

氏名・(本籍)	ヤ 八 しろ 代 つとむ 勉
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 454 号
学位授与年月日	昭和50年 4月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻
学位論文題目	TbZnの磁気形状因子とTbCu _{1-x} Zn _x の磁気構造
論文審査委員	(主査) 教 授 渡 辺 浩 教 授 糟 谷 忠 雄 助 教 授 山 本 尚 夫

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 試料作製
- 第3章 TbCu_{1-x}Zn_xの磁気構造解析
- 第4章 TbZnの磁気形状因子の測定
- 第5章 実験結果の考察
- 第6章 総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

希土類元素と非磁性元素との1対1の化合物で、立方晶CsCl型結晶構造をとる物質が数多く見い出されている。磁性原子のみに注目すれば、単純立方格子であり、また規則性のある磁性を示すため、最近急速に注目を集めている。従来、主に磁化測定を中心に研究が進められ、heavy rare earthとI b族の元素(Cu, Ag, Au)との化合物は、反強磁性であり、heavy rare earthとII b族の元素(Zn, Cd, Hg)との化合物では、強磁性であるという事が、ほとんど例外なく知られている。

この磁性の変化は、伝導電子数の変化によるものと考えられ、自由電子近似による単純なRKKY相互作用を用いた定性的な解釈がなされている。さらに、上述のI b族、II b族との化合物の混晶系の磁性も調べられており、やはりRKKY相互作用による解釈が試みられている。

本研究では、これらの化合物群の中で代表的な化合物として、 $Tb(Cu_{1-x}Zn_x)$ 系の磁気構造解析を行い、伝導電子数の変化に伴う磁気構造の変化を調べ、従来のRKKY相互作用による解釈を再検討する。 $TbCu_{1-x}Zn_x$ 系の磁性は、J. Pierreによって調べられ、 $X \leq 0.5$ では単純な反強磁性であり、 $TbCu$ と同じ($\pi, \pi, 0$)モードをもつ磁気構造であることが知られている。しかし、 $X \geq 0.75$ では、完全な強磁性であると報告されており、本研究では、特に $0.5 < X < 0.75$ の領域の試料を作製し、中性子回折実験を中心に行う。

次に金属間化合物である $TbZn$ の磁気形状因子の測定を行うことを目的とした。希土類イオンの場合、3d元素等と異なり、L-S結合が強く磁気形状因子は一義的なものでなく、磁場依存性や温度依存性が考えられる。従って測定条件を制限した実験がなされている。しかし、このような状況において、従来の測定例を見ると、一般に希土類イオンの4f波動関数の広がり、金属中の方が、イオン結晶中に比べて大きい。そこで、 $TbZn$ の磁気形状因子の測定結果をもとに、 Tb イオンの4f波動関数の広がりが、金属中の場合の広がりに近いのか、イオン結晶中の場合の広がりに近いのかを調べる。さらに、 $T/T_c \simeq 0.5$ ($T_c = 207K$)程度の温度での測定を行い、磁気形状因子の温度依存性を調べ、その解析方法を試みる。

第2章 試料作製

試料作製、特に単結晶試料作製法の確立が磁性研究の上で非常に重要な課題となっている。本研究では、単結晶試料を用いた実験が要求され、その作製法を確立する点に重要性がある。

$TbCu$ および $TbZn$ の試料作製にはLa-Zn系の相図を参考にした。特に $TbZn$ では、

Zn の蒸気圧が高いため通常の試料作製法では、不活性ガスでおさえる方法がとられる。しかし本研究では、La-Zn 系の相図で Zn rich の化合物として LaZn_9 , LaZn_{11} 等が存在し、しかも融点が La-Zn より高い点に着目し、Tb-Zn 系の相図でも同様であろうと考え、まず、低温で Zn を Tb と反応させ、Zn rich の化合物にし蒸気となって飛んでしまうことを防ぐという方法をとった。

