

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06840

研究課題名(和文) 低対称機能性物質の探索と機能特性の評価

研究課題名(英文) search of low-symmetry functional materials and evaluation of their functional characteristics

研究代表者

藤井 伸平 (fujii, shinpei)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：90189994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：[A]斜方晶擬2元Cr(AlGe)系，[B]正方晶擬2元Mn(AlGe)系，[C]斜方晶擬3元(MnFe)CoGeおよびこれらの関連物質について理論と実験の両面から研究を行い，各組成における安定な構造，各構造における磁気的な特性，電気的な特性を明らかにした。また，各構造において構成原子の配置についても詳細な研究を行い，原子の不規則性とこれによっておこる磁気的な特性，電気的な特性への影響についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回研究対象としたもの([A]斜方晶擬2元Cr(AlGe)系，[B]正方晶擬2元Mn(AlGe)系，[C]斜方晶擬3元(MnFe)CoGeおよびこれらの関連物質)は機能性材料となりうる可能性を持った物質である。これらの物質に関して，結晶評価，磁気特性評価，磁気結晶相図，電気抵抗評価，熱特性評価を行い種々の重要な発見を見出したことは，低対称結晶擬多元系磁性体研究を拡大させ、物質科学の発展に貢献すると考える。

研究成果の概要(英文)：We have targeted the following materials: [A] orthorhombic pseudo binary system Cr(AlGe), [B] tetragonal pseudo binary system Mn(AlGe), [C] orthorhombic pseudo ternary system (MnFe)CoGe, and their related systems. From theoretical and experimental view points, we have obtained many important findings about the relationship between composition and structure, magnetic and electric properties of the stabilized structure. The studies on the arrangement of the constituent atoms in the cell have cleared the effect of atomic disorder on magnetic and electric properties of the above materials.

研究分野：計算物理

キーワード：第一原理電子構造計算 磁気特性 メスバウア分光 熱電能と熱伝導率

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

磁気記憶の面では、記録の高密度化、アクセスの高速化が求められ、大きな磁気異方性、大きなスピン分極をもった材料の探索や、従来の物質の改良が世界的規模で精力的に行われていた。特にハーフメタルは、完全にスピン分極した物質であるため注目され、酸化物系 ( $\text{CrO}_2$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) と金属系 ( $\text{NiMnSb}$  など) を中心に進められてきた[1]。これらは、立方晶や正方晶といった高対称性を有する物質である。しかし、斜方晶などの低対称性物質について、機能性材料の観点からの研究は無かった。

一方、正方晶  $\text{MnAlGe}$  は、大きな磁気異方性をもつ強磁性体として知られていた[2、3]。小山(鹿大: 分担者)らは、 $\text{Mn}$  を  $\text{Cr}$  で置換した純良  $\text{CrAlGe}$  の合成に成功した。従来、 $\text{CrAlGe}$  は正方晶と考えられてきたが、実験結果は斜方晶弱強磁性体であることを示した[4]。

同時に藤井(代表者)は、第一原理計算により  $\text{CrAlGe}$  の磁気と構造の安定性を調べ、正方晶より斜方晶の方が安定で、かつ完全にスピン分極した(ハーフメタルの)状態であることを、初めて見出した[5]。即ちこれは、低対称性磁性体の機能性発現への可能性を示していた。

### 2. 研究の目的

低結晶対称性をもつ擬2元系および擬3元系磁性体の基礎特性を、理論的(第一原理計算)および実験的(試料合成・基礎特性評価)手法を用いて評価、機能性物質(磁気記憶材料、磁気冷凍材料、磁気アクチュエーター材料など)の探索と研究に新たな指針を示すことであった。

### 3. 研究の方法

研究対象を[A]斜方晶擬2元  $\text{Cr}(\text{AlGe})$ 系、[B] 正方晶擬2元  $\text{Mn}(\text{AlGe})$ 系([A]との比較物質)、[C]斜方晶擬3元( $\text{MnFe})\text{CoGe}$ 系に絞り以下の研究計画を進めた。

