

TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の多段階メタ磁性

機器分析センター 繁岡 透

## 1. はじめに

金属間化合物の磁性研究の一環として、メタ磁性転移を調べている。この転移は、物質の電子状態、交換相互作用、結晶場および磁気異方性と密接に結びついており、最も重要なかつ興味深い研究課題の一つであると考えられるからである。最近、装置および技術の進歩と相まって、様々なタイプのメタ磁性転移が、見つけられて来ている<sup>1,2)</sup>。それらのほとんどは、一段あるいは二段の転移を示す。それ以上の多段の転移を示すものは稀であり、その振る舞いは交換相互作用の競合と関連しており、非常に興味深い。我々は、最近、TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>において、多段階メタ磁性転移を見出したので、その振る舞いを、ここに紹介する。

希土類三元化合物TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、正方晶ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型(空間群: I4/mmm)の結晶構造を持ち、ネール点T<sub>N</sub>=56 K以下で反強磁性を示すこと、そしてその磁気構造は波数ベクトルk=(0.23, 0, 0)の長周期構造であることが報告されている<sup>3,4)</sup>。また、低温では、メタ磁性的な振る舞いを示すことも報告されている。しかし、これまでの研究は、多結晶試料について行われており、そのメタ磁性の本質を十分に明らかにしてはしなかった。

本研究では、TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の単結晶を作成し、その磁氣的測定および中性子回折を行い、この化合物のメタ磁性の本質をより明確にした。

## 2. 磁化率

図1に、TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>単結晶のc軸およびc面内の磁化率、 $\chi_c$ および $\chi_a$ 、の温度依存を示している。 $\chi_c$ -T曲線には、T<sub>N</sub>=56 KおよびT<sub>1</sub>=5 Kに、異常が見られる。T<sub>N</sub>=56 Kにおける異常は、反強磁性-常磁性転移に関するものであり、これまでに報告されている温度と一致している。T<sub>1</sub>=5 Kの異常は、これまでに知られていなかったもので、なんらかの磁気転移の存在を示唆していると考えられる。一方、 $\chi_a$ は、 $\chi_c$ に比べて非常に小さく、低温では、ほとんど温度依存を示さない。また、T<sub>N</sub>およ

びT<sub>1</sub>においても、異常を示さない。この $\chi_a$ と $\chi_c$ の差は、強い結晶場効果による大きな磁気異方性の存在を示している。

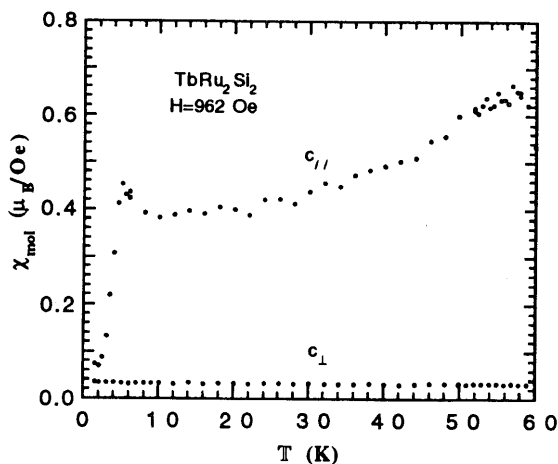


図1 TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>単結晶のc軸およびc面内の磁化率の温度依存

図2に、常磁性領域における逆磁化率の温度依存を示している。c軸およびc面内の逆磁化率は、ともに室温付近においてもなおキュリー・ワイス則(直線的な温度依存)にしたがっていない。また、c軸とc面内の逆磁化率の大きさは、非常に違っている。これは、この化合物における、非常に強い結晶場の効果に起因している。この効果のため、この化合物は、大きな一軸磁気異方性を示す。

