

# 遍歴電子系特異相転移の機能性材料応用の ための強磁場物性探索と機構解明

## Investigation and clarification of the high-field physical properties for applications of unique itinerant-electron-type phase transitions to the functional materials

東北大・工 藤田麻哉、藤枝俊、東北大・金研 小山佳一

A. Fujita and S. Fujieda K. Koyama\*

Graduate School of Engineering, Tohoku University

\*Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

我々はこれまでに、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  化合物が Fe 系で遍歴電子メタ磁性転移を示す世界初の例であることを示し、これらの結果は実験・理論両面から多くの注目を集めている。また、本系は応用の上でも巨大磁気体積効果や巨大磁気熱量効果を示すため、材料としての注目度も高い。例えば、メタ磁性転移の潜熱に由来する磁気熱量効果を応用する場合、転移が生じる温度を応用に併せて調整することが不可欠である。このために、磁気体積効果に注目し、転移温度の室温制御に、水素吸収による体積膨張が有効であることを見出した。一方、La サイトを Ce により部分置換すると、ランタノイド収縮に加え、Ce の価数が 4 価となるため、顕著な格子収縮が生じ、 $T_C$  が低下すると同時に、メタ磁性転移が明瞭になる。また、本系のキュリー温度  $T_C$  の圧力効果が大きいため、 $T_C$  直下の一定温度で磁化を観測すると、圧力印加による  $T_C$  の変化を磁化変化として検出できる。したがって、新規圧力センシング材料として応用できる可能性も大きい。このように、相転移の応用は、磁気体積効果や相転移制御などの基本物性研究に深く根ざした機能設計が極めて有効である。

これまでに、Fe 系化合物の遍歴電子メタ磁性転移に伴う体積磁歪は、構造変態を伴わない等方的な変化であることなどを磁場中 x 線回折により解明してきた。本研究では、物性研究と材料応用の両面から興味深い Ce 部分置換および水素吸収に伴う磁気体積効果の変化を調べるために、 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$  を作製し強磁場 x 線測定を実施した。

### 2. 実験方法

Ce 部分置換した  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  は Ar 雰囲気下アーク溶解した母合金を真空封入し、1100°Cにおいて 10 日間の熱処理により均質化した多結晶試料である。水素吸収は密閉チャンバー中での水素雰囲気熱処理により実施し、水素濃度は雰囲気圧で調整した。

磁場中 x 線回折には、金研強磁場施設所有の磁場中水平ゴニオメータを用い  $\theta$ - $2\theta$  スキャンによりピークプロファイルを記録した。X線源は Cu 管球であり、印加磁場は最大 5T とした。

### 3. 実験結果

図 1 に水素濃度  $y = 1.3$  に調整した  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.3}$  について、287 K において測

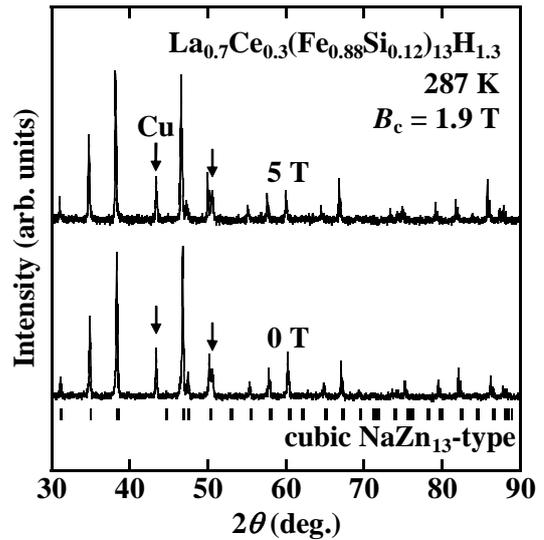


Fig. 1 x-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.3}$  under the magnetic field of 0 and 5 T.

定した磁場中粉末 x 線回折(磁場  $B = 0$  および 5T)の結果を示す。なお、本試料の  $T_C$  は 280 K であり、287 K においてはメタ磁性転移磁場  $B_C$  が約 1.9 T となる。また、ゴニオメータ精度をサポートするために、入射 x 線ビームの一部を意図的に Cu 製ホルダーにも照射されるようにセッティングし、Cu の散乱ピークがリファレンスとして参照できるようにした。図 1 の下部に示した縦棒は、本系が有する  $\text{NaZn}_{13}$  型構造に固有の散乱ピーク位置を示す。図から明らかなように、 $B_C$  以上の磁場印加により、結晶構造は変化しないが、ピーク位置の低角側へのシフトが生じている。すなわち、部分置換および水素吸収前の試料と全く同様に、メタ磁性転移による等方的な体積膨張が生じていることがわかる。そこで、転移の過程を詳細に調べるために、観測範囲を  $46 \sim 48 \text{deg.}$  に限定し、1Tごとに 0~5T まで磁場変化させた場合のピーク位置の変化を観測した。この結果を図 2 に示す。 $B_C = 1.9 \text{ T}$  の近傍においては、ピークプロファイルが変化しているように見えるが、これは 1 次相転移特有の相共存状態であり、体積の小さい常磁性状態と膨張した強磁性状態のピークプロファイルの重ね合わせとして解析できる。すなわち、転移磁場において体積が不連続に膨張し、転移の進行とともに両相の体積分率が変化する。

