

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560788

研究課題名(和文)規則相 Au₄Mn 合金における磁気分極の圧力効果と金原子の役割研究課題名(英文)Pressure effects on magnetic and elastic properties in Au₄Mn ordered alloy

研究代表者

圓山 裕 (Maruyama, Hiroshi)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20181836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000 円、(間接経費) 1,230,000 円

研究成果の概要(和文)：Au₄Mn規則合金の「正の圧力効果」に関する電子論的な検証を行った。その結果、以下の成果が得られた。

(1)X線磁気円二色性でAu原子の磁気分極を、粉末X線回折で格子定数の圧力変化を測定した。高压下のAu₄Mn規則合金で起こる相転移は同型相転移(Isomorphic phase transition, 結晶対称性は不変の相転移)という特異な現象であることが分かった。(2)低温及び高温での高压下電気抵抗測定から、圧力一定の下での相転移温度を求め、更に相転移温度の圧力変化を追跡して、磁気相図を作成した。(3)Au₄Mn合金の単結晶試料の育成に成功した。

研究成果の概要(英文)：An isomorphic phase transition in MnAu₄ ordered alloy has been observed at the transition pressure $P_c=10$ GPa at room temperature for the first time. Although the crystal symmetry is kept the MoNi₄-type superlattice over the measured pressure up to 20 GPa, the pressure effect on Au magnetic moment changes a sign from positive to negative around P_c , and the elastic properties, e.g. compressibility, c/a ratio, bulk modulus, are also clearly modified. These peculiar phenomena should be ascribed to a strong magneto-elastic interaction of Mn(3d)-Au(5d) electrons and a rotational displacement of Au atoms under high pressure.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：高压物性 同型相転移 磁気・弾性効果 Mnベース遍歴磁性体 X線磁気円二色性 高压下電気抵抗測定

1. 研究開始当初の背景

Au₄Mn 規則合金は、Ni₄Mo 型超格子の異方的構造($a=6.45\text{\AA}$, $c=4.03\text{\AA}$, $c/a\approx 0.62$)を持つ遍歴電子強磁性体である。1960年代に日本の研究者が基礎研究を実施しており、自発磁化やキュリー温度(常圧で 370K)が圧力に伴って上昇する等、磁性における「正の圧力効果」が報告されている。その後、研究は途絶えていたが、本研究では、近年の放射光 X 線分光法と高圧技術の発展を基にして、「正の圧力効果」の電子論的な検証を着想した。

一般的に、磁気特性の圧力効果は負である。従って、正の圧力効果は極めて特異であり、これが構造変化に起因するのか、電子構造の変化に因るのか、また両者はどの様に関係するのか未解明の課題である。特に、5d-遷移元素の Au 原子の役割は何か、Au 原子の電子状態が強磁性発現にどの様に影響するのか、強磁性規則合金に関する電子論的な理解は未だ十分ではない。

本課題では、高圧下で X 線回折と X 線分光実験を行い、結晶構造の変化と共に電子状態の変化を元素選択的に議論することを目指した。

2. 研究の目的

Au₄Mn 規則合金の加圧に伴う結晶構造の変化と強磁性の安定性について研究するために、以下の4点を明らかにする。

(1) Au 原子の磁気分極:

XMCD 強度から Au 5d-磁気モーメントの大きさとその圧力変化を求め、その原因となる Mn(3d)-Au(5d)混成状態を確かめる。

(2) 結晶構造の圧力変化:

高圧下 XRD によって、圧力に伴う構造変化の有無を確かめる。格子定数の圧力変化から弾性を議論する。

(3)キュリー温度の圧力変化:

高圧下での電気抵抗測定を低温及び高温領域で行い、キュリー温度の圧力変化から相図の作成を目指す。

(4) 単結晶および合金薄膜の作製:

Ni₄Mo 型超格子の局所構造と電子状態の議論から磁気異方性について考察する。

3. 研究の方法

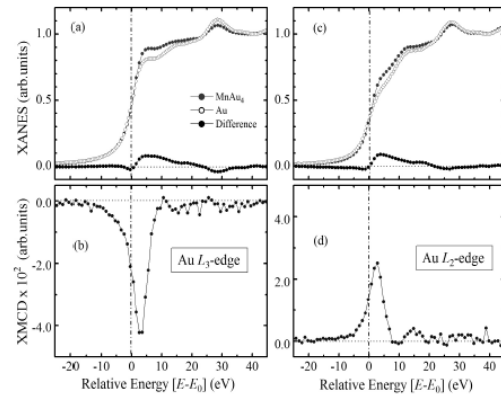
規則相 Au₄Mn 合金における「正の圧力効果」を解明するために、高圧下での X 線回折(XRD)と X 線吸収分光法(XAS), X 線磁気円二色性(XMCD)及び電気抵抗測定を行い、加圧に因る構造変化と弾性異常、Au(5d)電子の磁気分極状態を調べる。キュリー温度の圧力依存性より相図を作成する。放射光実験では(財)高輝度光科学研究センター(SPring-8)と高エネルギー加速器研究機構 Photon-Facory, 広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)を利用する。

4. 研究成果

(1) Au原子の磁気分極:

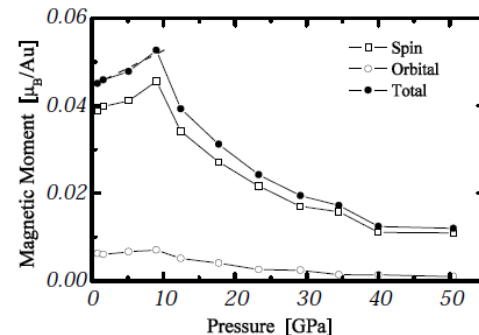
XMCDを用いてAu原子の磁気モーメントの大きさを求め、その圧力変化から次の知見が得られた。

- Au(5d)電子の磁気分極が確認された。
- Mn(3d)-Au(5d)の軌道混成による磁気相互作用が強い。これに因ってAu(5d)電子が分極し、遍歴強磁性が安定化する。(図1)



(図1) Au L2,3-吸収端のXANES, XMCD.

- 10GPa付近まで正の圧力効果が確認された。一方、10GPaを越えると符号が負に替わることが分かった。(図2)

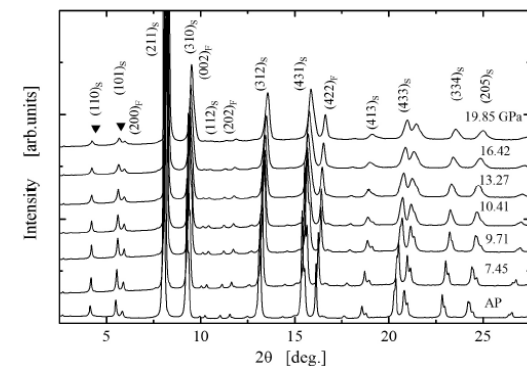


(図2) Au(5d)磁気モーメントの圧力変化.

(2) 結晶構造の圧力変化:

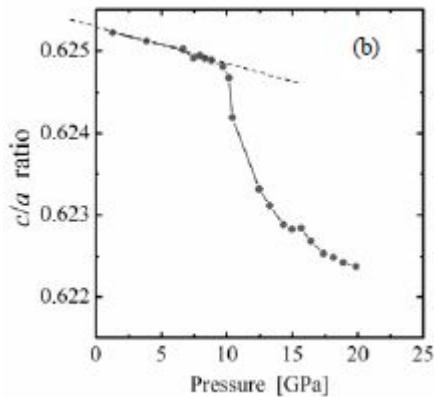
XRDでは格子定数の圧力変化について以下の知見が得られた。

- 10GPa付近で結晶構造の変化が起こるのかどうか、詳細な実験を行った。その結果、最高20GPaまでの高圧印加の下でも結晶対称性に変化は起こらないが、 c/a 比や圧縮率や弾性係数に急激な変化がみられた。(図3, 4)



(図3) X線回折パターン.

・高圧下のAu₄Mn規則合金で起こる相転移は同型相転移(Isomorphic phase transition, 結晶対称性は不変の相転移)という特異な現象であることが分かった。



