

RRh₂Ge₂ 単結晶の磁気特性 (R=Nd, Gd, Tb, Dy)

(Magnetic Properties of RRh₂Ge₂ Single Crystals (R = Nd, Gd, Tb, Dy))

平成 20 年 (2008)

樋 森 明 登

山口大学大学院理工学研究科

要 旨

本研究は、 RRh_2Ge_2 化合物($\text{R}=\text{Nd, Gd, Tb, Dy}$)の磁気特性を、単結晶による磁氣的測定等により詳細に調べ、その結果を **wave-like molecular field model** により考察したものである。

RRh_2Ge_2 化合物は、体心正方晶である ThCr_2Si_2 型結晶構造(空間群 I4/mmm)をとる。この構造の特徴として、一つの c 面内には同種の原子のみが配列して原子層を形成し、その原子層が c 軸方向に重なる層状構造を形成するということがあげられる。また、通常、 c 軸方向に伸びた(格子定数 $c > a$)異方的な形状をしている。

この化合物系は、1-2-2 型 Ge-化合物系のなかで最も高い磁気転移点をもつことが知られている。しかし、この高転移温度の起因については、まだ不明のままである。また、この高転移温度を持つ化合物が、温度変化や磁場変化に対してどのような磁氣的な振る舞いをするのかも明らかではなく、この振る舞いは興味深い。そこで、単結晶による詳細な磁氣的測定を行った。

この化合物の単結晶育成は、高融点物質の Rh を含んでいることで、大変難しく、これまでには成功していなかった。本研究では、トリアーク・チョクラルスキー法により、初めてその育成に成功した。これにより、詳細な磁氣的測定が可能になった。

比熱、磁化率および磁化の測定の結果から、次のことが明らかになった；いずれの化合物も、反強磁性に秩序化することが確認された。また、ネール点以下の低温に別の磁気転移点があることが分かった。 NdRh_2Ge_2 は、 c 軸方向を磁化容易方向とする強い一軸磁気異方性を持つ。その低温での c 軸方向の磁化過程には、4 段階メタ磁性転移が現れる。 GdRh_2Ge_2 の磁化は、ほぼ等方的で、磁場増加とともに、上に突な曲線で連続的に増加を示す。ただし、面内方向の磁化過程には、小さな磁化の飛びがあり、メタ磁性的な振る舞いがみられる。 TbRh_2Ge_2 と DyRh_2Ge_2 は、よく似た磁化過程を示す。低温での磁化容易方向は c 軸方向であり、磁化過程には、次に示すような多段階メタ磁性転移がみられる；高磁場領域で、大きな磁化の飛びを伴う 2 つの転移と低磁場領域で小さな飛びをともなう幾つかの転移が現れる。磁化困難軸方向の c 面内方向にも多段階メタ磁性的な振る舞いがみられる。 c 面内にも磁気異方性がみられる。この c 面内方向の磁化の振る舞いは、磁気モーメントが c 軸から傾いていることを示唆していると考えられる。このような困難方向の磁化の振る舞いは、これまでにあまり例をみないものであり、単結晶の測定により初めて見いだされたものである。また、化合物の温度変化や磁場変化に対する磁気相の変化を理解するため、磁化の温度依存等から、各化合物の H - T 磁気相図を完成した。

これらの実験結果に対して、分子場近似法の一つである **wave-like molecular field model** を用いて解析を試みた。このモデルは磁気構造を基にして、磁化等の計算を行う手法をとっている。したがって、計算を行うには、磁気構造の情報が必要不可欠であり、これまで

は、磁気構造が既知の場合のみに適用されてきた。本研究の化合物の磁場中の磁気構造は、まだ決められていないことから、新たな試みとして、磁化測定の結果等から磁気構造を予測し計算を行った。その結果、 NdRh_2Ge_2 の磁氣的振る舞いをうまく説明することができた。このことは、予想した磁気構造の妥当性を示すと考えられる。したがって、この方法は、磁気構造の決定に有効な情報をあたえる新しい手段となると考えられる。また、 TbRh_2Ge_2 の解析も試みたが、実験結果をうまく説明することはできなかった。これは、このモデルの適用限界を示しており、現状では Ising 系に適用可能であることを示すものである。計算の不適用は Tb の磁気モーメントが c 軸から傾いていることを示唆していると考えられる。

本研究で見つかった化合物の新たな振る舞いは単結晶の育成に成功して、初めて可能になったものである。また、単結晶による測定結果と **wave-like molecular field model** から、磁気構造に関する有効な情報を与える新たな手法を開発できた。単結晶の重要性を示したことおよび新たなモデル適用法の開発の意義は大変大きい。

Abstract

In this work, the magnetic properties of the ternary compounds RRh_2Ge_2 ($R = Nd, Gd, Tb, Dy$) have been studied using single crystals by magnetic measurements and analyzed by the wave-like molecular field model.

The compounds crystallize in the tetragonal $ThCr_2Si_2$ -type structure (space group $I4/mmm$). The structure is characterized by layer structure: It is built up of layers of atoms of some kind stacked along the c -axis ($R-Rh-Ge-R-Ge-Rh-R$). The crystal figure is elongate along the c -axis (the lattice constant $c > a$), usually.

The compounds have the highest transition temperatures among 1-2-2type Ge compounds series. The origin has been unknown yet. The magnetic behavior under temperatures and magnetic fields is very interesting but not cleared. Thus the detailed magnetic measurements on the single crystals are required.

Single crystal growth of Rh-compounds is very difficult due to a high melting temperature of Rh. It has been not successful so far. In this work, single crystals have been obtained for the first time by the Tri-arc Czochralski technique. So, detailed magnetic measurements can be performed.

From the measurements of specific heat, magnetic susceptibilities and magnetization, following results are shown; these compounds order antiferromagnetically. Below Neel temperature, there is another magnetic transition. $NdRh_2Ge_2$ has a large uni-axial magnetic anisotropy with the easy c -axis. At the low temperature, a four-step metamagnetic magnetization process is observed along the c -axis. Magnetization of $GdRh_2Ge_2$ is almost isotropic and increases gradually having a convex curvature with increasing field. It is noticed that a small magnetization jump, metamagnetic behavior is observed in the c -plane. $TbRh_2Ge_2$ and $DyRh_2Ge_2$ have common magnetic behavior. At low temperature, a multi-step metamagnetic transition is observed in the easy c -axis magnetization process; for high magnetic field, two magnetic transitions with a large magnetization jump appear. For low field, some transitions with small one. Along the hard direction (in the c -plane), a multi-step metamagnetic transition is observed. Magnetic anisotropy is seen within the c -plane. The behavior of magnetization along the hard direction indicates that the magnetic moments lean out the c -axis, being almost never observed so far and it is found using the single crystals at first time. The $H-T$ magnetic phase diagrams of these compounds are constructed from the magnetizations to understand the magnetic phase transitions under temperatures and magnetic fields.

In order to analysis these complex magnetic behaviors, the calculation of the

magnetization has been performed using the wave-like molecular field model that is one of molecular field approximations. Usually, the calculation needs magnetic structures. The model has been used only in case that the magnetic structures had been determined so far. Here, since the magnetic structures of RRh_2Ge_2 ($R=Nd, Gd, Tb, Dy$) compounds under magnetic field had been unknown, the magnetic structures are assumed from the results of the magnetization. The calculations are performed by magnetic structures assumed. For $NdRh_2Ge_2$, the results of calculation well reproduce the observed magnetic behaviors, indicating that the magnetic structure assumed are appropriate. Thus the new way is available to get information on determination of the magnetic structure. For $TbRh_2Ge_2$, the observed magnetic behaviors could not be explained from the calculation, showing the application limit of this model. The model is applicable to the Ising-system. This fact proposes that the Tb magnetic moments lean out the c -axis.

Using the single crystal, the new magnetic behaviors in this work are found. A new way, getting information on the magnetic structure from the assumed one and wave-like molecular field model, can be developed. A significant of the single crystal and development of the new way should be noticed.

目 次

1. 緒論

(1) 緒言	1
(2) 本論文の構成	11

2. 実験

(2-0) 実験	12
(2-0.1) 単結晶の作製	12
(2-0.2) 測定	12
(2-1) YRh_2Ge_2 の比熱	13
(2-2) NdRh_2Ge_2 の磁性	14
(2-2.1) 比熱	14
(2-2.2) 磁化	15
(2-2.2.a) [001], [100], [110]方向の磁化率	15
(2-2.2.b) [001], [100], [110]方向の磁化過程	17
(2-2.2.c) [001]方向の磁気相図	20
(2-3) GdRh_2Ge_2 の磁性	21
(2-3.1) 比熱	21
(2-3.2) 磁化	22
(2-3.2.a) [001], [100], [110]方向の磁化率	22
(2-3.2.b) [001], [100], [110]方向の磁化過程	24
(2-3.2.c) [001]方向の磁気相図	27
(2-4) TbRh_2Ge_2 の磁性	28
(2-4.1) 比熱	28

(2-4.2) 磁化	29
(2-4.2.a) [001], [100], [110]方向の磁化率	29
(2-4.2.b) [001], [100], [110]方向の磁化過程	31
(2-4.2.c) [001]方向の磁気相図	38
(2-4.3) 中性子回折	39
(2-5) DyRh ₂ Ge ₂ の磁性	43
(2-5.1) 比熱	43
(2-5.2) 磁化	44
(2-5.2.a) [001], [100], [110]方向の磁化率	44
(2-5.2.b) [001], [100], [110]方向の磁化過程	46
(2-5.2.c) [001]方向の磁気相図	51
(2-6) まとめと考察	52
3. 磁化の数値計算	54
(3-1) Wave like molecular field model	55
(3-2) 結晶場 (CEF) 効果	58
(3-3) 数値計算結果	60
(3-3.1) TbRh ₂ Si ₂	60
(3-3.1.a) 磁気構造	63
(3-3.1.b) 分子場係数	64
(3-3.1.c) 磁化率・磁化曲線・磁気相図	65
(3-3.2) NdRh ₂ Ge ₂	68
(3-3.2.a) 磁気構造	68
(3-3.2.b) 分子場係数	72
(3-3.2.c) 磁化曲線及び磁気相図	73
(3-3.2.d) 各磁気相の自由エネルギー	76
(3-3.2.e) 磁化率	77
(3-3.2.f) 磁気比熱	77

(3-3.2.g) 結晶場パラメータ	78
(3-3.3) TbRh ₂ Ge ₂	81
(3-3.3.a) 磁気構造	81
(3-3.3.b) 結晶場パラメータ	84
(3-3.4) DyRh ₂ Ge ₂	87
(3-3.4.a) 結晶場パラメータ	87
(3-4) まとめと考察	89
4. 総括	90
5. 参考文献	94
6. 発表論文	98
7. 謝辞	99

緒 論

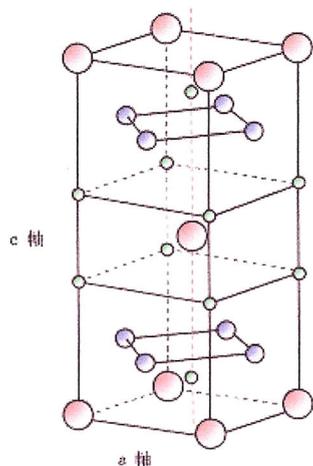
緒 論

(1) 緒 言

本研究の対象となっている三元系希土類金属間化合物 RM_2X_2 (R: 希土類金属、M: 遷移金属、X: Si or Ge) は希土類金属と遷移金属、半金属などの組み合わせにより、強磁性、反強磁性など多様な磁氣的な振る舞いを示す。

1935 年に Andress[1] らによって $BaAl_4$ 化合物が体心正方晶(空間群 $I4/mmm$) の結晶構造をもつことが明らかにされ、1965 年には Sikirica [2] によって、この三元系希土類金属間化合物 RM_2X_2 のほとんどがこの $BaAl_4$ 化合物の Al_4 を Cr_2Si_2 に置き換えた結晶構造 (この場合は $ThCr_2Si_2$ 型と呼ばれている) を持つことが X 線解析の結果から明らかにされた。この化合物は結晶場の作用による強い磁気異方性や希土類金属原子間の交換相互作用によるメタ磁性の出現など、多様な磁氣的振る舞いが期待でき、現在に到るまで四十年以上にもわたって研究されている化合物である。

$ThCr_2Si_2$ 型の結晶構造(空間群 $I4/mmm$) は、図 1 に示すように、2a サイトに希土類金属(R)、4d サイトに遷移金属(M)、4e サイトに半金属(X)が位置する構造をとっている。この化合物において、主に磁性を担うのは、希土類金属(R)の電子のなかで、局在していると考えられる 4f 電子のもつ磁気モーメントであり、遷移金属(M)の 3d または 4d 電子の磁気モーメントは過去の実験事実から Mn 以外は、化合物中で失われていると考えられる。



- R : 希土類金属原子
- M : 遷移金属原子
- X : Si または Ge 原子

表 1 R、M、X の位置

R	M	X
(0,0,0)	(0,1/2,1/2)	(0,0,z)
(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1,3/4)	(0,0,-z)
	(1/2,0,1/4)	(1/2,1/2,1/2+z)
	(1,1/2,3/4)	(1/2,1/2,1/2-z)

図 1 RM_2X_2 化合物の結晶構造

研究開始当初は、多結晶試料を用いた磁気転移点などの磁性に関する研究([3]~[8]など)が R、M、X の様々な組み合わせで行われてきたが、これら化合物の示す各結晶軸方向の磁化特性や磁気異方性、長周期構造などの磁氣的振る舞いを詳細に解明するため、単結晶試料による研究([9]~[17]など)が近年盛んになっている。1997年には、D.Gignoux らによってこれまで報告されている多結晶および単結晶試料を用いたこれらの化合物の磁氣的振る舞いがまとめられた[18]。

以下にこれらの化合物のもつ興味深い磁氣的な振る舞いについて具体的な事例を挙げながらいくつか紹介する。

はじめに、各結晶軸方向によって磁化が異なる磁気異方性について、その振る舞いを紹介する。

図2は、非常に大きな一軸磁気異方性を示すことで注目されている化合物 (PrRu_2Si_2) の $T=4.2\text{K}$ における磁化曲線である。1992年に T. Shigeoka[19]らによって報告されたもので、低温領域で強磁性を示し、磁化容易軸を c 軸とする極端に大きな磁気異方性を示すことなどが報告されている。

結晶場パラメータ B_2^0 は実に -14.3K にも達し、この大きさは表2に示すように同様に強い一軸磁気異方性を持つ類似の化合物 (PrCo_2Si_2 [20]、 PrCo_2Ge_2 [19]、 PrNi_2Si_2 [19]) の結晶場パラメータ B_2^0 と比較しても明らかに大きいのがわかる。この特異性により追実験や結晶場の詳細な計算など数多くの報告が現在も行われている。

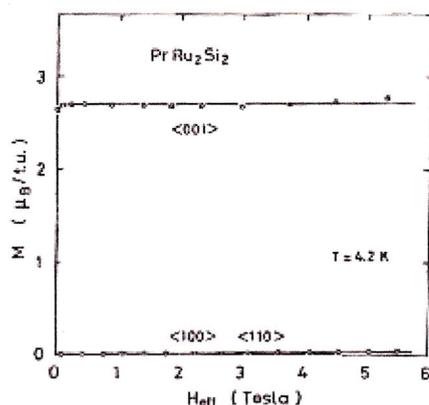


図2 PrRu_2Si_2 単結晶の各結晶軸方向の磁化曲線 ($T=4.2\text{K}$)
(by T.Shigeoka et al.[21])

表2 結晶場パラメータ

Compounds	B_2^0 (K)
PrRu_2Si_2	-14.3
PrCo_2Si_2	-8.0
PrCo_2Ge_2	-6.5
PrNi_2Si_2	-3.9

次に、外部磁場により多段階の磁化過程を示すメタ磁性についてその振る舞いを紹介する。

図3は、1995年にT. Shigeoka[21]らによって報告されているTbRu₂Si₂単結晶における磁化曲線である。明らかにメタ磁性を示す階段状の磁化過程が現われているのがわかる。また、図3の挿入図から明らかなように、低磁場領域でこまかなステップが現れ、多段階のメタ磁化過程となっており、低温領域の磁場中で7つもの磁気相が現れる。

さらに興味深いことに、中性子散乱実験から、低温領域でTb原子のもつ磁気モーメントの一部がパラ磁性を示すことが報告されている。

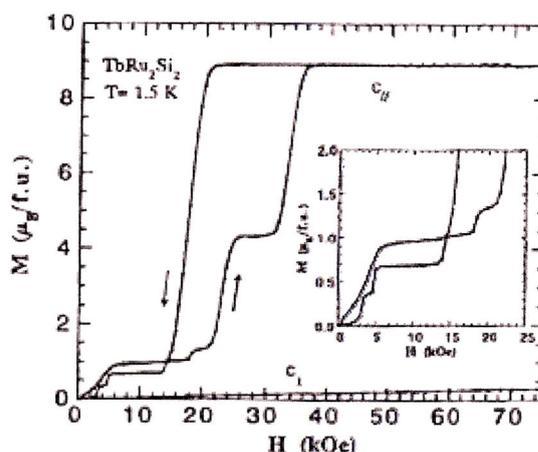


図3 TbRu₂Si₂単結晶の各結晶軸方向の磁化曲線 (T=1.5K) .
(by T.Shigeoka et al.[21])

最後に、温度による磁気転移について紹介する。温度変化による磁気構造の変化は外部磁場による磁気構造の変化と同様に重要である。実際に磁気転移点(ネール点)以下の低温領域で複数の磁気転移がこの三元系化合物でよく見受けられている。図4の比熱曲線は1991年にT.Shigeoka[20]らによって報告されたPrCo₂Si₂単結晶によるもので、ネール点(T_N)以下に2つ磁気転移点が存在する。磁気転移点が複数あるということは高磁場側に複数の磁気相が誘起される可能性があり、大変興味深い現象である。

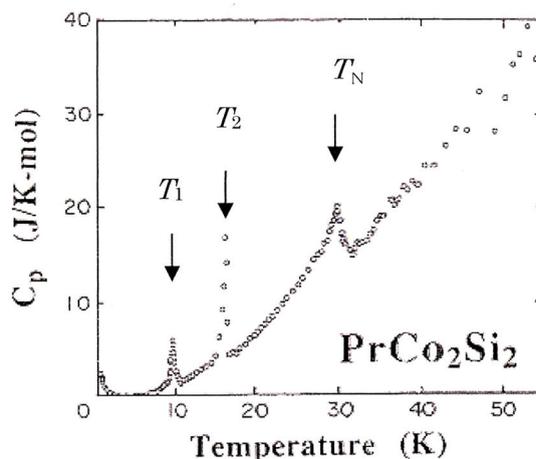


図4 PrCo₂Si₂化合物の比熱
(by T.Shigeoka et al.[20])

以上のような多様な振る舞いは、この他の多くの RM_2X_2 化合物にもみられ、磁性の研究対象として大変魅力のある化合物だといえる。

さて、これらの化合物の示す磁気的な振る舞いは希土類金属 (R) の局在磁気モーメント間の交換相互作用や結晶場などによって概ね決まると考えられる。この場合、相互作用の大きさは、結晶場中の希土類金属 (R) の磁気モーメントの大きさに依存する。また、希土類金属 (R)、遷移金属 (M) 及び半金属 (X) の組合せによる化合物の格子定数の変化もこの相互作用と密接に関係するので、R、M、Xの組み合わせは大変重要である。

そこで、実際にこれらの化合物の磁性に対してR、M、Xがそれぞれどのような影響を与えているかを、化合物の磁気転移点に着目してみていく。化合物の磁気転移点は磁気モーメントの交換相互作用の強さを反映しているので、磁性に対するR、M、Xの影響をみる上で一つのよい指標となる。

① 希土類金属 (R) の影響

化合物中、遷移金属(M)、半金属(X)をそれぞれ $M = Rh, Ru$ または Pd 、 $X = Si$ または Ge に固定し、Rを置き換えることにより磁気転移点がどのように変化するかをみていく。図5は、これらの多結晶試料を用いて測定した磁気転移点をまとめたものである。この図から、磁気転移点は

Rh系、Ru系、Pd系のいずれの系も R=Gd の場合が最も高くなっていることがわかる。このことについては以下に示すように、希土類金属(R)間に作用する RKKY 交換相互作用に起因する。

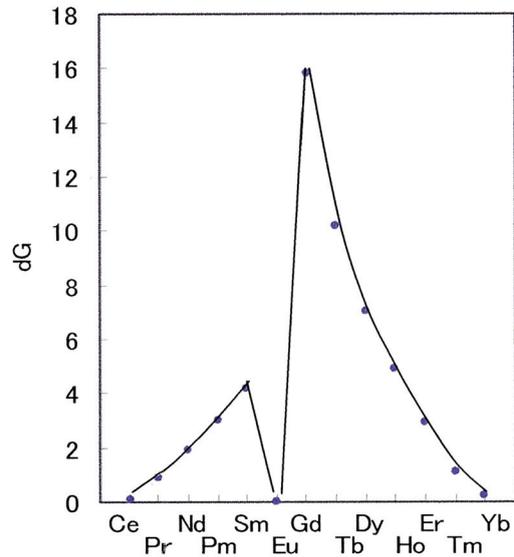
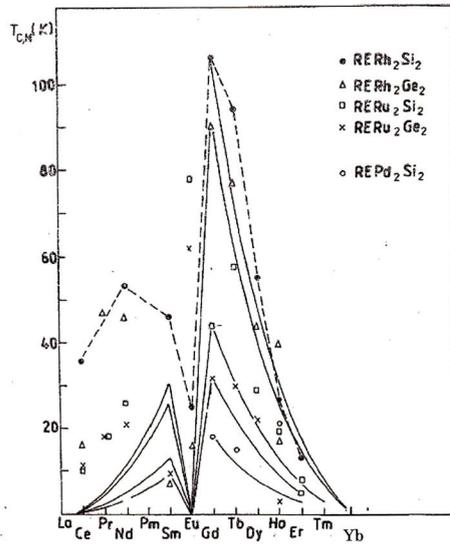


図5 RM_2X_2 (R=La~Yb, M=Rh, Ru, Pd, X=Si, Ge) の磁気転移点(after refer. [22])

図6 希土類金属の de Gennes 因子

一般に希土類金属(R)原子間にはたらく交換相互作用の大きさは主に RKKY 交換相互作用が関与する。ただしこの場合、よい量子数は全角運動量 J であり、この交換相互作用に関与する S の大きさも S の J 方向の成分を用いる必要がある。従って de Gennes 因子(dG)

$$dG = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$$

によって記述するのが適当と考えられる(g_J はランダウの g 因子を示す)。この de Gennes 因子の値を図6に示す。図5および図6の結果から各希土類原子(R)の変化に伴う磁気転移点の変化と de Gennes 因子の変化はよい一致を示しており、このことから実際に、RKKY 交換相互作用が主にはたらいっていることが考えられる。

② 遷移金属 (M) の影響

ここでは R(=Tb)、X(=Si,Ge)を固定して M を置き換えることにより、磁気転移点がどのように変化するかをみていく。図 7 はこれらの化合物の磁気転移点(ネール点)および化学単位胞の体積を示したものである。

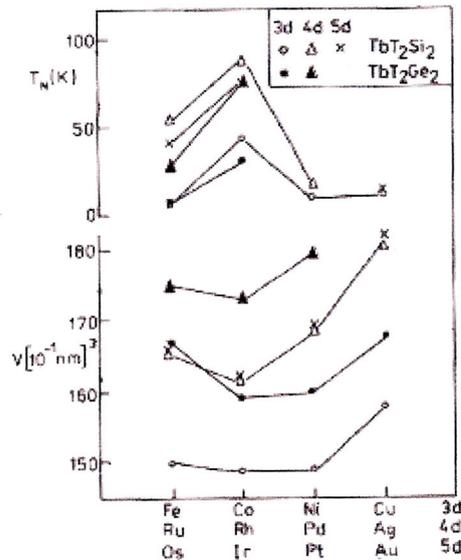


図 7 RM_2X_2 化合物 (R=Tb, M=3d, 4d, 5d 遷移金属, X=Si, Ge) の磁気転移点と化学単位胞の体積 (after refer.[22])

図 7 からわかるように遷移金属 (M) については、M=Co, Rh, Ir のときに磁気転移点が高くなっている。これらの化合物は化学単位胞の体積で比較すると、Co, Rh, Ir で最小となっていることから、M による希土類金属原子(R)間の距離の変化が磁気転移点の大きさに関与している可能性がある。いまのところこの関係についてはよくわかっていないが、特に Rh で最も高い値となっていることは実験事実として大変興味深い。

③ 半金属 (X) の影響

ここでは R、M(= Rh, Ru)を固定して X(=Si, Ge)を置き換えることにより、磁気転移点がどのように変化するかをみていく。これらの磁気転移点の変化の様子は先に挙げた図 5 から読み取ることができる。このグラフから明らかに Si 系の化合物の方が Ge 系の化合物よりも磁気転移点が高い傾向が伺える。この起因として Si および Ge のイオン半径に着目

すると Si イオン半径の方が Ge イオン半径より小さいことから図 8 に示すように Si 系の方の化学単位胞が小さくなっており、イオン半径の小さい Si 系の方が転移点が高いと考えられる。

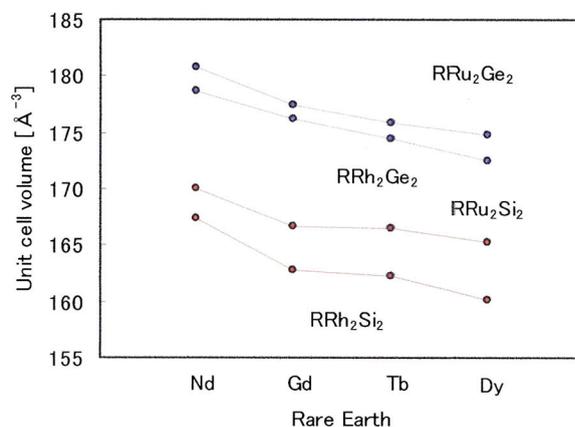


図 8 RM_2X_2 ($R=Nd, Gd, Tb, Dy$, $M=Ru, Rh$, $X=Si, Ge$) 化合物の化学単位胞の体積 (after refer. [4], [5])

以上の結果から、この化合物の磁気転移点の高さには、希土類金属(R)間にはたらく RKKY 交換相互作用が主に関与すること、及び半金属(X)についてはイオン半径の小さい Si 系の方が転移点が高いと考えられる。また、遷移金属(M)の関与については、イオン半径の大きさにはよらずに、いずれの化合物においても $M=Rh$ 系において最も磁気転移点が高くなっていることは実験事実として興味深い結果である。この Rh 系における磁気転移点の高さは希土類金属(R)の交換相互作用の強さを反映しており、強い交換相互作用下での磁気的な振る舞いは注目に値する。

Rh 系化合物の磁気的な振る舞いについては、その磁気転移点の高さゆえに高磁場での測定が必要となることから過去の報告例が少なく、D.Gignoux らの報告[18]にあるように磁気転移点や磁化過程などの詳細な磁気的振る舞いがわかっていない部分が多い。数少ない報告例として以下に示すように多結晶試料を用いた磁化測定による報告(I.Felner et al.[5])と中性子回折による報告(G.Venturini et al.[23])がそれぞれ 1985 年と 1988 年になされている。以下にこれらの報告についてその要点をまとめる。

[Felner らによる報告]

RRh₂Ge₂化合物(R=Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Eu)においては、以下の2点が報告されている。

- ① すべて反強磁性を示す。
- ② 磁気転移点が2つ(NdRh₂Ge₂、EuRh₂Ge₂は1つ)存在する。

この報告において、②の2つの磁気転移点のなかで、高温側の磁気転移は、転移温度の推移が希土類金属の de Genne 因子の推移にほぼ従うことから、希土類金属(R)の磁気モーメントによる磁気転移点であるとしている。一方、低温側の磁気転移点は以下に挙げる2点を根拠として遷移金属(Rh)の磁気モーメントによるものであると主張している。

- ① 組み合わせる希土類金属(R)の種類によらず、ほぼ同じ温度(7K)に表れる。
- ② 化合物の有効磁気モーメントの大きさが希土類金属(R)のみで考えた場合よりも数%程度大きくなる。これは遷移金属 Rh の磁気モーメントによるものと考えられる。

また、磁化過程においては、いずれの化合物においても低温側の磁気転移点(7K)以下では $H=0\sim 1.5\text{T}$ までの磁場中で単調増加する。

[Venturini らによる報告]

