

令和3年度 博士論文

遍歴電子磁性層を有する
希土類磁性体 $\text{Eu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{P}_2$ の電子状態の研究

中村 頼人

電気通信大学 大学院 情報理工学研究科

博士（理学）の学位申請論文

2022年3月

遍歴電子磁性層を有する
希土類磁性体 $\text{Eu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{P}_2$ の電子状態の研究

博士論文審査委員会

主査 中村 仁 教授

副査 小林 義男 教授

副査 太田 寛人 准教授

副査 松林 和幸 准教授

副査 大淵 泰司 准教授

著作権所有者

中村 頼人

2022年3月

Abstract

The intermetallic compound $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ with a ThCr_2Si_2 -type crystal structure consists of an itinerant electron layer composed of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}$ and Eu stacked along the c -axis. The characteristic feature of this crystal structure is that the electronic structure differs depending on the value of the lattice constant ratio c/a . A compound with a large c/a value is called an uncollapsed tetragonal (ucT) structure, and that with a small c/a value is called a collapsed tetragonal (cT) structure. The radius of the ion occupying the Th site plays an important role in determining the stable structure. Since the ionic radius of Eu differs greatly depending on the valence, when Eu occupies the Th site, a structural phase transition will be observed due to the cooperation of the valence and the crystal lattice instability. In fact, Eu^{2+} compound EuCo_2P_2 shows the ucT structure and Eu^{3+} compound EuNi_2P_2 shows the cT structure. Magnetism of EuCo_2P_2 in the ucT structure is due to a localized electron of Eu^{2+} ions, and it shows helical magnetism by Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interaction. On the other hand, EuNi_2P_2 in cT structure is known to a heavy fermion compound due to the Kondo effect, and shows valence fluctuation in a wide range of temperatures, at least below 500 K. In EuNi_2P_2 , even at $T \rightarrow 0$ K, the Eu valence is +2.7, and the energy of the valence fluctuation is known to be very high. The solid solution system $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ is expected to exhibit non-trivial electronic states and quantum critical phenomena of 4f electrons due to the cooperative effects of 4f electron valence instability, ucT-cT structural instability and 3d-4f sublattice interactions.

In this study, polycrystalline $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) and single crystal samples ($x = 0, 1$) were synthesized. The electronic structure was investigated by X-Ray Diffraction (XRD) structure analysis, magnetization measurement and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. XRD structure analysis revealed that a first-order structural phase transition of ucT-cT occurs at $x = 0.3$. As in the case of the pressure-induced ucT-cT transition in EuCo_2P_2 , it

is considered that the structural phase transition is caused by the chemical pressure effect due to Ni-substitution. In the high-pressure phase of EuCo_2P_2 , Eu is trivalent and has no magnetic moment, but shows long-period antiferromagnetism with $T_N = 260$ K due to the Co sublattice. The $0.4 \leq x \leq 0.8$ sample of the *cT* structure synthesized in this study shows a ferromagnetic order ($T_C = 150$ K) with 3d electrons, which seems to correspond to the high-pressure phase of EuCo_2P_2 . However, ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy shows that Eu has a 4f moment in the valence fluctuation state between +2 and +3 valence, which is very different from the high-pressure phase EuCo_2P_2 in the state of the Eu sublattice. It is suggested that the 3d itinerant ferromagnetic phase decreases in net magnetization below the temperature T_f and transitions to the antiferromagnetic phase. Analysis of Mössbauer spectra revealed that Eu behaves paramagnetically down to low temperatures and that a Co/Ni spin-rearrangement transition occurs below T_f . Analysis of the Mössbauer spectra at low temperatures suggests an antiferromagnetic structure with a magnetic unit cell extending at least five times along the *c*-axis below T_f .

The Mössbauer spectrum for $x = 0.4$ was analyzed by the Inter-Configurational Fluctuation (ICF) model, and it was found that the Eu valence changed significantly with changing temperature from +2.3 (at 300 K) to +2.7 (at 20 K). For the sample with $x=0.4$, a first-order metamagnetic transition was observed at an applied field of 40 T in high field magnetization measurements at 4.2 K. This is consistent with the $4f^7$ energy level of Eu estimated from the analysis of the Mössbauer effect. The magnetization at 60 T reaches nearly $7\mu_B/\text{f.u.}$, which is expected from Eu^{2+} , and it is concluded that the transition is a magnetic field-induced Eu valence transition. Both the itinerant ferromagnetic order at T_C and the spin-rearrangement transition at T_f have no clear transition point, and the transition is gradual. However, according to the XRD structural analysis, the distribution of Ni solid solution is negligibly small. As the origin of the spin-rearrangement transition, it was proposed that the magnetic transition in the 3d sublattice may be due to charge transfer from the 4f sublattice, since the valence of the Eu sublattice changes significantly with temperature.

To summarize, $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ was synthesized and the first-order *ucT-cT* structural phase transition was found to occur at $x \sim 0.3$. In the *cT* structure, itinerant ferromagnetic phase and spin-rearrangement transition in the 3d sublattice were found, indicating the possibility that the magnetic structure is changed by the charge supply from the 4f sublattice, unlike the usual magnetic transition. In the vicinity of the quantum critical

point, a metamagnetic transition of Eu was observed by applying a high magnetic field, which is consistent with the analysis of the Mössbauer spectrum.

論文の和文概要

金属間化合物 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は ThCr_2Si_2 型 (空間群: $I4/mmm$) 結晶構造であり, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}$ からなる遍歴電子層と Eu が c 軸方向に積層した構造である. この結晶構造は, 格子定数比 c/a の値によって電子構造が大きく異なることが知られており, c/a が大きいものを uncollapsed Tetragonal (ucT) 構造, 小さいものを collapsed Tetragonal (cT) 構造と呼ぶ. Th サイトを占有するイオン半径が大きいものは ucT 構造, 小さいものは cT 構造となる場合が多い. 二価と三価でイオン半径が大きく異なる Eu イオンが Th サイトを占有した時, Eu 価数と結晶構造が連動する. 実際, ucT 構造の EuCo_2P_2 は Eu^{2+} による局在電子磁性体として知られており RKKY 相互作用によって螺旋磁性を示す. 一方で, cT 構造の EuNi_2P_2 は近藤効果による重い電子系化合物で, 少なくとも 500 K 以下の幅広い温度で価数揺動を示す. 絶対零度でも Eu 価数は +2.7 価であり価数ゆらぎのエネルギースケールが非常に大きい物質として知られている. CoP を含む ucT 構造の化合物は, 静水圧印加により cT 構造に転移し遍歴強磁性を示す. これらの固溶系 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は 4f 電子の価数不安定性, ucT-cT 構造不安定性や 3d-4f 副格子相互作用の協力効果によって非自明な電子状態や 4f 電子の量子臨界現象が期待される.

本研究では多結晶 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の全域固溶試料と両エンド物質の単結晶試料を合成し, 構造解析, 磁化測定, ^{151}Eu メスバウアー分光測定を通じてその電子構造を明らかにした. X 線構造解析により $x = 0.3$ で ucT-cT の一次構造相転移が生じることが明らかになった. EuCo_2P_2 の圧力印加による ucT-cT 構造転移と同様, Ni 置換による化学圧力効果によって構造相転移が起きたと考えられる. EuCo_2P_2 の高圧相では Eu は三価で磁気モーメントを持たないが, Co 副格子による $T_N = 260$ K の長周期反強磁性を示す. 本研究によって合成された cT 構造の $0.4 \leq x \leq 0.8$ の試料は新たに 3d 電子による強磁性秩序 ($T_C = 150$ K) が現れ, EuCo_2P_2 の高圧相に対応していると思われる. しかし, ^{151}Eu メスバウアー分光測定から, Eu は +2 価と +3 価の間の価数揺動状態で 4f モーメントを有していることがわかり, 高圧相 EuCo_2P_2 とは Eu 副格子の状態が大きく異なる. この 3d 遍歴強磁性相は温度 T_f 以下で正味の磁化が減少し, 何らかの反強磁性構造を取ることが示唆された. メスバウアー

ペクトルの解析や磁化過程の解析によって Eu は常に常磁性的に振る舞っていることがわかり、温度 T_f での転移は Co/Ni スピンの再配列によるものであることが明らかになった。低温でのメスバウアースペクトルの解析より T_f 以下では磁気単位胞が c 軸方向に少なくとも 5 倍以上伸びた反強磁性構造が提案された。

$x = 0.4$ の試料を Inter-Configurational Fluctuation (ICF) モデルによって解析すると、Eu 価数は +2.3 価 (300 K) から +2.7 価 (20 K) と温度に対して大きく変化していることが分かった。また、 $x = 0.4$ の試料に関しては、強磁場磁化測定の結果、温度 4.2 K、印加磁場 40 T で一次のメタ磁性転移が観測された。これはメスバウアー効果の解析から見積もられた Eu の $4f^7$ エネルギーレベルと矛盾せず、60 T における磁化は Eu^{2+} から期待される $7\mu_B/\text{f.u.}$ 近くまで達することから、磁場誘起の Eu 価数転移と結論された。温度変化によって逐次磁気転移を示すが、 T_C での遍歴強磁性秩序と T_f でのスピン再配列転移のどちらも明確な転移点を持たず、なだらかに転移する。XRD 構造解析の結果から、格子定数の分布は小さく Ni 固容量の分布は無視できるほど小さい。一方、Eu 副格子は温度によって価数が大きく変わることから、3d 副格子の磁気転移は 4f 副格子からの電荷移動を起源とする可能性が示された。

本研究によって、 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ が合成され、 $x \sim 0.3$ で一次の ucT-cT 構造相転移が生じることが明らかとなった。cT 構造では新たに 3d 副格子の遍歴強磁性とスピン再配列転移が生じることがわかり、通常の磁気転移と異なり 4f 副格子からの電荷供給によって磁気構造が変化する可能性が示された。量子臨界点近傍では強磁場印加によって Eu のメタ磁性転移が観測され、メスバウアースペクトルの解析とコンシステントであった。

目次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	12
1.3	本論文の構成	13
2	実験方法と原理	15
2.1	試料合成	15
2.1.1	単結晶試料	16
2.1.2	多結晶試料	17
2.1.3	失敗例	18
2.2	XRD 構造解析	19
2.2.1	リートベルト解析	19
2.3	磁化測定	20
2.3.1	SQUID 磁束計による磁化測定	20
2.3.2	非破壊パルス強磁場磁化測定	21
2.4	^{151}Eu メスバウアー 効果の測定	21
2.4.1	磁気双極子遷移	23
2.4.2	異性体シフト (Isomer shift)	24
2.4.3	原子核電気四極子相互作用	24
2.4.4	ゼーマン効果	26
2.4.5	キャリブレーション	27
3	Eu 電子状態の模型	29
3.1	J_0 - J_1 - J_2 模型	29
3.1.1	J_1 - J_2 磁気相図	30
3.1.2	無秩序相での磁化率の温度依存性	30
3.1.3	秩序相での磁化率の温度依存性	32

3.2	ICF 模型	34
3.2.1	ICF 模型による数値解析	35
3.2.2	価数揺動系 Eu 化合物の磁化率	38
3.2.3	異性体シフトによる Eu 価数の見積もり	39
4	実験結果と考察	41
4.1	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ (0 ≤ x ≤ 1)	41
4.1.1	試料合成	41
4.1.2	構造解析	42
4.1.3	磁化測定	52
4.1.4	¹⁵¹ Eu メスバウアー分光測定	55
4.2	ucT 構造の電子状態	61
4.2.1	J ₀ -J ₁ -J ₂ 模型による解析 (x = 0)	61
4.2.2	キュリーワイス則による磁化率の解析	65
4.3	cT 構造の電子状態	69
4.3.1	ICF 模型による磁気特性の解析	69
4.3.2	キュリーワイス則による解析	79
4.3.3	メスバウアー分光測定	88
5	総括	115
A	¹⁵¹Eu メスバウアースペクトル	121
A. I	磁気双極子遷移	121
A. II	原子核電気四極子と電場勾配の相互作用	122
A. III	原子核と磁場の相互作用	125
A. IV	¹⁵¹ Eu メスバウアー解析プログラム	125
B	J₀-J₁-J₂ 模型による磁化率の数値計算	131
C	ICF 模型による数値計算	133
C. I	P ₂ の温度依存性	133
C. II	P ₂ の磁場依存性	135

目次

1.1	ドニアック相図	2
1.2	Eu-122 系の結晶構造	3
1.3	Sr(Co _{1-x} Ni _x) ₂ As ₂ の磁気特性.	6
1.4	Sr(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の磁気特性	6
1.5	SrCo ₂ P ₂ の強磁場磁化過程と自由エネルギーのランダウ展開によるシミュレーション	7
1.6	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ As ₂ の磁気特性	8
1.7	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の結晶構造パラメーターの x 依存性	10
1.8	Ln CoAsO (Ln : Nd, Sm) の結晶構造と磁気構造	11
1.9	3d-4f 結合の模式図	11
2.1	電気炉とグローブボックス	15
2.2	単結晶試料の電気炉と試料のセットアップ	16
2.3	単結晶試料の焼成ステップ	17
2.4	前駆体 CoP, NiP と多結晶 Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の焼成ステップ	18
2.5	粉末 XRD 構造解析装置	20
2.6	SQUID 磁束計	21
2.7	¹⁵¹ Eu メスバウアー効果の測定の概略図	22
2.8	¹⁵¹ Eu メスバウアー分光測定装置	23
2.9	典型的な ¹⁵¹ Eu 化合物のアイソマーシフト	25
2.10	四重極相互作用エネルギー固有値	26
2.11	原子核四重極モーメントと電場勾配の相互作用	26
2.12	超微細磁場を感じている ¹⁵¹ Eu 原子核のゼーマン効果	27
2.13	ドップラー速度のキャリブレーション用のデータ	28
2.14	ドップラー速度とチャンネル	28
3.1	J_0 - J_1 - J_2 模型	30
3.2	J_0 - J_1 - J_2 モデルの規格化された磁化率.	33

3.3	J_0 - J_1 - J_2 による螺旋磁性相の磁化率の温度依存性	33
3.4	ICF 模型の数値計算結果. ($\mu_0 H = 0$ T).	36
3.5	ICF 模型の数値計算結果. ($T = 0$ K).	37
3.6	Eu^{3+} のヴァンヴェレック常磁性	38
4.1	多結晶試料の外見	42
4.2	単結晶試料の外見	42
4.3	$x = 0$ のリートベルト解析結果	43
4.4	$x = 0.05$ のリートベルト解析結果	43
4.5	$x = 0.1$ のリートベルト解析結果	43
4.6	$x = 0.15$ のリートベルト解析結果	44
4.7	$x = 0.2$ のリートベルト解析結果	44
4.8	$x = 0.25$ のリートベルト解析結果	44
4.9	$x = 0.3$ のリートベルト解析結果	45
4.10	$x = 0.35$ のリートベルト解析結果	45
4.11	$x = 0.4$ のリートベルト解析結果	45
4.12	$x = 0.5$ のリートベルト解析結果	46
4.13	$x = 0.6$ のリートベルト解析結果	46
4.14	$x = 0.7$ のリートベルト解析結果	46
4.15	$x = 0.8$ のリートベルト解析結果	47
4.16	$x = 0.9$ のリートベルト解析結果	47
4.17	$x = 1$ のリートベルト解析結果	47
4.18	$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数と EuCo_2P_2 の圧力効果.	49
4.19	$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の結晶構造と原子間距離	50
4.20	$A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の結晶構造パラメーター	51
4.21	$A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の結晶構造パラメーター	52
4.22	$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の M - T 曲線	53
4.23	(cT-) $A\text{Co}_2\text{P}_2$ の転移温度と A イオン価数	55
4.24	メスバウアースペクトルを測定するためのサンプルマウント方法	55
4.25	$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の室温で測定したメスバウアースペクトル	57
4.26	室温で測定した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ のアイソマーシフト	58
4.27	アイソマーシフトと単位胞体積	58
4.28	EuTm_2Pn_2 , EuTm_2X_2 の Eu - Tm 間距離とアイソマーシフト	59
4.29	$x = 0$ の磁化率の温度依存性	61

4.30	$x = 0$ のキュリーワイス則による解析	61
4.31	J_0 - J_1 - J_2 模型で解析した $x = 0$ の磁化率	62
4.32	螺旋回転角 ϕ が温度依存 J_0 - J_1 - J_2 模型で解析した $x = 0$ の磁化率の温度依存性.	63
4.33	EuCo ₂ P ₂ の J_1 - J_2 磁気相図	64
4.34	ucT 領域の磁化率の温度依存性	65
4.35	ucT 領域の逆磁化率の温度依存性	66
4.36	ucT 領域の磁化率の温度依存性の転移温度付近の拡大図	67
4.37	ucT 領域のワイス温度 θ_p , 反強磁性転移温度 T_N , 有効ボーア磁子数 p_{eff} の Ni 依存性	68
4.38	$\mu_0 H = 1$ T で測定した EuNi ₂ P ₂ の磁化率の温度依存性	69
4.39	逆磁化率 H/M のキュリーワイス則による解析	69
4.40	ICF 模型で解析した EuNi ₂ P ₂ の磁化率の温度依存性	70
4.41	$x = 0.4$ の様々な磁場中で測定した磁化の温度依存性	71
4.42	$x = 0.4$ の様々な温度で測定した磁化の磁場依存性	72
4.43	$x = 0.4$ の強磁場磁化過程	73
4.44	$x = 0.4$ の H - T 相図	74
4.45	SmCoAsO の磁化の温度磁場依存性.	74
4.46	$x = 0.5, 0.6$ の M - T 曲線	75
4.47	$x = 0.5$ の M - H 測定結果	76
4.48	$x = 0.6$ の M - H 測定結果	76
4.49	$x = 1$ の M - H 測定結果	77
4.50	$T = 70$ K の場合の M - H 曲線	77
4.51	$x = 0.5$ の強磁場磁化過程	78
4.52	cT 領域の逆磁化率とキュリーワイス則による解析	80
4.53	cT 領域での M - T 曲線	82
4.54	T_m イオンあたりの磁化 M_{T_m} と有効ボーア磁子数 p_{T_m}	83
4.55	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の磁気的な特性温度と有効モーメント	84
4.56	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ Pn ₂ の磁気相図	84
4.57	T_m P 含む 122 化合物の T_m モーメント	87
4.58	$x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの温度変化	89
4.59	$x = 0.4$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツによる解析結果	89
4.60	$x = 0.4$ の弱磁場下での磁化の温度依存性	90

4.61	EuCo ₂ P ₂ の高圧相の磁気構造とメスバウアースペクトル	91
4.62	$x = 0.4$ の常磁性状態のメスバウアースペクトル	92
4.63	$x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果 ($e^2qQ = -6.0$ mm/s)	94
4.64	$x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果 ($e^2qQ = 0$ mm/s)	95
4.65	$x = 0.4$ の試料の内部磁場の温度依存性	96
4.66	80 K 以下の長周期反強磁性構造のメスバウアースペクトルの解析結果	97
4.67	B サイトの割合を固定した場合の $x = 0.4$ のスペクトルの解析結果	99
4.68	ICF 模型による $x = 0.4$ のアイソマーシフトの解析結果	100
4.69	ICF 模型による $x = 0.4$ のアイソマーシフトの解析結果	101
4.70	$x = 0.4$ の Eu 価数の温度依存性	102
4.71	メスバウアースペクトルの温度依存性 ($x = 0.5, 0.6$)	103
4.72	$x = 1$ のメスバウアースペクトルの温度変化	104
4.73	$x = 0.5$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果	105
4.74	$x = 0.6$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果	105
4.75	$x = 1$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果	105
4.76	$x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの電場勾配解析結果.	107
4.77	$x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果.	109
4.78	$x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの電場勾配を固定した解析結果.	110
4.79	$x = 0.5$ の内部磁場の温度依存性	110
4.80	$x = 1$ のメスバウアースペクトルの電場勾配解析結果.	111
4.81	$x = 1$ の電場勾配の温度依存性	112
4.82	ICF 模型による Eu 価数の解析	113
4.83	ICF 模型による E_{ex} と T_f の x 依存性	113
4.84	$x = 1$ の磁化過程.	114

表目次

1.1	EuTm ₂ Si ₂ の ¹⁵¹ Eu メスバウアー効果の異性体シフト	3
1.2	CoPn 層を有する 122 化合物の構造と磁性	5
1.3	SrCo ₂ Pn ₂ と EuCo ₂ Pn ₂ の結晶構造パラメーター	8
2.1	¹⁵¹ Eu の基底状態と第一励起状態の原子核パラメーター	23
2.2	¹⁵¹ Eu メスバウアー遷移の強度比	24
2.3	⁵⁷ Fe の室温での吸収位置 ^{104,105}	27
4.1	リートベルト法によって精密化した Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の結晶構造パラメーター	48
4.2	(cT-)ACo ₂ P ₂ の Co 強磁性転移温度 T _C と A イオン価数	54
4.3	300 K で測定した Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ のアイソマーシフト	56
4.4	室温の EuTm ₂ Pn ₂ , EuTm ₂ X ₂ の結晶構造パラメーターとアイソマーシフト	60
4.5	EuCo ₂ P ₂ の T _N , θ _p , p _{eff}	62
4.6	J ₀ -J ₁ -J ₂ 模型によって見積もられたスピン結合定数	64
4.7	ucT 領域のワイス温度 θ _p , 反強磁性転移温度 T _N , 有効ボーア磁子数 p _{eff} の Ni 依存性	68
4.8	キュリーワイス則から見積もった cT 領域の有効ボーア磁子数 p とワイス温度 θ	79
4.9	cT 領域での強磁性転移温度 T _C , スピン再配列温度 T _r , μ ₀ H = 0.1 T における Tm イオンあたりの磁化 M _{3d}	81
4.10	ACo ₂ P ₂ の Co モーメント, Co 副格子の磁気転移温度 T _{C/N} , Co-Co 間距離 d _{CoCo} , Co 形式価数 v _{Co}	85
4.11	Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂ の Tm モーメント, Tm 磁気転移温度 T _C , Tm-Tm 間距離 d _{TmTm} , Co 形式価数 v _{Co} . v _{Co} は Eq. (4.6) を用いた.	85
4.12	x = 0.4 のメスバウアースペクトルの解析結果	88
4.13	x = 0.4 のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果	93
4.14	x = 0.5 のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果.	106
4.15	x = 0.6 のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果.	106
4.16	x = 1 のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果.	106

4.17 $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果	108
A.1 Wigner 係数の値	122
A.2 ^{151}Eu メスバウアースペクトルのパラメーター	125

第 1 章

序論

1.1 研究背景

電子間に働く有効なクーロン斥力が大きい強相関電子系では、電子の多体効果による多彩な電子物性が現れ、理学的な興味から工学的な応用まで研究の対象は非常に幅広い。電子相関が弱い場合、結晶の周期的なポテンシャルによって電子のエネルギーバンドが形成され、バンドが満たされている場合は絶縁体で、そうで無い場合は金属になるというバンド描像が成立する。バンド描像が成り立っている金属では、電子間に働く相互作用は原子核の正電荷によってよく遮蔽されており、自由に動き回ることができる。しかし、一部の遷移金属化合物では電子が特定の軌道に制限されることで遮蔽効果が不完全になり、電子間の相関が大きくなる。その結果、銅酸化物高温超伝導¹、巨大磁気抵抗効果²や強誘電体³など工業的にも応用が期待される物理現象が現れる。

4f 電子系では異なるメカニズムで電子間の相関が強い重い電子が形成される。希土類金属間化合物の 4f 電子は Xe 殻の内側に閉じ込められているため、磁気的な相互作用は伝導電子を介して行われる。磁気モーメントを秩序化させようとする Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) 相互作用と磁気モーメントを打ち消す近藤効果が拮抗することで、高温では局在的な 4f 電子は低温で有効質量が非常に大きい重い電子として遍歴するようになる。RKKY 相互作用は de Gennes 因子や局在スピンの大きさの二乗に比例するため、4f⁷ 電子配置の時に最も大きくなる。そのため、近藤効果による重い電子系化合物のほとんどは Ce や Yb などの RKKY 相互作用の小さな系で報告がされていた。しかし、近年 Eu 化合物でも近藤効果による重い電子状態が報告され、注目を集めている。⁴⁻⁶ 最近、理論的にも Eu 化合物でも近藤効果による重い電子状態が形成されることが指摘された。^{7,8} 4f⁷ 電子配置の場

合 LS 結合描像では全スピン角運動量量子数は $S = 7/2$ で近藤効果より RKKY 相互作用が優勢となり重い電子状態が形成されないように思えるが、 $j-j$ 結合描像で考えれば $j = 5/2$ の電子が 6 つで閉殻構造となり、 $j = 7/2$ の電子は 1 つとなるため Ce や Yb の $4f^1$ 電子配置と同様に振る舞うことが期待される。希土類化合物は LS 結合が良く成り立つが、実際にはスピン軌道相互作用が 0 ではないため $j-j$ 結合との中間的な状態となる。例えば、重い電子系 EuNi_2P_2 の超強磁場磁化測定によると 168 T で $5.5 \mu_B/\text{Eu}$ で飽和傾向が見える。 $4f^7$ 系の飽和磁化は LS 結合描像では $7 \mu_B/\text{Eu}$ 、 $j-j$ 結合描像では $4 \mu_B/\text{Eu}$ でそれらのちょうど中間の値となる。 $4f^7$ 電子系では、スピン軌道相互作用 λ と原子間静電相互作用 U の割合 λ/U が 0.1 のオーダー程度で近藤効果が起きることが指摘されている。⁷ これは現実的な値であり、Eu 化合物でも RKKY 相互作用と近藤効果の競合による重い電子異常が現れる。RKKY 相互作用と近藤効果の大きさは圧力や原子置換によって制御可能で、 $\text{Eu}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ ^{5,9}、 EuPt_2Si_2 ^{10,11}、 EuCu_2Ge_2 ¹² などの Eu^{2+} 化合物は圧力印加によって磁気秩序温度が連続的に 0 になり、Fig. 1.1 に示したドニアック相図に従うことが知られている。原子置換系では、 $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ ¹³⁻¹⁵ がドニアック相図に従うことが知られている。量子臨界点 (QCP: Quantum Critical Point) 近傍では重い電子状態、非フェルミ液体的な振る舞いや非従来型超伝導などが現れるため、現在の物性物理学の研究のトレンドとなっている。

Eu 化合物は、Eu 価数が二価の磁性状態 ($4f^7$, $S = 7/2$) と三価の非磁性状態 ($4f^6$, $J = 0$) 間の一次の価数転移を示す場合がある。特に、Eu イオンは二価と三価のイオン半径に大きな差があるため圧力に敏感であり、磁性状態の Eu^{2+} 化合物は比較的小さい圧力によって非磁性状態の Eu^{3+} に相転移する。このような圧力印加による磁性状態 (Eu^{2+}) の不安定化は $\text{Eu}(\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2})_2\text{Si}_2$ で最初に報告された。²³ その後、同様の振る舞いが EuTm_2X_2 (Tm : 遷移金属, $X = \text{Si}, \text{Ge}$) や EuTm_2Pn_2 ($Pn = \text{P}, \text{As}$) の二価化合物で相次いで報告された。特に、 EuTm_2Si_2 の ^{151}Eu メスバウアー効果の異性体シフトを周期表と合わせたものを次の

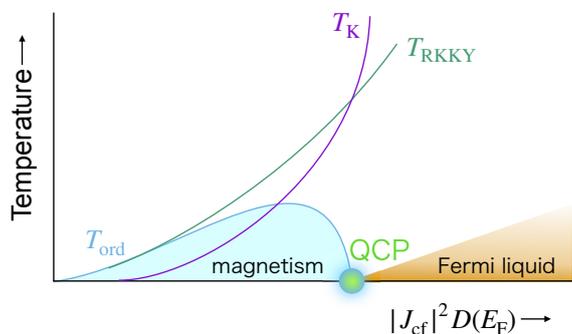


Figure 1.1. ドニアック相図.^{16,17} 横軸は $4f$ 電子と伝導電子の結合定数 J_{cf} とフェルミエネルギーでの状態密度 $D(E_F)$ の大きさを表す。縦軸は温度を表し、近藤温度 T_K と RKKY 相互作用 T_{RKKY} が同程度となるときの量子臨界点 (QCP) となる。

Table 1.1. 室温で測定された EuTm_2Si_2 の ^{151}Eu メスbauer効果の異性体シフト. 異性体シフトの単位は mm/s である. 文献¹⁸ は IS を Eu_2O_3 基準にしているため, +1 加えた値を示した.

EuFe_2Si_2 ¹⁸	EuCo_2Si_2 ¹⁹	EuNi_2Si_2 ¹⁹	EuCu_2Si_2 ¹⁸
+0.3 (300 K)	+0.5 (300 K)	+0.7 (300 K)	-6 (670 K) -0.8 (4 K)
EuRu_2Si_2 ^{19,20}	EuRh_2Si_2	EuPd_2Si_2	EuAg_2Si_2 ²¹
+0.6 (300 K)	-8.3 (300 K) ¹⁹ -8.62 (300 K) ²²	-8.2 ²³ -7.4 ²⁰ (300 K) -1.35 ²³ -0.5 ²⁰ (4.2 K)	-10.4 (300 K)
	EuIr_2Si_2 ¹⁹	EuPt_2Si_2 ¹¹	EuAu_2Si_2
	-5.63 (300 K) -1.73 (4.2 K)	-8.35 (300 K) -8.15 (25 K)	-11.4 (300 K) ²³ -10.4 (300 K) ¹⁹

Table 1.1 に示す. 異性体シフトは Eu 価数を反映し, 0 mm/s 付近では Eu^{3+} , -10 mm/s 付近では Eu^{2+} を意味する. 異性体シフトが中間的な値の場合, Eu は価数揺動状態である. 周期表の左上の場合, Eu 価数はほとんど+3 価で, 右下の場合は+2 価である. さらにそれらの境界では温度によって価数が著しく変動する価数揺動状態が現れる. EuTm_2Ge_2 や EuTm_2Pn_2 は EuNi_2P_2 をのぞいて Eu は+2 価であり温度依存しない.

これらの 122 の組成式で表される化合物は, ThCr_2Si_2 型, CaBe_2Ge_2 型, BaAl_4 型の結晶構造が知られている. Fig. 1.2 にこれらの結晶構造を示す. ほとんどの Eu-122 系は ThCr_2Si_2 型の構造を有する. EuPt_2Si_2 が例外的に CaBe_2Ge_2 型をとり, $\text{Pn} = \text{Sb}$ の場合も CaBe_2Ge_2 型となる. Eu-122 系の Eu^{2+} 化合物は圧力印加で Eu 価数転移が生じ, 同時に結晶構造が c 軸方向に大きく収縮する. 結晶格子の収縮は Eu の実効的なイオン半径が変化することに対応している. 結晶の空間群に依らずこの振る舞いは見られるが, ThCr_2Si_2 型構造は空間反

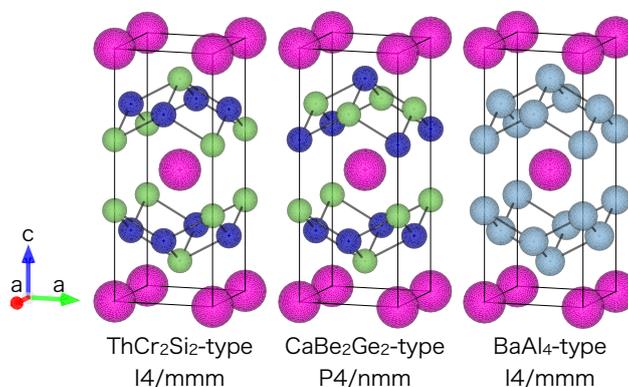


Figure 1.2. Eu-122 系の結晶構造. CaBe_2Ge_2 型は空間反転対称性が破れている.

転対称性を有しているため CaBe_2Si_2 型とやや状況は異なる。

ThCr_2Si_2 型結晶構造は CrSi 層が c 軸方向へ積層した構造と見ることができ、面間の Si 原子が比較的近い。特に、 $Pn = \text{P, As}$ の場合に面間の Pn ダイマー形成による特徴的な電子構造の変化が生じる。格子定数比 c/a が大きく面間 Pn ダイマーが形成されていない構造を uncollapsed Tetragonal (ucT) 構造と呼び、 c/a が小さく面間 Pn ダイマーが形成されている構造を collapsed Tetragonal (cT) 構造と呼ぶ。Th サイトを La や Sr など価数が安定なイオンが占有した場合でも、加圧による一次または二次の ucT-cT 構造相転移が生じる。構造相転移が一次のものは、 EuCo_2P_2 (3.1 GPa^{24,25}), LaCo_2P_2 (6.7 GPa²⁶), SrNi_2P_2 (4 GPa²⁴), SrRh_2P_2 (6.0 GPa²⁷), SrCo_2As_2 (6 GPa²⁸) が報告されている。 EuRh_2P_2 は常圧下 810 K で構造相転移する。²⁷ 構造相転移が二次のものは、 EuFe_2P_2 ²⁶, LaFe_2P_2 ²⁶, EuRu_2P_2 ²⁶, EuCo_2As_2 ²⁹ などが報告されている。ucT 構造の SrCo_2P_2 は 6 GPa までの静水圧印加の実験が行われているが構造相転移の報告はない。²⁴ しかし、より高い圧力で cT 構造へ相転移することが期待される。

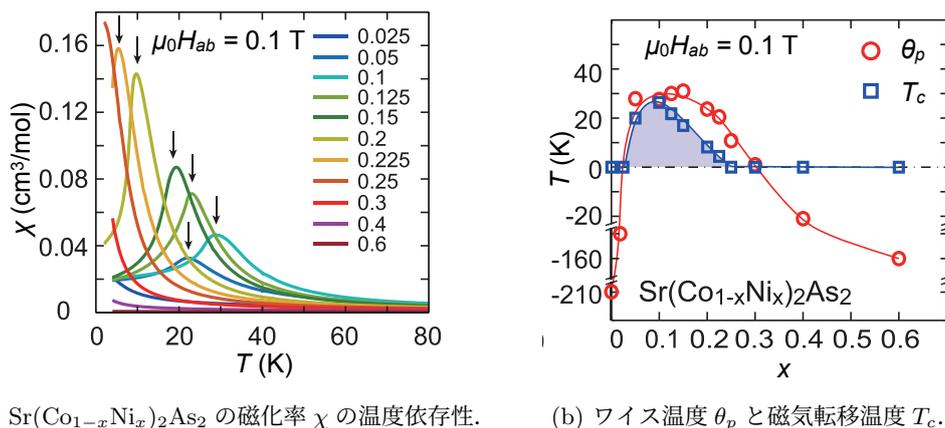
LaCo_2Pn_2 や AeCo_2Pn_2 (Ae : アルカリ土類金属) といった遍歴電子磁性体という観点では、この ucT-cT 構造転移は CoPn 層の電子状態を大きく変化させるため重要である。Co 間に働く磁気的な相互作用が二次元的から三次元的に変化することに加え、次のようなキャリアドープ効果が期待される。バンド計算によると、 Pn ダイマーの形成と破壊は、面間 Pn 原子が作る結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* のフィリングの変化で説明される。⁴² ucT 構造では面間の Pn 原子間距離は小さく、 σ , σ^* の分裂は小さい。この時、 σ , σ^* どちらのバンドも満たされており Pn ダイマーは形成されていない。圧力印加によって Pn 原子間距離が小さくなると σ と σ^* の分裂が大きくなり、ある臨界圧力で σ^* のエネルギー準位はフェルミエネルギーより高くなる。その結果、 σ^* は空になり Pn ダイマーの形成が起きる。つまり、ucT 構造から cT 構造へ転移した時 Pn 原子の電子数は減少し、Co に対する電子ドープ効果が期待される。実験事実として、 AeCo_2Pn_2 や LnCo_2Pn_2 (Ln : 希土類) は cT 構造の場合、必ず Co の遍歴磁性が現れる。ucT 構造の場合、 LaCo_2Pn_2 を除いて磁気秩序を示さない。 AeCo_2Pn_2 と LnCo_2Pn_2 の構造を Table 1.2 に示す。また、 EuNi_2P_2 の価数揺動状態は面間 P ダイマーの形成が大きく関わっている。反結合性軌道 σ^* とフェルミエネルギーが同程度である場合は原子置換によってバンドフィリングを変化させることで Pn ダイマーの形成と破壊が起きる。⁴² 例えば、 Tm を Mn, Fe, Co, Ni, Cu と変化させたとき 3d バンドは満たされていくが、原子核電荷の増加により 3d 電子はより強く束縛され、3d バンドのエネルギーの重心は低くなる。後者の効果が大きいため、結果としてフェルミエネルギーは Tm の原子番号の増加によって沈み込む。 EuCo_2P_2 は ucT 構造だが、 EuNi_2P_2 が cT 構造であるのはフェルミエネルギーと反結合性軌道 σ^* のエネルギーの大小関係が入れ替わっていること

Table 1.2. CoPn 層を有する 122 化合物の構造と磁性. PrCo_2As_2 と NdCo_2As_2 の磁気構造はわかっていない. cT 構造では必ず Co の遍歴磁性が現れ, ucT 構造では LaCo_2Pn_2 を除いて磁気秩序を示さない. (PM: Paramagnetism, FM: Ferromagnetism, AM: Antiferromagnetism, FiM: Ferrimagnetism.)

Chemical formula	structure	c/a	magnetism	easy axis	Ref.
LaCo_2P_2	ucT	2.9	Co FM	ab	[30]
EuCo_2P_2	ucT	3.0	Eu Helical	ab	[31]
SrCo_2P_2	ucT	3.1	Enhanced Pauli PM	–	[32, 33]
BaCo_2P_2	ucT	3.3	Pauli PM	–	[34]
CaCo_2P_2	cT	2.5	Co A-type AM	ab	[35]
CeCo_2P_2	cT	2.5	Co A-type AM	c	[35]
PrCo_2P_2	cT	2.5	Pr+Co FiM	c	[36]
NdCo_2P_2	cT	2.5	Nd+Co FiM	c	[36]
LaCo_2As_2	ucT	2.6	Co FM	c	[37]
EuCo_2As_2	ucT	2.9	Eu Helical	ab	[38]
SrCo_2As_2	ucT	3.0	Enhanced Pauli PM	–	[39]
BaCo_2As_2	ucT	3.2	Pauli PM	–	[40]
CaCo_2As_2	cT	2.6	Co A-type AFM	c	[41]
CeCo_2As_2	cT	2.5	Ce+Co FiM	c	[37]
PrCo_2As_2	cT	2.5	Pr+Co FiM	?	[37]
NdCo_2As_2	cT	2.5	Nd+Co FiM	?	[37]

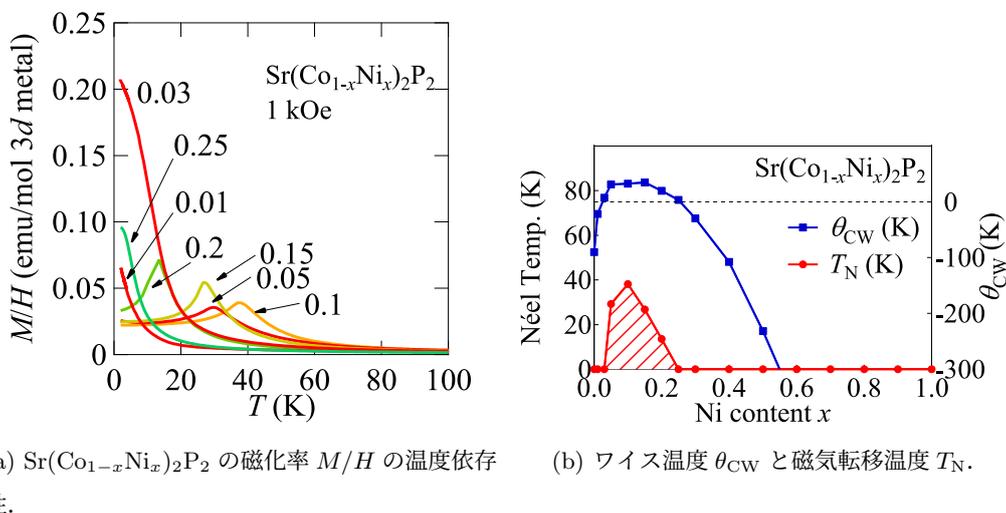
を表している. 従って, EuNi_2P_2 は面間 P-P 結合が生じており Eu イオンの実効的な半径は小さくなる. その結果, イオン半径の大きい Eu^{2+} 状態は不安定になりイオン半径が小さい価数揺動状態が安定となる. EuNi_2P_2 は少なくとも 500 K 以下で Eu 価数は 2.2 価で, 温度の低下によって絶対零度で +2.5 価となる.^{43,44} また, 低温比熱がおおよそ $100 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ であり近藤温度 $T_K = 80 \text{ K}$ 以下では重い電子状態を形成する.^{4,45} しかし, EuNi_2P_2 の問題点としてサンプル依存性が非常に強いことが挙げられる. 特に, Eu 価数の温度依存性^{43,44}, Eu 価数の圧力依存性^{46,47} や電場勾配の温度依存性^{43,44} について異なる結果が報告されている.

AeCo_2Pn_2 のアルカリ土類金属に注目するとイオン半径の大きい Sr^{2+} や Ba^{2+} では ucT 構造で, 小さい Ca^{2+} の場合 cT 構造となることがわかる. LnCo_2Pn_2 も同様でイオン半径の大きい La^{3+} , Eu^{2+} の場合は ucT 構造でそれ以外は cT 構造となる. Table 1.2 を見ると, ucT 構造では LaCo_2Pn_2 のみが遍歴強磁性を示す. La は三価の陽イオンであるため, 形式価数は $(\text{ucT-})\text{La}^{3+}(\text{Co}_2\text{Pn}_2)^{3-}$ となる. そこで, 磁気秩序を示さない $(\text{ucT-})\text{Ae}^{2+}(\text{Co}_2\text{Pn}_2)^{2-}$



(a) $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁化率 χ の温度依存性. (b) ワイス温度 θ_p と磁気転移温度 T_c .

Figure 1.3. $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁気特性.⁴⁸



(a) $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁化率 M/H の温度依存性. (b) ワイス温度 θ_{CW} と磁気転移温度 T_N .

Figure 1.4. $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁気特性.⁴⁹

の CoPn に対して電子ドーピングを行うことで Co の遍歴強磁性が現れるのかどうか興味深い。As 系はセルフフラックスで大型単結晶が合成しやすいため、Ni 置換による電子ドーピングされた $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の全域固溶単結晶が合成され、詳細な物性測定が行われた。

単結晶 $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁化測定の結果を Fig. 1.3 に示す。ワイス温度は $x = 0.15$ の時 $\theta_p = 31 \text{ K}$ で x に対して最大となり、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で正の値となり磁気秩序を示す。⁴⁸ この磁気秩序相は、 $M-H$ 、 $M-T$ 測定や中性子回折の実験から 3d 電子系の螺旋磁性であることが報告された。^{48,50} この遍歴螺旋磁性は ucT 領域で現れ、cT 領域では消失した。特に、 $0.2 \leq x \leq 0.3$ で非フェルミ液体的な振る舞いが見られ、電気抵抗率は $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ ($1 \leq n \leq 2$)、低温比熱は $C(T)/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4 + \kappa \ln(T/T_{\text{SF}})$ で良くフィットできる。⁵¹ この螺旋磁気秩序と非フェルミ液体的振る舞いは Co の $d_{x^2-y^2}$ 軌道のフラットバンドを起源とすることが指摘された。^{48,52,53} $Pn = \text{P}$ の場合は多結晶試料のみ報告がある。⁴⁹ 多結晶

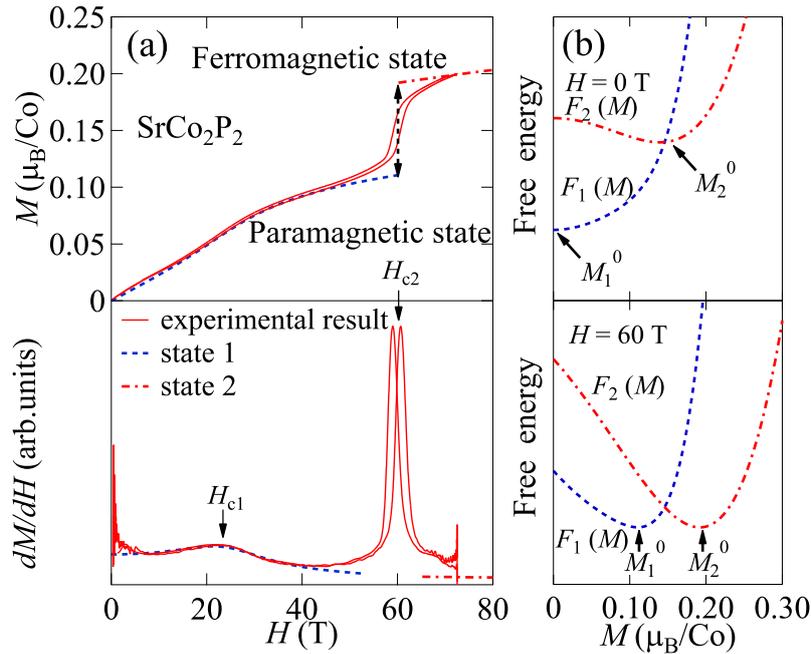


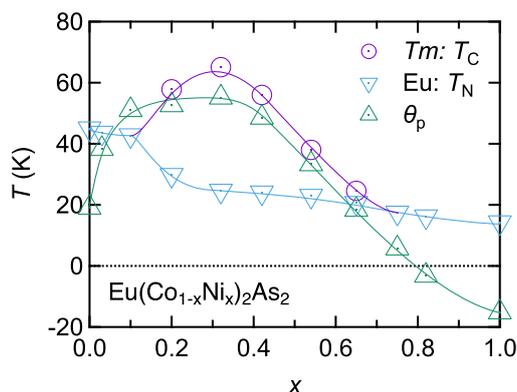
Figure 1.5. SrCo_2P_2 の強磁場磁化過程と自由エネルギーのランダウ展開によるシミュレーション.⁵⁴ (a) 70 T までの磁化曲線と常磁性状態と強磁性状態の2つの自由エネルギーを導入したモデルによる計算値. (b) 自由エネルギー F の磁化 M 依存性. 青色の点線が常磁性状態の自由エネルギー $F_1(M)$ に表し, 赤色の点線が強磁性状態の自由エネルギー $F_2(M)$ を表す. それぞれの自由エネルギー F_1 , F_2 を磁化 M の6次まで取り込んだモデルで説明される. 高磁場側の異常 H_{c2} は外部磁場によって常磁性状態の Co が強磁性状態へ転移する遍歴電子メタ磁性を表す. これは, パネル (b) に示した青色の点線 F_1 の極小値と赤色の点線 F_2 の極小値間の転移に対応する. 低磁場側の異常 H_{c1} は異なるエネルギーの常磁性状態へのクロスオーバーを表す. これは, パネル (b) に示した青色の点線 F_1 の極小となる磁化 M が 0 から有限の値に連続的に変化することに対応する.

$\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁化測定の結果を Fig. 1.4 に示す. $Pn = \text{As}$ と同様に $0.03 \leq x \leq 0.25$ で $\theta_p > 0$ となり, 磁化率の温度変化は反強磁性的なカスプが現れる. この磁化率 M/H の温度依存性や, ワイス温度 θ_{CW} , 磁気転移温度 T_N の x 依存性は非常に Fig. 1.3 と似ている. また, As 系と同様に比熱に非フェルミ液体的な振る舞いが現れる. 電気抵抗率の報告は今のところない. $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は A-type の反強磁性体として解析がなされているが, $Pn = \text{As}$ の場合と同様に Co/Ni による螺旋磁性体の可能性がある.

Ni 置換をしていない SrCo_2Pn_2 は上述の Co の $d_{x^2-y^2}$ 軌道のフラットバンドがフェルミエネルギー近傍にある ($Pn = \text{P}$ ^{32,33}, $Pn = \text{As}$ ⁵⁵). そのため, フェルミエネルギーでの状態密度が大きく強磁性に近い常磁性体である. このような強磁性に近い常磁性体の磁化率は高温でキュリーワイス的に振る舞い, 低温でブロードな極大を持つ. このような磁化率の温度依存性を示す遍歴電子化合物は強磁場によって遍歴電子メタ磁性転移することが知られている.⁵⁶ Figure 1.5(a) に SrCo_2P_2 の強磁場磁化過程の測定結果を示す.⁵⁴ およそ 60 T 付近で

Table 1.3. SrCo_2Pn_2 と EuCo_2Pn_2 の結晶構造パラメーター. 空間群は $I4/mmm$ で, 原子の分率座標は Sr/Eu (0, 0, 0), Co (0, 1/2, 1/4), Pn (0, 0, z_{Pn}) である.

Chemical formula	a (Å)	c (Å)	z_{Pn}	Ref.
SrCo_2P_2	3.794	11.610	0.3525	[68]
EuCo_2P_2	3.7597	11.3369	0.3558	[69]
SrCo_2As_2	3.955	11.684	0.3577	[51]
EuCo_2As_2	3.910	11.306	0.3611	[38]

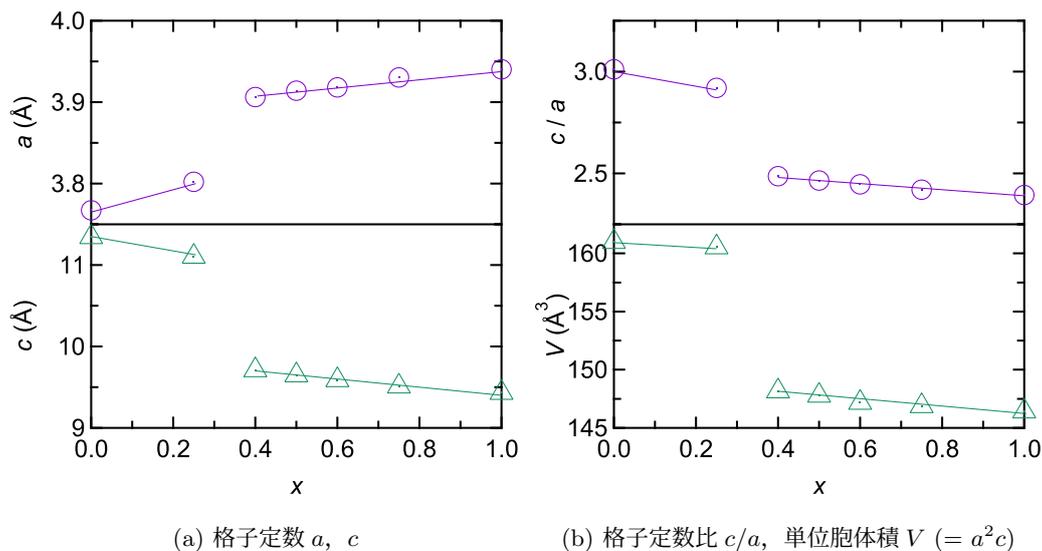

 Figure 1.6. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁気特性.⁷⁰ 紫の丸マーカーは遍歴 T_m の強磁性転移温度 T_C を表す. 青色の三角マーカーは Eu の反強磁性転移温度 T_N を表す. 緑の三角マーカーはキュリーワイス則によって見積もられたワイス温度 θ_p を表す. Figure 1.4, Figure 1.3 に示した $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ と同様の x 依存性を示している.

遍歴電子メタ磁性転移していることがわかる. この様な遍歴電子メタ磁性転移は自由エネルギーを磁化 M でランダウ展開したモデルで現象論的に説明されてきた.^{57,58} 自由エネルギーを磁化 M でランダウ展開した時, Fig. 1.5 に示したような磁化曲線に二つの異常 H_{c1} , H_{c2} が現れるためには磁化 M の 10 次の項まで自由エネルギーを展開する必要がある. しかし, 遍歴磁性の TAC-GC 理論⁵⁹ では M^4 vs. H/M プロットが直線になることを要請していることなどから, 自由エネルギーを磁化 M の 10 次の項まで取り込むのは不自然である. そこで, 一つの自由エネルギーで議論するのではなく, 常磁性状態と強磁性状態で異なる自由エネルギーを導入し議論が行われた.⁶⁰ SrCo_2P_2 は常磁性状態の自由エネルギー $F_1(M)$ と強磁性状態の自由エネルギー $F_2(M)$ をそれぞれ磁化 M の 6 次の項までランダウ展開し, 磁化曲線について定量的な解析に成功している.⁵⁴ SrCo_2P_2 同様に, 磁化率の温度依存性に極大を持つ $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ のパイライト型化合物⁶¹⁻⁶³, $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ^{64,65}, $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ⁶⁶, $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ⁶⁷ のラーベス相化合物などでもメタ磁性転移が報告されている. SrCo_2As_2 のメタ磁性転移の報告はないが, より強い磁場で遍歴電子メタ磁性転移が期待される.

