

擬二元系化合物 $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$ の熱磁気特性

Thermomagnetic Behavior of Pseudo-Binary Compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$

安達弘通*・井野博満**

東京大学大学院・工学系研究科, 文京区本郷 7-3-1

*物質構造科学研究所・物質科学第一研究系, つくば市大穂 1-1

**法政大学・工学部, 小金井市梶尾町 3-7-2

H. Adachi* and H. Ino**

Dept. of Materials Science, the Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo

*IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki

**College of Engng., Hosei Univ., Koganei-shi, Tokyo

(1998 年 10 月 14 日受理, 1998 年 12 月 4 日採録)

The thermomagnetic behavior of ferromagnetic pseudo-binary compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) was studied. For $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$, the ordering temperature gently decreased in proportion to x , and little change in shape was observed in their thermomagnetic curves. The magnetic substituents Nd and Gd , on the other hand, had a considerable influence on the thermomagnetic properties. Due to the negative contribution of the spin moments to the magnetization in SmAl_2 and ferromagnetic coupling between the spins of Sm and the substituent, Nd increased the resultant magnetization and a small amount of Gd decreased it. In the latter case, compensation between the partial magnetization arising from the spin moments and that arising from the orbital ones was observed at 81 K and 64 K for $x = 1.8\%$ and 2.6% , respectively.

Key words: $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$), spin moment, orbital moment, conduction-electron polarization, magnetic dilution, compensation temperature

1. 緒 言

Sm^{3+} の磁気モーメントは, スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントとの大幅な打ち消し合いと両者の温度依存性の僅かな差異により特徴ある熱磁気特性を発現させる¹⁾. 秩序状態における Sm^{3+} モーメントの熱平均値は上記の性質によりフェリ磁性体の熱磁化曲線に類似した多様な温度依存性を示し, 蓋し Sm^{3+} が主に磁化を担っている強磁性体では, その熱磁化曲線はあたかもフェリ磁性体のようである^{1),2)}.

このような強磁性材料の用途を考えた場合に重要であるのは, 磁化のフェリ的な温度依存性を発現させる副格子磁化の役割を担っているものがスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントという性質の異なる二種の物理量であり, また Sm^{3+} では両者がそれぞれ (絶対零度で) $4 \mu_B/\text{Sm}^{3+}$ 程度の大きさをもっているということである. 例えば秩序状態において両者が打ち消し合う温度では, 漏洩磁界を発生することなく巨視的な領域にわたってスピンの強磁性配列を保つことが原理的に可能であり, そのような状態にある強磁性 Sm 物質を, 散乱・回折強度, 二次電子放出, 吸収電流等のスピン非対称性を利用した荷電粒子線のスピン偏極度測定用の標的として用いたり, あるいはスピン偏極トンネル顕微鏡や交換力顕微鏡の探針として利用していく可能性などが考えられる.

上述した磁化のスピン部分と軌道部分とが相殺する温度 (以下

T_{comp} と表す) を材料学的に発現・制御することはこうした実用に向けての重要な課題の一つであると考えられる. そこで我々は T_{comp} の制御指針を得るために強磁性体である Laves 相化合物 SmAl_2 の熱磁気特性に及ぼす元素置換の効果を調べた.

本実験で試みた擬二元化による磁性制御の方針は次の二つである. 一つは, Sm^{3+} の全磁気モーメントがスピン部分と軌道部分との打ち消し合いによって極めて小さくなっているために金属中ではその磁性が伝導電子の偏極度に大きく依存する³⁾⁻⁵⁾ ことを利用して, 逆に伝導電子の偏極状態に変化を与えることで制御を試みる方法である. 具体的には, Sm^{3+} を部分的に Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} などの価電子数が等しくイオン半径が異なる非磁性イオンで置き換え, 格子の変形を通して伝導電子の偏極を間接的に操作する試みである⁶⁾. 二番目の方針は他の磁性希土類イオンで置換するやり方である. 擬二元化によって各磁性希土類のスピン配列は基本的に強磁性を保つこと⁷⁾⁻⁹⁾, 及び SmAl_2 では秩序モーメントのスピン部分が軌道部分よりも小さく磁化に対して負に寄与していること^{2), 10)} から, この場合 Gd^{3+} などの重希土類イオンによる微量置換によって磁化を減少させスピンモーメントと軌道モーメントの補償を実現できることが予測できる. 本実験では Gd^{3+} と, 比較のために Nd^{3+} を少量加えた試料を作製し, 磁化の測定を行った.

