

高圧力下における $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.05, 0.8, 0.1$) の磁気特性

Magnetic properties of $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.05, 0.08, 0.1$) under high pressures

小山佳一¹⁾*・島田大輔¹⁾・安達義也²⁾・三井好古¹⁾・廣井政彦¹⁾・上床美也³⁾
Keiichi KOYAMA¹⁾*, Daisuke SHIMADA¹⁾, Yoshiya ADACHI²⁾, Yoshifuru MITSUI¹⁾, Masahiko HIROI¹⁾,
Yoshiya UWATOKO³⁾

¹⁾ 鹿児島大学大学院理工学研究科物理・宇宙専攻

¹⁾ Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

²⁾ 山形大学大学院工学研究科

²⁾ Graduate School of Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510

²⁾ 東京大学物性研究所

³⁾ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

*koyama@sci.kagoshima-u.ac.jp

Abstract: The magnetic properties of ferrimagnetic $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.05, 0.8, 0.1$) with a Cu_2Sb -type tetragonal structure were investigated in the temperature range 10 to 400 K, in the magnetic fields up to 5 T and in pressures up to 1 GPa. $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ showed a ferrimagnetic-antiferromagnetic first-order magnetic transition (FOMT). The data indicated that $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.05}\text{Ge}_{0.05}$ showed a spin reorientation (SR) in the ferrimagnetic state. The latent heat of $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ in the vicinity of FOMT temperature was estimated to be 1 kJkg^{-1} . With increasing pressure, FOMT temperature decreased but SR temperature increased.

Keywords: Mn_2Sb , magnetic properties, high pressure, first order magnetic transition, spin reorientation

1. はじめに

Mn_2Sb は図 1 に示すような正方晶 Cu_2Sb 型の結晶構造 (空間群 P4/nmm) をとり、キュリー温度 T_C (~550 K) 以下においてフェリ磁性 (FRI) 体である[1, 2]。単位格子は 4 個の Mn と 2 個の Sb から構成されている。4 個の Mnのうち 2 個の Mn は Sb の四面体で囲まれた 2a サイトを占め、残りの Mn は Sb の八面体で囲まれた 2c サイトを占める。2a サイトを占める Mn を Mn(I), 2c サイトを占める Mn を Mn(II) とすると、FRI の磁気構造は 3 層一組 (Mn(II)–Mn(I)–Mn(II)) のブロックが c 軸にそって層状に重なって構成されている。ブロック内の Mn(I) と Mn(II) の磁気モーメントは互いに逆向きに配列している。Mn(I) と Mn(II) の磁気モーメントの大きさはそれぞれ $2.1\mu_B$ と $3.9\mu_B$ と報告されている[2]。

Mn_2Sb 置換系の $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}_{1-y}\text{Z}_y$ において、 $\text{A} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Cu}, \text{Co}$ 、 $\text{Z} = \text{Ge}, \text{As}$ では、FRI-反強磁性 (AFM) 一次磁気相転移 (First Order Magnetic Transition: FOMT) が T_C 以下で起こる[1, 3]。この FOMT の磁気相転移温度 T_1 は磁場で制御可能であるため[4]、最近では磁場制御機能性材料の観点からも研究が行われている[5-7]。図 1 に示すように、FRI 状態における 3 層一組のブロックは互いに同じ向きに配列しているが、AFM 状態においては逆向きに配列している[2]。 T_1 における FRI-AFM 相転移は、単位格子の体積や磁化、電気抵抗の変化を伴う[4-12]。また、 T_1 以下で磁場印加による磁場誘起の AFM から FRI への相転移によって磁気抵抗や磁歪が生じると報告されている[4-12]。 $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}_{1-y}\text{Z}_y$ の磁気状態と結晶特性については、第一原理計算からのアプローチもされている[13-15]。

最近では $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}_{1-y}\text{Z}_y$ においても、FOMT の磁場抑制効果 (Kinetic Arrest 効果または Thermal Transformation Arrest: TTA 効果と呼ばれる) も見出され、磁場中の相転移と磁気緩和の観点からの研究

