

Mn_{2-x}Co_{x}Sb (x = 0.17, 0.2) の強磁場中磁気特性

著者	折橋 広樹, 満永 大輔, 廣井 政彦, 三井 好古, 高橋 弘紀, 渡辺 和雄, 松林 和幸, 上床 美也, 小山 佳一
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	45
ページ	43-49
別言語のタイトル	Magnetic properties of Mn _{2-x} Co _{x} Sb (x = 0.17, 0.2) under high magnetic fields
URL	http://hdl.handle.net/10232/00005318

Mn_{2-x}Co_xSb ($x = 0.17, 0.2$) の強磁場中磁気特性

Magnetic properties of Mn_{2-x}Co_xSb ($x = 0.17, 0.2$) under high magnetic fields

折橋広樹¹⁾・満永大輔¹⁾・廣井政彦¹⁾・三井好古²⁾・高橋弘紀²⁾・渡辺和雄²⁾・松林和幸³⁾・上床美也³⁾・
小山佳一¹⁾

Hiroki ORIHASHI, Daisuke MITSUNAGA, Masahiko HIROI, Yoshifuru MITSUI, Kohki TAKAHASHI,
Kazuo WATANABE, Kazuyuki MATSUBAYASHI, Yoshiya UWATOKO, Keiichi KOYAMA

Abstract: Measurements of magnetization and electrical resistivity were carried out for polycrystalline Mn_{2-x}Co_xSb ($x = 0.17, 0.2$) in magnetic fields up to 16 T in 10–620 K temperature range, in order to the first-order magnetic transition (FOMT) affected by magnetic fields. The Curie temperatures for $x = 0.17$ and 0.2 are estimated to be 488 K and 476 K, respectively. The FOMT temperatures (T_t) from the ferrimagnetic to antiferromagnetic phase are estimated to be 75 K for $x = 0.17$ and 145 K for $x = 0.2$, respectively. By applying magnetic fields, T_t decreases and the thermal hysteresis becomes large. The results obtained indicate that kinetic arrest effect in Mn_{2-x}Co_xSb arises when T_t is lower than about 40 K.

Keywords: Mn₂Sb, Co doped Mn₂Sb, Kinetic arrest effect, first order transition

1. はじめに

Mn₂Sb は、Fig. 1に示すような正方晶 Cu₂Sb 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 を含み、Mn₂Sb の磁性は Mn の磁気モーメントに大きく依存する。Fig. 1のように、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。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しており、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 を Co で置換すると、その磁気特性は、温度の低下に伴い磁気転移温度 T_t （~130-300 K）で、FRI から反強磁性（AFM）へ一次相転移を示す^{1,3)}。Fig. 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_t 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⁴⁻⁸⁾。また、 T_t 以下で磁場印加による磁場誘起の AFM–FRI 相転移によって磁気抵抗や磁歪を生じることが報告されている^{5,7,8)}。

近年、Mn_{2-x}Co_xSb ($x = 0.15$)⁹⁾ や Ce(Fe_{0.96}Al_{0.04})₂¹⁰⁾, Ce(Fe_{0.96}Ru_{0.04})₂¹¹⁾, Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃¹²⁾, Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3}形状記憶合金¹³⁾, Ni₃₇Co₁₁Mn_{42.5}Sn_{9.5}形状記憶合金¹⁴⁾ などの磁性体について、AFM–FRI のような磁気一次相転移のダイナミクスが磁場により抑制されることが見いだされ、カイネティックアレスト効果（KA 効果）として報告された。Ito らは磁場中 X 線回折測定により、Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3} の KA

1) 鹿児島大学大学院理工学研究科 物理・宇宙専攻 〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元2丁目21-35
Graduate School of Science Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065, Japan

2) 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1
High Field Laboratory for Superconducting Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

3) 東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5丁目1-5
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

