

Cl_b 型 Pt_{1-x}Au_xMnSb 化合物の磁性*

増 本 量** 渡 辺 清**

Hakaru Masumoto and Kiyoshi Watanabe : Magnetic Properties of Cl_b-Type Intermetallic Compounds Pt_{1-x}Au_xMnSb. Crystal structures and magnetic properties of Pt_{1-x}Au_xMnSb compounds have been investigated with a X-ray diffractometer and a magnetic balance, respectively.

It has been found that the lattice parameter of the pseudo-ternary compounds increases with increasing Au concentration. Magnetic moment per Mn atom of these compounds has a maximum value of 4.30 μ_B at x=0.6. It is assumed from the results of Curie temperature measurements that the magnetic interaction in Pt_{1-x}Au_xMnSb is closely related to the concentration of valence electrons rather than the lattice parameter.

(Received July 10, 1975)

I. 緒 言

Mn 基の Heusler 型 (L₂ 型) 合金については従来非常に多くの研究⁽¹⁾⁽²⁾があり、その磁性の原因である Mn 原子の原子間距離は約 4.2~4.5 Å で、通常の強磁性体の 2.5~3.2 Å⁽³⁾⁽⁴⁾より大きい。このため Heusler 型合金の磁性の原因についてもかなりの研究^{(5)~(7)}が行われているが、結晶構造と磁性がこれと非常に類似している Mn 基の Cl_b 型化合物 (Fig. 1 参照) については NiMnSb⁽²⁾, CuMnSb⁽⁸⁾ および PdMnSb⁽⁹⁾ の 3 種類が知られているだけで、最近までその磁性を系統的に検討することができなかった。よって著者らは 1968 年その研究を始め、爾来多くの Cl_b 型化合物^{(10)~(16)}を見出して、Mn-Mn 対の原子間距離と磁性あるいは価電子数と磁性との関係について検討⁽¹⁷⁾した。著者らはさらに進んでこれら Cl_b 型化合物のうち AuMnSb と CuMnSb の第 1 元素を相互に置換した Au_{1-x}Cu_xMnSb⁽¹⁸⁾, PtMnSb と NiMnSb の第 1 元素を相互に置換した

Pt_{1-x}Ni_xMnSb および PtMnSb と CuMnSb の第 1 元素を相互に置換した Pt_{1-x}Cu_xMnSb の擬三元化合物⁽¹⁹⁾について同様の研究を行った。

今回は価電子 (伝導電子) 数⁽²⁰⁾の異なる Pt と Au 原子をそれぞれ第 1 元素として含有する PtMnSb および AuMnSb の第 1 元素を相互に置換した Pt_{1-x}Au_xMnSb について磁気的相互作用を研究することにした。

II. 試料ならびに実験方法

試料を造るにはまず前報で用いた高純度の Pt, Au, Mn および Sb⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾を目的の組成に秤量し、これらを内径約 6~7 mm, 長さ 70~80 mm の石英管に真空封入したのち、電気炉に入れて 850~1350°C の温度に 1 hr 保持して溶解したのち氷水中に投入した。つぎにこれら合金の組成の均一性を良くするため、さらにこれを粉末にして石英管に真空封入し、再び溶解したのち氷水中に投入した。このようにして得られた合金はすべて X 線によって検討し、均一性の不十分なものについては上述の操作を繰返した。さらにこれら合金の均質化処理は、PtMnSb の場合が 850°C⁽¹⁰⁾であることから、Au 濃度 x を 0.1 増すごとにほぼ 35°C ずつ低くした温度において、約 100 hr 以上加熱したのち 50°/hr の速度で徐冷却して行った。最後にこれら合金の X 線回折を行ない、いずれも Cl_b 型の単相で、回折線の積分強度がいずれもほぼ同じ相対値であることを確かめ、Pt と Au 原子との置換が円滑に行われているものをもって試料とした。試料の組成は Pt_{1-x}Au_xMnSb の化学式において x を 0.1 ずつ 1.0 まで変えたものである。

