

希土類金属間化合物の幾何学的フラストレーション

北澤英明 (物材機構) 端 健二郎 (物材機構) Andreas Dönni (新潟大理)

Geometrical frustration on rare earth intermetallic compounds

H. Kitazawa (NIMS, Tsukuba 305-0047)

K. Hashi ((NIMS, Tsukuba 305-0047)

A. Dönni (Niigata Univ., Niigata 950-2181)

We introduce two geometrical frustration systems, GdPd_2Al_3 and CePdAl in rare-earth intermetallic compounds, where rare-earth ions form the triangular lattice. GdPd_2Al_3 orders antiferromagnetically at $T_1 = 16.8$ K and $T_2 = 13.3$ K. In spite of the $^8S_{7/2}$ state in Gd^{3+} ions, a large magnetic anisotropy was observed below T_1 . The anomalous properties of GdPd_2Al_3 are discussed in terms of a two-dimensional triangular lattice antiferromagnet. The heavy fermion compound CePdAl orders antiferromagnetically below $T_N = 2.7$. Neutron diffraction experiments revealed that magnetically ordered moments at Ce(1) and Ce(3) coexist with frustrated disordered moments at Ce(2).

1. 序論

幾何学的フラストレーションとは、三角形を基本とする格子に反強磁性相互作用をもったスピンを並べるときに、周囲からの相互作用による全てのスピンの対エネルギーを全ての位置において最低にすることができず、落ち着きが悪いまま中途半端な状態を取った状態を指す。三角格子反強磁性体に関しては、3d 遷移金属絶縁体系を中心に実験及び理論的研究がこれまで多数なされてきた¹⁾。

一方、本稿で取り上げる GdPd_2Al_3 や CePdAl のような希土類金属間化合物に対して幾何学的フラストレーションに注目した研究例はそれほど多くはない。上記の物質は我々がここ10年ほど行ってきた希土類三元系化合物探索の過程から偶然に見出したものである。

まず、六方晶系 PrNi_2Al_3 型結晶構造

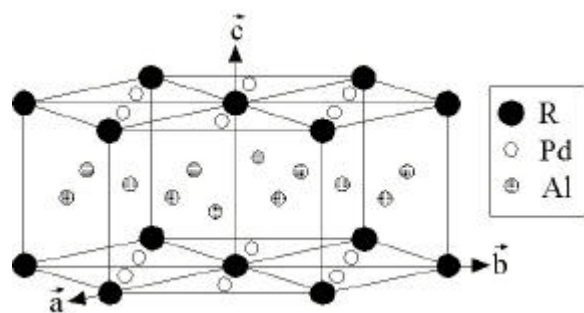


図1 . RPd_2Al_3 の結晶構造。

をとる RPd_2Al_3 (R: 希土類元素、アクチナイド元素) の結晶構造を図 1 に示すが、磁性を担う R^{3+} イオンが c 面内に三角格子を作り、 R^{3+} と Pd からなる面と Al のみからなる面が交互に積層した構造を取っている。R イオンを変えることによって CePd_2Al_3 の高濃度近藤効果²⁾ や UPd_2Al_3 の磁性超伝導 ($T_c = 2\text{K}$, $T_N = 14\text{K}$)³⁾ 等と様々な物性を発現することが知られている。これらの系の電子状態に大きな影響を及ぼしている交換相互作用の様子を調べるために、結晶場効果の影響を考慮する必要のない GdPd_2Al_3 の磁性を取り上げたのが研究の発端であった。

一方、六方晶系 ZrNiAl 型結晶構造をとる希土類三元系化合物 RPdAl ($\text{R} = \text{Ce} \sim \text{Sm}$, $\text{Gd} \sim \text{Tm}$, Lu) は、(3f) サイトに占められた希土類磁性イオンが、結晶学的に等価な最近接の希土類磁性イオン同士と、 c 面内で正三角形を形成し、その三角形はお互い頂点を共有して二次元構造をなすいわゆるカゴメ格子構造となっている。また、 c 面間では、非磁性原子 Pd と Al の層で隔てられている特徴を有する。これまでの研究

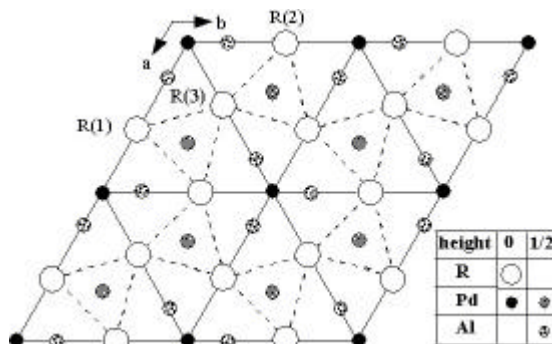


図 2 . RPdAl の結晶構造。

によって、それらの磁性が、主に結晶構造に由来する磁氣的フラストレーション効果に起因することがわかってきた。特に、ここでは高濃度近藤系 CePdAl に焦点をあてる。

