

学位論文題名

Studies on Magnetic Properties of Geometrically Frustrated Rare Earth Ternary Oxides with Pyrochlore-Type Structure

(幾何学的にフラストレートしたパイロクロア型構造を持つ
三元系希土類酸化物の磁氣的性質に関する研究)

学位論文内容の要旨

新たな電子物性を示す物質の探索および固体結晶中での $4f$ 電子、 $4d/5d$ 電子の挙動に関する基礎的知見を得るため、希土類元素とルテニウムまたはイリジウムを共に含むパイロクロア型酸化物の物性に関して、磁気化学的手法を用いた研究を行った。

固体化合物の電子物性を特徴付ける重要な要素は、その化合物の持つ結晶構造である。パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ は、 A サイトイオンおよび B サイトイオンからなる A_4, B_4 正四面体が、それぞれ独立にその頂点を共有して連なった 3 次元ネットワークを形成している。この正四面体の頂点に磁性を担うイオンが存在し、磁性イオン間の相互作用が反強磁性的であるとき、幾何学的なフラストレーションを生じることが知られている。フラストレーションを持つ系は、新奇な電子物性を示すことが期待できる。またパイロクロア型酸化物は、 A サイトには希土類イオン、 B サイトには遷移金属イオンを共に入れることができるため、 $d-d, f-f$ および $d-f$ 電子間の磁氣的相互作用を反映した特異な磁氣的挙動を示すと予想される。

本論文は六章から構成されている。第一章では序論として本研究の背景と目的について述べ、第二章では用いた実験手法の原理を記した。以下、第三章から第五章は本論である。研究の手法として、固相反応で目的の化合物を合成し、得られた化合物の構造決定を X 線回折測定によって行った。低温での磁氣的挙動は、直流・交流磁化率および比熱測定によって明らかにし、磁気異常を示した化合物に関して、磁気構造を調べるために中性子回折測定を行った。

第三章では、 $4d$ 遷移金属元素であるルテニウムを含むパイロクロア型酸化物 $Y_2Ru_2O_7$ および $Lu_2Ru_2O_7$ を合成し、その磁氣的性質に関して論じた。磁化率の温度依存性は、それぞれ 77 K, 78 K で磁気転移を示し、転移温度以下で ZFC (ゼロ磁場冷却) 磁化率と FC (磁場中冷却) 磁化率の挙動が大きく異なることを見出した。 Y^{3+}, Lu^{3+} はともに非磁性イオンであるので、これらの磁氣的挙動は $Ru^{4+} - Ru^{4+}$ イオン間の相互作用によるものだと考えられる。転移温度以下の ZFC・FC 磁化率の分岐の原因を明らかにするために、磁化の磁場依存性を測定した。 $Y_2Ru_2O_7$ および $Lu_2Ru_2O_7$ の磁化の磁場依存性はヒステリシスループを示さず、冷却過程の違いにより不可逆性があることを見出した。上記の結果に加え、残留磁化測定の結果から、磁気転移温度以下での挙動は“スピングラス”

的であることを明らかにした。これら化合物で見られるスピングラスの状態は、正四面体の頂点にある Ru^{4+} イオンの 3 次元ネットワークによる、幾何学的フラストレーションに起因していると結論付けた。比熱の温度依存性を測定したところ、これらパイロクロア型化合物の転移温度以下の磁氣的挙動は、単純なスピングラス的挙動ではない特異なものであることを明らかにした。低温での磁気測定から、 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は幾何学的なフラストレーションに起因した、新奇な電子物性を示すことを明らかにした。

