

氏名・(本籍)	こば やし ひさ お 小 林 寿 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1047 号
学位授与年月日	昭 和 63 年 3 月 25 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	RMn_2Ge_2 (R=Gd, Dy) の磁気構造と磁気異方性
論文審査委員	(主査) 教 授 山 本 尚 夫 教 授 中 川 康 昭 助 教 授 篠 原 猛

論 文 目 次

第 1 章 序 論

- § 1.1 はじめに
- § 1.2 RM_2X_2 の磁氣的性質の實驗的背景
- § 1.3 $ThCr_2Si_2$ 型化合物における ^{161}Dy , ^{155}Gd メスバウアー効果
- § 1.4 本研究の目的

第 2 章 実験方法

- § 2.1 試料作製方法
- § 2.2 磁化測定
- § 2.3 メスバウアー効果の測定
- § 2.4 中性子回折測定

第 3 章 実験結果とその解析

- § 3.1 $GdMn_2Ge_2$ の実験結果
- § 3.2 $DyMn_2Ge_2$ の実験結果

第4章 実験結果の解釈及び考察

§4.1 実験結果のまとめ

§4.2 GdMn_2Ge_2 における磁化曲線

§4.3 ^{155}Gd メスバウアー効果の四極子分裂について

§4.4 GdMn_2Ge_2 の磁気相図について

§4.5 ^{161}Dy メスバウアー効果について

§4.6 DyMn_2Ge_2 の磁気相図について

第5章 総括

§5.1 まとめ

§5.2 今後の課題

謝辞

参考文献

論文内容要旨

物質の磁性を担う元素の主なものは、鉄族 (3d) 遷移金属および希土類 (4f) 元素に含まれている。3d 元素または4f 元素のみを含む物質と同じく、それらが共存する物質も重要な磁性研究の対象である。しかし、その磁氣的相互作用の多様性により複雑な磁性を示す場合が多く、前者に比べて必ずしも十分な理解が得られているわけではない。特に、金属的な希土類-3d 遷移金属間 (R-3d) 化合物において、3d 遷移金属と希土類イオンが共に磁気モーメントを持つ場合の磁性を理解する上での困難は、磁気モーメントを担う3d および4f 電子の性質、更に各々の磁気モーメント間の相互作用の本質的差異に基づく。一般に、R-3d 化合物の磁性は、充分強い3d-3d 交換相互作用、弱い3d-R 交換相互作用、無視しうるほど弱い R-R 交換相互作用ならびに結晶場により生じる希土類イオンの異方性により理解されている。従って、3d-3d と3d-R 交換相互作用が競合するような系での磁氣的挙動を明らかにすることは、R-3d 化合物の磁性を理解するうえで極めて興味ある研究課題である。

本研究では以上のような観点から、結晶構造が比較的単純な RMn_2Ge_2 (R=Gd, Dy) を取り上げる。この化合物の単結晶試料を作製し、磁氣的性質を、巨視的 (磁化測定) および微視的 (中性子回折、希土類元素のメスバウアー効果) な測定手段を用いることにより、実験的に調べる。国内では測定経験のない¹⁵⁵Gd (86.5 keV), ¹⁶¹Dy (25.7 keV) メスバウアー効果の測定、解析方法を確立することも目的とした。

RMn_2Ge_2 (R=Gd, Dy) については、現在までの研究結果から、その結晶構造は体心正方晶 ThCr_2Si_2 型 (I4/mmm) を取ること、高温 (Gd 化合物: $T_N=365$ K, Dy 化合物: $T_N=383$ K) で Mn の磁気モーメントが反強磁性構造にオーダーし、低温 (Gd 化合物: $T_C=97$ K, Dy 化合物: $T_C=47$ K) で希土類イオンの磁気モーメントのオーダーに伴ないフェリ磁性構造に転移すると考えられている。従って、希土類イオンの磁気モーメントのオーダーにより、Mn-Mn の反強磁性的な交換相互作用と R-Mn の反強磁性的な交換相互作用の競合が起っていると考えられる。

