

Laves 相化合物 $R_xSm_{1-x}Fe_2$ ($R=Pr, Nd$) の結晶磁気異方性の 計算機模擬と実験的検証

下斗米道夫* 藤沢英幸** 堂山昌男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 3 (1984), pp. 233-237

Theoretical Prediction and Experimental Verification of the Magnetocrystalline
Anisotropy in Laves Phase Compounds $R_xSm_{1-x}Fe_2$ ($R=Pr, Nd$)

Michio Shimotomai*, Hideyuki Fujisawa** and Masao Doyama*

We have designed an $SmFe_2$ -based pseudo-binary Laves phase compound in which the spin-reorientation arises around room temperature, taking into account the effects of the crystalline electric field and the atomic size of the constituent elements. Theoretical calculation of the easy-axis diagrams based on the interaction of $4f$ electrons with the crystalline electric field has predicted that a half substitution of Pr atoms for Sm atoms in $SmFe_2$ raises the spin-reorientation temperature from 175 K to room temperature. Such an alloying effect is not expected for other light rare earth elements. We have synthesized a compound with the optimum composition, *i.e.* $Pr_{0.5}Sm_{0.5}Fe_2$, using the technique of high pressure. Its spin-reorientation temperature, as determined by the Mössbauer spectroscopy, is near room temperature in good agreement with the theoretical design. This compound could be applied as a magnetostrictive and magnetoelastic material. We have found that the magnetic anisotropy of $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$ is described by the single-ion crystalline electric field model in the whole range of the composition and that the lattice parameter deviates distinctly from the Vegard' law like some of pseudo-binary intermediate valence compounds.

(Received October 3, 1983)

Keywords : $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$, Laves phase compound, materials design, crystalline electric field, magnetic anisotropy, high pressure, Mössbauer effect

I. 緒 言

希土類原子 (R) と鉄原子とで構成される C 15 型 Laves 相化合物 RFe_2 は、すべての R-Fe 系金属間化合物の中で最も Curie 温度が高く、室温以上まで大きな結晶磁気異方性や巨大な磁歪定数を持つ。周期律表で Sm 以降の希土類と鉄とから成る Laves 相化合物の結晶磁気異方性と磁気弾性特性については、すでに精力的に研究がなされ、それぞれに関して Atzmony⁽¹⁾ と Clark⁽²⁾ の総説がある。

著者らは最近、軽希土類-鉄系 Laves 相化合物の $PrFe_2$ ⁽³⁾ と $NdFe_2$ ⁽⁴⁾ を高圧合成し、磁氣的性質に及ぼす結晶電場効果と原子寸法因子効果をメスバウアー効果の測定によって解明した。その知見と経験を踏まえて、 $SmFe_2$ をベースとした軽希土類-鉄系の擬二元系 Laves 相化合物の設計と試作を行ったので、その結果を報告する。研究成果の一部はすでに国際会議で発表した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

II. 設 計

擬二元系 Laves 相化合物のベースには磁歪定数が負の物質としては最大の値 ($\lambda_s = -2100 \times 10^{-6}$) を有する $SmFe_2$ を選定した。 $SmFe_2$ はその容易磁化軸が温度の上昇とともに [110] から [111] へ回転し⁽⁷⁾、回転温度である 175 K 付近でヤング率や剛性率が顕著な減少を示す⁽⁸⁾。 $SmFe_2$ の Sm の一部を重希土類の Ho や Dy で置換する試みはすでに行われ、磁歪定数の測定結果⁽²⁾ やメスバウアー効果による研究結果⁽⁹⁾ が報告されている。しかし、軽希土類で置換した例はいまだ無い。我々は Sm を Pr や Nd で置換して $SmFe_2$ の容易磁化軸回転型の相転移温度を室温まで上昇させて、機能素子材料としての可能性を秘めた物質の設計を試みた。設計の手法は $4f$ 電子と結晶電場の相互作用に基づいて、容易磁化軸の方向と温度依存性を理論計算することにある。軽希土類では磁気モーメントが小さいので、

* 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学地震研究所 (Earthquake Research Institute, The University of Tokyo, Tokyo)

Table 1 Some properties of Laves phases SmFe_2 , PrFe_2 and NdFe_2 .

