

D0₂₂型結晶構造をとる Mn₃Ge_{1-x}Ga_x の相安定性と磁気特性

佐々木徹、岡田宏成、梅津理恵*
(東北学院大工、*東北大学金研)

Phase stability and Magnetic properties of Mn₃Ge_{1-x}Ga_x with the D0₂₂ type structure
T. Sasaki, H. Okada and R. Y. Umetsu
(Tohoku Gakuin Univ., Tohoku Univ.)

はじめに

現在、希土類元素に依存しない新規磁性材料の開発を目的とした研究が精力的に行われている。なかでも正方晶 D0₂₂型構造をとる Mn₃Ga は希土類元素を含まない物質であるにも関わらず、結晶磁気異方性が大きいことから、スピントロニクス材料としての応用が期待されている¹⁾。また、Mn₃Geにおいても正方晶 D0₂₂構造をとることが知られている²⁾。我々は Mn_{3+x}Ge ($x = 0.0 \sim 1.0$) の相安定性と磁気特性の評価を行い、過剰 Mn に対して D0₂₂相が安定化すること、飽和磁化が減少する傾向を示す結果を得た。そこで本研究では、Mn₃Ga と Mn₃Ge の間の組成領域である Mn₃Ge_{1-x}Ga_x ($x = 0 \sim 1.0$) において相安定性と磁気特性の評価を行った。

実験方法

試料はアーク溶解法により作製された。その際、化学的均一性を得るために 5 回溶解を行った。アーク溶解後の試料を均質化するために 800°C で 1 週間の熱処理を行い、その後 D0₂₂型構造を得るために 400°C で 1 週間の熱処理を行った。得られた試料に対し、粉末 X 線回折により相同定を行った。磁化は Physical Property Measurement System(PPMS)の試料振動型磁力計(VSM)を用いて測定を行った。

実験結果と考察

Fig. 1 に D0₂₂型構造をとる Mn₃Ge_{1-x}Ga_x ($x = 0.0 \sim 1.0$) の粉末 X 線回折パターンを示す。 $x = 0.0 \sim 0.2$ では不純物として Mn₅Ge₂ の回折ピークが観測されており、先行研究と一致した²⁾。しかし、 $x = 0.0$ では Mn₅Ge₂ の低温相である κ 相が、 $x = 0.1, 0.2$ では Mn₅Ge₂ の高温相である ζ 相が観測され、それぞれ違う相が析出する結果となった。これは、Mn₃Ge に Ga を置換したことでの κ 相が消失したためであると考えられる。また、X 線回折の結果からは、 $x = 0.3 \sim 0.7$ で単相が得られており、比較的広い組成範囲に単相領域が存在していることが明らかとなった。格子定数は Mn₃Ge から Mn₃Ga への置換に対して、c 軸方向が縮み、a 軸方向に伸びる直線的な変化を示しており、適切に Ga が置換されていることが確認された。また、単相領域における磁化測定の結果では、磁化は僅かながらにも上昇する傾向を示している。講演では、粉末 X 線回折と DSC 測定との考察に加え、D0₂₂型構造の単相領域における相安定性および磁気特性について報告する。

参考文献

- 1) B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, Appl. Phys. Lett. 90, 152504 (2007)
- 2) T. Ohoyama, J. Phys. Soc. Jpn. 16 (1961) 1995

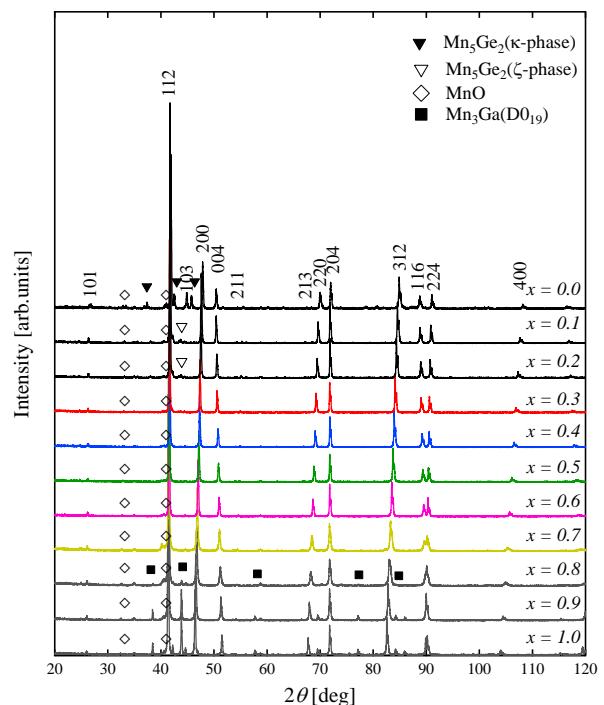


Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of Mn₃Ge_{1-x}Ga_x ($x = 0.0 \sim 1.0$) annealed at 400°C