効果を報告し、熱力学的な議論をしている¹⁵⁾。上記の強磁性形状記憶合金では、KA効果は磁化の大きい高温相（立方晶）と磁化の小さい低温相（正方晶または斜方晶）とのマルテンサイト変態で見出されている。これは、磁場によるKA効果が磁気と結晶変態に影響することを示唆する。ただし、 $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ 形状記憶合金の場合、低温相（正方晶）と高温相（立方晶）とでは、 a 軸方向に -7.9% 、 c 軸方向に $+15.6\%$ の大きな歪みを伴っている。一方、 $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ は T_t において構造相転移は起こらず、 a 軸方向に $+0.15\%$ 、 c 軸方向に -0.34% だけ歪むことが報告されている⁷⁾。一次相転移に伴う歪の大小に関わらずKA効果を示すことから、歪の小さい $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ はKA効果の起源解明に最適である。また、磁場によるKA効果の物性への影響を多方面から評価することは、今後、磁場で磁気相転移を制御する材料開発において重要となる。

本研究の目的は、磁化測定及び電気抵抗測定を強磁場下で行い、磁場中における $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ ($x = 0.17, 0.2$)の磁気特性を明らかにすることである。

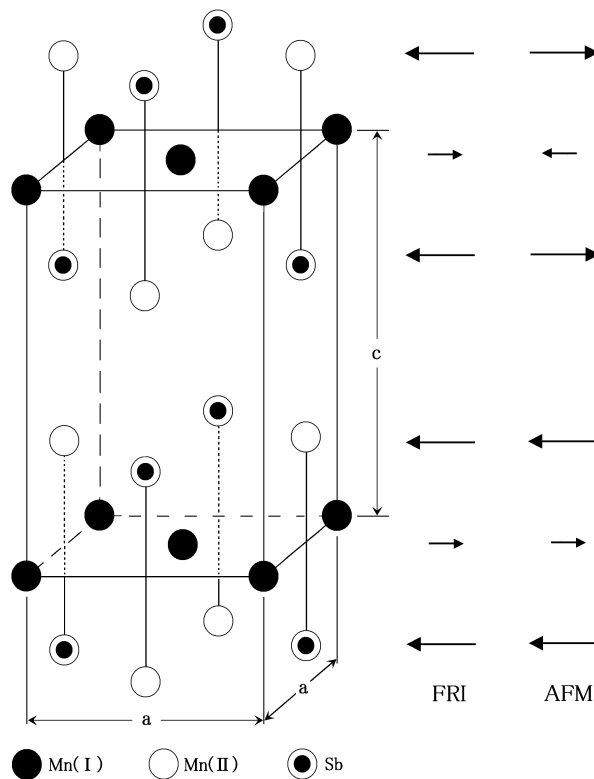


Fig. 1. Mn_2Sb の結晶構造とフェリ磁性 (FRI) と反強磁性 (AFM) の磁気構造。矢印の長さは、磁気モーメントの大きさを表す。

2. 実験

多結晶 $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ ($x = 0.17, 0.2$) は Mn (99.9%), Co (99.9%) および Sb (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を用いて合成した。アーク溶解は、試料を裏返すなどして繰り返し行った。得られた試料は石英管に真空封入された後、923 K で24 h で熱処理を行った。室温におけるX線粉末回折測定から、合成した試料は Cu_2Sb 型の結晶構造をとり、不純物相が無いことを確認した。得られた $\text{M}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ の室温 (RT) における格子定数は $a = 0.4077$ nm および $c = 0.6455$ nm で、報告されている $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ の値⁷⁾とほぼ同じである。

磁化 M の測定は、SQUID磁束計 (Quantum Design) を使用し、温度 $10 \leq T \leq 280$ K (昇降温レート: 5 K/min), 磁場 $0 \leq B \leq 5$ Tの範囲で行われた。温度 $10 \leq T \leq 280$ K, 磁場 $5 \leq B \leq 16$ Tの測定は、18T超伝導マグネットを使用した。また高温領域の磁化測定は、試料振動型磁力計 (VSM) を使用し、