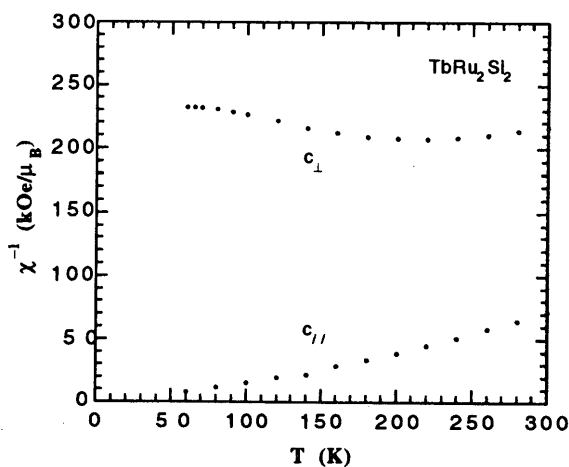


図2 常磁性領域における逆磁化率の温度依存

そして、低温では、磁気モーメントは、イジング的に振る舞い、興味深い磁化過程が現われることが期待される。

### 3. 磁化過程

温度1.5 Kにおけるc軸およびc面内の磁化曲線を、図3に、その磁化の磁場微分を図4に、示している。c面内の磁化は、磁場増加とともに、直線的にわずかに増加しているだけである。その大きさは、最高磁場74kOeでも、わずかに0.31  $\mu_B$ /f.u.である。これは、磁気モーメントが強い一軸磁気異方性のためにc軸に強く束縛されてイジング的に振る舞うことを示唆している。そのイジング的振る舞いは、c軸の磁化過程に見ることができる。

