

磁性化合物MnPの熱分解の可能性

伊東 徹・石原 一郎・菅原 英直

群馬大学教育学部物理学研究室

(1998年9月4日)

Possibility of the Thermal Decomposition in Magnetic Compound MnP

Toru ITO, Ichiro ISHIHARA and Hidenao SUGAWARA

Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University

Maebashi 371-8510, Gunma, Japan

(Received September 4, 1998)

Abstract

Manganese phosphide is an interesting magnetic material showing a few magnetic phases which depend on both temperature and magnetic field. Its Curie temperature occurs in the range of room temperature.

In this report, the possibility of the thermal decomposition in manganese phosphide has been examined by using Auger electron spectroscopy. Intensity variation of Auger electrons from phosphorus has been measured in the region from room temperature to 600°C. No conclusive evidence suggesting the thermal decomposition in manganese phosphide is found within the present measurements.

1. 序 論

燐化マンガンMnPは電気的には金属であるが、その磁気的性質は温度と磁場によって複雑に変化する。磁場のない状態では、47K以下で反強磁性、47Kから290.5Kの間で強磁性、それ以上の温度では常磁性を示す。Curie温度が室温付近の290.5Kにある特徴的な磁性体である。さらに磁場のある状態では、磁気的な相の境界は温度に依存して異なってくる。その結晶構造は斜方晶系(B31)に属し、c軸方向に磁化容易軸がある。このように、MnPが複雑な磁気的性質や電気的性質を示すということがこれまでの研究から明らかにされてきた[1,2]。さらに、この物質については、光電子分光による電子状態の実験的な研究[3,4]、エネルギーバンド計算による電子状態の理論的な研究[5]もなされている。

MnPの結晶を作製するための確立された方法は次のようなものである。素材であるMnとPをそれぞれ粉末状として、組成比が1:1となるように秤量して混合する。これを石英管に真空封入し、電気炉に入れてMnの融点(1260°C)以上まで徐々に加熱したあと、室温まで徐々に冷

却する。このようにして得られた MnP をさらに精製して純度の高い単結晶を得るためには、一旦得られた MnP の結晶を再度粉末化して石英管に真空封入、上の過程を繰り返すことになる。ところがこの精製過程において、MnP を入れて真空封入した石英管の内壁に P と推測される皮膜が付着することがある。このような P の皮膜が形成される温度はおよそ 250℃ 以上である[6]。

もし MnP が 250℃ 以上で熱的に分解するのであれば、この温度以上で行われるこの物質の物性実験においては、真の物性を測定していないことになる恐れがある。P の熱解離が起これば、結晶の表面層で起こっている可能性が大きいので、特に表面の電子状態に敏感な光電子分光実験や電子分光実験では、試料の熱分解の有無が実験結果に大きな影響を与えることになるかも知れない。

このため、本研究では MnP の熱分解の問題を取り扱う。この問題を解決するために、MnP を構成する Mn と P の組成比の温度変化を、電子線励起によるオージェ電子分光法[7]によって測定する。この測定法は、電子線の照射によって試料から励起されたオージェ電子のエネルギーを測定するものである。これは、試料に入射する励起源が電子であり、測定対象も試料から放出された電子であるから、試料の表面に非常に敏感な測定法である。また測定対象となるオージェ電子のエネルギーは、試料の構成原子に特有の値を持っているから、いくつかのオージェ電子のエネルギーとその強度を測定することによって、原子種とそれらの組成比を定めるのに有効な実験手段である。

2. 実 験

ここで用いた MnP 試料は直径 6mm、厚さ 2mm のディスク状の単結晶であり、試料表面は c 軸に垂直である。試料の裏側には、試料を加熱するためのタングステンフィラメントを取り付けてある。実験時には測定槽の超高真空中で、このフィラメントを熱し、これと試料との間に電圧をかけて電子線加熱を行って試料の温度を変化させた。試料の温度は熱電対によって測定した。一連のオージェ電子スペクトルを測定したときに、変化させた試料の温度領域は室温から約 600℃ までであった。