Tb (99.9%) と Zn (99.999%) の小塊を適量秤量し、モリブデン・ルツボに入れ、二重に石英管で真空封入し、600°C で数日焼鈍した。その後徐々に温度を上げ、850°C で数日焼鈍し、1000°C で融解した。この状態から、水中に急冷すれば、多結晶試料を得る。また、シリコニット炉の温度特性を用いて、10°C/hr で除冷すれば、単結晶試料を得る。TbCu_{1-x}Zn_x の試料作製法は、ほぼ Tb-Zn の場合と同様の方法を用い、多結晶試料および単結晶試料を得た。

このようにして得られた試料は、X線回折およびデバイ・シェラー・カメラ法によって CsCl 型結晶構造であることを確認し、かつ精密な格子定数を決定した。各試料の組成は、J. Pierre によって示された格子定数の組成変化をもとに決定した。

第3章 TbCu_{1-x}Zn_x 系の磁気構造解析

測定に使用した試料は、中性子回折実験用として、TbCu_{0.57}Zn_{0.43}, TbCu_{0.43}Zn_{0.57}, TbCu_{0.36}Zn_{0.64} の単結晶試料と磁化測定用として、TbCu, TbCu_{0.57}Zn_{0.43}, TbCu_{0.53}Zn_{0.47}, TbCu_{0.46}Zn_{0.54}, TbCu_{0.36}Zn_{0.64}, TbCu_{0.32}Zn_{0.68}, TbZn で、主に多結晶試料である。(以後これらの試料を X の値で示すことにする。)

J. Pierre の結果と同様、 $X \leq 0.5$ の試料では完全な反強磁性体であることを確認した。また、 $X = 0.43$ の中性子回折実験より、その磁気構造は、TbCu と同じ ($\pi, \pi, 0$) 構造であることを確認した。しかし、 $X > 0.5$ の試料では、自発磁化が観測された。特に $X = 0.54$ では、磁場中冷却効果によって自発磁化を生じ、弱強磁性体によくみられる現象を示し、後述のように、この試料は Cant した強磁性体であることが分かった。また X の値の大きい試料ほど、磁化されやすく、かつ自発磁化も大きい。さらに $X = 0.57$, $X = 0.64$ の中性子回折実験により、以下に示すような点が明らかになった。

1. $X = 0.57$, $X = 0.64$ とともに、低温では ($\pi, \pi, 0$) モードをもつ Cant した強磁性体である。しかし、 $X = 0.57$ の場合には、Cant した強磁性状態から直接常磁性状態に転移するが、 $X = 0.64$ の場合には、Cant した強磁性状態から強磁性状態に転移し、さらに常磁性

状態に転移するという違いがある。

2. $X=0.57$, $X=0.64$ ともに, Cantした強磁性状態では, 転移点近傍を除いて, 全磁気モーメントの強磁性成分 (M_z) はあまり温度に依存せず, ほゞ一定である。
3. Cantの角度 (θ) を $M_z = M \sin \theta$ (M は全磁気モーメント) であるように定義し, Cantの角度の温度依存性を調べた所, $X=0.57$, $X=0.64$ ともに Cantの角度は温度上昇と共に大きくなることが分かった。つまり, 温度上昇と共に強磁性状態に近づく。また $X=0.57$ と $X=0.64$ の Cantの角度を比較すると, $X=0.64$ の方が常に大きく, Cantの角度は, X が大きくなるにつれて, 大きくなるものと考えられる。

以上の中性子回折実験結果をもとに, より詳細な磁化測定を行い, $Tb Cu_{1-x} Zn_x$ 系の磁気状態図を得た。その磁気状態図の特徴は以下の通りである。

1. $X \leq 0.5$ では完全な反強磁性体であり, ネール点は X が大きくなるにつれて小さくなり, 常磁性キュリー点は負から正に増大する。
2. 反強磁性領域と Cant領域との境界は $0.5 < X < 0.54$ にあり, Cant状態から, 反強磁性状態に転移する領域は見い出されなかった。Cant領域では, 温度上昇と共に常に強磁性状態に近づき, 従来の二重交換相互作用にもとづく Cant状態の出現の機構とは様子が異なっている。
3. 反強磁性領域および Cant領域を通して, 反強磁性モードは, $Tb Cu$ と同じ $(\pi, \pi, 0)$ モードを保っている。
4. キュリー点は, X の値が増大するにつれて大きくなる。