Material	SmFe_2	PrFe_2	NdFe_2
Property			
Signs of crystalline electric field parameters	$A_4 > 0, A_6 < 0^a)$	$A_4 < 0, A_6 < 0^b)$	$A_4 > 0, A_6 < 0^c)$
Direction of easy axis	$[110] \xrightarrow{175\text{K}} [111]^a)$	$[001] \xrightarrow{200\text{K}} [111]^b)$	$[110] \xrightarrow{140\text{K}} [100]^c)$
Magnetism	Ferrimagnetism ^{d)}	Ferromagnetism ^{b)}	Ferromagnetism ^{c)}
Magnetic moment per formula unit (μ_B)	2.9 ^{d)}	4.7 ^{b)}	4.6 ^{c)}
Curie Temperature (K)	676 ^{e)}	525 ^{b)}	530 ^{c)}
Atomic size ratio r_R/r_{Fe}	1.413 ^{b)}	1.432 ^{b)}	1.427 ^{b)}
Lattice parameter (nm)	0.7415 ^{f)}	0.7467 ^{f)}	0.7452 ^{f)}
Conditions for preparation	Heating under ambient pressure	Heating under high pressure (>3.6 GPa) ^{f)}	Heating under high pressure (>2.8 GPa) ^{f)}

a) Ref. (7), b) Ref. (3), c) Ref. (4), d) Ref. (10), e) Ref. (11), f) Ref. (12), g) Ref. (13).

4f 電子に働く交換相互作用の効果よりも結晶電場効果が結晶磁気異方性を支配する。それ故、軽希土類のなかでも 4f 電子を持たない La と 4 価の状態では鉄と Laves 相化合物を作る Ce では結晶電場効果を期待できないので、考慮の対象から外した。なお、重希土類系の擬 2 元系 Laves 相 $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Fe}_2$ の結晶磁気異方性は結晶電場モデルで良く説明されているが、軽希土類についてはまだ報告が無い。

よく知られているように、希土類と鉄からなる Laves 相は C 15 構造を持つ寸法因子化合物である。Table 1 に示すように、希土類と鉄の原子半径比は剛体球の稠密充填構造で要請される 1.225 より大きい、ランタニド収縮のために原子番号が大きくなる程理想比に近づく。構成原子の寸法の按配も相の安定性の面から設計上重要である。

1. $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の設計

擬 2 元系化合物を設計する際に必要なデータを Table 1 にまとめた。 SmFe_2 と PrFe_2 では結晶場パラメータ A_4 の符号が逆転している点と合成に必要な圧力条件が異なる点とが注目される。

4f 電子に働く結晶電場効果の理論に基づく設計では擬 2 元系化合物 $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Fe}_2$ の希土類原子の平均の自由エネルギーを、温度・容易磁化軸の方向・組成 x の関数として、結晶電場の強さ A_4 と A_6 をパラメータとして計算する。Laves 相内の Sm イオンや Pr イオンの結晶磁気異方性ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 2 \mu_B \mathbf{H}_{\text{ex}} \cdot \mathbf{S} + \mathcal{H}_{\text{CEF}} \quad (1)$$

と書かれる。第 1 項はスピン軌道相互作用を表し、 λ はスピン軌道相互作用定数である。第 2 項は鉄副格子に起因する交換磁場とスピンとの相互作用を表す。 μ_B は Bohr 磁子である。第 3 項が希土類イオンと結晶電場の相互作用を表し、Racah のテンソル演算子 U_k^q を用いると

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{kq} A_k^q \langle r^k \rangle U_k^q \quad (2)$$

