

DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の磁気相図

機器分析センター 繁岡 透

## 1. はじめに

私は、今年度、約半年間（'93/5/15-12/1）、共同研究のためにフランス国立科学研究センター（C N R S）のルイ・ネール磁性研究所に滞在した。C N R Sで行った研究の一つを紹介する。

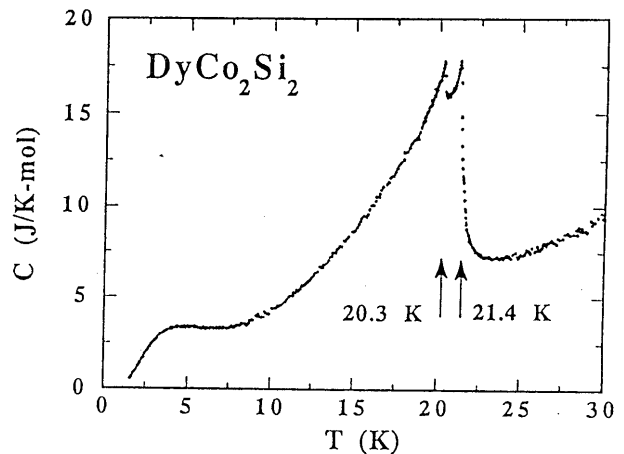
メタ磁性転移（磁場の増加に伴って、自発磁化＝0の状態から急激に磁化の大きな状態に移る現象を総称してメタ磁性転移という：反強磁性→強磁性転移など）は、磁性研究における最も重要なかつ興味深い研究課題の一つである。なぜなら、この転移は、物質の電子状態、交換相互作用、結晶場および各種磁気異方性と密接に結びついているからである。そのため、この十年ぐらいの間、メタ磁性の研究は、増えつつある。そして、測定方法および技術の進歩と相まって、多くの、様々なタイプの新しいメタ磁性転移が、特に希土類金属間化合物において、見つけられて来ている<sup>1-2)</sup>。しかし、これまでに行われている研究の多くは、多結晶試料を用いて行われているため、必ずしもそれらメタ磁性の本質を十分に明らかにしていない。これを明らかにするためには、単結晶試料を用いた詳細な磁化測定、中性子回折実験等々が、是非必要である。そこで、典型的なメタ磁性を示す三元金属間化合物DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の単結晶による研究を行った。DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、正方晶ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型の結晶構造（空間群：I4/mmm）を持ち、ネール点T<sub>N</sub>=24 K以下で、反強磁性を示す。低温では、磁気モーメントは、強い一軸磁気異方性のために、c軸方向に固定されてIsing的に振る舞い、磁気構造は、波数ベクトルQ<sub>1</sub>=(0,0,1)を持つ簡単な（強磁性(001)面が+-+-とc軸方向に積み重なった）反強磁性構造をとる<sup>3)</sup>。また、c軸方向の磁化過程には、典型的な二段階メタ磁性転移が現れる<sup>4)</sup>。

本研究の目的は、このDyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における典型的メタ磁性のより正確かつ詳細な知識を得、メタ磁性転移の機構に関する知見を得ることである。

そのために、多結晶試料による比熱測定（第2章）、単結晶試料による各温度における磁化測定（第3章）、磁場下での中性子回折（第4章）を行い、H-T磁気相図を決定し、これらの結果からこのメタ磁性を簡単に考察した（第5章）。

## 2. 比熱測定

比熱は、交流法<sup>5)</sup>により、1.7 K-40 Kの温度範囲で測定された（図1）。図から、21.4 Kと20.3 Kに明確な異常があることがわかる。前者は、常磁性-反強磁性相転移点、ネール点に関連していると考えられる。後者は、これまでには見つけられていなかったもので、次章の磁化測定の結果からも推測されるように、この点で、磁気構造が変化している磁気相転移点であると考えられる。これらの異状のほかに、4 K付近に、なだらかな山が見られる。これは、結晶場による励起レベルが基底状態から数K上にあることによるショットキー的な異常であると考えられる。これを確認するためには、結晶場を正確に決める必要があり、中性子非弾性散乱等の実験を計画しているところである。

図1 DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>比熱の温度依存

## 3. 磁化測定

図2に、1.5 K、12 K および24 Kにおける[001]、[100]および[110]方向の磁化を内部磁場（印加磁場から反磁場を補正した磁場）の関数として示している。これらの温度は、後に示しているH-T磁気相図において、それぞれ違った領域に属している。1.5

