最近の研究

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn₃CuNの磁歪

竹中康司*浅野和子**

1. はじめに

金属磁性体における磁性と結晶格子の結びつきは、金属磁 性体に豊かな機能を賦与している.代表例が、磁性と結晶格 子との結びつきが体積効果として現れる磁気体積効果⁽¹⁾⁽²⁾で あろう.この磁気体積効果は金属における磁性発生という, 物理学における基本問題と密接に関係しており、長らく磁性 物理学における中心課題の一つであったが、それ以上に、材 料の熱膨張を制御できる数少ないメカニズムとして工業的に 重要な現象であった.Fe-Ni インバー合金の低膨張性はその 典型例であり、発見以来今日まで100年以上もの間、汎用的 な低膨張材料としての揺るぎない地位を保っている.

本稿の主役である逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn₃AN(A: 遷移金属, 半導体元素)もまた, 磁性と結晶格 子の結びつきが強い金属磁性体である⁽³⁾.窒素Nが炭素C に置き換わっている炭化物 Mn₃AC⁽⁴⁾も含めて、このマンガ ン逆ペロフスカイト Mn₃AX(X:C, Nなどの軽元素)が盛 んに研究されたのは1960~1980年代である.特に注目を集 めていたのは、Mn₃AN が低温の反強磁性相から高温の常磁 性相へ転移する際,その体積を瞬時に大きく減少させること であった. 例えば Mn₃GaN は, 反強磁性転移温度 298 K (25℃)で線膨張にして ΔL/L=3.8×10⁻³(体積にして1%以 上)に達する大きな体積変化を示す(5). この磁気体積効果の 大きさは、インバー合金、ラーベス相金属間化合物と並んで 最も大きな部類に入る⁽¹⁾.しかしながら、インバー合金とは 異なり、この体積変化は急峻すぎて工業的な熱膨張制御材料 としては活用できなかった. これに対し筆者らは、Mn₃AN のA位置にある亜鉛ZnやガリウムGaの一部をゲルマニウ ム Ge やスズ Sn で置き換えることにより、不連続的であっ

た体積の減少を100K程度の温度幅にわたって連続的なものに改質し,室温で大きな負熱膨張を実現した.逆ペロフスカイト型マンガン窒化物における巨大負熱膨張は,この物質群のもつ機能材料としての大きな潜在性を示すものである. これについてはすでに詳しい報告をしているので,興味をお持ちの読者はそれらの文献をご覧いただきたい⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾.

磁性と結晶格子の特異な結びつきの,もう一つの発現形態 は、外部磁場によって形状を変える(体積変化のない)磁歪で ある.磁歪の現象は、体積効果とならび、金属磁性体におけ る磁性と結晶格子との特異な結びつきの理解に不可欠であ る.同時に外部磁場による形状の制御は金属強磁性体の持つ 重要な機能であり、アクチュエータや磁気センサなど広汎な 応用の展望が拓けている.本誌でもこの話題は重要課題とし てたびたび取り上げられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.筆者らは、多くの場 合反強磁性になる Mn_3AN の中にあって例外的に強磁性を示 す Mn_3CuN に着目し、外部磁場により誘起される歪(強制磁 歪)を調べた.その結果、 Mn_3CuN が多結晶焼結体でありな がら線膨張換算で最大0.2%に達する大きな磁歪を示すこと を発見した⁽¹⁵⁾.本稿では負熱膨張材料である逆ペロフスカ イト型マンガン窒化物の持つもう一つの機能、磁歪について 研究の現状と今後の展望を述べたい.

