

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14370

研究課題名(和文) 高スピン偏極状態を有する4元系ホイスラー合金材料の探索研究

研究課題名(英文) Research for the magnetic and electronic states of the quaternary Heusler alloys with high spin polarization

研究代表者

梅津 理恵 (Umetsu, Rie)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60422086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクス分野で着目されている、ハーフメタル型電子状態を有する4元系ホイスラー合金を探索し、電子状態を検証することを目的として研究を行った。CoVMnAlとCrTiVAl合金については多結晶試料を作製し、基本的な性質を調べるとともに、原子の規則度を調べるために粉末中性子回折測定を行った。その結果、一部のサイトが不規則化した原子配列をしており、従来の報告とは異なる結果が得られた。また、Mn<sub>2</sub>VAl、Co<sub>2</sub>MnSiの単結晶試料についてX線吸収分光測定や磁場中共鳴非弾性X線散乱測定を行った。その結果、これらの測定がハーフメタル的な電子状態を検証するのに非常に有力な手段となり得ることが判った。

研究成果の概要(英文)：The objective of the present study is to search new quaternary Heusler alloys with high spin polarization and to experimentally confirm the half-metallic electronic state. CoVMnAl and CrTiVAl alloys were fabricated and powder neutron diffraction experiments were performed in order to decide the atomic configuration. It is cleared that both alloys include a part of disordering and the results are different to the previous report. Furthermore, absorption x-ray spectroscopy and resonant inelastic x-ray scattering in magnetic field were experienced in SPring-8 with using Mn<sub>2</sub>VAl and Co<sub>2</sub>MnSi single crystals, that are typical materials as the half-metallic ferro-(ferri-)magnets. Obtained spectra are well reproduced by the simulated ones based on the density functional theory. It is said that these experiments are powerful tool to confirm the characteristic electronic state of the half-metallic materials.

研究分野：磁気物性

キーワード：ホイスラー合金 ハーフメタル型電子状態 原子配列 磁気モーメント 粉末中性子回折

## 1. 研究開始当初の背景

Co 基ホイスラー合金や Mn 基ホイスラー合金の中には、ハーフメタル型電子状態を有する物質が数多く報告され (Co<sub>2</sub>CrGa, Co<sub>2</sub>MnGa, Co<sub>2</sub>MnSi, Mn<sub>2</sub>VAl 等 [1-4])、これらの物質はフェルミ面近傍にてスピントロニクス分野において非常に注目されている。実際に、Co<sub>2</sub>MnSi を強磁性電極材料としたトンネル磁気抵抗効果素子はハードディスクドライブの読み取りヘッドとして実用化され、さらには半導体素子への高効率スピン注入源としても応用が期待されている。このように、Co 基、Mn 基ホイスラー合金の研究が盛んに行われている中、3 種の遷移金属元素 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co 等) と 1 種の半金属・半導体元素 (Al, Si, Ga, Ge, Sn 等) から構成される XX'YZ という物質においても、特定の原子規則配列が実現された場合にハーフメタル型やスピングャップ半導体型構造と呼ばれる特殊な電子状態 (図 1) つまりは、いずれにしてもフェルミ面近傍においてスピントロニクス分野において非常に高いことが理論計算の立場から報告された [5]。

図 2 に、4 元系ホイスラー合金の規則配列構造を示す。構成する 3 種の遷移金属元素の価電子数の多い順番を  $Y > X' > X$  とすると、面心立方構造の  $\langle 111 \rangle$  方向に原子が X, Y, X', Z の順に配列することが知られており、実際に

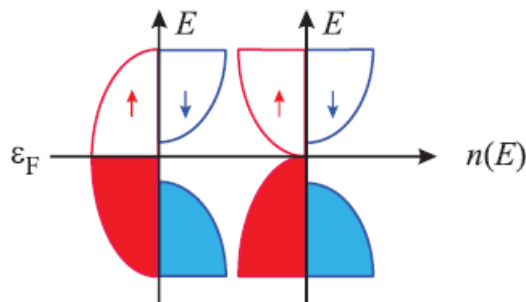


図 1. ハーフメタル型 (左) とスピングャップ半導体型 (右) の電子状態密度 (いずれもフェルミ面近傍で高いスピントロニクスを示す。)