と表現される。ここで A_k^q は結晶電場パラメータ、 $\langle r^k \rangle$ は Hartree-Fock 動径積分である。C 15 型 Laves 相における希土類原子位置の結晶電場の立方対称性を考慮すると、 A_k^q のいくつかは零になり、残った A_k^q も定数倍だけの相異になって、結局 A_4 と A_6 だけが残る。例えば、磁化の方向 \mathbf{n} が $[100]$ では、 \mathcal{H}_{CEF} は次式ようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} = & A_4 \langle r^4 \rangle \left[U_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} (U_4^4 + U_4^{-4}) \right] \\ & + A_6 \langle r^6 \rangle \left[U_6^0 - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} (U_6^4 + U_6^{-4}) \right] \quad (3) \end{aligned}$$

SmFe_2 や PrFe_2 では希土類原子が 3 価であるとして結晶電場効果や格子定数の大きさがうまく説明されているので、以下では Sm^{3+} と Pr^{3+} を想定して設計を実行する。 Sm^{3+} イオンでは $J=7/2$ と $9/2$ 励起状態と $J=5/2$ の基底状態の準位が接近している⁽⁷⁾ それらの混合を考慮する必要があり、式(1)のハミルトニアン行列要素の個数は 24×24 になる。

Pr^{3+} イオンでは $J=4$ の基底状態だけを考えればよいので 9 行 9 列の行列となる。行列要素の計算方法は文献(14)に詳しい。交換磁場の方向 \mathbf{n} としては 3 つの低指数の方向 $[100]$, $[110]$, $[111]$ を考慮し、それぞれについて行列を対角化してエネルギー固有値 E_i を求める、イオン 1 個あたりの Helmholtz 自由エネルギーは

$$F(\mathbf{n}, T) = -kT \ln Z(\mathbf{n}, T) \quad (4)$$

と与えられる。ここで Z は分配関数で m を準位の数 ($m = 2J+1$) として

$$Z(\mathbf{n}, T) = \sum_{i=1}^m e^{-E_i/kT} \quad (5)$$

と与えられる。擬 2 元系では希土類イオン 1 個あたりの平均自由エネルギーは、組成平均で表せると近似する：

$$F(x, \mathbf{n}, T) = xF_{Pr}(\mathbf{n}, T) + (1-x)F_{Sm}(\mathbf{n}, T) \quad (6)$$

この近似は重希土類系の擬 2 元系では有効であることが知られている⁽¹⁾。さて、温度 T ，組成 x において実現する容易磁化軸は $F(x, \mathbf{n}, T)$ が最小になる \mathbf{n} である。自由エネルギーを A_4 と A_6 をパラメータとして計算して、容易磁化軸のダイアグラムを 50, 100, 200, 250, 300 K の温度について作製した。交換磁場の値としては $SmFe_2$ の値 ($\mu_B H_{ex}/k = 130$ K)⁽⁷⁾ を採用した。計算結果は交換磁場の大きさにはあまり依存しない。Fig. 1 に 200 K におけるダイアグラムを示した。ダイアグラムが組成 x とともに変化する様子を見易くするために A_4 - A_6 平面の中心部を示してある。 $x=0.0$ の $SmFe_2$ では容易磁化軸が $[110]$ の領域は温度と共に縮小し $[100]$ と $[111]$ の領域が拡大する⁽⁷⁾。実験的に観察される容易磁化軸回転温度 T_R は 175 K であることを考え合わせると、 $SmFe_2$ の結晶電場パラメータの座標 (A_4, A_6) は 200 K でのダイアグラムにおける $[110]$ と $[111]$ の境界から少し $[111]$ 領域に入った所に位置すると推定される。Pr で Sm を置換してゆくと、Fig. 1 からわかるように、 $[110]$ の領域が $[111]$ の領域を侵食して拡大する。また、 $x=0.8$ までは Sm^{3+} による結晶電場効果が支配的であるが、 $x=0.8$ 以上ではダイアグラムの様相は一変し Pr^{3+} 支配型となる。従って Sm^{3+} と Pr^{3+} の平均の結晶電場パラメータの値 (A_4, A_6) が x の値に依存しないとしても、 $x=0.4 \sim 0.8$ の組成範囲で T_R の上昇が期待できる。実際は、Table 1 に示したように、点 (A_4, A_6) は x の増加とともに第 4 象限 ($SmFe_2$) から第 3 象限 ($PrFe_2$) まで移動せざるを得ないので、 T_R の上昇は一層顕著になると期待できる。他方、Laves 相の安定性を左右する原子寸法因子の観点からは、 x が小さい程常圧下で Laves 相を作製しやすい