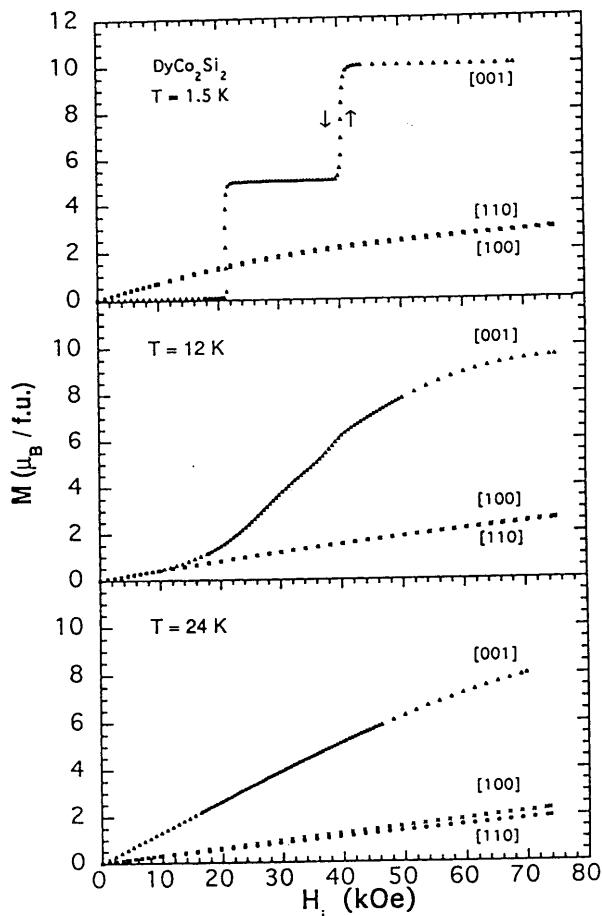


図2 DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>単結晶の1.5 K, 12K および 24Kにおける主対称軸の磁化曲線

Kでは、*c*-面内の磁化は、上に凸な曲率を持って磁場とともにわずかに増加するだけである。また、[100]と[110]方向の磁化は、ほとんど一致している。12 Kでは、磁化は、1.5 Kより小さな曲率でよりゆっくり増加しているが、1.5 Kと同様の振る舞いを示している。24 Kでは、磁化は、ほぼ直線的にさらにゆっくりと増加している。また、[100]方向の磁化が、高磁場で、[110]の磁化より大きくなっていることがわかる。この*c*-面内の磁化の違いは、高次の結晶場効果によると考えられる。

一方、磁化容易方向、[001]方向においては、1.5 Kでは、明確な二段階メタ磁性過程が見られる。二つの転移は、非常にシャープであり、ヒステリシスは見られないが、一次転移であると考えられる。