Sr^{2+} のイオン半径は 8 配位の場合 1.26 \AA であり、 Eu^{2+} の 1.25 \AA と非常に近い。⁷¹ そのため、 EuCo_2Pn_2 と SrCo_2Pn_2 は結晶構造パラメーターが非常に似ており、価電子数も同じである。 EuCo_2Pn_2 と SrCo_2Pn_2 の結晶構造パラメーターを Table 1.3 に示す。従って、 CoPn 層内の電子状態は似ていることが期待され、 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ でも $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の 3d 電子系のフラットバンドによる螺旋磁性や非フェルミ液体的な振る舞いが出現するのに興味深い。 $\text{Pn} = \text{As}$ の場合は、上述のようにセルフフラックス法で単結晶が合成可能で詳細な物性測定が行われた。⁷⁰ $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ は非フェルミ液体的な振る舞いは観測されなかったが、 $0.2 \leq x \leq 0.65$ の範囲で Co/Ni の遍歴強磁性が現れた。 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁化測定から見積もられた特性温度の x 依存性を Fig. 1.6 に示す。この x 依存性は Fig. 1.3 や Fig. 1.4 に示した $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ と非常によく似ている。しかし、構造解析の結果から $0.2 \leq x \leq 1$ の範囲で As ダイマーが形成されているため、(ucT-) $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ で見られたフラットバンドによる螺旋磁性とは状況が異なる。この Co/Ni 遍歴強磁性は他の (cT-) CaCo_2Pn_2 , (cT-) PrCo_2Pn_2 , (cT-) NdCo_2Pn_2 と同様の電子状態であると考えられる。 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ は x の増加によって $x \sim 0.2$ で As ダイマーの形成による ucT-cT 構造転移を示す。しかし、 ^{151}Eu メスバウアー分光の異性体シフトは $\delta_{x=0} = -10.72 \text{ mm/s}$ ⁷⁰, $\delta_{x=1.0} = -9.9 \text{ mm/s}$ ²¹ である。つまり Eu は $0 \leq x \leq 1$ で二価である。 EuNi_2As_2 は cT 構造であるが Eu 価数は二価であるので、圧力印加により Eu 価数転移による構造相転移が起きる可能性があるが、今のところ報告はない。 $\text{Pn} = \text{P}$ の場合は $\text{Pn} = \text{As}$ と比べて状況が大きく異なる。 EuNi_2P_2 は cT 構造で Eu は近藤効果によって重い電子を形成し⁴, 少なくとも 500 K 以下で価数揺動を示す。⁴⁴ 一方、 EuCo_2P_2 は ucT 構造で Eu 価数は +2 価である。^{25,69,72} 従って、 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ はある x で Eu 価数転移が生じることが期待される。

$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は多結晶と単結晶試料の合成報告があり、構造解析のみ報告されている。⁷³ 多結晶は通常の固相反応法ではなく、少量の Sn を原料に加え反応性をより高めた Activated Solid-State Synthesis によって合成された。単結晶試料は Sn フラックス法で合成された。構造解析の結果を Fig. 1.7 に示す。 $x \sim 0.3$ 付近で構造相転移があり、P ダイマーの形成と Eu 価数転移が生じていることが示唆された。Activated Solid-State Synthesis や Sn フラックス法では、 $0.25 \leq x \leq 0.4$ の範囲は単相試料が得られないと報告された。これは、 EuCo_2P_2 の静水圧力効果で見られた一次の構造相転移に対応するものだと思う。また、比較的 Co リッチの領域で cT 構造へ転移するため、(cT-) AeCo_2Pn_2 や (cT-) LnCo_2Pn_2 で見られた Co の遍歴強磁性が期待される。

強磁性秩序した遍歴電子系層状化合物の層間に局在モーメントを導入すると、3d-4f スピン結合による特殊な反強磁性構造によって磁気抵抗効果が現れる。 LnCoPnO 系では低温では Ln と Co の両者ともモーメントを持ち、磁氣的な基底状態は反強磁性状態である (NdCoPO ⁷⁴⁻⁷⁶,

Figure 1.7. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の結晶構造パラメーターの x 依存性.⁷³

NdCoAsO ⁷⁷⁻⁷⁹, SmCoPO ⁷⁴⁻⁷⁶, SmCoAsO ^{78,80,81}, GdCoAsO ^{78,79,82}). LnCoAsO の結晶構造と磁気構造を Fig. 1.8 に示す. Fig. 1.8 の中央から右側への FM-AFM 転移の場合に電気抵抗率は大きく増大し, AFM 構造での磁気抵抗比最大で 30% にも達する.⁸³ 特に $\text{Ln} = \text{Sm}$ の場合, ゼロ磁場での電気抵抗率の温度依存性は磁気転移温度で大きな異常は示さない.^{83,84} これは 3d 副格子の基底状態は A-type AFM であるため, ゼロ磁場の場合 Sm の磁気秩序によって 3d: AFM から 3d+4f: AFM へ転移するためである. 3d 副格子間の相互作用は小さいため, 60 mT 程度の非常に弱い磁場でスピンのフリップが起き大きな磁気抵抗効果を示すようになる.⁸³

3d-4f 二副格子系という視点で見ると, LnCo_2Pn_2 (122 系 $\text{Ln} = \text{La-Eu}$) と LnCoPnO (1111 系 $\text{Ln} = \text{La-Eu}$) の全ての 4f モーメントと 3d スピンが反強磁性的に結合していることは興味深い. 同じように遍歴 3d 電子と局在 4f 電子の二副格子系化合物として, $\text{Ln}_2\text{Co}_{12}\text{Pn}_7$ (2-12-7 系 $\text{Ln} = \text{La-Lu}$, $\text{Pn} = \text{P}$ ⁸⁶⁻⁸⁸, $\text{Pn} = \text{As}$ ⁸⁹) や $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2-14-1 系 $\text{Ln} = \text{La-Lu}$)⁹⁰ などが知られている. 2-14-1 系では, $\text{Ln} =$ 軽希土類の場合は 3d-4f 間の相互作用は強磁性的で, $\text{Ln} =$ 重希土類の場合は反強磁性的である. これは, 距離によって振動する RKKY 相互作用とは異なる機構で 3d-4f スピンが相互作用していることを示唆している. 系統的な研究により 3d-4f 相互作用は次のような機構で働いていることがわかっている.^{91,92} 3d-4f 結合の模式図を Fig. 1.9 に示す. まず, 3d 電子系は強磁性秩序しているためスピン分極している. また, 3d 電子系と 4f イオンの 5d 電子は混成しているため, 電子相関によって 3d スピンとは逆向きに 5d 電子はスピン分極する. 4f イオン内のフント結合により 5d スピンと 4f スピンは強磁性的に揃い, 4f スピンと 4f モーメントは LS 結合している. 従って, フント

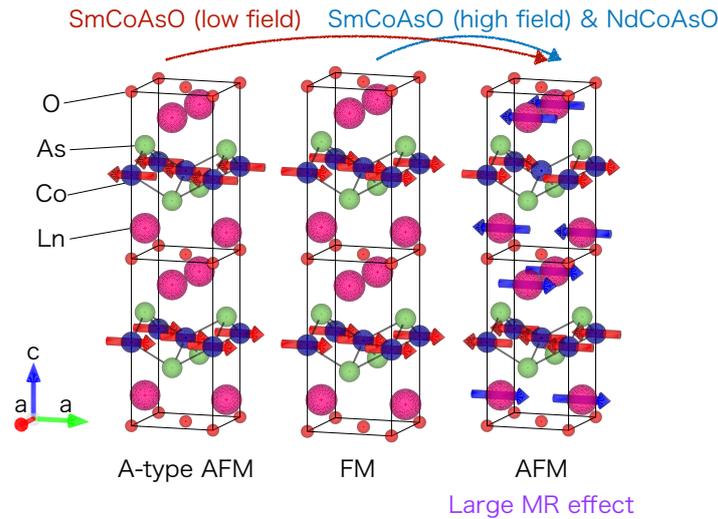


Figure 1.8. $LnCoAsO$ (Ln : Nd, Sm) の結晶構造と磁気構造. 磁気的な単位胞は結晶単位胞の 2 倍に伸びている. 空間群は $P4/nmm$ である. 原子の分率座標は, Ln $(0, 1/2, z)$, Co $(0, 0, 1/2)$, As $(0, 1/2, z)$, O $(0, 0, 0)$ である.

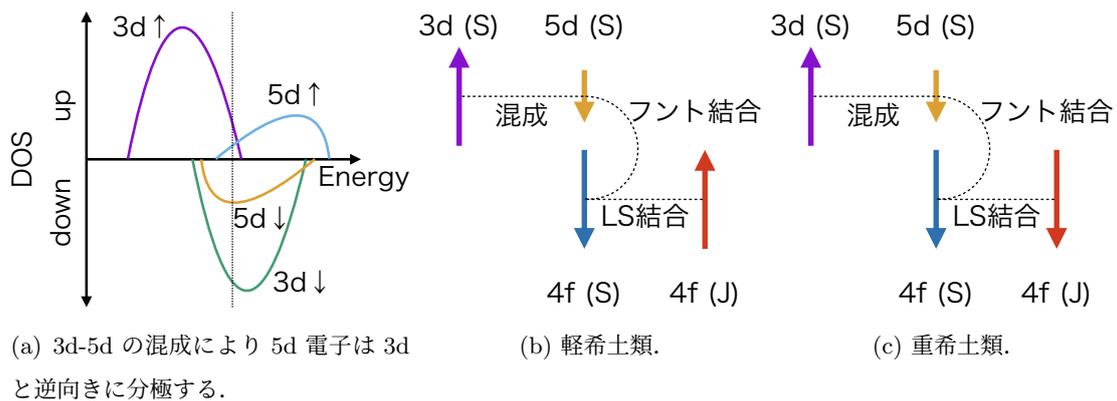


Figure 1.9. 3d-4f 結合の模式図.⁸⁵

の第三規則によって軽希土類の場合は 4f モーメントは 3d と平行に揃い, 重希土類は反平行に揃うことが期待される. この 3d-4f 結合模型は軽希土類と重希土類で 3d-4f 相互作用の符号が入れかわっていることを支持している. この時, 4f 電子は磁気秩序しているが 4f 電子による磁気モーメントの温度依存性は温度に対して下凸であり, 通常とは異なる温度依存性を示している. 1111 系 ($LnCoPnO$) では $Ln = La-Nd, Sm, Gd$ の化合物は合成報告があり, 4f 副格子が磁気秩序を示す $Ln = Nd, Sm, Gd$ では 3d-4f 相互作用は反強磁性的である. 低温の 4f 副格子の反強磁性転移は転移温度が de Genne 因子 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ に比例することから RKKY 相互作用を起源としていることが指摘された.⁷⁹ この低温の 4f 副格子の反強磁性転移と同時に 3d 副格子のスピンの再配列するため, 3d スピン再配列転移は 4f 副格子の磁気秩序による内部磁場が重要であると思われる. しかし, その後同様の CoAs 伝導

層を有する SrCo_2As_2 の Sr サイトを La 置換⁹³ または Nd 置換⁹⁴ した研究によると, 3d スピン再配列転移と 4f 磁気秩序は無関係であるような結果が報告された. Sr サイトを希土類イオンで置換すると CoAs に対して電子ドーピングが生じ, Co 遍歴強磁性が現れる. 4f モーメントを持たない La で置換した場合, 3d-4f 結合による反強磁性転移は現れない. 4f モーメントを持つ Nd で置換した場合, Co スピンは強磁性転移した後より低温で反強磁性へスピンの再配列転移を示した. この時, Nd の濃度は 2.5% と非常に希薄であるにもかかわらず 3d スピンが再配列したことは重要で, 3d スピン再配列転移と 4f 磁気秩序は無関係であることを示している.

1.2 研究目的

4f 副格子: Eu

固溶系 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ のエンド物質 $x = 0$ は RKKY 相互作用による螺旋磁性体であり, $x = 1$ は近藤効果による重い電子系化合物である. 従って, x を変化させることで RKKY 相互作用と近藤効果の大きさを制御することが出来る. 本研究で注目した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は Eu 価数転移の一次相転移が起きることが報告されているが, $x = 1$ の EuNi_2P_2 は典型的な近藤効果による重い電子系の物質である. そのため, 構造相転移点近傍では 4f 電子による量子臨界現象が見られる可能性がある. また, EuCo_2P_2 の圧力印加による研究と同様に, Ni 置換による化学圧力効果でも磁性状態 (Eu^{2+}) の不安定化が生じることが期待される. この時, 構造相転移と Eu の価数転移が同時に生じている可能性が高く, 結晶格子と Eu 4f 電子の関係性を明らかにすることを目的とする.

3d 副格子: Co/Ni

CoPn 伝導層を有する ACo_2Pn_2 は cT 構造の場合, Co の遍歴強磁性が現れる. ACo_2Pn_2 は, Co の形式価数が高いほど Co の遍歴強磁性に対して有利であることが知られている. ACo_2Pn_2 は Co の形式価数が +1.5 価より小さい場合, 遍歴強磁性を示す傾向がある. EuCo_2P_2 の Co 形式価数は +2 価であるため, 電子ドーピングを行うと Co の遍歴強磁性が現れる可能性が高い. そこで, EuCo_2P_2 に対して Ni 置換による電子ドーピングをすることによって, 3d 遍歴電子磁性が現れるのかを検証する.

3d-4f 副格子間の相互作用

x が 1 に近い領域の $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の Eu は価数揺動状態で, 磁気モーメントを有していることが期待される. この時, 3d 副格子と 4f 副格子間の相互作用がどのように働いて

いるのかを明らかにする必要がある。特に, EuTm_2X_2 (Tm : 遷移金属, $X = \text{Si}, \text{Ge}$) では Eu-Tm 間距離が Eu 価数転移温度や転移磁場と密接に関わっていることが指摘されており, 本研究で合成した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ も同様に Eu-Tm 間距離が Eu 価数転移温度や転移磁場を決定する重要なパラメーターである可能性が高い。 EuTm_2X_2 は Tm による遍歴磁性は現れないが, $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は Tm による遍歴磁性が現れることが期待されるため, 状況はより複雑となる。従って, 本研究では純良な $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ を合成し構造解析や磁化測定, ^{151}Eu メスバウアー分光を通じて Eu と Tm の電子状態の関係性を明らかにすることを目的とする。

遍歴強磁性を示す CoPn 伝導層を有する化合物は層間に局在モーメントを導入すると, 強磁性秩序している Co スピンが低温で反強磁性的に再配列することが知られており, このスピン再配列転移に $4f$ 副格子の磁気秩序は無関係であることが示唆されている。 Tm による遍歴強磁性が cT 領域で現れた場合, cT 構造では Eu の電子状態は $+3$ 価でないため磁気モーメントを有しているため, 価数揺動状態の $4f$ モーメントの存在によって $3d$ スピンが再配列するのか興味深い。

1.3 本論文の構成

本論文は全 5 章で構成されている。第 1 章 (本章) では, $TmPn$ 層を有する 122 系化合物, 遍歴電子磁性と構造の関係, Eu 価数と構造の関係について概説した。

第 2 章では, 本研究で行った実験の原理や方法について記述した。試料の合成方法 (単結晶と多結晶), X 線回折による構造解析, 磁化測定, ^{151}Eu メスバウアー分光について記述した。

第 3 章では, Eu^{2+} の螺旋磁性を説明する $J_0\text{-}J_1\text{-}J_2$ 模型と, 価数揺動状態を説明する Inter-Configurational Fluctuation (ICF) 模型について記述した。 $J_0\text{-}J_1\text{-}J_2$ 模型と ICF 模型による解析は自作の Igor プログラムで行った。プログラムのソースコードと仕様は付録に記述した。

第 4 章では, 試料合成, XRD 構造解析, ^{151}Eu メスバウアースペクトル, 磁化測定の結果と議論を記した。XRD パターンのリートベルト解析結果を示し, ^{151}Eu メスバウアースペクトルの結果を合わせて, Eu 価数と結晶構造の関係について議論した。また, $J_0\text{-}J_1\text{-}J_2$ 模型と ICF 模型の枠組みで磁気特性を解析し, 議論した。

第 5 章では, 本論文の結果を総括した。

付録では, 解析に用いた Igor プログラムについてまとめた。

第 2 章

実験方法と原理

2.1 試料合成

$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は $x = 0$ と 1 の単結晶と $0 \leq x \leq 1$ の多結晶試料を合成した。原料は Eu (ingot, 99.9%), Co (powder, 99.9%), Ni (powder, 99.9%), red P (grain, 99.9999%), Sn (shot, 99.999%) である。Eu は非常に酸化しやすいため、流動パラフィン漬けて冷蔵庫で保管している。そのため、合成直前にヘキサンで洗浄し、その後の作業は全て不活性ガス (アルゴンガス) 雰囲気中のグローブボックス内で行った。グローブボックス内の環境は、酸素濃度 0.5 ppm 未満、露点 -45°C である。実験で使用した電気炉とグローブボックスの写真を Fig. 2.1 に示す。



Figure 2.1. 電気炉とグローブボックス

2.1.1 単結晶試料

EuCo_2P_2 と EuNi_2P_2 は Sn フラックス法によって合成した。フラックス法とは原料を低融点金属に溶かし、ゆっくり冷却することで目的の結晶を得る方法である。過去の合成報告に従って、Sn をフラックスとして採用した。手順は次の通りである。

1. 原料等をグローブボックス内へ入れた。
2. Eu インゴットをヤスリで粉末状に加工し (粒径 0.5–1 mm), 赤リンを粉砕した。
3. $\text{Eu} : \text{Co}(\text{Ni}) : \text{P} : \text{Sn} = 1.2 : 2 : 2.05 : 20$ のモル比で内径 $\phi 7$ の透明石英管に入れ、ゴム風船で蓋をした。
4. グローブボックスから取り出し、透明石英管を焼き切った。
5. さらに内径 $\phi 10$ の不透明石英管にこの透明石英管を入れ、真空封入した。
6. 縦型の電気炉内に試料を吊るし合成した。電気炉と試料のセットアップは Fig. 2.2 に示した。また、焼成ステップは Fig. 2.3 に示した。
7. 6 mol/L の塩酸で過剰な Sn を溶かし、純水とアセトンで複数回洗浄した。

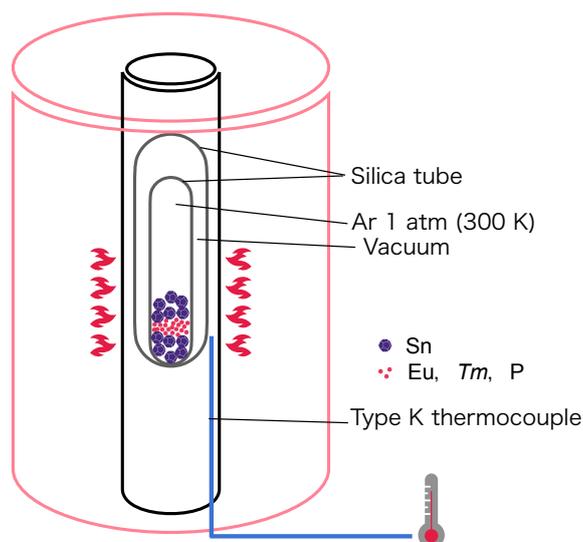


Figure 2.2. 単結晶試料の電気炉と試料のセットアップ。原料を石英管で二重に封管し、縦型の電気炉に吊るして合成した。

P をわずかに多く入れているのは粉砕した赤リンは乳鉢等に張り付きロスが多いため、それを補うために多めに準備した。フラックス法では仕込み比が目的試料の組成からズレる事はよくあることで、Eu は 1.2 倍入れる方が上手く合成できる。昇温速度を 250°C から緩やかにしているのは、昇温速度が緩やかな方が大きな結晶が出来るためである。これは原料である P が溶融した Sn に溶ける速度と蒸気圧が関係している。赤リンは蒸気圧がかなり高く、Sn フラックスに溶け込むためにはゆっくり昇温する必要がある。⁹⁵ 一般に、より高い温

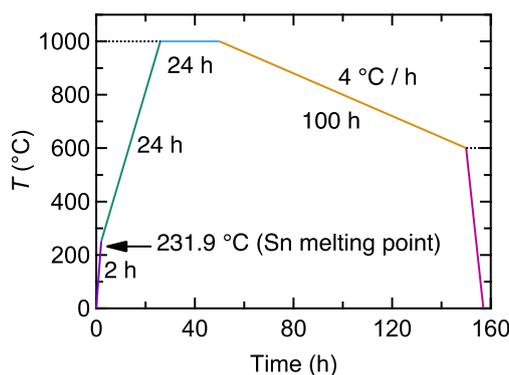


Figure 2.3. 単結晶試料の焼成ステップ. フラックスとして使用した金属 Sn の融点は 231.9°C である. 原料の赤リンは蒸気圧が非常に高く, Sn に緩やかに溶け込む. 従って, 250°C 以上の温度帯の昇温速度は緩やかにする必要がある.

度から冷却する方が大きな結晶が得られるが, 電気炉は自作でヒーターコイルはカンタル線でクロメル-アルメル熱電対を使用しているため, 1000°C を採用した. 二重封管することで試料の温度変化を緩やかにした. また, 石英管が割れる場合が多いので試料が外に漏れ出すことを防ぐ目的もある.

2.1.2 多結晶試料

$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の多結晶試料は固相反応法で合成した. まず, 前駆体 CoP と NiP (Ni₅P₄ と NiP₂ の混合物) を合成した. 原料は大気雰囲気安定なため, 大気中で作業した. CoP, NiP の合成手順は次の通りである.

1. 赤リンを粉砕し, 原料を化学量論比で混合した.
2. 不透明石英管に原料粉を入れ, 真空封入した.
3. Figure 2.4(a) のステップで焼結させた.
4. 得られた焼結体を粉砕し, 粉末 CoP 及び NiP を得た.

普通, 固相反応法では試料をペレット上に圧縮成型し, 粒子の接触面積を稼ぐ必要がある. しかし, 今回は赤リンの高い反応性のため試料を圧縮成型せずとも十分に反応した.

次に Eu 粉末, CoP 粉末, NiP 粉末を原料として $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ を固相反応法で合成した. 手順は次の通りである.

1. グローブボックス内で Eu インゴットをヤスリで粉末状に加工した (粒径 0.5–1 mm).
2. Eu 粉末, CoP 粉末, NiP 粉末を化学量論比で混合し, $\phi 6$ のペレットに圧縮形成した.
3. 内径 $\phi 7$ の不透明石英管にペレットを入れ, ゴム風船で蓋をした.
4. グローブボックスから取り出し, 石英管を焼き切った.

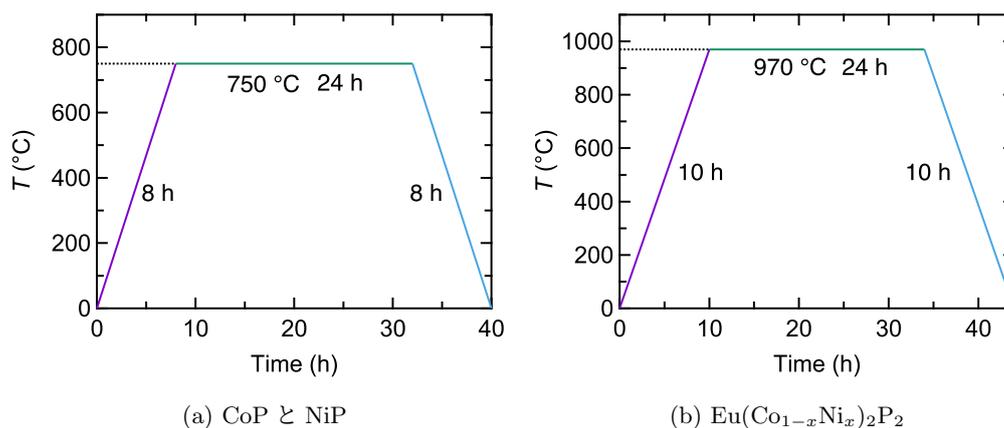


Figure 2.4. 前駆体 CoP, NiP と多結晶 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の焼成ステップ

5. Figure 2.4(b) のステップで焼成した.
6. グローブボックス内で得られた焼結体を再度粉碎混合し, 同様のステップで再び焼成した.
7. ガラスと反応して出来た黄色い不純物をスパチュラで削り取った.
8. 焼結体を 6 mol/L の塩酸で洗浄した.
9. 純水とアセトンでそれぞれ洗浄し, $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ を得た.

得られた試料は灰色だった. グローブボックス内での圧力整形は油圧プレス機等が使えないため, 人力で行った. 合計 2 回焼成するのは未反応物質を減らすためである. 1 回の焼結では明らかに不十分であった. 2 回でも不純物が残るが, ガラス管とわずかに反応するので焼成回数を増やしすぎるとかえって不純物が増えてしまった. よって, 焼成回数は 2 回とした.

2.1.3 失敗例

多結晶試料合成の際, 試したが上手くいかなかった方法をまとめておく.

1. EuCo_2P_2 と EuNi_2P_2 を反応させる方法.
2. Eu と $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}$ を反応させる方法.
3. EuP と CoP (NiP) を反応させる方法.
4. 単体の Eu, Co, Ni, P をを反応させる方法.
5. Ta 箔で包み石英管との反応を防ぐ方法.

1. の方法は, 完全に固溶せず広い x の範囲で二相共存が起きてしまった. 焼成時間や結晶粒径を工夫したが, この方法では目的物質が $x = 0$ または 1 に近い領域の組成しか合成出来なかった.

2. の方法は $x \sim 0.5$ 付近で $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}$ の合成が困難であった。Co : Ni : P = 1 : 1 : 2 付近の組成比では Co, Ni, P の混合物が昇華してしまい、大気に触れると爆発する不純物が出来てしまった。また、爆発後のガスが非常に臭かった。危険が伴うのでこの方法は断念した。

3. の方法は適切な焼成温度や時間を見つけることが出来なかった。Sr($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$)₂P₂ はこの方法で純良な多結晶の合成報告がある。⁵⁴

4. の方法では不純物が大量に出来てしまい、単相試料を得ることが出来なかった。P を含む化合物は前駆体 CoP, NiP などを作ると上手く合成出来る場合が多い。

5. の方法は強磁性不純物が出来てしまう。ガラス管と一部反応してしまうのを防ぐ目的で行った。結局、不純物はガラスと接触していた部分に出来るため、合成後のペレットを削って物理的に除去した。ペレットは非常に脆く、軽く触るだけで簡単に崩れる。

2.2 XRD 構造解析

合成した試料は、電通大の共同利用設備である X 線回折装置 (Rigaku Ultima または Smart Lab) を用いて評価した。スキャン速度は $2^\circ/\text{min}$ で行った。線源は Cu K α 線 (波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) を用いた。Ni フィルターによって K β 線を除去した。検出器は D-Tex Ultra を使用した。試料中に Fe や Co を含む場合、線源に Cu K α 線を使用すると蛍光 X 線が発生しバックグラウンドの大幅な上昇が起きる。通常、Fe や Co を含む試料は Cu 以外の線源を利用することが多い。しかし、電通大の粉末 XRD 装置は Cu 以外の線源が無いため、本研究では検出器の蛍光 X 線除去モードを使用して測定を行った。本研究で使用した粉末 XRD 構造解析装置を Fig. 2.5 に示す。

2.2.1 リートベルト解析

結晶構造を精密化するリートベルト法⁹⁶について述べる。リートベルト法は測定した回折データ y_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) と構造モデルの理論回折強度 $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f(\mathbf{x})$ の重み付き残差の二乗和,

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2, \quad (2.1)$$

が最小になるように精密化する。ここで、 $w_i = 1/y_i$ である。

本研究ではリートベルト解析プログラム RIETAN-FP⁹⁷ を使用した。RIETAN-FP では $f_i(\mathbf{x})$ に含まれる 8 つの関数 (表面粗さ補正因子, 吸収因子, 一定照射補正因子, 結晶構造因子, 選択配向因子, ローレンツ偏光因子, プロファイル関数, バックグラウンド関数) を最適化する。表面粗さ補正因子, 吸収因子, 一定照射補正因子は今回は定数項として扱った。プ

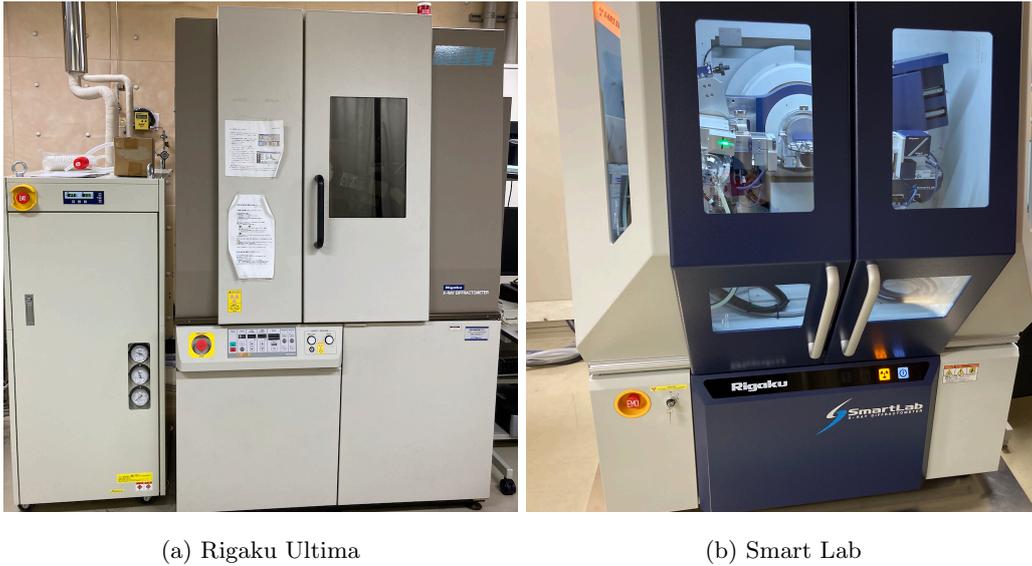


Figure 2.5. 粉末 XRD 構造解析装置

ロファイル関数は分割擬フォークト関数を使用した。擬フォークト関数はガウス関数とローレンツ関数の線型結合で表される。分割擬フォークト関数はプロファイルの左側と右側で異なるフィッティングパラメーターを使用することで、ピークの非対称性を表す。バックグラウンド関数は RIETAN-FP では規格化したルジャンドル多項式の線型結合を採用している。

解析結果のフィットの良さを表す指標として、

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2}, \quad (2.2)$$

$$R_e = \left\{ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2}, \quad (2.3)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e}, \quad (2.4)$$

が通常用いられる。ここで N は全回折データの数で P は精密化したパラメーターの数を表す。従って、 R_e は統計的に予想される最小の R 値を表す。 R_{wp} の分子は重み付けされた残差自乗和 $S(x)$ で、 R_{wp} と R_e の割合 S がフィットの良さを表す尺度となる。

2.3 磁化測定

本研究で合成された $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁性に関しては、第 3 章で詳しく述べた。

2.3.1 SQUID 磁束計による磁化測定

試料の磁気的特性は、電通大の共同利用設備である超伝導量子磁束干渉計 (MPMS-XL7 または MPMS3) を用いて評価した。測定温度は 1.8–400 K、測定磁場は 0–7 T で行った。多

結晶試料はカプセルにおよそ 15 mg 詰め，ストローに固定して測定した．単結晶試料はカプトンテープに貼り付け，同様にストローに固定して測定した．



(a) MPMS-XL7

(b) MPMS3

Figure 2.6. SQUID 磁束計

2.3.2 非破壊パルス強磁場磁化測定

東京大学物性研究所金道研究室のショートパルスマグネットを用いて 60 T までの強磁場磁化測定を行った．コンデンサーバンクに大量の電荷を蓄え，ソレノイドコイルに瞬間的に大電流を流すことでパルス磁場を発生させた．試料は熱収縮チューブに入れ，石英ロッドに固定し測定した．測定温度は 4.2 K，測定磁場は最大で 60 T であった．コロナウイルスの関係で実験には立ち会えなかった．そのため，共同研究先の東京農工大学香取研究室の原口助教のマシントイムで，東京大学物性研究所金道研究室の金道教授と松尾博士に測定していただいた．

2.4 ^{151}Eu メスbauer 効果の測定

試料のメスbauer スペクトルは，電通大の小林義男研究室で測定した．測定温度は 20–320 K で行った．GM 冷凍機で冷却出来る最低温度が 18 K 程度だったが，最低温度では温度がドリフトするため 20 K を測定の下限とした．温度計の Si ダイオードのキャリブレーションデータが 325 K までしかないため，320 K を測定の上限とした．試料をガラスファイバー濾紙にマウントし，表面の ^{151}Eu 原子核面密度が 10^{19} atom/cm² 程度で測定を行なった．異性体シフトは EuF_3 を基準とした．Rh マトリックス中に分散させた ^{57}Co を線

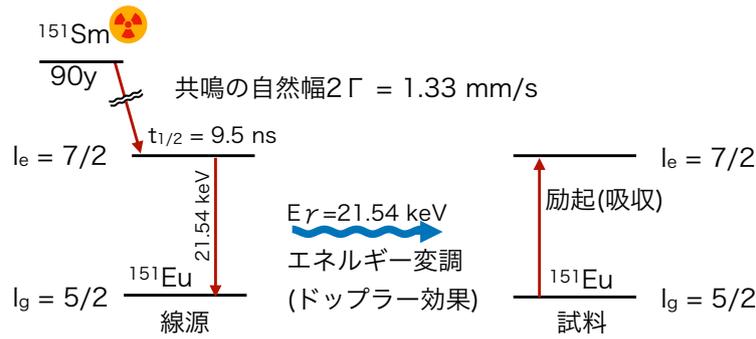


Figure 2.7. ^{151}Eu メスバウアー効果の測定の概略図.⁹⁸ ^{151}Sm が ^{151}Eu 核の第一励起状態 ($I_e = 7/2$) へと崩壊し、基底状態 ($I_g = 5/2$) に緩和するエネルギー $E_\gamma = 21.54 \text{ keV}$ のガンマ線を放射する。 ^{151}Sm 線源を振動させドップラー効果によってエネルギー変調を加え、共鳴吸収スペクトルを観測する。 ^{151}Eu の第一励起状態の半減期は $t_{1/2} = 9.5 \text{ ns}$ である。エネルギーと時間の不確定性原理 $\Gamma\tau = \hbar$ によって自然幅 2Γ が決まる。ここで τ は ^{151}Eu の第一励起状態の寿命である。

源、 $\alpha^{57}\text{-Fe}$ 箔を吸収体として線源速度のキャリブレーションを行った。メスバウアー分光測定では、異性体シフト、四極子相互作用、ゼーマン効果の3種類の相互作用が観測される。

天然に存在する Eu は ^{151}Eu (47.8 %) と ^{153}Eu (52.2 %) の二種類のみであり、その両方がメスバウアー核種である。線源の寿命が長く、ガンマ線エネルギーの小さい ^{151}Eu が通常は用いられる。本研究では線源として $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ を用いた。測定に用いた装置を Fig. 2.8 に示す。測定中は放射線の漏れを軽減するために鉛板で線源周囲を遮蔽している。測定の概略図を Fig. 2.7 に示す。線源中の ^{151}Sm が ^{151}Eu へと β^- 崩壊し ^{151}Eu の励起状態から γ 崩壊する時に放出する γ 線を分光に用いる。この時、 γ 線のエネルギーは $E_\gamma \sim 21.54 \text{ keV}$ と比較的低い。そのため、メスバウアー共鳴を測定するために十分な確率で反跳によるエネルギーの損失無しに γ 線が放出される。従って、線源を mm/s のオーダーの速度で振動させることによるドップラー効果によるエネルギー変調によって、試料中の ^{151}Eu 核の微視的な環境を測定することが可能になる。ドップラー速度 $v = 1.000 \text{ mm/s}$ あたりの変調のエネルギーの大きさ ΔE は、

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma = \frac{1.00}{2.998 \times 10^{11}} \cdot 21.54 \times 10^3 \simeq 7.185 \times 10^{-8} \text{ eV}, \quad (2.5)$$

である。

^{151}Eu の基底状態と第一励起状態のパラメーターを Table 2.1 に示す。 ^{151}Eu は基底状態と励起状態の間で原子核のパリティの変化が無い。

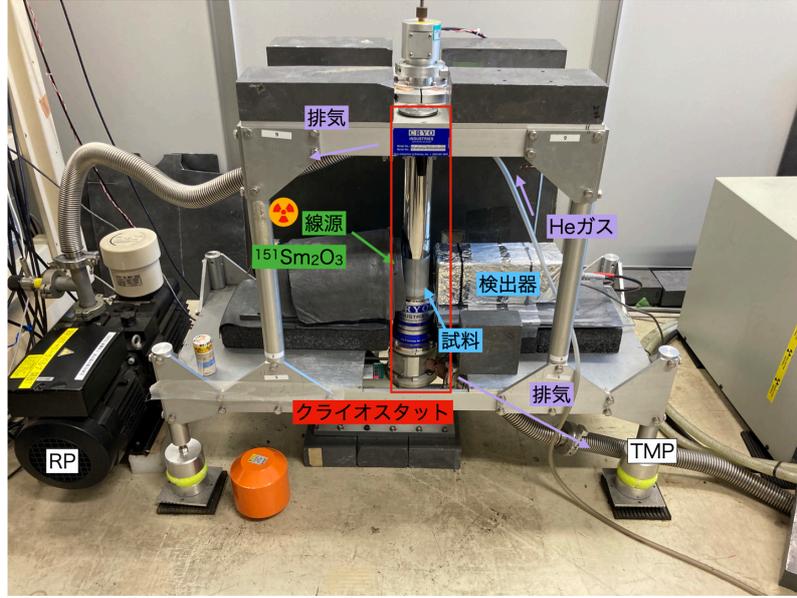
Figure 2.8. ^{151}Eu メスバウアー分光測定装置

Table 2.1. ^{151}Eu の基底状態と第一励起状態の原子核パラメーター.⁹⁸ Spin, Parity はそれぞれ核スピン量子数と原子核のパリティを表す. E は基底状態から計ったエネルギー準位の差, μ は核磁気モーメント, Q は核の電気四極子モーメントである. $1 \text{ barn} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$ である. $t_{1/2}$ は半減期を表す.

Spin	Parity	E (keV)	μ (μ_N)	Q (barn)	$t_{1/2}$ (ns)
5/2	+	0	3.4717	0.903	–
7/2	+	21.541418	2.591	1.28	9.6

2.4.1 磁気双極子遷移

^{151}Eu のメスバウアー分光ではガンマ線による原子核の磁気双極子遷移を測定する. 磁気双極子遷移は ^{151}Eu 原子核の基底状態と励起状態でパリティの変化がないことから禁制遷移である. 吸収体が粉末であると仮定をすると, その共鳴吸収の強度は,

$$Int. \propto \begin{pmatrix} I_f & L & I_i \\ m_f & m_i - m_f & -m_i \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 5/2 & 1 & 7/2 \\ m_f & m_i - m_f & -m_i \end{pmatrix}^2, \quad (2.6)$$

で与えられる.⁹⁹ ここで, 核スピン量子数を I , その磁気量子数を m , 多極子遷移量子数を L とした. メスバウアースペクトルは磁気双極子遷移を測定するので $L = 1$ である. 下付きの i, f は始状態と終状態を表す. この行列は Wigner-3j symbol として知られている. Eq. (2.6) が 0 でないためには $m_i - m_g = 0, \pm 1$ が必要で, これを満たす m_i と m_g の組み合わせは全部で 18 通り存在する. Eq. (2.6) の Wigner 係数の計算結果を次の Table 2.2 に示す.

計算の詳細は付録 A に示した。

Table 2.2. ^{151}Eu メスバウアー遷移の強度比. 空欄は遷移確率が 0 であることを表す.

m_i	m_f					
	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
7/2	21					
5/2	6	15				
3/2	1	10	10			
1/2		3	12	6		
-1/2			6	12	3	
-3/2				10	10	1
-5/2					15	6
-7/2						21

2.4.2 異性体シフト (Isomer shift)

異性体シフト δ は,

$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) [|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2], \quad (2.7)$$

で与えられる.¹⁰⁰ ただし, 励起状態と基底状態の原子核半径を R_e , R_g で表し, $\Delta R = R_e - R_g$, $R_e + R_g = 2R$ とした. $\Psi(0)$ は原子核位置での電子の波動関数を表す. 下付きの a, s は吸収体と線源を表す. Z は原子番号を表す. $\Delta R/R$ は原子核固有の値をもち, ^{151}Eu 核の場合 $\Delta R/R > 0$ である. つまり, 吸収体 (サンプル) の原子核位置での電子密度が増加するとアイソマーシフトは正の方向へシフトする. Eu イオンの価数が増加すると 4f 電子数は減少するため s 電子や $p_{1/2}$ 電子はより空間的に広がり, $|\Psi(0)|_s^2$ は減少し, アイソマーシフトは増加する. 典型的なアイソマーシフトを Fig. 2.9 に示す. 絶縁体と金属間化合物を比べると, 金属間化合物の方がアイソマーシフトが大きい傾向がある.

2.4.3 原子核電気四極子相互作用

核スピン I が 1 以上の原子核は電気四極子モーメントを持つ. 四極子モーメントは電場勾配と結合し, エネルギーの縮退が解ける. 主軸が z 軸の場合, 四極子ハミルトニアン \hat{H}_Q は,

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (2.8)$$

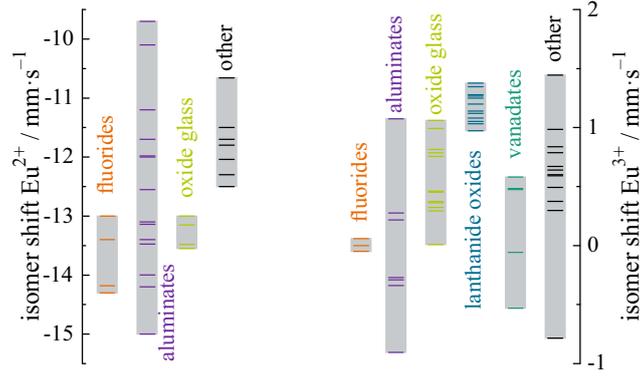


Figure 2.9. 典型的な ^{151}Eu 化合物のアイソマーシフト¹⁰¹. EuF_3 を基準とする. 古い文献 (Ref. [18] 等) はアイソマーシフトの基準が Eu_2O_3 であるため, $+1.037 \text{ mm/s}$ する必要がある.¹⁰² 金属間化合物の場合は絶縁体の場合よりやや大きな値となる.

で与えられる.¹⁰³ ここで, eq は z 軸方向の電場勾配, Q は核の四極子モーメント, η は非対称パラメーター, \hat{I}, \hat{I}_z は核スピン演算子とその z 成分, \hat{I}_+, \hat{I}_- は昇降演算子を表す. ^{151}Eu の基底状態と励起状態の核スピン量子数はそれぞれ, $I_g = 5/2$, $I_e = 7/2$ である. この時のエネルギー固有値は次の固有値方程式,

$$\left| \langle Im | \hat{H}_Q | Im' \rangle - \delta_{mm'} E \right| = 0, \quad (2.9)$$

の解として与えられる. ここで, m は核スピン量子数の z 成分を表す. 計算の詳細は A に示した. 計算の見通しをよくするため, 基底状態と励起状態の Eq. (2.8) の係数

$$\frac{e^2 q Q_g}{40} \equiv A, \quad \frac{e^2 q Q_e}{84} \equiv B, \quad (2.10)$$

を定義する. 基底状態の固有値方程式 Eq. (2.9) は,

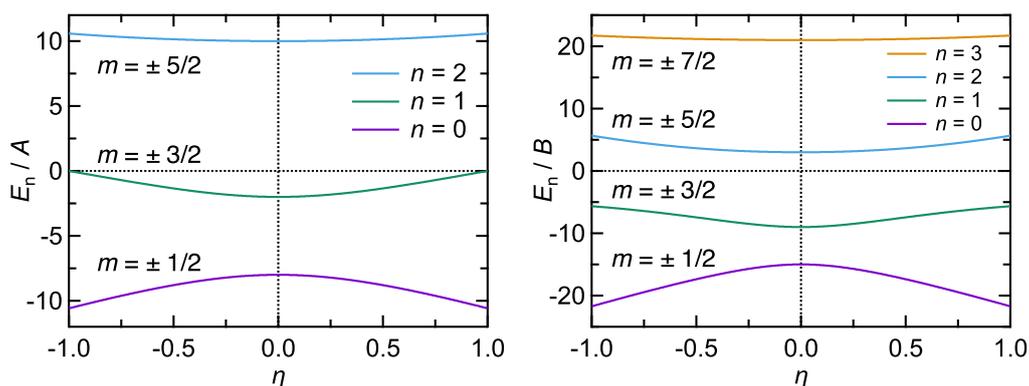
$$\left[E^3 - 28A^2(\eta^2 + 3)E + 160A^3(\eta^2 - 1) \right]^2 = 0, \quad (2.11)$$

となる. 励起状態の固有値方程式 Eq. (2.9) は,

$$\left[E^4 - 126B^2(\eta^2 + 3)E^2 + 1728B^3(\eta^2 - 1)E + 945B^4(\eta^2 + 3)^2 \right]^2 = 0, \quad (2.12)$$

となる. この固有値方程式 Eq. (2.11) と Eq. (2.12) の解をそれぞれ Fig. 2.10(a), (b) に示す.

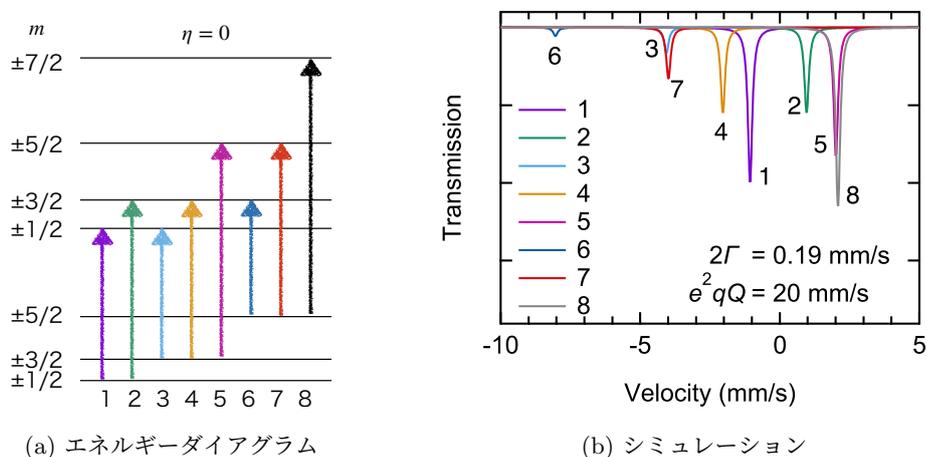
電場勾配が存在する場合の ^{151}Eu メスbauer スペクトルのシミュレーションとエネルギーダイアグラムを Fig. 2.11 に示す. 線幅は ^{57}Fe の自然幅 $2\Gamma = 0.19 \text{ mm/s}$, 非対称パラメーターは $\eta = 0$ としてスペクトルをシミュレーションした. ^{151}Eu は線幅が広いので, $e^2 q Q$ が大きい場合でもスペクトルは分裂しない. 一般に $e^2 q Q$ が存在するときにはスペクトルは非対称に広がる. 結晶構造の対称性が Tetragonal の場合, a 軸と b 軸は等価なため $\eta = 0$ となる.



(a) 基底状態の固有エネルギー

(b) 励起状態の固有エネルギー

Figure 2.10. 四重極相互作用エネルギー固有値



(a) エネルギーダイアグラム

(b) シミュレーション

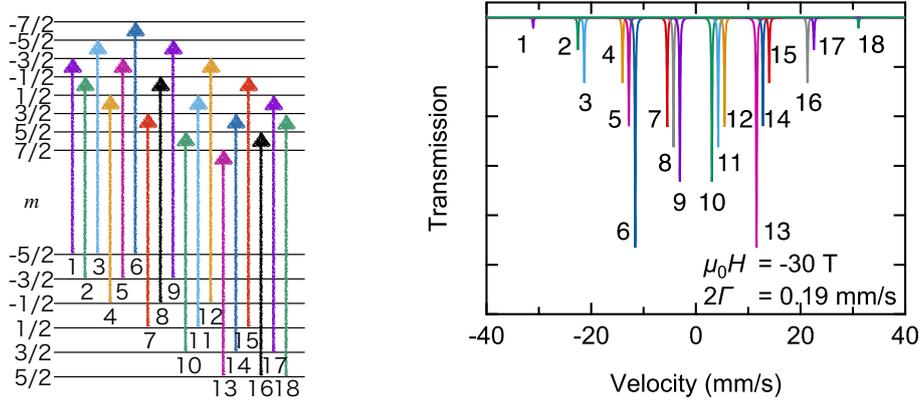
Figure 2.11. ^{151}Eu メスbauer分光の電場勾配が存在する場合のエネルギーダイアグラムとスペクトルのシミュレーション.

2.4.4 ゼーマン効果

核スピンを持つ原子核は磁場によってエネルギー準位がゼーマン分裂する. その時のハミルトニアン \mathcal{H}_Z は磁場の方向を z 軸とすると,

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\frac{\mu}{I} B_{\text{hf}} \hat{I}_z, \quad (2.13)$$

で与えられる. ここで, B_{hf} は原子核が感じる超微細磁場を表す. このハミルトニアン \mathcal{H}_Z は対角化されている. 従って, ^{151}Eu の Zeeman 分裂のエネルギーダイアグラムは次の Fig. 2.12 となる. 計算の詳細は A に示した.



(a) 磁場中の ^{151}Eu 原子核のエネルギーダイアグラム (b) $\mu_0 H = 30 \text{ T}$ の場合のメスbauerスペクトルのシミュレーション.

Figure 2.12. 超微細磁場を感じている ^{151}Eu 原子核のゼーマン効果

2.4.5 キャリブレーション

メスbauerスペクトルはドップラー速度に対する透過率として表される．生データはマルチチャンネルアナライザーのチャンネル数とカウントで得られるため，チャンネル数をドップラー速度に変換する必要がある．そこで，吸収位置が既知である ^{57}Fe を用いてドップラー速度のキャリブレーションを行う．測定する速度範囲を変更する度にキャリブレーションを行なった． α - ^{57}Fe の共鳴吸収位置を Table 2.3 に示す．ここではその一例である，キャリブレーションに用いたデータを Fig. 2.13 に示す．

線源を振動させているためベースラインは緩やかな曲線となる．最も線源と吸収体の距離が近い時にベースラインは最大となり，最も離れている時ベースラインは最小になる． ^{57}Fe の吸収位置は既知であるため，12本のローレンツ関数の重心のチャンネルを読み取ることによって，チャンネルと速度の対応がわかる．

Table 2.3. ^{57}Fe の室温での吸収位置^{104,105}

Peak No.	Velocity (mm/s)	Peak No.	Velocity (mm/s)
0	-5.3285	6	5.3285
1	-3.0835	7	3.0835
2	-0.8385	8	0.8385
3	0.8385	9	-0.8385
4	3.0835	10	-3.0835
5	5.3285	11	-5.3285

チャンネルと速度の関係を Fig. 2.14 に示す。Fig. 2.13 で得られた 12 本のローレンツ関数の重心をプロットし、それらを直線で最小二乗フィットすることで、チャンネルとドップラー速度の対応関係を得た。

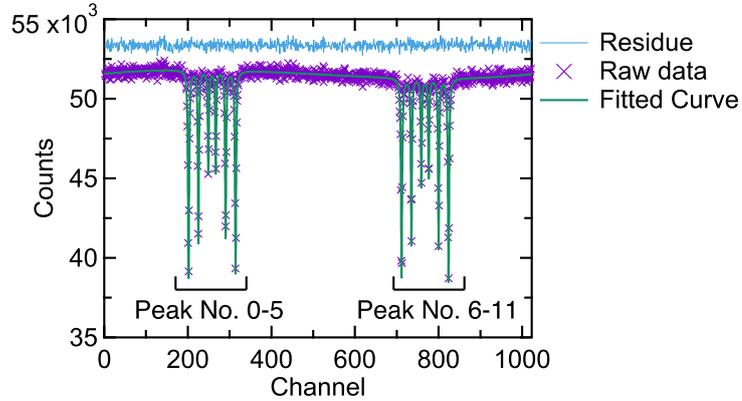


Figure 2.13. ^{57}Co 線源と $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ 箔を用いて室温で測定した、ドップラー速度のキャリブレーション用のデータ。ベースラインを多項式 (三次関数)、ピークを 12 本のローレンツ関数として最小二乗法フィッティングを行なった。

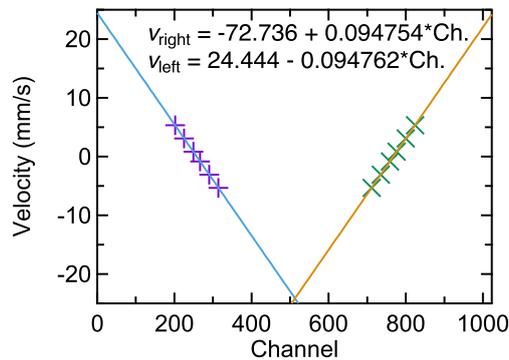


Figure 2.14. ドップラー速度とチャンネルの関係。Fig. 2.13 に示した 12 本のローレンツ関数の重心のチャンネル数をプロットし、最小二乗法で直線フィットをした結果を実線で示した。

第 3 章

Eu 電子状態の模型

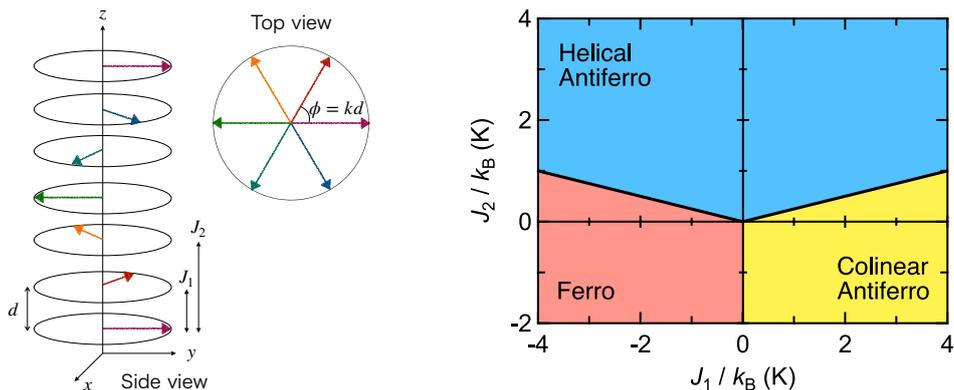
本研究で扱った, $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ は x の値によって Eu 副格子と Co/Ni 副格子がそれぞれ豊かな電子構造を示す. x の増加に伴って, Eu 副格子は RKKY 相互作用による螺旋型の局在電子磁性から, 近藤効果によって価数揺動状態の非磁性基底状態に移り変わる. この章ではそれぞれの磁気構造を解析する模型について簡潔に述べる.

3.1 J_0 - J_1 - J_2 模型

ThCr_2Si_2 構造を有する Eu^{2+} 化合物, EuCo_2P_2 ³¹, EuCo_2As_2 ^{38,106}, EuNi_2As_2 ¹⁰⁷, EuT_2Ge_2 (T : Co, Rh, Ir, Ni, Pd)⁷² は Eu スピンによる螺旋磁性を示す. このような螺旋磁性の解析にはよく J_0 - J_1 - J_2 模型が用いられる¹⁰⁸⁻¹¹⁰. この模型は, あるスピン \mathbf{S}_i と周囲のスピン \mathbf{S}_j の結合定数を J_{ij} としたハイゼンベルグ型のハミルトニアン,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j + g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (3.1)$$

からスタートする. この時, J_{ij} の符号が正の時は反強磁性相互作用を表し, 負の時は強磁性相互作用を表している. ここで, Fig. 3.1(a) のように, 磁気モーメントが螺旋またはサイクロイド状の伝搬ベクトル \mathbf{k} に対して垂直に磁気秩序していると仮定する. この時, 同じ層にある他のモーメントの交換相互作用の総和を J_0 と定義する. さらに, ある層のモーメントと, 2つの最近接層のうちの1つの全てのモーメントとの交換相互作用の総和を J_1 , 同様に次々近接層との相互作用の総和を J_2 と定義する.



(a) J_1 及び J_2 の定義. ここでは $\phi = \pi/3$ として (b) J_1 - J_2 磁気相図. J_1 と J_2 の値に応じて 3 つの領域に分けられる.

Figure 3.1. J_0 - J_1 - J_2 模型

3.1.1 J_1 - J_2 磁気相図

磁場 $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ の場合の, 全てのスピンの大きさが S のベクトルとした時の古典的なエネルギーは, Eq. (3.1) より,

$$E = \frac{S^2}{2} (J_0 + 2J_1 \cos \phi + 2J_2 \cos 2\phi), \quad (3.2)$$

となる. ここで, J_0 の値は ϕ の変化に無関係であり, 磁気構造に対して影響を与えないことがわかる. 安定な磁気構造を求めるために, $dE/d\phi = 0$ を解く.

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\phi} &= -S^2 \sin \phi (J_1 + 4J_2 \cos \phi) = 0, \\ \therefore \sin \phi &= 0, \quad \cos \phi = -\frac{J_1}{4J_2}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

$|\cos \phi| \leq 1$ の条件から, 螺旋磁気構造が安定なのは,

$$0 < J_2, \quad 0 \leq \frac{|J_1|}{4J_2} \leq 1, \quad (3.4)$$

の時である. よって, 磁気相図 Fig. 3.1(b) を得る.

