

トピックス

希土類化合物における軌道秩序と磁性

Orbital Order and Magnetic Properties of Rare-Earth Compounds

小野寺秀也・山口泰男 東北大学金属材料研究所

H. Onodera and Y. Yamaguchi, Institute for Materials Research, Tohoku University

This article reviews novel physical properties originating in the 4f orbital order, the so-called antiferroquadrupolar (AFQ) order, in tetragonal RB_2C_2 compounds, following a brief summary of the quadrupolar order in rare-earth compounds. Our finding of the AFQ ordering at $T_Q=24.3$ K in DyB_2C_2 , whose value is nearly ten times higher than those in the AFQ ordering compounds found to date, makes it easy to pursue further experimental investigations. Furthermore, HoB_2C_2 undergoes an unexpected AFQ transition in an antiferromagnetic phase. It is the first time that this type of transition sequence, which is unique in rare-earth compounds, has been found.

Key words: DyB_2C_2 , HoB_2C_2 , orbital order, antiferroquadrupolar ordering, antiferromagnetic ordering, magnetization, magnetic structure

1. はじめに

最近、「隠れた秩序変数による相転移」として軌道秩序が固体物性、特に磁性の領域で強い関心がもたれ、盛んに研究が進められている。これは磁性を担う電子の軌道の自由度がもたらす特異な物理現象で、比熱では明瞭な転移として観測されるものの、他の観測手段ではなかなかその本性を顕わさないため、多くの議論をひき起こしている¹⁾。軌道秩序は3d遷移金属化合物（特にペロブスカイト型 $RMnO_3$ 系は軌道秩序、電荷秩序、金属-絶縁体転移、巨大磁気抵抗などの多様な物性現象が注目されている）ならびに4f希土類、5fアクチノイド化合物で見いだされているが、ここでは筆者らが近年取り組んでいる希土類化合物に限って、最近の話題を紹介する。

軌道秩序というのは、軌道電子の電気四極子モーメントの秩序配列である。したがって、よく知られている協力的ヤーン・テラー効果も含まれる。縮退している4f準位の分裂による系のエネルギー低下で軌道秩序が安定する協力的ヤーン・テラー効果は、四極子モーメントと格子の結合、磁気弾性相互作用を駆動力として生じる。一方、ここで取り上げる四極子秩序は、四極子モーメント間に働く四極子相互作用が転移の駆動力となる。実際には二つの相互作用が共存し、区別がつかない場合もある。協力的ヤーン・テラー効果、四極子秩序のいずれにせよ、軌道秩序が

生じる必要条件是4f電子のエネルギー準位が四極子モーメントに関して縮退していることである。そのため、希土類化合物の四極子秩序に関する研究のほとんどは、対称性がよく、4f準位が縮退しやすい立方晶化合物に限られてきた。そのような状況で、筆者らが四極子秩序の発現する正方晶化合物の探索を開始したのは、次のような理由による。第一に、正方晶化合物においても四極子モーメントに関する4f準位の縮退はおおいにありうること、第二に、四極子秩序に関する多くのミステリーについて対称性が異なるという点から新しい光を当てられると期待できること、第三に、筆者の有力な実験手段の一つである中性子回折は立方晶より正方晶の磁気構造解明に対してより有効であること、そしてなによりも四極子秩序を示す正方晶化合物が全く発見されていなかったことが挙げられる。

四極子秩序には強四極子 (Ferroquadrupolar, FQ) 秩序と反強四極子 (Antiferroquadrupolar, AFQ) 秩序がある(後述)。筆者らの物質探索は、まずFQ秩序を示す正方晶化合物 $TmAu_2$ の発見²⁾ から、AFQ秩序を示す正方晶化合物 DyB_2C_2 および HoB_2C_2 の発見に至っている^{3), 4)}。このAFQ秩序こそが多くの謎をもたらす相転移として注目されている軌道秩序であるが、それまで純粋なAFQ秩序相をもつ希土類化合物として知られていたのは、立方晶の CeB_6 , $TmTe$, $PrPb_3$, $TmGa_3$ のみである^{5)~7)}。なかでも CeB_6 は我が国を中心として集中的に物性が調べられ、その異常な相転移の様子が調べられている代表的物質である。 CeB_6 は典型的な高濃度近藤物質であるとともに、AFQ転移温度 (T_Q) と反強磁性磁気転移温度 (T_N) がそれぞれ 3.3 K, 2.4 K と低い転移温度をもつ。 $TmTe$, $PrPb_3$, $TmGa_3$ でも T_Q は 1.8 K, 0.5 K, 4.29 K と低い。こうしたことから四極子相互作用は一般的に弱い相互作用と考えられ、多くの場合強い磁気相互作用によって隠されていると思われてきた。ところが DyB_2C_2 は従来知られている物質の1桁近く高い $T_Q=24.3$ K で転移が生じることや、よく局在した4f電子系であることなどから、AFQ秩序転移の典型物質としての役割が期待されている³⁾。また、一般に磁気転移はすべての4f準位の縮退を解くため、磁気相中で四極子転移が生じるとは考えにくかったのであるが、 HoB_2C_2 の T_Q は 4.5 K で、5.9 K の T_N より低い温度でAFQ転移が生じるという、これもまた従来の常識に反す