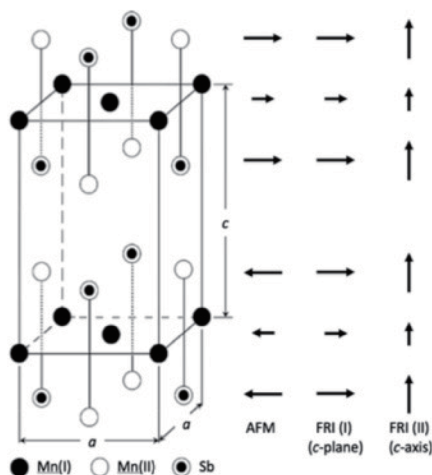


図1 Mn₂Sbの結晶構造と磁気構造。AFMは反強磁性状態、FRIはフェリ磁性状態で、キュリー温度以下でFRI(I)からFRI(II)へスピン再配列する。

も進められている[16-18]。さらに、これまではFe置換系Mn_{2-x}Fe_xSb系ではFOMTの報告はなかったが、NwodoらはMn_{2-x}Fe_xSb_{1-y}Sn_y系ではじめてヒステリシスを伴うFRI-常磁性(PM)的相転移を見出し、それがMn₂Sb系で観測されるスピン再配列(SR)現象に起因していることを報告した[19, 20]。このように、Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}Z_yでは基礎磁性と機能性材料開発に関連する新たな知見が多く見出されてきた。多くの置換系Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}Z_yについて強磁場[5-9, 12]や高圧力下[11, 16]での基礎磁性を評価することは重要である。

本紀要では、Mn₂Sb_{1-x}Ge_x (x = 0.05, 0.008, 0.1)について、FRI-AFM FOMTにともなう磁気熱量効果(MCE)とFOMT転移温度T₁やスピン再配列温度T_{SR}の圧力効果について報告する。

2. 実験方法

多結晶Mn₂Sb_{1-x}Ge_x (x = 0.05, 0.08, 0.1)はMn (99.9%), Sb (99.999%) およびGe (99.999%)の原料を化学量論比で秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解法により合成された。アーク溶解は試料を裏返すなどして繰り返し行われた。得られた試料は石英管に真空封入された後、923 Kで24 hで熱処理された。

試料の結晶評価は室温でCu-Kα線を用いたX線粉末回折(XRD)測定によって行われた。相転移における潜熱の測定は示差走査熱量計(DSC: NETZSCH DSC 200 F3 Maia)を用いて120 ≤ T ≤ 300 Kで行われた。このときの昇温速度と冷却速度は10 Kmin⁻¹であった。磁化Mの測定は東京大学物性研究所においてsuperconducting quantum interference device (SQUID)磁束計(Quantum Design)を用いて温度10 ≤ T ≤ 330 K, 磁場0 ≤ B ≤ 5 Tで行われた。圧力下初期透磁率μの温度変化の測定は山形大学において0.2 ≤ T ≤ 400 K, 圧力0.2 ≤ P ≤ 1 GPaで行われた。圧力はCu-Beセルを用いた定荷重方式により発生された。

3. 結果と考察

図2に室温におけるMn₂Sb_{1-x}Ge_xのXRDパターンを示す。合成した試料はCu₂Sb型結晶構造で指数付けができ、ほぼ単相の試料が得られた。しかし、図中矢印で示す2θ = 29°付近にごくわずかな回折ピークが検出された。アーク溶解法を用いたMn₂Sb系試料の合成では、強磁性MnSbの不純物相が含まれるとの報告がある[17, 19-21]。しかし、不純物ピークが極めて小さいこと、強磁性MnSbのキュリー温度が550-586 K[21, 22]であることから、本研究の10-400 Kにおける磁気特性の変化に及ぼす影響

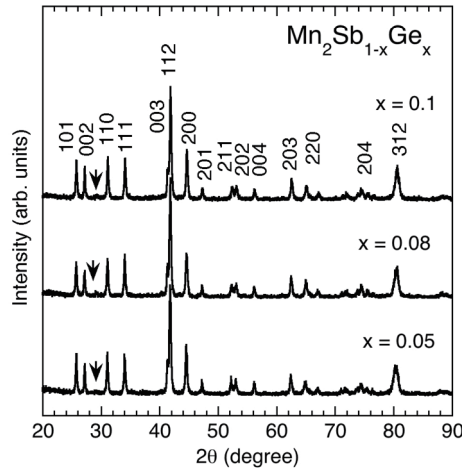


図2 室温における $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ の XRD パターン。

は無視できるほど小さいと考える[21]。室温における格子定数は、 $x = 0.05$ では $a = 0.406 \text{ nm}$, $c = 0.655 \text{ nm}$, $x = 0.08$ では $a = 0.406 \text{ nm}$, $c = 0.655 \text{ nm}$, $x = 0.1$ では $a = 0.405 \text{ nm}$, $c = 0.654 \text{ nm}$ であった。 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) の格子定数の x 依存性は文献 8, 9 に記載されている。

