

単結晶 EuPdSb の磁性と伝導

東北大学大学院理学研究科 白川真

目次

1 序論	525
2 試料育成とその評価	531
3 実験方法	536
4 実験結果	540
5 考察	549
6 結論と今後の課題	558

1 序論

1.1 はじめに

希土類化合物の磁性において主役を演じるのは 4f 電子である。自由原子の 4f 電子の波動関数は 5d, 6s 軌道より内側にあり、原子外との相互作用が非常に小さい。これを 4f 電子の局在性と呼んでいる。しかしながら、相対論的効果を考慮すると原子核によるポテンシャルの遮へい効果が大きくなり、4f 電子の波動関数は外殻に少し浸み出すようになる。これにより 4f 電子と伝導電子の混成相互作用は無視できなくなり、局在モーメントというモデルだけでは説明できない物性が現れてくる。これを 4f 電子の遍歴性と呼んでいる。4f 電子系の局在性と遍歴性の絡み合いを基本とする物性は様々な研究テーマを与えてくれる。前者は主にスピンの大きな重希土類化合物で観測され、後者はスピンの小さな Ce, Yb 化合物で観測される。一方、希土類元素の中間に位置する Eu^{2+} , Gd^{3+} に関しては軌道角運動量 $L = 0$ であり結晶場の影響を受けない化合物を形成する。特に Eu は Eu^{2+} と Eu^{3+} がエネルギー的に近く価数混合状態も 3 元系 Eu 化合物で観測されていて、物性にとって興味ある化合物群である。本研究では全温度領域で Eu^{2+} が安定な EuPdSb を取り上げ、単結晶作製及び試料の純良化を行い、単純な系であるはずの EuPdSb が示す興味ある磁気的相変化の起因の解明と $\epsilon\text{-TiNiSi}$ 型化合物のプロトタイプとしての Fermi 面の形状の決定を目的とする。

1.2 結晶の対称性と物性

物質の物性を決める要素の一つとしてその結晶の対称性があげられる。わかりやすく言えば原子の並び方の規則性である。結晶構造から物性研究のアプローチを考えてみると、対称性のよい結晶構造を持つ化合物の研究に重きが置かれていることがわかる。希土類元素を含んだ化合物に例を取ると、近年、4f 電子系の物性を特徴づける一つの要素として軌道の自由度が注目されている。CeB₆, TmTe および DyB₂C₂ などの四重極秩序状態の電気四重極モーメントの整列は対称性の良い立方晶、あるいは正方晶に限られている。他方、比較的対称性の低い結

晶構造を持つ化合物では、異方性について諸物性は測定されても結晶場による J 多重項の分裂が複雑で、それを理解させるだけの定量的な議論は難しいことが多いと思われる。結晶の対称性は k 空間での対称性にも反映される。結晶の対称性からくる Fermi 面の形状が低対称性の結晶では複雑になると考えるべきである。EuPdSb と同じ斜方晶 ϵ -TiNiSi 型をとる近藤半導体で有名な CeNiSn, CeRhSb などはバンド計算がおこなわれており、電子状態の議論もバンド計算の結果に沿った議論が進められるべきだが、その半導体的な電気伝導性のため、実験で Fermi 面を決定するのは不可能であり、今のところバンドギャップ形成に関する起源の統一見解には至っていない。結晶の対称性はエネルギーギャップの異方性という現象論的な立場で議論が進められているのが現状である。近藤半導体と呼ばれる物質群に対して伝導電子の k 依存性の情報を加えることができれば異方性を含めた議論に貢献することができると期待される。EuPdSb は斜方晶 ϵ -TiNiSi 型結晶構造を持つ金属であり、上記物質群の電子構造の解明に格好の舞台を提供することになる。

1.3 多結晶 EuPdSb の物性

EuPdSb は CeNiSn や CeRhAs と同じ斜方晶 ϵ -TiNiSi 型結晶構造（空間群: $Pnma$ ）をとることが Malik らによって報告されている [1]。図 1.1（左）に RPdSb 系（R：希土類）の結晶構造とその単位胞体積を示す。単位胞体積はそれぞれの 1 分子が占める体積のことである。軽い La から重い Lu まで 3 種類の結晶構造をとるが、EuPdSb 以外に斜方晶構造をとるものはない。Eu の両隣の SmPdSb や GdPdSb が六方晶を取り、しかも TbPdSb までランタノイド収縮にしたがい体積が減少している（Eu 以外）ことから、イオン半径の大きい Eu^{2+} のため対称性の良い六方晶を取りきれず、わずかにずれ斜方晶になっていると考えられる。

図 1.1（右）に EuPdSb の結晶構造を示す。単位胞には 4 分子含まれている。図中の格子定数は X 線構造解析で得られた値である（第 4 章）。また図中の各原子の大きさはイオン半径を考慮に入れて描かれている。

EuPdSb の諸物性がはじめて報告されたのは本研究室出身の鈴木裕之博士によってである [2][3]。鈴木博士によって作製された試料はアーク溶解による多結晶であり、また単結晶の育成に成功したという報告はない。以下この多結晶を用いて行われた従来の実験結果について述べる。Mössbauer 効果の測定もおこなわれているが、ここでは Eu が低温まで 2 価の状態にあるという結果だけを指摘しておき、詳しくは考察で述べることにする。

電気抵抗率

図 1.2（左）に電気抵抗の温度依存性を示す。室温から 50K 付近まで温度依存性は直線的であり、多結晶にもかかわらず残留抵抗比が 30 に近く、最低温での残留抵抗も $16\mu\Omega\text{cm}$ 程である。低温で 2 段に折れ曲がり、12K 付近では不連続な変化を示している。

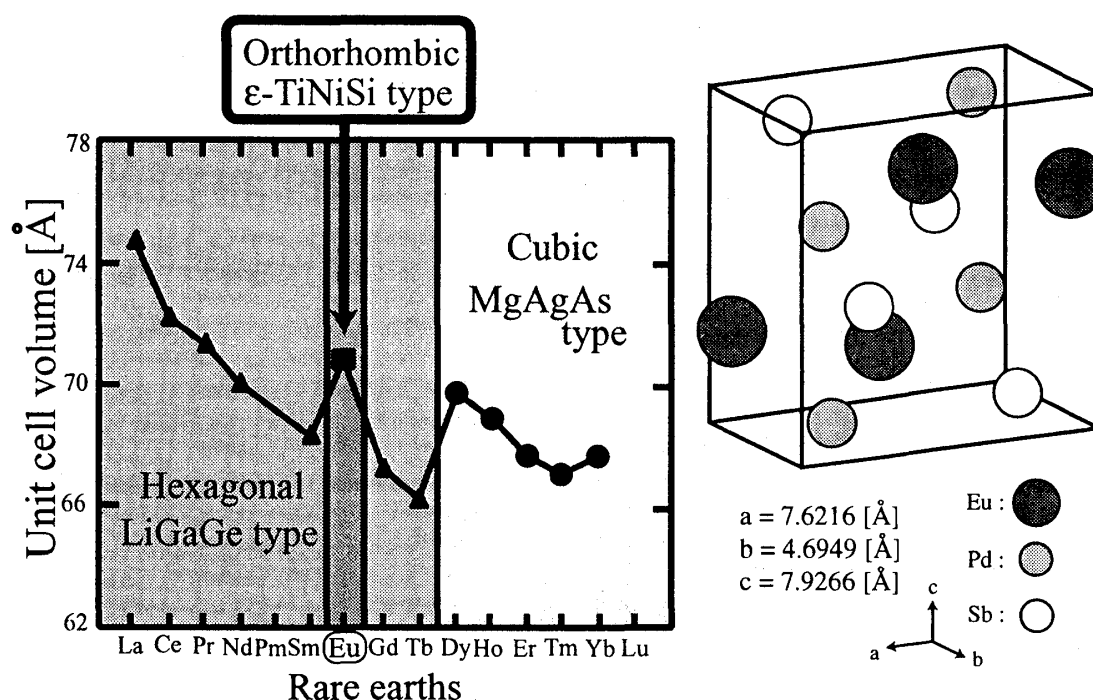


図 1.1: (左) RPdSb 系の結晶構造 [1]. (右) EuPdSb の結晶構造

帯磁率

図 1.2 (右) に帯磁率の温度依存性の結果を示す. 逆帯磁率をみると 100K 以上で直線的になっており, Curie-Weiss 則に沿う結果となっている. 算出された有効 Bohr 磁子数は $7.96\mu_B$ となり, 少なくともこの温度領域では Eu イオンが 2 価の状態で結晶中に存在していることがわかる. 拡大図での矢印で示した転移は電気抵抗率で観測された転移に対応している. 帯磁率の結果から EuPdSb は低温で反強磁性であることが分かる. 40K 付近には折れ曲がり観測されているが, これは帯磁率の測定でのみで観測されている. また, 8K 以下での帯磁率の上昇は不純物相の影響としている.

比熱

比熱の温度依存性を図 1.3 に示す. 帯磁率, 電気抵抗と同様の温度で転移する振る舞いが観測された. 12K における鋭いピークの立ち上がりが現れて, 一次相転移の可能性が示唆されている.

Mössbauer 効果

図 1.4 (左) に Bonville 氏と鈴木博士との共同研究によって得られた Mössbauer 効果のスペクトルを示す. 19K におけるスペクトルは $IS = -0.98 \text{ cm/sec}$ を持つ. Eu^{2+} のスペクトルと $IS = 0 \text{ cm/sec}$ の小さい Eu^{3+} のスペクトルの 2 つからなっている. Eu^{3+} のスペクトルは 4.2K ま

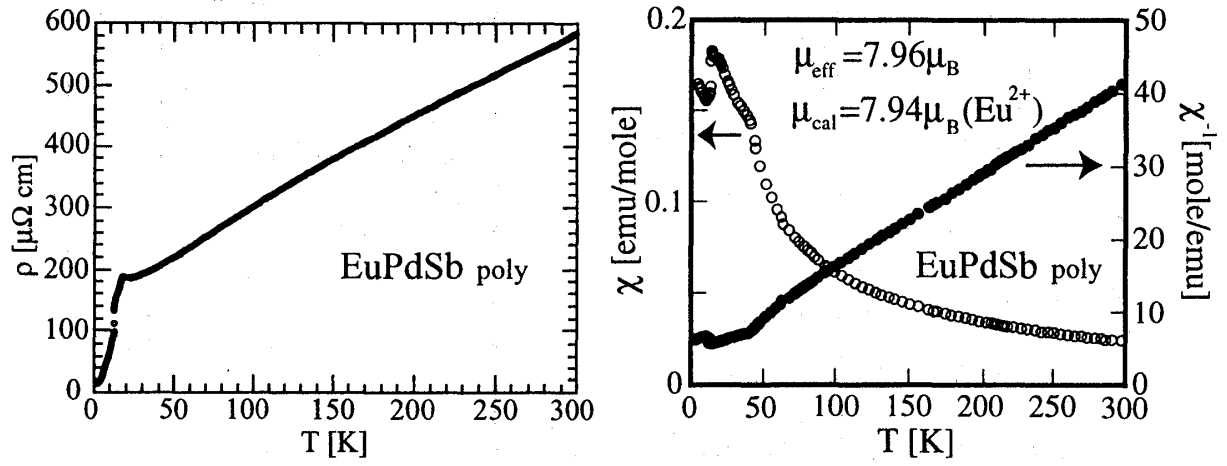


図 1.2: EuPdSb の電気抵抗（左）及び帯磁率（右）の温度依存性 [3].

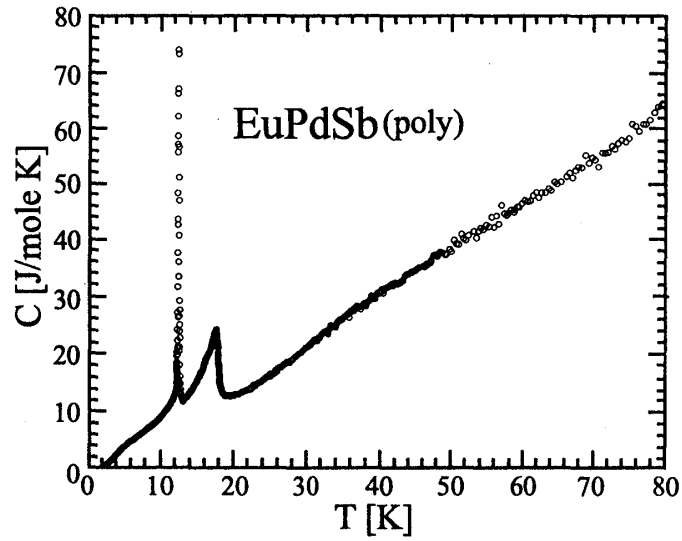


図 1.3: EuPdSb の比熱の温度依存性 [3].