ホイスラー合金 $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ のマルテンサイト変態と磁気特性

岡田宏成、梅津理恵*、鹿又武

(東北学院大工、*東北大金研、)

Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$

H. Okada, R.Y. Umetsu*, T. Kanomata

(Tohoku Gakuin Univ., *IMR Tohoku Univ.)

はじめに

Ni 基ホイスラー合金 Ni_2MnZ ($Z = In, Sn, Sb$) は $L2_1$ 型構造をとる強磁性体である。Z 原子を Mn で置換することによってマルテンサイト変態が出現し、磁場誘起逆マルテンサイト変態を伴ったメタ磁性形状記憶効果と呼ばれる機能性を発現する¹⁾。同様な特性は、Pd 基ホイスラー合金 $Pd_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ においても確認されている²⁾。一方で、 Pd_2MnIn はホイスラー合金では稀な反強磁性体である。我々は、 Pd_2MnIn が低温強磁场下でメタ磁性転移を示し、磁場誘起磁性相へ転移することを前回報告した。この結果は、 Pd_2MnIn の反強磁性は強磁性に隣接した状態であることを示唆している。本研究では、反強磁性を示すホイスラー合金へ過剰 Mn を導入したときのマルテンサイト変態の出現やその磁気特性を、強磁性ホイスラー合金の結果と比較することを目的として、 $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ を作製し、構造特性、磁気特性、伝導特性の評価を行った。

実験方法

$Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 多結晶試料はアーカ溶解法により作製された。均質な試料を得るために、1000°C で 1 週間、500°C で 5 日間の熱処理を行った。室温での粉末 X 線回折実験により、得られた試料の相同定を行った。磁化測定は試料振動型磁力計、電気抵抗測定は 4 端子法を用いて行われた。

実験結果と考察

Fig. 1 に $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ ($x = 0 \sim 0.6$) の室温での粉末 X 線回折パターンを示す。 $x = 0.4$ までは $L2_1$ 型構造の単相で、格子定数は過剰 Mn の導入によって単調に減少することがわかった。 $x = 0.5$ ではマルテンサイト変態によって長周期変調構造へと変化しており、 $x = 0.6$ で $L1_0$ 型構造となることが明らかとなった。磁化測定の結果から、オーステナイト相とマルテンサイト相とともに強磁性状態は観測されなかった。強磁性ホイスラー合金と同様に、電気抵抗はマルテンサイト変態に伴って大きく増大することがわかった。強磁性ホイスラー合金では、マルテンサイト変態は $x = 0.5$ 付近で現れる。しかし、 $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ では、 $x = 0.1$ すでに、マルテンサイト相が低温下で出現しており、過剰 Mn の増加によって $x = 0.5$ で変態温度が室温を超えることが明らかとなった。この結果から、 $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ では母相の磁気状態がマルテンサイト変態の出現に影響している可能性が示唆される。

参考文献

- 1) R. Kainuma et al.: Nature 439 (2006) 957.
- 2) Y. Chieda et al.: J. Alloys Compd 553 (2013) 335.

