

福山大学 大学教育センター 大学教育論叢  
創刊号（2014 年度） 2015 年 3 月発行

## 強磁性および二重ラセン磁性相 $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ の NMR

地主弘幸      筒本和広      三谷康夫      瀬島紀夫



# 強磁性および二重ラセン磁性相 $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ の NMR

地主弘幸\* 筒本和広\*\* 三谷康夫\*\*\* 瀬島紀夫\*\*\*\*

NMR Study of  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  in Ferromagnetic and Double Helical Magnetic Phase

Hiroyuki JINUSHI\* Kazuhiro TSUTSUMOTO\*\* Yasuo MITANI\*\*\*  
Norio SESHIMA\*\*\*\*

## ABSTRACT

Zero-field NMR has been observed at 4.2 K and 77 K in the mixed compounds  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0 \leq t \leq 0.38$ ). In the ferromagnetic NiAs-type phase of MnAs at 4.2 K, quadrupolar split  $^{55}\text{Mn}$  and  $^{75}\text{As}$  NMR are observed at 236 and 208 MHz, respectively. Above the composition  $t=0.10$  of  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ , another NMR line is observed in the region from about 165 to 210 MHz and is assigned to the  $^{55}\text{Mn}$  and  $^{75}\text{As}$  NMR in the double helical magnetic state of MnP-type phase. It suggests that the Mn spins in MnP-type phase take the value close to a low spin state.

キーワード :  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ 、核磁気共鳴、NiAs ⇄ MnP 型相転移、二重ラセン

Keywords :  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ , Nuclear Magnetic Resonance, NiAs ⇄ MnP-Type Phase Transition, Double Helix

## 1. はじめに

3d 遷移金属元素(M)とプニコゲン元素(X=P, As, Sb, Bi)の金属間化合物は興味深い磁性を示すものが多く、長年にわたり、実験と理論の両面から研究が続けられている<sup>1-2)</sup>。

モノプニクタイト(MX タイプの化合物)およびその混晶系は主として、六方晶 NiAs (B8<sub>1</sub>) 型か斜方晶 MnP (B31) 型の結晶構造をとることが知られている。MnP 型構造は、六方晶 NiAs 型構造がわずかに斜方晶に歪み、M および X 原子の位置が六方晶の格子点から少し変位した構造である<sup>2)</sup>。MnAs は、低温側では NiAs 型構造をとり、Mn 磁気モーメント  $\mu_{\text{Mn}} = 3.4 \mu_{\text{B}}$  の強磁性体である。温度上昇過程ではキュリー点  $T_{\text{C}} = 318 \text{ K}$  で常磁性に移るとともに MnP 型構造へと 1 次転移する。温度 398 K 以上では、再び NiAs 型構造に戻る<sup>3-5)</sup>。約 4 kbar 以上の圧力下では、MnP 型構造が安定になる。約 230 K の温度以下では、加圧による NiAs 型から MnP 型構造への転移に伴って MnAs は強磁性から、 $\mu_{\text{Mn}} = 1.3 \mu_{\text{B}}$  の二重ラセン(double helix)のスピンの配列をもつ磁気構造へ変わる<sup>6-8)</sup>。CrAs は、低温側では MnP 型構造をとり、二重ラセンの磁気構造を示し、Cr 磁気モーメント  $\mu_{\text{Cr}} = 1.7 \mu_{\text{B}}$  である。CrAs は、温度上昇過程ではネール点  $T_{\text{N}} = 272 \text{ K}$  において 1 次転移で常磁性へと移り、温度 1180 K 以上では NiAs 型へと結晶