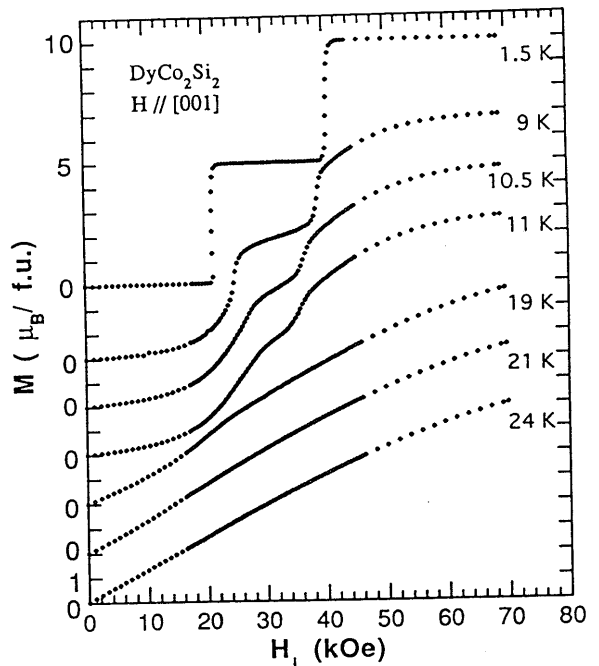


図3 様々な温度における*c*-軸磁化過程

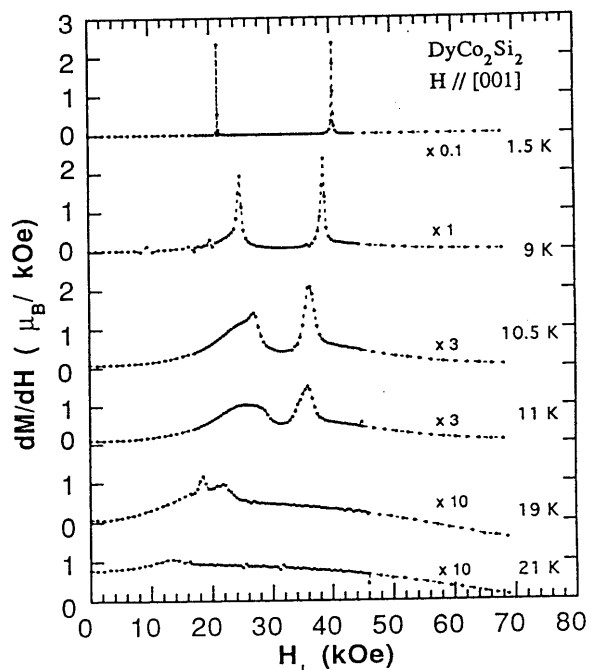


図4 (図3)の磁化の磁場微分

転移磁場は、 $H_{c1}=21.2$  kOe,  $H_{c2}=40.3$  kOeである。 $H < H_{c1}$ ,  $H_{c1} < H < H_{c2}$  および  $H > H_{c2}$  におけるそれぞれの磁化の大きさは、ほとんど磁場によらず一定で、0, 5.0および10.0  $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ である。飽和値10  $\mu\text{B}$ は、Dy自由イオンの理論値と一致している。ま

た、磁場誘起中間相のモーメントは、飽和値の半分になっている。この事は、反強磁性状態から、臨界磁場 $H_{c1}$ で、磁場に反平行なD<sub>Y</sub>モーメントのうちの半分が、磁場方向に反転した事を示している。これは、あとに述べる中性子回折で確認されている。温度が12 Kに上がると、二つの転移、特に $H_{c1}$ における転移は、熱的な効果のために見え難くなる。これは、 $H_{c1}$ の転移が、二次転移になったことを示唆していると思われる。さらに、温度が上がり、24 Kになると、転移は、なくなり、磁化過程は、常磁性的になる。

上記の振る舞いをさらに詳しくみるために、より多くの温度におけるc軸磁化過程およびその磁化の磁場微分 $dM/dH$ を図3および4に、それぞれ示している。10 K以下では、二つの磁場誘起相転移は、微分曲線において、鋭いピークを示す。転移磁場 $H_{c1}$ は、温度上昇とともに、増加するが、 $H_{c2}$ は、減少することがわかる。11 K付近で、突然、 $H_{c1}$ の鋭いピークは、なだらかなピークに変化する；転移は、連続的になる。すなわち、転移は、この付近で、一次から二次転移に変化すると考えられる。これ以上の温度では、 $H_{c1}$ は、なだらかなため正確には決めにくい。低温とは対称的に、温度上昇とともに、少し減少しているようである。そして、15 K付近で、見えなくなる。一方、 $H_{c2}$ は、高温でもはっきりと決める事ができる；磁化曲線は、温度が上がるとなだらかなるが、微分曲線には、なお鋭いピークが見られる。この転移は、約21 Kまで存在する。また、17 K以上で、 $H_{c2}$ より高磁場に、新しい転移が現れる(図4の19 Kの曲線を見よ)。この転移は、ネール点23 Kで消える。これらの結果から、H-T磁気相図を決定した(図5)。少なくとも三つの磁気相があることがわかる；1) I相：低温低磁場の単純な反強磁性相、2) II相：磁場誘起の中間相、3) III相：ネール点付近の反強磁性相。IとII相の境界ではっきり決められなかった部分は、斜線で示している。この点および各相の磁気構造をはっきりさせるためには、さらなる中性子回折実験が必要である。

これらの磁気相の存在の確認およびさらなる情報を得るために、磁場 0.96, 26.8および34.8 kOeにおける磁化率の温度依存を測定した(図6)。 $[110]$ 方