(1) 理論班(第一原理計算)によって、原子の置換、原子の追加、異なる磁気状態により物質中の電子状態がどのように変化するかを評価した。

(2) 実験班によって、試料合成、結晶評価、磁気特性評価、磁気・結晶相図、電気抵抗評価、熱特性評価、メスバウア分光(マイクロ磁気評価)を行った。

(3) 研究全般・総括および第一原理計算は代表者が行い、実験は分担者が鹿児島大学を中心に行った。

### 4. 研究成果

年度ごとの成果は以下のとおりである。

#### (1) 2017 年度

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AlGe}$  に対する電子構造計算を行い、 $x > 0.125$  では正方晶  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  型構造が安定で、 $x < 0.125$  では斜方晶  $\text{TiSi}_2$  型構造がエネルギー的に安定となること、斜方晶  $\text{TiSi}_2$  型構造では  $x=1$  を除いて大きなスピン分極率を示しハーフメタル性を保持することを見出した。斜方晶  $\text{TiSi}_2$  型  $\text{Cr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)$  に対する電子構造計算では、 $\text{CrGe}_2$  を除いて大きなスピン分極率を示しハーフメタル性を保持するという結果を得た。

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AlGe}$  について X 線回折測定や磁化測定を行い、 $x > 0.25$  では 正方晶  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  型構造単相、 $0.2 > x > 0.1$  では 正方晶  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  型構造と斜方晶  $\text{TiSi}_2$  型構造の二相共存、 $x = 0.95$  では 熱処理温度によって  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  型と  $\text{TiSi}_2$  型の 2 相共存または  $\text{TiSi}_2$  型単相、 $x = 1.0$  で  $\text{TiSi}_2$  型構造単相であることを見出した。また、 $x = 0.8$  で磁気特性(自発磁化やキュリー温度)が最も高くなり、その後磁性が減少することも見出した。 $\text{Cr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)$  に対しては、 $1.0 > x > 0.85$  では

斜方晶  $TiSi_2$  型構造単相であることを見出した。

CrAlGe の比熱、熱電能、熱伝導率、電気抵抗率測定を行い、低温領域において磁氣的ガラス状態が発達している可能性、伝導キャリアがホールであること、電気抵抗率は温度減少とともに値が減少する金属的な振る舞いを示すことを見出した。

#### (2)2018 年度

( $Mn_{0.752}X_{0.25}$ )AlGe ( $X=V, Cr, MnFe$ )について第一原理計算を実行し以下のことが判明した。強磁性状態と常磁性状態の電子系のエネルギー差  $E$  と実験から得られるキュリー温度  $T_C$  は同様の傾向を示すことから、第 4 元素置換効果の  $T_C$  への影響を評価する手段として  $E$  は有効である。物質の磁化は Mn 原子の層と Al 及び Ge 原子からなる層の間の距離の変化に敏感であり、第 4 元素による置換による物質の磁化の増減の実験結果は、2 つの層間の距離の変化により説明できる。

Mn( $Co_{1-x}Fe_x$ )Ge 系でマルテンサイト変態と磁気変態が同時に起きる Fe の組成  $x=0.08$  で、Ge と Sn の組成を調整した  $MnCo_{0.92}Fe_{0.08}Ge_{1-y}Sn_y$  で詳細に実験を行った。 $y=0.05$  を用いた室温と 10K でのメスバウア分光実験の結果、Fe は母相六方晶構造で Co サイトに 79%、Mn サイトに 21%侵入し、マルテンサイト相で Co サイトに 85%、Mn サイトに 15%侵入しているとの結果を得た。また、Co サイトの超微細磁場が Mn サイトのそれよりも約 3 倍大きいことが明らかとなった。つまり、Fe は磁気モーメントが大きな Co サイトだけでなく、Mn サイトにも約 20%侵入してしまうため、その磁気・結晶特性は試料作成条件に大きく依存することになる。

$MA_{1-x}Ge_{1+x}$  ( $M: Mn, Cr$ ) 及びその関連物質に対する熱電能、熱伝導率測定の測定精度を上げるため、装置の改善を行った。これにより、熱電対へ逃げる熱流を 40%程度軽減できた。また  $MA_{1-x}Ge_{1+x}$  ( $M: Cr, x=0$ )の熱電能測定から、この系のキャリアがホールであることを示す結果が得られた。実験結果と理論班により示された状態密度の計算結果の比較を行い、実験結果を支持することが分かった。

#### (3)2019 年度

理論班は、( $Mn_{0.75}Fe_{0.25}$ )CoGe、Mn( $Co_{0.75}Fe_{0.25}$ )Ge についての第一原理計算を実行し、母相とマルテンサイト相の間のエネルギー障壁の評価を行った。Fe 置換によりエネルギー障壁が減少するが、Co 置換の方が減少が大きいことを見出した。分子あたりの磁化は Co 置換の場合は MnCoGe とほとんど変わらないが、Mn 置換の場合は  $0.2 \mu B$  程度減少することも見出した。これら 2 つの事から構造磁気転移には Co 置換のほうが有効であることが示唆される。