2. 実験手法

実験は全て固相反応法で作製した焼結多結晶試料で行った.まず、 Mn_2N (純度99.9%、粒径 – 200 mesh)と銅Cu(純度99.99%、粒径 1 μ m)を1/60モルの Mn_3CuN が作製できる分量(約4g)秤量し、窒素ガスの充満したポリエチレン袋の中で約30~40分撹拌した.その原料粉を石英管(内径約9 mm,長さ約20 cm)に真空封入(10⁻¹Pa以下)した後、

^{*} 名古屋大学准教授;大学院工学研究科結晶材料工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

^{**} 名古屋大学大学院生;大学院工学研究科結晶材料工学専攻

Magnetostriction in Antiperovskite Manganese Nitride Mn₃CuN; Koshi Takenaka^{*} and Kazuko Asano^{**}(Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: magnetostriction, antiperovskite manganese nitride, martensite transformation, magnetovolume effect 2008年12月8日受理

760℃, 60時間加熱して Mn₃CuN の粉末を作製した.得ら れた Mn₃CuN の粉末1/600モル(約0.4g)を10~15分撹拌し た後,ペレットにして同じサイズの石英管に真空封入し, 800℃で60時間保持して焼結した. 焼結後は2~4時間で炉 冷した.窒素含有量分析(堀場; EMGA-2800)の結果,この 条件で作製した試料では窒素欠損が小さく、 $Mn_3CuN_{1-\delta}$ と 表記したときδは最も大きく見積もっても0.06程度であっ た. そのため本稿では、この条件で作製された試料について は化学量論組成にあるとして単に Mn₃CuN と表記してい る. なお, 最近は出発原料を変えたり焼結温度を変えたりす ることで窒素含有量を調整する試みを行っている.予備的な 実験では、出発原料である Mn₂Nの一部を Mn に置き換え て反応中における石英管内の窒素分圧を下げることや焼結温 度を800℃より高くすることで窒素欠損量δを増やすことが できた. この窒素欠損試料は $Mn_3CuN_{1-\delta}$ と表し, その特性 については「6. 今後の展望」で詳しく述べる.

ペレット試料の線熱膨張 $\Delta L/L = (1/3) \Delta V/V$ および磁歪 e は歪ゲージ(共和電業; KFL型)を用いて測定した.その 際に無酸素銅(純度 99.99%)を参照試料とし,Cuの文献 $\hat{d}^{(16)(17)}$ を用いて,Mn₃CuNの線熱膨張を算出した.また, Cu は磁歪がないと仮定して,Mn₃CuNの磁歪を算出した. 磁化 M は SQUID 磁束計(カンタムデザイン; MPMS)を用 いて,0.5 Tの磁場下で測定した.結晶構造については,研 究室所有のリガク RINT2000 および東北大学金属材料研究 所附属強磁場超伝導材料研究センターの5T-CSSM を用い て,粉末 X 線回折により最高 5 T までの磁場下で評価を行 った.

3. 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物

逆ペロフスカイト構造を図1に示す.通常,ペロフスカイト構造では、中心に金属元素が位置し、それに6配位で酸素0やフッ素Fなどのアニオンが結合している.一方、この逆ペロフスカイト構造では、中心にNをはじめ水素H、硼素B,C,Oなどが位置し、それに6配位でMnなどの金属原子が結合している.これが「逆」の意味である.ただし、構造こそ「ペロフスカイト」であるが、化学的な成り立ちは



図1 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn₃XN の結 晶構造.

大きく異なっており,むしろ fcc Cu₃Au 型合金の間隙(中 心)にNやCが侵入してできた侵入型規則合金が逆ペロフス カイト型化合物であると考えた方が適切である.この意味 で,「窒化物」と名付けられてはいるものの,インバー合金 と同類の金属磁性体に属する.

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物は多くの場合,低温基 底状態が立方晶・反強磁性である.典型的には Mn_3ZnN や Mn_3GaN に代表されるように,高温常磁性相から低温の Γ^{5g} と名付けられる三角型の反強磁性⁽¹⁾へ,立方晶を保ったまま 一次相転移し,その際に顕著な鋭い体積膨張が生じる⁽³⁾.す なわち低温反強磁性相の方が高温常磁性相より体積が大きく なる.最近の中性子回折の実験によれば,Aサイトを一部 Geで置換した負熱膨張組成でも,顕著な磁気体積効果が出 現するのは Γ^{5g} 反強磁性のときであることが確認されてお り,この物質群における磁気体積効果に対して Γ^{5g} 反強磁性 という特異な磁気構造が重要な役割を果たしていると考えら れている⁽¹⁰⁾.