で現れる。これは酸化物の影響と考えられる。少なくとも 4.2K まで EuPdSb 中の Eu は Eu^{2+} で存在することになる。12.3K, 13.5K, 17.5K (中間温度領域と呼ぶ) については 17.5K でのブロードなスペクトルが降温によりはっきりと分裂するように見える。また、4.2K でのスペクトルにも分裂がみられる。図中の曲線はフィッティングによるもので、Mössbauer 効果は内部磁場をみているものであるから磁氣的に等価な位置にある Eu からのものであれば原理的には一つの曲線でフィットできるはずである。この考えでは 4.2K は一つの曲線でフィットできる。中間温度領域では一つの曲線ではフィットできない。つまり、Eu が磁氣的には 2 サイト存在する可能性を示唆している。つぎに 2 サイトとあると考えたときの Hyperfine field (H_f) の温度依存性を図 1.4 (右) に示す。黒丸が 17.5K 分裂が始まっている曲線 (サイト 1), 白丸が H_f が小さく分裂していない曲線に対応している。挿入図は強度比から求めたサイト 2 の全体に占める割合を示す。12K 付近で急激に減少している。この変化が一次相転移に対応していると考えられる。この中間温度での割合が 50% 程で平らになっている。このことからそれぞれの半分ずつの数の Eu モーメントからの寄与があるといえる。この割合がそのまま Eu の磁氣的のサイトごとの Eu の個数にそのまま反映するから、やはり、2 つの Eu の磁氣的サイトには同数の Eu が存在することになる。

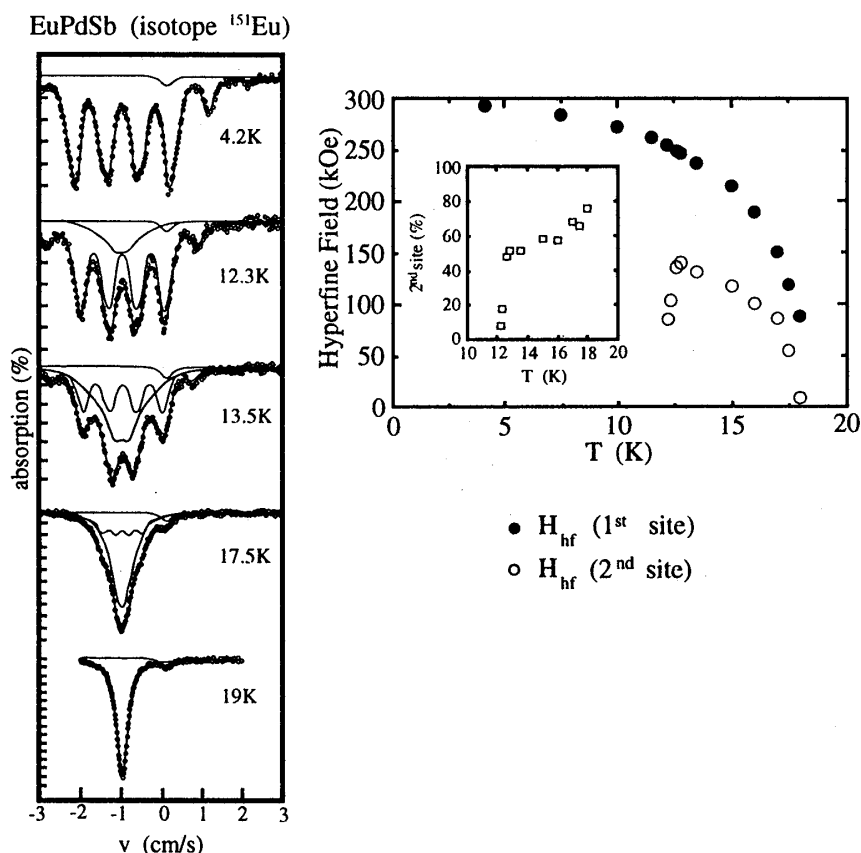


図 1.4: EuPdSb の Mössbauer 効果の代表的温度でのスペクトルの様子 (左) と Hyperfine field の温度依存性の結果 (右) [3].

以上, EuPdSb の報告されている物性について述べたが注目すべき点は

- ・ 残留抵抗が多結晶にもかかわらず小さい。
- ・ 転移点が2つあり、低温側では一次相転移を起こしている可能性がある。
- ・ Eu イオンの価数が低温まで2価のままである。

の3つである。3番目についてはEuイオンの価数が低温まで2価のままというのはむしろEuO, EuSなどで普通であるが, EuPdSbと同じプニクトゲンを含んだ3元系Eu化合物EuNiP等で2価と3価が混合している例がある[4]。希土類化合物の物性, 特に磁性に関するトピックから考えると非常にシンプルな振る舞いを示す物質であるといえる。なぜならEu²⁺では L が0であるから, Hund 則による基底状態は8重に縮退し, LS 結合も結晶場効果もない。また, $S = 7/2$ のため, 低温での磁気秩序がRKKY相互作用が支配的で近藤効果のエネルギースケールは非常に小さいと考えられる。このことをふまえると斜方晶 ϵ -TiNiSi型を取る希土類3元化合物の中でもEuPdSbは希有な存在であることがいえる。つまり, 低対称性に伴う結晶場の複雑さが $L = 0$ のため排除され, 結晶の対称性がFermi面にはっきり反映する化合物ではないかと考えられる。

1.4 研究の目的

多結晶で得られた結果をふまえて, 次のように本研究の目的を設定する。

- ・ EuPdSbの単結晶を育成すること。物性をよりくっきりと明らかにするためには単結晶を用いた異方性の測定が絶対不可欠である。本研究室ではCeモノプニクタイトなどで培われた希土類化合物の単結晶育成のノウハウが蓄積されており, この方法で単結晶を育成できることが期待できる。
- ・ 単結晶を育成することができたならば, それを用いて電気抵抗, 帯磁率, 磁化, 比熱などの基礎物性を測定し, 異方性, 磁気構造について知見を得ること。多結晶の測定結果で現れる一次転移的な振る舞いを解明し, 併せて磁気相図も作成することを目指す。
- ・ 単結晶の純良化を図り, dHvA(de Haas van Alphen) 効果の測定をおこなうこと。磁性および伝導に関してFermi面の形状を知ることは重要である。バンド計算の結果と比較することにより, 結晶の対称性によるFermi面の特徴を見いだすことは大変意義があることと考えられる。

本論文の第2章以下の構成は次のようになっている。まず第2章ではEuPdSbの単結晶育成方法と育成結果およびその評価について述べる。第3章では育成された単結晶を用いておこなわれた様々な実験方法について述べる。第4章では実験結果をまとめる。第5章では実験結果の考察をおこなう。そして, 第6章では本研究で得られた結論を述べ, 今後の課題を述べる。

2 試料育成とその評価

2.1 単結晶育成の方法

まず簡単に希土類を含んだ化合物の単結晶の育成法について簡単に述べる [5]. 単結晶を育成する際よく用いられている作製方法は 1) Czochralski (引き上げ) 法, 2) Bridgman 法, 3) 浮遊帯溶融法 (Floating Zone; FZ), 4) flux 法などである. 1) から 3) は結晶の成長方法としてはいずれも融液から単結晶を成長させる方法であり, 4) は flux を用いた高温からの溶液成長法である. 単結晶の育成法を選択する際, 以下の 2 点が最も重要な要素であると考えられる.

- ・ 調和溶融 (congruent) か, 非調和溶融 (incongruent) か, あるいは分解溶融か.
- ・ 原料も含めた高温での安定性, 例えば融点, 蒸気圧.

主として 1) Czochralski (引き上げ) 法を検討・試行し, うまくいかないときに 2) から 3) を試みるという方法がよくとられる. プニクトゲン (5B 族または 16 族) やカルコゲン (6B 族または 17 族) を含む化合物 (ex. CeP, TmSe, CeRhSb etc.) はそれらの蒸気圧の高さから開放系である 1) はまず困難であるから密封系である 2) の方法が検討される. 高融点の化合物であったり, るつぼ材との反応があるときには 3) FZ 法 (ex. CeB₆, YbB₁₂), 4) flux 法 (ex. Ca_{0.995}La_{0.05}B₆) が検討され, 成功を収めている. しかしながら, 実際のところは簡単にはいかず細部にわたり何度も試行錯誤を繰り返しようやく単結晶にたどり着くことがほとんどである.

単結晶といってもそれには「品質」がつきまとう. 金属の場合たとえば dHvA 効果の測定には純良な単結晶が不可欠である. ある条件を満たせば再現良く単結晶育成はできるが dHvA 効果を測定できるくらいの単結晶育成は難しいことがある. 単結晶育成同様, 純良化にも時間と労力が必要である.

2.2 EuPdSb の単結晶育成

単結晶育成法の検討

鈴木博士による研究により多結晶の EuPdSb, つまり EuPdSb という相が存在することがわかっているが, 原点に立ち帰り単結晶育成法を検討してみる. 試料の原料からの合成は簡便なアルゴンアーク放電による溶解でおこなった. ただし, Eu と Sb の蒸気圧が高いため, 予め Pd と Sb を石英管に真空封入し, ゆっくり昇温し 800 °C で溶解させる. それから PdSb と Eu をアルゴンアーク放電で溶解させる. Eu または Sb はやはり若干量蒸発してしまうため, Sb はモル比で 2% ほど増している. 用いた原料は Eu (99.9 % ; (株) レアメタリック), Pd (99.95 % ; 石福金属興業 (株)), Sb (99.999 % ; 和光純薬工業 (株)) であった. 合成された物質が調和溶融かどうかの判断は X 線粉末回折を用いた. 調和溶融でなければ, 回折パターンが少なくとも一つの結晶構造で説明できないはずである. EuPdSb の場合, 同じ結晶構造を持つ CeRhSb または CePtGa の回折パターンと一致した. また RIETAN [7] でのシュミレーション

パターンとも矛盾はなかった．ここからアーク溶解による EuPdSb 多結晶試料は単一相であることを確認した．

単結晶育成法は数種類試みた．その方法は下の 4 つである．いずれもアーク溶解した多結晶試料を出発点とした．

- ・アルゴンアーク溶解による融液からの引き上げ法
- ・石英管をるつぼにしての Bridgman 法（真空中）
- ・アルミナ管をるつぼにしての Bridgman 法（真空中）
- ・タングステンまたはモリブデンをるつぼにしての Bridgman 法

アーク溶解時の経験から EuPdSb は比較的低融点であり，合成後の蒸発が少ないことがわかっていたのでまず 1 番目をこころみた．加熱時の蒸発が少ないと言っても表面から蒸発があり，そのため X 線粉末回折の回折パターンはむしろ不明なピークがみられるようになった．2 番目はるつぼを石英管とした場合は，Si が試料に混入したことが EPMA から確認された．3 番目ではアルミナ管と試料の反応性はないが，2 番目も含めて Eu または Sb の蒸発が 800 °C 以上で石英管上部にみられ，試料に小さな穴があくようになっていたので育成法として不適と判断した．また，融点の確認として本研究室國井暁助教授の協力を得て小型の高周波誘導加熱炉を用い，炭素るつぼの中にアルミナるつぼを入れ，その中に多結晶を入れた Ar 雰囲気中で加熱，パイロスコープで上部から試料を観察したところ 1300 °C から 1400 °C で溶解していることが確認された．

EuPdSb 単結晶育成の成功例

4 番目の方法でようやく単結晶を育成することができた．4 番目はタングステンまたは，モリブデンをるつぼとした Bridgman 法である．最初に本研究室で行われている高温高周波誘導加熱炉を用いた Bridgman 法で単結晶化を行う一連の行程について説明し，その後に単結晶育成時の条件設定について述べる．

図 2.1 に炉の概略図と炉内の温度分布の様子を示す．冷却水を通した 2 重の石英管の内側はターボ分子ポンプを用いることにより真空度が 10^{-6} Torr まで達する．高周波コイルとるつぼとの相対位置を x とする．高周波コイルの中に金属をおいたとき，コイルの中心位置 x_{max} が最も高い温度になる．この位置から上下に離れていくと図 2.1 のような温度分布を示すと考えられる．また，るつぼは定速下降装置につながっているタングステン棒に吊され，6mm/hrs 程度の速さまでで下降することができる．単結晶育成の際はまず x_{max} にるつぼの底をあわせ目標温度まで加熱し，一定速度で下降させる．融点 (T_{mp}) に相当する位置 x_{mp} を過ぎるとるつぼの先端部から結晶が固化しはじめる．固化が進行すると，その中から相対的に最も成長しやすい方位の結晶が早く伸びてくる（優先成長方位）．結局この方位に結晶全体が支配されることになる．これが Bridgman 法の原理である．実際には目標物質の融点をはっきりわからないため， T_{max} は融点を十分に越えるくらいに設定する．そのため x_{mp} が下降限界より下になることがある．この時はある程度までるつぼを移動させるつぼ内に温度勾配をつけ，そして出力をゆっくり下げることで結晶を成長させる．

るつぼは市販の原料棒を旋盤で図 2.2 (左) のように加工する。るつぼの底の加工は結晶が成長する際に大きく影響するので、使用するホールドリル用の刃の刃先は希望の角度にしておく。加工後は機械油や削りくずを取り除くために中性洗剤とアセトンで超音波洗浄し、空焼き(真空加熱洗浄)をおこなう。その際の設定温度は一般には目標物質の融点より高く設定する。空焼き後のるつぼはもろくなっているので慎重に取り扱う。また、汚染をなるべく少なくするため長時間の空気中への放置はしないようにする。試料は空焼き後のるつぼに入れ、ふたとるつぼ本体とを電子ビームで溶接し真空に封入する。

以上説明した育成法では次の育成条件が設定可能である。

- ・ 設定最大出力
- ・ るつぼ材の選択
- ・ 設定最大出力までの出力上昇速度
- ・ 設定した出力での保持時間
- ・ るつぼの下降速度
- ・ るつぼの下降距離
- ・ 出力降下速度

1 番目について、設定上限温度は先ほどの結果から 1400°C ほどが適当であると判断されるが、高周波誘導加熱炉は装置上温度制御は電圧の制御による他はない。そこでるつぼを遮蔽材で被っていないのでパイロスコップで直接るつぼを観察して試料の温度を決定する事を試みた。まず空焼きの際に観察したところ 1600°C 付近までは温度が電圧の平方根に比例するような関係が確認されたのでこれを用いて設定出力を決定した。しかしながら、るつぼとパイロスコップの間には石英と冷却水、さらに石英表面についた汚れがあるため、実際より低い温度を示していると考えられる。そこで出力は 1300°C 程に相当する電圧より若干高めの 110V とした。

2 番目について、ここではるつぼ材をモリブデンまたはタングステンに選ぶかということに限って説明する。材料費としてはタングステンが大変高価であり、できればモリブデンをきたい。しかしながら、各単体とるつぼ材との相図からタングステンとの反応性が少ない点とタングステン自身が 2000°C 以上の高温にも耐えうる点からタングステンをるつぼ材とすることが多い。本研究では EuPdSb の融点が 1300°C から 1400°C と確認していることからモリブデンを選択した。実際にモリブデンと試料の反応は全くなかった。

3 番目について、試料をるつぼに入れる状態によってその出力上昇速度を検討する必要がある。例えば予備反応を経ずにプニクトゲン (X_p) と、希土類や遷移金属 (R または T, あるいは RT) を直接るつぼに封入した場合、加熱時には X_p が蒸発し RT と徐々に反応しつつ、融点に達する。反応速度がゆっくりで内圧が高くなりすぎるとるつぼを破損することもある。出力上昇速度を非常にゆっくり設定する事もある。本研究ではあらかじめ合成された多結晶をるつぼに入れているので今述べたような心配はない。30 分あたり 20V (パイロスコップの測定範囲で約 150°C) の上昇速度を設定した。

4 番目について、3 番目と同じように試料にるつぼに入れる状態によって保持時間を検討する必要がある。融解してから一様に混ざるまでには、粘性やるつぼ内に充満している蒸気圧の