図 3 に $B = 0.1 \text{ T}$ と 5 T における $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ の M の温度変化 ($M-T$) を示す。図中の矢印は昇温過程と冷却過程を表している。 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ の $M-T$ は温度ヒステリシスを示し、室温からの冷却に伴い FRI から AFM に FOMT を示す。 x の増加に伴い FOMT 温度 T_f が上昇する。 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ の T_C は $x = 0.05$ で 545 K , $x = 0.08$ で 533 K , $x = 0.1$ で 524 K と x の増加とともに低下する[8,9]。 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) の T_C と T_f に関する磁気相図は文献 8, 9 に記載されている。磁場の増加に伴いゼーマンエネルギーの利得により、 T_f が低下すると考えている。

図 3 (a) の $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ の $B = 0.1 \text{ T}$ のデータにおいて黒丸で示した温度で $M-T$ の特異な変化が見られた。これは FRI 状態における SR によるものと考えられる。常圧 $B = 0.1 \text{ T}$ の SR 温度 T_{SR} は 204 K と見積もられた。5 T の磁場を印加すると $M-T$ の FRI 相における特異な振舞いは消失した。 T_{SR} 以下では、図 1 の FRI(I) の状態で Mn の磁気モーメントは c 面内にある。一方 T_{SR} 以上では、図 1 の FRI(II) の状態で Mn の磁気モーメントは c 軸方向と報告されている[2,3]。

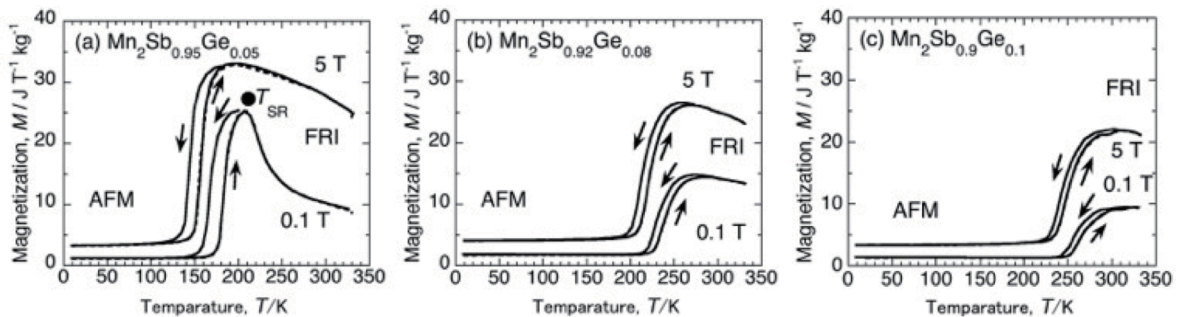


図3 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x$ 磁化の温度変化。

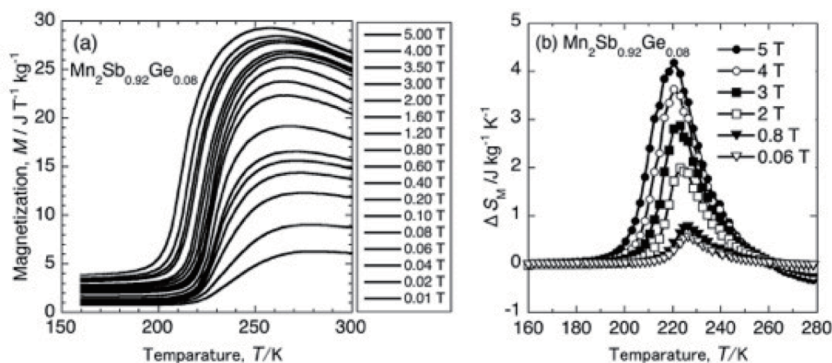


図4 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の T_1 付近の磁化の温度変化(a)と ΔS_M (b)。昇温過程で測定。

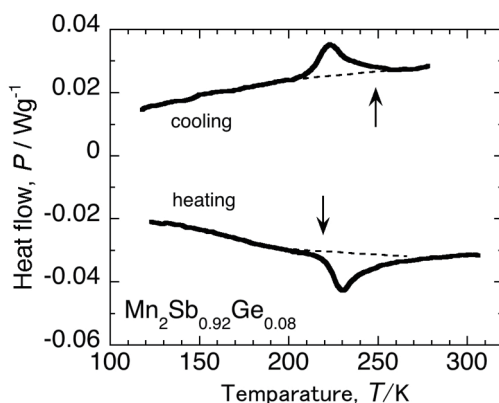


図5 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の DSC 測定。矢印は FOMT 開始温度を示唆する。

