氏　名	三　好　清　貴（みよしきよたか）
学位(専攻分野)	博　士　（工　学）
学位記番号	博　甲　第　137　号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学位論文題目	**Ordering of Some Complex Magnets and Superconductors by Nonlinear Magnetic Response**
審査委員	（主査）教授 松浦基浩 教授 川村　光　教授 堤　誠　教授 荒井重義

論文内容の要旨

本論文は、黒鉛層間化合物や超伝導セラミックスのようにヘテロな空間構造をもつ系の秩序化過程を非線型磁気応答観測を中心に熱力学的に調査してセラミック様複合系の協力現象とそのダイナミックスの一般的特性を明らかにするとともに、当該観測システムの複合系物性探索への有効性および新しい複合材料開発の基礎を確立することを目的として行われた実験的研究の成果報告であり、全部で 8 章から構成されている。

1．Introduction

本章は、研究の歴史的背景、基本的な問題意識ならびに、ここで展開する新しい発想等について概説したものである。黒鉛層間化合物 $CoCl_2$-GIC や超伝導セラミック $YBa_2Cu_4O_8$ において特徴的な二段階の相転移が観測されてきた実験事実、それらに特有のヘテロな格子構造の故にこの現象がクラスター内からクラスター間への階層的な逐次転移として理解されるに至った経緯、その過程で見出された特徴的な秩序化の動特性の紹介がなされ、そこから新たに予測されるいくつかの諸現象とその非線型磁気応答観測による検出の可能性等が具体的に指摘されている。

2．General Remarks

本研究の基盤となっているいくつかの事項、1）磁性体や、2）超伝導セラミックスにおける非線型磁化率の基本的な振舞い、3）黒鉛層間化合物 MCl_2-GIC および、4）超伝導セラミックス $YBa_2Cu_4O_8$ に関する一般的性質について、それぞれの概要が述べられている。

3．Experimental Procedure

試料の合成方法と実験装置の概略ならびに測定方法の詳細が述べられている。微小磁場下の高感度高精度の磁気測定と温度測定が本研究の死命に関わるが、特に秩序化の動特性を調べるには SQUID-磁束計を利用した従来の極低温観測システムの他に、より高い周波数領域をカバーし得る交流ブリッジ法による非線型磁気応答観測システムが不可欠であり、この研究で新たに開発試作されている。

4．Hierarchical Spin Ordering of $CoCl_2$-GIC and $NiCl_2$-GIC

本章はこの論文の一つの核をなしており、黒鉛層間化合物に関する研究において見出された主要な実験事実とそれにたいする考察が述べられている。即ち、1）$CoCl_2$-GIC および $NiCl_2$-GIC における階層的逐次相転移が実験的に再確認されたこと、2）非線型磁気応答の信号強度の温度依存性の周波数変化から、予測通りクラスター内、クラスター間の磁気揺らぎの分離観測が成功裡になされたこと、3）揺らぎの特性周波数が特徴的な交流振幅依存性を示すこと、4）その起源の探索を目的になされた直流磁場効果の観

測結果が述べられ、既に報告されてきた中間温度領域の特徴的な非平衡動特性を考慮して検討した結果、「ランダム秩序相」と言える新奇な中間秩序相形成の可能性を指摘している。

5．Negative Divergence of χ_2 in $YBa_2Cu_4O_8$ Ceramic Superconductor

本章では、$YBa_2Cu_4O_8$ 焼結体の階層的逐次相転移において、Josephson-型の相互作用によるグレイン間位相秩序化に対応する低温側の相転移点 Tc_2 の近傍で、非線型磁化率 χ_2 が負に発散することを非線型磁気応答信号の詳細な調査とその検討結果から実験的に結論し、最近理論的にその存在が予測されてきた新しい秩序相、カイラルグラス相への相転移の可能性を示唆している。

6．Superconductive Ordering of BEDT-TTF Series

層状の有機超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ の種々の試料について、超伝導転移点 Tc の近傍で非線型磁気応答の温度依存性を交流振幅を変化させて詳細に調べ、非線型磁化率 χ_2 が Tc で負に発散することを結論しその起源について検討している。

7．Magnetic Ordering of $FeCl_3$-GIC

本章は、4章で見出された新奇な中間相の起源を探る目的で、新たにクラスター内は反強磁性であるが格子構造からフラストレーションの存在しない $FeCl_3$-GIC について行った磁気測定の結果の報告で、相転移は一つでスピングラスに大変類似した特性を示すこと、その起源はクラスター間相互作用に帰着されることを述べている。

8．Conclusions

本研究で得られた結論が要約されている。

論文審査の結果の要旨

本研究で申請者は、広い周波数領域（10^{-3}-10^{3}Hz）をカバーする高性能の非線型磁気応答観測システムを独自に開発試作し、これを利用して黒鉛層間化合物や超伝導セラミックスの逐次相転移の詳細な研究を行いその秩序化特性を明らかにした。即ち、黒鉛層間化合物 $CoCl_2$-GIC や $NiCl_2$-GIC について、非線型磁気応答の温度依存性を広い周波数領域に亙って系統的に調べ、観測の時間スケールに応じてセラミック様複合系におけるクラスター内外の秩序化の特性を分離して観測し得ることを実験的に明らかにするとともに、交流磁場振幅や直流磁場の効果を詳細に検討して、特徴的な動特性を有する一つの新しい秩序相「ランダム秩序相」の形成を指摘した。また酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_4O_8$ の焼結体に関する非線型磁気応答の温度依存性を系統的に調べ、超伝導クラスター間の位相秩序化に対応する低温側の転移点で、非線型磁化率 χ_2 が負に発散することを実験的に結論し、最近理論的にその存在が予測されてきた新しい秩序相であるカイラルグラス相への相転移の可能性を指摘した。これらは全てヘテロな空間構造に由来するセラミック様複合系に特有の性質で非線型磁気応答観測により本研究で始めて明らかにされたもので大変独創性の高いものである。近年活発に研究されている層間化合物や高温超伝導物質等の種々の複合材料においてはセラミックス構造が本質的であり、本研究の成果は今後の応用開発研究に有効な示唆を与え得るものと期待されている。以上の事実から、本研究は学位論文として十分な価値を有しているものと認められる。