高い物質 (X_p) が融液によく溶け込むことを考慮して時間をかけた方がよいと思われる。本研究ではるつぼには多結晶試料を入れているため融解しても一様になっているはずだが9時間ほど出力を維持した。

5, 6 番目について, 1-2mm/hrs の速さでコイルの中心位置 (x_{max}) からるつぼを 90mm を下降させた。本研究室での成功例からこの速度と距離を設定した。育成回数を増せば, さらに良い条件が見つかるかもしれない。

7 番目について, 電圧は 15V/hrs 程で降下させた。この降下速度は電圧の調節ダイヤルを歯車でゆっくり回転させることにより得られている。電圧は一定速度で降下するが電圧とるつぼの温度が比例関係にないので温度の降下速度は一定でない。

炉から取り出したるつぼは鋼管用パイプカッターを用いて中を開き, 慎重に試料を取り出した。これまでに単結晶は 2 回育成に成功している。そのうち最初に成功したときの写真を図 2.2 (右) に示す。写真中の塊がすべて単結晶ではなく部分的に単結晶が成長している。2 回目に成功したときは図 2.2 のるつぼサイズより大きな外径 17φ, 内径 14φ のものを用い, 最大で $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ の単結晶を得ることができた。本研究で行った実験ではすべて 2 回目の単結晶を用いている。

また, さらに純良な単結晶の育成を試みた。アーク溶解という手間をかけずに単結晶を育成することができればさらに純良化がはかれるという期待がもてる。前述の PdSb と Eu を直接るつぼに入れて封入したもので作製を行った。しかしながら現在のところ単結晶育成には成功していない。

2.3 試料評価

2.2 で述べた方法で育成された試料について試料の結晶性と不純物相の有無について X 線背面 Laue 法, X 線粉末回折強度測定を用いて測定した。

X 線背面 Laue 法

X 線背面 Laue 法は単結晶の結晶性と面方向の情報を得るため (いわゆる面出し) に用いられる。本研究で育成された試料はいずれもきれいな Laue パターンを示し, この試料が単結晶であり結晶性もよいことが確認できた。パターンが示す対称性 (2 回対称) が試料を 90 度回転するごとに現れたのでこの単結晶の結晶系は斜方晶であると判断した。結晶軸方向の面 $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ は前述の鈴木博士による EuPdSb のパラメータ [3] を用いたシュミレーションプログラム [8] で区別することを試みた。 $\langle 010 \rangle$ (b 軸方向) は他に比べて特徴的であるが, $\langle 100 \rangle$ と $\langle 001 \rangle$ は格子定数 a , c が近いので結晶系 (斜方晶) と空間格子 (P) だけでは区別することができなかった。そこで本研究室でかつて研究された同じ結晶構造の CeNiSn の Laue 写真を参考にして, 鈴木博士によるパラメータを補償するよう $\langle 100 \rangle$ (a 軸方向) と $\langle 001 \rangle$ (c 軸方向) を決定した。

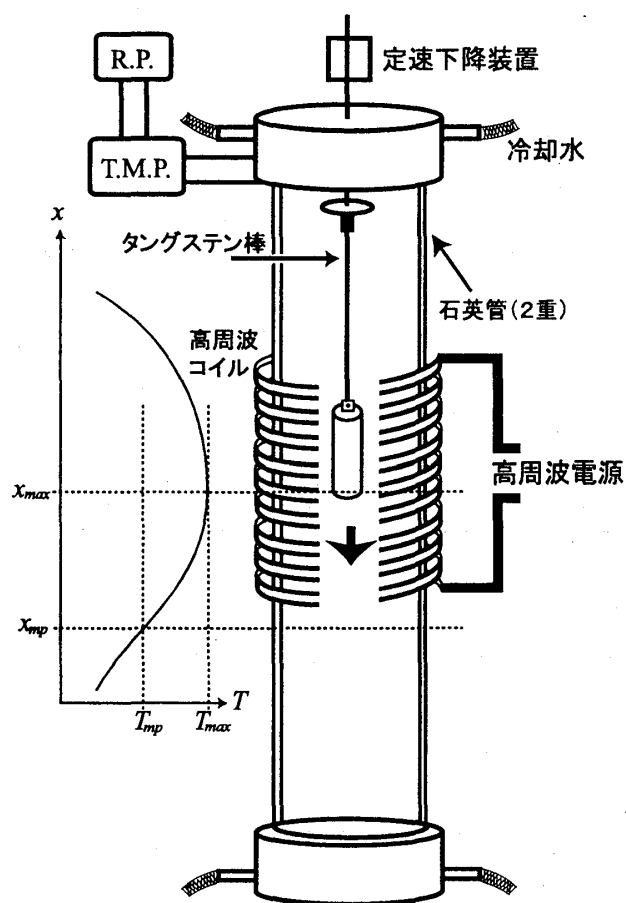


図 2.1: 高周波誘導加熱炉と炉内の温度分布の様子.

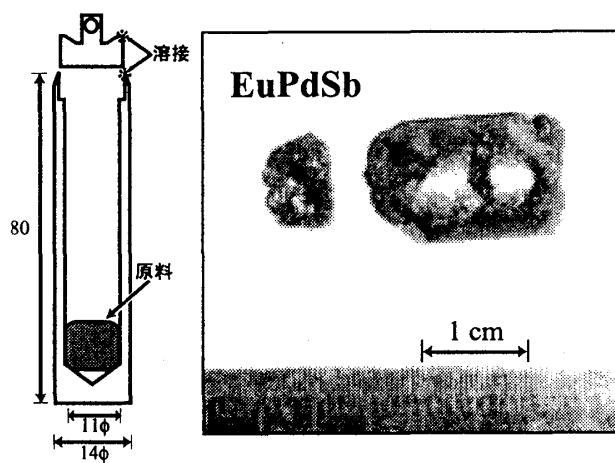


図 2.2: (左) るつぽ. (右) EuPdSb の単結晶 (全部が単結晶の塊ではない)

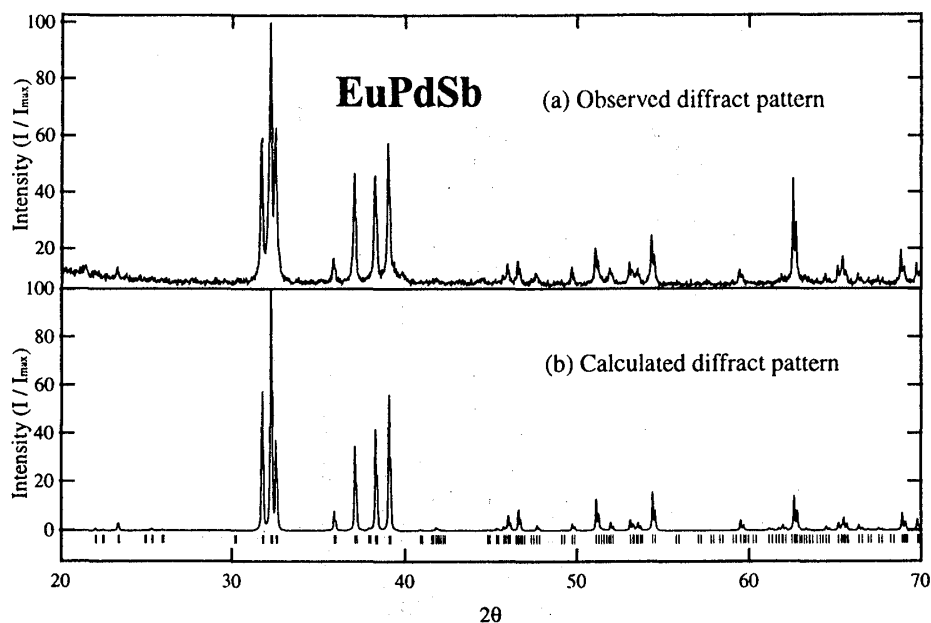


図 2.3: (a)EuPdSb の粉末 X 線回折パターンと (b)RIETAN によるシュミレーションパターン.

X 線粉末回折強度測定

X 線粉末回折強度測定は結晶の構造評価や不純物相の検出に用いられる. 一例として図 2.3 に得られた回折強度パターンを示す. 下には参考として回折強度パターンシュミレーションプログラム RIETAN [7] を用いたシュミレーションを示しておく. 用いた格子定数は X 線構造解析で決定された値である. ピーク位置および強度比においてほぼ再現しているといえる. またこの結果は ϵ -TiNiSi 型の結晶構造をもつ LaNiSn の構造解析結果 [9] とほとんど一致している. 前述したとおり, るつぼの中で単結晶はわずかの部分にしか成長しないため, この粉末回折強度測定にはベストの部位は用いていない. このため若干の不純物相が混入しているようみえるが, 強度比を検討してみても特に問題ないと判断した.

電気抵抗率・dHvA 効果

電気抵抗率の残留抵抗からも試料のよしあしを推し量ることができる. 今回育成に成功した単結晶を用いた電気抵抗率の残留抵抗は最低で $6\mu\Omega\text{cm}$, 残留抵抗比が最高で 40 であり, 鈴木博士による多結晶試料のものより上回る結果が得られた. また同じ単結晶試料から dHvA 信号が観測された (第 4 章). 単結晶としても不純物や格子欠陥が少なくかなり純良であるといえる.

3 実験方法

3.1 単結晶 X 線回折強度測定 (X 線構造解析)

測定は本学大学院工学研究科応用物理専攻梶谷研究室の小野泰弘博士の協力の下、梶谷研究室設置の単結晶 4 軸型自動 X 線回折計を用いて行った。

本研究で用いた 4 軸型自動 X 線回折計は理学電機の AFC-S である。使用 X 線は MoK α 線で、加圧電圧 40kV、フィラメント電流 80mA で操作した。入射ビームはパイロリティックグラフィイト (PG) の (002) 面で単色化し、直径 1.0mm のコリメータを通して試料に入射した。用いた試料は吸収補正がしやすいよう直径 0.1mm 程の球状に加工した。また、測定した逆格子点の範囲は $0 < h < 10$, $-6 < k < 6$, $0 < l < 10$ であった。装置の様子を図 3.1 に示す。この装置は、1) クレードルという円周を回す角度 χ , 2) そこにのった結晶を回す角度 ϕ , 3) その 2 つをのせて回る ω , 4) ディテクタを平面で動かす 2θ , の 4 つの軸を持っている。通常、 ω 角は $2\theta/2$ となるように固定される。まず ϕ を z^* 軸のまわりで回し、逆格子ベクトルを x^*-z^* 面にもってきってから次に χ 軸を y^* 軸のまわりで回し、 x^*-y^* 面にもってくると、逆格子ベクトルは x^* 軸方向に向く。あとは $\theta - 2\theta$ の関係で動かせば、3 次元空間にある任意の反射を測定することができる [10]。

測定で得られる情報は逆格子点とそこでの積分強度である。この情報と消滅則の関係からまず晶族、空間格子や空間群を決定するのが第一段階になるが、本研究では EuPdSb と同じ結晶構造の LaNiSn ですでに報告されているので [9] これを用いることにした。データは SHELXEL97 を用いて解析をおこなった。解析の簡単な原理を述べる。結晶構造因子は一般に複素数を用いて、

$$F = |F|e^{i\phi} \quad (3.1)$$

の形にかける。 $|F|^2$ は積分強度に比例していて簡単に求められるが、位相 ϕ は単純には定まらない。位相 ϕ がわかれば結晶構造を解くことができる。膨大な数のデータ（本研究では 394 点のデータを用いた）を用いて位相 ϕ を繰り返し計算し求め、さらに Fourier 合成をおこなって原子の位置を決定することができる（直接法）。解析の精度の目安は R 因子と呼ばれる量で

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (3.2)$$

で与えられる。これが小さければ小さいほど正しい構造に近いと考えられる。 $|F_c|$ はそのとき決まっている原子の位置から計算された結晶構造因子であり、和は測定した全指数についてとっている。

3.2 電気抵抗率

試料は細長く直方体状に成形し、四隅だけエッチングしておいた紙エポキシ基板上に瞬間接着剤を用いて接着する。導線には 80 μ m の被膜銅線を使用しており先端はデペント（剥離剤）により被覆を取り除いておく。試料と導線との密着を確実にするためには銀ペーストを用いた。接触抵抗は自己加熱を考えればできるだけ少ないほうがよく、本研究では四端子すべてにおいて 1 Ω 以下にした。測定温度範囲はおおむね 1.8K から 300K であり、4.2K 以下の冷却は

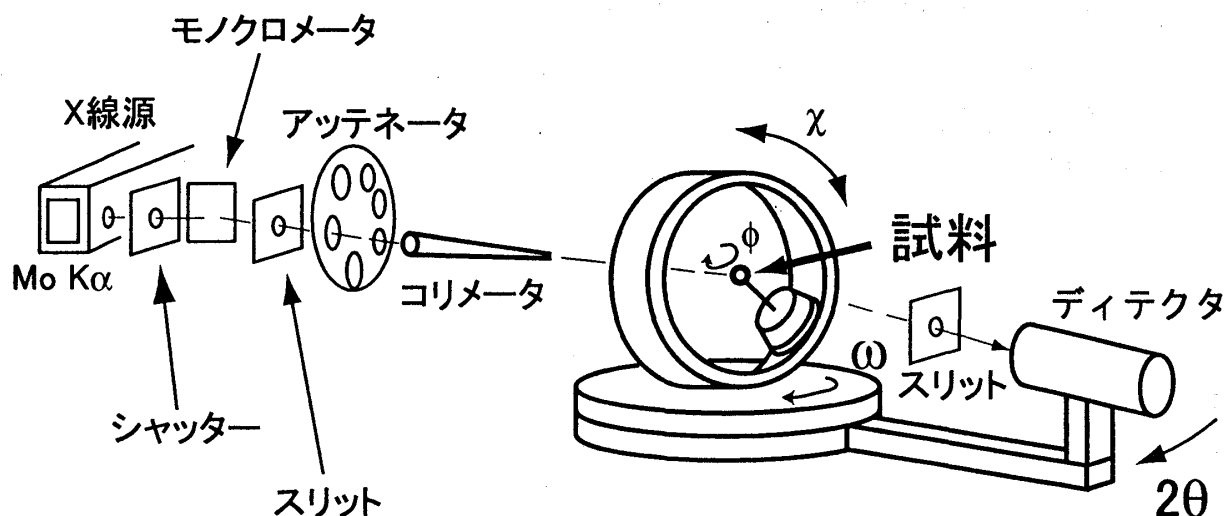


図 3.1: 4 軸型 X 線回折計の概観.