実験班は、今年の ” 磁気特性・マルテンサイト変態温度は試料作製条件に大きく依存する ” という示唆をうけて、系統的な熱処理温度で MnCoGe を作製し、マルテンサイト変態温度および磁気特性を評価した。773 K から 973 K までの範囲で時効熱処理を行い、1) 熱処理温度が上昇するほどマルテンサイト変態温度が低下すること、2) 973 K の熱処理では、マルテンサイト変態しないことが明らかになった。

また、昨年度までに、母物質 CrAlGe の磁氣的基底状態は強磁性相関は強いものの、スピンガラスであり、比熱を始めとする物理量に磁気相転移を示すような異常が見られないことを明らかにしていた。Cr を Mn で 0.05%置き換えたところ、電気抵抗率、比熱、熱伝導率、ゼーベック係数の温度依存性に磁気相転移を示す明確な異常がみられた。すでに測定されていた磁化測定の結果を踏まえると、微量の Mn を導入することで、強磁性転移が誘起されたと考えられる。V、Fe、Ni、Cu の 0.05%置換系においても (Mn ほど明確ではないものの) 同様の異常が確認できることから、これらの元素置換においても強磁性転移が誘起されるものと思われる。

#### (4)2020 年度

理論班は、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CoGe}$ 、 $\text{Mn}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ge}$  ( $x=0.125$ )の第一原理計算による構造障壁の計算を継続中であった。これまで我々が第一原理計算(電子構造計算)により得ていた、六方構造と斜方構造、それぞれに対する”単位胞の体積とエネルギーのグラフ”から  $\text{MnCoGe}$ 、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CoGe}$ 、 $\text{Mn}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ge}$  には構造転移障壁が存在することを定性的に説明できることがわかった。しかし、構造転移障壁の大きさを評価するには、2つの構造をつなぐいくつかの仮想的な構造をつくり、これらに対する第一原理計算を実行する必要があることが分かった。

実験班は、X線回折パターンと、XRDシミュレーションによる比較から、サイト依存性についての評価を行なった。 $\text{CrAlGe}$ は $\text{TiSi}_2$ 型構造をとり、8a-siteをCr、16fサイトをAl/Geが占有する。Crが16fサイトを一部占有する場合のX線回折パターンについて検討した。Al/GeとCrの不規則性の導入により低角度の回折ピーク強度に変化が見られた。

#### (5)2021年度

理論班は、 $\text{CrAlGe}$ に対して実験班から示唆されたCr、Al、Geの不規則性を考慮した詳細な第一原理計算をあらたに実施した。(1)AlとGeの不規則性を考慮した様々な構造に対して計算した結果、これらはエネルギー的に縮退しており、ハーフメタル的な電子構造、分子あたりの磁化はどれも同じであることが分かった。(ただし、各Cr原子の磁化は構造によって大きな違いがある。)(2)CrとAl(Ge)が交換することを考慮した構造(構造A)に対する計算結果からは、ハーフメタル的な電子構造が破壊され分子あたりの磁化も大きく変化することが分かった。残念ながら、構造Aはエネルギー的には不安定(すなわち、CrとAl(Ge)が交換しない構造よりエネルギーが高い)という結果となった。

実験班は、Mn基擬二次元磁性体 $\text{MnAlGe}$ と同系化合物である $\text{MnZnSb-CrZnSb}$ または $\text{MnZnSb-FeZnSb}$ に着目し、試料合成、特性評価を行った。どちらの系においても、全組成領域で $\text{MnZnSb}$ と同様の正方晶 $\text{Cu}_2\text{Sb}$ 型構造となり、Cr-rich領域で $\text{TiSi}_2$ 型となる $\text{MnAlGe-CrAlGe}$ 系と異なることがわかった。 $\text{MnZnSb-CrZnSb}$ ではMn-rich領域でキュリー温度は上昇するが、よりCr-rich組成で減少し消失する。 $\text{CrZnSb}$ は強磁性を示さず、磁化曲線は非常に小さい磁化を示した。 $\text{CrZnSb}$ の熱磁化曲線には2つのカスプを観察し、磁場中X線回折測定によって結晶構造と磁性の関係について評価した。一方、 $\text{MnZnSb-FeZnSb}$ においては、Fe組成の増加とともにキュリー温度は減少する。 $\text{FeZnSb}$ の熱磁化曲線は160 K付近にカスプがあらわれ、強磁性的でないことがわかった。