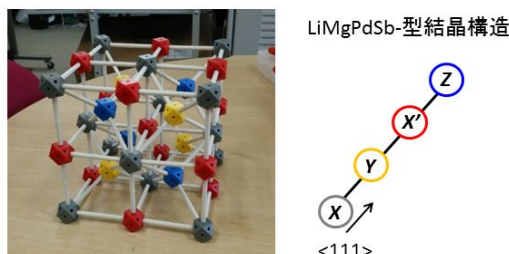


図 2. 4 元系ホイスラー合金の規則化原子配列

高スピン偏極状態の電子状態はこの配列の場合のみであることが報告されている [5]。2015 年 10 月の時点で、理論的に電子状態が予測されている物質は約 60 種類にも及ぶのに対し、実験的にその存在が確認されているのは、たった 7 種類である [6]。また、実験的研究に着手されてからまだ間もないことから、詳細な原子配列、電子状態の実験的検証等の重要な基礎研究はあまり進められていない。このように、4 元系ホイスラー合金に関する研究は理論研究が大きく先行していることから、相状態の確認や電子状態の検証等を含め、バルクの実験研究を始めることは非常に重要であり、理論計算通りの特異な電子状態を有することが確認されればスピントロニクス向け材料として、もしくは新しい機能性材料としての可能性が大いに期待される。

- [1] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, N. Endo, K. Fukamichi and A. Sakuma, Phys. Rev. B 72 (2005) 214412.
- [2] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, K. Ishida, K. Fukamichi and A. Sakuma, Phys. Rev. B 77 (2008) 104422.
- [3] A. Okubo and R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma and K. Ishida, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 222507.
- [4] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [5] G.Y. Gao, L. Hu, K. L. Yao, B. Luo and N. Liu, J. Alloys Compds., 551 (2013) 539.
- [6] A. Okubo, R.Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida, J. Appl. Phys., 109 (2011) 07B114. 等

## 2. 研究の目的

ホイスラー合金とは、一般的には  $X_2YZ$  ( $X, Y$ : 遷移金属元素、 $Z$ : 半金属・半導体元素) の化学式で表される 3 種の元素から構成される一連の物質群で、形状記憶合金、メタ磁性形状記憶合金、熱電材料等、数多くの機能性材料が知られている。近年、3 種の遷移金属元素 ( $X, X', Y$ ) と  $Z$  の計 4 種の元素から構成される物質においても、ハーフメタル型やスピングャップ半導体型電子状態を示す物質が理論計算より数多く報告され (図 1) スピントロニクス分野で格好の研究対象となりつつある。本研究では、非常に特異な電子状態を有すると期待される 4 元系ホイスラー合金 ( $XX'YZ$ ) の実験的研究を行い、結晶構造や原子配列、相安定性、磁気特性、および電子状態の検証を行うことを最終目的とし、新しいスピントロニクス向け応用材料を探索することを目的としている。

### 3. 研究の方法

ハーフメタル型電子状態を有し、系のトータルエネルギーも低いと予測される4元系ホイスラー合金の試料を作製し、そもそも狙っている相が平衡状態として安定に存在するのか、目的とする結晶構造を有しているか等の相状態を確認する。次いで、飽和磁化や磁気転移温度などの基本的な磁気特性を評価し、理論値との比較を行う。ハーフメタル型の電子状態を有している可能性が高いと見なされる場合は、電子状態を敏感に反映するような詳細な物性評価を行い、今まで系統的に行ってきた物質群と併せて包括的な議論を行う。具体的には次の様な研究を行うことを計画している。

- 電子状態予測( VASPパッケージを用いた第一原理計算)
- 試料の作製と相状態の確認( 組織観察、熱分析測定、X線・電子線・中性子回折測定による構造解析)
- 磁気特性評価( 飽和磁化やキュリー温度の測定)
- 詳細な物性測定( 飽和磁化の圧力依存性、強磁場磁化率、磁気抵抗の角度依存性など)