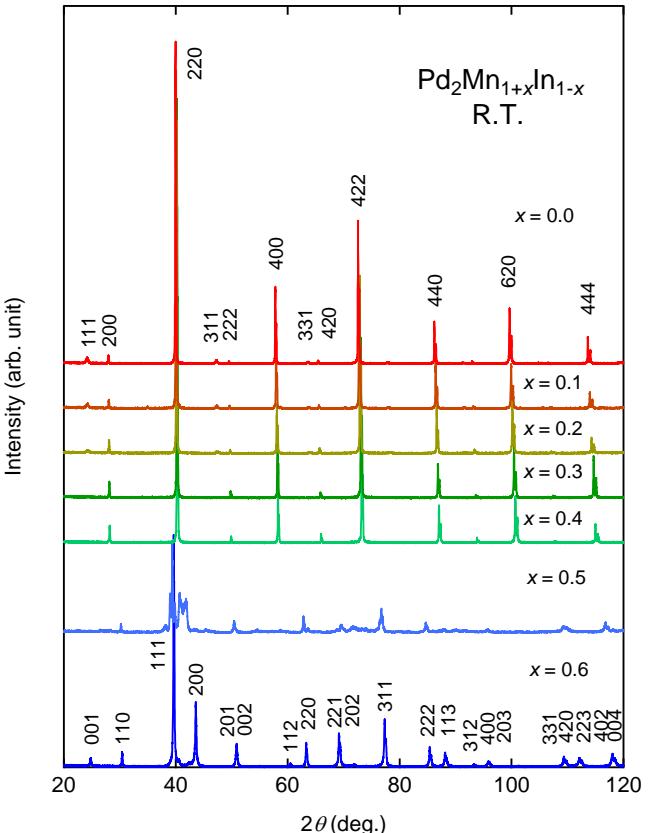


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of $Pd_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ at room temperature.

二次元近藤格子のメスバウア分光

井田和則, 岡野智宏, 中村哲朗, 若月厚志, 北尾真司*, 濑戸誠*, 的場正憲, 神原陽一
(慶大, *京大)

Mössbauer Spectroscopy of Two Dimensional Kondo Lattice

K. Ida, T. Okano, T. Nakamura, A. Wakatsuki, S. Kitao*, M. Seto*, M. Matoba, and Y. Kamihara
(Keio Univ., *Kyoto Univ)

1. はじめに

Ce 化合物に代表される近藤格子系においては伝導電子と局在電子の2種類の性質の異なる電子が存在する。これらの電子間では非磁性基底状態をもたらす近藤効果と、磁気秩序を安定化させる RKKY 相互作用が競合し、その結果化合物の磁性が決定される。Ce 化合物の近藤格子系においては基底状態で反強磁性を示す物質が多く、強磁性を示す物質は少ない。我々は希少な二次元近藤格子系の強磁性体 CeRuPO[1]および常磁性体 CeFePO の固溶体 Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO[2]に着目した。この物質群において Ce は磁気モーメントを持ち、Fe は持たないと考えられてきた。本研究では Fe 原子の超微細構造の測定を行い、Fe 原子中の電子・磁気状態を明らかにしたことを報告する。

2. 実験方法

本報告における多結晶試料は2段階に分けた固相反応により合成した。1次熱処理は化学量論比で Ce : Fe : P (以後 Ce - 2Fe - 2P) = Ce : Ru : P (以後 Ce - 2Ru - 2P) = 1 : 2 : 2 に混合した後、石英管に真空封入して熱処理を行った。2次熱処理は1次熱処理の物質および脱水した CeO₂を用いて、化学量論比で Ce - 2Fe - 2P : Ce - 2Ru - 2P : CeO₂ = 1 - x : x : 1 に混合した。その後、ペレット状に成型し、石英管に減圧二重封入して熱処理を行った。試料合成後、⁵⁷Co 線源を利用した ⁵⁷Fe メスバウア分光測定をコンベンショナルな透過法[3]により行った。この際、ゼロ磁場下での測定は冷凍機型のクライオスタットを用いて 4.2 - 300 K の領域で行った。また、x = 0.80, 0.87, 0.95 の試料に関しては超伝導マグネット型クライオスタットを用いて、最大 14 T までの磁場下での測定を 2 K および 100 K の温度下で行った。この際、常磁性体の標準試料として K₄[Fe(CN)₆]を用いた。

3. 実験結果・考察

強磁性-常磁性の磁気量子臨界点付近である Ce(Ru_{1-x}Fe_x)PO (x = 0.87) の 2 K におけるメスバウア分光測定結果を Fig. 1 に、および精密化したアイソマーシフト(IS), 内部磁場(MF_{in}), 四重極分裂(QS), 線幅(LW)を Table 1 に示す。ゼロ磁場下では磁気分裂が出現せず、母相 CeFePO の結果を支持するものであった[4]。磁場を印加した際にゼーマン分裂に起因するスペクトルの分裂を確認した。この際、電子密度の目安となる IS はほぼ一定であった。一方、磁場の増加に伴い、QS が減少傾向を示した。これは、鉄核子の位置における電場勾配が減少しており、FeP 層の四面体構造が正四面体型に近づいていることを示す。

