

学 位 論 文 題 名

Systematic Study of Crystalline-Electric-Field Effects in
Dilute Magnetic Systems $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (R : Rare earths; $x \leq 0.1$)(磁性希釈極限系 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (R : 希土類; $x \leq 0.1$) における
結晶場効果の系統的研究)

学位論文内容の要旨

序論:

磁性体が内部エネルギーの損得によって、結晶軸に対して磁化しやすい方向 (磁化容易軸) をもつことを磁気異方性という。その研究の歴史は古く、鉄単結晶 (bcc 構造) の磁化曲線における磁気異方性 (容易軸 [100]) にまで遡る。一般に磁性体の磁性を担うのは、遷移金属イオン (3d), 希土類, アクチノイドイオン (4f, 5f) といったイオンの不完全殻に属する電子の磁気モーメントである。これらの磁性イオンは自由空間では等方的な磁性を示すが、結晶中ではその構造を反映した何らかの磁気異方性を示すようになる。磁気異方性は複合的な要因によって決定されるものであるが、その議論の出発点は、結晶場効果の問題であろう。結晶場効果とは、広義には、結晶の対称性を反映した有効場が着目した磁性イオンに及ぼす効果を総称したものを意味する。これまで、混成効果、静電ポテンシャルによる結晶場の理論的定式化は与えられているが、実際の系におけるその微視的機構はよく分かっていないのが現状である。通常は、様々な効果を繰り込んだ現象論的パラメータ (結晶場パラメータ B_n^m) として取り扱われている。

本研究では、 TRu_2Si_2 型体心正方晶をとる一連の化合物が、大きな 1 軸性の磁気異方性を示すことに注目した。例えば、 URu_2Si_2 は重い電子系超伝導体として注目される物質だが、とりわけ大きな磁気異方性を示す [1, 2, 3]。磁化容易軸は c 軸であり、磁化率 χ_c ($\parallel c$ 軸) の大きな温度変化に対し、 χ_a ($\parallel a$ 軸) はほぼ一定である。この磁気異方性を局在 f 電子の結晶場効果によるものであるとした場合、非クラマース配位 $5f^2$ (U^{4+} ; $J=4$) を出発点とするのが妥当と考えられる。この $J=4$ 多重項は、正方対称の結晶場によって、7 状態 (1 重項: $\Gamma_1^{(1)}$, $\Gamma_1^{(2)}$, Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , 非クラマース 2 重項: $\Gamma_5^{(1)}$, $\Gamma_5^{(2)}$) に分裂する。この結晶場状態において、磁気異方性を定量的に説明しようとする、 10^3 K オーダーもの結晶場分裂を仮定する必要がある [4]、その定量性について議論の余地がある。しかし、 f 電子の局在性が弱いウラン系化合物では、結晶場状態を定めるのが困難であり、 URu_2Si_2 もその例外ではない。そこで、我々は局在的 f 電子をもつと期待される ThCr_2Si_2 型希土類化合物 RRu_2Si_2 (R : 希土類) に着目し、その磁気異方性の発現機構を実験的に解明することを試みた。今回は、 RRu_2Si_2 を非磁性イオン希釈することで、磁性希釈極限系 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (R : 希土類; $x \leq 0.1$) を作成し、孤立希土類イオンの示す磁気異方性を系統的に抽出した。解析では、希釈極限における磁気異方性を決定している微視的機構について議論するために、通常現象論的結晶場解析に加えて、点電荷モデルを適用した。さらに、希土類に対する解析結果から、ウラン系の結晶場状態に関する推論を行った。

実験手法と結果:

単結晶試料 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($\text{R} = \text{Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$; $x \leq 0.1$) の作成は、チョクラルスキー法によって行い、結晶場に関する情報を得るために、磁化 M ($2 \leq T \leq 300$ K, $H \leq 50$ kOe) と比熱 C ($0.5 \leq T \leq 60$ K, $H \leq 100$ kOe) の測定を行った。各希土類の磁化率はドーブ希土類濃度でスケールされ、この濃度ではほぼ希釈極限に達していると考えられる。今回測定を行った全ての試料で、正方晶の c 軸、 a 軸間で磁気異方性が観測され、磁化容易軸は、 $\text{R} = \text{Ce}$ から Ho まで c 軸であった。これらの希土類 ($\text{R} = \text{Gd}$ を除く) について、 $T = 2$ K における χ_d/χ_a の値を見積もってみると、 ~ 80 と非常に大きな値となる。一方、 $\text{R} = \text{Er}$ では、磁化容易軸が変化しており、 a 軸であることが分かった。また、 $4f^7$ (Gd^{3+} ; $L=0$) の状態をとり、結晶場の影響を受けないと予想された $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ で、 $x = 0.001$ の濃度まで、低温で磁気異方性が観測された。この結果は、基底 J 多重項の結晶場効果という従来の枠組みでは理解できないものである。

