子の磁氣的フラストレーションが抑制された為と考えられる。また、5d 電子ドープを伴う Au 置換では、フェルミ準位を上昇させ、近藤効果を弱めることを目的とした。実際に、0.85%の Au 置換によって近藤温度  $T_K$  が低下し、磁気エントロピー  $S_m$  が回復したことは、近藤効果の抑制を示す。一方で、磁気秩序は発現しなかった。これらの Pd と Au 置換による  $f$  と  $T_K$ ,  $S_m$  の比較から、CePt<sub>6</sub>Al<sub>3</sub> の重い電子状態の形成には、近藤効果に加えて磁氣的フラストレーションが関与していると結論した。

続いて、 $R = \text{Nd-Tb}$  の磁性を理解するために、単結晶を用いて低温での物性を調べた。これらの三方晶の格子定数  $a$  と  $c$  は  $R^{3+}$  のランタノイド収縮に従う。 $R = \text{Nd-Gd}$  はいずれも AFM 秩序を起こすが、 $R = \text{Nd, Gd}$  では傾角 AFM 構造、 $R = \text{Sm, Tb}$  では共線的な AFM 構造をとることが判った。常磁性状態の磁化率は、 $R = \text{Nd}$  と  $\text{Tb}$  ではハニカム面内の方が面直方向よりも大きいものに対して、 $R = \text{Sm}$  では逆である。これらの磁気異方性は、結晶場効果によって説明された。いずれの系でも  $f$  の値が 1 程度と小さいため、磁気フラストレーションの効果は  $R = \text{Ce}$  に比べて弱い。これは、 $R = \text{Nd-Tb}$  における量子揺らぎが  $\text{Ce}$  よりも小さいためであると考えられる。 $T_N$  以下では、 $R = \text{Nd, Gd}$  の磁気モーメントは  $c$  面内にあり、弱い強磁性成分を伴うものに対して、 $R = \text{Sm, Tb}$  では磁気モーメントが  $c$  軸方向に向く共線的な AFM 秩序を示す。 $R = \text{Sm}$  の共線的 AFM 磁気構造は、共鳴 X 線回折実験によって確認した。一方、非共線的な磁気構造が  $R = \text{Nd, Gd}$  のみで現れるのは、DM 相互作用がはたらくためである。その原因として、 $R$  の六角形が Pt の正三角形を内包することで、最近接  $R$  イオン間の中点において反転対称性が失われることが挙げられる。さらに  $R = \text{Nd, Gd}$  の傾角 AFM 構造と  $R = \text{Sm, Tb}$  の共線的な AFM 構造の比較から、D ベクトルの向きが  $c$  軸方向であることを提案した。

以上のように、本論文では、希土類  $R$  イオンがハニカム格子を組む金属間化合物  $R\text{Pt}_6\text{Al}_3$  ( $R = \text{Ce, Nd, Sm, Gd, Tb}$ ) の単結晶と、CePt<sub>6</sub>Al<sub>3</sub> の Pt を Pd, Au, Ir で置換した系の多結晶を作製し、電気抵抗率、磁化率、比熱などの物性を測定した。これらの化合物の基底状態と磁気異方性を明らかにし、結晶場効果、近藤効果、磁氣的フラストレーション、DM 相互作用を考慮することによって系統的に理解できることを示した。