

κ -Mn₅Ge₂の磁性と磁気構造

電気通信大学, 原子力研究所^A, 無機材質研究所^B

大山 哲雄, 山田 修義, 松橋 達^A, 泉 富士夫^B

Mn-Ge系の金属間化合物は7種あるが、特異な磁性を示すものが多い。¹⁾⁻³⁾ κ -Mn₅Ge₂は ϵ -Mn_{2.6}Geと η -Mn₅Ge₃との固相反応により生ずる化合物で、その組成範囲は極めて狭く、磁化反転温度(compensation temperature)をもつフェリ磁性体(NéelのN型)である。^{1), 4)} 結晶構造は、Ohbaら⁵⁾により決定された。それは斜方晶系に属し、空間群はIbam、unit cellに28個の原子(4Mn₅Ge₂)を含み、Mn原子は4b, 8f, 8jの3種の位置を占める。格子定数は室温において $a=11.781\text{\AA}$ 、 $b=6.136\text{\AA}$ 、 $c=5.368\text{\AA}$ である。結晶構造が詳細に分かったので、我々は新たに試料を作成して磁気測定並びに中性子粉末回折を行い、この化合物の磁気構造について以下のような結論を得た。

試料作成法は次の通りである。純度 99.9%の電解マンガんと 99.999%のゲルマニウムを、原子比 5:2になるように秤量してアルミナ坩堝に入れ、排気した石英管に封入し、これを電気炉により1150℃で約20分間溶融する。同様の手順で再溶融した後、640℃に14日間保持した。この間の目減りは約0.5%であった。X線粉末回折パターンに他の相の回折線は全く見られなかった。

磁場 7.5 kOeでの磁化の温度依存性をFig. 1に示す。⁶⁾ キュリー温度は 710 K、磁化反転温度は 395 Kと定められる。●で示したのは、磁場 100 kOe までの磁化曲線を各温度において測定し、最小自乗法を用いて、飽和漸近則の式 $M(H)=M_0+xH+b/H^2$ に実験値をfitさせて求めた自発磁化 M_0 の値であり、4.2 Kにおける値11.0 emu/gは約0.17 μ_B/Mn に相当する。

粉末中性子回折の実験を、原子力研究所のJRR-2原子炉に設置された回折装置を用い、試料温度13 K、144 K、293 K、395 K及びキュリー温度より上の 約800 Kにおいて行なった。結晶及び磁気構造の精密化