第4章 $Tb Zn$ の磁気形状因子の測定

(i) 常磁性状態 (293 K) での測定

測定はすべて偏極中性子回折装置を用いて行われた。単結晶試料は $(1\bar{1}0)$ 軸を長軸とした $1mm \times 1mm \times 10mm$ の大きさのものである。また, 293 Kで, 13.5 KOe の磁場によって誘起される磁気モーメントの値は $0.294 \pm 0.01 \mu_B$ である。

測定結果に対して種々の補正効果を考慮し, Tb 金属および $Tb(OH)_3$ の常磁性状態における磁気形状因子との比較を行い, 磁気モーメントをパラメータにし最小自乗法によって, 磁気モーメントの値を求めた。 Tb 金属の場合 $\mu = 0.296 \mu_B$ であり, $Tb(OH)_3$ の場合には $\mu = 0.278 \mu_B$ で, 測定結果が Tb 金属の磁気形状因子により近いことを確認した。

(ii) 110 Kでの測定

測定は偏極中性子回折装置の他に, 補助的に偏極しない中性子回折装置を用いた。単結晶試

料は〔001〕軸を長軸とした $1\text{mm}\times 1\text{mm}\times 10\text{mm}$ の大きさのものである。

測定結果に対して、特に大きな補正効果であるDepolarizationの効果については、Depolarizationの効果を含むより一般的なPolarization Ratioに対する式を導入して補正を行った。

他の補正効果も考慮した後、分子場近似による解析方法を試み、比較的实验結果をよく再現していることを確かめた。最低レベルのJ多重項が分子場によって分裂した $|J J^z\rangle$ 状態について、各々磁気形状因子を計算し、熱励起による占有確率を考慮して110Kにおける磁気形状因子を求めるという方法であるが、散乱ベクトル $K=0.0$ の場合には当然ブリュアン関数に一致する。また $|J J\rangle$ 状態のみを考慮した磁気形状因子との比較を行った結果、一致は悪かった。

第5章 実験結果の考察

(i) Tb Cu_{1-x}Zn_x系の磁気構造解析について

Tb Cu_{1-x}Zn_x系の磁気状態図の解釈として、最近、梅原・糟谷によるs-fモデルにもとづく理論の可能性を指摘することができる。彼らの理論計算は、磁半導体等を対象としているため、Heisenberg型の相互作用に付け加わるべきs-f交換相互作用としては、非常に広いバンドにわずかに存在する伝導電子(10^{-3} コ/ionの程度)と局在4f電子との相互作用を考慮している。Tb Cu_{1-x}Zn_x系は電気抵抗が $10^4\ \Omega\text{cm}$ 程度で、よい金属状態にあるため、理論と実験との一致は非常によいにもかかわらず、直接このTb Cu_{1-x}Zn_x系に理論計算を適用することは困難であるようにみえる。しかし最近、長谷川らによってTb Cu_{1-x}Zn_x系と同じCsCl型化合物で、しかも電子状態のよく似たYZnのバンド計算がなされ、R点の4sバンドが、先に述べた非常に広いバンドにわずかに伝導電子が存在するという条件を満足していることを示した。従って、YZnのバンド構造をTb Cu_{1-x}Zn_x系に適用し、5d電子と4f電子とのRKKY相互作用に、あらたに4s電子と4f電子とのs-f交換相互作用が付け加わるものと考えると、梅原・糟谷の理論計算は、そのままTb Cu_{1-x}Zn_x系の磁気状態図の説明に適用することが可能となる。実験結果と理論計算とのわずかなくいちがい(つまり理論ではCant状態から直接常磁性状態に転移する領域がない)は、モデル計算では他のバンド(5dバンド)の影響を考慮していないためと考えられる。

