

# 正方晶 Mn 合金の高圧下 X 線回折実験 X-ray diffraction experiments under high pressure in tetragonal Mn alloys

岡田宏成\*, 庄司雄大, 森谷一輝  
東北学院大学, 〒985-8537 宮城県多賀城市中央 1-13-1  
Hironari OKADA\*, Yudai SYOJI, and Kazuki MORIYA  
Tohoku Gakuin University, 1-13-1 Chuo, Tagajo, Miyagi, 985-8537, Japan

## 1 はじめに

現在、希少元素を含まない新しい磁性材料の開発が求められており、その中で正方晶をとる Mn 合金が注目を集めている。Mn-Ga 合金は  $L1_0$  構造をとる  $MnGa$  から  $D0_{22}$  構造をとる  $Mn_3Ga$  まで Mn 量を変化させることによって連続的に変化させることができ[1-3]、これらの正方晶構造が共に強い一軸磁気異方性を示すことから、スピントロニクス材料や永久磁石材料などの新しい磁性材料として期待されている。また、 $Mn_3Ga$  と同様に、 $Mn_3Ge$  においても  $D0_{22}$  構造や強い一軸磁気異方性が報告されている[4]。 $Mn_3Ga$  や  $Mn_3Ge$  がとる  $D0_{22}$  構造には、結晶学的に異なる 2 つの Mn サイトがあり、それらの磁気モーメントが互いに反平行に結合することにより、正味の磁化が小さいフェリ磁性を示す[5,6]。最近、この  $D0_{22}$  構造の結晶体積を膨張または収縮させることにより、Mn 間の磁気相互作用が変化し、新規な磁性相が出現することが理論的に示された[7]。しかしながら、 $Mn_3Ga$  の  $D0_{22}$  構造は準安定相であることから[8]、元素置換による結晶格子の膨張や収縮によって  $D0_{22}$  構造そのものが不安定化することが予想される。そこで本研究では、元素置換を行わずに結晶体積を収縮させる方法として高圧技術を採用し、高圧下の粉末 X 線回折実験を行うことで、正方晶 Mn 合金の格子収縮に伴う結晶構造特性や相安定性の評価を行った。

## 2 実験

高圧下粉末 X 線回折実験に用いた試料は  $D0_{22}$  構造をとる  $Mn_{2.8}Ga$ 、 $Mn_{3.09}Ge_{0.91}$  および  $L1_0$  構造をとる  $Mn_{2.0}Ga$  である。これらの試料はアーク溶解法により作製され、それぞれの最適温度にて熱処理を行うことにより、実験室系粉末 X 線回折実験によって単相試料であることを確認した。高圧下粉末 X 線回折実験は BL-18C にて行われ、室温のもと約 10 GPa までの圧力下で行われた。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを使用し、圧力媒体にはメタノール-エタノール混合溶液を用いた。また、発生圧力はルビー蛍光法にて評価した。本実験で用いた X 線のエネルギーは約 20 keV である。

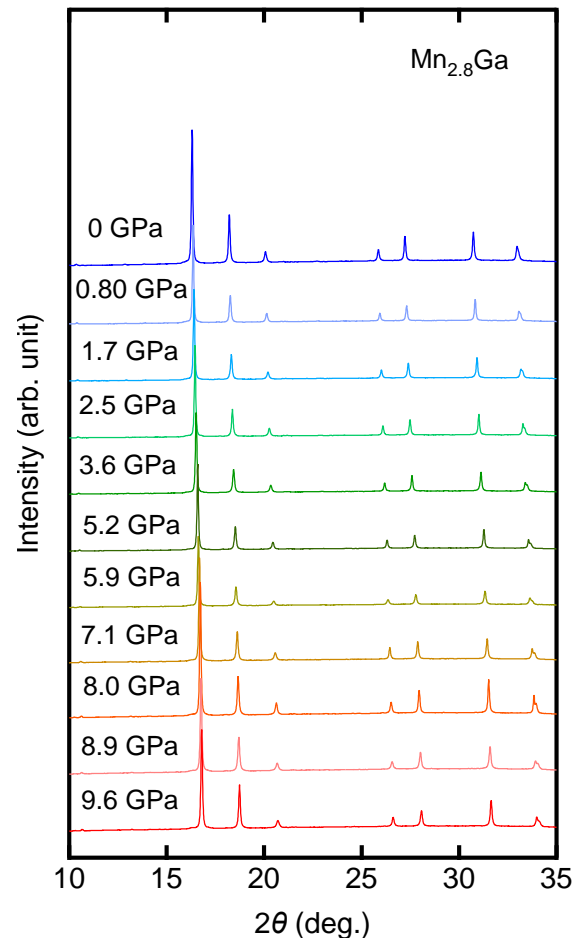


図 1  $Mn_{2.8}Ga$  の各圧力における粉末 X 線回折パターン。

## 3 結果および考察

図 1 に  $Mn_{2.8}Ga$  の各圧力下における粉末 X 線回折パターンを示す。常圧では、実験室系 X 線での結果と同様に、単相の  $D0_{22}$  構造の回折パターンが得られており、加圧することによって、回折ピークは低角側に単調にシフトしており、格子定数が低下しているのがわかる。その他には回折ピークに変化は見られず、新たな回折ピークも観測されないことから、9.6 GPa においても単相の  $D0_{22}$  構造が保たれていることがわかる。同構造の  $Mn_{3.09}Ge_{0.91}$  や  $L1_0$  構造の