### 4. 研究成果

#### 1) CoVMnAl 合金の原子規則配列

初年度となる平成 28 年度は、CoVMnAl と CrTiVAI の 2 種の 4 元系合金の多結晶試料を作製し、基本的な性質の調査を行った。CoVMnAl 合金は高周波溶解にて作製し、1473 K にて 2 日間容体化熱処理を行った後、水中に急冷した。DSC 測定は 10 K/min の速さで昇降温した。図 3 に示されるように、昇温過程において 850 K 近傍にブロードなピークが観測されるが、急冷で得た試料が昇温に伴い平衡状態に向かう緩和によるものと考えられる。昇降温の両過程にて 1268 K でピークが観測されることから、何かしらの相状態の変化が生じていると思われる。今までの研究より、Co<sub>2</sub>MnAl と Mn<sub>2</sub>VAI の L<sub>2</sub><sub>1</sub> 型規則相から B2 相への規則-不規則相変態温度はそれぞれ約 1500, 1080 K であることが分かっている。CoVMnAl 合金は、Co<sub>2</sub>MnAl と Mn<sub>2</sub>VAI の混晶系であることから、CoVMnAl の規則-不規則相変態温度は両者の値の中間の値( 約 1300 K )であると予測されることから、1268 K で観測されるピークは CoVMnAl の規則-不規則相変態温度である可能性が高い。この情報を基に、2 種類の熱処理を試みた。ひとつは、ピークの観測される温度の直上に当たる 1323 K で熱処理を行った後に水中に急冷した場合( ) と、1268 K × 0.7 に相当

する 873 K で熱処理を行った場合である( )。

これらの試料について X 線粉末回折測定を行ったところ、図 4 で示されるように、111 で指数がつけられる超格子反射強度に明瞭な違いが観られ、規則度が異なっていることが分かる。それぞれの試料について磁化測定を行ったところ、 の試料の 5 K における自

