

MnGa 合金の磁性

Magnetic properties of MnGa alloys

富吉昇一*、植村康司*、高井茂希*、小田原大貴*、平岡耕一*

Shoichi Tomiyoshi*, Koji Uemura*, Shigeki Takai*, Hiroataka Odahar*, and Koichi Hiraoka*

Magnetic properties of ferromagnetic MnGa alloys with CuAuI type (δ -phase) and cubic γ -brass type (ζ -phase) have been investigated by magnetization and neutron diffraction measurements. The δ -phase stable in low temperature has a ferrimagnetic structure with spins along the c-axis, where spins of the excess Mn atom occupying the Ga site couple antiparallel to that of the regular Mn site. The magnetic moment determined at 4.2K is $2.5\mu_B/\text{Mn}$ for the regular site and $3.8\mu_B/\text{Mn}$ for the excess one. The ζ -phase which is stable in high temperature has been believed to be a simple ferromagnet, however, by neutron diffraction super lattice reflections with indices like $(1/2, 1/2, 1/2)$ were observed, indicating antiferromagnetic coupling of Mn moments with a unit cell doubling the a, b and c-axes. The magnetic moments participating this spin structure have a direction perpendicular to the [111] direction. Detailed spin structure has not been determined due to uncertain factors of the crystal structure.

Key word, MnGa alloy, ferromagnet, ferrimagnetic, magnetic structure

1. はじめに

Mn-Al 及び Mn-Ga の合金系では 1:1 組成の近傍で室温以上の高いキュリー温度を持つ強磁性相が出現する。Mn と色々な元素との組み合わせによる合金や金属間化合物はほとんどの場合反強磁性を示すのが普通であり、強磁性を示す例は非常に少なく、Mn-Al、Mn-Ga、MnBi 等が知られているだけである。

MnAl 合金では ϵ 相(CuAuI 型構造)といわれる低温相が強磁性を示すことが古くから知られており¹⁾、強い c-軸異方性を持つことから永久磁石として実用化されている。これまで使われてきた多くの磁石は一般にもろくて錆びやすいという致命的な欠陥を持つが、この磁石の特徴は金属加工、特に旋盤やドリル加工が可能なことであり、しかもこれまでの永久磁石に共通の錆びやすいという欠点が無いことである。そのような点から、高速モータのローターや精密な角度検出用エンコーダーなどとして使われている。

**松山市文京町3 愛媛大学工学部機能材料工学科

***Department of Materials Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Japan

原稿受理 平成16年10月29日

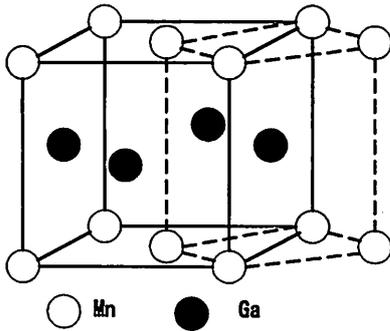


Fig. 1 CuAuI type crystal structure of the δ -MnGa alloy. Dotted lines show body center tetragonal cell.

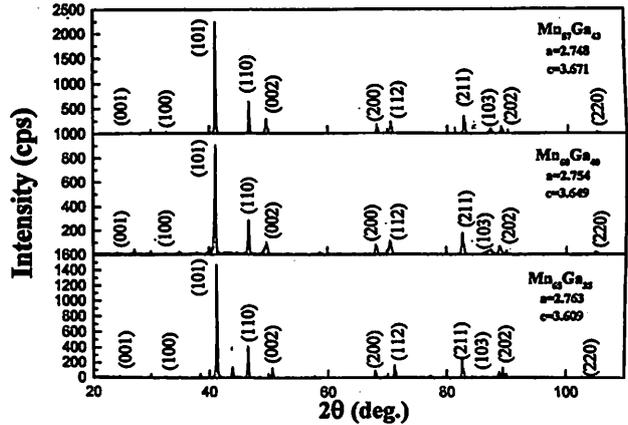


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of δ -phase MnGa alloys.