2. 試 料 作 製

Ar ガス雰囲気下でのアーク溶解によりまず二元合金 $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}; x$ については Table 1 を参照) を作製し, 次に希土類二元合金の量が Al のモル数の半分より 1 at% 程度多くなるよう秤量して再度アーク溶解を行った. 得られた試料は銀色の光沢をもち, 空気中でも比較的安定であり, また, 脆く容易に粉砕が可能である.

粉末 X 線回折プロファイル ($\text{Cu K}\alpha$) のピークは全て Laves 相で指数付けすることができ, $\text{R} = \text{Sc}$ の場合を除いては $\text{K}_{\alpha 1}$ と $\text{K}_{\alpha 2}$ の回折線の分離も明瞭である. Sc^{3+} を添加した場合には回折ピークの形状が著しく変化し, イオン半径の小さな Sc^{3+} 近傍に導入された歪みの影響が現れているものと考えられる.

格子定数の算出は以下の手順により行った. まず, 回折計に添付の解析ソフト (マックスサイエンス社製) により $\text{K}_{\alpha 2}$ 線の寄与を差し引いて $\text{K}_{\alpha 1}$ の回折ピークの 2θ 値を求め, 試料による吸収効果と X 線の水平発散効果を計算式¹⁰⁾ によって補正する. 得られた各ピークの 2θ 値からそれぞれ格子定数を計算し, これを $\cos^2 \theta$

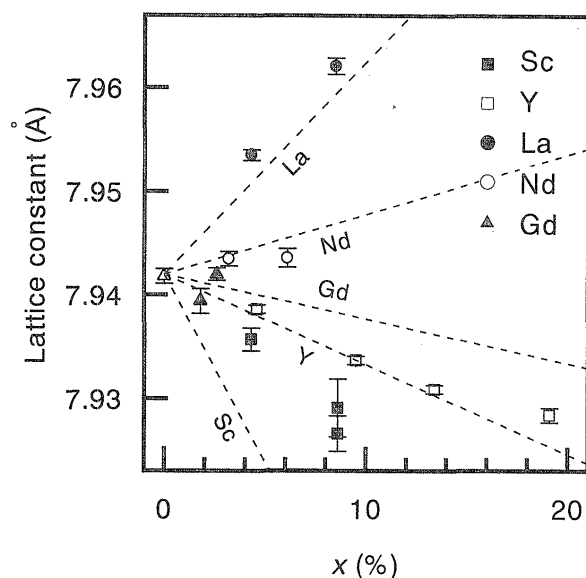


Fig. 1 Lattice constants of SmAl_2 and pseudo-binary compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$. The value for $\text{Sm}_{0.914}\text{Sc}_{0.086}\text{Al}_2$ cannot be uniquely determined because of the modified shape of the diffraction peaks, and two representatives are shown. Broken lines indicate the values predicted by Vegard's law.

→ 0 に直線近似で外挿した値をもって格子定数とした¹²⁾.

Fig. 1 に示すように、擬二元系化合物の格子定数は SmAl_2 と RAl_2 の格子定数から一次の内挿によって求められる Vegard の関係に概ね則した変化を示している。ただし、ここでも $\text{R} = \text{Sc}$ の試料ではずれが大きくなっている。

3. 磁化測定

粉碎した試料をアクリル製の容器に入れ、東京大学・低温センターの SQUID 磁力計にて磁化の測定を行った。試料の冷却は 1 T の磁場中で行い、2 K から磁気転移点 T_C 直上までの温度範囲で低温側から順に各温度において磁場を 5 T から 0 まで 1 T 刻みで変化させて測定を行った。Fig. 2 に測定結果の例として幾つかの試料における自発磁化の温度依存性を示す。