単結晶 GdMn_2Ge_2 の磁場 10 kOe 下での $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向での磁化の温度変化から、ネール温度 $T_N=365$ K で Mn の磁気モーメントがオーダーし、 $T_C=96.5$ K で Gd イオンの磁気モーメントのオーダーに伴ない $\langle 001 \rangle$ 方向の磁化の増加が観測された。4.2 K での $\langle 001 \rangle$ 方向の自発磁化の値 ($3.0 \mu_B/\text{F.U.}$) は、Gd が自由イオンの磁気モーメントの値 $7 \mu_B$, Mn の磁気モーメントの値が $2 \mu_B$ のコリニア-フェリ磁性構造として説明できる。この磁気構造および Mn の磁気モーメントの値は、 DyMn_2Ge_2 における 8 K での中性子回折の解析結果と一致している。従って、 $T_N=365$ K で Mn の磁気モーメントが、反強磁性構造にオーダーし、 $T_C=96$ K で Gd イオンの磁気モーメントがオーダーするのに伴ない、フェリ磁性構造に転移する。フェリ磁性相での自発磁化は温度上昇に伴ない減少する。

更に、磁場による転移も観測された。フェリ磁性相では、磁場を $\langle 001 \rangle$ の垂直方向に加える

ことにより磁化のとびが生じる。その磁化のとびは、4.2 K 磁場 $\langle 100 \rangle$ 方向 220 kOe で $2 \mu_B/F.U.$ 程度である。転移磁場は、温度上昇と共に低磁場方向に移動する。転移後の磁気構造は、Gd イオンの磁気モーメントが c 面に倒れ、Mn の磁気モーメントは c 面から立ち上がったキャンティド・フェリ磁性構造に転移したと推測される。一方、反強磁性相では、磁場を $\langle 001 \rangle$ 方向に加えた場合に、1 次転移的磁化のとびが生じる。その転移磁場は、温度上昇に伴ない低磁場方向に移動する。すなわち、この転移は、Mn の磁気モーメントの反強磁性構造から強磁性構造への転移である。更に、磁化の値から、Mn の磁気モーメントからの分子場により、Gd イオンの磁気モーメントもオーダーしたフェリ磁性構造であると考えられる。

4.2 K ^{155}Gd メスバウアー・スペクトルの解析は、希土類サイトの対称性、磁化測定の結果から、内部磁場および電場勾配テンソルの主軸方向が共に c 軸と一致しているの、その条件下で行なった。解析により求められた内部磁場の値 (-290 kOe) は、内殻 s 電子偏極から予想される値 (-320 kOe) とほぼ一致している。一方、四極子分裂の値は、 -0.20 mm/s であり、その値から結晶電場の変数 A_2^0 を求めると、 $155 \text{ K}/a_0^2$ (a_0 : ボーア半径) となる。

単結晶 DyMn_2Ge_2 の $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 方向での磁化の温度・磁場依存性より $T_N = 431 \text{ K}$ で Mn の磁気モーメントがオーダーし、 $T_{C1} = 33.0 \text{ K}$, $T_{C2} = 37.5 \text{ K}$ で磁気構造の変化が観測された。更に、4.2 K での強磁場中での磁化測定の結果、磁場を $\langle 001 \rangle$ 方向に加えた場合に、65 kOe 付近で磁化のとび ($2.0 \mu_B/F.U.$) が生じた。従って、磁氣的にオーダーした 4 種類の相が存在する。4.2 K での $\langle 001 \rangle$ 方向の自発磁化の値は、 $5.6 \mu_B/F.U.$ である。 T_{C1} 以下での $\langle 001 \rangle$ 方向の自発磁化の温度依存性は、ほとんど観測されない。

