

福山大学 大学教育センター 大学教育論叢
第2号 (2015年度) 2016年3月発行

$\text{Mn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{As}$ の高圧下 NMR

地主弘幸 三谷康夫 筒本和広 瀬島紀夫

Mn_{0.97}Cr_{0.03}As の高圧下 NMR

地主 弘幸* 三谷 康夫** 筒本 和広*** 瀬島 紀夫****

NMR Study of Mn_{0.97}Cr_{0.03}As under High Pressure

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

ABSTRACT

Mn_{0.97}Cr_{0.03}As below about 300 K under atmospheric pressure has a NiAs-type structure and is ferromagnetic. Its zero-field NMR has been observed at 4.2 K and 77 K as a function of pressure. Under atmospheric pressure at 4.2 K, ⁵⁵Mn and ⁷⁵As NMR are observed at 236 and 208 MHz, respectively. Above approximately 4 kbar at 4.2 K and 77 K, a broad NMR line, where ⁵⁵Mn NMR overlaps with ⁷⁵As NMR, is observed within the region from 140 to 200 MHz and assigned to the double helical magnetic MnP-type phase induced by applying pressure. It suggests that the Mn spins in Mn_{0.97}Cr_{0.03}As take the value nearly close to a low spin state in MnP-type phase under high pressure.

キーワード : Mn_{0.97}Cr_{0.03}As, 核磁気共鳴 (NMR), NiAs ⇌ MnP 型相転移, 高圧

Keywords: Mn_{0.97}Cr_{0.03}As, Nuclear Magnetic Resonance, NiAs ⇌ MnP-Type Phase Transition, High Pressure

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 MX 型金属間化合物 (3d-モノプニクタイト) およびその混晶系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^{1,2)}。

3d-モノプニクタイトは主として、六方晶 NiAs 型 (B8₁ 型) か斜方晶 MnP 型 (B31 型) の結晶構造をとることが知られている。MnAs は、低温側では NiAs 型構造をとる 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³⁻⁵⁾。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) のスピン配列をもつ磁気構造へと変わる⁶⁻⁸⁾。CrAs は、低温側では MnP 型構造をとり、二重ラセン磁性を示し、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 型へと結晶構造を変える^{1,9)}。

MnAs と CrAs の混晶系 Mn_{1-t}Cr_tAs は、温度、Cr 組成 t によって結晶構造と磁気構造が複雑に変化する^{1,10)}。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、二重ラセン磁性を示す。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^{11, 12)}。混晶系 $Mn_{1-t}Cr_tAs$ は全組成において、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 MnX やその混晶系では、その磁性を担う Mn 磁気モーメント μ_{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^{1, 2)}。著者らは、混晶系 $Mn_{1-t}Cr_tAs$ の電子状態についての知見を深めることを目的とし、Cr 組成範囲 $0 \leq t \leq 0.38$ の試料を製作して常圧下における零磁場 NMR の測定を行い、上記の報告と整合する結果を得た¹³⁾。

本研究では前報に引き続き、常圧下では NiAs 型構造をとり強磁性を示す $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ (Cr 組成 $t=0.03$) の高圧下における電子状態ひいてはその磁性を調べることを目的として、高圧下での零磁場 NMR 測定を行った。

2. 試料作製および実験方法

$Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0 \leq t \leq 0.38$) 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、組成どおりに調合した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°C で 5 日保持して反応させた後、1000~1100°C で 1~3 日間溶解することによって作製した。

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¹⁴⁾を用いて、スピンエコー法により行った。高静水圧の発生には、クランプ式圧力発生容器を使用し、容器内の圧力は測定試料とともに挿入した fcc Co の ⁵⁹Co NMR 周波数の圧力依存性に基づいた圧力ゲージによって求めた¹⁵⁾。

3. 実験結果および考察

常圧下の MnAs は、低温側では NiAs 型構造をとる強磁性体(NiAs 型強磁性相)である。Mn の一部を Cr で置換した混晶系 $Mn_{1-t}Cr_tAs$ では Cr 組成 $t=0.08$ 近傍で NiAs ⇌ MnP 型構造相転移が生じ、それ以上の Cr 組成 $t > 0.08$ では磁気構造も強磁性から二重ラセン磁性(MnP 型二重ラセン磁性相)へと変化する。