---

\*大学教育センター准教授 \*\*経済学部経済学科 \*\*\*工学部スマートシステム学科 \*\*\*\*共同利用センター

構造を変える<sup>1,9)</sup>。

MnAs の Mn を一部 Cr に置換した擬二元系すなわち MnAs と CrAs の混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  は、温度、組成  $t$  によって結晶構造と磁気構造が複雑に変化する。図 1 に、混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  における結晶および磁気構造の温度-組成状態図を示す<sup>1,10)</sup>。この混晶系の低温側には、3つの異なる磁性相が存在する。組成  $0 \leq t < 0.08$  では NiAs 型構造をとり、強磁性を示す。組成  $0.08 < t \leq 1$  では MnP 型構造をとり、二重ラセンの磁気構造を示す。この領域は組成  $t=0.385$  付近を境界として、二重ラセンを形成するスピンの伝搬ベクトル(propagation vector)の向きが異なる Mn-rich 側の ha 相と Cr-rich 側の hc 相、2つの磁性相に分かれている<sup>11-12)</sup>。混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  の全組成において、常磁性への転移点以上の温度では MnP 型構造をとり、より高温側では NiAs 型へと結晶構造を変える。

Mn モノプニクタイト  $\text{MnX}$  やその混晶系  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  では、その磁性を担う Mn 磁気モーメント  $\mu_{\text{Mn}}$  が、NiAs 型構造をとる場合は高スピン状態 (high spin state,  $S=2$ )、MnP 型構造をとる場合は低スピン状態 (low spin state,  $S=1$ ) または両方の中間状態に対応する値を示すことが報告されている<sup>1-2)</sup>。

本研究では、混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  の電子状態についての知見を深めることを目的として、組成範囲  $0 \leq t \leq 0.38$  の試料を作製し、零磁場での核磁気共鳴(NMR)を測定した。

## 2. 試料作製および実験方法

$\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $t=0, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.38$ )

試料の作製には、純度 99.99 %の Mn、99.99 %の Cr、99.9999 %の As を使用した。試料は、各組成の混合物をアルミナ製タンマン管に入れた上で石英管に真空封入し、電気炉に挿入してゆっくりと温度を上げ、600℃で 5 日保持して反応させた後、1000 ~ 1100℃で 1~3 日間溶解して作製した。NMR 測定は、自動化されたコヒーレント型広帯域零磁場 NMR 装置<sup>13)</sup>を用い、スピンエコー法によって行った。

## 3. 実験結果および考察

図 1 の状態図に示したように、混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  における Mn-rich 側組成  $0 \leq t \leq 0.38$  は、NiAs 型構造をとり強磁性を示す NiAs 型強磁性相と MnP 型構造をとり二重ラセンの磁気構造を示す MnP 型二重ラセン磁性 ha 相が存在する組成範囲に該当する。磁気構造の変化を伴う NiAs 型 ⇌ MnP 型構造相転移は 1 次転移であり、その境界となる組成範囲  $0.05 \leq t \leq 0.08$  はヒステリシス領域になっている<sup>10)</sup>。

図 2 に、温度 4.2 K および 77 K における  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0 \leq t \leq 0.38$ ) の零磁場 NMR スペクトルの測定結果を示す。NiAs 型構造をとり、強磁性を示す MnAs ( $t=0$ ) の 4.2 K における測定結果では、 $^{55}\text{Mn}$  ( $I=5/2$ ) および  $^{75}\text{As}$  ( $I=3/2$ ) の NMR 線が 236MHz および 208MHz 付近に観測される。それぞれ 5 本および 3 本に核四重極分裂している。 $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  における組成  $t=0.03$  および 0.05 の試料では、Mn の一部を Cr に置換したことによって  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の核四重極分裂が見かけ上不鮮明になっているが、MnAs とほぼ等しい周波数で NMR 線が観測される。これは、組成  $t=0.03$  および 0.05 の試料が MnAs と同様に、NiAs 型構造を保ち強磁性

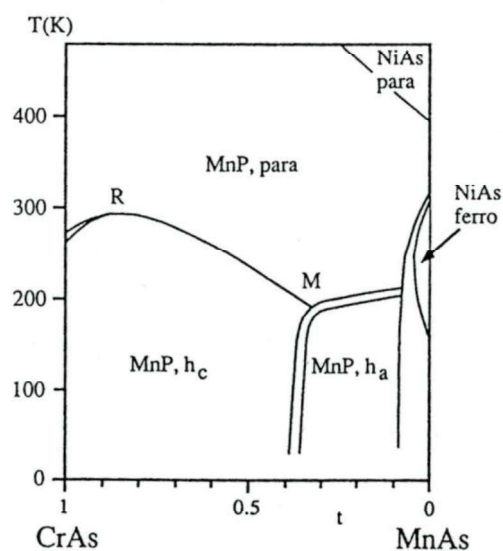


図 1 混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  における結晶および磁気構造の温度  $T$ -組成  $t$  状態図<sup>1)</sup>