$\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の FOMT における磁気熱量効果を磁化測定による磁気エントロピー変化 ΔS_M で評価するために T_1 付近の詳しい M - T 測定を行った。その結果を図 4 (a) に示す。測定は昇温過程で行った。 ΔS_M は Maxwell の関係式より [21],

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (1)$$

と記述できる。これより ΔS_M は次式となる：

$$\Delta S_M = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (2)$$

図 4 (a) のデータについて式(2)を用いて見積もった ΔS_M を図 4 (b) に示す。 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の T_1 付近における ΔS_M は 5 T で $\Delta S_M = 4.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と見積もられた。この値は Caron らが報告した $T_1 = 230 \text{ K}$ の $\text{Mn}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{Sb}$ の $\Delta S_M = 7.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($B = 5 \text{ T}$) [22] に比べ 56% ほどであった。また、見積もられた ΔS_M は磁気冷凍材料として報告された Mn 系化合物の $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($\Delta S_M = 30\text{-}35 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [23] や $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.56}$ ($\Delta S_M \sim 18 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [24] に比べても小さい。 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ や $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.56}$ では強磁性-常磁性 FOMT によって磁気エントロピーの変化が大きいが、 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の FOMT は FRI-AFM 転移で秩序-秩序相転移のため ΔS_M は大きくない。図 5 に $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の DSC 測定結果を示す。図中矢印で示されているように、250 K 付近に温度ヒステリシスを伴う吸熱ピーク (昇温過程: heating) と発熱ピーク (冷却

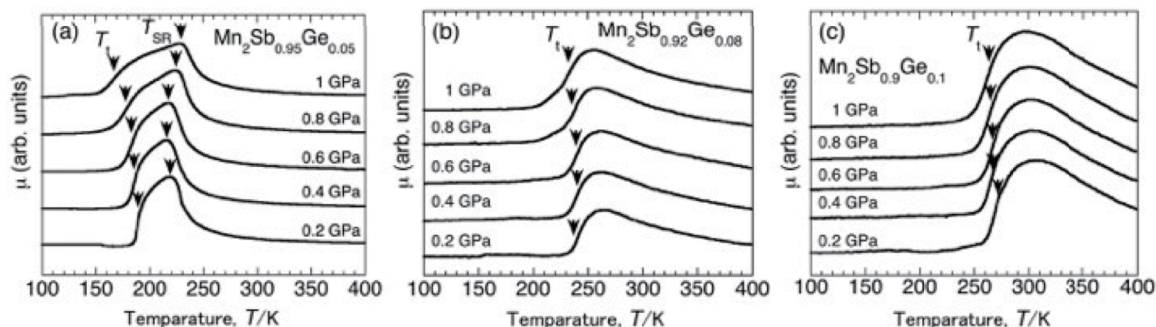


図6 $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ の高圧力下における透磁率の温度変化。測定は昇温過程で行われた。

過程 : cooling) が観測された。このピークの面積から約 1 kJkg^{-1} の潜熱が見積もられ、これは ΔS_M から見積もられる潜熱の約 10 倍に相当する。

図6に $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ の圧力下における μ の温度変化 ($\mu - T$) を示す。測定は昇温過程で行った。図中の矢印 (T_1) が見積もられた FRI-AFM 転移温度である。 $x = 0.05, 0.08, 0.1$ の試料とも圧力上昇とともに T_1 が低下した。図7に T_1 の P 依存性を示す。図中の直線は一次関数による回帰曲線である。 T_1 は P の増加とともに直線的に減少した。これより、原子間距離が小さくなるに従い FRI 相互作用が強くなり AFM 相互作用が弱まることが示唆される。各試料の圧力依存を見積もると、 $x = 0.05$ では $dT_1/dP = -26 \text{ K GPa}^{-1}$ 、 $x = 0.08$ では $dT_1/dP = -13 \text{ K GPa}^{-1}$ 、 $x = 0.1$ では $dT_1/dP = -9.8 \text{ K GPa}^{-1}$ となった。 $d \ln T_1/dP$ を見積もると $x = 0.05$ では $d \ln T_1/dP = -0.13 \text{ GPa}^{-1}$ 、 $x = 0.08$ では $d \ln T_1/dP = -0.051 \text{ GPa}^{-1}$ [11]、 $x = 0.1$ では $d \ln T_1/dP = -0.036 \text{ GPa}^{-1}$ であった。 x の増加とともに T_1 は高温へ移動し、圧力効果は小さくなる。 $x = 0.05$ のように、置換元素が微量で FRI-AFM 転移が低温にあることは AFM 相互作用が FRI に比べてそれほど大きくなく、圧力印加で FRI 相互作用が容易に増強され圧力効果が大きくなるものと考えられる。