一方 Mn-Ga 合金でも CuAuI 型構造の低温相が存在し、MnAl と同じように c-軸異方性の強い強磁性を示すが、永久磁石としてよりも GaAs との相性が良いことから垂直磁化膜としての利用が考えられており、MnGa/GaAs/MnGa のエピタキシャル磁化膜の研究が盛んに行われている^[2,3]。しかし、Mn-Ga 系合金のそれぞれの相が示す磁性についての情報は不足しており、今後の発展のためにも各相の結晶構造と磁性についての基礎的な研究が必要である。

Mn-Ga 2 元系合金の 1:1 組成付近には強磁性を示す幾つかの合金相が存在する。Tsuboya らは 50-70at.%Mn の広い組成領域で CuAuI(正方晶)の規則格子構造持つ低温相が強い強磁性を示すことを示している^[4-7]。この相はキュリー温度 600K、磁気モーメント $1.7\mu_B$ /Mn を持ち、強い c-軸異方性を示す強磁性体であり^[6]、CuAuI 構造を持つ MnAl の低温相と色々な面でその磁気的性質が似ているという点で非常に興味深い。その結晶構造を Fig. 1 に示す。この強磁性相は 68at.%Mn までの広い組成領域を持ち、 η 相 (62at.%Mn) 及び δ 相(66at.%Mn)等と言われているが (この論文では δ 相と呼ぶことにする)、これらは全て CuAuI 構造を持ち、過剰な Mn 原子は Ga サイトに入ると考えられている。

この他に、高温相 (ζ 相) として立方晶 γ -brass 構造という単位胞に 52 個の原子をもつ非常に複雑な構造の相が存在し、キュリー温度は 210K で単純な強磁性であり、飽和磁化の値は 60emu/g と比較的大きな値を示すことが明らかにされている^[7]。

このように Mn-Ga 2 元系の 1:1 組成近傍には幾つかの強磁性相が存在し、これらは熱処理によりその磁性も変わってくるので結晶構造と磁性の関係を更に詳しく研究する必要がある。我々は 57at.%Mn から 65at.%Mn までの組成の低温相と高温相について、磁化測定と X 線回折及び中性子回折の実験を行いそれらの結晶構造と磁性について検討したのでその結果を報告する。

2. 実験結果

2.1 試料作成

本研究では MnGa の低温相 (δ 相) と高温相 (ζ 相) について 57at.%Mn、60at.%Mn、65at.%Mn の組成の試料を作製した。試料作製に用いた原料は純度 99.9% の電解 Mn と 99.9999% の粒状 Ga

であり、それぞれをアーク炉によりインゴットに溶解し、砕いて粉末にした後、アルミナタンマン管に入れ石英管に真空封入した後、それぞれの相に応じた熱処理を施した。

低温相の場合は真空封入した試料を 1100°C で 6 時間保持し、再度溶解後 580°C で 100 時間保持した後急冷した。このインゴットを再び粉末にし、400°C で 2 時間熱処理した後各測定に用いた。高温相は 1100°C から 850°C まで 20 時間で冷却し、850°C に 100 時間保持した後急冷し、粉末にして各測定に用いた。

2.2 低温相

低温相の X-線回折の結果を Fig. 2 に示す。X-線回折のパターンより明らかなように 57at.%Mn の組成には不純物がほとんど含まれていない。しかし、65at.%Mn では CuAuI 型の構造では指数付け出来ないピークが現れ、僅かではあるが不純物が含まれていることを示している。格子定数は体心正方晶とすると $a=2.748\text{\AA}$ 、 $c=3.671\text{\AA}$ であり Hasegawa らのデータとほぼ一致する⁶⁾。