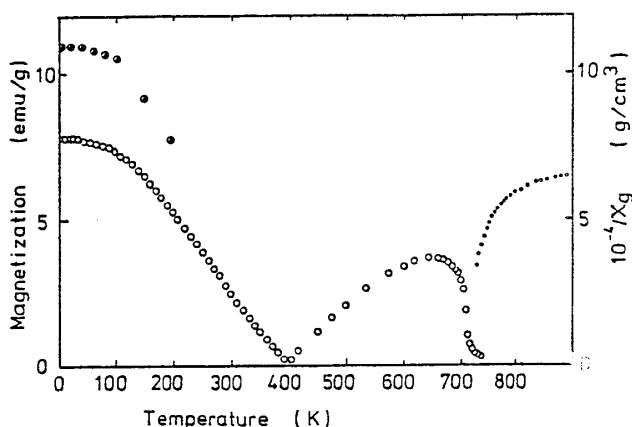


Fig. 1

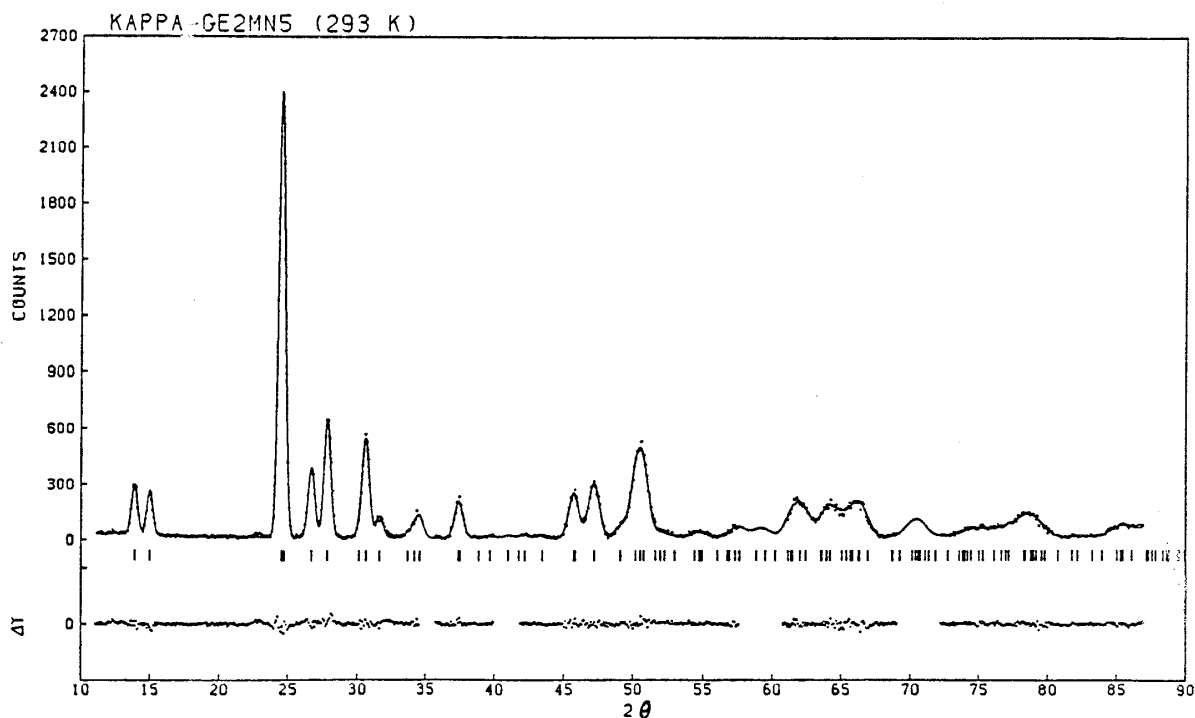


Fig. 2

には、Rietveld⁷⁾によるX線・中性子粉末回折の解析法を改良して開発したプログラムRIETAN⁸⁾⁻¹⁰⁾を用いた。精密化は、飽和磁化と3種のMnの磁気モーメントの間に課せられる線形の制約条件のもとで行なった。Fig. 2にfittingの結果の一例を示す。中性子線の波長は1.413 Åである。

この様にして得た磁気構造解析の結果は次の通りである。3種の位置にあるMn原子がそれぞれ副格子をなし、Fig. 3に示すように、それらの磁気モーメントはすべてb軸に平行である。温度13 Kにおける磁気モーメントは

$$\mu(4b) = 2.5 \pm 0.1 \mu_B, \mu(8f) = 2.3 \pm 0.1 \mu_B,$$

$$\mu(8j) = -3.1 \pm 0.1 \mu_B$$

で、8j位置のMnの磁気モーメントは395 Kまで余り変化せず、4b位置、8f位置のモーメントは395 Kで上記の値より10%程度減少するという結果を得た。

次に、3副格子分子場理論を用い、磁化の温度依存性をシミュレートしてみた。絶対零度での磁気モーメントの値には中性子回折の実験結果を用い、Brillouin関数に現れるスピンの値はそれぞれ $S(4b) = 1$, $S(8f) = 1$, $S(8j) = 3/2$ と仮定した。分子場の大きさについては次のように考えた。 α -Mnの中性子回折の実験結果からT.Yamadaら¹¹⁾がestimateした交換相互作用のMn-Mn距離依存性(相対値)