無磁場での各相の磁気構造を決定するために、単結晶を用いた中性子回折実験を行なった。測定は、逆格子空間 ($h0l$) 面の 46 の逆格子点について行なった。50 K ($>T_{C2}$) での測定結果の解析により、磁気構造は、Mn の磁気モーメント ($2.2 \pm 0.1 \mu_B$) が c 面内で c 軸方向を向いて強磁性結合し、c 面間で反強磁性結合した構造である。8 K ($<T_{C1}$) での測定結果の解析により、磁気構造は、Dy, Mn の磁気モーメント ($10.2 \pm \mu_B/\text{Dy}$, $2.31 \pm 0.1 \mu_B/\text{Mn}$) が共に c 軸方向を向き反強磁性結合したフェリ磁性構造である。この結果からの c 軸方向の自発磁化の値は $5.6 \pm 0.4 \mu_B/F.U.$ となり、磁化測定の結果と一致している。磁化測定の結果フェリ磁性相と反強磁性相との間に、他の磁気相が存在すると思われる。そこで中性子回折においてもその相を確認するために、(101) 反射の積分強度の温度変化を測定した。(101) 反射の積分強度は、結晶・磁気構造因子から反強磁性相では核散乱のみで、フェリ磁性相では大部分が Dy イオンの磁気モーメントによる磁気散乱 (核散乱は 5% 程度) である。測定結果は、フェリ磁性相での積分強度の温度変化はほとんどなく、 $T_{C1} = 33.0 \text{ K}$ で積分強度が 57% 減少し、更に $T_{C2} = 37.5 \text{ K}$ 以上で反強磁性相 (50 K の測定結果) と等しい積分強度まで減少する。すなわち、中性子回折からもフェリ磁性相と反強磁性相の間に新たな磁気相が存在することが確認された。フェリ磁性相で (101) 反射の積分強度が温度変化していないことも、 $\langle 001 \rangle$ 方向の自発磁化の温度依存性が小さい結果と一致している。35 K でも 8 K, 50 K と同様な測定を行なった。実測積分強度の

特徴は、Mn の反強磁性構造からの反射は観測されず、フェリ磁性相での磁気散乱の寄与が小さくなった反射が観測された。磁気構造の詳細については決定できなかった。しかし、フェリ磁性構造に近い磁気構造であり、その積分強度から Dy イオンの磁気モーメントは $6 \mu_B$ 程度であると考えられる。

^{161}Dy メスバウアー効果の測定結果を図に示す。4.7 K で測定したスペクトルの解析は Dy サイトを 1 種類として行なった。解析結果が実測スペクトルを充分再現しているので、Dy イオンは結晶学的・磁気的には同一サイトに属している。解析により求められた内部磁場 ($g_N \mu_N H_{\text{eff}}$)、四極子分裂 ($\frac{1}{4} e^2 q Q$) の値は、865.7 MHz, 636.5 MHz である。 ^{161}Dy メスバウアー効果における内部磁場、四極子分裂の値は、 $\langle J_z \rangle$, $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle$ ($\langle \rangle$: Boltzmann 平均を表す。) に比例する。解析により求められた内部磁場、四極子分裂の値は、Mn の磁気モーメントからの分子場や遮蔽効果を考慮すれば、 $J_z = -\frac{15}{2}$ から予想される値により説明できる。更に T_{c1} 以下の 28.5 K までは、4.7 K の結果と実測スペクトル、解析により求められた変数がほとんど一致している。この結果は、 $\langle 001 \rangle$ 方向の自発磁化、 (101) 反射の積分強度が、 T_{c1} 以下ではほとんど温度依存性を持たない結果と一致している。 T_{c2} 以上では緩和型スペクトルが得られたので、縮退した 2 レベル間の緩和モデル (Dy イオンは 1 種類のサイト) により解析を行なった。解析により求められたスペクトルが、実測スペクトルを充分よく再現している。このことは T_{c2} 以上では Dy イオンの磁気モーメントはオーダーしていないことを示し、磁化測定、中性子回折の結果と一致する。求められた内部磁場の値 (769.7 MHz : 40.7 K) は、 $J_z = \pm \frac{15}{2}$ では説明できない。従って、Dy イオンの基底状態は、 $J_z = \pm \frac{15}{2}$ に結晶場ハミルトニアンにより他のレベルが混じっていると考えられる。 T_{c1} と T_{c2} の間では、他の磁気相とは異なり Dy イオンに 2 種類の分光学的サイトが存在すると考えなければ実測スペクトルを再現できない。解析により求められた内部磁場の値 (855.6, 771.8 MHz : 35.6 K) は、一方がフェリ磁性相で他方が反強磁性で求められた値とほぼ一致する。従って、Dy イオンの電子状態に、フェリ磁性状態に近いサイトと常磁性状態に近いサイトが存在する。各々のサイトの存在比は、スペクトルの強度比よりほぼ 1 : 1 である。

