



Title	希土類化合物DyCuおよびDyAgのメタ磁性
Author(s)	保井, 基良
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1446
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

希土類化合物 DyCu および DyAg のメタ磁性

2009

保井 基良

目次

第 1 章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	四極子モーメントと四極子相互作用	1
1.3	希土類化合物 DyCu および DyAg の磁性	4
1.4	本論文の構成	7
第 2 章	基礎物性	11
2.1	緒言	11
2.2	実験方法	11
2.2.1	試料	11
2.2.2	磁氣的性質	11
2.2.3	電氣的性質	12
2.2.4	熱的性質	12
2.3	実験結果および考察	12
2.3.1	X 線回折	12
2.3.2	帯磁率測定	12
2.3.3	抵抗率測定	16
2.3.4	比熱測定	18
2.4	結言	22
第 3 章	結晶場の解析	25
3.1	緒言	25
3.2	結晶場基底状態と四極子モーメント	25
3.3	比熱測定による結晶場解析	28
3.4	実験方法	29

3.5	実験結果と考察	30
3.5.1	DyAg の比熱とエントロピー	30
3.5.2	Dy _x Y _{1-x} Ag の比熱とエントロピー	32
3.5.3	エネルギー準位差の解析	33
3.6	結言	35
第 4 章	四極子相互作用の解析	37
4.1	緒言	37
4.2	四極子モーメントと弾性定数	37
4.3	弾性定数測定	39
4.4	実験方法	41
4.5	実験結果と考察	41
4.6	結言	43
第 5 章	磁気構造の解析	45
5.1	緒言	45
5.2	磁気構造モデル	46
5.3	実験方法	47
5.4	実験結果	48
5.5	結言	50
第 6 章	メタ磁性の解析	53
6.1	緒言	53
6.2	交換相互作用係数および四極子相互作用係数の決定	53
6.2.1	磁気構造および四極子構造	53
6.2.2	全ハミルトニアン	57
6.2.3	交換相互作用ハミルトニアン	57
6.2.4	四極子相互作用ハミルトニアン	58
6.2.5	Zeeman エネルギー	58
6.2.6	交換相互作用係数と四極子相互作用係数の算出	59

	iii
6.2.7 交換相互作用係数および四極子相互作用係数の妥当性	61
6.3 メタ磁性転移磁場の計算	61
6.3.1 磁気構造モデルおよび四極子構造モデルの提案	61
6.3.2 メタ磁性転移磁場	62
6.4 結言	63
第7章 総括	69

第1章 序論

1.1 緒言

原子番号 57 の La から 71 の Lu までの 15 種類のランタノイドは、内殻に $4f$ 電子を有している。これらの元素は電子構造の類似性から Sc (原子番号 21) と Y (原子番号 39) を合わせ希土類元素と呼ばれる。これら希土類元素は金属間化合物を形成した場合、 $5d$, $6s$ の最外殻電子を放出して、3 価の陽イオンとなる。希土類化合物の磁性を支配する $4f$ 電子は大きな軌道角運動量を有しているため、 $(5s)^2(5p)^6$ 閉殻構造の内側に存在し、比較的よく局在している。したがって、希土類化合物の磁性を理解するには、孤立した希土類イオンの電子状態、すなわち、 J 多重項がよい出発点となる。この J 多重項は周囲のイオンが作る結晶場の影響を受け、さらに分裂する。結晶場基底状態が Γ_1 対称性、 Γ_3 対称性または Γ_5 対称性を有する場合、希土類イオンは磁気 (双極子) モーメント J_x , J_y , J_z のほかに、(電気) 四極子モーメント $O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$, $O_2^0 = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/\sqrt{3}$, $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$, $O_{yz} = J_y J_z - J_z J_y$, $O_{zx} = J_z J_x - J_x J_z$, $O_{xy} = J_x J_y - J_y J_x$ を有する。四極子モーメント間には、磁気モーメント間の交換相互作用と同様に、 $4f$ 電子の波動関数の重なりによる直接的、または、伝導電子やひずみを媒介とした間接的な相互作用が働く (四極子相互作用)。この四極子相互作用は電子系および格子系に影響を及ぼし、複雑で多彩な磁性の原因となることが知られている [1-3]。次節では、四極子モーメントおよび四極子相互作用の詳細について述べる。

1.2 四極子モーメントと四極子相互作用

前節で述べたように、 $4f$ 電子は大きな軌道角運動量を持ち、 $(5s)^2(5p)^6$ の閉殻構造に遮蔽されているため、比較的よく局在している。結晶中に存在する $4f$ 電子は結晶場の影響を受けて、異方的な電荷分布となり、四極子モーメントを形成する。この四極子モーメントの詳細について以下に述べる。

$4f$ 電子の電荷分布を $\rho(\mathbf{r})$, $4f$ 電子に働く静電ポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると、以下に示

すように、静電ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{Coulomb}}$ は $V(\mathbf{r})$ による多極子展開が可能である。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{Coulomb}} &= \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ &= ZeV_{\mathbf{r}=0} + \sum_i P_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{\mathbf{r}=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\mathbf{r}=0} + \dots\end{aligned}\quad (1.1)$$

ただし、第1項、第2項および第3項の係数 Ze , P_i , Q_{ij} はそれぞれ、以下のように定義される。

$$\begin{aligned}Ze &= \int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ P_i &= \int \rho(\mathbf{r}) x_i d^3\mathbf{r} \\ Q_{ij} &= \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_j d^3\mathbf{r}\end{aligned}$$

ここで、 Ze は電気単極子モーメント (スカラー量) であり、希土類イオンの全電荷が原点に集まって、点電荷を形成していると考えた場合に対応する。 P_i は (電気) 双極子モーメント (ベクトル量) である。希土類イオンが反転対称の中心にあるときは $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$ の関係が成り立つため、 $P_i = 0$ となる。また、希土類イオンが反転対称の中心にない場合でも、一般に P_i は小さいことが知られている。 Q_{ij} は (電気) 四極子モーメント (2階のテンソル量) であり、テンソル成分は以下の角運動量演算子 J_x , J_y , J_z の2次多項式で与えられる。

$$\begin{aligned}\Gamma_1 \text{ 対称性} & \quad O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \\ \Gamma_3 \text{ 対称性} & \quad O_2^0 = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/\sqrt{3}, \quad O_2^2 = J_x^2 - J_y^2 \\ \Gamma_5 \text{ 対称性} & \quad O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y, \quad O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z, \quad O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x\end{aligned}$$

それぞれの四極子演算子に対応した電荷分布を図 1.1 に示す。

上述の四極子モーメント間には直接的または間接的な相互作用、すなわち、四極子相互作用が働く。 Γ 対称性の四極子モーメント Q_Γ 間に働く四極子相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{quad}}$ は、交換相互作用ハミルトニアンと同等の以下の式で表される。

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\Gamma} -G_\Gamma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) Q_\Gamma(\mathbf{r}_i) Q_\Gamma(\mathbf{r}_j)\quad (1.2)$$

ここで、 N は希土類イオンの数、 $G_\Gamma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ は四極子モーメント間の相互作用係数 (四極子相互作用係数) であり、 \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j は各希土類イオンの位置である。近年、この四極子相互作用が交換相互作用と同様に、多彩な磁性の原因となり得ることが明らかになってきた [1-3]。

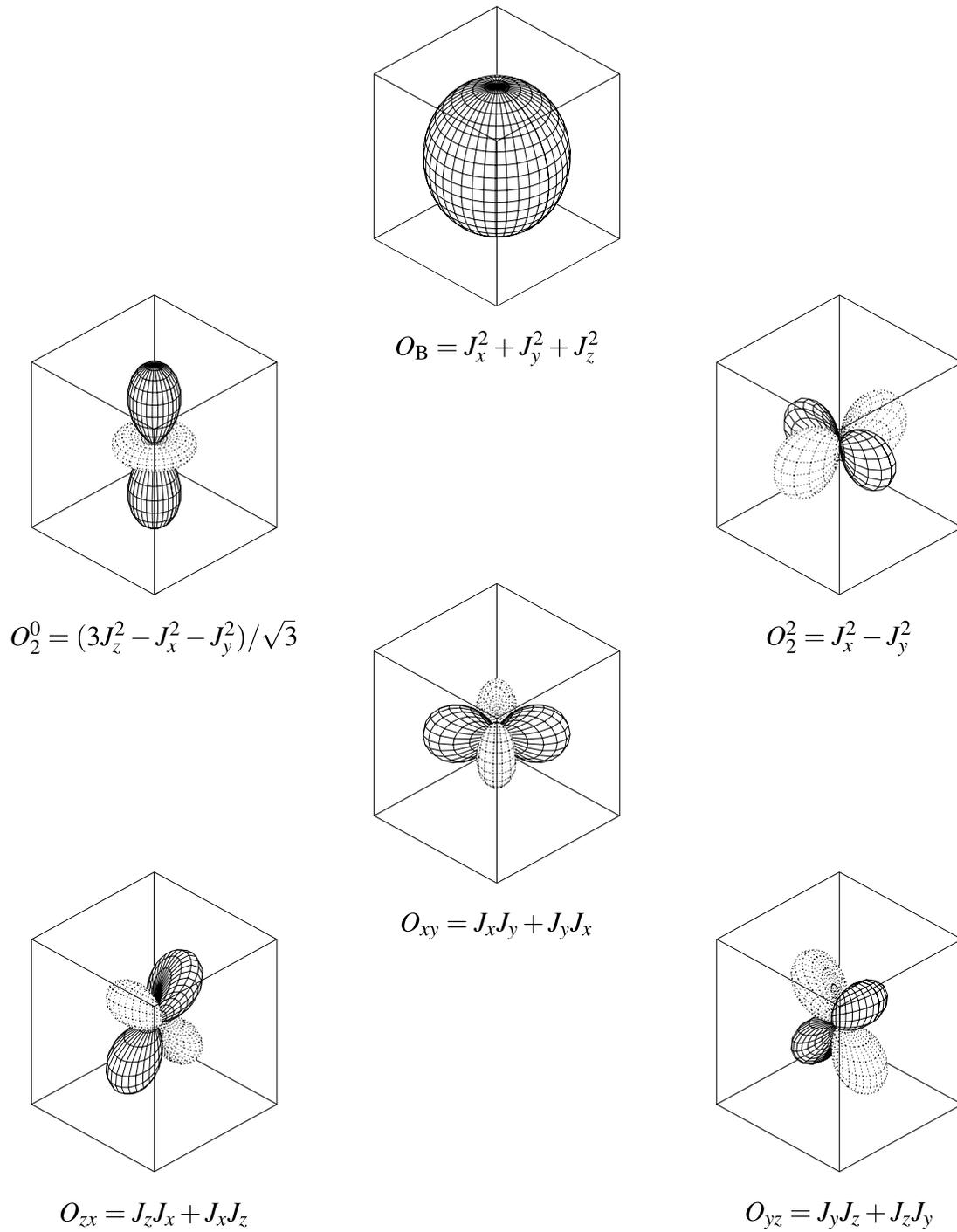


図 1.1: 四極子モーメントの電荷分布.

1.3 希土類化合物 DyCu および DyAg の磁性

結晶場基底状態が Γ_1 対称性, Γ_3 対称性または Γ_5 対称性を有する場合, 希土類イオンは磁気モーメント J_x, J_y, J_z のほかに, 四極子モーメント O_B (Γ_1 対称性), O_2^0, O_2^2 (Γ_3 対称性) または O_{yz}, O_{zx}, O_{xy} (Γ_5 対称性) を有する. この際, 交換相互作用と四極子相互作用が共存することになる. この交換相互作用と四極子相互作用の共存によって, 複雑な磁気構造を示す物質として, 希土類化合物 DyCu および DyAg が挙げられる. 本論文では, DyCu および DyAg の磁性に及ぼす交換相互作用と四極子相互作用の影響について報告する. 以下では, これまでに報告されている DyCu および DyAg の研究結果について概観するとともに, いまだ解決されていない問題および本研究の目的について述べる.

希土類化合物 DyCu および DyAg は立方晶 CsCl 型 (空間群 $Pm\bar{3}m$) の比較的単純な結晶構造を有し, かつ, 基底状態の磁気構造は, 磁気モーメントが4つの等価な $\langle 111 \rangle$ を向いた反強磁性構造である. この磁気構造は以下の3次元の Fourier 級数展開式として与えられる triple- q 構造である.

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{S}_1 \exp(i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_i) + \mathbf{S}_2 \exp(i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_i) + \mathbf{S}_3 \exp(i\mathbf{q}_3 \mathbf{r}_i) \quad (1.3)$$

ここで, $\mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i の磁気モーメント, $\mathbf{S}_1 = [\frac{1}{\sqrt{3}} 0 0]$, $\mathbf{S}_2 = [0 \frac{1}{\sqrt{3}} 0]$, $\mathbf{S}_3 = [0 0 \frac{1}{\sqrt{3}}]$ は磁気モーメントの反強磁性成分であり, $\mathbf{q}_1 = [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$, $\mathbf{q}_2 = [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$, $\mathbf{q}_3 = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \frac{2\pi}{a}$ (a は格子定数) は磁気構造の伝播ベクトルである [4-8]. 図 1.2 に DyCu と DyAg の結晶構造および磁気構造を示す. 一般に, DyCu や DyAg のような対称性の高い結晶構造を有する化合物では, 交換相互作用のみを考慮した場合, single- q 構造, double- q 構造および triple- q 構造の反強磁性構造は縮退する. これらの縮退を解くためにはさらに高次の相互作用, すなわち, 四極子相互作用を考慮しなければならない [1,9]. したがって, DyCu および DyAg の磁性には交換相互作用のほかに四極子相互作用が重要な役割を果たしていることが予想される. これまでに, DyCu および DyAg の磁性に及ぼす交換相互作用および四極子相互作用の影響を明らかにするために, 多くの研究がなされている.

Aléonard らは最大印加磁場 20 T のパルス磁場を用いて, DyCu の主要 3 軸の磁化測定を行い, $\mathbf{H} \parallel [001]$ では 2 段階, $\mathbf{H} \parallel [110]$ および $\mathbf{H} \parallel [111]$ ではそれぞれ, 1 段階の異方的なメタ磁性を確認した [8]. Amara らは, 最大印加磁場 16 T の超伝導マグネットを用いて, DyCu の主要 3 軸の磁気相図について詳細な調査を行うとともに, 中性子回折により,

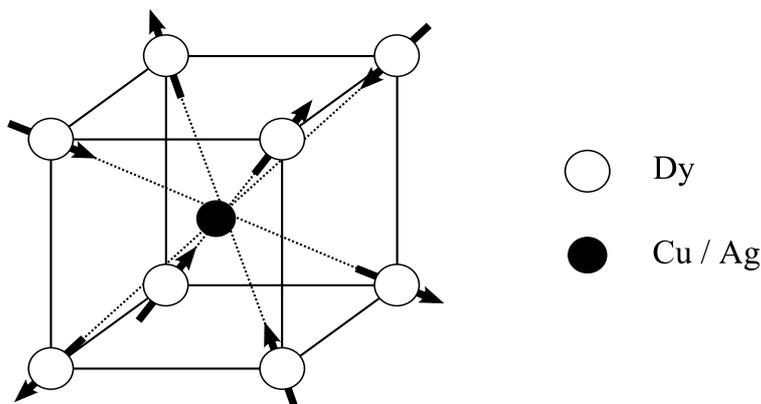


図 1.2: DyCu と DyAg の結晶構造および磁気構造.

$H \parallel [001]$ の第 1 磁場誘起メタ磁性相および第 2 磁場誘起メタ磁性相の磁気構造を決定した [11]. しかしながら, Aléonard らおよび Amara らの測定では発生可能な磁場が低く, 飽和に至るまでの全磁化過程の測定が行われていなかった. そこで, Kakeya らは最大印加磁場 60 T のパルス磁場を用いて, DyCu の主要 3 軸の磁化測定を行い, 図 1.3 に示すような, $H \parallel [001]$ では 2 段階, $H \parallel [110]$ では 3 段階, $H \parallel [111]$ では 4 段階の異方的な多段階メタ磁性を確認した [12].

DyAg については, Morin & Date グループが最大印加磁場 40 T のパルス磁場を用いて主要 3 軸の磁化測定を行い, DyCu と同様に, $H \parallel [001]$ では 2 段階, $H \parallel [110]$ では 3 段階, $H \parallel [111]$ では 4 段階の異方的な多段階メタ磁性を確認するとともに, 各メタ磁性相の磁気構造モデルを提案した [13-15]. Ubukata らは, パルス磁場を用いた DyAg の磁場中中性子回折を行い, Morin & Date グループが提案した磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルの妥当性を評価し, $H \parallel [001]$ の第 1, 第 2 磁場誘起メタ磁性相の磁気構造を決定した [16,17]. また, Morin & Date グループの磁化測定は飽和に至るまでの全磁化過程が得られていなかったため, Yoshii らは, DyAg の主要 3 軸の磁化過程の再測定を行い, 図 1.4 に示すような, $H \parallel [001]$ では 2 段階, $H \parallel [110]$ では 3 段階, $H \parallel [111]$ では 4 段階の多段階メタ磁性を確認した [18].

このように, DyCu および DyAg は, 磁場印加にともない異方的な多段階のメタ磁性を示す. 交換相互作用のみを考慮した場合, このような複雑な多段階メタ磁性を説明することはできない. したがって, DyCu および DyAg のメタ磁性には, 交換相互作用のほかに四極子相互作用が重要な役割を果たしていることが予想される. また, これまでの研究から DyCu

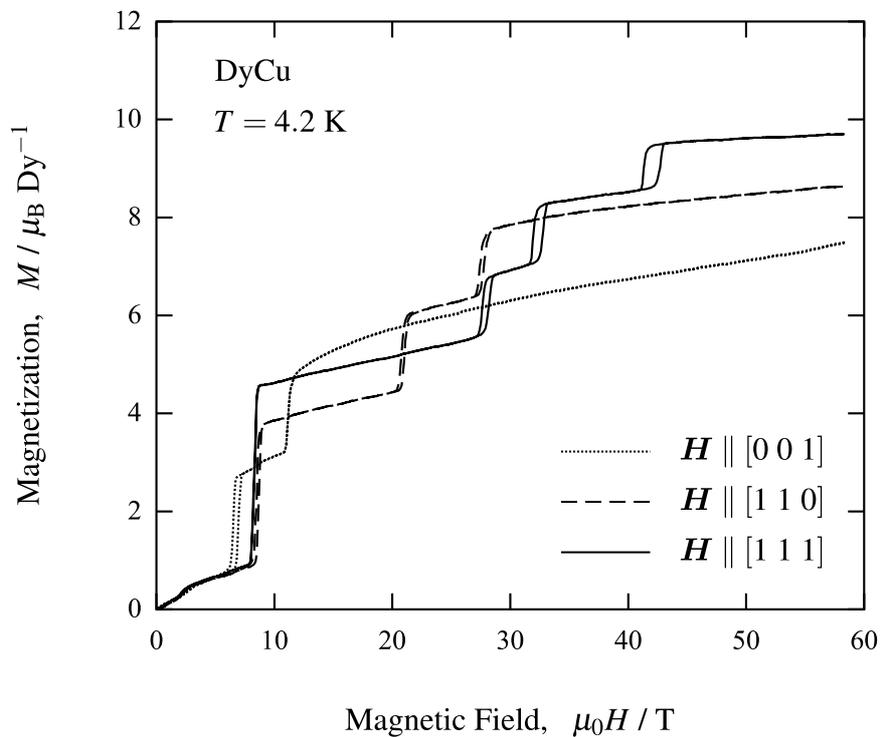


図 1.3: DyCu の異方的な多段階メタ磁性.

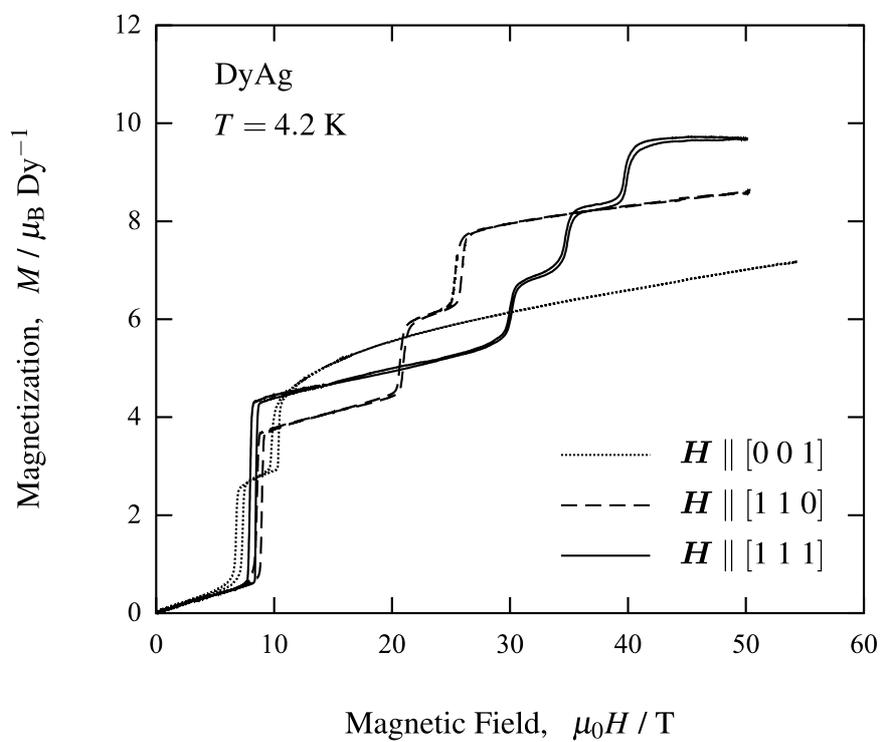


図 1.4: DyAg の異方的な多段階メタ磁性.

