

# GdGa<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub> 系のメタ磁性転移

浜 崎 達 一

## 1. 序

希土類元素は 4f 電子の局在性が強く、全スピン  $S$  と全軌道角運動量  $L$  の和で表される全角運動量  $J = S + L$  に対応する磁気モーメントを持つ。結晶中では結晶場の影響を受け、その結果複雑な磁性を示す。Gd は希土類元素の中では軌道角運動量をもたないため、結晶場の影響を受けない 4f 電子の特性を理解するのに適している元素と言える。希土類元素と Ga のインターメタリクスはフランスのグループにより精力的に研究されているが<sup>(1)</sup>、その磁性は複雑で十分には理解されているとは言い難い。本研究の目的は、Gd と Ga のインターメタリクスである GdGa<sub>2</sub> の Ga を Al で置換した系で、メタ磁性転移を測定し、磁気相図を作成して希土類インターメタリクスの磁性を理解する手がかりを得ることにある。

### 1-1 GdGa<sub>2</sub> の磁性

GdGa<sub>2</sub> の磁性は GdGa<sub>2</sub> の良質な結晶が作成されてから明らかになりつつある。最初の確かな報告は Barandiaran らによる<sup>(2)</sup>。粉末試料を用いた中性子回折実験により、温度が 2 K での GdGa<sub>2</sub> の磁気構造は propagation vector が (0.39, 0.39, 0) の不整合なものであり、磁気モーメントは (1-10) 面内にあるとしている。単結晶を用いた磁気測定と比熱の測定によると、GdGa<sub>2</sub> は 23.6 K で反強磁性転移をし、さらに低温の 5 K で 2 度目の磁気転移をすることが報告されている<sup>(3)</sup>。単結晶を使った中性子回折実験によると、低温の 2 度目の転移はスピンの向きが再配列することにより起きることと、ネール温度以下のすべての温度領域に渡り propagation vector が (0.39, 0.39, 0) の不整合磁気構造であることが報告されている<sup>(4)</sup>。

### 1-2 GdGa<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub> の磁性

GdGa<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub> 系についてはまとまった報告はない。最初の報告は、メスバウア効果の測定についてである<sup>(5)</sup>。x が 1.5 までは GdGa<sub>2</sub> と同じ AlB<sub>2</sub> 型六方晶の結晶構造であるが、0.6 以下では格子定数の比  $c/a$  が約 0.97、0.75 以上では  $c/a \approx 0.84$ 、 $0.6 < x < 0.75$  ではこの両者が混合し

ていること、電場勾配の符号がこの混合領域を境にして変わることが報告されている。その磁性については結晶格子定数との関連で、2つの副格子モデルによる解析が報告されているがかなり粗い議論になっている<sup>(6)</sup>。磁性と電気的性質との関連を論じた報告もあるが<sup>(7)</sup>、まとまったものではない。GdのNMRでは、 $x$ が0.5までは信号が観測されるが、それ以上は観測されないこと、スペクトルはメスバウア効果の測定から得られた電場勾配で説明できることが報告されている<sup>(8)</sup>。このように2相が混合している領域を境に物性が大きく変わっていることから、磁性の本質を理解するための多くの知見を得ることができると期待される。

## 2. 実験

試料は純度が99.9%以上の計量したGd, GaとAlを、アーク溶解炉に入れ、Ar雰囲気中で溶かして作成した。出来上がったインゴットは800℃の真空中で数週間アニールした。作成した試料のAl置換量は、5, 12.5, 25, 50%である。(GdGa<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>:  $x=0.1, 0.25, 0.5, 1$ ) インゴットから適量を欠き取り磁化測定を試料とした。磁化はQuantum Design社のSQUID磁束計MPMS (Magnetic Property Measurement System) 2 Kオプション付を使った。磁場は最大5 Tまでかけた。

