

氏名	よこやま つよし 横山 剛
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13年3月26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
学位論文題名	ラーベス相化合物 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の遍歴電子メタ磁性転移と磁気相図
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 猪俣浩一郎 東北大学教授 須藤 建

## 論文内容要旨

### 緒論

遍歴電子メタ磁性転移とは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。従来の研究により、遍歴電子メタ磁性体の基底状態での磁氣的振舞いに関しては強磁場発生技術やバンド計算精度進歩により良く理解されるようになった。しかしながら、遍歴電子メタ磁性体においては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有限温度における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スピン揺らぎの観点からの研究が必要である。最近、遍歴電子メタ磁性体においてこのスピン揺らぎを考慮した理論的磁気相図が提案されている。遍歴電子メタ磁性転移の研究で主に用いられていた  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  では Al 濃度の増加に伴い転移が不明瞭になり上記の磁気相図を実験的に検証することは困難である。一方、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  は磁氣的不均一性に起因して、そのメタ磁性転移は約 20 T 以上におよぶ非常に不明瞭な転移を示す。しかしながら、本化合物系のメタ磁性転移は 1 次相転移であることから、不明瞭なメタ磁性転移が本化合物系の本質的な性質であるかについて疑問が持たれる。そこで、本研究ではラーベス相化合物  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図を作成し、スピン揺らぎを考慮した理論から得られる磁気相図との対応について議論するとともに、本化合物系のスピン揺らぎの振舞いや磁気体積効果の影響を、強磁場磁化測定、磁場中比熱、磁気抵抗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、磁気相図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 熱処理による磁氣的性質の変化

$\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  は、NMR 測定などの結果から常磁性と強磁性の Co が共存する磁氣的に不均一な物質であると報告されていた。しかしながら、本化合物は置換元素である Al 濃度に非常に敏感な化合物系であることから、組成が均一でない場合、X 線的に単相であっても上記の常磁性と強磁性の混在した状態になることが予想される。本章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  試料の熱処理条件に着目し、組成の均一性とメタ磁性転移の関連について検討した。図 1 に種々の熱処理条件で作製した  $\text{Lu}(\text{Co}_{0.920}\text{Al}_{0.080})_2$  の 4.2 K における磁化曲線を示す。図より、本化合物の磁氣的性質が熱処理条件に非常に敏感であることは明らかである。また、EPMA による面分析より図 1 において不明瞭なメタ磁性転移を示した試料では Al 濃度が不均一に分布していることが確認された。以上より、従来、報告されていた不明瞭なメタ磁性転移の原因は試料の不十分な熱処理による不均一な Al 濃度分布に起因していることが明らかになった。さらに、1273 K、168 h の熱処理で作製した試料において、従来の報告と全く異なる明瞭なメタ磁性転移を示すことを見出した。

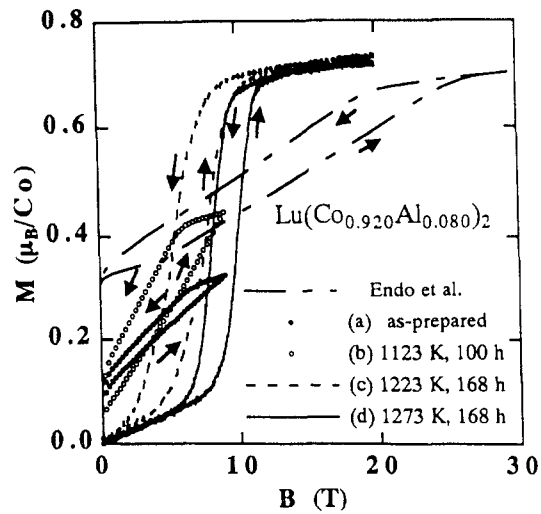


図 1  $\text{Lu}(\text{Co}_{0.920}\text{Al}_{0.080})_2$  の各熱処理条件で作成した試料の 4.2 K における磁化曲線

### 第4章 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 化合物の磁氣的性質

第3章で  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の適切な熱処理条件が見出され、組成の均一性に優れた試料の作製に成功した。したがって、従来提案されている理論的磁気相図を Co 系ラーベス相化合物において初めて実験的に検証できることが期待される。そこで、本章では磁氣的性質の詳細な測定から  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図を作成した。図 2 に本化合物系の磁気相図を示す。図中、 $T_0$  はヒステリシスが消失する温度、 $T_{C1}$  および  $T_C$  は磁化が 1 次相転移および 2 次相転移で消失するキュリー温度をそれぞれ示す。注目すべきは、強磁性発生直後の組成である  $x = 0.095$  において磁化が 1 次相転移で消失し、さらに、 $T_{C1}$  直上の常磁性温度領域で外部磁場印加により強磁性への遍歴電子メタ磁性転移を示すことである。