57at.%Mn の組成の試料について中性子回折の測定を行った。中性子回折装置は、日本原子力研究所東海研究所の JRR-3M 原子炉に設置されている粉末中性子回折装置 HELMES であり、非常に分解能の良い計数効率の高い回折装置である。Fig.3 に室温で測定した粉末中性子回折の結果を示す。この試料では不純物又は他相の混入はほとんど無く、非常にきれいな中性子回折パターンが測定された。全てのピークは CuAuI 構造で指数付けできる。観測されたブラッグ反射には格子からの核反射と Mn モーメントによる磁気反射の両方が含まれている。(00 ℓ)反射は磁気モーメントの方向が反射面に垂直であるので磁気反射成分は無く核反射成分だけから成り立っている。(00 ℓ)反射が磁気反射成分を含まないことを利用すると、これらを基準にして核反射成分を計算することができ、従って、実験により得られたそれぞれの反射線について核反射成分を差し引き磁気成分を求め、磁気構造を決定することができる。Fig. 4 にスピン構造を仮定して得られた反射強度の実験値と計算値の比較を示す。観測強度と計算強度は測定した多くの指数の反射線について良く一致することを示している。この計算では Mn サイトは Mn 原子が 100% 占め、Ga サイトは 14% の Mn が Ga と入れ替わると仮定している。この解析結果から室温に於いて、Mn サイトの Mn の磁気モーメントは c-軸方向を向きお互いに強磁性に結合し、 $2.5\mu_B$ の磁気モーメントを

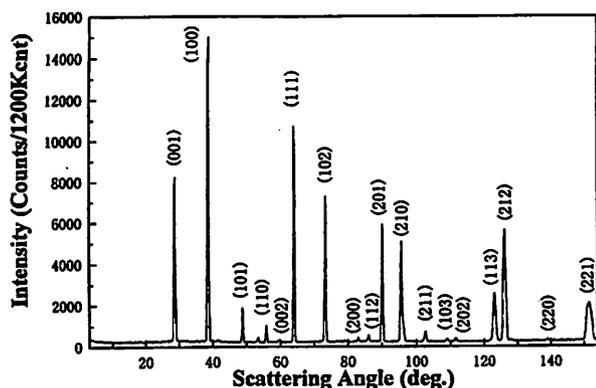


Fig. 3 Neutron diffraction pattern of δ -MnGa at 300K.

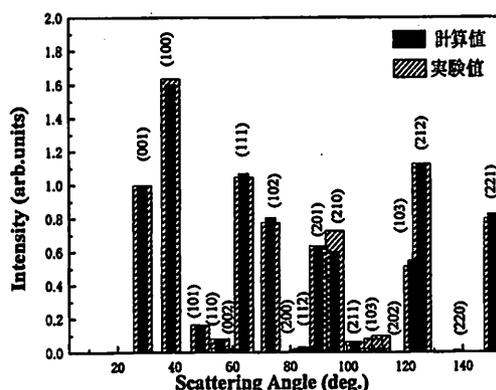


Fig. 4 Observed and calculated neutron intensities for δ -MnGa

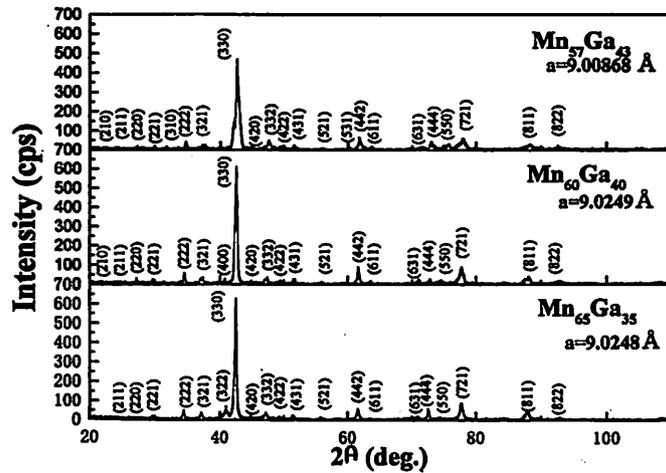


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of a high temperature phase of MnGa alloys.