に合うように、この化合物におけるMn-Mn間交換積

分の比を選んでこれを固定し、その大きさ、換言すれば尺度因子、を唯一のパラメタとして、計算結果がキュリー温度として710 Kを与えるように調節した。この様にして得られたシミュレーションの結果をFig. 4に示す。計算の結果得られた磁化反転温度は410 Kで、実験値395 Kとよく一致している。又、副格子磁化の温度依存性についても、8j位置のMnの磁気モーメントは、8f位置や4b位置のものに比べて、温度変化が少ないという性質を再現している。唯一つのパラメタの調節により得られた結果としては、甚だ良い一致であると言えよう。

磁気測定についてお世話になった東京都立大学理学部物理学教室 遠藤慶三助教授、篠木晟氏、慶応大学理工学部物理学教室 宮島英紀、大谷義近 両氏に深甚な感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) T. Ohoyama: J. Phys. Soc. Jpn. 16(1961)1995.
- 2) N. Yamada, H. Sakai, Y. Usami and T. Ohoyama: J. Magn. Magn. Mat. 54-57(1986)929.
- 3) N. Yamada, K. Maeda, Y. Usami and T. Ohoyama: J. Phys. Soc. Jpn. 55(1986)3721.
- 4) K. Yasukochi, K. Kanematsu and T. Ohoyama: J. Phys. Soc. Jpn. 15(1960)932.
- 5) T. Ohba, N. Watanabe and Y. Komura: Acta Cryst. C40(1984)576.
- 6) N. Yamada, T. Ohoyama, H. Miyajima and Y. Otani: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)3649.
- 7) H. M. Rietveld: J. Appl. Cryst. 2(1969)65.
- 8) 泉 富士夫: X線分析の進歩 14集(アグネ, 1983) p.43.
- 9) 泉 富士夫: X線分析の進歩 15集(アグネ, 1984) p.155.
- 10) 泉 富士夫: 日本結晶学会誌 27(1985)23.
- 11) T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nakai, D. E. Cox and G. Shirane: J. Phys. Soc. Jpn. 28(1970)615.

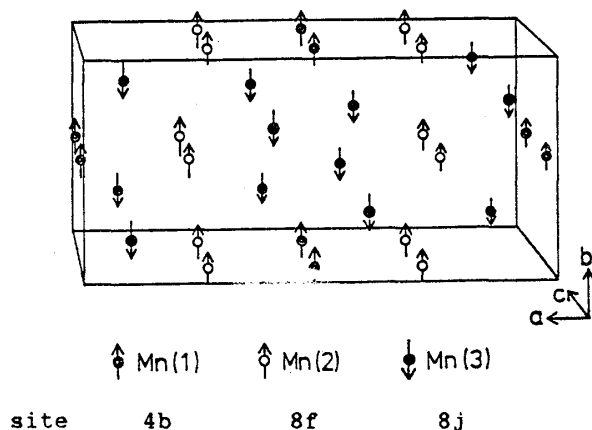


Fig. 3

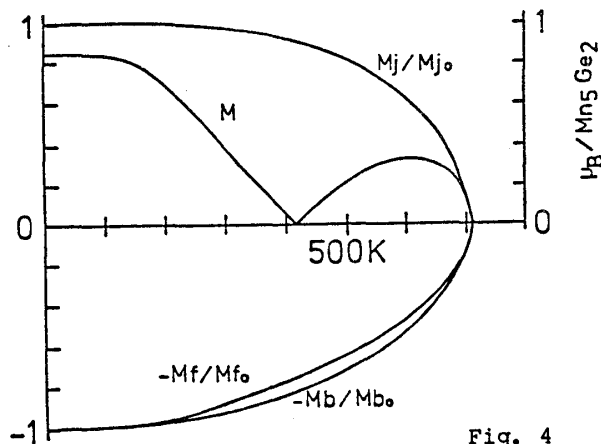


Fig. 4