温度 $300 \leq T \leq 620$ K, 磁場 $B \leq 1$ T の範囲で行われた。電気抵抗率 ρ の測定は, 18T 超伝導マグネットを使用し直流4端子法を用いて, $10 \leq T \leq 200$ K および $0 \leq B \leq 16$ T の範囲で行われた。このとき, 磁場は試料に流す電流に対して平行に印加した。磁化測定および電気抵抗測定は以下のプロセスで行われた。温度変化の測定は, ゼロ磁場中冷却 (ZFC) → ゼロ磁場中加熱 (ZFW) → 磁場中冷却 (FC) → 磁場中加熱 (FCW) → ゼロ磁場中冷却後磁場中加熱 (ZFCW)。冷却過程を測定する場合は, ゼロ磁場下で T_t 以上に加熱した後測定を行った。磁場変化の測定は, ゼロ磁場中で T_t 以下まで冷却した後に行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 (a) に $B = 0.1$ T と 5 T における $M_{1.8}Co_{0.2}Sb$ の磁化 M の温度変化を示す¹⁵⁾。 $B = 0.1$ T において, $M_{1.8}Co_{0.2}Sb$ は温度の低下とともに, $T_t = 145$ K で M の大きい FRI 相から磁化の小さい AFM 相へヒステリシスを伴う一次相転移を示す。このときのヒステリシスの幅は約 5 K である。 B を 5 T に増加すると T_t は低下し, ヒステリシス幅は増大する。 $B = 5$ T 中 $10 \leq T \leq 100$ K の温度範囲で, FC-5T (5 T の磁場中冷却) と FCW-5T (5 T の磁場中冷却後 5 T の磁場中加熱) の M は ZFCW-5T (ゼロ磁場冷却後 5 T 中加熱) のそれと比較して大きい。つまり, 磁場印加と冷却過程の違いで, 磁化の振る舞いが異なる。折橋らは, 磁場中 X 線回折測定を行い, FC-5T の M の上昇は, 高温相の FRI 相が低温領域まで残留したためであり, ZFCW-5T の M の上昇は, AFM 相の M が磁場によって誘起したために起こることを, 明らかにした¹⁵⁾。特に 40 K 以下で磁化の値が一定となることから, この温度 T_{KA} で KA 効果による高温相の FRI 相の残留が生じると示唆される。このような FC や FCW, ZFCW で見られる磁化の熱磁気的な不可逆性は, 磁気秩序相—磁気秩序相間の一次相転移を示す $Ce(Fe_{0.96}Al_{0.04})_2$ ¹⁰⁾, $Ce(Fe_{0.96}Ru_{0.04})_2$ ¹¹⁾, $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ ¹³⁾ などでも報告されており, その原因として磁場による KA 効果が報告されている。特に, $Ce(Fe_{0.96}Ru_{0.04})_2$ ¹¹⁾ では, 残留 FRI 相から AFM 相への変化を示唆する長い磁気的緩和も観測されている。 Fig. 2 (b) に Fig. 2 (a) の低温領域における拡大図を示す¹⁵⁾。 $B = 5$ T 中の FCW-5T において $30 \leq T \leq 80$ K で M の減少が確認できる。これは, FC-5T の過程において KA 効果により残留した FRI 相の一部が温度上昇とともに AFM 相に相転移したためであり, その結果, $30 \leq T \leq 80$ K において M は僅かに減少する¹⁵⁾。