および DyAg の多段階メタ磁性は同様の機構によって起きていることが予想される。このことは、メタ磁性に果たす四極子相互作用の役割りを明らかにする際、両化合物を相補的に利用することが可能であることを意味しており、大きな優位性を有している。本研究の目的は、DyCu および DyAg の四極子相互作用について解析を行い、異方的な多段階メタ磁性に及ぼす四極子相互作用の影響を定量的に説明することであり、希土類化合物の磁性と四極子相互作用の関係について理解を深めることである。本研究の目的を遂行するにあたり、解決しなければならない問題を以下に列挙する。

[問題点]

- Dy³⁺ イオンの局在性についての確認が十分ではない。
- 結晶場基底状態がまだ明確ではない。
- 四極子相互作用の対称性が明確には決定されていない。
- 磁場誘起メタ磁性相の磁気構造および四極子構造が決定されていない。
- 交換相互作用および四極子相互作用係数の定量的な解析がなされていない。

1.4 本論文の構成

本論文は以下に示す7章により構成される。

第1章では、四極子モーメントおよび四極子相互作用について述べるとともに、これまでに報告されている希土類化合物 DyCu および DyAg の磁性について概観し、いまだ解決されていない問題点および本研究の目的について述べた。

第2章では、DyCu および DyAg の磁氣的性質、電氣的性質および熱的性質の測定結果について述べるとともに、両化合物の 4f 電子と伝導電子の量子状態および相関について考察し、Dy³⁺ イオンの局在性を確認する。

第3章では、DyAg およびその希釈系 Dy_xY_{1-x}Ag の比熱測定を行い、比熱測定から得られた結晶場解析の結果について述べるとともに、Dy³⁺ イオンの結晶場基底状態を決定する。

第4章では、DyCu の弾性定数測定の結果について述べるとともに、四極子相互作用の対称性について考察する。

第5章では、DyCu の定常磁場中中性子回折の結果について述べる。また、中性子回折の結果から、 $H \parallel [1\ 1\ 1]$ の第1磁場誘起相の磁気構造を決定する。

第6章では、第2章から第5章までの実験結果をもとに、DyCuおよびDyAgのメタ磁性転移磁場から交換相互作用係数と四極子相互作用係数を算出する。また、これまでに得られた実験結果の妥当性を評価するとともに、磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルおよび四極子構造モデルを提案し、メタ磁性の定量的な解析を行う。

第7章では、本研究により得られた成果の総括を行う。

参考文献

- [1] P. Morin, D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials* ed. K. Buschow E. Wohlfarth (Elsevier, Amsterdam 1990) Vol.5, p.1.
- [2] B. Lüthi: *Dynamical Properties of Solids* ed. G. Horton, A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol.3, p.245.
- [3] P. Levy: *J. Phys. C* **6** (1973) 3545.
- [4] G. Arnold, N. Nereson, C. Olsen: *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4041.
- [5] M. Wintenberger, R. Chamard-Bois, M. Belakhovsky, J. Pierre: *Phys. Stat. Sol. (b)* **48** (1971) 705.
- [6] M. Belakhovsky, J. Pierre: *Sol. Stat. Comm.* **9** (1971) 1409.
- [7] P. Morin, J. Pierre: *Phys. Stat. Sol. (a)* **21** (1974) 161.
- [8] P. Morin, D. Schmitt: *J. Magn. Magn. Mater.* **21** (1980) 243.
- [9] M. Amara, P. Morin: *Physica B* **205** (1995) 379.
- [10] R. Aléonard, P. Morin, J. Rouchy: *J. Magn. Magn. Mater.* **46** (1984) 233.
- [11] M. Amara, P. Morin, F. Bourdaro: *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 7441.
- [12] I. Kakeya, T. Kakeshita, K. Kindo, Y. Yamamoto, T. Saburi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1025.
- [13] A. Yamagishi, K. Yonenobu, O. Kondo, P. Morin, M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **90-91** (1990) 51.
- [14] O. Kondo: Ph.D thesis Osaka Univ. (1993)
- [15] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.

[16] K. Ubukata, T. Bokui, M. Arai, M. Mino, P. Morin, M. Motokawa: *Physica B* **201** (1994) 163.

[17] K. Ubukata, M. Arai, M. Fujita, M. Mino, T. Bokui, P. Morin, M. Motokawa: *Physica B* **213-214** (1995) 1022.

[18] S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita, K. Kindo: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2582.

第2章 基礎物性

2.1 緒言

希土類化合物の磁性は、比較的良好に局在した $4f$ 電子とバンドを形成している伝導電子が絡み合っ織りなす強相関電子系として理解される。したがって、様々な物性値を広い温度範囲にわたって詳細に測定し、 $4f$ 電子と伝導電子の量子状態および相互作用について調査することが重要となる。本章では、DyCu および DyAg の磁氣的性質、電氣的性質および熱的性質を測定し、両化合物の $4f$ 電子と伝導電子の量子状態および相互作用について考察することを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

Dy (99.9 %) と Cu (99.99 %) および Ag (99.999 %) をそれぞれが等原子比組成となるように秤量した後、アーク溶解により DyCu および DyAg の棒状インゴットとボタン状インゴットを作製した。棒状インゴットからは浮遊帯域溶融法 (FZ 法: Floating Zone method) によって単結晶試料を育成した。また、得られた試料が DyCu および DyAg の単相であることを確認するために、ボタン状インゴットから切り出した多結晶試料を用いて、X 線回折を行った。X 線回折には理学社の RINT2500 を用い、線源には Cu 管球 (電圧 40 kV, 電流 200 mA) を用いた。測定方法は $2\theta/\theta$ 法とし、 $2\theta = 20 \sim 100 \text{ deg}$ の角度範囲において測定を行った。なお、測定温度は室温とした。

2.2.2 磁氣的性質

DyCu および DyAg の磁氣的性質を調査するために、帯磁率 (磁化率) 測定を行った。帯磁率測定は Quantum Design 社の MPMS (Magnetic Property Measurement System) によって、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer)

を用いた磁化測定法を行った。印加磁場方向は $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$ とし、印加磁場は $0.1\ \text{T}$ とした。測定温度範囲は $2 \sim 300\ \text{K}$ とした。

2.2.3 電気的性質

DyCu および DyAg の電気的性質を調査するために、多結晶試料の電気抵抗率測定を行った。抵抗率測定は Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて、交流4端子法よって行った。バイアス電流は $200\ \text{mA}$ 、周波数は $10\ \text{Hz}$ とし、測定温度範囲は $2 \sim 300\ \text{K}$ とした。

2.2.4 熱的性質

DyCu および DyAg の熱的性質を調査するために、比熱測定を行った。比熱測定は PPMS (Quantum Design 社) を用いて、緩和法により行った。測定温度範囲は $2 \sim 295\ \text{K}$ とした。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 X線回折

DyCu および DyAg の X線回折プロファイルを図 2.1 と図 2.2 に示す。すべての回折ピークを空間群 $Pm\bar{3}m$ (DyCu および DyAg) と空間群 $Ia\bar{3}$ (Dy_2O_3) によって指数付けすることができる [1]。また、それ以外の Dy, Cu, Ag, DyCu_2 , DyAg_2 などの回折ピークは存在しない。これらの結果は、得られた試料が DyCu および DyAg の単相であることを示している。なお、X線回折により得られた DyCu および DyAg のそれぞれの格子定数は、 $a = 0.348\ \text{nm}$ と $a = 0.361\ \text{nm}$ である。

2.3.2 帯磁率測定

図 2.3(a) に DyCu の帯磁率の温度依存性を、図 2.4(a) に DyAg の帯磁率の温度依存性を示す。ただし、DyCu および DyAg とともに、 $\mathbf{H} \parallel [0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$ の間に差異が確認されなかったため、 $\mathbf{H} \parallel [0\ 0\ 1]$ の帯磁率のみを示す。図 2.3(a) からわかるように、DyCu の磁気秩序温度 (Néel 温度) は $T_N = 62.0\ \text{K}$ であり、これまでに報告されている温度とよく一致する [2-4]。同様に、図 2.4(a) から、DyAg の Néel 温度が $T_N = 55.0\ \text{K}$ であることが確認でき

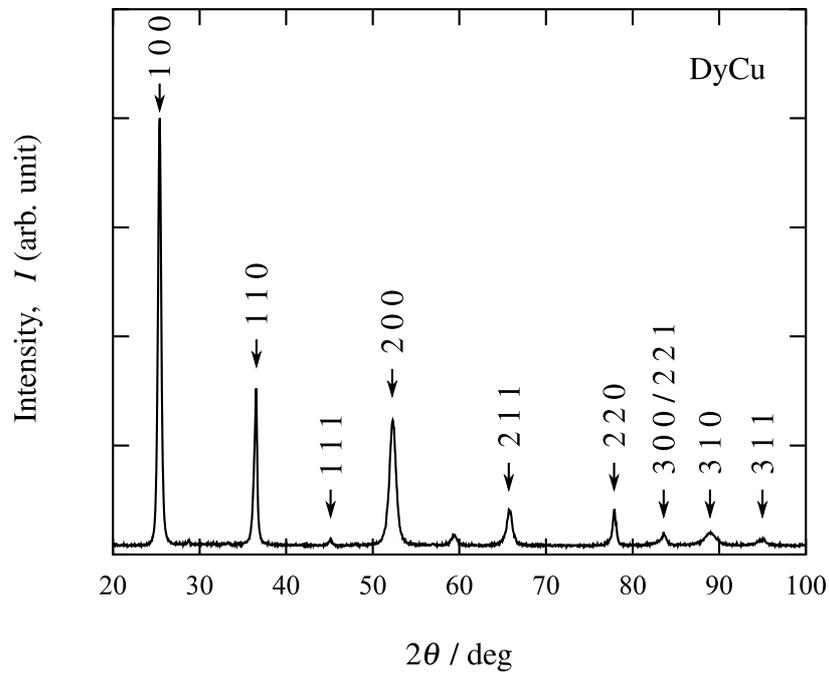


図 2.1: DyCu 多結晶試料の X 線回折プロファイル.

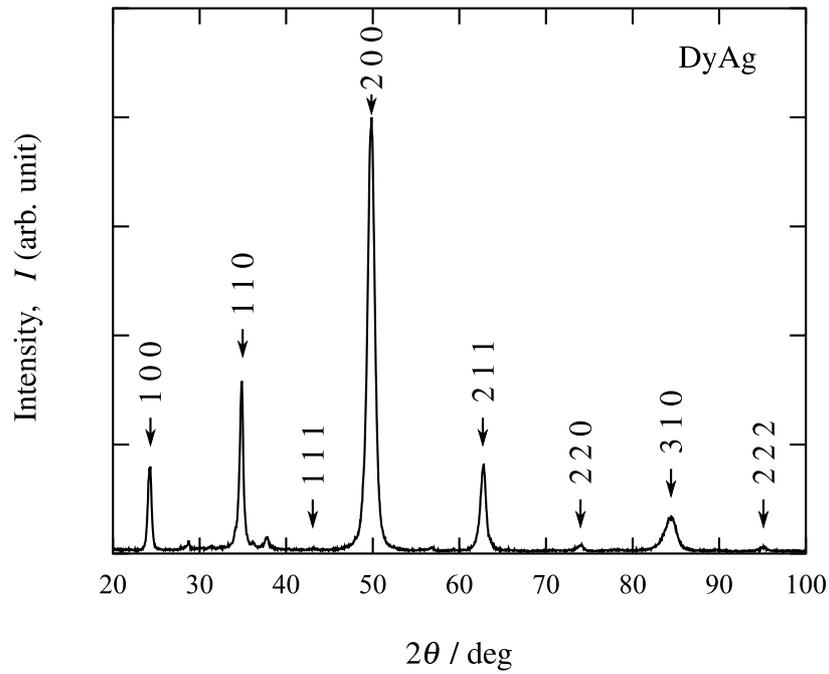


図 2.2: DyAg 多結晶試料の X 線回折プロファイル.

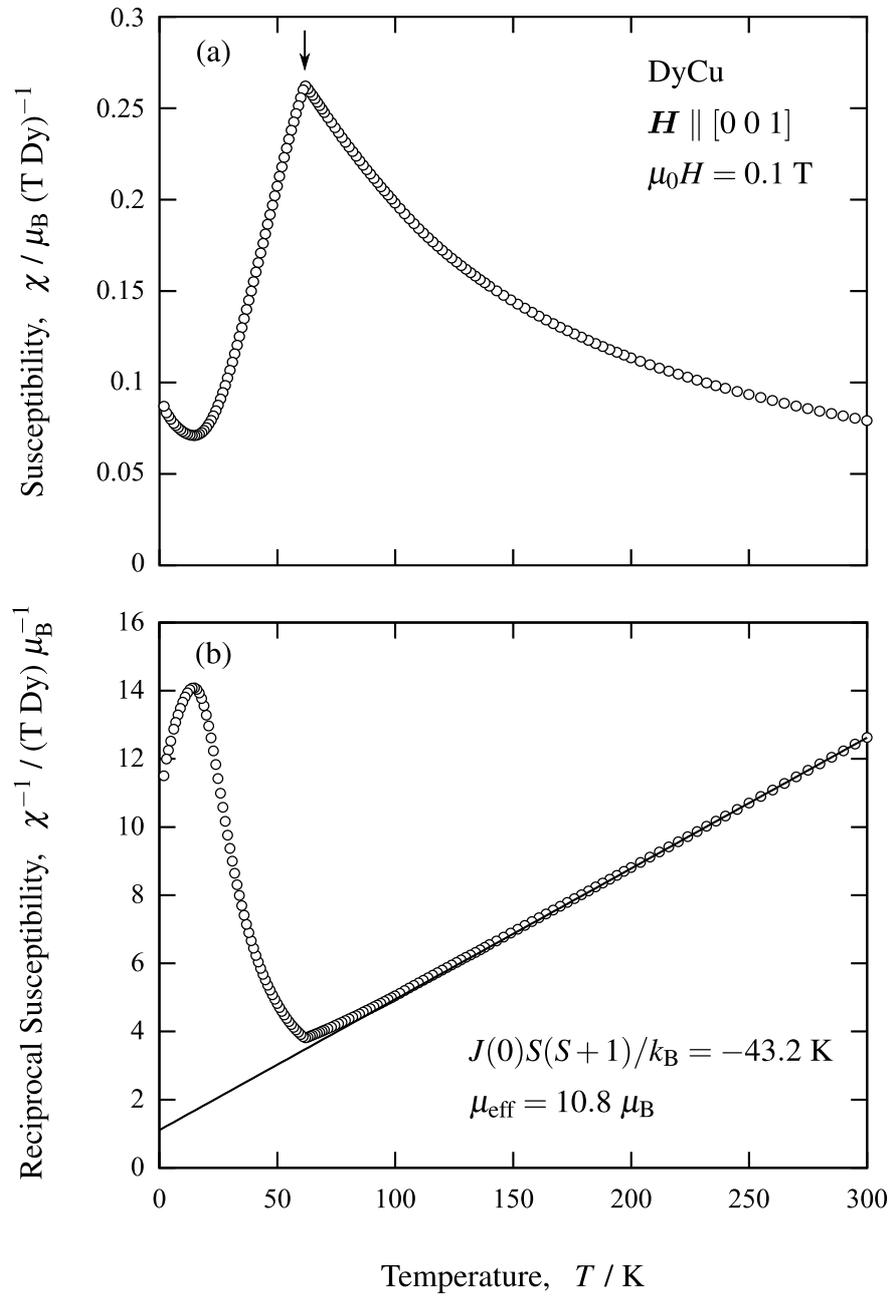


図 2.3: DyCu の (a) 帯磁率および (b) 逆帯磁率の温度依存性。

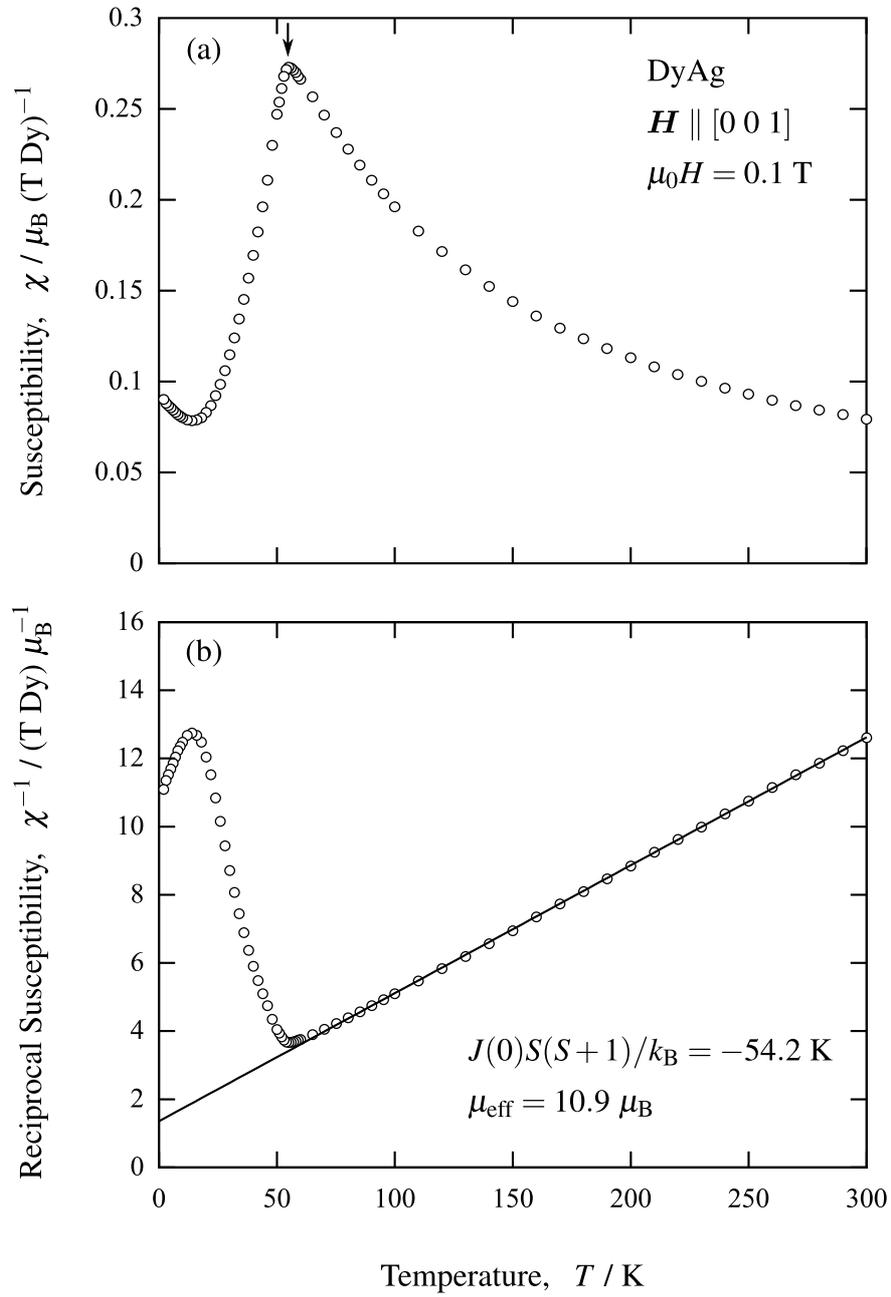


図 2.4: DyAg の帯磁率および逆帯磁率の温度依存性.

る [5-7]. しかしながら, 図 2.4 からは, これまでに報告されている T_1 転移 (triple- q 構造相 \leftrightarrow double- q 構造相) および T_2 転移 (double- q 構造相 \leftrightarrow incommensurate 構造相) に対応する帯磁率の変化を確認することはできない. なお, 両図の $T \sim 20$ K から低温において, Dy_2O_3 の常磁性成分による増加が確認できる.

ここで, 常磁性領域の逆帯磁率の温度依存性から交換相互作用係数 $J(0)$ を算出する. 一般に, 磁性体の常磁性帯磁率は以下の式で与えられる.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{mag}}} \quad (2.1)$$

ここで, C は Curie 定数, θ_{mag} は常磁性 Curie 温度であり, それぞれ,

$$C = (g_J \mu_B)^2 S(S+1)/3k_B \quad (2.2)$$

$$\theta_{\text{mag}} = 2J(0)S(S+1)/3k_B \quad (2.3)$$

で与えられる. (2.2) 式および (2.3) 式中の g_J は Landé 因子, S は磁気量子数, μ_B は Bohr 磁子, k_B は Boltzmann 定数である. (2.1) 式の帯磁率の温度依存性から逆帯磁率 χ^{-1} が $T - \theta_M$ に比例していることがわかる (Curie-Weiss の法則). DyCu および DyAg の逆帯磁率の温度依存性を図 2.3(b) と図 2.4(b) に示す. 両図からわかるように, DyCu と DyAg とともに, $T \geq 200$ K の温度範囲において, 逆帯磁率が温度に対して直線的に増加している. これらの領域を (2.1) 式によって解析し, 交換相互作用係数を以下のように求めることができる.

$$\text{DyCu:} \quad J(0)S(S+1)/k_B = -43.2 \text{ K}$$

$$\text{DyAg:} \quad J(0)S(S+1)/k_B = -54.2 \text{ K}$$

これらの値については第 6 章で考察する. このとき同時に得られる DyCu および DyAg の有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ は, それぞれ, $\mu_{\text{eff}} = 10.8 \mu_B$, $\mu_{\text{eff}} = 10.9 \mu_B$ である. これらの値は Dy^{3+} 自由イオンの $\mu_{\text{eff}} = 10.65 \mu_B$ とほぼ一致しており, DyCu および DyAg の Dy が Dy^{3+} 自由イオンに近い状態をとることを示唆している.

2.3.3 抵抗率測定

図 2.5, 図 2.6 に DyCu および DyAg の抵抗率の温度依存性を示す. 図 2.5 からわかるように, DyCu の Néel 温度 ($T_N = 62.0$ K) において, 抵抗率の温度に対する傾きが変化している

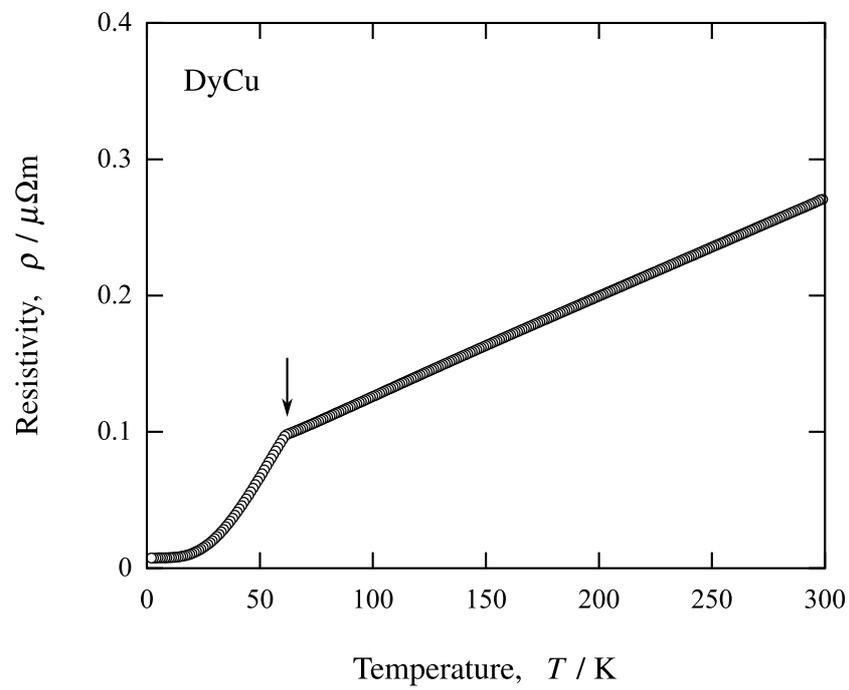


図 2.5: DyCu の抵抗率の温度依存性.