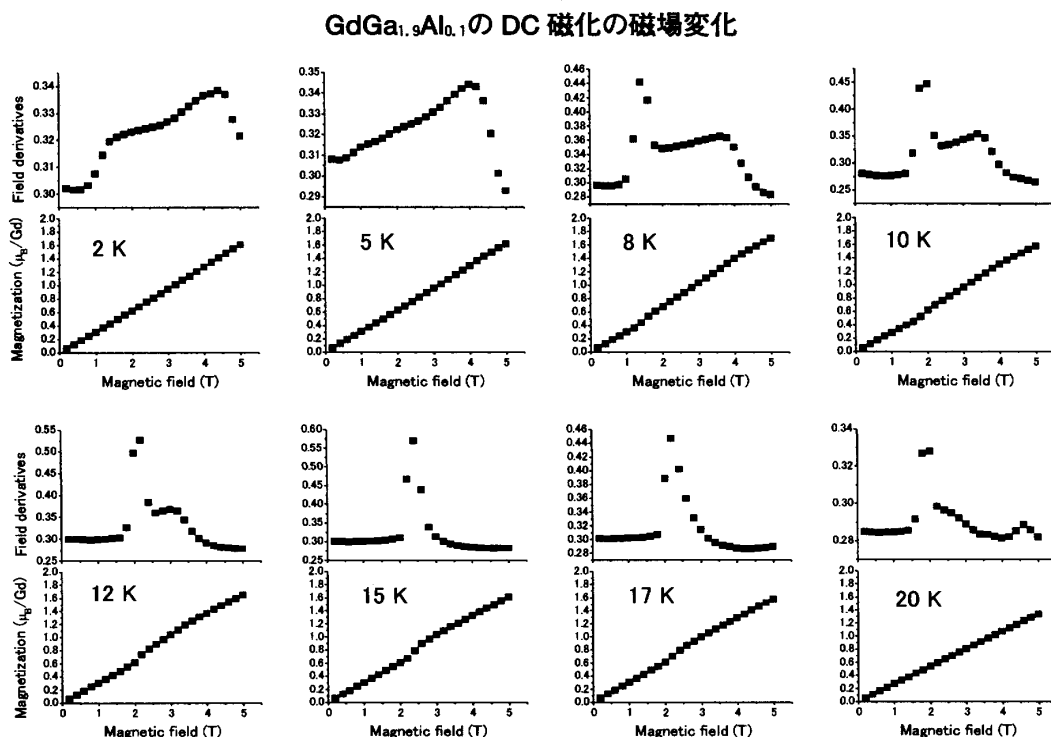


図1 GdGa<sub>1.9</sub>Al<sub>0.1</sub>のDC磁化の磁場変化。各温度ごとに、磁化の磁場変化と磁場微分の磁場変化を示す。

## 3. 実験結果

図1は  $x=0.1$  の試料の DC 磁化の磁場変化を示したものである。温度を一定にし、磁場を変化させて磁化を測定した。磁場に対してほぼ直線的に増加しているグラフが磁場に対する磁