図 1 に、常圧下、温度 77 K における $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0 \leq t \leq 0.38$) の零磁場 NMR スペクトルの測定結果を示す¹³⁾。MnAs では、⁵⁵Mn ($I=5/2$) および ⁷⁵As ($I=3/2$) の NMR 線が 235 MHz および 206 MHz 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。NiAs 型構造を保ち強磁性を示す Cr 組成 $t=0.03$ および 0.05 の $Mn_{1-t}Cr_tAs$ 試料では、MnAs とほぼ等しい周波数で ⁵⁵Mn と ⁷⁵As の NMR 線が観測される。これに対して、Cr 組成 $t=0.10$ の試料では、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。Cr 組成 $t=0.20$ および 0.38 の試料では、NiAs 型強磁性相の NMR 線は消失し、160 ~ 210 MHz の周波数範囲に ⁵⁵Mn および ⁷⁵As NMR が重なり合った新たな NMR 線のみが観測される。この測定結果は、組成 $t=0.10$ 近傍で $Mn_{1-t}Cr_tAs$ の結晶構造が NiAs 型から MnP 型構造へ転移し、これに伴って磁気構造も強磁性から二重ラセン磁性に変化することを示している。図 2 に、上記の NMR 測定の結果から求めた常圧下、温度 77 K での $Mn_{1-t}Cr_tAs$ における ⁵⁵Mn および ⁷⁵As NMR 周波数の Cr 組成依存を示す。⁵⁵Mn および ⁷⁵As NMR 周波数は、NiAs ⇌ MnP 型構造相転移が生じる直近の Cr 組成 $t=0.10$ を境界として不連続に変化する。Cr 組成 $t < 0.10$ の NiAs 型強磁性相領域においては、化合物中の Mn のスピンの状態がほぼ高スピン状態を維持していることを反映し、⁵⁵Mn および ⁷⁵As の NMR 線がそれぞれ、周波数 235 MHz および 206 MHz 付近に観測されている。これに対して、Cr 組成 $t \geq 0.10$ の MnP 型二重ラセン磁性相領域では、⁵⁵Mn および ⁷⁵As の NMR 線がそれぞれ、周波数 203 MHz および 170 MHz 付近に観測される。

混晶系 $Mn_{1-t}Cr_tAs$ において、MnP 型二重ラセン磁性相における ⁵⁵Mn NMR 周波数が 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、Mn モノプニクタイトおよびその混晶系におけ

る Mn 磁気モーメント μ_{Mn} が、NiAs 型構造をとる場合は高スピン状態、MnP 型構造をとる場合は低スピン状態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^{1,2)}と整合するものである。「MnP 型」という結晶構造名の由来となった化合物 MnP 中の Mn は低スピン状態を示すことが知られている。MnP の零磁場 NMR の測定では、⁵⁵Mn の NMR 線が 4.2K では 160MHz、77K では 145MHz 付近に観測されている¹⁶⁾。常圧下の混晶系 Mn_{1-t}Cr_tAs と MnP の ⁵⁵Mn NMR 周波数の比較から、Cr 組成 $t \geq 0.10$ の MnP 型二重ラセン磁性相領域における Mn_{1-t}Cr_tAs 中の Mn の電子状態は高スピンと低スピンの中間的状態にあるものと考えられる。

MnAs では、約 4 kbar の加圧によって NiAs \rightleftharpoons MnP 型構造相転移が起こり、それとともに磁気構造も強磁性から二重ラセン磁性へと変化する。常圧下では、MnAs と同じ NiAs 型構造をとり強磁性を示す Mn_{0.97}Cr_{0.03}As (Cr 組成 $t=0.03$) の高圧下における電子状態を調べるため、温度 4.2 K および 77 K において、約 3 ~ 14 kbar の圧力範囲で零磁場 NMR を測定した。

図 3 に、温度 4.2 K における Mn_{0.97}Cr_{0.03}As の零磁場 NMR スペクトルの圧力依存の測定結果を示す。常圧下の NiAs 型強磁性相では、⁵⁵Mn および ⁷⁵As の NMR 線が 236 MHz および 208 MHz 付近に観測される。3.3 kbar の圧力下では NiAs 型強磁性相に対応する NMR 線は観測されず、新たに 140~200 MHz の周波数帯域に ⁵⁵Mn と ⁷⁵As の NMR 信号が重なり合ったブロードな NMR 線が観測される。12.7 kbar の圧力下では、3.3 kbar の場合とはやや NMR 波形が異なるが、ほぼ同じ周波数帯域で NMR 線が観測される。以前に報告した高圧下 MnP 型二重ラセン磁性相の MnAs の 4.2 K における零磁場 NMR 測定結果では、160 MHz 近傍を中心として、高圧下の Mn_{0.97}Cr_{0.03}As と類似した周波数帯に NMR 線が