るような異常な相転移を示す⁴⁾。本稿では、四極子秩序の簡単な解説も含め、筆者らが見いだした DyB_2C_2 と HoB_2C_2 で観測されるさまざまな異常な磁気的性質を紹介する。

2. 強四極子秩序と反強四極子秩序

希土類化合物における軌道秩序は、四極子モーメントの秩序配列として述べてきた。それは f 電子系では一般にスピン軌道相互作用が強いため、異方的な軌道による電荷分布を記述するテンソル量である電気四極子モーメントがよい秩序変数となるためである。四極子モーメントはその対称性によって 5 成分に定義され、 J 成分のみで記述すると $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$, $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$, $O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$, $O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$, $O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$ となり、そのどれかあるいは複数の線形結合で表される四極子モーメントが秩序変数となる。立方対称の場合の四極子相互作用は、分子場近似では

$$H_Q = -K_{T5}(O_2^0 \langle O_2^0 \rangle + O_2^2 \langle O_2^2 \rangle) - K_{T3}(O_{xy} \langle O_{xy} \rangle + O_{yz} \langle O_{yz} \rangle + O_{zx} \langle O_{zx} \rangle)$$

となる。 K_{T5} と K_{T3} は四極子相互作用の強さを表す係数である。もちろん、縮退した $4f$ 軌道が 5 種類すべての四極子モーメントをもつとは限らない。ここでは簡単のために O_{xy} に自由度があるものとして話を進めることにする。上のハミルトニアンは $-K_{T3} O_{xy} \langle O_{xy} \rangle$ のみとなる。磁気秩序と同じように、 $K_{T3} > 0$ のとき強四極子 (FQ) 秩序、 $K_{T3} < 0$ のとき反強四極子 (AFQ) 秩序が起きる。このとき、四極子自由度が失われる (四極子モーメントに関して縮退していた $4f$ 準位が分裂する)。

一つの典型例に沿って具体的に述べてみる。 $4f$ 基底状態が四極子モーメントと磁気モーメントに関して縮退している、つまり、四重項となっており、強い四極子相互作用と弱い磁気相互作用が働いているとする。高温で四極子転移が生じ、四重項は二つの二重項に分裂する。さらに低温ではその二重項が磁気転移によって分裂し、磁気双極子モーメントが整列する。これは CeB_6 , TmTe , DyB_2C_2 で起きている転移過程である。 PrPb_3 の基底状態は非磁性の二重項のため AFQ 転移は生じるが磁気転移は生じない。

四極子転移と磁気転移が起きる場合、それぞれの秩序が共存するときの関係はどうなっているのかが次の問題である。前述したように、 $4f$ 電子系ではスピン軌道相互作用が強いため、四極子モーメントと磁気モーメントの関係は一義的に定まっている。 O_{xy} の場合、磁気モーメントの向きは xy 面内で負電荷分布の広がる方向に垂直な方向をとり、四極子秩序相ではその方向の平行、反平行で二重に縮退しており、磁気相に入ると一方の方向に磁気モーメントが向くことになる。 FQ 秩序では、 O_{xy} の向きが同じで磁気モーメントも強磁性、反強磁性に応じて平行、反平行となりうるので対称性において何の問題も生じない (Fig. 1)。一方、 AFQ 秩序の場合は O_{xy} と $-O_{xy}$ が交互に配列する構造をとるが、 $-O_{xy}$ は 90° 回転させた O_{xy} と等価である。つま