このような逆ペロフスカイト型マンガン窒化物にあって, いくつかの組成で得られる化合物は例外的に正方晶に歪んで いる. その場合は、磁気構造も上述の典型例と大きく異な り、複雑な強磁性構造(ある種のフェリ磁性構造)になる場合 が多い. その起源として, A サイトに位置する原子の価電 子数による電子構造の変化(バンド占有率の変化)が指摘され ているが(3), 詳細は未だはっきりしていない. そのような正 方晶相の代表が Mn₃CuN である⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. この物質は T_C= 143 K で高温常磁性相(立方晶)から低温強磁性相(正方晶)へ 一次転移する. 強磁性相での磁気的単位格子は構造の単位格 子に比べて ab 面方向に 2 倍 $(a\sqrt{2}, b\sqrt{2}, c)$ になっており、ab面内で反強磁性的, c 軸方向に強磁性的, という複雑な磁気 構造⁽¹⁾をとる.この低温正方晶相(強磁性相)は c 軸方向に縮 んで生じた $T_{1}(c/a < 1)$ と呼ばれるタイプである. 相変態の 際、格子定数は不連続的変化を示すが、体積としてはほとん ど変化がない.その意味では磁気体積効果は消失している. この Mn₃CuN について磁歪を詳細に調べた.次節以降でそ の結果について見てゆく.

4. Mn₃CuNの磁歪

図2には、外部から定常磁場をかけた状態で測定された、 降温過程における線熱膨張を示す.磁場に平行、垂直2方 向について、9Tまで磁場の大きさを変えて測定した.Mn₃ CuNの強磁性転移温度 $T_{\rm C}$ は無磁場でおよそ143Kであ る.磁場による変化はLa(Fe_xSi_{1-x})₁₃⁽²⁰⁾など遍歴電子メタ 磁性を示す強磁性合金に比べると小さく、9Tの磁場下でも 5K程度上昇するだけである.常磁性状態($T > T_{\rm C}$)では磁場 による線熱膨張の変化は見られないが、強磁性状態($T < T_{\rm C}$) で磁場と平行方向に膨張し、逆に垂直方向に収縮する、大き な変化が見られる.この様子を定量的に評価するため、100 Kにおける各磁場での歪量 e を、外部磁場を変数として表示 したものが図3挿入図である.以下では磁場に平行な方向



図2 化学量論 Mn_3CuN の磁場下線熱膨張. 磁場に対して平行 (μ_0H_{\parallel}), 垂直 (μ_0H_{\perp})の2方向について、定常磁場のもと降温過程で測定した. 挿入図:強磁性転移温度付近における線熱膨張の温度とステレシス(\blacklozenge :降温過程, \diamondsuit :昇温過程).ただし、磁場は線熱膨張の測定方向に $9T(\mu_0H_{\parallel} = 9T)$.

の歪量を e_{\parallel} , 磁場に垂直な方向の歪量を e_{\perp} と表す. 磁場に よる変化は磁場が大きくなるにつれて大きくなるが,各磁場 において $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が成り立つことがよくわかる. この磁歪では体積が保存されている,つまり,体積を一定に 保ったまま,磁場方向に伸び,それと垂直な2方向に縮ん でいる.この磁歪は9T,磁場平行方向で最大0.2%に達す る.

