

学 位 論 文 題 名

Itinerant Electron Metamagnetism in YCo_2
and Related Compounds
—Fermi level tuning effect
and finite temperature study—

(YCo_2 とその関連物質における遍歴電子メタ磁性
—フェルミレベルチューニング効果と有限温度での振舞いについて—)

学位論文内容の要旨

遍歴電子メタ転移とは、遍歴電子系のある種の常磁性金属が低温（液体He温度領域付近）で外部磁場によって磁化の不連続な跳びを引き起こす一次転移で、液体—気体転移と同様、転移に伴い系の対称性が変わらないものをいう。

この“遍歴電子メタ転移”は、フェルミ準位付近の状態密度曲線がある特殊な形をしている場合に限り発現すると考えられている。このことを確かめるために本研究の前半では典型的遍歴電子メタ磁性体である金属間化合物 YCo_2 において、磁性を担っていると考えられるCo原子を原子番号の1つ小さい（大きい）Fe（Ni）で部分置換した場合の転移の様子の変化をみた。 YFe_2 と YNi_2 は YCo_2 に対して同じ結晶構造（C15型立方晶ラーベス構造）と（室温で）非常に近い格子定数をもつ。またLMT法及びAPW法によるバンド計算の結果を見てもフェルミ準位を除いては状態密度曲線の形は非常によく似ていることがわかる。これらのことから、上記のような原子置換は状態密度の大幅な変化を伴わずにフェルミ準位を疑似的に変えることができると考えられる。もし遍歴電子メタ転移の発現においてフェルミ準位付近の状態密度曲線の特殊性が要求されるならば、フェルミ準位の変動に対しその“特殊な環境”は大きな変化を受ける筈である。従って上述のような原子置換はたとえ僅かな組成変化でも転移の様子を大幅に変えることが予想される。

この実験のための合金試料は、 YCo_2 、Niについては0.5%～6%置換した

ものを6種類、Feについては0.5%と1%置換したものを2種類各々作成した。更に電子数を変えずに格子の乱雑性のみの効果を見るために $\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ で置換したものを0.5%と1%について作成した。試料は多結晶で、原料となる単体金属(Y、Fe、Co、Ni)をプラズマジェット炉で熔融し、更に石英ガラス管に真空封入し電気炉(摂氏950度)で100時間アニールを行なったものを用いた。

YCo_2 の転移磁場は約70 T(テスラ)で普通の研究室にあるような電磁石では到底到達し得ないほど大きい。そこで、共同利用施設である東京大学物性研究所極限物性部門超強磁場の一巻きコイルによるパルス磁石(~ 130 T)を用いて磁化測定を行ない転移磁場の組成依存をみた。その際、試料は直径0.05 mm程度の粉末にしたものをアクリル樹脂で固化したものを用いた。

この実験の結果、転移磁場は各種の原子置換に対し直線的な変化をし、その変化率は置換原子数1%当りに換算してNiでは+7.2 T、Feでは-4.4 T、更に $\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ では+1.0 Tである。Ni及びFe置換に関しては、転移磁場の置換原子による組成依存は比較的大きなものであると認められる。更に、Ni置換とFe置換では転移磁場の変化の方向が逆であることから、転移磁場の変化は系の持つ電子数で概ねスケールできるものと考えられる。Ni置換とFe置換とでは期待される変化の大きさは等しいはずであるが、観測された変化の大きさは2倍近く食い違う。しかし両者の変化率の算術平均をとると $\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ のそれにほぼ等しくなることから、電子数以外の何等かの要因で変化率の非対称性が生じると考えられる。

実験結果をモデルと比較するために YCo_2 のd電子数を仮想的に増加させた(Ni置換に相当の)系について自己無撞着強束縛近似法に仮想結晶近似を施したバンド計算で磁化曲線を計算させ転移磁場を見積もった。その結果以前同様な方法で計算されていた YCo_2 に比べNi 1%あたりに換算して19 Tも転移磁場が上昇した。また、やはり同様な方法で以前計算されたd電子数を仮想的に減少させた(Fe置換に相当の)系でも YCo_2 に比べFe 1%あたりに換算して18 Tも転移磁場が降下していた。これらの計算結果は、フェルミ面のわずかな上昇(Niによる部分置換)に対しては転移磁場は大きく上昇し、フェルミ面のわずかな降下(Feによる部分置換)に対しては転移磁場は大きく降下することを示しており、変化の大きさの絶対値はともかくとして、実験結果を定性的に良く説明する。