試料表面のクリーニングは、標準的な方法であるアルゴンイオン・ボンバードメント法によって行った。超高真空測定槽内に試料を取り付けたあと、測定槽を 2×10^{-10} Torr の真空中に排気し、ここに、多くの場合、 5×10^5 Torr のアルゴンガスを導入してボンバードメントを行った。アルゴンイオン・ボンバードメントは、オージェ電子スペクトルの上で Mn と P のオージェ電子強度の比が一定になり、不純物として観測される C、O、S などのオージェ電子強度が最小になるまで続けた。この時間は、アルゴンイオンの加速電圧とビーム電流がそれぞれ 2kV、30 μ A のとき、概ね 120 分程度であった。

オージェ電子スペクトルの測定は、市販の 4 枚グリッド型リード・オージェ電子エネルギー分析器 (Varian 社製) を用いて行った。オージェ電子励起源としての電子ビームは、ほとんどの場

合、2keV、15 μ A で使われた。ここで用いた4枚グリッド型の電子エネルギー分析器は、同心の4枚の球面グリッドと1枚の球面コレクターとから構成されている。この球面の中心に試料を配置する。そして4枚のグリッドのうち一番内側のものを試料と同電位とし、2枚目、3枚目のグリッドに阻止電圧を印加する。一番外側のグリッドとさらにその外側にあるコレクターは普通アース電位として用いる。このままの形で、阻止電圧に対するコレクター電流のスペクトルを測定すると、阻止電圧の絶対値の増加とともにコレクター電流が単調に減少する積分型のグラフが得られるだけである。しかし、この分析器では2枚目、3枚目にかけられる阻止電圧に、振幅の小さい交流電圧を重ねて加え、ロックインアンプリファイヤーを併用することによって、上に述べた積分型スペクトルの2次微分のスペクトルが得られるようになっている。つまり、通常の半球型や円筒鏡型のエネルギー分析器で測定されるような電子の強度スペクトルの1次微分スペクトルに相当するものが得られる。強度スペクトルのピーク位置では、1次微分が0になるから、強度スペクトルの1次微分のスペクトル（ここで用いた装置では2次微分スペクトルに相当する）は、ピークのエネルギー位置を決定するのに便利である。

MnPの組成比を測定するのに、ここでは上に述べた4枚グリッド積分型のエネルギー分析器から得られる2次微分スペクトルをそのまま用いた。オージェ電子の2次微分スペクトル上の強度比から試料の組成の比を導いても不都合が生じないことの原因については次節で述べる。

3. 実験結果および考察

ここで得られたMnPのオージェ電子スペクトルの例を図1に示す。これは、1次電子線の加速電圧を2kV、電流を25 μ Aとして得られたものである。図の縦軸は、電子のエネルギー分布曲線の縦軸すなわちエネルギーEを持つ電子の個数をN(E)として、その1次微分dN/dEで表されている。横軸は試料から放出された電子の運動エネルギーである。図には3つのスペクトルを示した。上のスペクトルは、大気中で準備した試料を測定槽に取り付け、アルゴンイオン・ボンバードメントによる試料表面のクリーニングをまだ行わない試料について得られたスペクトルである。真ん中のスペクトルは10分間アルゴンイオン・ボンバードメントを行った直後に測定したスペクトルであり、下のスペクトルは20分間ボンバードメントを行った直後のものである。図において、運動エネルギー約180eV以上の領域のスペクトル強度は、それ以下のエネルギー領域に比べて10倍に拡大されている。この図の縦軸はdN/dEであるから、スペクトルの構造だけが意味を持つので、それぞれのスペクトルが重ならないように適当に縦軸をずらして示してある。各スペクトルにはいろいろな元素から放出されるオージェ電子のスペクトル構造が観察される。スペクトルに観察されるオージェ・スペクトルの構造のおおよその領域と、その構造が帰属する元素の記号を図に示した。アルゴンイオン・ボンバードメントによる表面クリーニングをしない試料では、Mnのオージェ・スペクトル構造は見られるものの、Pからの構造は発見できない。代わりに試料の表面の不純物と見られるS、CやOの構造が観測される。この試料に10分間ボ

