

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05663

研究課題名（和文）遷移金属ニクタイトにおける強磁性金属の新たな機能強化法の研究

研究課題名（英文）Study on new functional enhancement methods of itinerant ferromagnets in transition-metal pnictides

研究代表者

太田 寛人 (Ohta, Hiroto)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：60546985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、リン化合物を中心とした遷移金属ニクタイトを磁性材料およびその機能強化の観点から研究を行なった。その結果、結晶構造の中でサイト毎に局在的な3d電子と遍歴的な3d電子が共存することができ、局在的な3d電子の磁気モーメントのみで磁気秩序を形成することを明らかにした。また層状の遷移金属ニクタイトについて、特殊な化学結合に由来する構造と電子状態の関係を一部明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は基礎的には遷移金属ニクタイトの局所構造と電子状態の関係の解明につながり、共有結合性が高く金属伝導を示す特殊な物質の理解につながる。一方で、遷移金属由来の遍歴強磁性の磁石化および性能強化に必要な希土類に関して、遷移金属が同様の役割を担い得ることを示しており、金属磁石に必須である希土類を遷移金属で代替するための手段につながる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In this project, I have studied transition metal pnictides from view points of magnetic materials and its functional enhancement. As a result, in some transition metal pnictide, transition metal ions in the different crystallographic sites can possess d-electrons with different nature, one is more localized and the other is more itinerant. In addition, localized d-electrons exhibit magnetic ordering, whereas itinerant d-electrons exhibit Pauli paramagnetism. For layered transition metal pnictides, I partially revealed the relationship between local structure and electronic structure.

研究分野：固体物理

キーワード：層状化合物 遍歴強磁性 サブナノシート磁石 磁性材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、一般の社会の中で永久磁石をはじめとする磁性材料の活躍する場面が増えている。例えば、強力な永久磁石の実用化がモーターの小型・高性能化を実現し、電気自動車やドローンが一般市民にも手が届くようになった。次世代エネルギーとして水素が注目を集めており、海外の安価な電力を利用し大規模に製造する案がある。日本への長距離運搬中の液化水素の冷却に磁気冷凍システムが検討されている。従来の記録媒体や次世代メモリーとしての需要も依然として高い。この傾向は今後も続くと考えられ、既存の材料の高性能化やより安価で安定供給する方法の確立、新たな分野での用途に適した新規材料の開発など、磁性材料研究にはより高度で多様な要求がなされている。

磁性材料には高い磁気密度が要求されるため、強磁性体は最も重要な研究対象の一つである。強磁性秩序は原理的に絶縁体に比べて金属で発現しやすく、合金や金属間化合物において多くの強磁性体が知られている。通常の強磁性金属は、金属結合に由来した等方的で均一な充填構造と不対電子の遍歴性が高いことから磁気モーメントと磁気異方性が小さい。この問題を克服することは磁性材料の研究課題の一つである。例えば永久磁石は磁気密度と1軸磁気異方性が大きいことが重要であり、ネオジム磁石では鉄にネオジウムを添加し磁気密度と磁気異方性を増強している[M. Sagawa *et al.*, *J. Appl. Phys.* 1987, *JJAP* 1987 etc.]。この方針に沿ったより安価で高性能な永久磁石の開発が続いているが、大きな前進のためには異なる方針の模索が重要である。また、人工的に積層構造を形成した Fe-Cr 多層膜では[M. N. Baibich *et al.*, *PRL* 1988, *PRB* 1989 etc.]巨大磁気抵抗効果の付加に成功しているが、バルク体の状態で同様の機能を強磁性体金属に付加することは上記の理由で困難である。

元素周期表の15族であるニクトゲンは、炭素族とハロゲンの中間の電気陰性度を示す。遷移金属と化合物を形成する場合、炭素属にみられる金属間化合物およびハロゲンにみられるイオン結晶性化合物の中間の電子状態を形成しやすい。このため、遷移金属ニクタイトは共有結合に特有の複雑で多彩な結晶構造をとりやすく、遷移金属の d 軌道とともに幅が狭く局所構造を反映した異方的な伝導バンドを形成しやすい。このように、遷移金属ニクタイトは金属と絶縁性磁性体の長所を兼ね備えた物質群であり、かつ何れとも異なる固有の磁気的環境となっている。本研究で対象とするサブナノシート磁石や局在磁気モーメントが誘起される強磁性金属はこの磁気的環境に特有の現象である。これらを体系的に研究することで新しい磁性の学理が構築され、そこから磁性材料の新しい指針が示されると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属ニクタイトに特有の磁気的な現象を体系的に研究し、新しい学理を構築するとともに、磁性材料研究の新しい指針を示すことを目的としている。この目的の達成のために、本研究で取り組む課題は次の2点である。

