

研究論文

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の単結晶育成と遍歴電子磁性

吉永 公平¹, 奈良 建佑¹, 森山 広大¹, 道岡 千城¹, 植田 浩明¹, 太田 寛人², 吉村 一良^{1*}

¹ 京都大学大学院理学研究科化学専攻, 〒 606-8502 京都市左京区北白川追分町.

² 同志社大学理工学部, 〒 610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3.

Single-Crystal Growth of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ and its Itinerant-Electron Magnetism

Kohei YOSHINAGA¹, Kensuke NARA¹, Kodai MORIYAMA¹, Chishiro MICHIOKA¹,

Hiroaki UEDA¹, Hiroto OHTA² and Kazuyoshi YOSHIMURA^{1*}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.

²Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, 1-3 Tataramiyakodani, Kyotanabe 610-0394, Japan.

Received January 15, 2022; Revised February 20, 2022; Accepted February 22, 2022

ABSTRACT

The itinerant ferromagnetism is reported in $A_2T_{12}P_7$ (A = lanthanoid, Group 2-4 element, T = transition metal) with $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -type structure. In order to investigate the behavior of electrons in this structure, we have synthesized single crystals of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ and measured magnetizations. From magnetic susceptibility, we found that $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ shows a ferromagnetic transition at $T_C = 78$ K, which is attributed to the Co-3d itinerant electrons. We also found the Curie temperature decreases and eventually disappears around $x \sim 0.6$, when Ca is substituted by Mg. It has been suggested that the electronic density of states changes and the magnetic state of this system crosses the quantum critical point due to the positive chemical-pressure effect of the Ca substitution by Mg.

KEY WORDS

Co Pnictide, itinerant magnetism, spin fluctuations

1 緒 言

物質中の伝導電子（バンド電子）が示す磁性である遍歴電子磁性（以下では「遍歴磁性」と省略する）について、量子力学の発展に伴い様々な議論がなされてきた。その始まりは Weiss の分子場近似¹⁾をバンド電子に適用することで金属の磁性を説明しようとした Stoner-Wohlfarth 理論であり、この理論は強磁性の発生や強磁性体領域での磁気モーメントの温度依存性、基底状態の磁化曲線など遍歴磁性について説明した理論である^{2,3)}。一方、この理論が説明することができない現象も存在し、その一つに金属が示す常磁性領域でのキュリー・ワイス則やキュリー温度そのものの値などがあった。その起源については、有限温度でスピンの熱ゆらぎを自由エネルギーに自己無撞着にくり込んだ動的遍歴磁性理論である Self-Consistent Renormalization (SCR) 理論⁴⁻⁶⁾や、スピンのゆらぎについて2つの仮説 (TAC, GC) を立てることで説明をした高橋理論^{7,8)}といったスピンゆらぎ理論によって考察

されており、現在も実験結果と比較し支持されている⁹⁾。

新奇物性という側面で、近年遍歴磁性の中で注目されている一分野に遷移金属ニクタイトがある。これは遷移金属 T と 15 属元素 Pn ($=P, As$) の化合物のことであり、 LaFePnO における高温超伝導の発見を皮切りに様々な物質に目が向けられている¹⁰⁾。これらの遷移金属ニクタイトに共有する構造に TPn_4 が稜共有してできる TPn 層があり、この層が様々な新奇物性の舞台になっているのではと関心が寄せられている。

本研究で扱う $A_2T_{12}P_7$ は空間群 $P\bar{6}$ に属する $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ 型構造を有し、 A サイトには 2, 3 属元素やランタノイドが、 T サイトには多くの遷移元素が入る遷移金属ニクタイトの一種である^{11,12)}。単位胞内に4つある T サイトのうち、3つのサイトには P が四面体配位しておりそれぞれの四面体が稜共有して c 軸方向に伸びている。この構造は前述の TPn 層を3列に切り取った構造であり、どのような振る舞いをするのか注目されている。一方残りの1つのサイトには P が5つピラミッド型に配位しており、これらが稜共有で同じく c 軸方向に伸びている。ピラミッド配位は四面体配位に比べて Co-P 間の距離