3.1.2 無秩序相での磁化率の温度依存性

局在電子磁性の無秩序相の磁化率はよく知られているようにキュリーワイス則が成立する. つまり, 常磁性磁化率 $\chi(T)$ は弱磁場高温極限で,

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T - \theta_p)}, \quad (3.5)$$

となる。これは、全てのスピン \mathbf{S} が同一として、Eq. (3.1) を全てのスピンからの相互作用を平均場と近似することで得られる。サイト i のスピン \mathbf{S}_i による磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ は、

$$\boldsymbol{\mu}_i = -g\mu_B \mathbf{S}_i, \quad (3.6)$$

となる。従って、Eq. (3.1) に Eq. (3.6) を代入することで、磁場 \mathbf{H} 中に存在する $\boldsymbol{\mu}_i$ の受ける磁気的なエネルギー E_i は、

$$E_i = \frac{1}{2} \frac{1}{g^2 \mu_B^2} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \sum_j J_{ij} \boldsymbol{\mu}_j - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (3.7)$$

となる。Eq. (3.7) の第二項が $\boldsymbol{\mu}_i$ が磁場 \mathbf{H} から受けるエネルギーを表している。第一項を第二項と同様の表式で表せると仮定し、次の平均場 \mathbf{H}_{exch} を導入する。

$$\mathbf{H}_{\text{exch}} = -\frac{\mu}{g^2 \mu_B^2} \sum_j J_{ij}. \quad (3.8)$$

すると、Eq. (3.7) は平均場によって、

$$E_i = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}_{\text{exch}} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (3.9)$$

と書き表される。ここで、秩序変数 $\bar{\mu}$ を導入する。

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{g\mu_B S}. \quad (3.10)$$

$\bar{\mu}$ は規格化された磁気モーメントの平均を表すため、温度磁場依存性はブリルアン関数 $B_S(y)$ によって表される。従って、

$$\bar{\mu} = g\mu_B S B_S(y), \quad y = \frac{g\mu_B (\mathbf{H}_{\text{exch}} + \mathbf{H})}{k_B T}, \quad (3.11)$$

となる。 $B_S(y)$ はブリルアン関数で、

$$B_S(y) \equiv \frac{1}{2S} \left\{ (2S+1) \coth \left[(2S+1) \frac{y}{2} \right] - \coth \left(\frac{y}{2} \right) \right\}, \quad (3.12)$$

である。また、ワイス温度 θ_p を、

$$\theta_p = -\frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_j J_{ij}, \quad (3.13)$$

と定義すると、Eq. (3.10), Eq. (3.8), Eq. (3.12) を Eq. (3.11) に代入して磁気モーメント μ が従う自己無撞着方程式

$$\bar{\mu} = B_S \left(\frac{g\mu_B H}{k_B T} + \bar{\mu} \frac{3}{S+1} \frac{\theta_p}{T} \right), \quad (3.14)$$

を得る。ここで、ブリルアン関数 $B_S(y)$ を弱磁場高温極限 ($y \simeq 0$) としてテイラー展開し、

$$B_S(y) \simeq \frac{S+1}{3}y, \quad (3.15)$$

を Eq. (3.14) に代入し、Eq. (3.10) を用いると、

$$\frac{\mu}{H} = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T - \theta_p)}, \quad (3.16)$$

が得られる。従って、磁性イオンが N_A 個あるとすると、Eq. (3.5) が得られる。

3.1.3 秩序相での磁化率の温度依存性

J_0 - J_1 - J_2 模型の枠組みでは、螺旋秩序温度 $T \leq T_N$ 以下の磁化率 $\chi(T)$ は、

$$\frac{\chi_{ab}(T \leq T_N)}{\chi(T_N)} = \frac{(1 + \tau^* + 2f + 4B^*)(1 - f)/2}{(\tau^* + B^*)(1 + B^*) - (f + B^*)^2}, \quad (3.17)$$

となる。^{108,109} ここで、螺旋の伝搬ベクトルは c 軸方向で、 ab 面内でスピンの強磁性的に揃っている場合を仮定した。また、

$$B^* = 2(1 - f) \cos \phi [1 + \cos \phi] - f, \quad (3.18)$$

$$B'_S(y_0) \equiv \left. \frac{dB_S(y)}{dy} \right|_{y=y_0}, \quad f = \frac{\theta_p}{T_N}, \quad t = \frac{T}{T_N}, \quad \tau^* = \frac{(S+1)t}{3B'_S(y_0)}, \quad (3.19)$$

$$\bar{\mu}_0 = B_S(y_0), \quad y_0 = \frac{3\bar{\mu}_0}{(S+1)t}, \quad (3.20)$$

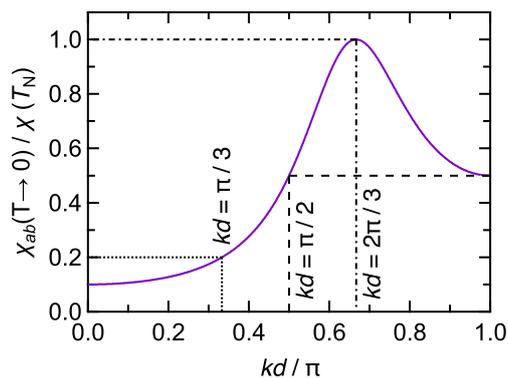
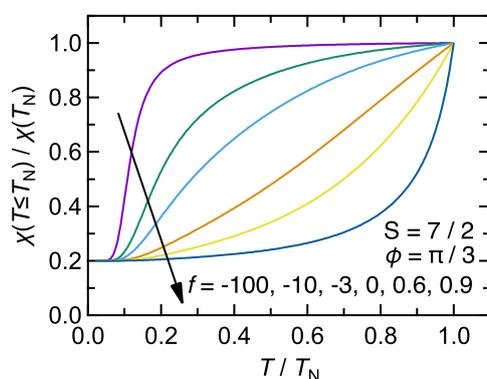
である。ただし、 θ_p はワイス温度、 S はスピン量子数である。Eu²⁺ の場合、 $S = 7/2$ である。この Eq. (3.17) による解析を行うプログラムを付録 B に記した。Eq. (3.17) は複雑な表式だが、 $T \rightarrow 0$ の極限を計算すると見通しが良い。 $T \rightarrow 0$ の時、 $\tau^* \rightarrow \infty$ なので、

$$\frac{\chi_{ab}(T \rightarrow 0)}{\chi(T_N)} = \frac{1}{2(1 + 2 \cos \phi + 2 \cos^2 \phi)}, \quad (3.21)$$

を得る。Eq. (3.21) をプロットしたものを Fig. 3.2 に示す。

Eq. (3.17)、Fig. 3.2 から分かることは、 $T \rightarrow 0$ の磁化率は ϕ にのみ依存し、 f に依存しない。つまり、磁化率 $\chi(0)/\chi(T_N)$ の値がわかれば、螺旋回転角 ϕ が求まることを意味する。しかし、 $\pi/2 \leq \phi \leq \pi$ の範囲では 2 通りの解があるため、中性子回折等の実験や仮定が必要となる。

また、Fig. 3.17 に $S = 7/2$ 、 $\phi = \pi/3$ と典型的な f を代入して計算した結果を Fig. 3.3 に示す。 f の値によって、転移温度以下の磁化率の振る舞いの変化していることがわかる。 f が大きい場合ほど、温度の低下によって速やかに磁化が減少する。

Figure 3.2. J_0 - J_1 - J_2 モデルの規格化された磁化率.Figure 3.3. J_0 - J_1 - J_2 による螺旋磁性相の磁化率の温度依存性.

Eq. (3.17) による解析の手順は次のようになる.

1. 自己無撞着方程式 Eq. (3.20) を解くことで $\bar{\mu}_0$ と y_0 の t 依存性を求める.
2. 常磁性磁化率をキュリーワイス則で解析し, T_N と θ_p を求める.
3. f, τ^* を求める.
4. Eq. (3.21) から ϕ を求める. この時, $0.5 \leq \phi \leq 1$ の場合には 2 通りの解があるため, 中性子等の実験と比較や仮定が必要がある.
5. f, τ^*, ϕ を Eq. (3.17) へ代入し, 磁化率の温度依存性を得る.

また, 実験的に測定した $\chi(0)/\chi(T_N)$, T_N , θ_p と,

$$\begin{cases} \cos \phi = -\frac{J_1}{4J_2} \\ T_N = -\frac{S(S+1)}{3k_B} [J_0 + 2J_1 \cos \phi + 2J_2 \cos(2\phi)], \\ \theta_p = -\frac{S(S+1)}{3k_B} (J_0 + 2J_1 + 2J_2) \end{cases} \quad (3.22)$$

によって, J_0, J_1, J_2 を決定できる.

3.2 ICF 模型

価数揺動を示す Eu 化合物を説明する模型である Inter-Configurational Fluctuation (ICF) 模型について述べる. ICF 模型とはその名前の通り, $4f^n$ (n : 整数) の二準位間のゆらぎによって価数揺動状態を説明するモデルである. 伝導電子と $4f$ 電子の混成効果は考慮されていなく, イオン極限の立場の模型である. ICF 模型は Yb, Ce, Eu 等の価数揺動系を取り扱う現象論的な模型として知られている. 特に, Eu 系は価数変化の幅が Ce, Yb 系より大きいいため励起準位のエネルギー E_{ex} の取り扱いが異なる場合がある. E_{ex} の取り扱いについてはこのセクションで詳しく述べる.

歴史的な背景としては, ICF 模型は金属中の磁性不純物問題で行われていた議論¹¹¹ をもとに, Bauminger *et al.* によって EuCu_2Si_2 の解析に用いられた.¹⁸ その後, Sales and Wohleben によって中間原子価 Yb 化合物の磁化率の温度依存性と Yb 価数の温度依存性の解析に用いられた模型である.¹¹² また, EuPd_2Si_2 の Eu 価数の温度変化による一次相転移が見つかり, このような急激な価数変化を説明するために Croft *et al.* によって励起エネルギー E_{ex} にパラメーター α を導入することが提案された.¹¹³

Eu^{3+} の電子配置は $4f^6$ であり, Hund 則から基底状態は 7F_0 の非磁性状態が期待される. しかし, 7F_J 状態のスピン軌道相互作用の大きさが $\lambda/k_B \sim 500$ K 程度であるため, 励起項 (${}^7F_1, {}^7F_2 \dots$) を無視できない. ICF 模型では Eu^{3+} の 7F_0 項を基底状態とする. Eu^{2+} の ${}^8S_{7/2}$ 項や Eu^{3+} の ${}^7F_1, {}^7F_2 \dots$ を励起状態とする.

ICF 模型では格子温度 T と価数揺らぎ温度 T_f の平均を有効温度 T^* として導入する.

$$T^* = \sqrt{T^2 + T_f^2}. \quad (3.23)$$

T_f は, 絶対零度でも価数揺らぎが残ることに対応しており, 全ての $4f$ サブレベルがエネルギー $k_B T_f$ の幅を持っていることを意味する. 外場 $\mu_0 H$ が印加された時, 分配関数 Z は,

$$Z = \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z + E_{\text{ex}}}{k_B T^*} \right] + \sum_{J=0}^3 \sum_{J_z=-J}^J \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z + E_J}{k_B T^*} \right], \quad (3.24)$$

で与えられる. ここで, E_{ex} は ${}^8S_{7/2}$ のエネルギーを表す. また, $4 \leq J$ 以上の高次項は無視する. Eq. (3.24) の第一項が Eu^{2+} を表し, 第二項が Eu^{3+} を表す. 従って, 二価の確率 $P_2(T)$ と三価の確率 $P_3(T)$ は,

$$P_2(T) = \frac{1}{Z} \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z + E_{\text{ex}}}{k_B T^*} \right], \quad (3.25)$$

$$P_3(T) = \frac{1}{Z} \sum_{J=0}^3 \sum_{J_z=-J}^J \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z + E_J}{k_B T^*} \right], \quad (3.26)$$

で与えられる。ここで、 g_J はランダウの g 因子、 $^8S_{7/2}$ のエネルギー E_{ex} に対して現象論的パラメーター α を導入する。

$$E_{\text{ex}} = E_0(1 - \alpha P_2). \quad (3.27)$$

α は 0 以上の定数である。この α の導入によって、磁場誘起の Eu 価数一次相転移等などが説明できるようになる。

3.2.1 ICF 模型による数値解析

P_2 に対する自己無撞着方程式 Eq. (3.25), Eq. (3.27) を、いくつかの E_0, T_f, α に対して計算した結果を Fig. 3.4 と Fig. 3.5 に示す。 $1 \leq \alpha$ の時、磁化が温度に対して一次相転移することが Fig. 3.4 からわかる。高温で P_2 が減少するのは $^7F_1, ^7F_2 \dots$ がより占有されるからである。

次に、温度を固定して磁場依存性について計算する。 $T = 0$ K の場合を考える。計算結果を Fig. 3.5 に示す。 Fig. 3.5 は α が大きい場合や T_f が小さい場合に一次相転移する傾向が見て取れる。 Fig. 3.4 と Fig. 3.5 を比較すると、 $\alpha = 0.6, 0.9$ の場合で温度に対して P_2 は二次相転移的だが、磁場に対して一次相転移する領域があることがわかる。この結果は実験事実を支持している。この ICF 模型によって $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ ¹¹⁴ や $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ¹¹⁵ の Eu 価数の磁場依存性や温度依存性が解析されている。

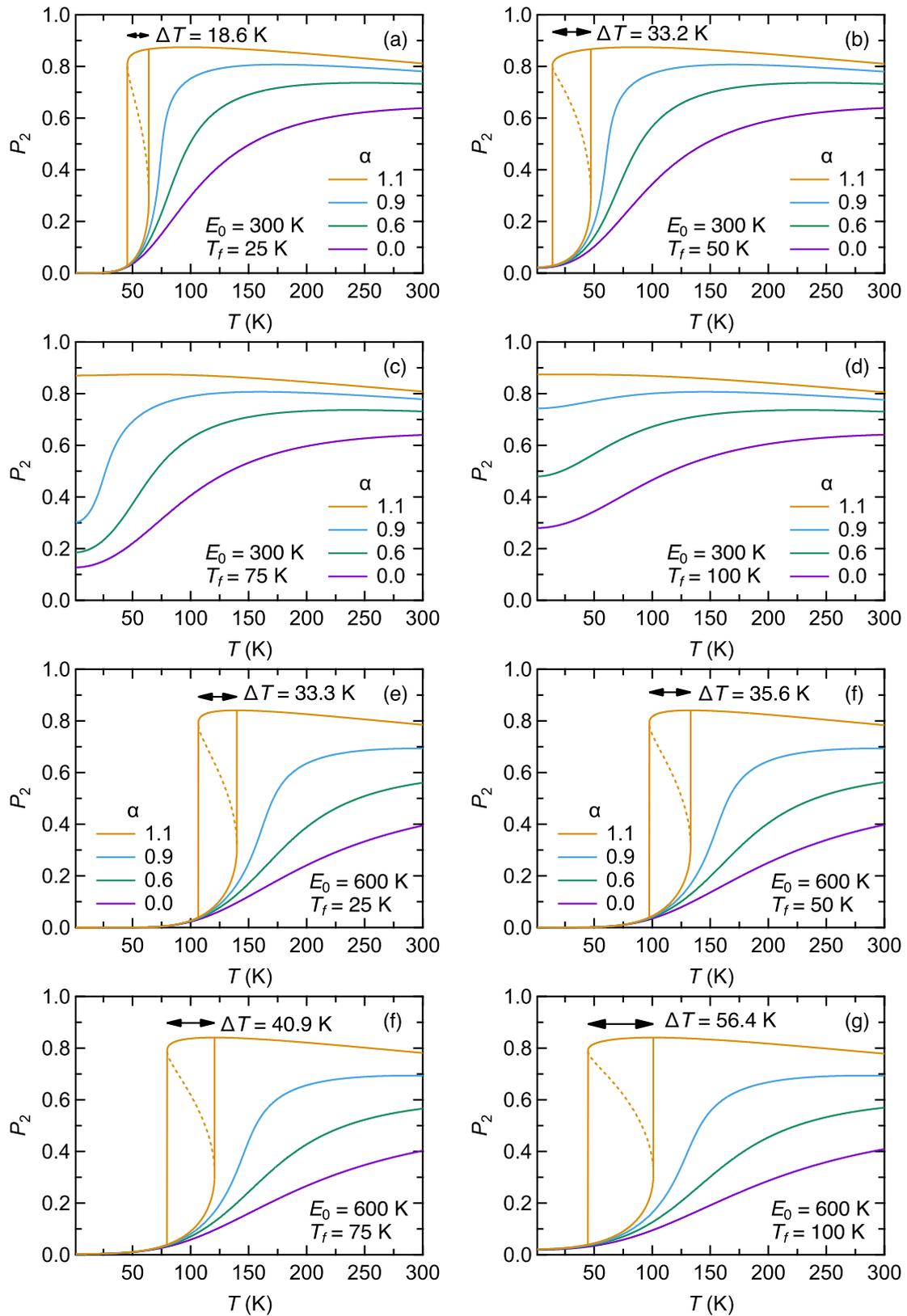
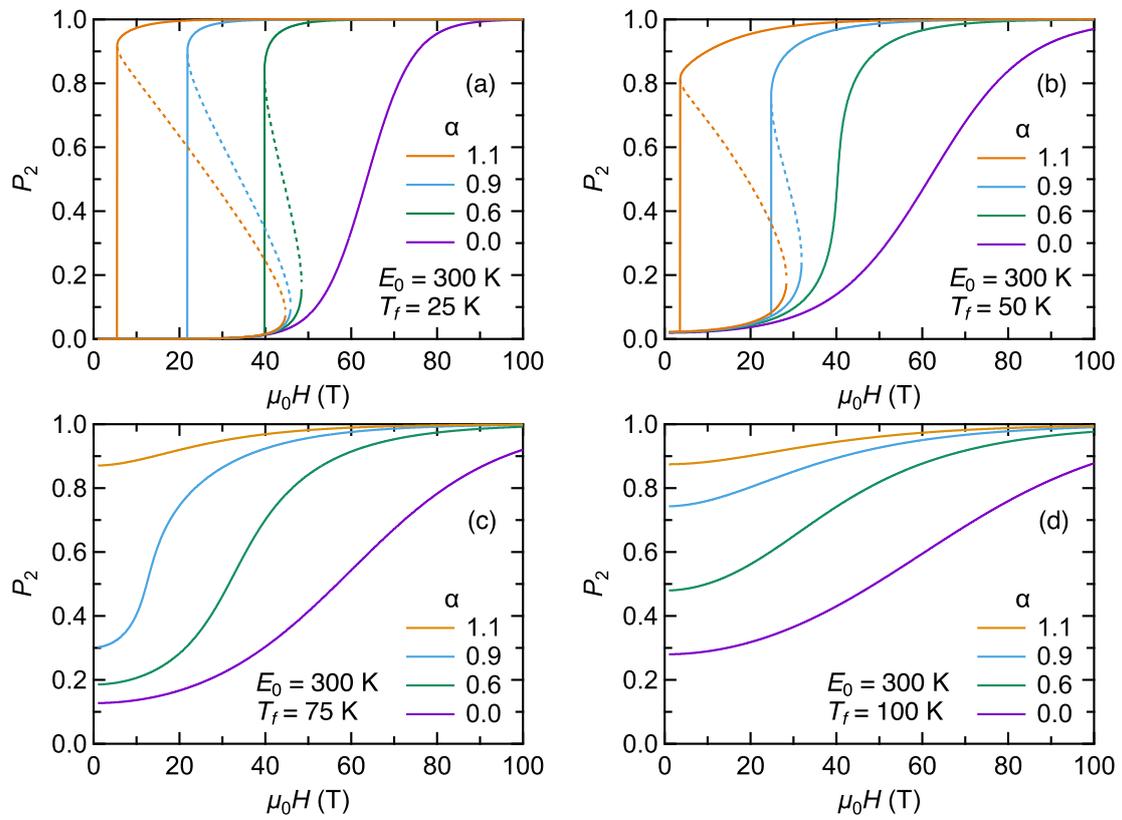


Figure 3.4. ICF 模型の数値計算結果. ($\mu_0 H = 0$ T).

Figure 3.5. ICF 模型の数値計算結果. ($T = 0$ K).

3.2.2 価数揺動系 Eu 化合物の磁化率

ICF 模型によって価数揺動系の Eu 化合物の帯磁率がどのように振る舞うのかを簡潔に述べる。二価 Eu は $^8S_{2/7}$ 状態で軌道モーメントを持たず、スピン $S = 7/2$ の局在モーメントとして振る舞う。軌道は凍結しており、第一励起状態はスピンを反転させた $J = S = 5/2$ だが、パウリ原理によって非常に高いエネルギー準位となるため無視できる。しかし、三価 Eu は基底状態は 7F_0 であるので励起項を無視できない。Eu³⁺ の磁化率 χ_3 はヴァンヴレック項による補正を受けて、

$$\chi_3(T) = \frac{N}{Z} \sum_J \left[\frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} + \alpha_J \right] (2J+1) \exp \left[-\frac{E_J}{k_B T} \right],$$

$$\alpha_J = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F_J}{E_J - E_{J-1}} \right],$$

$$F_J = \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]}{J},$$
(3.28)

となる。¹¹⁶ ここで、 N は磁性イオンの個数である。

Eu³⁺ が完全に自由なイオンとした場合の磁化率の温度依存性の計算結果を示す。スピン軌道相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_{SO} は、

$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$
(3.29)

で与えられる。スピン軌道相互作用は小さく LS 結合が成り立つとする。この時、エネルギー固有値 E_J は、

$$E_J = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$
(3.30)

Eq. (3.30) を Eq. (3.28) に代入して、いくつかの λ で計算した結果を示す。

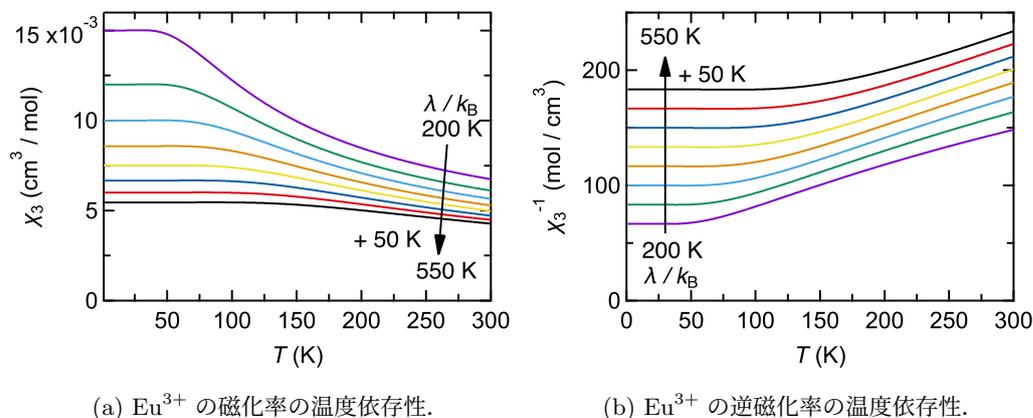


Figure 3.6. Eu³⁺ のヴァンヴレック常磁性

二価 Eu の磁化率は, Eq. (3.28) に $J = 7/2$, $\alpha = 0$ を代入したものとなる. 価数揺動状態の Eu 磁化率の温度依存性は, Eq. (3.25), Eq. (3.26), Eq. (3.28) より,

$$\chi(T) = P_2(T)\chi_2(T) + P_3(T)\chi_3(T), \quad (3.31)$$

で与えられる.

3.2.3 異性体シフトによる Eu 価数の見積もり

価数揺動状態の Eu は Eu^{2+} - Eu^{3+} 間の電荷移動によって中間的な価数状態となる. この時, Eu^{2+} - Eu^{3+} 間の電荷移動が ^{151}Eu メスバウアー効果の時間窓より十分速く, 内部磁場や電場勾配の効果を見捨てる場合はメスバウアースペクトルは 1 本のピークとして観測される. しかし, 価数ゆらぎのタイムスケールがメスバウアー効果の時間窓 ($\sim 10^{-8}$) に抵触する場合, 2 価成分と 3 価成分の 2 本の独立したピークとして観測される.

典型的な例として Eu_3S_4 がよく知られている.^{117,118} Eu_3S_4 は価数ゆらぎのタイムスケール τ が温度によって大きく時間変化し, $T = 300 \text{ K}$ では $\tau = 8.5 \times 10^{-11} \text{ s}$ であるのに対し, $T = 200 \text{ K}$ では $\tau = 3.5 \times 10^{-8} \text{ s}$ と ^{151}Eu メスバウアー分光の研究で報告されている. そのため, 室温のメスバウアースペクトルは 1 本のピークのみ観測されるが, 200 K では明確に 2 本のピークに分裂する. 他のよく知られた Eu 価数揺動系化合物 $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ は, 結晶学的に Eu サイトは 1 つしかないにもかかわらず, Eu メスバウアースペクトルには 2 価成分と 3 価成分の 2 本のピークが観測される.¹⁵ これは, 価数ゆらぎのタイムスケールがメスバウアー効果の時間窓と同程度, または遅いことを意味している. また, EuNi_2P_2 は価数ゆらぎが十分速いため低温まで 1 本のピークのみが観測される.^{43,44}

価数ゆらぎのタイムスケールが十分短い時, ICF 模型の枠組みではスペクトル全体のプロファイルを再現することは出来ないがスペクトルの重心の温度変化を説明できる. この時, アイソマーシフトの温度変化の起源が Eu 価数の変化だと仮定して解析を行う. 二価のアイソマーシフトと三価のアイソマーシフトをそれぞれ δ_2, δ_3 とする. 従って, アイソマーシフトの温度変化 $\delta(T)$ は, Eq. (3.25), Eq. (3.26) より,

$$\delta(T) = \delta_2 P_2(T) + \delta_3 P_3(T), \quad (3.32)$$

となる. ここで, δ_2, δ_3 を正確に見積もることは現実的に困難であるため, 何らかの仮定が入る場合が多い.

価数揺動を示す希土類イオンは Ce, Sm, Eu, Yb が上げられるが, 価数温度変化をメスバウアー効果で測定可能なのは ^{149}Sm と ^{151}Eu のみである. Ce は原子核の第一励起状態のエネルギーが非常に高い. そのため, 無反跳でガンマ線が放出される確率が非常に低くメ

スパウアー効果を観測することは出来ない。Yb も同様に原子核の励起状態のエネルギーが高いため、低温でしか測定が出来ない。

価数温度変化を測定可能な ^{149}Sm は十分無反跳分率が大きいが、自然幅 $2\Gamma = 1.7 \text{ mm/s}$ に対して $|\delta_2 - \delta_3| \sim 1 \text{ mm/s}$ なので正確な価数見積もりは困難である。しかしながら、 ^{151}Eu 原子核は自然幅 $2\Gamma = 1.3 \text{ mm/s}$ に対して二価と三価の異性体シフトの差が $|\delta_2 - \delta_3| \sim 10 \text{ mm/s}$ と非常に大きい。そのため、 ^{151}Eu の異性体シフトの温度変化は他の希土類元素と比較して非常に正確に測定することが可能で、Eu 電子状態を探る重要な測定となる。

第 4 章

実験結果と考察

4.1 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)

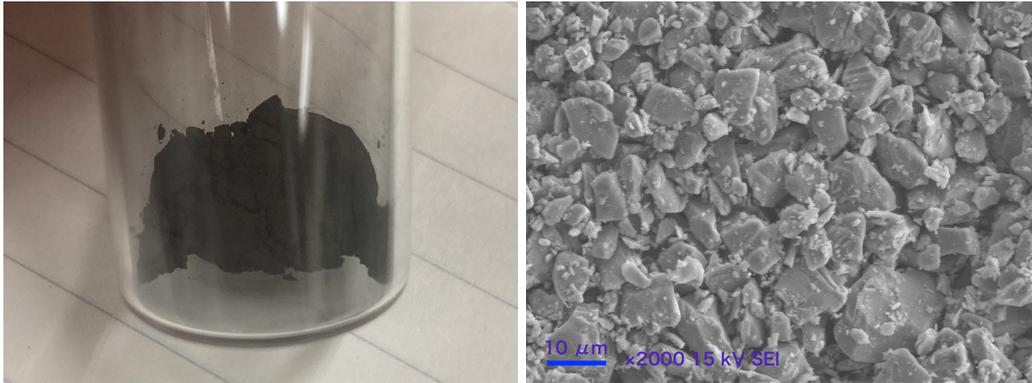
4.1.1 試料合成

多結晶試料

合成した多結晶試料は石英管から取り出し，速やかに塩酸で洗浄した．濃度 18%塩酸 40 mL をビーカーに汲み取り，ペレットのまま塩酸に浸した．ペレット表面から激しく泡が吹き出し，爆発音を発しながら塩酸表面で発火した．泡の発生が落ち着いた後，塩酸を取り除き再び酸処理を行なった．合計で 30 分程度塩酸で洗浄した．乾燥させ，めのう乳鉢で粉碎し保管した．色は濃いグレー（黒に近い）で非常に脆く簡単に粉碎できる．どの x でも外見に明確な違いはなかった． $x = 0.25$ の試料の外見と電子顕微鏡の二次電子像 (SEI: Secondary electron image) を Fig. 4.1 に示す．SEI 像から見積もった多結晶試料の粒径は 1-10 μm 程度である．

単結晶

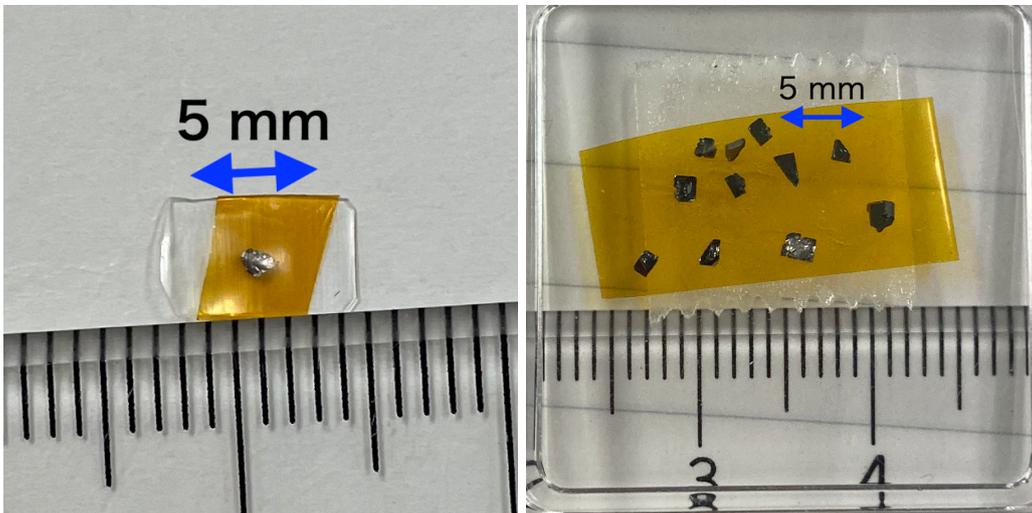
Sn フラックス法で合成した試料は，塩酸で Sn を化学的に取り除いた．18%塩酸 40 mL に Sn マトリックスを入れ，全体で 1 日ほど時間をかけて Sn を完全に取り除いた．塩酸は 4 回取り替え，1 回の合成で 200 mL 程度使用した．得られた単結晶試料はプレート状で金属光沢があり色は黒であった．プレートの厚みはさまざま最大で 0.8 mm 程度であった． EuCo_2P_2 より EuNi_2P_2 の方が大型な単結晶が得られた．得られた試料の写真を Fig. 4.2 に示す．



(a) 多結晶試料の写真

(b) 電子顕微鏡の SEI 像 (2000 倍)

Figure 4.1. 多結晶試料の外見.



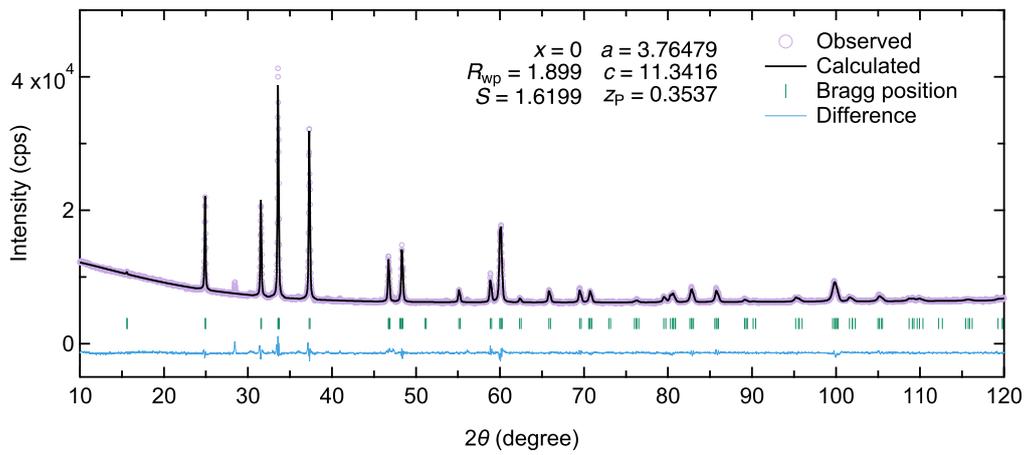
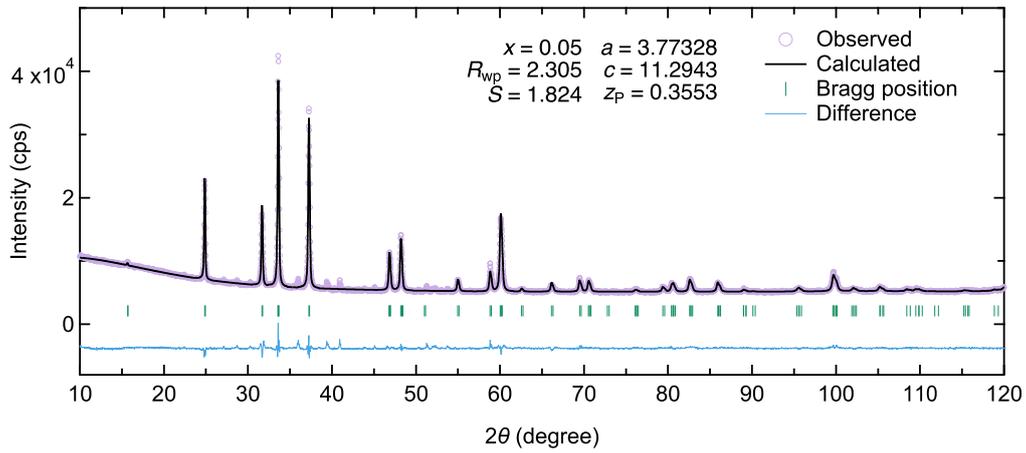
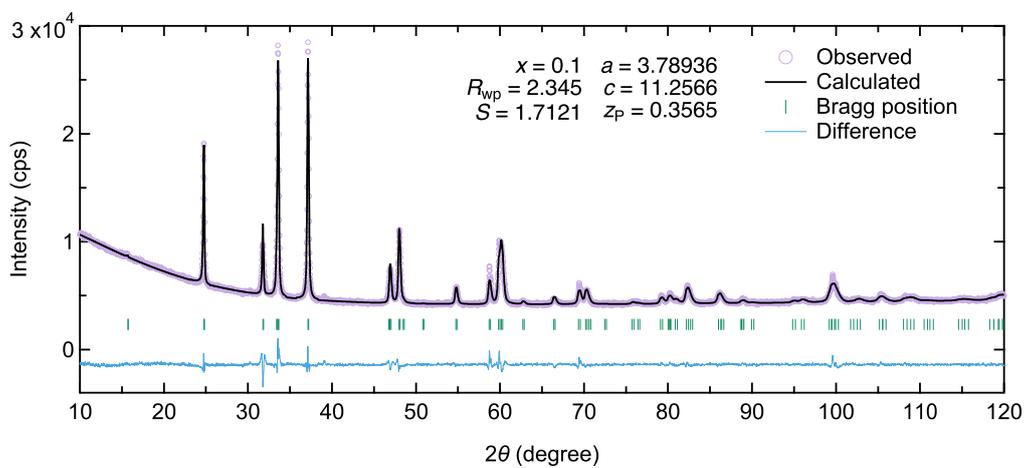
(a) EuCo_2P_2

(b) EuNi_2P_2

Figure 4.2. 単結晶試料の外見

4.1.2 構造解析

得られた $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の粉末 XRD 回折パターンをリートベルト解析した. 結果を以下に列挙する. $x = 0$ (Fig. 4.3), $x = 0.05$ (Fig. 4.4), $x = 0.1$ (Fig. 4.5), $x = 0.15$ (Fig. 4.6), $x = 0.2$ (Fig. 4.7), $x = 0.25$ (Fig. 4.8), $x = 0.3$ (Fig. 4.9), $x = 0.35$ (Fig. 4.9), $x = 0.4$ (Fig. 4.11), $x = 0.5$ (Fig. 4.12), $x = 0.6$ (Fig. 4.13), $x = 0.7$ (Fig. 4.14), $x = 0.8$ (Fig. 4.15), $x = 0.9$ (Fig. 4.16), $x = 1$ (Fig. 4.17). また, 精密化した結晶構造パラメーターを Table 4.1 に示す.

Figure 4.3. $x = 0$ のリートベルト解析結果Figure 4.4. $x = 0.05$ のリートベルト解析結果Figure 4.5. $x = 0.1$ のリートベルト解析結果

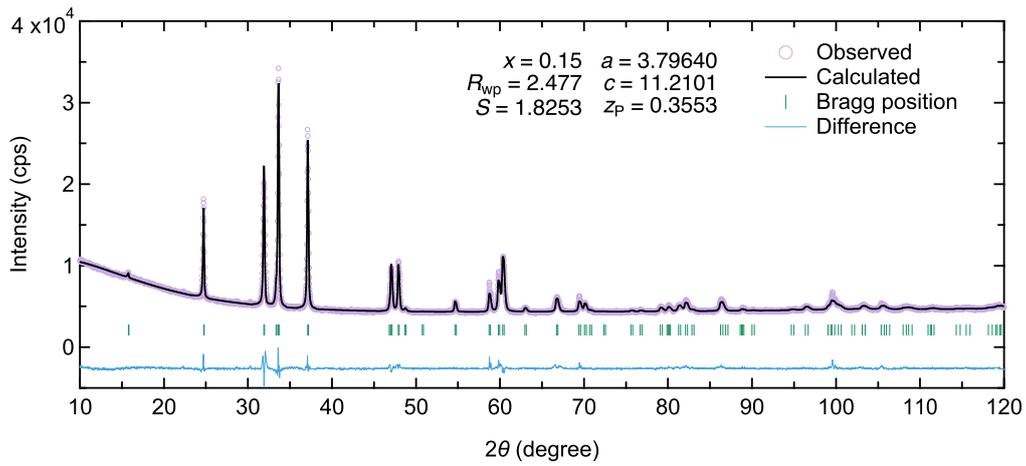


Figure 4.6. $x = 0.15$ のリートベルト解析結果

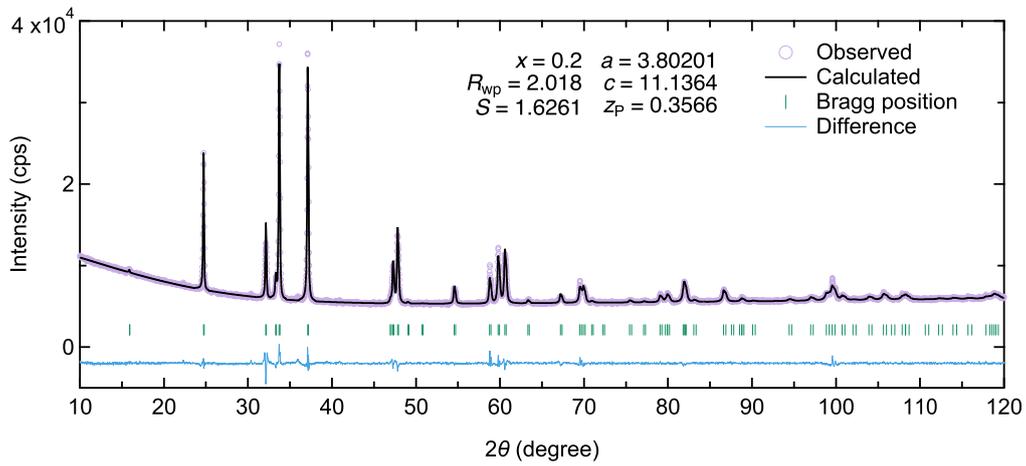


Figure 4.7. $x = 0.2$ のリートベルト解析結果

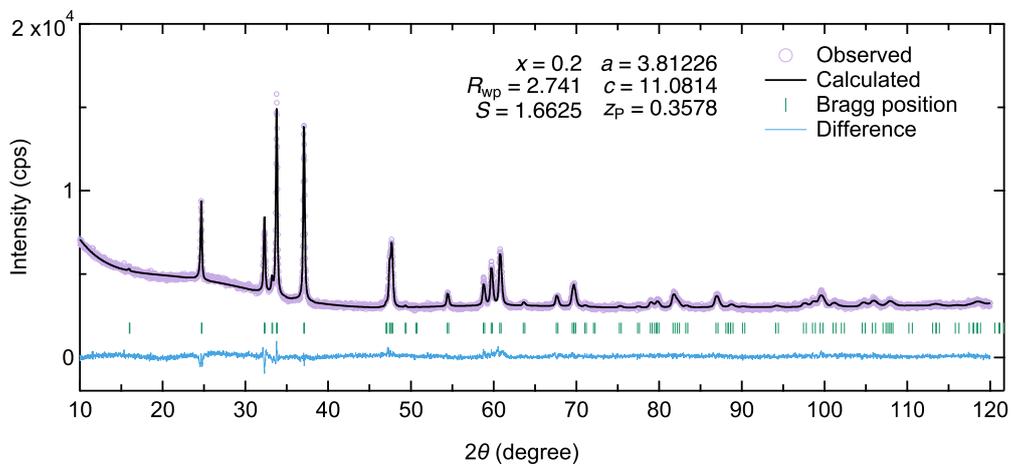
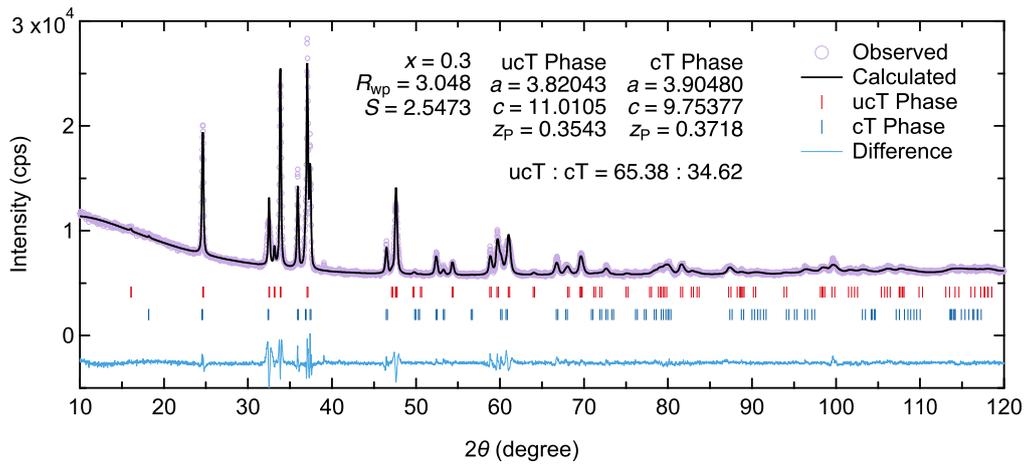
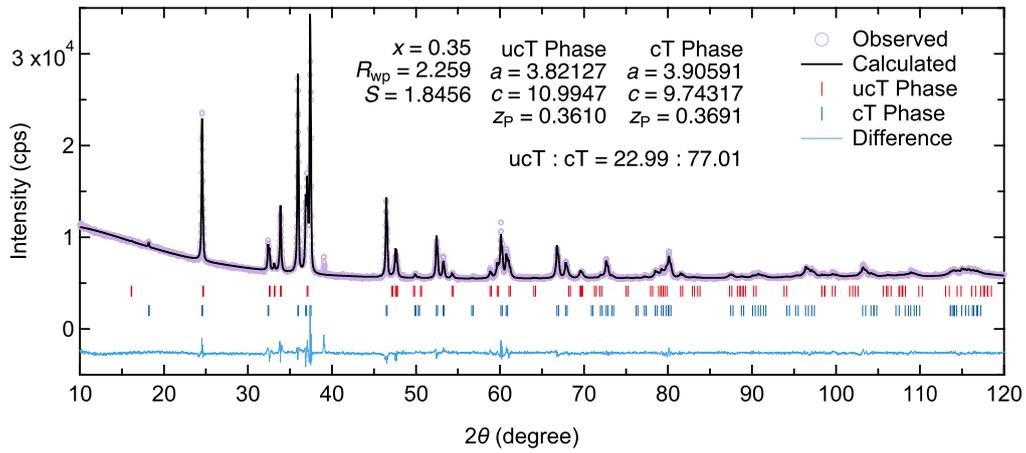
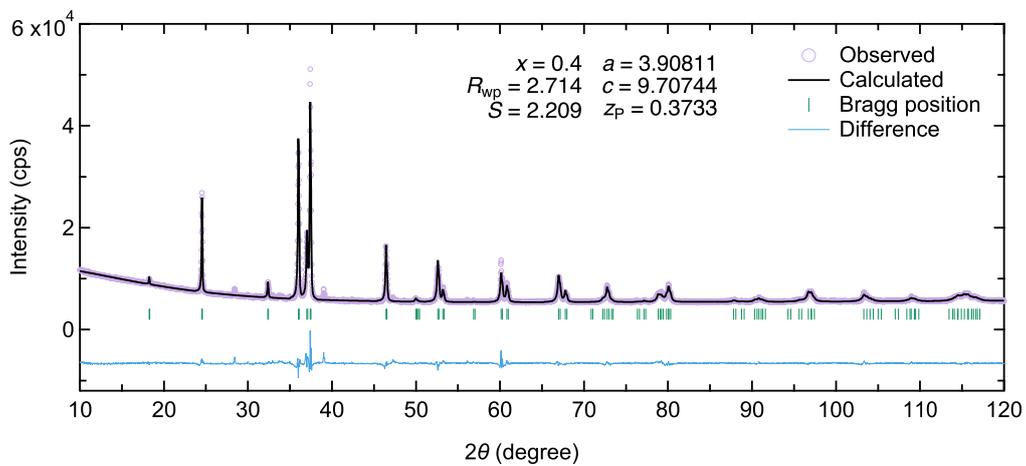


Figure 4.8. $x = 0.25$ のリートベルト解析結果

Figure 4.9. $x = 0.3$ のリートベルト解析結果Figure 4.10. $x = 0.35$ のリートベルト解析結果Figure 4.11. $x = 0.4$ のリートベルト解析結果

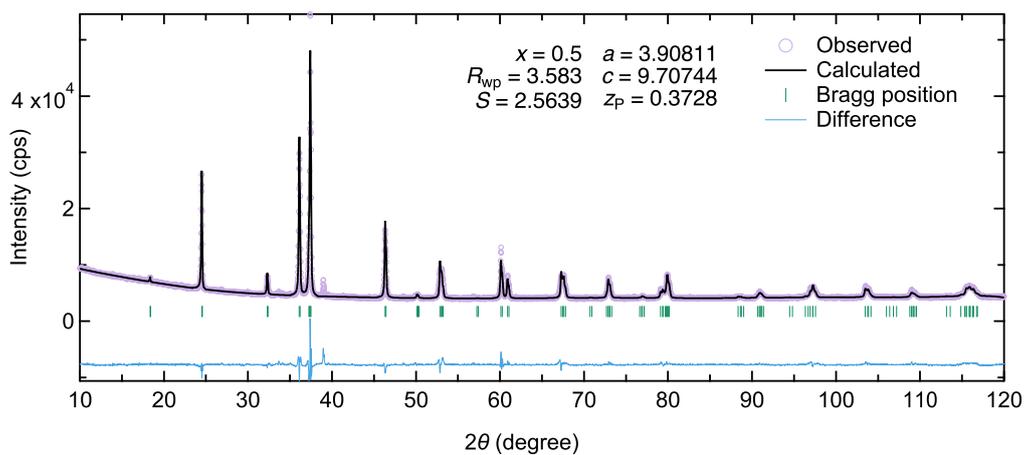


Figure 4.12. $x = 0.5$ のリートベルト解析結果

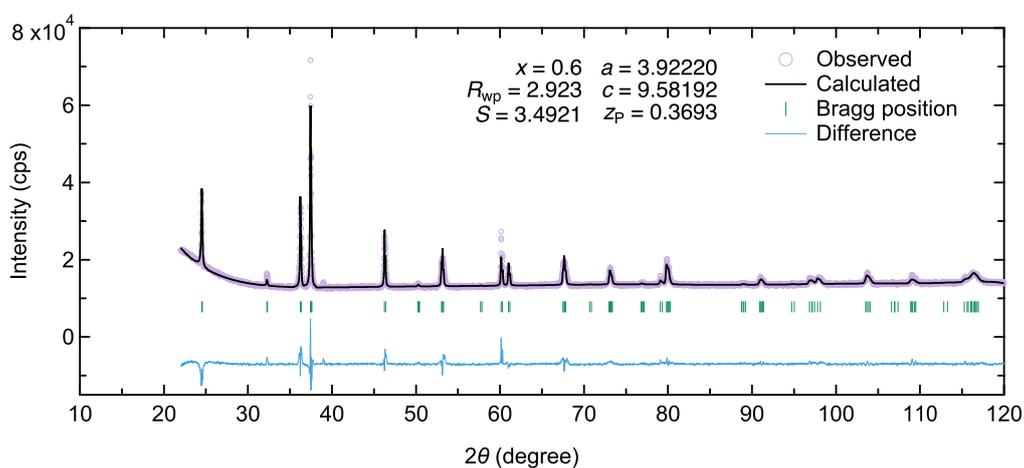


Figure 4.13. $x = 0.6$ のリートベルト解析結果

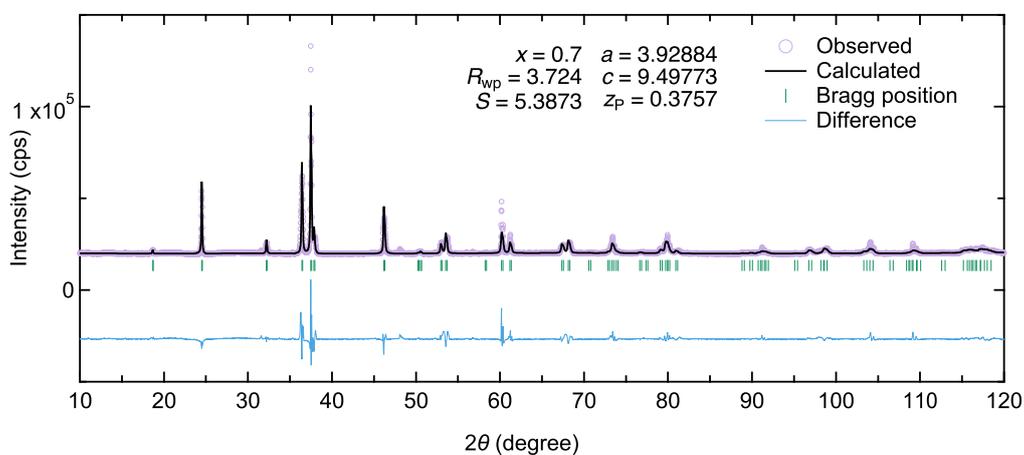


Figure 4.14. $x = 0.7$ のリートベルト解析結果

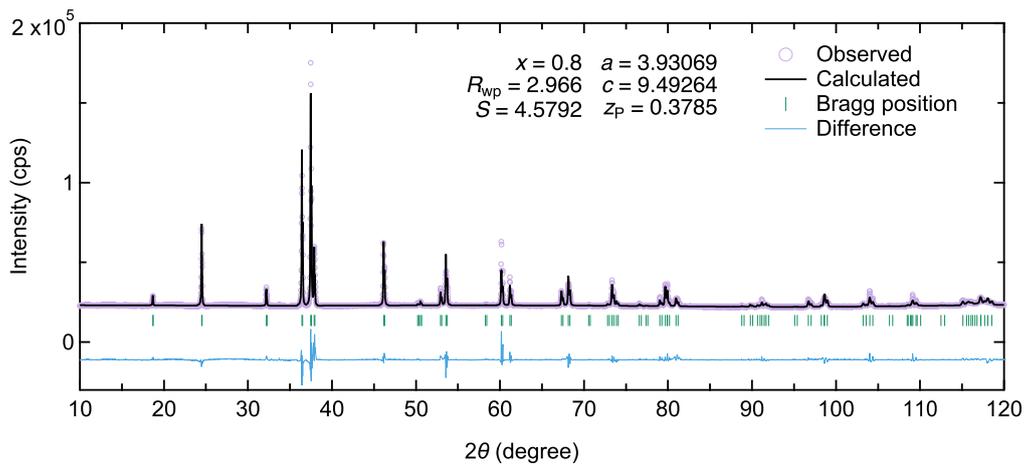
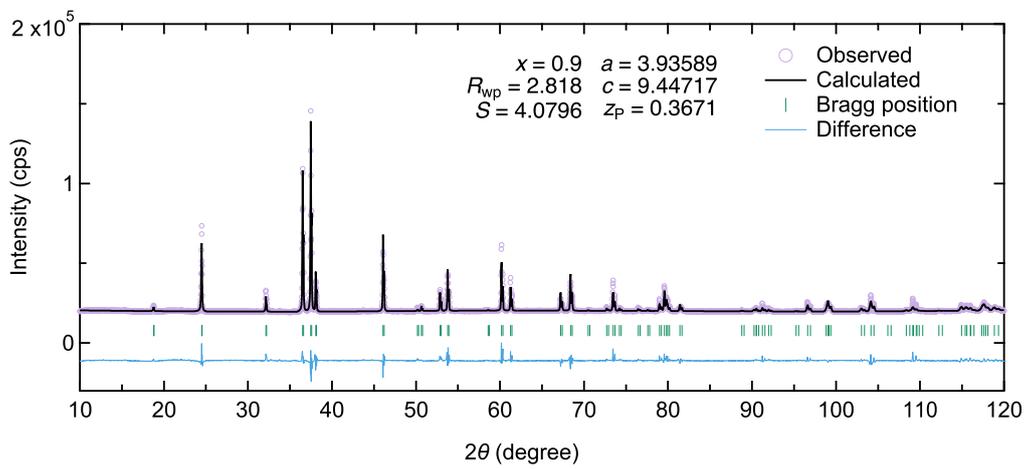
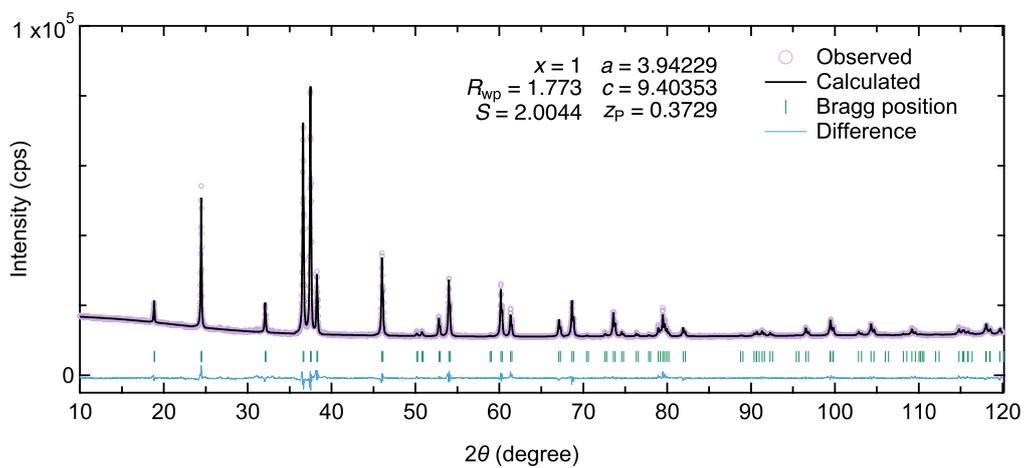
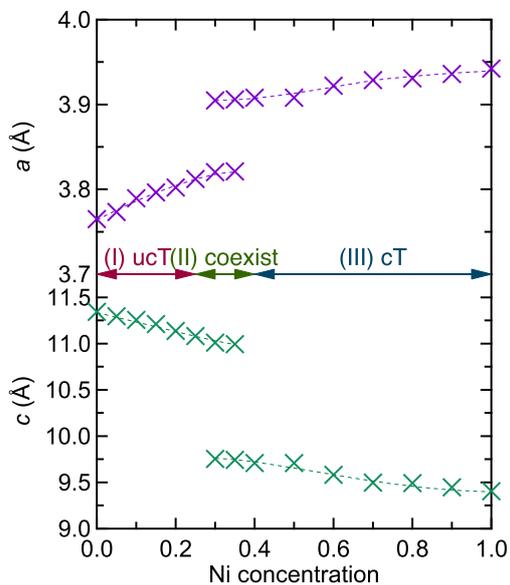
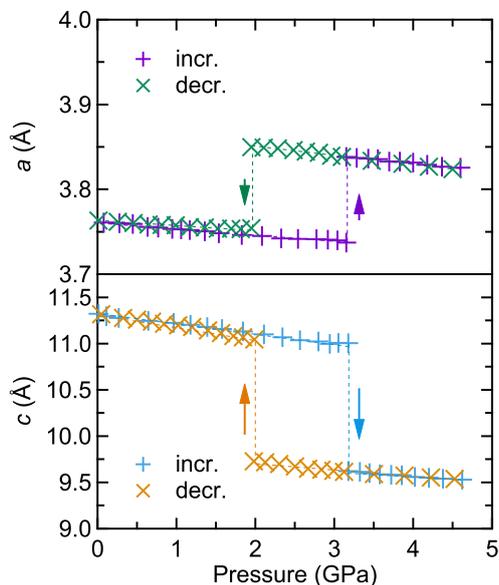
Figure 4.15. $x = 0.8$ のリートベルト解析結果Figure 4.16. $x = 0.9$ のリートベルト解析結果Figure 4.17. $x = 1$ のリートベルト解析結果

Table 4.1. リートベルト法によって精密化した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の結晶構造パラメーター. x は仕込み比を表し, 格子定数 a , c の値と格子定数比 c/a と単位胞体積 $V (= a^2c)$ を示した. z_{P} は P 原子の z 座標である. Figure 4.19(a) に結晶構造を示した. 空間群: $I4/mmm$ (No. 139). Eu: $2a$ site (0,0,0). Co/Ni: $4d$ site (0, 1/2, 1/4). P: $4e$ site (0, 0, z_{P}).