もっていること、また、Ga サイトに入った Mn は Mn サイトの Mn モーメントと反平行に結合した反強磁性的な構造を取り、その Mn の磁気モーメントは $3.8\mu\text{B}$ であるとするとき、実験データとの一致が最も良いことが分かった。Ga サイトの Mn モーメントは反平行に入るの、強磁性を打ち消す方向に働き、body centered tetragonal の unit cell 当たりの磁気モーメントの大きさは、 $2.0\mu\text{B}/\text{cell}$ となり、これを Mn 当たりのモーメントに直すと $1.7\mu\text{B}/\text{Mn}$ となる。この値は Hasegawa らが磁化測定より求めた値とほぼ一致する^[6]。

次に低温相の磁化測定についてであるが、測定は試料振動型磁化測定装置 (VSM) を用いた。磁化の磁場依存性は大きなヒステリシスを示し、 $\text{Mn}_{57}\text{Ga}_{43}$ では $H_c=0.77\text{kOe}$ であるが Mn の増加と共に大きくなり、 $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$ では $H_c=2.07\text{kOe}$ となり、強い磁気異方性を示す。Mn の増加と共に H_c が大きくなるのは不純物の介在の効果によるものと思われる。

2.4 高温相

高温相では 850°C でアニールし急冷することにより得られ試料を用いて測定を行った。Fig. 5 に X 線回折の結果を示す。ここで示している指数は立方晶の Cu_3Al_4 型 ($P\bar{4}3m$) を仮定している^[6]。この 3 ケのパターンで不純物らしきピークはほとんど出ていないが $\text{Mn}_{60}\text{Ga}_{40}$ の組成で線幅が最も狭くなっており、この組成が γ -brass 相の組成に近いことを示している。

次に $\text{Mn}_{60}\text{Ga}_{40}$ の組成をもつ高温相の中性子回折パターンを Fig. 6、7 に示す。Fig. 6 は常磁性領域である 270K での測定であり、全ての反射線は核反射である。それぞれのピークが指数付けされているが、これは立方晶の γ -brass 型を仮定して格子定数として $a=9.025\text{\AA}$ を用いている。

次に 15K まで温度を下げ、強磁性にオーダーした状態で測定した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 6 と比較すれば明らかであるが、低温では、幾つかの新しい反射線が現れている。これらは $(1/2, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 3/2, 3/2)$ 等半整数で表される磁気反射であり、unit cell の a 軸、 b 軸、 c 軸をそれぞれ 2 倍にするような磁気的 unit cell をもつ spin 構造であることを示している。これまで γ -brass 型の高温相は単純な強磁性であると考えられ、従ってその場合には磁気反射は核反射に重なるか、unit cell を変えないで指数付け出来るかのどちらかであるが、このような super lattice の新しい磁気反射が現れるということは、これまで考えられていたような単純な強磁性ではなく反強磁性的な構造のフェリ磁性であることを示す。結晶構造が決まっていないのでどのような磁