図8に $Mn_2Sb_{0.95}Sn_{0.05}$ の T_{SR} の圧力変化を示す。 T_{SR} は圧力増加とともに上昇し、 $dT_{SR}/dP = 13 \text{ K GPa}^{-1}$ 、 $d \ln T_1/dP = 0.061 \text{ GPa}^{-1}$ であった。 SR は FRI 状態で結晶磁気異方性の競合で起こり、 T_{SR} 以下では Mn の磁気モーメントは c 面内に、 T_{SR} 以上では c 軸方向と報告されている[2,3]。つまり、等方的な圧力によって結晶の体積が小さくなると、FRI 相で c 面内の結晶磁気異方性大きくなる相互作用が増強されることが示唆される。

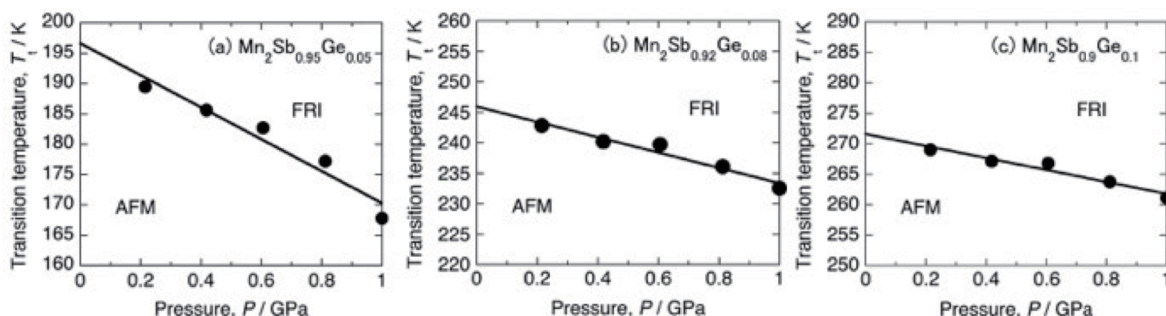


図7 $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ の FRI-AFM FOMT 温度の圧力依存性。(b) $x = 0.08$ は参考文献 11 より引用。

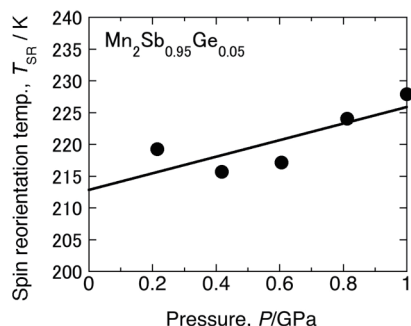


図8 $Mn_2Sb_{0.95}Ge_{0.05}$ のスピン再配列温度の圧力依存性。

4. まとめ

多結晶 $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.05, 0.08, 0.1$) について、XRD 測定、DSC 測定、磁化測定、圧力下初期透磁率測定が行われた。室温における XRD の結果、試料の主相は正方晶 Cu_2Sb 型構造であった。室温における格子定数は、 $x = 0.05$ では $a = 0.406$ nm, $c = 0.655$ nm, $x = 0.08$ では $a = 0.406$ nm, $c = 0.655$ nm, $x = 0.1$ では $a = 0.405$ nm, $c = 0.654$ nm であった。 $M-T$ 測定で FRI-AFM FOMT が観測された。5 T の磁場を印加すると FOMT 温度 T_f は低下し、SR は消失した。 $Mn_2Sb_{0.92}Ge_{0.08}$ の $M-T$ 測定をもとに Maxwell の関係式から見積もった T_f 付近における ΔS_M は 5 T で $\Delta S_M = 4.2$ $Jkg^{-1}K^{-1}$ であった。 $Mn_2Sb_{0.92}Ge_{0.08}$ の DSC から見積もった T_f 付近における潜熱は約 1 $kJkg^{-1}$ であった。 x の増加に伴い T_f が上昇した。 T_f の圧力依存性は $x = 0.05$ では $d\ln T_f/dP = -0.13$ GPa^{-1} , $x = 0.08$ では $d\ln T_f/dP = -0.051$ GPa^{-1} [11], $x = 0.1$ では $d\ln T_f/dP = -0.036$ GPa^{-1} であった。 $Mn_2Sb_{0.95}Ge_{0.05}$ の SR 温度 T_{SR} は圧力増加とともに上昇し、 $dT_{SR}/dP = 13$ $KGPa^{-1}$, $d\ln T_f/dP = 0.061$ GPa^{-1} であった。