2. 三角格子反強磁性体 GdPd_2Al_3 ^{4), 5)}

GdPd_2Al_3 多結晶試料を用いた比熱測定により、 $T_1 = 17\text{K}$ と $T_2 = 14\text{K}$ に 2 段階に磁気転移することがわかった。また、帯磁率測定により常磁性温度領域ではキュリー・ワイス則に従い、有効ボーア磁子及び、常磁性キュリー温度はそれぞれ、 $8.1 \mu_B/\text{Gd}$ 、 -30K と見積もられた。つまり、Gd イオンは +3 価 ($^8\text{S}_{7/2}$) 状態であり、反強磁性的相互作用が支配的であるとみなせる。この 2 段階の相転移を詳しく調べる事を目的として、テトラアーク炉を用いた単結晶育成を行い、強磁場磁化測定等による詳細な研究を行った。Gd³⁺ イオンが $L = 0$ の状態であるにも拘わらず、 $T < T_1$ の秩序状態で大きな磁気異方性が現れた。まず、 $T < T_1$ では、 c 軸方向にのみ弱い自発磁化 ($0.25 \mu_B/\text{Gd}$) が発達するが、 $T < T_2$ になって初めて、 ab 面内に弱い磁化成分 ($0.2 \mu_B/\text{Gd}$) が発達する。図 3 に示すように 4.2K において c 軸方向の磁化過程にのみ飽和磁化の $1/3$ プラトーが観測された。一方、 ab 面内の磁化は、磁場に対して飽和するまで線形に増加している。

この特異な磁化過程と 2 段階の逐次相転移は、Gd³⁺ イオンの ab 面内における三角格子配列を考慮すると、宮下によって議論されたイジング性の強い 2 次元ハイゼンベルグ系三角格子反強磁性体モデル⁶⁾ で定性的によく説明できることがわかった。以下にモデルハミルトニアンを示すと、

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + A S_i^z S_j^z) - g m_B \sum_i S_i^z H, \quad (1)$$

ここで、 J は面内の最近接 Gd^{3+} 間の交換積分の大きさを示す。一方、 A は非対称定数で $A=1$ の場合はハイゼンベルグ型、 $A=0$ の場合は XY 型、 $A>1$ の場合はイジング性が強くなることを意味する。 $T=0K$ で、 $A>1$ の場合、 z 軸方向の磁化を計算すると、図3の c 軸方向の磁化のように変化することがわかる。ここで、3つの副格子を考えるとすなわち、 $0 < H < H_{c1}$ では、 c 軸を含む平面内で 120° 構造に近いが、弱いイジング性のため、2つのスピンは 120° よりもわずかに小さくなったスピン配列がエネルギー的に安定である事がわかる。また、 $H_{c1} < H < H_{c2}$ の場合は、3つのスピンの内2本が $+z$ 軸を向き、残りが $-z$ 軸方向を向いたフェリ状態が安定となる。つまりこの領域で $1/3$ プラトーが出現することとなる。さらに全てのスピンが z 方向に揃い始める H_{c2} と H_{c1} の間にキャントしたスピン配列が安定となる。

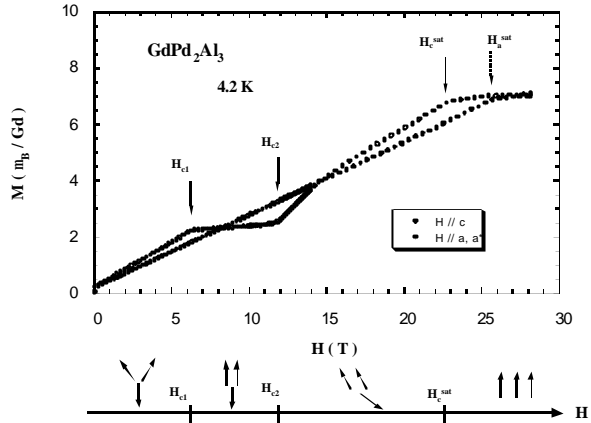


図3 . $GdPd_2Al_3$ の強磁場磁化過程。

また、温度と磁場を様々に変えた磁化測定から得られた磁場-温度相図は、(1)式を有限温度のモンテカルロシミュレーションから求めた結果とも定性的に一致する。特に興味深いことは、 $T_1 < T < T_2$ の中間の温度領域では、 z 軸方向の磁気モーメントは秩序化するのに、 xy 面内のスピン成分はまだ無秩序のままの部分無秩序状態が実現している事である。磁気異方性の起源は磁気双極子相互作用によるものと考えられ、 $GdPd_2Al_3$ は(1)のモデルに適した磁性体であると考えられる。