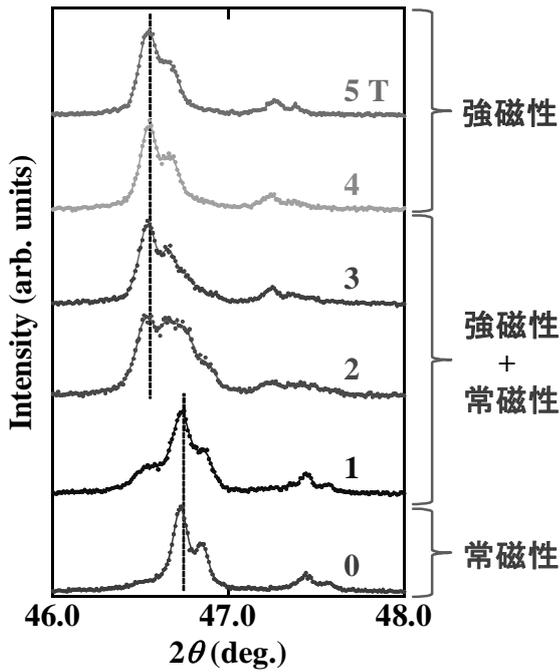


Fig. 1 x-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.3}$  at limited angles between 46-48deg. under the various magnetic fields.

得られた回折パターンより格子定数を評価した結果、本試料の場合、遍歴電子メタ磁性転移に伴う体積変化  $\Delta V/V$  は約 1.15 % であることがわかった。この結果を、部分置換および水素吸収前の  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  の  $T_C = 195\text{K}$  近傍での  $\Delta V/V$  ( $\sim 1.2\%$ ) と比較すると、あたかも転移に伴う体積変化量は同程度であるように評価される。しかし、これまでに我々は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$  において  $T_C$  を 280K まで上昇させた場合には、 $\Delta V/V$  が約 0.9% であることを見出しているため、Ce 部分置換により、水素吸収後の体積変化は増大していることがわかる。

遍歴電子メタ磁性転移の場合、局所磁気モーメント  $M(T)$  の振幅が 0 から有限値に変化することが体積膨張の原因であるが、有限温度の場合、常磁性スピン揺らぎの振幅 2 乗平均値  $\xi(T)^2$  も体積変化に直接反映されるため、転移に伴う体積変化は、次式により表される。

$$\Delta V/V = \kappa C_{mv} \{M(T)^2 + \xi(T)^2\}$$

ここで  $\kappa C_{mv}$  は磁気体積結合定数である。水素吸収により  $T_C$  が上昇すると、強磁性状態が高温まで持続することになり、熱減磁が増加し  $T_C$  直下の強磁性状態での磁化は、水素吸収前よりも減少する。遍歴電子メタ磁性転移により誘起される強磁性状態は、 $T_C$  直下で自発的に生じた状態と同一であるため、メタ磁性転移により発生する磁化も  $T_C$  上昇後は減少する。さらに、常磁性状態のスピン揺らぎの振幅は高温ほど増加するため、 $\Delta V/V$  の大きさは減少する。

一方、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  に対する Ce 部分置換の影響は、格子定数減少による磁気体積効果が主体であり、 $T_C$  が減少し、相転移が明瞭になる。しかし、静水圧印加によ

り  $T_C$  を減少させた場合と比較すると、メタ磁性転移の挙動に差があることが見出されている。また、静水圧印加すると、熱磁気曲線から算出したスピン波分散係数  $D_{sw}$  が  $T_C$  の低下に伴い明確に減少するが、Ce 部分置換の場合は  $T_C$  が低下しても  $D_{sw}$  は同程度に保持される。 $D_{sw}$  は強磁性状態の磁気励起に深く関わり、すなわち強磁性安定性の目安となるので、Ce 部分置換の場合は、体積減少による  $T_C$  低下が生じても強磁性安定性は低下しないことがわかる。この結果は、Ce 部分置換の影響が、格子定数減少ばかりでなく、磁性を支配する Fe-d バンドに 5d/4f 電子の混成が生じ、磁気状態が変化していることを示す。

水素濃度を調整した  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$  および  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.3}$  において、 $T_C$  は両者とも 280 K であるので、熱エネルギーおよびスピン揺らぎの変化は同程度であるとみなせる。従って、 $\Delta V/V$  が後者の方が大きいのは、Ce 部分置換による強磁性安定化により説明できる。すなわち、水素吸収前に見られた Ce 部分置換による磁気状態への影響は、水素吸収後においても同様に存在していることがわかる。

#### 4. まとめ

本年度の共同利用における、磁場中 x 線回折測定により、 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.3}$  の磁気体積効果の特徴が明らかになった。Ce 部分置換により相転移が明瞭化し、転移における磁化変化が増大する効果は、水素吸収後においても出現することが明らかになった。この結果は基礎物性としても興味深いものであるが、応用面から、例えば本系を磁気センサー材料として開発する上でも重要な結果である。今後は、強磁場中圧力効果測定などを相補的に実施し、本系に対する磁気体積効果のさらなる解明が望まれる。