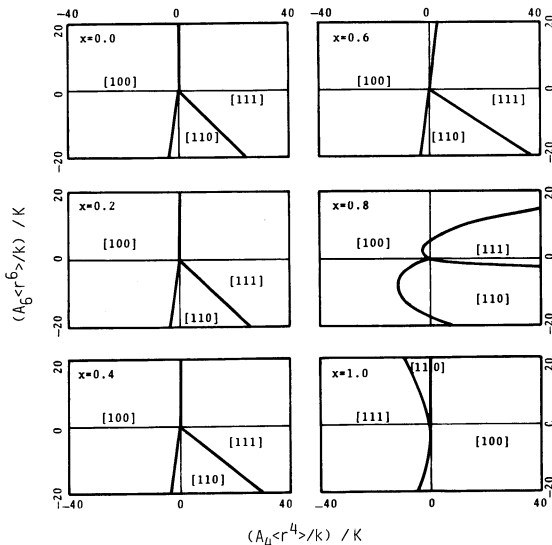


Fig.1 Composition dependence of the easy-axis diagram of $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$ at 200 K. Direction of the easy-axis is shown as a function of the crystalline electric field parameters $A_4 \langle r^4 \rangle$ and $A_6 \langle r^6 \rangle$ for a constant exchange field ($\mu_B H_{ex}/k = 130$ K).

と予想される。我々は設計の観点からは、 $x=0.4 \sim 0.6$ の組成の $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$ が応用可能な物理的性質を持つ化合物であり、実用的に製造可能であろうと結論する。

2. $Nd_xSm_{1-x}Fe_2$ の設計

Nd^{3+} に働く結晶電場による磁気異方性の計算には、 $J=9/2$ の基底状態と $J=11/2$ の第 1 励起状態の混合を考慮する必要がある。すると式 (1) のハミルトニアン行列要素は 22 行 \times 22 列となる。計算の具体的なやり方は $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$ と同じである。Fig. 2 に 200 K での結晶磁気異方性ダイアグラムを示す。計算に用いた交換磁場の値は 130 K である。注目すべきは、僅か 10% の置換によってダイアグラムの様相が一変し、 Nd^{3+} イオンの影響が支配的となることである。これは Nd^{3+} イオンの自由エネルギーが容易磁化軸の方向 \mathbf{n} によって著しく異なるためである。結晶磁気異方性を説明できる A_4 と A_6 の座標は $SmFe_2$ - $NdFe_2$ のいずれでも第 4 象限にある (Table 1 参照) ことを考え合わせると、Sm を Nd で置換して T_R が常温付近になる化合物を作ることは不可能と判断される。

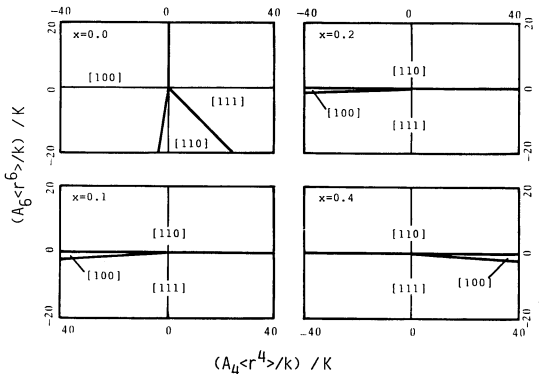


Fig.2 Composition dependence of the easy-axis diagram of $Nd_xSm_{1-x}Fe_2$ at 200 K. The exchange field is 130 K.