RRh₂Ge₂化合物(R=Nd、Gd、Tb、Dy)において、以下の4点が報告されている。

- ① すべて反強磁性を示す。
- ② 磁気転移点は1つ(ネール点)のみ存在する。
- ③ $R(=Nd, Tb, Dy) Rh_2Ge_2$ については低温、ゼロ磁場中で $(0,0,1)$ の伝播ベクトルで表されるAFI型の磁気構造(図9)をもつ。
- ④ $DyRh_2Ge_2$ では、高磁場までの磁化測定から単調な磁化過程ではなく、複雑な磁化過程を示す。また、 $T=1.5K$ で磁気モーメントが c 軸から傾いており、温度上昇により徐々に c 軸に平行になり、 $18K$ で平行になる。

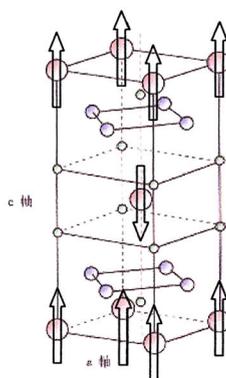


図9 AFI型磁気構造

この内、②についてはFelnerらの「ネール点以下の磁気転移点はRhの磁気モーメントによる磁気転移によるものである」という報告に対する異なった見解(Rhは磁気モーメントをもたず磁気転移は生じない)であり、その根拠として以下の2点を挙げている。

- ① Rhの磁気モーメントの転移点が観測されない。
- ② Rhの磁気モーメントの伝播ベクトルが中性子回折で観測されない。

以上のFelnerおよびVenturiniらの報告から RRh_2Ge_2 ($R=Nd, Gd, Tb, Dy$)化合物がいずれも反強磁性を示すことは共通しているが、磁気転移点などの詳細な振る舞いについては異なる報告となっていることがわかる。つまり、この化合物の磁気的な振る舞いについては磁気転移点や磁化過程など不明な点がいくつか残されていることになる。

以上の報告を踏まえて、RRh₂Ge₂ (R=Nd, Gd, Tb, Dy) 化合物の磁気的な振る舞いについて以下に示す4つの課題を設定した。

- ① RRh₂Ge₂ (R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物は、ネール点以外に磁気転移点が存在するのか？
- ② ネール点以下に磁気転移点が存在する場合、その磁気転移は Rh によるものなのか？
- ③ RRh₂Ge₂ (R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物の磁化過程の全容はどのようなになっているのか (磁場(H)-温度(T)の磁気相図はどのようなになっているのか) ?
- ④ DyRh₂Ge₂ の磁気モーメントは低温領域で c 軸から傾いているのか？

本研究では、以上の4つの課題を解決するために、RRh₂Ge₂ (R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物に対して以下の研究を行うこととした。

- ① 磁気転移点などの磁気特性を明らかにする。
(→ 課題①、②、④)
- ② 詳細な磁気的な振る舞いの研究が可能な良質な単結晶を作製し、各温度における磁化過程の全容を明らかにする。
(→ 課題①、②、③、④)
- ③ 単結晶を用いた中性子回折(ゼロ磁場中)により、磁気構造(伝播ベクトル)を明らかにする。
(→ 課題③)
- ④ ①～③の取り組みにより得られた結果を基にして、分子場近似である Wave Like Molecular Field Model を用いて磁化の再現を試み、RRh₂Ge₂ (R=Nd, Tb)の磁気的な振る舞いについて考察する。
(→ 課題③)

これらの研究の内、特に②については、高磁場での測定がこれまで困難であったが、近年の測定技術の進歩および測定機器の普及により～20T 程度の高磁場での測定が以前に比べて容易になった背景がある。また、試料に単結晶を用いる理由は、各結晶軸での磁気的な振る舞いなど詳細な磁性が測定できることが挙げられる。これまで、RRh₂Ge₂ につい

ては単結晶による研究はされておらず、本研究で初めて取り組む研究となる。

(2) 本論文の構成

第2章では、 RRh_2Ge_2 ($R=Nd, Gd, Tb, Dy$)の多結晶試料および単結晶試料を用いた磁気特性(磁気比熱、磁化率、磁化過程、磁気相図(磁場-温度))について $R=Nd, Gd, Tb, Dy$ の順に報告する。

第3章では、Wave Like Molecular Field Model の概略について述べ、その適用例として比較的その適用が容易な $TbRh_2Si_2$ を対象とした磁化過程の再現について報告する。次いで、 RRh_2Ge_2 ($R=Nd, Tb$)についての計算結果を $R=Nd, Tb$ の順に報告する。 $R=Dy, Gd$ については後述するようにモデルの適用が難しいため計算は行わない。また、結晶場による磁気異方性の影響を調べるため、 $R=Nd, Tb, Dy$ について結晶場パラメータの評価を試みた。

また、各章末では、まとめを行い、設定した課題についての考察を行う。

第4章では本研究の総括を行う。

実 験

(2-0) 実験

(2-0.1) 単結晶の作製

単結晶作製は、チョクラルスキー法によりトリアーク炉を用いて行った。この方法は、引き上げ法の1つであり、測定に必要な円筒形の大きな単結晶を作製するのに適した方法である。表 3 に作製した各単結晶の大きさ(質量)を示す。本研究に用いた単結晶の引き上げ速度は 3~5 [mm/h]である。

表 3 RRh₂Ge₂ 単結晶の質量

R	Tb	Dy	Gd	Nd
質量[mg]	27.0 70.0(中性子用)	44.1	25.2	58.7

(2-0.2) 測定

本研究における比熱、磁化、中性子回折の測定方法と使用施設は以下の通りである。なお、磁化測定は T (温度)=2K~300K、 H (磁場)=0T~18T の領域で行った。

- GdRh₂Ge₂, TbRh₂Ge₂, DyRh₂Ge₂ 化合物の磁化測定
フランスの国立科学研究センターの Louis Neel 磁性研究所にて超伝導マグネットを用いた引き抜き法により測定。
- TbRh₂Si₂, NdRh₂Ge₂ 化合物の磁化測定
東北大学の金属研究所の超伝導マグネットを用いた引き抜き法により測定。
- TbRh₂Ge₂ 化合物の中性子回折
京都大学原子炉実験所の KUR-ND を使用して測定。
- 比熱測定
山口大学の PPMS(物理物性測定システム)を使用して熱緩和法で測定。

(2-1) YRh₂Ge₂ の比熱

Rh による磁気転移の有無および RRh₂Ge₂ 化合物の格子比熱を調べるために YRh₂Ge₂ 化合物の多結晶試料を用いて比熱測定を行った。この化合物による比熱測定は 1988 年に Felner らによって行われており、異常は見受けられなかったが、詳細なデータがないため、再確認するために行った。

YRh₂Ge₂ 化合物は Y が磁気モーメントを持たないことから、仮に Rh が磁気モーメントを持ち磁気構造をもっていれば、温度による磁気転移の際に比熱の異常となって現れるはずである。異常がなければ、この研究で扱う化合物(RRh₂Ge₂ 金属化合物)の格子比熱のデータとなり、RRh₂Ge₂ 金属化合物の磁気比熱を求める際に使用できる。

図 10 に YRh₂Ge₂ 化合物の比熱を示す。

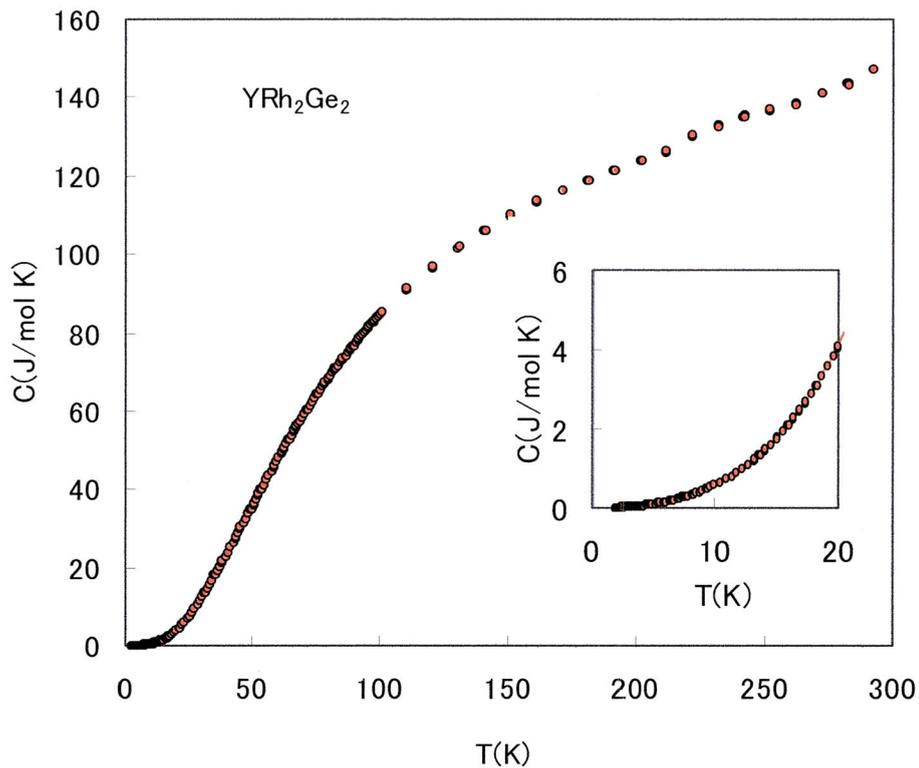


図 10 YRh₂Ge₂ 化合物の比熱 (挿入図は低温部の拡大図)

グラフから、Felner らに指摘されている温度領域($T = 7\text{K}$ 前後)での Rh による異常は見あたらず(挿入図参照)、その他の領域にも異常は認められない。

(2 - 2) NdRh₂Ge₂ の磁性

(2-2.1) 比熱

図 11 は NdRh_2Ge_2 化合物の多結晶試料による磁気比熱の温度依存を表したものである。比熱測定は $2\text{K} \sim 300\text{K}$ の温度領域で行った。格子比熱による寄与は YRh_2Ge_2 金属化合物の比熱データを用いて NdRh_2Ge_2 化合物の比熱から差し引いている。 $T_t=37\text{K}$ と $T_N=50\text{K}$ に異常がみられ、共に磁気転移点を示唆している。

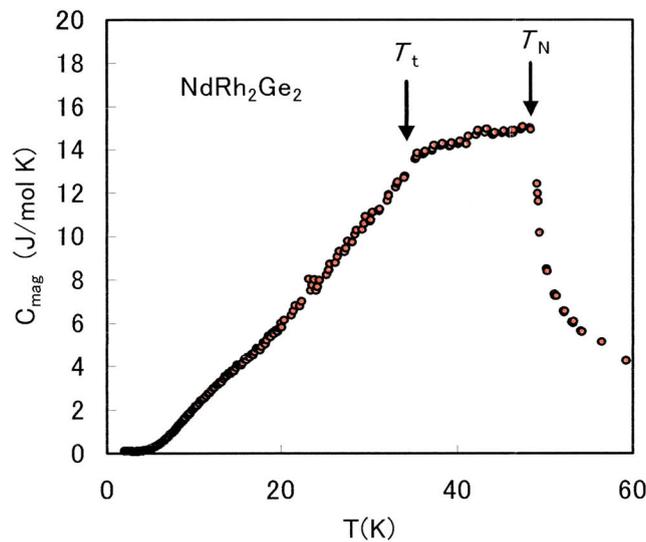


図 11 NdRh_2Ge_2 化合物の磁気比熱の温度依存

図 12 は C_{mag} (磁気比熱) / T (温度) の T に対する積分値から得られた磁気エントロピーの温度依存を示している。 $T_t=37\text{K}$ でエントロピーは $8.7\text{J/K mol} (=R\ln(2.8))$ に達しており、 Nd^{3+} イオンがクラマースイオンであることを考慮すると、基底項が 2 重項であると考えられる。 $T_N=50\text{K}$ では、エントロピーが $13.1\text{J/K mol} (=R\ln(4.8))$ に達し、基底項の 2 重項から 50K 以内に第 1 励起項が存在すると考えられる。 T_N 点以降もわずかにエントロピーの増加がみられることから次の励起項に近いことがわかる。

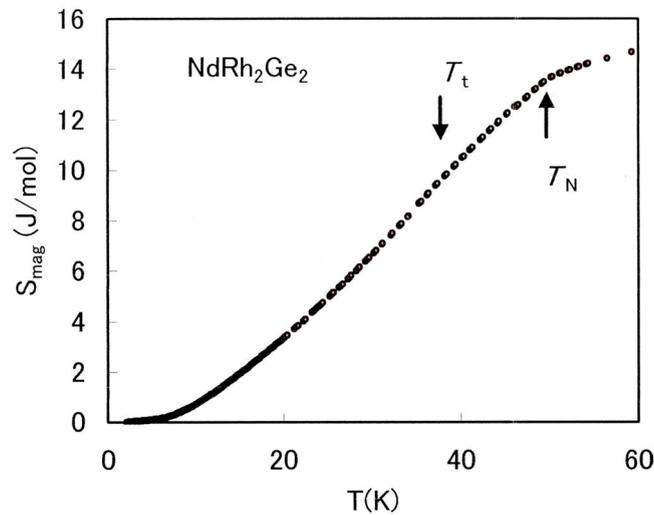


図 12 NdRh_2Ge_2 化合物の磁気エントロピーの温度依存

(2-2.2) 磁化

(2-2.2.a) [001],[100],[110]方向の磁化率

図 13 は、単結晶試料による各結晶軸方向の磁化率の温度依存を示している。明らかに[001]方向と c 面内方向の間で、磁気異方性がみられる。一方、 c 面内では磁気異方性はみられない。また、カスプをもつグラフの特性は、この化合物が反強磁性相を持つことを示唆している。 $T_t=37\text{K}$ と $T_N=50\text{K}$ には、磁気転移を示唆する異常がみられる。これらの転移点は、Felner らの報告[5]より、わずかに高温となっているが、前述の比熱の測定結果とよく一致する。さらに、[001]方向の磁化率が $T_N=50\text{K}$ 以下で低温領域に向けて急激に減少にしていることから磁気モーメントが[001]方向に向いていると考えられる。

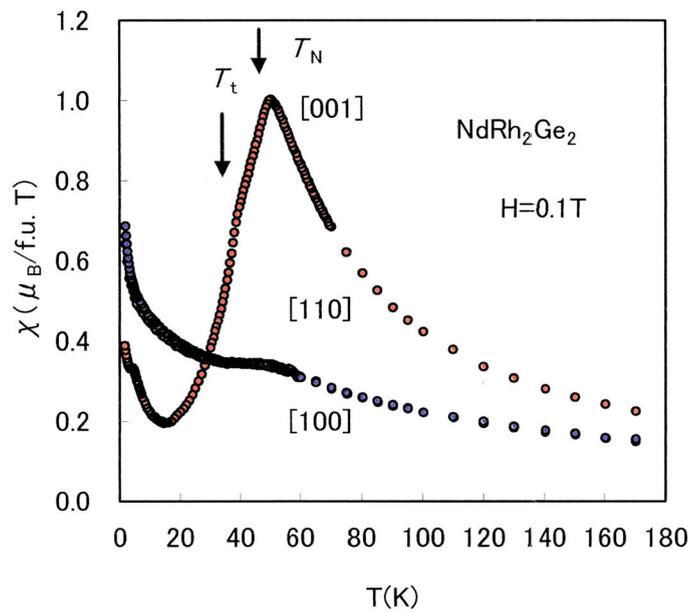


図 13 NdRh_2Ge_2 化合物の磁化率の温度依存

図 14 は、各結晶軸方向の逆磁化率の温度依存を示したグラフである。 c 軸方向、 c 面内方向共に高温領域で Curie-waiss 則に従って直線的に変化し、これらの直線部はほぼ平行となっている。

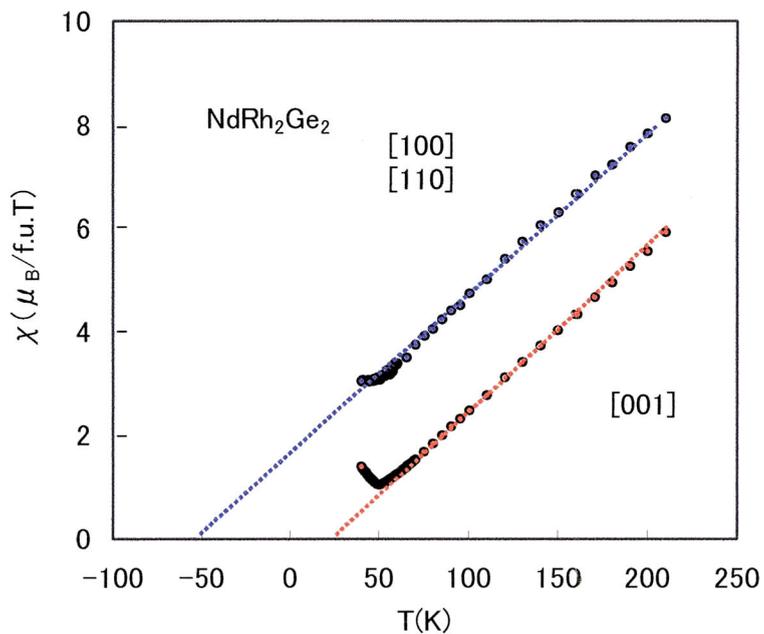


図 14 NdRh_2Ge_2 化合物の逆磁化率の温度依存

有効磁気モーメントは $3.89 \mu_B$ で、自由 Nd^{3+} イオンの磁気モーメント $3.62 \mu_B$ と比べると約 7% 大きな値となっている。

[001] 方向の常磁性キュリー点は $\theta_{[001]} = 20.2\text{K}$ 、[100],[110] 方向の常磁性キュリー点は $\theta_{[100]} = \theta_{[110]} = -52.1\text{K}$ となる。

(2-2.2.b) [001],[100],[110] 方向の磁化過程

図 15 は、 $T=4.2\text{K}$ における各結晶軸方向の磁化曲線である。明らかに、[001] 方向と c 軸方向との間に強い磁気異方性がみられる。[001] 方向の磁化曲線はメタ磁性的な振る舞いを示す。また、磁気転移に伴い 1 次転移を示唆する磁気ヒステリシスがみられる。 c 面内には、磁気異方性やメタ磁性的な振る舞いはみられず、磁場の増加とともに磁化は直線的に変化する。[001] 方向での飽和磁化は外部磁場 18T で、 $2.59 \mu_B$ に達し、自由 Nd^{3+} イオンの磁気モーメント $3.27 \mu_B$ に比べると約 26% も小さい。これは、後述するように結晶場の効果で説明ができる。

また、 c 面内方向では、18T の外部磁場でも磁化の大きさは $0.60 \mu_B/\text{f.u.}$ であり磁気モーメント間に反強磁性的な強い相互作用がはたらいていると考えられる。磁化の大きさは、外部磁場の増加とともに直線的に増加している。

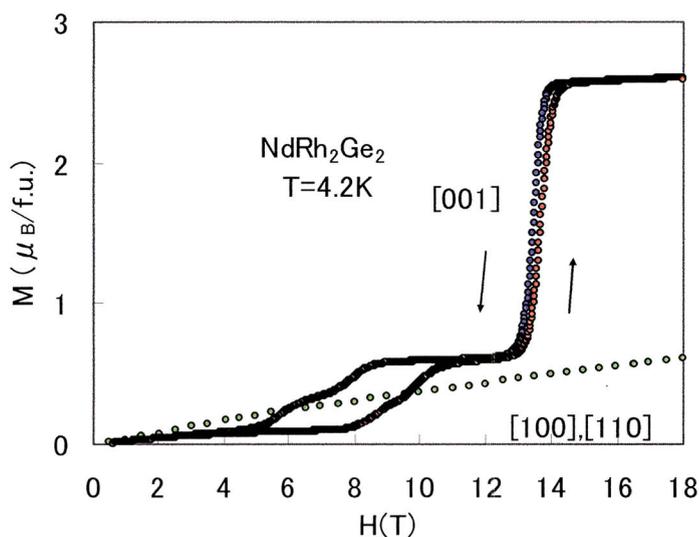


図 15 NdRh_2Ge_2 化合物の磁化曲線 ($T=4.2\text{K}$)

図 16 は、[001]方向の磁化曲線及び磁化の微分曲線(dM/dH vs H)である。低磁場領域での臨界磁場がわかりにくいので、磁化の微分曲線のピークを臨界磁場と定義することで判断する。このピークから得られた臨界磁場を表 4 に示す。これから、この過程では少なくとも 5 相の磁気相が存在することがわかる。各磁気相での磁化の大きさを表 5 に示す。各磁気相の磁化の大きさから、各磁気相が長周期磁気構造をもつことが推測される。

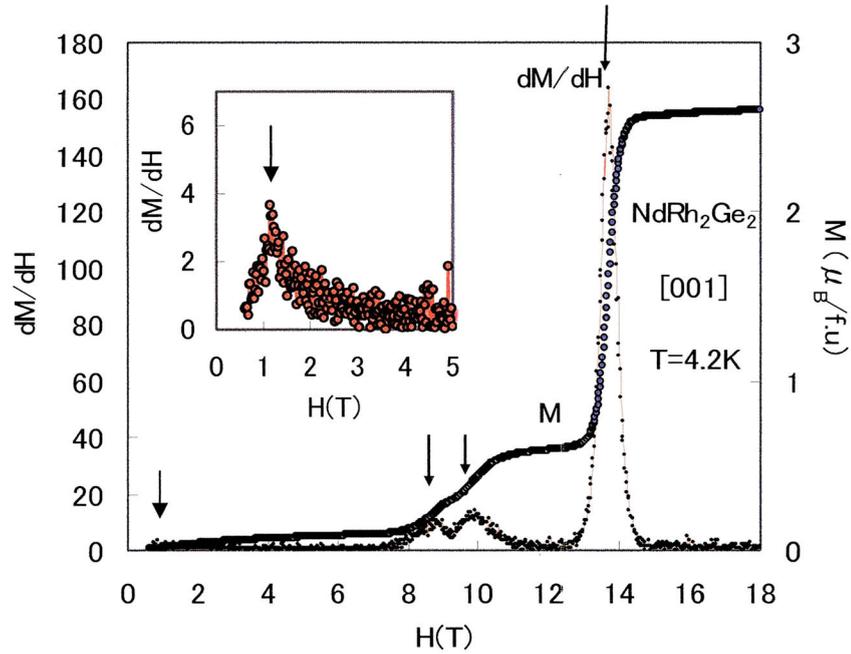


図 16 NbRh₂Ge₂ 化合物の[001]方向の磁化曲線(青)と磁化の微分曲線(赤)($T=4.2\text{K}$, 挿入図は低磁場領域の拡大図).

表 4 NbRh₂Ge₂ 化合物の臨界磁場($T=4.2\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3	H_4
臨界磁場(T)	1.4	8.9	10.1	13.7

表 5 NbRh₂Ge₂ 化合物の各磁気相の磁化($T=4.2\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
磁化(μ_B)	0	0.06	0.32	0.58	2.59

図 17 は[001]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上がるに従い、メタ磁性転移はなめらかになり、ネール点付近で消失する。磁気ヒステリシスは $T=40\text{K}$ では消失している。

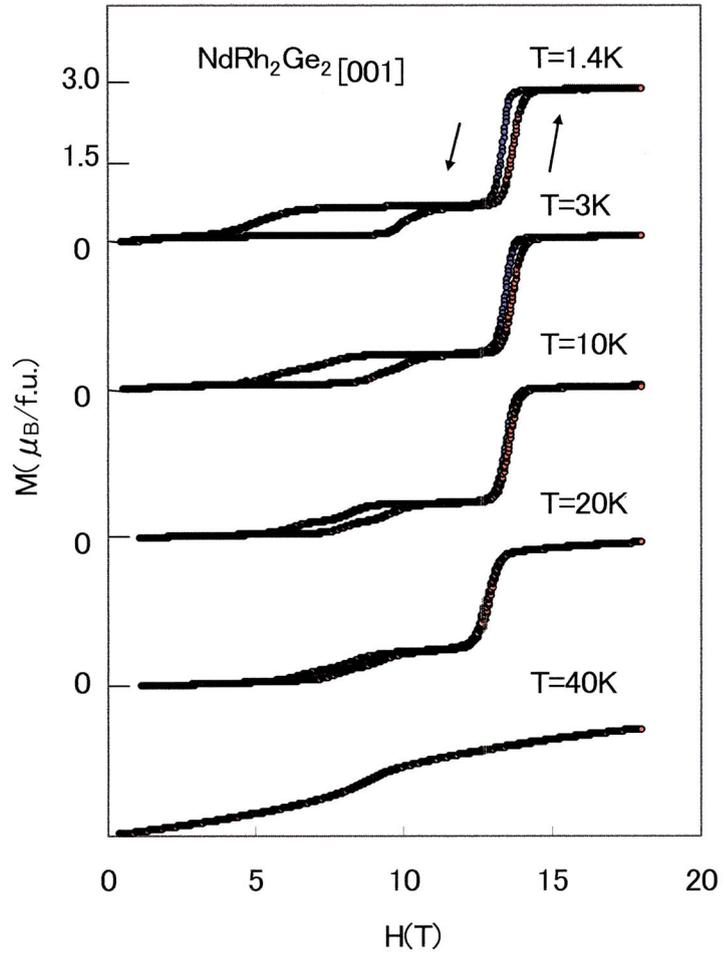


図 17 NdRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線([001]方向)

(2-2.2.c) [001]方向の磁気相図

図 18 は、磁化曲線から得られた磁気相図 (H (磁場)– T (温度)) である。低温領域に 5 つの磁気相があり、中間温度領域は 4 つ、高温領域では、2 つの磁気相が存在することがわかる。 $T > 30\text{K}$ での III 相と IV 相の境界は明確ではない。

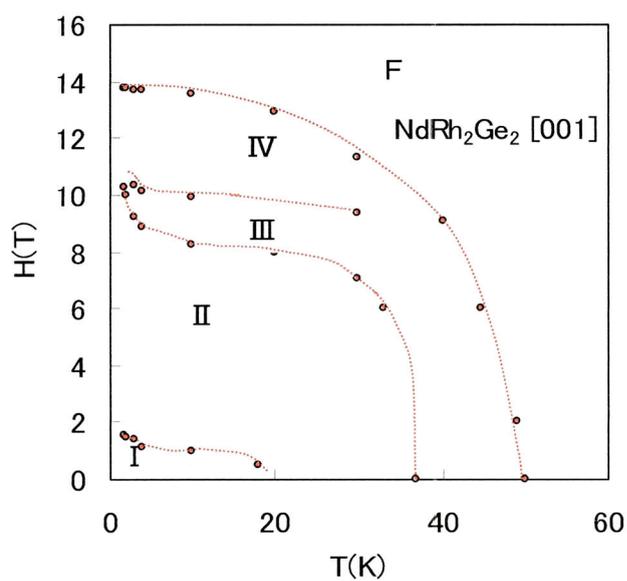


図 18 NdRh₂Ge₂ 化合物の[001]方向の磁気相図

(2 - 3) GdRh_2Ge_2 の磁性

(2-3.1) 比熱

図 19 は GdRh_2Ge_2 化合物の多結晶試料による磁気比熱の温度依存を表したものである。 $T_t=4.2\text{K}$ と $T_N=90\text{K}$ に異常がみられ、共に磁気転移点を示唆している。 $T=30\text{K}$ 付近にも異常がみられるが詳細についてはいまのところ不明である。

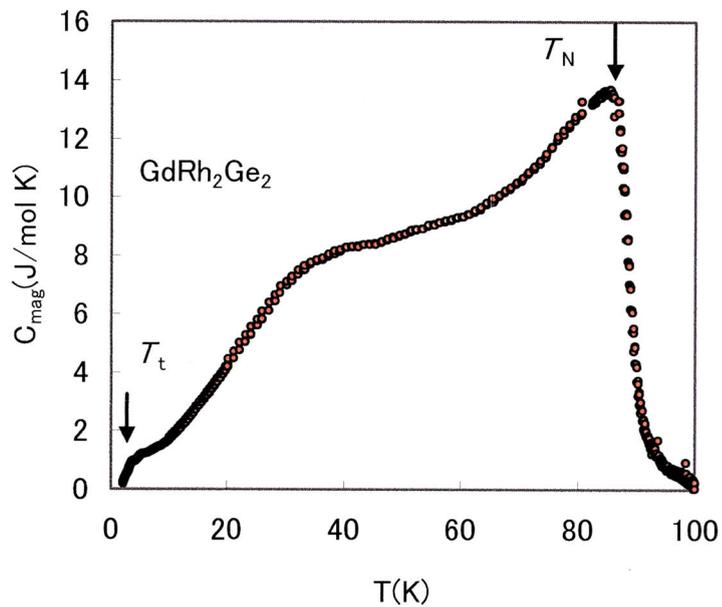


図 19 GdRh_2Ge_2 化合物の磁気比熱の温度依存

図 20 は磁気エントロピーの温度依存を示している。 $T_t=4.2\text{K}$ でエントロピーは 1.1 [J/K mol] ($R\ln(1.1)$) に達し、基底項が 1 重項という状態になっていると考えられる。