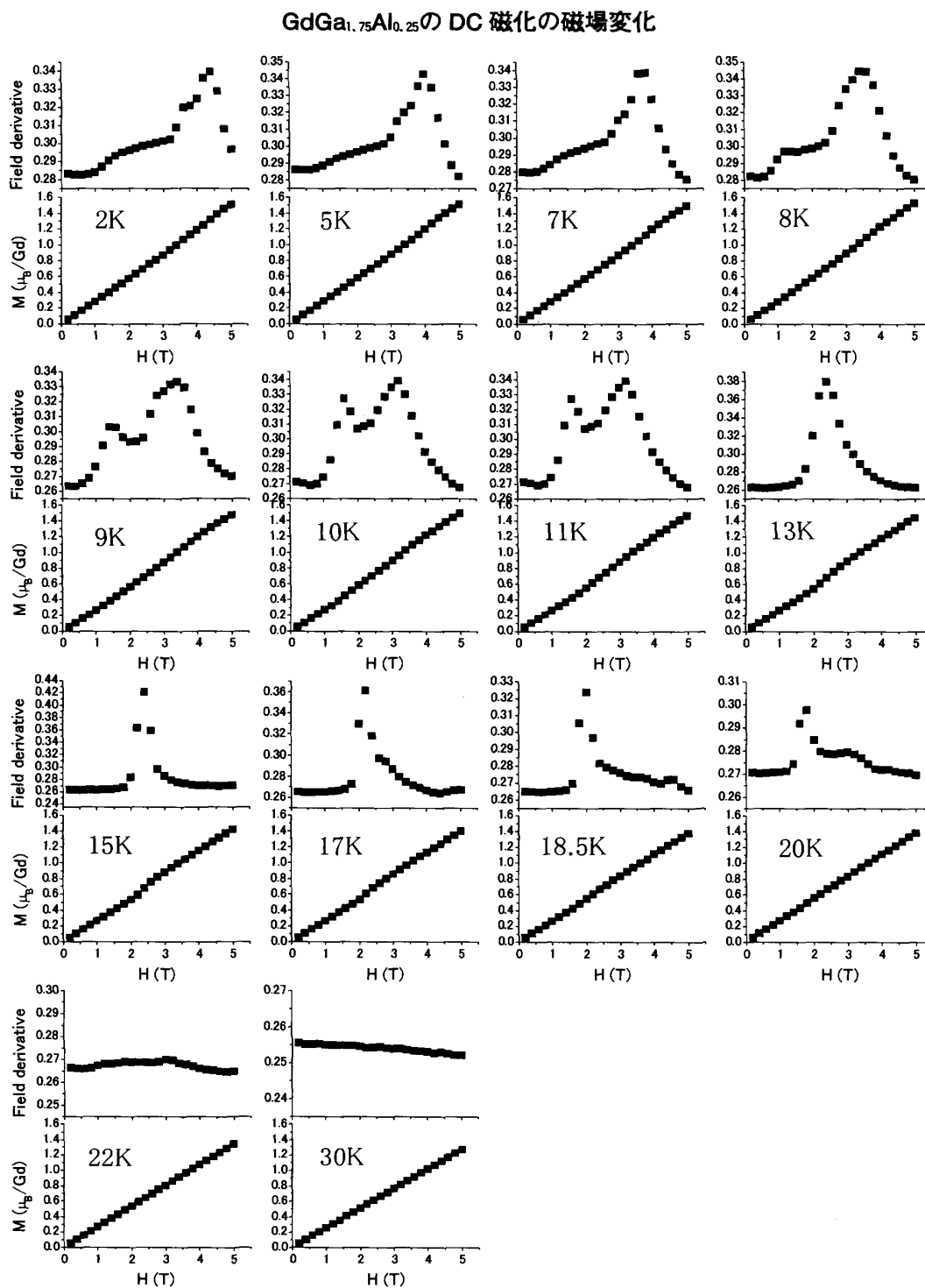


図2 GdGa<sub>1.75</sub>Al<sub>0.25</sub>の DC 磁化の磁場変化。各温度ごとに、磁化の磁場変化と磁場微分の磁場変化を示す。

化をプロットしたものである。磁場に対して磁化が急激に変わるところがメタ磁性転移点だが、グラフでは磁化の急激な変化は見られない。磁化の変化の様子を見るために磁化を磁場で微分したものを磁場対磁化のグラフの上に示す。2 Kと5 Kの温度で、磁場微分になだらかなピークが見られ、メタ磁性転移はあまり明瞭ではない。8 K以上の温度では鋭いピークが見られ、はっきりしたメタ磁性転移が見て取れる。

図2に  $x=0.25$  の試料の DC 磁化の磁場変化を示す。低温では、磁場微分になだらかな盛り上がりと明瞭なピークが見られる。温度上昇とともに盛り上がり部分がピークに変わっていくように見える。ネール点近傍 (22K) ではメタ磁性転移は不明瞭になる。30K はネール点以上の温度で常磁性状態になっており、磁化は磁場にほぼ比例する。

図3に  $x=0.5$  の試料の DC 磁化の磁場変化を示す。 $x=0.25$  の場合と比べ、盛り上がりとピークの位置が逆転している。磁気の状態がかなり変わったことを示唆している。

図4は  $x=1$  つまり Gd : Ga : Al の比率が1対1対1の GdGaAl の DC 磁化の磁場変化を示したものである。 $x=0.1, 0.25, 0.5$  の試料に比べ、磁化は明らかに異なった磁場変化をしている。磁化対磁場のプロットで磁化が大きく変化することが見て取れる。