(図4) c/a比の圧力変化。

・この同型相転移は磁気弾性相互作用が強いことを示唆している。しかし、高圧下での原子変位と電子状態の変化の関係については未解明である。

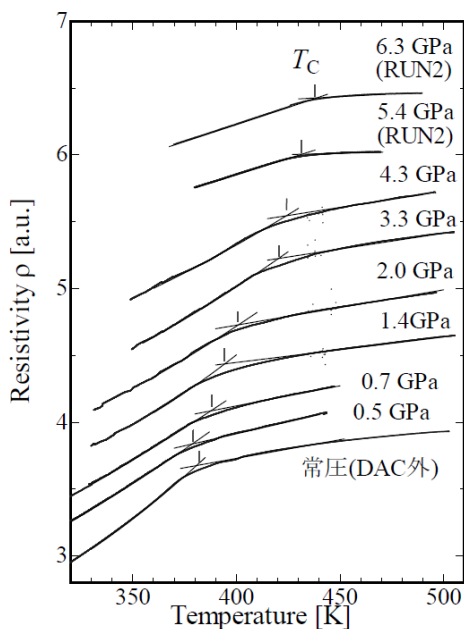
・また、低温・高圧下でのX線回折実験から磁気相転移と異なる転移現象を見出した。低温域での同型相転移と考えられる。

(3) キュリー温度の圧力変化：

高圧印加の下で電気抵抗測定を低温及び高温で可能にする装置を開発し、転移温度の圧力変化を追跡した。その結果、以下の知見が得られた。

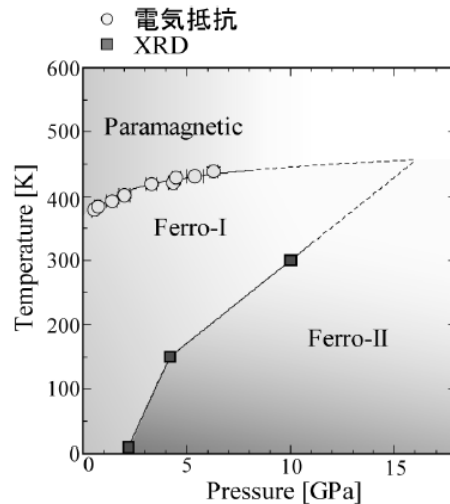
・常圧から7GPaまでの範囲で電気抵抗の温度変化測定に成功した。(図5)

・キュリー温度に「正の圧力効果」が確認された。これは先行研究やXMCDの実験結果と整合している。



(図5) 電気抵抗率の温度・圧力変化。

・キュリー温度及び同型相転移温度の圧力変化よりAu₄Mn規則合金の相図を作成した。ここで、圧力効果が正のFerro-I相(低圧相)と負のFerro-II相(高圧相)が区別される。(図6)



(図6) Au₄Mn規則合金の相図。

(4) 単結晶および合金薄膜の作製：

Au₄Mn合金の単結晶試料の育成に成功したことで、以下の研究を計画している。

・磁化測定から結晶磁気異方性を評価する。
・薄膜あるいはナノ粒子の作製を試みて、各々の磁性を比較、評価する。

(5) 結論と今後の展開：

・高圧下で観測された相転移の原因は、電子状態の変化に因ると結論付けられる。

・即ち、電子構造(Fermi面の幾何学的形状)とその圧力に伴うエネルギーシフトが原因する。これは、1960年にLifshitzが予言しているTopological Phase Transitionに対応するものと考えられる。

・また、Au₄Mn規則合金では磁気弾性相互作用が強いことが示唆される。

・Mn基ホイスラー合金でも正の圧力効果が観測されている。恐らく、同様の議論が可能なので、今後、検証が必要になると思われる。

・同型相転移に関する論文を執筆中である。

・Topological Phase Transitionに関する研究は高圧物性の新展開に位置づけられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 4 件)

[1] 後藤利典, 石松直樹, 圓山裕, 河村直己, 水牧仁一朗; 「Au₄Mn規則合金の磁気相転移と電子状態の圧力効果」日本物理学会2013年秋季大会(2013年9月25日~28日, 徳島大学, 徳島市)

[2] 後藤利典, 石松直樹, 藤井香奈子, 圓山裕; 「Au₄Mn規則合金のキュリー温度と同型構造相転移の圧力効果」第54回高圧討論会(2013年11月14日~16日, 新潟コンベンションセンター, 新潟市)

[3] 後藤利典, 石松直樹, 圓山裕; 「Au₄Mn

規則合金の高温高圧下電気抵抗測定による磁気相転移の研究」第53回高圧討論会（2012年11月7日～9日，大阪大学，豊中市）

[4] H.Maruyama, N.Ishimatsu, K.Matsumoto, M.Mizumaki and N.Kawamura ; “A Magnetic EXAFS Study under High Pressure”, (招待講演) ESRF Workshop on Magnetic Materials under Extreme Conditions (2012年2月8日，ESRF, Grenoble, France)

6．研究組織

(1)研究代表者

圓山 裕 (MARUYAMA HIROSHI)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20181836