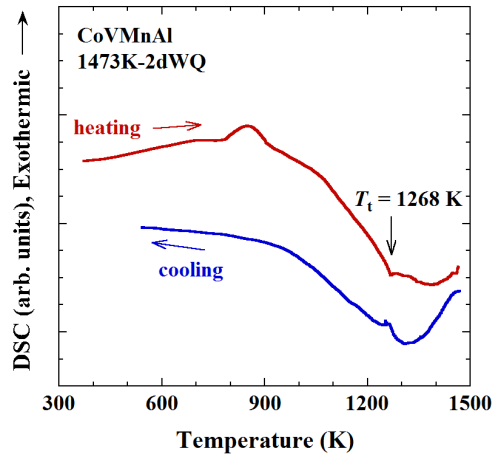


図 3. CoVMnAl 合金の DSC 曲線

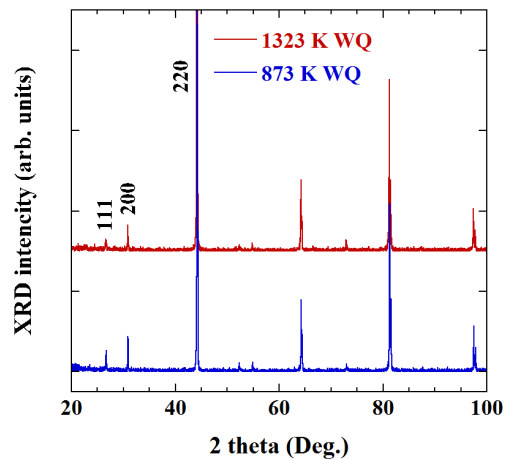


図 4. CoVMnAl の粉末 X 線回折パターン

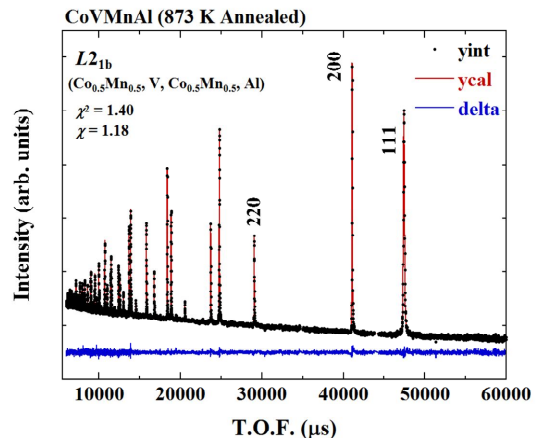


図 5. 873 K にて熱処理を行った CoVMnAl の粉末中性子回折パターン

発磁化は 4.2 emu/g, のそれは 1.2 emu/g、キュリー温度はそれぞれ 48 K, 11 K であることから、どちらも磁化の小さな強磁性体であるが、原子の規則度の違いによって磁性が影響を受けていることが分かった。これらの試料について中性子粉末回折測定を室温にて行い、X線回折測定の結果と合わせて解析したところ(図5) 873 Kの低い方の温度で熱処理を行った試料は Co と Mn が完全に不規則配列をする  $L2_{1b}$  型構造を示すことが明らかになった。今までの理論計算では、Co, V, Mn, および Al がそれぞれ異なるサイトに完全に規則化した、LiMgPdSn 型規則構造が平衡状態であると考えられていたが、実際に得られた試料の原子配列はそれとは異なっていることが明らかになった。

### 2) CrTiVAI 合金の基礎物性

ハーフメタル型電子状態を有する候補物質として、CrTiVAI についても実験を行った。多結晶試料はアーク溶解にて作製し、1473 K にて3日間容体化熱処理を施し、水中に急冷した。DSC 測定において約 1190 K に2次の相変態に伴う変化が観られた。5 K にて測定した磁化曲線は完全に直線を示し、磁化は温度上昇に伴い増加することから、基底状態における磁気状態は反強磁性であることが示唆されるが、試料振動型磁化測定装置の上限温度を超えているため、1190 K の変態がネール温度に起因するのか、規則-不規則相変態に因る変化であるのかは今回の研究で明らかにされなかった。今後、中性子粉末回折測定を行い、磁気状態の詳細を調べることを計画している。

### 3) 放射光施設での電子状態観測実験

2年目の最終年度となる平成29年度は、ホイスラー合金の電子状態を詳細に調べる目的で放射光施設(SPring-8)にて軟X線吸収分光とその磁気円二色性について3元系ホイスラー合金である  $Mn_2VAI$  を用いて実験を行った。

$Mn_2VAI$  の母合金は高周波溶解にて作製し、単結晶試料はブリッジマン法により得た。インゴットを石英管中に真空封入し、1373 K にて均一化熱処理を行った後、組織、および規則度を制御するために1103 K, 873 K にて2段階時効を施した。組成は電子プローブマイクロアナライザーで評価し、Mn: 50.5, V: 26.9, Al: 22.6 (at.%)であった。X線粉末回折測定より  $L2_1$  型に規則化していることが確認され、111や200 超格子反射と基本反射220との積分強度比より、規則度  $S = 0.84$  と算出された。磁気測定にはSQUID磁束計や試料振動型磁力計を用い、5 Kにおける磁気モーメントは  $1.82 \mu_B/f.u.$ 、キュリー温度は約780 Kであった。Mn と V の L-端におけるX線吸収分光測定は

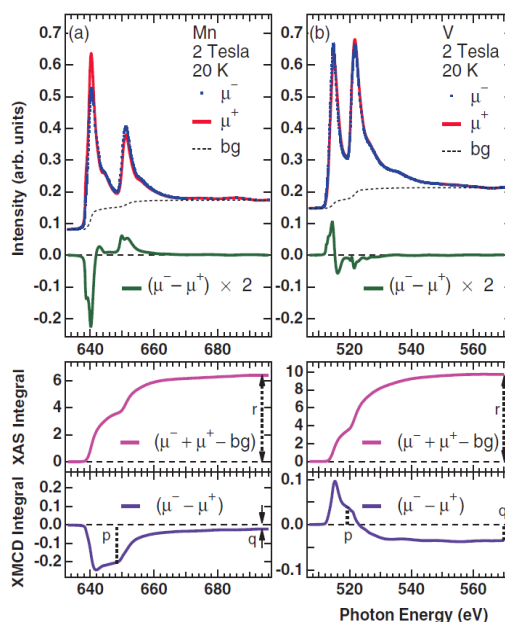


図6. (a),(b)  $Mn_2VAI$  単結晶試料において測定を行った、Mn および V の L 端-吸収分光スペクトル(XAS)と磁気円二色性(XMCD)。下図は XAS と XMCD の積分曲線[7]。

