

氏名	さいとう ひでかず 齋藤 秀和
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	遍歴電子メタ磁性体 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ のスピン揺らぎと磁気体積効果
指導教官	東北大学教授 深道 和明
論文審査委員	主査 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 本間 基文

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

遍歴電子メタ磁性転移とは基底状態で磁気モーメントを持たないパウリ常磁性から外部磁場の印加により強磁性へ相転移する極めて特異な現象である。遍歴電子メタ磁性体は強磁性発生寸前の状態にあり、磁気モーメントの時間および空間的揺らぎ (スピン揺らぎ) の低エネルギー成分が交換増強されている。それゆえ、遍歴電子メタ磁性体の磁氣的性質はスピン揺らぎの影響が著しく、その磁氣的性質の理解には常磁性および強磁性両状態におけるスピン揺らぎの挙動を明らかにする必要がある。スピン揺らぎの振幅の温度変化は磁気体積効果等に反映される。しかしながら、従来の遍歴電子メタ磁性の研究手段は転移磁場が数十 T と極めて高いため主にパルスマグネットを用いた強磁場での磁化測定に偏っている。一方、我々の研究室で開発されたラーベス相擬 2 元系化合物  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  は超伝導マグネットで発生可能な比較的低い定常磁場でも明瞭なメタ磁性転移を示すため、遍歴電子メタ磁性の研究に最適な化合物系である。したがって、本化合物を用いることにより常磁性および強磁性両状態における物性測定が同一組成で行なうことが可能である。本研究ではこの化合物系に関するスピン揺らぎの振舞いを、強磁場磁化測定、磁場中比熱、熱膨脹など種々の物性測定や、強磁場中の圧力効果など複合条件下の測定を行い、メタ磁性転移や磁気体積効果との相関より明らかにすることを目的とする。

### 第2章 実験方法

本章では試料作製方法、実験手法および装置の構成について述べた。

### 第3章 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ 化合物の磁氣的性質

$\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  化合物は Ga 置換により強磁性を示すことが予想される。強磁性が発生する場合、同状態におけるスピン揺らぎの知見を種々の物性測定を通して議論可能となる。そこで、本章では本化合物系において強磁性発生の有無を調べ、磁気相図を得た。図 1 に  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  化合物のキュリー温度  $T_C$  と 4.2 K での自発磁化  $M_S$  の組成依存性を示す。x = 0.10 から Ga 置換限である x = 0.22 まで強磁性を示すことが明

らかになった。また、 $M_S$ と $T_C$ の最大値を示す組成は異なっており、強磁性発生近傍で高 $M_S$ 低 $T_C$ 領域が実現されている。このような $M_S$ と $T_C$ の特異な組成依存性はFe-NiやFe-Pt合金などのインバー効果を示す物質に特徴的に生ずる現象であり、本化合物系においても強磁性発生直後の組成で顕著な磁気体積効果を有することが示唆された。さらに、基底状態の自由エネルギー構造 $F(M)$ を

$$F(M) = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 \dots\dots (1)$$

と表した場合、遍歴電子メタ磁性態では $M = 0$ と $M \neq 0$ の2箇所に極小を有することから、展開係数の符号はそれぞれ $a > 0$ 、 $b < 0$ および $c > 0$ である。本化合物の磁気相図は上述の展開係数を有する $F(M)$ にスピン揺らぎの繰込み効果を取入れた磁気相図と定性的に一致した。よって、本化合物では $x \geq 0.10$ においてもメタ磁性体と同様の $F(M)$ 、すなわち、 $a > 0$ 、 $b < 0$ および $c > 0$ の関係が成立することが示唆される。

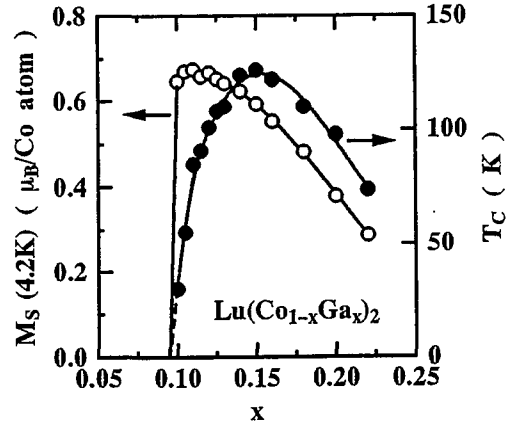


図1  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  の  $T_C$  と  $M_S$  の組成依存性