向の磁化率は、なんの異常も示さず、温度上昇とともに単調に減少するだけである。 $c$ -面内の $[100]$ 方向の磁化率も同様の振る舞いを示した。一方、 $[001]$ 方向の0.96 kOeでの磁化率は、ネール点23 K付近で最大を示す。さらに、21 Kでも非常に小さな異常を示す。この異常は、III→I相転移に対応している

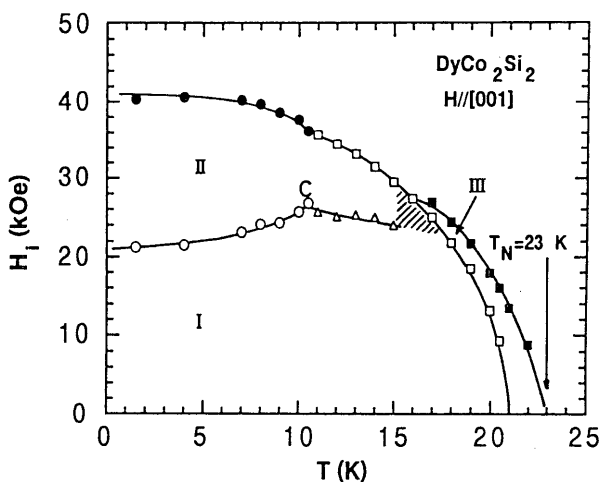


図5 DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のH-T磁気相図

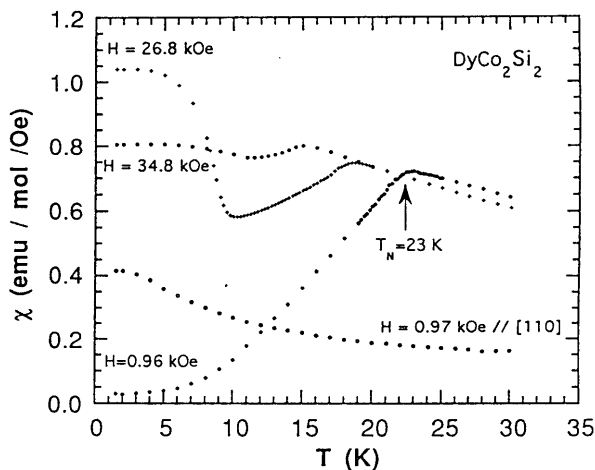


図6 磁化率の温度依存

考えられる。26.8 kOeでも同様の振る舞いが見られ、さらに10 K付近からII→I相転移による磁化率の急激な増加見られる。34.8 kOeでもそれぞれの相転移に対応した変化が見られる。このように磁化率の変化は、各相に関してべつの情報を与えてくれる。特に、III→I相転移におけるわずかな変化は、相が、I相と近い磁気構造、波数ベクトルが(0,0,1)に近い

長周期反強磁性相である事を示唆している。

#### 4. 中性子回折

中性子回折実験は、フランス、グルノーブルのシロエ原子炉の2軸型分光器DN3を用いて行われた。この分光器は、水平面内とともに経線にそって動くカウンターを持っており、水平面内以外のスキャンも行えるものである、このようなタイプのものは、日本にはないが、本実験では、ぜひ必要であり、共同研究が行われた。DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>単結晶は、C-面内およびそれに垂直面内でのスキャンを行うために、鉛直方向に磁場のかかる超伝導マグネット内(最大60 kOe)に、c軸が磁場に平行になるようにおかれた。

H=0, T=4 Kでは、 $h+k+l=$ 奇数の磁気散乱ピークが観測された。この結果は、以前に報告されている粉末中性子回折の結果<sup>3)</sup>と同じであり、I相は、波数ベクトル $Q_1=(0,0,1)$ の単純な反強磁性構造を持つことが確認された。この構造を模式的に図7(a)に示している。これは、大きさの等しい10  $\mu$ BのDyモーメントの強磁性(111)面が+-+-の順で積み重なった構造である。

磁場誘起中間相(II相)の磁気構造を決定するために、H=30 kOe, T=4 Kでの測定を行った。ここでも、 $Q_1$ に関連した磁気散乱ピークが、強度は約1/3になるが、なお観測された。さらに、 $Q_2=(1/2, 1/2, 1/2)$ に関連した新たな磁気散乱ピークが現れた。もちろん、磁場誘起強磁性成分による $Q_0=(0,0,0)$ に関するピークも見られた。これらの成分の重ね合わせにより、図7(b)に示されている磁気構造が決定される。表IおよびIIに、測定された中性子強度と計算強度の比較および構造の特徴を示している。結果は、ほぼ満足できるものであると思われる。この構造は、強磁性(111)面が++++の順に積み重なってできている。