* Corresponding author, E-mail: yoshimura.kazuyoshi.8e@kyoto-u.ac.jp

が大きく、伝導電子の振る舞い方が異なることが報告されている¹³⁾。

我々は $A_2T_{12}P_7$ の中でも $Ca_2Co_{12}P_7$ やMg置換体の単結晶を育成し、これらのコバルトニクタイトが示す磁性の振る舞いを調べた。本論文では磁化の測定結果を中心に報告し、その考察を行った。

2 実験方法

Snフラックス法を用いて $(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ の単結晶試料育成を行った。単体の元素Ca(2N5), Mg(2N5), Co(3N), P(red, 3N), Sn(3N)を原料とし、これらを $x=0$ の合成時は石英管に、 $x=0$ 以外のMgを含む組成の合成時はタンマン管(SSA-S)に入れたのち石英管に1/3気圧のAr雰囲気下で封じた。原料をフラックスに融解させるため封じた石英管を縦型炉で最高温度1000°Cまで加熱し、その後3°C/hで500°Cまで降温することで結晶成長を促した。反応後フラックスは熱次遠心分離と酸処理により除去した。

試料の同定および格子定数の算出するため、Rigaku社製X線回折装置MiniFlex600による粉末X線回折測定を行った。粉末試料は単結晶をアルミナ鉢で粉砕したものを使用した。特性X線にはCuの $K\alpha$ 線を用い、 $3^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ の範囲で測定した。得られたデータをもとにPowdercellを用いたリートベルト解析を行った。

試料の磁化測定には京都大学低温物質科学研究センターの共同利用装置であるQuantum Design社製のMPMS (Magnetic Property Measurement System)を用いた。

電子状態密度の計算はWIEN2kパッケージを用いたfull-potential LAPW法により行った。計算はGGA (PBE) 汎関数を用いて行い、結晶構造は室温での実験値を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 単結晶育成

Snフラックス法により、銀白色で c 軸方向に最大2 mm伸長した針状の結晶が得られた。本研究で合成を試したすべての組成で結晶を得られたことや、後述するCaとMgの組成比が連続的に変化していることから本系 $(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ は全率固溶すると考えられる。

X線回折測定から得られた格子定数 a , c を仕込比 x_N に対してプロットしたものをFig. 1に示す。Caに対してMgを固溶していくと両軸ともに収縮していくことが確認できた。イオン半径の短いものに置換することで単位胞の体積が減少しており、この置換が正の化学圧力を与えていると言える。

$Ca_2Co_{12}P_7$ と $Mg_2Co_{12}P_7$ の文献値をもとにVegard則を仮定することで、本研究で測定した $(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ の格子定数からMg置換率 x_V を算出した。Vegard則が a 軸・ c 軸それぞれで仮定できるので、両軸で値を算出しその相加平均で定義している。 x_V を x_N に対してプロットしたものをFig. 2に示す。置換率は仕込比と概ね一致している。今後、置換率 x をこの x_V で定義する。

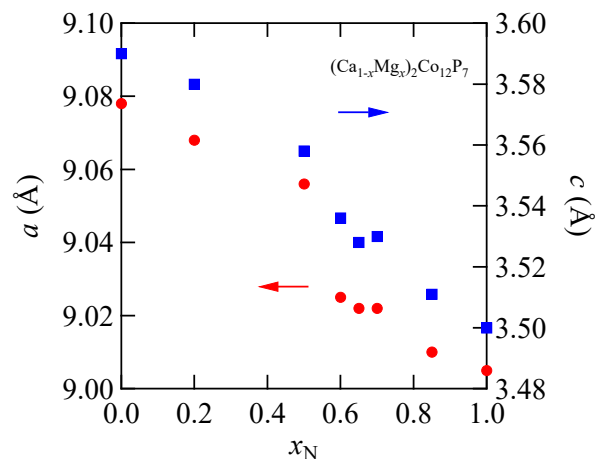


Fig. 1 Lattice constants, a (solid circle) and c (solid square) of $(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$.

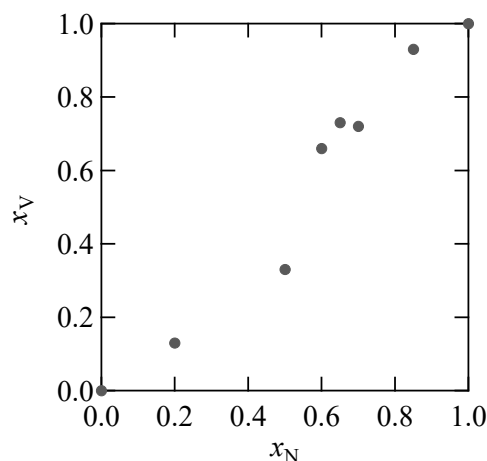


Fig. 2 Plots of substitution ratios estimated from Vegard rule x_V against nominal ratio x_N .