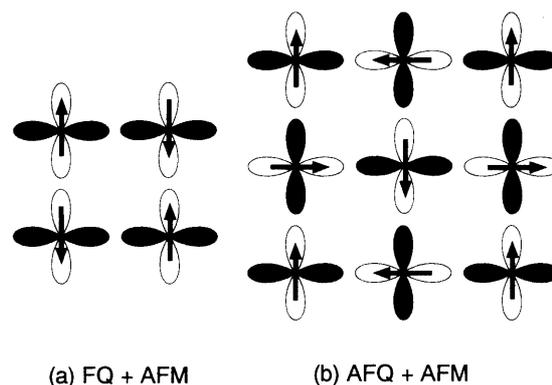


Fig. 1 Schematic illustration of (a) the ferroquadrupolar (FQ) and (b) antiferroquadrupolar (AFQ) order. The arrows show the magnetic dipole moments in possible antiferromagnetic (AFM) arrangements.

り、 AFQ 秩序では四極子モーメントが 90° 配列となる。その構造に磁気秩序が重なるには、磁気モーメントもまた 90° 配列とならざるを得ない。強磁性、反強磁性は磁気モーメントが平行または反平行で安定化するのであるから、これは磁気的にはエネルギーの高い状態をとることになる。つまり、 AFQ 秩序と磁気秩序は対称性において frustrate している、このこともさまざまな物性異常の原因の一つとなっている。

3. 反強四極子秩序の問題点

AFQ 秩序相に外部磁場を加えると、四極子モーメントの上に磁気モーメントが誘起される。その誘起磁気モーメントも 90° 配列の関係で現れる。つまり、 AFQ 秩序は外部磁場とも frustrate していることになり、外部磁場に対して不安定と考えるのが自然である。ところが実際には、 CeB_6 と TmTe の AFQ 相は磁場に対して異常な安定性を示し、磁場とともに T_0 は高温側に移るうえ、磁場方向によっては 18T 以上まで AFQ 相は安定に存在する。また、 AFQ 相に外部磁場を加えて生じる磁気モーメントの配列を中性子回折で見ること、 AFQ 構造を決められる⁷⁾。 CeB_6 の AFQ 構造はそうにして決められたが、同じ条件で測定した核磁気共鳴では ^{11}B 位置での内部磁場は中性子回折による AFQ 構造では説明できないとされてきた⁸⁾。

この二つの謎に対して、さらに高次のテンソル量である磁気八極子モーメントの役割⁹⁾ や四極子モーメントの揺らぎの効果¹⁰⁾ など、我が国の理論グループが重要な指摘をしている。磁場が四極子モーメントの揺らぎを抑えて AFQ 相を安定化するという考えは比熱の磁場変化をよく説明する。また、磁場によって誘起される磁気八極子モーメント間の反強磁性相互作用がいつそう AFQ 相を安定にするという考えは磁気相図をよく説明するうえ、中性子回折と NMR の解釈の矛盾を、一方は磁気双極子を他方は磁気八

極子を主として観測することによるとして解決した。

現在の最大のミステリーは、La 希釈 CeB₆ の相転移に現れている。非磁性の La 希釈によって T_Q は T_N より速く減少し、20% 付近で両者は交錯する、つまり T_Q が T_N より低温となっているように見える。 $T_Q < T < T_N$ に新しく出現した相 (IV 相と呼ばれている) は反強磁性相で La 60% 付近まで存在するという解釈と¹¹⁾、La 30% ぐらいまで IV 相は存在するが、La 濃度がそれ以上での基底状態は近藤一重項状態 (相転移はない) とする解釈に分かれている¹²⁾。また、IV 相の正体も議論的である。繰り返し行われた中性子回折の結果からは反強磁性磁気秩序を示す証拠は得られていない。最近、IV 相は八極子モーメントの秩序相ではないかという指摘がなされ¹³⁾、その理論的な可能性も示されて¹⁴⁾、強い関心を集めている。