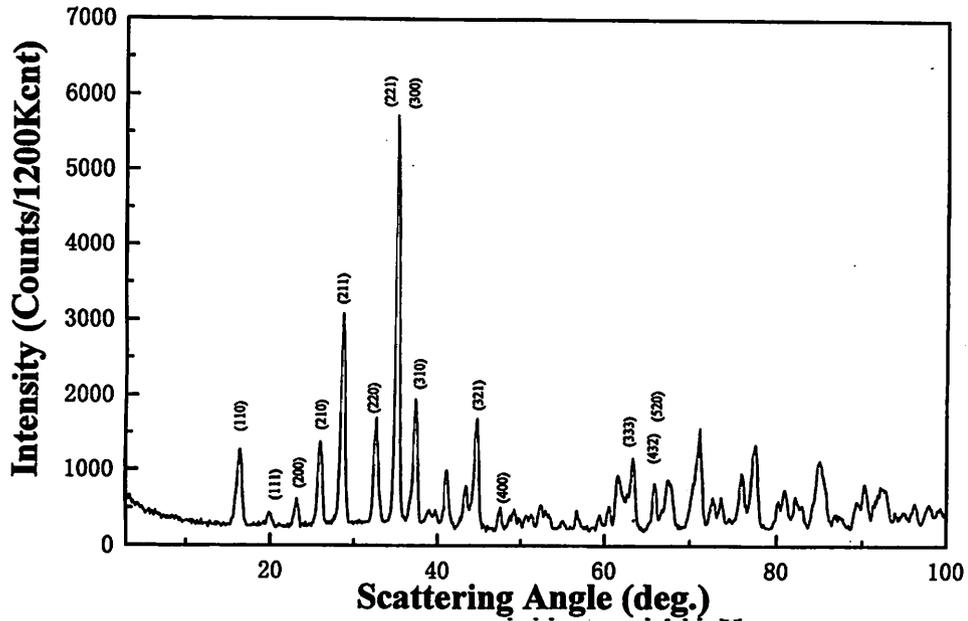


Fig. 6 Neutron diffraction pattern of $\text{Mn}_{57}\text{Ga}_{43}$ (high temperature phase) at 270K.

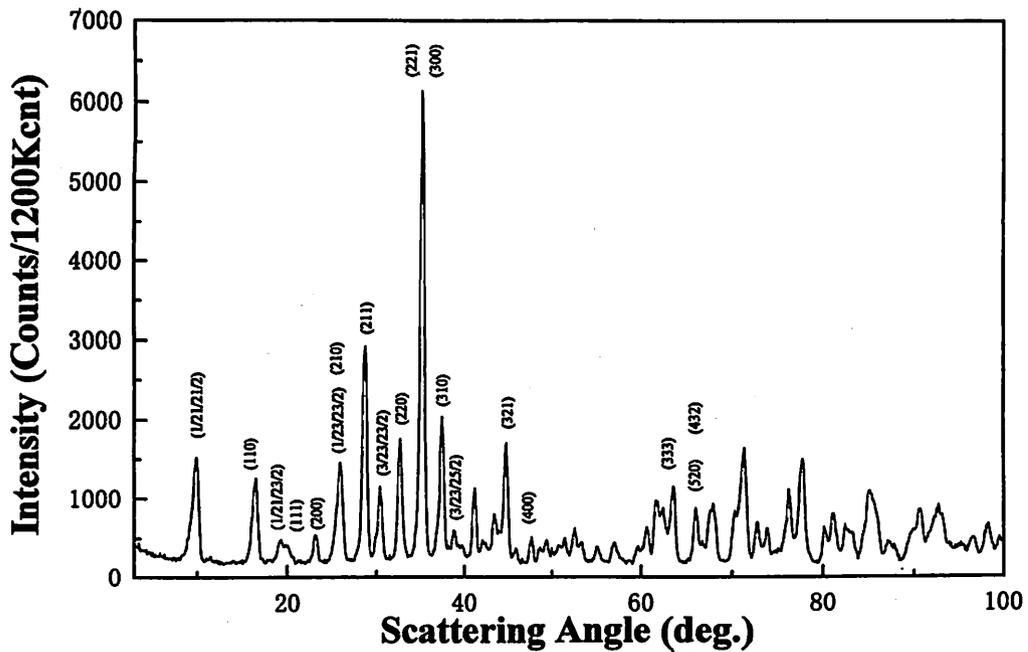


Fig. 7 Neutron diffraction pattern of $\text{Mn}_{57}\text{Ga}_{43}$ (high temperature phase) at 15K.

気構造かを計算することは出来ないが、いずれにしても a , b , c 軸をそれぞれ 2 倍にするような構造であることは間違いない。

次に磁気反射ピーク $(1/2, 1/2, 1/2)$ の積分強度の温度変化を Fig. 8 に示す。磁気反射は Brillouin 曲線に従う変化を示し、ほぼ 200K でその強度はゼロになる。この温度は磁化の温度変化から決定したキュリー温度 T_c にほぼ一致する^[7]。従ってこれまで強磁性と考えられていた MnGa の高温