液体 He を油回転ポンプで減圧することにより行った. 温度測定には AuFe-Ag 熱電対温度計 (基準接点: 氷点) を用いた.

3.3 比熱

測定温度範囲は概ね 1.4K から 25K であり, 4.2K 以下の冷却は液体 ^4He を油回転ポンプで減圧することにより行った. また, 超伝導マグネットを用い 100kOe の磁場まで印加しての測定も行った試料は銅板で作成したアデンダ上に 20mg の Apiezon-N グリースで固定してある. アデンダは周りの支柱にテグス糸で固定してあり, また試料層はターボ分子ポンプを用いることにより室温で 10^{-6}Torr 以下の真空度になる. これにより低温でも十分に断熱状態を保っていると考えられる. 試料の冷却はヒートスイッチをアデンダに接触させることで行い, 測定時にはこれを離れた状態にしておく (断熱法). 試料の加熱にはマンガニン線ヒーターを用い温度計には Lakeshore 社製の Cernox 抵抗温度計を使用した. また直接得られる比熱の値は試料とアデンダとの熱容量の合計であり, あらかじめアデンダだけの熱容量を測定しておき, 差し引いて試料の熱容量を求める.

3.4 定常磁場による磁化及び帯磁率

Conductus 社製 SQUID を用いて測定した. 試料の固定にはプラスチック製のストローに加えてさらにアクリル棒とアクリル棒を加工したキャップで空間を作り, Apiezon-N で周りを埋め, よく空気を追い出したものを使用した. 試料を含めた生の磁化が 10^{-2}emu 以上になるように試料の量を増やした. 本研究で取り上げた EuPdSb は Eu^{2+} を取るため, $g_J J = 7\mu_B$ であり少量でも大きな磁化が期待できる. 磁場は超伝導マグネットを用いて 50kOe まで印加した. 温度範囲は 2K から 300K である.

3.5 パルス磁場による磁化

パルスマグネットを用いた磁化過程の測定は東北大学金属材料研究所本河研究室左近拓男博士協力の下，研究室所有の装置群を用いて行った [11][12]．

パルス磁場は定常磁場とは違い容易に高磁場が得られるのが最大の利点である．また測定点が多いために dM/dH の飛びや異常は定常磁場よりはっきり観測することができる．一方，短所としては試料が金属であると渦電流 (Eddy current) のために発熱しやすいので試料を薄くする必要がある．

測定は a 軸，c 軸について磁場範囲が 300kOe まで，測定温度は液体ヘリウム温度 4.2K，液体ヘリウムを減圧して得られる 1.5K，さらに a 軸については断熱層とヒーターを用いて温度を制御することにより，12K で測定することができた．試料は渦電流を考慮して貫く磁束の断面積が小さくなるように 0.1mm 程度に薄く整形した．印加磁場に対して垂直に立つように試料は薄いデルリンの板に瞬間接着剤で接着し，カプトンチューブのなかに真空グリースとともに固定した (図 3.2)．カプトンチューブはガラス棒の先端につけられ，試料層に差し込む．

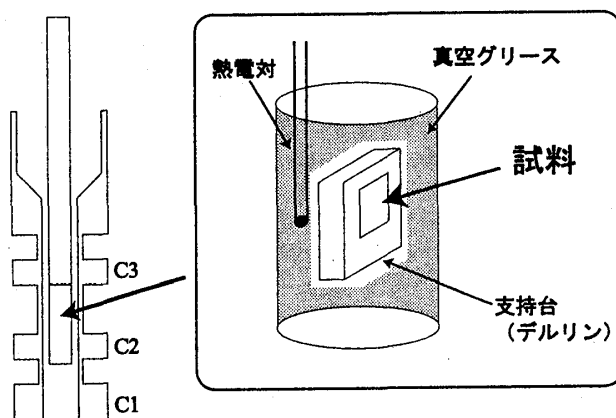


図 3.2: ピックアップコイルと試料部の様子．

3.6 dHvA 効果

dHvA 効果の測定は，本学極低温科学センター極低温物理学部青木晴善教授，木村憲彰博士，中山昌彦氏の協力の下，極低温科学センター設置の装置を用いて行われた．

de Haas-van Alphen 効果 (dHvA 効果) とは，自由エネルギーや磁化などの諸々の物理量が磁場の変化にともなって振動する現象である [13][14]．実験により得られた振動数は Fermi 面の磁場方向に対する極値断面積に比例している．試料にかかる磁場の方向をいろいろと変えてみて，振動数の角度依存性を調べれば，Fermi 面の大きさ・形状を知る 1 つの有力な手段となる．本研究で用いた測定方法，測定条件を表 3.1 に示す．

表 3.1: dHvA 効果測定条件.

dHvA 信号測定方法	磁場変調法
測定温度	0.43K-1.80K (RuO ₂)
磁場掃引範囲	40-140 kOe (linear sweep)
変調磁場・周波数	80 Oe, 90 Hz
磁場掃引速度	1-2kOe/min

測定方法

本研究で用いたのは磁場変調法である．一定と見なせるくらいゆっくり掃引される磁場に変調磁場 $h_0 \cos \omega t$ を重ね、試料の磁化の変化分だけ取り出す方法である．ピックアップコイルから得られた誘導起電力からロックインアンプを用いて 2ω (2 は磁化の 2 次微分に相当) 成分をロックインすることにより dHvA 効果の測定をおこなった．

測定温度

dHvA 効果が観測できるには強磁場条件

$$\omega_c \tau \gg 1 \quad (3.3)$$

を満たす必要がある．ここで ω_c はサイクロトロン運動の角速度で $\omega_c \equiv eB/m^*c$, τ は伝導電子の散乱緩和時間で $\tau \equiv \ell/v_F$ と定義される． ℓ は電子の平均自由行程である．つまり、伝導電子はサイクロトロン運動を少なくとも一周持続しなければならない、そのためには強磁場と極低温が必要である．極低温は ³He クライオスタットで 0.42K まで、磁場は 140kOe まで超伝導マグネットを用いることにより得ることができた．

解析方法・磁場掃引

得られた磁化の振動の $1/H$ 依存性に対して FFT(Fast Fourier Transformation) の処理をおこない、周波数のスペクトル表示を求める．FFT をおこなう磁場範囲 ($H_{\text{initial}} < H < H_{\text{final}}$) について $\frac{1}{H} = \frac{1}{2}(\frac{1}{H_{\text{initial}}} + \frac{1}{H_{\text{final}}})$ を中心磁場として代表させる．スペクトルの分解能は FFT をおこなう磁場範囲による．したがって、近い極値断面積を持つブランチがある場合には磁場範囲を広げスペクトルが重ならないようにする必要がある．そのため、140kOe から 40kOe まで一度に磁場を掃引して個々のブランチにあった磁場範囲で FFT の処理をおこなった．また、磁場の掃引速度はロックインアンプで 2ω 成分を取り出す際、Time Constant で振幅が隠れないように 1-2kOe/min と設定した．

4 実験結果

4.1 単結晶 X 線回折強度測定 (X 線構造解析)

単結晶 X 線回折強度測定の解析結果として得られた格子定数は, $a=7.6216(16)\text{\AA}$, $b=4.6949(9)\text{\AA}$, $c=7.9266(16)\text{\AA}$ であった. 内部パラメータを表 4.1, 熱振動による原子の平衡位置からのずれを表す非等方性温度因子から計算された平均二乗変位及び等方的な平均二乗変位は表 4.2 に示す. 結晶構造の対称性から非等方性温度因子の成分は 4 個しかない. また R 因子は 0.0541 であった. 図 4.1 (左), 図 4.1 (右) にそれぞれ a 軸, c 軸からみた構造を示す. 黒色の枠が単位胞にあたる. 序論でも述べたように RPdSb 系において両隣の希土類はいずれも六方晶 LiGaGe 型であり, Eu^{2+} のために六方晶では対称性を保てなくなって EuPdSb では斜方晶になっていると考えられる. そのため, 六方晶のずれという観点で結晶構造の特徴を述べる. まず, Eu に関する内部パラメータで x がほぼ 0.5 であるため a 軸に関しては layer 状に配列している図中では一つの Eu を同じ layer 内の Eu で囲むように線を描いている. あわせて Pd と Sb はその中に入るもののみを描いている. 背後の Eu はほぼ $a/2$ にある layer を描いている. b 軸方向には Eu は $y=1/4, 3/4$ で並んでおり, c 軸方向には交互の layer 間でずれている. 考えられる六方晶からのずれを図中の矢印で表現している. また, Pd と Sb は a 軸方向に一次的に配列している. 少なくとも Eu の配列は layer 状であり b 軸または c 軸と a 軸方向に差が物性にも現れてくる可能性を示している.

表 4.1: EuPdSb の内部パラメータ.

	x	y	z
Eu	0.49270(12)	0.25	0.19936(12)
Pd	0.31528(21)	0.75	0.41901(16)
Sb	0.19268(17)	0.75	0.09182(14)

表 4.2: 平均二乗変位.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{eq}
Eu	0.01241(53)	0.01078(58)	0.01124(53)	-0.00099(30)	0.01148(49)
Pd	0.01810(73)	0.01148(88)	0.0111(68)	0.0004(47)	0.01356(44)
Sb	0.01408(66)	0.00836(69)	0.00958(60)	0.00003(40)	0.01067(42)

4.2 電気抵抗率

図 4.2 に EuPdSb の各結晶軸方向での電気抵抗率の温度依存性を示す. また b 軸方向についての低温領域での振る舞いを図中に示す. いずれの結晶軸方向に対しても同様な温度依存性を示している. 高温では金属的な振る舞いとして, 温度 T に比例するような変化である. 2 段階

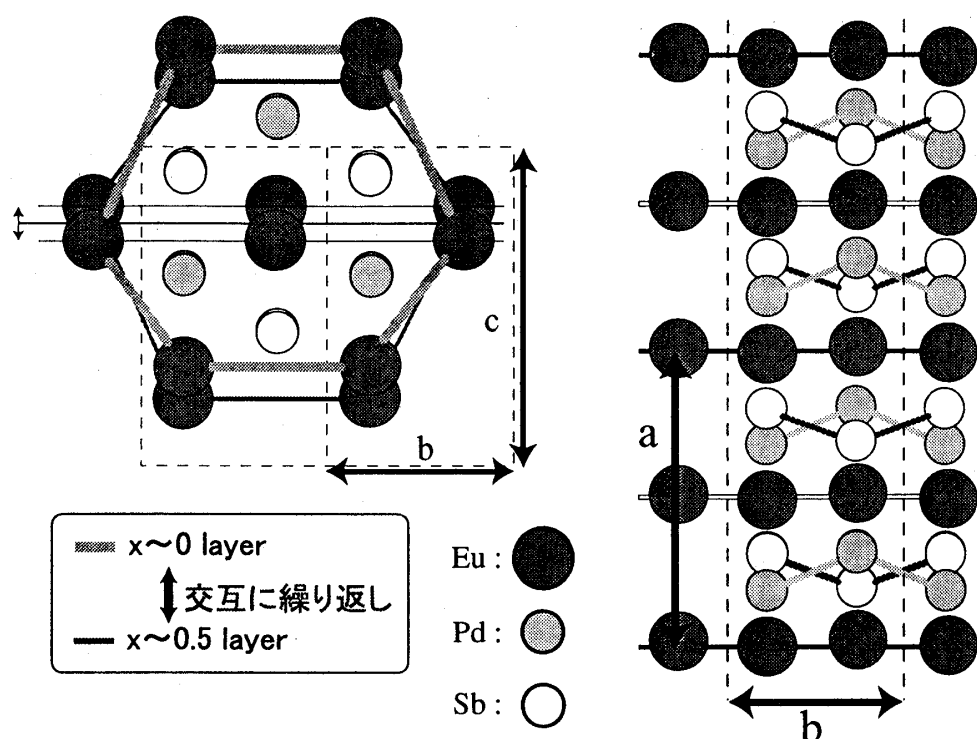


図 4.1: EuPdSb の結晶構造 (左) a 軸方向, (右) c 軸方向.

の折れ曲がりが見られ、低温側では抵抗率の値が大きく減少している。b 軸方向では残留抵抗が $7.7\mu\Omega\text{cm}$ (2.16K) で、室温との残留抵抗比 40 と鈴木博士の結果を上回っている。一方、a 軸方向では他の 2 軸に比べて格段に絶対値が大きくなっている。ただし温度依存性でみると、さほど変化がないようである。鈴木博士による多結晶の結果は b 軸と c 軸の間の絶対値をとる。ここで 18K 付近の折れ曲がりの点を T_N 、12K 付近の折れ曲がりを T_{cri} と名前を付けておく。

4.3 帯磁率

図 4.3 (左) に 7.25kOe で測定した帯磁率の温度依存性、図 4.3 (右) に低温部の様子を拡大して示す。高温部で温度依存性は各結晶軸ともに Curie-Weiss (以下 CW) 則に従っている。鈴木博士による多結晶の結果で 10K 以下にみられる帯磁率の上昇する傾向は各軸方向を平均しても得られない。やはり磁性不純物による影響といえる。転移温度は他の結果と矛盾せず有効 Bohr 磁子数は Eu^{2+} 自由イオンの値 $7.94\mu_B$ に比べて a ($7.75\mu_B$), b 軸 ($7.77\mu_B$) が小さい。

図 4.4 (a 軸), 図 4.5 (左) (b 軸), 図 4.5 (右) (c 軸) に印加磁場を変えたときの帯磁率の温度依存性を示す。各軸方向ともに高温部では T_N を含めて磁場による変化は少ない。a 軸では磁場の増加とともに T_c が著しく低下し $T_{\text{cri}}-T_N$ 間の状態がより長く維持されることがわかる。また、低温部での落ち込みは磁場の増加に伴い大きくなる。7.25kOe では 4K から 6K 付近で少し折れ曲がりがあるが磁場の増加で消えてしまっている。この折れ曲がりの起源と磁場増加で消滅する理由は不明である。b, c 軸では同じような傾向を示している。a 軸に比べて

