

C14 型 Laves 化合物 TiFe_2 における磁性への乱れと Mn 置換効果Disorder and Mn substitution effects on magnetism of C14-type Laves compound TiFe_2 ○福島祥紘¹, 渡辺忠孝²*Y. Fukushima¹, T. Watanabe²

Abstract : Laves phase intermetallic compound TiFe_2 has the C14-type (MgZn_2 type) hexagonal crystal structure which contains Kagome lattice sheets of the Fe atoms. TiFe_2 exhibits an antiferromagnetic transition at $T_N \sim 280$ K. The magnetic order of this compound is very sensitive to nonstoichiometry. The Fe-rich nonstoichiometric $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y > 0$) exhibits a ferromagnetic transition at $T_c \sim 350$ K, while the Ti-rich nonstoichiometric $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y < 0$) exhibits an antiferromagnetic transition at $T_N \sim 280$ K. We study disorder and Mn substitution effects on the magnetism of TiFe_2 by investigating the structural, magnetic and electric properties of polycrystalline $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ and $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

1. はじめに

Laves 化合物は AB_2 組成の 2 元系金属間化合物であり, その A サイトと B サイトは原子半径比が $A : B = 1.225 : 1$ に近い値の組み合わせの希土類元素もしくは遷移元素から構成される. Laves 化合物の結晶構造は 1 種の稠密充填構造であり, 六方晶の C14 型(MgZn_2 型), 立方晶の C15 型(MgCu_2 型), 2 重六方晶の C36 型(MgNi_2 型) の 3 種類がある.

TiFe_2 は C14 型 Laves 化合物の一種であり, $\text{Fe}(6h)$ サイトが頂点共有の三角格子であるカゴメ格子の積層構造を形成している(Figure 1). このカゴメ格子は, 磁性原子で構成される場合に幾何学的フラストレーションを生じる構造として知られている. 幾何学的フラストレーションとは, 磁性体において磁性イオン間に強い磁気相互作用が働くにもかかわらず, 結晶構造の幾何学的制約により磁気相転移が出来ない状況を指す. このような幾何学的フラストレート磁性体では強いスピン揺らぎが生じる為, 新奇かつ多彩な量子現象と基底状態が創出する.

TiFe_2 は遍歴磁性体であるが, 不定比性に強く依存した磁性を示す. 具体的には $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ において, $y < 0$ では ~ 280 K で反強磁性転移を示し, $y > 0$ では ~ 350 K で強磁性転移を示すことが報告されている[1]. $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ のような不定比性に敏感な遍歴磁性は, 同じく C14 型 Laves 化合物である $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ でもみられることが知られている[2, 3, 4]. $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ については, 不定

比量 y で制御される強磁性量子臨界現象の発現が近年報告されており, 新しいタイプの量子臨界現象として注目を集めている. 今回我々は, TiFe_2 の磁性への乱れと元素置換効果を研究するために, $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ と $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ の多結晶作製と物性評価を行ったので報告する.

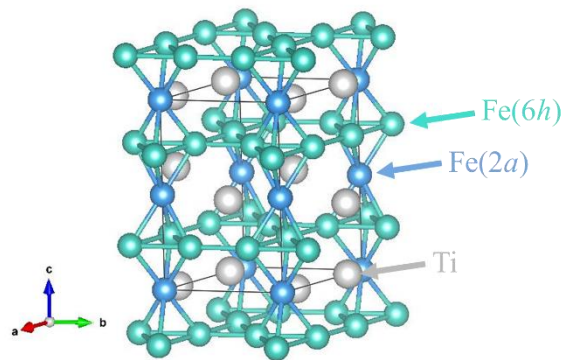


Figure 1. Crystal structure of C14-type Laves compound TiFe_2 .

2. 実験方法

$\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ 及び $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ の多結晶試料は, アルゴンガス雰囲気中でのアーク溶融法により作製した. 作製した試料のうち一部の試料にはアニール処理を施した. 原材料には $\text{Ti}(99.5\%)$ インゴットと $\text{Fe}(99.99\%)$, $\text{Mn}(99.99\%)$ 粉末を使用した. 試料作製手順としては, まず化学量論比に従い, Ti インゴットの重量を基準として Fe , Mn 粉末を秤量し, 5t で 20 分間粉末原料を圧

粉形成した。次に、この圧粉体を Ti イングットとアーク溶融し凝固させた。作製した多結晶試料は、粉末 X 線回折(XRD)測定で結晶構造評価を行い、物性評価として磁化率、電気抵抗率、および比熱の温度依存性を測定した。

3. 実験結果

3-1. 粉末 X 線回折(XRD)測定

Figure 2 に $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ の多結晶試料における粉末 XRD パターンを示す。主相として C14 型 Laves 構造が得られた。