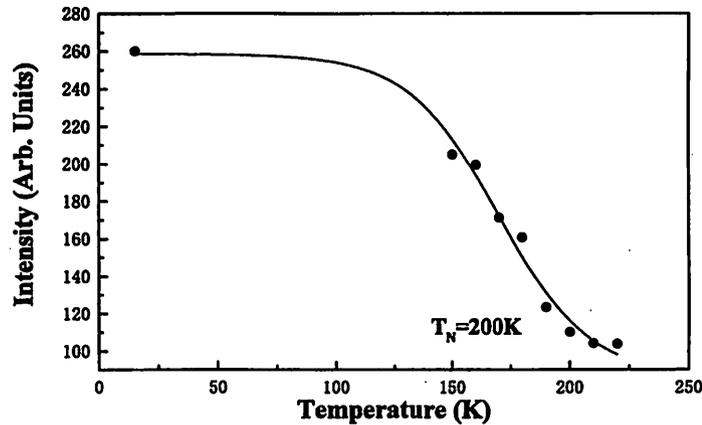


Fig. 8 Intensity of (1/2,1/2,1/2) peak as a function of temperature.

相は単純な構造ではなく反強磁性的構造を持つフェリ磁性で、その磁気転移点は強磁性キュリー温度と一致するものである。

このスピン構造の特徴はフェリ磁性であるにも関わらず、磁化測定で求めた飽和磁化の大きさが低温相の値とほぼ同じ 46.81emu/g であるということである。これは磁気構造として反平行スピンのあるにも関わらず飽和磁化の値が大きいこと、即ち打ち消し合わない磁気モーメントの大きさが大きいことを示している。

3. 議論

MnGa の低温相の磁気配列として、体心正方晶のコーナーサイトを占める Mn モーメントに対して Ga サイトに入った体心の Mn モーメントは反平行にカップルする構造であることが中性子回折データの解析から確認された。これは磁化測定の結果からも推定されていたことであるが、中性子回折は直接構造を決定できる手段であり、より確実性が増したと言える。中性子回折では Mn サイトの磁気モーメントは $2.5\mu_B/\text{Mn}$ であり、Ga サイトの Mn は $3.8\mu_B/\text{Mn}$ という結果が得られた。この値は Hasegawa らが磁化測定より得た値 $1.7\mu_B/\text{Mn}$ より遙かに大きな値であるが、フェリ配列であるとする強磁性成分としては $1.7\mu_B/\text{Mn}$ となり磁化測定の値に一致する⁶⁾。Sakuma はバンド理論より強磁性配列している Mn サイトの磁気モーメントは $2.51\mu_B/\text{Mn}$ という計算値を得ているが⁸⁾、これは中性子回折で得られた値によく一致する。また、Ga が持つ磁気モーメントとして $-0.09\mu_B$ の値を得ており、マイナスの磁気モーメントは Ga サイトに入った Mn モーメントが反平行にカップリングする可能性を示すものと思われる。

MnAl のスピン配列も MnGa と全く同じフェリ磁性的スピン配列であるといわれている。Mn モーメントの大きさもほぼ同じであり、スピン方向は c 軸方向で共に強い c 軸異方性を示す。このように MnGa と MnAl が磁氣的性質として多くの類似点を持っていることは非常に興味深い。MnAl では CuAuI 構造を安定化するためにカーボンを僅かに添加する必要があり、また、MnAl の低温相 (τ 相) は必ず六方晶の高温相 (ϵ 相) を経由しなければ生成されないという制約があるのに対して、MnGa では低温で直接生成することができ、しかも添加元素を必要としないので、薄膜磁性体としての利用には有利であると思われる。

次に高温相についてであるが、磁気反射として (1/2, 1/2, 1/2)、(3/2, 3/2, 3/2) 等と指数付けされ

る super lattice ピークが現れることが明らかになった。これらの磁気反射が大きな反射強度を持つピークとして現れることは、スピンは散乱ベクトルに垂直な方向にあること、即ち(111)面内を向いているかその面内に近い方向を向いていることを意味する。