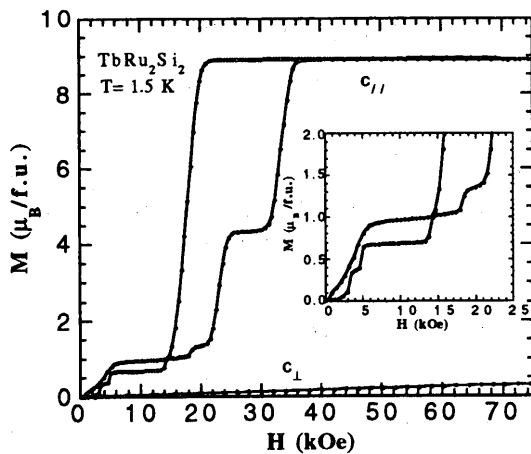


図3 1.5 Kにおける磁化曲線  
挿図：低磁場領域

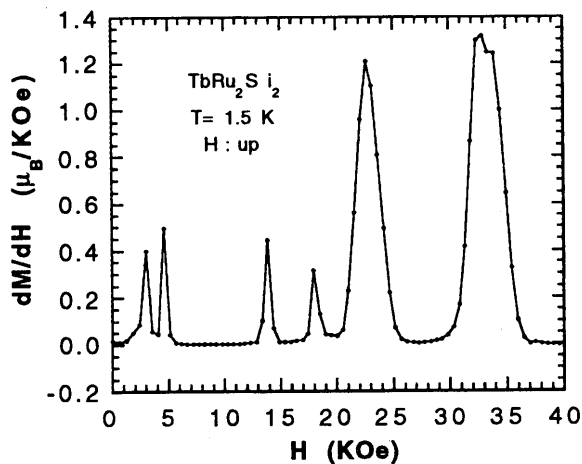


図4 (図3)の磁化の磁場微分

磁場上昇過程では、少なくとも6つの磁場誘起相転移が見られる。すなわち、磁化は、 $H_{c1}=3.0$ ,  $H_{c2}=4.6$ ,  $H_{c3}=13.9$ ,  $H_{c4}=17.9$ ,  $H_{c5}=22.6$  および  $H_{c6}=32.8$  kOeの臨界磁場で、急激に飛びを示す。この臨界磁場は、微分曲線での、ピークとして明確に決定できる。また、ヒステリシスおよび飛びを示すことから、これらの転移は、一次転移であると考えられる。各臨界磁場間の磁化は、ほとんど一定であり、この磁化過程は、6段階メタ磁性転移を示している。このような逐次相転移は、イジング系の特徴の一つと考えられている。 $H_{c6}$ 以上で、磁化は、飽和値  $8.94 \mu_B$ /f.u. (=Ms)に達する。この値は、 $Tb^{3+}$ の自由イオンの理論値  $9 \mu_B$ と良くあっている。したがって、ここでは磁場によって、強磁性状態になっていることがわかる。 $H_{c5}$ 以下の四つの転移における磁化の飛びの大きさは、ほぼ同じ  $\Delta M = (1/26) Ms$  である(図3の挿図)。このことは、磁気転移について重要な情報をあたえているが、詳しくは、後に述べる。磁化下降過程では、磁化は、六番目のステップから、 $H=20$  kOeで急激に減少し、上昇過程の三番目のステップを経て、その後、だらだらとゼロになる。したがって、磁化過程は、2段階になる。この上昇から下降過程の変化は、磁気弾性効果によると推測されるが、詳しくは、今のところ不明である。いろいろの温度におけるc軸磁化過程を、図5に示している。 $T_1$ 以下では、転移は温度上昇ともに見えにくくなるが、1.5 Kとほぼ同様の多段階過程を示す(しかし、五番目のステップに、わずかな磁化の飛びが現われ7段階過程になる)。 $T_1$ 以上になると、 $H_{c5}$ 以下の四つの転移が消え、二段階過程になり、ネール点付近まで保たれる。また、20 K以上で、ヒステリシスは消える。これらの結果から、H-T磁気相図を作った(図6)。 $T_1$ 以下では、少なくとも八つの磁気相が存在する(低磁場から順に、I, II, ..., VIII相とする)。I相は、前に報告されている  $k=(0.23, 0, 0)$ の反強磁性相、VIII相は、磁場誘起強磁性相であると考えられる。中間の磁場誘起相の磁気構造は、中性子回折によって決定されなければならない。また、5 K付近の低温相と高温相の境界線は、磁化測定だけからでは、決定できなかったが、その境界線の方法から、高温相は、III相およびVI相と、それぞれつながっていると思われる。