次に温度を固定し、0から9Tまで磁場を変えたときに誘 起される歪を図3に示す.ここで磁場は矢印に従い、2時間 かけ一定の割合で9Tまで大きくし、9Tで3時間保持した 後、同じ割合で0Tまで減じた.常磁性状態にある300K では外部磁場に対し平行,垂直どちらの方向にも歪は発生し ないが、 $T_{\rm C}$ 以下で、磁場と平行方向に伸び、垂直方向に縮 むことが確認される.ここでも $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が保たれ る.この歪は磁場を除去する過程でも回復されず、無磁場に 戻したときでも歪の大部分が残ったままになっている.図2 の測定では e_{\parallel} は9Tで0.2%に達したが、図3に示される 磁場誘起歪はその半分程度にとどまっている.さらに、9T に達した後、その磁場で止めて歪を観測したところ、時間の 経過とともに歪量が大きくなった.これらが何を意味するか については後ほど考察する.

これまでの研究で、この磁歪は正味の体積変化を伴ってい ないことが明らかになった.磁場により結晶構造に変化が生 じているのかどうかを直接検証するため、磁場下での粉末 X線回折実験を室温から *T*c以下、10Kまで行った⁽¹⁵⁾.そ



図3 化学量論 Mn_3CuN の磁場誘起歪.磁場は矢印に 従い、2 時間かけ一定の割合で9 T まで大きくし、 9 T で 3 時間保持した後、同じ割合で減じた.常 磁性状態(300 K、 \blacktriangle)では歪は誘起されないが、 強磁性状態(100 K)では、磁場に対して平行方向 $(\mu_0H_{\parallel}, \bigoplus)$ に伸び、垂直方向 $(\mu_0H_{\perp}, \bigcirc)$ に縮 む.挿入図:図2の磁場下線熱膨張の結果から 見積もった100 K での磁歪量.いずれの場合も 磁場に平行な方向の歪 e_{\parallel} と垂直な方向の歪 e_{\perp} との間に $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が成り立ち、この磁 歪が体積変化を伴わないことがわかる.

の結果、5Tの磁場下でも、粉末X線回折のパターンに変 化が見られないことが確認された. Mn_3CuN の強磁性相で は、大きな磁歪があるものの、磁場により構造も格子定数も 変化しないと考えられる.なお、粉末X線回折の実験から 100Kでの格子定数を見積もるとa=0.3908 nm,c=0.3850nm となり、正方晶における異方性(tetragonality)c/aは 0.985と見積もられる.これは文献値⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾に対応する.

一般に強磁性体が磁化されるとき、結晶磁気異方性により 歪んでいる磁区が整列する過程で、体積変化のない磁歪が生 じる.しかしながら、鉄などの 3d 遷移金属でみられる磁歪 は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 程度であり、 $Mn_3CuN \circ 0.2\%(\sim 10^{-3})$ に達 する大きな磁歪とは比べることはできない、 Mn_3CuN に匹 敵する磁歪は、希土類金属や希土類を含む金属間化合物、例 えば Terfenol-D で見られる⁽²¹⁾.この場合、大きな結晶磁気 異方性は希土類 4f 電子の波動関数における異方性と大きな スピン一軌道相互作用に由来する.しかしながら、 Mn_3CuN は希土類元素を含んでおらず、これら希土類金属間化合物の 磁歪と同列に論じるのは適切でない.

Mn₃CuN と同じ遷移金属基調の合金,Ni₂MnGa などいく つかのホイスラー合金⁽²²⁾⁻⁽²⁸⁾や Fe₃Pt など一部の Fe 基 fcc 合金⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾で,顕著な磁歪が知られている.それが熱弾性型 マルテンサイト相における双晶バリアントの磁場による再配 列に由来する磁歪である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽³¹⁾. 以下,本稿ではこのタ イプの磁歪を「双晶磁歪」と呼ぶことにする. Mn_3CuN の 磁歪もこの双晶磁歪として理解できる,というのが本稿の主 題である.