3. カゴメ格子系近藤反強磁性体 $CePdAl$

六方晶系 $ZrNiAl$ 型結晶構造をとる $CePdAl$ は、北澤らによって電気抵抗、帯磁率、比熱測定により $T_N = 2.7 K$ 以下で反強磁性磁気秩序を示す高濃度近藤系 ($\gamma_0 = 270 \text{ mJ/molK}^2$) の一つであることが報告された⁷⁾。

この磁気秩序を調べるために $CePdAl$ 多結晶試料による中性子粉末回折実験を

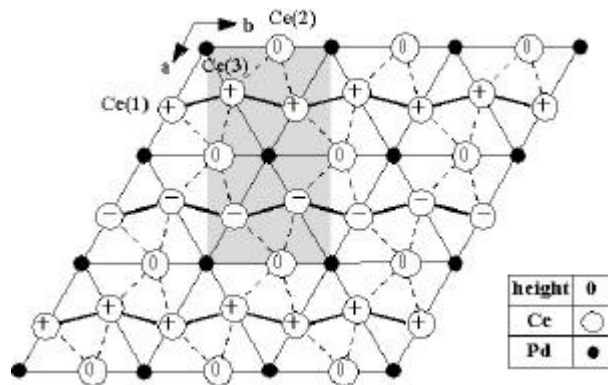


図4 . $CePdAl$ の磁気構造

行った⁸⁾。 T_N 以下の磁気構造は非整合相であり、その伝搬ベクトルは $k = [1/2, 0, \tau]$, $\tau \sim 0.35$ である。特に、 τ は T_N 以下で温度の下降とともに減少している。実験を最も良く説明する磁気構造を、図5に示す。b軸方向に沿った Ce(1)-Ce(3)チェーン内では、磁気モーメントがc軸方向に強磁性的にそろい、Ce(2)の磁気モーメントは磁気オーダーしていない。このCe(2)を介した隣の Ce(1)-Ce(3)チェーンは、逆向きに強磁性的に整列している。この特異な磁気構造は、二次元三角格子的に配置した Ce における磁気モーメントのフラストレーションに起因していると考えられる。また最近の 0.6K までの中性子回折実験によっても新たな磁気秩序が観測されておらず、残留エントロピーが存在することを暗示している。この系は、高濃度近藤系でもあるため、伝導電子によるスピンの遮蔽効果もフラストレーション効果に作用している事が期待され、両者の相関を探ることは非常に興味深い。ちなみに、同様の結晶構造をもつイジング反強磁性体 TbNiAl では、二段階の逐次相転移($T_{N1} = 47$ K, $T_{N2} = 23$ K)が観測されており、中間相 ($T_{N2} < T < T_{N1}$) では、部分無秩序相が出現しているが、 $T < T_{N2}$ で、完全に反強磁性的にオーダーする。従って CePdAl における残留エントロピーは近藤効果が深く関与していると考えられる。

4. まとめ

本稿では、 $GdPd_2Al_3$ と CePdAl を取り上げ、これらの磁性が希土類金属間化合物では珍しい幾何学的フラストレーションと深く関わっていることを示した。 $GdPd_2Al_3$ では、ハイゼンベルグ系でありながら磁気双極子相互作用の存在で、部分無秩序状態が中間温度領域で出現した。一方、CePdAl では、近藤効果のような多体効果が重畳することで部分無秩序状態が低温まで残る事を見出した。これまで 3d 遷移金属絶縁体系が中心であった幾何学的フラストレーションの研究を、今後は対象を希土類金属間化合物にも広げ、新たな研究の発展を期待したい。最後に、上記の研究は多くの方々との共同研究の結果生まれたものであり、物材機構のナノ物性研究グループの方々や、京大人環の小山田明博士、富山大理の石川義和教授、ETH の P. Fischer 博士、M. Zolliker 博士、HMI の G. Ehlers 博士、H. Maletta 教授に感謝する。

[参考文献]

- 1) 長谷田泰一郎、目片 守：「三角格子上の物理」物理学最前線 26 (共立出版、1990) .
- 2) H. Kitazawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1461.
- 3) C. Geibel et al., Z. Phys. B 84 (1991) 1.
- 4) H. Kitazawa et al., Physica B 259-261 (1999) 890.
- 5) H. Kitazawa et al., Physica B 294-295 (2001) 221.
- 6) S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 3605.
- 7) H. Kitazawa et al., Physica B 199-200 (1994) 28.
- 8) A.Dönni et al., J. Phys. :Condens. Matter 8 (1996) 11213.