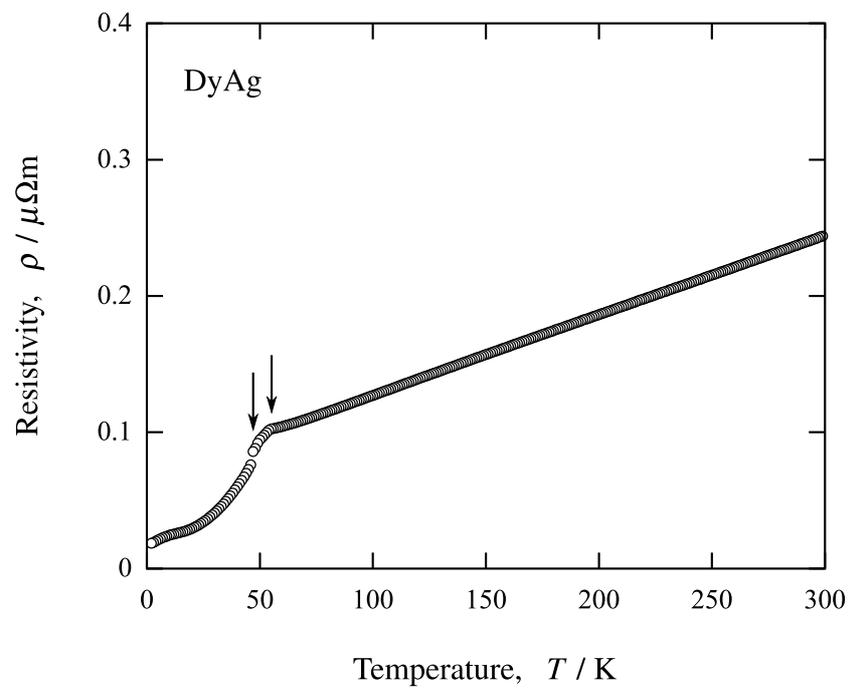


図 2.6: DyAg の抵抗率の温度依存性.

[2-4]. 図 2.6 についても同様に, $T_N = 55.0 \text{ K}$ において傾きの変化を確認することができる [5-7]. また, $T_1 = 47.0 \text{ K}$ において抵抗率の不連続点を確認することができる [5-7]. しかしながら, T_2 転移に対応する抵抗率の変化を確認することはできない. 図 2.5 と図 2.6 を比較すると, DyCu および DyAg の抵抗率はすべての温度において同程度であり, 伝導電子密度がほぼ等しいとを意味している. Dy は 3 個の電子を伝導電子として放出し, Dy^{3+} 自由イオンに近い状態にあるので (前小節参照), Cu および Ag が伝導電子として放出する電子数が同数であることを示唆している.

2.3.4 比熱測定

DyCu および DyAg の比熱の温度依存性を図 2.7 と図 2.8 に示す. 図 2.7 からわかるように, DyCu の磁気秩序転移 ($T_N = 62.0 \text{ K}$) にともない典型的な 2 次転移による λ 型ピークを確認することができる [2-4]. 図 2.8 の DyAg についても同様に, 磁気秩序転移 ($T_N = 55.0 \text{ K}$) にともなう典型的な λ 型ピークを確認することができる [5-7]. また, 図 2.8 からは, DyAg の T_1 転移 ($T_1 = 48.0 \text{ K}$) に対応した δ 関数型ピークおよび T_2 転移 ($T_2 = 49.0 \text{ K}$) に対応した λ 型ピークを確認することができる [6,7]. T_1 転移は, δ 関数型ピークを有することから, 1 次転移であると推論される. この推論は, 前小節の抵抗率の温度曲線が T_1 転移温度において不連続点を有することと一致する. なお, T_2 転移は λ 型ピークを有するため, 典型的な 2 次転移だと考えられる.

ここで, 低温領域の比熱の温度依存性から伝導電子の有効質量 m^* を算出する. 一般に, 磁性体の (全) 比熱は以下の式で与えられる.

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{el}} + C_{\text{ph}} + C_{\text{mag}} \quad (2.4)$$

第 1 項の C_{el} は (伝導) 電子比熱であり, 以下の式で与えられる.

$$\begin{aligned} C_{\text{el}} &= \frac{2\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T \\ &= \gamma T \end{aligned} \quad (2.5)$$

$D(\epsilon_F)$ は Fermi エネルギーにおける状態密度であり, γ は電子比熱係数 (Sommerfeld 係数) である. ここで自由電子気体モデルを適用すると, $D(\epsilon_F)$ および ϵ_F は,

$$D(\epsilon_F) = (3/2)\epsilon_F \quad (2.6)$$

$$\epsilon_F = (\hbar^2 k_F^2)/(2m_{\text{el}}) \quad (2.7)$$

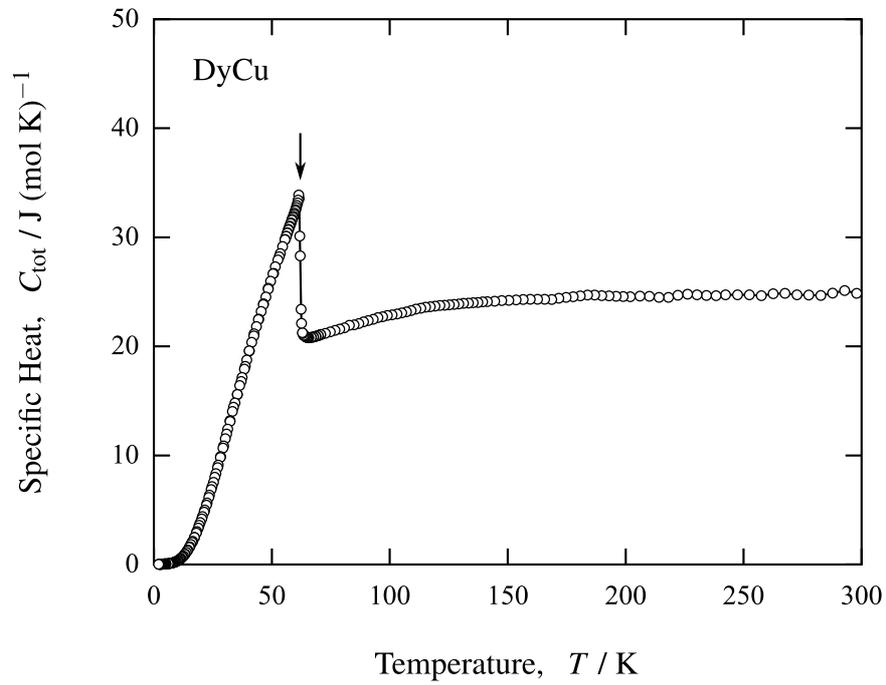


図 2.7: DyCu の比熱の温度依存性.

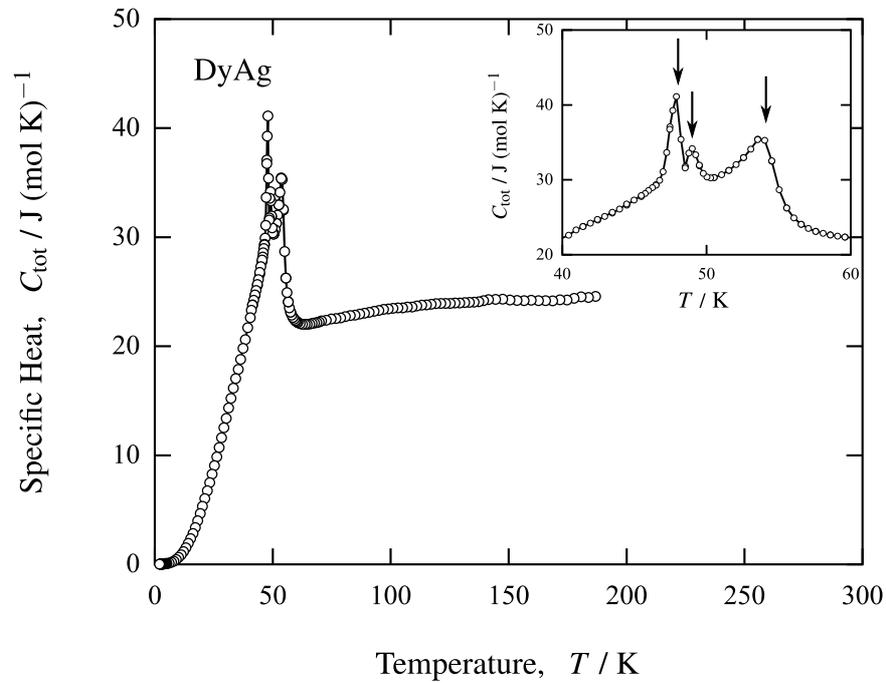


図 2.8: DyAg の比熱の温度依存性.

で与えられる。 \hbar は Dirac 定数, m_{el} は自由電子の質量であり, k_{F} は以下の式により算出される Fermi 半径である.

$$k_{\text{F}} = (3\pi^2 N)^{\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

ここで, N は単位体積あたりの電子数である. 伝導電子の電子比熱は (2.5) 式~(2.8) 式中の m_{el} を有効質量 m_{el}^* で置き換えた式によって定義される. すなわち,

$$C_{\text{el}} = \frac{\pi^2 k_{\text{B}}^2}{\hbar^2} \frac{m_{\text{el}}^*}{(3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}}} T \quad (2.9)$$

で定義される.

(2.4) 式の第2項の C_{ph} は格子比熱であり, Debye モデルを用いると,

$$C_{\text{ph}} = 9k_{\text{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.10)$$

で与えられる. ただし, Θ_{D} は Debye 温度である. ここで, $T \ll \Theta_{\text{D}}$ に限定すると,

$$C_{\text{ph}} \sim \frac{12\pi^4}{5} k_{\text{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 = \beta T^3 \quad (2.11)$$

と近似することができる.

(2.4) 式の第3項の C_{mag} は磁気比熱であり, ここでは反強磁性体の場合についてのみ述べる. 十分低温 ($T \ll T_{\text{N}}$) を仮定すると, 長波長のマグノンのみを考慮すればよい. 反強磁性マグノンの分散は $\hbar\omega \sim D'q$ で表される. ここで $D' = -4JSa$ であり, J は交換相互作用係数, S はスピンの大きさ, a は格子定数である. したがって, 反強磁性体の単位体積あたりの内部エネルギー E_{mag} は,

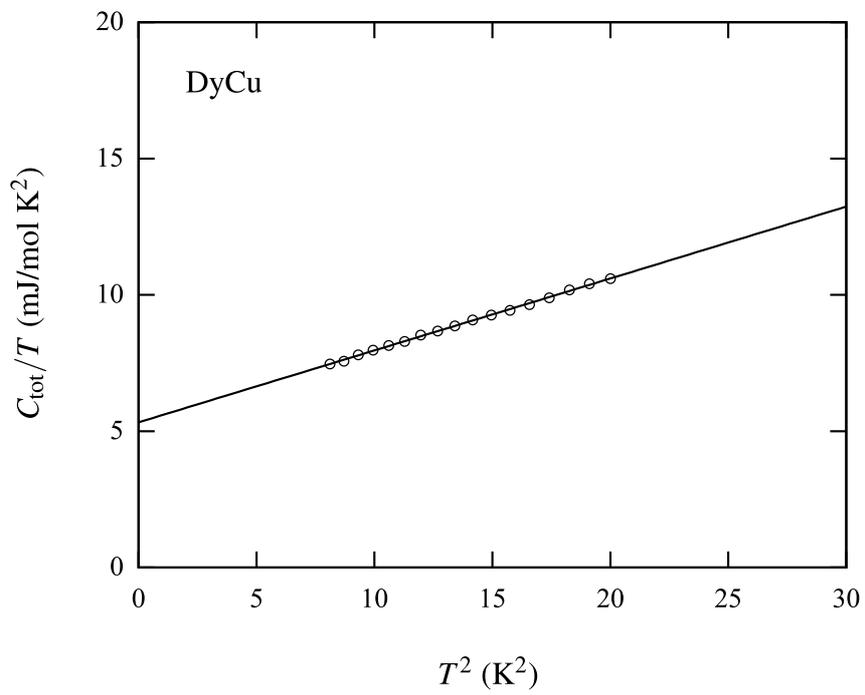
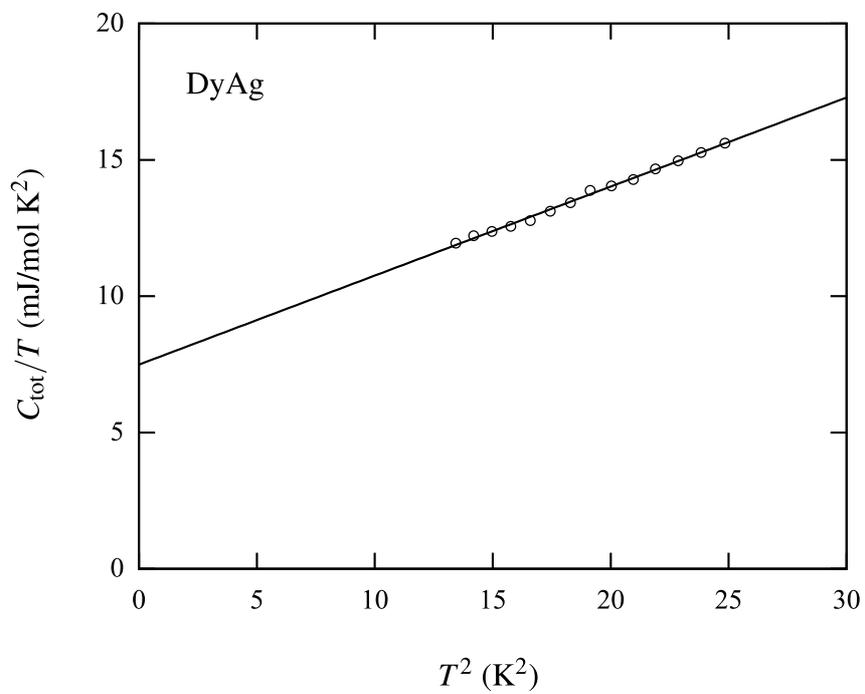
$$E_{\text{mag}} = \frac{1}{2\pi^2} D' \left(\frac{k_{\text{B}} T}{D'} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.12)$$

で与えられる. したがって, C_{mag} は,

$$C_{\text{mag}} = \frac{\partial E_{\text{mag}}}{\partial T} = \alpha T^3 \quad (2.13)$$

となり, T^3 に比例する. ただし, α は比例定数である. (2.4) 式, (2.5) 式, (2.11) 式および (2.13) 式から, 十分低温における C_{tot} の温度依存性は,

$$C_{\text{tot}} = \gamma T + (\beta + \alpha) T^3 \quad (2.14)$$

図 2.9: DyCu の C_{tot}/T v.s. T^2 .図 2.10: DyAg の C_{tot}/T v.s. T^2 .

と近似することができる。したがって、 C_{tot}/T v.s. T^2 を解析することによって、 γ すなわち m_{el}^* を求めることができる。図 2.9 と図 2.10 に DyCu および DyAg の C_{tot}/T v.s. T^2 を示す。DyCu および DyAg とともに、直線関係を確認することができる。両図から算出された DyCu および DyAg のそれぞれの伝導電子の有効質量は、 $m_{\text{el}}^* = 1.14 m_{\text{el}}$, $m_{\text{el}}^* = 1.49 m_{\text{el}}$ である。これらの値は自由電子の有効質量とほぼ一致しており、伝導電子が自由電子に近い状態であることを示唆している。すなわち、 $4f$ 電子と伝導電子の相互作用は小さく、あらわに存在しないことを意味する。なお、 m_{el}^* を算出する際に必要とする単位体積あたりの伝導電子数 N は、X線回折から得られた格子定数から体積を求め、さらに、Dy が 3 個の電子を伝導電子として放出し、Cu および Ag が 1 個の電子を伝導電子として放出すると仮定し、伝導電子数を決定することによって算出した。

2.4 結言

DyCu および DyAg の磁氣的性質 (帯磁率)、電氣的性質 (電気抵抗率) および熱的性質 (比熱) の温度依存性を測定し、以下の結言を得た。

- 帯磁率の温度依存性において、DyCu および DyAg の磁気秩序温度 (Néel 温度) が、それぞれ、 $T_N = 62.0$ K と $T_N = 55.0$ K であることを確認した。
- 逆帯磁率の温度依存性を Curie-Weiss 則によって解析した結果、DyCu および DyAg の交換相互作用係数を以下のように算出した。

$$\text{DyCu: } J(0)S(S+1)/k_B = -43.2 \text{ K}$$

$$\text{DyAg: } J(0)S(S+1)/k_B = -54.2 \text{ K}$$

また、このとき同時に得られた有効磁気モーメントはそれぞれ、 $\mu_{\text{eff}} = 10.8 \mu_B$ と $\mu_{\text{eff}} = 10.9 \mu_B$ であり、これらの値は Dy^{3+} 自由イオンの有効磁気モーメント ($\mu_{\text{eff}} = 10.65 \mu_B$) とほぼ一致した。このことから DyCu および DyAg の Dy が Dy^{3+} 自由イオンに近い状態にあると結論付けた。

- DyCu および DyAg のそれぞれの Néel 温度において、抵抗率の温度依存性の傾きが変化することを確認するとともに、DyAg の T_1 転移 (triple- q 構造相 \leftrightarrow double- q 構造相) に対応して、抵抗率が急激に変化することを確認した。

- DyCu および DyAg の抵抗率がすべての温度において、同程度であることから、Cu および Ag が伝導電子として放出する電子数が同数であると推論した。
- DyCu および DyAg のそれぞれの Néel 温度において、比熱が典型的な 2 次転移による λ 型ピークを示すことを確認した。また、DyAg の T_1 転移および T_2 転移 (double- q 構造相 \leftrightarrow incommensurate 構造相) に対応した δ 関数型ピークと λ 型ピークを確認するとともに、 T_1 転移が 1 次転移と推論し、 T_2 転移が 2 次転移であると結論付けた。
- 電子比熱係数から DyCu および DyAg のそれぞれの伝導電子の有効質量を $m_{el}^* = 1.14 m_{el}$, $m_{el}^* = 1.49 m_{el}$ (m_{el} は自由電子の質量) と算出した。これらの値は自由電子の有効質量とほぼ一致しており、これらの結果から、 $4f$ 電子と伝導電子の相互作用があらわに存在しないことを示した。

参考文献

- [1] F. Hanic, M. Hartmanova, G. Knab, A. Urusovskaya and K. Bagdasarov: *Acta. Cryst.* **B40** (1984) 76.
- [2] R. Aléonard, P. Morin, J. Rouchy: *J. Magn. Magn. Mater.* **46** (1984) 233.
- [3] M. Amara, P. Morin, F. Bourdaro: *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 7441.
- [4] I. Kakeya, T. Kakeshita, K. Kindo, Y. Yamamoto, T. Saburi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1025.
- [5] T. Kaneko, H. Yoshida, M. Ohashi, S. Abe: *J. Magn. Magn. Mater.* **70** (1987) 277.
- [6] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.
- [7] S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita, K. Kindo: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2582.

第3章 結晶場の解析

3.1 緒言

DyCu および DyAg は基底状態において、**triple-q** 構造を有する。また、この基底状態の反強磁性相に磁場を印加すると、磁気構造相転移に起因した異方的な多段階メタ磁性を示す。このような複雑な磁気構造および多段階の磁気構造相転移の原因として、交換相互作用のほかに四極子相互作用が重要な役割を果たしていると示唆されている。しかしながら、四極子相互作用の担い手である四極子モーメントの存在については十分な確認がなされていない。四極子モーメントが存在するためには、結晶場基底状態が Γ_1 対称性、 Γ_3 対称性または Γ_5 対称性を有することが必要十分条件となる。したがって、結晶場基底状態の対称性を調査することによって、四極子モーメントの存在を明確にすることができる。

Morin & Amara グループは DyCu および DyAg の結晶場基底状態を決定するために、弾性定数の温度依存性を測定し、結晶場の解析を行った。その結果、彼らは、 Dy^{3+} イオンの結晶場基底状態の対称性が、 Γ_3 対称性と Γ_5 対称性を部分群に有する Γ_8 対称性であると結論付けた (以下、各状態が有する対称性によってその状態を表す)[1,2]。しかしながら、弾性定数のみから決定された結晶場基底状態が一義的であるとは言えない。なぜならば、弾性定数は結晶場準位間の遷移の積分量として与えられる間接的な物理量であるからである。そこで本章では、弾性定数よりも直接的な物理量である比熱によって、結晶場基底状態を決定し、四極子モーメントの存在を明確にすることを目的とする。

3.2 結晶場基底状態と四極子モーメント

希土類イオンが立方晶系、すなわち、 $O_h (m\bar{3}m)$ 群または $T_d (\bar{4}3m)$ 群の結晶場の影響を受ける場合、その結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{CEF} は、

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (3.1)$$

または,

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \left(x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F_4^0} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F_6^0} \right) \quad (3.2)$$

で与えられる [3-5]. ただし, B_4^0 , B_6^0 および W , x は結晶場パラメータであり, 以下の関係式によって相互に変換される.

$$\begin{aligned} B_4^0 F_4^0 &= Wx \\ B_6^0 F_6^0 &= W(1 - |x|) \end{aligned}$$

ここで, F_4^0 , F_6^0 は角運動量量子数 J によって決定される定数である. O_4^0 , O_4^4 は4次の Stevens 等価演算子であり, O_6^0 , O_6^4 は6次の Stevens 等価演算子である. 4次および6次の Stevens 等価演算子はそれぞれ, 角運動量演算子 J_z および昇降演算子 $J_+ = J_x + iJ_y$, $J_- = J_x - iJ_y$ の多項式, すなわち, 以下の式で与えられる.

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1)3J^2(J+1)^2 \\ O_4^4 &= \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 \\ &\quad - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\ O_6^4 &= \frac{1}{4} \left((11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38) \right) \end{aligned}$$

本章では, (3.2) 式の形式の結晶場ハミルトニアンを用いる. 一般に, 希土類化合物の磁性を定量的に理解する際には, 孤立した3価の希土類イオン, すなわち, J 多重項をよい出発点とする. したがって, DyCu および DyAg の場合, Dy³⁺ イオンの J 多重項 (${}^6H_{15/2}$, 16重縮退) を出発点とする. このとき, (3.2) 式の結晶場ハミルトニアンは,

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \left(x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{60} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{13860} \right) \quad (3.3)$$

で与えられる 16×16 行列となる. ここで, $J = 15/2$ の場合, $F_4 = 60$ および $F_6 = 13860$ である. 無摂動系の波動関数を $|J = 15/2, J_z\rangle$ ($J_z = -15/2, -13/2, \dots, 15/2$) とし, \mathcal{H}_{CEF} による1次摂動までを考慮すると, 結晶場によって分裂した状態 $|i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, 16$) と, そのエネルギー準位 E_i は, 以下の式で与えられる.

