

Bi-Mn の強磁場中状態図

Bi-Mn binary phase diagram under high magnetic fields

三井好古¹, 小山佳一², 及川勝成³, 渡辺和雄¹
 東北大・金研¹, 鹿児島大・理工², 東北大・工³
 Y. Mitsui¹, K. Koyama², K. Oikawa³, and K. Watanabe¹

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Graduate school of science and engineering, Kagoshima University

³ Graduate school of Engineering, Tohoku University

1. はじめに

二元化合物 MnBi は、室温で六方晶 NiAs 型の強磁性体である。Chen らによって報告された MnBi 状態図[1]によれば、昇温過程において、 $T_1 \sim 628$ K で MnBi は磁気一次相転移に伴い、常磁性 Mn_{1.08}Bi へと分解する。さらに、Mn_{1.08}Bi は $T_m \sim 720$ K で Mn と液相へと分解する。

これまでに我々は、MnBi の磁場中示差熱分析を $B \leq 45$ T の磁場中で行った。その結果、 T_1 は磁場で大きく変化し、 T_m は $B \leq 37$ T で磁場に対して非線形に上昇することを明らかにした [2]。この結果は、Bi-Mn 状態図を磁場によって制御できることを示唆していた。

これまでに我々は組成の異なる Bi-Mn 試料について磁場中示差熱分析を行い、Bi-Mn 磁場中平衡状態図を実験的に作成した [3]。Bi-rich 組成では、Mn_{1.08}Bi から液相への変態温度 T_{liq} が磁場によって上昇することを明らかにした。Bi-Mn 状態図全体が磁場によって変化することがわかった。本研究では、Bi-Mn 状態図への磁場効果を明らかにするために、強磁場中示差熱分析実験をより詳しく進めるとともに作成した Bi-Mn 状態図から磁場中状態図を計算した。その結果から、Bi-Mn 二元系の磁場中平衡状態図の再現及び予測を行った。

2. 磁気エネルギー E_M の計算

磁場により、磁性相の 1 mol あたりのギブスエネルギーは、磁気エネルギー E_M だけ低下し、その絶対値は、

$$E_M = \int_0^B MBdB$$

で表される。ここで、 M は磁化 [J/T], B は磁場 [T] である。本研究では、Bi-Mn 状態図において強磁性相である MnBi, Mn_{1.08}Bi 相の E_M を見積もり、それぞれの磁場中ギブスエネルギーを求めた。磁気モーメントとキュリー温度 T_C は、MnBi 相が $3.9 \mu_B/\text{Mn}$ ($T = 0$ K), $T_C \sim 719$ K, Mn_{1.08}Bi 相が $1.7 \mu_B/\text{Mn}$ ($T = \text{室温}$), $T_C \sim 473$ K と報告されている [4, 5]。そこで、本研究では、MnBi 相、Mn_{1.08}Bi のスピン角運動量をそれぞれ $S=2, S=1$ とし、分子場計算によって磁化を求めた。

3. Bi-Mn 磁場中状態図

磁場中 Bi-Mn 計算状態図は、CALPHAD

Table 1. The thermodynamic parameters for MnBi and Mn_{1.08}Bi.

	ギブスエネルギー
MnBi	$-13698.48 + 11.745 * T + G_{\text{Mn}} + G_{\text{Bi}}$
Mn _{1.08} Bi	$-17414.20 + 15.799 * T + 1.08 * G_{\text{Mn}} + G_{\text{Bi}}$

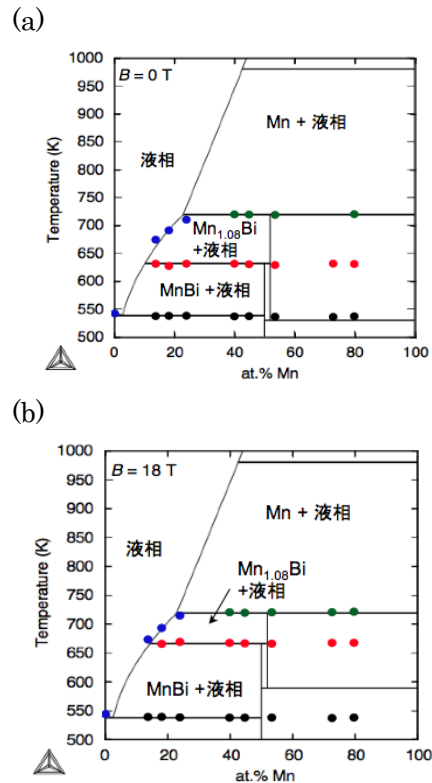


Fig.1 Bi-Mn phase diagrams (a) in a zero field and (b) in 18 T. The solid lines indicate the calculated phase diagram. The points indicate the experimental results obtained by the high field differential thermal analyses.