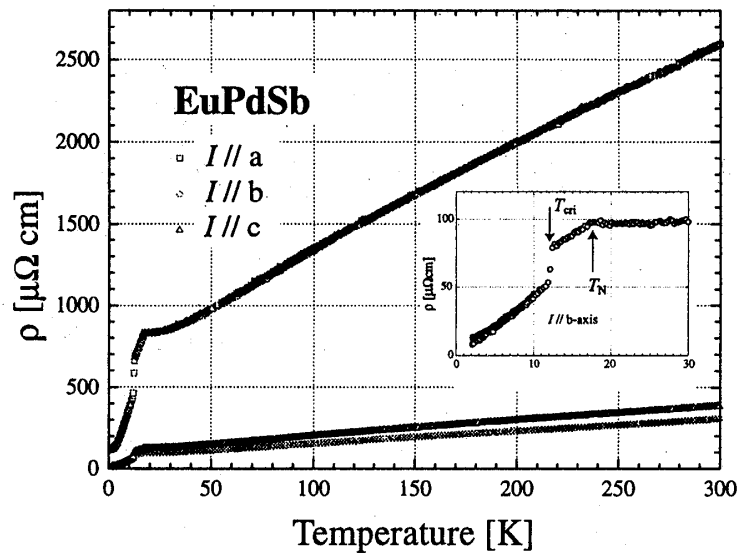


図 4.2: EuPdSb の電気抵抗率の温度依存性（全軸）と低温領域の拡大（b 軸方向）。

T_{cri} や T_N の磁場依存性が少ない。また、a 軸と同様に 4K から 6K 付近で折れ曲がりが見られる磁場の増加で消えてしまう。

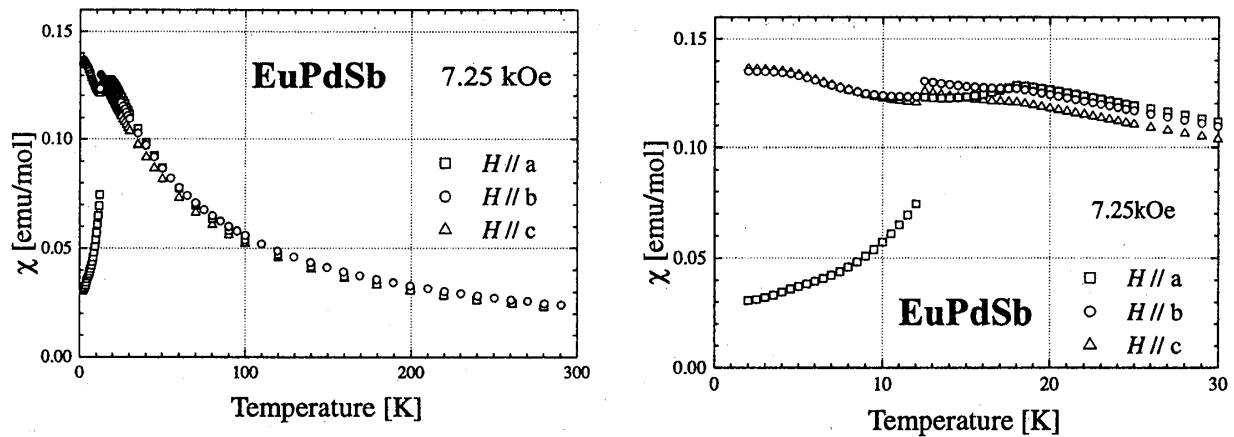


図 4.3: EuPdSb の帯磁率の温度依存性（全軸及び全軸の低温領域:7.25kOe）。

4.4 定常磁場による磁化およびパルス磁場による磁化

4.4.1 定常磁場による磁化

図 4.6, 図 4.7 (右), 図 4.7 (左) にはそれぞれの軸について温度を変えたときの磁場依存性を示す。a 軸では 4K ではみられなかった磁化のとびが 8K から 12K までみられる。14K 以上の温度ではほぼ線形に変化している。b 及び c 軸では温度変化によってはほとんど磁化の変化はみられなかった。

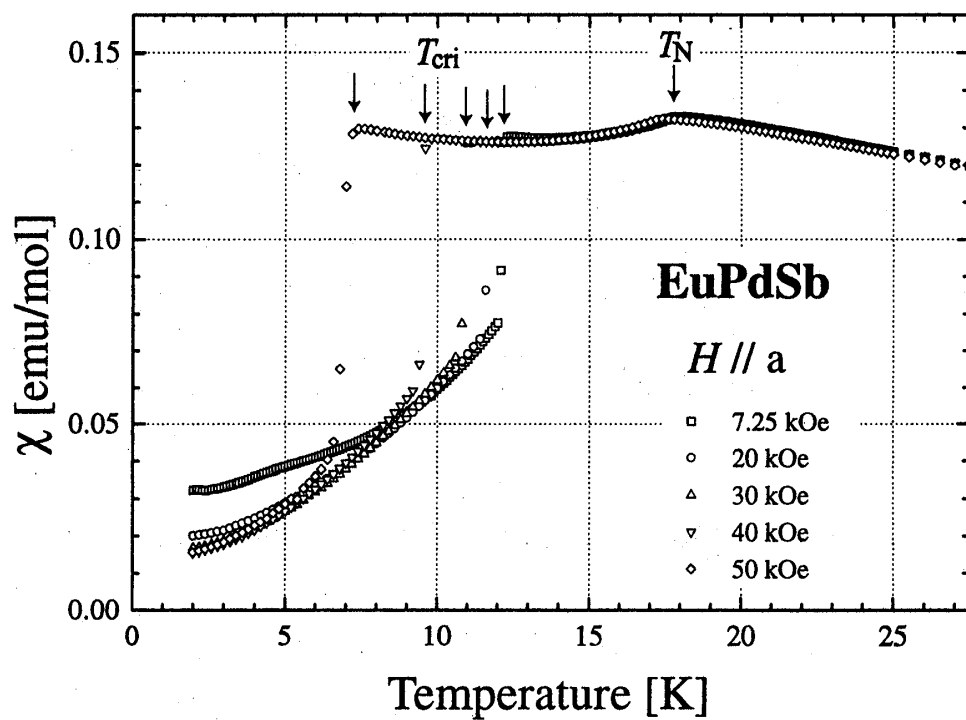


図 4.4: EuPdSb の帯磁率の温度依存性 (a 軸: 7.25 kOe から 50 kOe) .

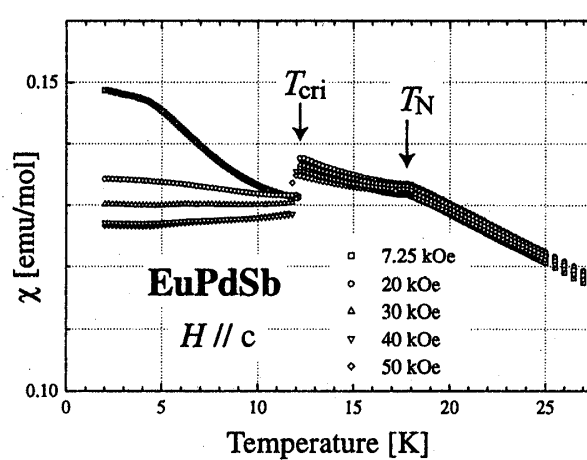
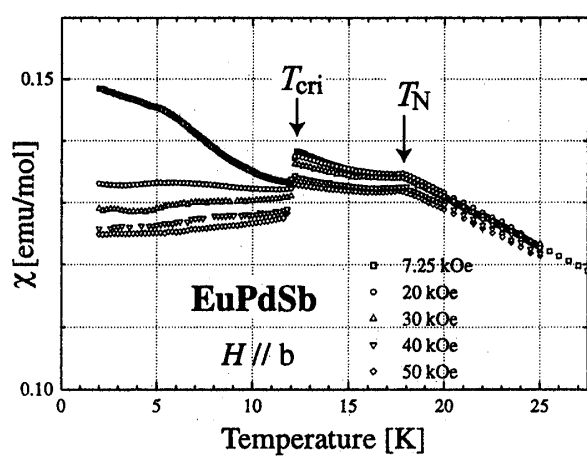


図 4.5: EuPdSb の帯磁率の温度依存性 (左) b 軸, (右) c 軸: 7.25 kOe から 50 kOe) .

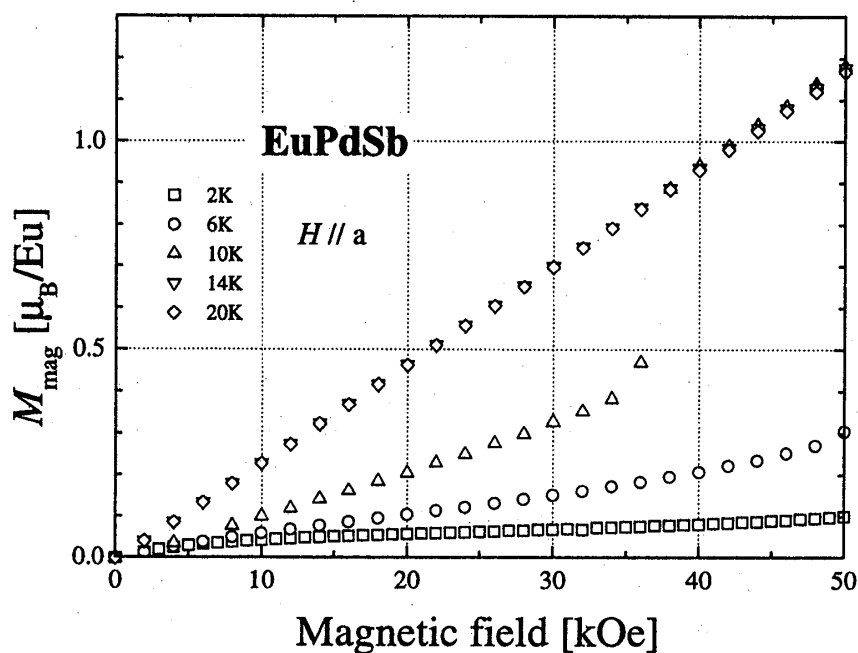


図 4.6: EuPdSb の磁化の磁場依存性 a 軸 : 2K から 20K.

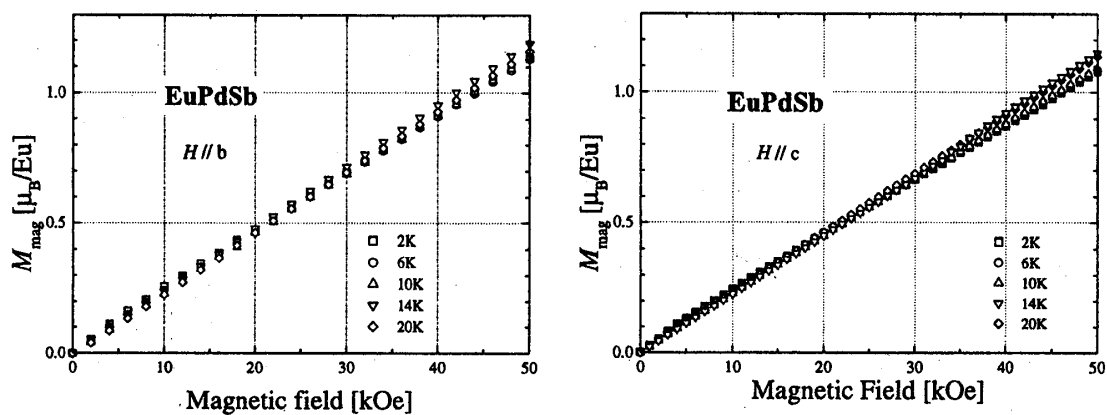


図 4.7: EuPdSb の磁化の磁場依存性 (左) b 軸, (右) c 軸 : 2K から 20K.

4.4.2 パルス磁場による磁化

次に強磁場での磁化過程をみるために行ったパルス磁場による磁化の磁場依存性をそれぞれ図4.8 (全軸, 4.2K), 図4.9 (a軸, 1.5K) 及び図?? (c軸, 4.2K) に示す. いずれの図においても SQUID で得られた定常磁場により磁化を示してある. 図4.8では 50kOe, 166kOe 付近を中心にヒステリシスを伴った転移がみられ, 186kOe 付近の転移の後に 210kOe で $7\mu_B$ に飽和している. この傾向は図4.9でも変わらない. また, 166kOe 付近の転移では磁化が $3.5\mu_B$ に近い. 2つの転移の間での変化は直線ではなく少し上に凸のような変化をしている. 図4.8で各軸を比べると, 70kOe 付近でみな同じ磁化を取ってから 160kOe 付近まで b 軸が, それより高い磁場では a 軸が大きい磁化を取っている. b 軸では 210kOe 付近に磁化の小さいとびがみられる. c 軸では 150kOe 付近にヒステリシスを伴った転移がみられる. また b 軸と c 軸では 300kOe でも $7\mu_B$ に飽和していない.

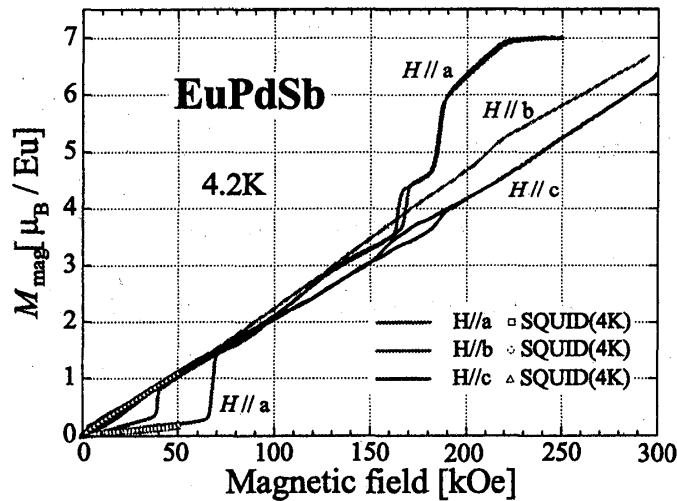


図 4.8: EuPdSb のパルス磁場による磁化の磁場依存性 (全軸, 4.2K).