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (3.4)$$

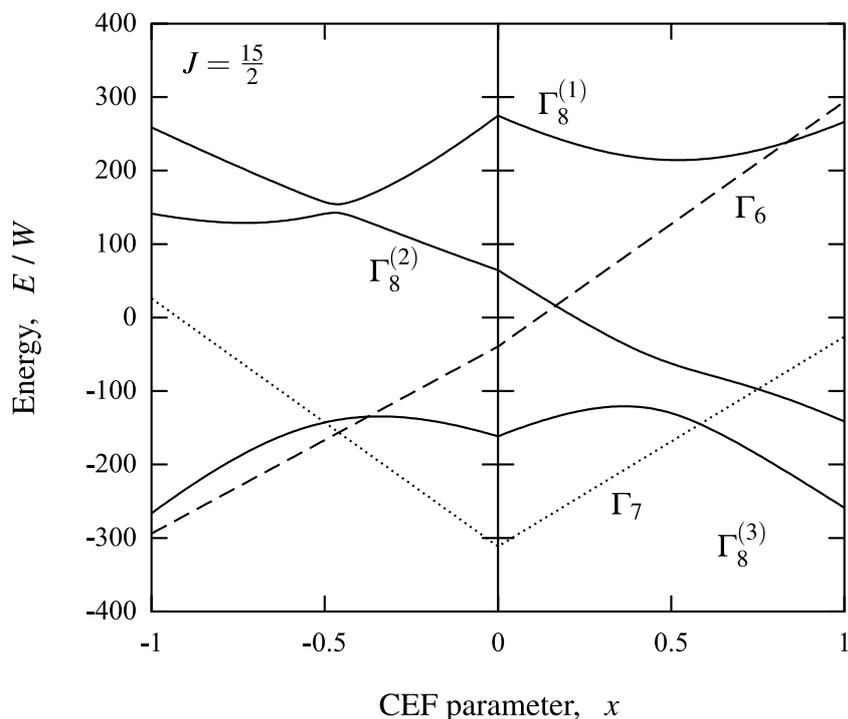


図 3.1: Dy^{3+} イオン ($J = 15/2$) の結晶場分裂.

この固有値・固有ベクトル問題を解くことによって得られた Dy^{3+} イオンの結晶場分裂の様子を図 3.1 に示す. Dy^{3+} イオンの J 多重項 (16 重縮退) は結晶場によって, Γ_6 (2 重縮退) + Γ_7 (2 重縮退) + $3 \times \Gamma_8$ (4 重縮退) に分裂する. ただし, DyCu および DyAg は立方晶 CsCl 型 ($Pm\bar{3}m$) の結晶構造を有するため, すなわち, O_h ($m\bar{3}m$) 群に属するため, W および x には以下の制限が加わる.

$$W < 0 \quad \text{かつ} \quad -1 \leq x < 0 \quad \text{または,} \quad W > 0 \quad \text{かつ} \quad 0 \leq x < 1$$

したがって, Dy^{3+} イオンが取り得る結晶場基底状態は Γ_7 (2 重縮退) または Γ_8 (4 重縮退) のいずれかとなる.

次に, 結晶場基底状態と四極子モーメントの関係について述べる. 第 1 章で述べたように, 四極子モーメントには O_B (Γ_1 対称性), O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性) および O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) が存在する. そのため, 結晶場基底状態が Γ_1 , Γ_3 または Γ_5 の場合, もしくは Γ_3 と Γ_5 を部分群に有する Γ_8 の場合のみ, 希土類イオンは四極子モーメントを有する. DyCu および DyAg の場合, 可能な結晶場基底状態は Γ_7 (2 重縮退) または Γ_8 (4 重縮退) である. したがって, DyCu および DyAg の結晶場基底状態が Γ_8 (4 重縮退) であるか, それとも Γ_7 (2

重縮退)であるかを確認することによって、すなわち、結晶場基底状態が4重縮退であるか、それとも2重縮退であるかを確認することによって、 Dy^{3+} イオンが四極子モーメントを有するかどうかを決定することができる。

3.3 比熱測定による結晶場解析

一般に、希土類化合物の全比熱 C_{tot} は格子による比熱 C_{ph} 、伝導電子による比熱 C_{el} および $4f$ 電子による比熱 C_{4f} からなる。すなわち、

$$C_{tot} = C_{ph} + C_{el} + C_{4f} \quad (3.5)$$

で構成される。第1項の格子比熱 C_{ph} は Debye モデルを用いると、1原子あたり以下の式で与えられる。

$$C_{ph} = 9k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.6)$$

ただし、 Θ_D は Debye 温度、 T は温度、 k_B は Boltzmann 定数である。第2項の伝導電子比熱 C_{el} は以下の式で与えられる。

$$C_{el} = \frac{2\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T \sim \gamma T \quad (3.7)$$

ただし、 $D(\epsilon_F)$ は Fermi エネルギーにおける状態密度であり、 γ は電子比熱係数 (Sommerfeld 係数) である。第3項の $4f$ 電子による比熱 C_{4f} は、さらに、結晶場により分裂したエネルギー準位間の励起による Schottky 比熱 C_{CEF} 、スピン波の励起による磁気比熱 C_{mag} の2つの要素、または、四極子波の励起による四極子比熱 C_{quad} を含めた3つの要素に分解される。すなわち、

$$C_{4f} = C_{CEF} + C_{mag} (+ C_{quad}) \quad (3.8)$$

と分解される。ただし、磁気モーメントおよび四極子モーメントが秩序状態にない場合、磁気比熱および四極子比熱は $C_{mag} \sim 0$ 、 $C_{quad} \sim 0$ となり、(3.8) 式は、

$$C_{4f} \sim C_{CEF} \quad (3.9)$$

と近似することができる。本章では、磁気モーメントおよび四極子モーメントの無秩序相、すなわち、常磁性相の比熱測定を行い、(3.9) 式によって結晶場の解析を行う。以下では、Schottky 比熱および結晶場解析の詳細について述べる。

Dy^{3+} 自由イオンの 16 重縮退が結晶場によって、部分的に解けた場合を考える。結晶場で分裂した状態 $|i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, 16$) のエネルギー準位を E_i とすると、 Dy^{3+} イオン 1 個あたりの結晶場による内部エネルギー E_{CEF} は以下の式で与えられる。

$$E_{\text{CEF}} = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{16} E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)}{\sum_{i=1}^{16} \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (3.10)$$

ただし、状態 $|i\rangle$ は縮退を有するが、総和にはその縮退度も考慮される。比熱は内部エネルギーの温度微分で与えられるので、結晶場分裂による Schottky 比熱は、

$$C_{\text{CEF}} = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)} \right) \quad (3.11)$$

で与えられる。次に、Schottky 比熱による結晶場解析の詳細について述べる。結晶場によって分裂した Dy^{3+} イオンのエントロピー S_{CEF} は、

$$S_{\text{CEF}} = \int_0^T \frac{C_{\text{CEF}}}{T} dT \quad (3.12)$$

と定義される。したがって、比熱測定によって得られた C_{CEF} から、 S_{CEF} を実験的に求めることができる。また、 S_{CEF} は Boltzmann の関係によって、状態数 W_{CEF} と関係付けられる。すなわち、

$$S_{\text{CEF}} = k_{\text{B}} \ln W_{\text{CEF}} \quad (3.13)$$

の関係が成り立つ。本章では、(3.12) 式および (3.13) 式を用いて、 C_{CEF} から W_{CEF} を算出することによって、結晶場基底状態の縮退度 (状態数) を求める。前節より、 DyCu および DyAg が取り得る結晶場基底状態は Γ_8 (4 重縮退) または Γ_7 (2 重縮退) である。したがって、結晶場基底状態の縮退度を求めることによって、結晶場基底状態を決定することができる。すなわち、 DyCu および DyAg が四極子モーメントを有するかどうかを明確にすることができる。

3.4 実験方法

一般に、希土類イオンの結晶場分裂幅は数 K から数百 K となる。したがって、結晶場基底状態を決定するためには、結晶場分裂幅に対応した数 K から数百 K の広い温度範囲にわ

たる比熱測定を必要とする。しかしながら、磁気秩序温度または四極子秩序温度以下では、 C_{mag} および C_{quad} が有限の値を有するため、(3.9)式による解析は不可能である。そこで本章では、磁気秩序温度または四極子秩序温度以下では、非磁性希土類イオンで希釈し、磁気秩序と四極子秩序を抑制した希釈系の比熱測定を行う。非磁性希土類イオンには、 Dy^{3+} イオンとイオン半径がほぼ等しい Y^{3+} イオンを用いた (Dy^{3+} : 175 pm, Y^{3+} : 180 pm)[6]。ただし、 YCu は約 140 K において、立方晶 CsCl 型結晶構造 (空間群 $Pm\bar{3}m$) から斜方晶 FeB 型結晶構造 (空間群 $Pnma$) への構造相転移 (マルテンサイト変態) を有しているため [7], DyCu およびその希釈系 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Cu}$ の比熱測定は意味をなさず、本章では測定を行っていない。

次に、実験方法の詳細について述べる。 Dy (99.9%) および Y (99.9%), Ag (99.999%) を目的組成になるように秤量した後、アーク溶解によって $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 1.00$) のボタン状インゴットを作製し、測定試料を切り出した。比熱測定は Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて緩和法により行った。測定温度範囲は、 DyAg については 2 ~ 100 K とし、 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ については 2 ~ 60 K とした。なお、予備実験の結果、 DyAg の Néel 温度は $T_N = 55.0$ K であった。

3.5 実験結果と考察

3.5.1 DyAg の比熱とエントロピー

図 3.2(a) に DyAg の全比熱 C_{tot} の温度依存性を示す。 $T_1 = 47.9$ K および $T_2 = 49.0$ K, $T_N = 55.0$ K において C_{tot} はピークを示す。これらのピーク温度はそれぞれこれまでに報告されている転移温度とよく一致する。すなわち、 T_1 は triple- q 構造相から double- q 構造相への磁気構造相転移温度を、 T_2 は double- q 構造相から非整合相への磁気構造相転移温度を、 T_N は非整合相から常磁性相への磁気構造相転移温度 (Néel 温度) を示している [8-10]。

次に、結晶場の影響を明確にするために、 C_{tot} から格子比熱 C_{ph} を差し引いた 4f 電子寄与分の比熱 C_{4f} ($= C_{\text{tot}} - C_{\text{ph}}$) を求める。ただし、 DyAg の C_{ph} は同一結晶構造を有する YAg の比熱をもとに、構成原子の質量補正を行い、これを用いた。 DyAg の C_{4f} の温度依存性を図 3.2(b) に示す。また、 C_{4f} から求めた S_{4f} の温度依存性を図 3.2(c) に示す。これらの図からわかるように、 $T \sim T_N$ において、 $S_{4f} \sim k_B \ln 8$ である。この結果は、 Dy^{3+} イオンが $E = 0$ から $E \sim k_B T_N$ のエネルギー範囲内に 8 つの状態数を有することを意味する。次小節ではこの 8 つの状態数の内部構造について解析する。

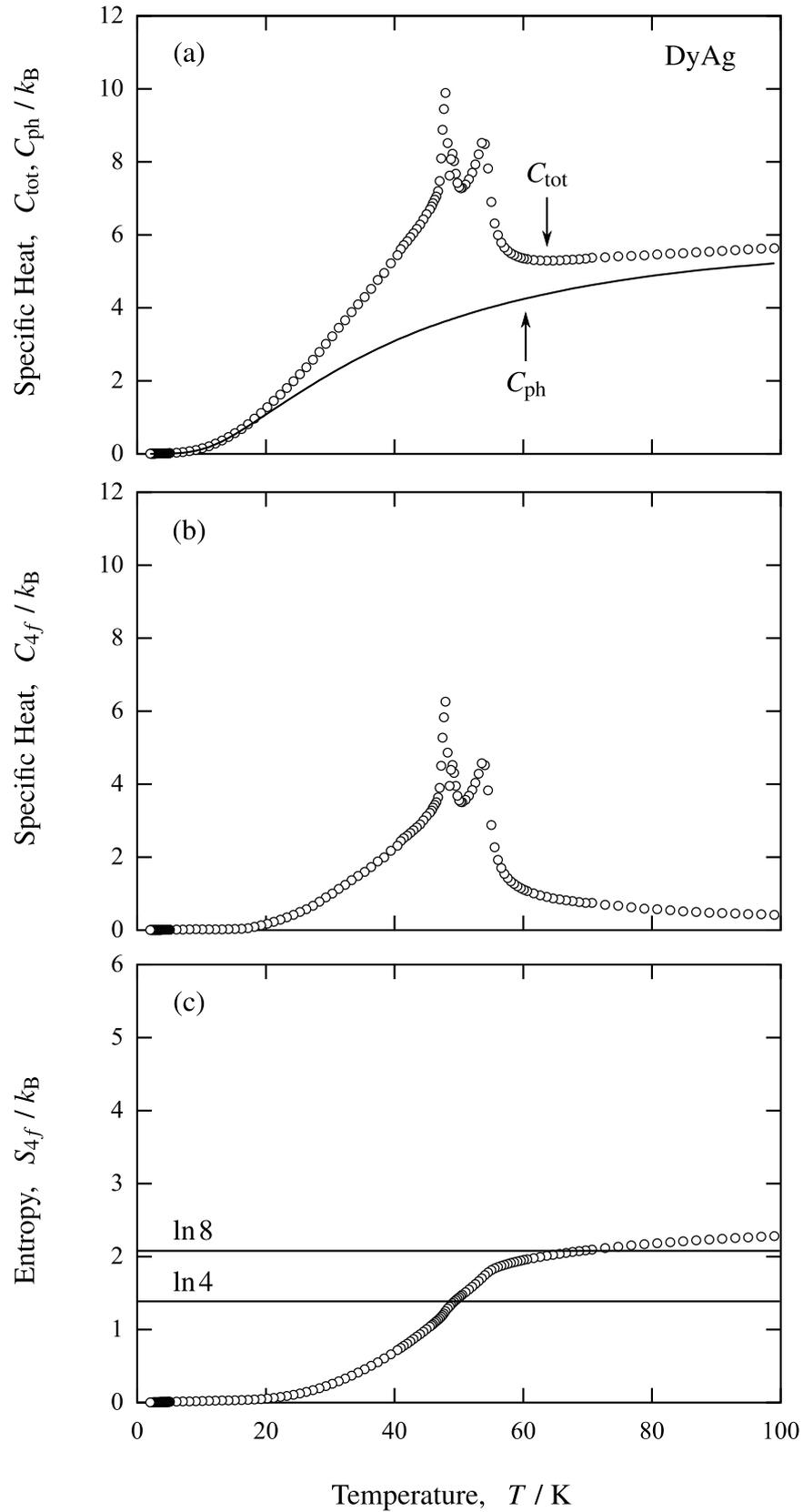


図 3.2: DyAg の (a) 全比熱, (b) 4f 電子寄与分の比熱および (c) 4f 電子寄与分のエントロピーの温度依存性.

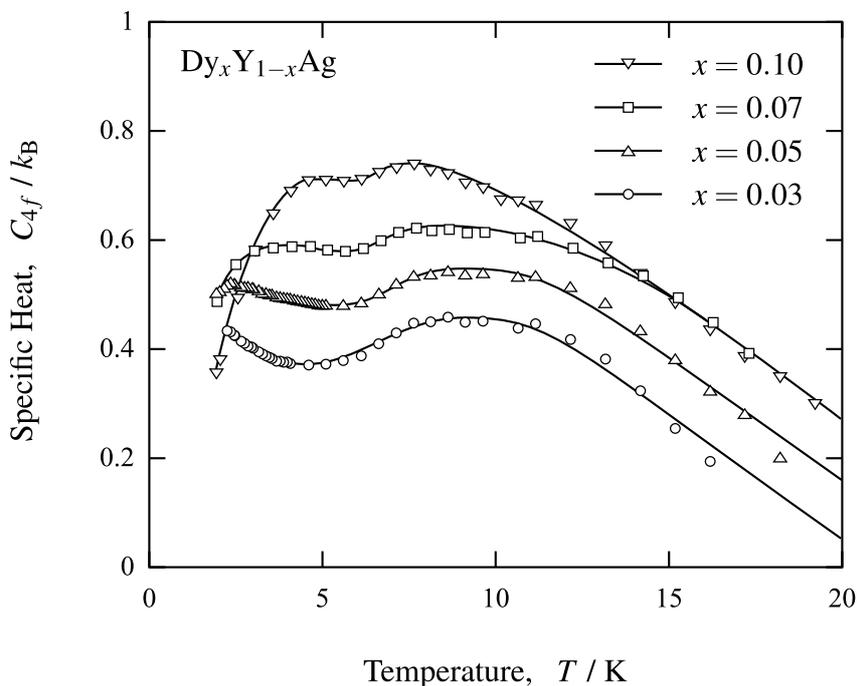


図 3.3: $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の $4f$ 電子寄与分の比熱の温度依存性.

3.5.2 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の比熱とエントロピー

前小節では、 DyAg の比熱およびエントロピーを解析することによって、 Dy^{3+} イオンが $E = 0$ から $E \sim k_B T_N$ のエネルギー範囲に 8 つの状態数を有することを確認した。本小節では、希釈系 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の比熱とエントロピーを解析することによって、この 8 つの状態数の内部構造を明らかにする。図 3.3 に $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の C_{4f} の温度依存性を示す。すべての組成において、 C_{4f} は連続的に変化している。このことは測定温度範囲内において、1 次転移および 2 次転移が存在しないことを意味する。また、どの組成においても 2 つのピークが存在するとともに、高温側ピークよりも高温側にピークは存在しない。低温側ピークは Dy^{3+} イオン濃度の減少にともない、より低温側に移動している。したがって、低温側ピークは Dy^{3+} イオン濃度に依存した交換相互作用または四極子相互作用によるエネルギー準位の分裂に起因していると推論される。一方、高温側ピークは Dy^{3+} イオン濃度の減少にともない、 $T_H \sim 9 \text{ K}$ に漸近することから、結晶場分裂に起因していると考えられる。本章では、結晶場基底状態を決定することを目的としているので、以降は高温側ピークにのみ注目する。

図 3.4 に $\text{Dy}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{Ag}$ の C_{4f} と、高温側ピークに対応するエントロピー変化 ΔS_{4f} を示す。この図からわかるように、 S_{4f} は高温側ピークによって、 $k_B(\ln 8 - \ln 4)$ だけ増加している。

これは高温側ピークに対応する状態数が $W_{\text{CEF}} = 8 - 4 = 4$ であり, その状態が Γ_8 (4重縮退) または $\Gamma_6 + \Gamma_7$ (2重縮退 + 2重縮退) であることを示している. また, $T > T_H$ の温度範囲にピークが存在しないためには, $k_B T_H < E < k_B T$ のエネルギー範囲に他の状態が存在してはならない. したがって, $0 \leq E < k_B T_H$ のエネルギー範囲に4つの状態数が存在する. 図3.1からわかるように, これらの条件を満たすためには, 結晶場パラメータは $W < 0$ かつ $-1 \leq x < 0$ に制限されるとともに, 結晶場基底状態が $\Gamma_8^{(3)}$ (4重縮退), 結晶場第1励起状態が $\Gamma_8^{(2)}$ (4重縮退) と決定される.

3.5.3 エネルギー準位差の解析

結晶場分裂のみを考慮した場合の内部エネルギー E_{CEF} は (3.10) 式で与えられる. また, 結晶場分裂による Schottky 比熱 C_{CEF} は (3.11) 式で与えられる. 本小節では, (3.10) 式および (3.11) 式によって, 結晶場基底状態 $\Gamma_8^{(3)}$ (4重縮退) と結晶場第1励起状態 $\Gamma_8^{(2)}$ のエネルギー準位差を算出する. ただし, $0 \leq E < k_B T$ において, $\Gamma_8^{(3)}$ と $\Gamma_8^{(2)}$ のみが存在し, それ以外の状態が存在しないため, 結晶場第2, 第3および第4励起状態が Schottky 比熱に及ぼす影響は無視する.

$\Gamma_8^{(3)}$ と $\Gamma_8^{(2)}$ のエネルギー準位差を ΔE とすると, E_{CEF} は (3.10) 式より,

$$E_{\text{CEF}} \sim \frac{\Delta E \exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (3.14)$$

で与えられる. したがって, C_{CEF} は,

$$C_{\text{CEF}} = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} \sim \frac{\Delta E^2}{k_B T^2} \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{(1 + \exp(-\Delta E/k_B T))^2} \quad (3.15)$$

となり, $\Delta E/k_B T \sim 2.4$ においてピークを示す. $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の比熱測定から得られたピーク温度は $T_H \sim 9 \text{ K}$ なので, 結晶場基底状態 Γ_8 と結晶場第1励起状態 Γ_8 のエネルギー準位差は $\Delta E/k_B \sim 22 \text{ K}$ と求められる.

本章では, 以上の考察から, DyAg の結晶場基底状態が $\Gamma_8^{(3)}$ であると結論付ける. この結論は, Morin & Amara グループが弾性定数測定から導いた結論と一致する [2]. また, DyAg の結晶場基底状態が Γ_8 対称性を有することから, すなわち, Γ_3 対称性および Γ_5 対称性を部分群に有することから, DyAg が四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性) および O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) を有すると結論付ける. また, DyCu と DyAg の物性の類似性から, DyCu

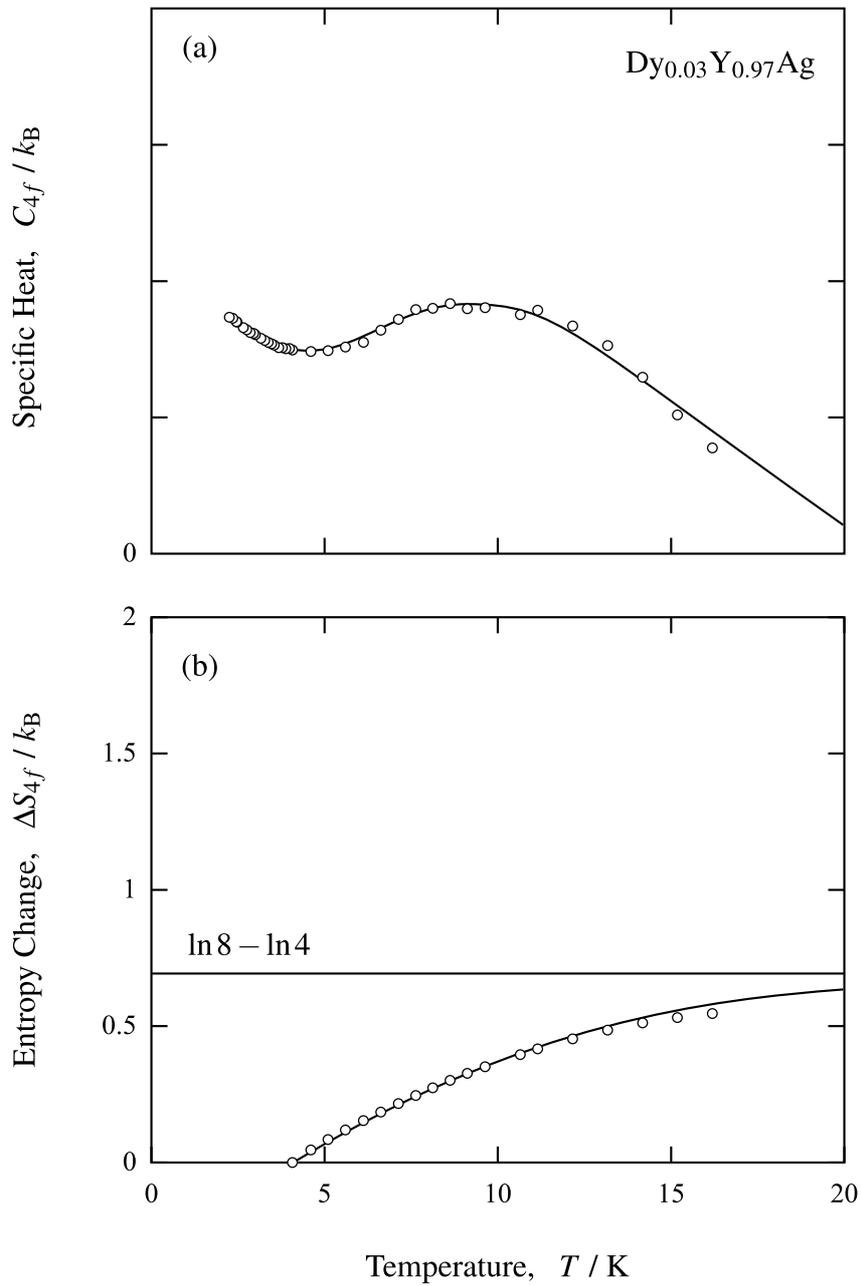


図 3.4: Dy_{0.03}Y_{0.97}Ag の (a) 4*f* 電子寄与分の比熱と (b) エントロピー変化の温度依存性.