議論:

結晶場解析の結果、本希釈極限系全結晶場分裂は、 1000 K 程度にまで及び、非常に大きな値と見積もられることが分かった。例えば、 $\text{R} = \text{Pr}$ (Pr^{3+} , $4f^2$; $J=4$) では、 ~ 900 K であり、Pr 系化合物では報告例のない大きな値

である。同一 J 同士では、希土類に比べてアクチノイドの方が結晶場のオーダーは大きくなることを考慮すると、ウラン系 (U^{4+} , $5f^2$, $J=4$) では、同程度かこれ以上の結晶場分裂が実現している可能性がある。また、 $R=Ho$ と Er の間で観測された磁化容易軸の入れ替わりは、2次の結晶場パラメータ B_2^0 の符号変化 (負→正) と対応していることが分かった。 B_2^0 は c 軸方向のひずみに対応する2次の磁気異方性に関連する量であるが、本系の磁化容易軸方向は B_2^0 の符号で決まっていると考えられる。また、この B_2^0 の希土類依存性は、結晶場理論から予想されるものと比較的よく一致することが分かった。ただし、 B_2^0 のオーダーは、例えば報告例のある $RRhIn_5$ (R : 希土類) 系 [5] に比べて3倍程度増強されており、大きな磁気異方性を実現する一因となっていると考えられる。

また、本希釈極限系の結晶場を決めている微視的な機構を議論するために、点電荷モデルによる解析を試みた。この解析では着目する希土類イオンに対して、各原子位置 (La , Ru , Si) に十分遠方まで有効点電荷を配置し、静電ポテンシャルによってのみ結晶場を構成する。今回は La 希釈極限系を扱っているので、格子定数を $LaRu_2Si_2$ の文献値で固定できると仮定する。この場合、パラメータは3原子位置の有効点電荷だけとなり、形式的には3パラメータで全希土類の結晶場パラメータ B_n^m が計算可能である。具体的には、全結晶場状態のうち、少なくとも $\Gamma_1^{(2)}$ (0 K) - Γ_2 (20 K) - $\Gamma_3^{(1)}$ (~ 350 K) という準位が確定できる $La_{1-x}Pr_xRu_2Si_2$ (Pr^{3+} , $4f^3$, $J=4$) の実験データを説明可能な有効点電荷 ($Q_{La}=+2.752$, $Q_{Ru}=+0.643$, $Q_{Si}=+4.386$) を定め、この値を用いて全希土類の結晶場パラメータを計算した。結果は、 $R=Nd$, Tb については、ほぼ定量的に実験結果を再現可能であったが、 $R=Ce$ と他の重希土類 $R=Dy$, Ho , Er については定性的にしか再現できなかった。 $R=Ce$ (Ce^{3+} , $4f^1$, $J=5/2$) については、今回の結晶場モデルでは取り込まれていない多体効果の影響が予想される。一方、 $R=Dy$, Ho , Er では、ドーブ希土類位置での局所的な格子の収縮が大きくなり、この収縮が結晶場に与える影響が無視できなくなっているのではないかと考えられる。この推論は、点電荷モデルから予想される結晶場分裂が、非常に小さくなっていることから裏付けられる。例えば、 $R=Er$ (Er^{3+} , $4f^{11}$, $J=15/2$) では、結晶場解析から見積もられた全分裂幅は 350 K 程度であったが、点電荷モデルでは 230 K 程度まで減少している。しかし一方で、結晶場基底状態や準位といった定性的性質については、結晶場解析で予想された状態がほぼ再現され、点電荷モデルの有効性は高いことが明らかとなった。先の $R=Er$ の例でいえば、第1励起状態は 1 K 程度に存在すると予想されていたが、これが再現されている。