#### 引用文献

- [1] Katsnelson et al: Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 315.
- [2] Wang et al: J. Alloy. Compd. 577 (2013) 486-490.
- [3] Umetsu et al: IEEE trans. magn. 50 (2014) 1001904.
- [4] Yoshinaga et al: Physics Procedia 75 (2015) 918.
- [5] Fukuda et al: J. Alloy. Compd. 687 (2016) 17.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaho Nagano, Yuri Okubo, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, Shinpei Fujii	4. 巻 61
2. 論文標題 Ab-Initio Study on Structural and Magnetic Properties of Fe-Doped MnCoGe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 1434-1437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MN2019013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kohei Noguchi, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Rie Y. Umetsu, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko, Keiichi Koyama	4. 巻 499
2. 論文標題 Heat treatment effect on the magnetic properties and martensitic transformation of MnCoGe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 499, 166199 (2020)	6. 最初と最後の頁 166199-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2019.166199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masahira Onoue, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Masahiko Hiroi, Kohki Takahashi, Akihiro Kondo, Koichi Kindo, Yoshiya Uwatoko, Keiichi Koyama	4. 巻 59
2. 論文標題 Magnetic and Structural Properties of MnCoGe with Minimal Fe and Sn Substitution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1645-1650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2018183	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuri Okubo, Syoichi Eto, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, and Shinpei Fujii	4. 巻 8
2. 論文標題 Ab initio investigation of Fe substitution effect on magnetostructural transition of CoMnGe	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 101432-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5042834	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計15件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 高岡大晴(院生)、三井好古、小山佳一、藤井伸平
2. 発表標題 Fe置換およびCu置換したMnCoGeにおける構造転移障壁の第一原理計算による評価
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高岡大晴(院生)、三井好古、小山佳一、藤井伸平
2. 発表標題 Mn(Co <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> )Ge(Mn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> )CoGeの第一原理計算による研究
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長野杜春、三井好古、小山佳一、梅津理恵
2. 発表標題 Cr <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> ZnSb擬3元系化合物の磁性と結晶構造
3. 学会等名 日本磁気科学学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長野杜春、矢野惣之、吉田健斗、小林領太、三井好古、梅津理恵、小山佳一
2. 発表標題 Cr <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> ZnSbの結晶構造と磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長野杜春、三井好古、尾上昌平、梅津理恵、高橋弘紀、小山佳一
2. 発表標題 CrZnSbの磁気特性と結晶構造
3. 学会等名 日本金属学会、日本鉄鋼協会、軽金属学会九州支部合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白濱透，恩田圭二郎，増満勇人，小山圭一，藤井伸平，三井好古，伊藤昌和
2. 発表標題 CrAlGe の輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会 九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口滉平、小林領太、三井好古、梅津理恵、上床美也、小山佳一
2. 発表標題 MnCoGe合金における熱処理効果
3. 学会等名 日本金属学会 日本鉄鋼協会 軽金属学会 九州支部 共催
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaho Nagano, Yuri Okubo, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, and Shinpei Fujii
2. 発表標題 Ab-initio study on structural and magnetic properties of Fe-doped MnCoGe
3. 学会等名 FMS-NANOMATA2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永野 花歩、大久保 友里、三井 好古、小山佳一、藤井伸平
2. 発表標題 Fe置換されたMnCoGeの第1原理計算による研究
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大久保友里、三井好古、小山佳一、藤井伸平
2. 発表標題 (Co <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> )MnGe 及び Co(Mn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> )Ge における 2つの構造(六方及び斜方)間の構造転移障壁の計算
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuri Okubo, Syoichi Eto, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, and Shinpei Fujii
2. 発表標題 Ab initio investigation of Fe substitution effect on magnetostructural transition of CoMnGe
3. 学会等名 ICM2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 衛藤 翔一、福田雄介、三井好古、伊藤昌和、小山佳一、藤井伸平
2. 発表標題 (Mn,Cr)AlGeの安定構造と電子状態
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 増満 勇人, 吉永総志, 三井好古, 梅津理恵, 廣井政彦, 上床美也, 小山佳一
2. 発表標題 Mn <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> AlGe (0<=x<=1.0)の結晶構造及び磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保有里, 三井好古, 伊藤昌和, 小山佳一, 藤井伸平
2. 発表標題 TiSi <sub>2</sub> 型Cr(Al,Ge)の電子状態
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hayato Masumitsu, Soshi Yoshinaga, Rie Y. Umetsu, Masahiko Hiroi, Yoshiya Uwatoko, Keiichi Koyama
2. 発表標題 Magnetic and structural properties of (Mn,Cr)AlGe
3. 学会等名 ICMS2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	伊藤 昌和  (itou masakazu)  (40294524)	鹿児島大学・総合科学域総合教育学系・准教授    (17701)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小山 佳一  (koyama keiichi)  (70302205)	鹿児島大学・理工学域理学系・教授     (17701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関