5. 強磁性形状記憶合金としての Mn₃CuN

上述した双晶磁歪を示す合金は「強磁性形状記憶合金」と も呼ばれる.これらの合金は、通常の形状記憶合金同様、熱 弾性型のマルテンサイト変態を生じるが、マルテンサイト相 (低温相)が一多くの場合オーステナイト相(高温母相)も一強 磁性であることが特徴である.オーステナイト相より結晶対 称性が低下するマルテンサイト相では、結晶磁気異方性によ り磁化容易軸が特定の結晶軸(例えば正方晶のc軸)に固定さ れる. そしてマルテンサイト相では、ちょうどバリアントが 磁区と対応するような双晶構造が出現する. もし結晶磁気異 方性エネルギーが双晶界面移動に必要な弾性エネルギーより 大きいならば、この状況で外部磁場が加えられると、磁場方 向が容易軸方向になるようにバリアントの整列が生じる. そ の際に大きな歪が発生する.このような双晶磁歪の場合,磁 歪の大きさは結晶構造の対称性低下に伴う異方性を直接的に 反映する. 例えばマルテンサイト相が正方晶であれば, 1c/a が磁歪の上限値を与える.そのため結晶格子の異方性が 大きい合金では、10%に達する大きな磁歪を生み出すもの もある(31).

Mn₃CuN が強磁性形状記憶合金の一種であると考える と、これまで見てきた結果がよく理解される:(1) Mn₃CuN の構造相転移は立方晶から c 軸長が縮んで T₁ へ至るもの で、典型的なマルテンサイト変態である. (2) Mn₃CuN は転 移の温度ヒステレシスが小さく、およそ5K程度である(図 2挿入図).熱弾性型マルテンサイト変態の場合,正・逆変 態の温度ヒステレシスが小さいのが通例で、Mn₃CuNの小 さな温度ヒステレシスは、熱弾性型の特徴をよく表している と解釈される.(3)この「双晶磁歪」の解釈では,正方晶相で c<aであり、磁場印加方向に伸びるので、磁化容易軸は長 い a 軸となる. (4)磁場誘起歪において,磁場を減じてゆく過 程で歪の回復が小さいことは Fe₃Pt⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾を除いて多くの強 磁性形状記憶合金で見られる共通の振る舞いである. (5)磁歪 の最大値0.2%は双晶磁歪のメカニズムとしたときに見積も られる磁歪量の最大値1-c/a=0.015より小さく,矛盾がな い.本実験のような多結晶焼結体を用いた場合、粒界、欠 陥, 歪などの影響によりバリアントの整列が不完全なものに なるのは自然である(23).(6)外部磁場により誘起される歪量 が、磁場下熱膨張で見積もられる歪量より小さいことは、前 者が様々な方向に向いたバリアントを磁場により強制的に整 列させることに対応するのに対し,後者はオーステナイト相 から冷却される過程で、外部磁場の向きに対応したバリアン ト核生成が促進されることに対応することを考えれば、理解 できる.これも多結晶焼結体に由来する粒界,欠陥,歪によ ると考えられる.(7)外部磁場誘起歪において、9Tの磁場で

止めたときに、じわじわと歪量が増すのは、粒界などの存在 がバリアント整列に対し、ある種の緩和機構をもたらしてい るためであろう.以上の考察を検証するべく、現在ローレン ツ透過電子顕微鏡による観測を行っているが、予備的な実験 では確かに強磁性相で双晶構造が形成されていることが確認 されており⁽³²⁾、考察を裏付ける結果となっている.今後、 磁壁と双晶界面の関係や磁場による双晶界面の移動を実験的 に明らかにしてゆく.

強磁性体における熱弾性型マルテンサイト変態は希で,と りわけ,ホイスラー合金以外ではわずかにfcc構造のFe₃Pt とFe-Pd合金のみ確認されているにすぎない.その他の構 造は大変珍しく,逆ペロフスカイト構造では,筆者が知るか ぎり,Mn₃CuNが初めてである.この物質は,今後「双晶 磁歪」の問題を考える上で重要な知見を与えるであろう. Mn₃CuNが新しい強磁性形状記憶合金であるという観点に 立ったとき,Mn₃CuNには次の二つの特徴がある.一つは Nのような侵入軽元素を多量に含むこと,もう一つがホイ スラーなど他の強磁性形状記憶合金に比べて異方性 c/a が小 さいこと,である.以下で,それぞれについて考察したい.