次に半整数のピークが現れるのは a, b, c 軸をそれぞれ 2 倍にする super lattice cell を持つスピン構造になっていることである。代表的な例として MnO の反強磁性スピン構造がこのような磁気反射を示すことが知られている^[10]。MnO のスピン構造の特徴は、一つの(111)面上のスピンの方向を+とすると次の(111)面上のスピンは-となり、[111]方向に進むにつれて+-+-のようなスピン配列の super lattice 構造をとることである。MnGa の高温相もこれと同じように[111]方向に進んだときに、(111)面のスピンの配列が+-+-のように配列するスピン構造が予想される。しかし MnGa は MnO のような単純な反強磁性体ではなく、幾つかの Mn サイトすなわち異なった Mn モーメントからなる複雑な構造のフェリ磁性体であるので、そのスピン構造を推測することは現時点では難しい。

次に高温相の磁化測定の結果についてであるが、Mn₅₇Ga₄₃ の場合の飽和磁化の大きさは 46emu/g と反強磁性配列が予想されるフェリ磁性体としては大きな値を持つ。これは単純な強磁性に近い δ 相の値 45emu/g とほぼ同じ大きさである。 δ 相では 1.7 μ_B /Mn の磁気モーメントを持つが、これとほぼ同じ大きさの磁気モーメントが平行と反平行モーメントの差引きの結果として出てこなければならない。これはそれぞれのモーメントの大きさが低温相の場合に比較して大きいことを表している。次に興味ある問題はこのようなフェリ磁性体の場合逆帯磁率の温度変化が反強磁性的にならなければならないが、Tsuboya ら^[7]の測定によると単純な強磁性体に期待される温度変化を示していることである。この高温相は磁化測定では単純な強磁性的な振る舞いを示すが、一方中性子回折では反強磁性的な特徴を持つということで、両立しない実験結果であるので、そのような点からも矛盾しないスピン構造を考えることは非常に興味ある問題である。

最後に高温相の結晶構造の決定であるが γ -brass 型の Cu₅Zn₈ 構造 ($P\bar{4}3m$)^[9] を仮定して Fig. 6 の常磁性状態で測定した中性子回折パターンについて Rietvelt 解析を試みたが実験データとの一致の良い fitting には至らなかった。最近 Mn₃Ga₅ について単結晶を用いた X 線回折により γ -brass 構造が決定されており^[11]、これらを参考にすれば、Mn rich な高温相のパラメータも決定出来るかも知れない。いずれにしても結晶構造が決まらなければ磁気構造も決定出来ない。

4. 結論

- (1) CuAuI 型の高温相では Mn サイトの Mn の磁気モーメントは c 軸方向を向きお互いに強磁性に結合し、2.5 μ_B の磁気モーメントをもっていること、また、Ga サイトに入った Mn は Mn サイトの Mn モーメントと反平行に結合した反強磁性的な構造を取り、3.8 μ_B の磁気モーメントを持つことが明らかになった。
- (2) γ -brass 型の高温相は 200K に磁気転移点を持つフェリ磁性体であり、半整数の磁気反射 (1/2, 1/2, 1/2) 等が現れる。磁気反射強度は核反射並みの強い強度を持つので反強磁性配列に関与している磁気モーメントの大きさは大きい。また、スピンの方向はほぼ(111)面内にある。

5. 参 考 文 献

- [1] H. Kono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**(1958)1444.
- [2] W. Van Roy, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 711(1996).
- [3] H. Akinaga, et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 5345(1997)
- [4] I. Tsuboya and M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**,(1965)170.
- [5] M. Hasegawa and M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 465 (1965).
- [6] M. Hasegawa and M. Sugihara, *Rew. Electrical Communi. Laboratory* **16**, 605 (1968)
- [7] I. Tsuboya and M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1096 (1963).
- [8] A. Sakuma, *J. Mag. Mag. Materials* **187**,105(1998)
- [9] O. v. Heidenstam, A. Johansson and S. Westman, *Acta Chem. Scandinavica* **22**, 635 (1968).
- [10] G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford Univ. Press,1962
- [11] M. Boström and S. Hovmöller, *J. Solid State Chem.* **153**, 398 (2000).