なお格子定数の測定はディフラクトメーター (CuKα) により、磁気測定は磁気天秤によって行った。

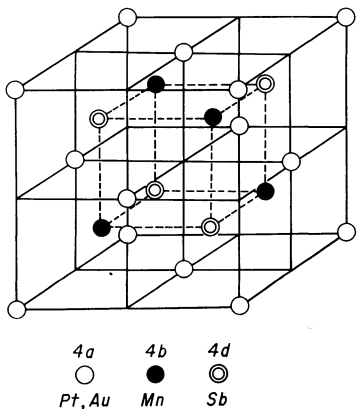


Fig. 1 Crystal structure of Cl_b-type compounds PtMnSb and AuMnSb.

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Higashi 8-bancho, Sendai, 980)

* 1975 年 4 月金属学会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 90 号

III. 実験結果ならびに考察

Fig. 2 には $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ 系擬三元化合物における格子定数と組成との関係が示してある。図から明らかなように、これら化合物における $PtMnSb$ の格子定数は Au 量の増加とともに漸次増加し、通常の置換型固溶体の場合と同じ傾向⁽²¹⁾⁽²²⁾を示している。

Fig. 3 および Fig. 4 にはこれら化合物の飽和磁化と温度との関係が示してあるが、図から飽和磁化と Curie 温度の組成による変化は $PtMnSb$ 側では小さいが、 $AuMnSb$ 側では非常に大きいことがわかる。Fig. 5 には、これらの結果から求められた、零度 K における Mn 1 原子当りの磁気モーメントの値と組成との関係が示してある。図からわかるように、 $PtMnSb$ の磁気モーメントは、Au 量の増加とともに僅かに減少して $Au_{0.3}$ の極小に達し、その後は増加して $Au_{0.6}$ の組成における約 $4.30 \mu_B$ の極大に至る。さらに Au 量が多くなると Curie 温度が低くなるので磁化の測定値が足りず、外挿によって零度 K における磁気モーメントの値を求めることができなかった。なおこのような磁

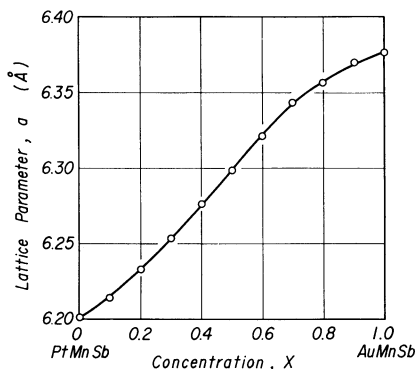


Fig. 2 Lattice parameters of $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ system.

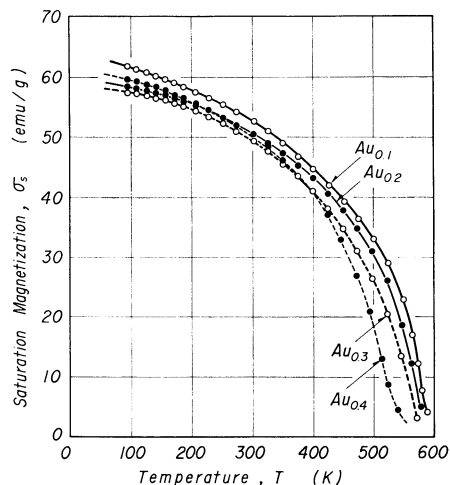


Fig. 3 Temperature dependence of the saturation magnetization in $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ system.

気モーメントの極大が存在することについては、Pt と Cu 原子とを相互に置換した $Pt_{1-x}Cu_xMnSb$ の $Cu_{0.3}$ において $4.40 \mu_B$ の極大値が現われている例がある。

Fig. 6 には $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ について磁気変態温度付近における飽和磁化の自乗と温度との関係から求めた Curie 温度と組成との関係が示してある。図にみられるように、

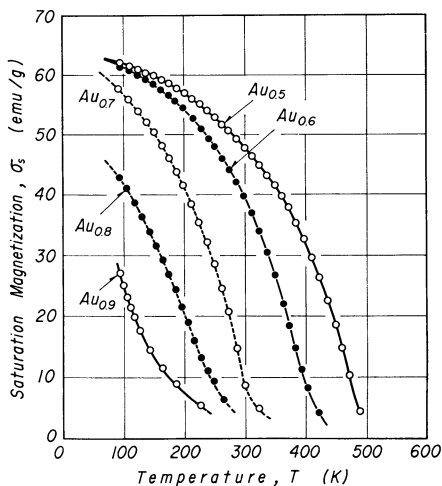


Fig. 4 Temperature dependence of saturation magnetization in $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ ($x \geq 0.5$).