も DyAg と同様に，結晶場基底状態が $\Gamma_8^{(3)}$ であり，四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性) および O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) を有すると推論する。

3.6 結言

DyAg の結晶場基底を決定するために，DyAg およびその希釈系 $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の比熱測定を行った。4f 電子寄与分の比熱 C_{4f} ならびにエントロピー S_{4f} を解析することによって以下の結言を得た。

- DyAg は $T \sim T_N$ において， $S_{4f} \sim k_B \ln 8$ であることを確認した。また，この結果から Dy^{3+} イオンは $0 \leq E < k_B T_N$ の範囲内において，8つの状態数を有すると結論付けた。
- $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ag}$ の比熱測定から，DyAg の結晶場基底状態は $\Gamma_8^{(3)}$ (4重縮退) であり，結晶場第1励起状態は $\Gamma_8^{(2)}$ (4重縮退) であると結論付けた。また，結晶場基底状態と結晶場第1励起状態のエネルギー準位差を $\Delta E \sim 22 \text{ K}$ と算出した。
- 結晶場基底状態が Γ_8 対称性を有することから，DyAg が四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性)， O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) を有すると結論付けた。
- DyCu の結晶場基底状態が $\Gamma_8^{(3)}$ であり，四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性)， O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) を有すると推論した。

参考文献

- [1] R. Aleonard, P. Morin, J. Rouchy: *J. Magn. Magn. Mater.* **46** (1984) 233.
- [2] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.
- [3] K. Stevens: *Proc. Phys. Soc.* **A65** (1952) 209.
- [4] K. Lea, M. Leask, W. Wolf: *J. Phys. Chem. Solid* **16** (1962) 1381.
- [5] M. Hatchings: *Solid State Phys.* **16** (1965) 227.
- [6] J. Slater: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3199.
- [7] C. Ritter, M. Ibarra, R. Ibberson: *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) L39.
- [8] T. Kaneko, H. Yoshida, M. Ohashi, S. Abe: *J. Magn. Magn. Mater.* **70** (1987) 277.

- [9] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.
- [10] S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita, K. Kindo: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2582.

第4章 四極子相互作用の解析

4.1 緒言

第3章では結晶場の解析を通して、DyCu および DyAg が四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性) および O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) を有することを確認した。したがって、これら両化合物の異方的な多段階メタ磁性に四極子相互作用が重要な役割を果たしていることが予想される。本章では、 Γ_3 対称性と Γ_5 対称性のうち、どちらの対称性に属する四極子モーメント間に四極子相互作用が働いているのかを明確にすることを目的とする。

4.2 四極子モーメントと弾性定数

結晶 (格子) がひずむと結晶場はひずみの影響を受け、それを通して四極子モーメントとひずみとの間で相互作用 (四極子-ひずみ相互作用) が生じる。また、弾性定数はひずみに対する自由エネルギーの2階微分で与えられる。したがって、弾性定数を測定することによって四極子相互作用についての知見を得ることができる [1-3]。以下に四極子モーメントと弾性定数の関係についての詳細を述べる。

結晶場ポテンシャル V_{CEF} が Γ 対称性のひずみ ϵ_Γ によって変調を受けた場合、結晶場ポテンシャルはひずみの1次まで展開すると以下のように表される。

$$V_{\text{CEF}} = V_{\text{CEF}}(0) + \sum_{\Gamma} \left(\frac{\partial V_{\text{CEF}}}{\partial \epsilon_\Gamma} \right)_{\epsilon_\Gamma=0} \epsilon_\Gamma \quad (4.1)$$

ただし、 $V_{\text{CEF}}(0)$ は結晶がひずみを受ける前の結晶場ポテンシャルである。第2項の展開係数を Wigner-Eckart の定理によって、等価演算子に置き換えると、(4.1) 式は、

$$V_{\text{CEF}} = V_{\text{CEF}}(0) + \sum_{\Gamma} -B_\Gamma Q_\Gamma \epsilon_\Gamma \quad (4.2)$$

と書き換えることができる。ここで、(4.2) 式の第2項は四極子-ひずみ相互作用ハミルトニアンと呼ばれる。ただし、 B_Γ は四極子-ひずみ相互作用係数、 Q_Γ は2階の等価演算子 (四極

子演算子)である(第1章参照). すなわち, 四極子-ひずみ相互作用ハミルトニアン \mathcal{H}_{me} は以下の式で与えられる.

$$\mathcal{H}_{\text{me}} = \sum_i \sum_{\Gamma} -B_{\Gamma} Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_i) \epsilon_{\Gamma} \quad (4.3)$$

また, 四極子-ひずみ相互作用とは別に, 四極子モーメント間には, 伝導電子やフォノンを媒介とした **RKKY** 的な相互作用 (四極子-四極子相互作用) が働く. 四極子-四極子相互作用ハミルトニアンは, 交換相互作用ハミルトニアンと同等の以下の式で与えられる.

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \sum_{i,j} \sum_{\Gamma} -K_{\Gamma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_i) Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_j) \quad (4.4)$$

ただし, $K_{\Gamma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ は四極子-四極子相互作用係数である. ここで, (4.4) 式に平均場近似を適用すると, 四極子-四極子相互作用ハミルトニアンは以下の式で与えられる.

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \sum_i \sum_{\Gamma} -K_{\Gamma} \langle Q_{\Gamma} \rangle Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_i) \quad (4.5)$$

ここで, K_{Γ} は $K_{\Gamma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ の平均値であり, $\langle Q_{\Gamma} \rangle$ は $Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_i)$ の熱平均値である. (4.3) 式および (4.5) 式の四極子モーメントに関するハミルトニアンをまとめると以下の式になる.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{me}} + \mathcal{H}_{\text{quad}} &= \sum_i \sum_{\Gamma} -B_{\Gamma} Q_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma} + \sum_i \sum_{\Gamma} -K_{\Gamma} \langle Q_{\Gamma} \rangle Q_{\Gamma}(\mathbf{r}_i) \\ &= \sum_i \sum_{\Gamma} -B_{\Gamma} Q_{\Gamma} \left(\epsilon_{\Gamma} + \frac{K_{\Gamma}}{B_{\Gamma}} \langle Q_{\Gamma} \rangle \right) \\ &= \sum_i \sum_{\Gamma} -B_{\Gamma} Q_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma}^{\text{eff}} \\ &= \sum_i \sum_{\Gamma} -B_{\Gamma} (3J_z^2 - J(J+1)) \epsilon_{\Gamma}^{\text{eff}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

ここで, $\epsilon_{\Gamma}^{\text{eff}}$ は有効ひずみである. 以下, (4.6) 式のハミルトニアンを四極子相互作用ハミルトニアンとする. 四極子相互作用による自由エネルギー F は (4.6) 式の四極子相互作用ハミルトニアンを用いて, 以下の関係から得られる.

$$F = -k_{\text{B}} T \ln Z \quad (4.7)$$

$$Z = \sum_{J_z} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{me}} + \mathcal{H}_{\text{quad}}}{k_{\text{B}} T} \right) \quad (4.8)$$

ここで, Z は分配関数であり, k_{B} は Boltzmann 定数, T は温度である. 弾性定数 C_{Γ} はひずみ ϵ_{Γ} に対する自由エネルギー F の2階微分をとり, $\epsilon_{\Gamma}^{\text{eff}} \rightarrow 0$ の極限をとることによって与えられる. すなわち,

$$C_{\Gamma} = \lim_{\epsilon_{\Gamma}^{\text{eff}} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{\Gamma}^{\text{eff} 2}} \right) \quad (4.9)$$

で与えられる．ここで，十分に高温であるとするとき，(4.9) 式は，

$$C_{\Gamma} = - \frac{C_{\text{quad}}}{T - \Theta_{\text{quad}}} \quad (4.10)$$

と近似することができる．ここで， C_{quad} および Θ_{quad} は以下の式で与えられる．

$$C_{\text{Q}} = \frac{NJ(J+1)(2J-1)(2J+3)B_{\Gamma}^2}{5k_{\text{B}}}$$

$$\Theta_{\text{Q}} = \frac{J(J+1)(2J-1)(2J+3)K_{\Gamma}}{5k_{\text{B}}}$$

(4.10) 式より， Γ 対称性の四極子相互作用が存在する場合，温度低下にともない弾性定数 C_{Γ} が軟化することがわかる．すなわち， $C_{\text{B}} = (C_{11} + 2C_{12})/\sqrt{3}$ が軟化する場合は $O_{\text{B}}(\Gamma_1$ 対称性) 間に四極子相互作用が， $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ が軟化する場合は O_2^0 ， $O_2^2(\Gamma_3$ 対称性) 間に四極子相互作用が， C_{44} が軟化する場合は O_{yz} ， O_{zx} ， $O_{xy}(\Gamma_5$ 対称性) 間に四極子相互作用が働いている (表 4.1 参照)．ただし，一般には，弾性定数には四極子相互作用以外の影響も存在する．そのため，(4.10) 式は以下のように補正される．

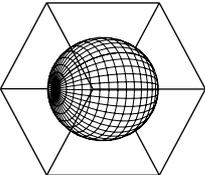
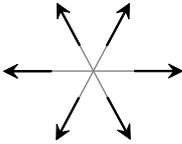
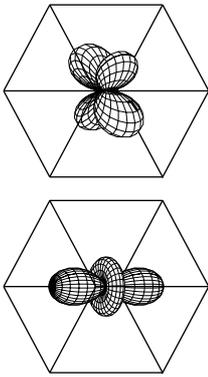
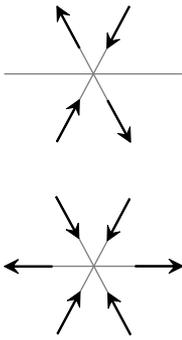
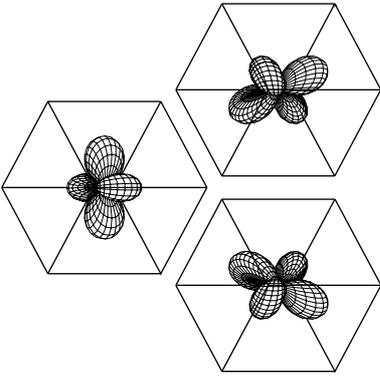
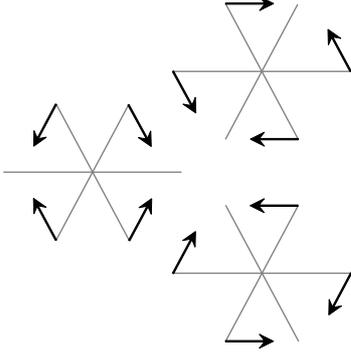
$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 - \frac{C_{\text{quad}}}{T - \Theta_{\text{quad}}} \quad (4.11)$$

ここで， C_{Γ}^0 は $4f$ 電子以外の弾性定数寄与分 (バックグラウンド) である．

4.3 弾性定数測定

Morin & Amara グループは， DyCu および DyAg の四極子相互作用の対称性を明らかにするために，超音波パルスエコー法による弾性定数測定を行った．Morin & Amara グループは温度低下にともない常磁性領域において， $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ (Γ_3 対称性) が大きく軟化を示す一方， C_{44} (Γ_5 対称性) は軟化しないことを報告した．また，彼らは，これらの結果をもとに， Γ_3 対称性の四極子モーメント O_2^0 ， O_2^2 間に四極子相互作用が働くと結論付けた [4,5]．しかしながら，ひずみ測定から予想される四極子相互作用は Γ_5 対称性の四極子モーメント O_{yz} ， O_{zx} ， O_{xy} 間に働くことが示唆されており，弾性定数測定の結果との間に矛盾が生じている [4-7]．この矛盾を解決するために，本章では，弾性定数の温度依存性を再測定し，四極子相互作用の対称性を明確にする．なお，再測定に際し，直方体共振法を用いた．直方体共振法はパルスエコー法と比較して，解析が困難となるが，試料サイズが小さい場合でも精度よく弾性定数を測定することができ，かつ，1度の測定で同時にすべての弾性定数を決定することができる．このため，Morin & Amara グループよりも高精度の測定が期待できる．

表 4.1: 立方晶系における四極子モーメントと対称ひずみおよび弾性定数の関係

Symmetry	Quadrupole moment	Symmetry strain	Elastic constant
Γ_1	$O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ 	$\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ 	$C_B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{\sqrt{3}}$
Γ_3	$O_2^0 = \frac{2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2}{\sqrt{3}}$ $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$ 	$\epsilon_{ii} = \frac{2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}}{\sqrt{3}}$ $\epsilon_v = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$ 	$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$
Γ_5	$O_{yz} = J_y J_z - J_x J_x$ $O_{zx} = J_z J_x - J_y J_y$ $O_{xy} = J_x J_y - J_z J_z$ 	ϵ_{yz} ϵ_{zx} ϵ_{xy} 	C_{44}

4.4 実験方法

一般に、ある形状を持つ弾性体試料は、形状、弾性定数、密度により決定される固有振動数を持つ。したがって、外部からの励起振動の振動数がこの固有振動数と一致すると、弾性体試料は共振振動を引き起こす。共振法はこの共振周波数を測定し、それをもとに弾性定数を決定する方法である。試料形状が直方体等のように単純であれば、弾性定数の値を仮定し、測定された試料の長さから固有振動数を計算することができる。Demarest は自由振動理論で用いられていた Fourier 級数展開の代わりに、Legendre 多項式を採用し、Rayleigh-Ritz 法により立方体形状の試料の共振周波数を計算する方法(立方体共振法)を確立した [8]。その後、Ohno は立方体共振法を直方体形状の試料にその方法を拡張した(直方体共振法)[9]。本章では Ohno が開発した直方体共振法により弾性定数を決定する。

次に、実験方法の詳細について述べる。Dy (99.9 %) と Cu (99.99 %) を等原子比組成になるように秤量した後、アーク溶解により DyCu の棒状インゴットを作製した。このインゴットから浮遊帯域溶融法 (FZ 法: Floating Zone method) により単結晶を育成 (育成速度 5.0 mm/h) した。単結晶の結晶方位を X 線背面反射 Laue 法により決定し、すべての面が $\{100\}$ と平行になるように測定試料を切り出した。弾性定数測定は Dynamic Resonance Systems 社の弾性定数測定システムを用いて行った。測定周波数は 200 ~ 800 kHz とし、0.1 kHz の分解能で測定を行った。温度調整は Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) の試料室に弾性定数測定システムを挿入し、PPMS の温度調整システムを利用することで行った。測定温度範囲は 2 ~ 300 K とした。弾性定数の解析には、すべての温度範囲において、50 ~ 55 の共振周波数を用いた。なお、本研究では、DyAg 単結晶試料を育成することができなかつたため、DyCu の実験データから DyAg の物性値を推論する。

4.5 実験結果と考察

DyCu の結晶構造は立方晶 CsCl 型 ($Pm\bar{3}m$) であり、独立な弾性定数は C_{11} , C_{12} , C_{44} の 3 つである。結晶の対称性を考慮し、既約表現の基底をもとに弾性定数を変換した $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/\sqrt{3}$, $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} の温度依存性を図 4.1 に示す。温度低下にともない、Néel 温度 $T_N = 62.0$ K において、 C_B および C' は急激に硬化する。一方、 C_{44} は $T_N = 62.0$ K において、急激に軟化する。 C_B , C' , C_{44} は、それぞれ対称化されたひずみ (対称ひずみ) を

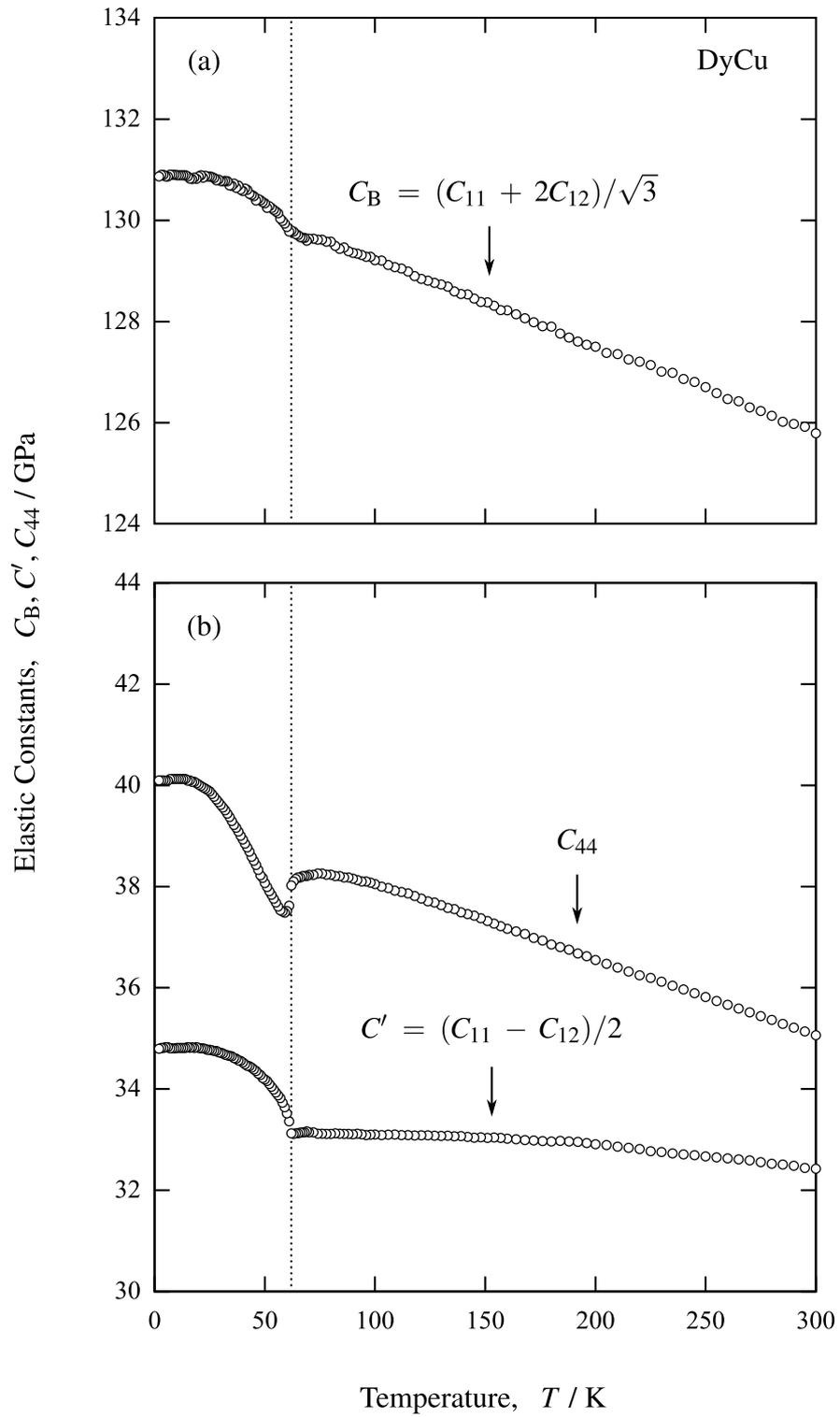


図 4.1: DyCu の弾性定数 (a) $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/\sqrt{3}$ および (b) $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} の温度依存性.

通して、四極子モーメントと関係付けられる (表 4.1 参照). 図 4.1 からわかるように、常磁性領域 ($T \geq T_N$) において、 C_B と C' は単調に硬化する一方、 C_{44} は軟化する. この結果は、 C_{44} に対応する四極子モーメント O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) 間に四極子相互作用が働いていることを示している. この結論は Morin & Amara グループによる弾性定数測定の結果と異なるが、ひずみ測定から予想される四極子相互作用の対称性と一致しており、妥当性があると言える.

4.6 結言

どの対称性に属する四極子モーメント間に四極子相互作用が働いているのかを明確にするために、直方体共振法によって弾性定数 $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/\sqrt{3}$, $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ および C_{44} の温度依存性を測定した. その結果、以下の結言を得た.

- 常磁性領域 ($T \geq T_N$) において、DyCu の C_{44} は温度低下にともない軟化する一方、 C_B および C' は単調に硬化することを確認した. また、この結果から、DyCu において、 Γ_5 対称性に属する四極子モーメント O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} 間に四極子相互作用が働くと結論付けた.
- DyCu と DyAg の物性の類似性から、DyAg において、 Γ_5 対称性に属する四極子モーメント O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} 間に四極子相互作用が働くと推論した.

参考文献

- [1] P. Morin, D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials* ed. K. Buschow E. Wohlfarth (Elsevier, Amsterdam 1990) Vol.5, p.1.
- [2] B. Lüthi: *Dynamical Properties of Solids* ed. G. Horton, A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol.3, p.245.
- [3] P. Levy: *J. Phys. C* **6** (1973) 3545.
- [4] R. Aleonard, P. Morin, J. Rouchy: *J. Magn. Magn. Mater.* **46** (1984) 233.
- [5] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.
- [6] T. Takeuchi, M. Abliz, A. Yamagishi, P. Morin, M. Date: *Physica B* **201** (1994) 593.

- [7] M. Amara, P. Morin: *J. Alloys Compd.* **275-277** (1998) 549.
- [8] H. Demarest Jr., *J. Acous. Soc. Am.* **49** (1971) 768.
- [9] I. Ohno, *J. Phys. Earth* **24** (1976) 355.