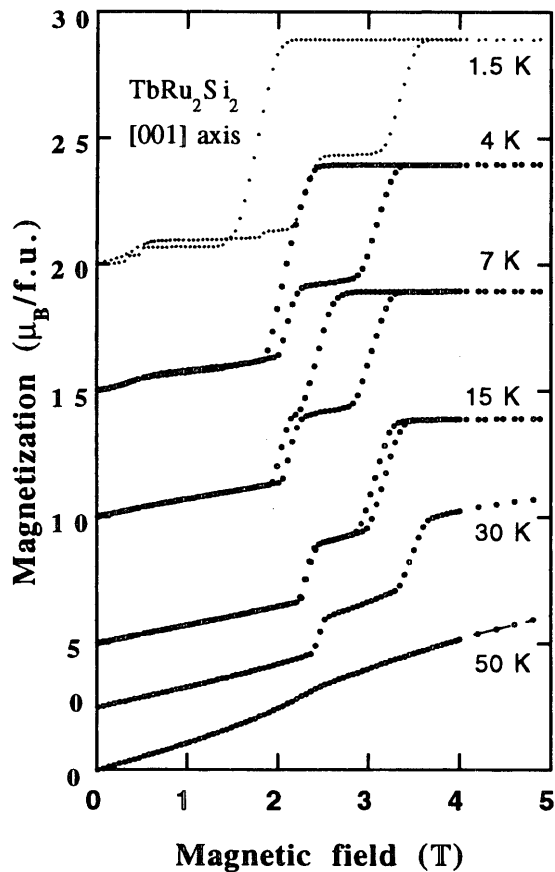


図5 いろいろの温度におけるc軸磁化過程

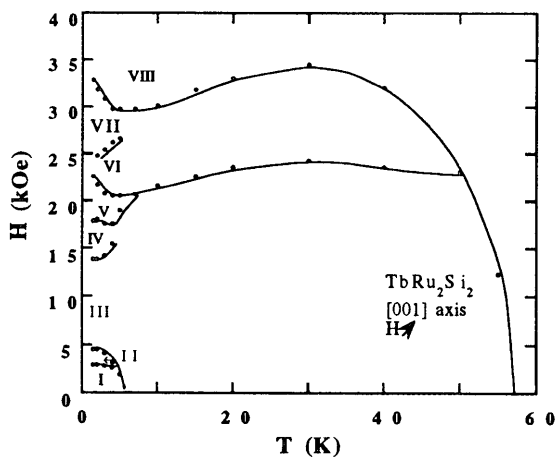


図6  $TbRu_2Si_2$ のH-T磁気相図  
(磁場上昇過程 H/c)

#### 4. 中性子回折

中性子回折実験は、京都大学原子炉実験所において、2軸型分光器を用いて行われた。単結晶試料は、冷凍器内の超伝導マグネットの中にc軸が垂直に、すなわちc軸方向に磁場がかけられるよう

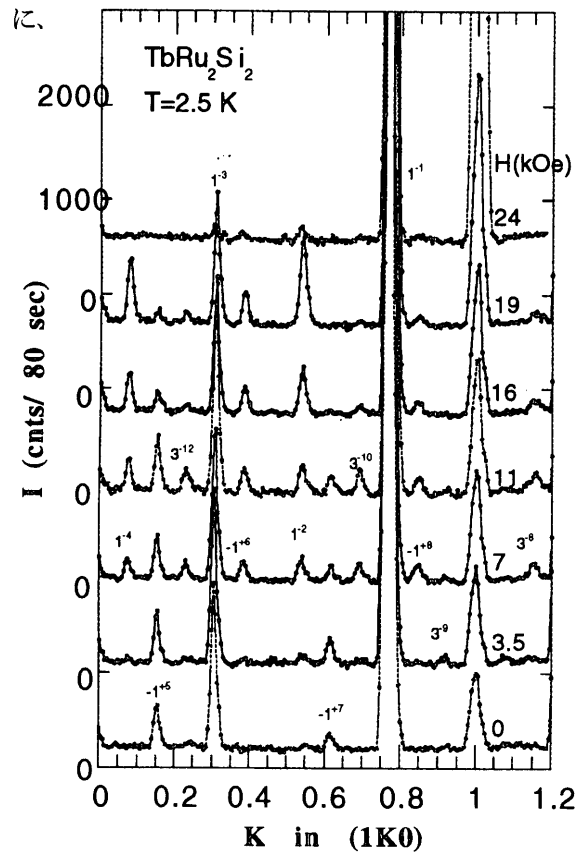


図7 逆格子スキャンによる  
中性子回折パターン  
( $T=2.5$  Kおよび様々な磁場下において  
(110) 付近を [010] 方向にスキャン)

に、設置された。こうして、温度は最低  $T=2$  K、磁場は最高  $H=5$  テスラーまでの領域において、 $a^*-b^*$  逆格子面内をスキャンした。用いた中性子の波長は、 $\lambda=1.006$  Åであった。

図7に、様々な磁場下、温度 $T=2.5$  Kにおいて、(110) 付近を [010] 方向に逆格子スキャンした中性子回折パターンを示している。 $H=0$ では、 $k=(0.23, 0, 0)$  ( $0.23=3/13$ )に対応した反強磁性散乱が奇数次の高調波をともなって現われていることがわかる。これによって、これまでに報告されている反強磁性構造が確認された；この構造は、c軸にそって大きさの等しい磁気モーメント（モーメントはTb原子だけが持つ）を持った(100)強磁性面が[100]方向に'5+4-4+5-4+4-'の順にならんで構成されている。ここで、'5+'(-)は、上向き(下向き)のモーメントを持った強磁性面が五つ並んでいることを意味している。