観測されている¹⁷⁾。Mn_{0.97}Cr_{0.03}As も MnAs と同様に、高圧下では MnP 型構造をとり、二重ラセン磁性を示すものと考えられる。一方、常圧下の MnP 型二重ラセン磁性相領域の Mn_{1-t}Cr_tAs (Cr 組成 $t \geq 0.10$) における NMR 測定では、4.2 K、77 K いずれの温度においても 200 MHz より高い周波数で ⁵⁵Mn の NMR 線が観測される。同じ MnP 型二重ラセン

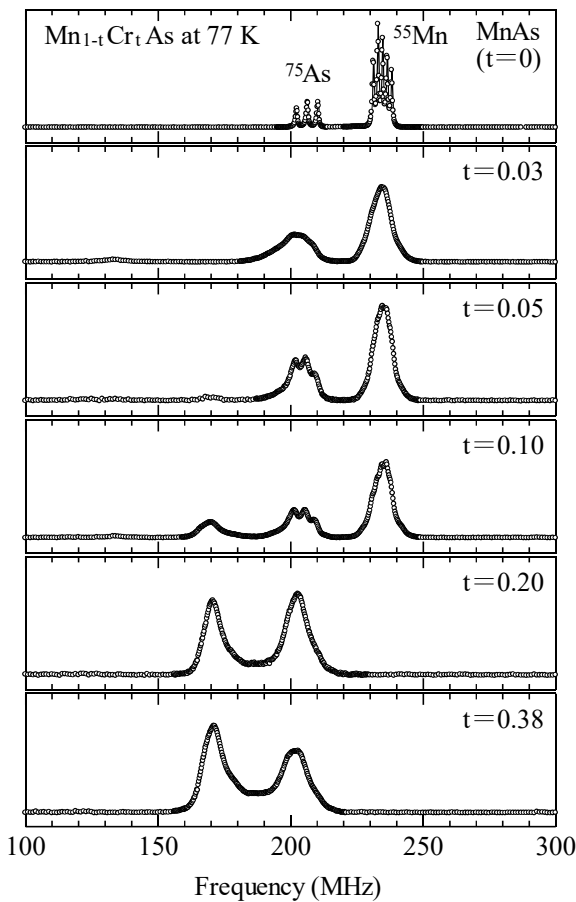


図 1 常圧下、温度 77 K における混晶系 Mn_{1-t}Cr_tAs ($0 \leq t \leq 0.38$) の零磁場 NMR スペクトル

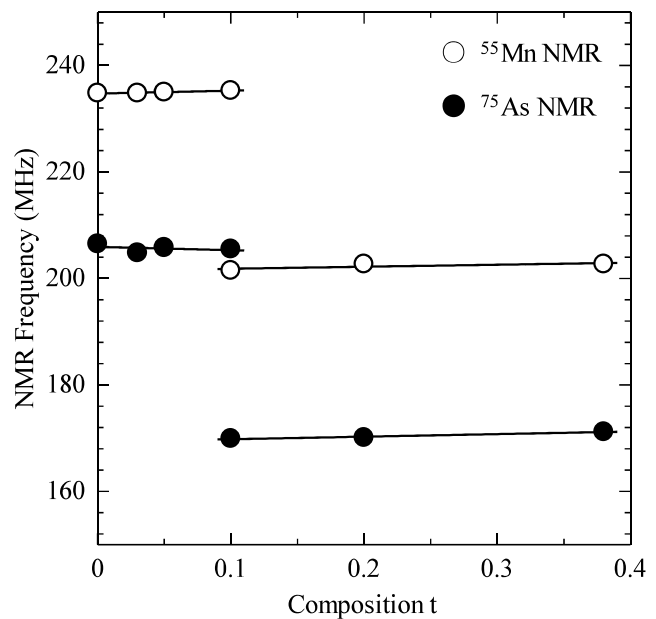


図 2 常圧下、温度 77 K での混晶系 Mn_{1-t}Cr_tAs ($0 \leq t \leq 0.38$) における ⁵⁵Mn および ⁷⁵As NMR 周波数の Cr 組成 t 依存

磁性相といえども、常圧下の Cr 組成 $t \geq 0.10$ の $Mn_{1-t}Cr_tAs$ と高圧下の $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ では、Mn の電子状態に明らかな差異があることを示している。 $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ 中の Mn の電子状態は、加圧によって誘起される NiAs \rightleftharpoons MnP 型構造相転移に合わせて、常圧下 NiAs 型強磁性相の高スピン状態から、高圧下ではほぼ低スピン状態に変化するものと考えられる。