第5章 磁気構造の解析

5.1 緒言

DyCu および DyAg のメタ磁性を定量的に説明するためには、各磁場誘起メタ磁性相の磁気構造を明らかにすることが必要不可欠である。Aléonard & Morin グループはパルス磁場による主要 3 軸の磁化測定を行い、DyCu および DyAg が異方的な多段階メタ磁性を示すことを確認するとともに、各磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルを提案した [1,2]。また、これとほぼ同時期に、Kondo & Yamagishi グループは DyAg の主要 3 軸の磁化測定を行い、Aléonard & Morin グループとは異なった磁気構造モデルを提案した [3,4]。Ubukata らは Aléonard & Morin グループと Kondo & Yamagishi グループのどちらの磁気構造モデルが妥当であるかを確認するために、パルス磁場中において DyAg の中性子回折を行った。その結果、両グループの $H \parallel [0\ 0\ 1]$ における第 1, 第 2 磁場誘起メタ磁性相 (FM-I₀₀₁, FM-II₀₀₁) の磁気構造モデルではともに磁場中中性子回折の実験結果を再現することができないことがわかった [5]。その後、Ubukata らは両グループとは異なる新たな磁気構造モデルを提案するとともに、再び、パルス磁場中中性子回折を行い、その妥当性の評価を行った [6]。また、Amara らは定常磁場を用いた DyCu の磁場中中性子回折を行い、DyCu が DyAg と同様の回折を示すことを確認するとともに、FM-I₀₀₁ 相および FM-II₀₀₁ 相の磁気構造として、Ubukata らのモデルが妥当であることを確認した [7]。Takeya & Yoshii グループは DyCu および DyAg の主要 3 軸の飽和に至るまでの全磁化過程を測定するとともに、Ubukata らと Amara らの磁場中中性子回折の結果を参考に、 $H \parallel [1\ 1\ 0]$ および $[1\ 1\ 1]$ の全磁場誘起メタ磁性相 (FM-I₁₁₀～FM-III₁₁₀ および FM-I₁₁₁～FM-IV₁₁₁) の磁気構造モデルを新たに提案した [8,9]。しかしながら、これまでに提案されている各磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルは、提案者によりそれぞれ異なっているおり、いまだ決定されていない。本章の目的は、磁場誘起メタ磁性相の磁気構造を決定することである。本章では、特に、容易磁化方向である $[1\ 1\ 1]$ に磁場を印加した際の第 1 磁場誘起メタ磁性相 (FM-I₁₁₁) を取り上げる。FM-I₁₁₁ 相の磁気構造は次章にお

いて、交換相互作用係数および四極子相互作用係数を算出するために必要となる。ただし、中性子回折ではマシンタイムに制約があるため、比較的大きな単結晶が育成可能な DyCu についてのみ実験を行った。

5.2 磁気構造モデル

図 5.1 にこれまでに提案されている FM-I₁₁₁ 相の磁気構造モデルを示す [7,8]。A モデルでは、各磁気モーメントが $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ のいずれかを向いている。一方、B モデルおよび C モデルでは各磁気モーメントが $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ のいずれかを向く。また、A モデルおよび B モデルではすべての (Cu⁺ イオンを反転中心とした) 対角ペアをなす磁気モーメントが同じ方向を向くのに対して、C モデルでは対角ペアの磁気モーメントが同じ方向を向かない組み合わせが存在する。これらの磁気構造モデルから予想される磁化の値はほぼ等しいため、磁化測定からどのモデルが妥当であるかを判断することはできない。そこで、本章では $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ 中性子回折強度の磁場依存性を詳細に測定することで各磁気構造モデルの妥当性を確かめる。以下にその詳細を述べる。

中性子回折強度 I は全微分散乱断面積 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{tot}}$ に比例する。また、 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{tot}}$ は核散乱による微分散乱断面積 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nuc}}$ および磁気散乱による微分散乱断面積 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{mag}}$ の和で与えられる。すなわち、

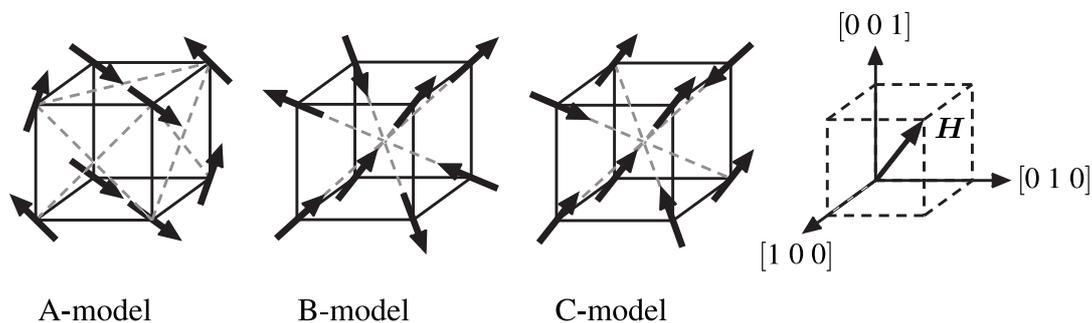
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{tot}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{nuc}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで、 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nuc}}$ および $(d\sigma/d\Omega)_{\text{mag}}$ はそれぞれ、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{nuc}} = N_{\text{nuc}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{nuc}}} \sum_{\mathbf{g}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{g}) \left| \sum_i b_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (5.2)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} = N_{\text{mag}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{mag}}} \left(\frac{e^2\gamma}{2mc^2}\right)^2 \sum_{\mathbf{g}} \delta(\mathbf{k} \pm \mathbf{q} - \mathbf{g}) f^2(\mathbf{k}) \left| \sum_i \mu_i \sin \alpha_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (5.3)$$

である。ここで、 i は結晶単位胞内の各イオンまたは磁気単位胞内の各磁性イオンを意味する。 $N_{\text{nuc}}, N_{\text{mag}}$ は結晶単位胞内および磁気単位胞内のイオンの数、 $V_{\text{nuc}}, V_{\text{mag}}$ は結晶単位胞および磁気単位胞の体積である。また、 γ は中性子の磁気回転比、 m は中性子の質量であり、 e は電気素量、 c は光速である。さらに、 \mathbf{k} は散乱ベクトル、 \mathbf{q} は磁気構造の伝播ベクトル、 \mathbf{g} は逆格子ベクトルである。 b_i は各イオンの核散乱振幅であり、 $f(\mathbf{k})$ は磁気形状因子、 μ_i は

図 5.1: FM-I₁₁₁ 相の磁気構造モデル.

磁気モーメントの大きさ, α_i は散乱ベクトルと磁気モーメントのなす角である. r_i は各イオンの位置である. (5.2) 式および (5.3) 式から, $\mathbf{k} = \mathbf{g}$ の場合のみ核回折が起きることがわかる. また, $\mathbf{k} = \mathbf{g} \pm \mathbf{q}$ の場合のみ磁気回折が起きることがわかる. 図 5.1 に示す各磁気構造モデルの伝播ベクトルは $\mathbf{q} = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ または $\mathbf{q} = \langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \rangle$ で与えられる. したがって, \mathbf{k} が半整数を有する場合, 核回折は起きず, 磁気回折のみが起きる. すなわち, $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nuc}} = 0$ となり, $(d\sigma/d\Omega)_{\text{mag}}$ のみを考えればよい. 本章では $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 回折に注目する. (5.1) 式~(5.3) 式によって, 各磁気構造モデルの $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 回折強度を計算すると,

$$I_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{A-model}}/I_{\text{AFM}} = 11/8$$

$$I_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{B-model}}/I_{\text{AFM}} = 3/4$$

$$I_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{C-model}}/I_{\text{AFM}} = 1/4$$

となる. ここで, I_{AFM} は基底状態の反強磁性相 (AFM 相) の回折強度である. 上記のように各磁気構造モデルによって回折強度が異なるため, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 回折強度を精密に測定し, その強度と各磁気構造モデルから計算した回折強度を比較することで, これまでに提案されている磁気構造モデルの妥当性を確認することができる.

5.3 実験方法

Dy (99.9 %) と Cu (99.99 %) を等原子比組成になるように秤量した後, アーク溶解により, DyCu の棒状インゴットを作製した. このインゴットから浮遊帯域溶融法 (FZ 法: Floating Zone method) により単結晶を育成 (育成速度 5.0 mm/h) した. 単結晶の方位を背面 Laue 法により決定し, 各面が (1 1 1) および (1 $\bar{1}$ 0), (1 1 $\bar{2}$) と平行な試料を切り出した. 磁場中

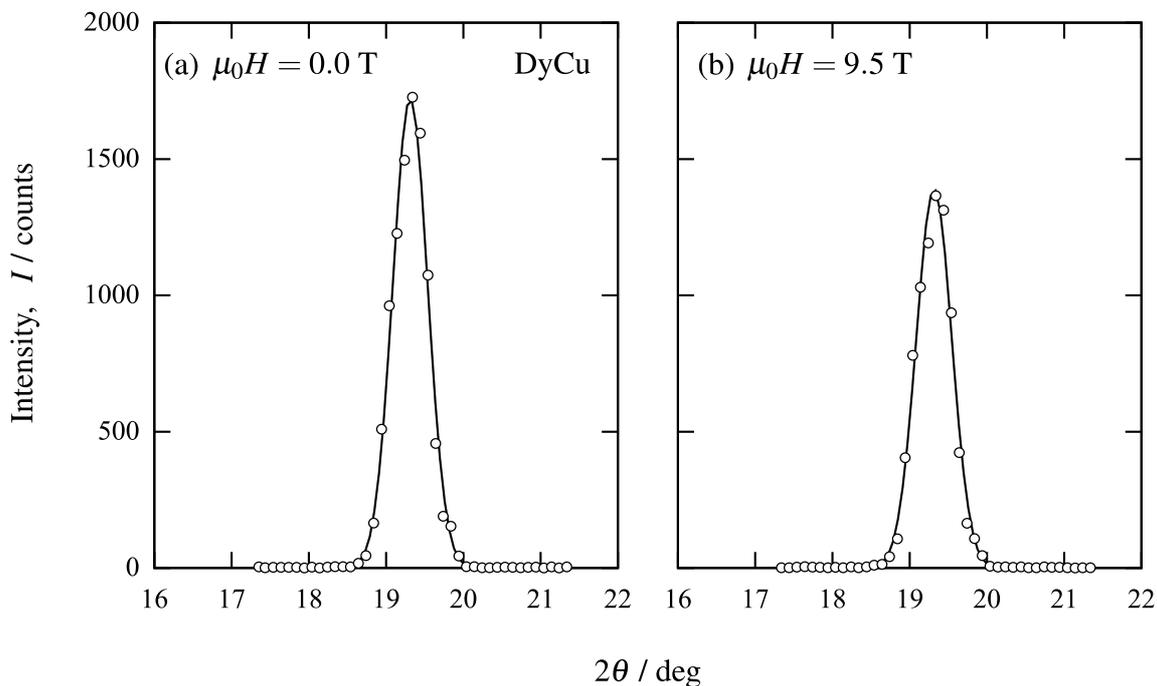


図 5.2: (a) AFM 相 ($\mu_0 H = 0.0$ T) および (b) FM- I_{111} 相 ($\mu_0 H = 9.5$ T) の $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 中性子回折プロフィール。

中性子回折は日本原子力研究開発機構 (JAEA: Japan Atomic Energy Agency) 所有の JRR-3 号炉 (Japan Research Reactor No. 3) の T2-4 ポートに設置されている高性能三軸型中性子分光器 TAS-2 (Triple-Axis Spectrometer No. 2) によって行った [10]。本実験には波長 16.4 nm ($E = 30.5$ meV) に単色化した非偏極中性子を用いた。試料を印加磁場方向が $[1\ 1\ 1]$ ，散乱ベクトルが印加磁場方向に垂直になるように設置し， $\omega - 2\theta$ スキャンを行った。磁場の印加には，最大印加磁場 10 T の超伝導マグネットを用いた。測定温度は 2.8 K とした。

5.4 実験結果

図 5.2 に AFM 相 ($\mu_0 H = 0.0$ T) および FM- I_{111} 相 ($\mu_0 H = 9.5$ T) の $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 中性子回折プロフィールを示す。AFM 相の回折強度 I_{AFM} と FM- I_{111} 相の回折強度 $I_{\text{FM-}I_{111}}$ を比較すると， I_{AFM} に比べて $I_{\text{FM-}I_{111}}$ が小さくなっていることがわかる。様々な磁場下における回折実験から得られた $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 回折強度の磁場依存性を図 5.3(a) に示す。また，図 5.3(b) に 4.2 K において測定した $\mathbf{H} \parallel [1\ 1\ 1]$ の磁化曲線を示す。図 5.3 からわかるように，AFM 相から FM- I_{111} へのメタ磁性にともない，回折強度は急激に減少している。AFM 相の回折強度と比較して，

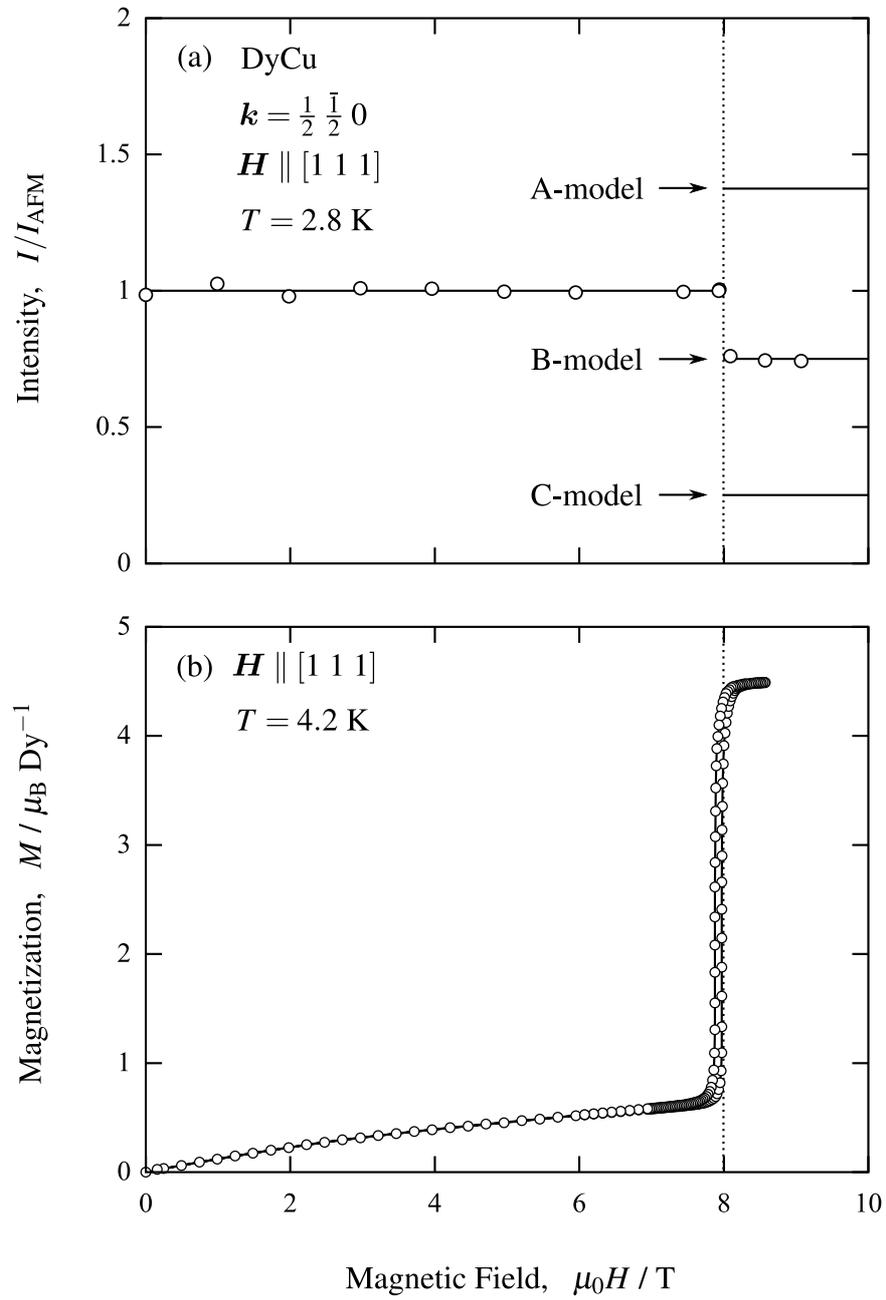


図 5.3: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 中性子回折強度の磁場依存性.

表 5.1: 各回折強度の実験値と計算値の比較

k	$I_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{exp}}/I_{\text{AFM}}^{\text{exp}}$	$I_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{calc}}/I_{\text{AFM}}^{\text{calc}}$
$\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 0$	0.75 ± 0.04	0.75
$\frac{1}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}$	0.80 ± 0.05	0.75
$\frac{3}{2} \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}$	0.68 ± 0.09	0.75

FM-I₁₁₁ 相の回折強度は約 3/4 に小さくなっている。前節で求めた各磁気構造モデルの回折強度と比較すると、B モデルが実験結果をよく再現していることが確認できる。

B モデルの妥当性をさらに確認するために、AFM 相および FM-I₁₁₁ 相の $\frac{1}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}$ 回折強度と $\frac{3}{2} \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}$ 回折強度の測定を行った。表 5.1 に各散乱ベクトルにおける AFM 相および FM-I₁₁₁ 相の回折強度比を示す。すべての散乱ベクトルにおいて、 $I_{\text{FM-I}_{111}}/I_{\text{AFM}} \sim 3/4$ の関係が成り立ち、B モデルの計算値とよく一致する。以上の結果から、本章では、DyCu の FM-I₁₁₁ 相の磁気構造として、B モデルが妥当であると結論付ける。

5.5 結言

$H \parallel [111]$ の第 1 磁場誘起メタ磁性相 (FM-I₁₁₁) の磁気構造を決定するために、定常磁場中において、DyCu の中性子回折を行い、以下の結言を得た。

- $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 0$ 回折強度は、AFM 相から FM-I₁₁₁ へのメタ磁性にともない、約 3/4 に小さくなることを確認した。
- $\frac{1}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}$ および $\frac{3}{2} \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}$ の AFM 相の回折強度 I_{AFM} および FM-I₁₁₁ 相の回折強度 $I_{\text{FM-I}_{111}}$ を比較すると、両散乱ベクトルともに $I_{\text{FM-I}_{111}}/I_{\text{AFM}} \sim 3/4$ の関係が成り立つことを確認した。
- 上述の $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}$ および $\frac{3}{2} \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}$ 回折強度の磁場依存性から、DyCu の FM-I₁₁₁ の磁気構造が図 5.1 に示す B モデルであると結論付けた。

参考文献

- [1] R. Aleonard, P. Morin, J. Rouchy: *J. Magn. Magn. Mater.* **46** (1984) 233.

- [2] P. Morin, J. Rouchy, K. Yonenobu, A. Yamagishi M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 247.
- [3] A. Yamagishi, K. Yonenobu, O. Kondo, P. Morin, M. Date: *J. Magn. Magn. Mater.* **90-91** (1990) 51.
- [4] O. Kondo: Ph.D thesis Osaka Univ. (1993)
- [5] K. Ubukata, T. Bokui, M. Arai, M. Mino, P. Morin, M. Motokawa: *Physica B* **201** (1994) 163.
- [6] K. Ubukata, M. Arai, M. Fujita, M. Mino, T. Bokui, P. Morin, M. Motokawa: *Physica B* **213-214** (1995) 1022.
- [7] M. Amara, P. Morin, F. Bourdaro: *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 7441.
- [8] I. Kakeya, T. Kakeshita, K. Kindo, Y. Yamamoto, T. Saburi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1025.
- [9] S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita, K. Kindo: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2582.
- [10] S. Katano, N. Minakawa, N. Metoki, T. Osakabe, J. Suzuki, Y. Koike, Y. Ishii: *Appl. Phys. A* **74** (2002) S270.

第6章 メタ磁性の解析

6.1 緒言

本章では、第2章から第5章で得られた知見をもとに、DyCu と DyAg の交換相互作用係数および四極子相互作用係数を算出するとともに、得られた両相互作用係数を用いて、多段階メタ磁性の定量的な解析を行い、四極子相互作用が果たす役割を明らかにすることを目的とする。

6.2 交換相互作用係数および四極子相互作用係数の決定

これまでに、AFM 相、FM-I₀₀₁ 相、FM-II₀₀₁ 相および FM-I₁₁₁ 相の磁気構造が決定されている [1-6]. 本節では、AFM 相から FM-I₀₀₁ 相へのメタ磁性転移磁場 $H_{C1,001}$ 、FM-I₀₀₁ 相から FM-II₀₀₁ 相へのメタ磁性転移磁場 $H_{C2,001}$ および AFM 相から FM-I₁₁₁ 相へのメタ磁性転移磁場 $H_{C1,111}$ の3つのメタ磁性転移磁場を用いて、交換相互作用係数および四極子相互作用係数を決定する。

6.2.1 磁気構造および四極子構造

交換相互作用係数および四極子相互作用係数を決定するにあたり、各相の内部エネルギーを算出する。その際、各相の磁気構造および四極子構造を Fourier 級数展開式によって表す必要がある。磁気構造および四極子構造の伝播ベクトルを $\mathbf{q}_1 = [0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$ 、 $\mathbf{q}_2 = [\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$ 、 $\mathbf{q}_3 = [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0] \frac{2\pi}{a}$ (a は格子定数) とすると、各相の磁気構造を以下のように展開することができる。

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_1 \exp(i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_i) + \mathbf{S}_2 \exp(i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_i) + \mathbf{S}_3 \exp(i\mathbf{q}_3 \mathbf{r}_i) \quad (6.1)$$

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{Q}_0 + \mathbf{Q}_1 \exp(i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_i) + \mathbf{Q}_2 \exp(i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_i) + \mathbf{Q}_3 \exp(i\mathbf{q}_3 \mathbf{r}_i) \quad (6.2)$$

ここで、 $\mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i の磁気モーメント、 \mathbf{S}_0 は強磁性成分、 \mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 、 \mathbf{S}_3 は反強磁性成分である。また、 $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i の四極子モーメント、 \mathbf{Q}_0 は強四極子成分、 \mathbf{Q}_1 、 \mathbf{Q}_2 、 \mathbf{Q}_3 は

表 6.1: DyCu と DyAg の磁気構造モデルおよび四極子構造モデル. ただし, $\mathbf{S}_i = [S_x, S_y, S_z]$, $\mathbf{Q}_i = [Q_{yz}, Q_{zx}, Q_{xy}]$ とする.