4. DyB₂C₂ と HoB₂C₂ の磁氣的性質

AFQ 秩序が現れる DyB₂C₂ と HoB₂C₂ の結晶構造は正方晶 LaB₂C₂ 型である¹⁵⁾。B と C は二次元ネットワークを形成し、*c* 軸方向に -La-(B, C)-La- と積み重なっている (Fig. 2)。La サイトは C_{2h} の対称性のため、結晶場は $B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_4^{-4}, B_6^0, B_6^4, B_6^{-4}$ の 7 個のパラメータで記述される。多極子モーメントに自由度があるか (4f 基底状態が縮退しているか) どうかは結晶場に強く依存するが、パラメータが多いこと、そしておそらくは B_2^0 がそれほど支配的な項ではないらしいことなどの理由で、結晶場を求めるのが難しく、残念ながらいまだ解が得られていない。ただし、比熱の温度変化から求めた磁気エントロピーによって 2 段の転移のある DyB₂C₂ と HoB₂C₂ の 4f 基底状態についての情報が得られる。DyB₂C₂ はそれぞれの転移で $R \ln 2$ のエントロピーを放出し、合わせて $R \ln 4$ となり、4 準位が転移に関与している。HoB₂C₂ では逐次転移で $R \ln 3$ となって、3 準位が関与していることが知られる。正方対称場中の基底 J 多重項は、Dy³⁺ で 8 組の Kramers 二重項、Ho³⁺ で 4 組の二重項と 9 本の一重項に分裂する。したがって、DyB₂C₂ では 2 組の Kramers 二重項が疑似的に四重項基底状態を形成し、HoB₂C₂ は 1 組の二重項と 1 本の一重項 (または 3 本の一重項) の擬三重項基底状態であると考えられる。

それぞれの逐次転移を磁化の温度変化で見ると Fig. 3 のようになる。DyB₂C₂ の $T_Q = 24.3$ K では磁化の異常は極めて小さく、モーメントが *c* 面内にあるにもかかわらず *c* 軸方向でわずかに変化が見えるにすぎない。これは AFQ 転移が磁気転移でないことによる。 $T_N = 15.3$ K では反強磁性 (Antiferromagnetic, AFM) 転移が生じるが、*c* 面内に自発磁化が発生している。一方、HoB₂C₂ の $T_N = 5.9$ K には *c* 面内にモーメントがある通常の反強磁性のカブが観測され、 $T_Q = 4.5$ K では DyB₂C₂ の T_N とよく似た磁化変化を示す。つまり、DyB₂C₂ の T_N 以下と HoB₂C₂ の T_Q

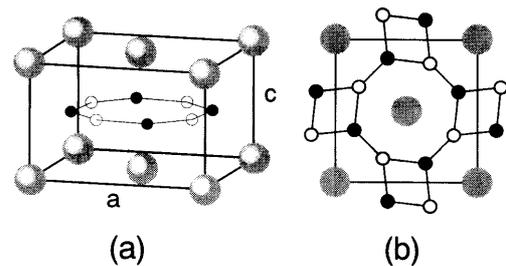


Fig. 2 Crystal structure of the tetragonal LaB₂C₂ compound with a space group of $P4/mbm$.¹⁵⁾ Large gray spheres show the rare earth atoms, and small black and white spheres show the B and C atoms, respectively.

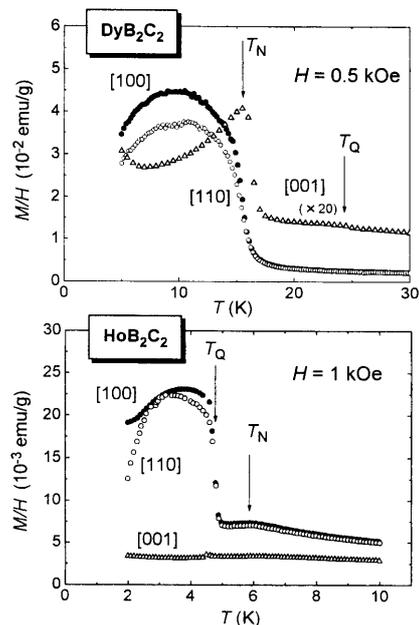


Fig. 3 Magnetization *versus* temperature curves of the single-crystalline DyB₂C₂ and HoB₂C₂ compounds.^{3), 4)}

以下の相はともに AFQ と AFM の共存相であるためよく似た磁氣的振舞を示している。DyB₂C₂ では高温側で AFQ 秩序が生じ、ついで AFM 転移が起きて (AFQ+AFM) 共存相となるのだが、HoB₂C₂ では逆に AFM 秩序が起きてから AFQ 転移が起きて共存相となる。磁気転移では一般に縮退がすべて解けてしまうため、HoB₂C₂ で起きている逐次転移は極めて異常である。