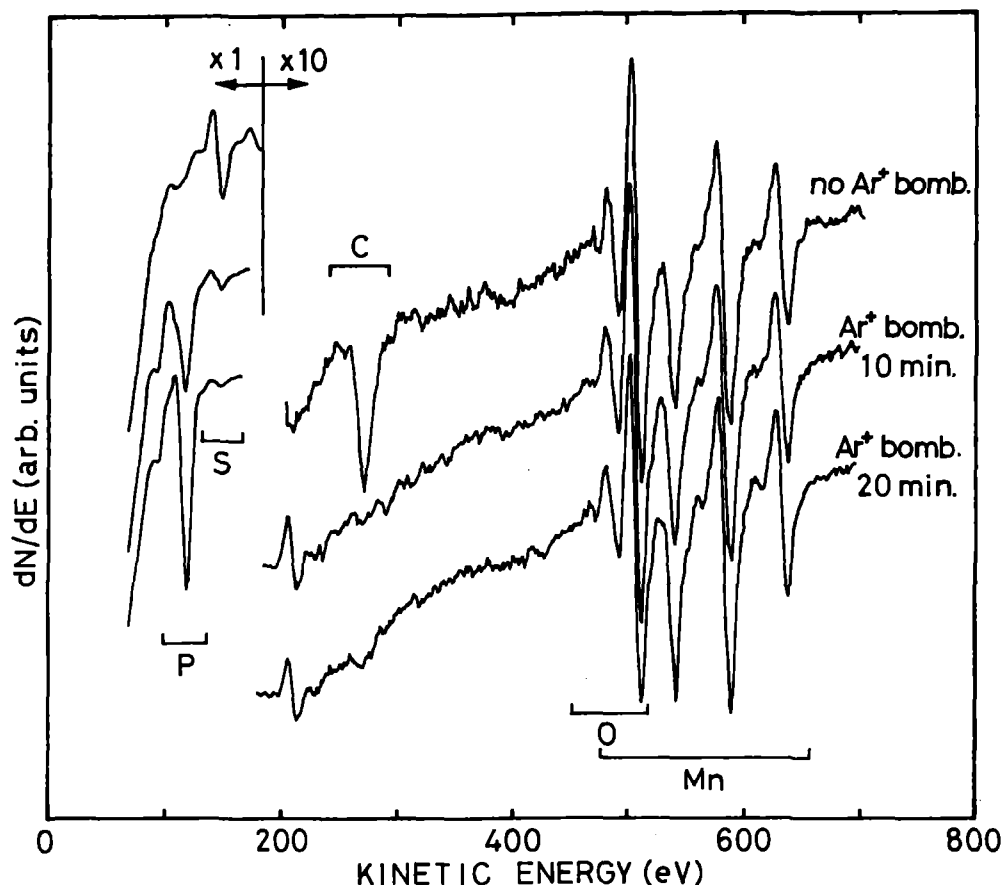


図1 MnPのオージェ電子スペクトルのArイオン・ボンバードメントによる変化

ンバードメントを行うと、SとCがほとんど消えてPが現れてくる。さらにボンバードメントを10分間（総計20分間）行くと、SとCはほとんど見えず、Pが成長する。Oの構造はこの間ほとんど変化しないように見える。しかし、あとで示すが、アルゴンイオン・ボンバードメントをさらに続けると、Oの強度が減少することがわかる。図1に示したように、Oによるオージェ・スペクトルの構造がMnによる構造と500eV付近で重なっているが、重なっている領域のMnの構造は重なっていない部分のMnの構造に比べてかなり小さい。したがって、500eV付近の重なっている領域の構造はほとんどOによる構造である。このことはアルゴンイオン・ボンバードメントを2時間以上続けて、Oの構造がほとんど現れないようなスペクトルを測定することによって明らかとなった。