(CALCulation of PHase Diagrams) 法によって計算した。実線は計算結果、点は磁場中示差熱分析によって得られた結果を示している。MnBi 相と Mn_{1.08} Bi 相のギブスエネルギーを Table 1 に示す。G_{Mn} 及び G_{Bi} はそれぞれ、Mn と Bi のギブスエネルギーである。MnBi と Mn_{1.08}Bi 以外の相のギブスエネルギーは Oikawa らによって作成された Bi-Mn 状態図 [6] で使用されたパラメータを用いた。また、MnBi 相と Mn_{1.08}Bi 相は強磁性相であるため、磁気過剰エネ

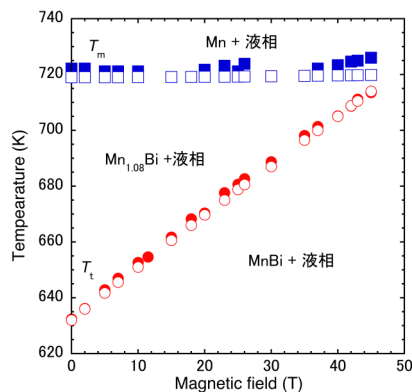


Fig.2 Magnetic field dependence of T_t and T_m in magnetic fields up to 45 T. The closed symbols indicate the experimental results obtained by the high field differential thermal analyses. The open symbols were obtained by the calculation.

ルギーを Hillert-Jahl モデル [7] によって見積もった。

計算したゼロ磁場状態図及び 18 T 中の平衡状態図を Fig.1 に示す。Bi-Mn 計算によって得られた磁場中 Bi-Mn 状態図は実験結果をよく再現することができた。磁場を印加すると、 T_t が上昇することにより、MnBi+液相の領域が広くなり、 $Mn_{1.08}Bi$ +液相の領域は狭くなる。Mn-rich 側の組成において液相が出現する変態温度 T_{Bi} が観測されている。これは、試料作製時に Mn-rich 組成の試料においても、未反応の Bi が存在していたことによる。

$B \leq 45$ T における磁場中示差熱分析と計算状態図から見積もった T_t と T_m の磁場依存性を Fig.2 に示す。計算状態図から見積もった T_t の磁場依存性は実験結果を再現することができた。次に、計算状態図から見積もった T_m の磁場依存性を Fig.3 に示す。計算結果によれば、磁場に対して非線形で上昇しているという点で実験結果と一致する。しかしながら、磁場に対する上昇の絶対値は $B=45$ T で約 1 K であり、実験結果 (721 K \rightarrow 726 K) の 1/5 となった。これは、 $Mn_{1.08}Bi$ の E_M を小さく見積もった可能性が考えられる。低温相 MnBi の磁化は分子場計算でよく一致すると報告されている [8,9]。一方で、高温相 $Mn_{1.08}Bi$ の磁化の温度依存性は、純良な試料を得ることが困難であることから、報告によって様々な磁化の値が報告されている。さらに、 $Mn_{1.08}Bi$ が遍歴磁性の場合、磁化の値が分子場計算による見積もりからずれる可能性が考えられる。以上の理由から、 $Mn_{1.08}Bi$ の E_M が小さく見積もられたと考えられる。

以上の結果から、強磁性相である MnBi 相及び、 $Mn_{1.08}Bi$ 相の磁気エネルギー E_M を計算することで、磁場中の平衡状態図を再現できることがわかった。

5. まとめ

Bi-Mn 磁場中状態図を CALPHAD 法によって計算した。 $MnBi$ と $Mn_{1.08}Bi$ 相の E_M を計算し、磁場中ギブスエネルギーを見積もることで、実験結果をよく再

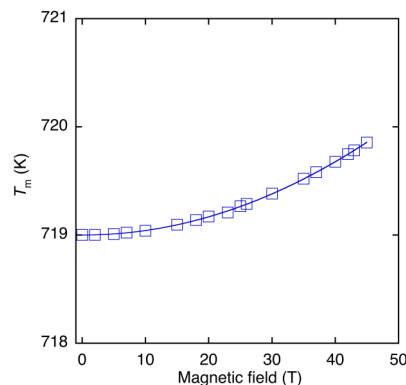


Fig.3 Magnetic field dependence of calculated T_m in magnetic fields up to 45 T. The solid line is a fitting by the quadratic curve.

現する磁場中状態図を得ることができた。また、 $B \leq 45$ T における T_t への磁場効果を再現することができた。計算状態図から見積もった T_m の磁場依存性は磁場中示差熱分析の結果とよく一致する。このことから、Bi-Mn 平衡状態図への磁場効果は、MnBi と $Mn_{1.08}Bi$ の E_M を見積もることで説明できることが明らかになった。本研究の成果は、材料における磁性相の磁気エネルギーを見積もり磁場中ギブスエネルギーを計算することで、磁場中の平衡状態図を精度よく見積もられることを示す。これは材料の平衡状態図への磁場効果が予測可能であること、さらに組成・温度・磁場を決めれば得られる組織状態も予測可能であること示唆している。

謝辞

本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費の助成を受けて行いました。本研究の一部は科研費 22360285 の助成を受けて行いました。

参考文献

- [1] T. Chen, J. Appl. Phys. 45 (1974) 2358.
- [2] K. Koyama, et al., J. Alloy. Comp. 509 (2011) L78.
- [3] 三井好古ら、強磁場超伝導材料研究センター 平成 22 年度年次報告書 pp. 131-133.
- [4] R. R. Heikes, Phys. Rev. 99 (1955) 446.
- [5] B. W. Roberts, Phys. Rev. 104 (1956) 607.
- [6] K. Oikawa, Y. Mitsui, K. Koyama, and K. Anzai, Mater. Trans. 52 (2011) 2032
- [7] 阿部太一 “材料設計計算工学 計算熱力学編” 内田老鶴圃 (2011).
- [8] B. A. Huberman and W. Sreifer, Phys. Rev. B 12, (1975) 2741.
- [9] K. Koyama et al. Mater. Trans. 48 (2007) 2414.