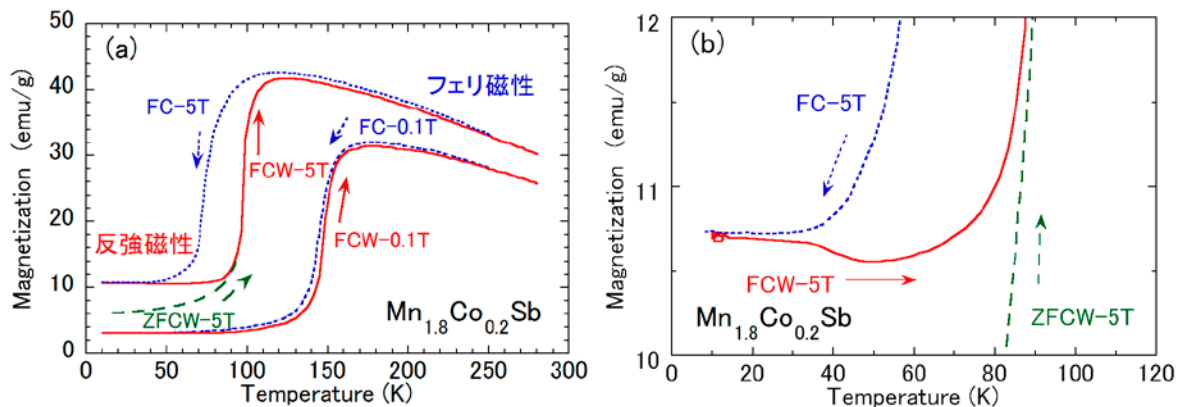


Fig. 2. $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ の (a) $4.2 \leq T \leq 280$ K と (b) $4.2 \leq T \leq 120$ K における磁化の温度依存性。磁場中冷却 (FC) → 磁場中加熱 (FCW) → ゼロ磁場中冷却後磁場中加熱 (ZFCW) の過程で測定を行った。

Fig. 3 に磁場 0, 5, 16 T における, (a) $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ と (b) $Mn_{1.83}Co_{0.17}Sb$ の電気抵抗率 ρ の温度変化を示す。 (a) $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ の 0 T において, 温度の低下に伴い ρ の小さい FRI から大きい AFM へ一次相転移を示す。磁場の増加に伴い, T_t は低下し, ヒステリシス幅は増大する。FC-5T と FCW-5T 及び ZFCW-5T の低温領域の ρ の温度依存性の違いから, 伝導特性も磁場の印加と冷却過程に強く依存することが分かる。 $x = 0.2$ および $x = 0.17$ の試料について, 印加磁場 16 T では, 相転移が完全に抑制されることが確認できる。

更に、FCW-5Tにおいて30 Kから80 Kに昇温は、Fig. 2と同様にFRI相の一部が加熱過程でAFM相に転移したことによる¹⁵⁾。一方、(b) $\text{Mn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{Sb}$ の ρ の振る舞いについては、(a) $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ と定性的に一致するが、ZFWにおいて、30 Kから90 Kの温度領域で ρ の上昇を確認できる。このことから、ゼロ磁場下においても、KA効果によるFRI相の残留が生じると示唆される。

