

# 学位論文の要約

題目 擬二次元遍歴電子層状化合物における強磁性量子臨界点近傍の物性

氏名 今井 正樹

遍歴電子磁性体では磁性に関与する電子が結晶内を自由に動き回り電気伝導も同時に担っている。磁氣的相互作用が弱い金属(Pauli)常磁性状態はバンド理論を基に理解されるが、磁氣相互作用が強い金属(反)強磁性状態はスピンの集団励起(スピン波)を考慮しなければならない。この集団励起は“スピン揺らぎ”と呼ばれ、遍歴電子磁性体の物性を理解するためには重要である。スピン揺らぎの効果を取り入れることによって基底状態(0 K)で磁氣秩序が消失する磁氣量子臨界点周りの特異な電気抵抗、磁化、比熱の温度変化が予言され、今日まで様々な物質において検証されている。本論文では擬二次元層状化合物  $ACo_2P_2$  ( $A =$  アルカリ土類、希土類金属)の遍歴電子磁性について記述した。 $ACo_2P_2$  は  $ThCr_2Si_2$  型構造( $I4/mmm$ )で、稜共有した CoP 四面体層と A 層が交互に積層した層状化合物である。これらの化合物は A イオンのサイズにより 2 つの構造に分類される。1 つは CoP 層間に P-P 結合が形成され  $c$  軸方向につぶれた collapsed tetragonal (cT) 構造で、電子状態は 3 次元性的であることが期待される。もう 1 つは P-P 結合が形成されていない uncollapsed tetragonal (ucT) 構造で電子状態がより 2 次元的であると期待される。

第 1 章を序論とし、第 2 章で本研究の実験手法を述べている。第 3 章では  $ACo_2P_2$  ( $A = Ca, Sr, Ba, La$ )の磁性および  $SrCo_2P_2$  の置換効果についての実験結果および考察を述べ、第 4 章にて総括を行っている、以下に第 3 章の概略を記述する。

第 3 章 1 節では  $ACo_2P_2$  の中で唯一、ゼロ磁場下で強磁性磁氣秩序を示す ucT 構造の  $LaCo_2P_2$  の磁性について記述する。強磁性の場合はスピン揺らぎの TAC-GC 理論(Takahashi 理論)を使うことで、磁化曲線の温度変化  $M(T, H)$ のみからスピン揺らぎのパラメータを見積もることが可能であるため、NMR 測定結果と比較することでパラメータの妥当性が検証できる。Sn フラックス法で合成した  $LaCo_2P_2$  の単結晶試料を用いて磁化測定および  $^{31}P$  核の NMR 測定を行った。磁化曲線は低温では Arrott プロット( $M^2-H/M$ )の直線性が成り立ち、Curie 温度 133 K で近傍では Arrott プロットよりむしろ  $M^4-H/M$  プロットの方が良い直線性を示した。この結果は TAC-GC 理論で導かれる結果と一致している。磁化曲線の結果を 3 次元強磁性体の TAC-GC 理論を用いることで  $T_0$  は 914 K と見積もられた。 $T_0$  は動的磁化率の周波数空間における半値幅に対応したパラメータであり、この値が大きいことはスピンの縦揺らぎが大きいことを意味する。これに対して NMR 測定により求めた Knight シフト、 $1/T_1T$  を用いてスピン揺らぎの SCR 理論に基づき解析を行い、動的磁化率を特徴づけるスピン揺らぎのパラメータ  $T_0$  を求めた。その結果 CoP 面内および垂直

方向の  $T_0$  がそれぞれ 890, 850 K と両方向とも同程度の値となった。これは  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  の強磁性的なスピン揺らぎが 3 次元的であることを示している。

第 2 節では  $\text{ACo}_2\text{P}_2$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) の磁性について記述する。 $\text{CaCo}_2\text{P}_2$  は cT 構造の A 型反強磁性体、 $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  および  $\text{BaCo}_2\text{P}_2$  は ucT 構造の交換増強された常磁性体である。これらの磁化率はいずれも Curie-Weiss 則 ( $\chi(T) = C/(T - \theta_{\text{CW}})$ ) に従う温度変化を示す。スピン揺らぎの SCR 理論によると強磁性量子臨界点で Weiss 温度  $\theta_{\text{CW}}$  が 0 K となり、磁気秩序領域では正の値、常磁性領域では負の値となる。Ca, Sr, Ba の  $\theta_{\text{CW}}$  はそれぞれ 78, -95, -265 K と見積もられたことから Sr, Ba の順に量子臨界点から遠ざかっていくことが明らかになった。

磁化測定および  $^{31}\text{P}$  核の NMR 測定により  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  が全温度領域で常磁性であり、磁化率  $\chi(T)$  は  $T_{\text{max}1} = 25$  K および  $T_{\text{max}2} = 110$  K に極大を示すことを明らかにした。Knight シフトと  $1/T_1T$  の温度変化にも 25 および 110 K に極大が見られたことからこれらの極大の振る舞いは  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  の本質的な振る舞いであり、かつ強磁性的なスピン揺らぎが支配的であることが明らかになった。このような磁化率の極大は磁場の印加により常磁性状態から強磁性状態へと 1 次転移する遍歴電子メタ磁性体においてしばしば観測される振る舞いである。パルス強磁場による磁化過程の測定により 600 kOe で遍歴電子メタ磁性転移を示すことを発見した。 $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  が強磁性量子臨界点近傍の物質であることを示している。一方で  $\text{BaCo}_2\text{P}_2$  は量子臨界点から遠ざかっており 600 kOe までにメタ磁性転移は観測されなかった。

第 3 節では遍歴電子メタ磁性体  $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  の置換効果について記述する。Sr をイオン半径の小さな Ca に置換し CoP 層の層間距離を縮めた  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  では  $x = 0.5$  以上では隣接する CoP 層に P-P 結合が生じ cT 構造の反強磁性体となる。常磁性領域の  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) の磁化率は  $x$  の増加に伴い  $\chi(T)$  が増大し、 $T_{\text{max}2}$  が減少する。この領域では強磁場磁化過程において遍歴電子メタ磁性転移が観測され、メタ磁性転移磁場が Ca 置換量  $x$  の増加と共に低下した。これは  $x = 0.5$  付近に量子臨界点が存在することを示している。遍歴電子磁性体では波数および周波数依存する動的帯磁率の性質が物性を理解する上で重要である。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  について  $^{31}\text{P}$  核の NMR 測定を行い、得られた磁化率、Knight シフト、 $1/T_1T$  を用いて動的磁化率を特徴づけるスピン揺らぎのパラメータ  $T_0$  を求めた。単結晶試料が得られた  $\text{ACo}_2\text{P}_2$  ( $A = \text{Ca, Sr}$ ) では  $T_0$  の異方性も求めた。 $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  では CoP 面内および垂直方向の  $T_0$  がそれぞれ 840, 300 K と異方性が大きく、 $\text{CaCo}_2\text{P}_2$  では 150, 90 K と異方性が小さくなった。磁気秩序を示す  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  の  $T_0$  が等方的であることを鑑みると、スピン揺らぎの異方性が磁気秩序の有無にかかわっていると考えられる。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  に対しては粉末試料を  $c$  軸配向させて面内の  $T_0$  を求めた。 $T_0$  は  $x$  が 0.5 に向かい増加するとともに減少し、磁気秩序相ではほぼ一定となる振る舞いが見られた。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  のメタ磁性転移磁場および  $T_{\text{max}2}$  が面内のスピンの縦揺らぎと関連していることが明らかになった。