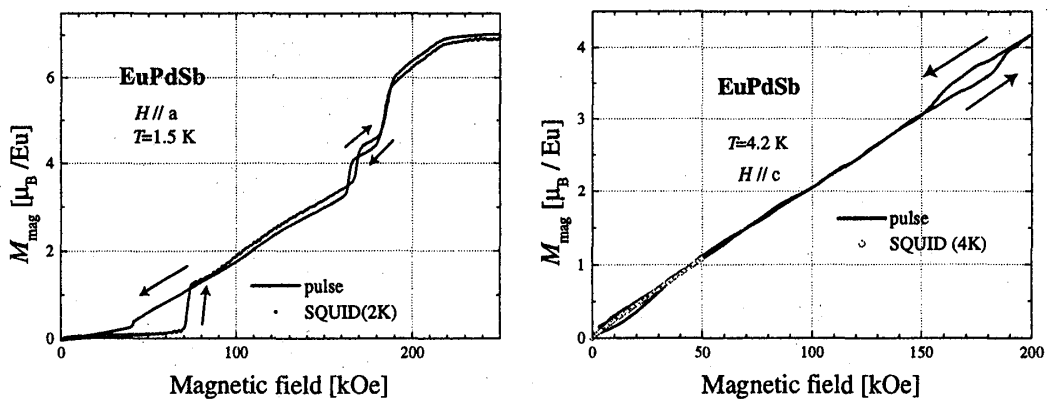


図 4.9: EuPdSb のパルス磁場による磁化の磁場依存性 (a 軸, 1.5K 及び c 軸, 4.2K).

4.5 比熱

比熱は磁気的なものと格子による寄与の和となっている。a 軸方向に磁場を 0 から 100 kOe の範囲で印加したときの比熱の温度依存性を図 4.10 から 4.11 に示す。12.22 K (T_{cri}) と 17.66 K (T_{N}) にピークがみられる。わかりやすくするため図中には矢印をつけている。特に 12.22 K のピーク (T_{cri}) は非常に鋭く立ち上がっており、ピークの高さは鈴木博士の結果よりも 2 倍以上になっている。また 17.66 K のピークは鋭い立ち上がりではなく低温側に裾を引いている。まず低温側のピークに注目する。磁場の増加に従い比熱の値は減少していくが 50 kOe ではそのピークより低温で新たなピークができていく。これは 60 kOe でも同じ様だが 80 kOe, 100 kOe では 2 つがほとんど一緒になったか、幅広いピークに変化している。次に高温側のピークに注目する。磁場を印加してもその高さに大きな変化はない。80 kOe, 100 kOe では磁場の増加でピークが分裂していく様子が分かる。そして 80 kOe, 100 kOe ではむしろ比熱の値が大きくなっている。

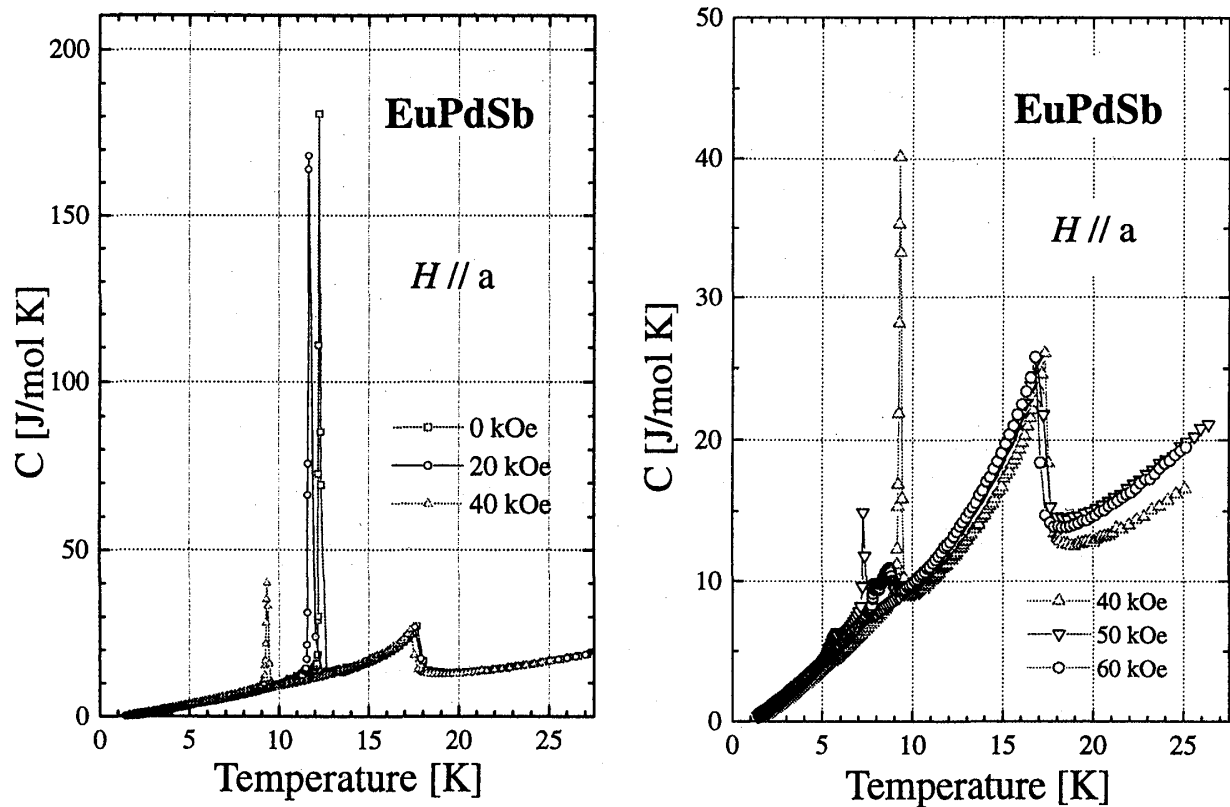


図 4.10: EuPdSb の比熱の温度依存性 (左) 0 kOe から 40 kOe, (右) 40 kOe から 60 kOe).

4.6 dHvA 効果

育成された単結晶を用いて dHvA 効果の測定を行ったところ b 軸について dHvA 効果による $1/H$ に対する磁化の周期的振動が確認された。ε-TiNiSi 型結晶構造を持つ化合物でははじ

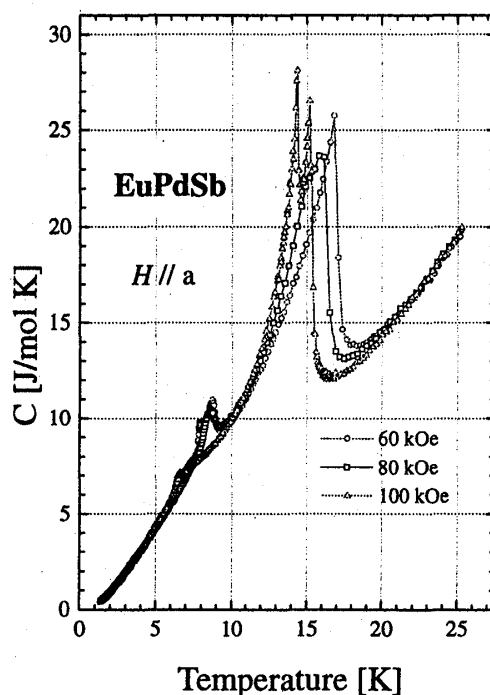


図 4.11: EuPdSb の比熱の温度依存性 (60kOe から 100kOe).

めてのことである. 図 4.12 (左) に b 軸方向に磁場をかけたとき 100kOe から 75kOe の磁場掃引で観測された dHvA 振動の $1/H$ 依存性 (a) と dHvA 周波数を見いだすためにおこなった高速 Fourier 変換 (FFT) の結果 (b) を示す. 印加磁場の方向を a 軸と c 軸に傾けたときの dHvA 周波数の角度依存性を図 4.12 (右) に示す. FFT の解析結果から少なくとも 6 本のブランチがあることが確認された. b 軸方向に磁場をかけた際の dHvA 振動の振幅の温度依存性と磁場依存性の結果からサイクロトロン有効質量と Dingle 温度が決定された表 4.3 に確認された 6 本のブランチの周波数を b 軸に磁場をかけたときのサイクロトロン有効質量および Dingle 温度とともに示す.

表 4.3: EuPdSb のサイクロトロン有効質量と Dingle 温度.

EuPdSb	周波数 x10 kOe	磁場方向	mass(m_c^*/m_0)	Dingle 温度
α	190	b 軸	1.21	1.86
β	380	30 度 (b 軸から c 軸へ)		
γ	910	b 軸	0.81	1.82
δ	1150	b 軸	1.10	7.18
ϵ	1150	30 度 (b 軸から c 軸へ)		
ζ	1300	35 度 (b 軸から c 軸へ)		

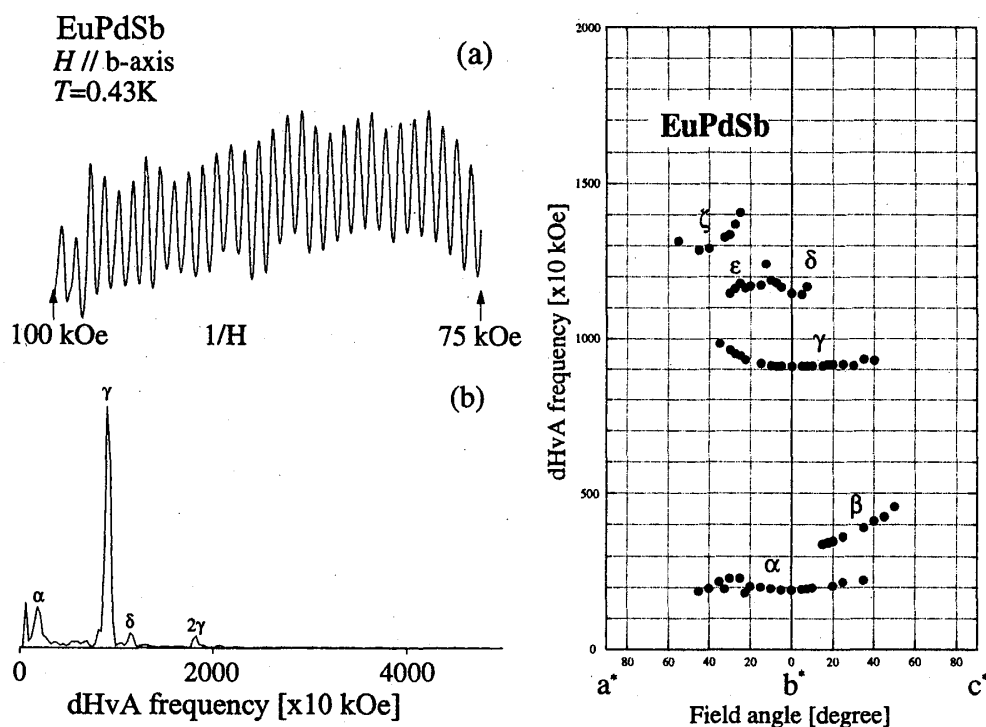


図 4.12: (左-a)EuPdSb の dHvA 振動 (磁場範囲:100kOe から 75kOe) と (左-b)FFT スペクトル. (右) EuPdSb の dHvA 振動数の角度依存性.

5 考察

本章では 4 章の実験結果について考察を述べる. 本研究の目的に沿って EuPdSb の磁気構造及び dHvA 効果とバンド計算の比較という立場で議論を進める.

5.1 磁気構造

5.1.1 磁気相図

実験結果を基に磁場対温度の相図 (HT 相図) を作成した. 各測定での転移温度および転移磁場の決定法を表 5.1 に示す.

まず, 磁場を a 軸方向に印加したときのものを図 5.1 に示す. 図中の線は任意に引いたものである. 0kOe において, T_N 付近からは低温側によって立ち上がりが見える. また磁化による転移点はパルス磁場によるものと SQUID によるものを同じ点で表現している. T_{cri} 付近に比熱の鋭い立ち上がりや電気抵抗の不連続的な変化がみられる相境界は磁場の増加に敏感で, 低温領域では温度軸に平行になっている. 40kOe から 50kOe にかけての 8K 付近からもう一つの相境界が立ち上がっているように見える. 比熱のデータからだけしか得られていないため, 他の相境界と区別するため点線で描いた. パルス磁場による磁化で得られた 4.2K, 1.5K の 160kOe

表 5.1: 磁気相図に関する転移温度および転移磁場の決定法

測定	決定法
比熱	ピークと思われる極大点.
磁化	磁場微分したときの極大点, ヒステリシスを伴う場合は磁場印加前後のそれぞれの極大点の中点. ただし, a 軸以外では磁場のとびがみられなかったので相図には入れていない.
帯磁率	ピークと思われる極大点.

付近の相境界がどのように相図を閉じるようにつながっているかは不明である.

一方, b 軸及び c 軸の HT 相図を図 5.2 に示す. いずれも強磁場での転移点はパルス磁場による磁化測定から, T_N , T_{cri} 直上にある転移点は帯磁率から得られたものである. 磁場を印加した比熱測定を行っていないのでプロットの数 a 軸と比べると少ないが磁場の増加に対して変化が少ないことがわかる. これも磁場をかければ強制強磁性になるはずであるから, c 軸に関してはパルス磁化による低温強磁場での相境界が T_N , T_{cri} にそれぞれつながると考えられる. 次にそれぞれの相においてどのような磁気構造が実現しているのだろうか. 実験結果からそれぞれの特徴をまとめる.

I 相

I 相は強制強磁性と常磁性である.

II 相

磁場なしでも存在する相である. II' 相との境界は比熱の測定でしか得られていない. SQUID による磁化のデータからは磁化のとびの後の磁化曲線は 0 に外挿され, また bc 軸の磁化と定量的に一致する. この相は単純に考えると異方性が弱くなった相になっていると考えられる. また, 低温・強磁場でもこの相は II' 相の直上に存在し相境界での転移のときは磁化の値がほぼ $3.5\mu_B$ となっており, 磁場に平行, 反平行な磁気モーメントをもった原子の数が約 2:1 になっていることを示唆している. この相については 5.1.3 で Mössbauer 効果の結果とともに解釈していく.

II' 相

III 相の強磁場側にあるこの相では a 軸についての反強磁性的配列よりも磁場方向に磁気モーメントの向きがそろっていなければならない. III 相との相境界は 50kOe よりもやや大きい磁場にあるのでパルス磁化での変化しか測定できていないがヒステリシスが伴っている.