を維持していることを示している。77 K における測定結果では温度の上昇を反映して、 $\text{MnAs}$  では  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の NMR 線が 235 MHz および 205 MHz と、4.2 K での結果に比べて低周波数側にシフトしている。温度の上昇に伴う NMR 周波数のシフトを除けば、組成範囲  $0 \leq t \leq 0.05$  の測定結果は、温度 4.2 K と 77 K で状況にほぼ変わりはない。

これに対して、組成  $t=0.10$  の試料の測定結果においては、77 K では  $\text{NiAs}$  型強磁性相の NMR 線に加えて、より低周波数側に新たな NMR 線が観測される。組成  $t=0.20$  および 0.38 の試料の測定結果では、温度 4.2 K と 77 K いずれの場合でも  $\text{NiAs}$  型強磁性相の NMR 線は消失し、これに替わって約 165 ~ 210 MHz の周波数範囲に  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  NMR が重なり合った新たな NMR 線が観測される。これらの測定結果は、組成  $t \geq 0.10$  では  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  の結晶構造が  $\text{NiAs}$  型から  $\text{MnP}$  型へ転移し、これに伴って磁気構造も強磁性から二重ラセンの磁気構造に変化することを示すものである。組成  $t=0.10$  の試料における  $\text{NiAs}$  型強磁性相と  $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性 ha 相の NMR 線の共存は、この組成がヒステリシス領域となる  $\text{NiAs}$  型と  $\text{MnP}$  型構造の境界組成範囲  $0.05 \leq t \leq 0.08$  の直近にあり、微視的な組成の不均一に起因するものと考えられる。二重ラセン磁性 ha 相に比較して強磁性相の NMR 信号が相対的に強いため、測定方法上、強磁性相成分由来の NMR 線が二重ラセン磁性相成分由来の NMR 線に比べて実際の組成分布以上に、測定結果に見かけ上大きく反映されることを避けられない。これが NMR 測定の結果に及ぼす影響は低温になるほど顕著になる。図 2 に示した組成  $t=0.10$  での測定結果では判然としないが、温度 4.2 K においても、強磁性相成分由来の NMR 線に比べると微弱ではあるが、二重ラセン磁性相成分由来の NMR 線が同時に観測されることを確認している。