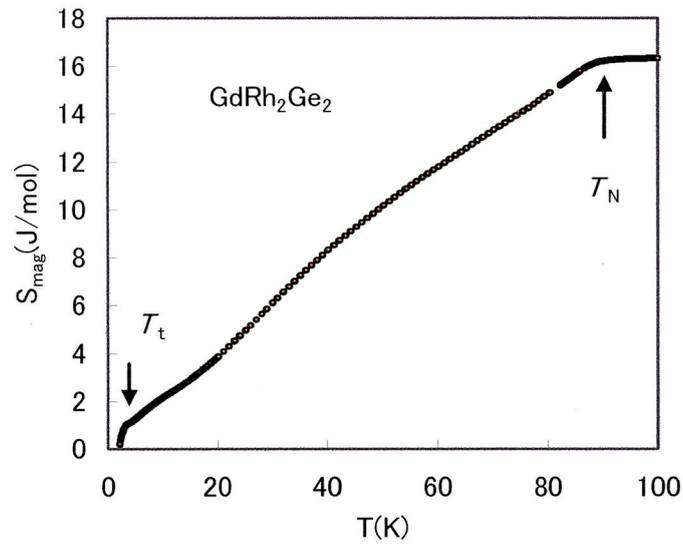


図 20 GdRh_2Ge_2 化合物の磁気エントロピーの温度依存

(2-3.2) 磁化

(2-3.2.a) [001],[100],[110]方向の磁化率

図 21 は、単結晶試料による各結晶軸方向の磁化率の温度依存を示している。[001]方向と c 面内方向の間で、磁気異方性がみられる。一方、 c 面内には磁気異方性はみられない。 $T_t=4.2$ K と $T_N=90$ K (グラフからわかりにくい) には磁気転移を示唆する異常がみられる。これは比熱の測定結果と一致する。

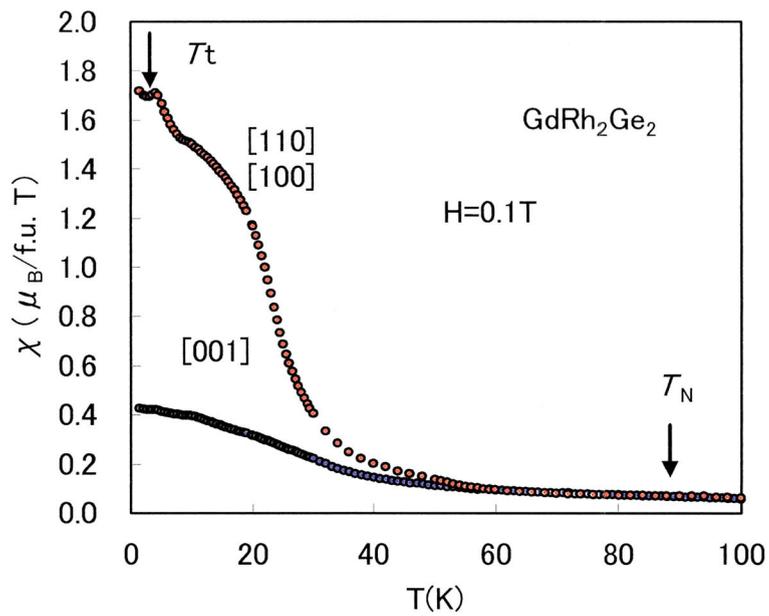


図 21 GdRh_2Ge_2 化合物の磁化率の温度依存

図 22 は、各結晶軸方向の逆磁化率の温度依存を示している。高温領域で Curie-waiss 則に従っており、 $1/\chi$ (逆磁化率) vs T (温度) 曲線は、各結晶軸方向でほぼ一致している。

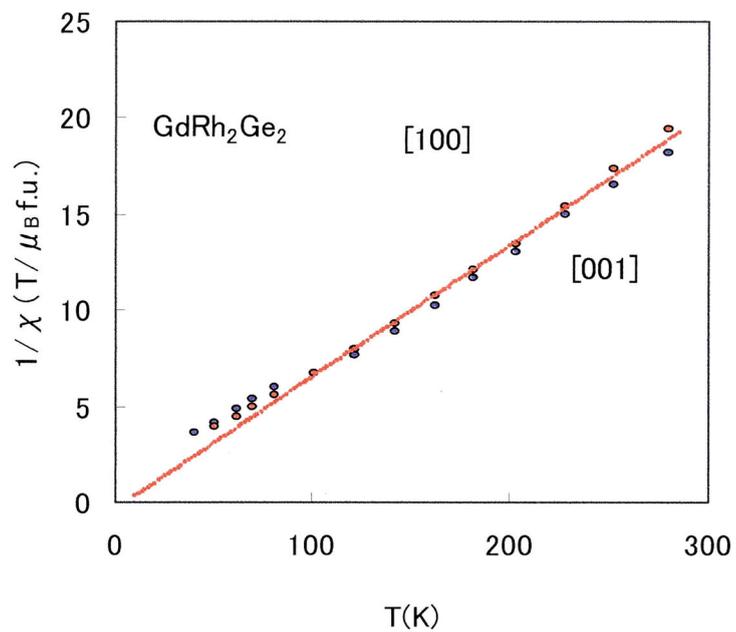


図 22 GdRh_2Ge_2 化合物の逆磁化率の温度依存

有効磁気モーメントは $8.0 \mu_B$ で、自由 Gd^{3+} イオンの磁気モーメント $7.94 \mu_B$ とほぼ一致している。常磁性キュリー点は各方向共に $\Theta_{[001]} = \Theta_{[100]} = \Theta_{[110]} = 10K$ となっている。

(2-3.2.b) [001],[100],[110]方向の磁化過程

図 23 は、 $T=1.7K$ における各結晶軸方向の磁化曲線である。 Gd^{3+} イオンは $4f$ 電子が S 状態を取るため、結晶場による影響はないと考えられるが、わずかに、 c 面内方向と $[001]$ 方向との間に磁気異方性が生じているのがわかる。さらに c 面内方向の磁化曲線には、後に示すように低磁場でメタ磁性的な振る舞いがみられる。磁化曲線はなめらかに増加している。磁化は外部磁場 $14T$ で、 $4.7 \mu_B$ となり、飽和には至っていない。 M (磁化) と $1/H^2$ (磁場)の曲線で外挿して磁場を無限大にしたときの磁化を求めると、 $6.4 \mu_B$ 程度であり、自由 Gd^{3+} イオンの磁気モーメント $7.0 \mu_B$ に比べ約 9% も小さいことから、強い反強磁性的な相互作用がはたらいっていると考えられる。 $[001]$ 方向の磁化は、外部磁場の増加とともになめらかに増加しており、 c 面内方向のようなメタ磁性はみられない。

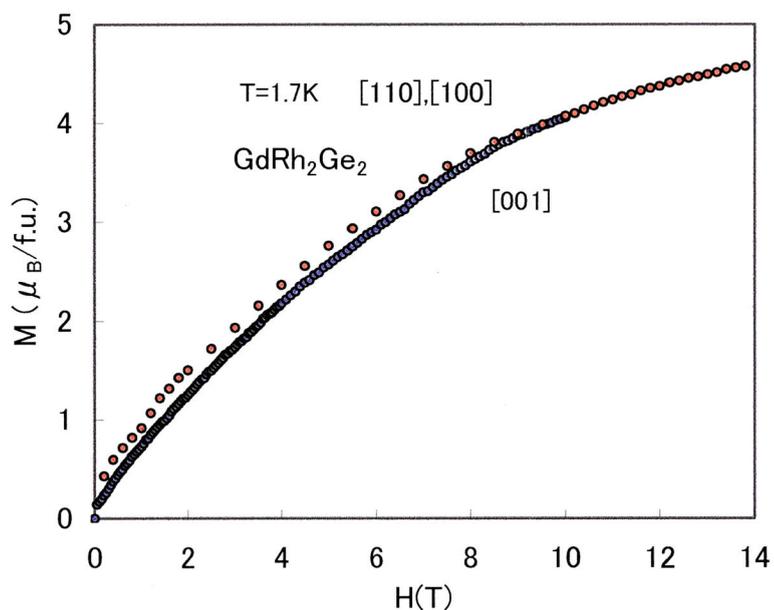


図 23 $GdRh_2Ge_2$ 化合物の磁化曲線($T=1.7K$)

図 24 は、[110]方向の磁化曲線及び磁化の微分曲線である。低磁場側にピークがみられるので、ここに臨界磁場があるのがわかる。この臨界磁場を表 6 に示す。この過程では少なくとも 2 つの磁気相が存在することがわかる。

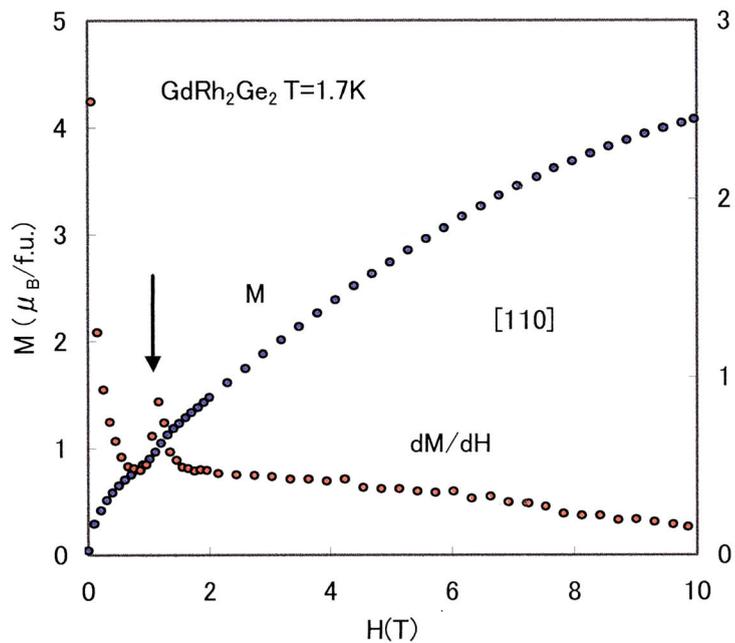


図 24 GdRh₂Ge₂ 化合物の[110]方向の磁化曲線(青)と磁化の微分曲線(赤)($T=1.4\text{K}$).

表 6 GdRh₂Ge₂ 化合物の臨界磁場($T=1.7\text{K}$)

	H_1
臨界磁場(T)	1.15

図 25 は[110]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上昇するに従い、低磁場領域にみられたメタ磁性転移は消失し、ネール点付近では磁化が直線的に変化する。

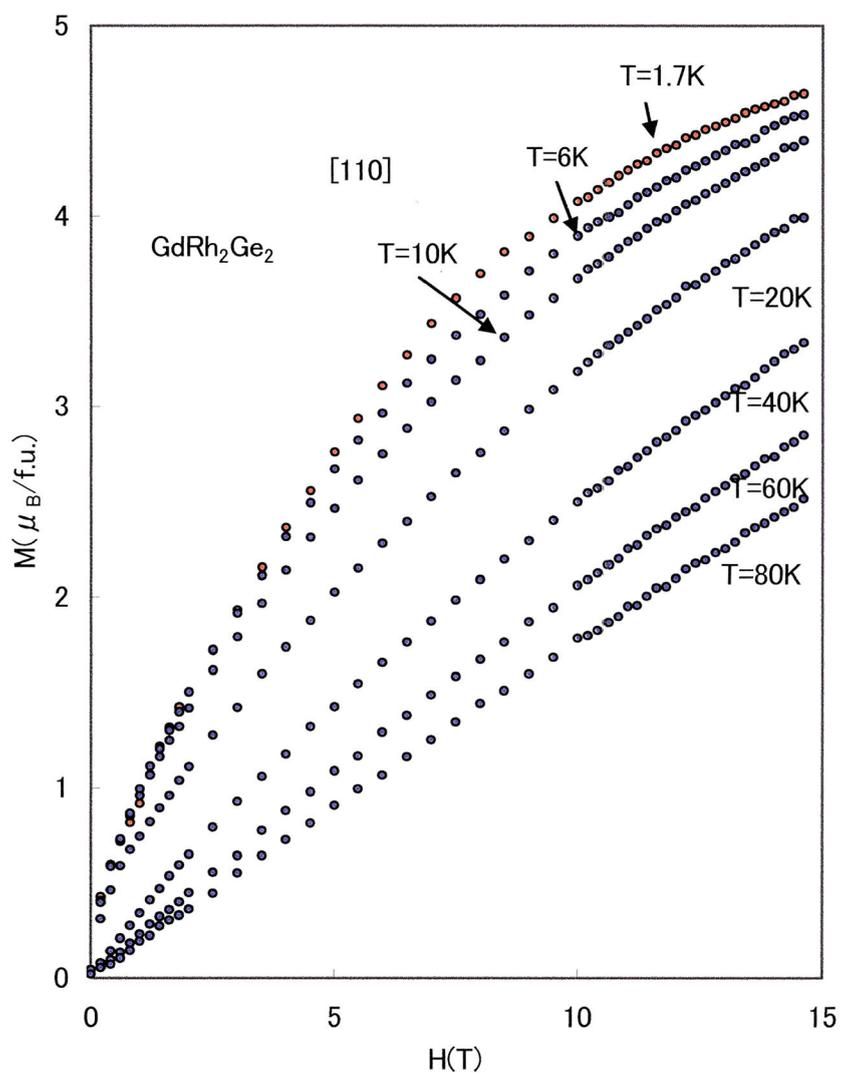


図 25 $GdRh_2Ge_2$ 化合物の各温度における磁化曲線([110]方向)

(2-3.2.c) [100]方向の磁気相図

$T=1.7\text{K}\sim 80\text{K}$ における磁化曲線は、なめらかな磁化曲線を描いており、 15T においても飽和に達していない。また、磁場中での磁性相の境界は明らかではないことから磁気相図 (H (磁場)– T (温度)) の作成は難しい。少なくとも $T=0\text{K}\sim 4\text{K}$ および $H=0\text{T}\sim 1\text{T}$ の領域に反強磁性相が存在することが予測される。図 26 に判明した部分のみの磁気相図 (H (磁場)– T (温度)) を示す。

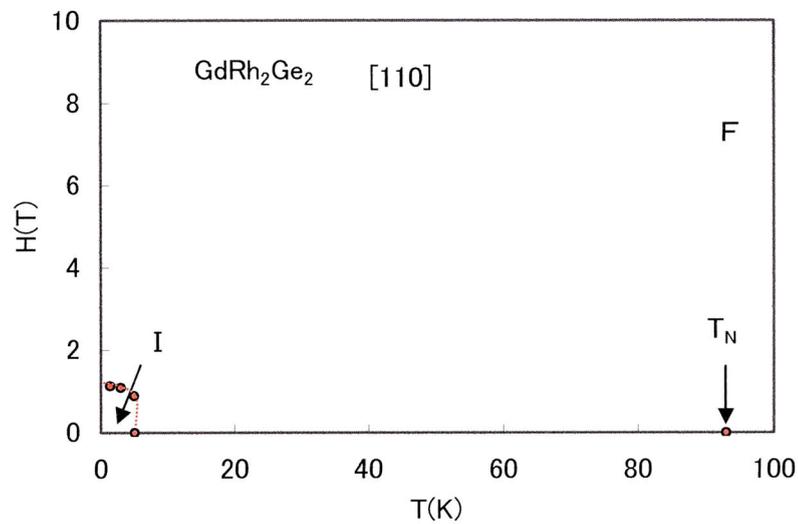


図 26 GdRh_2Ge_2 化合物の磁気相図($[110]$ 方向)

(2 - 4) TbRh_2Ge_2 の磁性

(2-4.1) 比熱

図 27 は TbRh_2Ge_2 化合物の多結晶試料による磁気比熱の温度依存を表したものである。明らかに $T_t=7\text{K}$ と $T_N=78\text{K}$ に異常がみられ、共に磁気転移点を示唆している。

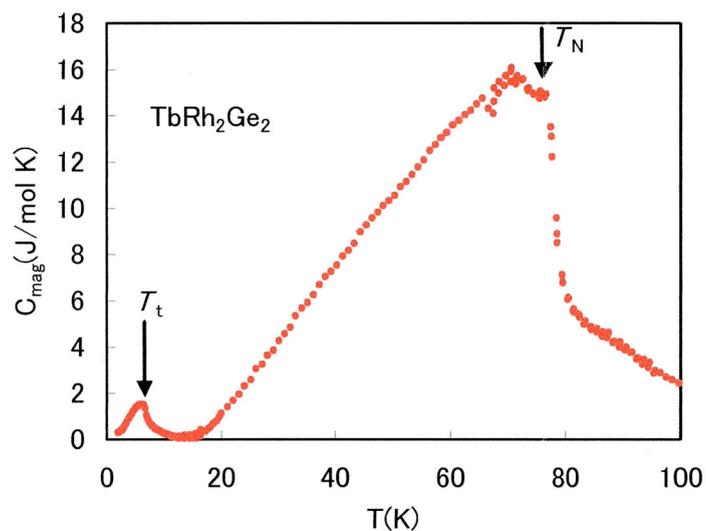


図 27 TbRh_2Ge_2 化合物の磁気比熱の温度依存

図 28 は磁気エントロピー (S_{mag}) の温度依存を示している。 $T_t=7\text{K}$ でエントロピーは $1.1[\text{J/K mol}]$ ($R\ln(1.1)$) に達し、基底項が 1 重項 1 つという状態になっていると考えられる。 T_N 点以後もわずかにエントロピーの増加がみられ、次の励起項が近いことを示している。

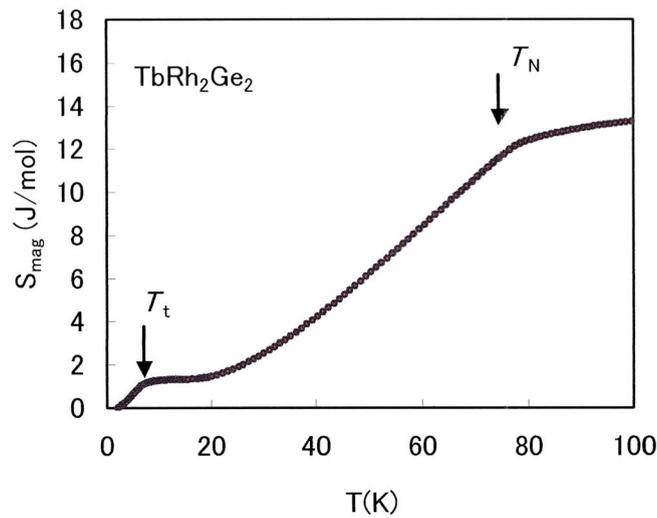


図 28 TbRh_2Ge_2 化合物の磁気エントロピーの温度依存

(2-4.2) 磁化

(2-4.2.a) $[001], [100], [110]$ 方向の磁化率

図 29 は、単結晶試料による各結晶軸方向の磁化率の温度依存性を示している。明らかに $[001]$ 方向と c 面内方向との間で、大きな磁気異方性が現れている。一方、 c 面内には磁気異方性はみられない。また、カスプを示すグラフの特性は、この化合物が反強磁性相を持つことを示唆しており、 $T_t = 7\text{ K}$ と $T_N = 78\text{ K}$ には、磁気転移を示唆する異常がみられる。これは比熱の測定結果と一致する。さらに、 $[001]$ 方向の磁化率が $T_N = 78\text{ K}$ 以下で低温領域に向けて急激に減少にしていることから磁気モーメントが $[001]$ 方向に向いていると考えられる。

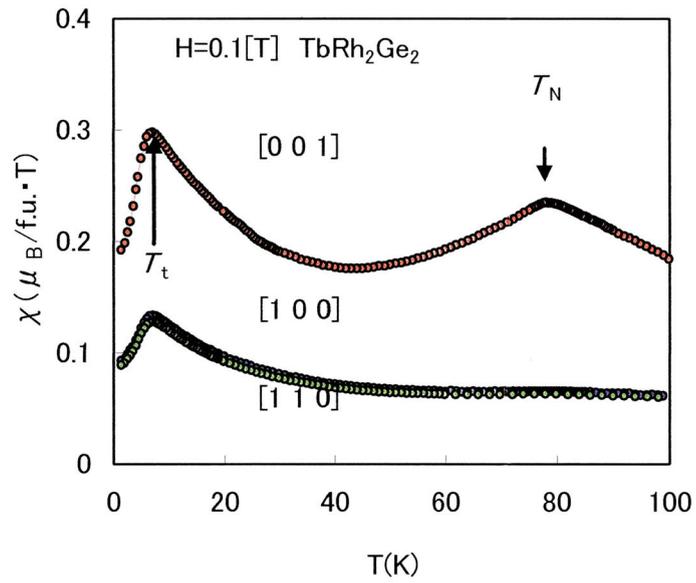


図 29 TbRh₂Ge₂ 化合物の磁化率の温度依存

図 30 は、各結晶軸方向の逆磁化率の温度依存を示している。高温領域で、*c* 軸方向、*c* 面内方向共に Curie-waiss 則に従って直線的に変化し、これらの直線部はほぼ平行となっている。

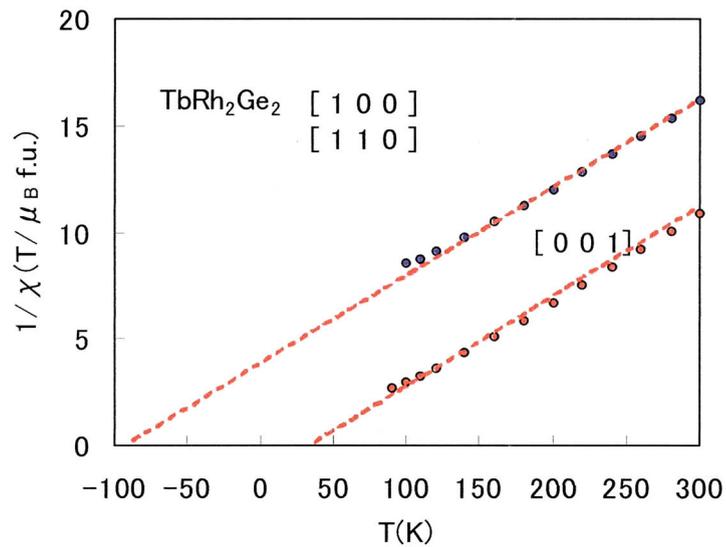


図 30 TbRh₂Ge₂ 化合物の逆磁化率の温度依存

有効磁気モーメントは $10.5 \mu_B$ で、自由 Tb^{3+} イオンの磁気モーメント $9.72 \mu_B$ と比べると約 7% 大きな値となっている。

[001] 方向の常磁性キュリー点は $\Theta_{[001]} = 35K$ 、[100],[110] 方向の常磁性キュリー点は $\Theta_{[100]} = \Theta_{[110]} = -94K$ となる。

(2-4.2.b) [001],[100],[110] 方向の磁化過程

図 31 は、 $T = 1.5K$ における各結晶軸方向の磁化曲線のグラフである。明らかに、[001] 方向と c 面内方向との間で磁気異方性がみられる。[001] 方向の磁化曲線はメタ磁性的な振舞いを示し、磁気転移に伴い 1 次転移を示唆する磁気ヒステリシスがみられる。磁化は外部磁場 15T で飽和磁化 $8.80 \mu_B$ に達し、自由 Tb イオンの磁気モーメント $9 \mu_B$ に近い値となっていると考えられる。[100] 方向の磁化は $H = 10T$ で、 $1.54 \mu_B$ 、[110] 方向は $1.83 \mu_B$ に達し、 c 面内で磁気異方性がみられる。また、図からわかりにくい c 軸方向に、 $H = 7T$ 以下でメタ磁性的な振る舞いがみられる。

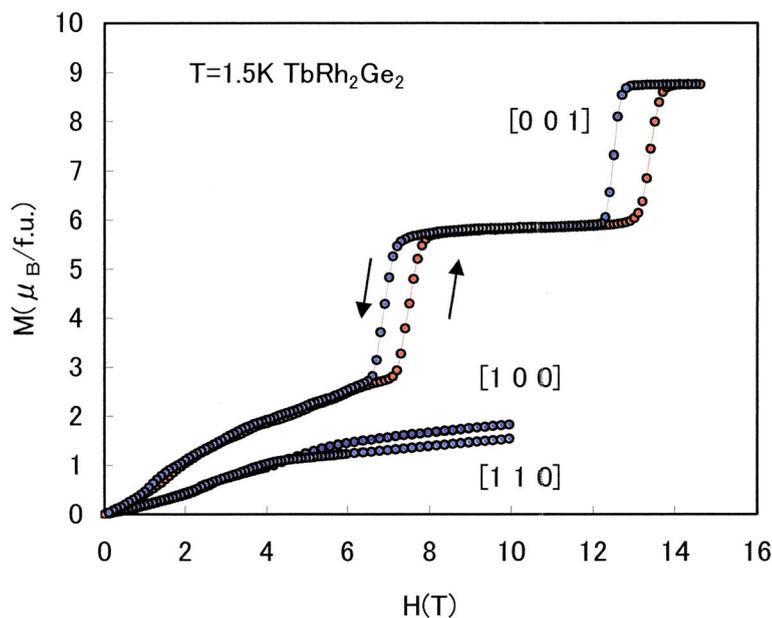


図 31 $TbRh_2Ge_2$ 化合物の磁化曲線 ($T = 1.5K$)

図 32 は、[001]方向の $H = 7\text{T}$ 以下の磁化曲線及び磁化の微分曲線である。微分曲線のピークから得られた臨界磁場を表 7 に示す。これから、 $H < 7\text{T}$ では少なくとも 6 相の磁気相が存在することがわかる。この場合の各磁気相での磁化の大きさを表 8 に示す。各磁気相間の磁化の大きさから、各磁気相が長周期磁気構造をもつことが推測される。

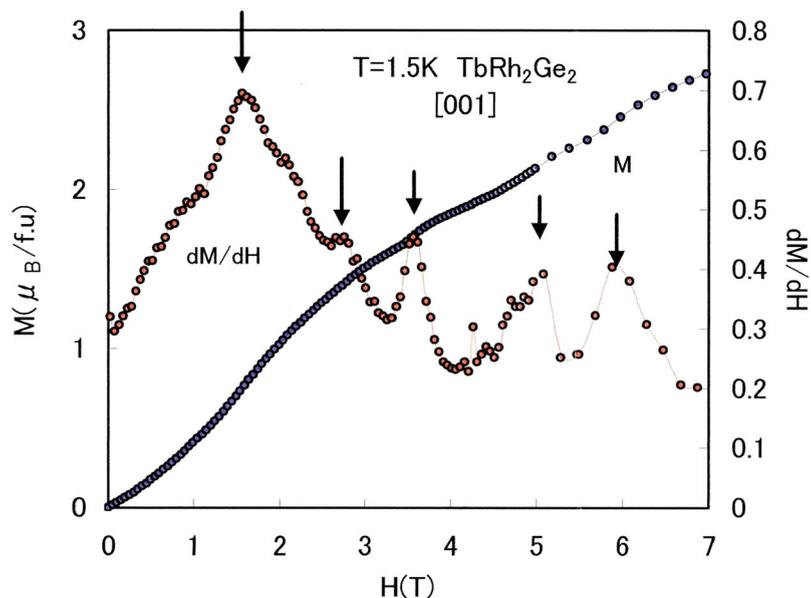


図 32 TbRh_2Ge_2 化合物の c 軸方向の磁化曲線((青) $T=1.5\text{K}$ と磁化の微分曲線(赤)

表 7 TbRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場($T=1.5\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7
臨界磁場(T)	1.57	2.77	3.56	5.08	5.88	7.47	13.47

表 8 TbRh_2Ge_2 化合物の各磁気相の磁化($T=1.5\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7	M_8
磁化(μ_B)	0.00	0.57	1.33	1.62	1.90	2.31	5.83	8.80

図 33 は[001]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上がるに従い、メタ磁性転移はなめらかになり、ネール点付近で消失する。磁気ヒステリシスは $T=20\text{K}$ 以下では消失している。

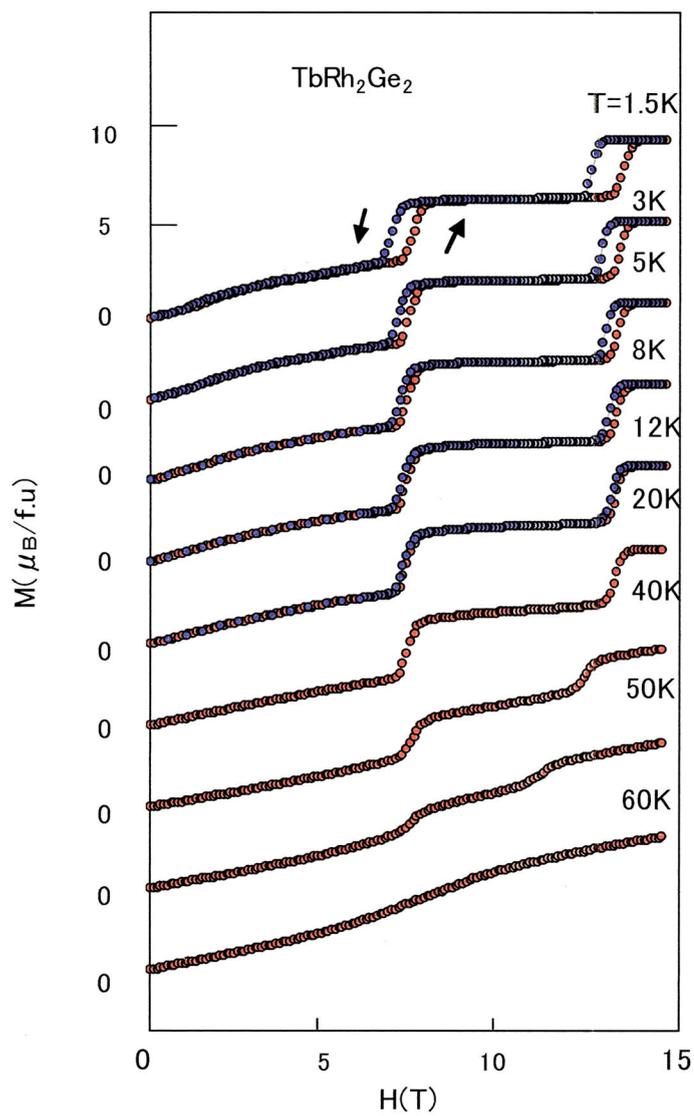


図 33 TbRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線([001]方向)

図 34 は、[100]方向の $H=10\text{T}$ 以下の磁化曲線及び磁化の微分曲線である。曲線にいくつかの磁気転移を示唆するピークが現れている。表 9,10 にこれらの臨界磁場と磁化を示す。なお、 $H=5\text{T}$ 以上では磁化は単調に増加する。

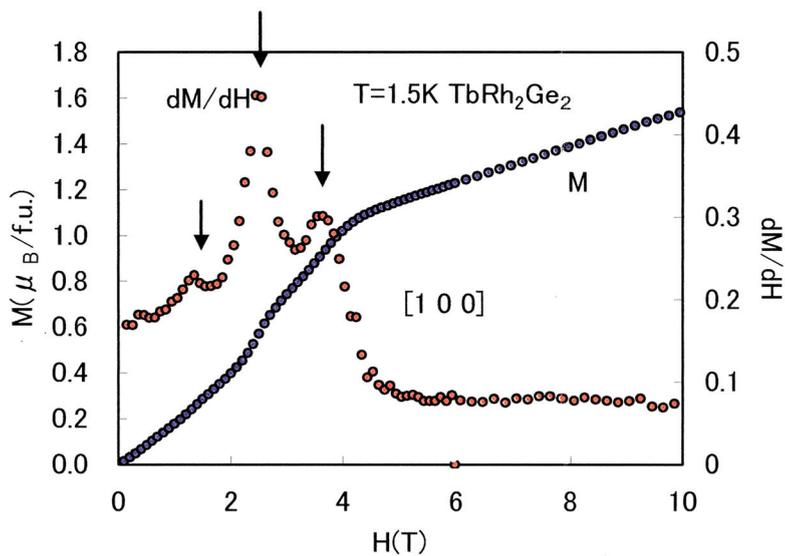


図 34 TbRh_2Ge_2 化合物の[100]方向の磁化曲線(青)と磁化の微分曲線(赤)($T=1.5\text{K}$).