Phase	\mathbf{S}_0	\mathbf{S}_1	\mathbf{S}_2	\mathbf{S}_3	\mathbf{Q}_0	\mathbf{Q}_1	\mathbf{Q}_2	\mathbf{Q}_3
AFM	$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[0\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$	$[0\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$
FM-I ₀₀₁	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$
FM-II ₀₀₁	$[0\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[0\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$
FM-I ₁₁₀	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$
FM-II ₁₁₀	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$
FM-III ₁₁₀	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ 0]$
FM-I ₁₁₁	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0\ 0]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$
FM-II ₁₁₁	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$
FM-III ₁₁₁	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ \frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}\ \frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$	$[-\frac{1}{2\sqrt{3}}\ -\frac{1}{2\sqrt{3}}\ 0]$
FM-IV ₁₁₁	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}\ \frac{1}{\sqrt{3}}]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$	$[0\ 0\ 0]$

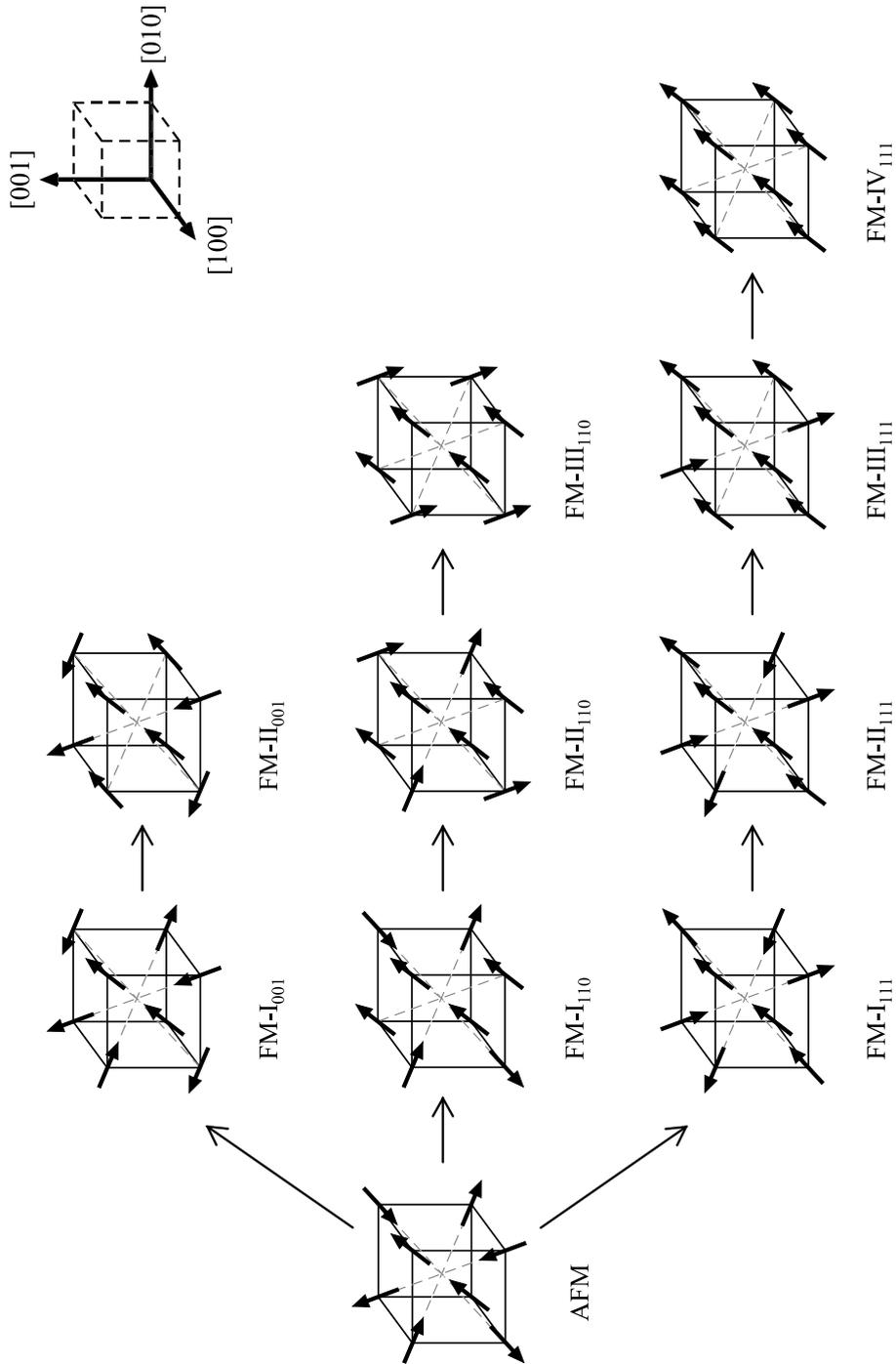


図 6.1: DyCu および DyAg の磁気構造モデル.

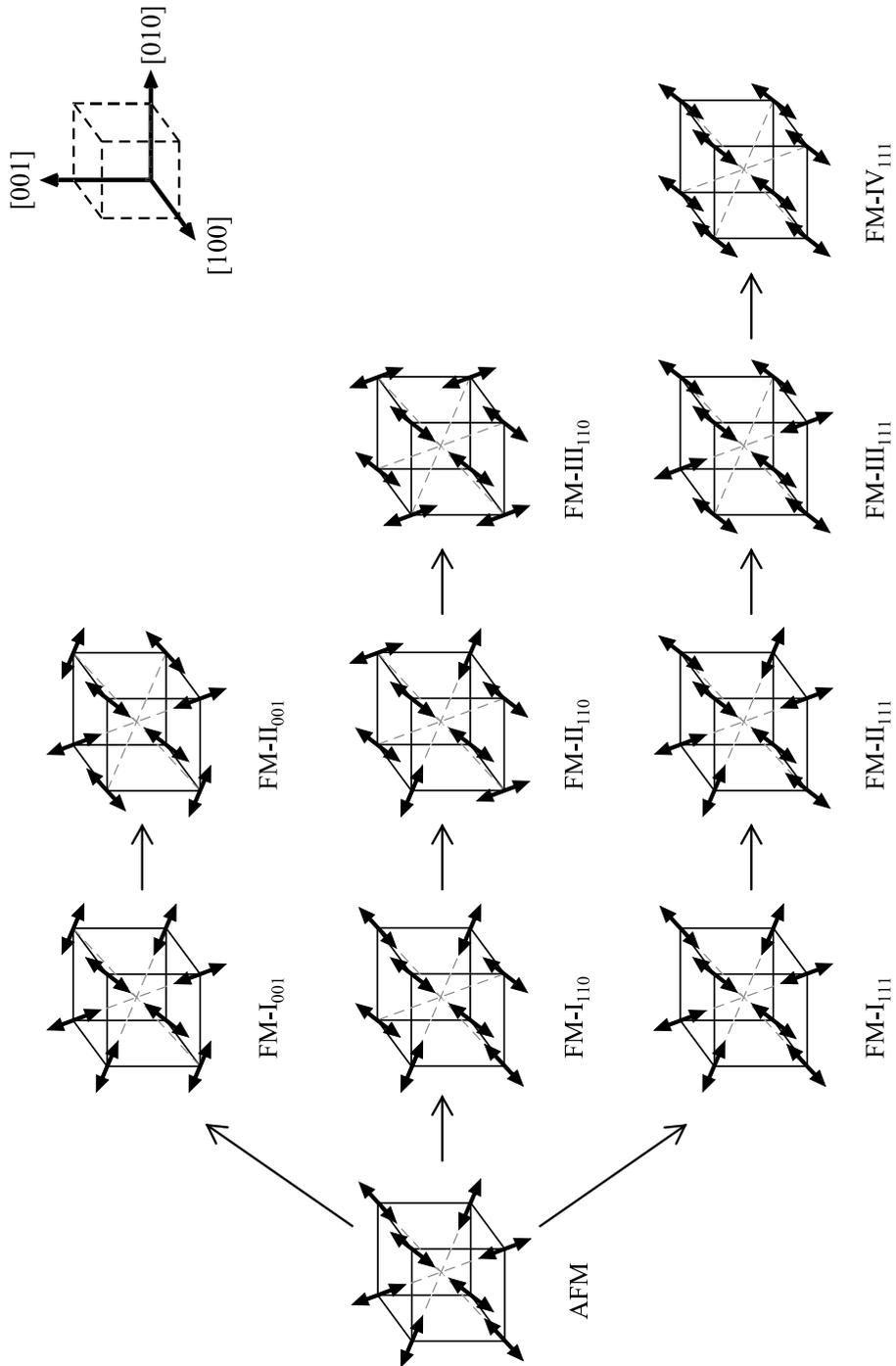


図 6.2: DyCu および DyAg の四極子構造モデル.

反強四極子成分である。AFM 相, FM-I₀₀₁ 相, FM-II₀₀₁ 相および FM-I₁₁₁ 相の \mathbf{S}_0 , \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 ならびに \mathbf{Q}_0 , \mathbf{Q}_1 , \mathbf{Q}_2 , \mathbf{Q}_3 を表 6.1 に示す。また, 各相の磁気構造および四極子構造を図 6.1 と図 6.2 にそれぞれ図示する。ただし, 各相の四極子構造は Γ_5 対称性の四極子モーメント O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} の線形結合で与えられると仮定した。以下, これらの磁気構造および四極子構造をもとに交換相互作用係数および四極子相互作用係数を決定する。

6.2.2 全ハミルトニアン

交換相互作用係数および四極子相互作用係数を決定するにあたり, 本章では, 交換相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{exch}}$, 四極子相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{quad}}$ および Zeeman エネルギー $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$ からなる以下の全ハミルトニアン \mathcal{H}_{tot} を考える。

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{exch}} + \mathcal{H}_{\text{quad}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} \quad (6.3)$$

(6.3) 式の各項について以下に述べる。

6.2.3 交換相互作用ハミルトニアン

磁気モーメント $\mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ と $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ 間に働く交換相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{exch}}$ は,

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} -J(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{S}(\mathbf{r}_i) \mathbf{S}(\mathbf{r}_j) \quad (6.4)$$

で与えられる。ただし, N は Dy³⁺ イオンの数, $J(\mathbf{r}_{ij})$ は $\mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ と $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ の交換相互作用係数, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ である。ここで, $J(\mathbf{r}_{ij})$ および $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ の Fourier 変換をそれぞれ以下のように定義する。

$$J(\mathbf{q}) = \sum_i J(\mathbf{r}_{ij}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}) \quad (6.5)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{S} \sum_j \mathbf{S}(\mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \quad (6.6)$$

ただし, \mathbf{q} は第 1 Brillouin ゾーン内の伝播ベクトル, S は $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ の大きさである。(6.5) 式および (6.6) 式を用いると, (6.4) 式は以下のように書き表される。

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = \frac{S^2}{N} \sum_{\mathbf{q}} -J(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(-\mathbf{q}) \quad (6.7)$$

本研究では commensurate な磁気構造を扱うので, (6.7) 式は,

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = \frac{S^2}{N} \sum_{\mathbf{q}} -J(\mathbf{q}) |\mathbf{S}(\mathbf{q})|^2 = \frac{S^2}{N} \sum_{\mathbf{q}} -J(\mathbf{q}) \quad (6.8)$$

と単純化することができる.

6.2.4 四極子相互作用ハミルトニアン

四極子モーメント $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)$ と $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j)$ 間に働く四極子相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{quad}}$ は, 交換相互作用ハミルトニアンと同様の形式で与えられる. すなわち,

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} -G(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{Q}(\mathbf{r}_i) \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j) \quad (6.9)$$

で与えられる. ここで, $G(\mathbf{r}_{ij})$ は四極子モーメント間の相互作用係数 (四極子相互作用係数) である. $G(\mathbf{r}_{ij})$ および $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)$ の Fourier 変換をそれぞれ以下のように定義する.

$$G(\mathbf{q}) = \sum_i G(\mathbf{r}_{ij}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}) \quad (6.10)$$

$$\mathbf{Q}(\mathbf{q}) = \frac{1}{Q} \sum_j \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \quad (6.11)$$

ここで, Q は $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j)$ の大きさである. (6.10) 式および (6.11) 式を用いると, (6.9) 式は,

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{Q^2}{2N} \sum_{\mathbf{q}} -G(\mathbf{q}) \mathbf{Q}(\mathbf{q}) \mathbf{Q}(-\mathbf{q}) \quad (6.12)$$

と書き表される. 本研究で扱う四極子構造は O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} の線形結合で表される整合構造なので, (6.12) 式は,

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{Q^2}{2N} \sum_{\mathbf{q}} -G(\mathbf{q}) |\mathbf{Q}(\mathbf{q})|^2 = \frac{Q^2}{2N} \sum_{\mathbf{q}} -G(\mathbf{q}) \quad (6.13)$$

と単純化することができる.

6.2.5 Zeeman エネルギー

磁場 \mathbf{H} による Zeeman エネルギー $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$ は以下の式で与えられる.

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = -\frac{g_J \mu_B \mu_0}{N} \sum_i \mathbf{H} \mathbf{S}(\mathbf{r}_i) = -\frac{g_J \mu_B \mu_0 S}{N} \mathbf{H} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (6.14)$$

ここで, g_J は Landé 因子, μ_B は Bohr 磁子, μ_0 は真空の透磁率である.

6.2.6 交換相互作用係数と四極子相互作用係数の算出

本小節では、(6.3) 式、(6.8) 式、(6.13) 式および(6.14) 式からなるハミルトニアンに含まれる未知定数、すなわち、交換相互作用係数 $J(\mathbf{q})$ および四極子相互作用係数 $G(\mathbf{q})$ を決定する。両相互作用係数を決定するにあたり、 $H_{C1,001}$ および $H_{C1,111}$ の 2 つの測定値を用いる。第 1 近接、第 2 近接の交換相互作用係数を、 J_1 、 J_2 とすと、交換相互作用係数の Fourier 変換 $J(0)$ 、 $J(\mathbf{q}_1)$ 、 $J(\mathbf{q}_2)$ 、 $J(\mathbf{q}_3)$ は、それぞれ、

$$\begin{aligned} J(0) &= 2J_1 \left(\exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{100} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{010} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{001} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &\quad + 4J_2 \left(\exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{011} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{101} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}_{110} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &= 6J_1 + 12J_2 \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned} J(\mathbf{q}_1) &= 2J_1 \left(\exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{100} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{010} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{001} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &\quad + 4J_2 \left(\exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{011} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{101} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{110} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &= -2J_1 - 4J_2 \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$= -\frac{1}{3}J(0) \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned} J(\mathbf{q}_2) &= 2J_1 \left(\exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{100} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{010} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{001} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &\quad + 4J_2 \left(\exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{011} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{101} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}_{110} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &= -2J_1 - 4J_2 \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$= -\frac{1}{3}J(0) \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} J(\mathbf{q}_3) &= 2J_1 \left(\exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{100} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{010} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{001} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &\quad + 4J_2 \left(\exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{011} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{101} - \mathbf{r}_{000})) + \exp(i\mathbf{q}_3(\mathbf{r}_{110} - \mathbf{r}_{000})) \right) \\ &= -2J_1 - 4J_2 \end{aligned} \quad (6.20)$$

$$= -\frac{1}{3}J(0) \quad (6.21)$$

と求められる。これらの結果を(6.8) 式に代入して、交換相互作用エネルギーを計算すると、

$$E_{\text{AFM}}^{\text{exch}} = \frac{1}{24}J(0)S^2 \quad (6.22)$$

$$E_{\text{FM-I}_{001}}^{\text{exch}} = \frac{1}{36}J(0)S^2 \quad (6.23)$$

$$E_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{exch}} = \frac{1}{48}J(0)S^2 \quad (6.24)$$

が得られる．同様に，第1近接，第2近接の四極子相互作用係数を， G_1 ， G_2 とすと，四極子相互作用係数の Fourier 変換 $G(0)$ ， $G(\mathbf{q}_1)$ ， $G(\mathbf{q}_2)$ ， $G(\mathbf{q}_3)$ は，それぞれ，

$$G(0) = 6G_1 + 12G_2 \quad (6.25)$$

$$G(\mathbf{q}_1) = -2G_1 - 4G_2 = -\frac{1}{3}G(0) \quad (6.26)$$

$$G(\mathbf{q}_2) = -2G_1 - 4G_2 = -\frac{1}{3}G(0) \quad (6.27)$$

$$G(\mathbf{q}_3) = -2G_1 - 4G_2 = -\frac{1}{3}G(0) \quad (6.28)$$

となり，四極子相互作用エネルギーは，

$$E_{\text{AFM}}^{\text{quad}} = \frac{1}{48}G(0)Q^2 \quad (6.29)$$

$$E_{\text{FM-I}_{001}}^{\text{quad}} = \frac{1}{144}G(0)Q^2 \quad (6.30)$$

$$E_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{quad}} = \frac{1}{48}G(0)Q^2 \quad (6.31)$$

となる．また，Zeeman エネルギーは，

$$E_{\text{AFM}}^{\text{Zeeman}} = 0 \quad (6.32)$$

$$E_{\text{FM-I}_{001}}^{\text{Zeeman}} = -\frac{\sqrt{3}}{48}g_J\mu_B\mu_0SH \quad (6.33)$$

$$E_{\text{FM-I}_{111}}^{\text{Zeeman}} = -\frac{1}{16}g_J\mu_B\mu_0SH \quad (6.34)$$

と求められる．(6.22) 式～(6.34) 式より，AFM 相，FM-I₀₀₁ 相および FM-I₁₁₁ 相の内部エネルギーは，

$$E_{\text{AFM}} = \frac{1}{24}J(0)S^2 + \frac{1}{48}G(0)Q^2 \quad (6.35)$$

$$E_{\text{FM-I}_{001}} = \frac{1}{36}J(0)S^2 + \frac{1}{144}G(0)Q^2 - \frac{\sqrt{3}}{48}g_J\mu_B\mu_0SH \quad (6.36)$$

$$E_{\text{FM-I}_{111}} = \frac{1}{48}G(0)Q^2 - \frac{1}{16}g_J\mu_B\mu_0SH \quad (6.37)$$

と求められる． $H_{\text{C1,001}}$ において $E_{\text{AFM}} = E_{\text{FM-I}_{001}}$ の関係が，同様に， $H_{\text{C1,111}}$ において $E_{\text{AFM}} = E_{\text{FM-I}_{111}}$ の関係が立つと仮定すると，以下に示す $J(0)S^2$ と $G(0)Q^2$ についての連立方程式が得られる．

$$\frac{1}{24}J(0)S^2 + \frac{1}{48}G(0)Q^2 = \frac{1}{36}J(0)S^2 + \frac{1}{144}G(0)Q^2 - \frac{\sqrt{3}}{48}g_J\mu_B\mu_0SH_{\text{C1,001}} \quad (6.38)$$

$$\frac{1}{24}J(0)S^2 + \frac{1}{48}G(0)Q^2 = \frac{1}{48}G(0)Q^2 - \frac{1}{16}g_J\mu_B\mu_0SH_{\text{C1,111}} \quad (6.39)$$

(6.26) 式および (6.27) 式の連立方程式に DyCu および DyAg の測定値を代入し、整理すると、 $J(0)S^2$ と $G(0)Q^2$ の値は以下のように算出される。

$$\text{DyCu: } J(0)S^2/k_B = -40.2 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -17.4 \text{ K}$$

$$\text{DyAg: } J(0)S^2/k_B = -41.4 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -20.4 \text{ K}$$

ただし、Landé 因子および角運動量は Dy³⁺ 自由イオンの値を用いた。すなわち、 $g_J = 4/3$ 、 $S = 15/2$ とした。得られた $J(0)$ の値は第 2 章の帯磁率測定の結果から求めた値とほぼ一致している。また、 $G(0)$ の値は負であり、反強秩序型の四極子相互作用が働いていることを示している。

6.2.7 交換相互作用係数および四極子相互作用係数の妥当性

本小節では、FM-I₀₀₁ 相から FM-II₀₀₁ 相へのメタ磁性転移磁場 $H_{C2,001}$ を計算することによって、 $J(0)$ および $G(0)$ の妥当性を評価する。前小節と同様に、FM-II₀₀₁ 相の内部エネルギーを計算すると、

$$E_{\text{FM-II}_{001}} = -\frac{1}{72}J(0)S^2 + \frac{1}{48}G(0)Q^2 - \frac{\sqrt{3}}{24}g_J\mu_B\mu_0SH \quad (6.40)$$

となる。 $H_{C2,001}$ において $E_{\text{FM-I}_{001}} = E_{\text{FM-II}_{001}}$ が成り立つとすると、 $H_{C2,001}$ は以下の式で与えられる。

$$H_{C2,001} = \frac{6J(0)S^2 - 2G(0)Q^2}{3\sqrt{3}g_J\mu_0\mu_B S}$$

上式に $J(0)$ および $G(0)$ の値を代入すると、DyCu および DyAg の転移磁場は、それぞれ、

$$\text{DyCu: } \mu_0 H_{C2,001} = 11.9 \text{ T} \quad (\text{実験値 } 11.0 \text{ T})$$

$$\text{DyAg: } \mu_0 H_{C2,001} = 11.9 \text{ T} \quad (\text{実験値 } 10.2 \text{ T})$$

と求まる。計算値と実験値は比較的良好に一致しており、 $J(0)$ および $G(0)$ の妥当性を示している [8,9]。

6.3 メタ磁性転移磁場の計算

6.3.1 磁気構造モデルおよび四極子構造モデルの提案

AFM 相、FM-I₁₁₁ 相、FM-I₀₀₁ 相および FM-II₀₀₁ 相の磁気構造をもとに、いまだ決定されていない磁場誘起メタ磁性相 (FM-I₁₁₀~FM-III₁₁₀, FM-II₁₁₁~FM-IV₁₁₁) の磁気構造モデル

を提案する。まず、これまでに決定されている各相の磁気構造の特徴を以下に列挙する。

- 磁気モーメントは4つの $\langle 111 \rangle$ のいずれかを向く。
- Cu^+ イオンまたは Ag^+ イオンを反転中心とする対角ペアの磁気モーメントは同じ方向を向く。
- 反強磁性成分の伝播ベクトルは $\mathbf{q} = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle \frac{2\pi}{a}$ (a は格子定数) で与えられる。
- 磁場に対して負の成分を有する磁気モーメントがそれを正にするように回転する。

これらの特徴が他の磁場誘起メタ磁性相の磁気構造についてもあてはまると仮定する。さらに、磁気モーメントの大きさを Dy^{3+} 自由イオンの $10.0 \mu_{\text{B}}$ と仮定する (第2章参照)。すなわち、以下の5つの仮定が成り立つとする。

[仮定]

- 磁気モーメントは4つの $\langle 111 \rangle$ のいずれかを向く。
- 対角ペアの磁気モーメントは同じ方向を向く。
- 反強磁性成分の伝播ベクトルは $\mathbf{q} = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle \frac{2\pi}{a}$ で与えられる。
- 磁場に対して負の成分を有する磁気モーメントがそれを正にするように回転する。
- 磁気モーメントの大きさは $10.0 \mu_{\text{B}}$ である。

これらの仮定のもと、以前に報告されている磁化の値を満足するような磁気構造モデルを構築する [8,9]。表 6.1 および図 6.1 に各磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルを示す。また、本小節では、以下の仮定のもと、四極子構造モデルを提案する。

[仮定]

- 四極子構造は O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} の線形結合で表される。
- 四極子構造の対称性は磁気構造の対称性を部分群に含む。

1つめの仮定は、第3章の結果を反映している。また、2つめの仮定は、スピン・軌道相互作用により J をよい量子数とすることを反映している (第1章参照)。表 6.1 および図 6.2 に各磁場誘起メタ磁性相の四極子構造モデルを示す。

6.3.2 メタ磁性転移磁場

前小節で提案した磁気構造モデルおよび四極子構造モデルと、6.2.6節で算出した $J(0)$ と $G(0)$ の値を用いて、 DyCu および DyAg のメタ磁性転移磁場を計算する。表 6.2 に各磁場誘

表 6.2: 各相の交換相互作用エネルギー, 四極子相互作用エネルギーおよび Zeeman エネルギー.

