

2次元的な Mn 原子配列を持つ RMn_2Ge_2 化合物の磁性と電気伝導特性

藤原 哲也

広島大学大学院生物圏科学研究科

Magnetic and Transport Properties
in RMn_2Ge_2 with two-dimensional alignment of Mn atoms

Tetsuya FUJIWARA

*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

要 旨

今世紀半ば以降、機能性材料を求めて希土類 - 3d 遷移金属間化合物の物性研究が行われ、優れた永久磁石特性、巨大磁歪、巨大磁気伝導、巨大磁気熱量効果などの実用化に結びついた物質や、遍歴電子メタ磁性、重い電子系物質、金属 - 半導体転移など学術的な観点からの興味深い物質など、非常に多くの発見があった。本研究では、数ある希土類 - 3d 遷移金属間化合物のうち、 ThCr_2Si_2 型体心正方晶構造を有する RMn_2Ge_2 系化合物 (R : 希土類金属) に注目し、磁性と伝導現象の研究を行った。この系の特筆すべき特徴は、2次元的な配列をした Mn 原子が局在磁気モーメントを持ち、それらが長距離磁気秩序を形成する事である。それ故に、本系は Mn 間と Mn-R 間の磁氣的相互作用が絡み合った多彩な磁性を示すだけでなく、その磁性と Mn 原子の 2次元的な配列が強く相関したユニークな磁気伝導現象を示す。

四半世紀にも及ぶ包括的な研究により、今日では、この系の磁性を支配する Mn 部分格子の磁気特性はかなり詳細に解明され、2次元面内の Mn 原子間距離 $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ が臨界距離 2.85 \AA より短い時、Mn 間の交換結合 $J_{\text{Mn-Mn}}$ は反強磁性的に、逆に長い時は強磁性的になるという臨界距離モデル (以下、CD モデル) によってよく記述されることが示された [1]。そして、このモデルは本系においてしばしば観測されている反強磁性から強磁性への磁場あるいは温度誘起磁気相転移の起源を定性的にはよく説明する事ができるものであった。その一方で、本系の伝導特性に関しては、本質に迫るような研究は全くなされておらず、磁性と関連付けて伝導特性に対する理解を与える研究が望まれていた。そこで、本研究では、 RMn_2Ge_2 系化合物における Mn 部分格子の磁性と伝導現象との相関を解明する事を目的とした研究を計画した。

研究対象物質として、 $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ が 2.85 \AA より僅かに短い GdMn_2Ge_2 および 2.97 \AA と十分に長い LaMn_2Ge_2 に着眼した。その理由は、CD モデルに従うと、 $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ が $2.86 \sim 2.87 \text{ \AA}$ である RMn_2Ge_2 化合物において多彩な磁気相転移の出現が予測される事にある。つまり、このような状況は GdMn_2Ge_2 の Gd サイトを La によって置換した擬三元系 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ において実現可能である点、および Gd

とLaは磁気異方性への寄与がほとんどなく、Mn部分格子の磁性と磁気伝導特性との相関を研究する上で極めて好都合である点、の以上2点にある。

更に、本研究ではYbMn₂Ge₂化合物の示す磁性にも着目した。その理由は、Ybの4f電子は、他の希土類系の4f電子に比べて、不安定な状態にあることが予想されたからである。この系はRMn₂Ge₂系化合物の中において、唯一、その物性特性についての系統的な研究が不確定で、僅かに2-3件の研究報告が各々の研究グループによって独立に報告されているにすぎない。それらの実験結果を整理すると、

(0-1). YbイオンはYb³⁺とYb²⁺の混合原子価状態にあること、

(0-2). $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ は2.87 Åであること、及び

(0-3). AFM I相 (185 K < T < T_{N1} = 510 K) と AFM II相 (T < T_{N2} = 185 K) の2種類の反強磁性相を基底状態に持つこと、

に要約できる。(0-2)より、上述のCDモデルによれば、基底状態として強磁性が安定するであろう事が予測される。しかしながら、(0-3)にあるように、この予測に反して、Yb系は反強磁性を示す事が中性子回折により明らかにされた。つまり、YbMn₂Ge₂におけるMn部分格子の磁性は、他の安定な+3価のR原子状態から成るRMn₂Ge₂化合物におけるそれとは全く異なっている事を示唆している。これが、不安定な4f電子状態を持つRMn₂Ge₂化合物の磁性、特にMn部分格子の磁気的な振舞いを解明する研究に着手した動機である。

本研究の目的は、(1). RMn₂Ge₂化合物のMn部分格子の磁性と伝導現象との相関を解明すること、(2). 不安定な4f電子状態を持つRMn₂Ge₂化合物の磁性を解明すること、さらに、(1). (2)の成果を基に、(3). RMn₂Ge₂化合物におけるMn部分格子の磁性についての統一的な解釈を与えることである。