Fig. 4 は磁化の磁場依存性で、正方晶にもかかわらず (AFQ+AFM) 共存相で強い *c* 面内異方性が観測されるという異常がよく現れている。正方対称の結晶場と磁気相互作用だけではこのような強い *c* 面内異方性を説明することはできない。筆者らが最初に AFQ 秩序転移と考えたのは、この強い *c* 面内異方性があること、磁気エントロピーが逐次転移で $R \ln 2$ を越えていること、DyB₂C₂ の T_Q での磁化変化が極めて小さいという三つの事実がそろったため

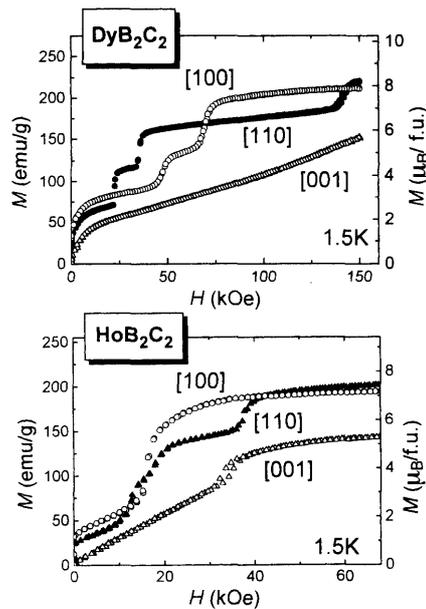


Fig. 4 Magnetization processes of the single-crystalline DyB_2C_2 and HoB_2C_2 compounds at 1.5 K.^{3), 4)}

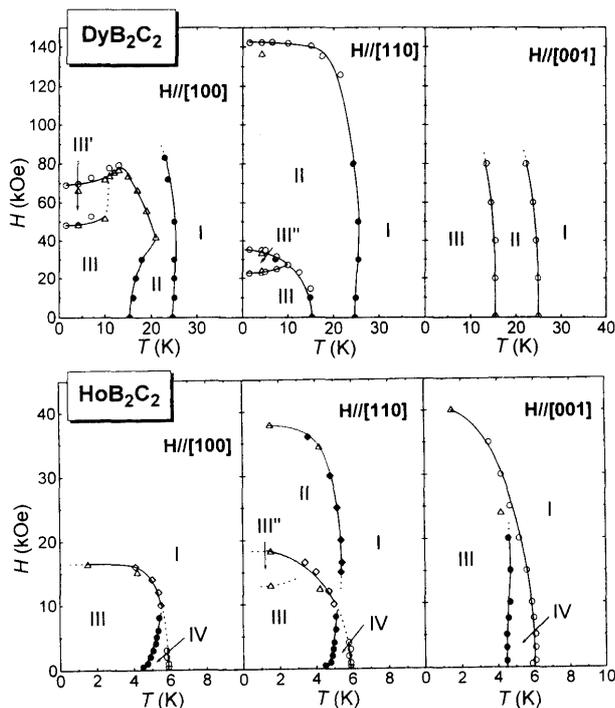


Fig. 5 Magnetic phase diagrams of DyB_2C_2 and HoB_2C_2 .^{3), 4)} Phase I is PM, II AFQ, III (AFQ+AFM), and IV AFM (see the text).

あった。c 面内に磁場を加えて、多段の磁場誘起相転移が現れる磁化曲線を磁場でスケールすると、 DyB_2C_2 と HoB_2C_2 は酷似した挙動を示す。このことは後述するように (AFQ+AFM) 共存相の磁気構造が DyB_2C_2 と HoB_2C_2 でほぼ同じためである。

以上のような測定から磁気相図を作ったのが、Fig. 5 で

ある。図中、I 相は常磁性 (Paramagnetic, PM) 相 (これは常四極子相 (Paraquadrupolar, PQ) 相でもある)、II 相は AFQ(+PM) 相、III 相は (AFQ+AFM) 共存相、III' および III'' 相は (AFQ+AFM) 共存相であるが磁場によって磁気構造が変化した中間層、IV 相は AFM(+PQ) 相である。

磁気相互作用で決まる AFM-PM 相境界だけに注目すると、両化合物とも通常の反強磁性と何ら変わらない。しかし、AFQ-PQ 相境界にはいくつかの特徴が見られる。第一に、磁場とともに T_Q がいくぶん上昇し、ある磁場領域では磁場が AFQ 秩序の安定化に寄与していることがわかるが、前述した CeB_6 や TmTe ほど T_Q は大きく上昇しない。これは Dy や Ho では磁気双極子モーメントが大きいため磁気八極子モーメントの役割が相対的に小さくなっているためと考えられる。