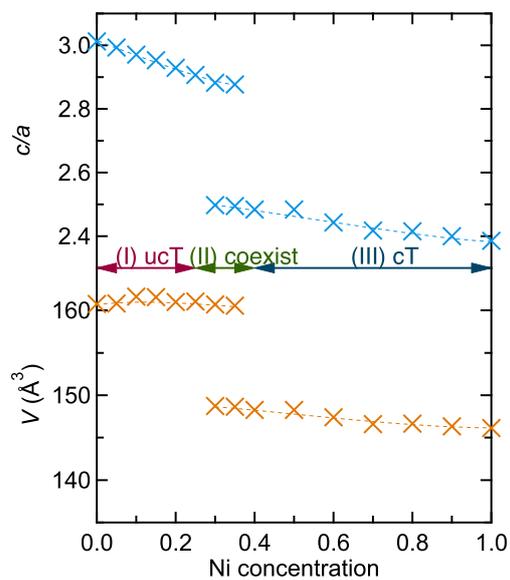
x	a (Å)	c (Å)	z_{P}	c/a	V (Å ³)	P-P (Å)	Eu-P (Å)	Eu- Tm (Å)	Tm - Tm (Å)	S	R_{wp}
0	3.765	11.34	0.354	3.013	160.8	3.319	3.137	3.403	2.662	1.620	1.899
0.05	3.773	11.29	0.355	2.993	160.8	3.269	3.129	3.396	2.668	1.824	2.305
0.1	3.789	11.26	0.357	2.971	161.6	3.231	3.129	3.393	2.679	1.712	2.345
0.15	3.796	11.21	0.355	2.953	161.6	3.244	3.136	3.385	2.684	1.825	2.477
0.2	3.802	11.14	0.357	2.929	161.0	3.194	3.127	3.371	2.688	1.626	2.018
0.25	3.812	11.08	0.358	2.907	161.0	3.152	3.122	3.363	2.696	1.663	2.741
0.3	3.82	11.01	0.354	2.882	160.7	3.208	3.142	3.351	2.701	2.547	3.048
0.3	3.905	9.754	0.372	2.498	148.7	2.501	3.031	3.124	2.761	2.547	3.048
0.35	3.821	10.99	0.36	2.877	160.5	3.057	3.104	3.347	2.702	1.846	2.259
0.35	3.906	9.743	0.369	2.494	148.6	2.551	3.042	3.122	2.762	1.846	2.259
0.4	3.908	9.707	0.373	2.484	148.3	2.46	3.025	3.116	2.763	2.209	2.714
0.5	3.908	9.707	0.373	2.484	148.3	2.47	3.027	3.116	2.763	2.564	3.583
0.6	3.922	9.582	0.369	2.443	147.4	2.505	3.043	3.096	2.773	3.492	2.923
0.7	3.929	9.498	0.376	2.417	146.6	2.361	3.019	3.082	2.778	5.387	3.724
0.8	3.931	9.493	0.379	2.415	146.7	2.307	3.009	3.081	2.779	4.579	2.966
0.9	3.936	9.447	0.367	2.4	146.3	2.511	3.053	3.074	2.783	4.080	2.818
1	3.942	9.404	0.373	2.385	146.1	2.39	3.033	3.068	2.788	2.004	1.773



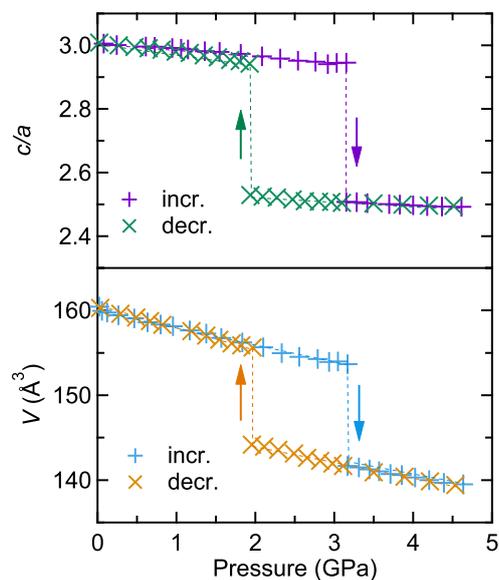
(a) $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数 a , c .



(b) EuCo_2P_2 の格子定数 a , c の圧力依存性.²⁴



(c) $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数比 c/a と単位胞体積 $V (= a^2c)$.



(d) EuCo_2P_2 の格子定数比 c/a と単位胞体積 $V (= a^2c)$ の圧力依存性.²⁴

Figure 4.18. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数と EuCo_2P_2 の圧力効果.

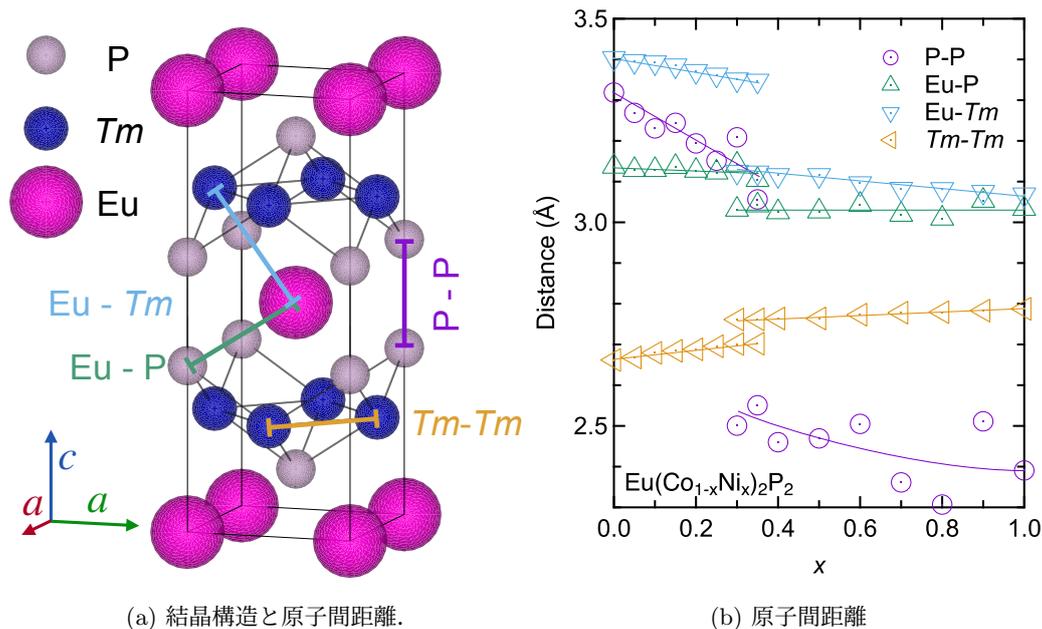


Figure 4.19. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の結晶構造と原子間距離.

Table 4.1 に示した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数 a , c の変化と, EuCo_2P_2 の静水圧による圧力効果の結果を合わせて Fig. 4.18 に示す. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数の振る舞いは過去の報告とコンシステントであった.⁷³ $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の格子定数は $x = 0.3$ 付近で不連続に変化する. 格子定数の振る舞いから, x に対して次の 3 つの領域に分けて考える. (I) ucT ($0 \leq x < 0.25$), (II) 二相共存 ($0.25 \leq x < 0.4$), (III) cT 相 ($0.4 \leq x \leq 1$). (II) の領域で見られた不連続変化を除いて, 格子定数は Ni 置換に対して滑らかに変化している.

得られた結果は EuCo_2P_2 の圧力効果の結果²⁴ と類似している. 特に, c 軸の変化は非常に似ている. Ni 置換による化学圧力効果では常圧なので原子が ab 面で緩和することができるため, a 軸の振る舞いは異なる. Ni 置換による格子定数の変化から, 化学圧力は静水圧ではなく一軸性の圧力と同様の効果が期待される.

(II) の二相共存領域でもヴェガード則に従って格子定数が有意に変化していることは重要である. 通常, 固溶限界に達した時それ以上原子は固溶しないため, 格子定数の変化はヴェガード則から外れ始める. しかし, 今回得られた結果は格子定数は変化し続けるため合成方法の改良によって単相試料が得られる領域が増える可能性を示している.

リートベルト解析によって精密化した原子間距離を Fig. 4.19 に示す. 面間の P-P 距離が ucT-cT 構造転移によって劇的に収縮していることがわかる. 関連物質の $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ ¹¹⁹ と $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ¹²⁰ の構造解析によると, これらのアルカリ土類系でも x の増加に伴って, 滑らかに ucT 構造から cT 構造へ変化する. ucT-cT 構造転移は二次相転移的で滑らかに格子定数が変化する. しかし, c 軸長は大きく収縮し, 面間 P-P ダイマーの形成は P-P 距

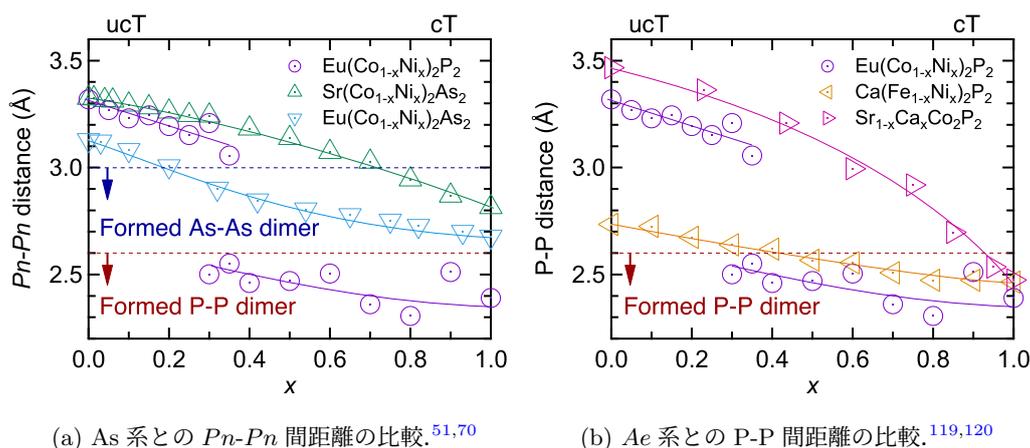
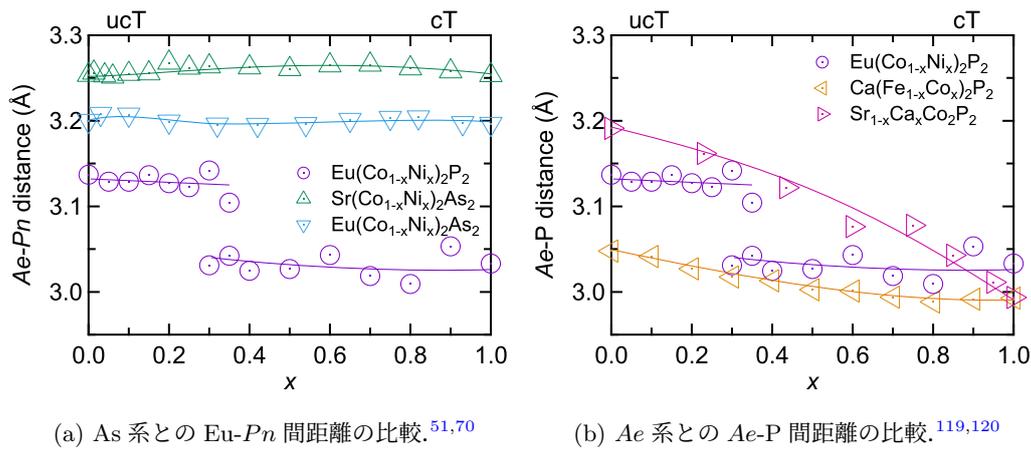


Figure 4.20. $A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の結晶構造パラメーター．面間 $Pn-Pn$ 間距離を示した．

距離が 2.6 \AA 以下で起きることが見積もられた．本研究で得られた結果 (Fig. 4.19(b)) も，このアルカリ土類系の結果とコンシステントであった．ucT 領域では，Co/NiP 層は擬二次元的であるが，cT 領域では面間 P-P 間にダイマー形成が起こり Co/Ni 電子は 3 次的に遍歴できるようになる．P-P 単結合距離は 2.22 \AA ，As-As 単結合距離は 2.42 \AA である．¹²¹ cT 領域の $Pn-Pn$ 距離はほとんど単結合に近い．

Eu-P 間距離は Eu と P それぞれのイオン半径に対応する量になっている．Eu-P 距離は ucT 領域と cT 領域それぞれで一定となっているが，構造転移によって不連続に変化している．この結果は cT 構造で Eu が価数揺動状態になっていること示唆している．

Ni 置換の化学圧力効果によって，一次の ucT-cT 構造相転移が $x = 0.3$ 程度で生じることが明らかとなった．同様の結晶構造を有する関連化合物， $A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ (A : アルカリ土類金属，希土類， $Pn = \text{P}, \text{As}$) と比較して議論を行う． $Pn-Pn$ 距離を Fig. 4.20 に示す． $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ は ^{151}Eu メスバウアー分光の研究から，全ての x の範囲で Eu は二価であることがわかっている．⁷⁰ As 系では価数転移がないため，不連続変化は見られないが As-As 間距離の変化量は非常に大きい．As-As ダイマーの形成はおよそ 3 \AA 程度から始まり， $A = \text{Sr}, \text{Eu}$ のどちらの場合でも ucT 構造から cT 構造へ滑らかに転移している．このように $Pn-Pn$ 間距離が Ni 置換によって劇的に収縮することは，第 1 章 序論で述べたようにバンド構造から理解できる． $A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ は ucT 領域では面間 Pn 原子が作る反結合性バンド σ^* が満たされている．しかし，Ni 置換によって原子核のポテンシャルが深くなる効果が，3d バンドを満たす効果より大きいためフェルミエネルギーが沈み込み σ^* が空となる．その結果，面間 Pn 間に結合が生じ急激な c 軸方向への収縮が生じて cT 構造となる．⁴²



(a) As 系との Eu-Pn 間距離の比較.^{51,70}

(b) Ae 系との Ae-P 間距離の比較.^{119,120}

Figure 4.21. $A(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の結晶構造パラメーター. A -Pn 間距離を示した.

Ae -Pn 間距離を Fig. 4.21 に示す. Fig. 4.21(a) に示したように, As 系では A イオンの価数転移がないため Ae -As 間距離は一定である. Fig. 4.21(b) のピンクのマーカで示した $A = \text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ の場合, 実効的な A イオン半径の減少がよく現れている.

4.1.3 磁化測定

$x = 0.4$

磁化の温度依存性は MPMS-XL7 を用いて行った. Zero-Field-Cooling (ZFC) 後に磁場 $\mu_0 H = 0.1$ T 印加して測定した磁化の温度依存性 (M - T 曲線) を Fig. 4.22 に示す.

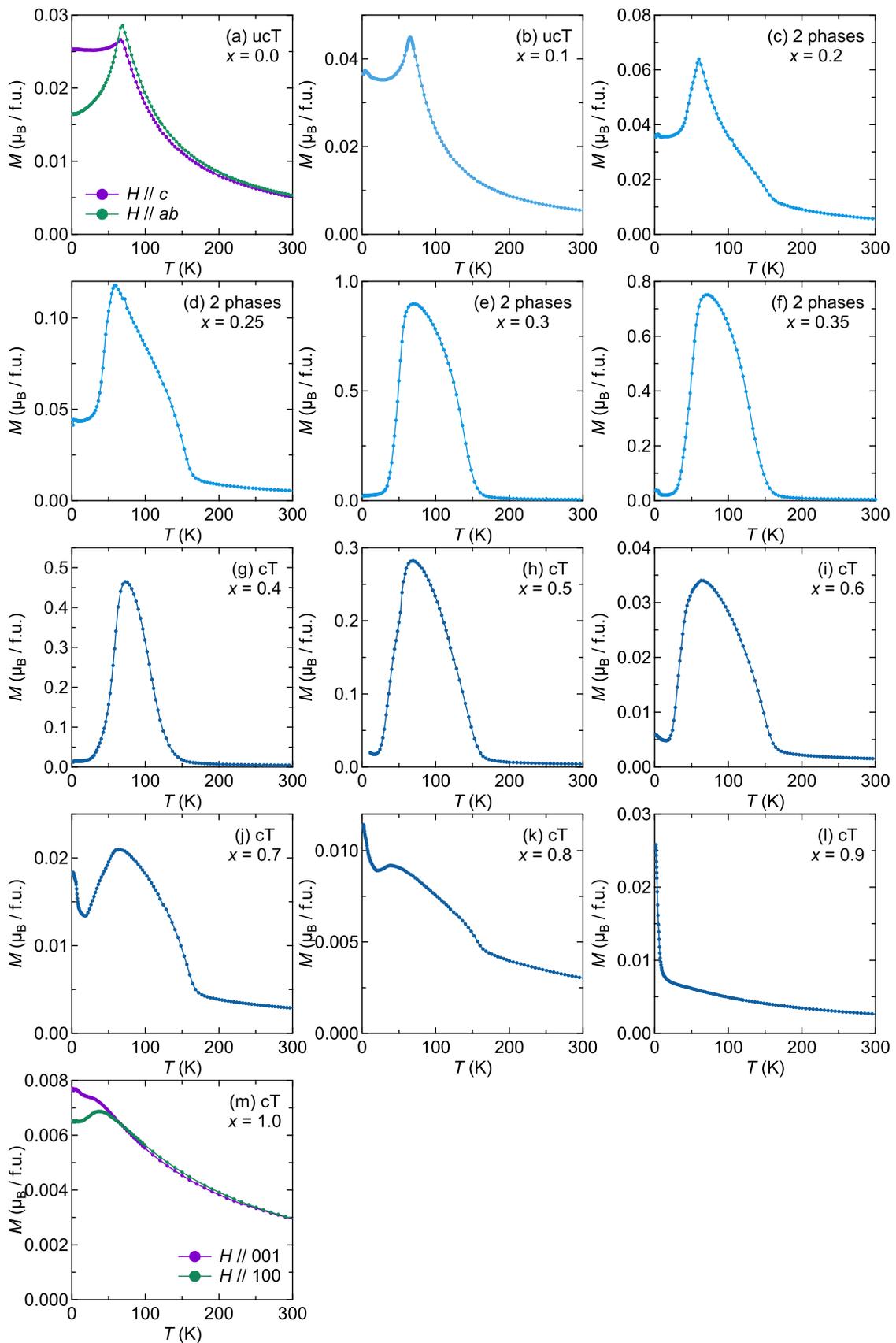


Figure 4.22. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ における磁化の温度依存性 (M - T 曲線). 磁化 M は化学式 (formula unit) あたりの磁化をボーア磁子 μ_B を単位として表した.

ucT 構造では $x = 0$ と似た磁化の温度依存性を示したことから Eu の螺旋磁性が現れていることが期待される。一方, cT 構造の $0.4 \leq x \leq 0.8$ では 150 K で磁化の発達が見られ, より低温では正味の磁化が消失している。cT 構造での 150 K 付近の強磁性と思われる磁化の増大は, 両エンド物質とは大きく異なる新たな磁気秩序相である。Eu 原子間に働く磁気的な相互作用で最も磁気秩序に寄与しているのは RKKY 相互作用であるが, その転移温度は 100 K を超えることはほとんどない。従って, 転移温度の高さから, この強磁性転移は Eu ではなく Co/Ni 副格子の強磁性転移だと推測される。この強磁性相は低温で正味の磁化を失うが, この磁化の減少に Eu が関与しているのかを明らかにするため, 詳細な磁化測定や ^{151}Eu メスバウアー分光測定を行なった。

Ni 置換は強磁性転移温度にあまり影響を与えていないが, Ni リッチになるにつれ強磁性成分は失われていき, $x = 0.9$ で 3d 電子の強磁性は完全に失われる。原子置換によって強磁性が失われていく場合, 典型的な振る舞いとして自発磁化と転移温度の両方が減少していく。しかし, Fig. 4.22 に示したように, Ni 置換は自発磁化のみに影響し強磁性転移温度にはほとんど無関係のように見える。これは, 強磁性を示す相と常磁性を示す相が存在し, その体積分率が変化しているように見える。しかし, Fig. 4.18 に示したように格子定数は滑らかに Ni 置換に対して変化しており相分離の可能性はほとんど無い。

同様の結晶構造と磁気構造を有する, (cT-)ACo₂P₂ の転移温度と A イオン価数を Table 4.2 に示す。ここで, T_C は Co の強磁性転移温度を示している。EuCo₂P₂ は高压メスバウアー分光, それ以外の化合物は中性子回折で決定された温度を示した。また, Table 4.2 に示した T_C と A イオン価数を Fig. 4.23 に示した。Eu(Co_{1-x}Ni_x)₂P₂ の強磁性転移温度は Fig. 4.22 に示したように, およそ 150 K である。従って, Fig. 4.23 により Eu 価数は +2.2 価程度となっていることが期待される。

Table 4.2. (cT-)ACo₂P₂ の Co 強磁性転移温度 T_C と A イオン価数

Chemical formula	T_C (K)	Valence of A	Ref.
CaCo ₂ P ₂	113	2	[35]
EuCo ₂ P ₂ (at 5 GPa)	260	3	[25]
PrCo ₂ P ₂	304	3	[36]
NdCo ₂ P ₂	309	3	[36]
CeCo ₂ P ₂	440	4	[35]

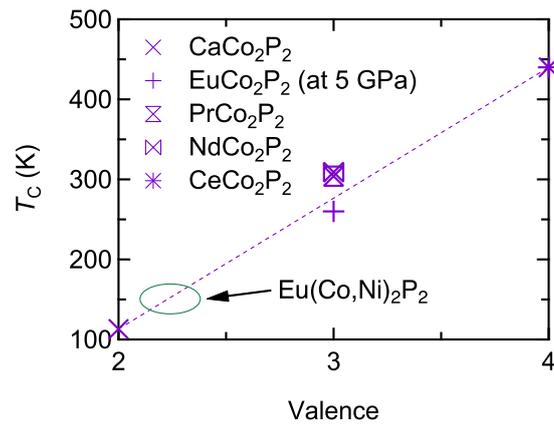


Figure 4.23. $(cT)\text{ACo}_2\text{P}_2$ の転移温度と A イオン価数. A イオン価数によって, $3d$ 電子系の遍歴強磁性転移温度 T_C がスケールされている.

4.1.4 ^{151}Eu メスバウアー分光測定

$\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の Eu サイトの point symmetry は $4/mmm$ であるため, 電場勾配が存在する. ^{151}Eu 原子核は, 基底状態と第一励起状態共に核スピン量子数 I が 1 以上であるため, 電気四重極モーメントを有する. 従って, 原子核は電場勾配と相互作用し, 磁場が 0 であってもエネルギーの縮退が解ける. 比較的対称性が高いことと, ^{151}Eu 原子核の第一励起状態の寿命が短いためメスバウアースペクトルは明確な分裂を示さず僅かに非対称になることが期待される.

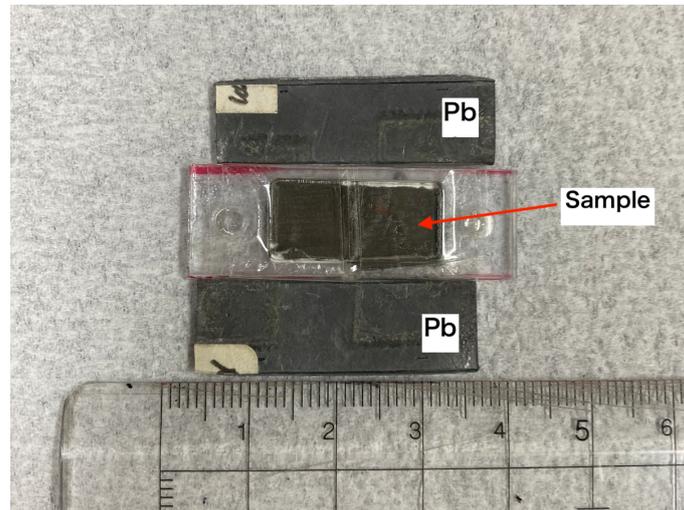


Figure 4.24. メスバウアースペクトルを測定するためのサンプルマウント方法. 不要なバックグラウンドの増大を防ぐために Pb プレート を左右に貼り付けた.

試料のメスバウアースペクトルを測定する上で、サンプルは Fig. 4.24 に示したようにマウントした。試料はおよそ 0.5 mg で、ガラスファイバー濾紙の上に平坦になるようにマウントした。

室温で測定した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ のメスバウアースペクトルを Fig. 4.25 に示す。丸マーカーが実験値を表し、黒の実線はシングルローレンツ関数での解析結果を示している。シングルローレンツ関数による解析結果を Table 4.3 に示す。測定時間はおよそ 2 日程度であった。室温で測定したスペクトルは電場勾配による分裂はほとんど見えず、シングルローレンツ関数でよく再現できた。従って、アイソマーシフトはローレンツ関数の中心として解析した。 $x = 0.3$ と 0.35 は、ucT 相と cT 相の 2 成分が観測された。Figure 4.25 中に面積強度を示した。これは Figs 4.9, 4.10 に示した XRD 構造解析とコンシステントである。

$x = 0$ と 0.1 の試料は $\text{velocity} = 1 \text{ mm/s}$ 付近に Eu^{3+} 由来のピークが見える。これは Eu^{3+} を含んだ不純物である。主相は大きなスピン $S = 7/2$ をもつ Eu^{2+} であるため、磁化測定ではほとんど非磁性の Eu^{3+} 不純物の影響は無視できると考えられる。

Table 4.3. 300 K で測定した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ のアイソマーシフト (IS)。Figure 4.25 に示したスペクトルをシングルローレンツ関数で解析し、その重心をアイソマーシフトとした。

x	IS (mm/s)	structure	x	IS (mm/s)	structure
0	-10.50	ucT	0.3	-7.00	cT
0.1	-10.43	ucT	0.35	-6.93	cT
0.2	-10.35	ucT	0.4	-6.81	cT
0.3	-10.25	ucT	0.5	-6.42	cT
0.35	-10.27	ucT	0.6	-6.13	cT
			0.7	-5.77	cT
			0.8	-5.78	cT
			1	-5.59	cT

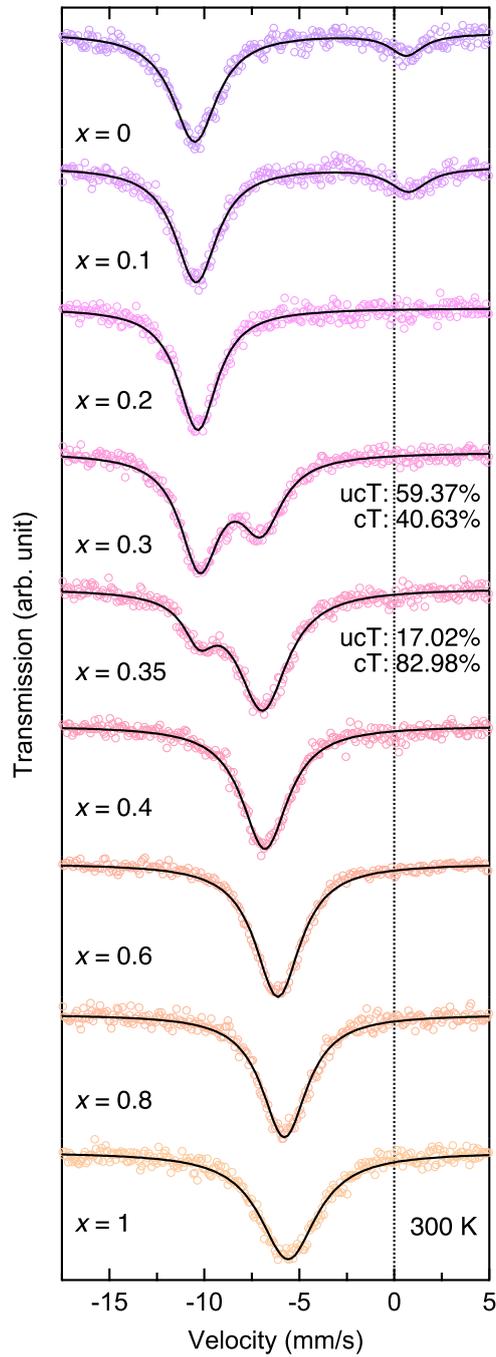


Figure 4.25. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の室温で測定した ^{151}Eu メスバウアースペクトル. 丸マーカは実験値を表し, 黒の実線はシングルローレンツ関数で解析した結果を示している. $x = 0, 0.1$ のスペクトルには Eu^{3+} を含む不純物が見られる. アイソマーシフトは EuF_3 基準とした.

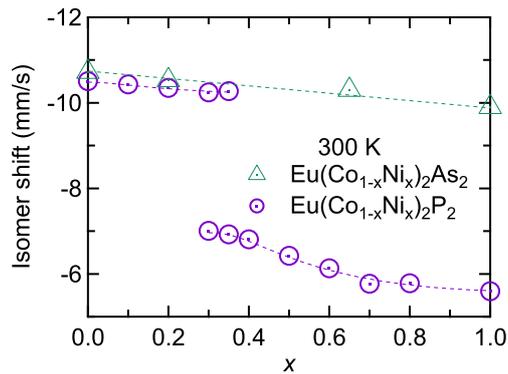


Figure 4.26. 室温で測定した $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ のアイソマーシフト. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ のアイソマーシフトを比較のために示した.^{21,70}

ucT 構造 ($0 \leq x \leq 0.2$) のスペクトルを見ると, アイソマーシフトはおよそ -11 mm/s である. これは Eu の価数が二価であることを示している. また, As 系と ucT 領域の P 系の IS の x 依存性は非常に似ている. これは Eu 核の環境がほとんど同じことを表している.

一方, cT 構造ではアイソマーシフトは -6 mm/s 付近である. これは Eu が価数揺動状態にあることを表している. $x = 1$ のエンド物質が室温で $\text{Eu}^{2.2+}$ であることを考慮すると, cT 領域では室温でのアイソマーシフトがほとんど一定であることから Eu はおよそ $+2.2$ 価であることが期待される. これは Fig. 4.23 に示したように, 磁化測定から提案された Eu 価数とコンシステントである. cT 領域では IS が x に対して大きく変化する. これは Eu イオンの価電子の状態が変化していることを表し, その変化は単位胞体積の変化 (Fig. 4.18(c)) と似ている.

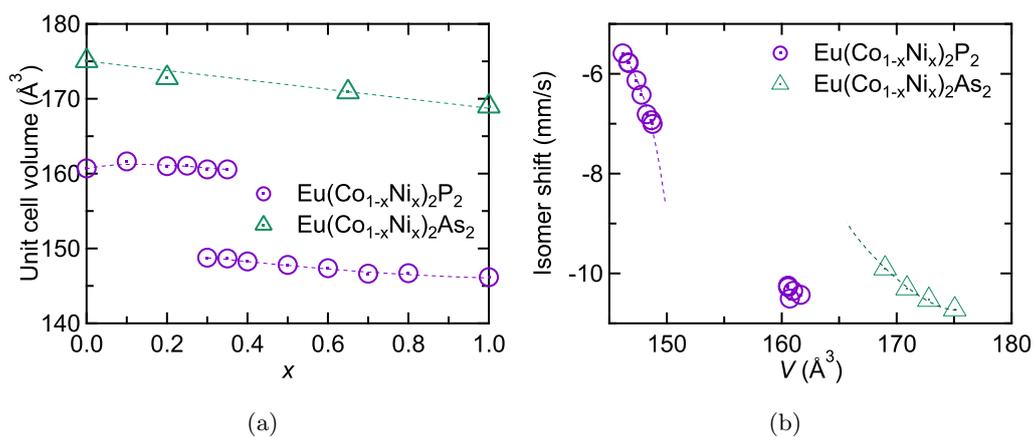


Figure 4.27. (a) $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の単位胞体積. (b) 単位胞体積とアイソマーシフト. As 系のデータは Ref.^{21,70} から引用した.

IS と単位胞体積の変化を Fig. 4.27 に示す。Figure 4.27(b) に示したように、IS と単位胞体積は相関があるがユニバーサルなラインに乗らない。Eu Tm_2Pn_2 , Eu Tm_2X_2 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) は Eu- Tm 間距離と Eu 価数転移温度¹¹⁴ やアイソマーシフト²¹ がスケールすることが指摘されている。そのため、Eu- Tm に対してアイソマーシフトをプロットしたものを Fig. 4.28 に示す。また、Eu Tm_2Pn_2 , Eu Tm_2X_2 の結晶構造パラメーターとアイソマーシフトを Table 4.4 に示す。Eu Tm_2Pn_2 , Eu Tm_2X_2 の IS と Eu- Tm 距離は Fig. 4.28 の点線で示した曲線に良く乗る。これは Eu-122 系では、Eu と Tm 間の相互作用が存在することを示している。Eu と Tm は間に Pn や X イオンがあるのにも関わらず、Eu- Tm 距離でアイソマーシフトがスケールされるのは興味深い。また、アイソマーシフトは Eu 6s を介するため Tm d 電子の異方性は影響しないため、単純に Eu- Tm 間距離によって Eu から伝導バンドに電荷供給の起こりやすいことを示唆している。 Pn 系と X 系を比較すると、 X 系は Eu から Tm への電荷移動が起きやすい。

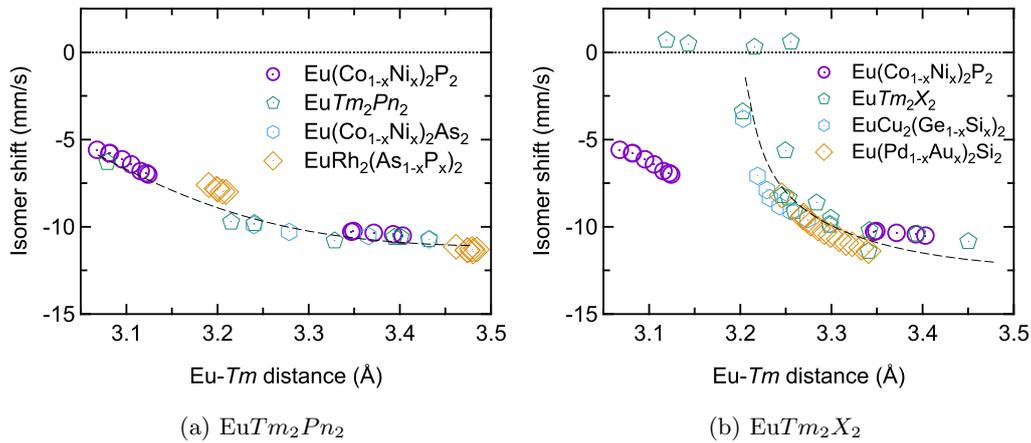


Figure 4.28. Eu Tm_2Pn_2 , Eu Tm_2X_2 の Eu- Tm 間距離とアイソマーシフト (300 K). 原子の分率座標は Eu (0, 0, 0), Tm (0, 1/2, 1/4) である。Eu- Tm 間距離は $\frac{1}{4}\sqrt{4a^2 + c^2}$ で与えられる。Table 4.4 に示したデータと、Eu $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ ^{21,70}, Eu $\text{Rh}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ¹²², Eu $\text{Cu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ ¹⁵ Eu $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Si}_2$ ¹²³ のデータをプロットした。

Table 4.4. 室温の EuTm_2Pn_2 , EuTm_2X_2 の結晶構造パラメーターとアイソマーシフト (IS).

Chemical Formula	a (Å)	c (Å)	Eu- Tm (Å)	IS (mm/s)	Ref.
EuFe_2Si_2	3.97	10.12	3.216	0.3	[18, 19, 124]
EuCo_2Si_2	3.922	9.825	3.143	0.5	[19, 125, 126]
EuNi_2Si_2	3.99	9.59	3.119	0.7	[19, 127]
EuCu_2Si_2	4.052	9.921	3.203	-3.4	[18, 127]
EuRu_2Si_2	4.239	9.885	3.256	0.6	[19, 128]
EuRh_2Si_2	4.107	10.25	3.284	-8.62	[22]
EuPd_2Si_2	4.232	9.84	3.245	-7.16	[123]
EuAg_2Si_2	4.309	10.49	3.394	-10.4	[18, 129]
EuIr_2Si_2	4.084	10.11	3.249	-5.63	[19, 126]
EuPt_2Si_2	4.232	9.883	3.253	-8.35	[11]
EuAu_2Si_2	4.362	10.12	3.34	-10.31	[123]
EuMn_2Ge_2	4.245	10.88	3.45	-10.84	[130]
EuCo_2Ge_2	4.032	10.447	3.299	-9.5	[127, 131]
EuNi_2Ge_2	4.134	10.08	3.259	-9.1	[127, 131, 132]
EuCu_2Ge_2	4.213	10.152	3.298	-9.9	[127, 131, 132]
EuRu_2Ge_2	4.302	10.23	3.342	-10.2	[21, 133]
EuFe_2P_2	3.818	11.224	3.394	-10.6	[44, 134]
EuCo_2P_2	3.7597	11.337	3.401	-10.6	[44, 69]
EuNi_2P_2	3.938	9.469	3.079	-6.3	[43, 127]
EuPd_2P_2	4.19	9.754	3.215	-9.73	[21, 135]
EuFe_2As_2	3.911	12.11	3.604	-11.3	[21, 134]
EuCo_2As_2	3.948	11.23	3.432	-10.72	[70]
EuNi_2As_2	4.105	10.03	3.24	-9.8	[21, 136]
EuPd_2As_2	4.313	10.142	3.329	-10.8	[21, 137]

4.2 ucT 構造の電子状態

Figure 4.22 に示したように、磁化率の温度依存性には明確なカスパが現れる。これは $x = 0$ と同様の Eu 螺旋磁性が表れていることを示唆している。 $x = 0$ は単結晶試料が得られたため、 J_0 - J_1 - J_2 模型で磁気秩序相の磁化率の解析を行った。ucT 領域ではキュリーワイス則で磁化率がよく再現された。

4.2.1 J_0 - J_1 - J_2 模型による解析 ($x = 0$)

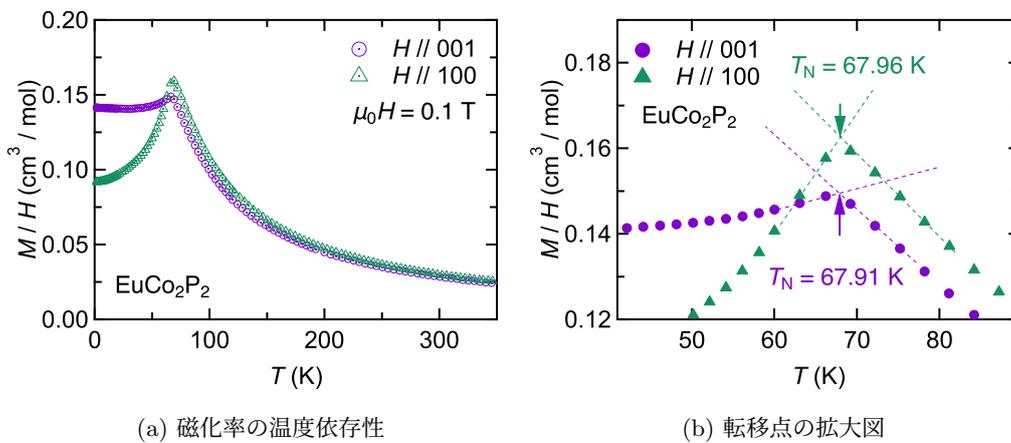


Figure 4.29. $x = 0$ の磁化率の温度依存性

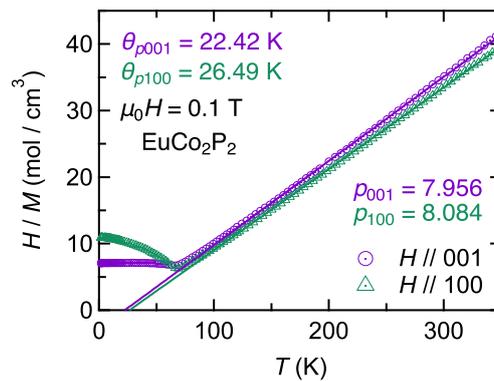


Figure 4.30. $x = 0$ のキュリーワイス則による解析

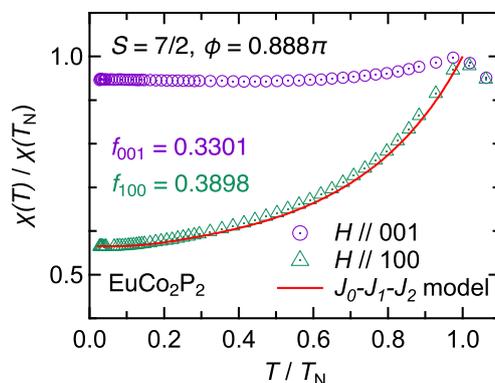
Table 4.5. EuCo_2P_2 のネール温度 T_N , ワイス温度 θ_p , 有効ボーア磁子数 p_{eff} .

H direction	$\mu_0 H$ (T)	T_N (K)	θ_p (K)	p_{eff}	Ref.
001	0.1	67.91	22.42	7.956	PW
100	0.1	67.96	26.49	8.084	PW
001	1	66.6	18.2	7.843	[69]
100	1	66.6	23	7.833	[69]
001	3	-	18	7.843	[69]
100	3	65.3	22.8	7.833	[69]
100	1	66.5	20.2	7.95	[72]

$x = 0$ の磁化率の温度依存性を Fig. 4.29 に示す. また, キュリーワイス則による解析結果を Fig. 4.30 に示す. 磁化率の温度依存性はキュリーワイス則でよく再現されていることがわかる. キュリーワイス則による解析によって得られたネール温度 T_N , ワイス温度 θ_p , 有効ボーア磁子数 p_{eff} を Table 4.5 に示す.

続いて, J_0 - J_1 - J_2 模型で転移温度以下の ab 面内の磁化率を解析する. ここで, 磁化率を 0 K へ外挿した結果を Eq. (3.21) に代入すると, $\phi = 0.888\pi$ を得る. また, $f = \theta_p/T_N = 0.3898$ である. 従って, Eq. (3.17) に $\phi = 0.888\pi$, $f = 0.3898$ を代入し, 螺旋磁性相の ab 面内磁化率を計算すると, Fig. 4.31 となる.

J_0 - J_1 - J_2 模型によって, 転移温度以下の磁化率の温度依存性が再現されていることがわかる. また, 転移温度近く ($t \sim 1$) では僅かにフィットが悪くなる. 中性子回折の実験では温度の低下によって螺旋回転角 ϕ は変化し, $\phi(64 \text{ K}) = 0.834\pi$, $\phi(15 \text{ K}) = 0.852\pi$ であることが報告されている.³¹ Figure 4.31 に示した $\phi = 0.888\pi$ は 0 K へ外挿した値から見積もったため, 転移温度付近でわずかに実験値と J_0 - J_1 - J_2 模型に差が現れたと言える. そのため, ϕ


 Figure 4.31. J_0 - J_1 - J_2 模型で解析した $x = 0$ の磁化率

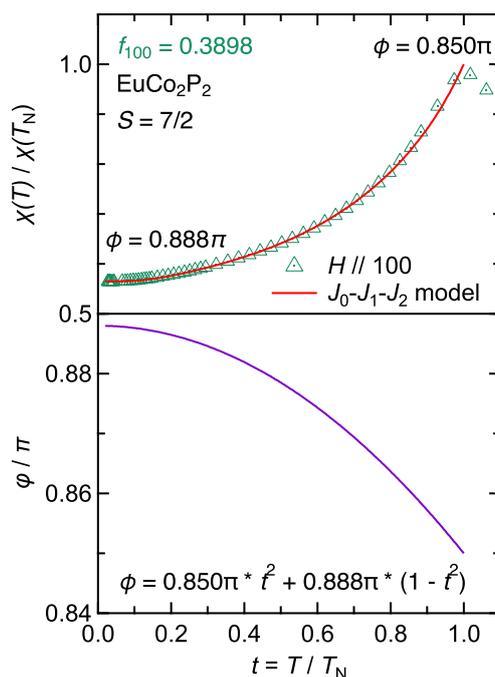


Figure 4.32. 螺旋回転角 ϕ が温度依存 J_0 - J_1 - J_2 模型で解析した $x = 0$ の磁化率の温度依存性.

が温度の低下によって増加すると仮定して Eq. (3.17) を計算した. 結果を Fig. 4.32 に示す.

回転角 ϕ の温度依存性を考慮すると, より実験値を再現できる. ϕ の温度依存性を温度 t の冪で解析したところ, 最も t^2 がデータを再現した. ϕ の t^2 の温度依存性に物理的な根拠はないが, この温度依存性で実験データをよく再現できる. また, 基底状態 (0 K) に近づくほど t の変化に対する ϕ の変化量が小さくなることは直感にも反しない. らせん回転角 ϕ が温度変化するということは, J_0 - J_1 - J_2 模型の枠組みでは Eq. (3.22) に示したように $J_1/(4J_2)$ の値が温度変化していることに対応する. 通常, スピン間の結合定数は温度変化しない物理量であるが, 距離の 3 乗に反比例しながら振動する RKKY 相互作用を考えているので, 温度変化による結晶格子の変化によって J_1 , J_2 の比が変化することはありうる.

Eq. (3.22) より, スピン間の相互作用定数を計算すると, $J_0/k_B = -10.04$ K, $J_1/k_B = 1.972$ K, $J_2/k_B = 0.5254$ K である. J_1 - J_2 磁気相図にプロットした結果を Fig. 4.33 に示す. EuCo_2P_2 は螺旋磁性と反強磁性の境界付近に位置している. また, 過去の報告と比較した結果を Table 4.6 に示す.

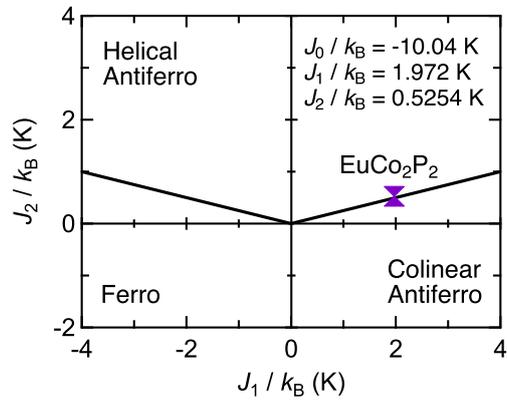


Figure 4.33. EuCo_2P_2 の J_1 - J_2 磁気相図

Table 4.6. J_0 - J_1 - J_2 模型によって見積もられたスピン結合定数 J_0 , J_1 , J_2 . $J > 0$ は相互作用が反強磁性的であることを表す.

J_0/k_B (K)	J_1/k_B (K)	J_2/k_B (K)	Ref.
-10.04	1.972	0.5254	PW
-9.55	2.14	0.594	[69]
-9.5	2.2	0.6	[72]

4.2.2 キュリーワイス則による磁化率の解析

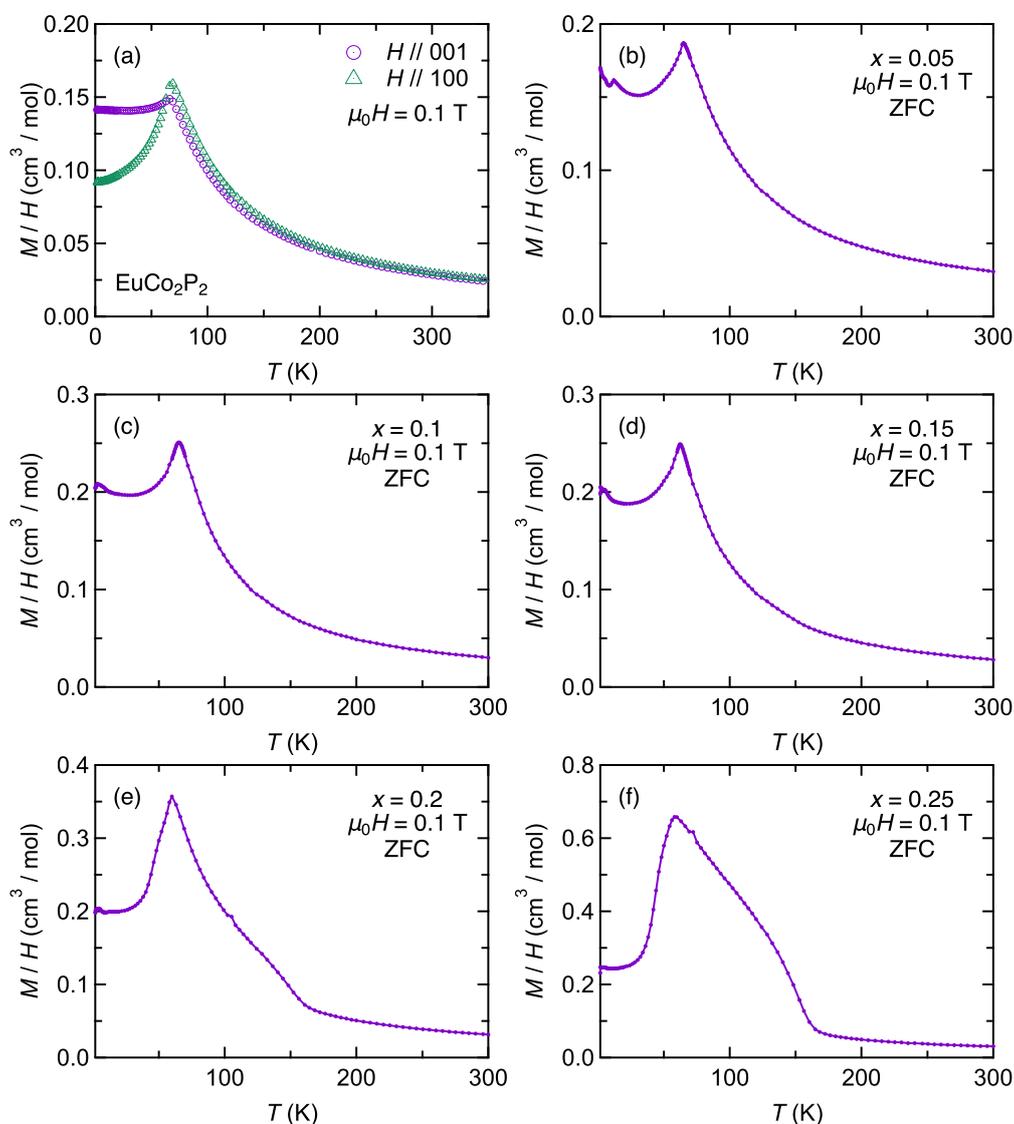


Figure 4.34. ucT 領域の磁化率の温度依存性. ZFC 後に $\mu_0 H = 0.1$ T の磁場をかけて測定を行った.

$x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ の磁化率の温度依存性を Fig. 4.34 に示す. cT 相の混入による強磁性成分が 150 K 付近で見られる. 磁化率の定性的な振る舞いは同じである.

逆磁化率の温度依存性と, キュリーワイス則による解析結果を Fig. 4.35 に示す. 特に, $x = 0.15$ などは XRD パウダーパターンからは cT 相は観測できなかったが, 磁化測定では cT 相の混入が見える. Eu^{2+} から期待される有効ボーア磁子数は, $p_{\text{eff}} = \sqrt{63} \simeq 7.937$ である. Figure 4.35 に示した p_{eff} から, Eu は二価であることが期待される. これは, メスバウアースペクトルの解析 (Fig. 4.26) と矛盾しない.

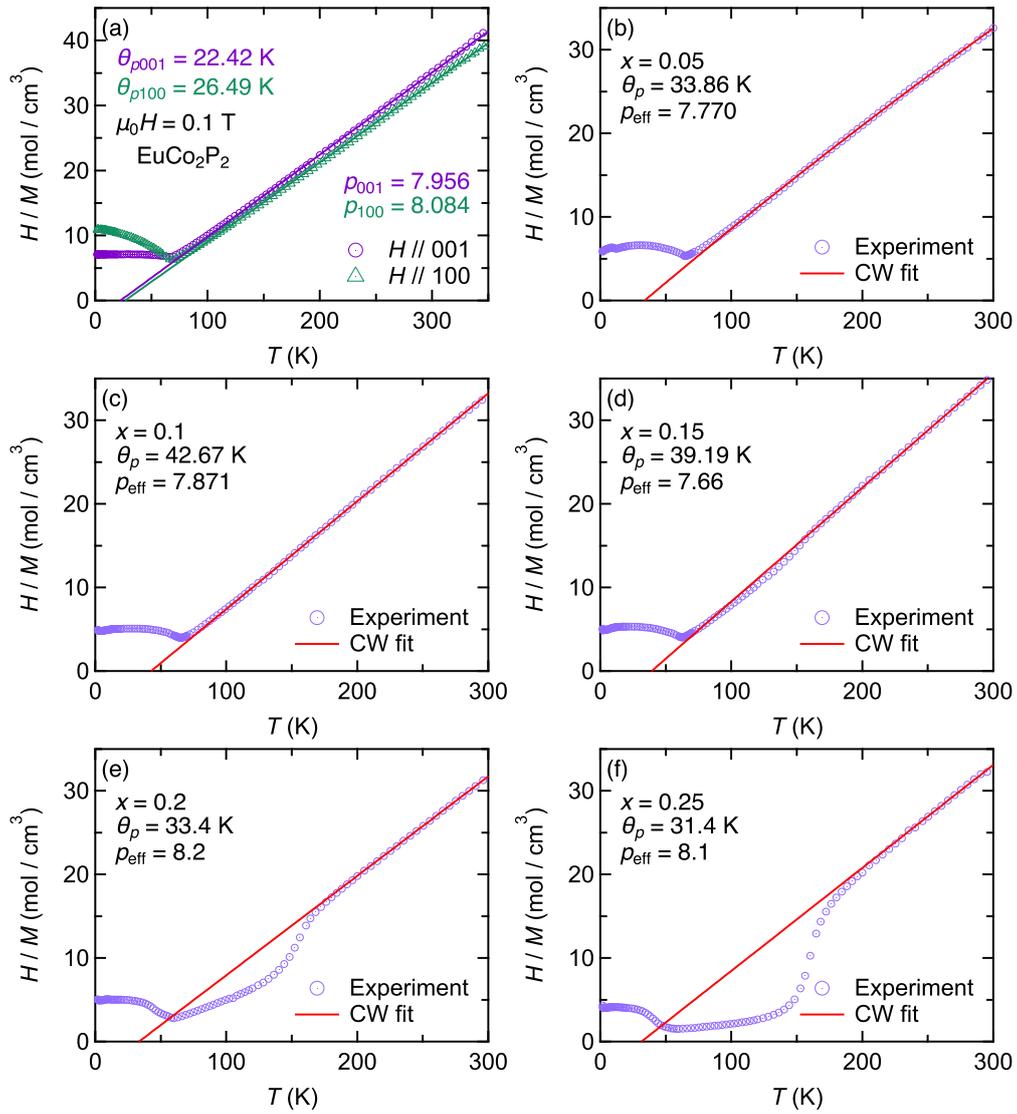


Figure 4.35. ucT 領域の逆磁化率の温度依存性. ZFC 後に $\mu_0 H = 0.1$ T の磁場をかけて測定を行った.

