

氏名・(本籍)	なかにし かずお 中西 一 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 458 号
学位授与年月日	昭和50年 7月 2日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学第二専攻
学位論文題目	遍歴型反強磁性Crにおける磁性不純物効果
論文審査委員	(主査) 教授 糟谷 忠雄      教授 都築 俊夫 教授 石川 義和

## 論 文 目 次

### 第1章 序 論

§ 1. 歴史的概観

§ 2. 問題点とその基本的考察

### 第2章 Two Band Model

§ 1. モデルハミルトニアン

§ 2. CSDW状態

§ 3. 正弦型ISDW状態

### 第3章 Electron Reservoirの影響

§ 1. 自由エネルギー

§ 2. 相図及びCr-Mn, V合金

## 第4章 磁気体積効果とCr-Fe合金

### § 1. 自由エネルギー

### § 2. 相 図

### § 3. Invar 特性

## 第5章 まとめと展望

謝 辞

文 献

Appendix

図 表

## 論文内容要旨

Cr 及びその合金の磁性は、スピン密度波 (SDW) で記述される典型的な遍歴型反強磁性である。

Cr を母体とした合金は次の2つに大別される。1つは、Cr-Mn, V合金などのように不純物が単に伝導電子の数を増減させるだけのものであり、あと1つはCr-Fe, Cr-Co合金などのように、不純物が局在モーメントを作り、さらに伝導電子の数も変化させるものである。前者については、rigid band 近似で大雑把な解決はされているが、後者については実験、理論とも未だ研究途上の段階にある。特に、Cr-Fe合金においては、次のような興味ある特徴がある。

- 1) Fe はCr より電子が多いにも拘らず、不純物濃度が大きくなるにつれ、Cr-FeのNeel点は下がってくる。これは、不純物濃度とともにNeel点が上昇するCr-Mn合金(不純物の電子数がCrより多い)とは対照的である。
- 2) Crの反強磁性はスピン周期と格子の周期が一致しないIncommensurate SDW (ISDW)であるが、Feを加えていくと、その磁性はスピン周期と格子の周期が一致するCommensurate SDW (CSDW)に移行する。このふるまいはCr-Mnでもみられる。
- 3) Cr-Fe 2%付近は、高温より常磁性 (Para), ISDW, CSDWの順に相転移するが、これは、Cr-Mn, V合金に比べて、ISDWとCSDWの安定な温度領域が逆転している。
- 4) CSDW-ISDW間の相転移 (C-I転移)点は、圧力をかけていくにつれて、低温側にむかう。これは、加圧によりC-I転移点が高濃側に移動するCr-Mn合金と逆のふるまいをする。
- 5) 純CrはNeel点で弱い1次転移をおこすが、その1次転移は、不純物やdislocationなどにより容易に2次転移に移行することが知られている。それにも拘らず、Cr-Feでは3~5%の高濃度で(Para-CSDW)1次転移をする。
- 6) Para-CSDW転移点での大きな体積変化、及びそれに伴った種々の物性の異常が観測されている。
- 7) Feの局在モーメントは、He温度まで自由にふるまうようにみえる。それにも拘らず、自由局在モーメントで期待される輸送現象の異常がない。

以上のことをCr-Mn, V合金に有効な two band model で解釈するのが、この論文の目的である。two band model というのは、Brillouin帯での  $\Gamma$ 点にある electron surfaceと  $H$ 点にある hole surfaceのフェルミ面の相似性が電子-正孔相関を強くし、その結果、SDWが安定化されるという立場をとるものである。

Cr-Feに特徴的なFeの局在モーメントは2つの役割をしている。1つは、散乱中心としての役割であり、1つは磁気体積効果を大きくさせる役割である。本論文では、この両者の効果を以下のようにして考察を進めた。