III 相

帯磁率の結果から a 軸と, b または c 軸を比較すると, a 軸方向に反強磁性的結合が形成さ

れていると考えられる。ある程度簡単な整列状態にあるのは電気抵抗での急激な減少とも矛盾しない。この相の磁性については5.1.2で交換相互作用での簡単なモデルをたてる。

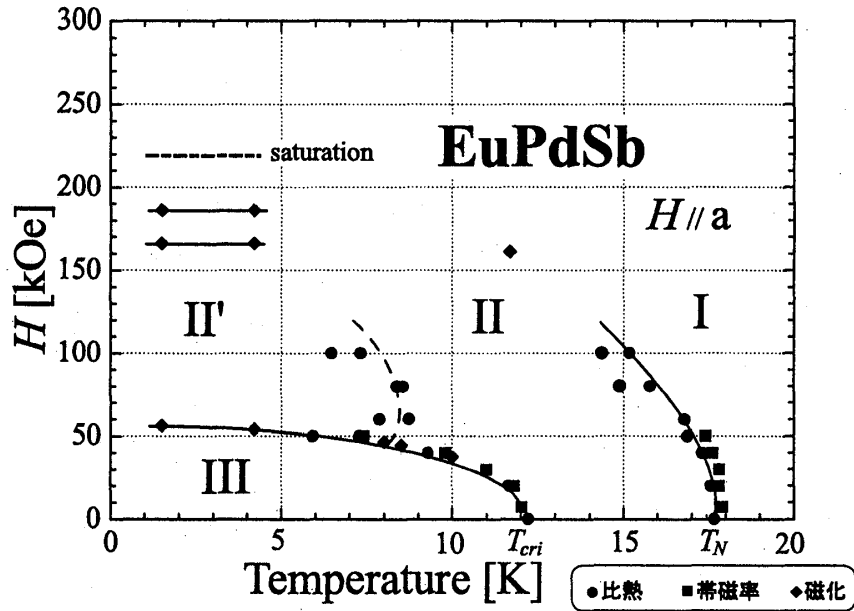


図 5.1: EuPdSb の磁気相図 ($H // a$).

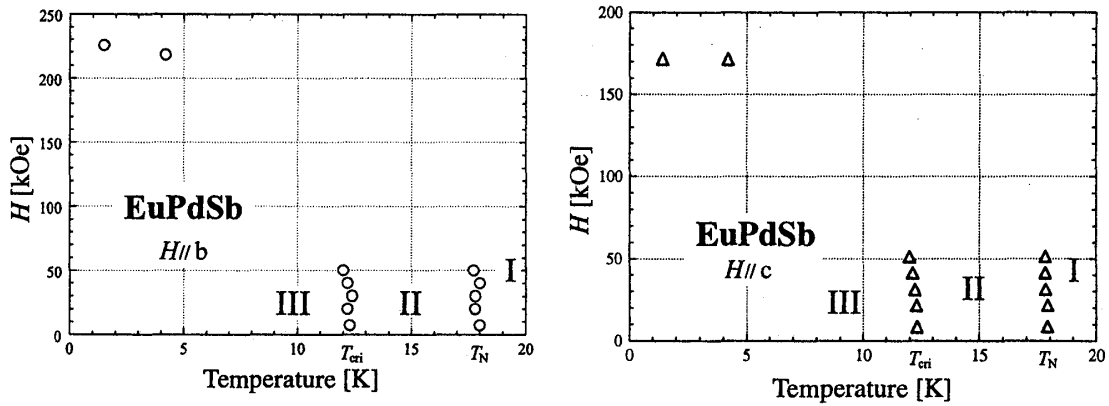


図 5.2: EuPdSb の磁気相図 ($H // b, c$).

5.1.2 交換相互作用によるスピン配列

EuPdSb のスピン配列について交換相互作用だけを考慮した簡単な考察を試みる [16].

絶対零度におけるスピン配列（一般論）

単位胞に 1 個の磁性イオンを含む結晶において，異方性はないとして等方的交換相互作用のみを考える．

m 番目， n 番目のスピンをそれぞれ $\mathbf{S}_m$ ， $\mathbf{S}_n$ とするとこれらの間に働く交換相互作用は

$$-2J(\mathbf{R}_{mn})\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \quad (5.1)$$

である．ここで $J(\mathbf{R}_{mn})$ は結合係数 $\mathbf{R}_{mn} \equiv \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ である．結合係数 $J(\mathbf{R}_{mn})$ とスピンベクトル $\mathbf{S}_n$ に対する Fourier 変換 $J(\mathbf{q})$ 及び $\mathbf{S}_q$ をそれぞれ以下のように定義する．

$$J(\mathbf{q}) \equiv \sum_m J(\mathbf{R}_{mn}) \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{mn})] \quad (5.2)$$

$$\mathbf{S}_q \equiv \frac{1}{NS} \sum_n \mathbf{S}_n \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)] \quad (5.3)$$

$\mathbf{q}$ は逆格子空間の第 1 Brillouin ゾーン内のベクトルである． $J(\mathbf{R}_{mn}) = J(-\mathbf{R}_{mn})$ の関係があるから $J(\mathbf{q}) = J(-\mathbf{q})$ が成り立つ．また， N は結晶中の磁性イオンの数を表し， S はスピンの大きさを表す．式 (5.3) から

$$\mathbf{S}_q^* = \mathbf{S}_{-q} \quad (5.4)$$

を満たす．交換相互作用の全エネルギーは

$$E_{ex} = - \sum_m \sum_n J(\mathbf{R}_{mn}) \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \quad (5.5)$$

で与えられ，式 (5.2) および (5.3) を用いて

$$E_{ex} = -NS^2 \sum_q J(\mathbf{q}) \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{-q} \quad (5.6)$$

と書くことができる． E_{ex} の最小値をすべての n に対して

$$S_n^2 = S^2 = \text{const.} \quad (5.7)$$

の条件の下で求めることを考えられる．(5.3) の逆変換から

$$\sum_q \sum_{q'} \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{q'} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n] = 1 \quad (5.8)$$

と書ける．これが成り立つためには

$$\sum_q \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{q'} = 1 \quad (5.9)$$

$$\sum_q \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{-q+q'} \quad (\text{for } q' \neq 0) \quad (5.10)$$

が満たされていればよい．条件 5.9 の下で E_{ex} の極値を求めるため，Lagrange の未定乗数 λ を導入し， $\mathbf{S}_q$ について変分を取ると，

$$\sum_q [-NS^2 J(\mathbf{q}) - \lambda] \delta \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{-q} = 0 \quad (5.11)$$

となり、これから固有値 λ は

$$-NS^2 J(\mathbf{q}) \quad (5.12)$$

と求められる。したがって、 $J(\mathbf{q})$ を最大にする $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ を求めれば、エネルギー E は最小になる。この $\mathbf{Q}$ に対応するスピン配列は以下の条件になる。条件 (5.9) および (5.10) は $J(\mathbf{q}) = J(-\mathbf{q})$ が成り立つことから、

$$2\mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} = 1 \quad (5.13)$$

$$\mathbf{S}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}^2} = 1 \quad (\text{for } \mathbf{Q} \neq 0) \quad (5.14)$$

となる。これを満たす $\mathbf{S}_{\mathbf{Q}}$ は

$$\mathbf{S}_{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j}) \exp[i\alpha] \quad (5.15)$$

と表せる。ここで $\mathbf{i}$ および $\mathbf{j}$ は互いに直交している単位ベクトルであり、 α は任意の位相因子である。(5.8) で $\mathbf{q}$ として $\mathbf{Q}$ と $-\mathbf{Q}$ を取り、(5.15) を用いるとスピンベクトルは、

$$\mathbf{S}_n = S[\mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n) + \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n)] \quad (5.16)$$

$$= S[\mathbf{i} \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n + \alpha) + \mathbf{j} \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n + \alpha)] \quad (5.17)$$

で与えられる。スピンベクトルが $\mathbf{Q}$ に垂直な面内ではすべて同じ方向を向いていて、場所が $\mathbf{Q}$ の方向に進むにつれてスピンが角度 $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n$ で回転するヘリカル配列をあらわしている。(5.17) は $\mathbf{Q}$ が (i, j) 面と垂直なときは "Properhelix" であり、 $\mathbf{Q}$ が (i, j) 面に含まれるときには、cycloid 構造になる。特に、 $\mathbf{Q}$ が 0 である場合にはスピンの向きは場所に関係なく同じ方向を向き強磁性配列になり、また、 $\mathbf{Q}$ が Brillouin ゾーンの端に等しいときには向きが場所によって交代した単純な反強磁性配列になる。

EuPdSb の場合

EuPdSb に関して今述べた議論を当てはめてみる。交換相互作用は Eu について第 3 最隣接までの範囲で働くとする。第 1 最隣接は a 軸方向の隣接 Eu 原子になる。第 2 最隣接は bc 面内で角と面心にある。第 3 最隣接は b 軸に沿って隣の単位胞にある。図 5.3 に単純な例として計算するために単純化した Eu の配列を示す。ただし図中の陰がついた Eu 原子は白抜きで表したの Eu 原子とは同一平面にないことを示している。

それぞれに働く交換相互作用を J_1, J_2, J_3 と表すと交換相互作用 $J(\mathbf{q})$ は (5.2) より

$$J(\mathbf{q}) = 2J_1 \cos(aq_x/2) + 4J_2 \cos(bq_y/2) \cos(cq_z/2) + 2J_3 \cos(bq_y) \quad (5.18)$$

と書ける。ここでは ab 面内または ac 面内にモーメントがそろっていると仮定する。

1) ab 面内にモーメントがあるとき。 ($q_z = 0$)

$J(\mathbf{q})$ の極値を与える $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ を求めるため、(5.18) 式を q_x および q_y で微分する。

$$-J_1 \sin(aq_x/2) = 0 \quad (5.19)$$

$$-J_2 \sin(bq_y/2) \left\{ 1 + 2 \frac{J_2}{J_3} \cos(bq_y/2) \right\} = 0 \quad (5.20)$$

	$aQ_x/2\pi$	$bQ_y/2\pi$	$cQ_z/2\pi$	J	モーメントの配列
i)	0	0	0	$2J_1 + 4J_2 + 2J_3$	F
ii)	1	0	0	$-2J_1 + 4J_2 + 2J_3$	AF:a 軸方向に周期性
iii)	0	1	0	$2J_1 - 4J_2 - 2J_3$	AF:b 軸方向に周期性
iv)	1	1	0	$-2J_1 - 4J_2 - 2J_3$	サイクロイド
v)	1	W	0	$-2J_1 - J_2^2/J_3 - 2J_3$	サイクロイド
vi)	0	W	0	$2J_1 - J_2^2/J_3 - 2J_3$	サイクロイド

この2つの式を満たす解は以下の6通りになる.

ただし, W は $\cos(bq_y/2) = -J_2 / 2J_3$

2)ac 面内にモーメントがあるとき. ($q_y = 0$)

$J(q)$ の極値を与える $q = Q$ を求めるため, (5.18) 式を q_x および q_z で微分する.

$$-J_1 \sin(aq_x/2) = 0 \quad (5.21)$$

$$-J_2 \sin(cq_z/2) = 0 \quad (5.22)$$

この2つの式を満たす解は以下の4通りになる.

	$aQ_x/2\pi$	$bQ_y/2\pi$	$cQ_z/2\pi$	J	モーメントの配列
i)	0	0	0	$2J_1 + 4J_2 + 2J_3$	F
ii)	1	0	0	$-2J_1 + 4J_2 + 2J_3$	AF:a 軸方向に周期性
iii)	0	1	0	$2J_1 - 4J_2 + 2J_3$	AF:c 軸方向に周期性
iv)	1	1	0	$-2J_1 - 4J_2 - 2J_3$	サイクロイド

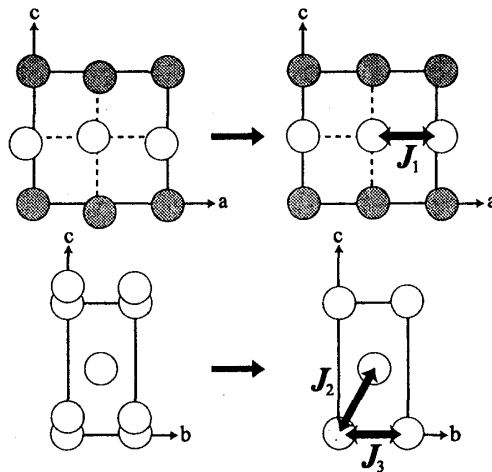


図 5.3: 単純化された結晶構造.

ab 面内または ac 面内にモーメントがのっていると考えてもエネルギー E は最小となる状態はいくつも存在しうる。帯磁率の結果から a 軸方向にモーメントが向いていると考えられるので 1) と 2) の結果を両方満たすため交換相互作用は $J_1 < 0$, $J_2 > 0$, $J_3 > 0$ となっていると考えられる。この結果からは bc 面と a 軸方向には交換相互作用が異なっていると解釈できる。実際の場合には図 4.1 のように J_2 の距離が変わる構造になっているのでさらに交換相互作用の項を増やして議論する必要がある。

5.1.3 Mössbauer 効果の解釈と磁気構造

1.3 で述べたとおり、Mössbauer 効果の解釈としては $T_{\text{cri}} < T < T_N$ (II 相) では Eu の磁気的なサイトが 2 つあり、しかも 2 つのサイトの数が 1:1 であるというものであった。先に示した各軸の磁気相図から II 相ではこのような Eu の状態が実現しているといえるだろう。これを認めると、a 軸に磁場をかけたときはこの状態は低温側に大きくシフトする一方、b 軸及び c 軸に対しては磁場の印加に強いと表現されよう。相境界を越えること、つまり相転移が起こることにより系のエネルギーが安定化しようとする。 T_{cri} から立ち上がる相境界が大きく低温側にシフトするのは磁場が a 軸にかかっていた方がエネルギーがより低くてすむということになる。一方、b 軸及び c 軸に対しては相転移した方がエネルギーが得であるということである。 T_N から立ち上がる相境界は反強磁性秩序にあたるものであるから、少なくとも II 相では Eu の磁気的なサイトが 2 つあり、反強磁性秩序が両方のサイトとも a 軸に近い方向で実現し、また III 相では Eu の磁気的なサイトが 1 つで、反強磁性秩序が a 軸方向に実現していると考えられる。