侵入軽元素を含む合金系では、強磁性に限らず一般の合金 も含めて、熱弾性型のマルテンサイト変態が生じる(すなわ ち形状記憶効果を発現する)例がほとんどない、例外的な存 在として Fe-Ni-C 合金の形状記憶効果⁽³³⁾が知られるが、こ の場合でも C の含有量は高々 0.8 mass%にすぎない、Mn₃ CuN の窒素含有量はおよそ 6 mass%であり、異例に多いと 言える、侵入軽元素は金属元素(この場合 Mn)と強い共有結 合を生み出し、結果として剛性を高めるのが通例である。こ れは双晶界面を移動させるのに要するエネルギーを大きくす るので磁歪発生には不利に働く、その一方で、強固な共有結 合は塑性変形(転位の導入)を抑える効果があり、これは形状 記憶効果にプラスに働く、このように形状記憶効果に対する 侵入軽元素の効果には二面性があり、今後様々な観点から検 討する必要がある。

次にもう一つの特徴,異方性 c/a の大きさについて考察し たい. Mn₃CuN の c/a はおよそ0.985である. 双晶磁歪では 磁歪量の上限値が1-c/aで与えられることを考えれば、こ のc/a = 0.985という値は、例えばホイスラー合金 Ni₂MnGa の0.94(14)などに比べて随分小さな値と言える.双晶磁歪が 生じる背景には、結晶格子の大きな異方性に由来する大きな 結晶磁気異方性があり、結晶磁気異方性は磁歪の駆動力を与 える.この観点に立てば、一般に結晶異方性が大きいほど双 晶磁歪に有利に働く. Mn₃CuN でそれほど大きいとはいえ ない結晶異方性にもかかわらず双晶磁歪が出現するとすれ ば、結晶格子の異方性が小さいにもかかわらず大きな結晶磁 気異方性を生み出す特殊なメカニズムが存在すること示唆し ている. Mn₃CuN における結晶磁気異方性の起源には、現 在ホイスラー合金などをアクチュエータ材料として応用する 際,最大の課題とされている「小さな駆動力」を克服するた めの処方箋が隠されているかもしれない.

6. 今後の展望

最後に、今後の展望として物質的なアプローチによる Mn₃CuNの磁歪に関する最新の研究を紹介して、まとめに かえたい. 逆ペロフスカイト構造の特徴は、中心に位置する 窒素など侵入軽元素の占有率を自在に変えられることで、原 理的にはゼロ(fcc Cu₃Au 型)から1(化学量論逆ペロフスカ イト型)まで制御可能である.これまでは窒素欠損のない Mn₃CuN の物性を見てきたが、先に述べた通り、窒素含有 量を系統的に変化させることに、現在取り組んでいる.図 4には、窒素欠損のない Mn₃CuN に加えて、出発原料の窒 素含有量を小さくすることで窒素欠損を導入した Mn₃ $CuN_{1-\delta}$ の磁化 *M* を示す. 予備的な実験では $\delta = 0.1 \sim 0.2$ と 見積もられている.この物質群の物性は窒素含有量によって 敏感に変化するようである. Mn₃CuN は 143 K での一つの 転移,すなわち立方晶・常磁性--正方晶・強磁性転移で特徴 づけられていたが、窒素欠損 Mn₃CuN₁₋₈ は二つ相転移を持 つ.一つが380K付近で、ここで常磁性一強磁性転移が生 じる.このとき結晶構造は立方晶を保ったままである.もう 一つが70K付近で、低温側の磁化が15%程減少する.図 5に示す磁場下線熱膨張の測定から,70K以下で磁歪が出 現することがわかる.ここでも $e_1 \sim -e_1/2$ の関係が成り立 っている.後述の通りこの70K付近の転移は正方晶への構 造相変態を伴っている.つまり,窒素欠損のない Mn₃CuN では一致していた構造相転移温度と強磁性相転移温度が、窒 素欠損 $Mn_3CuN_{1-\delta}$ ではもはや一致せず, 強磁性相転移がよ り高い温度で生じ、その後、より低い温度で構造相転移が生 じていると解釈される. このことはホイスラー合金はじめ双 晶磁歪を示す多くの強磁性形状記憶合金で、強磁性転移より 低温で構造相転移(マルテンサイト変態)が生じることと対応 している. Mn₃CuN₁₋₈の70K付近における磁化の振る舞