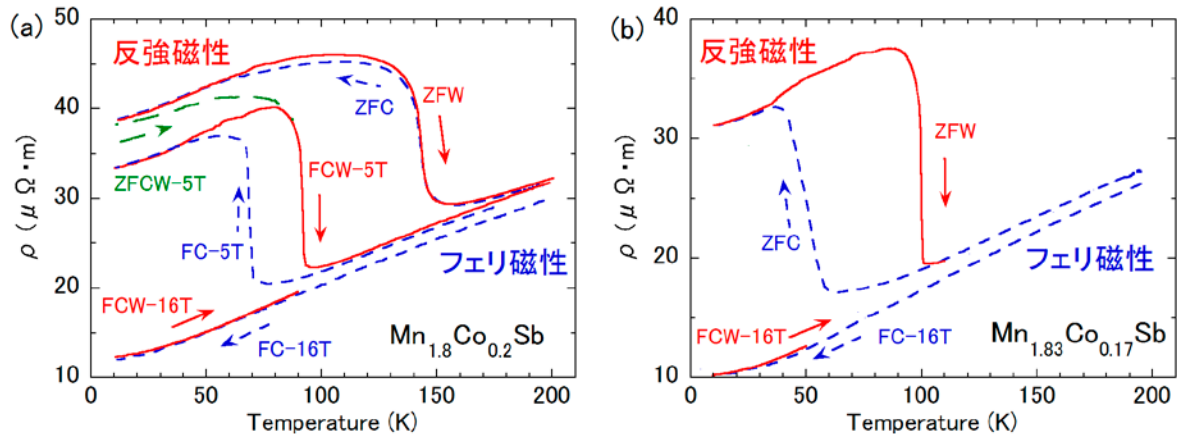


Fig. 3. $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ (a) と $\text{Mn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{Sb}$ (b) における電気抵抗率の温度依存性。磁場中冷却 (FC) → 磁場中加熱 (FCW) → ゼロ磁場中冷却後磁場中加熱 (ZFCW) の過程で測定を行った。

Fig. 4 に (a) $10 \leq T \leq 280$ K と (b) $300 \leq T \leq 620$ K における $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ ($x = 0.17, 0.20$) の磁化 M の温度変化を示す。温度の低下に伴い、500 K 近傍で磁化の増加は常磁性 (Para) から FRI への二次相転移を示し、更に低温領域の磁化の減少は FRI 相から AFM 相への一次相転移を示す。置換量 $x = 0.17$ と 0.2 のキュリー温度 T_c はそれぞれ 488 K と 476 K と見積もった。ゼロ磁場における $x = 0.17$ と 0.2 の一次相転移 (フェリ磁性 - 反強磁性転移) 温度 T_l はそれぞれ 75 K (ヒステリシス幅 50 K) と 145 K (ヒステリシス幅 5 K) と見積もった。すなわち、置換量 x の増加とともに、 T_c は低下し T_l は上昇していることが確認できる。これは、Kanomata 等の報告と定性的に一致する³⁾。低温領域における M の上昇は、 $x = 0.20$ よりも $x = 0.17$ のほうが大きく、KA 効果による FRI 相の残留は $x = 0.17$ のほうが多いと言える。このことから、KA 効果による FRI 相の残留量は磁場だけでなく Co の置換量の違いによっても変化すると示唆される。

Fig. 5 に各温度における $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ の磁化曲線の結果を (a) 高温 ($75 \leq T \leq 140$ K) と (b) 低温 ($4.2 \leq T \leq 50$ K) に示す。測定はゼロ磁場中で目的の温度まで冷却し、その後、磁場の昇降を行っている。すべての曲線は、AFM 相から FRI 相へのメタ磁性転移を示している。ここで、AFM 相から FRI 相へ転移する磁場を H_{up} 、FRI 相から AFM 相へ転移する磁場を H_{down} とする。Fig. 5 (a) に示す高温領域では、温度の低下に伴い H_{up} と H_{down} の上昇を確認できる。一方、Fig. 5 (b) に示す低温領域では、温度の低下に伴い H_{up} は上昇し H_{down} は低下する。

メタ磁性転移磁場 H_{up} と逆転移磁場 H_{down} 、平衡磁場 $H_0 [= (H_{\text{up}} + H_{\text{down}})/2]$ として $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ と $\text{Mn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{Sb}$ の磁気相図を Fig. 6 (a) と Fig. 6 (b) にそれぞれ示す。 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ (Fig. 6 (a)) について、 $50 \leq T \leq 150$ K の温度領域で温度の低下により、ヒステリシス幅 $H_h [= H_{\text{up}} - H_{\text{down}}]$ は増加する。一方、 $4.2 \leq T \leq 50$ K の温度領域で温度の低下により、 H_0 はほとんど一定の値を示し、 H_h は増加する。 $\text{Mn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{Sb}$ (Fig. 6 (b)) においても定性的に同様な振る舞いを示すが、 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ と比較して H_{up} と H_{down} 、 H_0 は全て小さい。ここで、 H_0 とその時の温度 T の関係はクラウジウス-クラペイロンの関係式より以下のように表すことができる：