磁場をかけると、磁場誘起相に関連した強磁性磁気散乱と新しい散乱ピークが現われてくる。これらの新しい磁気散乱は、上記反強磁性散乱 ( $k=0.23$ ) の偶数次の高調波として指数付けできる (図中、 $'k^n'$  は、 $(1, k-n\tau, 0)$  ( $\tau=0.23$ ) で表わされる高調波)。そして、これら高調波間の相対強度が臨界磁場のところで不連続に変化している (例として、図 8 に、2 次の高調波  $(1, 1-2\tau, 0)$  ( $\tau=0.23=3/13$ ) のピーク強度の磁場依存を示している) ; ピーク強度は、3, 5, 8, 13.5, 17.5 および 21 kOe の磁場で飛びを示している。これらの磁場は、8 kOe を除いて、磁化測定によって決められた Hc1-Hc5 に対応している。8 kOe の異常は、磁化測定には見られず、今のところその原因は不明である。観測された磁気散乱強度から、磁場誘起中間相の磁気構造を決定できる。Hc5 以下 (II-V 相)

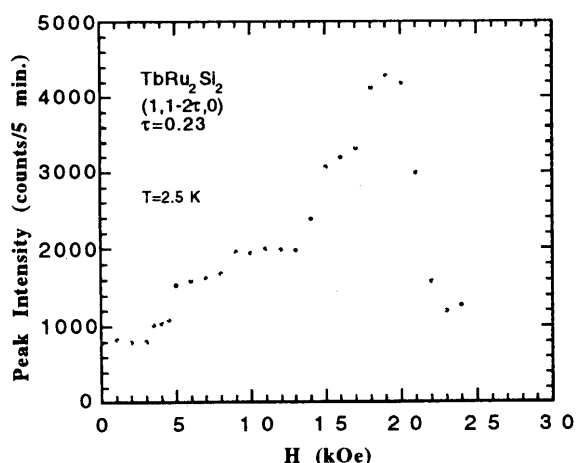


図 8 2 次の高調波  $(1, 1-2\tau, 0)$  ( $\tau=0.23$ ) のピーク強度の磁場依存

の構造は、 $H=0$  (I 相) の反強磁性構造と同様に (100) 強磁性面の並びによって表すことができる ; II 相の構造は、 $'5+4-4+04-4+4-'$  である。ここで、 $'0'$  は常磁性面を意味している。この構造は、反強磁性相 (I 相) の磁場と反対向きのモーメントを持つ一つの (100) 強磁性面  $'-'$  が、磁場により、常磁性面  $'0'$  に変わったとして理解できる。この結果、磁化は  $(1/26)$  Ms となり、磁気測定の結果をうまく説明している。さらに磁場が増加し、III 相では、 $'0' \Rightarrow '+'$  になっている ;  $'5+4-5+4-4+4-'$  構造になり、 $(2/26)$  Ms の磁化が現われる。さらに III 相  $\Rightarrow$  V 相の転移でも同様の変化、 $'- \Rightarrow '0' \Rightarrow '+'$  が起こる。すなわち、構

造は、 $'5+4-5+4-4+4-'$  (III 相)  $\Rightarrow$   $'5+4-5+4-4+03-'$  (IV 相)  $\Rightarrow$   $'5+4-5+4-4+4-'$  (V 相) と変化し、磁化は、 $\Delta M = (1/26)$  Ms の飛びを転移磁場で示す。Hc5 では、構造は大きく変化する ; VI 相は、 $k_1 = (0.23, 0, 0)$  および  $k_2 = (0.23, 0.23, 0)$  によって特徴づけられる二次元的な構造を持つ (詳しい構造については、他の文献<sup>5)</sup> を参照していただきたい)。このため、磁化は大きな飛びを示す。VI  $\Rightarrow$  VII 相の変化は、 $k_1$  および  $k_2$  のわずかな変化によっていると推測されるが、いまのところ確かな証拠は得られていない。VIII 相では、すべての磁気モーメントが磁場方向にそろい強磁性になり、磁化は飽和する。この磁気構造の変化は、磁化過程をうまく説明している。