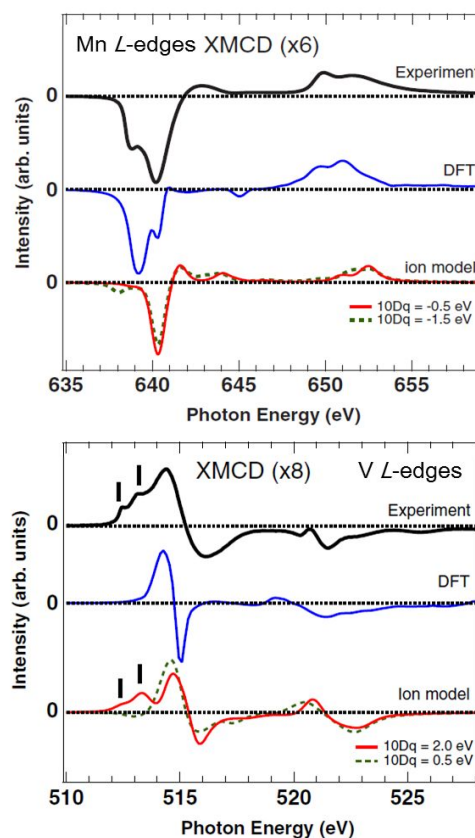


図7.  $Mn_2VAI$  の Mn (上図), V (下図) の L-端 X線吸収分光による磁気円二色性(XMCD)スペクトル。密度汎関数理論(DFT)とイオンモデルを基にして得た計算スペクトルも合わせて示す[7]。

SPring-8のBL23SUに設置されている分光器を用い、全電子収量法により温度20 K、印可磁場2 Tで測定を行った。入射光に対して右・左回り円偏光依存性を調べ、その差分より磁気円二色性も調べた。なお、X線吸収分光測定はAlのK-端についても行った。

図6にMn<sub>2</sub>VAlのMnおよびVのL端-吸収スペクトル(XAS)と磁気円二色性(XMCD)、ならびにそれらの積分曲線を示す[7]。XMCDの符号はMnとVで異なっており、それぞれの磁気モーメントが反強磁性的結合をしていることに対応する。磁気光学総和則[8,9]より得た、MnとVのスピン・軌道磁気モーメントの値は、特にMnにおいて第一原理計算の結果とよい一致を示した。また、AlのK-端についてもXAS測定を行ったところ、明瞭なXMCDが観測された。これは、第一原理計算においても予測されていたように、Alが非磁性元素であるにも関わらず、Mn<sub>2</sub>VAlの合金中において磁気モーメントを有していることを示唆する結果である。

MnとVのL端XMCDスペクトル、ならびに密度汎関数理論(DFT)とイオンモデルを基にして得た計算スペクトルを図7に合わせ示す[7]。イオンモデルでは、結晶場分裂の大きさをMnについては-0.5と-1.5 eV、Vについては2.0と0.5 eVと仮定して計算を行った。Mnの場合DFTによる計算スペクトルによってよく再現されているのに対し、VについてはDFTよりはむしろイオンモデルの方がL<sub>3</sub>-端の多重ピーク構造をよく再現していることが判る。ここでは、結晶場分裂の大きさを2.0 eVとした際に多重ピーク構造が出現しているが、Vの状態密度計算においても結晶場分裂の大きさは2.0 eV程度であることが分かっている。以上より、Mnの3d軌道の電子は遍歴性を有しているのに対し、Vの場合は局在的な振る舞いを示していると言える。

今後は、ハーフメタル型強磁性体の典型物質であるCo<sub>2</sub>MnSi合金についても同様に軟X線吸収分光測定を行い、Mn<sub>2</sub>VAlのMn電子の挙動と比較検討を行うことを計画している。

- [7] K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga and R.Y. Umetsu., Phys. Rev. B 97 (2018) 035143.
- [8] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1943.
- [9] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 694.