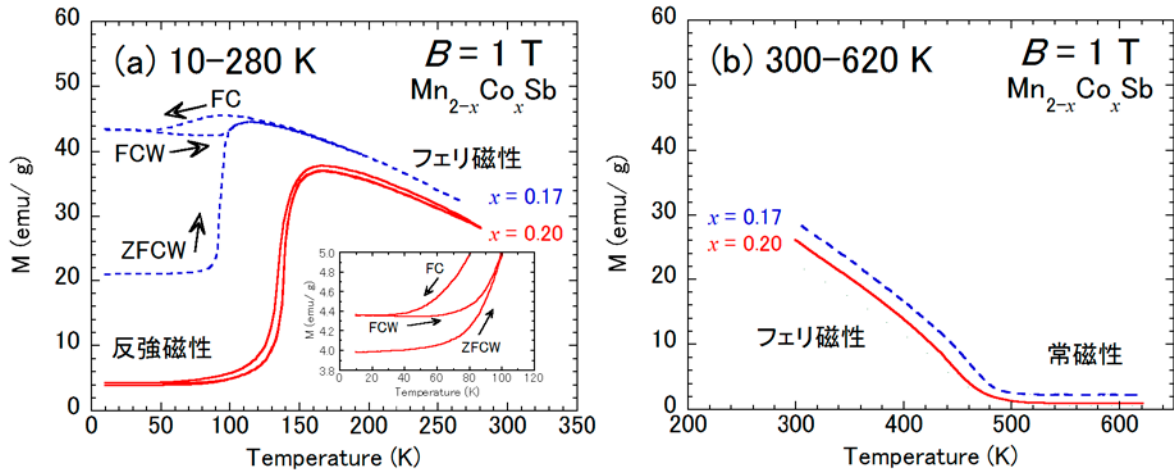


Fig. 4. Mn_{2-x}Co_xSbの各組成における磁場1 T下の(a) 4.2 ≤ T ≤ 280 K と(b) 300 ≤ T ≤ 620 Kの磁化の温度依存性。磁場中冷却 (FC) → 磁場中加熱 (FCW) → ゼロ磁場中冷却後磁場中加熱 (ZFCW) の過程で測定を行った。