III. 試作

1. $Pr_xSm_{1-x}Fe_2$ の作製

材料開発の観点からは $x=0.4 \sim 0.6$ の組成の化合物を試作すればよいのであるが、表記擬 2 元系における結晶電場効果と原子寸法因子効果を解明することを目的として、すべての組成範囲にわたって化合物を試作した。まず所定量の純金属を秤量後、プラズマアーク炉を用いてボタン溶解した。 $x \leq 0.42$ の組成ではボタンを 1.2~1.8 Ms (2~3 週間) にわたって 873 K-973 K で焼鈍することによって単相の Laves 相を得た。 $x > 0.42$ の化合物の作製には高温高圧の条件を必要とした。Fig. 3 に試料セルの構造を示す。葉ろう石と BN を圧力媒体として用いた。合成条件は 3.0 GPa, 1023 K-1173 K, 3.6 ks (1 h) である。Laves 相の同定には粉末 X 線回折とメスbauer効果の測定による。作製試料の組成分析には波長分散型とエネルギー分散型の EPMA を併用した。

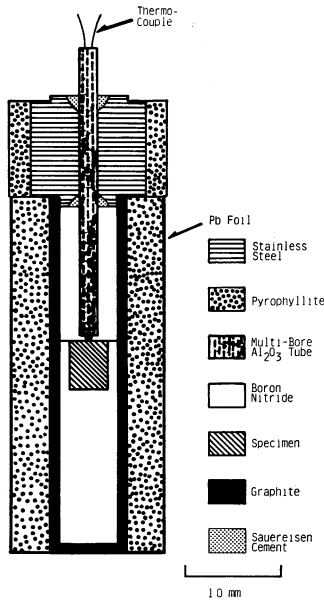


Fig. 3 Detail of a sample assembly for high-pressure synthesis with a piston-cylinder type apparatus.

2. 評 価

メスバウアースペクトルの例として $\text{Pr}_{0.52}\text{Sm}_{0.48}\text{Fe}_2$ の 200, 243, 353 K でのスペクトルを Fig. 4 に示した。200 K と 353 K のスペクトルはそれぞれ $0 \leq x \leq 0.7$ の組成の $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の低温及び高温のスペクトルに共通するパターンである。しかし、中間温度でのパターンの温度変化は x によって異なる。一般に C 15 型 Laves 相 RFe_2 では電場勾配の主軸 $\langle 111 \rangle$ と容易磁化軸とのなす角度の関係で、 ^{57}Fe のメスバウアースペクトルは 4 組の磁気分裂スペクトルの重ね合わせとなる。Sm Fe_2 のように容易磁化軸が温度の上昇につれて $(1\bar{1}0)$ 面上を $[110]$ から $[111]$ へ回転する物質では、スペクトルは強度比が 2:1:1 の 3 組の磁気分裂スペクトルの重ね合わせとなる。これを考慮してスペクトルの計算機解析を行った。プログラムの詳細は文献 (3) に述べてある。Fig. 4 の実線が計算機によるフィッティングの結果である。Fig. 5 に容易磁化軸の方向の温度依存性を Sm Fe_2 , $\text{Pr}_{0.35}\text{Sm}_{0.65}\text{Fe}_2$, $\text{Pr}_{0.52}\text{Sm}_{0.48}\text{Fe}_2$ について示した。角度 θ は容易磁化軸が $(1\bar{1}0)$ 面上で $[001]$ となす角度である。設計通り、Sm を Pr で置換すると T_R が上昇し、しかも $x=0.5$ 付近で T_R の上昇が顕著である。ただし、回転の温度範囲は広がる。 $x=0.75$ と 0.88 の組成の試料では容易磁化軸は 80 K では $[100]$ 、高温では $[111]$ に近い方向を向いていることがわかった。これを Fig. 1 のダイアグラムを用いて解釈すると、平均の結晶場パラメータ A_4 と A_6 が第 4 象限から第 3 象限に移動したとして説明できる。従って、 $x=0.5$ 付近での T_R の顕著な上昇は $[110]$ 領域の成長だけでなく、平均結晶場パラメータの値の変化にも負っていると考えられる。