非磁性イオン Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} で置換した試料の熱磁化曲線 (Fig. 2(a)) には、置換による劇的な変化は現れず、格子定数と磁性との相関は特に認められなかった。 T_C の低下量は置換濃度にほぼ比例しており、このことは単純な磁気希釈の考えで理解することができる。

一方、 $\text{R} = \text{Nd}$ 及び Gd の場合 (Fig. 2(b)) には、Nd を添加することにより磁化が増大し、逆に Gd を添加することによって磁化が減少して補償現象が観測されるようになる。この結果は予測通りであり、Gd の量を変えることによる補償温度 T_{comp} の制御可能性を示唆している。 T_{comp} はそれぞれ 81 K ($x = 1.8\%$) 及び 64 K ($x = 2.6\%$) である。

4. 考察

ここでは Table 1 に示す自発磁化の値 m から、 $m = (1-x)m^{\text{Sm}} + x m^{\text{R}}$ という関係をもとに、 RAl_2 というユニットあたりの磁化の大きさ m^{R} を見積もり考察する。

まず R が非磁性の場合を考える。 m^{Sm} が置換によって変化しないことを仮定して R 位置における磁化 m^{R} を求めると、置換量 x がおよそ 10% 以上の試料においては $m^{\text{R}} \sim 0$ 、すなわち非磁性イオンが殆ど磁化に寄与していないことが示唆される。 $x \sim 4\%$ のデータからは、格子が縮小した試料においては Sm 位置の偏極と逆

Table 1 Some crystallographic and magnetic data of powder samples of SmAl_2 and pseudo-binary compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$. T_C is the ordering temperature, T_{comp} is the compensation temperature, and m is the spontaneous magnetization at 2 K per formula unit.

R	x (%)	Lattice const. (Å)	T_C (K)	T_{comp} (K)	m (μ_B)
—	0	7.943	124	—	0.150
Sc	4.3	7.936	120	—	0.155
	8.6	7.929 (7.927)	116	—	0.147
Y	4.6	7.939	119	—	0.156
	9.5	7.934	112	—	0.136
	13.4	7.931	108	—	0.135
	19.1	7.928	101	—	0.128
La	4.3	7.954	117	—	0.140
	8.5	7.962	112	—	0.140
Nd	3.2	7.944	124	—	0.189
	6.1	7.944	122	—	0.222
Gd	1.8	7.939	125	81	0.064
	2.6	7.942	126	64	0.027

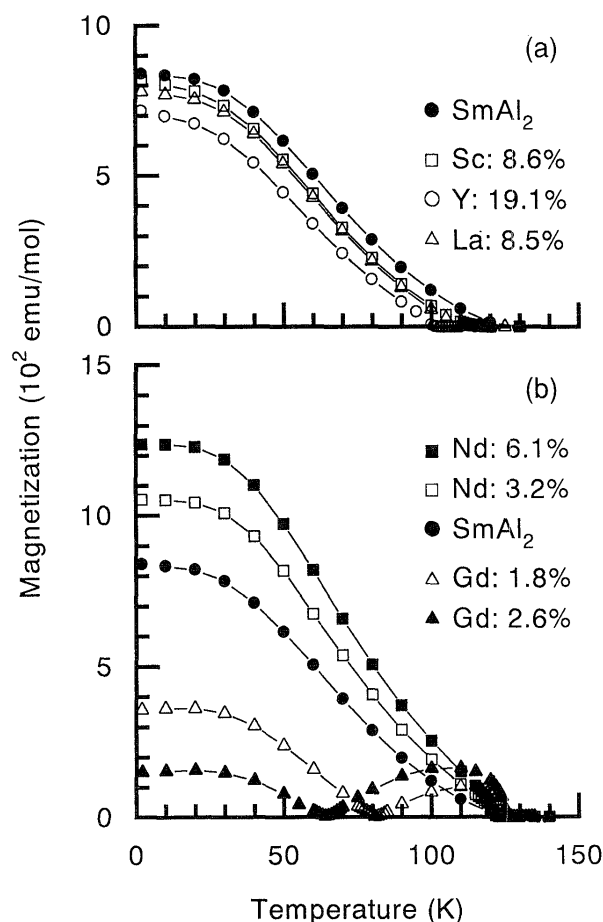


Fig. 2 Thermomagnetic curves of SmAl_2 and pseudo-binary compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2$: (a) R is non-magnetic, (b) R is magnetic.