これらの結果を元に磁気相図を描いたものが図5から図8である。図5と図6は良く似てい

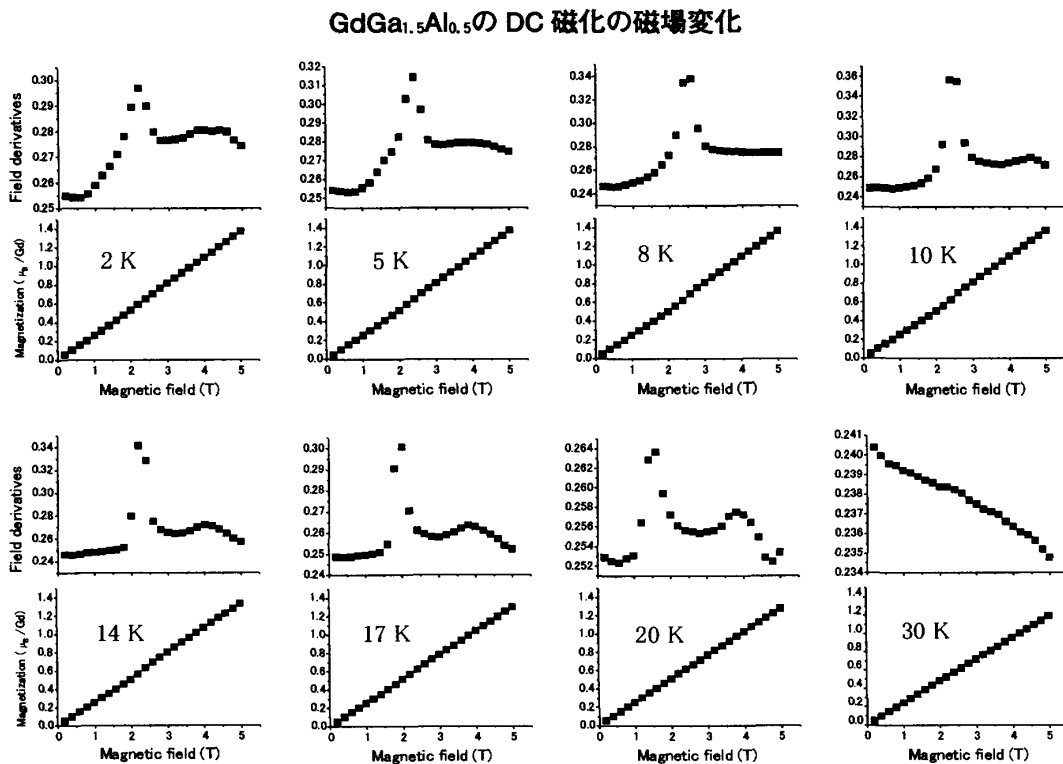


図3 GdGa<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>の DC 磁化の磁場変化。各温度ごとに、磁化の磁場変化と磁場微分の磁場変化を示す。