従って以上の実験及び計算結果は、遍歴電子メタ転移の発生の機構がフェルミ準位付近の状態密度の微小な構造に深く依存していることを強く示唆している。

W o h l f a r t hらの理論によれば遍歴電子メタ磁性の発現は強磁性寸前の常磁性体にはほぼ限定されると考えられる。実際 YCo_2 では、零度極限の帯磁率 ($2 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$) と電子比熱係数 ($34 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$) が L M T O 法及び A P W 法によるバンド計算から求めた裸の電子のそれに対し各々 8 ~ 13 倍と 5 ~ 6 倍の大きさをもつ。従って電子間の C o u l o m b 相互作用が大きく有限温度では H a t r e e - F o c k 近似はあまり良くは成り立たないと考えられる。即ち遍歴電子メタ磁性体は有限温度においてはスピンの揺らぎの効果を無視出来ない。

遍歴電子メタ転移におけるスピンの揺らぎについて調べた実験はこれまで全く無かったが、このような系では電子比熱係数はスピンの揺らぎをよく反映すると思われるので、本研究の後半では転移磁場付近の電子比熱係数の磁場依存を調べることによって、転移に伴うスピンの揺らぎの変化を見積もることにした。

試料は典型的遍歴電子メタ磁性体である $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $x = 0.08$ 、 0.09 、 0.10 、 0.11 を用いたが試料の作成方法は前述と同様である。ここでの測定はバルクの試料を用いた。測定は転移磁場が高いため、共同利用施設である東北大学金属材料研究所超電導材料開発施設の水冷式常伝導電磁石 W M 4 とハイブリッド電磁石 H M 2 で行なったが、転移磁場付近で比熱を直接測定することは装置の都合により困難なので有限温度 ($3.6 \text{ K} \sim 35 \text{ K}$) で等温磁化を測定し熱力学的関係式を用いて比熱の磁場依存を求めた。

実験の結果、転移の直前では電子比熱係数が数%増加し転移後では数十%程減少する傾向が見られた。転移の直前でスピンの揺らぎは増加するものの発散的な傾向は認められず、少なくとも一次転移とは矛盾する結果は得られなかった。即ち有限温度において、スピンの揺らぎの効果は遍歴電子メタ転移の発現の必要条件としては或程度の大きさが必要であるが、転移自身に関しては主たる役割は演じていないと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	大 川 芳 義
副 査	教 授	伊 土 政 幸
副 査	助教授	北 孝 文
副 査	助教授	榑 原 俊 郎

学 位 論 文 題 名

Itinerant Electrometamagnetism in YCo_2
and Related Compounds
—Fermi level tuning effect
and finite temperature study—

(YCo_2 とその関連物質における遍歴電子メタ磁性

—フェルミレベルチューニング効果と有限温度での振舞いについて—)

強相関遍歴電子系に分類できる金属のなかにはメタ磁性転移を示すものがあり、近年活発に研究されている。これらの金属は磁場が存在しないときは常磁性金属であるが、磁場を印加していくとある臨界磁場で磁化が急激に増加する。臨界磁場でいわば磁場により誘導された強磁性相に一次転移で転移する。この学位論文で報告されている YCo_2 とその関連物質は、一次転移のメタ磁性転移を示す典型的物質である。遍歴電子の示すメタ磁性の機構については、さまざまな提案がなされている。その有力なものに次の3つ、あるいはそれらの複合機構がある。(1) 電子の状態密度のエネルギーに関する2階微分がフェルミ準位上で正であること。磁場印加に伴いゼーマン分離したアップスピンバンドとダウンスピンバンドのフェルミ準位上の状態密度は磁場変化する。2階微分が正であれば有効的な状態密度は磁場印加に伴い増加するので強磁性不安定点に近づく。(2) 強磁性的な交換相互作用が強く、常磁性相と言っても強磁性不安定点に近い金属であること。(3) 磁歪の効果。この学位論文では、このうち(1)と(2)の機構について、 YCo_2 とその関連物質で実験的検証を報告している。