第二に、 $H//[110]$ の相図を見ると、 DyB_2C_2 は $T_N < T_Q$ であるから AFQ 相互作用が AFM 相互作用より強く、II-I 相境界が III-II 相境界より強磁場側にあることは考えやすいが、 $T_Q < T_N$ である HoB_2C_2 では磁場増加に伴い T_Q と T_N が反転し、強磁場での相境界は DyB_2C_2 と同じ関係になってしまう。この HoB_2C_2 の異常な相転移は、擬三重項のレベルの位置関係によるものと考えられる。温度降下とともに進行する逐次転移を考えると、はじめの AFM 転移で 2 本の擬縮退が解けてしだいにその分裂幅が広がるが、そのうちの低エネルギー側に移動する 1 本の準位と磁気転移に関与しなかったものの AFM 秩序中の交換磁場を受けてエネルギー位置を変化させた残りの 1 本の準位が近づいて擬似二重項を形成し、その二重項が四極子モーメントに関して擬縮退を起こしているために T_N より低温で AFQ 転移が生じると考えられる。つまり、 HoB_2C_2 の AFQ 転移は磁気相の中で起きるのが必然と思われるのである。このことは HoB_2C_2 の Ho を Dy で置換して T_N と T_Q を逆転させたとき (IV 相が消え、II 相が現れる)、II 相の AFQ 秩序に Ho が参加しないことが認められることから推測された¹⁶⁾。また、いったん AFQ 秩序が生じてしまうと、AFQ 相互作用定数 K_F や四極子モーメントが比較的大きいため、磁場中では AFM 秩序より安定化するものと考えられている。

第三に、 $H//[110]$ に比べて $H//[100]$ では II-I 相境界の観測が難しく、 HoB_2C_2 ではまだ $H//[100]$ での II 相の存在の確認に至っていない。この理由は必ずしも明確ではないが、Y 希釈によって T_N と T_Q を大きく低下させた $\text{Dy}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{B}_2\text{C}_2$ の磁気測定から磁場誘起の II-I 相転移は二次の相転移であることが明らかになり、かつ DyB_2C_2 のその臨界磁場は 380 kOe に達するものと類推される¹⁷⁾。結局、 $H//[100]$ の II-I 相転移は $H-T$ 平面で閉じてはいるものの転移点での状態変化が極めて小さいために観測されにくいのではないかとと思われる。

5. 反強四極子秩序構造と反強磁性秩序構造

これまでの AFQ 秩序における秩序変数を直接観測できないということが、実験上の最大の悩みであった。AFQ 構造を観測するには、磁気相での AFQ 構造に重畳した磁気構造や AFQ 相での磁場誘起磁気構造の中性子回折による観測が最も有力な手段と考えられてきた。しかし、高い T_Q をもつ DyB_2C_2 の発見は、独立した 2 グループが共鳴 X 線散乱によって世界で初めて AFQ 構造の直接観測に成功するきっかけとなった^{18), 19)}。これは $\text{Dy } L_{III}$ 吸収端付近の共鳴反射の観測によるもので Fig. 6 に示すような AFQ 構造であることを見いだした¹⁸⁾。AFQ 構造の基本は c 軸方向に四極子が 90° 配列をしてしていることである（共鳴超格子反射 $001/2$ が観測される）。また、非共鳴の $011/2$ の超格子反射が観測され、四極子の秩序化が極めて微少の原子変位を伴っている。 c 面内 $[110]$ 方向の最隣接四極子モーメントが互いに傾いているのは、四極子モーメントが格子歪みと強く結合しているためと考えられている。この結果は、格子歪みを伴った AFQ 転移が DyB_2C_2 において初めて明瞭な証拠とともに見いだされたことを意味している。