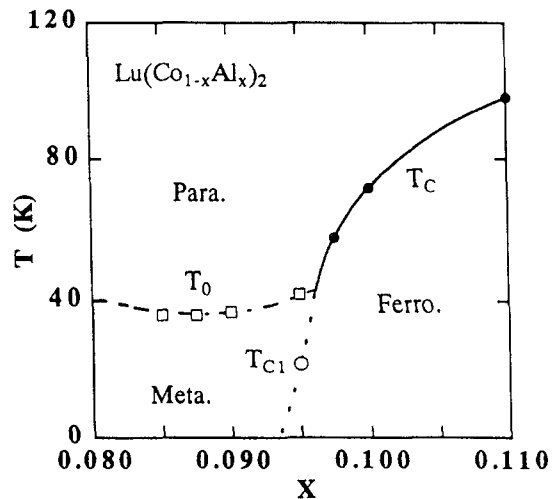


図 2  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図

基底状態の自由エネルギー構造  $F(M)$  を

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

と表した場合、遍歴電子メタ磁性体では  $M = 0$  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。したがって、理論的に提案されていた磁気相図が Co 系ラーベス相化合物において初めて実験的に検証された。以上より、本化合物では強磁性組成領域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強く示唆される。また、本化合物系の磁気相図は  $x \leq 0.150$  付近までは上記の理論的な磁気相図と一致する振舞いを示すが、 $x > 0.150$  では異なる振舞いを示すことから、 $x > 0.150$  では上記の  $F(M)$  の変化、すなわち本化合物のバンド構造が大きく変化していることが予想される。

## 第 5 章 Lu(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 化合物の低温比熱と電気抵抗率測定

遍歴電子メタ磁性体はスピン揺らぎのスペクトル成分の中でも波数  $q$  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ため、極低温においてもスピン揺らぎの自由エネルギーへの繰込み効果は顕著であり、電子比熱係数  $\gamma$  は増強される。したがって、低温比熱のデータより基底状態での磁気状態におよぼすスピン揺らぎの影響についての情報が得られる。また、本化合物系の魅力は極低温において常磁性および強磁性両状態が実現可能なため、同一組成、同一温度において磁場制御だけで両状態の電子状態の変化を議論することが可能になることである。さらに上記のスピン揺らぎは伝導電子に対して散乱体として働くため、電気抵抗率にも大きな影響を与えることが予想される。

図 3 に  $x = 0.085$  における  $\gamma$  の磁場依存性を 4.2 K での磁化曲線とともに示す。外部磁場の印加によりメタ磁性転移磁場に相当する磁場で  $\gamma$  は急激に減少し、転移に伴う  $\gamma$  の減少量  $\Delta\gamma$  は約  $-17 \text{ mJ/mol K}^2$  に達する。観測された  $\gamma$  は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  $\gamma_{\text{band}}$  およびスピン揺らぎによる寄与  $\gamma_{\text{SF}}$  の和で与えられる。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  $6 \text{ mJ/mol K}^2$  程度と見積られており、メタ磁性転移に伴う急激な  $\gamma$  の減少は  $\gamma_{\text{band}}$  では説明できない。したがって、大きな  $\Delta\gamma$  の大部分は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。また、メタ磁性転移に伴うスピン揺らぎの抑制の結果、大きな負の磁気抵抗効果も観測された。

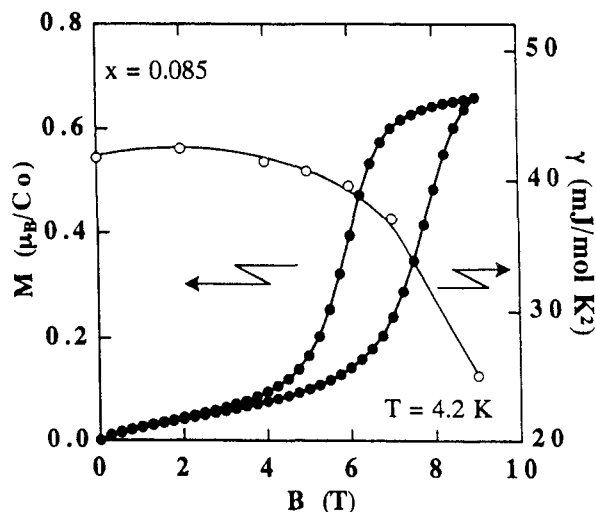


図 3 Lu(Co<sub>0.915</sub>Al<sub>0.085</sub>)<sub>2</sub> の電子比熱係数  $\gamma$  の磁場依存性。比較のために 4.2 K における磁化曲線も示す。

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

第 4 章より強磁性発生直後の組成では遍歴電子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予想された。最近、上記の  $F(M)$  を有する強磁性体における磁気体積効果がスピン揺らぎを考慮しランダウ展開により議論されており、上記の  $F(M)$  を有する強磁性体において顕著