(1) 「サブナノシート磁石間および層間の局在磁気モーメントとの相互作用の機構解明」

(2) 「強磁性金属に誘起された局在磁気モーメントの性質と強磁性強化機構の解明」

遷移金属ニクタイトの研究は古く、強磁性金属に関する多くの報告がなされている。それらの中から新たな観点で実用的にも重要な学術的な問いを見出している点に本研究の独自性があり、新たな学理の構築と材料開発の新指針の確立を目指す点が本研究の創造的な点である。

3. 研究の方法

研究目的の(1)、(2)について、以下の方法で目的の達成を目指す。

(1) 強磁性層間の距離大きくし、層間部分の電子状態を調べ、サブナノシート磁石間の相互作用を調べる。サブナノシート磁石間に局在磁気モーメントがある場合に、両者の間の相互作用の機構を明らかにする。と で得られた結果をもとに、より低い磁場で大きな磁気抵抗効果や磁気熱量効果を発生させる条件を検討する。条件に合った物質の探索を行い、性能評価を行う。

(2) $Ln_2Co_{12}P_7$ を含む $Zr_2Fe_{12}P_7$ 型化合物はおけるピラミッドサイトの磁気モーメントの有無および振る舞いを調べる。 $Zr_2Fe_{12}P_7$ 型化合物はピラミッドサイトと四面体サイトを別の元素が占有した秩序構造をとることを利用し、各サイトが様々な遷移金属の組み合わせの物質を合成する。 Fe_2P および同型の関連物質において と同様な研究を行う。また同じホモロガス相のメンバーである $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ 型や $(La,Ce)_{12}Ph_{30}P_{21}$ 型化合物を探索し、同様の研究を行う。と の結果をもとに、適合する物質の探索および物性評価を行う。

強磁性金属中に誘起される局在磁気モーメントの性質および強磁性磁気モーメントとの相互作用の性質を明らかにし、これらを説明可能なモデルを提案する。

4. 研究成果

サブナノシート磁石の研究(1)と局在磁気モーメントの誘起の研究(2)についてそれぞれ報告する。

(1) サブナノシート磁石の研究

層状化合物である LaCoAsO の CoAs 磁石層の厚さと層内での Co 間の距離を様々に変えて構造と強磁性状態の関係を第一原理計算により詳しく調べた。その結果、まず安定な構造に関して、層の厚さと Co 間距離に逆相関の関係があることがわかった。また Co 間距離が遠くなる程強磁性は増強される一方で、層の厚さに関しては厚くても薄くても強磁性が抑制されることがわかってきた。したがって、層内の格子サイズの効果は従来の遍歴強磁性の理論で説明が付くが、層の厚さに関してはニクトゲンと遷移金属の化学結合の強さに依存するという化合物的な性質が現れていることが分かってきた。

サブナノシート磁石の研究では、層状化合物である EuCo_2P_2 の Ni 置換系において観測されていた強磁性相と反強磁性相への転移を Eu メスバウアー分光等を用いて詳しく調べ、強磁性-反強磁性転移が Eu の価数転移で引き起こされていることを指摘した。引き続き、 Eu の $4f$ 磁気モーメントと(反)強磁性秩序状態にある Co/Ni の $3d$ 電子との相互作用について詳しく調べていく。また、層状構造の物質として六方晶系の REMnCuP_2 の合成に成功し、電気伝導性を示すことおよび Mn の $3d$ 電子が局在磁気モーメント的に振る舞うことを明らかにした。

最終年度は REMnCuP_2 の電気伝導性をより詳しく調べ、半金属的な伝導性を示すことを明らかにした。これは SrMn_2P_2 などの絶縁体にキャリアドープした状態と言え、高い熱伝変換特性が期待される。