周期律表でFe, Co, Niと並んでいる3つの遷移金属とYとの合金、 YFe_2 , YCo_2 , YFe_2 は同じC15型立方晶ラーベス構造を持ち格子定数もほぼ同じである。このため、この3つの金属の電子状態は極めて類似していると期待できる。たとえば、この3つの金属に対するバンド

計算結果はほぼ同じである。いずれもフェルミ準位より低い位置に大きなピークを持つ。ただ電子数の相違でフェルミ準位の位置が異なる。この事実に基づきこの学位論文では、 YCo_2 でCoの一部をFeで置換すれば電子数は減少しフェルミ準位は下がり、Coの一部をNiで置換すれば電子数は増加しフェルミ準位は上昇すると仮定しているが、この仮定は極めて妥当なものである。この仮定に基づきメタ磁性転移機構の上記(1)に迫るため、申請者は一連の良質な置換合金 $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{T}_x)_2$ を作成した。ここでTはFeまたはNiである。

(1)の機構についての検証は、臨界磁場の置換原子濃度依存性を調べた。臨界磁場は置換合金の濃度にも依るが60ないし100テスラと極めて高いのでパルス超強磁場を用いている。メタ磁性転移の臨界磁場の値は、Fe置換1パーセント当たり4.4テスラの減少、Ni置換1パーセント当たり7.2テスラの増加が見られた。また、FeとNiを等量でCoの一部と置換した場合、すなわち $\text{YCo}_{2(1-x)}(\text{FeNi})_x$ の場合は全置換原子数1パーセント当たり1.0テスラの増加が見られた。

申請者は、実験結果をバンド計算に基づいた既存の理論で解析し、ほぼ定性的に理解できることを示した。強相関電子に対する近似の粗さを考えると、満足すべき定性的一致であると判断できる。この結果からメタ磁性転移について状態密度の特殊性が重要な役割を演じていることが結論できる。しかし、定性的にも電子数の変化によるフェルミ準位の移動だけでは説明できないことがある。Fe置換とNi置換で臨界磁場の変化が対称的で無いこと、またFeとNiの等量置換した場合は電子数の変化は無いと期待できるにもかかわらず全置換原子数1パーセント当たり1.0テスラの増加が見られたことから、それ以外の機構がメタ磁性転移に働いていると推論できる。

(2)の機構に迫るため臨界磁場近傍での比熱の磁場変化を検証した。このため申請者はメタ磁性転移の臨界磁場が低い $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の良質の試料を作成した。Alの置換濃度が12パーセント以上の置換合金は低温で強磁性相である。強磁性相に近い常磁性相ではメタ磁性転移の臨界磁場が低くなる。たとえばAlが11パーセントの試料では臨界磁場は15テスラであり、この磁場は非パルスの定常磁場での実験が可能な領域である。しかし、それでも比熱の直接の測定は強磁場施設を長時間占有しなければならず現時点では極めて困難である。このため等温磁化の実験結果から熱力学の関係式を利用し、比熱のうちで温度の一次に比例する比熱温度係数を求めた。臨界磁場近傍で臨界磁場より小さい磁場で数パーセントの増加、臨界磁場より大きい磁場で数10パーセントの減少を見いだした。この結果はメタ磁性転移には、スピン揺動の、おそらく強磁性的なスピン揺動の、発達と抑制が伴うことを明らかにし重要な知見である。

(3)については、磁歪という別の測定が必要であり今後の検討課題としている。

以上、申請された学位論文は、遍歴電子の示すメタ磁性転移についての新しく重要な実験事実を報告し、それに対する十分な理論的検討を加えた論文であり、高く評価できる。

審査員一同は博士（理学）の資格が十分にあると判定した。