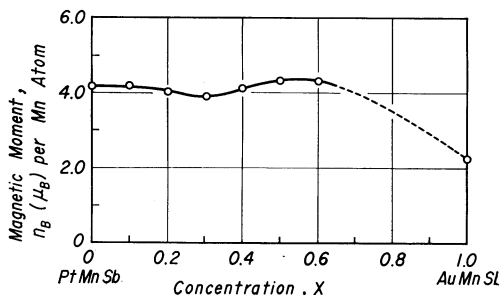


Fig. 5 Concentration dependence of magnetic moments per Mn atom in $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ system.

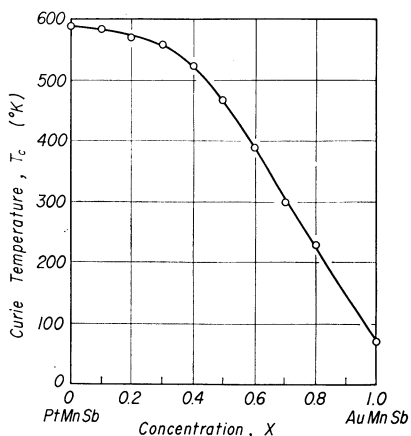


Fig. 6 Concentration dependence of Curie temperatures in $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ system.

Curie 温度は PtMnSb から Au_{0.4} までの組成範囲では Au の増加とともにゆるやかに下降するが, Au が 0.5 以上ではその下降度が大きい。

Fig. 7 には Pt_{1-x}Au_xMnSb 系擬三元化合物の格子定数と組成との関係が以前に報告した Pt_{1-x}Ni_xMnSb および Pt_{1-x}Cu_xMnSb⁽¹⁹⁾系擬三元化合物の場合と比較して示してある。図から明らかなように, Pt_{1-x}Au_xMnSb 系では Au 量の増加とともに格子定数は増大するが, Curie 温度が下降する。しかし Pt_{1-x}Ni_xMnSb 系では Ni 量の増加とともに格子定数は減少するが, Curie 温度は上昇している。また Pt_{1-x}Cu_xMnSb 化合物においては Cu 量の増加とともに格子定数および Curie 温度の双方が減少している。つまりこれら 3 種類の擬三元化合物系の間では何ら系統的な関係は見られない。

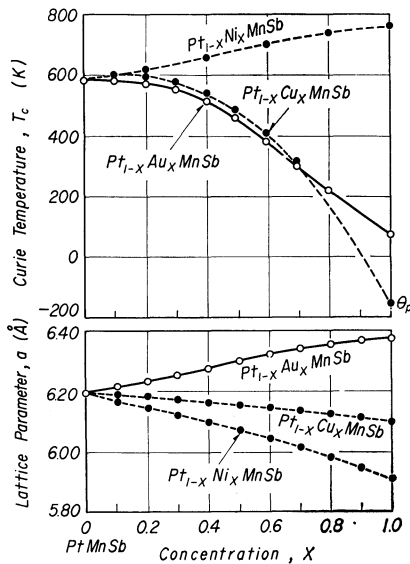


Fig. 7 Concentration dependence of Curie temperatures and lattice parameters in Pt_{1-x}Au_xMnSb, Pt_{1-x}Cu_xMnSb and Pt_{1-x}Ni_xMnSb systems.
(θ_p : Paramagnetic Curie temperature)