## 5. 考察

三元化合物  $TbRu_2Si_2$  は、イジング的、長周期整合相系としての特徴的な磁氣的振る舞いを示すことがわかった。これは次のようなことから特徴づけられる ; 1) 多段階メタ磁性磁化過程、2) 磁場誘起転移におけるおおきなヒステリシス、3) 波数ベクトルの磁場あるいは温度による変化、4) 複雑な H-T 磁気相図。これらの振る舞いは、非常に強い結晶場および競合する交換相互作用によると考えられる。

波数ベクトルの変化に関して、 $T_1 = 5$  K で、なんらかの変化があるはずである。磁氣的な振る舞いは、 $T_1$  で明らかに相転移があることを示している。しかし、これまでに行った中性子回折では、変化は認められなかった。これは、実験の精度の不十分さによるこのうせいがある。今後、さらに詳しい測定を行う予定である。

磁場誘起相において、常磁性面の出現が、中性子回折から示されている。中性子の結果および磁化の大きさを説明するモデルは、少なくとも二つ考えられる。II 相を例にとると、その一つは、すでに述べた  $'5+4-4+04-4+4-'$  構造である。これは、[100] 方向にのみ変調している。もう一つは、 $'5+4-4+5-4+4-'$  と  $'5+4-5+4-4+4-'$  が [001] 方向に交互に重なったものである。これは、[100] と [001] 方向に変調しており、前者の構造の  $'0'$  の代わりに  $'-'$  と  $'+'$  を [001] 方向に重ねたものである。この両構造は、c 面内の中性子回折に対して、まったく同じ分布を与える。実験

的制約のため、c面内の測定しか行っていないので、中性子の結果からは、両者の優劣は決せない。しかし、この化合物の $H=0$ での反強磁性構造は、この系においてC軸方向に強い強磁性相互作用が働いていることを示唆している。したがって、前者が、妥当だと考えられる。この常磁性面'0'の出現は、非常に注目すべき現象である。磁場増加によるこのような現象は、これまでには知られていない。この'0'が出現するためには、結晶場によって分裂したエネルギー準位が、一重項の基底準位を持つことが必要不可欠である。(一重項基底準位をもつイオンは、磁気モーメントを持たないことが証明されている。)このような時、 $H=0$ の反強磁性は、内部磁場(分子場)によって誘導されたモーメントから成り立っていると考えられる。すなわち、すべてのTbイオンの位置の内部磁場が、モーメントを誘起する臨界磁場(基底準位と励起準位が交差する磁場)よりも大きくなっている。この状態に、外部磁場をくわえると、それとは逆向きの内部磁場が減少し、臨界磁場よりも小さくなり、磁気モーメントは、消失する。このような過程は、これまでに提唱されているいくつかの理論的モデル<sup>6,7)</sup>により説明できると考えられるが、その前に正確な結晶場の決定が必要である。

現在、結晶場の決定のために、磁場中比熱測定、中性子非弾性散乱実験などが計画されている。

#### 参考文献

- 1) D. Gignoux and D. Schmitt, (1991); Rare earth intermetallics. *J. Magn. Magn. Mat.*, 100, 99-125.
- 2) M. Date, (1990); Field-induced magnetic phase transitions. *J. Magn. Magn. Mat.*, 90&91, 1-4.
- 3) B. Chevalier et al., (1985); Magnetic order in ternary compounds  $RRh_2Si_2$  and  $RRu_2Si_2$ . *J. Less-Common Metals*, 111, 161-169.
- 4) T. Shigeoka et al., (1992); Two-step metamagnetism in  $TbRu_2Si_2$ . *Physica B*, 180&181, 82-84.
- 5) T. Shigeoka et al., (1993); Magnetic Phase Diagram of  $TbRu_2Si_2$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 336-337.
- 6) N. Iwata, (1990); Magnetic phase transitions and magnetization process in  $PrCo_2Si_2$ . *J. Magn. Magn. Mat.*, 86, 225-230.
- 7) J.A. Blanco et al., (1992); Metamagnetism and thermodynamical properties in modulated systems: modelisation and application to  $PrNi_2Si_2$ . *J. Magn. Magn. Mat.*, 116, 128-142.