Phase	E_{exch}	E_{quad}	E_{Zeeman}
AFM	$\frac{1}{24}J(0)S^2$	$\frac{1}{48}G(0)Q^2$	0
FM-I ₀₀₁	$\frac{1}{36}J(0)S^2$	$\frac{1}{144}G(0)Q^2$	$-\frac{\sqrt{3}}{48}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-II ₀₀₁	$-\frac{1}{72}J(0)S^2$	$\frac{1}{48}G(0)Q^2$	$-\frac{\sqrt{3}}{24}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-I ₁₁₀	$\frac{1}{72}J(0)S^2$	$\frac{1}{144}G(0)Q^2$	$-\frac{\sqrt{6}}{48}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-II ₁₁₀	$-\frac{1}{36}J(0)S^2$	$\frac{1}{144}G(0)Q^2$	$-\frac{\sqrt{6}}{32}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-III ₁₁₀	$-\frac{5}{72}J(0)S^2$	$-\frac{1}{144}G(0)Q^2$	$-\frac{\sqrt{6}}{24}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-I ₁₁₁	0	$\frac{1}{48}G(0)Q^2$	$-\frac{1}{16}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-II ₁₁₁	$-\frac{1}{24}J(0)S^2$	$\frac{1}{144}G(0)Q^2$	$-\frac{1}{12}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-III ₁₁₁	$-\frac{1}{12}J(0)S^2$	$-\frac{1}{48}G(0)Q^2$	$-\frac{5}{48}g_J\mu_B\mu_0SH$
FM-IV ₁₁₁	$-\frac{1}{8}J(0)S^2$	$-\frac{1}{16}G(0)Q^2$	$-\frac{1}{8}g_J\mu_B\mu_0SH$

起相の交換相互作用エネルギー, 四極子相互作用エネルギーおよび Zeeman エネルギーをまとめると, 表 6.2 から算出した DyCu および DyAg のメタ磁性転移磁場を表 6.3 と表 6.4 に, 磁化曲線の再現結果を図 6.3 と図 6.4 に示す. それぞれの計算結果と実験結果は比較的良好に一致している. この結果は, 本章における解析の妥当性を示している.

6.4 結言

DyCu および DyAg の多段階メタ磁性について解析を行い, 以下の結言を得た.

- 交換相互作用係数 $J(0)$ および四極子相互作用係数 $G(0)$ を以下のように算出した.

$$J(0)S^2/k_B = -40.2 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -17.4 \text{ K} \quad (\text{DyCu})$$

$$J(0)S^2/k_B = -41.4 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -20.4 \text{ K} \quad (\text{DyAg})$$

得られた $G(0)$ の値は DyCu および DyAg とともに負であり、反強四極子型の四極子相互作用が働くことを確認した。

- DyCu および DyAg の磁場誘起メタ磁性相、すなわち、 $\mathbf{H} \parallel [1\ 1\ 0]$ の第1, 第2, 第3 磁場誘起メタ磁性相および $\mathbf{H} \parallel [1\ 1\ 0]$ の第2, 第3, 第4 磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルおよび四極子構造モデルを提案した。
- 上記の $J(0)$ および $G(0)$ を用いて、DyCu および DyAg の主要3軸のメタ磁性転移磁場を算出した結果、測定値と比較的よく一致することを確認した。

参考文献

- [1] G. Arnold, N. Nereson, C. Olsen: *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4041.
- [2] M. Wintenberger, R. Chamard-Bois, M. Belakhovsky, J. Pierre: *Phys. Stat. Sol. (b)* **48** (1971) 705.
- [3] M. Belakhovsky, J. Pierre: *Sol. Stat. Comm.* **9** (1971) 1409.
- [4] P. Morin, J. Pierre: *Phys. Stat. Sol. (a)* **21** (1974) 161.
- [5] P. Morin, D. Schmitt: *J. Magn. Magn. Mater.* **21** (1980) 243.
- [6] M. Amara, P. Morin, F. Bourdaro: *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 7441.
- [7] K. Ubukata, M. Arai, M. Fujita, M. Mino, T. Bokui, P. Morin, M. Motokawa: *Physica B* **213-214** (1995) 1022.
- [8] I. Kakeya, T. Kakeshita, K. Kindo, Y. Yamamoto, T. Saburi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1025.
- [9] S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita, K. Kindo: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2582.

表 6.3: DyCu のメタ磁性転移磁場

Field direction	Calculation	Experiment
[0 0 1]	$\mu_0 H_{C1,001} = 6.6 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,001} = 6.6 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,001} = 11.9 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,001} = 11.0 \text{ T}$
[1 1 0]	$\mu_0 H_{C1,110} = 7.9 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 8.4 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,110} = 19.6 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 20.7 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,110} = 28.9 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 27.4 \text{ T}$
[1 1 1]	$\mu_0 H_{C1,111} = 8.0 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 8.2 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 27.4 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 27.9 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 30.9 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 32.5 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 34.3 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 42.3 \text{ T}$

表 6.4: DyAg のメタ磁性転移磁場

Field direction	Calculation	Experiment
[0 0 1]	$\mu_0 H_{C1,001} = 7.3 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,001} = 7.3 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,001} = 11.9 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,001} = 10.2 \text{ T}$
[1 1 0]	$\mu_0 H_{C1,110} = 8.5 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 8.9 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,110} = 20.3 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 21.3 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,110} = 30.6 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,110} = 26.2 \text{ T}$
[1 1 1]	$\mu_0 H_{C1,111} = 8.3 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 8.3 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 29.2 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 30.7 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 33.4 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 35.4 \text{ T}$
	$\mu_0 H_{C1,111} = 37.7 \text{ T}$	$\mu_0 H_{C1,111} = 40.6 \text{ T}$

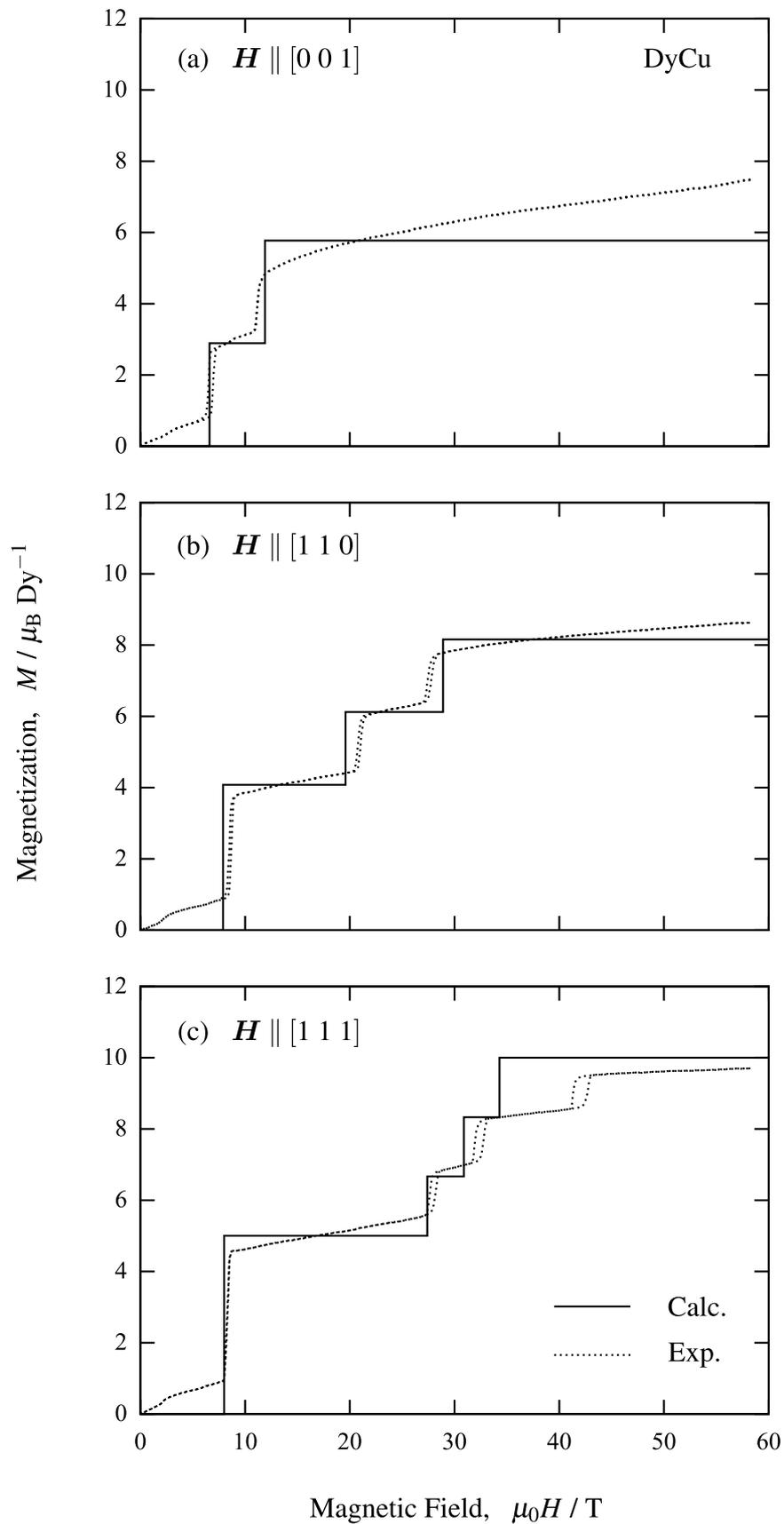


図 6.3: DyCu のメタ磁性転移 (計算と実験の比較).

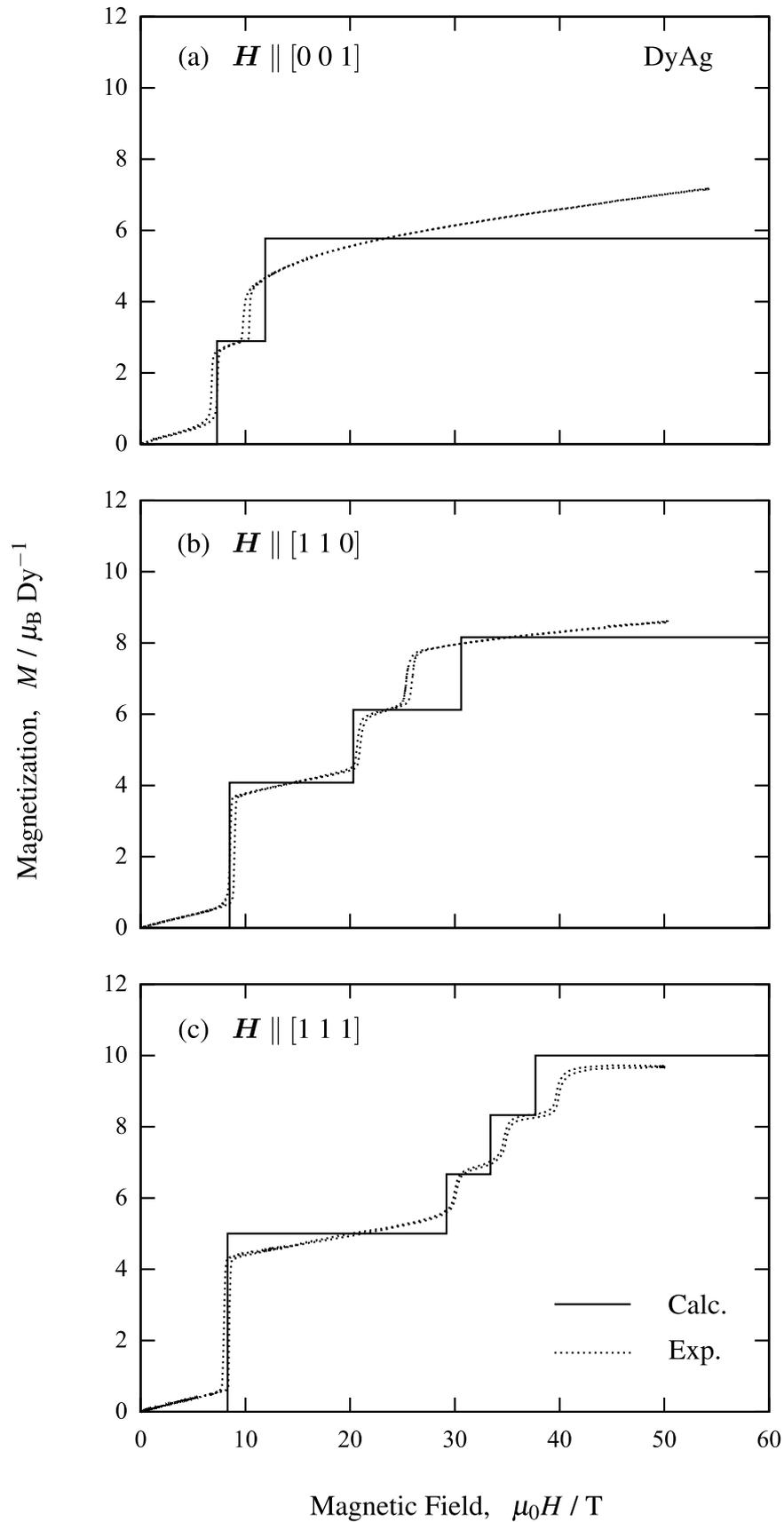


図 6.4: DyAg のメタ磁性転移 (計算と実験の比較).

第7章 総括

本研究では、希土類化合物 DyCu および DyAg の交換相互作用および四極子相互作用について調査し、これらの化合物の異方的な多段階メタ磁性とこれら両相互作用の関係について考察を行った。以下にその研究成果を総括する。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、研究目的と意義を述べた。

第2章では、DyCu および DyAg の磁氣的性質、電氣的性質および熱的性質を測定し、4f 電子と伝導電子の量子状態および相互作用について考察を行った。また、その結果から、Dy が Dy³⁺ 自由イオンに近い状態にあると結論付けた。

第3章では、DyAg および Dy_xY_{1-x}Ag の比熱の温度依存性を測定し、Dy³⁺ イオンの結晶場解析を行った。その結果、Dy³⁺ イオンの結晶場基底状態が $\Gamma_8^{(3)}$ (4重縮退)、結晶場第1励起状態が $\Gamma_8^{(2)}$ (4重縮退) であることを確認した。また、結晶場基底状態が Γ_8 対称性を有することから、四極子モーメント O_2^0 , O_2^2 (Γ_3 対称性) および O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} (Γ_5 対称性) が存在することを明確にした。

第4章では、DyCu の弾性定数測定を行い、温度低下にともない $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ (Γ_1 対称性) および $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ (Γ_3 対称性) が単調に硬化する一方、 C_{44} (Γ_5 対称性) は軟化することを確認した。また、これらの結果から、 Γ_5 対称性の四極子モーメント O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} 間に四極子相互作用が働くと結論付けた。

第5章では、DyCu の磁場中中性子回折を行い、印加磁場方向 $[1\ 1\ 1]$ の第1磁場誘起メタ磁性 (FM-I₁₁₁) 相の磁気構造について調査した。AFM 相から FM-I₁₁₁ 相へのメタ磁性ともない、 $\frac{1}{2}\bar{1}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \bar{1}$ および $\frac{3}{2}\bar{1}\ \bar{1}$ 回折強度が約 3/4 に小さくなることから、FM-I₁₁₁ の磁気構造として Amara らが提案した磁気構造モデルが妥当であると結論付けた。

第6章では、第2章～第5章で得られた知見をもとに、DyCu および DyAg の全磁場誘起メタ磁性相の磁気構造モデルおよび四極子構造モデルを提案した。さらにこれらのモデルを用いて、交換相互作用、四極子相互作用、Zeeman エネルギーからなる全ハミルトニアンを

用いて、DyCu および DyAg の多段階メタ磁性の解析を行った。その結果、交換相互作用係数 $J(0)$ および四極子相互作用係数 $G(0)$ を以下のように算出した。

$$J(0)S^2/k_B = -40.2 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -17.4 \text{ K} \quad (\text{DyCu})$$

$$J(0)S^2/k_B = -41.4 \text{ K}, \quad G(0)Q^2/k_B = -20.4 \text{ K} \quad (\text{DyAg})$$

得られた $G(0)$ は DyCu および DyAg とともに負の値であり、反強四極子型の四極子相互作用が働いていることがわかった。また、得られた $J(0)$ および $G(0)$ を用いて、DyCu および DyAg の主要3軸のメタ磁性転移磁場を計算し、実験結果と計算結果が比較的良好に一致することを示した。

以上、第1章～第6章を通して、DyCu および DyAg の異方的な多段階メタ磁性の起源は、交換相互作用、四極子相互作用および Zeeman エネルギーにもとづいて定量的に説明することができることを確認した。

本研究に関する研究発表

発表論文

- [1] Motoyoshi Yasui, Sahar Farjami, Daisuke Miyamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita: “Formation of single variant CoPt by ordering treatment under magnetic field”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **51** (2006) 311.
- [2] Sahar Farjami, Motoyoshi Yasui, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita: “Selected formation of a variant in L1₀-type CoPt realized by ordering heat treatment under a magnetic field”, *Scr. Mater.* **58** (2008) 811.
- [3] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Masaaki Matsuda, Naoto Metoki, Hiroyuki Nojiri: “Neutron diffraction study of magnetic structure in DyCu under magnetic field”, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07B710-01.
- [4] Takashi Fukuda, Hidefumi Maeda, Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Kakeshita: “Influence of magnetocrystalline anisotropy on martensitic transformation under magnetic field of single-crystalline Ni₂MnGa”, *Scr. Mater.* **60** (2009) 261.
- [5] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Masataka Yamamoto, Tomoyuki Kakeshita: “Rearrangement of crystallographic domains driven by magnetic field in antiferromagnetic CoO”, submitted to *Pys. Rev. B*.
- [6] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Kosuke Sonomura, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai: “Neutron diffraction study on magnetic structure under hydrostatic pressure of 0.8 GPa in La_{1.37}Sr_{1.63}Mn₂O₇”, submitted to *Pys. Rev. B*.
- [7] Motoyoshi Yasui, Hiroaki Kushida, Kengo Hata, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita:

“Stress-temperature phase diagram of Ni₂MnGa”, submitted to *Proceedings for International Conference on Martensitic Transformations*

- [8] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Masayuki Hagiwara: “Investigation of a quadrupolar interaction in DyCu by elastic constants measurement”, submitted to *J. Phys.: Conf. Ser.*

国際学会における発表

- [1] Motoyoshi Yasui, Sahar Farjami, Daisuke Miyamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita: “Formation of single variant CoPt by ordering treatment under magnetic field”, *Research in High Magnetic Fields* 2006.
- [2] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Masaaki Matsuda, Naoto Metoki, Hiroyuki Nojiri: “Neutron diffraction study of magnetic structure in DyCu under magnetic field”, *International Conference of Magnetism and Magnetic Materials* 2007.
- [3] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Masaaki Matsuda, Naoto Metoki, Hiroyuki Nojiri: “Exchange and quadrupolar interactions in DyCu studied by neutron diffraction under magnetic field”, *International Conference on Magneto-Science* 2007.
- [4] Motoyoshi Yasui, Hiroaki Kushida, Kengo Hata, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita: “Stress-temperature phase diagram of Ni₂MnGa”, *International Conference on Martensitic Transformations* 2008.
- [5] Motoyoshi Yasui, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Masayuki Hagiwara: “Investigation of a quadrupolar interaction in DyCu by elastic constants measurement”, *International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design* 2008.

国内学会における発表

- [1] 保井基良, 福田隆, 掛下知行, 野尻浩之, 新井正敏, “DyCu の磁場中中性子線回折による磁気構造”, 日本物理学会 (秋季大会) 2004.

- [2] 保井基良, 福田隆, 掛下知行, 野尻浩之, 新井正敏, “磁場中中性子線回折による DyCu の磁気構造の決定”, 日本金属学会 (秋期大会) 2005.
- [3] 保井基良, Sahar Farjami, 宮本大輔, 福田隆, 掛下知行, “CoPt 単結晶における L10 型規則相の配向に及ぼす磁場強度の影響”, 日本金属学会 (秋期大会) 2006.
- [4] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, “希土類金属間化合物 DyAg の四極子相互作用とメタ磁性転移”, 材料物性談話会 2007.
- [5] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, 松田雅昌, 目時直人, 野尻浩之, “定常磁場中中性子回折による DyCu のメタ磁性転移の研究”, 日本磁気科学会 2007.
- [6] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, 松田雅昌, 目時直人, 野尻浩之, “中性子回折による DyCu の磁場誘起相の磁気構造解析”, 日本金属学会 (秋期大会) 2007.
- [7] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, 松田雅昌, 目時直人, 野尻浩之, “中性子回折による DyCu のメタ磁性転移”, 日本物理学会 (秋季大会) 2007.
- [8] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, “DyCu の弾性定数測定による四極子相互作用の解析”, 日本物理学会 (春季大会) 2008.
- [9] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, “DyCu の弾性定数と四極子相互作用”, 日本金属学会 (春期大会) 2008.
- [10] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, “希積系 $Dy_xY_{1-x}Ag$ の比熱測定による DyAg の結晶場解析”, 日本金属学会 (秋期大会) 2008.
- [11] 保井基良, 寺井智之, 掛下知行, “希土類化合物 DyCu の弾性定数測定と四極子構造モデル”, 日本金属学会 (春期大会) 2009.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり，終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授，掛下知行先生に心より感謝いたします。また本論論文の作成にあたり，ご多忙の中にもかかわらず，有益なご教示と懇篤なご校閲をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授，中谷亮一先生および大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻教授，藤原康文先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり，終始熱心なご指導，ご協力および叱咤激励をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授，福田隆先生および同助教，寺井智之先生に厚く感謝いたします。

中性子回折のご指導および解析についてご助言いただきました東北大学金属材料研究所教授，野尻浩之先生，日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究員，兼，東北大学大学院理学研究科物理学専攻客員教授，目時直人先生および日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門研究員，松田雅昌先生に深く感謝いたします。

また，強磁場磁化測定のご指導いただきました大阪大学極限量子化学研究センター超強磁場量子磁性部門教授，萩原政幸先生，同特別研究員(現，東北大学金属材料研究所)，吉居俊輔先生および同特別研究員，木田孝則先生に心より感謝いたします。

本研究に対する資金的援助をいただきました21世紀COEプログラム「構造・機能先進材料デザイン研究拠点の形成」およびグローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」の関係各位ならびに特別研究員(DC2)として支援していただいた日本学術振興会に深く感謝いたします。

最後に，有益なご意見，ご協力をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の先生方および同掛下研究室の皆様に深く感謝いたします。