

強磁場 X 線回折実験による $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ の磁場中結晶評価

X-ray Diffraction Study on Crystal Structure of $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ 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, 小山佳一¹,
鹿児島大・理¹, 東北大・金研²,

H. Orihashi¹, D. Mitsunaga¹, M. Hiroi¹, Y. Mitsui², K. Takahashi², K. Watanabe², and K. Koyama¹

¹ Graduate school of science and engineering, Kagoshima University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

Mn_2Sb は、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 以下($\sim 550K$)においてフェリ磁性(FRI)体である[1]. 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_i ($\sim 130-300 K$)で、FRI から反強磁性 (AFM)へ一次相転移を示す[1].

近年、 $Mn_{2-x}Co_xSb$ ($x = 0.15$) [2] や $Ce(Fe_{0.96}Al_{0.04})_2$ [3], $Ce(Fe_{0.96}Ru_{0.04})_2$ [4], $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [5], $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ 形状記憶合金 [6], $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ 形状記憶合金[7]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.

本研究では、強磁場中 X 線粉末回折測定によって、磁場中における $Mn_{2-x}Co_xSb$ ($x = 0.2$) の磁気一次相転移に伴う結晶構造の変化を詳細に調べ、磁場による KA 効果が結晶構造に与える影響を明らかにすることを目的とした.

2. 実験詳細

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 $2 K/min$), 印加磁場 $0 \leq B \leq 5 T$ の範囲で行われた. 磁場中 X 線粉末回折測定[8,9]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われた. X 線源に CuK_{α} 線を使用し、 $10 \leq T \leq 280 K$, $0 \leq B \leq 5 T$ の範囲で行われた. 磁化測定、強磁場中 X 線粉末回折測定は、以下のプロセスで行われた. 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_i 以上に加熱した後測定を行った.

3. 磁化測定

Fig.1 に $B=0.1 T$ と $5 T$ における磁化 M の温度変化を示す[10]. $B=0.1 T$ において、 $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ は温度の低下に伴い、 $T_i=145 K$ 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_i は低下し、

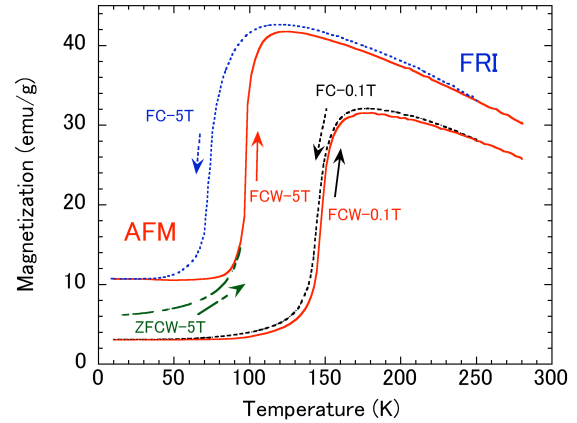


Fig.1 Temperature dependence of the magnetization of $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ for $10 \leq T \leq 280 K$. The measurements were made in field cooling at $0.1 T$ (FC-0.1T), field cooled warming at $0.1 T$ (FCW-0.1T), field cooling at $5 T$ (FC-5T), field cooled warming at $5 T$ (FCW-5T) and field warming at $5 T$ after zero-field cooling (ZFCW-5T).

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.

4. 強磁場 X 線粉末回折測定

Fig.2 に (a) ZFC, (b) FC-5T, (c) ZFCW-5T における 004 ピークの X 線回折パターンの温度変化を示す[10]. ただし、Fig.2 は $CuK_{\alpha 2}$ による回折線を除去した結果である.

Fig. 2(a)の ZFC において、 $150 < T \leq 250 K$ までは FRI 相(▼)の回折ピークのみ観測される. $120 \leq T \leq 150 K$ では、低角度 2θ 側の FRI 相の回折ピークが減少し、高角度側の AFM 相の回折ピーク(●)が増加する. この温度範囲で FRI 相と AFM 相の二相共存状態が X 線回折測定でも確認され、 T_i における相転移は一次相転移である. $T \leq 100 K$ では AFM 相の回折ピークのみであることから、ゼロ磁場中 $T \leq 100$

K では、試料は AFM 単相であることが分かる。

一方、Fig. 2(b)の FC-5T では、 $T \geq 110$ K までは FRI 相の回折ピークのみ観測され、 $T < 110$ K で AFM 相の回折ピークが出現し相転移が始まるが、10 K においても、FRI 相と AFM 相の二相共存状態が確認された。これは、磁場を印加することにより FRI 相(高温相)の一部が低温領域まで残留したことを示している。

Fig. 2(c)における ZFCW-5T の 10 K において FRI 相の残留は殆ど確認できないが、昇温過程で FRI 相が誘起し、120 K までに AFM 相から FRI 相へ相転移が終了、 $T > 120$ K では FRI 単相となっている。