(2) 局在磁気モーメントの誘起の研究

これまで $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{Co}_9\text{P}_7$ などで Co が遍歴強磁性の誘起に関係し、 Fe はその増強を担うことがわかってきている[Y. Kato *et al.*, Solid State Phenomena 2019]。 Co を Ni や Fe に置き換えると強磁性を失いパウリ常磁性になることが期待されるが、 $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{Ni}_9\text{P}_7$ では Fe が局在性の強い磁気モーメントを維持しており、低温でスピングラス状態に転移することがわかった。これは、 Fe が占める P のピラミッド型配位のサイトでは $3d$ 電子が高い局在性を示し、一方の P の四面体型配位のサイトの $3d$ 電子が磁性を持たない場合でもその磁気モーメントが安定して存在することを示している。同様に Fe を Mn に置き換えた場合もスピングラスを示すが、 Cr に置き換えた $\text{Y}_2\text{Cr}_3\text{Ni}_9\text{P}_7$ ではフェリ磁性秩序と思われる磁気秩序が実現した。ピラミッドサイトの磁気モーメント間の相互作用は占有する元素によって性質も強さも異なることを示している。

局在磁気モーメントの誘起の研究では、前年度に Fe の局在磁気モーメントを観測した $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{Ni}_9\text{P}_7$ について Fe と Ni のサイト占有状況を Fe メスバウアー分光を用いて調べ、他の元素の組み合わせよりもサイト間の置き換わりが多く発生していることを明らかにした。低温で観測されたスピングラスはこのサイト間のランダム置換に起因することを指摘した。 $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ 型構造のリン化合物の関連物質であるいくつかの物質の合成を試み、 $\text{REMnCu}_4\text{P}_3$ において Mn が局在磁気モーメントを有することを明らかにした。 Mn は $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{Ni}_9\text{P}_7$ における Fe と同様のリンの 5 配位サイトを占有しており、これら遷移金属リン化合物においてリンの 4 配位サイトよりも 5 配位サイトの方が占有する遷移金属の d 電子が局在しやすい傾向にあることを示している。このことは第一原理計算でもサイト間の電子密度の分布の違いから理解でき、 5 配位サイトでは周りのリンとの化学結合が弱いことが d 電子の局在性の高さの原因である。新たにより基本的な構造である Fe_2P や Co_2P 型構造の遷移金属リン化合物について研究を開始し、新しい固溶系の合成に成功した。

最終年度は $\text{RE}_2\text{Mn}_3\text{Cu}_9\text{P}_7$ の合成に成功し、特に $\text{RE}=\text{La}$ の場合に Mn が 160K において遍歴反強磁性転移を示すことを明らかにした。また、この反強磁性転移は電気伝導にもあられ、 Mn の $3d$ 電子が伝導性を有するか伝導電子と強く結合していることを意味する。いずれにせよ、 Mn の場合には $3d$ の局在磁気モーメントがピラミッドサイトに誘起されていることが明らかとなった。また全てが Mn である $\text{RE}_2\text{Mn}_{12}\text{P}_7$ の合成にも成功し、 Mn はより高温で反強磁性状態に転移していることを明らかにした。また、研究期間を通して $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ 型構造の様々な物質を合成し、物性を明らかにした。それらの結果、四面体サイトの $3d$ 電子が遍歴強磁性秩序を示さなくてもピラミッドサイトの $3d$ 電子は高い局在性を有しうることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 O. K. Forslund, D. Andreica, H. Ohta et al.	4. 巻 96
2. 論文標題 Co-existence of short- and long-range magnetic order in LaCo2P2	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physics Scripts	6. 最初と最後の頁 125864/1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1402-4896/ac3cf9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 R. Nakamura, H. Ohta et al.	4. 巻 91
2. 論文標題 Magnetic Properties of Eu(Co _{1-x} Ni _x) ₂ P ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024701/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.024701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 太田寛人、横山哲也、加藤将樹
2. 発表標題 Co2P型遷移金属リン化物における元素置換効果と磁性の研究
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野田涼介、中村裕之、田畑吉計、和氣剛、太田寛人
2. 発表標題 遍歴磁性体Y ₂ (TxNi _{1-x}) ₁₂ P ₇ (T=Fe, Mn)の磁性の研究
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田寛人、須賀隆裕、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
2. 発表標題 サイト秩序型Zr ₂ Fe ₁₂ P ₇ 型化合物Ln ₂ Tp ₃ Tt ₉ P ₇ (Ln:希土類, Tp, Tt: 遷移金属)の磁性の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田寛人、野田涼介、塩谷太基、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
2. 発表標題 サイト秩序型Zr ₂ Fe ₁₂ P ₇ 型化合物Ln ₂ Tp ₃ Tt ₉ P ₇ (Ln:希土類, Tp, Tt: 遷移金属)における新規磁性体の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------