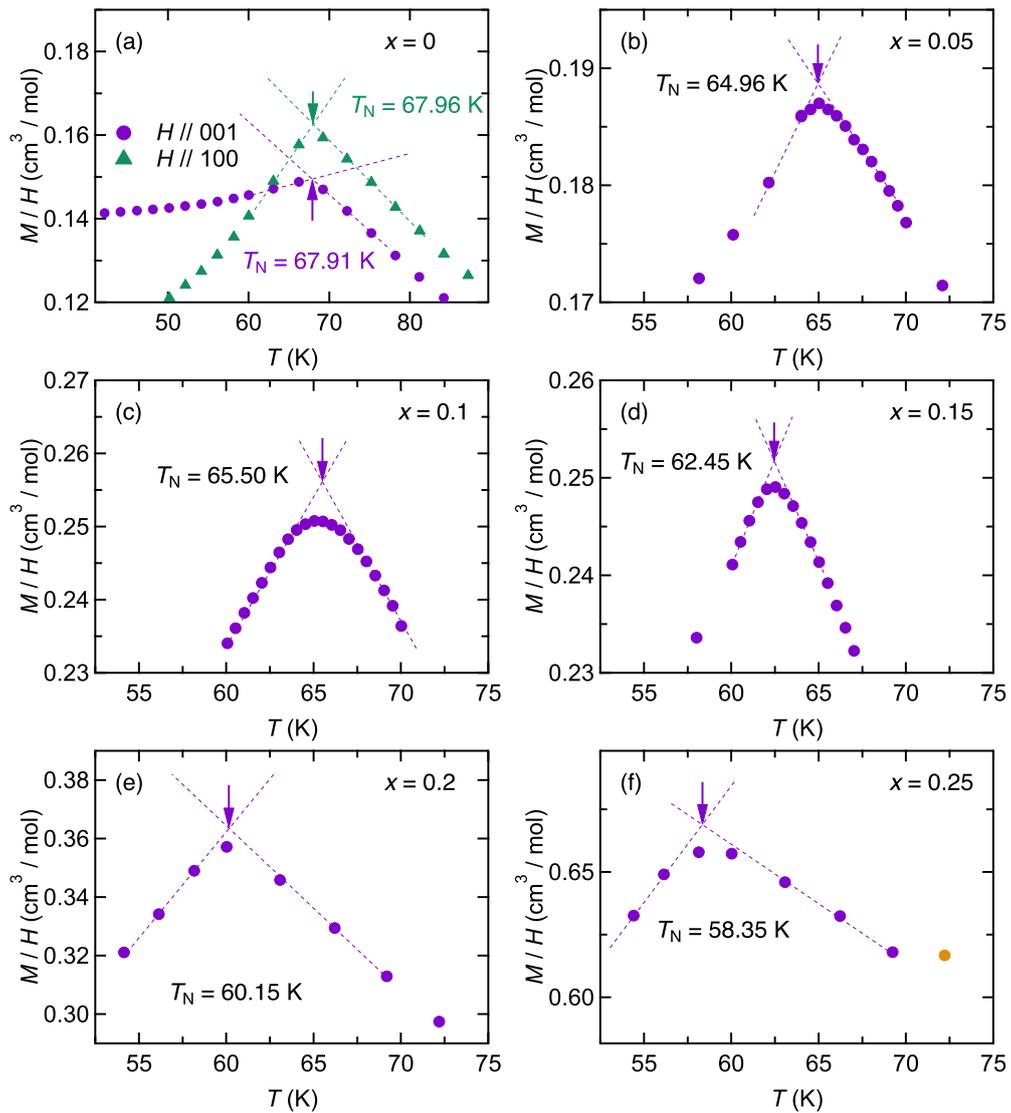


Figure 4.36. ucT 領域の磁化率の温度依存性の転移温度付近の拡大図

磁気転移点 T_N 近傍の磁化率の温度依存性を Fig. 4.36 に示す. 反強磁性転移温度 T_N を図中に示したように二直線の交点として求めた.

Figure 4.34, 4.35, 4.36 から求めたワイス温度 θ_p , 反強磁性転移温度 T_N , 有効ボーア磁子数 p_{eff} の Ni 依存性を Fig. 4.37, Table 4.7 に示す.

Table 4.7. ucT 領域のワイス温度 θ_p , 反強磁性転移温度 T_N , 有効ボーア磁子数 p_{eff} の Ni 依存性

x	T_N (K)	θ_p (K)	p_{eff}
0 ($H // 001$)	67.91	22.42	8.0
0 ($H // 100$)	67.96	26.49	8.1
0.05	64.96	33.86	7.8
0.1	65.5	42.67	7.8
0.15	62.45	39.19	7.7
0.2	60.15	33.4	8.2
0.25	58.35	31.4	8.1

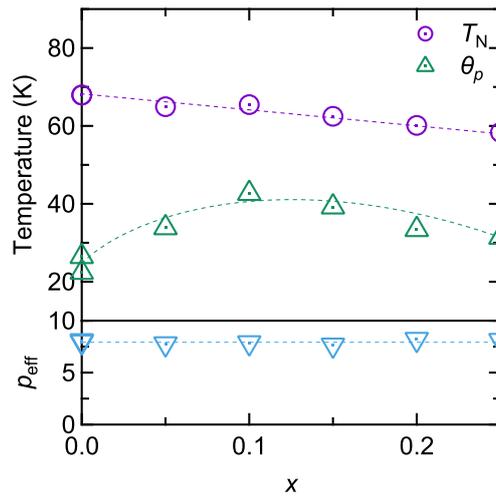


Figure 4.37. ucT 領域のワイス温度 θ_p , 反強磁性転移温度 T_N , 有効ボーア磁子数 p_{eff} の Ni 依存性

4.3 cT 構造の電子状態

4.3.1 ICF 模型による磁気特性の解析

$$x = 1$$

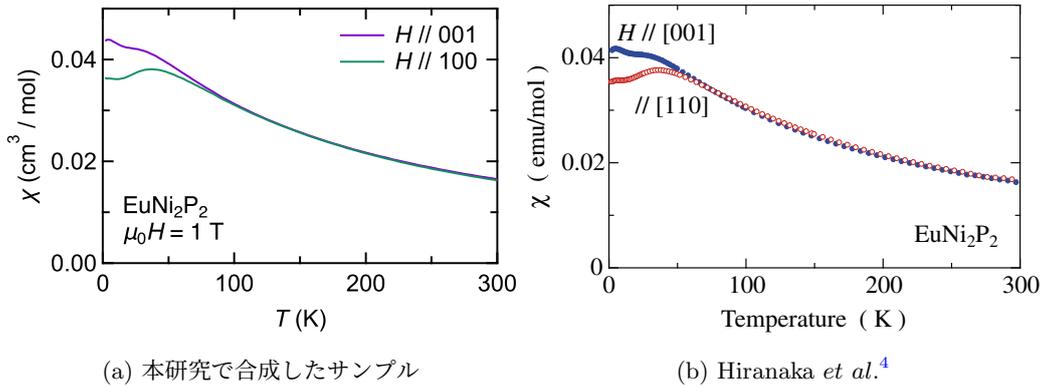


Figure 4.38. $\mu_0 H = 1$ T で測定した EuNi_2P_2 の磁化率の温度依存性. (b) に示した過去の報告⁴ は CGS-emu 単位系で表されている.

Figure 4.38(a) に $\mu_0 H = 1$ T で測定した $x = 1$ の磁化率 $\chi (= M/H)$ の温度依存性を示す. 比較のため, Fig. 4.38(b) に同様の条件で測定された過去の報告を示す. 本研究で合成された試料は過去の報告とコンシステントであることがわかる. 磁化率 χ は 100 K 以上で明らかな異方性はなくキュリーワイス則的に振る舞う. しかし, 磁化率は 100 K 以下では異方性が現れ 40 K 付近に極大を持つ. 低温で磁化率が極大を持つ振る舞いは, 高温では局在していた Eu 電子が低温になるにつれ重い電子状態へ移り変わっていることを表している.^{4,45}

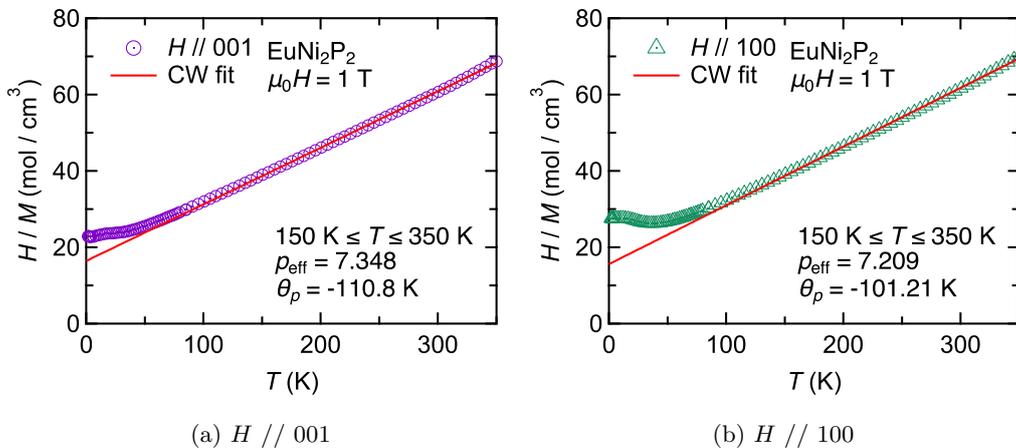


Figure 4.39. 逆磁化率 H/M のキュリーワイス則による解析

逆磁化率の温度依存性をキュリーワイス則で解析した結果を Fig. 4.39 に示す. 解析範囲は $150 \text{ K} \leq x \leq 350 \text{ K}$ で行った. キュリーワイス則で高温の磁化率はよく再現できた. EuNi_2P_2 は大きな負のワイス温度 θ_p を有する. 低温では Eu は重い電子状態であるため磁気秩序が抑制されているが, 高温では局在電子描像が成り立つため RKKY 相互作用による大きな負のワイス温度 θ_p が観測されたと考えられる. ICF 模型の枠組みでは, 磁化率は Eq. (3.31) で表される. ここで, 単純な $S = 7/2$ と $J = 0$ の二準位系と考えると磁化率 Eq. (3.31) は,

$$\begin{aligned} \chi(T) &\sim \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T^*} \cdot \frac{8 \exp[-E_{\text{ex}}/k_B T^*]}{Z} \\ &= \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T^*} \cdot p_{\text{ex}}^2 \cdot \frac{8 \exp[-E_{\text{ex}}/k_B T^*]}{1 + 8 \exp[-E_{\text{ex}}/k_B T^*]}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

となる. ここで, 励起状態の有効モーメントを $p_{\text{ex}} = g\sqrt{S(S+1)}$ とした. 従って, 高温極限で観測される有効モーメントは,

$$\begin{aligned} p_{\text{eff}} &= p_{\text{ex}} \sqrt{\frac{8 \exp[-E_{\text{ex}}/k_B T^*]}{1 + 8 \exp[-E_{\text{ex}}/k_B T^*]}} \\ &\rightarrow \sqrt{63} \sqrt{\frac{8}{9}} \quad (T \rightarrow \infty) \\ &= \sqrt{56} \simeq 7.483, \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる. これは, Fig. 4.39 に示した値よりやや大きい. 実際には, Eu^{3+} の $J = 1$ 状態がさらに上の励起状態として考えられるため観測された有効モーメントは 7.483 より小さい値となったと考えられる. EuNi_2P_2 の Eu^{3+} の $J = 1$ 状態は X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルにより直接観測されており¹³⁸, Fig. 4.39 にも現れていることが期待される.

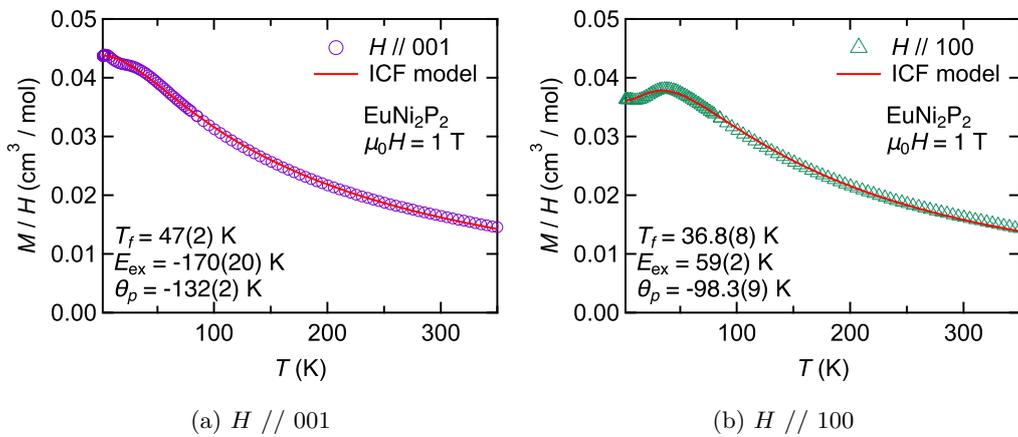


Figure 4.40. ICF 模型で解析した EuNi_2P_2 の磁化率の温度依存性. 価数ゆらぎ温度 T_f , $4f^7$ 励起エネルギー E_{ex} , ワイス温度 θ_p を最小二乗法で解析した. ワイス温度 θ_p は Eu^{2+} の項のみ導入した.

ICF 模型での磁化率の Eq. (3.31) で Fig. 4.38(a) に示した磁化率を解析したものを Fig. 4.40 に示す. ICF 模型での磁化率の Eq. (3.31) は Fig. 4.38 に示した磁化率を再現できない. 特に Fig. 4.40(a) は E_{ex} が負の値に収束しており, 正しい解析ができていないことを示している. ICF 模型は, Eq. (4.1) や Eq. (4.2) に示したように高温極限では定性的に正しい結果を与える. しかし, Fig. 4.40 に示したように低温での磁化率も含めた全体の磁化率の温度依存性は説明できない. EuNi_2P_2 は近藤温度 $T_K = 80$ K 以下で重い電子状態に移り変わっており^{4,45}, 角度分解光電子分光 (ARPES) の研究によって Eu 4f 電子と Ni 3d 電子の混成が確認されている.¹³⁹⁻¹⁴¹ ICF 模型はイオン極限の立場の模型で, 4f⁶ と 4f⁷ 間の二準位間のみ考慮された模型であるためこのように低温の磁化率も含めた解析を行うのには適していないと言える.

$x = 0.4$

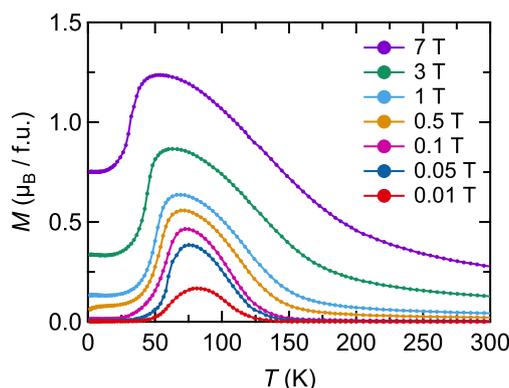


Figure 4.41. $x = 0.4$ の様々な磁場中で測定した磁化の温度依存性 (M - T 測定).

単相試料で, 最も履歴強磁性成分が大きい $x = 0.4$ について詳細な磁化測定を行なった. 異なる磁場で測定した磁化の温度依存性を Fig. 4.41 に示す. 測定した全ての磁場下で強磁性転移後, 低温で正味の磁化が減少した. これは低温で何らかの反強磁性構造をとることを意味している. 通常, 磁気転移点は磁場が弱いほど鋭く見える. しかし, Fig. 4.41 に示したように 0.01 T の弱い磁場での M - T 曲線でもかなり磁気転移が鈍っており, クロスオーバー的に転移する. さらに, 磁化の減少する温度の磁場依存性がかなり大きい. これは低温の反強磁性相が比較的低い磁場で強制強磁性状態へスピントリップすることを示唆している. 磁化の磁場依存性を Fig. 4.42 に示す.

10 K の M - H 曲線は磁場に対して線形で, 基底状態は反強磁性であることを示している. 一方, 70 K 付近では低磁場で急激に磁化が立ち上がり, その後緩やかに上昇する. この振る舞いは, 3d 副格子の強磁性成分と 4f 副格子の常磁性成分の足し合わせとして解釈できる.

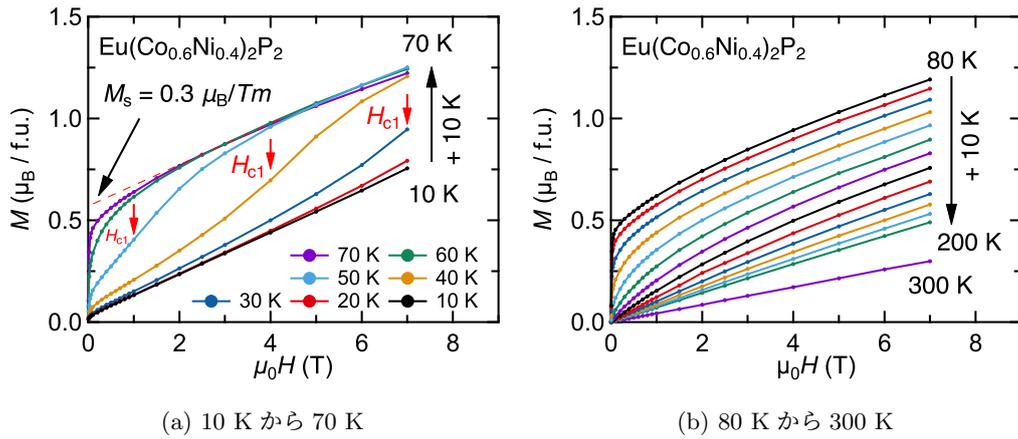


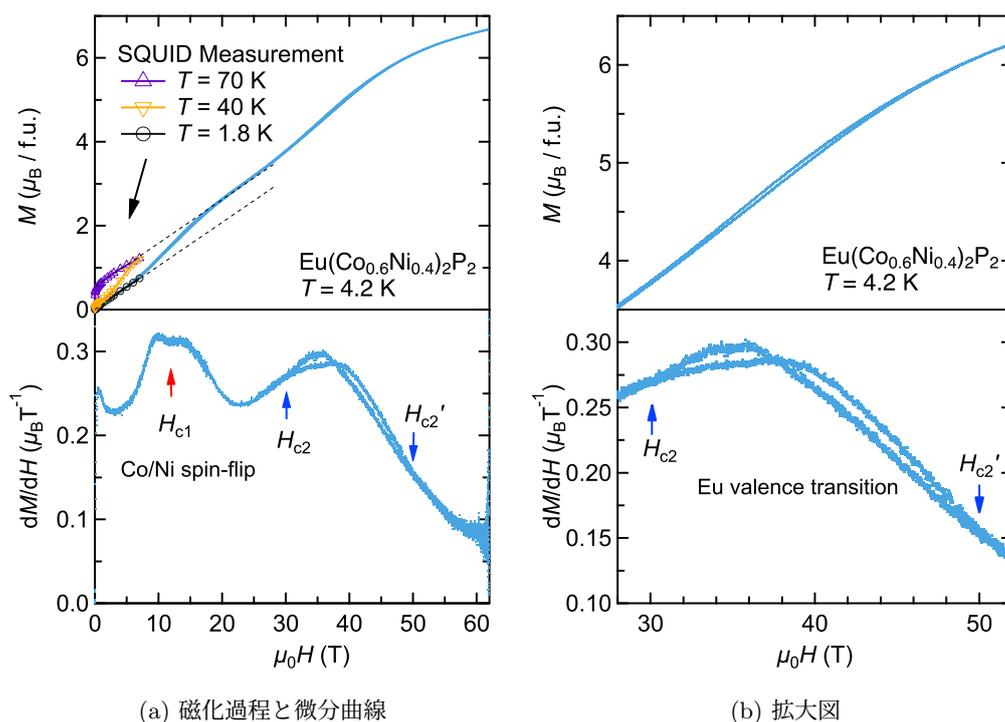
Figure 4.42. $x = 0.4$ の様々な温度で測定した磁化の磁場依存性 (M - H 測定). 赤矢印は 3d 副格子のスピントリップ転移磁場 H_{c1} を表す. M_s は M - H 測定で見積もった 3d イオンの飽和磁化を表す.

3d イオンあたりの磁気モーメントは 70 K でおよそ $0.3 \mu_B$ 程度であり, 遍歴電子磁性体として典型的な値である. ACo_2P_2 の $A = Ca, Pr, Nd, Ce$ の場合の中性子回折で見積もられた基底状態の 3d イオンの磁気モーメントの大きさは, それぞれ $0.32, 0.90, 0.79, 0.94 \mu_B$ で, 同程度であることがわかる.^{35,36}

ここで, 40 K のデータは重要である. 低温では 10 K の場合と似ているが, およそ 4 T 付近で非線形に磁化が発達する. 7 T では 40 K と 70 K の両者とも磁化の値が同程度になっている. これは, 磁場によって反強磁性秩序していた 3d 副格子がスピントリップ転移したことを意味する. 30 K の M - H 曲線もスピントリップ転移が 7 T 付近で見え始めている. スピントリップ転移磁場を H_{c1} と定義し赤い矢印で示した. 4.2 K で測定した強磁場磁化測定は, Fig. 4.43 となる.

4.2 K ではスピントリップ転移が $H_{c1} = 11$ T で起きていることがわかる. このスピントリップによる磁化の増加分は, $0.6 \mu_B/f.u.$ 程度であり Fig. 4.42(a) で見積もられた 3d イオンの飽和磁化と一致する. H_{c1} の前後で M - H 曲線の傾きがあまり変化していないことは, Eu はこの転移に無関係であることを意味している. さらに, 30 T から 50 T でヒステリシスを伴う一次相転移が観測された. 飽和磁化が $7 \mu_B/f.u.$ に達することから高磁場で Eu は二価になっていることが期待されるため, この一次相転移は磁場誘起の Eu メタ磁性転移であると結論した. XRD 構造解析の結果から Eu 価数転移は ucT-cT 構造不安定性と結合しているため, 高磁場では ucT 構造になっていることが期待される. ゼーマン効果によるエネルギーの利得 E_Z は,

$$E_Z = -g_J \mu_B \mu_0 H J_z, \quad (4.3)$$

Figure 4.43. $x = 0.4$ の強磁場磁化過程

となる.¹⁴² 従って, $4f^7$ のエネルギー準位 E_{ex} は Eq. (4.3) より,

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{ex}}}{k_{\text{B}}} &= 2 \cdot 9.274 \times 10^{-24} \cdot \frac{30 + 50}{2} \cdot \frac{7}{2} \cdot \frac{1}{1.381 \times 10^{-23}} \\ &= 188.012 \dots \simeq 188 \text{ K} \end{aligned} \quad (4.4)$$

である。ただし、価数転移磁場を H_{c2} と H'_{c2} の平均とした。

Figure 4.41 に示した M - T 測定から見積もった、強磁性転移点 T_{C} (変曲点) と反強磁性転移点 T_{r} (極大値) と, Fig. 4.42, Fig. 4.43 から見積もったスピンフロップ点をプロットしたものを Fig. 4.44 に示す。このような磁気相図は LnCoPnO の磁気相図と非常に似ている。しかし, LnCoPnO では $4f$ モーメントが磁気秩序することが $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ と大きく異なる。

SmCoAsO の M - T 曲線と H - T 相図を Fig. 4.45 に示す。低温の磁化の減少は面間 Sm - Sm , Co - Co , Sm - Co がそれぞれ AFM 的に秩序するためである。 LnCoPnO の低温の反強磁性秩序は $4f$ モーメントの磁気秩序によって, $3d$ - $4f$ 結合を通じて既に磁気秩序していた $3d$ スピンが再配列すると思われる。しかし, $4f$ モーメントが磁気秩序しない $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ でも, 同程度の温度で反強磁性転移することは重要である。イントロダクションで述べたように, 122 系や 1111 系などの遍歴強磁性相を有する化合物の層間に局在モーメントを導入すると低温で反強磁性秩序にスピン再配列転移が生じるが, そのスピン再配列転移に $4f$

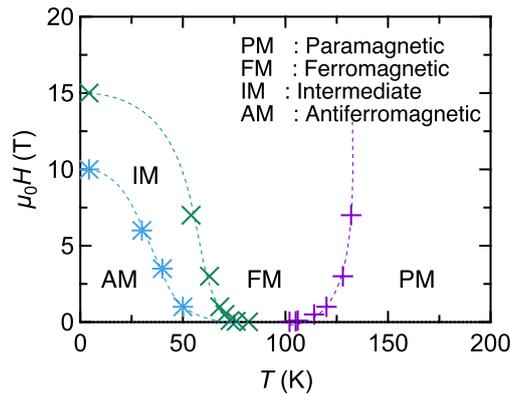


Figure 4.44. $x = 0.4$ の H - T 相図. 3d 電子の磁気秩序状態を示した. Eu は常磁性的に振る舞っている.

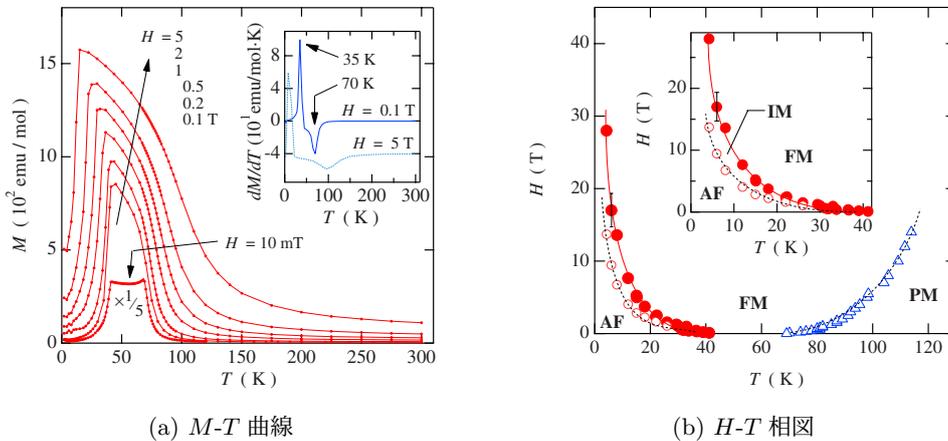


Figure 4.45. SmCoAsO の磁化の温度磁場依存性.⁸¹

モーメントがどのように寄与しているのかわかっていない. 本研究の結果は低温の 3d 電子系のスピン再配列転移に 4f モーメントの磁気秩序は関与しない事を示唆している. また, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Co}_2\text{As}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) の研究もこの事実を支持している. Sr サイトを La に置換した場合, CoAs 層に電子ドーピングが生じて Co 磁気秩序が生じる.⁹³ しかし, CoAs 層間に局在モーメントはないため低温の反強磁性へのスピン再配列は生じない. 一方で, Sr サイトを Nd に置換した場合, 同様の電子ドーピング効果によって Co 磁気秩序が生じる.⁹⁴ しかし, CoAs 層間に Nd の 4f モーメントが存在するため 3d-4f 結合によって反強磁性へ Co スピンが再配列転移する. このスピン再配列は Nd 置換量が $x = 0.025$ という非常に少ない置換量で生じており, ごく少量の局在モーメントによって 3d 電子系の磁気構造が変化することを示している. Nd 濃度が 2.5% と非常に少ないため, Nd-Nd 間の磁気相互作用は非常に弱く Nd は磁気秩序していないことが期待される.

まとめると, CoPn 遍歴強磁性層を有する 122, 1111, 21311 系などの化合物は層間に

局在モーメントを導入することで低温で Co スピンが反強磁性ヘスピン再配列するとが知られているが、このスピン再配列の起源ははっきりしていないかった。このスピン再配列転移は 1111 系の研究では 4f 電子の磁気秩序と同時に 3d 電子がスピン再配列することから、4f の磁気秩序が重要であると思われていた。しかし、その後の $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Co}_2\text{As}_2$ の研究結果によると 4f モーメントの磁気秩序の有無によらず、3d スピン再配列転移が生じることが示された。さらに、本研究によって合成された $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の Eu は基底状態まで磁気秩序を示さないが、低温で 3d 電子がスピン再配列することがわかり、4f モーメントの磁気秩序と 3d スピン再配列転移は無関係であることが明らかになった。また、 EuTm_2Pn_2 の ^{151}Eu メスバウアー効果の解析によって、アイソマーシフトは Eu-Tm 距離でスケールすることがわかった。この結果は 3d-4f 相互作用が有効に働いている事を意味している。従って、3d 電子のスピン再配列はやはり 3d-4f 相互作用を起源としているが 4f 電子の磁気秩序とは無関係である可能性が高い。

$x = 0.5, 0.6, 1.0$

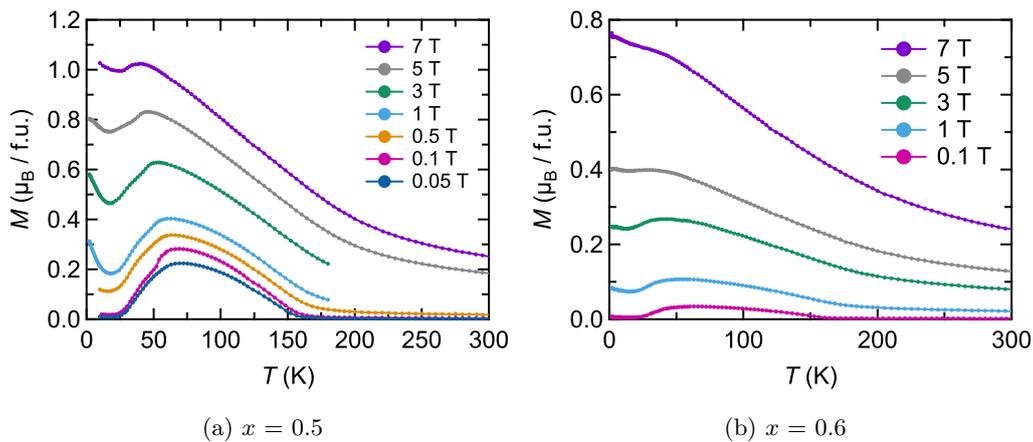


Figure 4.46. $x = 0.5, 0.6$ の M - T 曲線. さまざまな磁場中で ZFC 後に測定した.

Figure 4.41 と同様の M - T 測定を $x = 0.5, 0.6$ に対しても行った。 M - T 測定結果を Fig. 4.46 に示す。 $x = 0.4$ (Fig. 4.41) と比較して、 $x = 0.5$ は定性的に同じ傾向を示す。 温度の低下によって、 150 K 付近で 3d 電子系の遍歴強磁性秩序によって磁化が増加し、 より低温で 3d 電子系の反強磁性転移によって正味の磁化が減少する。 $x = 0.6$ の場合、 $x = 0.4, 0.5$ と比較して強磁性成分は急激に弱くなり、 $\mu_0 H = 7$ T の磁場では反強磁性転移が見えなくなる。

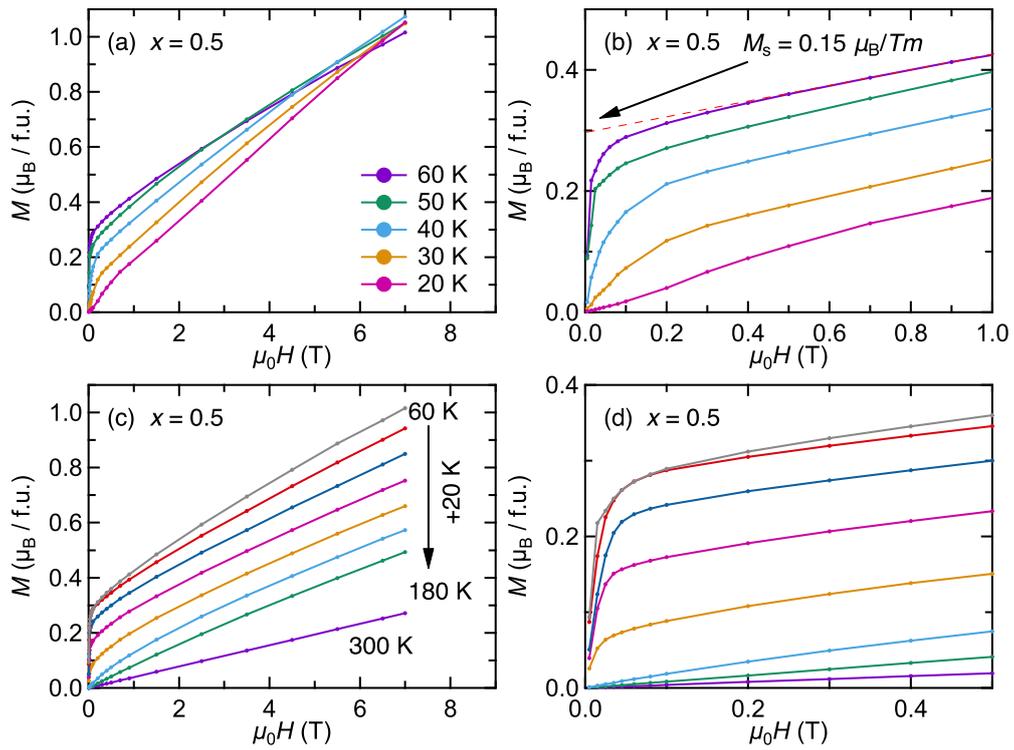


Figure 4.47. $x = 0.5$ の M - H 測定結果

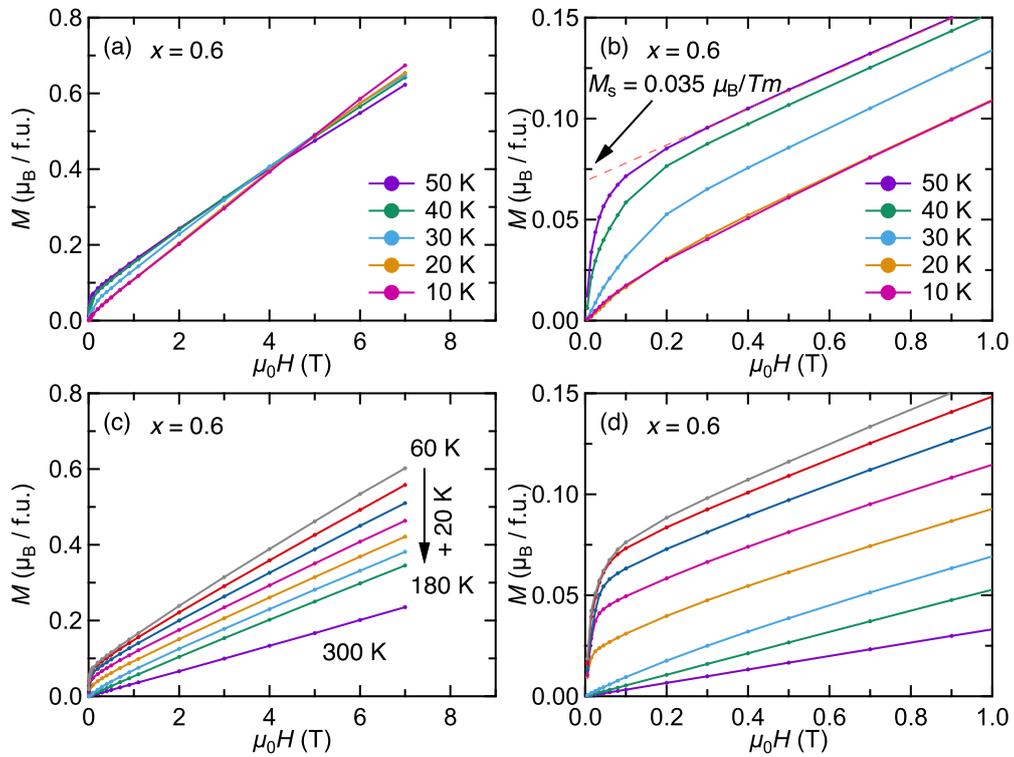


Figure 4.48. $x = 0.6$ の M - H 測定結果

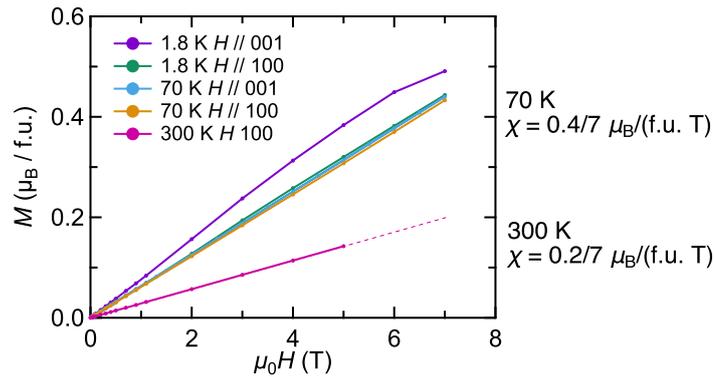


Figure 4.49. $x = 1$ の M - H 測定結果. $T = 300$ K の高磁場は測定エラーの為データを除外した. 十分 M は H に対して線形である為, 直線で外挿した結果を点線で示す.

MPMS による M - H 測定結果を Fig. 4.47 ($x = 0.5$), Fig. 4.48 ($x = 0.6$), Fig. 4.49 ($x = 1$) に示す. Figure 4.41 と Figure 4.47 ($x = 0.5$), Figure 4.48 を比較すると, 定性的な振る舞いは一致する. 特に, Fig. 4.22 で示した遍歴強磁性が現れる温度 (70-150 K) では M - H 曲線でも低磁場に強磁性的な磁化の立ち上がりが見える. この強磁性的な立ち上がりは 3d 電子系の飽和磁化 M_s に相当する為, Fig. 4.47(b) と Fig. 4.48(b) に Tm イオンあたりの飽和磁化を示した. x の増加に伴ってこの 3d 電子の強磁性成分 M_s は急速に失われていく. また, $T = 300$ K の磁化率 ($\chi = \frac{dM}{dH}$) は x の値によらずほとんど一定であることがわかる. これは, 強磁性を示す 3d スピンと比較して Eu 4f モーメントの値が十分大きい為, 常磁性状態での磁化率はほとんど Eu モーメントによって決まることを表している.

特に, M - T 曲線 (Fig. 4.41, Fig. 4.46) で磁化が極大となる 70 K 付近の M - H 曲線に注目する. 70 K の M - H 曲線とその微分 (χ - H) 曲線を Fig. 4.50 に示す. Figure 4.50(b) の高磁場の χ の値が Eu モーメントの大きさに対応している. 高磁場の χ の値を Eu が二価 (S

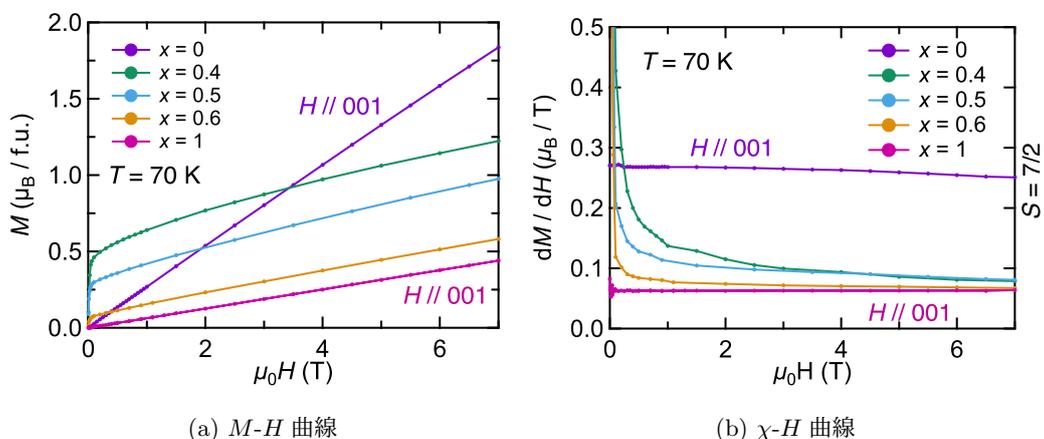


Figure 4.50. $T = 70$ K の場合の M - H 曲線

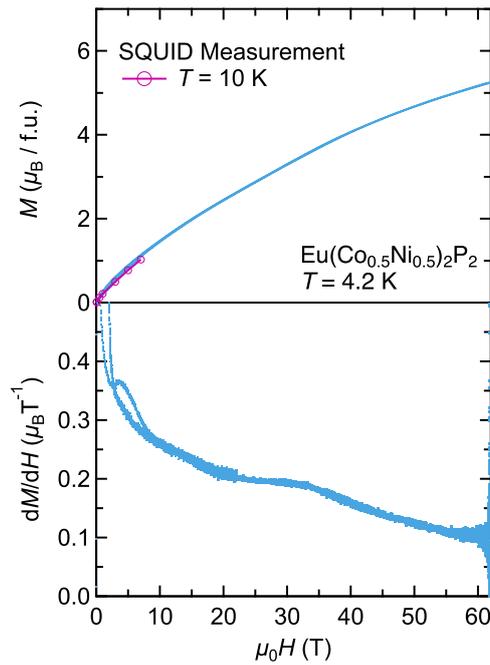


Figure 4.51. $x = 0.5$ の強磁場磁化過程

$= 7/2$) の $x = 0$ と $x = 0.4-1.0$ で比較すると、大きく異なる値であることがわかる。 $x = 0.4-1.0$ の場合、高磁場の χ の値がほとんど一定であることは、Eu の電子状態が $x = 0.4-1$ でほとんど変わらないことを表している。

$x = 0.5$ の強磁場磁化測定結果を Fig. 4.51 示す。 $\mu_0 H = 60$ T まで単調に磁化が増大し、60 T での磁化の値は $5.2 \mu_B/\text{f.u.}$ となった。 Figure 4.47(b) に示したように 3d の飽和磁化 M_s の寄与を除くと、60 T での Eu の磁化は $4.9 \mu_B/\text{Eu}$ 程度であることが見積もられる。 また、 $x = 0.4$ の場合 (Fig. 4.43) と比べて Eu のメタ磁性転移がない。 これらは、 x の増加によって $4f^7$ エネルギーレベル E_{ex} や価数ゆらぎ温度 T_f が増加したことを示している。

4.3.2 キュリーワイス則による解析

中間的な組成 ($0.4 \leq x \leq 0.8$) では、Eu と Tm の両者が磁気モーメントを有している。そのため、磁化率は両副格子からの寄与が存在する。ここでは、副格子間の相互作用を無視した磁化率の表式、

$$\frac{M}{H} = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \left(\frac{p_{Eu}^2}{T - \theta_{Eu}} + 2 \frac{p_{Tm}^2}{T - \theta_{Tm}} \right) + \chi_0, \quad (4.5)$$

を仮定して解析を行った。 p と θ はそれぞれの副格子の有効ボーア磁子数とワイス温度を表している。 χ_0 は温度に依存しない定数である。 p_{Eu} , p_{Tm} , θ_{Eu} , θ_{Tm} , χ_0 全てを同時に精密化することは困難であった。両副格子が磁気モーメントを有する $0.4 \leq x \leq 0.8$ の範囲では Fig. 4.39 に示した Eu イオンの有効ボーア磁子数の平均値 $p_{Eu} = 7.2785$ に固定して最小二乗法で p_{Tm} , θ_{Eu} , θ_{Tm} , χ_0 を精密化した。この仮定は、Fig. 4.50(b) に示したように cT 領域での Eu の電子状態は大きく変化していないため妥当である。Eq. (4.5) による解析結果を Table 4.8, Fig. 4.52 に示す。

Table 4.8. キュリーワイス則から見積もった cT 領域の有効ボーア磁子数 p とワイス温度 θ

x	p_{Eu}	p_{Tm}	θ_{Eu} (K)	θ_{Tm} (K)
0.4	7.28*	1.9	-79.1	140
0.5	7.28*	1.5	-89.5	154
0.6	7.28*	0.92	-98.9	152
0.7	7.28*	0.64	-145	152
0.8	7.28*	0.2	-110	153
0.9	7.35	0	-127	0
1 ($H // 001$)	7.35	0	-111	0
1 ($H // 100$)	7.21	0	-101	0

* Fixed value.

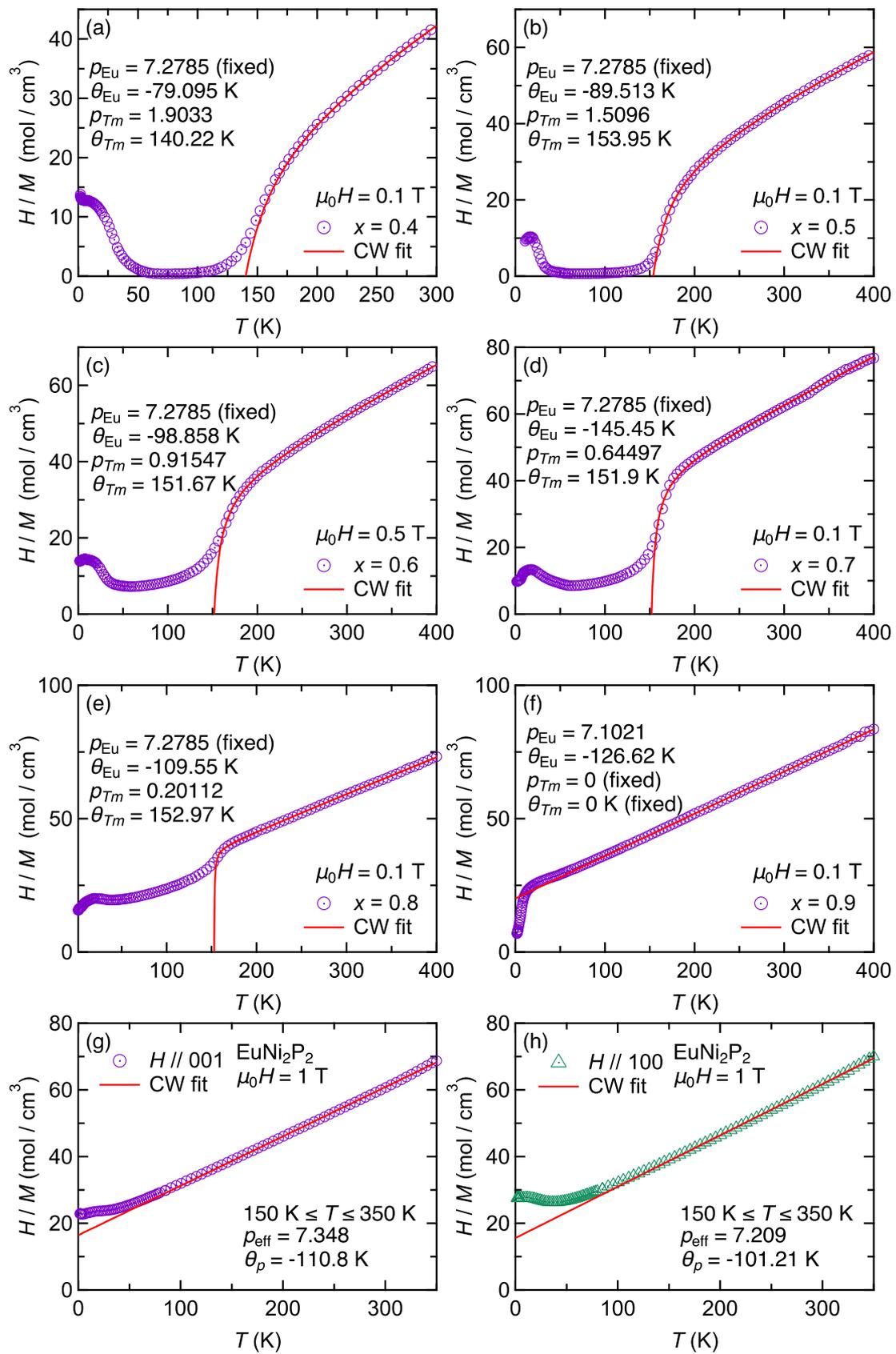


Figure 4.52. cT 領域の逆磁化率とキュリーワイス則 Eq. (4.5) による解析.

3d 電子の磁化

cT 構造のサンプルを ZFC 後に外場 $\mu_0 H = 0.1$ T で M - T 測定した結果を Fig. 4.53 に示す. $x < 0.9$ の範囲では 3d 電子による遍歴強磁性が現れていることがわかる. また, 図中に矢印で 3d 電子による磁化 M_{3d} と強磁性転移点を示した. 磁化が最大となる温度をスピン再配列温度 T_r として読み取った. Figure 4.54(d)-(g) に黒の実線でベースラインを示した. このベースラインは Eu 副格子からの常磁性磁化率を表している.

Table 4.9. cT 領域での強磁性転移温度 T_C , スピン再配列温度 T_r , $\mu_0 H = 0.1$ T における T_m イオンあたりの磁化 M_{3d}

x	T_C (K)	T_r (K)	M_{T_m} ($\mu_B/\text{f.u.}$)
0.3	154	69.2	1.10
0.35	152.5	72.3	0.453
0.4	132.6	72.4	0.232
0.5	160.5	69.2	0.135
0.6	162.5	63.0	0.015
0.7	169.0	63.0	0.0105
0.8	166.5	38.1	0.0007
0.9	0	0	0
1	0	0	0

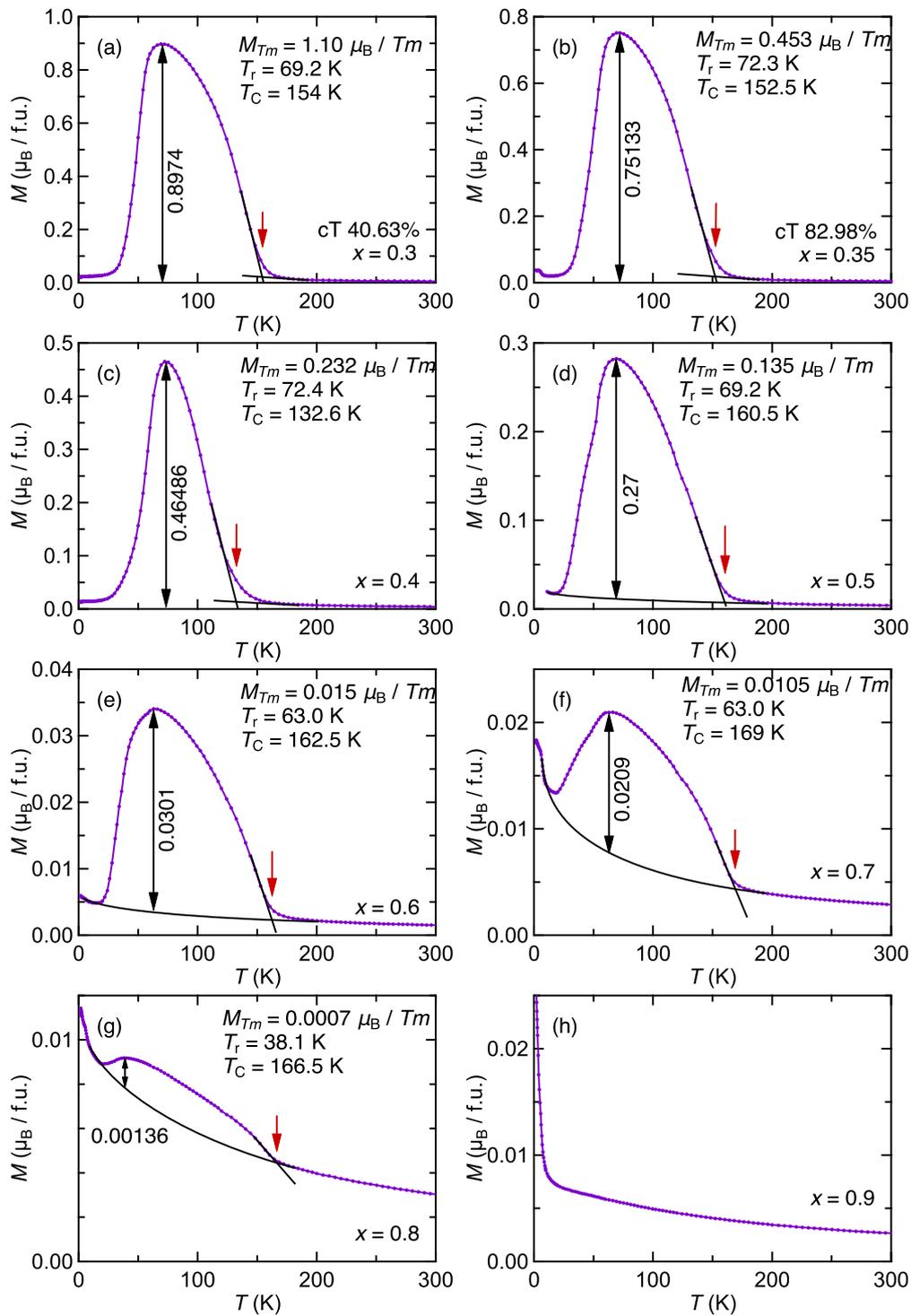


Figure 4.53. cT 領域での M - T 曲線. ZFC 後に $\mu_0 H = 0.1$ T で測定した. 矢印は強磁性転移温度を示している.

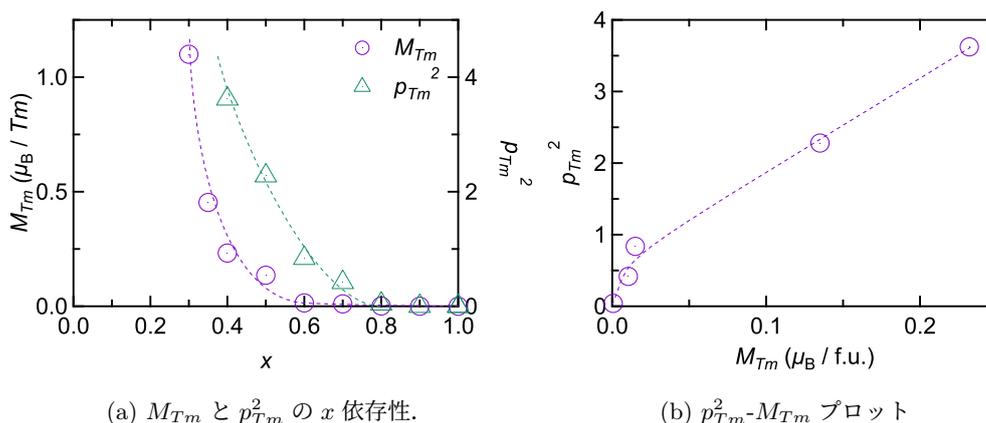


Figure 4.54. $\mu_0 H = 0.1$ Tでの M - H 測定 (Fig. 4.53) で見積もられた Tm イオンあたりの磁化 M_{Tm} と M - T 曲線を Eq. (4.5) で解析した有効ボーア磁子数 p_{Tm}^2

Figure 4.53 から見積もった磁化 M_{Tm} を, Ni 固溶量に対してプロットしたものを Fig. 4.54 に示す. Ni 置換によって急速に強磁性が失われている. この M_{Tm} の x 依存性は, キュリーワイス則から見積もられた Tm イオンの有効ボーア磁子数の二乗 p_{Tm}^2 の x 依存性と定性的に一致している. Figure 4.54(b) が直線に乗らないのは, M_{Tm} の見積もりを $\mu_0 H = 0.1$ T の弱磁場で行ったため, Tm イオンの磁化が飽和しきっていない. つまり, M_{Tm} はやや過小評価しているため Fig. 4.54(b) 直線から外れた結果となった.

Table 4.7, Table 4.8, Table 4.9 に示したデータをまとめたものを Fig. 4.55 に示す. $x \sim 0.3$ で ucT-cT 構造相転移があるため, 不連続にパラメーターが変化している. ucT, cT それぞれの領域ではシステムティックに各パラメーターが変化している.

Table 4.7 と Table 4.9 に示したデータから作成した磁気相図を Fig. 4.56(a) に示す. 比較のために, 同様の測定によって見積もられた $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ の磁気相図を Fig. 4.56(b) に示す.⁷⁰ 両者とも cT 領域で Tm の遍歴強磁性が現れるが, Eu の電子状態は大きく異なる. P 系では ucT 領域で Eu の螺旋磁性が現れ, cT 領域では Eu の磁気秩序は現れない. しかし, cT 領域では遍歴 Tm による強磁性-反強磁性の逐次転移が現れる. ここで, ucT 領域の Eu の螺旋秩序温度 T_N と cT 領域の Tm の反強磁性転移温度 T_r が同程度であることは興味深い. また, $x = 1$ で報告されている近藤温度 $T_K = 80$ K と同程度である.⁴ T_r 以下の cT 領域で現れた Tm による反強磁性秩序が, EuCo_2P_2 の高圧相と同様な長周期構造であることは次のセクションで述べるメスバウアースペクトルの解析 (Fig. 4.66, Fig. 4.67) によって明らかになった.