ルテニウムだけではなく、希土類イオンもまた磁気モーメントを持つパイロクロア型酸化物に注目した。これらの化合物群はルテニウムによる d 電子に加えて、希土類元素による f 電子を共に含むので、新たに $d-f$ 電子間の磁氣的相互作用を反映した特異な磁氣的挙動が期待できる。そこで、第四章では希土類元素を含むパイロクロア型ルテニウム酸化物 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$) を合成し、その磁氣的性質を論じた。 $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 化合物の磁化率の温度依存性は、それぞれ 162, 143, 124, 118 K で磁気転移を示し、転移温度以下で ZFC 磁化率と FC 磁化率が分岐することを見出した。この磁気転移もまた $R = \text{Y}, \text{Lu}$ 化合物と同様に $\text{Ru}^{4+} - \text{Ru}^{4+}$ イオン間の相互作用によるものであり、磁気転移温度以下での挙動は“スピングラス”的であることを明らかにした。これら化合物の磁気転移温度は、格子定数の増加と共に単調に増加することを明らかにし、Rietveld 解析によって決定した結合距離・結合角度との相関を調べた結果、 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 結合角度が大きくなるにつれて、その磁気転移温度が上昇することがわかった。

$R = \text{Gd} - \text{Yb}$ 化合物の磁化率の温度依存性には、 $R = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Lu}$ 化合物で見られたような、ZFC・FC 磁化率の分岐は見られなかった。これは、大きな磁気モーメントをもつ重希土類イオンの常磁性挙動の磁化率に対する寄与が、ルテニウムイオンの磁気転移による異常よりもはるかに大きいためだと考えられる。そこで、 $R = \text{Gd} - \text{Yb}$ 化合物の比熱の温度依存性を測定したところ、83~113 K ではっきりと異常を示し、 $R = \text{Gd} - \text{Yb}$ 化合物でもルテニウムイオンは磁気秩序を示すことを見出した。また $R = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ 化合物は、さらに低温の 3.4, 5.4, 6.3 K で、磁化率・比熱共に磁気異常を示し、磁気エントロピーの変化から、これらの異常が希土類イオン間の磁氣的相互作用によることを明らかにした。3.4~6.3 K という磁気転移温度は、パイロクロア型酸化物中の希土類イオン間の磁気秩序によるものとしては非常に高く、ルテニウムイオンが入ることで希土類イオン間の相互作用を強めていることを明らかにした。 $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ について粉末中性子回折測定を行った。中性子回折のプロファイルには磁気転移温度以下で、磁気反射によるピークが見られ、 $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は低温でルテニウムイオンとエルビウムイオンがそれぞれ独立して二段階の磁気秩序を示すことが明らかになった。

第五章では、 B サイトのルテニウムをイリジウムで置き換えたパイロクロア型酸化物 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Lu}$) を合成し、その磁氣的性質に関して論じた。イリジウムは $5d$ 遷移金属元素であり、ルテニウム化合物とは異なった挙動を示すことが期待できる。磁化率の温度依存性を調べたところ、測定した全ての化合物が 130~150 K で磁気転移を示し、磁気転移温度以下で ZFC・FC 磁化率の挙動が異なることを見出した。転移温度以下で測定した磁化曲線はヒステリシスループを示さず、スピングラス的挙動を示すことを見出した。このことからパイロクロア型酸化物の磁化率の挙動は、その独特の結晶構造に起因していることがわかった。しかしながら、その比熱の温度依存性はルテニウムパイロクロア酸化物の結果とは異なり、転移温度以下で単純なスピングラス的挙動を示すこ

とを見出した。この比較から、特異な挙動はルテニウム系パイロクロア固有のものであることを明らかにした。

第六章では、以上の結果をまとめ、今後の展望について述べた。

学位論文審査の要旨

| | | | |
|----|-------|-----|---------------|
| 主査 | 教授 | 日夏 | 幸雄 |
| 副査 | 教授 | 佐々木 | 陽一 |
| 副査 | 教授 | 武田 | 定 |
| 副査 | 講師 | 分島 | 亮 |
| 副査 | 主任研究員 | 中村 | 彰夫 (日本原子力研究所) |

学位論文題名

Studies on Magnetic Properties of Geometrically Frustrated Rare Earth Ternary Oxides with Pyrochlore-Type Structure