表 9 TbRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場($T=1.5\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3
臨界磁場(T)	1.34	2.54	3.74

表 10 TbRh_2Ge_2 化合物の各磁気相の磁化($T=1.5\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3	M_4
磁化(μ_B)	0.0	0.26	0.62	0.97

図 35 は[100]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上昇するに従い、磁化曲線はなめらかになり単調に増加する。また、メタ磁性的な振る舞いも消失している。

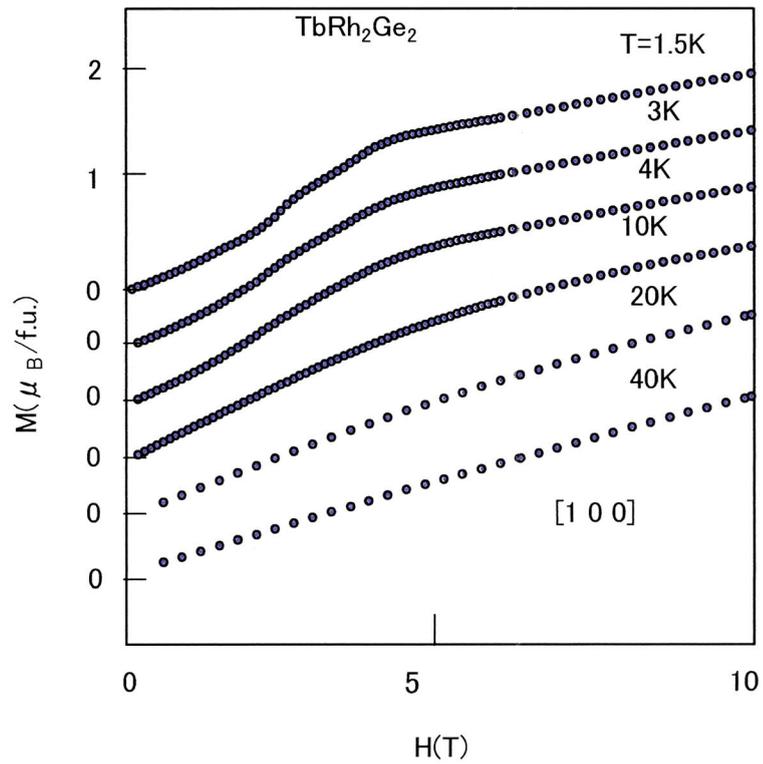


図 35 TbRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線 ($[100]$ 方向)

図 36 は、[110]方向の $H=7\text{T}$ 以下の磁化曲線及び磁化の微分曲線である。磁気転移を示唆する曲線のピークがみられる。表 11,12 にこれらの臨界磁場と磁化を示す。なお、 $H=7\text{T}$ 以下では単調に増加する。

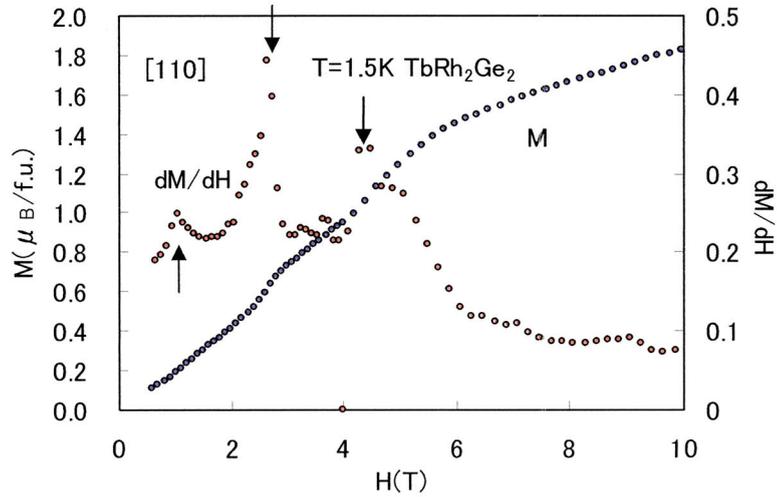


図 36 TbRh_2Ge_2 化合物の[110]方向の磁化曲線(青)と磁化の微分曲線(赤)($T=1.5\text{K}$).

表 11 TbRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場($T=1.5\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3
臨界磁場(T)	0.95	2.64	4.48

表 12 TbRh_2Ge_2 化合物の各磁気相の磁化($T=1.5\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3	M_4
磁化(μ_B)	0.0	0.21	0.64	1.06

図 37 は[100]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上がるに従い、磁化曲線はなめらかになり単調に増加する。また、メタ磁性的な振る舞いも消失している。

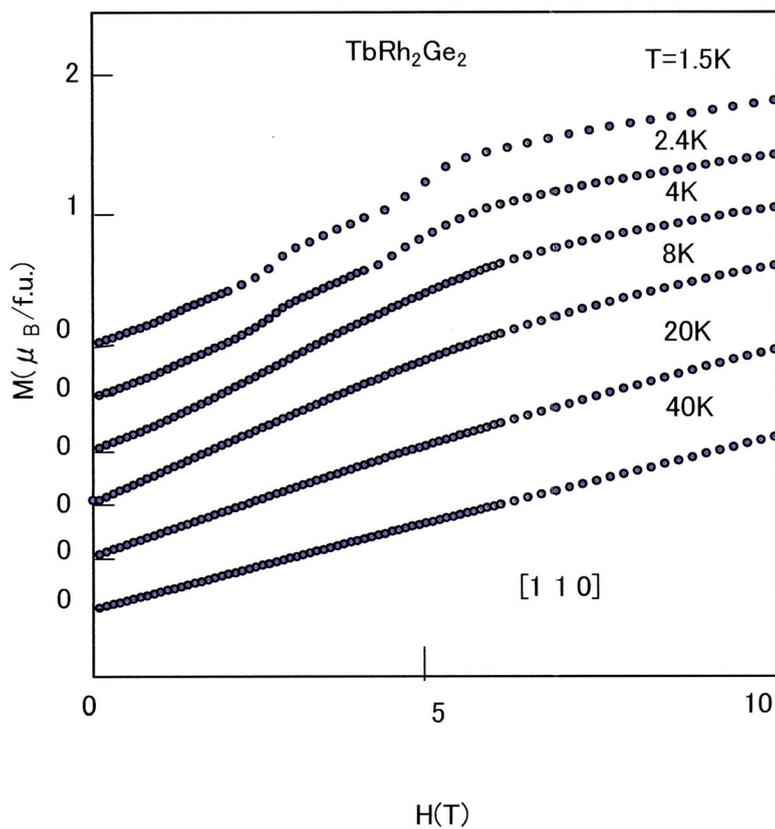


図 37 TbRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線 ($[110]$ 方向)

(2-4.2.c) [001]方向の磁気相図

図 38 は、各温度における磁化曲線から得られた磁気相図 (H (磁場)– T (温度)) である。低温領域では 6 相もの磁気相があり、中間温度では 4 相、高温領域では、3 相の磁気相が存在することがわかる。

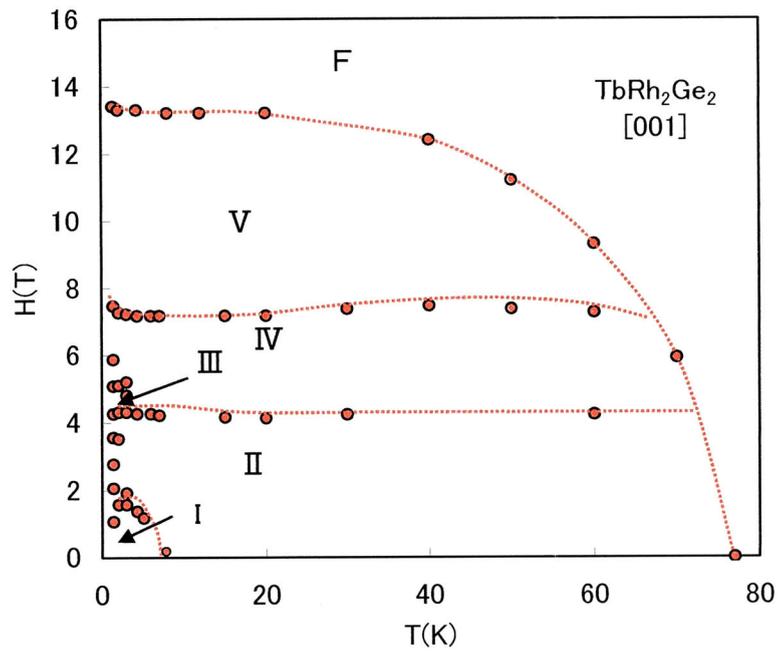


図 38 TbRh₂Ge₂ 化合物の磁気相図 ([001]方向)

(2-4.3) 中性子回折

TbRh₂Ge₂ 化合物の磁気構造を調べるため、中性子回折を行った。実験は京都大学原子炉実験所(KUR)のB-2実験孔に設置されている2軸型中性子回折装置(KUR-ND)を使用し、 $\lambda=1.006[\text{\AA}]$ の単色中性子線を用いた。

図39に $T=4.4\text{K}$ と $T=100\text{K}$ における磁気散乱回折パターンおよび核散乱回折パターンを示す。ネール点以上の $T=100\text{K}$ では核磁気散乱がみられ、 $T=4.4\text{K}$ では(100)面の散乱が現れていることから反強磁性相が現れている。(10k) $\{0 < k < 1\}$ に、散乱は見られない。

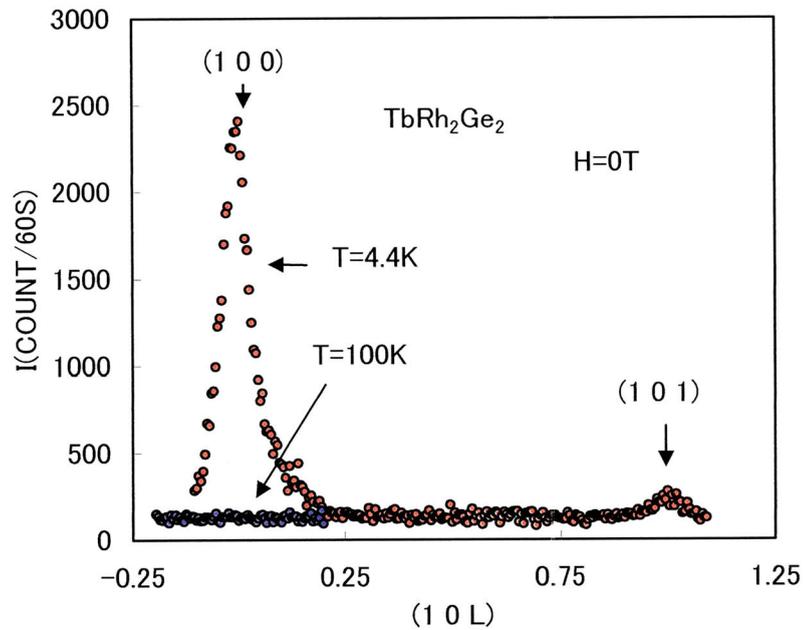


図 39 TbRh₂Ge₂ 化合物の中性子回折パターン((100)周辺の[001]方向の逆格子スキャン: $T=4.4\text{K}$ (赤), $T=100\text{K}$ (青))

図 40 は、(100)面の磁気散乱強度の温度依存を示している。低温領域では散乱強度の低下はあまりみられない。温度上昇によって磁気散乱強度はなめらかに減少し、ネール点で消失する。低温での磁気転移($T_i=7\text{K}$)で明らかな異常はみられない。

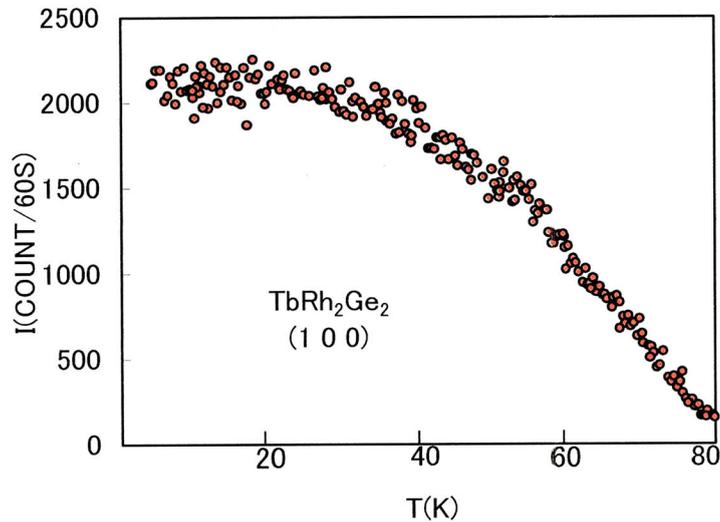


図 40 TbRh_2Ge_2 化合物の(100)面の磁気散乱ピーク強度の温度依存

図 41 は中性子回折の走査を逆格子面 $a^* - c^*$ で行った結果をまとめたものである。図中、○は磁気散乱、●は核散乱を表し、○●の大きさは散乱の強度の相対的な大きさを示す。

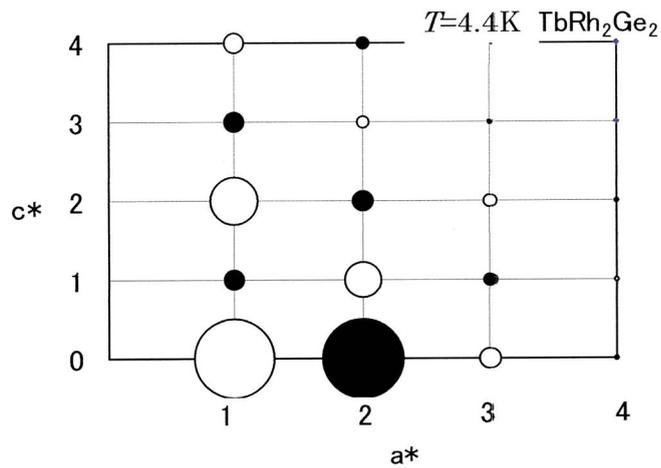


図 41 TbRh_2Ge_2 化合物の中性子散乱パターン($T=4.4\text{K}$)

磁気散乱は $h+k+l$ = 偶数のところに出ており、波数(0,0,1)の磁気構造 (AF I 型) をもっていることがわかる。また、 c^* 軸上には見られないことから、磁気モーメントが c 軸に平行になっていることがわかる。 $T_t = 7\text{K}$ 前後で、波数ベクトル(0,0,1)の変化はみられず、この構造 (AF I 型) は、ネール点付近まで維持されていると考えられる。

最後に図 42、表 13 に $T=10\text{K}$ における核散乱の強度(実験値と計算値)、図 43、表 14 に $T=10\text{K}$ における磁気散乱の強度 (実験値と計算値) を示す。これから、核散乱強度、磁気散乱強度の R-因子はそれぞれ、

$$R_{\text{NUC}} (\text{核散乱}) = 25.3\%$$

$$R_{\text{MAG}} (\text{磁気散乱}) = 7.81\%$$

となる。

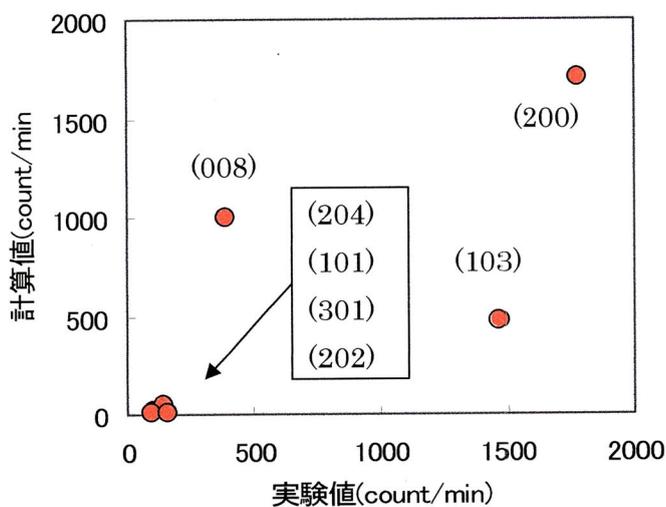


図 42 TbRh_2Ge_2 化合物の核散乱強度(実験値と計算値)

表 13 核散乱強度

指数	核散乱強度(実験値)[count/min]	核散乱強度(計算値)[count/min]
(200)	1781	1704
(103)	1465	474
(301)	105	21
(101)	143	54
(204)	98	13
(008)	392	1000
(202)	159	6

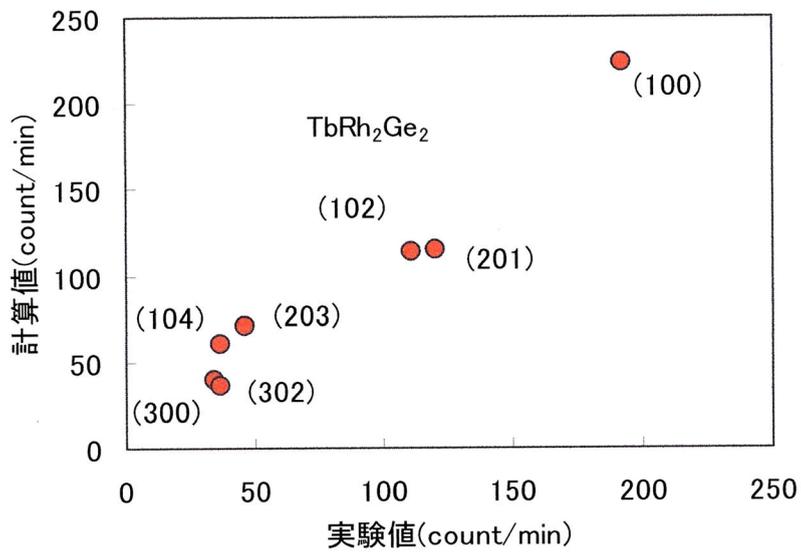


図 43 TbRh₂Ge₂ 化合物の磁気散乱強度 (実験値と計算値)

表 14 磁気散乱強度

指数	磁気散乱強度(実験値)[count/min]	磁気散乱強度(計算値)[count/min]
(100)	192	223
(201)	120	115
(102)	111	113
(300)	34	39
(203)	46	71
(302)	37	36
(104)	37	60

(2-5) DyRh₂Ge₂の磁性

(2-5.1) 比熱

図 44 は DyRh_2Ge_2 化合物の多結晶試料による磁気比熱の温度依存を表したものである。明らかに $T_t=4\text{K}$ と $T_N=40\text{K}$ に異常がみられ、共に磁気転移点を示唆している。

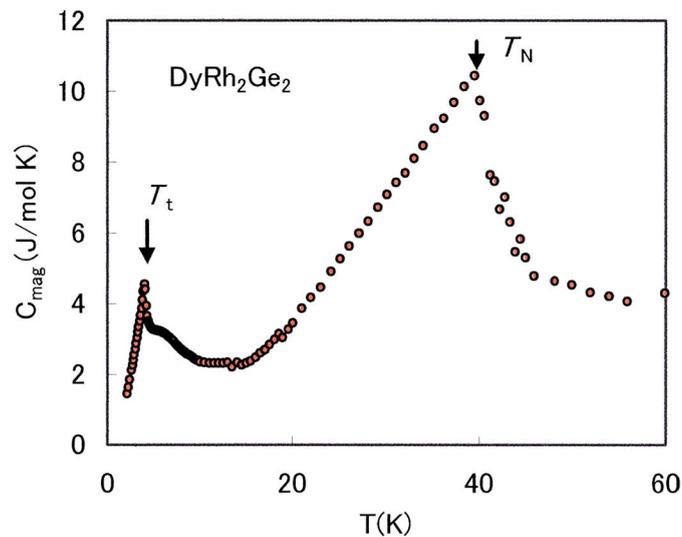


図 44 DyRh_2Ge_2 化合物の磁気比熱の温度依存

図 45 は磁気エントロピーの温度依存を示している。 $T_t=4\text{K}$ でエントロピーは $2.3[\text{J/K mol}]$ ($R\ln(1.32)$) に達し、Dy がクラマースイオンであることを考えると基底項が 2 重項となっていると考えられる。 $T_N=40\text{K}$ では $11.1[\text{J/K mol}]$ ($R\ln(3.79)$) に達し、基底項の 2 重項より 40K 以内に第 1 励起項の 2 重項が存在すると考えられる。 T_N 点以後もわずかにエントロピーの増加がみられ、次の励起項に近いことを示している。

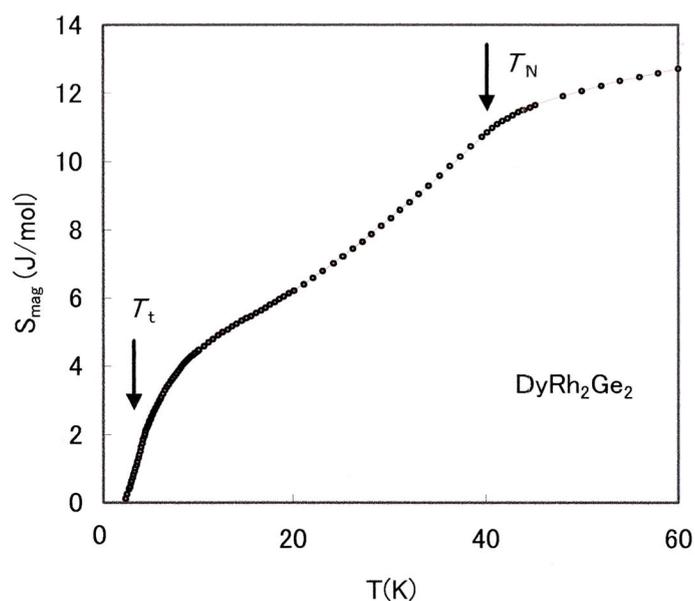


図 45 DyRh_2Ge_2 化合物の磁気エントロピーの温度依存

(2-5.2) 磁化

(2-5.2.a) [001],[100],[110]方向の磁化率

図 46 は、単結晶試料による各結晶軸方向の磁化率の温度依存を示している。高温領域で[001]方向と c 面内方向との間に大きな磁気異方性が現れている。一方、 c 面内には磁気異方性はみられない。また、カスプを示すグラフ特性は、この化合物が反強磁性相を持つことを示唆しており、 $T_t = 4\text{K}$ と $T_N = 41.5\text{K}$ には、磁気転移を示唆する異常がみられる。これは比熱の測定結果と一致する。低温領域 ($T_t = 4\text{K}$ 付近) では各結晶軸方向の磁化率がほぼ同じになっている。

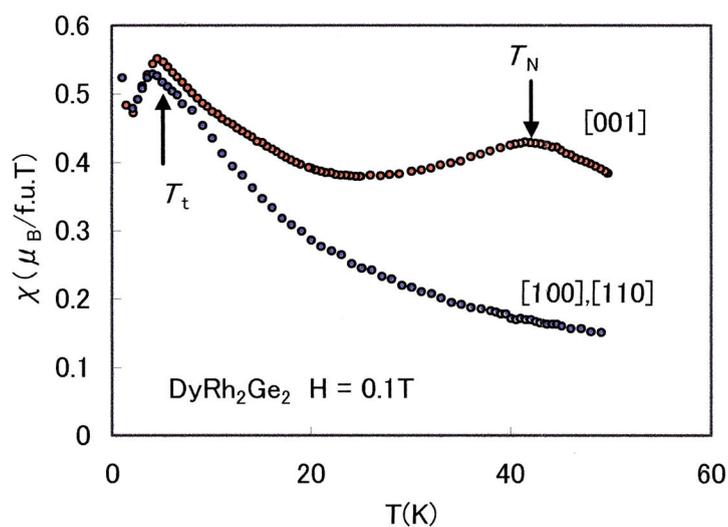


図 46 DyRh₂Ge₂ 化合物の磁化率の温度依存

図 47 は、各結晶軸方向の逆磁化率の温度依存性を示したグラフである。 c 軸方向、 c 面内方向共に高温領域で Curie-waiss 則に従って直線的に変化し、これらの直線部はほぼ平行となっている。

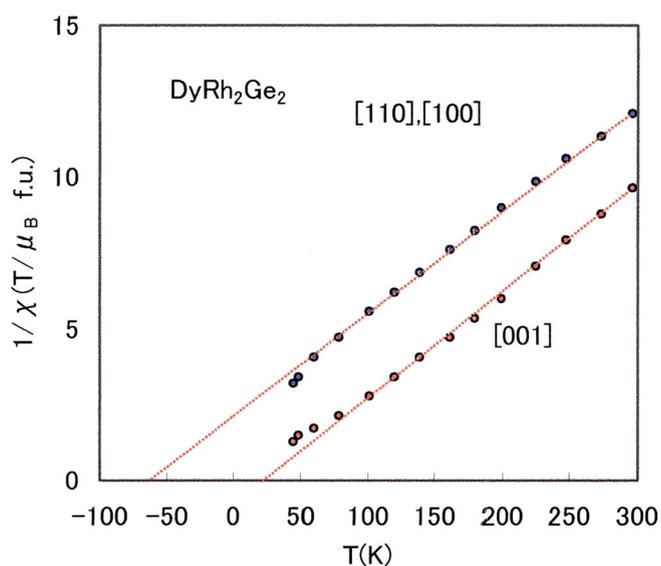


図 47 DyRh₂Ge₂ 化合物の逆磁化率の温度依存

有効磁気モーメントは $11.5 \mu_B$ で、自由 Dy^{3+} イオンの磁気モーメント $10.65 \mu_B$ と比べると約 8% 大きな値となっている。