加えて、試料中の MF_{in} の値が外部磁場(MF_{ex})に比べて 0.2 T 程度の増加を示した。これにより巨視的には磁性を持たない Fe が微視的には低温かつ磁場下で 0.012 μ_B / Fe 程度の自発磁化を示す。

参考文献

- [1] E. M. Bruning, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 117206 (2008).
- [2] S. Kitagawa, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 033704 (2012).
- [3] R. L. Mössbauer, Z. Physik, **151**, 124 (1958).
- [4] T. Nakamura, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 064712 (2012).

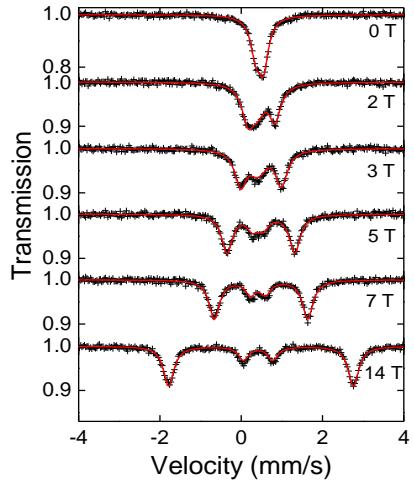


Fig. 1 Observed ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of Ce(Ru_{0.87}Fe_{0.13})PO under magnetic fields at 2 K.

Table 1 Refined parameters of ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy measurements under magnetic fields for Ce(Ru_{0.87}Fe_{0.13})PO at 2 K.

MF _{ex} (T)	IS(mm s ⁻¹)	MF _{in} (T)	QS (mm s ⁻¹)	LW (mm s ⁻¹)
0	0.450(3)	0.00(0)	0.285(3)	0.276(5)
2	0.449(3)	2.15(1)	0.031(5)	0.345(7)
3	0.447(4)	3.17(1)	0.033(6)	0.346(6)
5	0.447(4)	5.16(1)	0.036(7)	0.326(6)
7	0.450(4)	7.16(1)	0.030(7)	0.338(6)
14	0.448(3)	14.18(1)	0.033(5)	0.302(5)

Mn₃O₄のポストスピネル相の巨大原子変位および、その磁性

Giant atomic displacement and the magnetism of Mn₃O₄ postspinel

○平井慈人¹, Ian Fisher²

HPSTAR¹, Stanford University² ○Shigeto Hirai¹, Ian Fisher²

Manganates display strong coupling between lattice, spin and orbital degrees of freedom which can lead to magnetic frustration and Jahn-Teller distortion. Mn₃O₄ spinel [1] transforms into a CaMn₂O₄-type post-spinel phase at high pressure which can be quenched back to ambient conditions [2]. Figure 1 shows the magnetic structure of Mn₃O₄ postspinel, which was obtained from low temperature neutron diffraction data (collected at SNS, ORNL). Mn₃O₄ postspinel exhibits an atomic displacement of approximately 0.25 Å at a magnetic phase transition at 210 K [2]. This giant atomic displacement is due to the coupled effect of built-in strain in the metastable structure with the orbital realignment of the Mn³⁺ ion [2]. We also studied the pressure dependence of the transition temperature (210 K) using neutron diffraction technique, and found that it increases linearly at a rate of 5 K/GPa above 3 GPa, suggesting that postspinel structure of Mn₃O₄ is only metastable at modest pressures.