つぎに, これら化合物系の Curie 温度の変化に対する価電子(伝導電子)の影響について検討してみよう。Fig. 7 でみるように Pt_{1-x}Au_xMnSb 系および Pt_{1-x}Cu_xMnSb 系化合物の Curie 温度は Au および Cu の濃度が増すとともに大体同じ割合で下降している。ところで, Au および Cu 各原子は同じく 1 個ずつの価電子を有しており, 両化合物とも置換原子の濃度に対する価電子濃度の割合は同じである。したがって Curie 温度つまり磁氣的相互作用は格子定数よりもむしろ価電子濃度と密接な関係があるものと考えられる。また Pt_{1-x}Ni_xMnSb 系の Curie 温度は Ni 原子の増加とともに上昇しているが, この場合には価電子濃度が変わらないので, Ni 原子の増加とともに減少する格子定数に関係するものと考えられる。

IV. 総括

PtMnSb の Pt 原子を Au 原子によって置換した擬三元化合物 Pt_{1-x}Au_xMnSb 系について X 線回折および磁気分析を行い次の結果を得た。

- (1) Pt_{1-x}Au_xMnSb 系における格子定数と組成との関係は一般の置換合金の場合とほぼ同様である。
- (2) Pt_{1-x}Au_xMnSb 系における磁気モーメントは x が 0.6 の組成において 4.30 μ_B の極大を示す。
- (3) Pt_{1-x}Au_xMnSb 系および Pt_{1-x}Cu_xMnSb 系化合物の Curie 温度すなわち磁氣的相互作用は格子定数よりも価電子濃度と密接な関係にあるものと考えられるが, Pt_{1-x}Ni_xMnSb 系化合物の場合には格子定数によって変化するものと考えられる。

文 献

- (1) F. A. Hames : J. Appl. Phys., **31** (1960), 370S.
- (2) P. J. Webster : Contemp. Phys., **10** (1969), 599.
- (3) J. C. Slater : Phys. Rev., **36** (1930), 57.
- (4) C. Guillaud : Rev. Mod. Phys., **25** (1952), 605.
- (5) B. Caroli et. A. Blandin : J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966), 503.
- (6) D. J. W. Geldart and P. Ganguly : Phys. Rev. B, **1** (1970), 3101; E. Daniel : Solid State Communication, **9** (1971), 1359.
- (7) B. Caroli : J. Phys. Chem. Solid, **28** (1967), 1427.
- (8) H. Nowotny und B. Glatzl : Mh. Chem., **83** (1952), 237.
- (9) L. Castelliz : Mh. Chem., **82** (1951), 1059.
- (10) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **34** (1970), 638; Trans. JIM, **11** (1970), 385.
- (11) K. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, **28** (1970), 302.
- (12) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **35** (1971), 141; Trans. JIM, **12** (1971), 256.
- (13) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **36** (1972), 680; Trans. JIM, **14** (1973), 177.
- (14) 増本 量, 渡辺 清 : 金属学会誌, **36** (1972), 827; Trans. JIM, **14** (1973), 408.
- (15) 増本 量, 渡辺 清, 大沼繁弘 : 金属学会誌, **37** (1973), 827; Trans. JIM, **15** (1974), 135.
- (16) H. Masumoto and K. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, **32** (1972), 281; H. Masumoto, K. Watanabe and S. Ohnuma : J. Phys. Soc. Japan, **32** (1972), 570.
- (17) 渡辺 清 : 金属学会誌, **39** (1975), 498.
- (18) 増本 量, 渡辺 清, 金子武次郎 : 日本物理学会, (1969 年秋) 予稿集, 物性 I-60.
- (19) 増本 量, 渡辺 清, 金子武次郎, 井門秀秋 : 日本物理学会 (1972 年秋) 予稿集, 物性 II-34.
- (20) W. Hume-Rothery : J. Inst. Metals, **35** (1926), 295.
- (21) K. Endo, Y. Fujita, R. Kimura, T. Ohoyama and M. Terada : J. de Physique, **32** (1971), C1-74; 平野賢一 : 現代金属物理 I, 金属結晶の物理, アグネ, (1968), 310.
- (22) K. Endo : J. Phys. Soc. Japan, **29** (1970), 643.