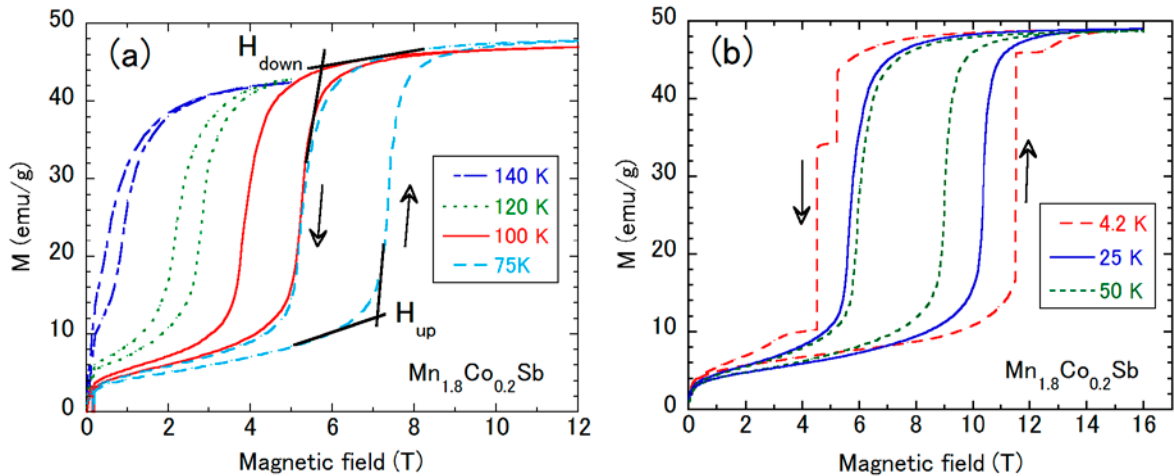


Fig. 5. Mn_{1.8}Co_{0.2}Sbの(a) 高温 (75 ≤ T ≤ 140 K) と(b) 低温 (4.2 ≤ T ≤ 50 K) おける各温度での磁化曲線。図中、H_{up}はメタ磁性転移磁場とH_{down}は逆転移磁場の決定例である。

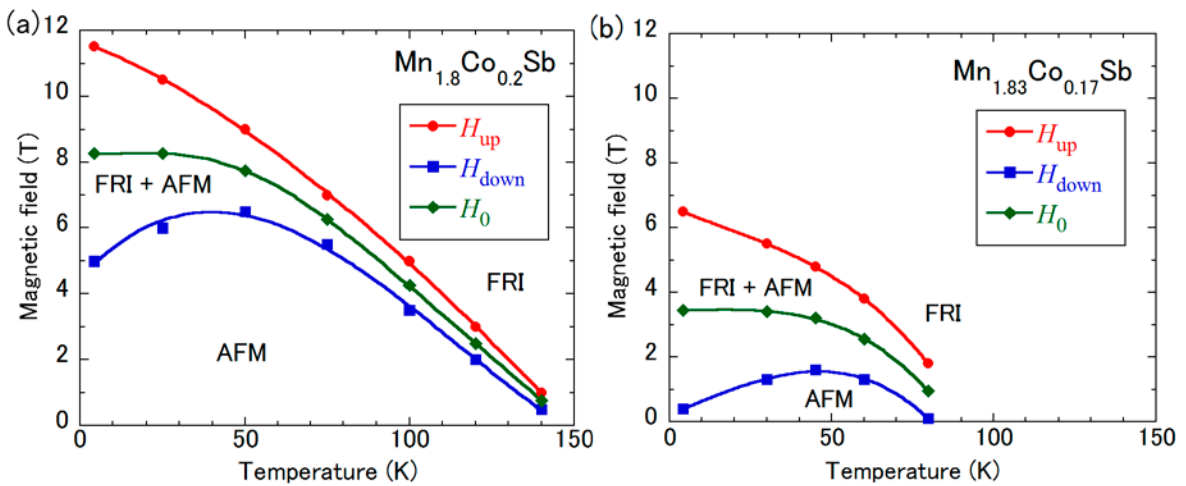


Fig. 6. Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb (a) と Mn_{1.83}Co_{0.17}Sb (b) の相転移磁場の温度依存性 (磁気相図)。H_{up}とH_{down}はFig.4で得られた値であり、平衡磁場H₀はH₀ = (H_{up} + H_{down})/2である。

$$\frac{dH_0}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (1)$$

ここで、 ΔS と ΔM はそれぞれFRI相とAFM相の間のエントロピーと磁化の差である。Fig. 5に示すように ΔM は温度変化に対して $30\text{--}40 \text{ emu g}^{-1}$ とほとんど一定の値をとるため、 $\Delta S \propto dH_0 / dT$ となる。Fig. 6に示したように、 $4.2 \leq T \leq 50 \text{ K}$ の温度領域では、 H_0 がほとんど一定の値をとるため $dH_0 / dT = 0$ となり、つまり $\Delta S = 0$ となる。KA効果が報告されているNiベースの強磁性形状記憶合金¹⁶⁾では、低温領域における ΔS の消失が、高温相から低温相への相転移に要する駆動力の低下に起因するということが熱力学的に議論している。Mn₂Sbベースの系においてもこの議論と定性的に一致する。Mn_{1.8}Co_{0.2}SbとMn_{1.83}Co_{0.17}Sbの磁気相図 (Fig. 6) から、転移磁場に差はあるものの ΔS が消失する温度は約40 Kと見積もられる。ここで、この温度を T_{KA} とすると、Fig. 2やFig. 3でKA効果が発現する温度と T_{KA} は良い一致を示す。このことから、相転移途中で T_{KA} 以下になると $\Delta S = 0$ となり、その温度での相の状態が凍結、高温相と低温相の二相共存が起こると示唆される。

