

論文の内容の要旨

論文題目 Photoemission study of intermetallic itinerant-electron magnets

(金属間化合物遍歴磁性体の光電子分光)

氏名 孫 珍 永

1. 序

物質の性質はその電子状態が決まるが、電子間の多体的な相互作用に起因する電子相関は高温超伝導、金属-絶縁体転移、磁性など様々な複雑な物性の原因である。特に「遍歴電子磁性体」として知られる一連の金属間化合物は、電子相関が原因で多様な磁性を示すことから、長い間理論、実験の両方から研究がされてきた。その中でも3d遷移金属間化合物は反強磁性、強磁性、常磁性、メタ磁性、スピンゆらぎなどを含む非常に多様な磁気的性質を示すものとして多くの注目を浴びてきた。一般的に3d電子は電子相関が強いため、電子相関効果の研究は金属間化合物の電子状態を理論、実験の両面から理解する上で重要な役割を果たす。これらの遷移金属間化合物の磁気的性質を電子相関という立場から理解するためには、電子相関を考慮していないバンド計算の1電子効果と、電子相関の効果がそれぞれどれだけ実験で観測される物性に寄与しているかを知ることが重要な鍵となる。それを解明することは容易ではないが、バンド計算の結果と電子状態を直接観測する強力な方法である光電子分光の結果の比較はこの目的に最も適した手法で、近年この手法を用いて電子相関の効果をかなり詳細に調べることが可能になってきた。本論文では、B-20型の結晶構造を持つ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ および MnSi 、C-15型立方晶ラーベス型結晶構造を持つ化合物 $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$ の遷移金属間化合物の系を取り上げ、それらの電子状態と磁性との関係に関する知見を得ようとした。

$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ は、特異な磁気的、電気的性質を示す。常磁性半導体である FeSi は基底状態においては非磁性であるが、その帯磁率は温度と共に急速に増大し、約500 K付近で幅広い極大を

示す。一方、半金属 CoSi は反磁性体である。Fe_xCo_{1-x}Si はこれらの合金であるにもかかわらず、その中間濃度領域において弱い遍歴ヘリカル反強磁性を示す。この物質は MnSi と同じように、ある臨界磁場でヘリカル構造からコニカル構造に磁気転移を起こす。

MnSi はネール温度 30 K 以下、ゼロ磁場で長い周期のヘリカルスピン構造を持つ反強磁性化合物であるが、わずか 6 kOe の磁場で強磁性状態に転移する遍歴電子磁性体である。最近、この化合物に対し高圧下における磁化測定が行われ、約 15 kbar で常磁性に転移すること、磁気秩序状態に磁場を加えるとヘリカル構造からコニカル構造を経て、磁化が飽和することが観測されている。また、ヘリカルコニカル転移磁場は圧力の増加と共に減少することも観測されている。

最後にラーベス相化合物は、複雑な化合物磁性の解明を進めるために有益な知見を与えてくれる典型的な磁性体の一つである。立方晶ラーベス相化合物 YMn₂ は Mn のモーメントが 2.7 μB、ネール温度約 100 K の反強磁性体であり、その転移温度以下では体積が約 5 % も増加する。Y の 3 % を Sc に置換した Y_{0.97}Sc_{0.03}Mn₂ は 150 mJ/K²mol という極めて大きな値を持つ常磁性体となる。バンド計算から予想される電子比熱係数と比べて、実験値は約 23 倍大きいことになる。これは 3 d 遷移金属間化合物の中でも非常に大きく、電子の有効質量が 5f 電子系と同程度に重い。

本論文では以上の磁性体について、光電子分光による電子状態の研究を行った。Fe_xCo_{1-x}Si については光電子スペクトルに rigid-band model 及び FeSi と CoSi の重ね合わせモデルを適用し解析を行った。MnSi および Y_{1-x}Sc_xMn₂ については、光電子スペクトルの解析にバンド計算に電子相関の効果を考慮したモデル自己エネルギーを取り入れて行った。これらの方法は電子相関を取り入れるために有用な手段である。

2. 実験方法

試料は YMn₂, Y_{0.97}Sc_{0.03}Mn₂, Fe_{0.8}Co_{0.2}Si, Fe_{0.5}Co_{0.5}Si の多結晶と MnSi と CoSi の単結晶を用いた。測定はいずれの試料でも 10⁻¹⁰Torr 前半の超高真空中で行い、試料の清浄表面は測定槽内でのダイヤモンドやすりによるやすりがけによって得た。測定温度はそれぞれの試料について温度変化をしながら行った。光源として Mg Kα (1253.6 eV) を用いた X 線光電子分光 (XPS) と、He I (hν = 21.2 eV) と He II (hν = 40.8 eV) を用いた紫外線光電子分光 (UPS) の測定を行った。