図4に、温度 77 K における $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ の零磁場 NMR スペクトルの圧力依存の測定結果を示す。温度 77 K において、常圧下の NiAs 型強磁性相では、 ^{55}Mn および ^{75}As の NMR 線が 235 MHz および 205 MHz 付近に観測される。4.6 kbar の圧力下では NiAs 型強磁性相に対応する NMR 線は観測されず、これに替わって 140~190 MHz の周波数帯域に ^{55}Mn と ^{75}As の NMR 線が重なり合って観測される。170 MHz 近傍にピークをもつ NMR 線は、 ^{55}Mn の NMR 線と考えられる。4.2 K の場合と同じく 77 K でも、 $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ は常圧下の NiAs 型強磁性相から加圧によって MnP 型二重ラセン磁性相へ転移し、Mn の電子状態は低スピンに近い状態に変化するものと考えられる。さらに圧力を増加させていくと、NMR スペクトルは波形を大きく変えることなく、その信号強度を減少させていく。

図5に、77 K での NMR 測定結果から求めた $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ における ^{55}Mn NMR 信号強度のピーク値の圧力依存を示す。6.3 kbar 以上では、圧力の増加とともに ^{55}Mn の NMR 線の信号強度は単調に減少していき、11.0 kbar 以上の圧力下では観測できなくなる。この NMR 信号の強度変化は、 $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ が圧力 10 kbar 近傍で、10 kbar 以下の圧力域とは異なるスピン配列をもつ磁気構造層相へと転移することを示すものと考えられる。本研究で得られた NMR 測定の結果と高圧下の $MnAs$ ^{1,17)}、常圧下の混晶系 $MnAs_{1-x}P_x$ ^{1,18)} についての過去の研究報告の比較から、高圧下 MnP 型構造域の $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ は主として二重ラセン磁性を示すものと考えられる。温度 77 K の 10 kbar 以上の圧力域に現れる新たな磁性相については、詳細は不明である。 $MnAs$ では類似した温度・圧力域で強磁性相が存在するとの報告もあるが、10 kbar 以上の圧力下で新たな強磁性相に対応する明確な NMR 線は観測できていない。温度変化の過程で磁気的および結晶学的相転移が生じない事例では、一般的に、該当する温度領域では零磁場 NMR スペクトルの波形に大きな変化は見られず、温度の上昇とともに NMR 線の周波数が徐々に低周波側にシフトしていく。 $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ における温度 4.2 K と 77 K の NMR

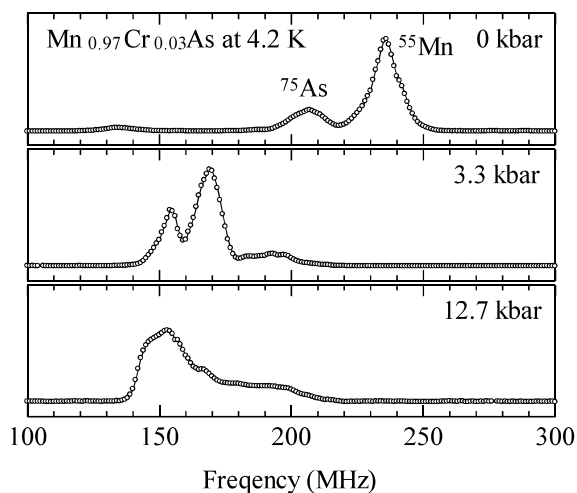


図3 温度 4.2 K における $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ の零磁場 NMR スペクトルの圧力依存