最後に、希土類の系統的研究から予想されるウラン系の結晶場状態について言及する。 U^{4+} ドープによって $LaRu_2Si_2$ の成す結晶場が大きく変化しないとすれば、 $La_{1-x}U_xRu_2Si_2$ の結晶場状態は、 $La_{1-x}Pr_xRu_2Si_2$ と同様、 $\Gamma_1^{(2)}$ - Γ_2 - $\Gamma_3^{(1)}$ という準位をとると予想される。一方で、 $Th_{1-x}U_xRu_2Si_2$ についてはイオンの価数や格子定数が変化するため、今回の解析結果を単純に適用することはできない。しかし、 $R_{1-x}Pr_xRu_2Si_2$ ($R=Th, La$) では、結晶場分裂のスケールの僅かな変化 (10 K のオーダー) しか見られなかったことを考慮すると、ウラン系においても大きな変化を受けているとは考えにくい。つまり、300 K 以上に存在すると予想される Γ_3 が基底状態となるような状態は実現していない可能性が高い。

結論：

本研究において、磁性希釈極限系 $La_{1-x}R_xRu_2Si_2$ (R : 希土類; $x \leq 0.1$) の示す磁気異方性が初めて系統的に調べられ、結晶場解析が実行された。磁化容易軸方向を決めているのは、2次の結晶場パラメータ B_2^0 であり、全結晶場分裂幅は 1000 K 程度にまで及ぶ。また、点電荷モデルによる解析を実行したところ、同一の有効点電荷による結晶場で、今回扱った全希土類の実験結果を定性的な範囲内で説明可能であることが明らかとなった。この結果は、孤立希土類イオンの結晶場は主として静電ポテンシャルで決まっており、希土類の種類に依存しないことを意味している。本解析手法は、他の希土類化合物の系列でも適用できる可能性があり、定量的実用性を含めた今後の発展が期待される。

- [1] T.T.M. Palstra *et al.*: Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2727.
- [2] W. Schlitz *et al.*: Z. Phys. B 62 (1986) 171.
- [3] M.B. Maple *et al.*: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 185.
- [4] H. Amitsuka and T. Sakakibara: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 736.
- [5] N. Van. Hieu *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 064702.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	網 塚	浩
副 査	教 授	熊 谷	健 一
副 査	教 授	大 川	房 義
副 査	准教授	根 本	幸 児

学 位 論 文 題 名

Systematic Study of Crystalline-Electric-Field Effects in Dilute Magnetic Systems $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (R : Rare earths; $x \leq 0.1$)

(磁性希釈極限系 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (R : 希土類; $x \leq 0.1$) における
結晶場効果の系統的研究)

一般に結晶中の磁性イオンは、周囲のイオン配置の対称性を反映して、磁気モーメントの向き易い方向と向き難い方向を持つ。これを磁気異方性と呼び、その研究の歴史は1930年代に遡る。希土類やアクチナイドイオンにおいては、4f あるいは 5f 軌道を占める電子が磁性を担う。これらの電子軌道内の多体電子状態は、強いクーロン相関およびスピン-軌道相互作用によって、全角運動量 J を良い量子数として記述され、通常、室温以下の磁性を議論するには、基底 J 多重項のみの部分空間を考慮する。磁気異方性は、 J 多重項が結晶場ポテンシャルによって分裂することによって生じる。この結晶場ポテンシャルは、周囲イオンの作る静電場や周囲電子によるその遮蔽効果、また周囲イオンの外殻電子と f 電子の混成の両方の寄与を含んだものであり、多くの場合、第一原理から計算されるよりもむしろ、現象論的なパラメータとして実験に合うように求められる。しかし、結晶場の効果が強い場合、限られた温度範囲の実験結果から正しい結晶場分裂を予想することは難しい。

本学位論文は、体心正方晶 ThCr_2Si_2 型の結晶構造をとる非磁性化合物 LaRu_2Si_2 の La サイトを数パーセント希土類元素で置換した系 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}; x \leq 0.1$) を用い、この結晶中で 4f 電子が示す強い磁気異方性を系統的に調べたものである。まず、磁化・比熱の濃度依存性の丁寧な観測から単一サイトの効果としての磁気異方性を実験的に抽出した。そして全希土類の磁気異方性の観測結果が、3 パラメータのみの有効点電荷模型でよく記述できることを見出した。同時に、模型の適用限界を議論し、観測された磁気異方性が、f 電子系に通常用いられる結晶場理論の枠組みを越えた何らかの寄与をもつことを明らかにし、問題提起した。これを要するに、著者は f 電子系の磁気異方性の起源に関して新たな知見を得たものであり、物性物理学における強相関電子系の学術分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。