1. RMn₂Ge₂化合物のMn部分格子の磁性と伝導現象との相関の解明

実験は、まずGdMn₂Ge₂およびLaMn₂Ge₂と8種類の間組成化合物Gd_{1-x}La_xMn₂Ge₂ (x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8)の単相の多結晶試料を作成し、磁化測定を行った。その結果、 $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ が~2.86 Åに相当する化合物系(x = 0.05, 0.075)において、温度降下に伴う、常磁性 - (T₁₁) - フェリ磁性 - (T₁₂) - 反強磁性 - (T₁₃) - リエントラント・フェリ磁性という実に多彩な磁気相転移を見出した。高温(T₁₂ ≤ T ≤ T₁₁)および低温(T ≤ T₁₃)のフェリ磁性は、同じ磁気構造であると推測されるが、それぞれの出現の鍵は、高温のフェリ磁性相については $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ を広げる効果のあるLa置換と熱膨張であり、低温のフェリ磁性については、低温で機能し始めるMn-Gd間の相互作用によりMn-Mn間が強磁性結合を強いられる事である。ちなみに、それぞれの磁気転移点の具体的な温度は、x = 0.075ではT₁₁ ~ 350 K, T₁₂ ~ 240 K, T₁₃ ~ 140 Kである。

次に、x = 0.075の組成の化合物(Gd_{0.925}La_{0.075}Mn₂Ge₂)に焦点を絞り、温度および磁場を変化させ、電気抵抗率の測定を行った。多結晶試料による実験から、電気抵抗率はフェリ磁性状態(T ≤ T₁₃, T₁₁ ≤ T ≤ T₁₂)に比べて反強磁性状態(T₁₂ ≤ T ≤ T₁₃)においてより増大する事実を明らかにした。また、反強磁性状態において、反強磁性からフェリ磁性へのメタ磁性転移に伴った負の巨大磁気抵抗効果を観測した。さらに、この巨大磁気抵抗の起源を明らかにするために、単結晶Gd_{0.925}La_{0.075}Mn₂Ge₂のc-軸平行および垂直方向の電気抵抗率の温度変化を測定した。それにより、この巨大磁気抵抗効果は、主にc-軸方向の伝導特性を反映した伝導現象である事が判明した。即ち、巨大磁気抵抗の起源は、c-軸方向に反強磁性結合したMnがフェルミ面に反強磁性ギャップを形成する事にに基づいていると言える。一方、c-軸垂直方向の電気抵抗においても磁気相転移に伴う磁気伝導現象が見られたが、c-軸平行方

向とは逆に、反強磁性状態において電気抵抗率はむしろ僅かに減少する事を見出した。この事はメタ磁性転移の際に正の巨大磁気抵抗が生じる事を意味している。この磁気伝導特性を理解するに当たり、参照物質である単結晶 TbMn_2Ge_2 の c-軸垂直方向の電気抵抗率の測定を補完実験として行った。フェリ磁性から反強磁性への磁気相転移がこの化合物においても観測されているが、いずれの状態においても Mn モーメントは c-軸に平行な磁気配列をしており、c-面内の反強磁性成分が存在しない事が中性子回折実験から確認されている。その c-軸垂直方向の電気抵抗率は反強磁性状態において増大した。これらの2種類の RMn_2Ge_2 化合物の磁気伝導特性の相違は、 $\text{Gd}_{0.925}\text{La}_{0.075}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ において c-軸からキャントした Mn モーメントの磁気配列を仮定すれば説明が可能である。つまり、 $\text{Gd}_{0.925}\text{La}_{0.075}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ では、Mn モーメントの c-軸垂直成分が形成する c-面内の反強磁性成分の大きさがフェリ磁性状態において大きくなっている事に起源していると推論された。

2. 不安定な 4f 電子状態を持つ RMn_2Ge_2 化合物の磁性の解明

2.1 YbMn_2Ge_2 の磁性

まず、単相の純良な YbMn_2Ge_2 の単結晶を作成した。続いて、磁化測定からは、磁気転移を示す異常を $T_{N1} \approx 405 \text{ K}$, $T_{N2} = 163 \text{ K}$ において観測し、上述(0-3)にあるように、本系が高温と低温の2つの反強磁性相(高温相: AFM I相、低温相: AFM II相)を有する事を確認した。この単結晶試料を用いて、 $B = 13 \text{ T}$ 以下の定常磁場による強磁場磁化測定を300 K以下において行った。その結果、AFM II相においてキャント強磁性相へのメタ磁性転移を見出したが、非常に奇妙な事に、メタ磁性転移磁場 B_C は温度上昇に伴って一旦は緩やかに減少するものの、ネール点 T_{N2} 直下において発散的に増大した。このような従来の反強磁性とは一線を画する特異な振舞は、熱膨張による $R^a_{\text{Mn-Mn}}$ の伸長に伴う Mn 間の交換結合の温度依存性を CD モデルに基づいて考慮する事のみでは説明不可能である。つまり、基底状態において、少なくとも2種類の磁氣的相互作用が共存あるいは競合している事を示唆しており、他の+3価の R 原子から成る RMn_2Ge_2 化合物においては観測例のない物性現象である事から、Yb イオンが+2 価と+3 価の混合原子価状態にある事に起源していると推察される。