GdGaAlのDC磁化の磁場変化

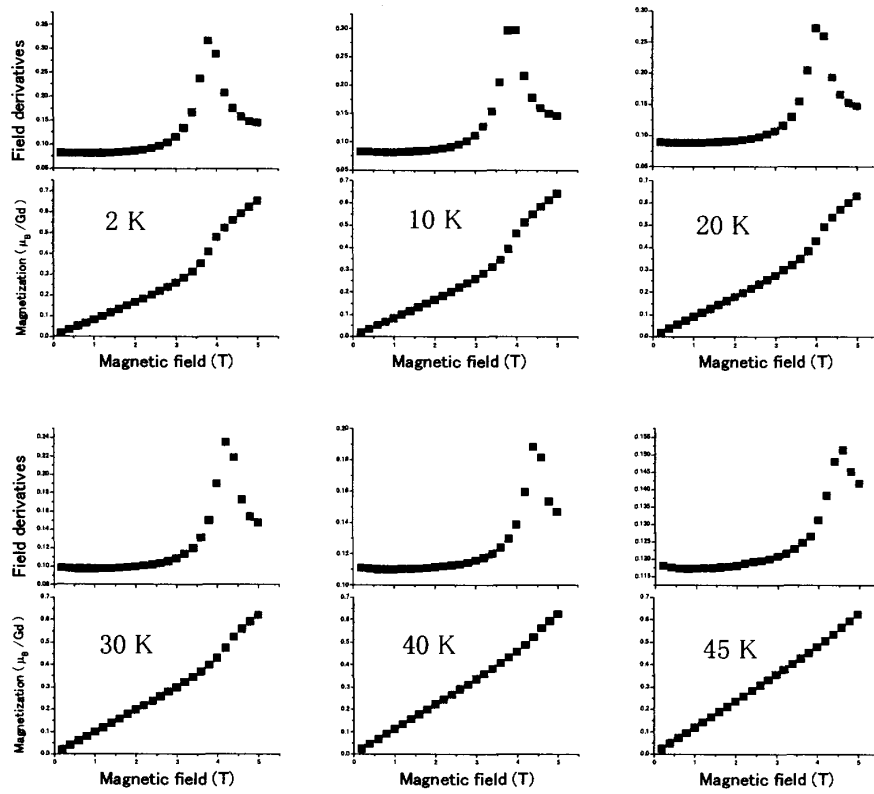


図4 GdGaAlのDC磁化の磁場変化。各温度ごとに、磁化の磁場変化と磁場微分の磁場変化を示す。

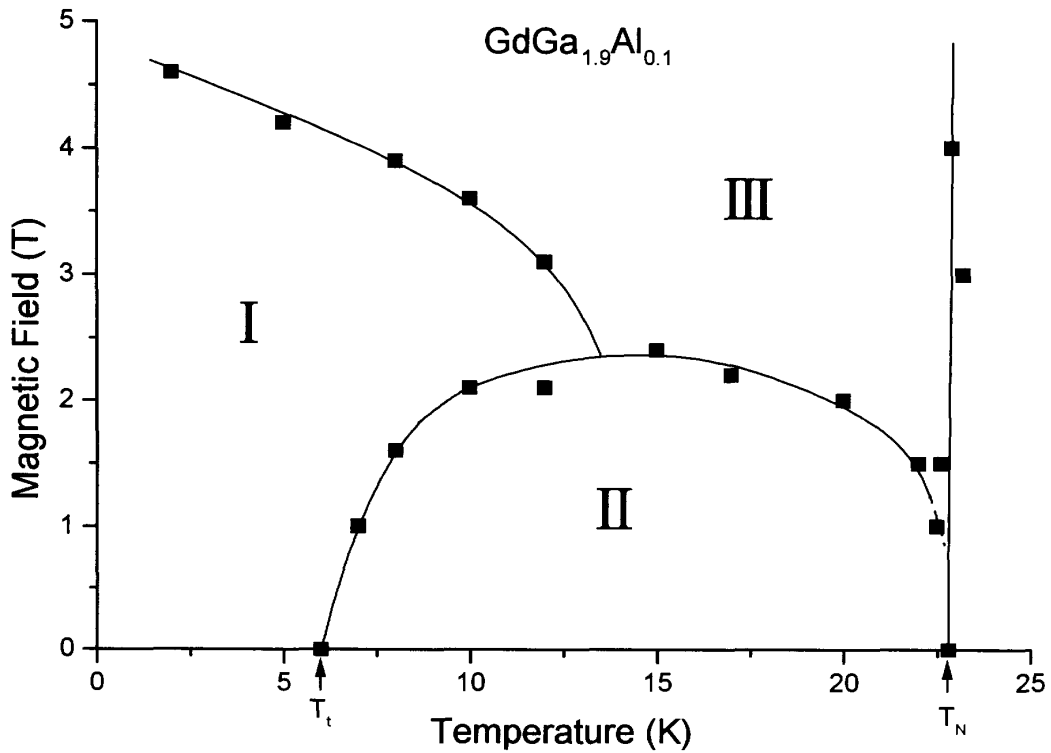


図5 GdGa<sub>1.9</sub>Al<sub>0.1</sub>の磁気相図。