相安定性に及ぼす原子寸法因子効果を調べるために、格

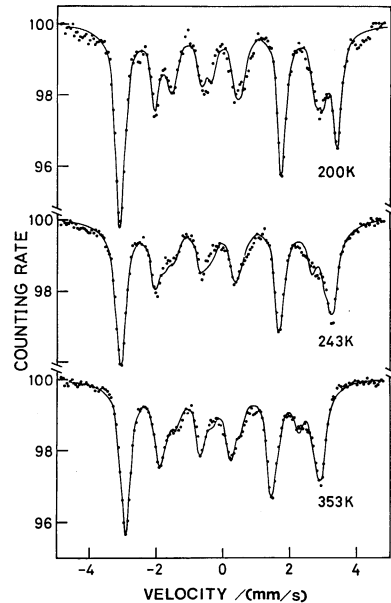


Fig. 4 Mössbauer spectra of ^{57}Fe in $\text{Pr}_{0.52}\text{Sm}_{0.48}\text{Fe}_2$ at several temperatures. The solid lines are the least square computer fits to the experimental spectra.

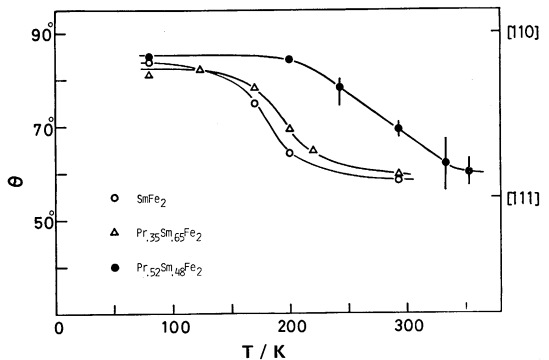


Fig. 5 Thermal variation of the direction of the easy-axis for $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ with $x=0, 0.35$ and 0.52 .

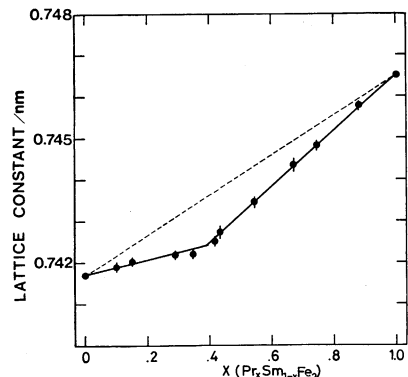


Fig. 6 Lattice parameter as a function of Pr concentration in the system $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$. The dashed line represents Vegard's law.

子定数の測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。剛体球と見なした原子の稠密充填模型で期待される直線関係と

は異なり、格子定数と組成 x の関係は負に偏倚した折線で表される。勾配が急になる $0.42 \leq x \leq 1.0$ の領域では作製に高圧を必要としている。格子定数と組成の同様な関係は $\text{Gd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{S}$ (NaCl 構造)⁽¹⁵⁾ や $\text{CePt}_{2-x}\text{Rh}_x$ (C 15 型 Laves 相)⁽¹⁶⁾ でも観察され、それぞれ Sm と Ce の原子価の揺動によるものとして説明されている。Fig.6 の関係が原子価揺動によるものか否か、原子価揺動によるとした場合に原子価が揺動するのは Pr か Sm かは今後の研究を待たなければならない。飽和磁化の測定、 L_{III} 線の吸収端の測定、 ^{149}Sm や ^{141}Pr のメスバウアー効果や NMR の測定などが直接的な解答を与えてくれると期待される。