向きの、また格子が膨張した試料においては同方向の偏極がそれぞれ m^R として算出されるが、 $x \ll 1$ では m^R の算出結果が実験や分析によって求められる m や m^{Sm} 、 x の値の僅かな誤差に大きく依存してくるため、置換量が少ない場合に実際にこのような傾向があるかどうかを明確にするためには x が希薄な領域でのより系統的な実験が必要であると思われる。

逆に $m^R = 0$ を仮定して、実測値 m を Sm^{3+} イオンの数で割って求めた Sm 位置における磁化の大きさ m^{Sm} は、いずれの試料においても $0.14 \sim 0.17 \mu_B$ という値となり、前述の m^{Sm} を固定して求めた m^R の値に見られるばらつき ($-0.1 \sim 0.3 \mu_B$) と比較して各試料でほぼ同じ値が得られていると言ってよい。このことは、非磁性イオン位置には殆ど偏極が存在せず、 Sm^{3+} が誘起する偏極の大きさは各試料においてほぼ等しいとする解釈の妥当性を窺わせる。また、この解釈は T_C の低下から示唆される磁気希釈の考え方とも符合する。Sm 位置と Al 位置における伝導電子の偏極方向が逆であること^{10), 13)} を考えると、 Sm^{3+} の周囲に配置された 12 個の Al 原子との軌道の混成により、Sm 位置における 4f 電子と伝導電子の間に働く交換相互作用の影響はあまり長距離に及ばず、非磁性イ

オン近傍には殆ど偏極が存在しなくなるのではないかと想像される。

Nd 及び Gd を添加した場合の試料について計算される m^{Nd} 及び m^{Gd} は、 m^{Nd} が $1.35 \mu_B$ ($x=3.2\%$) 及び $1.32 \mu_B$ ($x=6.1\%$)、 m^{Gd} が $-4.64 \mu_B$ ($x=1.8\%$) 及び $-4.59 \mu_B$ ($x=2.6\%$) である。これらの値は NdAl_2 及び GdAl_2 における各々の秩序モーメントの大きさ $2.5 \mu_B$ ¹⁴⁾ 及び $7.2 \mu_B$ ¹⁵⁾ と比較してその大きさが 3 ~ 5 割小さくなっている。この相違は試料が無配向多結晶体であるというだけでは説明できず、Gd 置換による T_{comp} の定量的な制御指針を得ようとする場合には、Sm モーメントと Gd モーメントとの方位関係、それぞれのモーメントと結晶軸との方位関係、弱磁場領域における磁区の発生、粉砕による影響など、ここでは検討していない要因を考慮することが必要となるであろう。

5. まとめ

強磁性化合物 SmAl_2 において、 Sm^{3+} と価電子数が等しくイオン半径が異なる非磁性イオン Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 及び磁気モーメントを有する希土類イオン Nd^{3+} 、 Gd^{3+} でそれぞれ Sm^{3+} を部分的に置換し、秩序磁化のスピン部分と軌道部分とが打ち消し合う温度を制御する可能性について知見を得ることを試みた。その結果、非磁性イオンによる置換は磁化の大きさ及び温度依存性をあまり変化させず、磁気転移点を置換量にほぼ比例して低下させることが分かり、格子の変形を通して間接的に伝導電子の偏極を操作する目論見は少なくともこの化合物系においては現実的でないことが分かった。一方、 Nd^{3+} 及び Gd^{3+} による置換は磁化を大きく変化させ、 Gd^{3+} の置換によって補償現象を引き起こすことができることが分かった。このことから、一般に Sm^{3+} が主として磁化を担っている強磁性体においては、 SmAl_2 のように軌道モーメントがスピンモーメントより大きい場合には Gd^{3+} などの重希土類イオンで置換することによって、また SmZn 、 SmCd などのようにスピンモーメントが軌道モーメントを上回っている場合^{2), 7)} には Nd^{3+} などの軽希土類イオンで置換することによってそれぞれ補償現象を発現させることができるものと推知される。