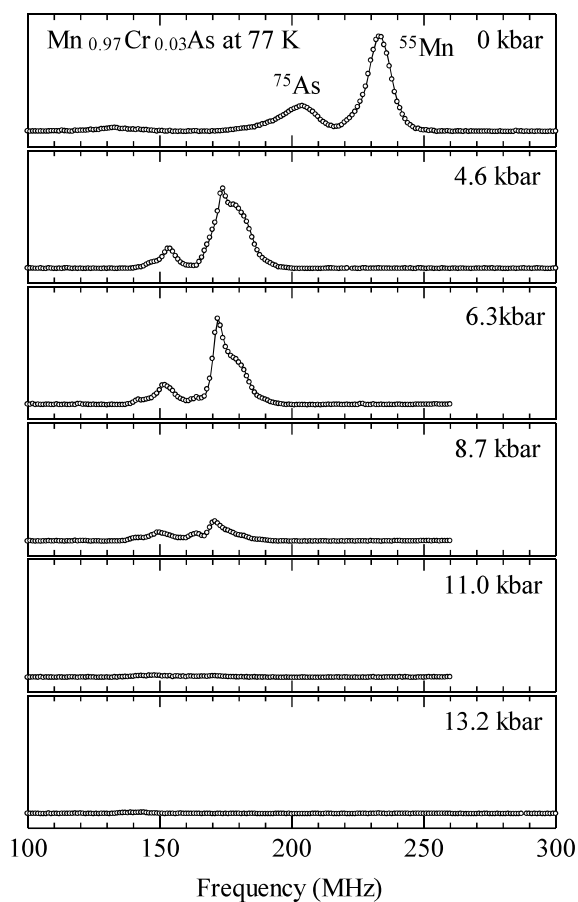


図4 温度 77 K における $Mn_{0.97}Cr_{0.03}As$ の零磁場 NMR スペクトルの圧力依存

スペクトルの比較では、常圧下の NiAs 型強磁性相ではこの規則性が成り立っているが、高圧下の MnP 型二重ラセン磁性相では成り立っていない。このことは、Mn_{0.97}Cr_{0.03}As における高圧下 MnP 型二重ラセン磁性相領域が、二重ラセンの伝播ベクトル等スピン配列の周期性の異なる少なくとも 2 つの磁性相に分かれていることを示唆している。

4. まとめ

混晶系 Mn_{1-t}Cr_tAs ($0 \leq t \leq 0.38$) における常圧下での零磁場 NMR 測定の結果をふまえ、常圧下では NiAs 型構造をとり強磁性を示す Mn_{0.97}Cr_{0.03}As ($t=0.03$) について、高圧下での電子状態を調べることを目的とし、温度 4.2 K および 77 K で零磁場 NMR 測定を行った。その結果を、以前に行った MnAs の高圧下での零磁場 NMR 測定の結果等との比較も交えて検討した。

温度 4.2 K において、常圧下の NiAs 型強磁性相では、⁵⁵Mn および ⁷⁵As の NMR 線が 236 MHz および 208 MHz 付近に観測される。一方、3.3 kbar 以上の圧力下ではこれに替り、140~200 MHz の周波数帯域に ⁵⁵Mn と ⁷⁵As の NMR 信号が重なり合ったブロードな NMR 線が観測される。温度 77 K においても、4.2 K の場合と類似した圧力による NMR スペクトルの変化が観測される。これらの測定結果は、Mn_{0.97}Cr_{0.03}As の結晶構造が常圧下の NiAs 型から高圧下では MnP 型構造へと転移し、これに合わせて Mn の電子状態も高スピンからほぼ低スピンの状態に変化することを示すものと考えられる。

本研究で NMR 測定を行った約 3 ~ 14 kbar の圧力範囲において、Mn_{0.97}Cr_{0.03}As は MnP 型の結晶構造をとり、主として二重ラセン磁性を示すものと考えられる。ただし、温度 77 K の 10 kbar 以上の圧力域にはそれ以下の圧力域とは異なるスピン配列をもつ別種の磁気秩序相が存在すると考えられる。それについては、今後の研究課題としたい。

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).

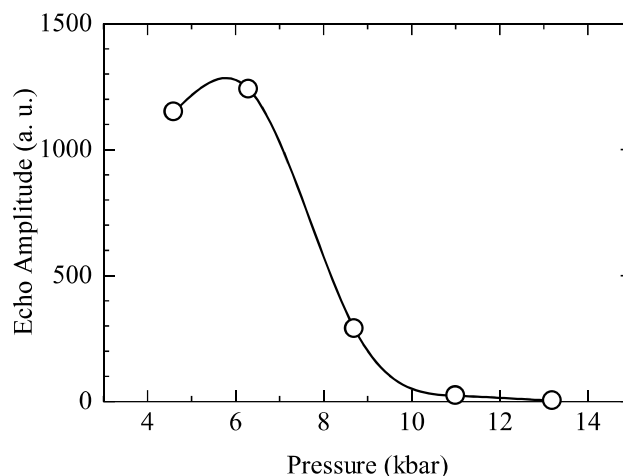


図 5 温度 77 K における Mn_{0.97}Cr_{0.03}As の ⁵⁵Mn NMR 信号強度ピーク値の圧力依存

- 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) 地主弘幸, 筒本和広, 三谷康夫, 瀬島紀夫, 『大学教育論叢』, No. 1, 17 (2015).
- 14) 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).
- 15) 檜原忠幹, 『福山大学一般教育部紀要』, No. 20, 62 (2002).
- 16) H. Nagai, T. Hihara, and E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 622 (1970).
- 17) H. Jinushi, Y. Kasamatsu, K. Hiraoka and T. Hihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e587 (2004).
- 18) 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).