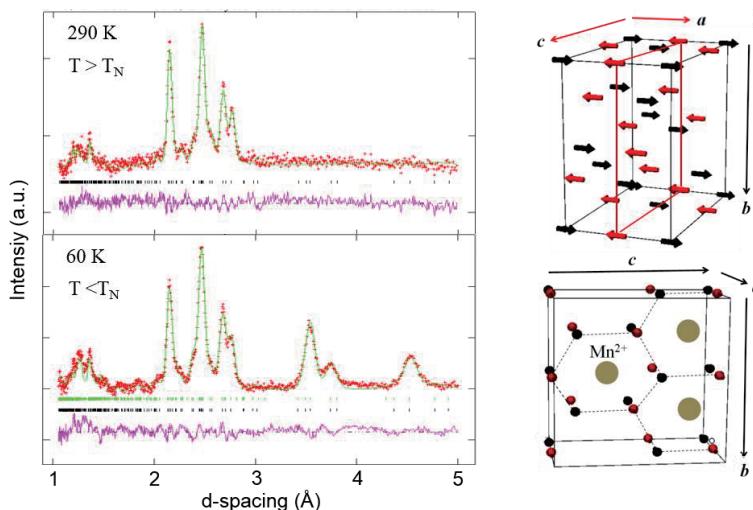


Figure 1. Neutron powder diffraction profile and the magnetic structure of Mn₃O₄ postspinel

[1] G. Aminoff, Z. Kristallogr. **64**, 475 (1927).

[2] S. Hirai, A.M. dos Santos, M.C. Shapiro, J.J. Molaison, N. Pradhan, M. Guthrie, C.A. Tulk, I.R. Fisher, and W.L. Mao, Phys. Rev. B **87**, 014417 (2013).

GdAl₂ の白色 X 線磁気回折における共鳴効果

安達弘通¹、河田洋²、伊藤正久³

(¹信州大、²高エネ研、³群馬大)

Resonance effect in white x-ray magnetic diffraction of GdAl₂

H. Adachi¹, H. Kawata², M. Ito³

(¹Shinshu Univ., ²KEK, ³Gunma Univ.)

我々は、希土類イオンのスピン形状因子を測定するために、強磁性化合物 $R\text{Al}_2$ (R =希土類) の単結晶試料に対して白色 X 線を用いた磁気回折実験を行ってきた。この手法は散乱角を 90 度に固定して行われるため、プラグの法則によって、物質（面間隔）と反射の指数から X 線のエネルギーが一意に定まる。測定された回折強度からスピン形状因子を導く過程は非共鳴散乱理論に基づいているが、とりわけ上のようにして決まる回折 X 線のエネルギーが試料中の元素の吸収端近傍に位置する場合には、一般に分散と呼ばれる共鳴散乱の影響について考慮しなくてはならない。今回は、上述のスピン形状因子測定において、回折 X 線のエネルギーが Gd の吸収端にかなり近いところに位置する GdAl₂ の 444 反射について、この共鳴の効果を実験的に検討した結果について報告する。

実験は、スピン形状因子測定を行った PF の BL-3C において同様のセットアップを用いて行われた。ただし、散乱角を 90 度に固定する代わりに、その近傍を数度の角度範囲にわたって θ - 2θ 法で調べた。1 つの反射を θ - 2θ 法でトレースして行くことは、X 線のエネルギーをスキャンして行くことに他ならないが、今回測定を行ったエネルギー領域は、Gd の L_{II} 端を横切る数百 eV の範囲に相当する。

得られた主要な知見は以下の通りである。

1. エネルギーが Gd の L_{II} 端からおよそ 200eV 下に相当する、散乱角が 90 度のところでは、共鳴効果を無視する取り扱いは適当ではなく、非共鳴の散乱理論だけに基づいてスピン形状因子を求めることはできない。
2. Gd の L_{II} 端において、回折強度の磁化反転に伴う変化率（磁気非対称比）の顕著な増大が観測された。そのスペクトル形状は、電気双極子遷移を仮定した共鳴磁気散乱のメカニズムで概ね再現することができる。

また、GdAl₂ は RKKY 型の典型的な強磁性体とみなされる場合が多いが、比熱や中性子回折など、そのような単純なモデルでは結果が十分に解釈できない実験の報告も幾つか知られている。この点については、今回測定を行った 15K と 110K のスペクトル形状の温度変化に関する限り、通常の RKKY 型の強磁性体という描像ととくに矛盾した傾向は見られていない。詳細は当日報告する。

ランタノイドのオキシ水酸化物の Van Vleck 常磁性

和田直樹、佐俣博章
(神戸大)

Van Vleck paramagnetism of lanthanoid oxyhydroxides
N. Wada, H. Samata
(Kobe Univ.)