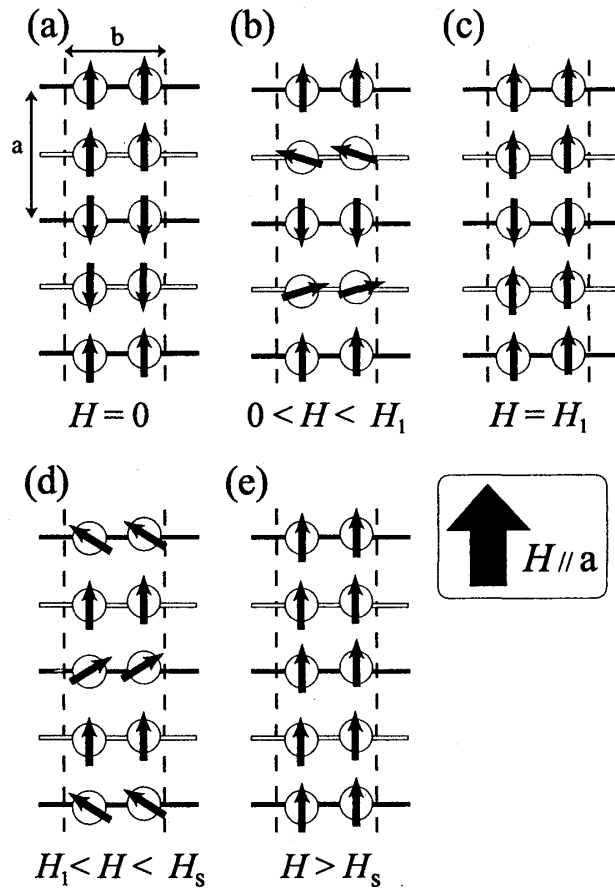
5.1.4 考えられる磁気モーメントの配列

a 軸方向に磁場を印加していったとき、 $T=0$ での単純に考えられる磁気モーメントの配列を図 5.4 に示す。ただし図中には Eu しか示していない。

(b) の状態は $x=0.5$ の layer 間の磁気モーメントの反強磁性的が bc 面上とすれば III 相における帯磁率の異方性の弱さを説明できるかもしれない。また、(c) の状態は Eu ならば $3.5\mu_B$ である。パルス磁場による磁化の測定結果 (図 4.8) をみると 160kOe 付近の転移の付近ではおよそ $3.5\mu_B$ を取っており、(c) の状態に近い配列が実現している可能性がある。実際にはさらに複雑な配列をしていると考えられる。

以上 0K での磁気モーメントの配列について簡単なモデルを示した。磁気構造の決定は中性子回折が非常に有効であるが、吸収の関係で不可能である。磁場中の磁気構造、特に磁気的なサイトがいくつあるのかという決定には磁場中の Mössbauer 効果または NMR が有力と考えられる。

磁場	説明
(a) $H = 0$	磁場がないときの配列で反強磁性状態になっている.
(b) $0 < H < H_1$	x=0.5のlayer (図中の白抜き) 上の磁気モーメントがスピントリッ的な振る舞いを起こし, しかも, x=0.5のlayer 間でも反強磁性的な結合になっている. 磁氣的にみれば Eu は2つのサイトに分かれている.
(c) $H = H_1$	x=0.5のlayer 間が強磁性的配列になり, 平行な磁気モーメント数: 反平行な磁気モーメント数=2:1に揃う.
(d) $H_1 < H < H_s$	x=0のlayer 内の磁気モーメントがスピントリッ的な振る舞いを起こしていると考えられる. 磁場が大きいのでスピントリッ的な振る舞いも弱いと考えられ, 大きく傾けて表現している.
(e) $H = H_s$	磁場のかけた方向にすべての磁気モーメントがそろった, 強制強磁性的状態になっている.


 図 5.4: EuPdSb の考えられる磁気モーメントの配列 (0K, $H \parallel a$).

5.2 電子構造（dHvA 効果とバンド計算の比較）

弘前大学理工学部竹ヶ原克彦教授によりバンド計算が行われた。dHvA 効果も全方位角で測定できていないこともあり、バンド計算もこれから条件をいろいろ考えて精度を上げる必要がある。今回の計算は第一歩のものである。

バンド計算は EuPdSb ではなく、Eu サイトを f 電子のない 2+ で置換した仮想的な BaPdSb で行われた。計算では X 線構造解析で得られた内部パラメータを用いた。この結果を図 5.5（左）に示す。また、斜方晶の結晶構造での第 1 Brillouin ゾーンを図 5.5（右）に示す [17]。ただし、Brillouin ゾーンの大きさは格子定数から得られたもので ($a^*=0.824\text{\AA}^{-1}$, $b^*=1.338\text{\AA}^{-1}$, $c^*=0.793\text{\AA}^{-1}$)、磁気構造は一切加味していない。

図 5.6（左）に BaPdSb の Fermi 面の計算結果（立体透視図）を示す。図はすべてホール面にして描いている。2 種類のホール面と 4 種類の電子面が存在するという結果が得られた。

表 5.2 に計算結果から得られた $H//b$ に関する dHvA データを示す。有効質量は、負がホール軌道、正が電子軌道に対応している。また、図 5.6（右）には計算による BaPdSb の dHvA 振動数の角度依存性を示す。4.6 の dHvA 効果の実験結果と比べると 31st ホールが α ブランチに、32nd ホールが γ ブランチにそれぞれ近い振動数をとっていることがわかる。しかしながら有効質量は近い値をとっている訳ではないので、これ以上の詳しい対応関係はわからない。

表 5.2: バンド計算による dHvA データ ($H//b$)。

	振動数 [T]	有効質量 (m_0)
31st	229.8	-0.168
32nd	1022.5	-0.474
33rd	2855.7	1.612
34th	581.8	0.510
34th	537.3	0.979

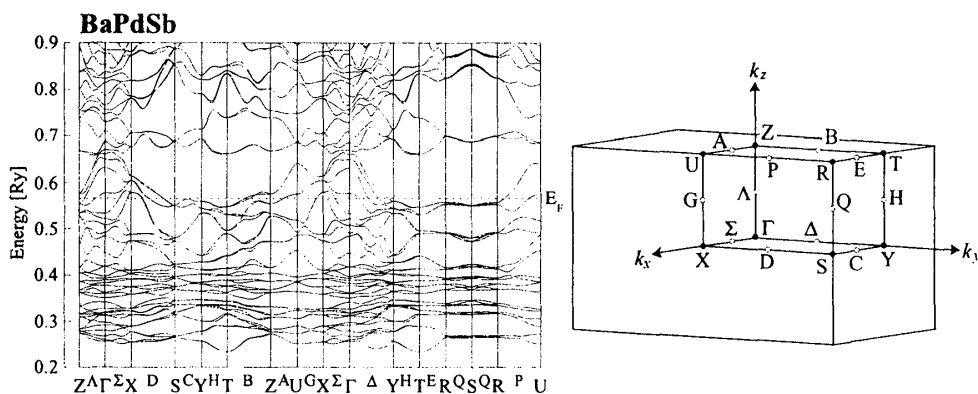


図 5.5: BaPdSb のバンド計算結果。

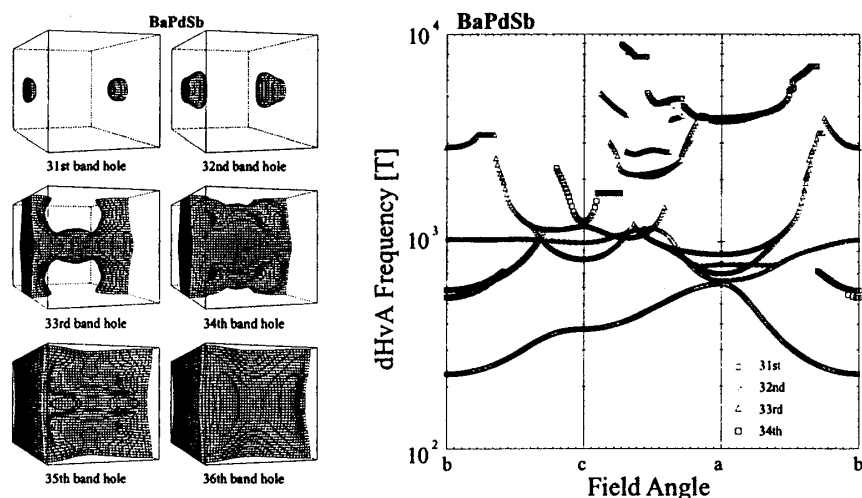


図 5.6: (左) BaPdSb の Fermi 面の計算結果, (右) バンド計算による BaPdSb の dHvA 振動数の角度依存性.

6 結論と今後の課題

本研究の結論を以下に述べる.

結晶育成に関して

- ・ EuPdSb の単結晶をはじめて育成することに成功した. また得られた試料は dHvA 効果が検出できるほど純良であった.

磁性に関して

- ・ $12\text{K}(T_{\text{cri}})$ 以下の磁性は a 軸方向にモーメントが向いた簡単な反強磁性状態であることを明らかにした. 交換相互作用だけを考慮した計算からは a 軸について $J_1 < 0$, bc 面に関して $J_2 > 0$, $J_3 > 0$ にあることがわかった.
- ・ $12\text{K}(T_{\text{cri}}) < T < 18\text{K}(T_{\text{N}})$ の磁気構造は, 帯磁率にほとんど異方性がなく, かつモーメントの大きさの異なる Eu サイトが 2 つ同じ程度の数だけという条件を満たす構造である. a 軸方向の layer について $x=0$ 面同士の反強磁性的結合と $x=0.5$ 面同士の反強磁性的結合という簡単なモデルがあげられる.
- ・ a 軸に磁場を印加したときの磁気相図を完成させた.

輸送現象に関して

- ・ 斜方晶 ϵ -TiNiSi 型結晶構造ではじめて dHvA 効果が観測され、バンド計算との比較が可能となった。
- ・ 12K の一次相転移点で電気抵抗もすべての方向で不連続に変化する。磁気構造の変化に伴う第 1 Brillouin ゾーンの変化の可能性もある。

今後の課題

- ・ 12K で結晶構造に変化があるかどうか検証する。例えば低温での X 線粉末回折があげられる。これは一度行ったが再現性のある結果が得られなかった。
- ・ 全方位での dHvA 効果の測定と上記の変化に伴う Fermi 面の形状変化の観測を行う。
- ・ Fermi 面の情報をさらに得るために磁気抵抗の測定を行う。
- ・ 磁気秩序状態での Eu の磁氣的サイトの情報を得るために磁場下での Mössbauer 効果の測定を行う。
- ・ EuPdSb と同じ結晶構造を持つ化合物での Fermi 面の研究 (ex. CeRhSb) を行う。

参考文献

- [1] S. K. Malik and D. T. Adroja: J. Magn. & Magn. Mater **102** (1991) 42-46.
- [2] M. Kasaya, H. Suzuki, T. Yamaguchi and K. Katoh: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 4187-4192.
- [3] 鈴木裕之：東北大学 博士論文（平成 8 年）。
- [4] G. Michels, C. Huhnt, W. Scharbrodt, E. Holland-Moritz, D. Johrendt, A. Mewis and W. Schlabit: Physica B **199 & 200** (1994) 612-613.
- [5] 小間篤編：「丸善実験物理学講座 1 基礎技術 I－試料作製技術」 丸善 (1999).
- [6] 鈴木孝, 志田博, 李徳新, 芳賀芳範, 松村武, 落合明, 北沢英明, 小山田明, 権容聖：固体物理 **29** (1994) 685 「稀土類モノカルコゲナイド, プニクタイトの結晶作製」。
- [7] 泉富士夫：<http://www.nirim.go.jp/izumi/>
- [8] 眞野倅一, 神志那義夫：「パソコンによる結晶と X 線回折」 共立出版 (1989).
- [9] J. L. C. Daams and K. H. J. Buschow: Philips J. Res. **39** (1984) 77-81.
- [10] 桜井敏雄：「応用物理学選書 4 X 線結晶解析の手引き」 裳華房 (1983).

- [11] 中西良樹：東北大学 修士論文（平成8年）。
- [12] 本河光博・三浦登編：「丸善実験物理学講座 2 基礎技術 II－実験環境技術（第3章磁場発生技術）」丸善（1999）。
- [13] 小川恵一・青木晴善：金属物理セミナー 2（1977）63,125 「ドハース・ファンアルフェン効果 (I),(II)」。
- [14] 中山昌彦：東北大学 修士論文（平成10年）。
- [15] アブリコソフ：「金属物理学の基礎（日本語版・上）」p.185 吉岡書店（1984）。
- [16] 望月和子：固体物理 9（1974）539 「磁性理論入門」（その3）。
- [17] 野末竜弘：私信。
- [18] 吉居俊輔：東北大学 博士論文（平成9年）。
- [19] Theo Hahn (ed.) : *International Tables for Crystallography* Vol. A Space-group symmetry (D. Reidel publishing company, 1983)。

謝辞

本研究での成果は多くの方々の惜しみないご協力により得られたものであります。心から感謝の意を表します。

指導教官の笠谷光男教授には修士課程から研究室の一員に加えていただき、よく物理を知らない私でしたが本当に熱心なご指導を賜りました。感謝の意はここだけでは述べ尽くせません。先生から学びました研究の着眼点や物理教育への態度は今後の研究に大きく役立つと信じています。

國井曉助教授には高周波炉を使わせていただき、また研究室内でのセミナーにおいて有意義な助言とご指導を賜りました。

上村孝教授には長い期間にわたって比熱の装置を使わせていただき、いろいろ便宜を図っていただきました。

金属材料研究所本河光博教授、左近拓男博士には、パルス磁場での磁化測定で大変お世話になりました。

金属材料研究所小野寺秀也助教授には研究室でのセミナーにご参加いただきご助言を賜りました。

工学研究科応用物理学専攻梶谷剛教授には X 線構造解析と低温での X 線粉末回折の実験で装置を使わせていただきました。小野泰弘博士には直接実験でご指導いただきました。先生との議論や、賜ったご助言は本研究をまとめる際に大変参考になりました。

極低温科学センター極低温物理学部青木晴善教授と木村憲彰博士にはお忙しい中、dHvA 測定で直接ご指導いただきました。

弘前大学理工学部竹ヶ原克彦教授には仙台に来ていただきバンド計算から結晶場まで多岐にわたりご指導をいただきました。加えて BaPdSb のバンド計算をしていただきました。

埼玉大学理学部上床美也助教授と小坂昌史博士には4年生時にお世話になったということもあり、いろいろと相談に乗っていただきました。

志田博技官には私がよくおこした実験装置のトラブルなどで休日にお呼びだてするなど、たびたび面倒をみていただきました。

以上感謝の弁を申し上げました方々以外にも、多くのスタッフ、先輩、後輩の方々にお世話になりました。なりよりも本学の諸先輩方によって築かれた土台があるからこそあげられた成果であることは疑う余地ありません。

最後になりましたが高校、大学、大学院進学のお機会を与えてくださり、またここまで続けさせていただいた両親と兄弟、資金面でお世話になりました親戚の方々に心より深く感謝いたします。