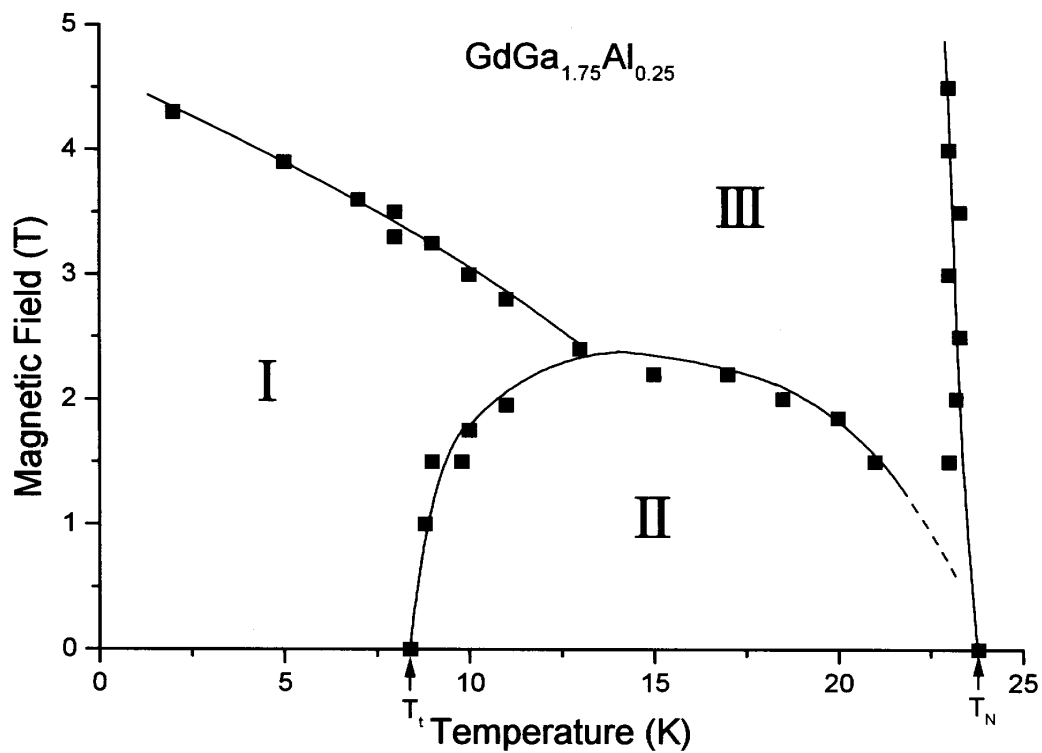


図6  $\text{GdGa}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ の磁気相図。

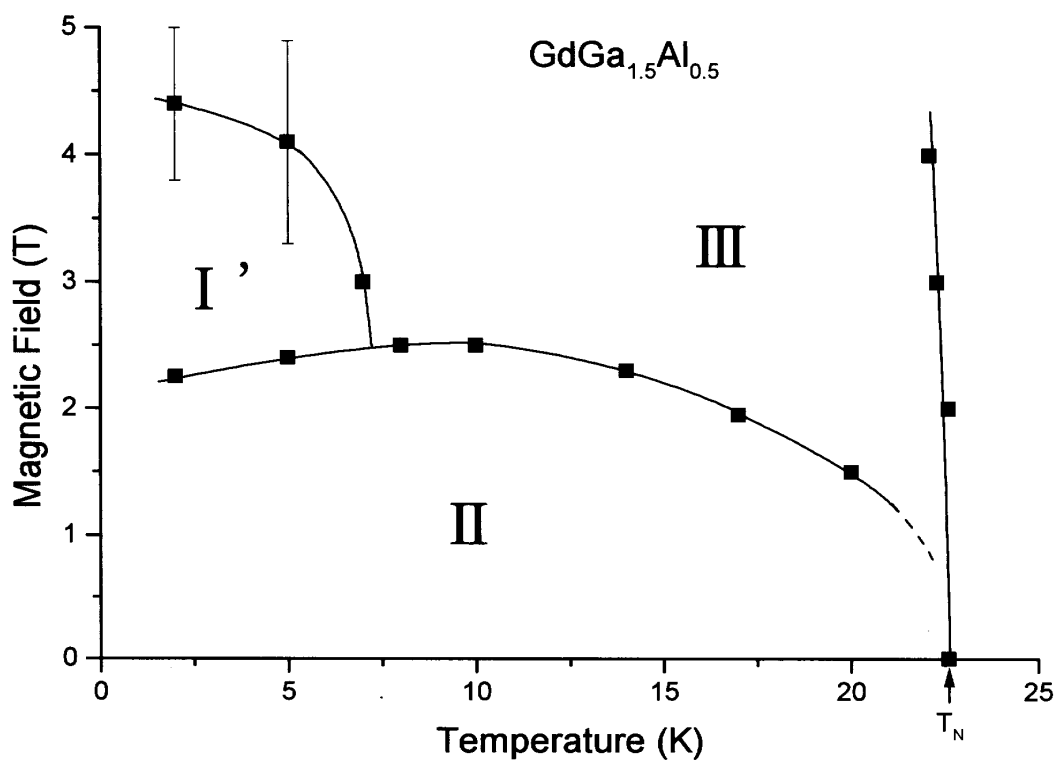


図7  $\text{GdGa}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$ の磁気相図。