次に、中性子回折で決められた III(AFQ+AFM) 相の磁気構造を見てみよう。当初、筆者らは Fig. 6 の AFQ 構造に AFM 構造を重畳させた構造 (c 軸方向 90° 配列) と解釈していたが³⁾、これは Dy も B も中性子吸収断面積が大きいことによる解析精度の限界によるもので、最近、 $\text{Dy}^{11}\text{B}_2\text{C}_2$ と $\text{Ho}^{11}\text{B}_2\text{C}_2$ を用いた結果の解析から Fig. 7 のような III 相の磁気構造が得られた^{20), 21)}。四つの伝播ベクトル $\mathbf{k}_1=[100]$, $\mathbf{k}_2=[011/2]$, $\mathbf{k}_3=[000]$, $\mathbf{k}_4=[001/2]$ で記述されるこの磁気構造は一見複雑であるが、磁気的に Dy(Ho) は 1 サイトで、 c 面内の cant 構造を除けば、基本的に $[001/2]$ の AFQ 構造と $[100]$ の AFM 構造 (c 軸方向強磁性, c 面内反強磁性結合) の重ね合わせで理解できる。 c 軸方向の配列角は 90° ではなく、 DyB_2C_2 で 80° 、 HoB_2C_2 で 70° となっている。この角度は 90° が有利な AFQ 相互作用と 0° が有利な強磁性相互作用が c 軸に沿って隣接する Dy(Ho) に同時に働き、その競合の結果として理解できる。また、 c 面内 cant 構造は Fig. 3 と Fig. 4 で示された c 面内に現れる自発磁化をよく説明する。

6. 残された興味

これまで述べてきた結果の中にもまだ解決されていない多くの異常物性があるが、ここでは詳しく紹介できなかったいくつかの興味あることがらを述べて、まとめに代えたい。

(1) Fig. 5 に示した HoB_2C_2 の磁気相図は、謎の IV 相が現れる $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$ の相図と似ている。 HoB_2C_2 の IV 相は中性子回折によっても反強磁性相であることは明らか

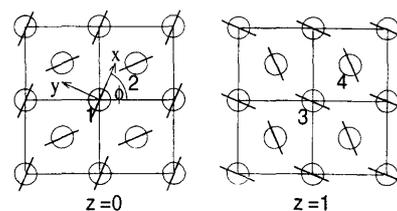


Fig. 6 Antiferroquadrupolar structure model of phase II in DyB_2C_2 determined by the resonant X-ray scattering technique. The model is projected on the c -plane of $2a \times 2a$.¹⁸⁾

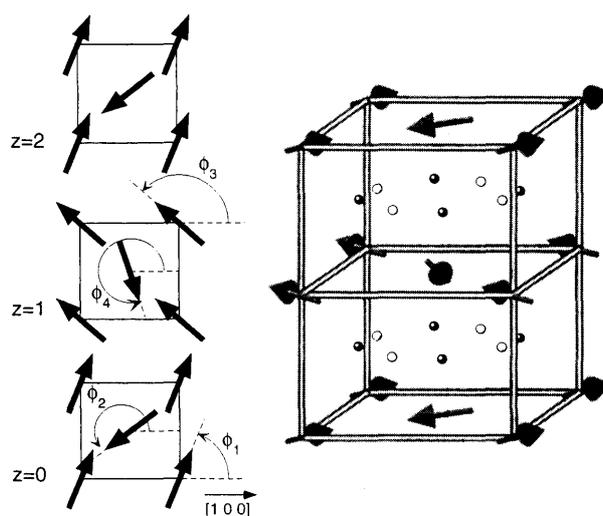


Fig. 7 Magnetic structure of phase III (AFQ+AFM) in DyB_2C_2 and HoB_2C_2 .²⁰⁾

で、その磁気構造は二つの伝播ベクトル $\mathbf{k}_1=[100]$, $\mathbf{k}_2=[\delta\delta']$ ($\delta=0.112$, $\delta'=0.04$) で記述される長周期モーメント変調構造であるが²⁰⁾、この構造が AFQ (あるいは八極子) 相互作用の影響下にあるかどうかはまだ不明である。この磁気構造は $T_N=5.9$ K より高い 10 K 付近から短距離秩序が現れ始め、 T_N 付近の比熱の広がりによく対応している。 T_N 以上で AFQ, AFM 相互作用の競合による双極子や四極子モーメントの揺らぎが強く生じている可能性もあり、今後の展開を期待している。

(2) La 希釈 CeB_6 では La 30% 付近で T_Q が消えるのに対し、Y 希釈の DyB_2C_2 では T_Q の低下の割合は CeB_6 の半分程度で、Y 60% でも $T_Q=7.4$ K となっており、両者の AFQ 相互作用の様子は大きく異なっている。AFQ 相互作用はフェルミ面付近の伝導電子の密度とその対称性に強く依存していると考えられており、両者の大きな差異は相互作用定数の定量的理解の手がかりになると思われる。