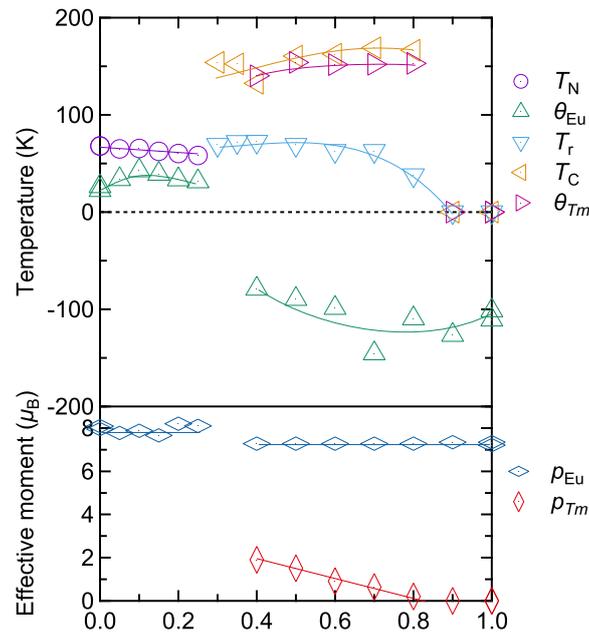


Figure 4.55. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁気的な特性温度と有効モーメント。螺旋秩序温度 T_N ，遍歴強磁性転移温度 T_C ， T_m スピン再配列温度 T_r は M - T 曲線から見積もった。Eu 副格子と T_m 副格子それぞれのワイス温度 θ と有効モーメント p は M - T 曲線のキュリーワイス則による解析から見積もった。

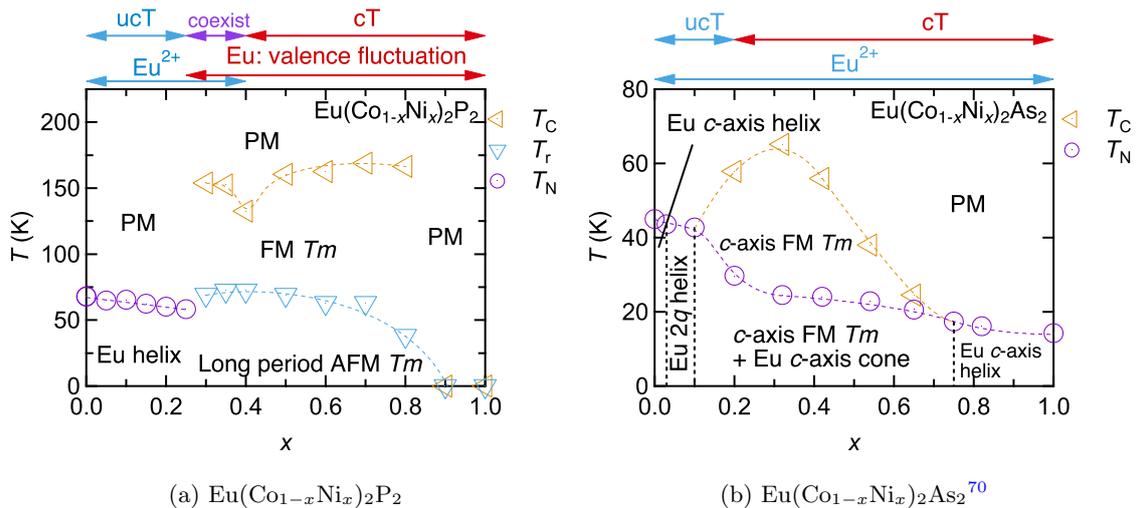


Figure 4.56. M - T 測定から見積もられた $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Pn}_2$ の磁気相図。遍歴強磁性転移温度を T_C ，Eu 螺旋秩序温度を T_N ， T_m スピン再配列温度を T_r とした。

Table 4.10. ACo_2P_2 の Co モーメント, Co 副格子の磁気転移温度 $T_{C/N}$, Co-Co 間距離 d_{CoCo} , Co 形式価数 v_{Co}

Chemical formula	Co moment (μ_B)	$T_{N/C}$ (K)	d_{CoCo} (\AA)	v_{Co}	Ref.
EuCo ₂ P ₂	0	0	2.662	2	[69]
SrCo ₂ P ₂	0	0	2.683	2	[68]
LaCo ₂ P ₂	0.44	103	2.697	1.5	[30]
CaCo ₂ P ₂	0.32	113	2.728	1	[35]
PrCo ₂ P ₂	0.90	304	2.758	0.5	[36]
NdCo ₂ P ₂	0.79	309	2.751	0.5	[36]
CeCo ₂ P ₂	0.94	440	2.753	0	[35]
EuCo ₂ P ₂ (at 5 GPa)	0.6*	260	2.715	0.5	[24, 25]

* Estimated value.

Table 4.11. $Eu(Co_{1-x}Ni_x)_2P_2$ の Tm モーメント, Tm 磁気転移温度 T_C , Tm - Tm 間距離 d_{TmTm} , Co 形式価数 v_{Co} . v_{Co} は Eq. (4.6) を用いた.

x	Tm moment (μ_B)	T_C (K)	d_{TmTm} (\AA)	v_{Co}
0.3	1.1	154	2.761	0.5396
0.35	0.453	152.5	2.762	0.4861
0.4	0.232	132.6	2.763	0.4307
0.5	0.135	160.5	2.763	0.3129
0.6	0.015	162.5	2.773	0.1996
0.7	0.0105	169	2.778	0.08299
0.8	0.0007	166.5	2.779	-0.01631
0.9	0	0	2.783	-
1	0	0	2.788	-0.2251

次に、 Tm イオンの磁気モーメントについて考察する．関連物質 ACo_2P_2 で報告されている Co モーメント，Co 磁気転移温度，Co-Co 間距離，Co 形式価数の値を Table 4.10 に示す．また，本研究で得られた $Eu(Co_{1-x}Ni_x)_2P_2$ の同様のパラメーターを Table 4.11 に示す．ここで，Co の形式価数は Ni 置換による効果と Eu サイトからの電荷移動の両方を考慮に入れた．Eu サイトから Tm サイトへの電荷供給量は室温のアイソマーシフトの値から見積もった．この時，アイソマーシフトの原点は $\delta_2 = -10.5$ mm/s, $\delta_3 = +0.4$ mm/s とした． $\delta_2 = -10.5$ mm/s は Table 4.3 に示した $x = 0$ の実験値で， $\delta_3 = +0.4$ mm/s は $EuNi_2P_2$ の解析で用いられた値⁴³ である．従って，cT 領域での $Eu(Co_{1-x}Ni_x)_2P_2$ の Co の形式価数 v_{Co} は，Eu 価数を $2 + \alpha$ とすれば，

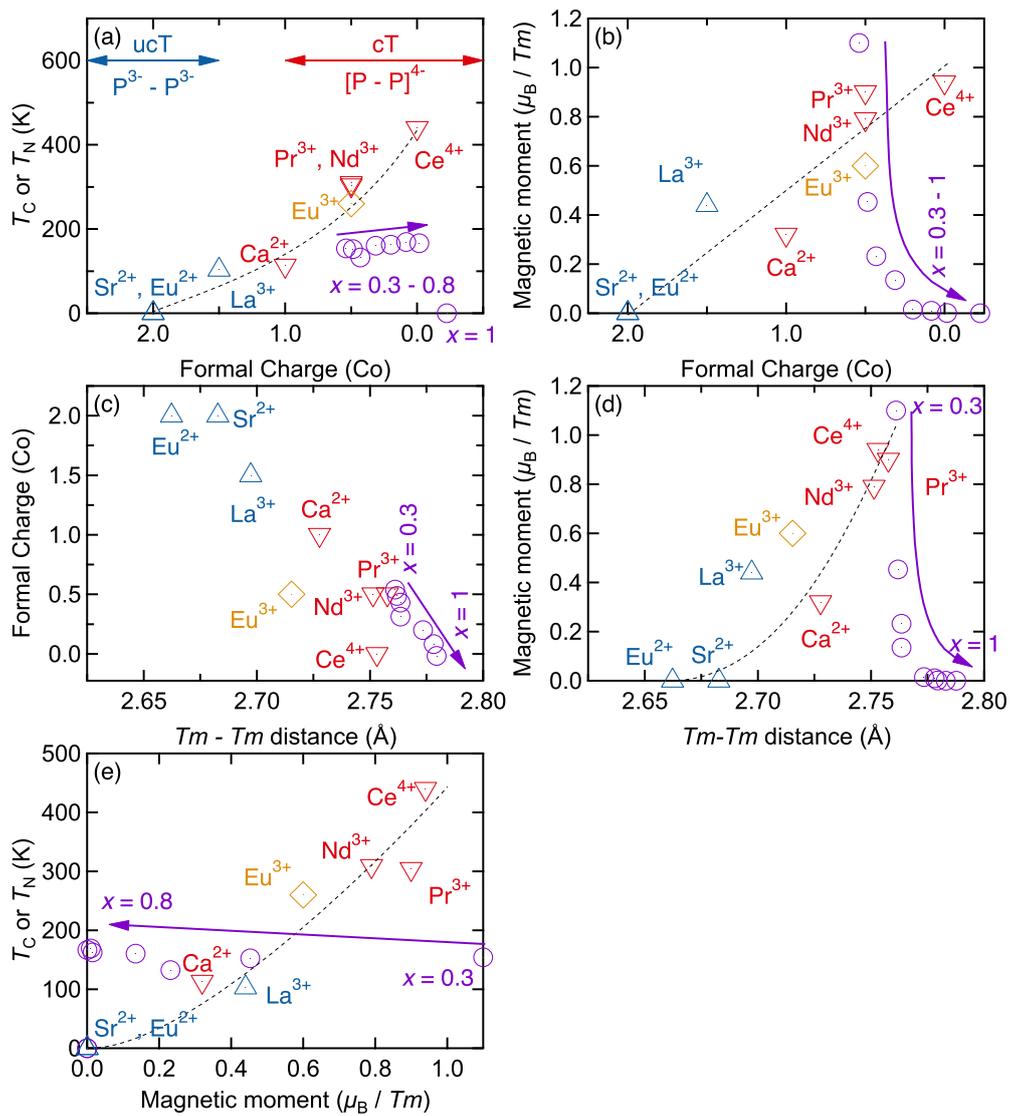
$$v_{Co} = 1 - \frac{\alpha}{2} - x, \quad \alpha = \frac{\delta(T) - \delta_2}{\delta_3 - \delta_2}, \quad (4.6)$$

となる．Table 4.11 に示した v_{Co} は Eq. (4.6) を用いて求めた．

Table 4.10 と Table 4.11 に示した値を Fig. 4.57 にプロットした．Figure 4.57(a), (b) に示したように，A サイトからの Tm への電荷供給による電子ドーピングは磁気秩序に対して有利に働いている．しかし，Ni 置換による電子ドーピングは磁気秩序に不利に働いていることがわかる．この理由として考えられることとして，Ni 置換は原子核電荷が増加するためより 3d バンドは強く束縛されフェルミレベルの状態密度が磁気秩序に対して不利な方向に変化したことが挙げられる．また，遍歴電子磁性体は伝導電子が磁性を担っているためバンド幅が小さい方が磁気秩序に有利である．つまり，Fig. 4.57(d) に示したように ACo_2P_2 は Co-Co 間距離が長いほど磁気秩序に有利となる傾向と一致している．しかし，Ni 置換系では Tm - Tm 間距離が大きくなるほど磁気秩序に不利な方向へ変化している．これは， Tm - Tm の増加による 3d バンド幅の減少より，3d バンドの重心が沈み込む効果が大きいことを意味している．

なぜ，Fig. 4.53, Fig. 4.55, Fig. 4.56(a) に示したように遍歴強磁性が x の増加によってモーメントの大きさのみが減少し，転移温度がほとんど変化しない振る舞いを示すのかは断言することはできないが，Eu からの電荷移動による磁気秩序に有利な効果と Ni 置換による磁気秩序に不利な効果が競合し，見掛け上強磁性転移温度がほとんど変化しなくなった可能性がある．

$EuCo_2P_2$ の高圧相は Eu がほぼ三価であると考えると，Eu サイトからの Co への電子ドーピング量は 0.15 程度である．Table 4.10 と Table 4.11 に示したように，この高圧相のドーピング量と同程度となるのが $Eu(Co_{1-x}Ni_x)_2P_2$ では $x = 0.3$ から 0.35 の間の x である．Figure 4.57(a), (b), (e) を見ると，転移温度を除いて $x = 0.3$ から 0.35 の間に $EuCo_2P_2$ の高圧相のデータが存在している．

Figure 4.57. TmP 含む 122 化合物の Tm モーメント

4.3.3 メスバウアー分光測定

シングルローレンツ関数による解析 ($x = 0.4$)

$x = 0.4$ の試料のメスバウアースペクトルの温度依存性を Fig. 4.58 に示す. 黒色の実線はシングルローレンツ関数での解析結果を表している. シングルローレンツ関数での解析結果を Table 4.12 に示す. 測定した全ての温度領域でシングレット 1 本のピークが観測された. アイツマーシフトは温度の低下によってなだらかに変化し, 価数の一次相転移は観測されなかった. このスペクトルの温度変化は EuNi_2P_2 の過去の報告とよく似ている.⁴³ EuNi_2P_2 のメスバウアースペクトルと大きく異なるのは線幅である. M - T 測定から 3d 電子系が 150 K 付近で強磁性転移するため, ^{151}Eu 核が 3d 電子系からトランスファーされた磁場を感じて見掛け上の線幅が広がっていることが期待される.

Table 4.12. $x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの解析結果.

T (K)	IS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Area (mm/s)	Height
320	-6.830	2.829	21.28	4.789
300	-6.734	2.880	22.92	5.067
260	-6.375	2.991	27.74	5.905
220	-6.097	3.083	25.94	5.357
180	-5.998	3.25	33.86	6.633
150	-5.727	3.406	29.23	5.464
120	-5.319	4.447	39.97	5.723
100	-4.998	5.636	44.67	5.046
80	-4.591	6.102	45.47	4.744
65	-4.003	7.155	56.36	5.015
50	-3.481	8.104	48.93	3.844
20	-3.004	8.927	52.85	3.769

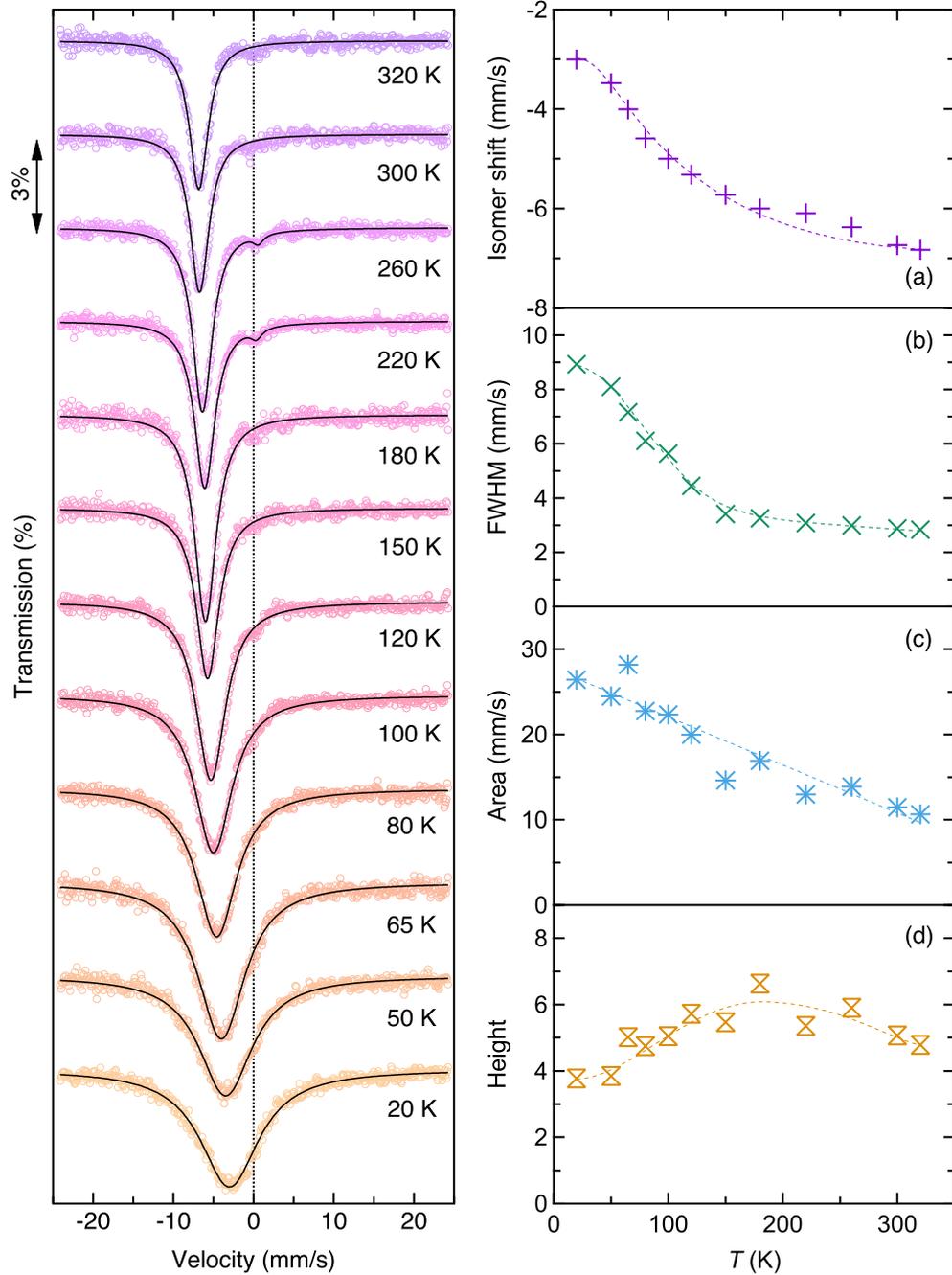
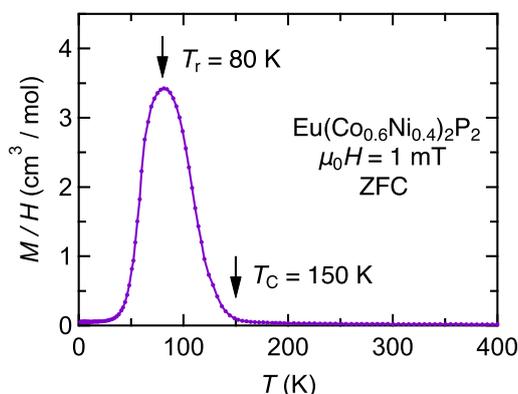
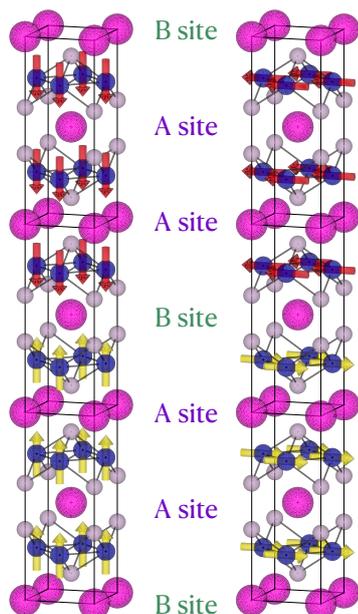


Figure 4.58. $x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの温度変化. Figure 4.59. $x = 0.4$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツによる解析結果.

内部磁場の解析 ($x = 0.4$)Figure 4.60. $x = 0.4$ の弱磁場下での磁化の温度依存性

M - T 測定 (Fig. 4.41) に示したように、外部磁場の大きさに磁気構造が大きく変化する。メスバウアースペクトルはゼロ磁場下での測定であるため、 $\mu_0 H = 1$ mT の弱磁場で磁化の温度依存性を測定した。測定結果を Fig. 4.60 に示す。磁化の減少する温度 T_r と強磁性転移温度 T_C を矢印で示した。Figure 4.59(b) に示したように、メスバウアースペクトルの線幅は 150 K 付近から発達しているためこの線幅の増大は 3d 電子系の遍歴強磁性秩序によるトランスファードフィールドによるものと考えられる。しかし、磁化が急速に失われる温度 T_r 付近でメスバウアースペクトルに異常が見られない。これは 3d 電子系が通常の反強磁性構造 (A,C,G-type) ではなく長周期の反強磁性構造をとることを示唆している。EuCo₂P₂ の高圧相で提案された磁気構造と同様の長周期構造が生じている可能性がある。²⁵

高圧相の EuCo₂P₂ の磁気構造を Fig. 4.61 に示す。高圧値で Eu はほとんど +3 価で磁気モーメントを失う。しかし、常圧で非磁性の Co が高圧相では反強磁性秩序し、そのスタッキングは ..., +++ ---, ... で磁気的な単位胞は結晶学的な単位胞より三倍 c 軸方向へ伸びる。これによって、Eu 核は内部磁場を感じる A サイトと内部磁場が打ち消し合う B サイトに分かれ、その比率は $A : B = 2 : 1$ となる。このような長周期反強磁性構造で B サイトの割合が小さい場合、バルクの磁化測定では磁気転移点以下で磁化が減少するが、メスバウアースペクトルの線幅は磁気転移温度でほとんど変化がない。本研究で得られたメスバウアースペクトル (Fig. 4.58, Fig. 4.59) は低温で線幅が増大しているが、内部磁場が小さいため明確な分裂が得られずあたかも一つのローレンツ関数のように見える。このようなスペクトルから、A サイトと B サイトの割合を求めることは困難であり、最小二乗法による解析では B サイトを無視して行った。また、電場勾配と磁場の主軸のなす角も求めることは困難であるため、電場勾配と内部磁場の主軸は一致すると仮定して解析を行なった。まず、常磁性領域で共鳴の線幅 2Γ と電場勾配 e^2qQ を変数とする最小二乗法で解析を行なった。結晶



(a) 期待される磁気構造.

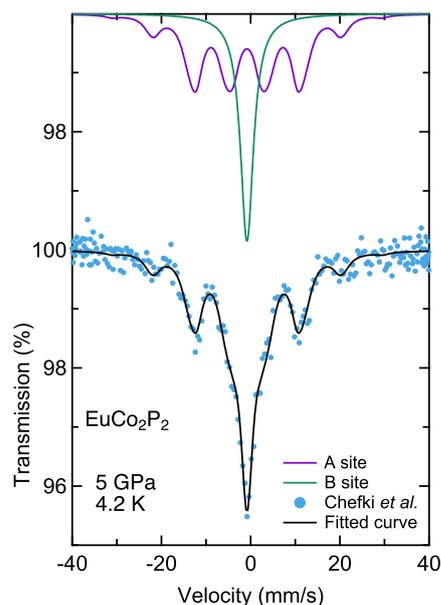
(b) 高圧相の 4.2 K での ^{151}Eu メスバウアースペクトル²⁵

Figure 4.61. EuCo_2P_2 の高圧相の磁気構造とメスバウアースペクトル. 原理的には, 電場勾配が 0 ではないためメスバウアースペクトルは非対称になる. この時, 重心が速度軸の正負どちらの向きに寄るかで Co スピンの向きを判断できるが, 得られたスペクトルはほとんど対称であり Co スピンの向きはメスバウアースペクトルから判断できない.

の対称性から非対称パラメーターは $\eta = 0$ であるため, 有効なハミルトニアンは Eq. (2.8), Eq. (2.13) より,

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) - \frac{\mu}{I}\hat{I}_z B_{\text{hf}}, \quad (4.7)$$

となる. ここで, 電場勾配と内部磁場の主軸の向きは結晶格子の c 軸方向とした.

常磁性状態のメスバウアースペクトルを Eq. (4.7) を用いて解析した結果を Fig. 4.62 に示す. シングルローレンツ関数での解析よりフィットは向上するが, 2Γ と e^2qQ を精密に見積もることは困難であった. そこで, 最もスペクトルが非対称で内部磁場が存在しない $T = 180$ K で求めた $2\Gamma = 2.57$ mm/s を $x = 0.4$ の試料の共鳴の線幅とした. $^{151}\text{SmF}_3$ を線源として理想的な条件で測定された EuF_3 の線幅が $2\Gamma_{\text{EuF}_3} = 2.52$ mm/s¹⁰² であることから本研究で得られた $2\Gamma = 2.57$ mm/s は妥当な値であると言える.

従って, $2\Gamma = 2.57$ mm/s に固定し, Eq. (4.7) を用いて $x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの温度変化を解析した. また, Figure 4.58 に示したように, スペクトルは 180 K 付近で最も非対称になり, 高温と低温では対称である. これは電場勾配の大きさの温度変化が 180 K 付近で極大となるか, 電場勾配と磁場の主軸が異なる方向にあることの二つの可能性がありえる. 前者の場合は, $4f$ 電子数の変化によって大きく結晶の体積が変化し, 電場勾配が大き

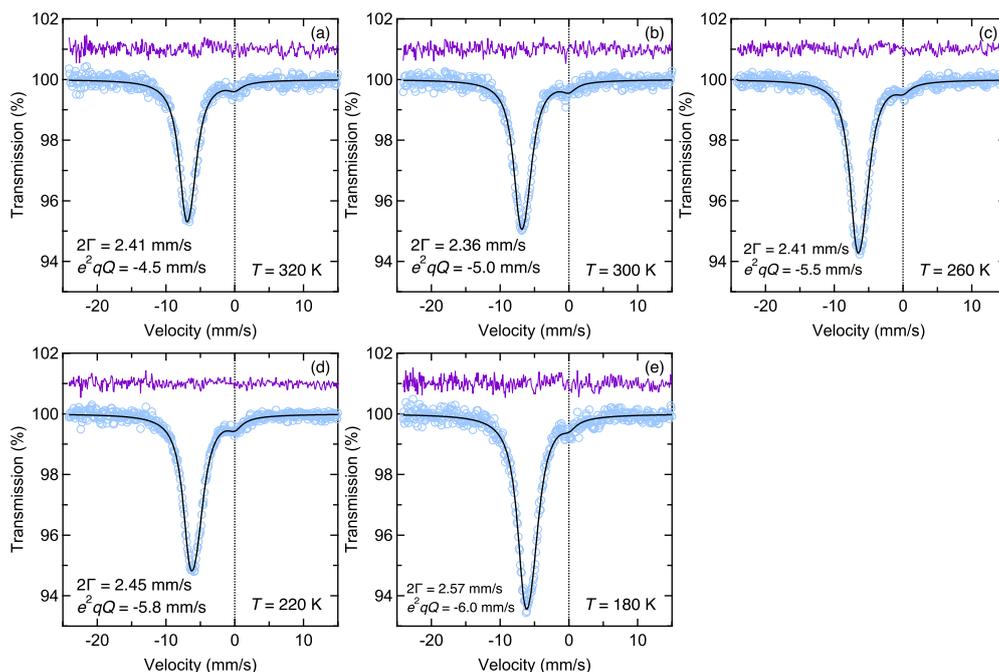


Figure 4.62. (a)-(e) 常磁性状態のメスバウアースペクトル. 共鳴の線幅 2Γ と電場勾配 e^2qQ を変数として最小二乗法で解析した. (f), (g) 線幅 2Γ と e^2qQ の温度依存性.

く温度変化した可能性がある. 実際, EuNi_2P_2 のメスバウアースペクトルの解析で電場勾配が温度に対して大きく変化し, 40 K で極大を持つことが知られている.^{43,44} この 40 K は EuNi_2P_2 の熱膨張係数が極大となる温度と一致している.⁴ このような異常な電場勾配の温度依存性は 4f 電子数の変化による格子の歪みを起源としている可能性がある. 電場勾配の温度変化は ^{151}Eu メスバウアー効果でのみ報告があり, ^{153}Eu NQR による報告はない. 後者の場合は, 電場勾配と内部磁場の主軸のなす角 θ が 0° と 90° の中間的な場合見かけ上スペクトルが対称に見える角度がある. しかし, $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の磁気容易軸は c 軸か ab 面内のどちらかであることが期待され, 考えにくい. $\theta = 0, 90^\circ$ の場合は電場勾配によってスペクトルは非対称に歪む. 従って, 本研究では電場勾配の大きさが温度変化し $x = 1$ 同様にある温度で極大となると仮定して解析を行なった. 3d 電子系が磁気秩序している 150 K 以下の温度では磁場と電場勾配が共存するが, 両者を同時に精密化することは困難である. 電場勾配の大きさが最も大きくなる温度は 180 K 付近であるため, 180 K での電場勾配の値を上限値 (-6.0 mm/s), 下限値である 0 mm/s に固定して Eq. (4.7) を用いて解析した. $e^2qQ = 6.0$ mm/s に固定して解析した結果を Fig. 4.63, $e^2qQ = 0$ mm/s に固定して解析した結果を Fig. 4.64 に示す. フィッティング結果を Table 4.13 に示す. Fig. 4.63, Fig. 4.64 に示したように, 低温になるにつれフィットが悪くなる. Eu の結晶学的なサイトは一つしかないため, これは内部磁場と電場勾配に分布があることを示唆している. Co と Ni が完全

にランダムに固溶しておらず、局所的に Ni リッチな箇所がある場合その周囲の Eu と離れた位置にある Eu 核が感じる内部磁場の大きさや電場勾配が異なる。 ^{57}Fe メスバウアーでは内部磁場の分布まで解析することができる場合があるが、 ^{151}Eu は線幅が太いためそのような解析は非常に困難である。

Table 4.13. $x = 0.4$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果. 150 K 以下の温度は電場勾配の大きさを固定して解析を行なった.

T (K)	e^2qQ (mm/s)	B_{hf} (T)	T (K)	e^2qQ (mm/s)	B_{hf} (T)
320	-3.69	0			
300	-4.1	0			
260	-4.83	0			
220	-5.35	0			
180	-6.03	0			
150	-6.03*	0.43	150	0*	1.97
120	-6.03*	3.38	120	0*	3.08
100	-6.03*	4.65	100	0*	4.16
80	-6.03*	5.07	80	0*	4.51
65	-6.03*	6.15	65	0*	5.94
50	-6.03*	6.93	50	0*	6.84
20	-6.03*	7.71	20	0*	7.31

* Fixed value.

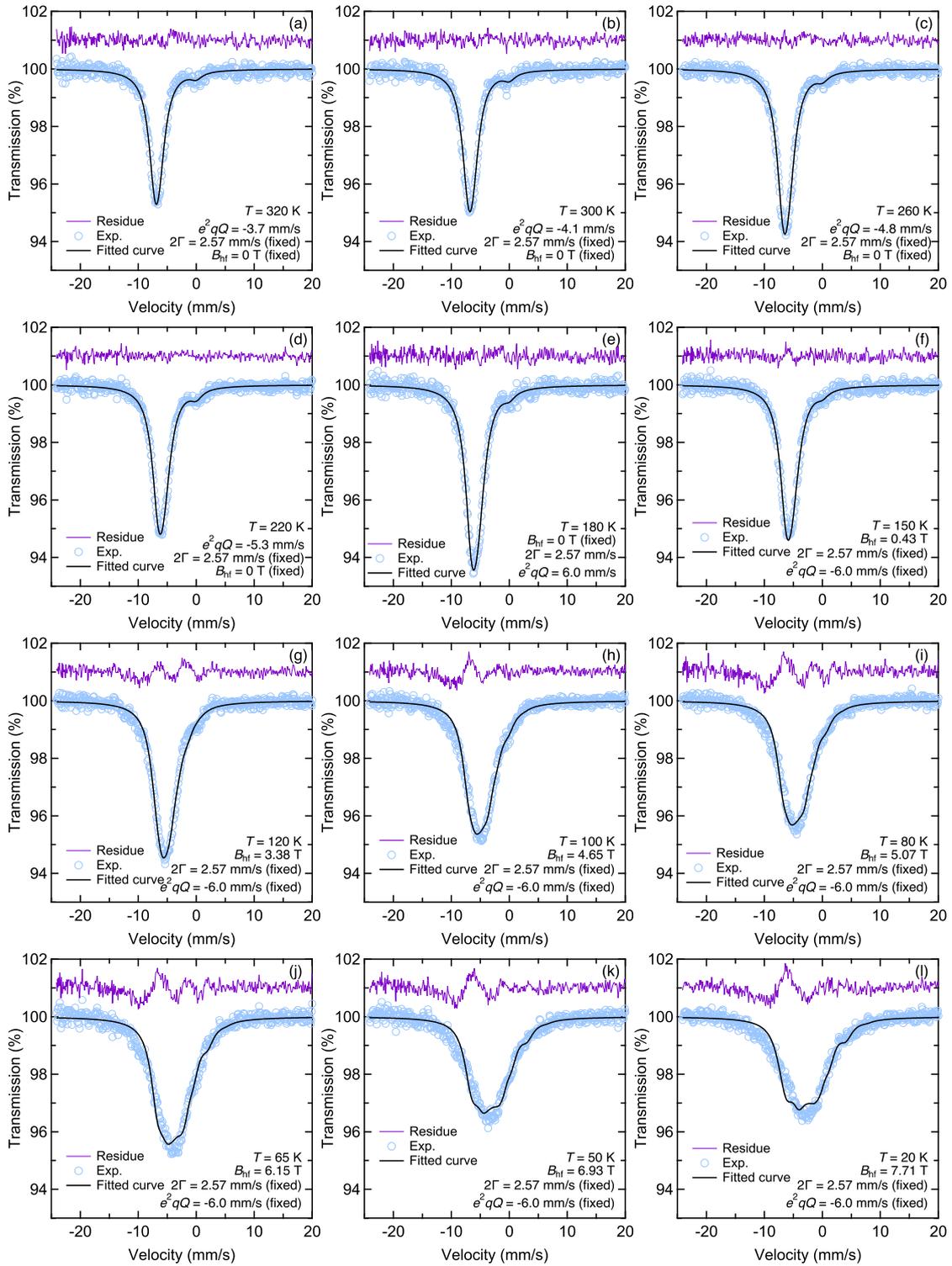


Figure 4.63. $x = 0.4$ のメスバウースペクトルを Eq. (4.7) を用いて厳密法で解析した結果. 150 K 以下の電場勾配を $e^2qQ = -6.0$ mm/s に固定して解析した.

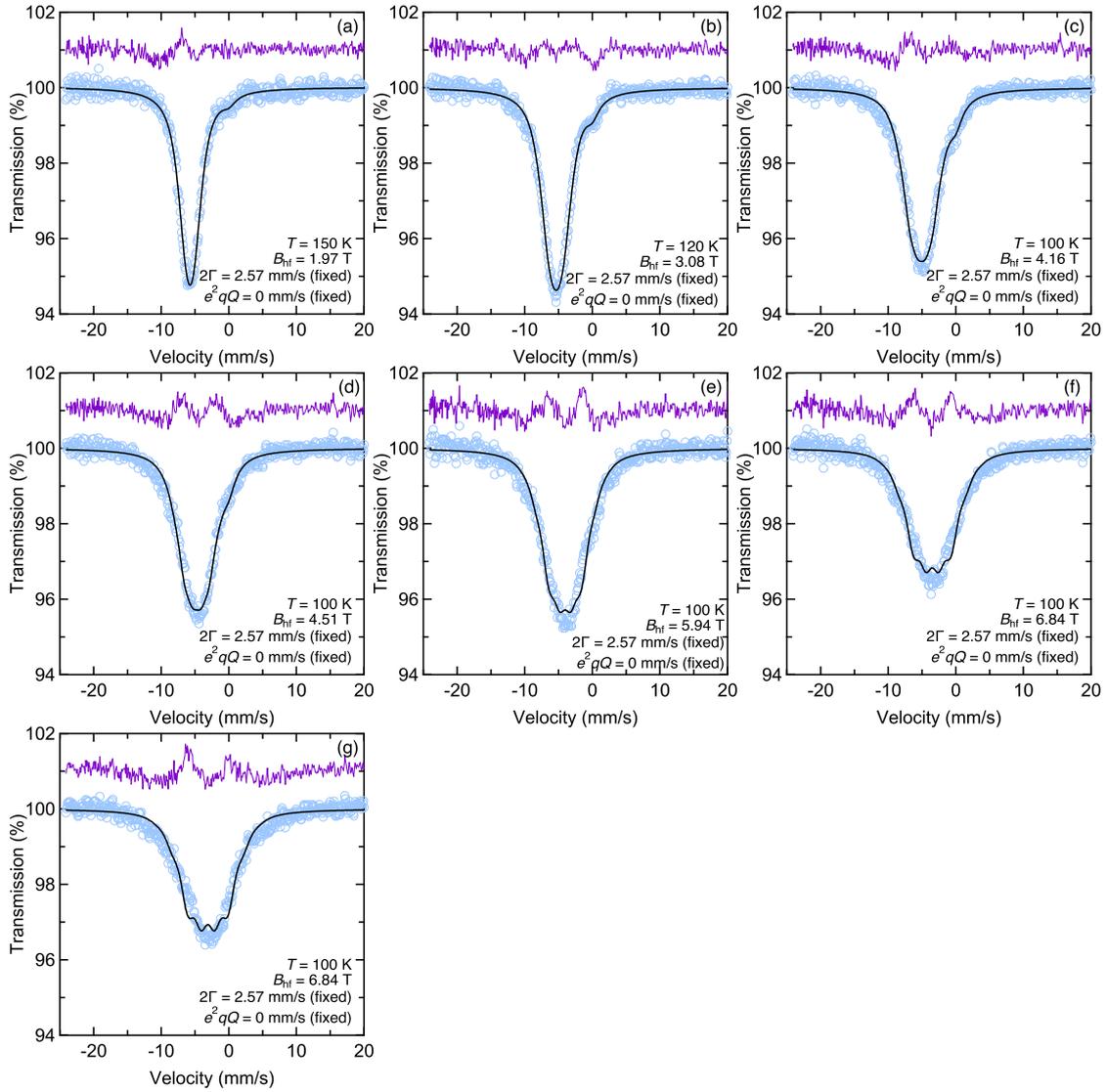


Figure 4.64. $x = 0.4$ のメソバウースペクトルを Eq. (4.7) を用いて厳密法で解析した結果. 150 K 以下の電場勾配を $e^2qQ = 0$ mm/s に固定して解析した.

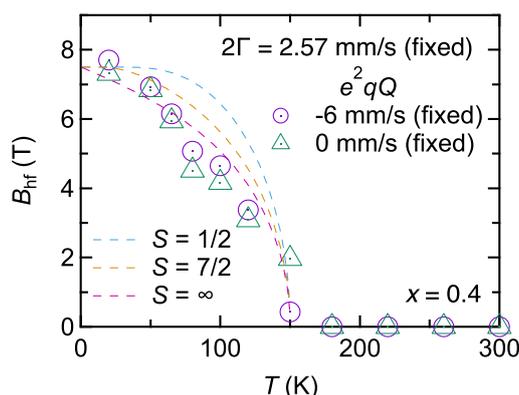


Figure 4.65. $x = 0.4$ の試料の内部磁場の温度依存性. 電場勾配を $e^2qQ = -6$ mm/s, 0 mm/s に固定して解析を行った. 点線は Eq. (3.11) を数値的に解いたものを示している.

Table 4.13 に示した内部磁場の大きさの温度依存性を Fig. 4.65 示す. 電場勾配の大きさは解析にあまり大きく影響せず, 低温で内部磁場は 8 T に達する. この大きさは強磁性秩序した $3d$ 電子系からのトランスファードフィールドとしては妥当な値である. ワイスの分子場理論の枠組みでは, 常磁性-強磁性相転移は二次相転移で秩序変数 M の温度依存性は Eq. (3.11) に示したブリルアン関数 $B_S(x)$ を含む自己無撞着方程式で表される. $3d$ 電子系の自発磁化 M と Eu 核が感じる内部磁場の大きさ B_{hf} が比例すると考え, Eq. (3.11) を $T_C = 150$ K, $S = 1/2, 7/2, \infty$ として数値計算しその結果を Fig. 4.65 に点線で示した. 単体の Fe, Co, Ni などの金属強磁性体は $S = 1/2$ とした Eq. (3.11) に従うことが知られているが, Fig. 4.65 に示したように $x = 0.4$ の試料の Eu 核が感じる内部磁場 B_{hf} は Eq. (3.11) で再現されない.

B サイトの割合 ($x = 0.4$)

次に, B サイトを入れた解析を行なった. A サイトと B サイトのアイソマーシフトは同一として, 電場勾配は $e^2qQ = 0$ mm/s, 戦幅は $2\Gamma = 2.57$ mm/s に固定して内部磁場 B_{hf} と B サイトの割合を精密化した. $x = 0.4$ のスペクトルの解析結果を Fig. 4.66 に示す.

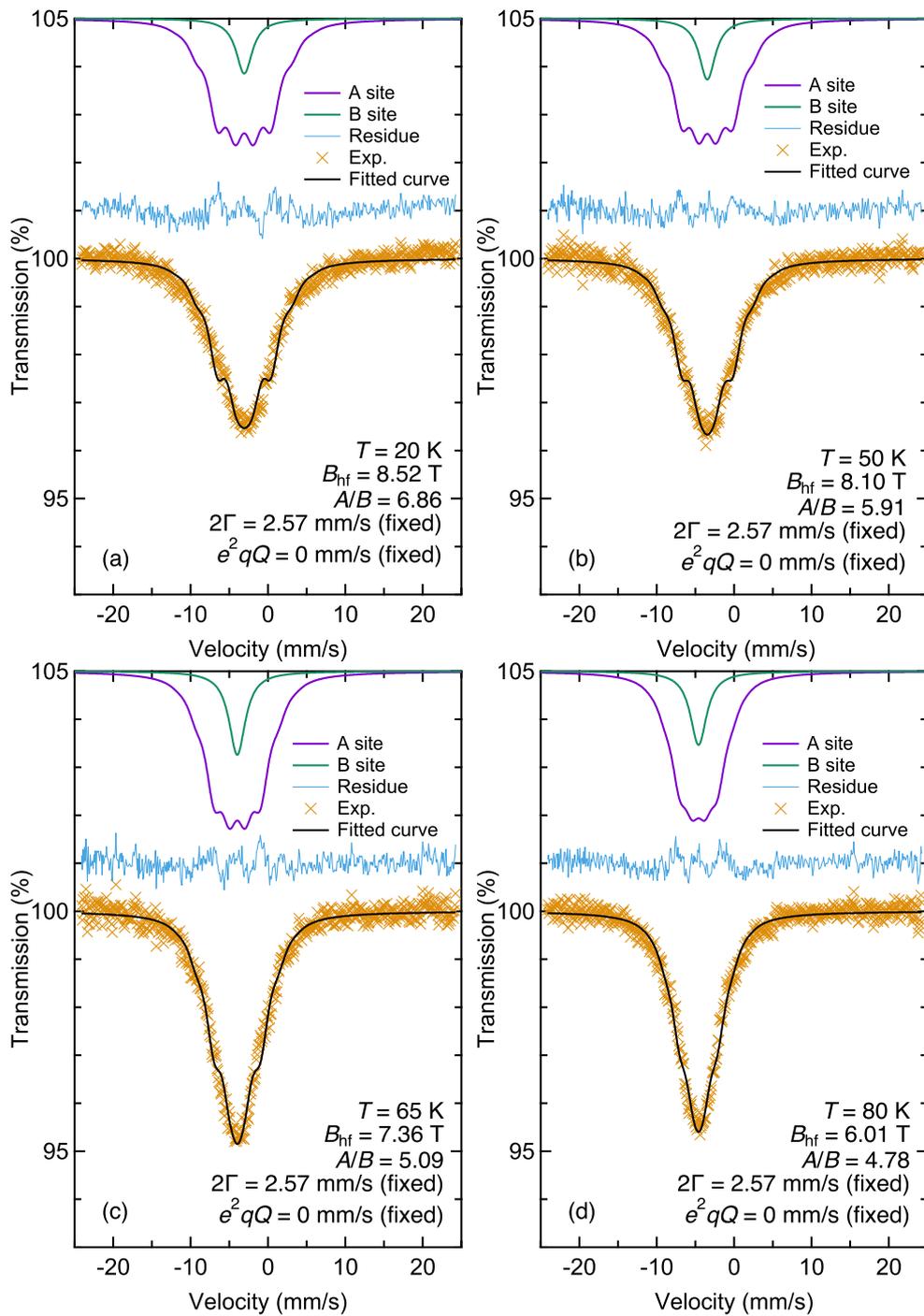


Figure 4.66. 80 K 以下の長周期反強磁性構造のメスバウアースペクトルの解析結果. 線幅 $2\Gamma = 2.57$ m/s と電場勾配 $e^2qQ = 0$ mm/s を固定して, 内部磁場 B_{hf} と A サイトと B サイトの割合 A/B を精密化した.

温度の低下に伴って、B サイトの割合 (A サイトと B サイトの面積強度 A/B の値) が増加する解析結果が得られた。これは磁気構造が温度の低下によって徐々に長周期に変化している見えるが、実際は 2Γ の分布が変化している可能性と区別がつかない。3d 電子系の強磁性転移温度は 150 K 付近と高温であるため、典型的な磁性体では 80 K 以下では十分磁気モーメントは飽和していることが期待される。しかし Fig. 4.65 に示した内部磁場の温度依存性は、温度変化に対してかなり緩やかに発達する結果が得られた。従って、80 K 以下のスペクトルから内部磁場と B サイトの割合を同時に精密化することはユニークな解が得られないと結論した。しかし、B サイトの割合を正確に求めることは困難であるが、適当な値でメスバウアースペクトルをシミュレーションすることである程度範囲を絞り込める。B サイトの割合を固定してスペクトルを解析した結果を Fig. 4.67 に示す。

Figure 4.67(a), (b) に比べて Fig. 4.67(c), (d) は明らかにフィットが悪い。従って、 $x = 0.4$ の 20 K の B サイトの割合は最大でも 25% ($A : B = 3 : 1$) 程度であると結論した。つまり、最低温度では磁気単位胞は結晶単位胞の少なくとも 4 倍以上の長周期反強磁性構造となっていることが期待される。

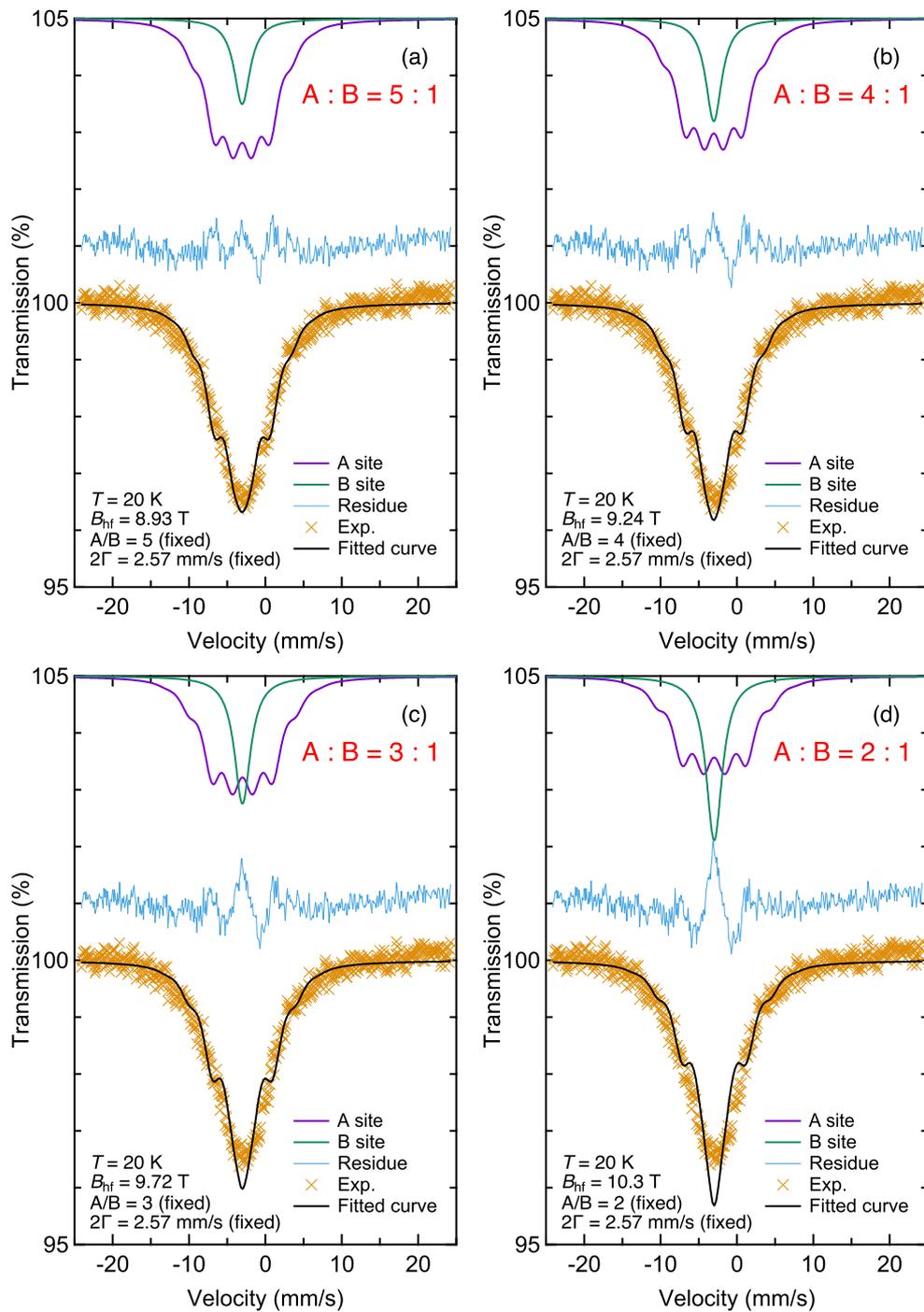


Figure 4.67. B サイトの割合を固定した場合の $x = 0.4$ のスペクトルの解析結果. 線幅 $2\Gamma = 0$ mm/s, A サイトと B サイトの割合 A/B を固定し, 内部磁場 B_{hf} を変数として解析した.

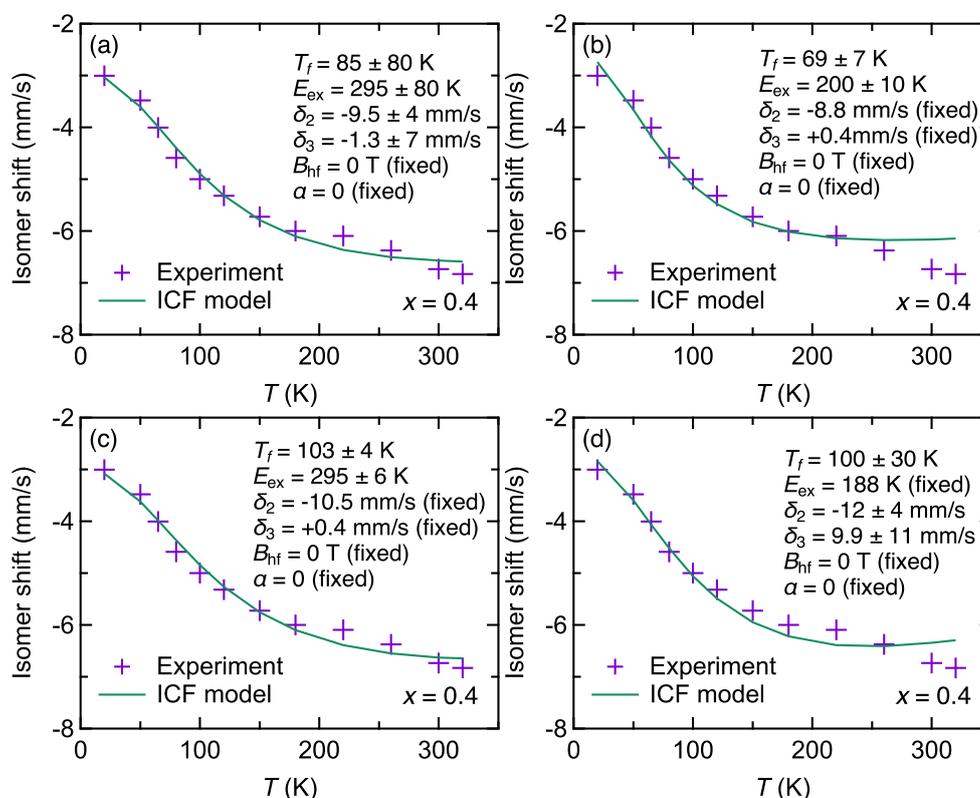
ICF 模型による Eu 価数の解析 ($x = 0.4$)

Figure 4.68. ICF 模型による $x = 0.4$ のアイソマーシフトの解析結果. 内部磁場 B_{hf} と α を 0 に固定して最小二乗法で解析した. (a) T_f , E_0 , δ_2 , δ_3 を変数とした解析結果. (b) EuNi_2P_2 の解析⁴³ で用いられた δ_2 と δ_3 に固定した解析結果. (c) δ_2 を $x = 0$ の値に固定, δ_3 を EuNi_2P_2 の解析⁴³ で用いられた値に固定した解析結果. (d) 強磁場磁化測定から見積もられた E_{ex} に固定した解析結果.

ICF 模型の枠組みで, アイソマーシフトの温度依存性を解析する. 精密化するべきパラメーターは T_f , E_0 , δ_2 , δ_3 , α の 5 つである. 最小二乗法で全てのパラメーターを同時に精密化することは非常に困難であり, δ_2 , δ_3 は固定して解析を行う場合が多い.

$x = 0.4$ のアイソマーシフトの温度依存性を解析した結果を Fig. 4.68 に示す. Figure 4.68(a) に示したように δ_2 と δ_3 を変数にした最小二乗法は解が収束しない. 従って, Fig. 4.68(b), (c) に δ_2 と δ_3 を固定した解析結果を示した.

Figure 4.68(b), (c) の両者とも, $E_{\text{ex}}/(T_f k_B)$ の値はおよそ 3 で変わらない. ICF 模型の枠組みでは, $E_{\text{ex}}/(T_f k_B)$ の値が大きいほど価数の温度変化が鋭くなる. 従って, δ_2 , δ_3 を少し変化させたとしても $E_{\text{ex}}/(T_f k_B)$ はおおよそ同じ値に収束する.

Figure 4.68(a)-(d) を比較すると最もフィットが良いのは (c) である. 従って, 次に $\delta_2 = -10.5 \text{ mm/s}$, $\delta_3 = +0.4 \text{ mm/s}$ に固定して α と B_{hf} を精密化した. 結果を Fig. 4.69 に示

す。内部磁場 B_{hf} は Fig. 4.65 に示した $J = \infty$ の値を使用した。 α を解析に含めるとユニークな解が得られないことがわかる。言い換えれば、 P_2 (または P_3) の温度依存性が同じようになる変数 T_f , E_0 , α の組が無数に存在することを示している。 α は Eu 価数が温度に対して連続転移を示し、磁場に対して一次相転移を示す $\text{Eu}(\text{Pd,Pt})_2\text{Si}_2$ などを説明するために導入された。¹¹⁴ しかし、 α を導入した ICF 模型は定量的な取り扱いを行うのは不十分であると結論した。

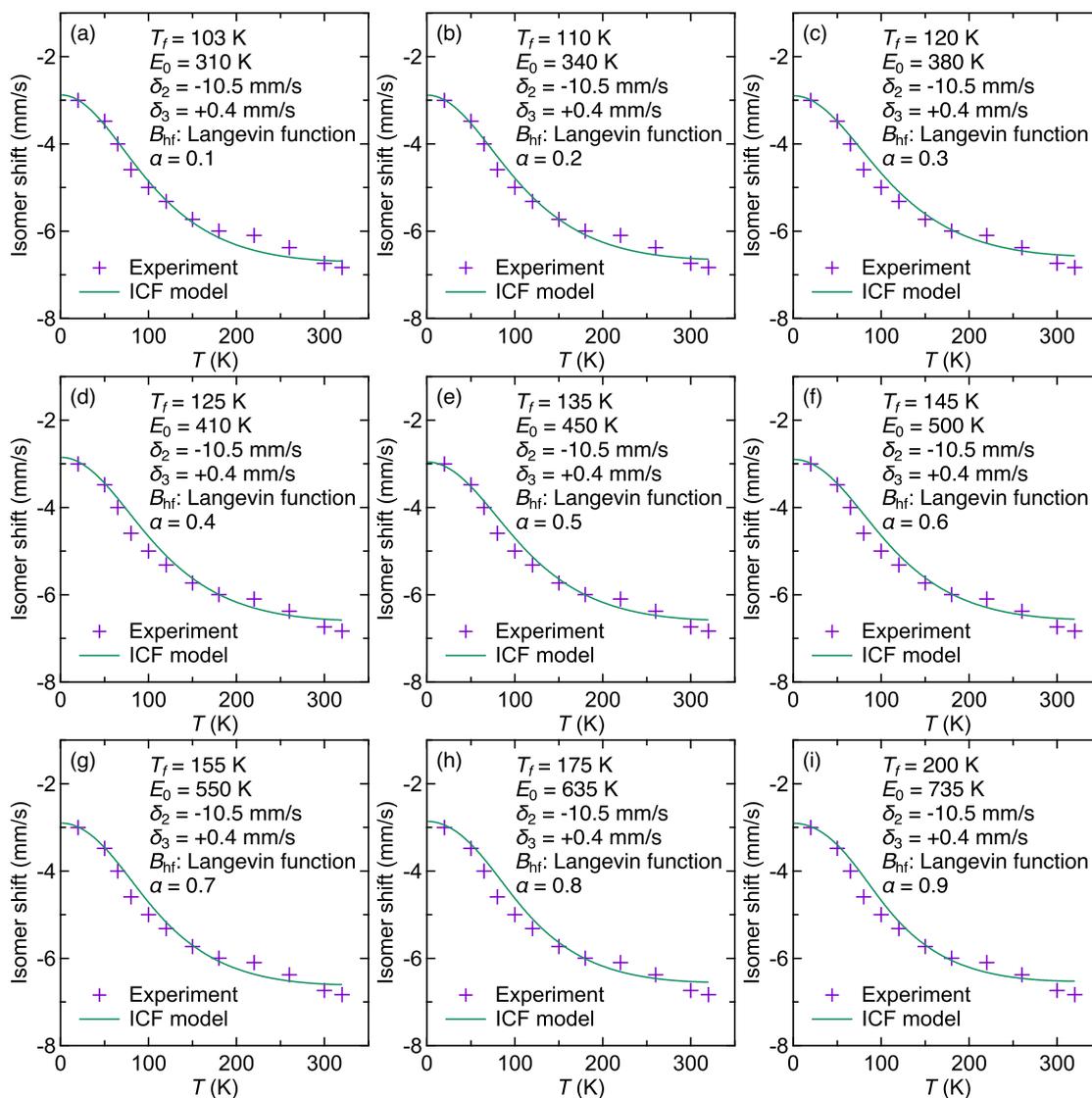


Figure 4.69. ICF 模型による $x = 0.4$ のアイソマーシフトの解析結果。

Figure 4.68(c) に示したアイソマーシフトの解析結果から, Eu 価数の温度変化を求める. Eq. (3.32) より, アイソマーシフトと Eu 価数の関係は,

$$valence = 2 + \frac{\delta(T) - \delta_2}{\delta_3 - \delta_2}, \quad (4.8)$$

で与えられる.