はじめに

ランタノイドイオン Ln^{3+} の Van Vleck 常磁性は、古くから評価・解析がなされてきた。特に Eu^{3+} では、低温において温度に依存しない磁化率が観測され、その解析がなされている^{1,2)}。しかし、これらの報告の多くでは、 Eu^{2+} の混入による低温での磁化率の上昇が確認されている。そのため、新たな評価対象として、目的のランタノイドの Ln^{3+} のみを含む試料の合成が必要と考えた。 Ln^{3+} を含む単純な化合物の一つにオキシ水酸化物 $LnOOH$ があり、我々は $LnOOH$ の良質な結晶の合成手法を確立し、その評価・解析を行ってきた。今回は、 $EuOOH$ と $SmOOH$ の結果について報告する。

実験方法

結晶は、NaOH と KOH の混合物を溶媒としたフラックス法により合成した。原料には Eu_2O_3 (99.9%) または Sm_2O_3 (99.9%) を用いた。得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折のデータを用いた Rietveld 法により解析した。また、TG/DTA により熱的性質を、SQUID 磁束計により磁化の磁場依存性と磁化率の温度依存性を評価した。磁化率の温度依存性については、キュリーの法則に補正項として Van Vleck の常磁性項を加えて解析した。

実験結果

合成した結晶の光学写真を Fig. 1 に示す。結晶は、最大で 0.5 mm 程度の板状となった。Rietveld 解析の結果、いずれの結晶も目的とする $LnOOH$ であった (Fig. 2)。熱分析の結果では、オキシ水酸化物が水分子を放出することにより酸化物に変化する際の重量損失のみが観測され、加熱後の試料の粉末 X 線回折の結果と合わせて、得られた試料がオキシ水酸化物の単相であると判断した (Fig. 3)。

$EuOOH$ の磁化率の温度依存性では、低温において Van Vleck 常磁性特有の温度に依存しない磁化率が観測された。また、 Eu^{2+} の混入により生じる低温での磁化率の上昇は観測されず、Van Vleck の常磁性項を考慮することで解析が可能であった。発表では、他の評価結果とともに磁化率の解析結果を報告する。

参考文献

- 1) N. L. Huang, J. H. Van Vleck, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1144.
- 2) Y. Takikawa, S. Ebisu, S. Nagata, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1592.

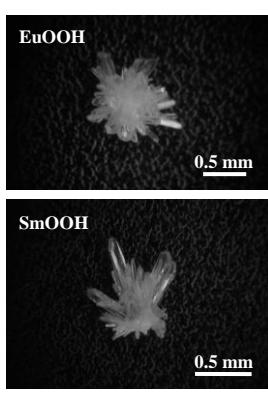


Fig.1 Photographs of as-grown crystals.

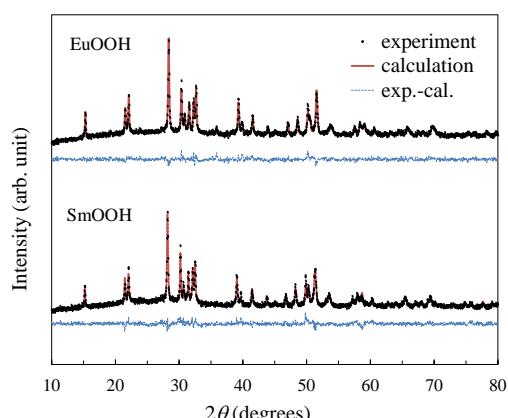


Fig.2 Powder XRD profiles and results of refinement by the Rietveld method.

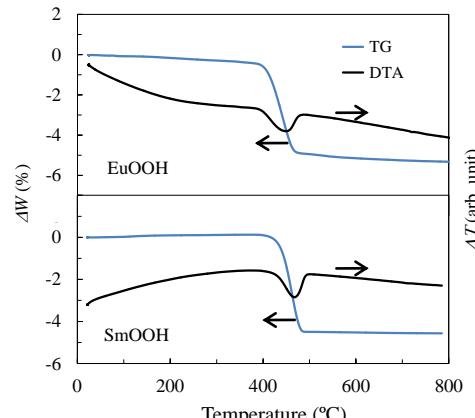


Fig.3 TG/DTA profiles of as-grown crystals.