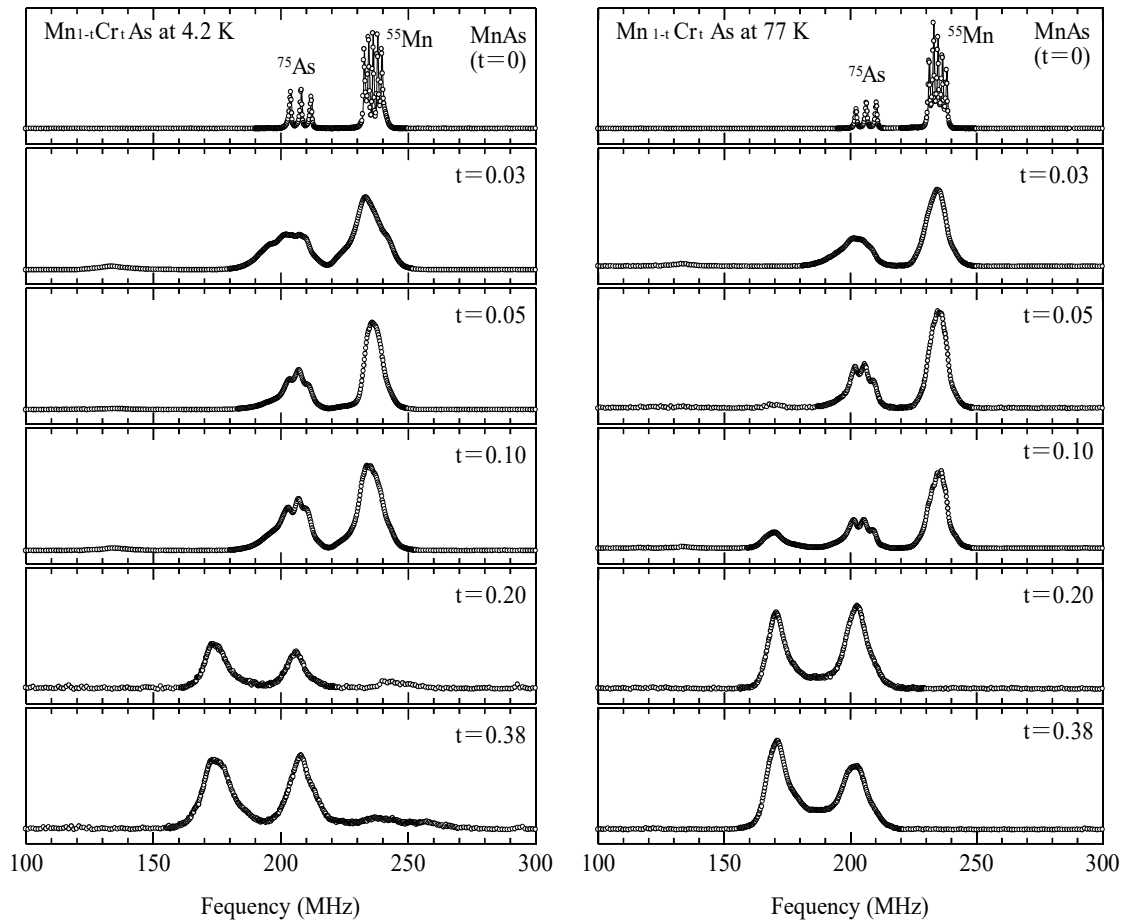


図 2 温度 4.2 K および 77 K における混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0 \leq t \leq 0.38$ ) の零磁場 NMR スペクトル

混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  において、 $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性  $ha$  相における  $^{55}\text{Mn}$  NMR 周波数が  $\text{NiAs}$  型強磁性相に比べて明確に低い値を示すという測定結果は、 $\text{Mn}$  モノプニクタイトおよびその混晶系における  $\text{Mn}$  磁気モーメント  $\mu_{\text{Mn}}$  が、 $\text{NiAs}$  型構造をとる場合は高スピン状態 ( $S=2$ )、 $\text{MnP}$  型構造をとる場合は低スピン状態 ( $S=1$ ) または両方の中間状態に対応する値を示すという従来の実験的事実<sup>1-2)</sup>と整合するものである。

高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の混晶系  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  は、 $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  と同じく  $\text{NiAs}$  型強磁性  $\rightleftharpoons \text{MnP}$  型二重ラセン磁性転移を示す。 $\text{MnAs}$  では、約 4 kbar 以上の圧力下において低温側で  $\text{MnP}$  型構造が安定になり、二重ラセンの磁気構造を示す<sup>6-8)</sup>。混晶系  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  も、わずかな置換量  $x \approx 0.03$  で低温側では結晶構造が  $\text{NiAs}$  型から  $\text{MnP}$  型へ転移し、組成  $x > 0.03$  では  $\text{MnP}$  型構造が安定化して二重ラセンの磁気構造を示す<sup>14-15)</sup>。著者らは過去に、高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の混晶系  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  について零磁場 NMR 測定を行い、 $\text{NiAs}$  型強磁性  $\rightleftharpoons \text{MnP}$  型二重ラセン磁性転移の前後で、 $^{55}\text{Mn}$  NMR 周波数が大きく変化することを確認している<sup>16)</sup>。高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の混晶系  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  と  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  の物性には類似する点も多いが、 $\text{MnAs}$  の磁性を担う  $\text{Mn}$  を  $\text{Cr}$  で置換する混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  では、混晶系が 2 種類の 3d 遷移金属を含むことになり、それが電子状態ひいては磁性に及ぼす影響はより複雑なものになると考えられる。図 3 に、温度 77 K における 4.4 kbar の圧力下の  $\text{MnAs}$ 、常圧下の  $\text{MnAs}_{0.96}\text{P}_{0.04}$  ( $x=0.04$ ) および  $\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{As}$  ( $t=0.20$ ) の零磁場 NMR 測定結果を併せて示す。 $\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{As}$  は、図 2 と同一のデータを比較対照のために再掲示している。すべて  $\text{MnP}$  型構造をとり二重ラセン磁性を示す領域における測定結果である。