#### 第4章 Co系ラーベス相化合物のメタ磁性転移と磁化率極大現象

遍歴電子メタ磁性体はパウリ常磁性でありながら磁化率の温度依存性に有限温度 $T_{max}$ で顕著な極大を示す。この現象には基底状態での $F(M)$ と温度上昇に伴う熱的スピン揺らぎの振幅 $\xi_p(T)$ の成長が関与していることが指摘されており、有限温度におけるスピン揺らぎの理解に重要な知見を与えるものと期待されるが、定量的な議論はされていない。本章では $\xi_p(T)$ の定量的な振舞いを磁化率極大現象とメタ磁性転移磁場 $B_C$ との関連より議論した。

$\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  およびその他種々の遍歴電子メタ磁性体において磁化曲線と磁化率の温度依存性の詳細な測定を行ったところ、図2に示すように $B_C$ と $T_{max}$ における磁化率の逆数 $\chi(T_{max})^{-1}$ の間に普遍的な直線関係が成立することを見出した。さらに、Goto等により報告されている遍歴電子メタ磁性体 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の $B_C$ と $\chi(T_{max})^{-1}$ も同一直線に従うことが明らかになった。第3章で示した基底状態での $F(M)$ とスピン揺らぎを考慮した理論によれば、 $B_C - \chi(T_{max})^{-1}$ の傾きは磁場誘起強磁性相における磁気モーメント $M_{ind}$ および $T_{max}$ におけるスピン揺らぎの平均振幅 $\xi_p(T_{max})$ に対応する。同直線の傾きより得られる $M_{ind}$ の値は4.2 Kでの磁化曲線より求めた値と良く一致しており、また、 $\xi_p(T_{max})$ は化合物系に依存せず約 $0.4 \mu_B/\text{Co}$ であることが明らかになった。得られた $\xi_p(T_{max})$ の値は $M_{ind}$ の半分以上に達しており、Co系遍歴電子メタ磁性体における $\xi_p(T)$ の温度上昇に伴う成長は著しいと結論される。さらに、Co系ラーベス相化合物の $T_{max}$ は $x$ の増加により低温側にシフトすることから、 $x$ 高濃度側ほど $\xi_p(T)$ はより低温で $0.4 \mu_B/\text{Co}$ に達することが示された。

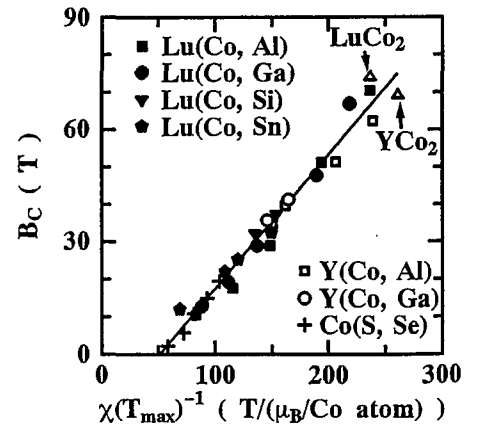


図2  $B_C - \chi(T_{max})^{-1}$ プロット

## 第5章 Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub>化合物の低温比熱

遍歴電子メタ磁性体におけるスピン揺らぎは波数  $q$  および振動数  $\omega = 0$  近傍の低エネルギー成分が支配的である。そのため、極低温においてもスピン揺らぎは自由エネルギーへ顕著に繰込まれ、電子比熱係数  $\gamma$  は増強される。したがって、低温比熱測定により基底状態でのスピン揺らぎの情報を得ることができる。また、本化合物系は極低温において常磁性および強磁性両状態が実現できるため、純粋に電子状態の変化を議論することが可能である。図3に  $x = 0.09$  における  $\gamma$  の磁場依存性を 4.2 K での磁化曲線と共に示す。外部磁場の印加により  $\gamma$  の減少が見られる。この減少は特にメタ磁性転移磁場付近で顕著であり、転移に伴う  $\gamma$  の減少量  $\Delta\gamma$  は約  $-20\text{mJ/molK}^2$  である。観測される  $\gamma$  はスピン揺らぎによる寄与  $\gamma_{\text{sp}}$  およびフェルミエネルギーにおける状態密度  $N(E_F)$  に比例するバンド構造による寄与  $\gamma_{\text{band}}$  の和で与えられる。メタ磁性転移の際にはバンドが分極するため  $\gamma_{\text{band}}$  は変化し、LuCo<sub>2</sub> の常磁性状態における  $\gamma_{\text{band}}$  はバンド計算より約  $6\text{ mJ/molK}^2$  程度と見積られている。したがって、観測された大きな  $\Delta\gamma$  は大部分がスピン揺らぎの影響であると結論される。以上より、強磁性の発生に伴い  $\gamma$  増強の要因である  $q$  および  $\omega = 0$  近傍のスピン揺らぎが強く抑制されることが明らかになった。