不純物散乱についてはクーロン、S-d相互作用を考慮し、intra-, interbandの過程について各々 depairing 効果を調べた。しかし、それらの間にはNeel点のさがり、状態密度のボケなどに関して、本質的な差異は現れなかった。次に有限の  $h(=\frac{\mu_b - \mu_a}{2}, \mu_a, \mu_b$  は電子、ホールの化学ポテンシャル。  $h$  は電子・ホールのフェルミ面の大きさの差を表わす) に対し、低温でのSDWのふるまいを調べた。そしてPureの時にみられたPara-CSDWの1次転移が散乱効果の増大とともに弱くなり、ついには2次転移に移行するという結果を得た。またISDWに対しては、フェルミ面のボケによって電子-正孔の nesting の効率が悪くなり、その結果、Neel点が降下するという depairing 以外の機構が存在することを示した。C-I転移にはSDWの形成に直接関与しない electron reservoir が重要な役割をすることはよく知られているが、それを見易いように再定式化し、不純物散乱効果もとりにいれて、C-I転移を議論した。具体的な数値計算は、オーダーパラメーター(SDWの振幅)で6次まで展開して得た自由エネルギーの表式を使って行った。その結果、electron reservoirの有限性も不純物散乱効果と同様に、CSDWをdepress させる役割があることがわかった。また、不純物散乱効果を考慮していくと、C-I転移はelectron reservoirの大小に依らなくなるという結果も得た。

磁気体積効果は、現象論的に考察した。磁気体積効果は、体積変化によって得る ordering energy と、常磁性状態で体積変化によって失う energy との競争によって生ずる。Cr合金の場合、ordering energy の得は、体積変化によりバンド構造が変化し、Perfect nesting に近づくことにより生ずるが、更にCr-Feの場合は体積変化により、局在モーメントと伝導帯間に電子の移動が生じ、その効果が enhance されるものと考えられる。この機構による磁気体積効果を現象論的にとりいれると、磁気体積効果は effective に負の electron reservoir の役割をすること、また  $\eta$  の2乗に比例して大きくなることなどが示された。(  $\eta = \frac{\Delta h}{\delta}$  ,  $\Delta h$  は体積変化による  $h$  変化,  $\delta$  は体積変化  $\frac{\Delta V}{V}$  )。更に、磁気体積効果は、Neel点で1次転移をおこさせるように働くこともわかった。

以上の効果を全て考慮して具体的にCr-Mn, V合金, Cr-Fe合金に対して相図の再現を試みた。Cr-Mn, V合金に対してはSato-Makiに従い、3重点(Para-CSDW, Para-

ISDW, C-I 転移点の交点)を0.35%Mn, 370Kとし, フォノンによる散乱効果を温度に比例すると仮定してとりいれた ( $\Gamma=0.24\pi T$ ,  $\Gamma$ は電子寿命の逆数,  $T$ は温度)。そして算出されたNeel点のふるまいが実験をよく再現していることを確めた。また, C-I 転移に対しては, 自由エネルギーをオーダーパラメーターの6次までの展開で得た表式を使って調べ, 実験を再現する electron reservoir の値を  $n=2\sim 3$  と得た。(  $n = \delta / 2 N(o)$ ,  $N(o)$ ,  $\delta$  はそれぞれ magnetic band, electron reservoir のフェルミ準位での状態密度) この値は, バンド計算, あるいは  $T=0$  で正しい Kotani の計算と consistent である。また, ISDW の Neel 点上での  $q$  ( $=\frac{K}{2}-Q$ ,  $K$  は逆格子ベクトル,  $Q$  は SDW の波数。CSDW では  $q=0$  である。) のふるまい, あるいは, Cr の Neel 点以下の温度依存性も定量的に実験を再現できた。さらに, Cr に対する算出された  $q$  の値と実験値とを比較して得られたフェルミ速度もバンド計算と一致し, また, Mn 1% に対する  $h$  の変化から計算されたフェルミ準位での状態密度もバンド計算と大きく異っていないことも確かめられ, two band model は, Cr-Mn, V合金に対して非常に有効であることを確認した。

