

層状希土類化合物 $DyZn_3P_3$ の高温高圧下における合成過程その場観察

In situ observation of layered rare-earth compound $DyZn_3P_3$ under high pressure and high temperature

関根ちひろ*, 森英将, 佐藤雄也, 西村和也, 長内俊英, 中島良介
 室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1
 Chihiro SEKINE*, Hidemasa MORI, Yuya SATO, Kazuya NISHIMURA,
 Toshihide OSANAI and Ryosuke NAKAJIMA

Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

1 はじめに

強磁性体, 強誘電体, 強弾性体は, 「フェロイクス」と呼ばれており, 同一相中で, これらのうち少なくとも2つの性質を示す物質は「マルチフェロイクス」と呼ばれている。特に, 強磁性 (あるいは反強磁性) と強誘電性が共存するマルチフェロイクスは, ペロブスカイト型遷移金属酸化物 $TbMnO_3$ の磁気転移に伴う強誘電性と巨大な非線形電気磁気効果の発見 [1] を契機に, 磁場による電気分極制御や電場による磁化制御を可能とする新しいデバイスとしての応用が期待され, 近年, 多くの研究者の注目を集めている。マルチフェロイクスの多くは, 幾何学的なフラストレーションを伴う磁気構造を持つことが知られている。磁気フラストレート系では, 物質内部に大きく特異な磁気揺らぎが発生し, 異常な磁気秩序, メモリー効果のような特異な巨大応答が出現することが知られている。

一般系 RZn_3P_3 (R =希土類元素) で表される層状希土類化合物は, 六方晶系 $ScAl_3C_3$ 型構造 (空間群 $P6_3/mmc$) の結晶構造を持ち (図1), R 原子が二次元の三角格子を形成し, 磁気的なフラストレーションを示すことが期待される。この層状希土類化合物はフラックス法による単結晶の合成が報告されている [2]。しかし, フラックス法で得られる試料のサイズは非常に小さく, 一部の化合物を除いて RZn_3P_3 に関する物性はほとんど報告されていない。先行研究では, この結晶構造を持つ $CeZn_3P_3$ が半導体的な特性を持ち, 0.8 K で反強磁性転移を示すことが報告されている [3]。磁気転移温度が非常に低いことから, $CeZn_3P_3$ は磁気フラストレート系であると考えられる。高圧合成法は, 蒸気圧の大きく異なる元素 (例えば遷移金属元素とプニクトゲン元素) を密閉空間で, 目的物質の組成比どおりに反応させることが可能であり, バルク測定や中性子回折実験など, 各種物性測定に適した大きなサイズの試料を合成することが可能である。我々は, この系の系統的な研究を行うことを目的に, 高温高圧合成法により, 物性評価可能なサイズの RZn_3P_3 の試料合成を試みている。しかし, 予備的な合成実験 (クエンチ実験) では, RZn_3P_3 の相が合成できることは確認できたが,

単一相試料を得るには至っていない。 RZn_3P_3 の単一相試料の合成条件はきわめて狭いことが予想される。

そこで, 本研究では, 高温高圧下 X 線その場観察実験により, 層状希土類化合物 RZn_3P_3 の純良単一相試料を得るための最適な合成条件を決定することを目的とした。特に本研究では磁気フラストレート効果を調べるために, 大きな磁気モーメントを持つ Dy を含む $DyZn_3P_3$ に着目した。

2 実験

X 線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設のビームライン AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には, Dy, Zn, P の各元素粉末を 1:3:3 の比で混ぜた混合物を用いた。X 線回折実験には半導体検出器(SSD)と白色 X 線を用い, エネルギー分散法により行った。圧力 4.0 GPa, 温度 1200 °C までの範囲で, その場観察実験を行った。

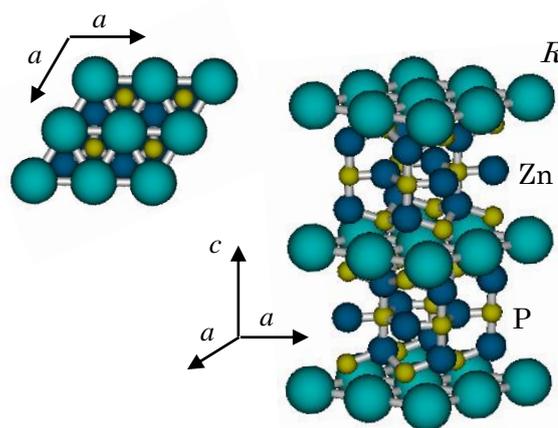


図1 RZn_3P_3 の (R =希土類元素) 結晶構造 (六方晶系 $ScAl_3C_3$ 型構造, 空間群 $P6_3/mmc$), R 原子が三角格子を形成