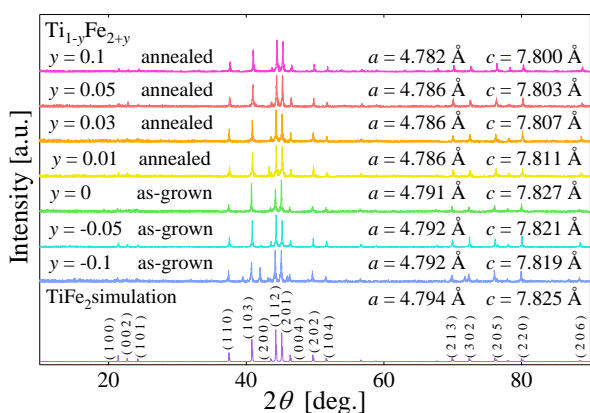


Figure 2. Powder XRD patterns of polycrystalline $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y = -0.1 \sim 0.1$).

3-2. 磁化率測定

Figure 3 に $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y \leq 0$) の多結晶試料の磁化率の温度依存性を示す。~ 280 K での反強磁性転移が確認された。

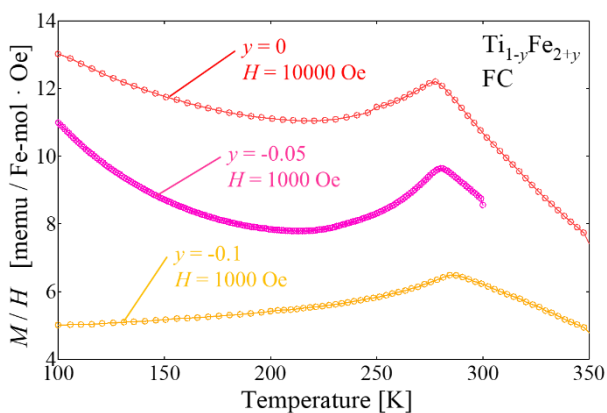


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibilities in polycrystalline $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y = -0.1, -0.05, 0$).

3-3. 電気抵抗率測定

Figure 4, Figure 5 に $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ の多結晶試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。温度の低下と共に電気抵抗率が減少する金属的な振る舞いを示した。

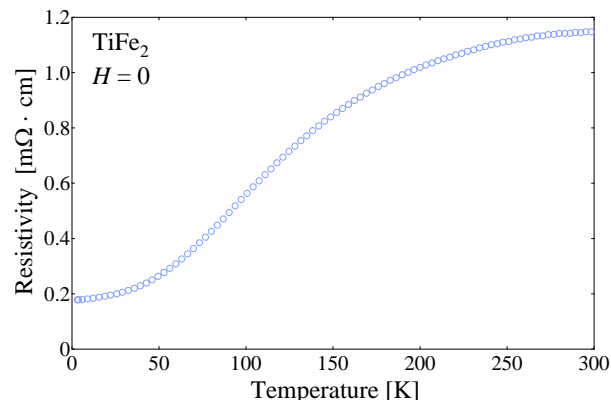


Figure 4. Temperature dependence of electrical resistivities in polycrystalline TiFe_2 .

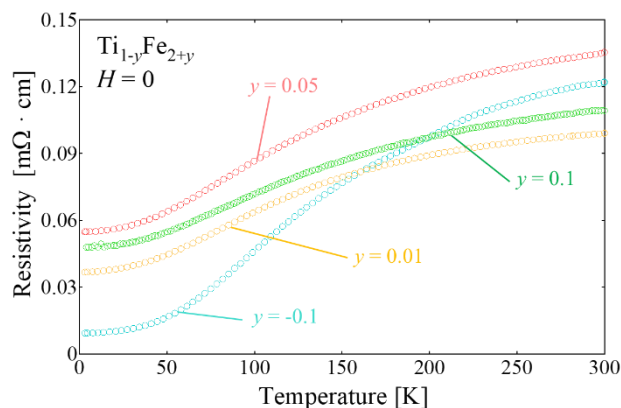


Figure 5. Temperature dependence of electrical resistivity in polycrystalline $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y = -0.1, 0.01, 0.05, 0.1$).

4. まとめ

$\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ ($y \leq 0$) において、磁化率測定により ~ 280 K での反強磁性転移が確認された。当日の発表では、 $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ の実験結果も含めてより詳細に報告する。

5. 参考文献

- [1] T. Nakamichi, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1189 (1968).
- [2] M. Brando *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026401 (2008).
- [3] D. Moroni-Klementowicz *et al.*, Phys Rev. B **79**, 224410 (2009).
- [4] S. Friedemann *et al.*, Nature Physics **14**, 62 (2018).