以上のような実験結果から、Gd, Dy 化合物は共に低温相では、希土類イオン、Mn の磁気モーメントが、c 軸方向を向いて反強磁性結合したフェリ磁性構造である。Mn の磁気モーメントのみがオーダーした高温相では、c 面内で Mn の磁気モーメントが c 軸方向を向いて強磁性結合し、c 面間で反強磁性結合した反強磁性構造である。DyMn₂Ge₂ においては、フェリ磁性、反強磁性相の間に新たな磁気相が存在することが判った。この相の磁気構造は複雑で、一義的に決定できないが、Dy イオンの電子状態に、フェリ磁性、常磁性状態に 2 種類のサイトが存在するという極めて興味深い事実が、 ^{161}Dy メスバウアー効果の測定により見出された。その他 Gd, Dy 化合物における磁気相図、磁化の磁場・温度依存性の違いは、Dy イオンの結晶場による磁気異方性と、c 面間 Mn-Mn の反強磁性交換相互作用と R-Mn の反強磁性交換相互作用の強さの比によると考えられる。

R-3d 化合物中で、R-3d, 3d-3d 交換相互作用の競合と磁気異方性により新たな磁気相が存在することが判った。今後このような磁気相が出現する機構を実験的に解明していくことにより、R-3d 化合物の磁性の総合的な理解に新たな知見が得られることが期待される。