3 結果および考察

DyZn₃P₃ の最適合成条件を決定するために高温高压下 X 線その場観察実験を行った。出発物質として Dy, Zn, P の各元素粉末の混合物を用いた場合の圧力 4GPa における、室温から昇温過程の X 線回折パターンを図 2 に示す。室温 (25°C) では、Dy, Zn 単体の回折線と Dy の特性線が観測された。室温~900°C の範囲では出発物質である Dy, Zn の回折線のみが見られたが、900°C 以上で徐々に出発物質のピークが消失していき、920°C で目的物質である DyZn₃P₃ の回折線が観測された。また、少量の不純物 ZnP₂, DyZnPO の回折線が見られた。さらに加熱を続けると、990°C 付近で不純物相 Zn₃P₂ の回折線が現れ、これ以上の温度では、Zn₃P₂ の相が支配的となった。以上の実験結果より、不純物の成長を抑制し、DyZn₃P₃ の純良試料を得るための条件が、4 GPa では 980°C 付近であることを見出した。その場観察実験の結果を基に、大型プレスを用いた高温高压合成法 (クエンチ実験) により、DyZn₃P₃ の物性評価可能なサイズの試料が得られた。図 3 に得られた試料の粉末 X 線回折パターンを示す。少量の不純物相 (Zn₃P₂, DyZnPO) が見られるが比較的純良な試料であることが確認された。

4 まとめ

層状希土類化合物 DyZn₃P₃ の高温高压下の試料合成過程の X 線その場観察実験を行い、この化合物の最適合成条件を決定することができた。その場観察実験の結果を基に、物性評価可能なサイズの DyZn₃P₃ の純良な試料の合成に成功した。これにより、この物質の物性研究が可能となった。今後、得られた試料の磁化測定等を行い、磁気フラストレート効果を調べる予定である。

参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **426** (2003) 55
- [2] A. T. Nientiedt and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **146** (1999) 478.
- [3] A. Yamada *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215** (2010) 012031.

* sekine@mmm.muroran-it.ac.jp

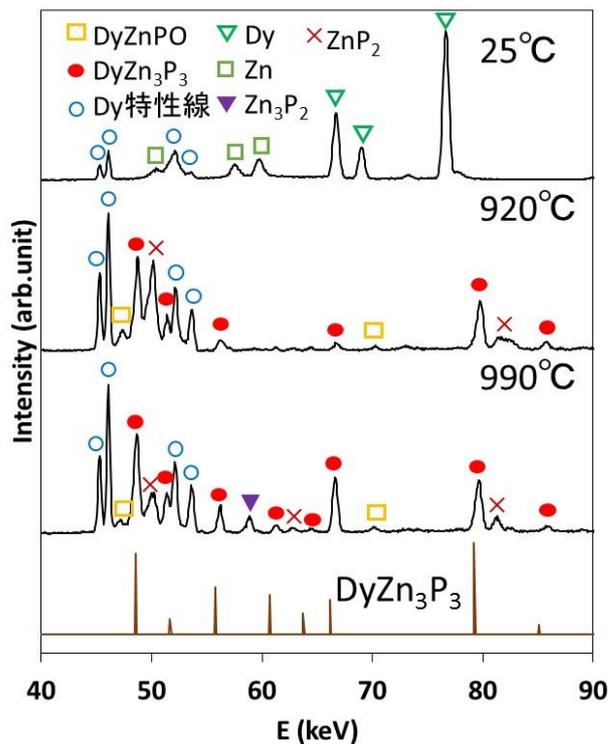


図 2 圧力 4 GPa における、出発物質 (Dy, Zn, P の各元素の混合物) の昇温過程の X 線回折パターン

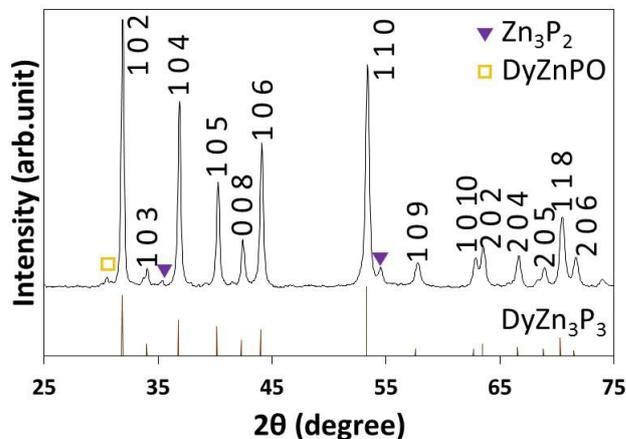


図 3 高压合成法で得られた DyZn₃P₃ の粉末 X 線回折パターン