謝辞

SQUID 磁束計を用いた磁化測定は東京大学物性研究所の共同利用によって行われた。

参考文献

- [1] O. Beckman and L. Lundgren, Handbook of Magnetic Materials vol 6, ed K H J Buschow (Amsterdam: Elsevier) chapter 3, (1991) p 181-287.
- [2] M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich and C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 289-300.
- [3] T. Kanomata, H. Ido, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2039-2041.
- [4] P. Kushwaha, R. Rawat and P. Chaddah, J. Phys.: Condense. Matter 20 (2008) 022204.
- [5] H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Hiroi, Y. Mitsui, K. Takahashi, K. Watanabe and K. Koyama, J. Japan Inst. Metals, 76 (2012) 246-250 (in Japanese).
- [6] H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Hiroi, Y. Mitsui, K. Takahashi, K. Watanabe, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and K. Koyama, Rep. Fac. Sci., Kagoshima Univ. 45 (2012) 43-49 (in Japanese).
- [7] H. Orihashi, M. Hiroi, Y. Mitsui, K. Takahashi, K. Watanabe, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and K. Koyama, Mater. Trans. 54 (2013) 969-973.
- [8] D. Shimada, H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Ito, M. Hiroi and K. Koyama, J. Korean Phys. Soc. 63 (2013) 747-750.
- [9] K. Koyama, D. Shimada, H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Hiroi, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, R. Onodera, S.

- Kimura, and K. Takahashi, Rep. Fac. Sci., Kagoshima Univ. 46 (2013) 37-42.
- [10] Y. Matsumoto, H. Orihashi, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Hiroi and K. Koyama, IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 1000704.
- [11] K. Koyama, D. Shimada, Y. Adachi, H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Hiroi, Y. Mitsui, S. Kimura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Rep. Fac. Sri., Kagoshima Univ. 48 (2015) 15-21.
- [12] T. Wakamori, Y. Mitsui, K. Takahashi, R.Y. Umetsu, M. Hiroi, K. Koyama, AIP Conf. Proc. 1763 (2016) 0020006.
- [13] J. Goto, T. Kakimoto, S. Fujii and K. Koyama, J. Japan Inst. Met. Mater. 77 (2013) 461-465 (in Japanese).
- [14] J. Goto, T. Kakimoto, S. Fujii and K. Koyama, Mater. Trans. 54 (2013) 2309-2312.
- [15] T. Kakimoto, J. Goto, S. Fujii, K. Koyama and S. Ishida, Mater. Trans. 55 (2014) 1878-1884.
- [16] Y. Matsumoto, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Hiroi, Y. Mitsui, K. Koyama, AIP Conf. Proc. 1763 (2016) 0020005.
- [17] T. Wakamori, Y. Mitsui, K. Takahashi, R.Y. Umetsu, Y. Uwatoko, M. Hiroi, K. Koyama, IEEE Magn. Lett. 8 (2017) 1402404.
- [18] Y. Mitsui, Y. Matsumoto, Y. Uwatoko, M. Hiroi, K. Koyama, submitted to J. Magn. Man. Mater.
- [19] A.N. Nwodo, R. Kobayashi, T. Wakamori, Y. Matsumoto, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, M. Hiroi, K. Takahashi, Y. Uwatoko, K. Koyama, IEEE Magn. Lett. 9 (2018) 1400204.
- [20] A.N. Nwodo, R. Kobayashi, T. Wakamori, Y. Matsumoto, Y. Mitsui, M. Hiroi, K. Takahashi, R.Y. Umetsu, Yoshiya Uwatoko, K. Koyama, Mater. Trans. 59 (2018) in press.
- [21] L. Caron, Z.Q. Ou, T.T. Nguyen, D.T. Cam Thanh, O. Tegus, E. Brück, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 3559-3566.
- [22] L. Caron, X.F. Miao, J.C.P. Klaasse, S. Gama, E. Brück, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 112404.
- [23] H. Wada, Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3302-3304.
- [24] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Nature 415 (2002) 150-152.