IV. 結 言

(1) $4f$ 電子と結晶電場との相互作用の理論に基づいて SmFe_2 をベースとした擬二元系 Laves 相の設計を行った。 $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の組成の Laves 相化合物では $x \approx 0.5$ の組成で容易磁化軸の回転温度を室温付近まで上昇させることが可能であるが、 $\text{Nd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ ではその可能性は無い。

(2) 高圧合成の技法を用いて $\text{Pr}_{0.52}\text{Sm}_{0.48}\text{Fe}_2$ の組成の Laves 相を試作し、メスバウアー効果の測定によって設計通り容易磁化軸の回転温度が室温付近にあることを明らかにした。

(3) $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の全組成範囲にわたって、結晶磁気異方性が単一イオン結晶電場モデルによって記述できる。その際、結晶電場パラメータ A_4 と A_6 は $x=0$ での SmFe_2 の値と $x=1$ での PrFe_2 の値との組成平均の値をとると考えてよい。

(4) $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の格子定数の組成依存性は Vegard の法則から負にはずれた折れ線で表される。これは Laves 相の単位胞を剛体球原子が稠密に充填した構造と考えては説明できない。今後の研究が必要である。

(5) 新物質としての $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Fe}_2$ の設計と試作に成功したが、磁歪定数・磁気機械結合係数・弾性定数などを測定して、新材料としての応用を開発することは今後の課題である。

プラズママーク溶解装置を快く使用させて下さった金属工学科の明石研究室と、EPMA による分析で助力をいた

だいた共通機器室の池田清和氏とに厚く御礼申しあげます。小松正二郎、佐藤 均、泉谷敏英の諸君には卒論として本研究の一部を担ってもらった。メスバウアー効果の測定では東大アイソトープ総合センターのご協力をいただいた。

本研究は昭和 57 年度文部省科学研究費補助と新生資源協会研究助成とによって支援された。

文 献

- (1) U. Atzmony : *2nd Int. Conf. on Crystal Field Effects in Metals and Alloys*, Plenum Press, (1977), 133.
- (2) A. E. Clark : *Ferromagnetic Materials*, vol.1, Ed. by E. P. Wohlfarth, North-Holland, (1980), 531.
- (3) M. Shimotomai, H. Miyake and M. Doyama : *J. Phys. F : Metal Phys.*, **10** (1980), 707.
- (4) M. Shimotomai, H. Miyake, S. Komatsu and M. Doyama : *Hyperfine Interactions*, **11** (1981), 223.
- (5) M. Shimotomai, S. Komatsu and M. Doyama : *Proc. to Int. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect* (Jaipur, 1981), Indian National Science Academy, (1982), 586.
- (6) M. Shimotomai and M. Doyama : *Proc. to Int. Conf. on Magnetism ; J. Mag. Mag. Mater.*, **31-34** (1983), 215.
- (7) A. M. van Diepen, H. W. de Wijn and K. H. J. Buschow : *Phys. Rev.*, **B8** (1973), 1125.
- (8) M. Rosen, H. Klimker, U. Atzmony and M. Dariel : *Phys. Rev.*, **B9** (1974), 254.
- (9) E. R. Bauminger and H. T. Savage : *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 2055.
- (10) G. Dublon, M. P. Dariel and U. Atzmony : *Phys. Lett.*, **51A** (1975), 262.
- (11) K. H. J. Buschow : unpublished data cited in reference 2.
- (12) J. F. Cannon, D. L. Robertson and H. T. Hall, *Mater. Res. Bull.*, **7** (1972), 5.
- (13) calculated using a table of atomic size parameters by H. W. King : *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **2** (1982), 527.
- (14) H. W. de Wijn, A. M. van Diepen and K. H. J. Buschow : *Phys. Status Solidi (b)*, **76** (1976), 11.
- (15) A. Jayarman, P. Dernier and L. D. Longinotti : *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 2783.
- (16) E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta and R. Vijayaraghavan : *Proc. to Int. Conf. on Magnetism ; J. Mag. Mag. Mater.*, **31-34** (1983), 413.