このようにして合成された物質は、高々数%ではあっても複数種の磁性イオンが互いの寄与を相殺し合っているという意味ではフェリ磁性体であると言うことができるかもしれない。しかし応用の見地から重要であるのは、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの温度依存性の相違が多様な熱磁気挙動の主因となっている点である。達成された補償状態において各磁性イオンのスピンの全てが強磁性的に配列していることは、このような物質系に対して従来の磁性材にはない独自の材料機能を付与することができることを示唆している。こうした観点から材料としての実用化を検討して行くことは今後の興味ある課題であると思われる。

謝 辞 本研究について有益な議論をしていただいた信州大学・繊維学部 三輪浩教授ならびに東京大学大学院・工学系研究科 木村薫助教授に感謝する。また、試料作製にご助力いただいた東京大学・工学部 谷津哲哉氏に感謝する。

SQUID 磁力計による磁化の測定は、東京大学・低温センターの学内共同利用として行われた。また、本研究の一部は著者（安達）が日本学術振興会特別研究員であった期間に科学研究費補助金の援助を受けて行ったものである。

参 考 文 献

- 1) H. Adachi, H. Ino, and H. Miwa: *Phys. Rev. B*, **56**, 349 (1997).
- 2) H. Adachi, H. Ino, and H. Miwa: *Phys. Rev. B*, submitted.
- 3) A. M. Stewart: *Phys. Rev. B*, **6**, 1985 (1972), A. M. Stewart: *J. Phys. F*, **2**, L44 (1972), A. M. Stewart: *Phys. Status Solidi b*, **52**, K1 (1972), A. M. Stewart: *Phys. Rev. B*, **8**, 2214 (1973).
- 4) D. Givord, P. Morin, and D. Schmitt: *Phys. Lett. A*, **73**, 221 (1979).
- 5) H. Adachi, H. Ino, A. Koizumi, N. Sakai, Y. Tanaka, and H. Kawata: *Phys. Rev. B*, **56**, R5744 (1997).
- 6) S. Legvold, B. N. Harmon, B. J. Beaudry, P. Burgardt, D. R. Youkin, and H. W. White: *Phys. Rev. B*, **16**, 4986 (1977).
- 7) H. J. Williams, J. H. Wernick, E. A. Nesbitt, and R. C. Sherwood: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (Suppl. B-I), 91 (1962).
- 8) R. G. Curry, M. W. Stringfellow, and K. N. R. Taylor: *Physica B*, **86-88**, 57 (1977), R. G. Curry and K. N. R. Taylor: *Physica B*, **86-88**, 63 (1977).
- 9) A. K. Grover, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, and K. Shimizu: *J. Appl. Phys.*, **50**, 7501 (1979).
- 10) J. X. Boucherle, D. Givord, and J. Schweizer: *J. de Phys.*, **43**, C7-199 (1982).
- 11) A. J. C. Wilson: *J. Sci. Instrum.*, **27**, 321 (1950).
- 12) カリティ: X 線回折要論, 松村源太郎訳, p. 325 (アグネ, 東京, 1962).
- 13) Y. Berthier, R. A. B. Devine, and E. Belorizky: *Phys. Rev. B*, **17**, 4137 (1978).
- 14) B. Barbara, J. X. Boucherle, and M. F. Rossignol: *Phys. Status Solidi a*, **25**, 165 (1974), G. J. Cock, L. W. Roeland, H. -G. Puwins, E. Walker, and A. Furrer: *Solid State Commun.*, **15**, 845 (1974).
- 15) E. W. Lee and J. F. D. Montenegro: *J. Magn. Magn. Mat.*, **22**, 282 (1981).