これは、I相の反強磁性構造から、磁場に反平行な二つの強磁性(111)面のうちの一つを磁場方向に反転させる事によって、簡単に作る事ができる。したがって、この磁化の大きさは、飽和値の1/2になり、磁化測定の結果と一致する。

このように低温では、等しい磁気モーメントを持った構造をしているが、温度が上がるとモーメントの

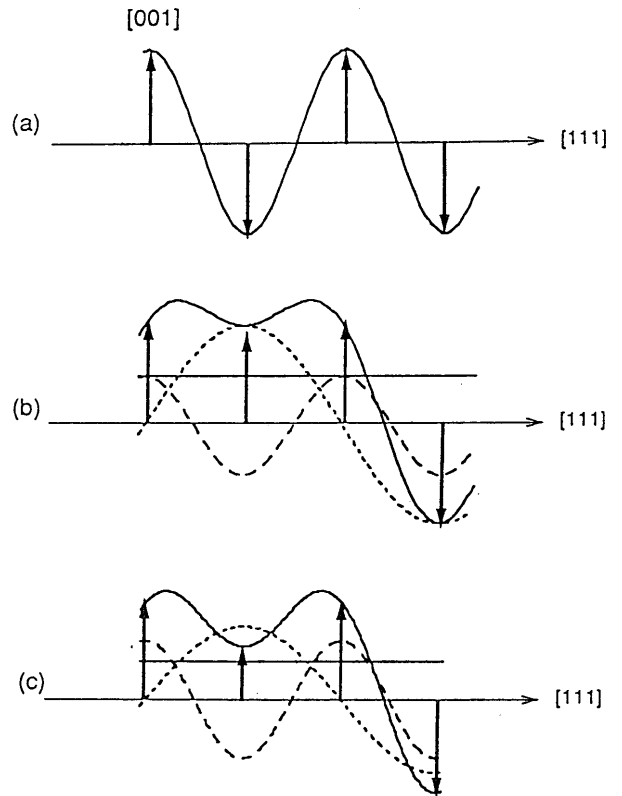


図7 磁気構造の模式図

(a)H=0, T=4 K (b)H=30 kOe, T=4 K

(c)H=30 kOe, T=10 K.

実曲線：全モーメント、 実直線： $Q_0$ 成分、  
破線： $Q_1$ 成分、 点線： $Q_2$ 成分

大きさが変調した構造になるべきである。これをみるために、H=30 kOe, T=10 Kでの測定を行った。低温で観測された $Q_0$ ,  $Q_1$ および $Q_2$ のすべてのピークが、観測されたが、 $Q_1$ 成分が増大し、 $Q_0$ および $Q_2$ 成分が減少した。この事実は、磁気構造がモーメントの大きさの変調したものになったことを示している(図7(c))。この変化は、通常の熱効果として理解できる。

表1 H=30 kOe, T=4 Kにおける実測中性子  
強度と計算強度との比較

hkl	I <sub>cal</sub> (barn)	I <sub>obs</sub> (barn)
-1 -2 0	9.2	8.0
-2 -1 0	9.2	8.8
-1 0 0	15.7	12.9
-2 1 0	9.2	9.6
-1 2 0	9.2	9.5
0 1 0	15.7	17.1
1 2 0	9.2	8.3
2 1 0	9.2	9.7
1 -2 0	9.2	10.5
0 -1 0	15.7	17.3
-1/2 -1/2 1/2	13.2	8.6
-1/2 1/2 1/2	13.2	11.6
-3/2 1/2 1/2	10.5	11.7
-3/2 3/2 1/2	8.2	10.5
-1/2 3/2 1/2	10.5	13.1
1/2 3/2 1/2	10.5	11.7
3/2 3/2 1/2	8.2	10.2
1/2 1/2 1/2	13.2	8.8
1/2 -1/2 1/2	13.2	13.3
3/2 1/2 1/2	10.5	9.8
3/2 -1/2 1/2	10.5	11.1
3/2 -3/2 1/2	8.2	10.9
1/2 -3/2 1/2	10.5	13.6