[001] 方向の常磁性キュリー一点は $\theta_{[001]} = 21.7K$ 、[100],[110] 方向の常磁性キュリー一点は $\theta_{[100]} = \theta_{[110]} = -63.4K$ となる。

(2-5.2.b) [001],[100],[110] 方向の磁化過程

図 48 は、 $T=1.4K$ における各結晶軸方向の磁化曲線である。[001] 軸方向と c 面内方向との間に強い磁気異方性が現れていることがわかる。[001] 方向の磁化曲線はメタ磁性的振舞いを示し、磁気転移に伴い 1 次転移を示唆する磁気ヒステリシスがみられる。飽和磁化は外部磁場 10T で、 $7.97 \mu_B$ に達し、自由 Dy イオンの磁気モーメント $10.0 \mu_B$ よりも約 20% 小さい。[100] 方向の磁化は $H=10T$ で $4.21 \mu_B$ 、[110] 方向は $4.68 \mu_B$ に達し、磁気異方性がある。また、各結晶方向共に図からわかりにくいですが、 $H=3T$ 以下で磁気ヒステリシス及びメタ磁性的な振る舞いがみられる。

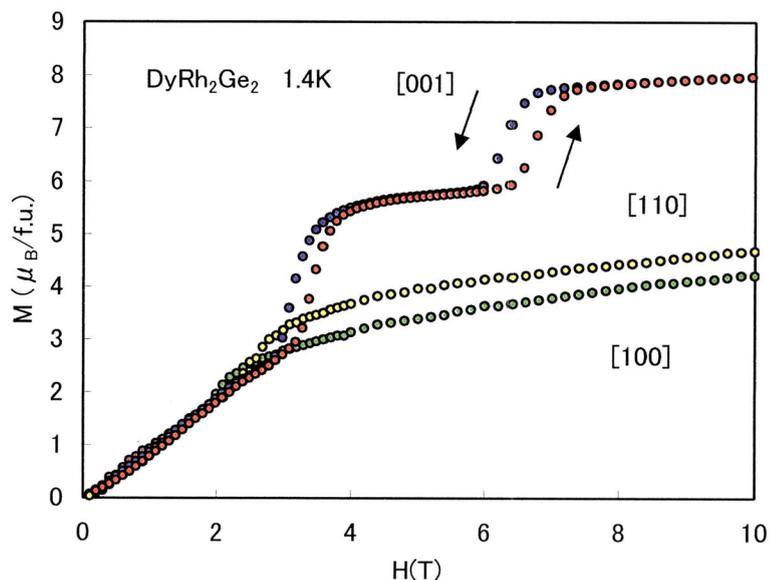


図 48 DyRh₂Ge₂ 化合物の磁化曲線(T=1.4K)

図 49 は、[001]方向の磁化曲線及び磁化の微分曲線である。曲線のピークから得られた臨界磁場を表 15 に示す。これから、この過程では少なくとも 5 相の磁気相が存在することがわかる。この場合、各磁気相での磁化の大きさは表 16 のようになる。各磁気相間の磁化の大きさから各磁気相が長周期磁気構造をもつことが推測される。

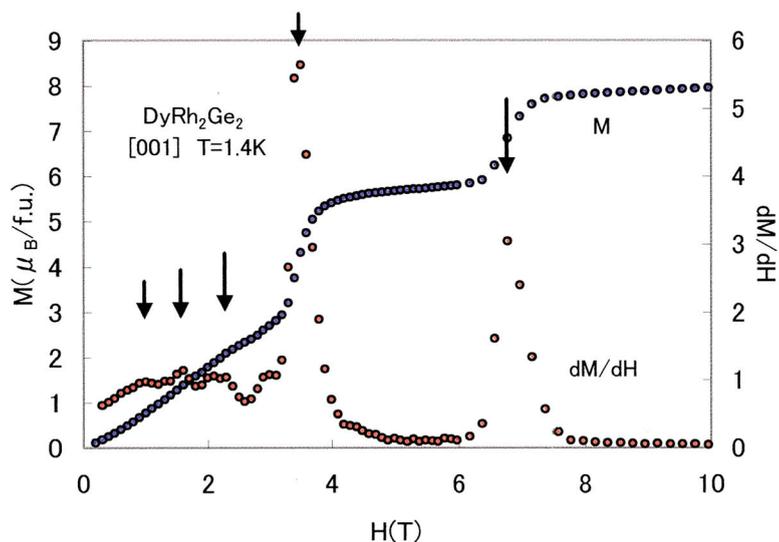


図 49 DyRh₂Ge₂ 化合物の[001]方向の磁化曲線(青)と磁化の微分曲線(赤)($T=1.4\text{K}$).

表 15 DyRh₂Ge₂ 化合物の臨界磁場($T=1.4\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
臨界磁場 [T]	1.00	1.59	2.19	3.49	6.77

表 16 DyRh₂Ge₂ 化合物の各磁気相の磁化($T=1.4\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6
磁化 [μ_B]	0.00	0.98	1.60	2.34	5.70	7.97

図 50 は[001]方向の異なる温度における磁化曲線である。温度が上昇するに従い、メタ磁性転移はなめらかになり、ネール点で消失する。

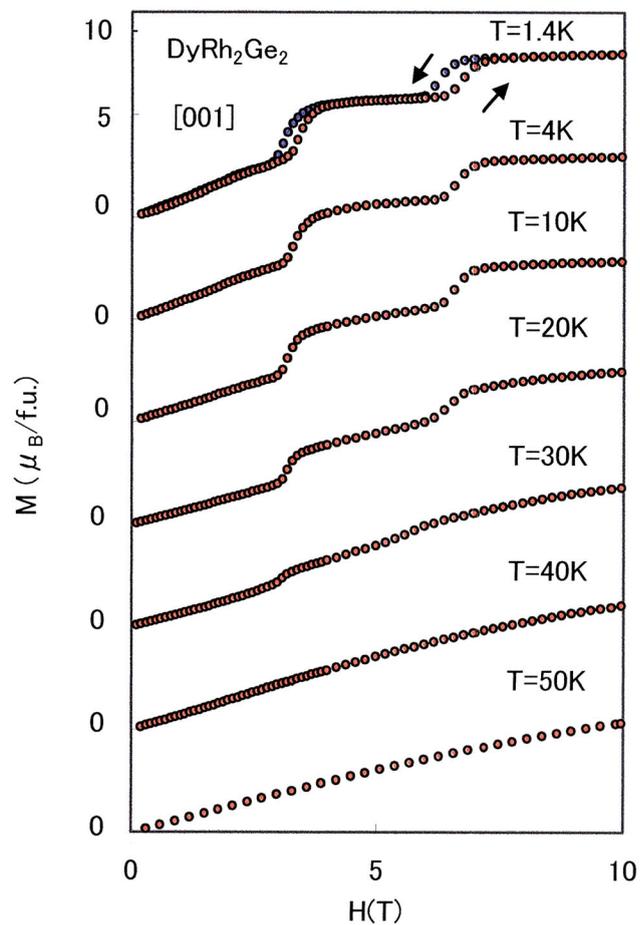


図 50 DyRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線([001]方向)

図 51 は、[100]方向の $T=1.5\text{K}$ 及び $T=20\text{K}$ における磁化曲線である。 $T=1.5\text{K}$ では、複雑な磁化過程を示しており、磁気転移を生じている可能性がある。磁化の微分曲線のピークから求めた臨界磁場と磁化を表 17、18 に示す。 $H=3\text{T}$ 以上では磁化は単調に増加し、 $T=20\text{K}$ では、メタ磁性的な磁化過程は消失する。

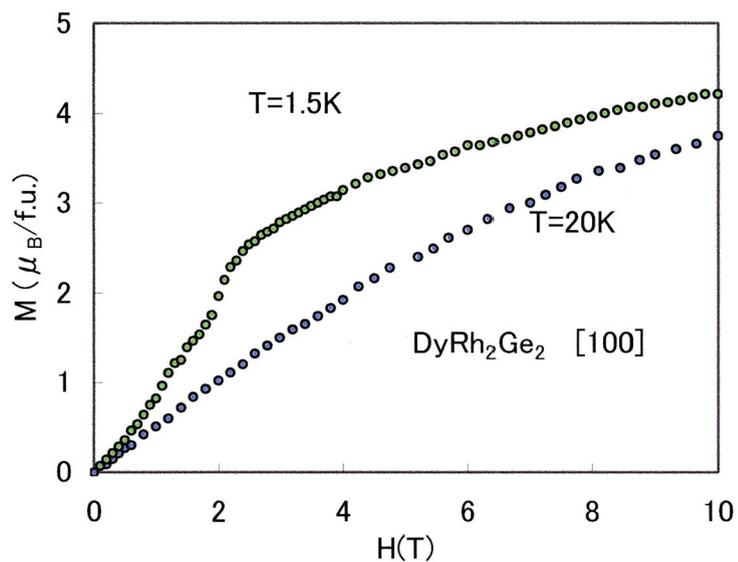


図 51 DyRh_2Ge_2 化合物の[100]方向の磁化曲線($T=1.5\text{K}$ (緑)、 20K (青))

表 17 DyRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場($T=1.5\text{K}$)

	H_1	H_2
臨界磁場 [T]	1.15	2.45

表 18 DyRh_2Ge_2 化合物の各磁気相の磁化($T=1.5\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3
磁化 [μ_B]	0.00	0.96	2.46

図 52 は、[110]方向の $T=1.5\text{K}$ 及び $T=20\text{K}$ における磁化曲線である。 $T=1.5\text{K}$ では、複雑な磁化過程を示しており、磁気転移を生じている可能性がある。磁化の微分曲線のピークから求めた臨界磁場と磁化を表 19、20 に示す。 $H=3\text{T}$ 以上では磁化は単調に増加し、 $T=20\text{K}$ では、メタ磁性的な磁化過程は消失する。

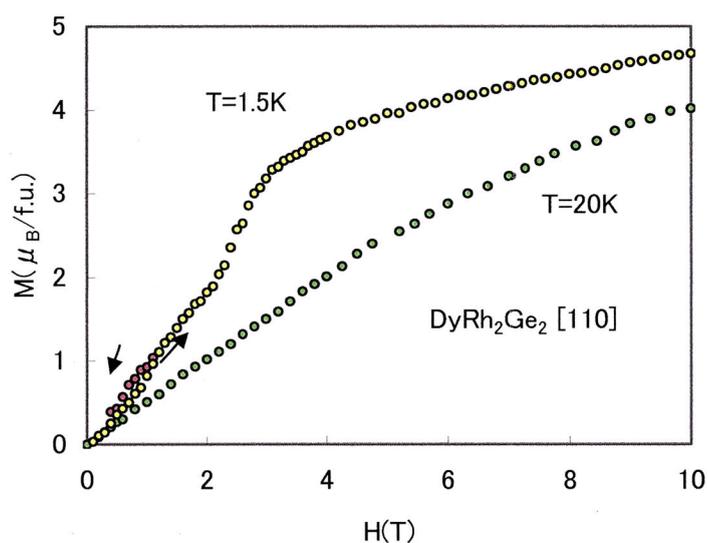


図 52 DyRh_2Ge_2 化合物の[110]方向の磁化曲線($T=1.5\text{K}$ (黄)、 20K (緑))

表 19 DyRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場($T=1.5\text{K}$)

	H_1	H_2
臨界磁場 [T]	1.15	1.95

表 20 DyRh_2Ge_2 化合物の各磁気相の磁化($T=1.5\text{K}$)

	M_1	M_2	M_3
磁化 [μ_B]	0.00	1.10	1.70

(2-5.2.c) [001]方向の磁気相図

図 53 は、 $T=1.4\text{K}\sim 80\text{K}$ における磁化曲線から得られた磁気相図 (H (磁場)– T (温度)) である。低温領域に 5 相の磁気相があり、中間温度領域には 4 相、高温領域は 3 相の磁気相が存在することがわかる。

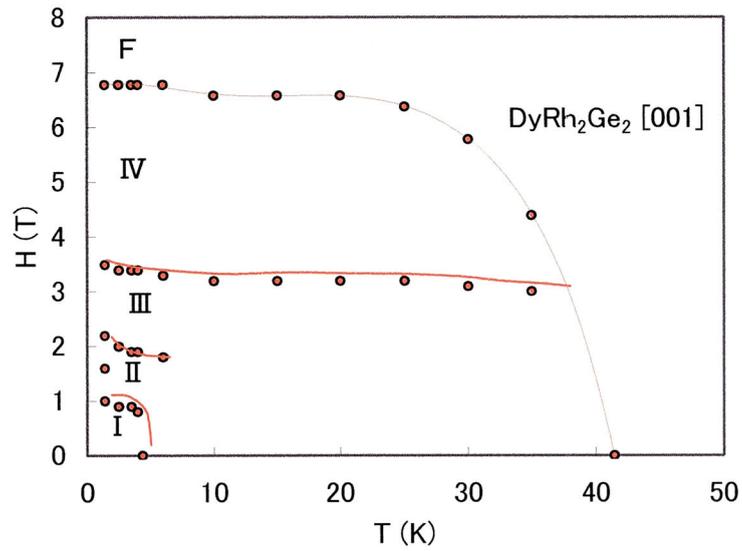


図 53 DyRh₂Ge₂ 化合物の磁気相図([001]方向)

(2-6) まとめと考察

この章では、多結晶試料を用いた磁気比熱、単結晶試料を用いた磁化率測定および磁化測定、中性子回折(TbRh₂Ge₂化合物のみ)の結果について述べた。実験の結果から以下のことが明らかになった。

- ① RRh₂Ge₂(R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物はネール点以下に磁気転移点(Ndは2つ、Gdは1つ、Tbは1つ、Dyは1つ)をもつ。一部Nd化合物および磁気転移点の大きさについてはFelnerらの報告[3]と異なる。
- ② YRh₂Ge₂化合物の比熱曲線には磁気転移を示す異常はみられないことからRhの磁気モーメントおよび磁気転移はないと考えられる。これ以外にRhによる磁気転移はないと考えられる根拠として、以下の2点が挙げられる。
 - (1) TbRh₂Ge₂化合物の中性子回折からRhの磁気モーメントによる伝播ベクトルは確認できない。
 - (2) TbRh₂Ge₂化合物の飽和磁化の大きさが、Tb自由イオンの磁気モーメントとほぼ等しいことからRhの磁気モーメントはないと考えられる。
- ③ RRh₂Ge₂(R=Nd, Tb, Dy)化合物は、磁化容易軸(*c*軸方向)への磁場($H=0\sim 18\text{T}$)中でメタ磁性を示す(R=Gdは*c*面内)。R=Nd, Tb, Dyではさらに低磁場中でこまかな多段階メタ磁性を示し、磁場(H)–温度(T)磁気相図では低温領域で複雑な磁気相図となる。
- ④ DyRh₂Ge₂化合物は、磁気転移点(4K)まで各結晶軸方向での磁化率がほぼ同じ値を示す。また、以下に示す転移点以下における各軸方向の磁化曲線の振る舞いから、低温領域で磁気モーメントが*c*軸から傾いていると考えられる。
 - (1) $T=1.4\text{K}(< 4\text{K})$ で磁化困難軸方向にメタ磁性的な振る舞いがみられ、各臨界磁場に1次転移を示すヒステリシスが現れる。
 - (2) $T=20\text{K}(> 4\text{K})$ ではメタ磁性的な振る舞いがみえなくなり、直線的な磁化過程をとる。
- ⑤ ゼロ磁場中での中性子回折からTbRh₂Ge₂化合物は低温領域で、伝播ベクトル(0,0,1)のAFI型の磁気構造をもち、この構造はネール点まで維持されることが考えられる。ただし、磁化測定からは、
 - (1) $T < 7\text{K}$ で磁化困難軸方向にメタ磁性的な振る舞いがみられ、各臨界磁場に1次転移を示すヒステリシスが現れる。
 - (2) $T > 7\text{K}$ ではメタ磁性的な振る舞いが消え、直線的な磁化過程をとる。

る。

などの結果が得られており、 DyRh_2Ge_2 化合物のように $T < 7 \text{ K}$ で c 軸から磁気モーメントがわずかに傾いている可能性がある。この磁気モーメントの傾きについては、再度、中性子による測定が必要である。

磁化の数値計算

3. 磁化の数値計算

三元系希土類金属間化合物 RM_2X_2 (R =希土類金属, M =遷移金属, X =Si, Ge)の希土類原子は、閉殻でない $4f$ 軌道電子を含む。これらの化合物の磁性については、従来から希土類金属がもつ $4f$ 電子の磁気モーメント間に作用する伝導電子を媒体とした RKKY 交換相互作用に基づく分子場理論によって、数値解析的な手法により議論されている。この RKKY 交換相互作用は、長距離振動型であるため磁気構造も長周期をとる可能性がある。

本論では、この分子場による数値計算の手法として N.Iwata [24]による Wave like molecular field model を用いる。このモデルは磁気単位胞中で磁性原子が各々受ける分子場を波の性質をもった分子場で扱うモデルであり、伝播ベクトルごとに独立した分子場係数を必要とする。磁性原子中の電子の各角運動量 (スピン、軌道) と各磁気相のフーリエ成分および波数依存性をもつ分子場係数を用いて、各磁性原子位置での全角運動量の熱平均と分子場および自由エネルギーを計算し、最も安定する磁気構造を求めることができる。実際の数値計算では、それぞれの値 (全角運動量、分子場) が相互に組み込まれるため、self-consistent に計算するようになる。

このモデルの適用にあたっては、化合物の磁気異方性が強く、磁気モーメントが Ising 的に振る舞うことが前提となる。本研究で扱う $R(=Nd, Gd, Tb, Dy)Rh_2Ge_2$ 化合物では、第 2 章の結果から、 $NdRh_2Ge_2$ 化合物、 $TbRh_2Ge_2$ 化合物を対象とする。 $TbRh_2Ge_2$ 化合物は磁化測定の結果から磁気モーメントがわずかに c 軸から傾いている可能性があるが、ここでは中性子回折の結果に基づいて磁気モーメントが c 軸に平行であるとして計算を試みた。 $DyRh_2Ge_2$ 化合物は、低温領域で磁気モーメントが明らかに c 軸から傾いていると考えられることからこのモデルの適応は難しい。

また、Rh 系化合物は D.Gignoux ら [18] の報告にもあるように低温、ゼロ磁場中で AFI 型の磁気構造をもつ。この Rh 系とよく似た磁気的な振る舞いをする化合物に Co 系化合物があり、 $R=Nd, Tb, Dy$ などでは低温・ゼロ磁場中で AFI 型の磁気構造をもつことが知られている。この Co 系化合物は中性子回折から磁場変化や温度変化において伝播ベクトル $(0, 0, q_z)$ をもつことがわかっており本研究の対象となる Rh 系化合物においても同様に伝播ベクトル $(0, 0, q_z)$ をもつと仮定して、計算を行った。

さらに結晶場の影響を調べるため $R=Nd, Tb, Dy$ において磁化率より結晶場パラメータを求めた。

(3-1) Wave like molecular field model

希土類金属化合物では、s-f 電子間の相互作用が重要な役割を担う。この相互作用は RKKY 相互作用と呼ばれ、 i 番目と j 番目の希土類金属原子の 4f 電子間のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$\mathbf{H}_{ij} = -\frac{g^2}{g_e^2 \mu_B^2 V} \sum_q \chi_q e^{2\pi i q (r_i - r_j)} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1)$$

ここで、希土類原子の 4f 電子では、全角運動量を用いて

$$\mathbf{S} = (g_J - 1)\mathbf{J} \quad (2)$$

表すことができ、 i 番目の希土類原子のハミルトニアンは、

$$\mathbf{H}_i = -\frac{g^2 (g_J - 1)^2}{g_e^2 \mu_B^2 V} \sum_q \chi_q \sum_j e^{2\pi i q (r_i - r_j)} \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j \quad (3)$$

となる。

有限温度では、 J_i の熱平均 $\langle J_i \rangle$ は第一ブリルアンゾーン内の独立な伝播ベクトル q を用いて

$$\langle \mathbf{J}_i \rangle = \sum_q \langle \mathbf{J}_q \rangle e^{2\pi i q r_i} \quad (4)$$

と表すことができ、その逆変換を

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = \sum_i \langle \mathbf{J}_i \rangle e^{-2\pi i q r_i} \quad (5)$$

と表す。ここで、等式(3)の J_j を熱平均 $\langle J_j \rangle$ で置き換える分子場近似を行うと i 番目の希土類原子のハミルトニアンは

$$\mathbf{H}_i = -\frac{g^2 (g_J - 1)^2}{g_e^2 \mu_B V} \sum_q \chi_q \langle \mathbf{J}_q \rangle \mathbf{J}_i e^{2\pi i q r_i} \quad (6)$$

となる。ここで、分子場係数 λ を

$$\lambda_{(q)} = -\frac{g^2(g_J - 1)^2 \chi_q}{g_e^2 g_J \mu_B^3 V} \quad (7)$$

のように導入すると i 番目の希土類原子が感じる分子場は

$$\mathbf{H}_i^{(m)} = \sum_q \lambda_q \langle \mathbf{J}_q \rangle e^{2\pi i q r_i} \quad (8)$$

となる。この波の性質を持った分子場の形がこのモデルの特徴となる。

外部磁場 (H_z) と結晶場 (H_c) のハミルトニアンまで含めて考えると i 番目の希土類原子のハミルトニアン (H_i) は角運動量の z 成分 J_z と分子場 ($H^{(m)}$) を用いて

$$\mathbf{H}_i = -g_J \mu_B J_z (H_i^{(m)} + H_z) + H_c \quad (9)$$

と表せる。このハミルトニアン行列を対角化し、エネルギー固有値を求めることにより、磁化の計算に用いる全角運動量量子数の期待値 J_z を求めることができる。温度 T での全角運動量の熱平均は

$$\langle \mathbf{J}_i \rangle = \frac{\sum_k \mathbf{J}_{z,k} \exp(-\frac{E_k}{k_B T})}{\sum_k \exp(-\frac{E_k}{k_B T})} \quad (10)$$

で求めることができ、特に磁気異方性が強く、磁気構造を Ising model として扱える場合には $J_z = \pm J$ とおけるので、

$$\langle J_i \rangle = J \tanh \left\{ \frac{g_J \mu_B J H^m(i)}{kT} \right\} \quad (11)$$

のような形になる。

ここで、分子場係数 $\lambda(q_z)$ が既知であれば $\langle \mathbf{J}_i \rangle$ のフーリエ成分 $\langle \mathbf{J}_q \rangle$ は (8) ~ (11) 式を考慮することにより、

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = \Psi \langle \mathbf{J}_q \rangle \quad (12)$$

の形となり、self-consistent に解ける形となっている。多変数ニュートン法を用いてこれらの値を数値解析的に解いていく。

磁化の計算は、

$$M = g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle \quad (13)$$

より求めることができ、自由エネルギーは

$$f_i = -k_B T \ln \sum_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) + \frac{1}{2} g_J \mu_B J_Z H_i^{(m)} \quad (14)$$

により求めることができる。

磁気構造の安定性は磁気単位胞中の希土類原子の数 N を用いて希土類金属原子 1 個当たりの自由エネルギー

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \quad (15)$$

の値を計算し、他の磁気構造との比較により磁気構造の安定性を評価する。

(3-2) 結晶場 (CEF) 効果

結晶中の磁性原子(\mathbf{R})がもつf電子に働く静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を考える。磁性原子の周囲のイオンの電荷分布との重なりがないとすれば、各イオンは点電荷として扱うことができる。このときの結晶電場のポテンシャルは

$$V_C = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (16)$$

と書くことができる。 \mathbf{R}_i 、 e_i は各イオンの位置ベクトルと電荷である。ここで \mathbf{R}_i および \mathbf{r} を極座標 $(R_i, \theta_i, \varphi_i)$ 、 (r, θ, φ) で表し、式(16)を球面調和関数ですれば

$$V_C = \sum_i \sum_{m=-l}^l K_{lm} r^l P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (17)$$

となる。ここに K_{lm} は次式で与えられる。

$$K_{lm} = \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \sum_i \frac{e_i}{R_i^{l+1}} P_l^{|m|}(\cos \theta_i) e^{-im\varphi_i} \quad (18)$$

また、球面調和関数の l は、f電子の軌道角運動量が $l_0=3$ のため、 $l=6$ に限定される。このf軌道にいくつかの電子が入っている場合、結晶場ハミルトニアンはそれぞれのf電子の寄与の和として

$$H_C = e \sum_i V(r_i) \quad (19)$$

となる。

式(19)は、全角運動量演算子 J_z 、 J_+ 、 J_- 、 J^2 の多項式で表現される Stevance 等価演算子(O_n^m)[27]を用いることで簡易に計算ができる。これを用いれば式(2)は一般的に

$$H_C = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (20)$$

と表現できる。

ここで、 B_n^m は結晶場パラメータと呼ばれる係数で実験により決定される。なお、Stevence 等価演算子の具体的な形(行列式)は Hutchings によってまとめられている[28]。なお、式(20)の n, m の組み合わせは、f 電子の数および f 電子のおかれている結晶の対称性によって決まり[29]、本研究の対象となる正方晶では、

$$H_C = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (21)$$

と表すことができる。

本研究では、この結晶場パラメータを、漸近キューリー点および常磁性領域の磁化率とのフィッティングによる最小自乗法から数値解析的手段で求めた。

数值計算結果

(3-3) 数値解析結果

(3-3.1) TbRh_2Si_2

RRh_2X_2 金属間化合物系に属する TbRh_2Si_2 化合物は、Rh 系化合物の中でも比較的単純な 2 段階のメタ磁化過程をとる (Hideki Abe et.al [14])。後述するように、磁気異方性が強く、磁気モーメントは c 軸に平行であり、Ising 的に振る舞うことから本論で用いる Wave like molecular field model の適用が可能であり、このモデルの適用例として示すのに適した化合物である。

はじめに TbRh_2Si_2 化合物の磁気的な振る舞いについて述べる。

図 54 は、 TbRh_2Si_2 化合物の各結晶軸方向の磁化率を示している。カusp を示すグラフ特性から、この化合物が反強磁性相を示すことがわかる。また、ネール点を示唆するカusp が $T_N=95\text{K}$ にみられ、各軸の磁化率の変化から、磁気モーメントが c 軸を向いていると考えられる。

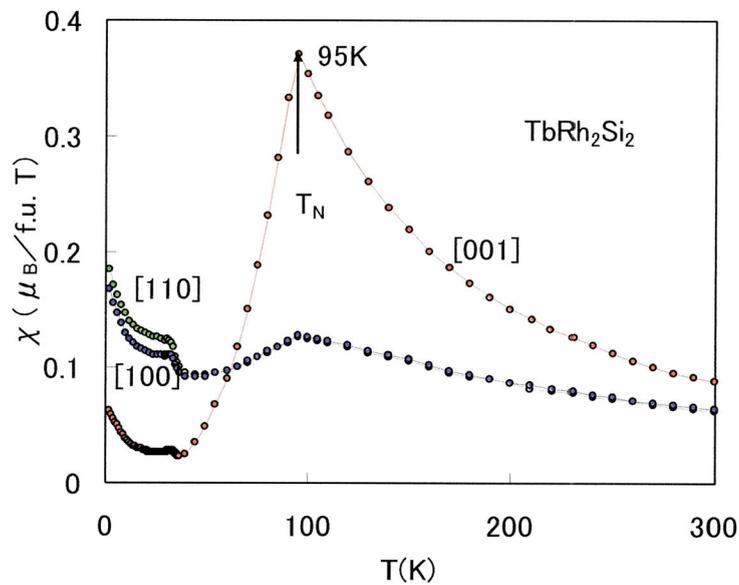


図 54 TbRh_2Si_2 化合物の各結晶軸方向の磁化率の温度依存

次に、各結晶軸方向の $T=4\text{K}$ における磁化曲線を図 55 に示す。[100]方向と[110]方向の間には磁気異方性はなく、磁化も一致しており、外部磁場に対し、単調に増加している。