4.4 kbar の圧力下の  $\text{MnAs}$  は常圧下とは異なり、160 MHz 付近に  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の NMR 線が重なり合って観測される。常圧下の強磁性  $\text{NiAs}$  型相での核四重極分裂した NMR 波形が、高圧下では  $\text{MnP}$  型構造を反映して、核四重極と異方的超微細相互作用による非対称な幅広い波形に変わっている<sup>17-18)</sup>。 $\text{MnAs}_{0.96}\text{P}_{0.04}$  でも、160 MHz 付近に  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の NMR 線が重なり合ったブロードな NMR 線が観測され<sup>16)</sup>、2 つの測定結果には明らかな類似性が見られる。 $\text{MnAs}$  の  $\text{As}$  の一部をより原子半径の小さい  $\text{P}$  に置換するという化学的手法 (chemical pressure) は、 $\text{MnAs}$  を物理的に加圧する場合と同様な効果を得ることが期待される。これらの測定結果は、高圧下の  $\text{MnAs}$  と常圧下の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  双方の  $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性相における  $\text{Mn}$  の電子状態が高い類似性をもつことを示唆している。

一方、 $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性  $ha$  相領域の  $\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{As}$  では、 $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の NMR 線が重なり合った NMR 線が上記 2 種の試料より高周波数側の約 165 ~ 210 MHz の範囲に観測される。 $\text{Cr}$  は  $\text{Mn}$  より金属原子の有効半径が小さいため、 $\text{MnAs}$  の  $\text{Mn}$  部分を  $\text{Cr}$  で置換することは  $\text{As}$  部分の  $\text{P}$  による置換と同様の chemical pressure 効果が期待できる。ただし、磁性を担う  $\text{Mn}$  を別種の 3d 遷移金属  $\text{Cr}$  で置換することは、混晶系の結晶格子を収縮させる効果のみに止まらず、混晶系が 2 種類の 3d 遷移金属を含むという新たな変動的要素をもち込むことになる。これら NMR 測定結果の差異は同じ  $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性相といえども、 $ha$  相の  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  と高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  では明らかに、電子構造に違いがあることを示すものと考えられる。

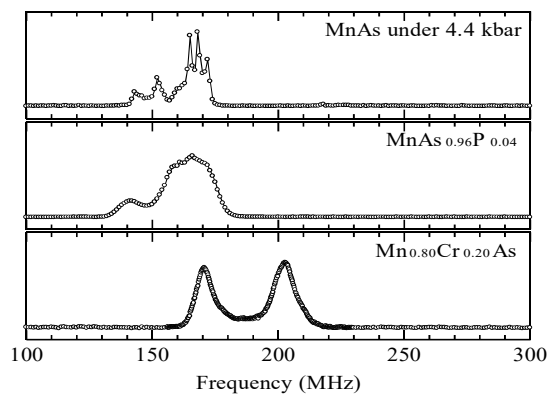


図 3 温度 77 K における 4.4 kbar の圧力下の  $\text{MnAs}$ 、常圧下の  $\text{MnAs}_{0.96}\text{P}_{0.04}$  および  $\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{As}$  の零磁場 NMR スペクトル

#### 4. まとめ

混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0 \leq t \leq 0.38$ ) の電子状態についての知見を深めることを目的として、常圧下で温度 4.2 K および 77 K において零磁場 NMR 測定を行った。その結果を、以前に行った高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  の零磁場 NMR 測定の結果との比較も交えて検討した。