3.2 磁化測定

$(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ の単結晶について、磁化率の温度依存性を測定した結果をFig. 3に示す。 $x=0$ で70 K前後での強磁性転移が確認され、Mgを固溶するとともに転移温度が減少した。さらに固溶させ、 x が0.7を超えると強磁性転移が消失した。

強磁性転移を示した試料についてArrott plot (M^2 vs. H/M plot)を行った結果をFig. 4に示す。低磁場領域を直線でフィッティングし、各組成で原点を通る温度をそれぞれ強磁性転移温度 T_C とした。

各組成について温度に依存しない項 χ_0 を含めたキュリーワイス則を仮定して高温の常磁性領域の逆磁化率をフィッティングし、得られたワイス温度 θ および有効ボーア磁子数 p_{eff} を前述の強磁性転移温度 T_C など各種磁気パラメータと合わせてFig. 5に示す。ワイス温度 θ は $x=0.6$ 付近で0 Kを横切っており、このことは量子臨界点を示唆する結果となっている。飽和磁化や強磁性転移温度もMgの固溶に伴い減少し、 $x=0.6$ 付近で消滅することもこれを支持する結果となった。

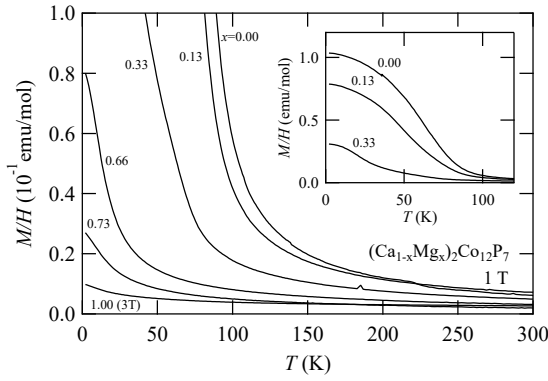


Fig. 3 Temperature dependence of magnetic susceptibility for (Ca_{1-x}Mg_x)₂Co₁₂P₇ measured at 1 T and at 3 T (only for $x = 1$). The inset shows the high magnetic-field susceptibility part of the ferromagnetic sample.

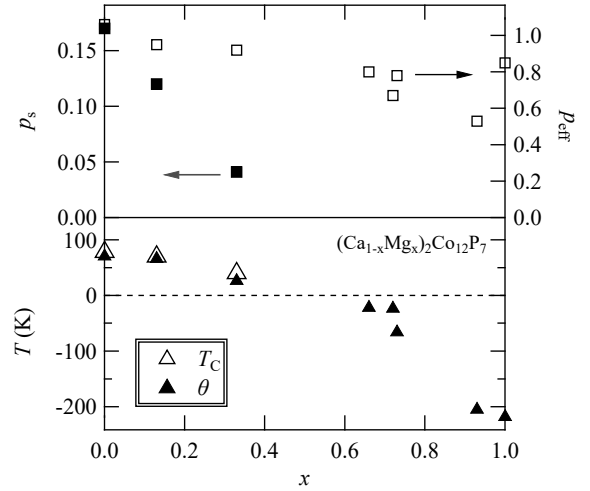


Fig. 5 Saturation magnetic moment p_s (solid square), effective magnetic moment p_{eff} (open square), Curie temperature T_C (open triangle), and Weiss temperature θ (solid triangle) for (Ca_{1-x}Mg_x)₂Co₁₂P₇.