(3) さらに興味深い結果が DyB_2C_2 の ^{161}Dy メスbauer 分光で見つかった²²⁾。III(AFQ+AFM) 相で ^{161}Dy 核が感じる内部磁場が T_N へ向けて温度上昇とともに増加するという異常を示す。AFQ と AFM 相互作用はそれぞれ四極子、双極子モーメントを増加させるほうがエネルギー

利得となるが、モーメントの対称性が異なるために両方を満足することができない。こうした frustration が内部磁場の異常な温度変化の原因であり、この結果は両相互作用係数の定量評価の可能性を示している。また、隣接原子を Y で置換したときに置換サイトによって増減する内部磁場変化も観測され、異なる隣接原子間の AFQ, AFM 相互作用の強さも個別に評価できそうである。

謝 辞 ここで紹介した一連の研究の一部は、財団法人岩谷直治記念財団による平成 10 年度の科学技術研究助成金、平成 12 年度からは日本学術振興会の科学研究費補助金を得て進められていることを記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 榊原俊郎: 固体物理, **33**, 321 (1998); 椎名亮輔, 酒井 治: 固体物理, **33**, 631 (1998); 世良正文: 固体物理, **35**, 631 (2000).
- 2) M. Kosaka, H. Onodera, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, S. Nakamura, T. Goto, H. Kobayashi, and S. Ikeda: *Phys. Rev. B*, **58**, 6339 (1998).
- 3) H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2057 (1999).
- 4) H. Onodera, H. Yamauchi, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2057 (1999).
- 5) T. Matsumura, S. Nakamura, T. Goto, H. Amitsuka, K. Matsuhira, T. Sakakibara, and T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 612 (1998).
- 6) P. Morin, D. Schmitt, and E. du Tremolet de Lacheisserie: *J. Magn. Magn. Mat.*, **30**, 257 (1982).
- 7) A. Czopnik, N. Iliw, B. Stalinski, H. Madge, C. Bazan, and R. Pott: *Physica B*, **130**, 262 (1985).
- 8) J. M. Effantin, J. Rossant-Mignot, P. Burlet, S. Kunii, and T. Kasuya: *J. Magn. Magn. Mat.*, **47&48**, 145 (1985).
- 9) M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3967 (1983).
- 10) O. Sakai, R. Siina, H. Shiba, and P. Tahlmeier: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 3005 (1997).
- 11) N. Fukushima and Y. Kuramoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 3941 (1998).
- 12) 例えば, M. Hiroi, S. Kobayashi, M. Sera, N. Kobayashi, and S. Kunii: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1762 (1997).

- 13) 例えば, O. Suzuki, T. Goto, S. Nakamura, T. Matsumura, and S. Kunii: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 4243 (1998).
- 14) T. Tayama, S. Homma, K. Tenya, H. Amitsuka, T. Sakakibara, and S. Kunii: *Physica B*, **259-261**, 32 (1999).
- 15) Y. Kuramoto and H. Kusunose: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 671 (2000).
- 16) T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2287 (1999).
- 17) H. Shimada, H. Onodera, H. Yamauchi, A. Tobo, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi: submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- 18) S. Sako, H. Onodera, H. Yamauchi, K. Indoh, A. Tobo, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69** (2000), in press.
- 19) Y. Tanaka, T. Inami, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi: *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, L505 (1999).
- 20) K. Hirota, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, and Y. Endoh: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2706 (2000).
- 21) K. Ohoyama, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, H. Kadowaki, and Y. Yamaguchi: submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- 22) H. Yamauchi, K. Ohoyama, A. Tobo, H. Onodera, and Y. Yamaguchi: submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- 23) K. Indoh, H. Onodera, H. Yamauchi, H. Kobayashi, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69** (2000), in press.

(2000年6月26日受理)



小野寺秀也 おのでら ひでや

昭 45 東北大学工学研究科修士課程修了, 同年 東北大学工学部助手および東北大学金属材料研究所助手, 平 11 金属材料研究所助教授, 現在に至る。

専門 磁気物理

(工博)



山口泰男 やまぐち やすお

昭 38 阪大物理卒, 昭 40 阪大修士修了, 昭 41 阪大博士中退, 同年 東北大金研助手, 昭 58 同助教授, 昭 63 同教授, 現在に至る。

専門 磁気物理

(理博)