

核磁気共鳴測定で迫る金属マンガンの磁気構造

[1] 要旨

金属マンガン (α -Mn) は室温で安定な立方晶の単体金属であり、 $T_N = 95$ K 以下で反強磁性秩序を示す。近年では圧力下で新たな磁気相が発見され、トポロジーや量子臨界現象などの観点から α -Mn は再び注目されている。しかしながら、 α -Mn は結晶構造が複雑であり、常圧の反強磁性相でさえも磁気構造はいまだに同定されていない。本研究では反強磁性相の正体に迫るため、新たな手法で作製された純良な試料を用いて核磁気共鳴測定を行った。その結果、きわめて明瞭なスペクトルが得られ、磁気秩序状態の対称性が従来の提案よりも低い可能性があることが示された。

[2] 本文

身近な磁性体として、鉄をはじめとする強磁性体が有名である。強磁性体は原子の磁気モーメントが同じ向きに秩序し、全体として大きな磁化が自発的に生じる。そのために磁石として応用されている。一方、各原子の磁気モーメントがそろわないもの、相殺して全体としての磁化が生じない反強磁性体も存在する。単体元素では金属マンガン (α -Mn) やクロムがその代表例である。

α -Mn は図 1(a) のような 4 つのサイトからなる独特の結晶構造を持つ物質である。 $T_N = 95$ K 以下で生じる反強磁性秩序は 1950 年代に中性子回折実験によって発見された。1970 年代に活発に行われた中性子実験や核磁気共鳴 (NMR) 実験によって、各サイトの磁気モーメントの大きさが明らかにされた。しかしながら、詳しい磁気構造、すなわち各サイトの分裂の様子やモーメントの向きといった詳細に関しては、現在でも決着がつかない。たとえば、中性子実験ではサイト II は反強磁性秩序しても単一サイトのままと報告されている一方、NMR 測定では 2 つに分裂するとされている。単体金属の磁性が今日でも未解明であるのは意外なことであるが、 α -Mn の結晶構造の複雑さや試料の質の問題などがこうした課題の解決を難しくしてきた。

2000 年代に入り、 α -Mn の反強磁性相が加圧によって抑制され、新たな磁気秩序相が生じることが明らかとなった。この相は異常ホール効果を示し、磁気構造とトポロジーの関連が指摘されている。また、さらなる加圧で圧力誘起相も抑制され、量子臨界現象が見られる。こうした興味深い性質を示すため、再び α -Mn の磁性に注目が集まっている。

島根大学自然科学研究科と岡山大学自然科学研究科のメンバーを中心とする研究グループは、岡山大学で合成された α -Mn の純良な試料を用いて NMR 測定を行い、反強磁性状態においてきわめて明瞭な NMR スペクトルを得ることに成功した。その結果、 α -Mn の反強磁性構造が、これまで考えられていた正方晶よりも低い直方晶である可能性が示された。この成果は、JPSJ の 2022 年 11 月号に掲載された。

本研究では図 1(b) のように先行研究に比べて飛躍的に分解能の高い NMR スペクトルが得られた。その要因として試料の純良化が挙げられる。本研究で用いられた試料は鉛フラックス法で合成され、室温と低温の電気抵抗率の比を表す残留抵抗比 (RRR) が 17 程度である。従来の試料では RRR は 2 程度であり、鉛フラックス法により大幅に試料の質が改善している。その結果、従来は見られなかった微細なスペクトルの構造 (原子核サイトの電場勾配による四極子分裂) が捉えられ、サイト II の分裂に加えて磁気モーメントの傾きについても明らかとなった。サイト III についても、4 つのサイトに分裂していることが直接確認された。これらの結果から α -Mn は反強磁性秩序にともない、

体心立方晶が直方晶の対称性に低下している可能性が示唆された。

一方、サイト III や IV については鋭いピークが観測されたものの、局所対称性が低く、磁気モーメントの向きの同定には至っていない。今回の成果は試料の純良化によるところが大きく、今後も新たな知見が得られると期待される。中性子や X 線回折などの微視的測定を含めた、さらなる実験の進展に注目したい。また近年では異常ホール効果を示す反強磁性体の磁気記録などへの応用も研究されており、本研究で得られた磁気構造の知見は、そうした機能性物質の探索や開発につながる

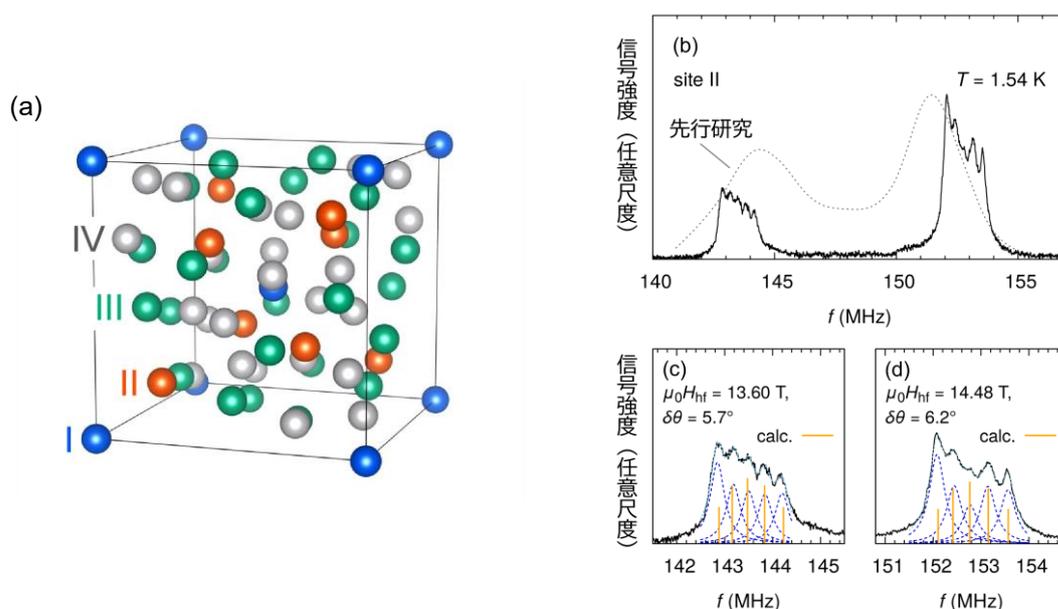


図 1. (a) 金属マンガン (α -Mn) の結晶構造. 体心立方晶系の構造で, 4 つのサイトを持つ. (b) サイト II の反強磁性状態の NMR スペクトルおよび(c), (d)解析結果.

原論文 (2022 年 10 月 6 日公開済)

Site Split of Antiferromagnetic α -Mn Revealed by ^{55}Mn Nuclear Magnetic Resonance

Masahiro Manago, Gaku Motoyama, Shijo Nishigori, Kenji Fujiwara, Katsuki Kinjo, Shunsaku Kitagawa, Kenji Ishida, Kazuto Akiba, Shingo Araki, Tatsuo C. Kobayashi, and Hisatomo Harima, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 113701 (2022).

< 情報提供 : 真砂全宏 (島根大学自然科学研究科、
藤原賢二 (島根大学自然科学研究科) >