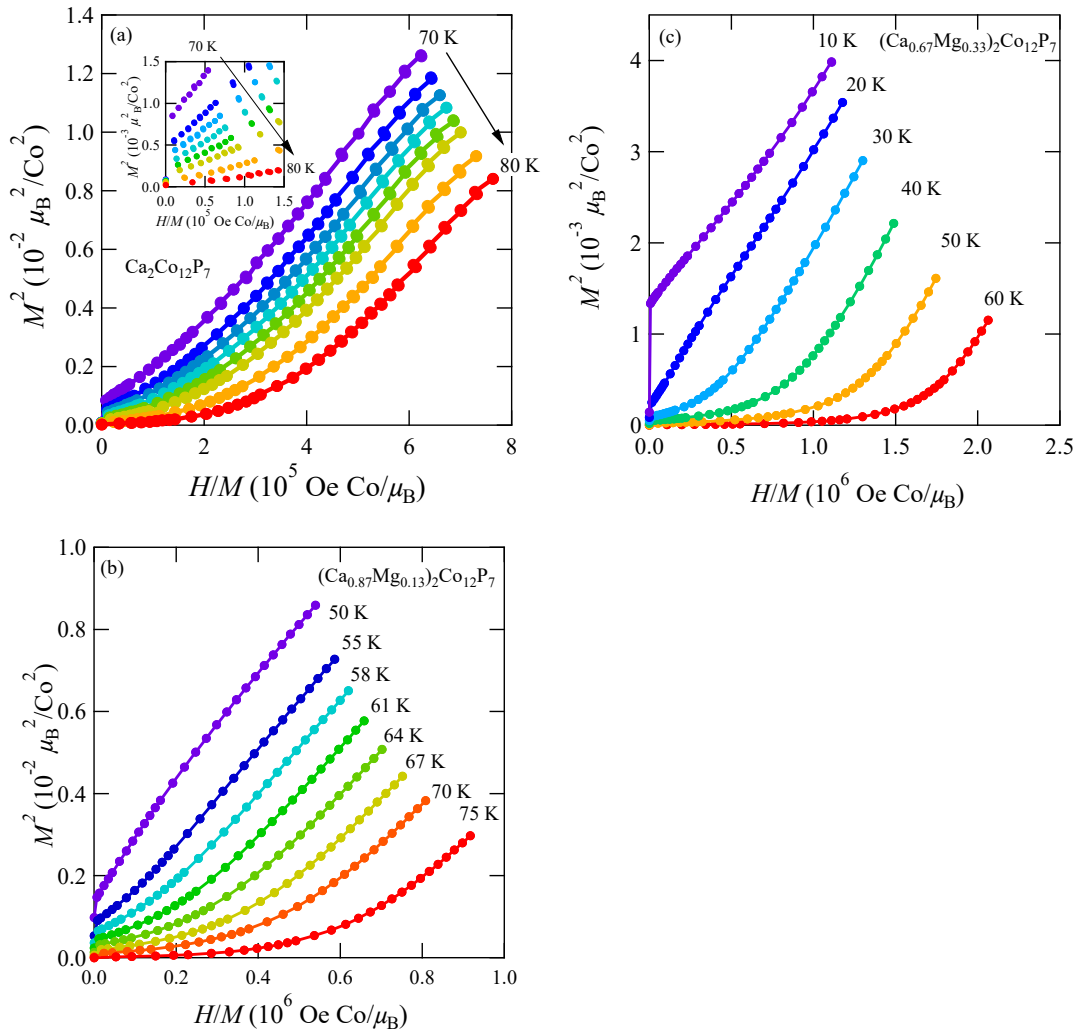


Fig. 4 Arrott plots for (a) Ca₂Co₁₂P₇, (b) (Ca_{0.87}Mg_{0.13})₂Co₁₂P₇, (c) (Ca_{0.67}Mg_{0.33})₂Co₁₂P₇.

ている。また、低温で強磁性を示した Ca₂Co₁₂P₇ は $p_{\text{eff}} / p_s \gg 1$ であることが計算され、このことから本系は遍歴性が強い磁性化合物であることが示唆される。