Figure 4.68(c) の結果と Eq. (4.8) より求めた $x = 0.4$ の Eu 価数の温度変化を Fig. 4.70 に示す. Eu 価数は室温で+2.3 価, 低温で+2.7 価と非常に大きく温度変化することが明らかとなった. Eu 価数の変化量は+0.4 価であり, これは Tm イオンあたり電子 0.2 個分のキャリアドープを受けていることに相当する. 一般に, 遍歴電子はフェルミエネルギー近傍の伝導電子が磁性を担うため, キャリアドープによって電子状態は敏感に変化する. 従って, 低温の長周期反強磁性へのスピン再配列転移は Eu からの電荷移動も重要な役割を果たしている可能性がある. 例えば, 希土類充填スクッテルダイト $Yb_xFe_4Sb_{12}$ では低温で Yb 価数が増大し, Yb から Fe 3d + Sb 4p バンドへの電荷移動によって遍歴強磁性が現れる.¹⁴³ $Yb_xFe_4Sb_{12}$ は Yb サイトの欠損が少ない試料の場合, Yb 価数は+2.1 価程度で温度依存性はほとんどなく, Fe 遍歴強磁性は現れない. しかし, Yb サイトの欠損が多い場合, 低温で急激に Yb 価数が増大し, Fe 遍歴強磁性が Yb 価数転移温度以下で生じる.

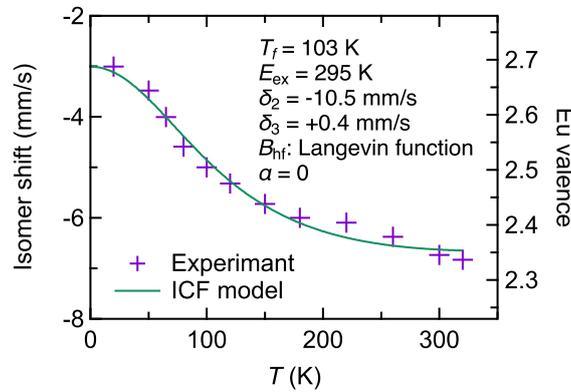


Figure 4.70. $x = 0.4$ の Eu 価数の温度依存性

シングルローレンツ関数による解析 ($x = 0.5, 0.6, 1$)

同様のメスバウアースペクトルの解析を $x = 0.5, 0.6, 1$ に対しても行う. $x = 0.4$ と 0.5 のメスバウアースペクトルの温度依存性を Fig. 4.71, $x = 1.0$ を Fig. 4.72 に示す. 丸マーカーが実験値を表し, 黒の実線はシングルローレンツ関数による解析結果である.

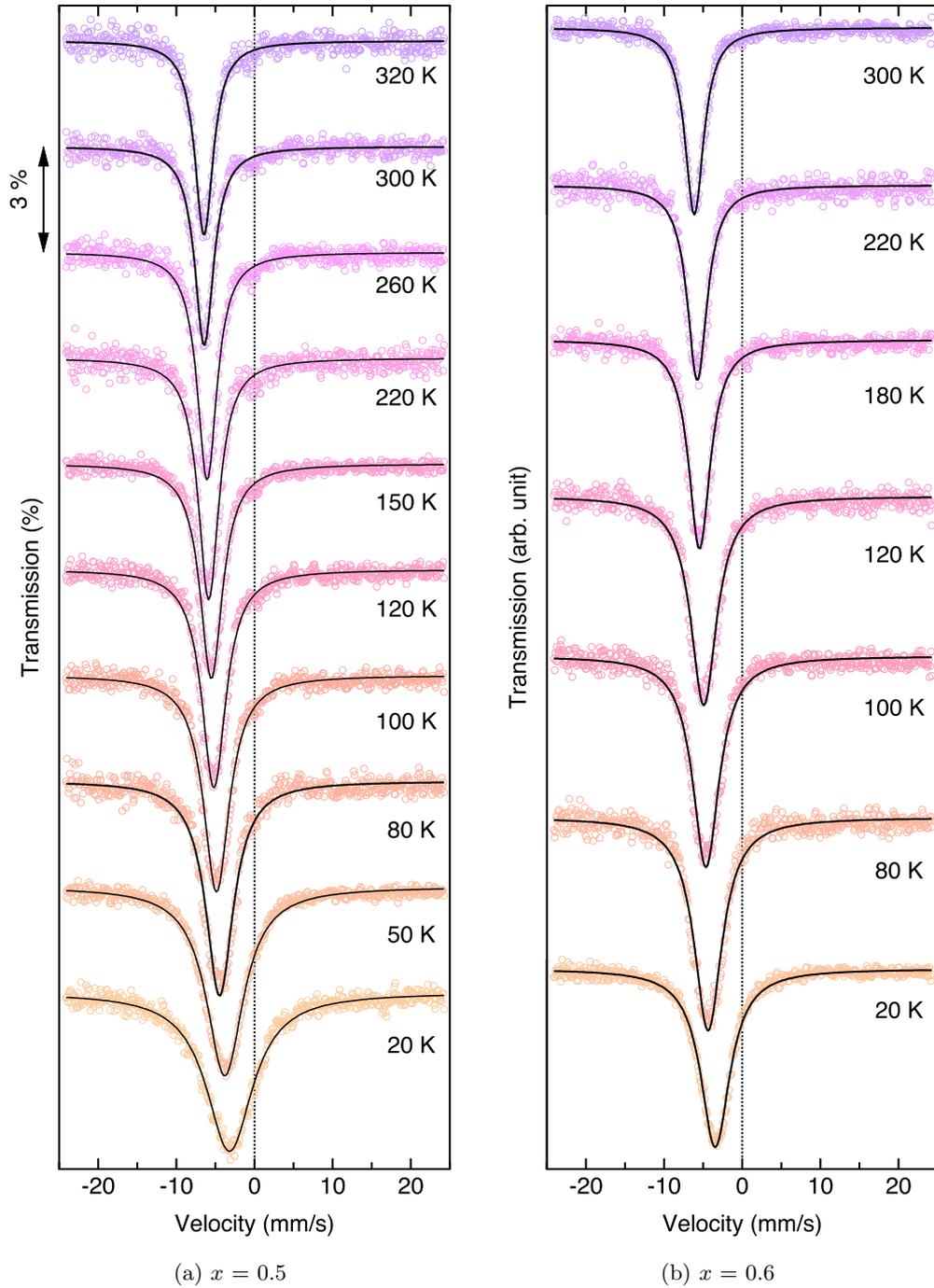


Figure 4.71. メスバウアースペクトルの温度依存性

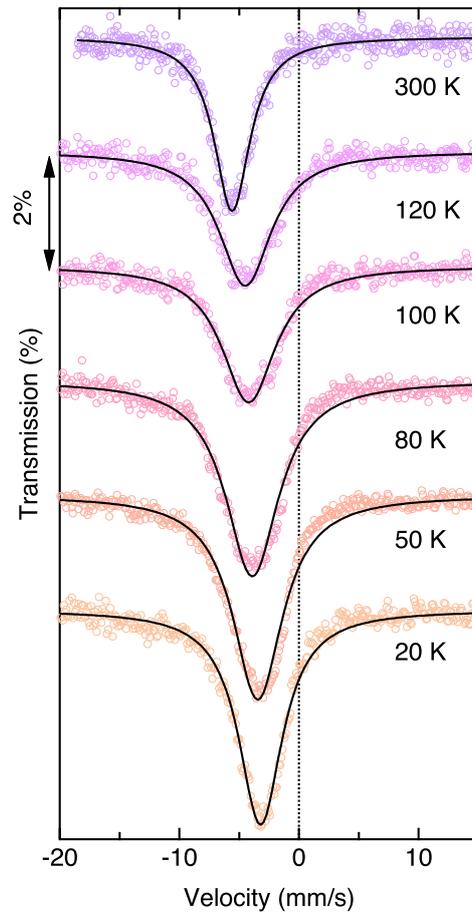


Figure 4.72. $x = 1$ のメスバウアースペクトルの温度変化.

Figure 4.71 に示した $x = 0.5, 0.6$ のメスバウアースペクトルは $x = 0.4$ (Fig. 4.58) と定性的に同じ傾向を示す. 3d 電子系の強磁性転移 ($T_C \sim 150$ K) 以下で線幅が増大するが, $x = 0.4$ の場合ほど顕著な線幅の増加は見られない. これは磁化測定 (Fig. 4.22, Fig. 4.42, Fig. 4.47, Fig. 4.48) に示したように 3d 強磁性成分は x の増加によって急速に失われることとコンシステントである. Figure 4.72 に示した $x = 1$ のメスバウアースペクトルは温度の低下によってアイソマーシフトが増加し, 線幅は一度増大したあと減少に転じる. また, $T = 50$ K のデータは明らかにシングルローレンツ関数から外れ非対称となる. これは, 電場勾配の効果が無視できないことを表している.

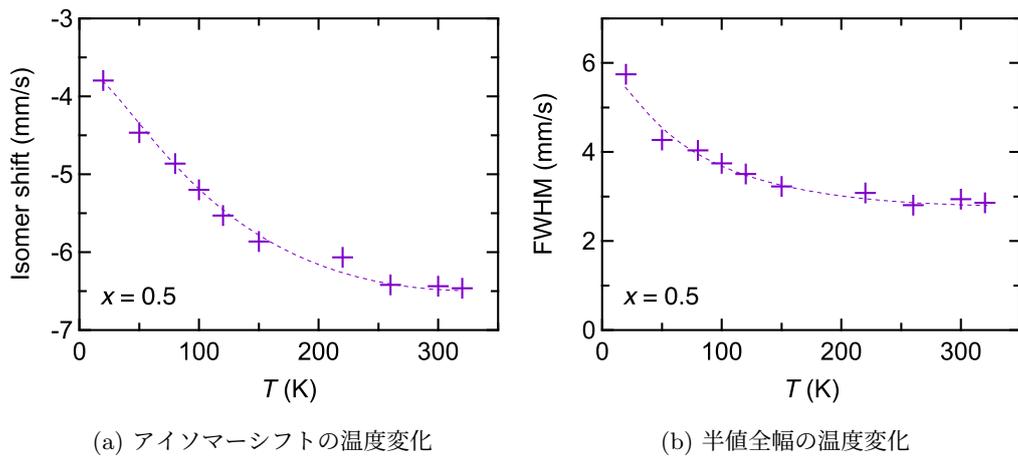
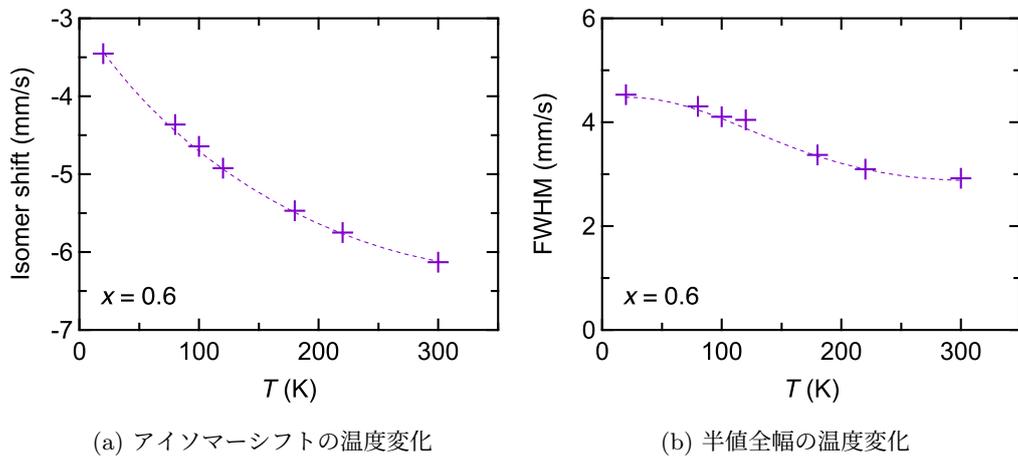
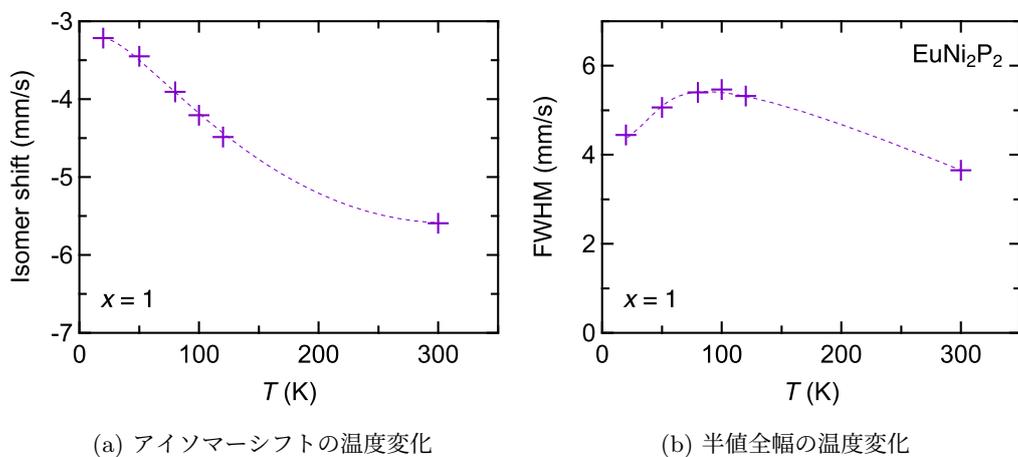
Figure 4.73. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果Figure 4.74. $x = 0.6$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果Figure 4.75. $x = 1$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果

Table 4.14. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルのシングルローレンツ関数による解析結果.

T (K)	IS (mm/s)	FWHM (mm/s)
320	-6.46	2.86
300	-6.44	2.94
260	-6.42	2.8
220	-6.07	3.08
150	-5.86	3.22
120	-5.53	3.51
100	-5.2	3.74
80	-4.86	4.04
50	-4.47	4.27
20	-3.8	5.75

Table 4.15. $x = 0.6$ のメスバウアースペクトルの Table 4.16. $x = 1$ のメスバウアースペクトルの
シングルローレンツ関数による解析結果. シングルローレンツ関数による解析結果.

T (K)	IS (mm/s)	FWHM (mm/s)
300	-6.13	2.92
220	-5.75	3.09
180	-5.47	3.37
120	-4.92	4.05
100	-4.64	4.1
80	-4.36	4.31
20	-3.45	4.53

T (K)	IS (mm/s)	FWHM (mm/s)
300	-5.59	3.65
120	-4.49	5.32
100	-4.21	5.47
80	-3.91	5.4
50	-3.45	5.06
20	-3.22	4.44

シングルローレンツ関数による解析結果を Fig. 4.73 ($x = 0.5$), Fig. 4.74 ($x = 0.6$), Fig. 4.75 ($x = 1$) に示す. また, 解析によって得られたパラメーターを Table 4.14 ($x = 0.5$), Table 4.15 ($x = 0.6$), Table 4.16 ($x = 1$) に示す. $x = 0.5$ (Fig. 4.73), 0.6 (Fig. 4.74) のメスバウアースペクトルの解析結果は $x = 0.4$ (Fig. 4.59) と同様に理解できる. $x = 1$ は磁気秩序が存在しないため, 線幅が大きく増加するのは電場勾配の温度変化, または Eu^{2+} と Eu^{3+} 間の価数揺らぎの時間窓が減少することによるモーショナルナローウィングの効果の可能性がある. しかし, 次の理由によって, モーショナルナローウィングの効果は小さいこ

とが期待される。価数ゆらぎのタイムスケールが遅くなると、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の二つの成分が分離して観測される。Eu 価数が温度によらず常に+2.5 価と仮定すると Eu^{2+} と Eu^{3+} の成分が同じだけ存在するため、モーシヨナルナローウィングの効果によって線幅は対称に広がる。しかし、Fig. 4.58, Fig. 4.71 に示したようにスペクトルは対称な形のまま広がり、アイソマーシフトが変化している。これはモーシヨナルナローウィングの効果小さいことを意味している。

内部磁場と電場勾配の解析 ($x = 0.5, 0.6, 1$)

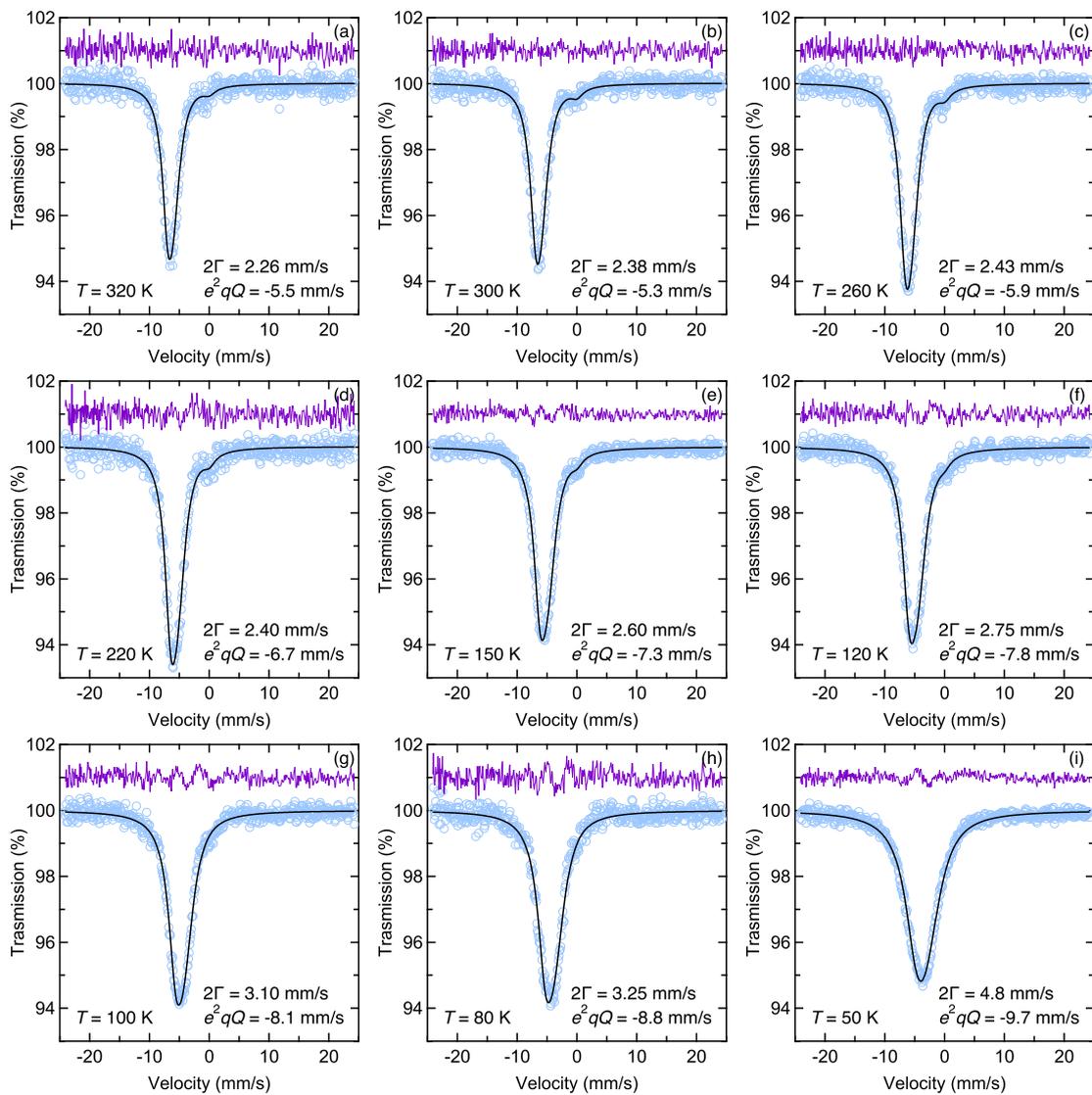


Figure 4.76. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの電場勾配解析結果.

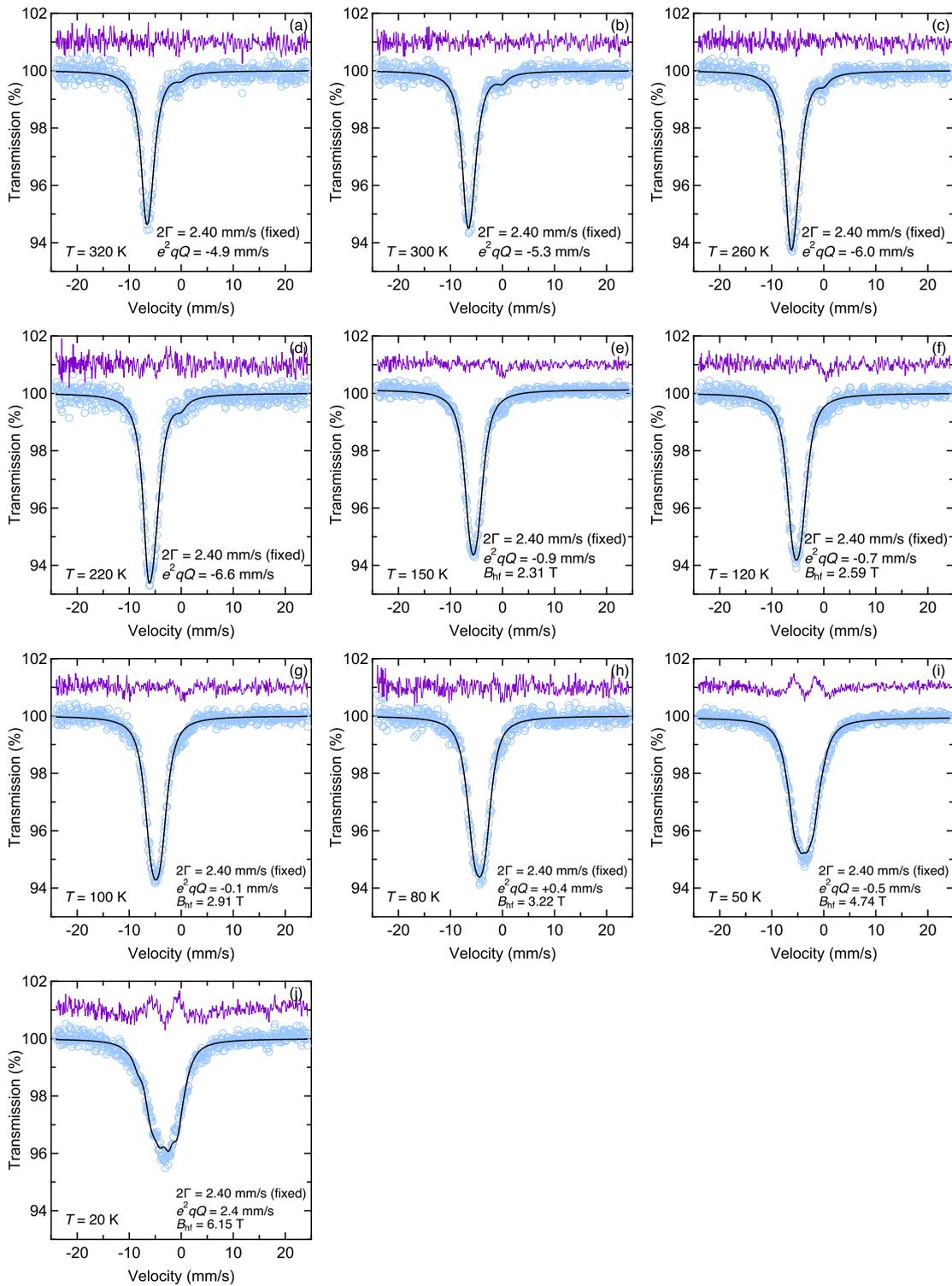
Table 4.17. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果.

T (K)	e^2qQ (mm/s)	B_{hf} (T)	T (K)	e^2qQ (mm/s)	B_{hf} (T)
320	-4.9	0			
300	-5.3	0			
260	-6	0			
220	-6.6	0			
150	-0.9	2.31	150	0*	2.31
120	-0.7	2.59	120	0*	2.58
100	-0.1	2.91	100	0*	2.91
80	0.4	3.22	80	0*	3.22
50	-0.5	4.74	50	0*	4.74
20	2.4	6.15	20	0*	6.05

* Fixed value.

$x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの電場勾配の解析結果を Fig. 4.76 に示す. 電場勾配 e^2qQ と共鳴の線幅 2Γ を変数とした最小二乗法で解析を行った. Figure 4.76 に示したように, 内部磁場を考慮しなくても最小二乗法は収束してしまう. しかし, 磁化測定の結果 (Fig. 4.46(a)) によると 150 K 以下では明らかに 3d 電子系が強磁性秩序している. その為, 150 K 以下では 3d 電子系からのトランスファードフィールドを考慮する必要があるが, その正確な見積もりはユニークな解が得られないことを示している. Figure 4.76(f)-(i) は低温で 2Γ が通常考えられない大きさまで増大しているのは, 3d 電子系からのトランスファードフィールドの効果を無視した解析であるためである.

次に, $x = 0.4$ の解析と同様に 2Γ を固定して電場勾配と内部磁場の両方を考慮したハミルトニアン Eq. (4.7) を用いた厳密法による解析を行った. 2Γ の値は Fig. 4.76(d) に示した $2\Gamma = 2.40$ mm/s に固定した. 厳密法による解析結果を Fig. 4.77, Fig. 4.78 に示す. 150 K 以下の温度では電場勾配を変数としたパターンと, 0 に固定したパターンの 2 通りの解析を行った. また, 得られた内部磁場の温度変化を Fig. 4.79 に示す. 内部磁場が 80 K 以下で発達していることがわかる. これは $x = 0.4$ (Fig. 4.65) の場合でも同じ傾向が見える. しかし, E_u は価数揺動状態であり E_u が秩序していることは考えにくいいため, 3d 電子系からのトランスファードフィールドの大きさが変化したと考えられる.

Figure 4.77. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの厳密法による解析結果.

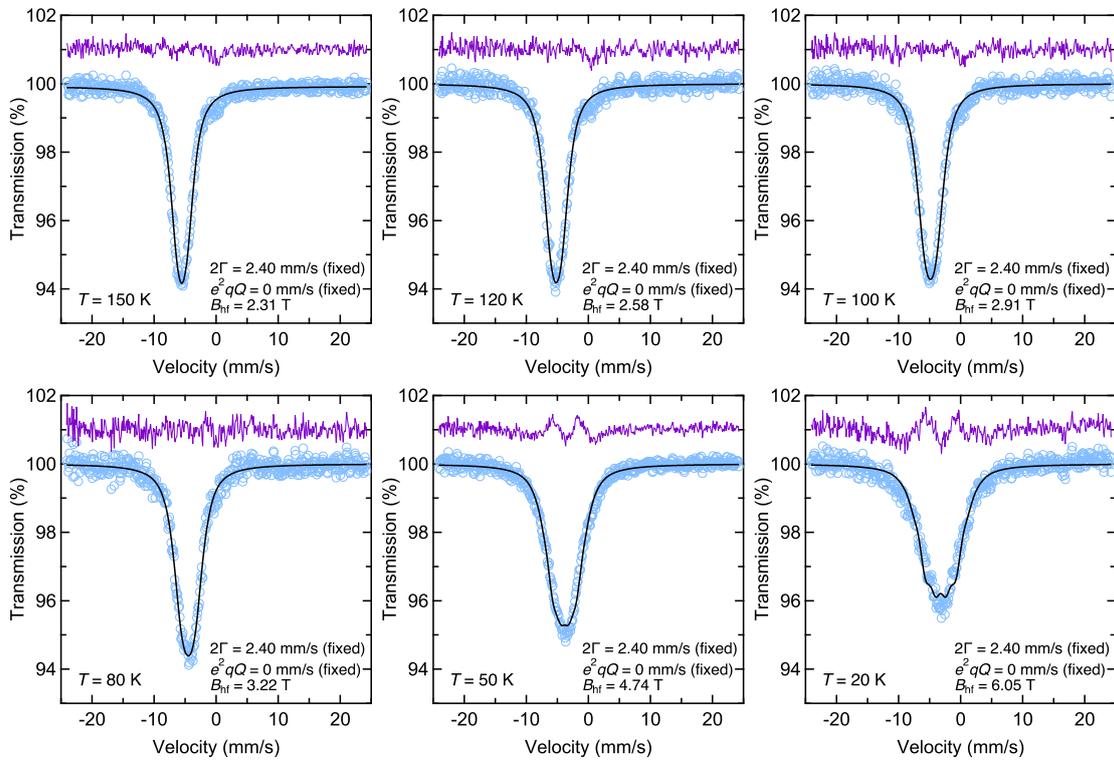


Figure 4.78. $x = 0.5$ のメスバウアースペクトルの電場勾配を固定した解析結果.

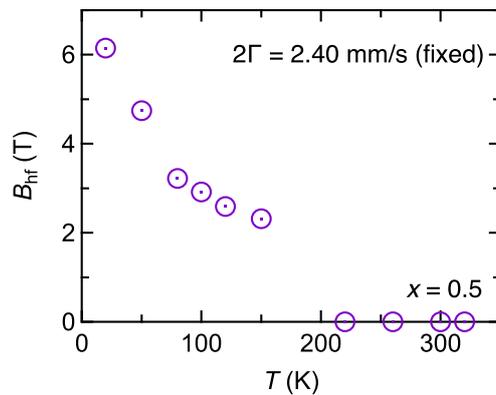


Figure 4.79. $x = 0.5$ の内部磁場の温度依存性

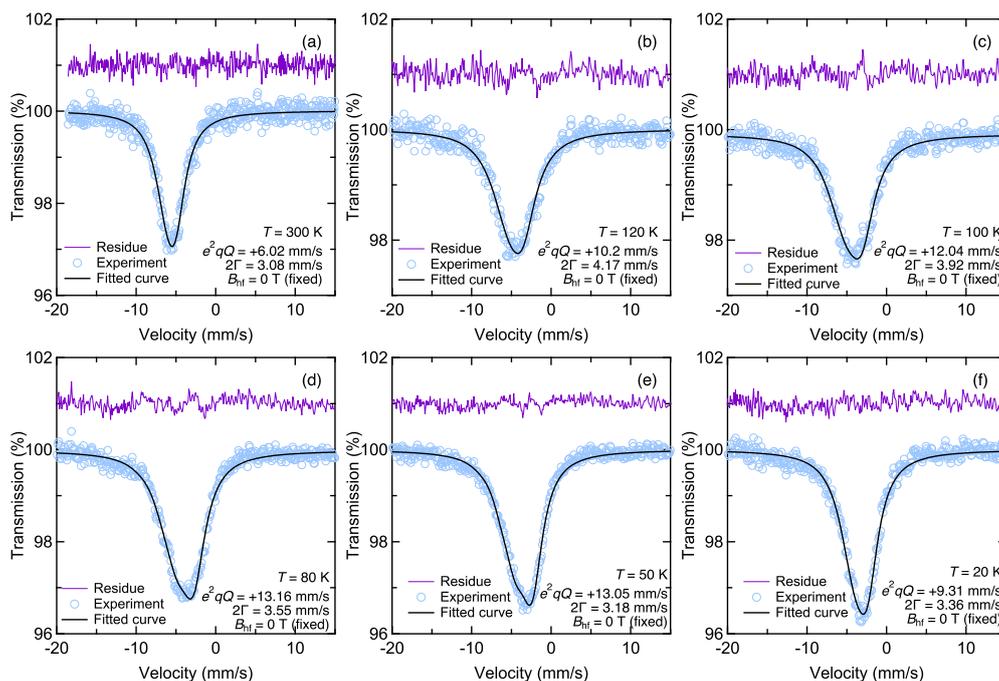


Figure 4.80. $x = 1$ のメスバウアースペクトルの電場勾配解析結果.

$x = 1$ のメスバウアースペクトルの電場勾配を Fig. 4.80 に示す. 共鳴の線幅 2Γ と電場勾配 e^2qQ を変数とした最小二乗法で Eq. (4.7) を用いて解析を行った. 特に, Fig. 4.80(e) に示した $T = 50$ K のスペクトルは非対称で, 電場勾配を入れた解析でよく再現される.

$x = 1$ のメスバウアースペクトルから見積もられた電場勾配の温度変化を Fig. 4.81 に示す. 紫の丸マーカーが本研究で合成, 解析されたデータである. 電場勾配は温度の低下によって増加し, その後 65 K 付近で減少に転じる. 本研究によって合成された EuNi_2P_2 の電場勾配の温度変化は Mörsen *et al.*⁴⁴ の結果を支持している. しかし, 電場勾配が極大となる温度が大きく異なる. さらに, Nagarajan *et al.*⁴³ の報告とは大きさも符号も異なる結果となった. これは, EuNi_2P_2 サンプル依存性が非常に強い可能性が高い.

電場勾配は Eu に配位している P の電荷分布の対称性が立方対称性からどの程度歪んでいるのかを反映する. つまり, 典型的な電場勾配の温度変化は, 構造相転移等がない限りは単調に変化することが期待される. また, 格子の収縮の異方性が小さい場合はほとんど温度変化しない. しかし, Fig. 4.75(a) に示したように EuNi_2P_2 はアイソマーシフトが大きく変化し, Eu から NiP に対して電荷移動が生じる. 従って, 温度の低下による格子の収縮の異方性と, Eu から P への電荷移動の両者の効果によって電場勾配が Fig. 4.81 に示したような異常な温度変化を示したと考えられる.

$x = 0.6$ のメスバウアースペクトルは内部磁場が小さすぎるため, 厳密法での解析は解が収束しなかった. そのため, ICF 模型による Eu 価数の解析のみを行った. ICF 模型による

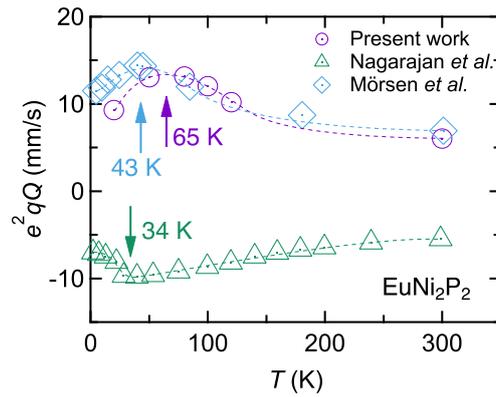


Figure 4.81. $x = 1$ の電場勾配の温度依存性. Nagarajan *et al.*⁴³, Mörsen *et al.*⁴⁴ のデータを比較のため示した. 矢印は電場勾配の大きさが極大となる温度を表す.

Eu 価数の解析結果を Fig. 4.82 に示す. x の増加によって, 温度に対するアイソマーシフトの変化量は少なくなっている. これは E_{ex} が増加していることを意味している. つまり, x の増加によって Eu は磁場や温度に対して鈍感になっていく. また, x の増加によって T_f も増大するため cT 領域では絶対零度でも大きな価数ゆらぎのエネルギースケールを保ち続けていることがわかる.

ICF 模型により見積もられた E_{ex} と T_f の x 依存性を Fig. 4.83 に示す. x の増加によって E_{ex} が増加している. 絶対零度でも中間価数状態であることを反映して, x の増加によって T_f も増加する. Figure 4.83(a) に ICF 模型から見積もられた E_{ex} と合わせて, Eq. (4.3) から見積もられた磁場のエネルギーを示す. Figure 4.43 見積もられた E_{ex} 値よりやや大きい値となった.

Nagarajan *et al.* の EuNi_2P_2 の解析によると, $E_{\text{ex}} = 160 \text{ K}$ である.⁴³ 本研究で見積もられた $E_{\text{ex}} = 412 \text{ K}$ とは大きく異なる値が得られた. この不一致はアイソマーシフトの原点 δ_2 , δ_3 の推定の差だけでなく, サンプル依存性の影響も考えられる. 特に, Fig. 4.81 に示したように $x = 1$ の電場勾配の温度依存性は Nagarajan *et al.* と Mörsen *et al.* と異なる結果が得られコントラヴァーシャルである. しかし, Nagarajan *et al.* による $E_{\text{ex}} = 160 \text{ K}$ という見積もりはその後の強磁場磁化測定の結果⁴ や本研究で行った $M-H$ 測定 (Fig. 4.49) と矛盾している. EuNi_2P_2 の 50 T までの強磁場磁化測定と 7 T までの MPMS による $M-H$ 測定結果を Fig. 4.84 に示す. 横軸に磁場 $\mu_0 H$ と合わせて Eq. (4.3) から求めたゼーマンエネルギーをケルビン単位で示した. $E_Z = 160 \text{ K}$ 付近に異常は見られず, Eu の磁化は 3 価に近い. 従って, $E_{\text{ex}} = 160 \text{ K}$ という見積もりは小さすぎる.

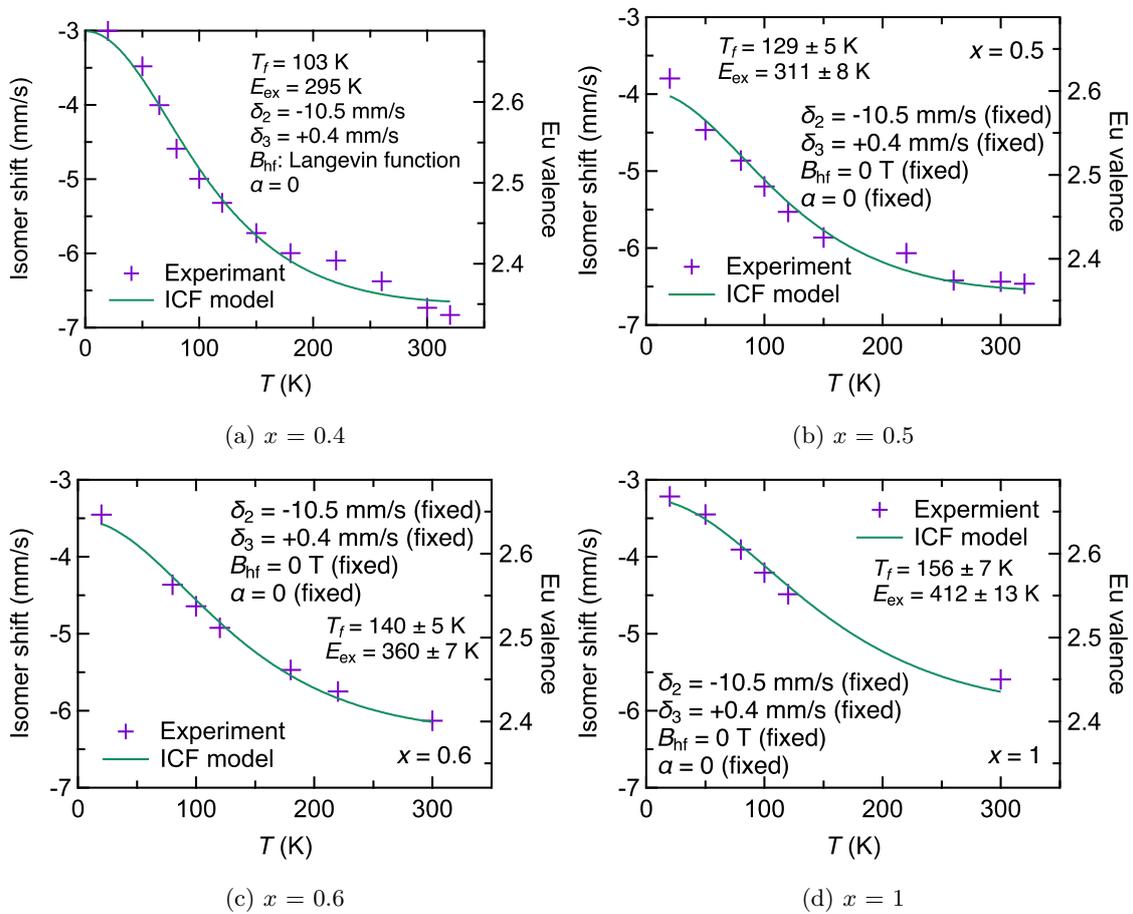


Figure 4.82. ICF 模型による Eu 価数の解析

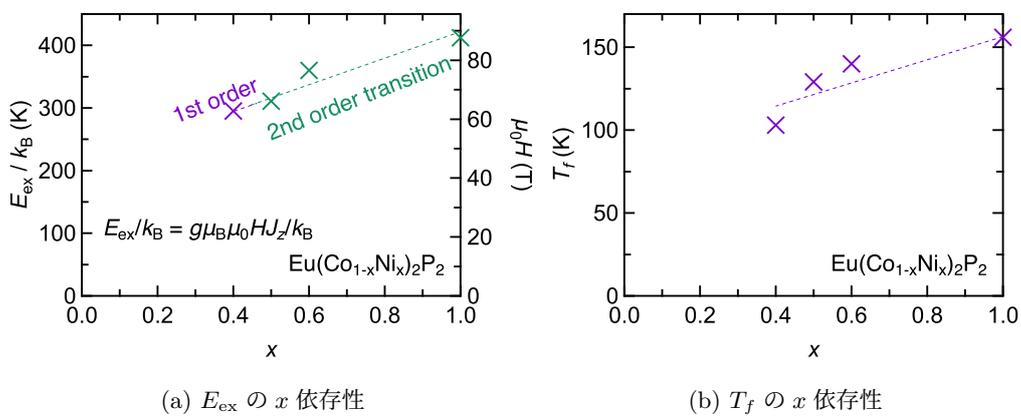
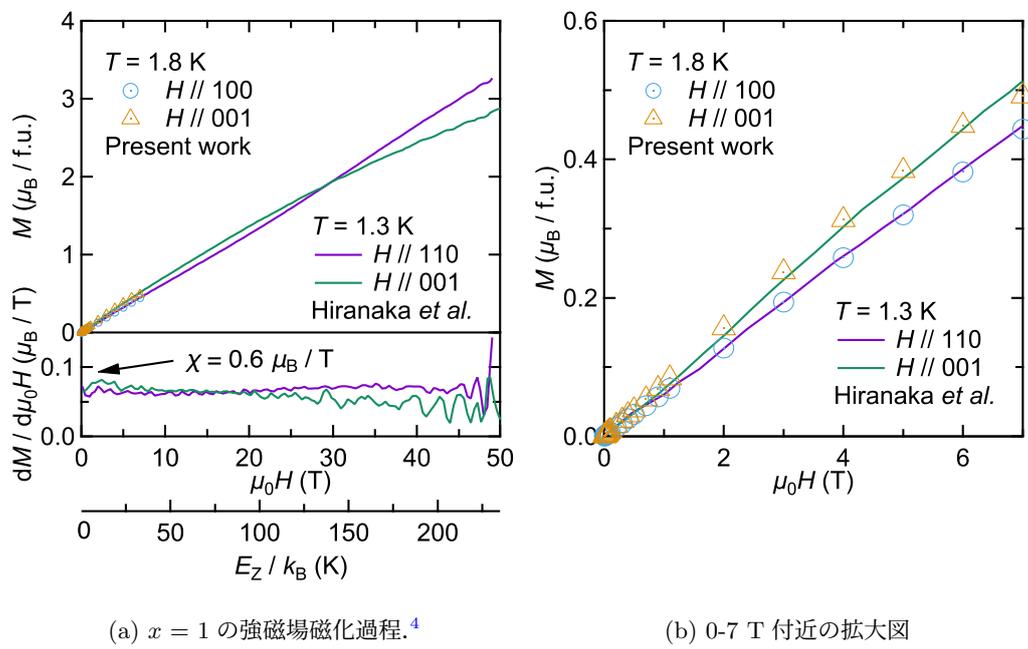


Figure 4.83. ICF 模型による E_{ex} と T_f の x 依存性



(a) $x = 1$ の強磁場磁化過程.⁴

(b) 0-7 T 付近の拡大図

Figure 4.84. $x = 1$ の磁化過程.

第 5 章

総括

本研究では、結晶構造以外の物性報告のない $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の合成に成功し、構造解析、磁化測定、 ^{151}Eu メスバウアー分光測定を通じてその電子構造を議論した。以下に本研究で行ったことと、新たに分かったことを示す。

本研究で行ったこと

1. EuCo_2P_2 , EuNi_2P_2 の単結晶試料を Sn フラックス法により合成した。
エンド物質は既に単結晶の合成報告があり、過去の報告をよく再現した。
2. $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の多結晶試料を固相反応法により合成した。
過去の報告では $x = 0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 1$ のみ報告があった。本研究では $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ の純良な多結晶試料を合成した。
3. X 線による構造解析、磁化測定、 ^{151}Eu メスバウアー分光による解析を行った。
X 線による構造解析は過去の報告とコンシステントであった。磁化測定と ^{151}Eu メスバウアー効果の測定は本研究によって初めて行われた。

本研究で明らかになったこと

1. X 線構造解析によって $x = 0.3$ 付近で空間群の変化を伴わない、ucT-cT 構造相転移が生じることが明らかになった。詳細な構造解析の結果、面間 P-P 間距離がおよそ 0.5 \AA と非常に大きく不連続に変化し P-P ダイマーの形成が構造相転移に大きく関わっている

ることが明らかになった。また，Eu-P 間距離の x 依存性の解析から ucT-cT 構造相転移によって Eu イオン半径が収縮していることがわかり，Eu が二価から価数揺動状態へ転移したことがわかり，この Eu 価数転移も ucT-cT 構造相転移に大きく関わっていることが明らかになった。

2. 室温で測定した ^{151}Eu メスバウアー分光の解析によって，cT 領域では Eu が価数揺動状態にあることを直接観測した。また， EuTm_2Pn_2 化合物のアイソマーシフトは Eu-Tm 間距離でスケールすることを明らかにし，3d-4f 間距離に応じて Tm サイトへの電荷供給量が決まることが明らかになった。特に， $x = 1$ に近い組成では Eu-Tm 間距離は短く Eu 4f 電子と Tm 3d 電子の混成が大きいことが期待される。これは， EuNi_2P_2 の ARPES による研究結果とコンシステントである。
3. 直流磁化測定によって，ucT 領域では Eu の螺旋磁性が現れ Tm は非磁性であることが分かった。しかし，cT 領域の $x < 0.9$ では $T_C = 150$ K 以下で Tm による遍歴強磁性相が現れることが明らかになった。 $0.9 \leq x \leq 1$ では Tm の遍歴強磁性は失われた。
4. cT 領域で現れた強磁性相はより低温のおよそ $T_f = 70$ K 以下で正味の磁化が消失し， M - H 測定から Tm 副格子が強磁性から反強磁性へスピン再配列転移していることが示唆された。 ^{151}Eu メスバウアースペクトルの測定によって，低温の反強磁性構造は c 軸方向へ 5 倍以上の周期を持つ長周期反強磁性構造であることが提案された。また， M - H 測定と ^{151}Eu メスバウアー効果の測定のどちらからも価数揺動状態の Eu は常磁性的で磁気秩序には無関係であることが明らかとなった。
5. cT 領域の $x = 0.4, 0.5$ のサンプルの 60 T までの強磁場磁化過程を明らかにした。特に，構造相転移点近傍の $x = 0.4$ のサンプルは Eu 価数が一次相転移的に不連続変化するメタ磁性転移が 40 T 付近で生じることが明らかになった。また， $x = 0.4$ のサンプルの 60 T における磁化は $6 \mu_B/\text{Eu}$ で Eu^{2+} から期待される $7 \mu_B$ に非常に近い。60 T の時点で完全に飽和していないため，より高磁場では $7 \mu_B$ に飽和することが期待される。しかし， $x = 0.5$ ではメタ磁性転移は消失し，60 T での磁化も $5.2 \mu_B/\text{Eu}$ と小さい。ICF 模型での解析によって， x の増加によって $4f^7$ エネルギーレベルと価数ゆらぎ温度 T_f が増大したことが明らかとなった。
6. $x = 0.4, 0.5, 0.6, 1$ のサンプルの ^{151}Eu メスバウアースペクトルの温度依存性を詳細に解析した。ICF 模型によってアイソマーシフトの温度依存性を解析し， $4f^7$ エネルギーレベル E_{ex} と価数ゆらぎ温度 T_f の x 依存性を明らかにした。 x の増加によって E_{ex} ， T_f のどちらも増加し，これは強磁場磁化測定の結果とコンシステントであっ

た. また, $x = 1$ の過去の報告 ($E_{\text{ex}} = 160 \text{ K}$, $T_f = 80 \text{ K}$) と本研究によって得られた $E_{\text{ex}} = 412 \text{ K}$, $T_f = 156 \text{ K}$ は大きく異なるが, 強磁場磁化測定の結果と合わせて考えると, 本研究によって見積もられた E_{ex} と T_f の方が正しいと考えられる.

7. 3d スピン再配列の起源として, 過去の 122, 1111 系の研究では 4f モーメントの磁気秩序による分子場が重要であると思われていたが, 4f 電子の磁気秩序なしに 3d スピン再配列が生じることを M - T 測定と ^{151}Eu メスバウアー分光の測定によって明らかにした. これは, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Co}_2\text{As}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) の報告とコンシステントである.