## 5. 考察

以前の報告<sup>3), 4)</sup>や単純な振る舞いを示す六方晶ErGa<sub>2</sub>の低温における振る舞い<sup>6)</sup>との類似性から、DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>も単純な振る舞いを示す事が期待された。しかし、実際には、ネール点近傍の新しい磁気相の発見によって、もっと複雑である事が判った。この磁気相の構造は、高温のため、たぶんモーメントの大きさの変調した構造であると考えられる。同型の化合物PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>7)</sup>やNdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>8)</sup>の構造から推測すると、長周期波数ベクトル(0,0,τ)であると思われるが、これを確認することは、今後の中性子回折によらなければならない。

H-T磁気相図から、いくつかの興味深い事実がわかる。相を囲む境界線の形から、この相は、(30 kOe, 11 K)あたりで閉じるように見える。しかし、実際には、このような境界線は見られない。ただ、C点で1次-2次転移があるだけである。なぜこのような振る舞いを示すのかは、今のところ不明である。I-I相間のはっきりとした境界が決められなかったので、その付近を斜線で示した。15 K付近で、境界線が終わっている。同様の振る舞いが六方晶DyAlGaにも見られる<sup>9)</sup>。DyAlGaでは、この終点の回りで、一つの磁氣的周期性だけが見られる。一方、Dy

表2 各磁気相の特徴

T (K)	H (kOe)	R (%)	Q (tetragonal)	M (μB)	Moment direction
4	0	15.1	(1, 1, 1)	10.0±0.5	[001]
4	30	14.7	(1, 1, 1)	5.9±0.5	[001]
			(1/2, 1/2, 1/2)	10.8±0.5	[001]
			(0, 0, 0)	5.0*	[001]
10	30	9.6	(1, 1, 1)	6.4±0.5	[001]
			(1/2, 1/2, 1/2)	8.0±0.5	[001]
			(0, 0, 0)	4.2*	[001]

Co<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では、新しい周期性(Q<sub>1</sub>のほかにQ<sub>2</sub>)が現れる。このことは、DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の終点は、DyAlGaとは異なり、真の終点ではなく、実際には、Q<sub>2</sub>が現れる領域を囲む境界線があるべきであることを示している。ただ磁化過程では、転移の兆候が急激に弱くなったため、観測され難くなっているだけであると考えられる。

DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の磁氣的振る舞いを完全に定量的に理解するためには、これまでに提案されているいくつかの理論的なモデル<sup>10), 11)</sup>を適応してみることは有効であると思われるが、その前に、正確な結晶場パラメーターを知ることがぜひ必要である。そのようなものは、まだ決められていないが、予備的な決定はなされている。それを用いた予備的な計算結果は、H-T磁気相図の境界線の曲率の変化などいくつかの磁氣的特徴をうまく説明し、交換相互作用に関する知見を与えているが、それについては、より正確な計算後に述べたい。

現在、より正確に結晶場を記述するための実験が行われているところである。

#### 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) H. Pinto et al.,(1993); Magnetic structures of DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and DyCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: A neutron diffraction study. Phys. Rev., B27, 1861-1866.
- 4) N. Iwata et al.,(1990); Metamagnetism in DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Magn. Magn. Mat., 90&91, 63-64.
- 5) M. Bouvier et al.,(1991); Specific heat in some gadolinium compounds. I. Experimental. Phys. Rev. B43, 13137-13144.
- 6) M. Doukour and D. Gignoux,(1982); METAMAGNETISM IN ErGa<sub>2</sub> STUDIED ON A SINGLE CRYSTAL. J. Magn. Magn. Mat. 30, 111-116.
- 7) T. Shigeoka et al.,(1989); High-Field Magnetization in PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Single Crystals. J. Phys. Soc. Jpn. 58, 394-398.
- 8) T. Shigeoka et al.,(1988); ANTIFERROMAGNETIC PHASES IN NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. de Physique, 49, c8-431-432.
- 9) D. Gignoux et al.,(1993); Magnetic phase diagram of the hexagonal DyAlGa compound. J. Alloys Compd., 191, 139-144.
- 10) N. Iwata,(1990);MAGNETIC PHASE TRANSITIONS AND MAGNETIZATION PROCESS IN PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Man. Magn. Mat., 86, 225-230.
- 11) J.A. Blanco et al.,(1992); Metamagnetism and thermodynamical properties in modulated systems: modelisation and application to PrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Magn. Magn. Mat., 116, 128-142.