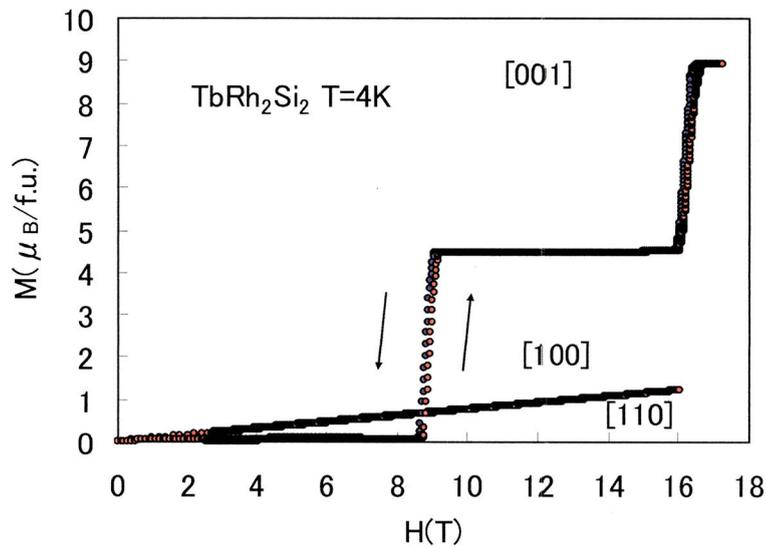


図 55 TbRh_2Si_2 化合物の磁化曲線($T=4\text{K}$)

c 面内方向の磁化は $H=16\text{T}$ で、 $1.22\mu_B$ となっている。一方、[001]方向の磁化は、低温で2段階のメタ磁性を示し、 $T=4.2\text{K}$ で $H_1=8.8\text{T}$ と $H_2=16.3\text{T}$ に臨界磁場をもつ。磁化ははじめの飛び幅で $4.49\mu_B$ に達し、次のステップで $9.05\mu_B$ の飽和磁化に達する。これは、 Tb^{3+} の自由イオンの磁気モーメント($9.0\mu_B$)とほぼ一致する。中間相での磁化は飽和磁化のほぼ半分になっている。また、 c 軸方向の磁化が c 面内方向の磁化に比べ格段に大きいことから c 軸方向へ大きな一軸異方性があり、磁気モーメントの取り扱いについては Ising model が有効であることがいえる。

メタ磁性は温度の上昇とともになめらかになり、 $T=90\text{K}$ では消失している(図 56)。

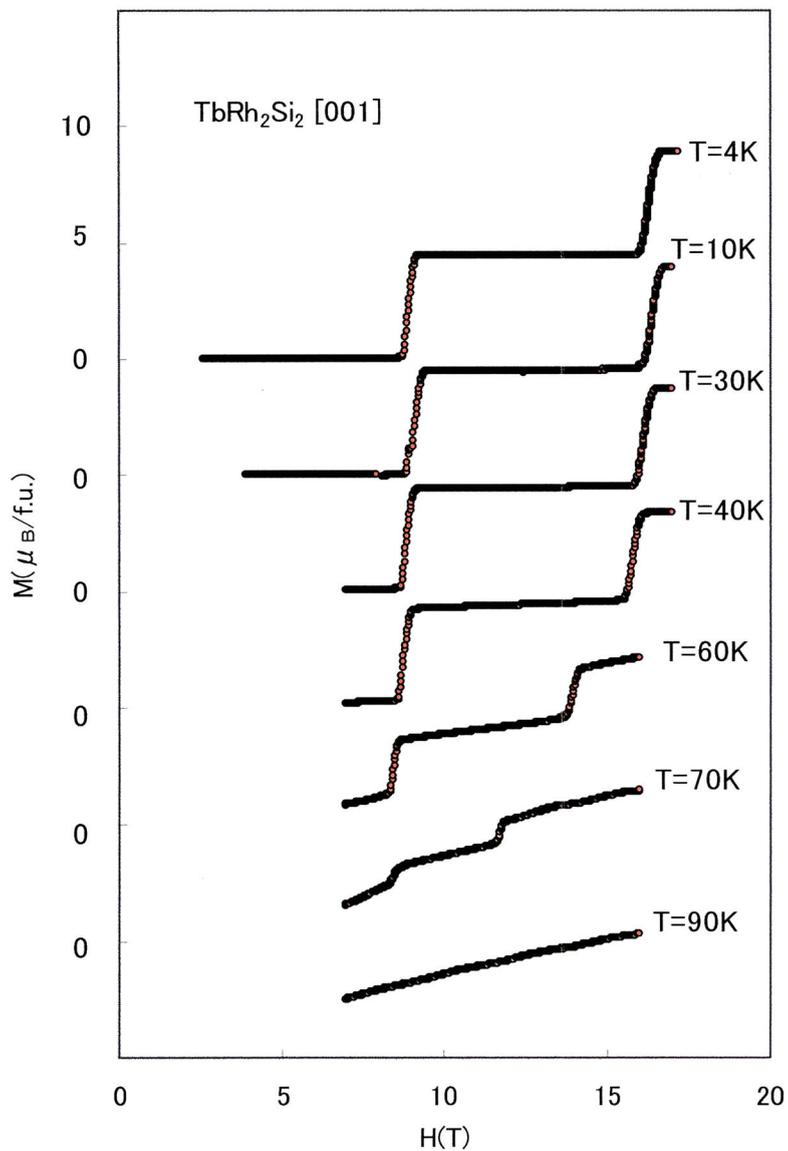


図 56 TbRh_2Si_2 化合物の各温度における磁化曲線([001]方向)

これらの各温度での磁化曲線から得られた H (磁場) vs T (温度)の磁気相図を図 57 に示す。相図から三相(I相、II相、Ferro 相)の磁気相があることがわかる。

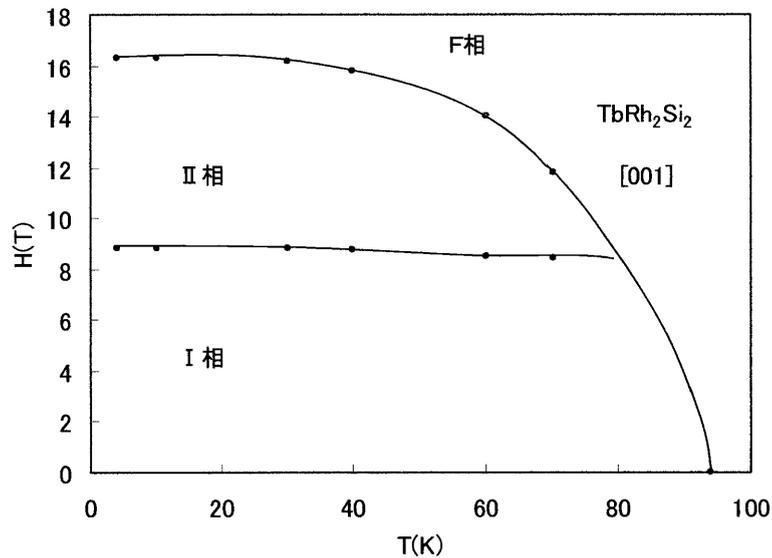


図 57 TbRh_2Si_2 化合物の[001]方向の磁気相図

(3-3.1.a) 磁気構造

$T=4\text{K}$ での各磁気相の磁化の大きさから、この化合物の磁気構造を考察する。この化合物の低温、ゼロ磁場中での磁気構造は S. Quezel et al [25] により、AFI 型(波数ベクトル $Q_1=(0,0,1)$)であることが分かっているので図 58(a) のような磁気構造が考えられる。II 相は磁化の大きさが飽和磁化の半分になっている。この場合、1つの化学単位胞内に2つの磁気モーメント(R)が存在するので、例えば2つの化学単位胞内で磁気モーメントが3つ up、磁気モーメントが1つ down の状態が考えられる。この2つの化学単位胞を磁気構造の基本単位胞(磁気単位胞)とすると、このとき、磁気モーメントの up-down の組み合わせはいくつか想定できるが、後に行う数値計算により計算結果が最も安定するものを図 58(b) に示す。2つの化学単位胞に1周期分の波が生じるので伝播ベクトル $Q_2=(0,0,1/2)$ をもつ磁気構造が考えられる。

Ferro 相は磁化が飽和しているので、強磁性状態であることから図 58(c) のような構造(伝播ベクトル $Q_3=(0,0,0)$)をとると考えられる。

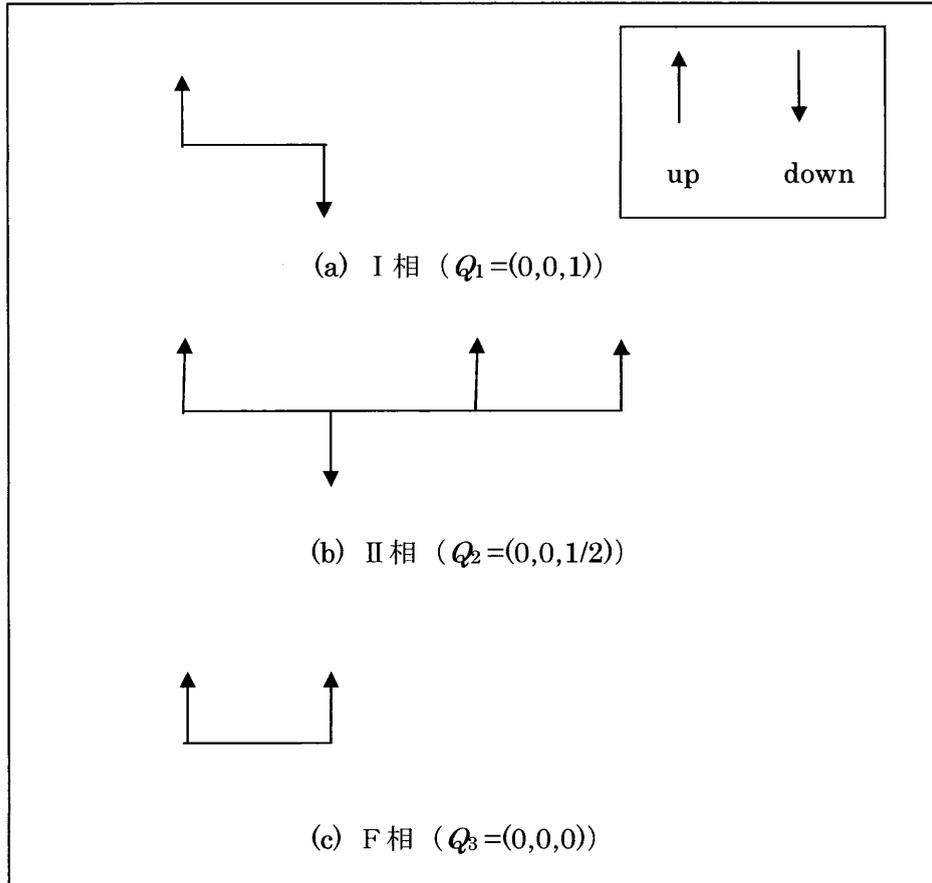


図 58 TbRh_2Si_2 の磁気構造($T=4\text{K}$) (a) I 相 (b) II 相 (c) F 相
 (*: 実際には c 軸方向にスピンの向き、変調も c 軸方向となるが、わかりやすくするため、c 軸方向を紙面横方向にとってスピンの向きは紙面上向きに示してしている。)

(3-3.1.b) 分子場係数

次に、各磁気構造の伝播ベクトル Q_1, Q_2, Q_3 について、各々の分子場係数 $\lambda(Q_1)$ 、 $\lambda(Q_2)$ 、 $\lambda(Q_3)$ を決定する。

はじめに、磁気相図からネール点付近まで残る伝播ベクトル $Q_1=(0,0,1)$ に着目し、ネール点(T_N)と分子場係数 $\lambda(Q)$ との関係式 (Iwata [26])

$$T_N = \frac{g\mu_B J^2 \lambda(Q)}{k_B} \quad (22)$$

に、 $Q=Q_1$ 、 $T_N=95\text{K}$ を代入し、分子場係数の最大値 $\lambda(Q_1)$ を求める。残りの分子場係数 $\lambda(Q_2)$ 、 $\lambda(Q_3)$ については各臨界磁場をもとにして、磁化曲線との fitting により決定する。結果を表 21 に示す。

表 21 TbRh₂Ge₂ 化合物の分子場係数

磁気相	I 相 ($Q_1=(0,0,1)$)	II 相 ($Q_2=(0,0,1/2)$)	F 相 ($Q_3=(0,0,0)$)
分子場係数(T)	26.0	18.1	-14.5

(3-3.1.c) 磁化率・磁化曲線・磁気相図

表 21 の分子場係数を用いて計算した磁化率の結果を図 59、 $T=4\text{K}$ での磁化曲線を図 60 に示す。図 61 は各温度における磁化曲線の計算結果である。いずれも実験値とよい一致を示しているのがわかる。

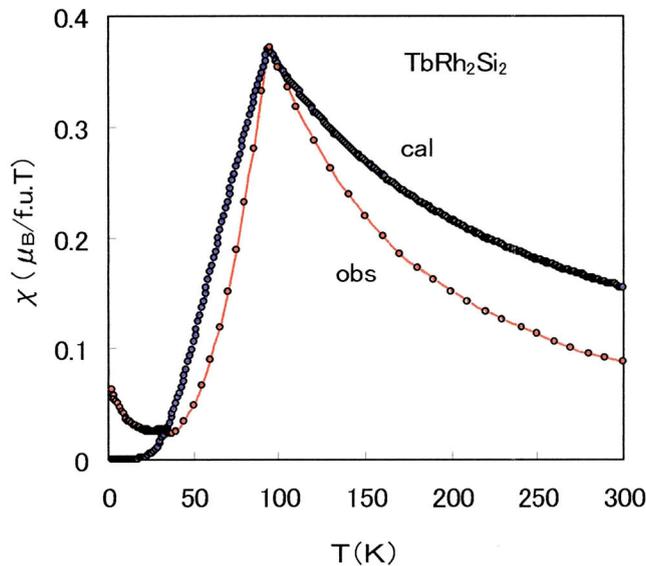


図 59 TbRh₂Si₂ 化合物の磁化率の温度依存 (赤：実験値、青：計算値)

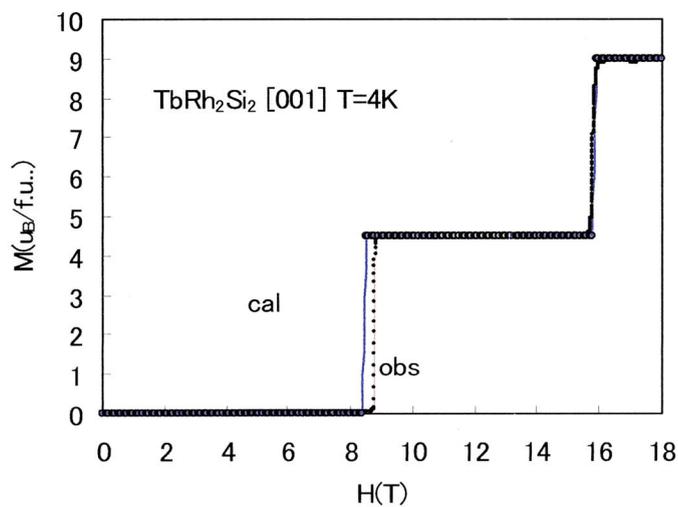


図 60 TbRh₂Si₂ 化合物の[001]軸方向の磁化曲線 (赤：実験値、青：計算値)

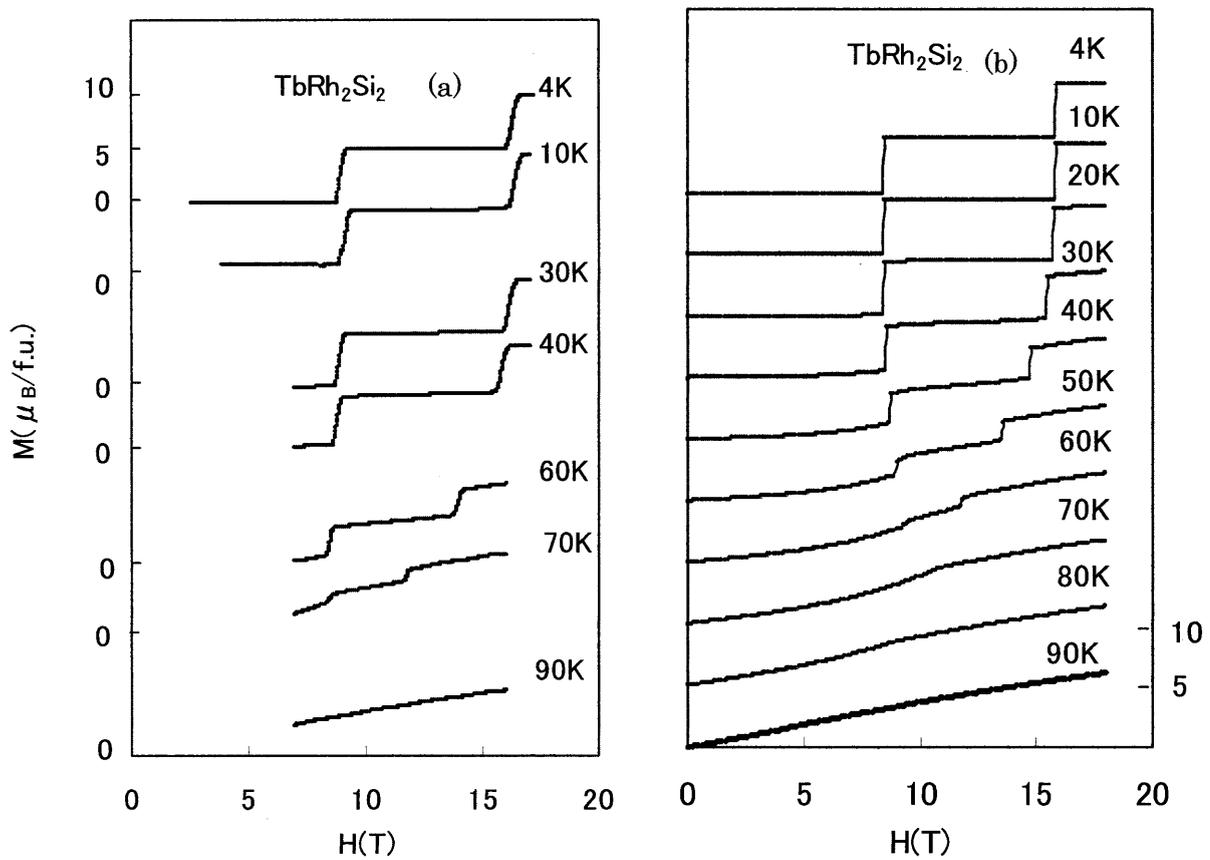


図 61 TbRh_2Si_2 化合物の各温度における磁化曲線(c 軸方向) (a) 実験値 (b) 計算値

以上の計算結果を基に作成した H (磁場)– T (温度)磁気相図を実験値とともに図 62 に示す。この結果から、相図の全領域でよい一致を示していることがわかる。

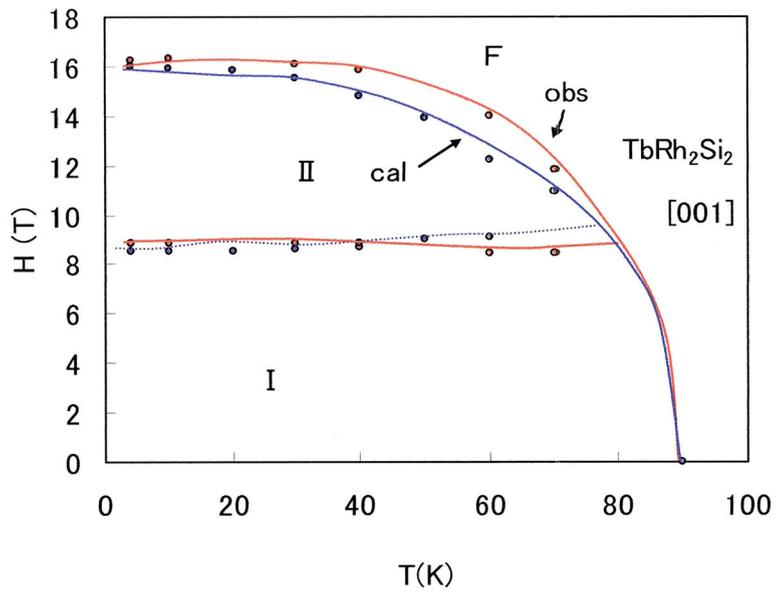


図 62 TbRh_2Si_2 化合物の磁気相図($[001]$ 方向)

(3 – 3.2) NdRh₂Ge₂

(3-3.2) NdRh₂Ge₂

(3-3.2.a) 磁気構造

NdRh₂Ge₂ の磁気構造を、磁化から考察する。実験から得られた H - T 相図より、磁化の飛びは低温領域 ($T < 17\text{K}$) で4つあることがわかる。ここでは各相の境界が明確に判別できる $T = 4.2\text{K}$ での磁化曲線を基に各相の磁気構造を考察することにする (図 63)。 $T = 4.2\text{K}$ での磁化の微分曲線のピークから求めた臨界磁場を表 22 に、各磁気相における磁化の大きさを表 23 に示す。

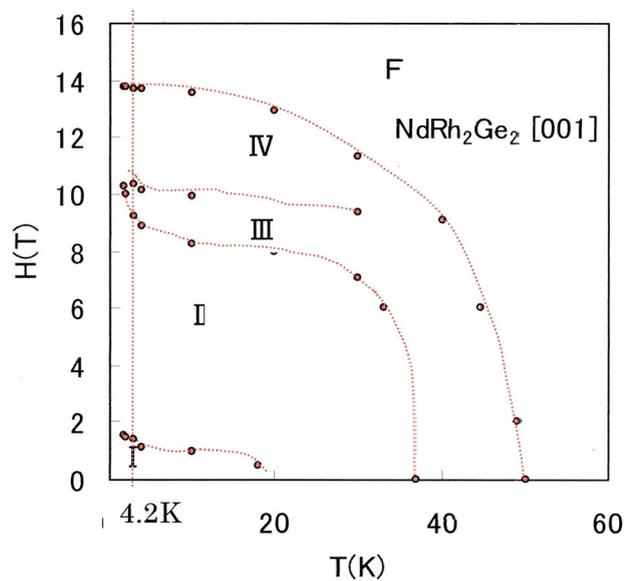


図 63 NdRh₂Ge₂ 化合物の磁気相図((001)方向)

表 22 NdRh₂Ge₂ 化合物の臨界磁場($T = 4.2\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3	H_4
臨界磁場[T]	1.42	9.21	10.34	13.68

表 23 NdRh₂Ge₂ 化合物の各磁気相の磁化($T = 4.2\text{K}$)

磁気相	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
磁化 [μB]	0.00	0.06	0.32	0.58	2.59

NdRh₂Ge₂ 化合物においても、TbRh₂Si₂ 金属間化合物と同様に、磁気異方性が大きく、伝播ベクトルの変調方向が *c* 軸方向となっていると予想される。したがって磁気構造の波数は *c* 軸変調(0,0,*q_z*)を想定するのが妥当と思われる。

各磁気相の伝播ベクトル

初めに、表 23 の磁化から、磁気単位胞の大きさと各相の伝播ベクトルを提示する。I 相をのぞく磁化の最小の飛び幅は、Nd の自由イオンモーメント(*M_s*)を 1 としたときの相対値として約 0.025 (=1/40) とおける。磁気単位胞としておよそ 40 個分の化学単位胞を想定し、これを基にして伝播ベクトルを定めると表 24 のようになり、磁化の大きさは実験値とよく一致する。

表 24 NdRh₂Ge₂ 化合物の伝播ベクトル

磁気相	伝播ベクトル (0,0, <i>q_z</i>) <i>q_z</i>	磁化の大きさ (相対値) 実験	磁化の大きさ (相対値) 計算
I	40/40	0.000	0.000
II	39/40	0.025	0.025
III	35/40	0.123	0.125
IV	31/40	0.223	0.225
F	0/40	1.000	1.000

磁気構造

次に、この波数から各相の磁気構造を考察する。実際には、この波数と磁化を基にして想定できる磁気構造は多数存在するが、対称性が高いものを選び、仮の磁気構造を構築した後、後述の分子場の計算を実行する上で、

- ① 安定性が低いもの
- ② 相転移がエネルギー的に不可能なもの

については、再度、磁気構造を変更し、最も条件に合うものを調べた。
 図 64(a)~(c)に得られたゼロ磁場中での各相の磁気構造を示す。なお、
 矢印は各 Nd 原子位置でのモーメント、曲線は分子場の大きさ、○は磁
 気モーメントが常磁性となっている様子を示している。

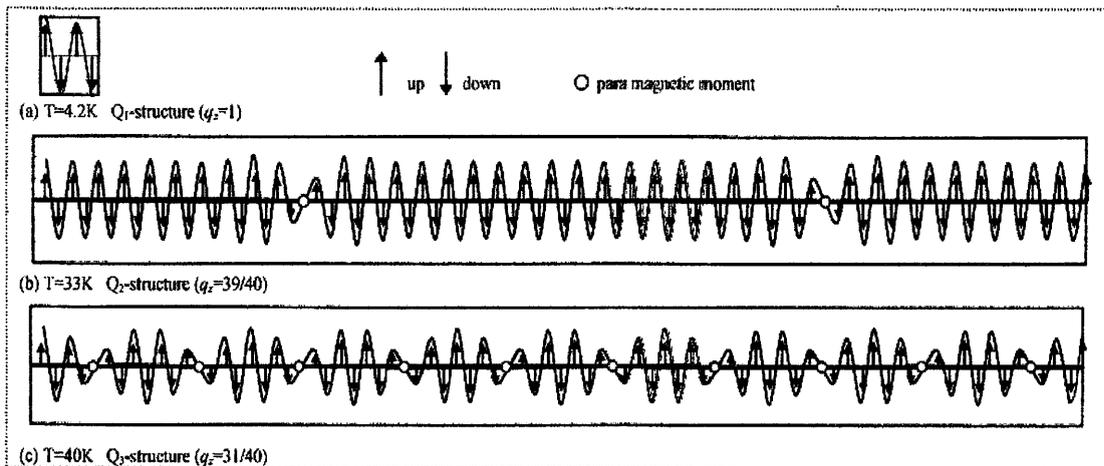


図 64 NdRh_2Ge_2 の磁気構造 (曲線は分子場) (a) $T=4\text{K}$ (b) $T=33\text{K}$
 (c) $T=40\text{K}$. 白丸は Nd 原子の磁気モーメントが常磁性状態となっ
 ていることを示す

図 65(a)~(e)に $T=4.2\text{K}$ での磁場中の各相の磁気構造を示す。

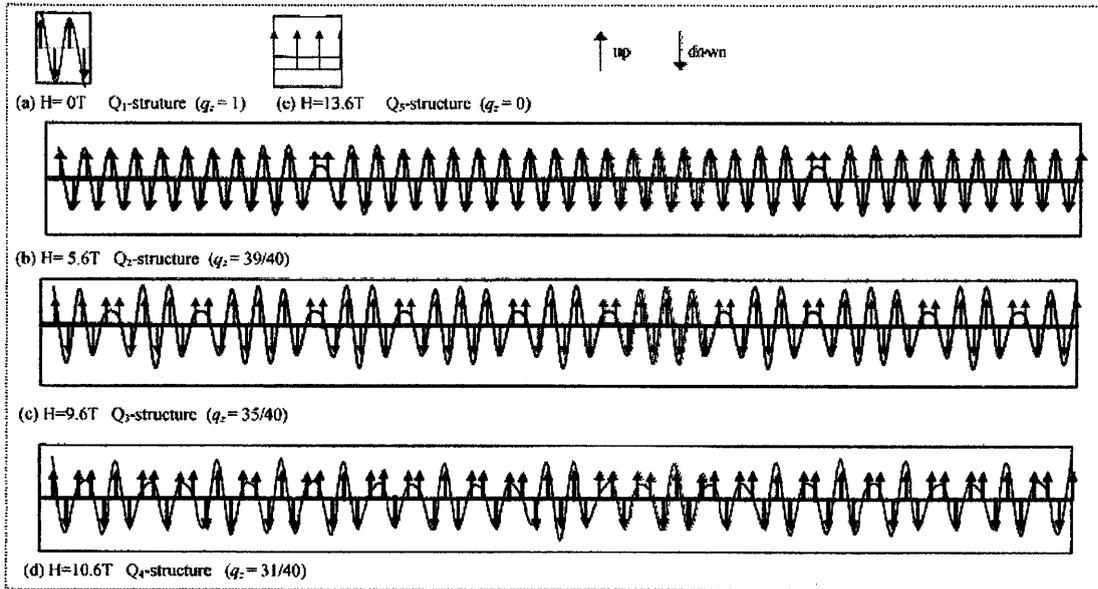


図 65 NdRh_2Ge_2 の磁気構造 ($T=4.2\text{K}$. 曲線は全磁場(H_m+H))
 (a) $H=0\text{T}$ (b) $H=5.6\text{T}$ (c) $H=9.6\text{T}$ (d) $H=10.6\text{T}$ (e) $H=13.6\text{T}$
 (磁場はそれぞれ c 軸方向にかけている)

(3-3.2.b) 分子場係数

各伝播ベクトル $Q_z(0,0,q_z)\{q_z=40/40, 39/40, 35/40, 31/40, 0/40\}$ に対する分子場係数 $\lambda(Q_z)$ を決定する。

NdRh₂Ge₂ では、第 2 章 図 18 の H - T 磁気相図から III 相が T_N 付近まで残るので、ネール点と分子場係数の関係式(22)から

$$\lambda_{\max}(q_z=35/40)=51.1\text{T}$$

となる。

この値を基にして、各臨界磁場で相転移が生じるように各波数の分子場係数を求めた。図 66 にその結果を示す。

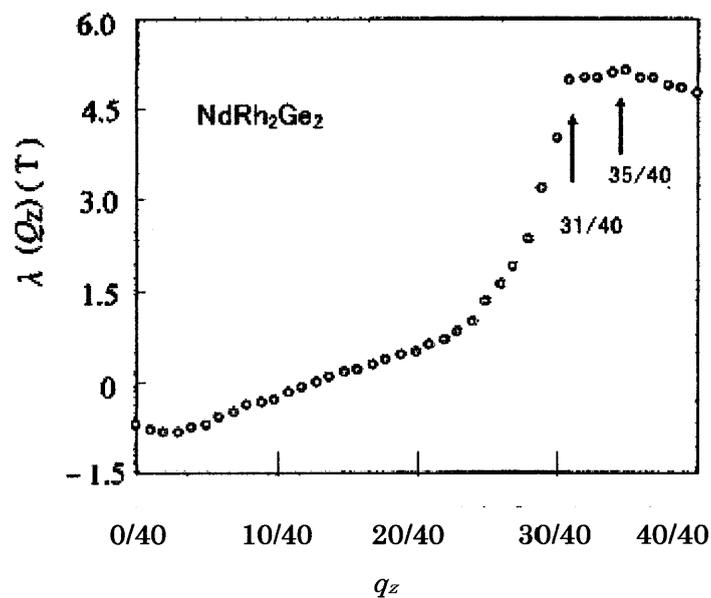


図 66 NdRh₂Ge₂ 化合物の分子場係数 $\lambda(Q_z)$ と波数 q_z .