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方にご指導及びご協力をいただきました。ここで改めて振り返るとともに感謝いたします。

電気通信大学 中村仁 教授には、研究室配属から 6 年間指導教員として終始適切なお指導を賜りました。また、日本物理学会での研究発表や Spring-8 での実験の機会を与えていただきありがとうございました。その全てが糧となり本博士論文をまとめることができました。ここに深く感謝申し上げます。

電気通信大学 小林義男 教授には ^{151}Eu メスバウアー効果の実験を行う機会を与えて頂きました。実験装置のセットアップや実験データの解釈など丁寧なお指導を賜りました。また、本論文の審査員をお引き受けいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

東京農工大学 香取浩子 教授には東京農工大学工学府香取研究室の大学院特別研究学生として実験を行う機会を与えて頂きました。また、本研究を行うにあたり丁寧なお助言、ご協力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

同志社大学 太田寛人 准教授には興味深い研究テーマを頂きました。実験器具の取り扱いや試料合成の方法など実験全般の様々なテクニックを直接ご指導頂を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

電気通信大学 松林和幸 准教授には本論文の審査員をお引き受けいただきました。また、松林研究室の実験設備をお貸しいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

電気通信大学 村中隆弘 准教授には試料の高圧合成装置や電気抵抗率測定の実験について直接ご指導を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

東京農工大学 原口祐哉 助教には実験データの解析や解釈について丁寧なお指導を賜りました。また、非破壊パルス強磁場の実験を行う機会を与えて頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

東京大学 金道浩一 教授と松尾晶 博士には非破壊パルス強磁場の実験のご協力をして頂きました。強磁場の実験データの解釈について適切なお助言を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

電気通信大学 研究設備センター 低温室の諸先生方には磁化測定を行う上で必要不可欠な液体ヘリウムと液体窒素を提供して頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

電気通信大学 中村仁 研究室の諸兄姉には日頃から多くのご協力を頂きました。向学心が旺盛な人が多く研究に対する姿勢や深い思考力など見習うべきところが数え切れないほどありました。ここに深く感謝申し上げます。

コロナ禍で思うように実験をすることが出来ないことが多々ありましたが、博士論文と

して本研究をまとめることが出来たのはひとえに皆様方のご支援とご協力のおかげです。心より感謝申し上げます。

付録 A ^{151}Eu メスバウアースペクトル

本研究で行った ^{151}Eu メスバウアースペクトルの解析は自作の Igor プログラムで行った。 ^{151}Eu のメスバウアースペクトルは ^{151}Eu の核スピン量子数 $I = 7/2$ と $I = 5/2$ 間の磁気双極子遷移によるものである。核スピンの大きいため、そのエネルギーダイアグラムは複雑で ^{151}Eu 核について具体的にまとまっている日本語の文献がないため、付録としてまとめる。

A. I 磁気双極子遷移

粉末試料の ^{151}Eu メスバウアースペクトルの強度比は、Eq. (2.6) で与えられる。Wigner-3j symbol の直接的な定義は、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} &= (-1)^{(a-b-\gamma)} \times \sqrt{\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}} \\ &\times \sqrt{(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!(c+\gamma)!(c-\gamma)!} \\ &\times \sum_t \left[\frac{(-1)^t}{t!(a-t-\alpha)!(b-t+\beta)!} \right. \\ &\times \left. \frac{1}{(c-b+t+\alpha)!(c-a+t-\beta)!(a+b-c-t)!} \right] \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

である。ここで、 t は 0 以上の整数である。Eq. (A.1) を計算したものを Table A.1 に示す。Table A.1 の値を二乗し、168 倍すると Table 2.2 を得る。

Table A.1. Wigner 係数の値 $\begin{pmatrix} 5/2 & 1 & 7/2 \\ m_f & m_i - m_f & -m_i \end{pmatrix}$

m_i	m_f					
	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
7/2	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$					
5/2	$\frac{1}{2\sqrt{7}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{14}}$				
3/2	$-\frac{1}{2\sqrt{42}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}$			
1/2		$\frac{1}{2\sqrt{14}}$	$\frac{1}{\sqrt{14}}$	$\frac{1}{2\sqrt{7}}$		
-1/2			$-\frac{1}{2\sqrt{7}}$	$-\frac{1}{\sqrt{14}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{14}}$	
-3/2				$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}$	$\frac{1}{2\sqrt{42}}$
-5/2					$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{14}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{7}}$
-7/2						$\frac{1}{2\sqrt{2}}$

A. II 原子核電気四極子と電場勾配の相互作用

原子核電気四極子と電場勾配の相互作用を表すハミルトニアンは、

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (\text{A.2})$$

である。固有状態 $|Im\rangle$ に演算子 \hat{I}^2 , \hat{I}_z^2 , \hat{I}_\pm が作用した時、

$$\hat{I}^2 |Im\rangle = I(I+1) |Im\rangle, \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{I}_z^2 |Im\rangle = m^2 |Im\rangle, \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{I}_\pm^2 |Im\rangle = \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \mp m - 1)(I \pm m + 2)} |Im \pm 2\rangle, \quad (\text{A.5})$$

となる。ここで、

$$\frac{e^2 q Q_g}{40} \equiv A, \quad \frac{e^2 q Q_e}{84} \equiv B, \quad (\text{A.6})$$

とすると、基底状態の行列要素 $\langle Im | \hat{\mathcal{H}}_Q | Im \rangle$ は、

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{5 \pm 5}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \pm 5}{2 \ 2} \right\rangle &= 10A, & \left\langle \frac{5 \pm 3}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \pm 5}{2 \ 2} \right\rangle &= -2A, \\
 \left\langle \frac{5 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \pm 1}{2 \ 2} \right\rangle &= -8A, \\
 \left\langle \frac{5 \pm 5}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \pm 1}{2 \ 2} \right\rangle &= \left\langle \frac{5 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \pm 5}{2 \ 2} \right\rangle = \sqrt{10}A\eta, \\
 \left\langle \frac{5 \pm 3}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \mp 1}{2 \ 2} \right\rangle &= \left\langle \frac{5 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{5 \mp 3}{2 \ 2} \right\rangle = 3\sqrt{2}A\eta,
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

同様に、励起状態の行列要素 $\langle Im | \hat{\mathcal{H}}_Q | Im \rangle$ は、

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{7 \pm 7}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 7}{2 \ 2} \right\rangle &= 21B, & \left\langle \frac{7 \pm 5}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 5}{2 \ 2} \right\rangle &= 3B, \\
 \left\langle \frac{7 \pm 3}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 3}{2 \ 2} \right\rangle &= -9B, & \left\langle \frac{7 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 1}{2 \ 2} \right\rangle &= -15B, \\
 \left\langle \frac{7 \pm 7}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 3}{2 \ 2} \right\rangle &= \left\langle \frac{7 \pm 3}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 7}{2 \ 2} \right\rangle = \sqrt{21}B\eta, \\
 \left\langle \frac{7 \pm 5}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 1}{2 \ 2} \right\rangle &= \left\langle \frac{7 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \pm 5}{2 \ 2} \right\rangle = 3\sqrt{5}B\eta, \\
 \left\langle \frac{7 \pm 3}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \mp 1}{2 \ 5} \right\rangle &= \left\langle \frac{7 \pm 1}{2 \ 2} \left| \hat{\mathcal{H}}_Q \right| \frac{7 \mp 3}{2 \ 2} \right\rangle = 2\sqrt{15}B\eta,
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}
 10A - E &= a, & -2A - E &= b, & -8A - E &= c, \\
 \sqrt{10}A\eta &= d, & 3\sqrt{2}A\eta &= e,
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

とすれば、基底状態の固有値方程式 $\left| \langle Im | \hat{\mathcal{H}}_Q | Im' \rangle - \delta_{mm'} E \right| = 0$ は、

$$\begin{aligned}
 \left| \langle Im | \hat{\mathcal{H}}_Q | Im' \rangle - \delta_{mm'} E \right| &= \begin{vmatrix} a & & d & & \\ & b & & e & \\ d & & c & & e \\ & e & & c & d \\ & & e & & b \\ & & & d & a \end{vmatrix} \\
 &= a^2 b^2 c^2 - 2a^2 b c e^2 + a^2 e^4 - 2ab^2 c d^2 + 2abd^2 e^2 + b^2 d^4 \\
 &= [a(e^2 - bc) + bd^2]^2 \\
 &= [E^3 - 28A^2(\eta^2 + 3)E + 160A^3(\eta^2 - 1)]^2
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

となる。この固有値方程式の解は、

$$E_n^{(g)} = 4A \sqrt{\frac{7}{3}} \sqrt{\eta^2 + 3} \cos \left[\frac{1}{3} \text{Cos}^{-1} \left(-\frac{30\sqrt{3}}{7\sqrt{7}} \frac{\eta^2 - 1}{(\eta^2 + 3)^{3/2}} \right) + \frac{2\pi}{3}(n+1) \right], \quad (n = 0, 1, 2) \tag{A.11}$$

である。

A. III 原子核と磁場の相互作用

核スピンと磁場の相互作用を表すハミルトニアンは、

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\frac{\mu}{I} B_{\text{hf}} \hat{I}_z, \quad (\text{A.16})$$

である。従って、メスバウアースペクトルで観測されるゼーマンエネルギーの差 $E_Z^{(e)} - E_Z^{(g)}$ は、

$$E_Z^{(e)} - E_Z^{(g)} = \left(\frac{\mu_g m_g}{I_g} - \frac{\mu_e m_e}{I_e} \right) \frac{c}{E_\gamma} \mu_N B_{\text{hf}}, \quad (\text{A.17})$$

となる。ここで、 E_Z の単位は mm/s である。

A. IV ^{151}Eu メスバウアー解析プログラム

磁気双極子遷移の強度比 Table A.1, 四極子電場勾配相互作用のエネルギー固有値 Eq. (A.11), Eq. (A.14), Eq. (A.15), 原子核スピンと磁場のゼーマンエネルギー固有値 Eq. (A.17) を Table A.2 にまとめて示す。

Table A.2. ^{151}Eu メスバウアースペクトルのパラメーター。スペクトル強度、電場勾配と四極子相互作用 e^2qQ , 磁場とゼーマン相互作用についてまとめた。

No.	Int.	e^2qQ $E_n^{(e)} - E_n^{(g)}$	Zeeman Energy $\frac{\mu_g m_g}{I_g} - \frac{\mu_e m_e}{I_e}$	No.	Int.	e^2qQ $E_n^{(e)} - E_n^{(g)}$	Zeeman Energy $\frac{\mu_g m_g}{I_g} - \frac{\mu_e m_e}{I_e}$
1	1	$E_1^{(e)} - E_2^{(g)}$	$+\frac{3}{7}\mu_e - \mu_g$	10	15	$E_2^{(e)} - E_1^{(g)}$	$-\frac{5}{7}\mu_e + \frac{3}{5}\mu_g$
2	3	$E_0^{(e)} - E_1^{(g)}$	$+\frac{1}{7}\mu_e - \frac{3}{5}\mu_g$	11	12	$E_0^{(e)} - E_0^{(g)}$	$-\frac{1}{7}\mu_e + \frac{1}{5}\mu_g$
3	6	$E_2^{(e)} - E_2^{(g)}$	$+\frac{5}{7}\mu_e - \mu_g$	12	10	$E_1^{(e)} - E_0^{(g)}$	$+\frac{3}{7}\mu_e - \frac{1}{5}\mu_g$
4	6	$E_0^{(e)} - E_0^{(g)}$	$-\frac{1}{7}\mu_e - \frac{1}{5}\mu_g$	13	21	$E_3^{(e)} - E_2^{(g)}$	$-\mu_e + \mu_g$
5	10	$E_1^{(e)} - E_1^{(g)}$	$+\frac{3}{7}\mu_e - \frac{3}{5}\mu_g$	14	10	$E_1^{(e)} - E_1^{(g)}$	$-\frac{3}{7}\mu_e + \frac{3}{5}\mu_g$
6	21	$E_3^{(e)} - E_2^{(g)}$	$+\mu_e - \mu_g$	15	6	$E_0^{(e)} - E_0^{(g)}$	$+\frac{1}{7}\mu_e + \frac{1}{5}\mu_g$
7	10	$E_1^{(e)} - E_0^{(g)}$	$-\frac{3}{7}\mu_e + \frac{1}{5}\mu_g$	16	6	$E_2^{(e)} - E_2^{(g)}$	$-\frac{5}{7}\mu_e + \mu_g$
8	12	$E_0^{(e)} - E_0^{(g)}$	$+\frac{1}{7}\mu_e - \frac{1}{5}\mu_g$	17	3	$E_0^{(e)} - E_1^{(g)}$	$-\frac{1}{7}\mu_e + \frac{3}{5}\mu_g$
9	15	$E_2^{(e)} - E_1^{(g)}$	$+\frac{5}{7}\mu_e - \frac{3}{5}\mu_g$	18	1	$E_1^{(e)} - E_2^{(g)}$	$-\frac{3}{7}\mu_e + \mu_g$

従って、Table A.2 からわかるように、実験で得られたメスバウアースペクトルを適当なローレンツ関数の重ね合わせとして解析することで B_{hf} , e^2qQ の大きさを最小二乗法で解析することができる。ただし、電場勾配と磁場の主軸の方向が一致するとしている。メスバウアースペクトルが 18 本のローレンツ関数の重ね合わせで表されると仮定し、 $\eta = 0$ に固定した場合の ^{151}Eu メスバウアースペクトルから内部磁場 B_{hf} , 電場勾配 e^2qQ を最小二乗法で求めるプログラムのソースコードは Igor A.1 となる。

Igor A.1: 磁場と電場勾配の両者をフィッティングする Igor プログラム

```

1  Function Bhf_QS_fitting(w,x) : FitFunc
2  Wave w
3  Variable x
4
5  //CurveFitDialog/ These comments were created by the Curve Fitting dialog.
6  //CurveFitDialog/ make the function less convenient to work with in the Curve
7  //CurveFitDialog/ Equation:
8  //CurveFitDialog/ f(x) = BKGD\
9  //CurveFitDialog/ +1*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
10  //CurveFitDialog/ +3*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
11  //CurveFitDialog/ +6*A/((x-IS-((3*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
12  //CurveFitDialog/ +6*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
13  //CurveFitDialog/ +10*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
14  //CurveFitDialog/ +21*A/((x-IS-((21*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
15  //CurveFitDialog/ +10*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
16  //CurveFitDialog/ +12*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
17  //CurveFitDialog/ +15*A/((x-IS-((3*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
18  //CurveFitDialog/ +15*A/((x-IS-((3*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
19  //CurveFitDialog/ +12*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
20  //CurveFitDialog/ +10*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
21  //CurveFitDialog/ +21*A/((x-IS-((21*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
22  //CurveFitDialog/ +10*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
23  //CurveFitDialog/ +6*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-8*0.025*QS
24  //CurveFitDialog/ +6*A/((x-IS-((3*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
25  //CurveFitDialog/ +3*A/((x-IS-((-15*0.016875*QS)-(-2*0.025*QS
26  //CurveFitDialog/ +1*A/((x-IS-((-9*0.016875*QS)-(10*0.025*QS
27  //CurveFitDialog/ End of Equation
28  //CurveFitDialog/ Independent Variables 1
29  //CurveFitDialog/ x
30  //CurveFitDialog/ Coefficients 6
31  //CurveFitDialog/ w[0] = A
32  //CurveFitDialog/ w[1] = W
33  //CurveFitDialog/ w[2] = H
34  //CurveFitDialog/ w[3] = IS
35  //CurveFitDialog/ w[4] = BKGD
36  //CurveFitDialog/ w[5] = QS
37
38  return w[4]\
39  +1*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))-(3/7*2.591-3.4717)*0.43872*

```

```

40      w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+3*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
41      [5]))-(1/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+6*w[0]/((x-w[3]-((3*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))-(5/7*2.591-3.4717)*0.43872*w
42      [2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+6*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
43      [5]))-(1/7*2.591-1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+10*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
44      [5]))-(3/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+21*w[0]/((x-w[3]-((21*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))-(2.591-3.4717)*0.43872*w
45      [2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+10*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
46      [5]))-(3/7*2.591+1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+12*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
47      [5]))-(1/7*2.591-1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+15*w[0]/((x-w[3]-((3*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
48      [5]))-(5/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+15*w[0]/((x-w[3]-((3*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
49      [5]))+(5/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+12*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
50      [5]))+(1/7*2.591-1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+10*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
51      [5]))+(3/7*2.591+1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+21*w[0]/((x-w[3]-((21*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))+(2.591-3.4717)*0.43872*w
52      [2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+10*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
53      [5]))+(3/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+6*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(8*0.025*w
54      [5]))+(-1/7*2.591-1/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+6*w[0]/((x-w[3]-((3*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))+(5/7*2.591-3.4717)*0.43872*w
55      [2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+3*w[0]/((x-w[3]-((-15*0.016875*w[5])-(2*0.025*w
56      [5]))+(1/7*2.591-3/5*3.4717)*0.43872*w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)\
+1*w[0]/((x-w[3]-((-9*0.016875*w[5])-(10*0.025*w[5]))+(3/7*2.591-3.4717)*0.43872*
57      w[2])^2+(w[1]*0.5)^2)
End

```

Igor A.1 では全部で 6 つの変数 ($w[0]$ - $w[5]$) を最小二乗法でフィッティングしている。

- $w[0] = A$: スペクトルの強度.
- $w[1] = W$: 18 本のローレンツ関数それぞれの半値全幅 (mm/s).
- $w[2] = H$: ¹⁵¹Eu 核位置に存在する磁場 B_{hf} (T).
- $w[3] = IS$: アイソマーシフト (mm/s).
- $w[4] = BKGD$: バックグラウンド.
- $w[5] = QS$: 電場勾配と基底状態の四極子モーメントの積 e^2qQ_g (mm/s).

また, 原子核のパラメーターとして,

$$\frac{e^2qQ_g}{4I_g(2I_g - 1)} = \frac{e^2qQ_g}{40} = 0.025e^2qQ_g \text{ mm/s}, \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{e^2qQ_e}{4I_e(2I_e - 1)} = \frac{e^2qQ_g \frac{1.28}{0.903}}{84} \simeq 0.016875e^2qQ_g \text{ mm/s}, \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{c}{E_\gamma} \mu_N = \frac{2.99792 \times 10^{11}}{21.5415 \times 10^3} \times 3.15245 \times 10^{-8} \simeq 0.43872 \text{ mm/(s} \cdot \text{T)}, \quad (\text{A.20})$$

$$\mu_g = 3.4717, \quad (\text{A.21})$$

$$\mu_e = 2.591, \quad (\text{A.22})$$

を用いた.

続いて、非対称パラメーター η を含めた解析について述べる。 ^{151}Eu 核の第一励起状態の半減期は 9.5 ns 程度と ^{57}Fe などに比べて短い。従って自然幅は $2\Gamma = 1.33$ mm/s と大きい。ため、電場勾配 e^2qQ 、内部磁場 B_{hf} 、非対称パラメーター η を同時に最小二乗法で解析することは非常に困難である。そこで、 η は固定値と扱い解析する場合が多い。 151 メスバウアースペクトルの理論曲線を計算する Igor プログラムを Igor A.2 に示す。

Igor A.2: ^{151}Eu メスバウアースペクトルの理論曲線を計算するプログラム

```

1 Function Mossbauer_151Eu(eta_sim,Field_sim,IS_sim,twoGamma_sim,e2qQ_sim)
2   Variable eta_sim,Field_sim,IS_sim,twoGamma_sim,e2qQ_sim
3   Variable e2qQe_sim=1.28/0.903*e2qQ_sim
4   Variable i // Loop counter.
5
6   String savedDataFolder=GetDataFolder(1) // Save the current directory path.
7   NewDataFolder/O/S Simulation // Change directory.
8
9   // 18 Lorentz functions
10  Make/O/N=10240 p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,p8,p9,p10,p11,p12,p13,p14,p15,p16,p17,p18
11
12  // Theoretical curve of 151Eu Mossbauer spectrum
13  Make/O/N=10240 lor18
14
15  Make/O/N=3 E_g // Quadrupolar energy (ground state).
16  Make/O/N=4 E_e=0 // Quadrupolar energy (excited state).
17  Make/O/N=10 E_QS,E_Bhf // Energy difference between excited and ground state.
18
19  // Set x range
20  SetScale/i x,-80,80,p1
21  SetScale/i x,-80,80,p2
22  SetScale/i x,-80,80,p3
23  SetScale/i x,-80,80,p4
24  SetScale/i x,-80,80,p5
25  SetScale/i x,-80,80,p6
26  SetScale/i x,-80,80,p7
27  SetScale/i x,-80,80,p8
28  SetScale/i x,-80,80,p9
29  SetScale/i x,-80,80,p10
30  SetScale/i x,-80,80,p11
31  SetScale/i x,-80,80,p12
32  SetScale/i x,-80,80,p13
33  SetScale/i x,-80,80,p14
34  SetScale/i x,-80,80,p15
35  SetScale/i x,-80,80,p16
36  SetScale/i x,-80,80,p17
37  SetScale/i x,-80,80,p18
38  SetScale/i x,-80,80,lor18
39
40  // Nuclear parameters and physical constants
41  Variable mue=2.591,mug=3.4717 // Nuclear moment
42  Variable mun=3.1524512550E-8 // Nuclear magneton (eV/T)
43  Variable E_gamma=21541.418 // Energy of gamma ray (eV)
44  Variable c=2.99792458E11 // Light speed (mm/s)
45
46
47  // Solving cubic equation.
48  for (i=0;i<3;i++)
49    E_g[i]=4*(e2qQ_sim/40)*sqrt(7/3)*sqrt(eta_sim^2+3)*cos(1/3*acos(-30*sqrt(3)/(7*
50    sqrt(7))*(eta_sim^2-1)/(sqrt(eta_sim^2+3))^3)+2*PI*(i+1)/3)
51  endfor
52
53  // Solving quadratic equation.
54  Variable p,q,m,t
55  p=-126*(e2qQe_sim/84)^2*(eta_sim^2+3)
56  q=1728*(e2qQe_sim/84)^3*(eta_sim^2-1)
57  t=6*(e2qQe_sim/84)^2*((eta_sim)^2+3)*(4*sqrt(21)*cos(1/3*acos(((eta_sim
58  )^2+27)*(7*(eta_sim)^2-12*(eta_sim)+9)*(7*(eta_sim)^2+12*(eta_sim)+9)/(21*sqrt
59  (21)*((eta_sim)^2+3)^3))-7)
60  m=sqrt(t-p)
61  E_e[0]=(0<e2qQe_sim)?0.5*(-sqrt(-t-p+2*q/m)-m):0.5*(+sqrt(-t-p+2*q/m)+m)
62  E_e[1]=(0<e2qQe_sim)?0.5*(+sqrt(-t-p+2*q/m)-m):0.5*(-sqrt(-t-p+2*q/m)+m)

```

```

60 E_e [2]=(0<e2qQe_sim)?0.5*(-sqrt(-t-p-2*q/m)+m):0.5*(+sqrt(-t-p+2*q/m)-m)
61 E_e [3]=(0<e2qQe_sim)?0.5*(+sqrt(-t-p-2*q/m)+m):0.5*(-sqrt(-t-p+2*q/m)-m)
62 if (e2qQe_sim==0)
63     E_e [0]=0
64     E_e [1]=0
65     E_e [2]=0
66     E_e [3]=0
67 endif
68
69 // Energy eigenvalues of EFG and quadrupole moment interaction
70 E_QS [1]=E_e [1]-E_g [2]
71 E_QS [2]=E_e [0]-E_g [1]
72 E_QS [3]=E_e [2]-E_g [2]
73 E_QS [4]=E_e [0]-E_g [0]
74 E_QS [5]=E_e [1]-E_g [1]
75 E_QS [6]=E_e [3]-E_g [2]
76 E_QS [7]=E_e [1]-E_g [0]
77 E_QS [8]=E_e [0]-E_g [0]
78 E_QS [9]=E_e [2]-E_g [1]
79
80 // Energy eigenvalues of nuclear spin and magnetic field interaction
81 E_Bhf [1]=(3/7*mue-mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
82 E_Bhf [2]=(1/7*mue-3/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
83 E_Bhf [3]=(5/7*mue-mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
84 E_Bhf [4]=(-1/7*mue-1/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
85 E_Bhf [5]=(3/7*mue-3/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
86 E_Bhf [6]=(mue-mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
87 E_Bhf [7]=(-3/7*mue+1/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
88 E_Bhf [8]=(1/7*mue-1/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
89 E_Bhf [9]=(5/7*mue-3/5*mug)*c*mun*Field_sim/E_gamma
90
91 // Calculate the spectrum
92 p1=-1/((x-IS_sim-E_QS [1]-E_Bhf [1])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
93 p2=-3/((x-IS_sim-E_QS [2]-E_Bhf [2])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
94 p3=-6/((x-IS_sim-E_QS [3]-E_Bhf [3])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
95 p4=-6/((x-IS_sim-E_QS [4]-E_Bhf [4])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
96 p5=-10/((x-IS_sim-E_QS [5]-E_Bhf [5])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
97 p6=-21/((x-IS_sim-E_QS [6]-E_Bhf [6])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
98 p7=-10/((x-IS_sim-E_QS [7]-E_Bhf [7])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
99 p8=-12/((x-IS_sim-E_QS [8]-E_Bhf [8])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
100 p9=-15/((x-IS_sim-E_QS [9]-E_Bhf [9])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
101 p10=-15/((x-IS_sim-E_QS [9]+E_Bhf [9])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
102 p11=-12/((x-IS_sim-E_QS [8]+E_Bhf [8])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
103 p12=-10/((x-IS_sim-E_QS [7]+E_Bhf [7])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
104 p13=-21/((x-IS_sim-E_QS [6]+E_Bhf [6])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
105 p14=-10/((x-IS_sim-E_QS [5]+E_Bhf [5])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
106 p15=-6/((x-IS_sim-E_QS [4]+E_Bhf [4])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
107 p16=-6/((x-IS_sim-E_QS [3]+E_Bhf [3])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
108 p17=-3/((x-IS_sim-E_QS [2]+E_Bhf [2])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
109 p18=-1/((x-IS_sim-E_QS [1]+E_Bhf [1])^2+(twoGamma_sim/2)^2)
110 lor18=p1+p2+p3+p4+p5+p6+p7+p8+p9+p10+p11+p12+p13+p14+p15+p16+p17+p18
111
112 // Display graph
113 Display p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,p8,p9,p10,p11,p12,p13,p14,p15,p16,p17,p18,lor18 as "
114     151Eu_sim"
115 DoWindow/C Mossbauer_151Eu_sim
116 Label left "Transmission"
117 Label bottom "Velocity (mm/s)"
118
119 SetDataFolder savedDataFolder
120 End

```

Igor A.2 に示した “Function Mossbauer_151Eu” は次の 5 つの引数を必要とする。

- eta_sim: 非対称パラメーター η ($-1 \leq \eta \leq 1$).
- Field_sim: 磁場 (T).
- IS_sim: アイソマーシフト (mm/s).
- twoGamma: 線幅の半値全幅 (mm/s).
- e2qQ_sim: 基底状態の四極子モーメントと電場勾配の主軸方向の大きさの積 (mm/s).

付録 B J_0 - J_1 - J_2 模型による磁化率の数値計算

J_0 - J_1 - J_2 模型は, 3つの実験的に決定できるパラメーターであるワイス温度 θ_p , ネール温度 T_N , 絶対零度に外挿した面内磁化率 $\chi_{ab}(0)/\chi(T_N)$ から螺旋秩序相の磁化率の温度依存性を計算できる. まず, 秩序変数 $\bar{\mu}_0$ と y_0 の温度依存性を求める必要がある. この時, 解くべき方程式は,

$$\begin{cases} \bar{\mu}_0 = \frac{1}{2S} \left\{ (2S+1) \coth \left[(2S+1) \frac{y_0}{2} \right] - \coth \left(\frac{y_0}{2} \right) \right\} \\ y_0 = \frac{3\bar{\mu}_0}{(S+1)t} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

である. この自己無撞着方程式を y_0 について解き, y_0 の t 依存性を求める. ただし, t の範囲は $0 < t \leq 1$ である. 次に,

$$B^* = 2(1-f) \cos \phi [1 + \cos \phi] - f, \quad \tau^* = \frac{(S+1)t}{3B'_S(y_0)}, \quad (\text{B.2})$$

から B^* と τ^* を求める. 最後に

$$\frac{\chi_{ab}(T \leq T_N)}{\chi(T_N)} = \frac{(1 + \tau^* + 2f + 4B^*)(1-f)/2}{(\tau^* + B^*)(1 + B^*) - (f + B^*)^2}, \quad (\text{B.3})$$

から磁化率を計算する. これを行う Igor プログラムを Igor B.1 に示す.

“Function J0J1J2_susceptibility” は次の3つの引数を必要とする.

- phi: 螺旋回転角. $0 < \text{phi} < 1$ の実数で入力する. 絶対零度に外挿した磁化率 $\chi_{ab}(0)/\chi(T_N)$ と Fig. 3.2 から phi を求める.
- f: M - T 測定からワイス温度 θ_p とネール温度 T_N を見積もり, その比である $f = \theta_p/T_N$ を入力する. $f \leq 1$ である.
- spin: 磁性イオンのスピン量子数を入力する. Eu^{2+} の場合は $7/2$ である.

Igor B.1: J_0 - J_1 - J_2 模型における螺旋秩序相の磁化率の温度依存性

```

1 Function JOJ1J2_susceptibility(phi,f,spin)
2   Variable phi,f,spin
3   Variable i // Loop counter
4   String savedDataFolder=GetDataFolder(1) // Save the current directory path.
5   NewDataFolder/0/S JOJ1J2_sim // Change directory.
6   Variable numDiv=2048 // Number of divisions
7
8   Make/D/0/N=(numDiv) w0,w1,w2
9   Make/D/0/N=(numDiv) t_nor,y0,mu0 // t_nor: Normalized temperature
10  SetScale/i x,0.02,1,t_nor
11  t_nor=x
12
13  // Solving the self-consistent equation.
14  for(i=0;i<DimSize(t_nor,0);i+=1)
15    SetScale/i x,0,3/(spin+1)/t_nor[i],w0
16    SetScale/i x,0,3/(spin+1)/t_nor[i],w1
17    SetScale/i x,0,3/(spin+1)/t_nor[i],w2
18    w0=((2*spin+1)*coth((2*spin+1)*x*0.5)-coth(x*0.5))/(2*spin)
19    w1=(spin+1)*t_nor[i]/3*x
20    w2=w1-w0
21    Make/0/D/N=0 destWave
22    FindLevels/Q/D=destWave w2,0 // Find the intersection point.
23    y0[i]=destWave[0]
24    mu0[i]=(spin+1)*t_nor[i]/3*y0[i] // Obtain the order parameter.
25  endfor
26  KillWaves w0,w1,w2,destWave
27
28  Make/D/0/N=(numDiv) chi,tau,B_dif,B_star
29  SetScale/i x,0.02,1,chi
30
31  // Calculate the magnetic susceptibility.
32  B_star=2*(1-f)*cos(phi*PI)*(1+cos(phi*PI))-f
33  B_dif=1/(4*spin)*(csch(y0/2)*csch(y0/2)\
34    -(2*spin+1)^2*csch((2*spin+1)*y0/2)*csch((2*spin+1)*y0/2))
35  tau=(spin+1)*t_nor/B_dif/3
36  chi=(1+tau+2*f+4*B_star)*(1-f)*0.5/((tau+B_star)*(1+B_star)-(f+B_star)^2)
37
38  // Display graph
39  Display chi as "JOJ1J2_susceptibility"
40  Label left "\\f02x\\f00"
41  Label bottom "\\f02t\\f00"
42
43  SetDataFolder savedDataFolder
44 End

```

付録 C ICF 模型による数値計算

C. I P_2 の温度依存性

Eu 化合物の ICF 模型によるゼロ磁場中での P_2 の温度依存性の計算について述べる。 $H = 0$ の場合、解くべき方程式は、

$$\begin{cases} P_2 = \frac{8}{Z} \exp\left[-\frac{E_{\text{ex}}}{k_B T^*}\right], \\ E_{\text{ex}} = E_0(1 - \alpha P_2) \end{cases}, \quad (\text{C.1})$$

である。ここで、次の x と y を定義する。

$$x = \frac{E_0}{k_B}(1 - \alpha P_2), \quad y = P_2. \quad (\text{C.2})$$

すると、Eq. (C.3) に示した二曲線の交点を求める問題に帰着する。

$$\begin{cases} y = \frac{8}{Z} \exp\left[-\frac{x}{T^*}\right] \\ y = \left(1 - \frac{k_B}{E_0}x\right) \frac{1}{\alpha} \end{cases}, \quad Z = 8 \exp\left[-\frac{x}{T^*}\right] + \sum_{J=0}^3 (2J+1) \exp\left[-\frac{E_J}{T^*}\right]. \quad (\text{C.3})$$

ここで、 $0 \leq P_2 \leq 1$ 、 $0 \leq \alpha$ の条件から x の定義域は、

$$\frac{E_0}{k_B}(1 - \alpha) \leq x \leq \frac{E_0}{k_B}, \quad (\text{C.4})$$

である。この Eq. (C.3) を解き、 P_2 の温度依存性を計算する Igor プログラムを Igor C.1 に示す。

“Function ICF_ZeroField” は次の 4 つの引数を必要とする。

- alpha: α を 0 より大きい実数で入力する。
- E0: $4f^7$ エネルギー準位である E_0 をケルビン単位で実数で入力する。
- Tf: 価数ゆらぎ温度 T_f をケルビン単位で実数で入力する。
- MaxTemp: 計算する温度の最大値をケルビン単位で実数で入力する。

Igor C.1: ICF 模型によるゼロ磁場での P_2 の温度依存性

```

1 Function ICF_ZeroField(alpha,E0,Tf,MaxTemp)
2   Variable alpha,E0,Tf,MaxTemp
3   String savedDataFolder=GetDataFolder(1)
4   NewDataFolder/O/S ICF_ZeroField_sim
5
6   Variable kB=1.380649e-23 // Boltzman constant
7   Variable uB=9.274009994e-24 // Bohr magneton
8   Variable T_star // Effective temperature
9   Variable i,j // Loop counter
10
11  Make/D/O/N=(MaxTemp*10) w0,w1,w2
12  Make/D/O/N=(MaxTemp*10) Temp,Z_part // temperature and partition function.
13  Make/D/O/N=(MaxTemp*10,3) p2 // Divalent probability
14  SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w0
15  SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w1
16  SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w2
17  SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,Z_part
18  SetScale/i x,0.01,MaxTemp,Temp
19  SetScale/i x,0.01,MaxTemp,p2
20  Temp=x
21  p2=NaN
22
23  // Solving self-consistent equation
24  for(i=0;i<DimSize(Temp,0);i+=1)
25    T_star=sqrt(Temp[i]^2+Tf^2)
26
27  //Partition function
28  Z_part=1+3*exp(-480/T_star)+5*exp(-1330/T_star)+7*exp(-2600/T_star)\
29    +8*exp(-x/T_star)
30
31  w0=(1-x/E0)/alpha
32  w1=8*exp(-x/T_star)/Z_part
33  w2=w1-w0
34  Make/O/D/N=0 destWave
35  FindLevels/Q/D=destWave w2,0
36  for(j=0;j<V_LevelsFound;j+=1)
37    p2[i][j]=(1-destWave[j]/E0)/alpha
38  endfor
39  endfor
40  KillWaves w0,w1,w2,destWave,Z_part
41
42  // Display graph
43  Display p2[][0],p2[][1],p2[][2] as "ICF_ZeroField"
44  Label left "\\f02P\\f00\\B2\\M"
45  Label bottom "\\f02T\\f00 (K)"
46  SetDataFolder savedDataFolder
47 End

```

このプログラムは Eq. (C.3) の二直線をそれぞれ w_0 , w_1 のウェーブとして読み込み, “Find-Levels” 関数で交点を求めている. 今回の連立方程式 Eq. (C.3) の交点は最大で 3 点存在する. 従って, P_2 を表すウェーブ p_2 をサイズ $(\text{MaxTemp} \times 10, 3)$ の二次元ウェーブとして Make している.

C. II P_2 の磁場依存性

続いて、 P_2 の磁場依存性の計算について述べる。解くべき方程式は、

$$\begin{cases} P_2 = \frac{1}{Z} \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z + E_{\text{ex}}}{k_B T^*} \right], \\ E_{\text{ex}} = E_0(1 - \alpha P_2) \end{cases}, \quad (\text{C.5})$$

である。同様に、 x , y を定義する。

$$x = \frac{E_0}{k_B}(1 - \alpha P_2), \quad y = P_2. \quad (\text{C.6})$$

すると、Eq. (C.7) に示した二直線の交点を求める問題に帰着する。

$$\begin{cases} y = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{x}{T^*} \right] \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z}{k_B T^*} \right], \\ y = \left(1 - \frac{k_B}{E_0} x \right) \frac{1}{\alpha} \end{cases}, \quad (\text{C.7})$$

ただし、

$$Z = \exp \left[-\frac{x}{T^*} \right] \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} \exp \left[\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z}{k_B T^*} \right] + \sum_{J=0}^3 \exp \left[-\frac{E_J}{T^*} \right] \sum_{J_z=-J}^J \exp \left[-\frac{gJ\mu_B\mu_0 H J_z}{k_B T^*} \right], \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{E_0}{k_B}(1 - \alpha) \leq x \leq \frac{E_0}{k_B}, \quad (\text{C.9})$$

である。この Eq. (C.7) を解き、 P_2 の磁場依存性を計算する Igor プログラムを Igor C.2 に示す。“Function ICF_Isothermal” は次の 5 つの引数を必要とする。

- alpha: α を 0 より大きい実数で入力する。
- E0: $4f^7$ エネルギー準位である E_0 をケルビン単位で実数で入力する。
- Tf: 価数ゆらぎ温度 T_f をケルビン単位で実数で入力する。
- Temp: 温度 T をケルビン単位で実数で入力する。
- MaxField: 計算する磁場 $\mu_0 H$ の最大値をテスラ単位で実数で入力する。

Igor C.2: ICF 模型による磁場中での P_2 の温度依存性

```

1  Function sumBF(J,E,T) //Calculate the sum of Boltzmann factors
2  Variable J,E,T
3  Variable i
4  Variable value=0
5  for(i=-J;i<=J;i+=1)
6      value+=exp(-E*i/T)
7  endfor
8  return value
9  End
10
11 Function ICF_Isothermal(alpha,E0,Tf,Temp,MaxField)
12 Variable alpha,E0,Tf,Temp,MaxField
13 String savedDataFolder=GetDataFolder(1)
14 NewDataFolder/O/S ICF_Isothermal_sim
15
16 Variable kB=1.380649e-23 // Boltzman constant
17 Variable uB=9.274009994e-24 // Bohr magneton
18 Variable i,j // Loop counter
19 Variable ge=2,gg=3/2 // Lande g factor
20 Variable T_star // Effective temperature
21
22 Make/D/O/N=(MaxField*10) w0,w1,w2,Field,Z_part
23 Make/D/O/N=(MaxField*10,3) p2
24 SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w0
25 SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w1
26 SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,w2
27 SetScale/i x,E0*(1-alpha),E0,Z_part
28 SetScale/i x,0.01,MaxField,Field
29 SetScale/i x,0.01,MaxField,p2
30 Field=x
31 p2=NaN
32
33 // Solving self-consistent equation.
34 for(i=0;i<DimSize(Field,0);i+=1)
35     T_star=sqrt(Temp^2+Tf^2)
36
37 // Partition function
38 Z_part=exp(-x/T_star)*sumBF(7/2,ge*uB*Field[i]/kB,T_star)\
39     +1+exp(-480/T_star)*sumBF(1,gg*uB*Field[i]/kB,T_star)\
40     +exp(-1330/T_star)*sumBF(2,gg*uB*Field[i]/kB,T_star)\
41     +exp(-2600/T_star)*sumBF(3,gg*uB*Field[i]/kB,T_star)
42
43 w0=(1-x/E0)/alpha
44 w1=exp(-x/T_star)*sumBF(7/2,ge*uB*Field[i]/kB,T_star)/Z_part
45 w2=w1-w0
46 Make/O/D/N=0 destWave
47 FindLevels/Q/D=destWave w2,0
48 for(j=0;j<V_LevelsFound;j+=1)
49     p2[i][j]=(1-destWave[j]/E0)/alpha
50 endfor
51 endfor
52 KillWaves w0,w1,w2,destWave
53
54 // Display graph
55 Display p2[][0],p2[][1],p2[][2] as "ICF_Isothermal"
56 Label left "\\f02P\\f00\\B0\\M"
57 Label bottom "\\f02μ \\f00\\B0\\M\\f02H\\f00 (T)"
58 SetDataFolder savedDataFolder
59 End

```

参考文献

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [3] B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949).
- [4] Y. Hiranaka, A. Nakamura, M. Hedō, T. Takeuchi, A. Mori, Y. Hirose, K. Mitamura, K. Sugiyama, M. Hagiwara, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 083708 (2013).
- [5] A. Nakamura, T. Okazaki, M. Nakashima, Y. Amako, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, S. Kayama, T. Kagayama, K. Shimizu, T. Uejo, H. Akamine, M. Hedō, T. Nakama, Y. Ōnuki, and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 053701 (2015).
- [6] S. E. Muthu, D. Braithwaite, B. Salce, A. Nakamura, M. Hedō, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 094603 (2016).
- [7] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 114707 (2015).
- [8] S. Kuniyoshi and R. Shiina, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 124711 (2020).
- [9] M. Nakashima, Y. Amako, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Nada, K. Sugiyama, M. Hagiwara, Y. Haga, T. Takeuchi, A. Nakamura, H. Akamine, K. Tomori, T. Yara, Y. Ashitomi, M. Hedō, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 034708 (2017).
- [10] Y. Ikeda, A. Mitsuda, N. Ietaka, T. Mizushima, Y. Isikawa, and T. Kuwai, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism, e62 (2007).

- [11] T. Takeuchi, T. Yara, Y. Ashitomi, W. Iha, M. Kakihana, M. Nakashima, Y. Amako, F. Honda, Y. Homma, D. Aoki, Y. Uwatoko, T. Kida, T. Tahara, M. Hagiwara, Y. Haga, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 074709 (2018).
- [12] J. Gouchi, K. Miyake, W. Iha, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 053703 (2020).
- [13] Z. Hossain, C. Geibel, N. Senthilkumaran, M. Deppe, M. Baenitz, F. Schiller, and S. L. Molodtsov, *Phys. Rev. B* **69**, 014422 (2004).
- [14] W. Iha, T. Yara, Y. Ashitomi, M. Kakihana, T. Takeuchi, F. Honda, A. Nakamura, D. Aoki, J. Gouchi, Y. Uwatoko, T. Kida, T. Tahara, M. Hagiwara, Y. Haga, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 064706 (2018).
- [15] M. A. Ahmida, D. Johrendt, G. R. Hearne, C. Geibel, Z. Hossain, and M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. B* **102**, 155110 (2020).
- [16] S. Doniach, *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, edited by R. D. Parks (1977), p. 169.
- [17] S. Doniach, *Physica B+C* **91**, 231 (1977).
- [18] E. R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, I. Felner, and I. Mayer, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1053 (1973).
- [19] B. Chevalier, J. M. D. Coey, B. Lloret, and J. Etourneau, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 4521 (1986).
- [20] E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, K. V. Gopalakrishnan, R. G. Pillay, and H. G. Devare, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L237 (1981).
- [21] H. Raffius, E. Mörsen, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, W. Jeitschko, L. Terbüchte, and T. Vomhof, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 135 (1993).
- [22] I. Felner and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 419 (1984).
- [23] M. M. Abd-Elmeguid, C. Sauer, and W. Zinn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2467 (1985).
- [24] C. Huhnt, W. Schlabitz, A. Wurth, A. Mewis, and M. Reehuis, *Phys. Rev. B* **56**, 13796 (1997).
- [25] M. Chefki, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, C. Huhnt, W. Schlabitz, M. Reehuis, and W. Jeitschko, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 802 (1998).

- [26] C. Huhnt, W. Schlabitz, A. Wurth, A. Mewis, and M. Reehuis, *Physica B: Condensed Matter* **252**, 44 (1998).
- [27] C. Huhnt, G. Michels, M. Roepke, W. Schlabitz, A. Wurth, D. Johrendt, and A. Mewis, *Physica B: Condensed Matter* **240**, 26 (1997).
- [28] W. T. Jayasekara, U. S. Kaluarachchi, B. G. Ueland, A. Pandey, Y. B. Lee, V. Taufour, A. Sapkota, K. Kothapalli, N. S. Sangeetha, G. Fabbris, L. S. I. Veiga, Y. Feng, A. M. dos Santos, S. L. Bud'ko, B. N. Harmon, P. C. Canfield, D. C. Johnston, A. Kreyssig, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. B* **92**, 224103 (2015).
- [29] M. Bishop, W. Uhoya, G. Tsoi, Y. K. Vohra, A. S. Sefat, and B. C. Sales, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 425701 (2010).
- [30] M. Reehuis, C. Ritter, R. Ballou, and W. Jeitschko, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 85 (1994).
- [31] M. Reehuis, W. Jeitschko, M. Möller, and P. Brown, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 687 (1992).
- [32] A. Teruya, A. Nakamura, T. Takeuchi, H. Harima, K. Uchima, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 113702 (2014).
- [33] K. Götze, I. Kraft, J. Klotz, T. Förster, M. Uhlarz, V. Lorenz, C. Bergmann, Y. Prots, J. A. N. Bruin, A. McCollam, I. Sheikin, J. Wosnitza, C. Geibel, and H. Rosner, *Phys. Rev. B* **104**, 085148 (2021).
- [34] M. Imai, C. Michioka, H. Ueda, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Yoshimura, *J. Phys. Conf. Ser.* **868**, 012015 (2017).
- [35] M. Reehuis, W. Jeitschko, G. Kotzyba, B. Zimmer, and X. Hu, *J. Alloys Compd.* **266**, 54 (1998).
- [36] M. Reehuis, P. Brown, W. Jeitschko, M. Möller, and T. Vomhof, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 469 (1993).
- [37] C. M. Thompson, X. Tan, K. Kovnir, V. O. Garlea, A. A. Gippius, A. A. Yaroslavtsev, A. P. Menushenkov, R. V. Chernikov, N. Büttgen, W. Krätschmer, Y. V. Zubavichus, and M. Shatruk, *Chem. Mater.* **26**, 3825 (2014).
- [38] N. S. Sangeetha, V. K. Anand, E. Cuervo-Reyes, V. Smetana, A.-V. Mudring, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **97**, 144403 (2018).

- [39] A. Pandey, D. G. Quirinale, W. Jayasekara, A. Sapkota, M. G. Kim, R. S. Dhaka, Y. Lee, T. W. Heitmann, P. W. Stephens, V. Ogloblichev, A. Kreyssig, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, A. Kaminski, B. N. Harmon, Y. Furukawa, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **88**, 014526 (2013).
- [40] A. S. Sefat, D. J. Singh, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **79**, 024512 (2009).
- [41] D. G. Quirinale, V. K. Anand, M. G. Kim, A. Pandey, A. Huq, P. W. Stephens, T. W. Heitmann, A. Kreyssig, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. B* **88**, 174420 (2013).
- [42] R. Hoffmann and C. Zheng, *J. Phys. Chem.* **89**, 4175 (Sep 1985).
- [43] R. Nagarajan, G. K. Shenoy, L. C. Gupta, and E. V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. B* **32**, 2846 (1985).
- [44] E. Mörsen, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehuis, and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 785 (1988).
- [45] M. Shiga, I. Maruyama, K. Okimura, T. Harada, T. Takahashi, A. Mitsuda, H. Wada, Y. Inagaki, and T. Kawae, *Phys. Rev. B* **103**, L041113 (2021).
- [46] C. Li, Z. Yu, W. Bi, J. Zhao, M. Y. Hu, J. Zhao, W. Wu, J. Luo, H. Yan, E. E. Alp, and H. Liu, *Physica B: Condensed Matter* **501**, 101 (2016).
- [47] B. Perscheid, E. Sampathkumaran, and G. Kaindl, *J. Magn. Magn. Mater.* **47-48**, 410 (1985).
- [48] Y. Li, Z. Liu, Z. Xu, Y. Song, Y. Huang, D. Shen, N. Ma, A. Li, S. Chi, M. Frontzek, H. Cao, Q. Huang, W. Wang, Y. Xie, R. Zhang, Y. Rong, W. A. Shelton, D. P. Young, J. F. DiTusa, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **100**, 094446 (2019).
- [49] 今井正樹, “擬二次元遍歴電子層状化合物における強磁性量子臨界点近傍の物性”, Ph.D. Dissertation (京都大学大学院理学研究科化学専攻, Mar. 2016).
- [50] J. M. Wilde, A. Kreyssig, D. Vaknin, N. S. Sangeetha, B. Li, W. Tian, P. P. Orth, D. C. Johnston, B. G. Ueland, and R. J. McQueeney, *Phys. Rev. B* **100**, 161113 (2019).
- [51] N. S. Sangeetha, L.-L. Wang, A. V. Smirnov, V. Smetana, A.-V. Mudring, D. D. Johnson, M. A. Tanatar, R. Prozorov, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **100**, 094447 (2019).

- [52] Y. Xie, Y. Li, Z. Yin, R. Zhang, W. Wang, M. B. Stone, H. Cao, D. L. Abernathy, L. Harriger, D. P. Young, J. F. DiTusa, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **102**, 214431 (2020).
- [53] S. Sayyad, E. W. Huang, M. Kitatani, M.-S. Vaezi, Z. Nussinov, A. Vaezi, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **101**, 014501 (2020).
- [54] M. Imai, C. Michioka, H. Ohta, A. Matsuo, K. Kindo, H. Ueda, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **90**, 014407 (2014).
- [55] H. Mao and Z. Yin, *Phys. Rev. B* **98**, 115128 (2018).
- [56] H. Yamada, *Phys. Rev. B* **47**, 11211 (1993).
- [57] E. P. Wohlfarth and P. Rhodes, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **7**, 1817 (1962).
- [58] Shimizu, M., *J. Phys. France* **43**, 155 (1982).
- [59] Y. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3553 (1986).
- [60] Y. Takahashi and T. Sakai, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6279 (1995).
- [61] K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura, and M. Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 323 (1970).
- [62] K. Adachi, M. Matsui, and M. Kawai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1474 (1979).
- [63] K. Adachi, M. Matsui, Y. Omata, H. Mollmamoto, M. Motokawa, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 675 (1979).
- [64] T. Sakakibara, T. Goto, K. Yoshimura, M. Shiga, and Y. Nakamura, *Phys. Lett. A* **117**, 243 (1986).
- [65] T. Sakakibara, T. Goto, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 126 (1987).
- [66] T. Yokoyama, H. Nakajima, H. Saito, K. Fukamichi, H. Mitamura, and T. Goto, *J. Alloys Compd.* **266**, 13 (1998).
- [67] H. Saito, T. Yokoyama, K. Fukamichi, K. Kamishima, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **59**, 8725 (1999).
- [68] A. Mewis, *Zeitschrift für Naturforschung B* **35**, 141 (1980).
- [69] N. S. Sangeetha, E. Cuervo-Reyes, A. Pandey, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **94**, 014422 (2016).

- [70] N. S. Sangeetha, S. Pakhira, D. H. Ryan, V. Smetana, A.-V. Mudring, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Materials* **4**, 084407 (2020).
- [71] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [72] T. Takeuchi, T. Tahara, T. Kida, Y. Narumi, M. Hagiwara, K. Kindo, W. Iha, Y. Ashitomi, T. Yara, M. Nakashima, Y. Amako, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 034709 (2021).
- [73] R. M. Bornick and A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **6**, 333 (1994).
- [74] A. Pal, S. S. Mehdi, M. Husain, B. Gahtori, and V. P. S. Awana, *J. Appl. Phys.* **110**, 103913 (2011).
- [75] G. Prando, G. Profeta, A. Continenza, R. Khasanov, A. Pal, V. P. S. Awana, B. Büchner, and S. Sanna, *Phys. Rev. B* **92**, 144414 (2015).
- [76] G. Prando, A. Alfonsov, A. Pal, V. P. S. Awana, B. Büchner, and V. Kataev, *Phys. Rev. B* **94**, 024412 (2016).
- [77] M. A. McGuire, D. J. Gout, V. O. Garlea, A. S. Sefat, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **81**, 104405 (2010).
- [78] J. Sugiyama, M. Månsson, O. Ofer, K. Kamazawa, M. Harada, D. Andreica, A. Amato, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Ohta, C. Michioka, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **84**, 184421 (2011).
- [79] H. Ohta, C. Michioka, and K. Yoshimura, *J. Phys. Conf. Ser.* **344**, 012025 (2012).
- [80] V. P. S. Awana, I. Nowik, A. Pal, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, and I. Felner, *Phys. Rev. B* **81**, 212501 (2010).
- [81] H. Ohta, C. Michioka, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **82**, 054421 (2010).
- [82] Y. L. Chen, Y. J. Cui, C. Y. Su, D. J. Zhou, C. H. Cheng, and Y. Zhao, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 125 (2012).
- [83] H. Ohta, C. Michioka, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **84**, 134411 (2011).
- [84] V. Awana, A. Pal, B. Gahtori, and H. Kishan, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1460 (2011).
- [85] 佐久間昭正, **磁性の電子論**, edited by 日本磁気学会, Vol. 2, マグネティクス・ライブラリー (共立出版, 2010) Chap. 7, p. 192.

- [86] M. Reehuis, B. Ouladdiaf, W. Jeitschko, T. Vomhof, B. Zimmer, and E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* **261**, 1 (1997).
- [87] M. Reehuis, N. Stüßer, A. Nientiedt, T. Ebel, W. Jeitschko, and B. Ouladdiaf, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, International Conference on Magnetism (Part II), 805 (1998).
- [88] J. Hamlin, M. Janoschek, R. Baumbach, B. White, and M. Maple, *Philosophical Magazine* **92**, 647 (2012).
- [89] X. Tan, V. Ovidiu Garlea, P. Chai, A. Y. Geondzhian, A. A. Yaroslavtsev, Y. Xin, A. P. Menushenkov, R. V. Chernikov, and M. Shatruk, *J. Solid State Chem.* **236**, Materials Discovery Through Crystal Growth, 147 (2016).
- [90] S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **59**, 873 (1986).
- [91] I. A. Campbell, *Journal of Physics F: Metal Physics* **2**, L47 (1972).
- [92] K. H. J. Buschow, *Reports on Progress in Physics* **40**, 1179 (1977).
- [93] S. Shen, S. Feng, Z. Lin, Z. Wang, and W. Zhong, *J. Mater. Chem. C* **6**, 8076 (2018).
- [94] S. Shen, W. Zhong, D. Li, Z. Lin, Z. Wang, X. Gu, and S. Feng, *Inorg. Chem. Commun.* **103**, 25 (2019).
- [95] 大貫惇睦, *楽しい金属化合物の単結晶育成と物性* (株式会社アグネ技術センター, 2021) Chap. 4, p. 67.
- [96] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [97] F. Izumi and K. Momma, in *Applied crystallography xx*, Vol. 130, Solid State Phenomena (Oct. 2007), pp. 15–20.
- [98] Mössbauer Effect Data Center ¹⁵¹Eu Isotope Properties, <https://medc.dicp.ac.cn/Resources/Eu.htm>.
- [99] V. I. Goldanskii and R. H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic press inc., 1968) Chap. 12, p. 628.
- [100] V. I. Goldanskii and R. H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic press inc., 1968) Chap. 1, p. 50.

- [101] F. Steudel, J. A. Johnson, C. E. Johnson, and S. Schweizer, *Materials* **11**, 828 (2018).
- [102] G. J. Long and F. Grandjean, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Springer Science & Business Media, 1989) Chap. 11, p. 516.
- [103] V. I. Goldanskii and R. H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic press inc., 1968) Chap. 3, p. 176.
- [104] 佐野博敏, *メスバウアー分光学 基礎と応用*, 日本分光学会 測定法シリーズ 31 (学会出版センター, 1996) Chap. 3, p. 58.
- [105] 佐野博敏, *メスバウアー分光学 その科学への応用*, 日本分光学会 測定法シリーズ 31 (講談社, 1972) Chap. 2, p. 68.
- [106] Q.-P. Ding, N. Higa, N. S. Sangeetha, D. C. Johnston, and Y. Furukawa, *Phys. Rev. B* **95**, 184404 (2017).
- [107] W. T. Jin, N. Qureshi, Z. Bukowski, Y. Xiao, S. Nandi, M. Babij, Z. Fu, Y. Su, and T. Brückel, *Phys. Rev. B* **99**, 014425 (2019).
- [108] D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 077201 (2012).
- [109] D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **91**, 064427 (2015).
- [110] D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **96**, 104405 (2017).
- [111] L. L. Hirst, *Physik der kondensierten Materie* **11**, 255 (1970).
- [112] B. C. Sales and D. K. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1240 (1975).
- [113] M. Croft, J. A. Hodges, E. Kemly, A. Krishnan, V. Murgai, and L. C. Gupta, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 826 (1982).
- [114] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. Aruga Katori, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **55**, 12474 (1997).
- [115] H. Wada, A. Nakamura, A. Mitsuda, M. Shiga, T. Tanaka, H. Mitamura, and T. Goto, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 7913 (1997).
- [116] Y. Takikawa, S. Ebisu, and S. Nagata, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1592 (2010).
- [117] O. Berkooz, M. Malamud, and S. Shtrikman, *Solid State Commun.* **6**, 185 (1968).
- [118] E. Goerlich, H. U. Hryniewicz, K. Latka, K. Tomala, and R. Kmiec, *The moessbauer effect in eu3s4 at low temperatures*, tech. rep., INIS-mf-2004 (Czechoslovakia, 1975).

- [119] S. Jia, A. J. Williams, P. W. Stephens, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **80**, 165107 (2009).
- [120] S. Jia, S. Chi, J. W. Lynn, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **81**, 214446 (2010).
- [121] P. Pyykkö and M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **15**, 186 (2009).
- [122] A. Barla, M. Chefki, C. Huhnt, M. Braden, O. Leupold, R. Ruffer, J. P. Sanchez, A. Wurth, A. Mewis, and M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. B* **69**, 100102 (2004).
- [123] M. M. Abd-Elmeguid, C. Sauer, U. Köbler, and W. Zinn, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **60**, 239 (1985).
- [124] I. Felner and I. Mayer, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1317 (1973).
- [125] H.-J. Hesse and G. Wortmann, *Hyperfine Interact.* **93**, 1499 (1994).
- [126] S. Seiro, Y. Prots, K. Kummer, H. Rosner, R. C. Gil, and C. Geibel, *J. Phys. Condens. Matter* **31**, 305602 (2019).
- [127] Y. Ōnuki, M. Hedo, and F. Honda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 102001 (2020).
- [128] Materials Project, <https://doi.org/10.17188/1276884>.
- [129] I. Mayer, J. Cohen, and I. Felner, *J. Less Common Met.* **30**, 181 (1973).
- [130] D. H. Ryan, R. Rejali, J. M. Cadogan, R. Flacau, and C. D. Boyer, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 166003 (2016).
- [131] I. Felner and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 767 (1978).
- [132] I. Mayer and I. Felner, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1031 (1977).
- [133] Materials Project, <https://doi.org/10.17188/1196872>.
- [134] R. Marchand and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **24**, 351 (1978).
- [135] E. Sampathkumaran, B. Perscheid, and G. Kaindl, *Solid State Commun.* **51**, 701 (1984).
- [136] N. S. Sangeetha, V. Smetana, A.-V. Mudring, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **100**, 094438 (2019).
- [137] W. K. Hofmann and W. Jeitschko, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **116**, 569 (1985).
- [138] Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Mitsuda, and H. Wada, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046402 (2009).

- [139] S. Danzenbächer, D. V. Vyalikh, Y. Kucherenko, A. Kade, C. Laubschat, N. Caroca-Canales, C. Krellner, C. Geibel, A. V. Fedorov, D. S. Dessau, R. Follath, W. Eberhardt, and S. L. Molodtsov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026403 (2009).
- [140] I. Kawasaki, M. Kobata, S.-i. Fujimori, Y. Takeda, H. Yamagami, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **104**, 165124 (2021).
- [141] H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura, *J. Phys. Conf. Ser.* **807**, 012006 (2017).
- [142] H. Wada, A. Mitsuda, M. Shiga, H. Aruga Katori, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3471 (1996).
- [143] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.-F. Lin, T. Ikeno, Y. Isikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, and K.-D. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177203 (2011).

関連論文及び学会発表リスト

関連論文

1. Raito Nakamura, Hiroto Ohta, Yoshio Kobayashi, Yuya Haraguchi, Hiroko Aruga Katori, Jin Nakamura
“Magnetic properties of $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ ”
Journal of the Physical Society of Japan **91**, 024701 (2022).
(本論文全体に関連)

参考論文

1. Satoshi Tsutsui, Ryuji Higashinaka, Raito Nakamura, Kosuke Fujiwara, Jin Nakamura, Yoshio Kobayashi, Takashi U. Ito, Yoshitaka Yoda, Kazuo Kato, Kiyofumi Nitta, Naomi Kawamura, Masaichiro Mizumaki, Tatsuma D. Matsuda and Yuji Aoki
“Sm valence determination of Sm-based Intermetallics using ^{149}Sm Mössbauer and Sm L_{III} -edge X-ray absorption spectroscopies”
Hyperfine Interactions **242** (2021), pp.32/1-10.

国内学会発表

1. 中村頼人, 太田寛人, 原口祐哉, 香取浩子, 松尾晶, 金道浩一, 小林義男, 中村仁
“中間原子価化合物 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の ^{151}Eu メスバウアー分光測定による Eu 価数の研究” (23pPSC-67)
日本物理学会 2021 年秋季大会, 2021.09.20-23, オンライン開催.
2. 中村頼人, 太田寛人, 原口祐哉, 香取浩子, 松尾晶, 金道浩一, 中村仁
“中間原子価化合物 $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の構造と磁性” (PSC-44)
日本物理学会第 76 回年次大会, 2021.03.12-15, オンライン開催.
3. 中村頼人, 太田寛人, 原口祐哉, 香取浩子, 中村仁
“ $\text{Eu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}_2$ の ucT 及び cT 構造における磁性” (16pPSA-54)
日本物理学会第 75 回年次大会, 2020.03.16-19, 名古屋大 (COVID-19 の為大会中止).
4. 中村頼人, 太田寛人, 原口祐哉, 香取浩子, 中村仁
“ EuCo_2P_2 の Ni 置換による磁性の研究” (10aPS-28)
日本物理学会 2019 年秋季大会 2019.09.10-13, 岐阜大.

著者略歴

学歴

- 平成 25 年 3 月 逗子開成高等学校 普通科 卒業
- 平成 29 年 3 月 電気通信大学 先進理工学部
先進理工学科 卒業
- 平成 31 年 3 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科
基盤理工学専攻 博士前期課程 修了
- 令和 4 年 3 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科
基盤理工学専攻 博士後期課程 修了