ここで、MnPが熱分解すると仮定して、その証拠をどのような測定から示すことができるかを考える。熱分解によってPが脱離すれば、Pの脱離前のオージェ電子強度 $N(E)$ は脱離の程度に比例して減少し、 $cN(E)$ となるはずである。ここで c は定数であり、この場合には $c < 1$ である。このとき、図1のような1次微分のスペクトルを測定すれば、試料からPが熱解離する前に

dN/dE であった P のスペクトル強度は熱解離後には c(dN/dE) として観測される。すなわち、解離の前後の 1 次微分オージェ・スペクトルの強度変化は、オージェ電子そのものの強度変化を反映している。したがって、MnP の熱分解の有無を調べるのに、試料の温度を変えながら、1 次微分オージェ・スペクトルを測定して、P の強度変化を調べればよい。このとき、Mn 原子の数に対する P 原子の数の比が問題となるので、Mn によるオージェ・スペクトル強度に対する P によるオージェ・スペクトル強度の比を求めて、この比の温度変化を調べればよい。

上に述べたことは、熱分解に限らず、ある操作を加えて試料の組成比が変わる場合にはいつでも適用できる。すなわち、1 次微分オージェ・スペクトルの強度変化を調べれば、試料の組成の変化がわかる。この原理を使って、アルゴンイオン・ボンバードメントによる MnP の試料表面のクリーニング効果を、図 1 に示したような 1 次微分オージェ・スペクトルの測定から調べたものが図 2 である。

この図は室温にある試料について、次のような測定を行うことによって得られたものである。まず、アルゴンイオン・ボンバードメントを行う前に、図 1 の最上部のようなオージェ・スペクトルを測定し、P、O、C および S に起源を持つオージェ・スペクトル強度を Mn のスペクトル強度で規格化する。この場合、Mn のスペクトル強度としては、589eV に現れる極小ピークとそのすぐ低エネルギー側の極大ピークとの差（間隔）をとる。P、O、C、S の強度についても、それぞれのオージェ・スペクトル構造の中で最も強い極小ピークとすぐ低エネルギー側の極大ピークとの差を用いる。次に、試料に 30 分間アルゴンイオン・ボンバードメントを行ってオージェ・スペクトルを測定し、上と同様の方法で P、O、C、S の Mn で規格化された強度を得る。さ