いが著名な強磁性形状記憶合金 Fe_3Pt のマルテンサイト変 態温度($\sim 100 \text{ K}$)におけるそれと酷似している⁽²⁹⁾ことに一 部の読者はお気づきであろう. 窒素欠損 $Mn_3CuN_{1-\delta}$ の磁歪 メカニズムも Mn_3CuN と同じく双晶磁歪であると示唆され る. 70 K 以下とは対照的に, 70 \sim 380 K の強磁性相では顕 著な磁歪は観測されなかった.

重要な点は磁歪の磁場方向依存性が $Mn_3CuN_{1-\delta} \ge Mn_3$ CuN で逆になる,すなわち, $Mn_3CuN_{1-\delta}$ では磁場に平行方 向で縮み,垂直方向で伸びることである(図5). X線構造解 析の結果は $Mn_3CuN_{1-\delta}$ でも磁歪の出現する低温強磁性相で 結晶構造は $Mn_3CuN \ge$ 同じ正方晶 $T_1(c/a < 1) \ge$ なるここ を示唆している.つまり,磁歪の磁場方向依存性が逆になる ことは, Mn_3CuN では長いa軸であった磁化容易軸が Mn_3 CuN_{1-\delta}では短いc軸になることを意味している.それほど 大きいとはいえない窒素欠損により磁化容易軸が交替する理 由は,そもそもこの系で大きな結晶磁気異方性を生み出す起 源は何かという問題と密接に関係しており,今後解決すべき 重要な課題である.

この点に関して最近になって始めた X 線 MCD の実験⁽³⁴⁾ は大変興味深い.予備的実験によれば,Cu サイトも磁気モ ーメントを有していることが示唆される.これまでの研究で は,窒化物を含めたマンガン逆ペロフスカイト Mn₃AX(X: C,Nなど)の物性は Mn と X で構成される共有結合バンド が支配していると考えられてきた.Cu など A サイトに存在 する元素は単にこの Mn-X バンドの占有率を変える電子供 給体であるとみなされ,A=Mn(Mn₄N)を除いて,Aサイ トの磁性が検討されたことはなかった⁽³⁾.しかしこの描像で は,3d 軌道が半占有に近く波動関数の異方性が小さいと考 えられる Mn モーメントに大きな結晶磁気異方性が生じる



図4 化学量論 Mn₃CuN と窒素欠損 Mn₃CuN_{1-δ}の磁 化. μ₀H=0.5 T の磁場のもと,降温過程で測定 した.



図5 窒素欠損 $Mn_3CuN_{1-\delta}$ の磁場下線熱膨張 ($\mu_0H=9$ T). 化学量論 Mn_3CuN の場合 (図2)と逆に、平 行方向 (μ_0H_{\parallel} , \blacklozenge)に縮み、垂直方向 (μ_0H_{\perp} , \diamondsuit) に伸びる.

ことの説明が難しい. Cu もモーメントを持つとすれば, そ 予測されることから、軌道磁気モーメントが期待できる.こ のことは Mn₃CuN の大きな結晶磁気異方性の起源と磁化容 易軸の交替を説明する鍵となるかもしれない. どの程度の磁 気モーメントが、とりわけ、どの程度の軌道磁気モーメント がCuに誘起されるかなど定量的な実験を今後進める.

これまで研究を進めるにあたって多くの先生方にご助言, ご協力をいただきました.この場を借りて御礼申し上げま す. とりわけ磁場下でのX線回折実験でお世話になりまし た東北大学金属材料研究所の小山佳一先生に、あらためて御 礼申し上げます.なお、本研究の一部は NEDO · 産業技術 研究助成事業による助成を受けて実施されています.