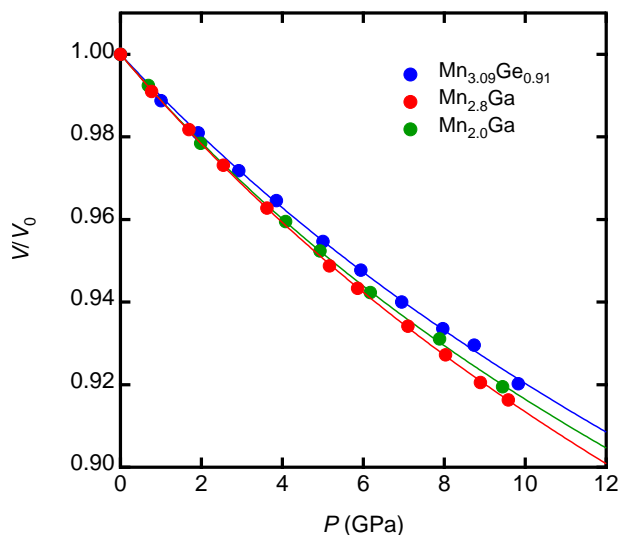


図2  $\text{Mn}_{3.09}\text{Ge}_{0.91}$ ,  $\text{Mn}_{2.8}\text{Ga}$  および  $\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}$  の室温における結晶体積  $V/V_0$  の圧力依存性。  $V_0$  は常圧での結晶体積であり，図中の実線は Murnaghan 方程式を用いたフィッティング曲線である。

$\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}$  においても，同様な結果が得られ，約 10 GPa まで各構造の単相状態が確認された。

図2に各試料の X 線回折パターンから算出した格子定数を用いて見積もった結晶体積  $V/V_0$  の圧力依存性を示す。ここで  $V_0$  は常圧での結晶体積である。結晶体積の圧力依存性はいずれの構造においても単調に減少しており，折れ曲がりや跳びなどは見られないことから，磁気構造の変化などは起きていないものと考えられる。D0<sub>22</sub> 構造に着目すると， $\text{Mn}_{2.8}\text{Ga}$  の方が  $\text{Mn}_{3.09}\text{Ge}_{0.91}$  よりも収縮しやすいように見えるが，その差はそれほどおおきくない。また，L1<sub>0</sub> 構造である  $\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}$  はそれらの中間にあり，ほぼ同等の圧縮特性であることを示している。図2中の実線で示すように Murnaghan 方程式

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{B_0'}{B_0}\right)^{-\frac{1}{B_0}}$$

を用いて結晶体積を解析した結果， $\text{Mn}_{3.09}\text{Ge}_{0.91}$  の 0 GPa での体積弾性率  $B_0 = 95$  GPa， $B_0$  の圧力変化  $B_0' = 5.5$  である， $\text{Mn}_{2.8}\text{Ga}$  の 0 GPa での体積弾性率  $B_0 = 86$  GPa， $B_0$  の圧力変化  $B_0' = 5.3$ ， $\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}$  の 0 GPa での体積弾性率  $B_0 = 86$  GPa， $B_0$  の圧力変化  $B_0' = 6.2$  であった。これらの値からも，本研究で実験に用いた 3 つの試料の圧縮特性はいずれも同等であり，10 GPa までの圧力範囲では，結晶構造や磁気構造の変化を示唆する挙動は見られず，常圧相が安定に存在していることがわかる。

#### 4 まとめ

強い一軸磁気異方性を示す正方晶 Mn 合金である D0<sub>22</sub> 型  $\text{Mn}_{2.8}\text{Ga}$ ， $\text{Mn}_{3.09}\text{Ge}_{0.91}$  および L1<sub>0</sub> 型  $\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}$  について，室温での高圧下粉末 X 線回折実験を行い，高圧下における相安定性や結晶構造特性を評価した。いずれの試料においても 10 GPa まで回折パターンに変化は見られず，常圧での構造が保たれていることが分かった。また，圧縮曲線は単調な変化を示すことから磁気構造の変化も起きていないと推測される。Murnaghan 方程式を用いた圧縮曲線の解析から，0 GPa における体積弾性率は約 90 GPa で，いずれの試料も同等な値を示すことが分かった。これらの結果から，10 GPa の圧力を用いることで約 8% の体積収縮を与えることが出来ることが確認できた。今後，軽元素などの元素置換により化学的に結晶体積を収縮させた試料に対して圧力を印加することにより，更に結晶体積を収縮させた状態を実現することができ，結晶構造や磁気構造の変化が期待される。

#### 参考文献

- [1] J. Winterlik *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 054406 (2008).
- [2] S. Mizukami *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 014416 (2012).
- [3] H. Okada *et al.*, *IEEE Trans. Mag.* **53**, 1000506 (2017).
- [4] H. Kurt *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132410 (2012).
- [5] E. Krén and G. Kádár, *Solid state Commun.* **8**, 1653 (1970).
- [6] G. Kádár and E. Krén, *Phys. Rev. B* **85**, 014416 (2012).
- [7] M. Tsujikawa and M. Shirai, unpublished.
- [8] K. Minakuchi *et al.*, *J. Alloys Compud.* **537**, 332 (2012).

hironari@mail.tohoku-gakuin.ac.jp