(ii) Tb Znの磁気形状因子について

Tb Znの4f波動関係の広がり、Tb金属に近く、Tb Znが金属的である点と一致している。また110Kでの測定結果を解析する際に、分子場近似が比較的よい近似であるとい

うことは、 Tb Zn の飽和磁気モーメントの値が、比較的良好にブリュアン関数に乗って温度変化していることによるものと考えられる。

第6章 総括

前章までの研究成果を総括すると次の通りである。

- (1) $\text{Tb Cu}_{1-x} \text{Zn}_x$ 系において、Cantした強磁性が実現しており、系の磁気状態図およびCant状態での特徴は梅原・糟谷の理論計算で非常によく説明される。
- (2) 梅原・糟谷の理論は、 $\text{Tb Cu}_{1-x} \text{Zn}_x$ 系に YZn のバンド構造を適用することによって、そのまま磁気状態図の説明に用いることが可能である。
- (3) Tb Zn の4f波動関数の広がり、 Tb 金属に近いという点、希土類イオンの磁気形状因子の温度依存性を実験的に理解することができた。

論文審査の結果の要旨

本研究は、 $Tb Cu_{1-x} Zn_x$ 系の磁気状態図の作成と、 $Tb Zn$ の磁気形状因子の測定との二つの部分より成っている。前者では、Cs Cl 型希土類金属化合物群に、一般的に見出される伝導電子数の変化に伴う磁性の変化の機構を、主として中性子回折により解明することを目的としている。一方、後者では、 $Tb Zn$ 中の Tb の 4 f 波動関数の広がりを主として偏極中性子回折を用いて測定し、 Tb の状態を純金属及びイオン結晶との比較において論じ、また 3 d 元素には見られない磁気形状因子の温度変化を検証することを目的としている。これらのことを総合し、希土類元素の金属間化合物についての描像を確立することを目指している。

Cs Cl 型希土類金属化合物 RX (R ; 希土類金属, X ; Ib 又は, IIb 属金属) においては、一般的に、 X が Ib 属の場合反強磁性、IIb 属の場合は強磁性を示し、両者の混晶では、中間の組成域で反強磁性から強磁性への転移が見られるが、磁気測定の結果は非常に複雑な様相を呈する。本研究では、特に、 $Tb Cu_{1-x} Zn_x$ 系について中性子回折による磁気構造解析を行い、反強磁性から強磁性への過渡的な磁気構造として、角度配列を持った強磁性構造を見出し、磁気測定のみでは、うかがい得なかった転移機構の詳細を明らかにしたことは、顕著な研究成果であると考えられる。この際中性子回折に用いられた試料は、単結晶であり、その作成には、非常な努力が払われているが、これは正確な磁気構造を決定する上で大いに有力であった。さらに磁気測定を補助的に用いて $Tb Cu_{1-x} Zn_x$ 系の詳細な磁気状態図を決定し、かつ角度配列をとる領域の特徴を調べ、梅原・糟谷理論とのよい一致を見出している。しかも理論計算に含まれる仮定は、 YZn のバンド構造を $Tb Cu_{1-x} Zn_x$ 系に適用することによって、理論計算がこの系にそのまま適用できる点を指摘している。従来 Cs Cl 型希土類化合物の磁性は、RKKY 相互作用に基づいて解釈されてきたが、本研究により新たに s-f 相互作用による解釈の可能性が明らかになり、今後のこの方面の研究に大いなる指針を与えている。

また、 $Tb Zn$ の磁気形状因子の測定により、 $Tb Zn$ の 4 f 波動関数の広がりが Tb 金属に近い点を明らかにし、さらに磁気形状因子の温度依存性を実験的に証明した。特に希土類元素と 3 d 遷移元素との磁気形状因子の違いを論じ、磁気形状因子の温度依存性を明確に指摘した点は本研究の大きな成果である。

よって、八代勉提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。