3.3 電子の状態密度計算

Ca₂Co₁₂P₇ と Mg₂Co₁₂P₇ について第一原理に基づき電子の状態密度計算を行った。非磁性状態での結果と、バンド分裂を

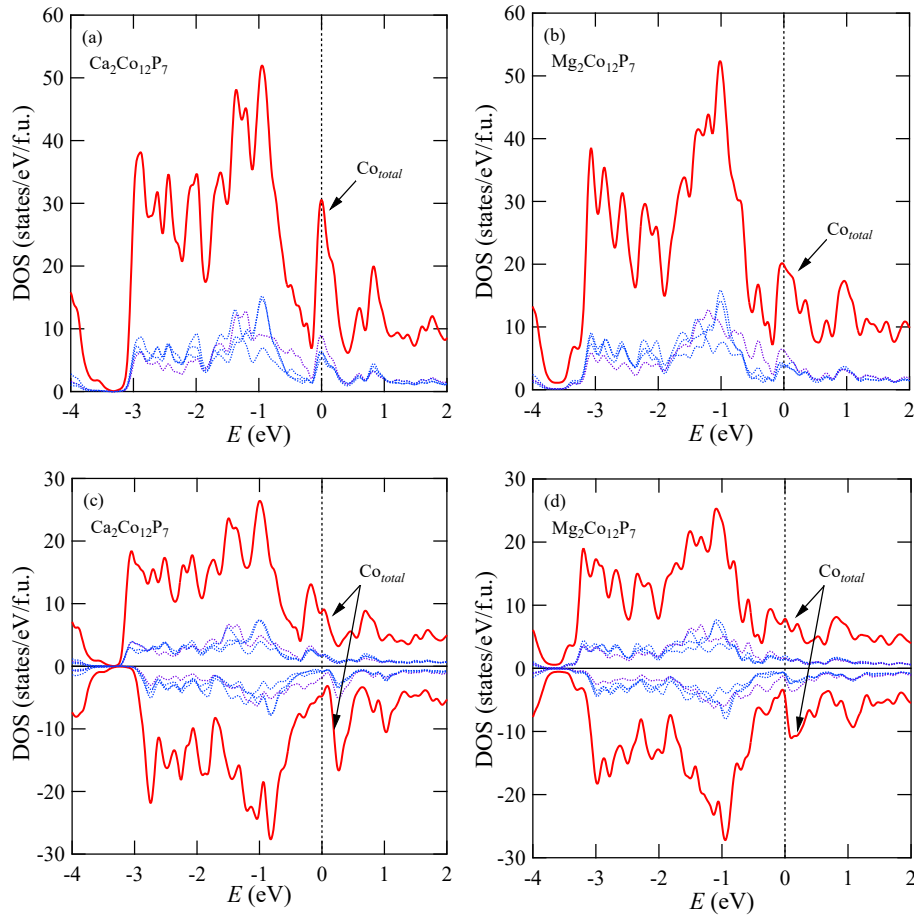


Fig. 6 Electronic density of states for (a) non-magnetic $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$, (b) non-magnetic $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$, (c) ferromagnetic $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$, (d) ferromagnetic $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$.

仮定した強磁性状態での結果を Fig. 6 に示す。非磁性状態では $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ においてフェルミ単位での状態密度が非常に高く、バンド分裂をした強磁性状態になると 124.4 meV もの安定化エネルギーが得られると計算された。これは $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ において計算された安定化エネルギー 30.9 meV と比べ大きく、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ が基底状態で強磁性を示し $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ は示さないという磁性測定の結果と一致する。

非磁性である Ca イオンと Mg イオンの置換により、このような状態密度の違いが生じた要因として、イオン半径の違いによる化学圧力効果が挙げられる。これは Mg の置換によって徐々に強磁性が失われることにも矛盾しない。

3.4 スピンゆらぎ理論に基づく解析

本系におけるスピンゆらぎパラメーターについて評価するため、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ に対して TAC-GC 理論に基づく解析を行った。

温度 T 、磁場 H のもとでの磁化を $M(T, H)$ とし、Arrott-plot の基底状態を直線でフィッティングした際の傾きからスピンゆらぎパラメータ F_1 を次の (1) 式⁵⁾ より求めた。

$$2\mu_B \left(\frac{H}{M} \right) = \overline{F_1} \left[M(T, H)^2 - M(T, 0)^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 μ_B はボーア磁子であり、右辺は最低温 T における磁化の 2 乗の差にスピンゆらぎパラメータを乗じたものである。

T_C における磁化の 4 乗を磁化率に対してのプロットを直線でフィッティングした際の傾きから次式を用い (GC を仮

定した高橋理論より^{7,8)}),

$$\left(\frac{M}{M_s} \right)^4 = \left(2 \left[3\pi(2+\sqrt{5}) \right]^2 N_0 \mu_B^2 \frac{T_C^2}{T_A^3 p_s^4} \right) \frac{H}{M} \quad (2)$$