文 献

- (1) 安達健五:化合物磁性一遍歷電子系一,裳華房,東京, (1996).
- (2) 高橋慶紀, 鹿又 武, 金子武次郎:まてりあ, 46(2007), 645-651および723-730.
- (3) 総説として, D. Fruchart and E. F. Bertaut: J. Phys. Soc. Jpn., 44(1978), 781-791.
- (4) 金子武次郎, 鹿又 武:日本物理学会誌, 45(1990), 919-922.
- (5) J. -P. Bouchaud: Ann. Chim., 3(1968), 81–105.
- (6) 総説として、竹中康司:固体物理,41(2006),361-368.
- (7) K. Takenaka and H. Takagi: Appl. Phys. Lett., 87(2005), 261902(3 pages).
- (8) K. Takenaka and H. Takagi: Mater. Trans., 47(2006), 471-474.
- (9) 竹中康司, 高木英典:日本金属学会誌, 70(2006), 764-768.
- (10) S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi and S. Shamoto: Phys. Rev. B, 77(2008), 020409(R)(4 pages).
- (11) K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa and H. Takagi: Appl. Phys. Lett., 92(2008), 011927(3 pages).
- (12) S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto: Phys. Rev. Lett., 101(2008), 205901.
- (13) 福田 隆, 掛下知行, 竹内徹也:まてりあ, 44(2005), 285-291.
- (14) 土谷浩一,及川勝成,福田 隆,掛下知行:まてりあ, 44(2005), 642-647.
- (15) K. Asano, K. Koyama and K. Takenaka: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 161909(3 pages).
- (16) G. K. White and J. G. Collins: J. Low Temp. Phys., 7(1972), 43 - 75
- (17) G. K. White: J. Phys. D: Appl. Phys., 6(1973), 2070-2078.
- (18) M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioir and R. Fruchart: Mat. Res. Bull., 5(1970), 1-8.

- (19) E. O. Chi, W. S. Kim and N. H. Hur: Solid State Commun., 120(2001), 307-310.
- (20) A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi: Phys. Rev. B, 67 (2003), 104416 (12 pages).
- (21) 総説として, A. E. Clark: Ferromagnetic Materials Vol. 1, edited by E. P. Wohlfarth, Elsevier, Amsterdam, (1980), 531-589.
- (22) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 1966-1968.
- (23) K. Tsuchiya, A. Ohashi, D. Ohtoyo, H. Nakayama, M. Umemoto and P. G. McCormick: Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 938-942
- (24) A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 3054-3056.
- (25) K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., **79**(2001), 3290-3292.
- (26) M. Wuttig, J. Li and C. Craciunescu: Scripta Mater., 44(2001), 2393-2397.
- (27) A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: Appl. Phys. Lett., 80(2002), 1746-1748.
- (28) Z. H. Liu, H. N. Hu, G. D. Liu, Y. T. Cui, M. Zhang, J. L. Chen, G. H. Wu and G. Xiao: Phys. Rev. B, 69(2004), 134415(6 pages).
- (29) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto: App. Phys. Lett., 77(2000), 1502-1504.
- (30) T. Fukuda, T. Sakamoto, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: Mater. Trans., 45(2004), 188-192.
- (31) R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach and S. M. Allen: J. Appl. Phys., 87 (2000), 4712-4717.
- (32) 森 茂生:私信.
- (33) S. Kajiwara and T. Kikuchi: Acta Metall. Mater., 38(1990), 847-855.
- (34) 中村哲也:私信.

************************ 竹中康司

- 1996年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
- 1996年4月 名古屋大学大学院理学研究科助手
- 2003年4月 理化学研究所研究員
- 2007年4月 現職
- 専門分野:固体物理学

マンガンや銅などの遷移金属を基調とする化合物の固体電子物性、とりわけ 磁性と伝導、構造との相関やそれを活用した機能材料の開発



竹中康司