この分子場係数の示す曲線の特性は、伝播ベクトルの参考とした Co 系化合物(PrCo₂Si₂[24]、NdCo₂Si₂[26])とよく似た結果となった。

(3-3.2.c) 磁化曲線及び磁気相図

求められた分子場係数を基に計算された $T=4.2\text{K}$ での磁化曲線を図 67 に示す。

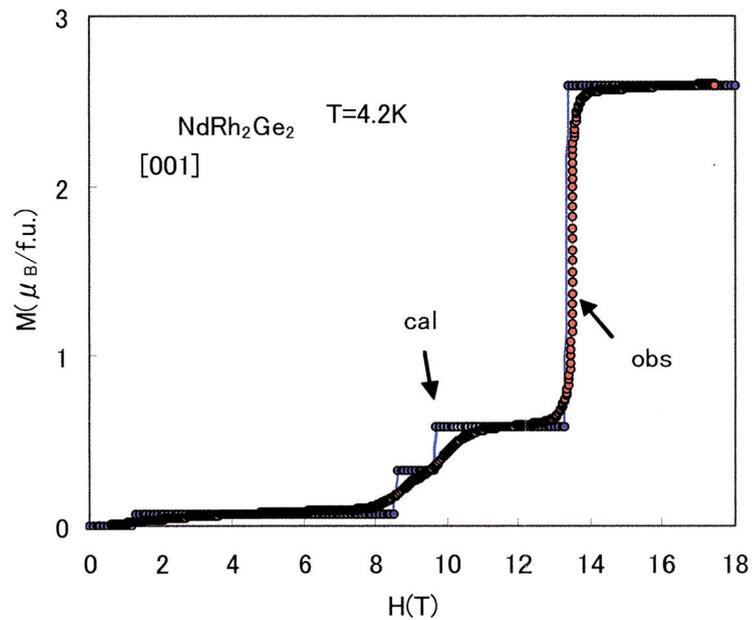


図 67 $T=4.2\text{K}$ における NdRh_2Ge_2 化合物の実験による磁化曲線 (赤) と計算による磁化曲線(青)

計算結果と実験値を比較してみると、よく一致していることがわかる。

次に計算により再現した各温度での磁化曲線を図 68 に示す。いずれの温度でもよい一致を示している。

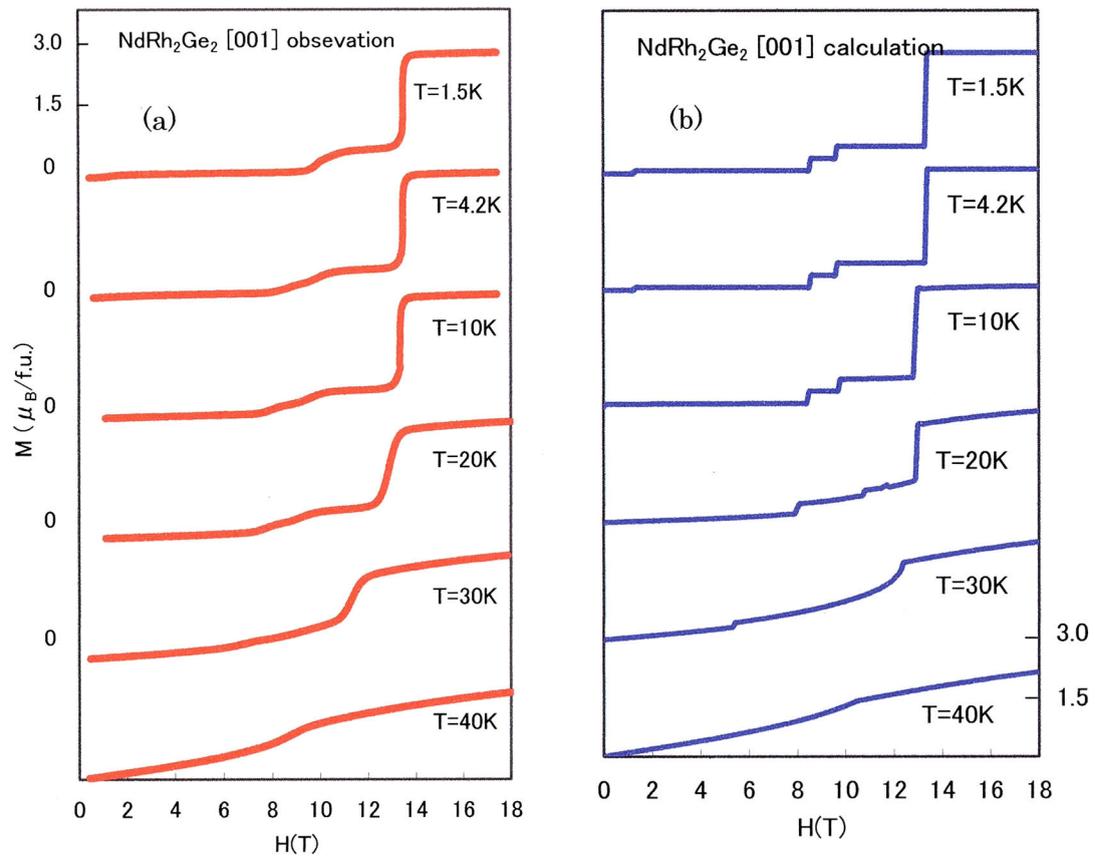


図 68 NdRh_2Ge_2 化合物の各温度における磁化曲線([001]方向). (a):実験値, (b):計算値.

各温度における臨界磁場を H - T 相図にまとめると図 69 のようになる。
相全体としては、概ね再現ができています。

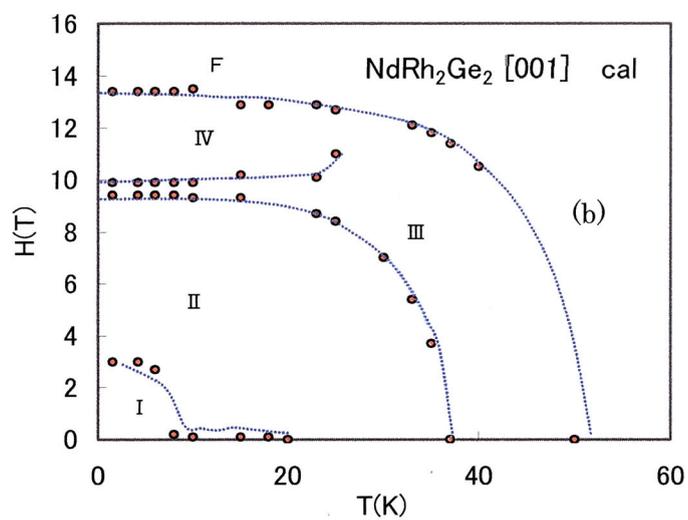
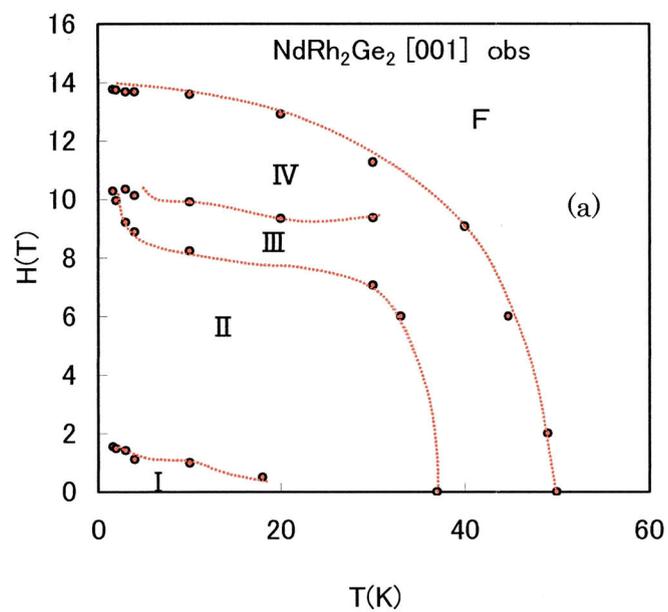


図 69 NdRh_2Ge_2 化合物の[001]方向の磁気相図.(a):実験値, (b):計算値.

(3-3.2.d) 各磁気相の自由エネルギー

ゼロ磁場中における相転移にともなう各相の自由エネルギーの推移を考察する。計算結果から温度と自由エネルギーの関係を図 70 に示す。各相の Free Energy は臨界温度で傾きが不連続につながり、相転移が生じていることがわかる。

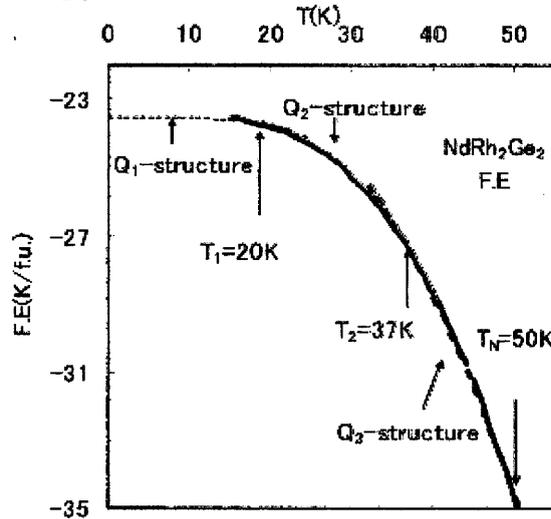


図 70 NdRh_2Ge_2 化合物の各磁気相における自由エネルギーの温度依存

続いて $T=4.2\text{K}$ における磁場中での各相の自由エネルギーの推移を図 71 に示す。各相の Free Energy は臨界磁場で傾きが不連続につながり、1次転移による相転移が生じていることがわかる。

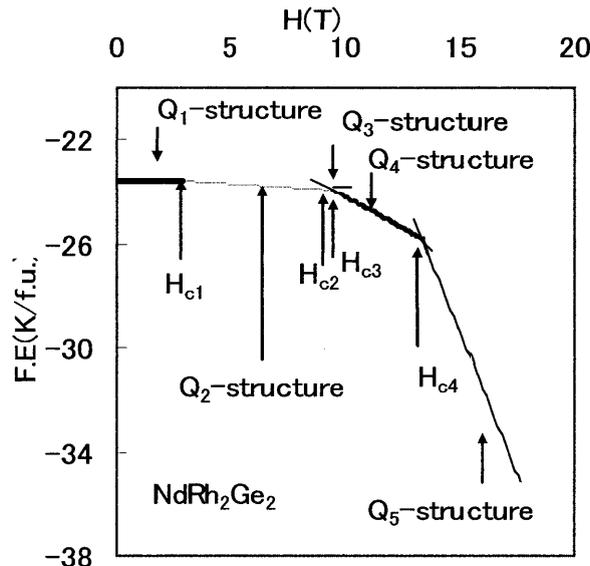


図 71 NdRh_2Ge_2 化合物の各磁気相における自由エネルギーの磁場依存

(3-3.2.e) 磁化率

c 軸方向の磁化率曲線の再現を試みる。磁化率の計算には、既に計算されている各温度での磁化を用いる。第2章 図 18 から、 $H=0$ での磁気相は、I、II、III、F相の4相が対象となる。図 72 は、I相、II相、III相、F相の磁化率曲線をそれぞれ表したもので、自由エネルギーからみると、 $T=20\text{K}\sim 37\text{K}$ 付近までII相が優勢となる。この相の磁化率がかなり大きくなるため、この温度領域では実験値とはかなりかけ離れた形状となる。 $T=37\text{K}$ 以上ではよく一致する。

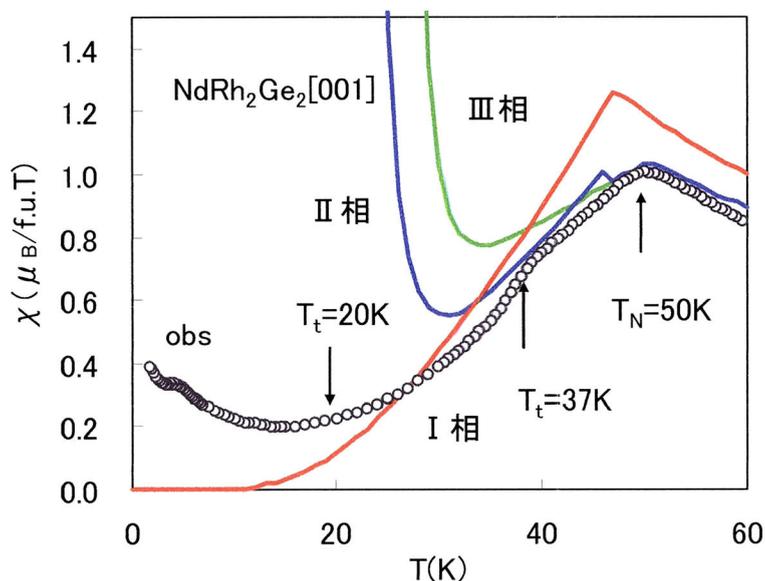


図 72 NdRh_2Ge_2 化合物の各磁気相における磁化率(赤：実験値)

(3-3.2.f) 磁気比熱

磁気比熱の計算結果を図 73 に示す。II相とIII相との転移点を含め大まかにより一致を示している。

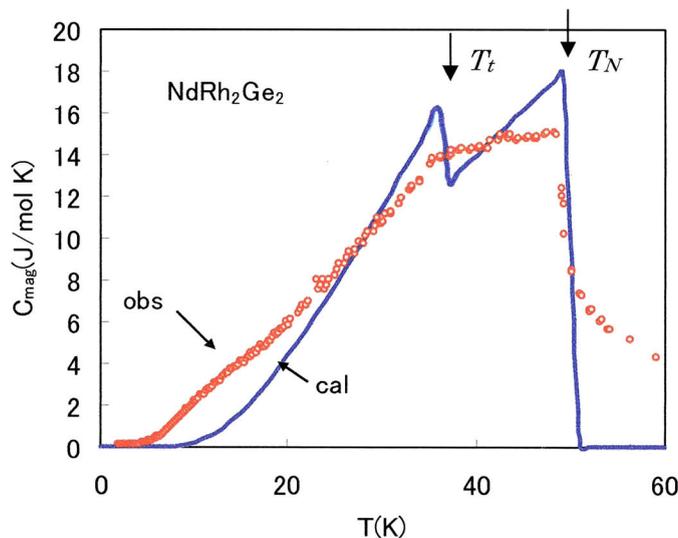


図 73 磁気比熱の温度依存(赤:実験値,青:計算値)

(3-3.2.g) 結晶場パラメータ

磁化率から NdRh_2Ge_2 の結晶場パラメータ ($B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^4$) を見積もる。 B_2^0 のパラメータについては、各軸方向の逆磁化率から求まる常磁性キュリー点およびパラメータとの関係式、

$$B_2^0 = \frac{(\theta_{P[100]} - \theta_{P[001]} \times 10)}{3(2J-1)(2J+3)}$$

から

$$B_2^0 = -2.51 \text{ K}$$

と見積もることができる。その他のパラメータは類似の化合物から得られたデータを初期値として導入し、常磁性領域の磁化率曲線との fitting (図 74) による最小自乗法によって確からしい値を求めていく。その後、このパラメータを用いて固有値を求め、エネルギー準位やモーメントの熱平均値などを算出し、比熱データとの比較から最適な値を決めていく。このようにして求めたパラメータを表 25 に示す。

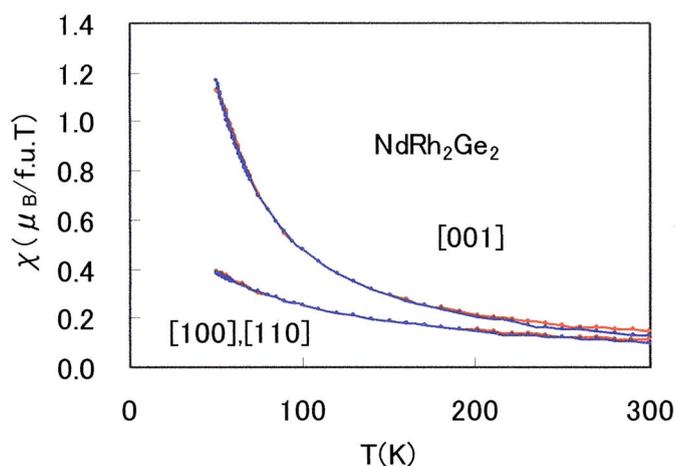


図 74 磁化率の温度依存(赤：実験値、青：計算値)

表 25 結晶場パラメータ

B_2^0 [K]	B_4^0 [K]	B_4^4 [K]	B_6^0 [K]	B_6^4 [K]
-2.51	2.42×10^{-2}	-1.26×10^{-8}	3.00×10^{-4}	-1.53×10^{-10}

このパラメータから計算した固有値(E.V)と磁気モーメントの熱平均 $\langle J_z \rangle$ を表 26 に示す。この表 26 から各エネルギー準位を見積もると、図 75 のようになる。最低レベルから第一励起状態までのエネルギーギャップは約 49K となる。実験でもネール点 (50K) での磁気エントロピーから状態数が (4.8) あることがわかっており、この結果とほぼ一致する。低温でのモーメントの熱平均も $2.54 \mu_B$ となり、実験値での飽和モーメント $2.6 \mu_B$ とほぼ一致している。

表 26 固有値と磁気モーメントの平均値

固有値[K]	-97	-97	-48	-48	0.62	0.65	63.4	63.4	80.7	80.7
$J_z[\mu_B]$	2.54	-2.54	3.27	-3.27	1.82	-1.82	1.09	-1.09	0.36	-0.36

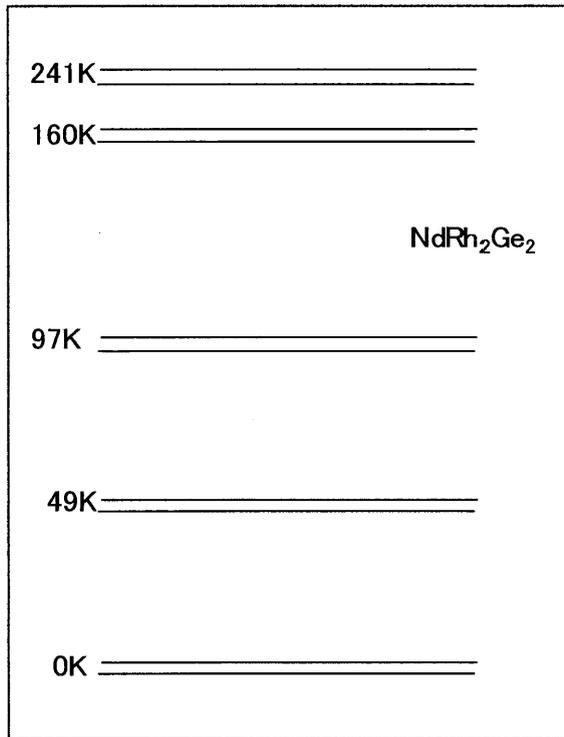


図 75 結晶場によるエネルギー準位

(3 – 3 .3) TbRh₂Ge₂

(3-3.3) TbRh_2Ge_2

(3-3.3.a) 磁気構造

TbRh_2Ge_2 化合物の磁気構造を、磁化から考察する。磁化ステップは低温領域で非常に微小なものを含めると9つ以上もあるが、ここでは比較的وجود領域が広く、安定しているものを対象とする。具体的には $T=5\text{K}$ での磁化曲線を基に各相の磁気構造を考察することにする (図 76)。磁化の微分曲線のピークから求めた $T=5\text{K}$ における臨界磁場を表 27 に、各磁気相における磁化の大きさを表 28 に示す。

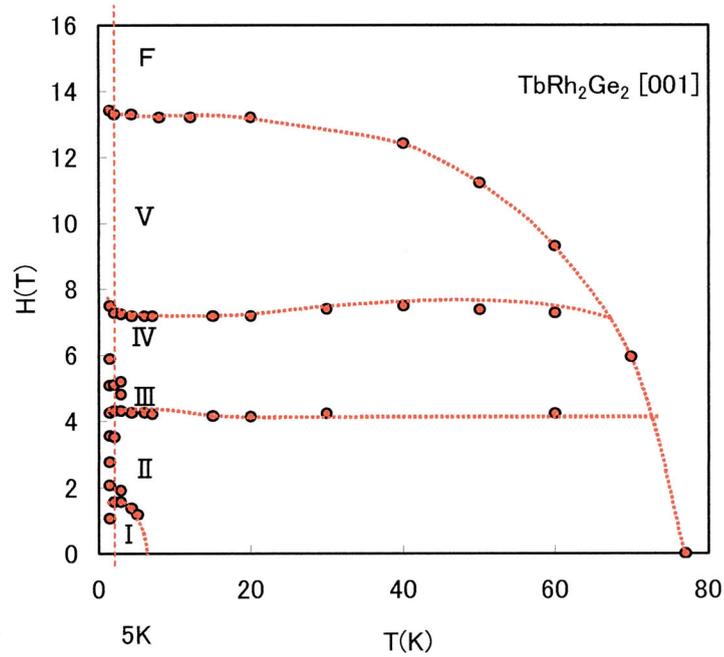


図 76 TbRh_2Ge_2 化合物の磁気相図 ([001]方向)

表 27 TbRh_2Ge_2 化合物の臨界磁場 ($T=5\text{K}$)

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
臨界磁場[T]	1.17	4.26	4.96	7.27	13.3

表 28 TbRh₂Ge₂化合物の各磁気相の磁化($T=5\text{K}$)

磁気相	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6
磁化 [μB]	0.00	1.83	2.01	2.24	5.78	8.8

TbRh₂Ge₂ 化合物は、低温領域での中性子回折の結果、磁気モーメントは c 軸に平行になっており、伝播ベクトル(0,0,1)の AFI 型の磁気構造をもつことがわかっている。従って NdRh₂Ge₂ 化合物と同様に各相の磁気構造の波数は c 軸変調(0,0, q_z)を想定するのが妥当と思われる。

各磁気相の波数

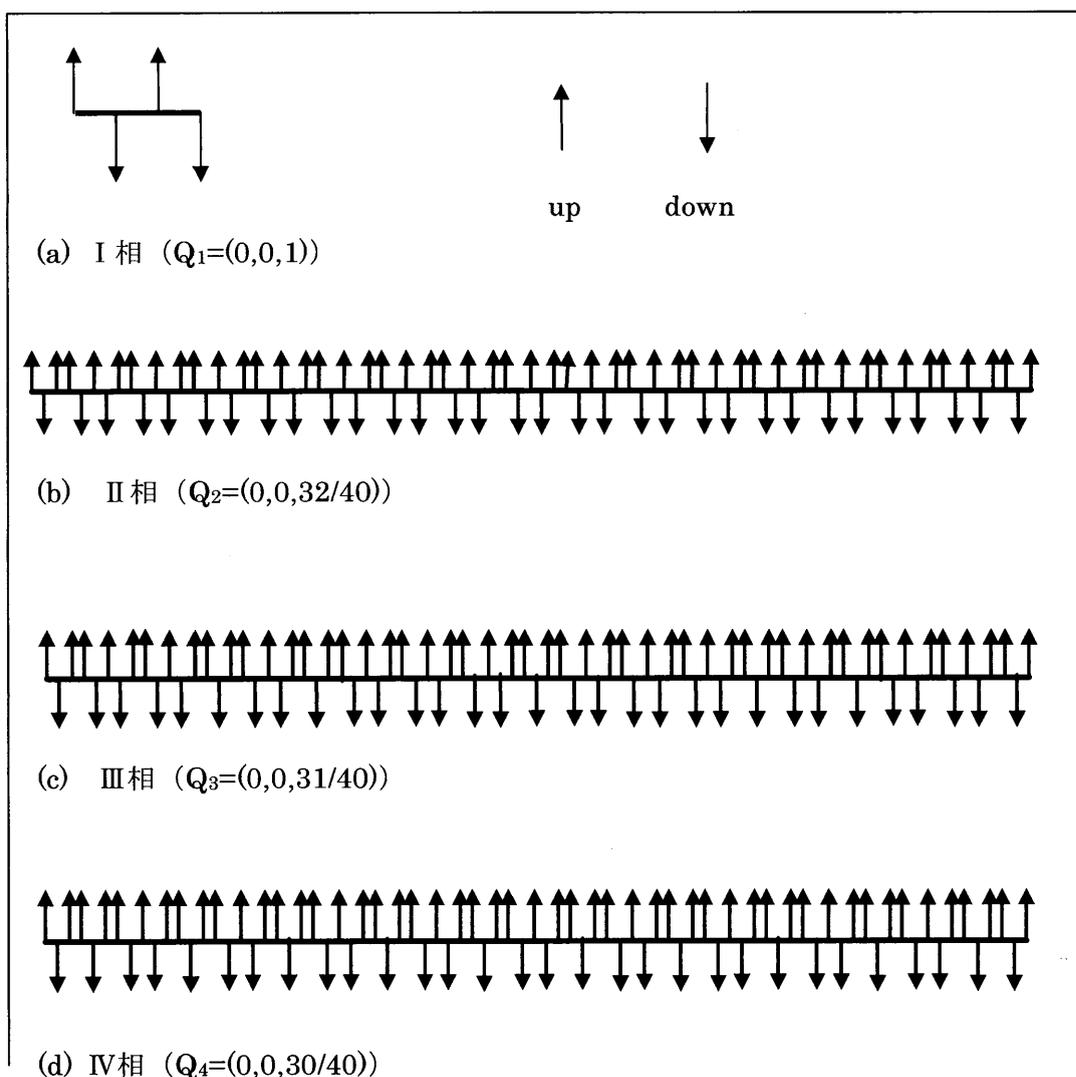
初めに、表 28 の磁化から、磁気単位胞の大きさと各相の伝播ベクトルを提示する。磁化は、Tb の自由イオンモーメント(M_s)を 1 としたときの相対値として 0.025 (=1/40) とおける。磁気単位胞としておよそ 40 個分の化学単位胞を用いて波数を定めると表 29 のようになり、実験値に近い値となる。

表 29 TbRh₂Ge₂化合物の伝播ベクトル

磁気相	伝播ベクトル (0,0, q_z)	磁化(相対値) 実験	磁化(相対値) 計算
I	40/40	0.000	0.000
II	32/40	0.208	0.200
III	31/40	0.228	0.225
IV	30/40	0.254	0.250
V	25/40	0.657	0.650
F	0/40	1.000	1.000

磁気構造

次に、この波数から各相の磁気構造を考察する。先の NdRh_2Ge_2 化合物と同様に可能な範囲で最も条件に合うものを調べた。 $T=5\text{K}$ における磁場中では各相の磁化に合わせて図 77(a)~(f)に示すように、磁気構造を提示できる。ところが、ゼロ磁場中では、中性子回折の結果から伝播ベクトルが $(0,0,1)$ となる AFI 型がネール点まで維持されることになるので、I 相にかなり大きな分子場係数が必要であり、これは計算上、磁場中での磁気構造 図 77(b)~(f)の発現を不可能にする。また、仮に転移点 $T=7\text{K}$ でわずかに波数がずれて II 相に磁気転移するとしてもゼロ磁場中において自発磁化を伴う II 相が出現し、ゼロ磁場中で磁化がゼロとなる実験事実と矛盾する結果となる。従って、現状のモデルおよび想定している磁気構造では磁化過程の再現ができなかった。