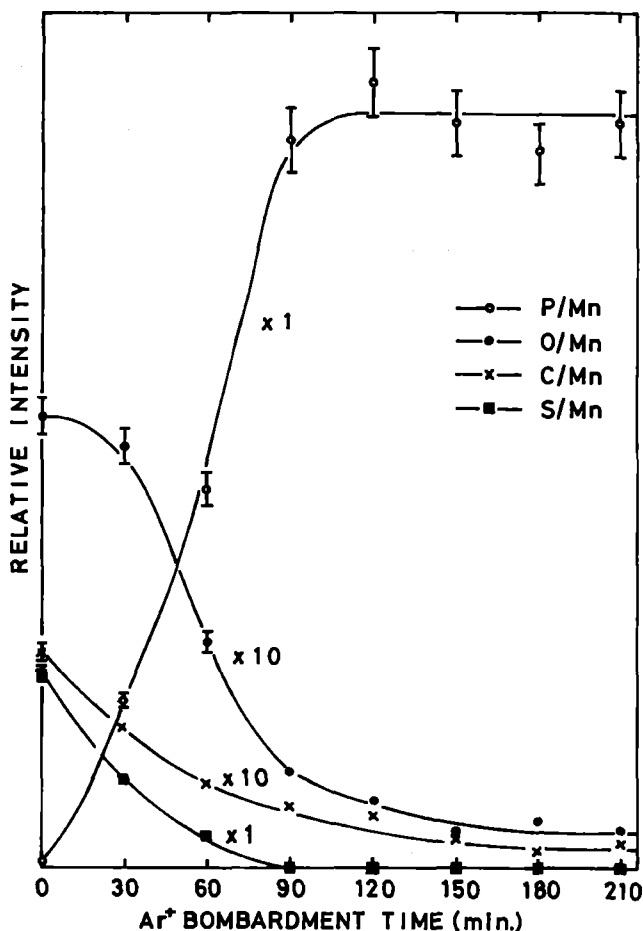


図 2 Arイオン・ボンバードメントの継続時間に対する種々の元素のオージェ・スペクトル強度の変化

らに再度 30 分間アルゴンイオン・ボンバードメントを施して同様のことを行う。このようなことを何度か続けて、アルゴンイオン・ボンバードメントを行った総時間を横軸にとり、Mn で規

規格化された P、O、C、S の強度を縦軸にとったものが図 2 である。O と C の縦軸は P と S に比べて 10 倍に拡大して示してある。ボンバードメントのとき、アルゴンイオンの加速電圧は 2kV、照射電流は $30\mu\text{A}$ であった。図には測定誤差の範囲をエラー・バーで示した。これは、図 2 の測定のと表面が十分清浄化された試料について、オージェ・スペクトルを数回測定して、強度のばらつきを検討した結果得られたものである。図 2 から次のことがわかる。図 1 からすでに判明したことであるが、アルゴンイオン・ボンバードメントを行う前には P はほとんど観測されず、ボンバードメントを続けるにつれて次第に成長してくる。逆に O、C、S はボンバードメントをするにつれて減少する。C、S は比較的速く減少するが、O は減少しにくい。P の強度が一定になるのは 90 分から 100 分程度のボンバードメントを必要とする。P の強度が一定になった状態は試料表面がほぼ清浄化されたことに対応するものと推測される。確かにこの状態では他の不純物の強度はかなり減少していることがわかる。本研究を行う前には、アルゴンイオン・ボンバードメントによって MnP の中から P が選択的に脱離することが危惧されたが、図 2 の結果を見ると、ボンバードメントを始めて約 100 分以上経過したあと、Mn に対する P の強度は誤差の範囲でほぼ一定であり、ボンバードメントを続けても P が脱離する傾向は顕著には見られない。

図 2 の測定のと、210 分間ボンバードメントを行った試料について、30 分おきに 6 回オージェ・スペクトルを測定し、1 次電子線の照射による P の脱離の有無を調べたが、P の強度は誤差の範囲で不変であった。さらに、 1×10^{-9} Torr の真空中に 24 時間放置したあとオージェ・スペクトルを測定して試料の表面の劣化を調べたが、O がわずかに増加したこと以外には変化が見られなかった。

図 3 は、上に述べた原理に基づいて、試料 MnP の熱分解の有無を調べたものである。すなわち、試料の温度を変化させ、それぞれの温度においてオージェ・スペクトルを測定して Mn で規格化された P の強度を求める。この Mn で規格化された P の強度を縦軸に、試料温度を横軸に