2.2 静水圧力下における YbMn_2Ge_2 の磁性

本系の示す特異な反強磁性の起源を探るにあたり、静水圧力下での YbMn_2Ge_2 の磁性を調査した。2.0 GPa までの静水圧力下での磁化測定を2~400 Kの温度範囲にて行った。加圧によって B_C の特異な温度依存性は消失した。また、 T_{N2} は著しく上昇し、1.0 GPaでは271 Kとなった。さらに加圧すると、~1.25 GPaにおいて最高値を示した後、急激に降下し始め、2.0 GPaでは112 Kにおいて観測した。一方で、 T_{N1} は、加圧初期段階では降下傾向を示し、~1.25 GPaにおいて最低(~370 K)となった後、一転して上昇傾向を示した。2.0 GPaでは420 K程度にまで上昇していると判断出来る結果を得た。つまり、 T_{N2} とは全く反対の圧力依存性を示しており、AFM I相とAFM II相が互いに競合している事を強く示唆している。また、~1.25 GPaを境に、その上下の圧力領域で磁化の磁場および温度依存性の特徴が豹変している。これは磁気構造の変化を伴った相転移が~1.25 GPaの圧力下で誘起されている事を想像させるに難くない実験結果である。従って、~1.25 GPaの上下のそれぞれの圧力範囲における dT_{N1}/dP および dT_{N2}/dP の符号の逆転は圧力誘起相転移の前後でAFM I相とAFM II相の圧力依存性が全く異なることに起因していると考えられる。

次に、静水圧力下において Yb-L_{III} 端近傍における X線吸収スペクトルを室温にて観察した。その結果、加圧に伴って、 Yb^{2+} イオンによる X線吸収量は著しく減少し、逆に、 Yb^{3+} イオンによる X線

吸収量は増大した。そして、各X線吸収スペクトルからYbイオンの価数の圧力依存性を評価すると、Ybイオンの状態が ~ 1.25 GPa付近で不連続に+3価に近い状態に変化している事が明らかになった。

即ち、圧力誘起相転移の起源は加圧によるYbイオンの価数変化であると結論付けることができる。また、メタ磁性転移磁場 B_C の特異な温度依存性は、Rサイトの原子価数、つまりYb²⁺の濃度と強く関連している事実を突き止めた。

3. 結 論

以上、Gd_{1-x}La_xMn₂Ge₂系およびYbMn₂Ge₂系に関しての種々の物性実験を行い、以下のような新しい知見を得た。

(1). RMn₂Ge₂化合物の伝導特性とMn部分格子の磁性との間に強い相関を見出した。即ち、c-軸平行方向の伝導特性はMn間の交換結合 J_{Mn-Mn} に強く依存しており、 J_{Mn-Mn} が反強磁性の時は反強磁性ギャップがフェルミ面上に形成され、強磁性の場合に比べて電気抵抗率が増大される。一方、c-軸垂直方向の伝導特性は J_{Mn-Mn} に依存しているだけではなく、特に、Mnモーメントがc-軸からキャントした磁気構造を持つ磁気状態においてはMnモーメントのc-軸垂直成分によって形成されるc-面内反強磁性成分の大きさが伝導電子の散乱に関して重要な役割を担っている。

(2). YbMn₂Ge₂は特異な反強磁性を示す。その特異性は基底状態である高温と低温の2つの反強磁性相が互いに競合している事に端を発する。さらに、その競合現象は本系においてYbイオンがYb²⁺とYb³⁺の混合原子価状態にある事に起源している。また、圧力下においては、YbMn₂Ge₂は、3d遷移金属磁性の常識を覆す程の異常な磁氣的振舞いを見せたが、これは、圧力印加によるYbイオンの価数の変化を起源とする圧力誘起磁気相転移に伴ったユニークな物性現象である事を究明すると共に、Yb-4f電子状態の不安定性がMn間に働く支配的な3d-3d磁気相互作用に多大な影響を与えている事実を明らかにした。

(3). CDモデルに基づいて物質設計を行ったGd_{1-x}La_xMn₂Ge₂ ($x = 0.05, 0.075$)は、予測通りに多彩な磁気相転移を見せた。この実験事実によりCDモデルの妥当性は改めて確認されたと言える。一方、その有効範囲は、RMn₂Ge₂系化合物の中にあつてYbMn₂Ge₂の他に類を見ない特異な磁性が出現した事実を踏まえると、+3価のR原子から成るRMn₂Ge₂化合物のみに限定されるモデルであることを示している。

参考文献

- [1] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka and N. Iwata, Solid State Commun. **53**, 715 (1985).
- [2] D. Rossi, R. Marzza, D. Mazzone and R. Ferro, J. Less-Common. Met. **59**, 79 (1978).
- [3] M. Hofmann, S. J. Campbell and A. Szytuła, J. Alloys. Compnd. **311**, 137 (2000).
- [4] G. Venturini, B. Malaman and E. Ressouche, J. Alloys Comp. **240**, 139 (1996).