光電子分光は表面敏感な実験手段である。そこで本論文では、表面とバルク構造を区別するために mean-free path と lattice constant を考慮した方法を用いてできるだけバルク成分を得ることをこころみた。また、試料と電子エネルギー分析器のなす光電子の脱出深さを変えることによりバルク成分を分離することも試した。

3. 結果

3.1. Fe_xCo_{1-x}Si

Fe_{0.8}Co_{0.2}Si と Fe_{0.5}Co_{0.5}Si はそれぞれ UPS スペクトル (hν = 21.2 eV と hν = 40.8 eV) を高分解能で測定し、その電子状態を調べた。Fe_{0.8}Co_{0.2}Si と Fe_{0.5}Co_{0.5}Si のスペクトルと、CoSi, FeSi, MnSi のスペクトルを比較をした。CoSi で観測された -0.8 eV での構造が Fe の置換に伴いフェルミ準位の方に移動しながらその強度も小さくなることがわかった。この結果は rigid-band model の予想で定性的に説明できることがわかった。一方、FeSi と CoSi の光電子スペクトルの重ね合わ

せと $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ と $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ のスペクトルとの比較は rigid-band model で予想した結果よりもよい一致を見せた。すなわち、大きなエネルギースケルでは Co 原子、Fe 原子の個性が電子状態に反映されている。また、それぞれのスペクトルに対して温度変化を調べた。その結果、それぞれの試料で温度の変化に伴うスペクトルの大きな変化は見られなかったが、 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ のフェルミ準位近傍のスペクトル強度が低温でわずかに減少する現象が見られた。これは反強磁性転移点以下の電気抵抗の上昇と符合している。

3.2. MnSi

低温で測定したスペクトルをバンド計算と比較した。電子相関の効果を取り入れたモデル自己エネルギーの導入によって実験結果との再現性がよくなることがわかった。これにより、MnSiの電子構造がバンド構造に電子相関の効果を取り入れることによって、よく説明されることがわかった。UPS スペクトルの温度変化を調べた結果、反強磁性から常磁性の転移に伴うごくわずかのスペクトルの変化があり、定性的には反強磁性秩序による Mn 3d バンドの分裂として説明できる。

3.3. $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$

YMn_2 と $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ に対して、それぞれ UPS スペクトル を高分解能で測定し、その電子状態を調べた。また、 YMn_2 はよりバルク敏感な XPS も測定した。Sc 置換による反強磁性から常磁性への転移に伴い、スペクトルがごくわずかに変化することが観測された。これは Sc 置換によって Mn 3d バンドが狭くなることを反映しているものと思われる。また、低温で測定した YMn_2 と $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ のスペクトルをバンド計算と比較した。比較の際、バンド計算に電子相関の効果を取り入れるためにモデル自己エネルギーを導入し、実験結果をもっともよく再現するようにモデル自己エネルギーのパラメーターを決定した。 $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ の場合はこれによって実験結果とよく一致する結果を得ることができ、バンド計算では取り入られていない電子相関の効果が重要であることがわかった。この際、大きな電子比熱とコンシステントに、フェルミ準位近傍の自己エネルギーの強い温度依存性を入れる必要があった。この自己エネルギーはフラストレーションによるスピンゆらぎを反映しているものと思われる。一方、温度による UPS、XPS スペクトルの変化は、 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$, MnSi に比べても小さいことがわかった。

4. 結論

本論文では $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ および MnSi の UPS, ラーベス相化合物 YMn_2 の XPS 及び UPS と $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ の UPS を測定した。 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ では組成によるスペクトルの変化が観測され、rigid-band model で予想した結果とよく会うことがわかった。MnSi および $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$ の UPS スペクトルは、モデル自己エネルギーにより電子相関の効果を取り入れてバンド計算とを比較、解析した。これら物質についてバンド構造と電子相関の効果がともに重要であることがわかった。また、それぞれ物質の温度による変化はバンド理論で予想されるものと定性的に一致したが、その変化はフェルミ準位近傍に限られ、バンド理論よりも小さいことがわかった。しかしながら、フェルミ準位近傍のみ弱い温度変化が観測されることは、磁気相転移の温度スケールとも矛盾しない。