スピンゆらぎパラメーター T_A を算出した。ここで、 M_s は飽和磁化、 N_0 は磁性元素の数、 μ_B はボーア磁子である。

また F_1 と T_A 、 T_0 の間に TAC の仮定による高橋理論^{7,8)} から

$$\overline{F_1} = \frac{4T_A^2}{15T_0} \quad (3)$$

の関係が成り立つことから T_0 を算出した。本物質では $T_0 = 1.37 \times 10^3$ K、 $T_A = 1.47 \times 10^4$ K と算出され、これを元に Takahashi plot (一般的な Rhodes-Wohlfarth プロット)^{7-9,14)} に本物質の値をプロットした結果を Fig. 6 に示す。典型的な遍歴強磁性体は高橋理論によって導かれる理論曲線⁷⁻⁹⁾

$$\frac{p_{\text{eff}}}{p_s} = 1.4 \left(\frac{T_C}{T_0} \right)^{-2/3} \quad (4)$$

の近傍に分布しており、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ も同様に理論曲線近傍に位置している。このことから、本物質が TAC-GC 理論で解析可能な遍歴強磁性体であると言える。

4 結 言

本研究では $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の単結晶試料を育成した。 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ は $T_C = 75$ K で転移する強磁性体であることが明らかになった。Mg を固溶していくと徐々に強磁性相互作用が

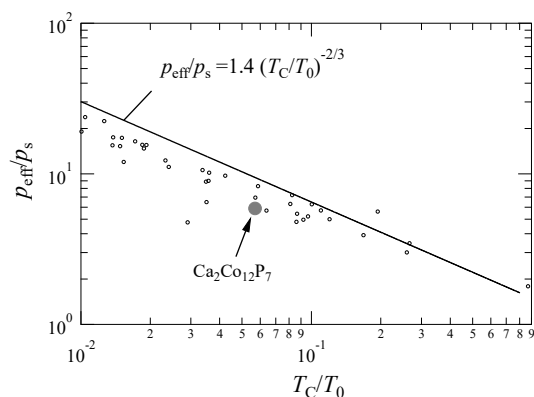


Fig. 7 Takahashi plots (universal Rhodes-Wohlfarth plots) for Ca₂Co₁₂P₇ (solid circles). Open circles indicate for other typical itinerant ferromagnetic materials.

弱まり $x = 0.6$ 付近で強磁性が消失し、以降は全温度範囲で常磁性を示した。これはMgイオンがCaイオンに比べイオン半径が小さいことによる正の化学圧力効果により電子の状態密度が変化したためだと考えられる。またTAC-GC高橋理論（新しいスピンゆらぎ理論）に基づきCa₂Co₁₂P₇についてスピンゆらぎパラメーターを解析したところ、本物質は高橋のスピン揺らぎ理論に従っており、典型的な遍歴強磁性体であることを示唆する結果が得られた。

文 献

- 1) P. Weiss: J. Phys: Theor. Appl., **6.1** (1907) 469-508.
- 2) E. C. Stoner: Proc. Roy. Soc. A, **165** (1938) 372-414; *ibid*, **169** (1939) 339-371.
- 3) E. P. Wohlfarth: J. Magn. & Magn. Mater., **7** (1978) 113-120.
- 4) T. Moriya, A. Kawabata: J. Phys. Soc. Jpn., **34** (1973) 639-651; *ibid*, **35** (1973) 669-676.
- 5) Y. Takahashi, T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn., **54** (1985) 1592-1598.
- 6) T. Moriya: “*Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*”, (Springer-Verlag, Springer Series in Solid-State Sciences 56, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1985).
- 7) Y. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986) 3553-3573.
- 8) Y. Takahashi: “*Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism*”, (Springer-Verlag, Springer Tracts in Modern Physics 253, Berlin Heidelberg, 2013).
- 9) K. Yoshimura: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **67** (2020) 59-71.
- 10) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 10012-10013; *ibid*, **130** (2008) 3296-3297.
- 11) E. Ganglbauer: Monatsh. Chem., **99** (1968) 557-565.
- 12) W. Jeitschko, D. J. Braun, R. H. Ashcraft, R. Marchand: J. Solid State Chem., **25** (1978) 309-313.
- 13) Y. Kato, H. Ohta, H. Katori: Solid State Phenomena, **289** (2019) 164-169.
- 14) P. Rhodes, E. P. Wohlfarth: Proc. Roy. Soc. A, **273** (1963) 247-258.