Sr 系六方晶 X 型フェライトの作製と磁性

神島謙二、益子卓之、柿崎浩一、酒井政道、渡邊剛*

(埼玉大、*理研)

Synthesis of a Sr-based X-type hexaferrite and its magnetic properties

K. Kamishima, T. Mashiko, K. Kakizaki, M. Sakai, K. Watanabe*

(Saitama Univ., *RIKEN)

1. 緒言

Sr 系の六方晶 X 型フェライト ($\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$; Me=2 値遷移金属イオン) は M 型 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) と W 型 ($\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) の中間という複雑な構造をとるため、単相の作製は困難である。そのため、Sr 系の X 型フェライトについての作製報告は非常に少ない^{1), 2)}。本研究では、これまで報告のない Ni を含む Sr 系六方晶 X 型フェライトの作製と、その磁気的特性を明らかにすることを目指した。

2. 実験方法

出発原料は SrCO_3 、 NiO 、および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用い、X 型フェライト ($\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) の化学量論組成になるように秤量した。これらの粉末を湿式ボールミルで 24 時間混合した後、乾燥した。この混合粉を分散剤と共に遊星ボールミルを用いて 1100 r.p.m. で 10 分間粉碎した。得られた粉末を $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。その後、 850°C で 5 時間、大気中で仮焼成した。この試料を乳鉢で粉碎し $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。その後 $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ で 5 時間、大気中で焼成した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法により解析した。磁化値および保磁力は振動試料型磁力計(VSM)で測定した。

3. 結果および考察

図 1 は $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ で焼成した $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の X 線回折図を示す。 $1200\text{--}1220^\circ\text{C}$ で焼成した試料は M 型相の単相であり、X 型相は生成しなかった。 1230°C 以上で焼成した試料から X 型相が生成した。特に 1240°C で焼成した試料では X 線回折図からほぼ単相の X 型フェライトが生成した。

図 2 は 1240°C で焼成した $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の磁化の温度依存性を示す。この実験結果からキュリー温度は 468°C である。一方、M 型フェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) と W 型フェライト ($\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) のキュリー温度は 460°C と 497°C である^{3), 4)}。X 型フェライトはこれらの中間の構造をとるため、本実験で得られたキュリー温度は、妥当であると考えられる。

以上より、今まで報告のなかった Ni を含む Sr 系六方晶 X 型フェライト $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の作製に成功した。

参考文献

- 1) N. Langhof *et al.*, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2409.
- 2) T. M. Perekalina *et al.*, Sov. Phys. JETP (English Transl.) 31 (1970) 440.
- 3) 太田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立全書 (1973) 193.
- 4) L. A. Bashkirov *et al.*, Inorg. Mater. 39 (2003) 525.

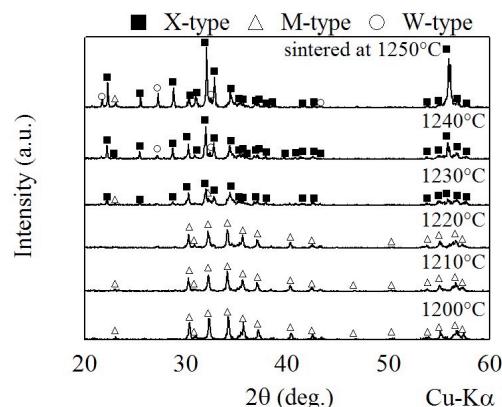


図 1 各温度で焼成した試料の X 線回折図

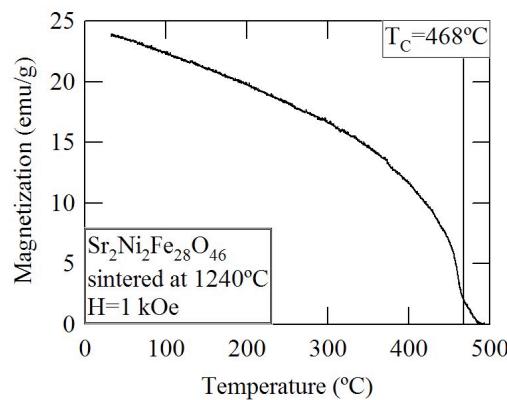


図 2 1240°C で焼成した試料の熱磁気曲線