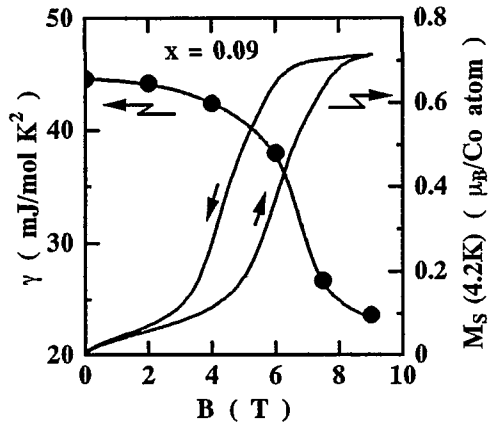


図3 Lu(Co<sub>0.91</sub>Ga<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub> における  $\gamma$  の磁場依存性 (4.2 K での磁化曲線も合わせて示す)

## 第6章 Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub>化合物の磁気体積効果

第4章で常磁性状態における有限温度でのスピン揺らぎ  $\xi_p$  の振舞いを明らかにした。強磁性状態におけるスピン揺らぎの平均2乗振幅  $S_L^2 (= M^2 + \xi_p^2)$  ( $M$  はバンドの分極により発生する一様磁化) は体積膨張に及ぼす磁氣的寄与  $\omega_{\text{mag}}$  と次式で関連付けられる。

$$\omega_{\text{mag}} = \kappa C_{mv} S_L^2 \quad \dots\dots (2)$$

$\kappa C_{mv}$  は磁気体積結合定数であり、温度や圧力にほとんど依存しない。したがって、磁気体積効果より  $S_L^2$  に関する知見が得られる。第3章より Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub> 化合物は  $x = 0.10$  付近で著しい磁気体積効果を示すことが示唆される。そこで、本章では Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub> 化合物の磁気体積効果に着目し、強磁性状態における  $S_L^2$  の挙動を検討した。図4に Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub> 化合物 ( $x = 0.10$  および  $0.22$ ) の各印加圧力下における磁化の温度依存性を示す。 $x = 0.10$  の磁化  $M$  およびキュリー温度  $T_c$  は Ga 置換限である  $x = 0.22$  と比較して著しい負の圧力依存性を示し、 $S_L^2$  が圧力に対して極めて敏感であることが明らかである。 $x = 0.10$  における  $T_c$  の圧力微分  $-\partial T_c / \partial P$  の値は約  $-90\text{ K/GPa}$  に達し、例えば、Fe-Ni 合金中で最大の  $\partial T_c / \partial P$  を示す Fe-28at.% Ni の値  $-77\text{ K/GPa}$  に

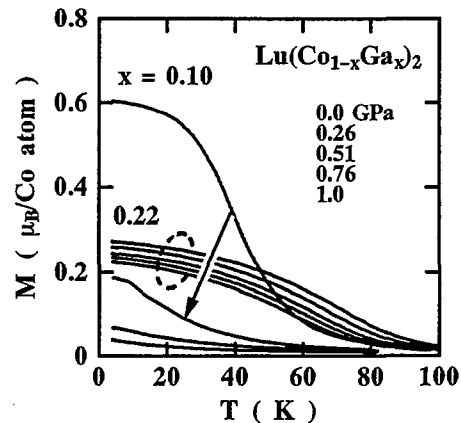


図4 Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga)<sub>2</sub> ( $x=0.10$  および  $0.22$ ) の各印加圧力下での  $M - T$  曲線