(幾何学的にフラストレートしたパイロクロア型構造を持つ三元系希土類酸化物の磁氣的性質に関する研究)

固体化合物の電子物性を特徴付ける重要な要素の1つは、その化合物の持つ結晶構造である。パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ は、 A サイトイオンおよび B サイトイオンからなる A_4, B_4 正四面体が、それぞれ独立に頂点を共有し連なった3次元ネットワークを形成している。この正四面体の頂点に磁性イオンが存在し、その相互作用が反強磁性的であるとき、幾何学的なフラストレーションを生じる。フラストレーションを持つ系は、新奇な電子物性を示すことが期待できる。そこで申請者はパイロクロア型酸化物の A サイトに希土類イオン (f 電子系)、 B サイトに遷移金属イオン (d 電子系) を入れ、磁気化学的研究により、 $d-d, f-f$ および $d-f$ 電子間の磁氣的相互作用を反映した特異な磁氣的挙動の発見をめざした。

$4d$ 電子系遷移金属元素であるルテニウムを含む $Y_2Ru_2O_7$ および $Lu_2Ru_2O_7$ の磁化率は、それぞれ 77 K, 78 K で磁気転移を示し、この転移温度以下で ZFC (ゼロ磁場冷却) 磁化率と FC (磁場中冷却) 磁化率の挙動が大きく異なることを見出した。磁化の磁場依存性測定から、 $Y_2Ru_2O_7$ および $Lu_2Ru_2O_7$ はヒステリシスループを示さず、冷却過程の違いにより非可逆性があることを見出した。さらに、残留磁化測定の結果から、磁気転移温度以下での挙動は“スピングラス”的であることを明らかにした。これら化合物で見られるスピングラス的状态は、正四面体の頂点にある Ru^{4+} イオンの3次元ネットワークによる、幾何学的フラストレーションに起因していると結論付けた。また、比熱の温度依存性測定から、単純なスピングラス的挙動ではない特異なものであることを明らかにした。

さらにルテニウムだけではなく、希土類イオンもまた磁気モーメントを持つパイロクロア型酸化

物 $R_2Ru_2O_7$ ($R = Pr, Nd, Sm-Yb$) に研究を展開し、 $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ の化合物では、それぞれ 162, 143, 124, 118 K で磁気転移を示し、転移温度以下で ZFC 磁化率と FC 磁化率が分岐することを見い出した。この磁気転移もまた $R = Y, Lu$ 化合物と同様 $Ru^{4+} - Ru^{4+}$ イオン間の相互作用によるものであり、磁気転移温度以下での挙動は“スピングラス”的であることを明らかにした。大きな磁気モーメントをもつ重希土類イオンでは比熱の温度依存性測定により、スピングラス転移を見い出し、さらに $R = Tb, Er, Yb$ 化合物ではさらに低温の 3.4, 5.4, 6.3 K で、磁気異常を示し、磁気エントロピーの変化から、これらの異常が希土類イオン間の磁氣的相互作用によることを明らかにした。3.4~6.3 K という磁気転移温度は、パイロクロア型酸化物中の希土類イオン間の磁気秩序によるものとしては非常に高く、ルテニウムイオンが入ることで希土類イオン間の相互作用を強めていることを明らかにした。 $Er_2Ru_2O_7$ では中性子回折測定からルテニウムイオンとエルビウムイオンは独立に振舞い、二段階の磁気秩序を示すことを見い出した。

このようにパイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ においてスピングラス挙動を見い出し、この磁氣的異常は正四面体の頂点にあるルテニウムイオンの 3 次元ネットワークによる、幾何学的フラストレーションに起因すると結論付け、物質科学の展開に貢献する重要な知見を得た。

本論文に記されているように、申請者は質、量ともに十分な研究成果を挙げており、また、本論文の内容は、既に国際的に権威ある学術雑誌に 5 編の論文として掲載され、高い評価を受けている。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与されるに十分な資格を有するものと認める。