よって、Fig. 1 の 10 K における ZFCW-5T の M ($= 6.2$ emu/g)が ZFCW-0.1T の M ($= 2.8$ emu/g)のそれより大きいのは、AFM 相の磁化が磁場によって誘起されたためと考えられる。一方、10 K における FC-5T の M ($= 10.7$ emu/g)が FC-0.1T の M ($= 3.1$ emu/g)より大きいのは、磁場印加によって AFM 相の磁化が誘起した影響よりも、磁化の大きい FRI 相が 10 K まで残留したことによる。つまり、FC 過程の M の変化は、FRI 相と AFM 相の体積分率に依存することによる。

5. まとめ

正方晶 Cu_2Sb 型の $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ 多結晶について、温度 $4.2 \leq T \leq 280$ K、印加磁場 $0 \leq B \leq 5$ T の範囲で磁化測定と強磁場中 X 線粉末回折測定を行った。強磁場中 X 線粉末回折測定の結果、5 T の磁場中冷却過程において、10 K で FRI 相(高温相)と AFM 相(低温相)の二相共存状態が確認された。磁化測定の低温領域における物理量の変化は、磁場による AFM 相の誘起ではなく、FRI 相が磁場印加により残留したことによる。 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ の $T \leq 150$ K における磁場中の磁気特性は、磁場印加によって FRI 相から AFM 相への一次相転移のカイネティックが抑制され、残留した FRI 相の体積分率の温度・磁場変化に起因している。

謝辞

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] Beckman and L. Lundgren: Handbook of Magnetic Materials, vol. 6, chapter 3, ed. by K. H. J. Buschow, (Elsevier, Amsterdam, 1991) pp. 181-287.
- [2] P. Kushwaha, R. Rawat and P. Chaddah: J. Phys. Condens. Matter 20(2008) 022204.
- [3] M. Manelar, S. Chaudhary, M. K. Chattopadhyay, K. J. Singh, S. B. Roy and P. Chaddah: J. Phys. Condens. Matter 14(2002) 4477-4490.
- [4] M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy and P. Chaddah: Phys. Rev. B 72(2005) 180401(R).

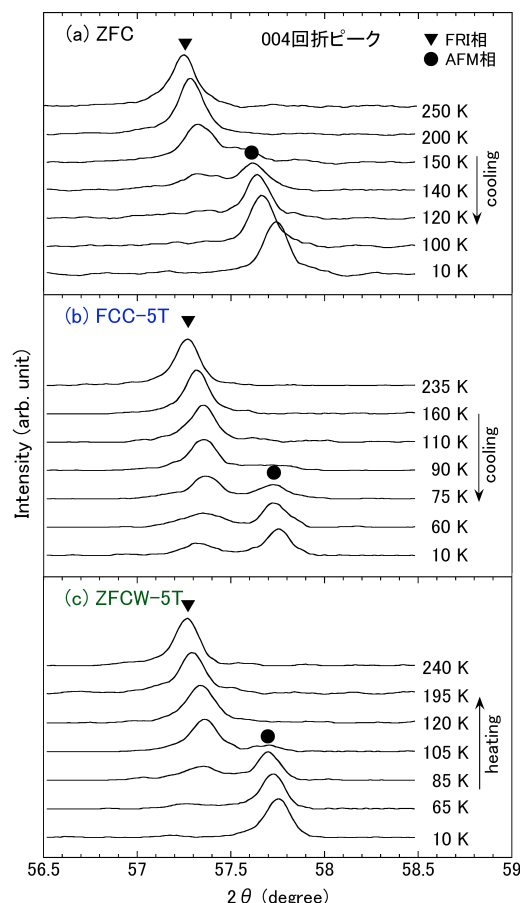


Fig.2 X-ray powder diffraction profiles of $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ at various temperatures for zero-field cooling (ZFC) (a), field cooling at 5 T (FC-5T) (b), and field warming at 5 T after zero-field cooling (ZFCW-5T) (c). The solid triangles and the solid circles indicate the FRI phase and the AFM phase, respectively. The data were presented after removing the $K_{\alpha 2}$ contribution from the observed profiles.

- [5] A. Banerjee, A. K. Pramanik, K. Kumar and P. Chaddah: J. Phys. Condens. Matter 18(2006) L605-L611.
- [6] 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.
- [7] R. Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: J. Alloy. Compd. 509(2010) 1389-1393.
- [8] K. Watanabe, Y. Watanabe, S. Awaji, M. Fujiwara, N. Kobayashi and T. Hasebe: Adv. Cryog. Eng. 44(1998) 747-752.
- [9] K. Koyama, F. Ishikawa and K. Watanabe: Int. J. Appl. Electromagnetics and Mechanics 23(2006) 153-163.
- [10] 折橋広樹, 満永大輔, 廣井政彦, 三井好古, 高橋弘紀, 渡辺和雄, 小山佳一, 日本金属学会誌 76 (2012) 246-250.