匹敵するほど大きい。著しい磁気体積効果を示した  $x = 0.10$  における  $S_L^2$  の温度変化を調べるために熱膨張測定を行った結果を図 5 に示す。線膨張率  $\Delta L/L$  は温度の増加に伴い  $T_c$  である 50 K 付近まで大きく減少し、本化合物の強磁性状態における  $S_L^2$  は温度の増加に伴い大きく減少することが示された。以上の実験により明らかになった本化合物における顕著な磁気体積効果は、第 3 および 4 章で述べた遍歴電子メタ磁性体と同様の  $F(M)$  の展開係数の条件  $a > 0$ 、 $b < 0$  および  $c > 0$  にスピン揺らぎを考慮した理論で説明される。したがって、強磁性状態において  $S_L^2$  が温度および圧力対して極めて敏感な性質は、温度および圧力で大きな  $S_L^2$  を有する強磁性状態から小さな常磁性状態へ熱力学安定状態が移行することに起因すると結論される。

## 第7章 総括

本章で本研究で得られた結果をまとめて総括した。

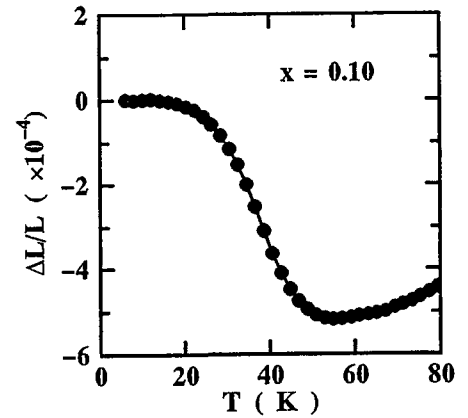


図5  $\text{Lu}(\text{Co}_{0.90}\text{Ga}_{0.10})_2$  の熱膨張曲線

## 審査結果の要旨

遍歴電子メタ磁性とは基底状態で磁気モーメントを持たないパウリ常磁性から外部磁場の印加により強磁性へ転移する現象である。この現象を示す物質において、特に有限温度での磁氣的性質はスピン揺らぎと呼ばれる低エネルギーの磁気励起に著しく影響される。本研究で比較的低磁場で明瞭な転移を示す Co 系ラーベス相化合物  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  に注目し、磁化の圧力効果、強磁場磁化測定、比熱、熱膨脹など包括的な物性測定を通してスピン揺らぎの観点から遍歴電子メタ磁性の磁氣的性質を明らかにした。

本論文はこれらの研究結果についてまとめたもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた試料の作製法、実験装置、物性の測定方法に関して説明している。

第 3 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  化合物の磁気相図について述べている。 $x \geq 0.10$  で強磁性が発生すること、本化合物の磁気相図がスピン揺らぎを考慮した理論により定性的に説明されることを見出している。

第 4 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  を含む Co 系ラーベス相擬 2 元系化合物の磁化率極大現象とメタ磁性転移磁場との関係に着目し、第 3 章での理論に基づき有限温度でのスピン揺らぎの振幅を定量的に求めている。これは、遍歴電子メタ磁性体全般で見られる磁化率極大現象の発生機構の指針を与える重要な結果である。

第 5 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  の基底状態におけるスピン揺らぎを電子比熱係数  $\gamma$  の測定より議論している。その結果、メタ磁性転移に伴う電子比熱係数の著しい減少を観測し、従来、バンド計算により指摘されていたスピン揺らぎによる  $\gamma$  の増強効果を実験的に確認している。

第 6 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  ( $x \geq 0.10$ ) において顕著な磁気体積効果（インバー効果）を見出しており、本化合物の特徴として、スピン揺らぎの振幅が温度や圧力に非常に敏感であることを明らかにしている。また、顕著なインバー効果は基底状態の自由エネルギー構造に起因することを指摘しており、遍歴電子磁性体におけるインバー効果のメカニズムを理解する上で非常に重要な結果である。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、遍歴電子メタ磁性体の磁氣的性質の理解に不可欠なスピン揺らぎの振舞いを、メタ磁性転移や磁気体積効果との相関を明確化しつつ、定量的に明らかにしたものであり、磁気工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。