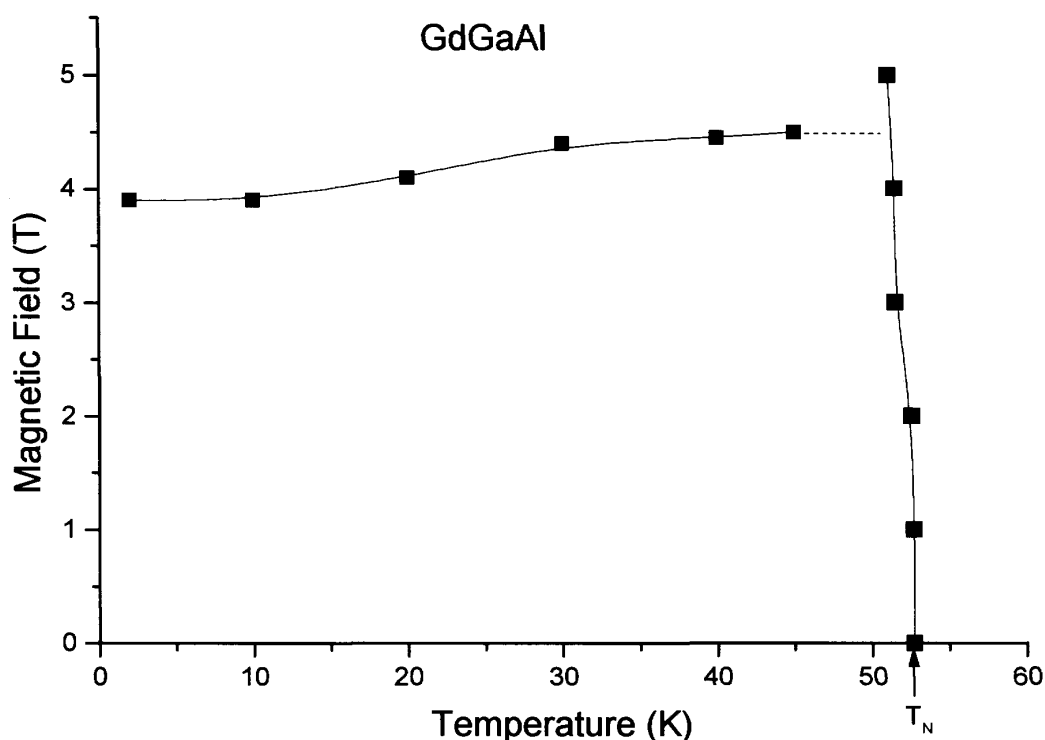


図8 GdGaAl の磁気相図。

る。図に示すように3つの相がある。それぞれの相をI, II, IIIで表す。 $x$ の値が大きくなるとネール点がわずかに上昇するとともに、下の転移の転移温度 $T_t$ が上昇する。したがって相IIの領域は狭くなる。相Iと相IIの境界の磁場の大きさは $x$ の値が増加すると下がる。