4. 結論

多結晶 Mn_{2-x}Co_xSb ($x = 0.17, 0.20$) について、温度 $4.2 \leq T \leq 280 \text{ K}$ 、磁場 $0 \leq B \leq 16 \text{ T}$ の範囲で磁化測定と電気抵抗測定を行った。置換量 $x = 0.17$ と 0.2 のキュリー温度 T_C はそれぞれ488 Kと476 Kと見積もった。ゼロ磁場における $x = 0.17$ と 0.2 の一次相転移 (フェリ磁性-反強磁性転移) 温度 T_t はそれぞれ75 K (ヒステリシス幅50 K) と145 K (ヒステリシス幅5 K) と見積もった。磁場印加により、 T_t は減少するとともにヒステリシス幅が増大する。 $x = 0.17$ と 0.2 の試料とも磁場16 Tでは4.2 Kまでフェリ磁性のまま、一次相転移は観測されなかった。 $x = 0.2$ の試料では、磁化および電気抵抗の振る舞いが印加磁場と冷却過程に依存することが確認でき、これはカイネティックアレスト (KA) 効果による影響と思われる。一方、 $x = 0.17$ の試料では、ゼロ磁場中でもKA効果による影響と思われる現象が電気抵抗測定から見出された。これらの結果は、単に磁場でKA効果出現するのではなく、印加磁場や組成の変化により相転移温度 T_t が T_{KA} 以下になると、KA効果による相の凍結状態が生じることを示唆している。

謝辞

VSM・18T超伝導マグネットを使用した磁化測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行いました。SQUID磁束計を使用した磁化測定は東京大学物性研究所で行いました。本研究は、科研費22360285の助成を受けて行いました。

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) M. I. Bartashevich, T. Goto, T. Tomita, N.V. Baranov, S.V. Zemlyanski, G. Hilscher and H. Michor: *Physica B* 318 (2002) 198-210.
- 5) Y. Q. Zhang and Z. D. Zhang: *Phys. Rev. B* 67 (2003) 132405.
- 6) A. E. Austin, E. Adelson and W.H. Cloud: *Phys. Rev.* 131 (1963) 1511-1517.
- 7) M. I. Bartashevich, T. Goto, N. V. Baranov and V.S. Gaviko: *Physica B* 351 (2004) 71-76.
- 8) Y. Q. Zhang, Z. D. Zhang and J. Aarts: *Phys. Rev. B* 70 (2004) 132407.

- 9) P. Kushwaha, R. Rawat and P. Chaddah: *J. Phys.: Condense. Matter* 20 (2008) 022204.
- 10) M. Manelar, S. Chaudhary, M.K. Chattopadhyay, K.J. Singh, S.B. Roy and P. Chaddah: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 4477–4490.
- 11) M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy and P. Chaddah: *Phys. Rev. B* 72 (2005) 180401(R).
- 12) A. Banerjee, A.K. Pramanik, K. Kumar and P. Chaddah: *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L605–L611.
- 13) W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 021908.
- 14) R.Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: *J. Alloys Compd.* 509 (2010) 1389–1393.
- 15) H. Orihashi, D. Mitsunaga, M. Hiroi, Y. Mitsui, K. Takahashi, K. Watanabe and K. Koyama: *J. Japan Inst. Metals* 76 (2012) 246 (in Japanese).
- 16) W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa and K. Ishida: *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 759–766.