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

I. Shigeta, Y. Fujimoto, R. Ooka, Y. Nishisako, M. Tsujikawa, R.Y. Umetsu., A. Nomura, K. Yubuta, Y. Miura, T. Kanomata, M. Shirai, J. Gouchi, Y. Uwatoko, and M. Hiroi, “Pressure effect on magnetic properties of half-metallic Heusler alloy Co<sub>2</sub>TiSn”. Phys. Rev. B 97, 104414 (2018). 査読あり  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.104414>

K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga, and R.Y. Umetsu., “Electronic structure and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn<sub>2</sub>VAl probed by soft x-ray spectroscopies”, Phys. Rev. B 97, 035143 (2018). 査読あり  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.035143>

Y. Adachi, Y. Ogi, N. Kobayashi, Y. Hayasaka, T. Kanomata, R.Y. Umetsu., X. Xu and R. Kainuma, “Temperature dependences of the electrical resistivity on the Heusler alloy system Ni<sub>2</sub>MnGa<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>”, Metals, 7 (2017) 413. 査読あり 10.3390/met7100413

R.Y. Umetsu., X. Xu, W. Ito and R. Kainuma, “Evidence of the change in the density of states during the martensitic transformation of Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloys”, Metals, 7 (2017) 414. 査読あり 10.3390/met7100414

Y. Mitsui, K. Koyama, M. Ohtsuka, R.Y. Umetsu., R. Kainuma, and K. Watanabe, “High Field X-ray diffraction study for Ni<sub>46.4</sub>Mn<sub>38.8</sub>In<sub>12.8</sub>Co<sub>2.0</sub> metamagnetic shape memory film”, Metals, 7 (2017) 364. 査読あり 10.3390/met7090364

〔学会発表〕(計20件)国際会議5件、国内学会15件、うち招待講演3件、代表者が発表を行った場合のみ記載(7件)

R.Y. Umetsu., K. Saito, K. Ono, T. Ishigaki, “Atomic configuration and magnetic properties of CoVMnAl alloy”, 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, November 6-10, 2017, Pittsburgh, PA, USA

R.Y. Umetsu., K. Saito, K. Ono, T. Ishigaki, “Effect of annealing temperature on the degree of order and magnetic properties of CoVMnAl alloy”, Yamada Science Foundation, Junjiro Kanamori Memorial International Symposium— New Horizon of Magnetism —, September 27-29, 2017, Koshiba Hall, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

R.Y. Umetsu, “Atomic configuration and magnetic properties of Co- and Mn-based Heusler alloys” (*Invited*) Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology, 9-12, July, 2017, Bordeaux, France

梅津理恵、藤原秀紀、宮脇淳、菅滋正、「円偏光放射光分光を用いたホイスラー型高スピン偏極材料の電子状態の研究(基調講演)」日本金属学会 2017 年秋期講演大会(第 161 回)2017 年 9 月 6 日~8 日、札幌

梅津理恵、永井浩大、藤原秀紀、中谷泰博、川田萌樹、右衛門佐寛、関山明、宮脇淳、原田慈久、菅滋正、鹿又武、「ハーフメタル型ホイスラー合金  $Mn_2VAI$  の磁場中における共鳴非弾性 X 線散乱測定」日本物理学会第 75 回年次大会 2017 年 3 月 17 日~20 日、大阪

梅津理恵、永井浩大、藤原秀紀、中谷泰博、川田萌樹、右衛門佐寛、関山明、宮脇淳、原田慈久、菅滋正、鹿又武、「 $L_{21}$  構造を有する  $Mn_2VAI$  ホイスラー合金の磁場中共鳴非弾性 X 線散乱測定」日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会、2017 年 3 月 15 日~17 日、東京

R.Y. Umetsu “Phase Diagrams and Physical Properties of Ferromagnetic Shape Memory Heusler Alloys”, (*Invited*) CIMTEC 2016, 7th Forum on New Materials, June 5 to 9, 2016, Perugia, Italy.

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

梅津 理恵 ( Rie Umetsu )  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：60422086