な磁気体積効果を示すことが指摘されている。そこで、本章では  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  化合物の強磁性組成領域、特にメタ磁性組成領域と類似の  $F(M)$  を有する組成の磁気体積効果に注目し、本化合物における磁気体積効果を明らかにするとともに本化合物のバンド構造に及ぼす Al 置換の影響についても議論した。図 4 に  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  化合物 ( $x = 0.100$  および  $0.200$ ) の各印加圧力下における磁化の温度依存性を示す。 $x = 0.100$  の磁化  $M$  およびキュリー温度  $T_C$  は  $x = 0.200$  と比較して著しい負の圧力依存性を示し、 $x = 0.100$  における  $T_C$  の圧力微分  $-\partial T_C / \partial P$  の値は約  $-100$  K/GPa に達する。観測された本化合物における顕著な磁気体積効果は、第 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。また、 $T_C$  の圧力係数は自発磁化  $M_S$  の圧力係数と比較して  $x \leq 0.150$  で大きな値を示したことから、これらの強磁性組成の  $F(M)$  は  $M \neq 0$  の他に  $M = 0$  にも極小を有することが強く示唆される。したがって、この結果と第 4 章で述べた磁気相図より、 $x \leq 0.150$  では  $F(M)$  の展開係数の条件  $a > 0$ 、 $b < 0$  および  $c > 0$  が保持されており、言い換えればメタ磁性の要因であるフェルミ面近傍の急峻なピーク構造が保持されていると結論される。

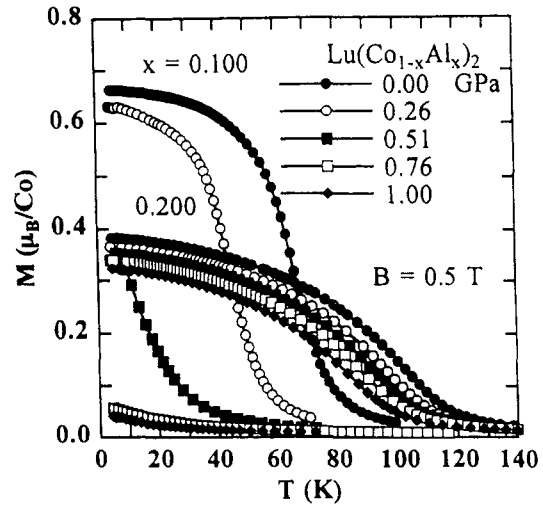


図 4  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $x = 0.100$  および  $0.200$ ) の各印加圧力中における熱磁気曲線。

## 第 7 章 本研究の工学的位置付け

以上の章で述べた遍歴電子メタ磁性転移は温度、磁場、圧力で制御することにより磁気比熱、磁気抵抗、体積などの諸物性が敏感に変化する。本章では、遍歴電子メタ磁性転移に伴う上記の物性の変化に注目し、磁気冷凍材料および磁気抵抗材料への応用への可能性について他の物質についても言及しながら議論した。さらに、第 4 章での磁気相図の議論より、キュリー温度直上の温度においても遍歴電子メタ磁性転移を示すことから、室温付近におけるメタ磁性転移を利用した巨大磁歪材料についても議論した。

## 第 8 章 総括

本章では本研究で得られた結果をまとめて総括した。

# 論文審査結果の要旨

遍歴電子メタ磁性転移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は、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。また、スピン揺らぎを取り入れた理論により磁気相図が提案されているが、Co 系ラーベス相化合物においてこの磁気相図を実験的に検証した例はない。本研究ではラーベス相化合物  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図を作成し理論的な磁気相図との対応について議論するとともに、磁化の圧力効果、比熱、磁気抵抗など包括的な物性測定を通して遍歴電子メタ磁性を磁気相図との相関を通して明らかにした。

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 8 章より成る。

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、メタ磁性転移と組成の均一性の相関について述べている。メタ磁性転移は試料作製時における熱処理条件に極めて敏感であることを見出し、この結果はメタ磁性転移の本質的な議論をする上で非常に重要な結果である。

第 4 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図について述べている。 $x = 0.095$  において磁化の 1 次相転移による消失、キュリー温度直上の温度での磁場印加による遍歴電子メタ磁性転移の発生を見出している。また、本化合物の磁気相図がスピン揺らぎを取り入れた磁気相図で説明されることを明らかにした。

第 5 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の基底状態で磁気状態に及ぼすスピン揺らぎの影響を電子比熱係数  $\gamma$  の測定より議論している。その結果、メタ磁性転移に伴う  $\gamma$  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た。

第 6 章では、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の強磁性組成における顕著な磁気体積効果を見出しており、特に理論的な磁気相図と対応する組成で非常に大きなキュリー温度の負の圧力依存性を示すことを見出した。また、メタ磁性転移磁場に及ぼす磁気体積効果の影響を定量的に明らかにしており、遍歴電子メタ磁性体における磁気体積効果の影響を理解する上で極めて重要な結果である。

第 7 章は本研究の工学的位置付けについて述べている。

第 8 章は結論である。

以上、要するに本論文は、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  の磁気相図がスピン揺らぎを考慮した理論より提案されていた磁気相図で説明されることを明らかにした。従来主に低温で観測された遍歴電子メタ磁性転移に伴う諸物性の急激な変化がキュリー温度直上の温度でも発生することを実験的に示した点で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。