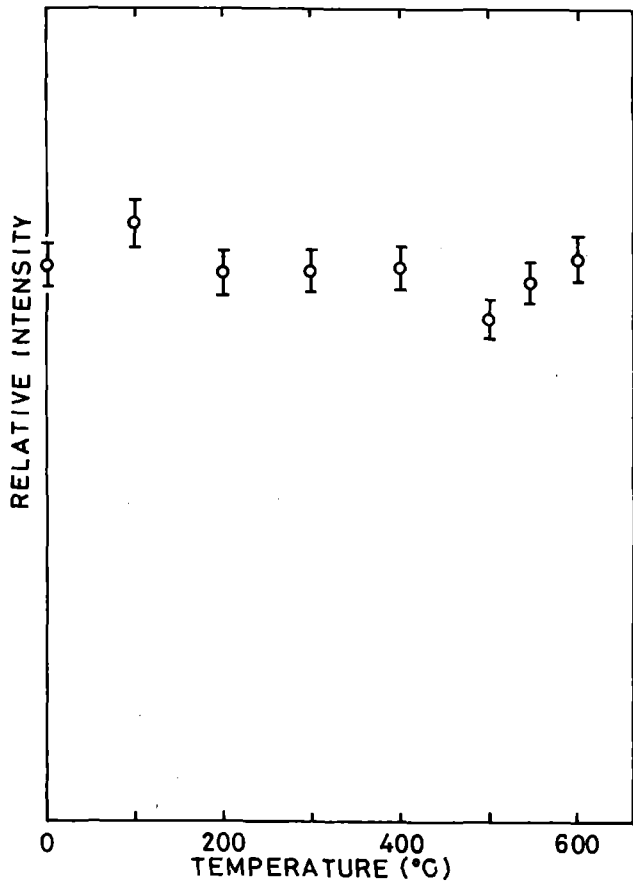


図 3 MnP 試料の温度に対する P のオージェ・スペクトル強度の変化

とったものが図である。試料の温度をほぼ 100℃ ずつ上昇させ、試料をそれぞれの温度に約 20 分間保ったあとオージェ・スペクトルを測定するということを繰り返して得られた結果である。測定値の誤差の範囲は図 2 と同様の方法で見積もった。図を見ると、200℃、500℃ に P のわずかな減少の兆候が見られるが、顕著なものではない。図 3 と同様の独立な測定を 4 回を行ったが、これらを観察すると、200℃ と 500℃ のまわりで必ずしも減少しない。ある温度で P の解離が起これば、P が脱離するのであれば、時間とともに P が減少し続けるか、少なくともある程度減少したらそのままの状態を保つであろう。したがって、脱離が起こった以後に測定されたもっと高い温度でのオージェ・スペクトルでは、P の強度が減少し続けるかまたは一旦ある程度減少したらそのままの強度を保つであろう。ところが図 3 の結果は、500℃ では少し減少し、そのあとわずかに増加している。4 回の独立な測定の結果を総合し、測定誤差も考慮すれば、P の強度は変化しないと考えるべきである。むしろ 100℃ と 500℃ での値が少しばらついていることによって、見かけ上 200℃ と 500℃ で減少しているように見えると解釈すべきである。

試料槽にあらかじめ質量分析器を取り付けておき、図 3 でオージェ・スペクトルを測定したそれぞれの温度で質量スペクトルを測定した。もし試料の熱分解が起これば、P が脱離しこれが質量スペクトルに観測される可能性がある。しかしこの結果にも MnP 試料の熱分解が認められるような P の兆候は観測されなかった。結局、MnP は少なくとも室温から 600℃ の温度領域では熱分解を起こさないと結論される。

参 考 文 献

1. T. Komatsubara, T. Suzuki and E. Hirahara, J. Phys. Soc. Jpn. **28**(1970)317.
2. T. Komatsubara, A. Ishizaki, S. Kusaka and E. Hirahara, Solid State Commun. **14**(1974)741.
3. A. Kakizaki, H. Sugawara, I. Nagakura and T. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. **49**(1980)2183.
4. K. Naito, A. Kakizaki, T. Komatsubara, H. Sugawara, I. Nagakura and T. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. **54**(1985)416.
5. A. Yanase and A. Hasegawa, J. Phys. **C13**(1980)1989.
6. T. Komatsubara, private communication.
7. 例えば、*Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, eds. C. R. Brundle and A. D. Baker (Academic Press, London, 1981) Vol.4.