次に, 上の計算で得られたパラメーターをもとにして, Cr-Fe合金を考察した。フォノンによる散乱効果  $\Gamma_{ph}$  の他に濃度に比例する不純物散乱効果  $\Gamma_{imp}$  と, 局在モーメントによって enhanced された磁気体積効果を併せて考慮し, 数値計算を行った。まず, Cr-Fe に対する3重点を 255 K, 2.5% とし, それより3重点に対する  $h$ ,  $T$ ,  $\Gamma$ などを求めた。そして,  $\Gamma$  をフォノンによる寄与と不純物による寄与に分け, 不純物による部分を濃度に比例するとして  $\gamma$  を求めた。(  $\Gamma_{imp} = \gamma n_c$ ,  $n_c$  は不純物濃度) フォノンによる部分は, Cr-Mn, Vと同様に  $\Gamma_{ph} = 0.24\pi T$  とした。磁気体積効果については, それが,  $\eta^2$  に比例することに着目した。 $\eta$  は体積変化によっておきる  $h$  変化の係数であるが, Cr-Fe の場合,  $h$  変化が体積変化によって伝導帯と局在モーメント間の電子移動によるものであるから,  $\eta$  は不純物濃度に比例すると仮定した。そして, その濃度依存性を表わすパラメーターは Cr で得られた Neel 点の圧力依存性, 体積弾性率などの実験データと, 3重点より高濃度側で Para-CSDW の1次転移がおこるといふ事実を使って求めた。このようにして得られたパラメーターを使って数値計算を行い, 次のような結果を得た。

- 1) 実験を再現する高温で ISDW が安定である C-I 転移点を得られた。しかし, Para-CSDW 転移に対しては, 実験との一致はよくなかった。
- 2) Neel 点上で  $q$  は不純物濃度とともに減少するが, その様子を定性的には再現できた。また, Cr-Fe 2% で観測された Neel 点直下で  $q$  が単調に減少するふるまいも再現できた。
- 3) Fe 1% に対する  $h$  の変化から, Fe の電子の行方を計算した結果, 余分な2コの電子のう

ち、20%が伝導帯へ、80%が局在モーメントへいくということが得られた。

4) Para-CSDW転移点での体積変化を計算した結果、実験と同程度の大きさが得られた。

また、その時におこる局在モーメントと伝導帯間の電子の移動がFe 1コあたり $10^{-1} \sim 10^{-2}$ コ程度であると算出された。

さらに最近開発されたCr-Fe-Mn Invarについても考察を加えた。Cr-Fe (~5%)にMn 0.5%程度加えると、Invar特性が現れるが、Mnを加えたことにより $h$ が小さくなることに起因するとして解析を行い、それを説明することを試みた。数値計算の結果、Mnを加えることにより、Para-CSDW 1次転移が2次に移行し、熱膨張率もMnを加えることによって小さくなることが得られた。

以上のように、two band modelはCr-Feに対しても定性的には有効であることが結論づけられた。

## 論文審査の結果の要旨

遍歴型反強磁性体Crの磁性は最も典型的なバンド磁性として多くの興味を集めてきた。この理論的モデルとしては、ブリルアン帯の中心にある電子フェルミ面と角にあるホール面とが波数Qだけずらせることにより、ほぼ完全に重なりあうことから、自らの作った波数Qのスピンドensity波により、バンドギャップを生じそれによりエネルギー的に安定化するという、いわゆる2バンドモデルが採用されている。このモデルはCrにMnやV等電子数の異った近隣原子を合金することにより、予想されるバンドの変化に対応した磁性の変化が実験的にも現われていることから強く支持されている。然し、乍らFeをCrに加えるとFeはCrと一体となったバンドを作らず、自らは局在スピンを持った状態として存在し、母体Crの磁性の変化もMn合金の場合とは著しい相違を示す。

中西一夫の論文はCr中Fe稀薄合金の磁性、特にその相図の詳細な理論的研究で基本的には、上記2バンドモデルに立ち、これに波数Qのスピンドensity波 $\Delta$ が存在するとしてその6次の頃まで各種散乱効果も詳細に取り入れて扱い更に、磁気体積効果及びそれに伴うFeの局在磁性電子と伝導電子の相互変換の効果も取り入れて実験との比較を行い、大部分の実験結果が上記モデルにより矛盾なく説明できることを示したものである。これによりFeのごとき局在磁気を持った合金の場合も基本的に2バンドモデルが適用可能なこと、及びCr中のFe不純物電子状態に関する幾多の知見を得ることができ、この方面の研究に大きな寄与をなした。

よって中西一夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。