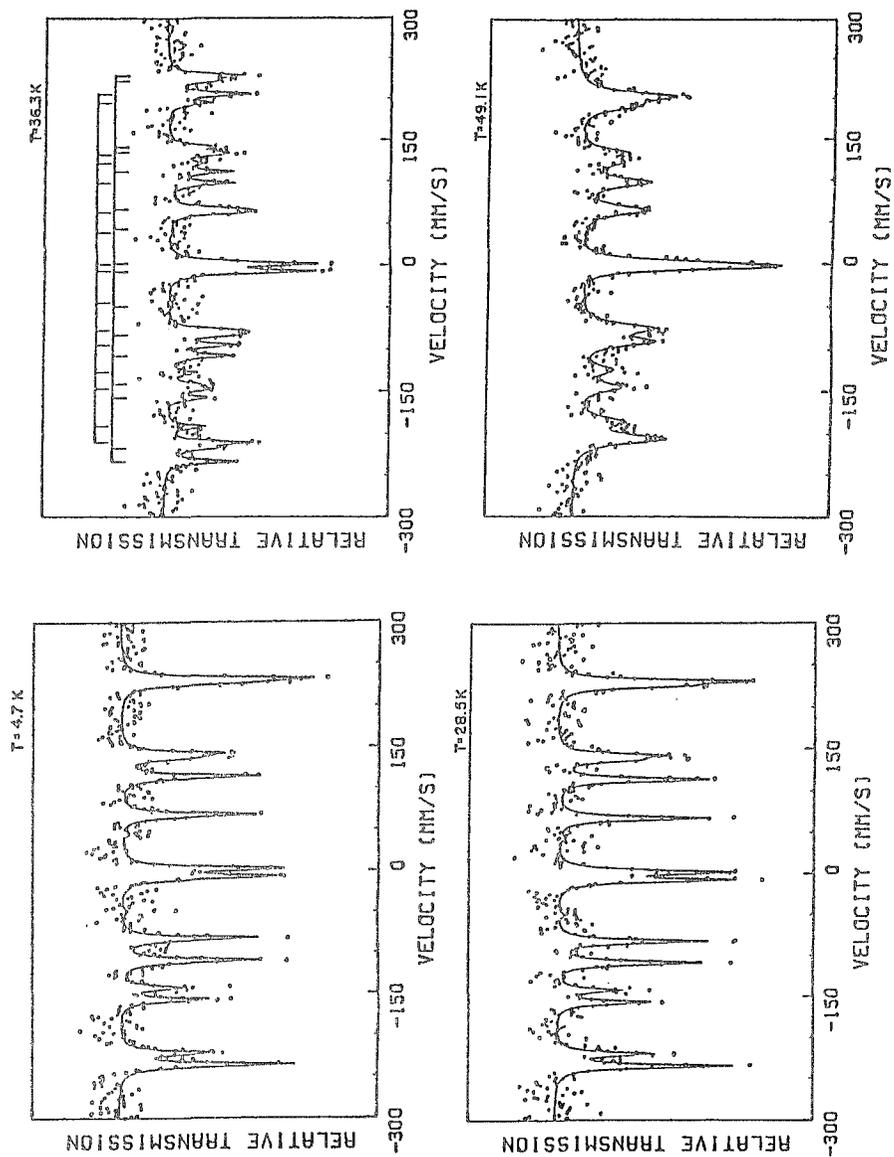


図 DyMn_2Ge_2 の ^{161}Dy メスバウアー・スペクトル
(実線：解析により求められた計算曲線)

論文審査の結果の要旨

RMn_2Ge_2 (R: 希土類) は、体心正方晶 ThCr_2Si_2 型の結晶構造であり、R, Mn, Ge の各格子点は、それぞれの c 面上にあつて層状構造をなす。従つて面間の Mn-Mn 間の距離は、面内のそれに較べて長く、その交換相互作用は R-Mn 間のものと同程度と考えられ、R イオンのもつ大きな結晶磁気異方性エネルギーとも関連して、興味ある磁氣的挙動が報告されている。

本研究は R イオンとして軌道角運動量 $L=0$ の Gd と $L=5$ の Dy を含む 2 種類の金属間化合物について、磁化測定、中性子回折、 ^{155}Gd , ^{161}Dy 核のメスバウアー効果を測定し、それらの磁気相図と各イオンの磁気モーメントを決定し、イオン間に働く相互作用と電子状態を評価したもので、内容は 5 章からなる。

第 1 章は序論である。第 2 章は試料作製と測定の方法を述べ、次に ^{161}Dy メスバウアー効果用線源のための $^{160}\text{GdF}_3$ の作製手順と、これを中性子照射した ^{160}Gd (^{161}Tb) F_3 が線源として良い特性をもつことを Dy 金属の吸収スペクトルで検証した。又、 ^{155}Gd 用線源は、 ^{155}Eu を Pd 中に拡散したものを準備した。

第 3 章は、実験結果とその解析について述べている。 GdMn_2Ge_2 の磁化測定、中性子回折の結果から 365 K 以下で Mn スピンは c-軸に平行で、面内は強磁性、面間は反強磁性の磁気構造となり、96.5 K 以下で Gd スピンの秩序配列に伴つて、全ての Mn スピンがこれと反平行に再配列するフェリ磁性体となる。このときの磁気モーメントは、 $7.0 \mu_B/\text{Gd}$, $2.3 \mu_B/\text{Mn}$ であり、 ^{155}Gd メスバウアー効果から内部磁場 -290 kOe 、四極子分裂 -0.20 mm/s 、結晶電場変数 $A_2^0 = 155 \text{ K/a}^2$ が求められた。 DyMn_2Ge_2 でも前者の高温相低温相と同じスピン構造がそれぞれ 431 K \sim 37.5 K 及び 33.3 K 以下で観測された。この両相の磁気モーメントは何れも $10.2 \mu_B/\text{Dy}$, $2.2 \mu_B/\text{Mn}$ である。33.3 K \sim 37.5 K の温度では ^{161}Dy メスバウアー効果によって、上述の高温相、低温相に対応する分光学的に異なる 2 種類の Dy サイトが約 1 : 1 の存在比で観測された。この中間相は、Mn スピンが c 軸方向に強磁性配列で伝播するとき一定の周期で反強磁性配列の変調が生じていることが推論された。

第 4 章は結果の解釈と考察である。 DyMn_2Ge_2 の磁気相図の低温相では Dy^{3+} は Mn 副格子の作る分子場によって、イオンの基底準位にあり、高温相では結晶場によって準位の混合が生じ、メスバウアースペクトルは緩和型であることが示された。

以上のように本論文は、希土類-鉄属合金の基本的な性質であるイオン間の相互作用と電子状態の関係について解明したものである。

これは、小林寿夫が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものである。よつて、小林寿夫提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。