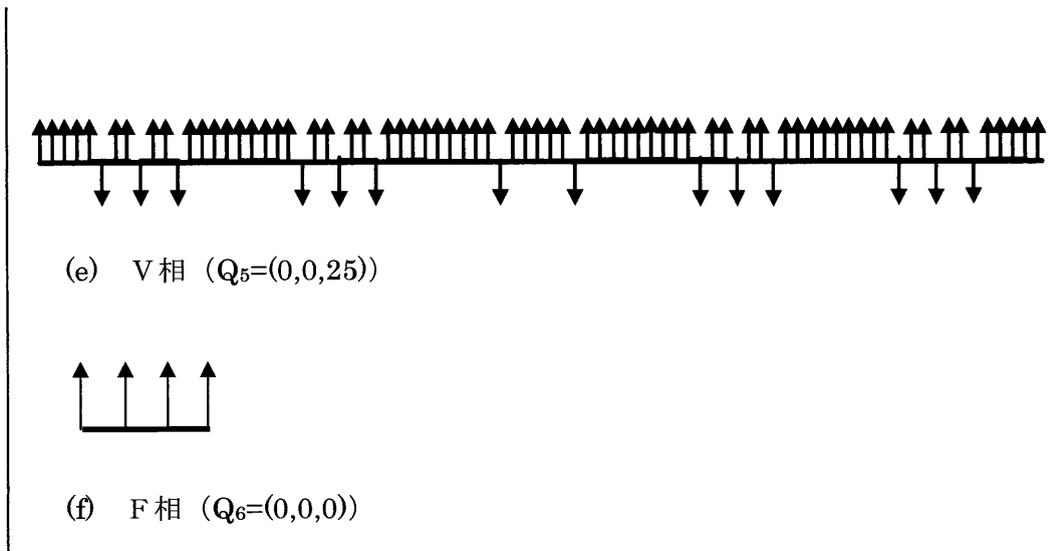


図 77 $T=5\text{K}$ における磁場中での磁気構造 (a) I 相、(b) II 相、(c) III 相、(d) IV 相、(e) V 相、(f) F 相

(3-3.3.b) 結晶場パラメータ

磁化率から TbRh_2Ge_2 の結晶場パラメータ ($B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^4$) を見積もる。 B_2^0 のパラメータについては、各軸方向の逆磁化率から求まる常磁性キュリー点および結晶場パラメータから NdRh_2Ge_2 化合物と同様にして、

$$B_2^0 = -2.600\text{K}$$

と見積もることができる。その他のパラメータは類似の化合物から得られたデータを初期値として導入し、常磁性領域の磁化率曲線との fitting (図 78) による最小自乗法によって確からしい値を求めていく。その後、このパラメータを用いて固有値を求め、エネルギー準位やモーメントの熱平均値などを算出し、比熱データとの比較から最適な値を決めていく。このようにして求めたパラメータを表 30 に示す。

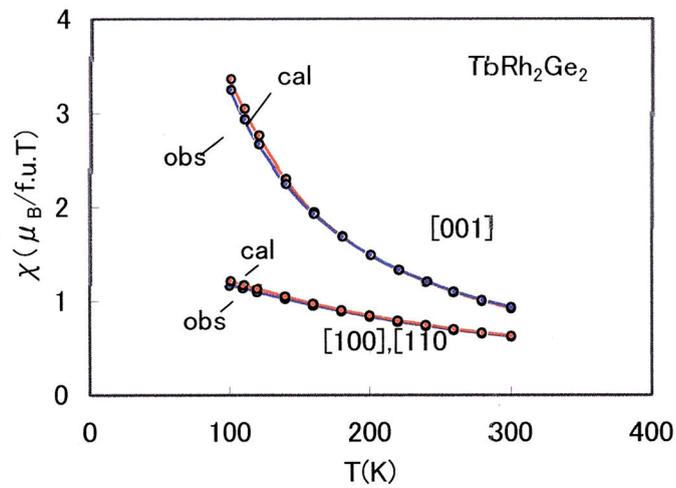


図 78 磁化率の温度依存性 (赤:実験値、青:計算値)

表 30

B_2^0 [K]	B_4^0 [K]	B_4^4 [K]	B_6^0 [K]	B_6^4 [K]
-2.600	3.674×10^{-3}	-6.501×10^{-8}	-4.691×10^{-5}	7.483×10^{-9}

このパラメータから計算した固有値と磁気モーメントの熱平均 $\langle J_z \rangle$ を表 31 に示す。この表 31 から各エネルギー準位を見積もると、図 79 のようになる。最低レベルから第一励起状態までのエネルギーギャップは約 76K となる。実験でもネール点 (78K) での磁気エントロピーから状態数が (4.4) あることがわかっており、この結果とよく一致する。低温 (基底状態) でのモーメントの熱平均も $9.0 \mu_B$ となり、実験値で飽和モーメント $8.9 \mu_B$ とほぼ一致している。

表 31 固有値と磁気モーメントの平均値

固有値[K]	-157	-157	80.8	80.8	39.6	39.6	11.9	11.9
$J_z[\mu_B]$	-9.0	-9.0	-7.47	-7.47	-6.03	-6.03	-9.0	-9.0
固有値[K]	72.6	72.6	122.6	122.6	141.9			
$J_z[\mu_B]$	-7.47	-7.47	-6.03	-6.03	0.0			

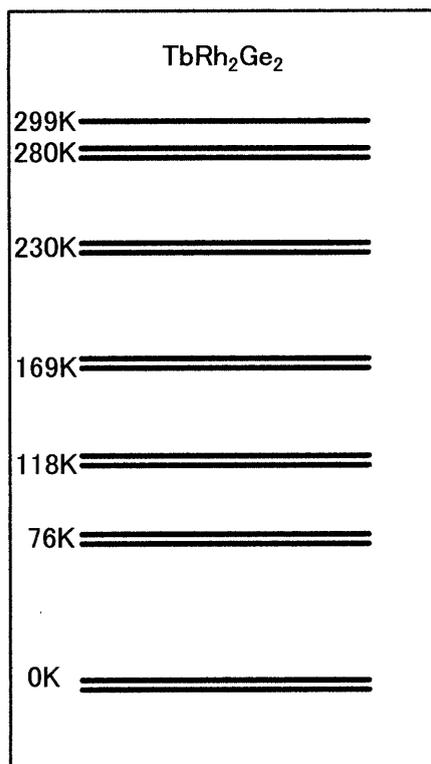


図 79 結晶場によるエネルギー準位

(3 – 3 .4) DyRh₂Ge₂

(3-3.4) DyRh₂Ge₂

(3-3.4.a) 結晶場パラメータ

磁化率から DyRh₂Ge₂ 化合物の結晶場パラメータ ($B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^4$) を考察する。 B_2^0 のパラメータについては、TbRh₂Ge₂ 化合物と同様に各軸方向の逆磁化率から求まる常磁性キュリー一点から見積もることができる。その結果、

$$B_2^0 = -1.126[\text{K}]$$

となる。その他のパラメータは先に述べた NdRh₂Ge₂ 化合物や TbRh₂Ge₂ 化合物と同様に求める(図 80 は fitting のグラフ)。パラメータを表 32 に示す。

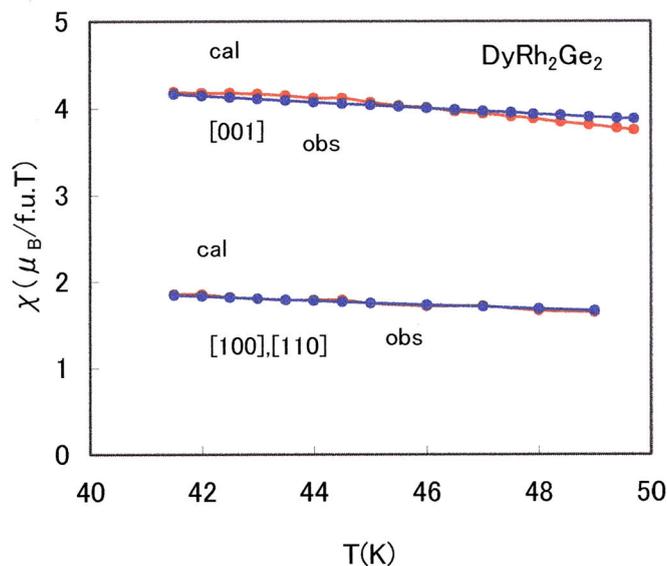


図 80 DyRh₂Ge₂ 化合物の磁化率の温度依存(赤:実験値、青:計算値)

表 32 結晶場パラメータ

B_2^0 [K]	B_4^0 [K]	B_4^4 [K]	B_6^0 [K]	B_6^4 [K]
-1.126	3.316×10^{-2}	-1.233×10^{-9}	2.069×10^{-4}	-1.024×10^{-9}

このパラメータから計算した固有値と磁気モーメントの熱平均 $\langle J_z \rangle$ を表 33 に示す。この表から各エネルギー準位を見積もると、図 81 のようになる。最低レベルから第一励起状態までのエネルギーギャップは約 5.6K となる。実験でもネール点 (40.5K) で磁気エントロピーから状態数が (3.8) あることがわかっており、この結果に近い値となっている。低温 (基底状態) でのモーメントの熱平均(J_z)は $8.7 \mu_B$ となり、実験値で飽和モーメント $7.9 \mu_B$ と比較すると約 9% 大きい値となっている。これは、基底状態と第一励起状態のエネルギーギャップが 5K と小さいため、実際には、モーメントの熱平均の小さい第一励起状態のモーメント ($7.3 \mu_B$) が混合しているためと考えられる。

表 33

固有値[K]	-587	-587	-582	-582	-227	-227	78.9	78.9
$J_z[\mu_B]$	-8.7	8.7	-7.3	7.3	-6.0	6.0	-4.7	4.7

固有値[K]	225	225	232	232	249	249	611	611
$J_z[\mu_B]$	-3.3	3.3	-0.67	0.67	-2.0	2.0	-10.0	10.0

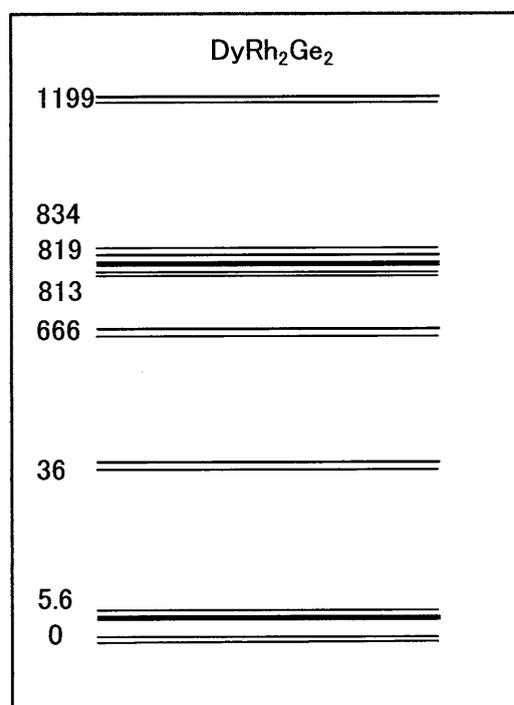


図 81 結晶場によるエネルギー準位

(3-4) まとめと考察

この章では、分子場近似である Wave-Like Molecular Filed Model を用いて各化合物の磁化過程などの再現を行い、各磁気相の磁気構造について考察した。また、結晶場の影響を調べるため、磁化率から結晶場パラメータを見積もった。以下に結果をまとめる。

- ① NdRh_2Ge_2 化合物では、 c 軸方向の 40 個分の化学単位胞を磁気単位胞として、磁化を計算した結果、実験値(磁化曲線)とのよい一致が得られた。また、ゼロ磁場中で、温度変化に伴い 3 つの異なる伝播ベクトルをもつ磁気相(I 相、II 相、III 相)が現れ、II 相、III 相では分子場がゼロとなる位置で常磁性的な振る舞いをする希土類原子を含む磁気構造が得られた。
- ② TbRh_2Ge_2 化合物では、 c 軸方向の 40 個の化学単位胞を磁気単位胞として、計算を試みたが、実験値(磁化曲線)とのよい一致が得られず、特にゼロ磁場中で、低温側の磁気転移点以上の磁気相で自発磁化が生じるなど実験結果に反する結果が出てしまいモデルの適用に課題がのこる結果となった。
- ③ $\text{R}=\text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ のいずれの化合物においても、結晶場パラメータ B_2^0 は $-1 \sim -2$ K 程度となり、一軸磁気異方性を示すと考えられる。

総括

4. 総括

本研究では、Rh系(RRh_2Ge_2)化合物の過去の報告(Felnar et al.[3]およびVenturini et al.[24])に対して、以下の4つの点に着目し、課題設定を行った。

- ① RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物は、ネール点以外に磁気転移点が存在するのか？
- ② ネール点以下に磁気転移点が存在する場合、その磁気転移はRhによるものなのか？
- ③ RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy)化合物の磁化過程の全容はどのようになっているのか (磁場(H)-温度(T)の磁気相図はどのようになっているのか) ?
- ④ DyRh_2Ge_2 の磁気モーメントは低温領域で c 軸から傾いているのか？

これらの課題に対する知見を得るため、三元系希土類金属化合物 RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy) の単結晶を作製し、化合物の磁気的な振る舞いを明らかにするための研究を行った。また、磁気転移点が高く、交換相互作用が強いと考えられるこの化合物の磁化の全容を明らかにするためには、高磁場(7T~)での磁化測定が必要である。

以上のような状況のもと、 RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy) 化合物の単結晶を作製し、比熱、磁化、磁気構造を調べるための実験を行った。

以下に、本研究から得られた実験および計算結果を列挙し、最後に RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy) 化合物の磁気的な振る舞いについての新しい知見をまとめる。

第2章では磁気比熱、単結晶を用いた磁化率測定、磁化測定および中性子回折(TbRh_2Ge_2 のみ)の結果について述べた。

(2-0) では、磁気モーメントをもたないYを含む YRh_2Ge_2 多結晶を用いた比熱測定の結果を述べた。実験結果から、Rh の磁気転移を示す異常は観測されなかった。

(2-1) では、 NdRh_2Ge_2 化合物がネール点以下で2つの磁気転移点をもつことや磁化容易軸(c 軸)と磁化困難軸方向との間に強い一軸磁気異方性もち、低温領域で多段階メタ磁性をもつことなどが明らかになった。 $[0,0,1]$ 方向での磁気相図($H-T$ 相図)では、5つの磁気相をもつことがわかった。また、飽和磁化が Nd 自由イオンの磁気モーメントの大きさより小さいことは結晶場による効果で説明できる。

(2-2) では、 GdRh_2Ge_2 化合物がネール点以下で磁気転移点を1つもつことや c 面内で磁気異方性もち、低温領域で1段階のメタ磁性をもつことなどが明らかになった。磁気相図($H-T$ 相図)の全体像は不明であるが、低温、低磁場領域に反強磁性相をもつことがわかった。また、強磁場(18T)でも飽和に達しないことから磁気モーメント間に相互作用が強く働いていることが考えられる。

(2-3) では、 TbRh_2Ge_2 化合物がネール点以下の低温領域で磁気転移点を1つもつことや多段階メタ磁性の磁性をもつことが明らかになった。 $[0,0,1]$ 方向の磁気相図($H-T$ 相図)では少なくとも6つの磁気相をもつと考えられる。また、中性子回折からは、AFI 型の磁気構造が低温からネール点まで維持される結果が得られた。磁化困難軸方向の磁気的な振る舞いから低温領域で磁気モーメントが c 軸から少し傾いている可能性がある。

(2-4) では、 DyRh_2Ge_2 化合物がネール点以下の低温領域で磁気転移点を1つもつことや磁化容易軸(c 軸)方向と磁化困難軸方向との間に強い一軸磁気異方性もち、低温領域で多段階メタ磁性をもつことなどが明らかになった。磁化率および磁化困難軸方向の磁化の振る舞いから低温領域での磁気転移点以下では、磁気モーメントが c 軸から傾いていることが考えられる。磁気相図($H-T$ 相図)では5つの磁気相をもつことがわかった。

第3章では Wave-Like Molecular Field Model を用いて TbRh_2Si_2 化合物の事例を挙げ、各化合物(NdRh_2Ge_2 、 TbRh_2Ge_2)の磁化過程の再現を行った。計算の結果得られた最適な磁気構造から、磁化過程について述べた。3-1節では、 NdRh_2Ge_2 化合物の計算結果を述べた。計算結果からゼロ磁場中の磁気構造(II相、III相)でパラ磁性を含む磁気構造が現れた。ゼロ磁場中における磁気構造(AFI 型)を含め、計算による磁化はゼロであり、実験結果と適合する。また、温度によってゼロ磁場中の伝播ベクトルが変化することは、Venturini らの報告と異なる。磁場中では、磁気構造中にこのパラ磁性は現れない。結晶場パラメータ B_2^0 は、

-2.510K となる。

3-2節では、 TbRh_2Ge_2 化合物の計算結果を述べた。計算結果からゼロ磁場中の磁気構造(II相)で自発磁化を伴う磁気構造が現れた。これはゼロ磁場における磁気構造(AFI型)がネール点まで維持されることから実験結果と矛盾する結果であり、モデルへの適用に課題が残る。結晶場パラメータ B_2^0 は、-2.600K となり、一軸磁気異方性が強い。

3-3節では、 DyRh_2Ge_2 化合物の結晶場の計算結果を述べた。結晶場パラメータ B_2^0 は、-1.130K となり、磁気異方性が強い。

以上の第2章、第3章の結果から、本研究の4つの課題に対して以下の知見が得られた。

- ① RRh_2Ge_2 (R=Nd, Gd, Tb, Dy) 化合物はネール点以下に磁気転移点(Ndは2つ、Gdは1つ、Tbは1つ、Dyは1つ)をもつ。
- ② YRh_2Ge_2 化合物の比熱測定より磁気転移を示す異常はみられないことからこの化合物における Rh による磁気モーメントおよび磁気転移はないと考えられる。また、この事実以外に Rh による磁気転移はないと考えられる根拠として、以下の2点が挙げられる。
 - (1) TbRh_2Ge_2 化合物のゼロ磁場中での中性子回折から Rh の磁気構造を示唆する伝播ベクトルは確認できない。
 - (2) TbRh_2Ge_2 化合物の飽和磁化の大きさが、Tb 自由イオンの磁気モーメントとほぼ等しいことから Rh の磁気モーメントはないと考えられる。
- ③ RRh_2Ge_2 (R=Nd, Tb, Dy) 化合物は、磁化容易軸(c 軸)への外部磁場($H=0\sim 18\text{T}$)中でメタ磁性を示す(R=Gdは c 面内)。R=Nd, Tb, Dyではさらに低磁場中でこまかな多段階メタ磁性を示し、磁場(H)–温度(T)磁気相図では低温領域で複雑な磁気相図となる。
- ④ 磁化率および各結晶軸方向の磁化の振る舞いから、 DyRh_2Ge_2 化合物の磁気モーメントは低温領域で c 軸から傾いていると考えられる。
- ⑤ ゼロ磁場中での中性子回折から TbRh_2Ge_2 化合物は低温、ゼロ磁場中で、伝播ベクトル(0,0,1)の AFI 型の磁気構造をもち、この構造はネール点まで維持される。ただし、磁化測定からは低温領域で磁気モーメントが c 軸から傾いている可能性がある。

- ⑥ NdRh_2Ge_2 化合物は、ゼロ磁場中で、温度変化に伴い3つの異なる伝播ベクトルをもつ磁気相(I相、II相、III相)をもち、II相、III相では分子場との関係で常磁性を示す希土類原子を含む磁気構造が得られた。

以上、本研究では磁氣的振る舞いに未知の部分が多かった RRh_2Ge_2 ($\text{R}=\text{Nd}$ 、 Gd 、 Tb 、 Dy)化合物の磁気転移点や高磁場による磁化過程の全容(磁場(H)-温度(T) 磁気相図)などの磁氣的な振る舞いについて明らかにすることができた。また、 TbRh_2Ge_2 化合物および DyRh_2Ge_2 化合物へのモデルの適用には課題が残る形となったが、 NdRh_2Ge_2 化合物については実験結果と適合する結果が得られており、今後、中性子回折実験による確認が必要となる。 DyRh_2Ge_2 化合物および TbRh_2Ge_2 化合物についても低温領域での磁気モーメントの傾きについて再度中性子回折による確認が必要である。

参 考 文 献

5. References

- [1] Andress K. R. and Albelti E., *Z. Metallkd*, 27, 12, (1935).
Andrej Szytula, Janusz Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, pp28, (1998).
- [2] Z.Ban and M.Sikirica, "The Crystal Structure of Ternary Silicides ThM_2X_2 (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu)", *Acta Crystallographica*, Vol 18, pp 594 (1965).
- [3] M.Slaski, J.Leciejewicz, A.Szytula, "Magnetic ordering in HoRu_2Si_2 , HoRh_2Si_2 , TbRh_2Si_2 , and TbIr_2Si_2 by Neutron Diffraction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.39, pp268-274, (1983).
- [4] Israel. Felner and Israel. Nowik, "Itinerant and Local Magnetism, Superconductivity and Mixed Valency Phenomena in RM_2Si_2 (R=Rare Earth, M=Rh, Ru)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.45, No.4, pp419-426, (1984).
- [5] Israel. Felner and Israel. Nowik, "Local and Itinerant Magnetism and Crystal Structure of RRh_2Ge_2 and RRu_2Ge_2 (R=Rare Earth)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.46, No.6, pp681-687, (1985).
- [6] J.M.Barandiaran, D.Gignoux and Schmitt, J.C.Gomez Sal, "Magnetic properties of PrNi_2Si_2 ", *Solid State Communications*, Vol.57, No.12, pp941-945, (1986).
- [7] A.Szytula, R.J.Radwanski and F.R.de Boer, "Exchange and crystal-field interactions in the antiferromagnets GdRh_2Si_2 and TbRh_2Si_2 ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.104, pp1237-1238, (1992).
- [8] A.Blaise, R.Kmiec, B.Malaman, E.Ressouche, J.P.Sanchez, K.Tomala, G.Venturini, "Magnetic properties of ErRu_2Si_2 , ErOs_2Si_2 and DyRu_2Si_2 ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.135, pp171-182, (1994).

- [9] T.Shigeoka, N.Iwata, T.Kishino, M.Nishi, Y.Oohara and H.Yoshizawa, "Magnetic Phase Diagram of NdRu₂Si₂", Physica B, Vol 186, pp652-654, (1993).
- [10] A.Garnier, D.Gignoux, N.Iwata, D.Schmitt, T.Shigeoka, F.Y.Zhang,"Ferro-antiferromagnetic Phase transition in NdRu₂Ge₂", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 140-144, pp897-898, (1994).
- [11] A.Garnier, D.Gignoux, N.Iwata, D.Schmitt, T.Shigeoka, F.Y.Zhang,"Anisotropic metamagnetism in GdRu₂Si₂",Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 140-144, pp899-900, (1995).
- [12] B.Andreani,G.L.F.Fraga, A.Garnier,D.Gignoux, D.Maurin, D.Schmitt and T.Shigeoka, "Magnetic properties of tetragonal DyRu₂Si₂", Journal of Physics, Condensed Matter,Vol.7,pp1889-1896,(1995).
- [13] D.Gignoux, A.Himori, D.Schmitt, T.Shigeoka,"Magnetic properties of RRh₂Ge₂ single crystals(R=Gd,Tb,Dy)", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 208, pp49-54, (2000).
- [14] Hideki. Abe, Hiroyuki Suzuki and Hideki Kitazawa,"High-Field Magnetization of Single Crystalline TbRh₂Si₂", Journal of the Physical Society of Japan, Vol.71, No.6,pp1565-1569,(2002).
- [15] T.Shigeoka, N.Kimura, K.Koyama and K.Watanabe,"High-Field Magnetization of TbCu₂Si₂ single crystal compound", Journal of Physics Conference Series , Vol.51, pp 83-86, (2006).
- [16] A.Himori, S.Ohishi, K.Koyama, K.Watanabe, T.Shigeoka,"Multistep metamagnetism of NdRh₂Ge₂ single crystal",Journal of Physics Conference Series , Vol.51, pp 63-66, (2006).
- [17] A.Himori, M.Tanaka, K.Koyama, K.Watanabe, T.Shigeoka,"Magnetic behaviour of TbRh₂Si₂ single crystal",Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp1770-1772, (2007).

- [18] D.Gignoux and D.Schmitt, "Magnetism of compounds of rare earth with non-magnetic metals", Handbook of Magnetic Materials, Vol.10, pp239-413, (1997).
- [19] T.Shigeoka, N.Iwata, H.Fujii, "Giant magnetic anisotropy in PrRu_2Si_2 ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.104, pp1229-1230, (1992).
- [20] T.Shigeoka, N.Iwata, Y.Hashimoto, Y.Andoh, and H.Fujii, "Neutron diffraction studies of PrCo_2Si_2 single crystal", Physica B, Vol.156-157, pp.741-743, (1989).
- [21] T.Shigeoka, M.Eguchi, S.Kawano, N.Iwata, "Neutron diffraction study of multi-step metamagnetism in a TbRu_2Si_2 single crystal", Physica B, 213-214, pp.315-317, (1995).
- [22] A.Szytula, J.Leciejewicz, "Magnetic Properties of Ternary Intermetallic compounds of the RT_2X_2 type", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol.12, pp133-211, (1989).
- [23] G.Venturini, B.Malaman, L.Pontonnies, M.Bacmann, D.Fruchart, "Newtron Diffraction Studies of RRh_2Ge_2 (R=Nd, Tb, Dy, Ce) compounds", Solid State Communications, Vol.66, No.6, pp597-602, (1988).
- [24] N.Iwata, "Magnetic Phase Transitions and Magnetization Process in PrCo_2Si_2 ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.252, pp76-80, (1998).
- [25] S.Quezal, J.Rossat-Mignot, B.Chevalier, P.Lejay, J.Etourneau, Solid State Communications. Vol.49, pp685, (1984).
- [26] K.Hattori, C.F.Chen, M.Sakamoto, T.Shigeoka, N.Iwata, "Molecular field calculations of the phase transitions in NdCo_2Si_2 ", Physica B, Condensed Matter, Vol, 252, pp76-80, (1998).

- [27] K.W.H.Stevens, Proc.Phys.Soc.A65(1952)209.
- [28] M.T.Hutchings, Solid State Physics, Vol.16,pp277(1965).
- [29] U.Walter.Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.45, pp401 (1984).
- [30] T.Shigeoka,M.Eguchi, S.Kawano, N.Iwata,"Neutron diffraction study of multi-step metamagnetism in a TbRu_2Si_2 single crystal",Physica B, 213-214,pp.315-317,(1995).

6. 発表論文

本研究に関する発表論文は以下の通りである。

1. D. Gignoux, A. Himori, D. Schmitt, T. Shigeoka
「Magnetic properties of RRh_2Ge_2 single crystals ($R = Gd, Tb, Dy$)」
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 208, pp49-54,
(2000)
(本文との関連：第2章、3章 RRh_2Ge_2 ($R = Gd, Tb, Dy$)の磁性)
2. A. Himori, K. Hattori, T. Shigeoka
「Molecular Field Calculation of Magnetization on $NdRh_2Ge_2$ Single
crystal」
Research Letter in Physics, Vol. 2008, Article ID 157070, (2008)
(本文との関連：第2、3章 $NdRh_2Ge_2$ の磁性)
3. A. Himori, S. Ohishi, K. Koyama, K. Watanabe, T. Shigeoka
「Multistep metamagnetism of $NdRh_2Ge_2$ single crystal」
Journal of Physics Conference Series, Vol. 51, pp63-66, (2006)
(本文との関連：第2章、3章 $NdRh_2Ge_2$ の磁性)
4. A. Himori, M. Tanaka, K. Koyama, K. Watanabe, T. Shigeoka
「Magnetic behavior of $TbRh_2Si_2$ single crystal」
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310,
pp1770-1772, (2007)
(本文との関連：第3章 $TbRh_2Si_2$ への適用)

7. 謝 辞

本研究論文を書くにあたって、ご多忙にもかかわらず、繁岡先生には、きめ細やかなご指導とあたたかいご支援をいただき、大変お世話になりました。ここに厚くお礼申し上げます。本当にありがとうございました。また、力不足ゆえ、関係の先生方、ゼミ生の方には大変なご迷惑をおかけしましたが、最後までご支援下さり感謝しております。岩田先生、服部先生、野崎先生をはじめ、多くの先生方やゼミ生のおかげで大変充実した研究活動ができました。ありがとうございました。