常圧下の  $\text{MnAs}$  の温度 4.2 K における NMR 測定の結果では、 $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  の NMR 線が 236 MHz および 208 MHz 付近に観測される。混晶系  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  において、 $\text{MnAs}$  と同じく  $\text{NiAs}$  型構造をとり強磁性を示す組成域  $t \leq 0.05$  の試料では、 $\text{MnAs}$  とほぼ等しい周波数で NMR 線が観測される。これに対して、 $\text{MnP}$  型構造をとる二重ラセン磁性  $ha$  相に該当する組成域  $0.10 \leq t \leq 0.38$  の試料では、165 ~ 210 MHz の周波数範囲に  $^{55}\text{Mn}$  および  $^{75}\text{As}$  NMR が重なり合った新たな NMR 線が観測される。 $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性  $ha$  相における  $^{55}\text{Mn}$  NMR 周波数が  $\text{NiAs}$  型強磁性相に比べて低い値を示すという測定結果は、 $\text{Mn}$  モノプニクタイトの  $\text{Mn}$  磁気モーメント  $\mu_{\text{Mn}}$  が、 $\text{NiAs}$  型構造をとる場合は高スピン状態 ( $S=2$ )、 $\text{MnP}$  型構造をとる場合は低スピン状態 ( $S=1$ ) または両方の中間状態に対応する値を示すという従来の実験的事実と整合するものである。

約 4 kbar 以上の圧力下の  $\text{MnAs}$ <sup>6-8)</sup> および常圧下の組成  $x \geq 0.03$  の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ <sup>14-15)</sup> は、組成  $t > 0.08$  の  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ <sup>1, 10)</sup> と同じく、 $\text{MnP}$  型構造とり二重ラセン磁性を示す。これら 2 種の温度 77 K における NMR 測定結果では、双方とも  $^{55}\text{Mn}$  NMR が 160 MHz 付近に観測される。今回測定した組成域  $0.10 \leq t \leq 0.38$  の  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  とは明らかに  $^{55}\text{Mn}$  NMR 周波数が異なっており、同じ  $\text{MnP}$  型二重ラセン磁性相といえども、 $ha$  相の  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  と高圧下の  $\text{MnAs}$  および常圧下の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  では明らかに、電子構造に違いがあることを示すものと考えられる。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、有益なご助言をいただいた前福山大学教授、檜原忠幹先生に心より感謝いたします。本研究で用いた NMR 測定装置の製作者であり、共同研究者であった故笠松義隆先生の生前のご厚情に心から感謝するとともに、改めて哀悼の意を表します。

#### 参考文献

- 1) K. H. J. Buschow Ed., *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 6, North Holland, 1991.
- 2) 望月和子, 井門秀秋, 伊藤忠栄, 森藤雅人 『金属間化合物の電子構造と磁性—3d-pnictides を中心として—』 大学教育出版, 2007 年.
- 3) A. Zieba, K. Selte, A. Kjekshus and A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand. A* **32**, 173 (1978).
- 4) A. Zieba, Y. Shapira and S. Foner, *Phys. Lett. A* **91**, 243 (1982).
- 5) H. Ido, *J. Appl. Phys.* **57**, 3247 (1985).
- 6) A. F. Andresen, H. Fjellvåg and B. Lebech, *J. Magn. Magn. Mater.* **43**, 158 (1984).
- 7) N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).
- 8) A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 79 (1987).
- 9) H. Ido, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 205 (1987).
- 10) H. Fjellvåg and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand. A* **39**, 671 (1985).
- 11) N. Kazama and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1319 (1971).

- 12) A. F. Andresen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus and B. Lebech, *J. Magn. Magn. Mater.* **62**, 247 (1986).
- 13) 笠松義隆, 小島健一, 『広島大学低温センターだより』, No.12, 12 (2002).
- 14) H. Fjellvåg, A. Kjekshus and A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand. A* **38**, 711 (1984).
- 15) H. Fjellvåg, A. Kjekshus and S. Stølen, *J. Solid State Chem.* **64**, 123 (1986).
- 16) 地主弘幸, 三谷康夫, 筒本和広, 瀬島紀夫, 『福山大学工学部紀要』, No.36, 55 (2013).
- 17) H. Yoshie and T. Hihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 427 (1976).
- 18) H. Jinushi, Y. Kasamatsu, K. Hiraoka and T. Hihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e587 (2004).