$x$ の値が0.5になると下の転移の転移温度 $T_t$ が見られなくなり、相IIが低温まで拡大しているように見える。したがって、図中相I'で示した相は $x=0.1$ 、と0.25の相Iとは異なる。

図8に示すGdGaAlの磁気相図は $x \leq 0.5$ の相図とは全く異なる。単純な反強磁性であると思われる。

#### 4. 議論

Gd以外のRGa<sub>2</sub> (Rは希土類元素)について報告されている磁気相図は、Gd以外の希土類元素は軌道角運動量を持っていることから、かなり複雑なものになっている。希土類金属およびそのインターメタリクスは局在する希土類イオンと伝導電子との相互作用(RKKY相互作用)により磁気秩序状態が生じていると理解されているが、磁気秩序状態になってしまうと適用できないため、理論的に磁気相図を再現することはかなり難しいという問題を抱えている。第3近接までの相互作用を取り入れた理論モデル(NNNNモデル)で議論が試みられているが<sup>(10)</sup>、そもそも伝導電子を介して磁気モーメント同士が相互作用している系に適用できるの

かという疑問がある。磁気モーメントを伝播ベクトルでフーリエ展開し、いくつかの主要項の重ねあわせで磁気相図を説明しようという試みがあるが<sup>(11)</sup>、磁気モーメントの大きさが空間的に変わることを前提にしていることが難点である。

このように  $\text{GdGa}_2$  の複雑な磁性は十分に理解されているとは言い難い。 $\text{GdGa}_2$  および  $\text{Ga}$  を  $\text{Al}$  で置換した系における今後の理論研究に期待したい<sup>(12)</sup>。

## 5. まとめ

- (1)  $\text{GdGa}_{2-x}\text{Al}_x$  の磁気相図を得ることができた。
- (2)  $x=0.1$  と  $x=0.25$  では良く似た相図が得られた。
- (3)  $x=0.5$  になると  $x=0.1, 0.25$  と同じような構造は残しているが、異なった相図になった。
- (4)  $x=1$  では通常の反強磁性体にみられるような磁気相図になった。格子定数の変化に伴い  $x \leq 0.5$  とは異なる磁性を示すようになる。
- (5)  $\text{GdGa}_{2-x}\text{Al}_x$  の磁気構造を明らかにするためにバンド計算を含めた理論計算が望まれる。

## 謝辞

磁化測定においては、九州工業大学の出口先生と高木先生にお世話になりました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- (1) 例えば A. R. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt: *J. Magn. Magn. Matter.* **140-144** (1995) 1121.
- (2) J. M. Barandiaran, D. Gignoux, J. Rodrigues-Fernandez, D. Schmitt: *Physica B* **154** (1989) 293.
- (3) S. Ohara, I. Sakamoto, Y. Aoki, H. Sato, I. Oguro, T. Sasaki, G. Kido, S. Maruno: *Physica B* **223&224** (1996) 379.
- (4) T. Hamasaki, T. Yokoo, M. Arai, S. Ohara, I. Sakamoto: *J. Magn. Magn. Matter.* **272-276** (2004) e 465.
- (5) F. M. Mulder, R. C. Thiel, K. H. J. Buschow: *J. Alloys Compounds* **203** (1994) 97.
- (6) L. D. Tung, N. P. Thuy, P. E. Brommer, J. J. M. Franse, K. H. J. Buschow: *Physica* **266** (1999) 209.
- (7) 浜崎達一, F. M. Mulder, P. M. Paulus, R. C. Thiel, L. J. de Jongh: 九州産業大学国際文化学部紀要, 第7号 (1996) 245.
- (8) T. Hamasaki, H. Deguchi: *Physica* **329-333** (2003) 645.
- (9) T. Hamasaki, F. M. Mulder, P. M. Paulus: *J. Magn. Magn. Matter.* **177-181** (1998) 1105.
- (10) A. R. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt, F. Y. Zhang: *J. Magn. Magn. Matter.* **104-107** (1992) 170.
- (11) D. Gignoux, D. Schmitt: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 12682.
- (12) Y. Kuramoto, K. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn* **71** (2002) 2633.