

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760482  
 研究課題名（和文） Mn-貴金属系スピントロニクス材料の相安定性と磁気特性  
 研究課題名（英文） Phase stability and magnetic properties of Mn-noble metal alloys for spintronics devices  
 研究代表者  
 梅津 理恵（UMETSU RIE）  
 東北大学・多元物質科学研究所・助教  
 研究者番号：60422086

## 研究成果の概要：

巨大磁気抵抗効果を示すデバイス素子の反強磁性層として重要な役割を担う、Mn系反強磁性合金の基礎物性、ならびに状態図に関する研究を行った。 $L1_0$ 型 MnRh 合金の磁化、電気抵抗測定、ならびに低温比熱測定を行い、フェルミ面近傍の電子状態密度が低いことを示唆する結果が得られた。MnPd およびMnGa合金については実用材料として重要なfcc- $\gamma$  相や $L1_0$ 型- $\beta$  相等の単相領域を明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：Mn 基合金、スピントロニクス、ピン止め層、高ネール点、状態図

## 1. 研究開始当初の背景

Mn-貴金属二元系合金は応用上非常に重要な物質であるにも関わらず、それらの状態図はあまりにも不完全である。合金設計において状態図は必須であることから、今後の材料特性向上のために、世界中からその確立が切望されている。

また、スピントロニクスの研究分野では強磁性体に着目した研究が大部分を占め、反強磁性体を主眼においた研究は極めて少

ない。応用上、高いネール温度を有するMn系反強磁性合金が望まれるが、相安定性をふまえた合金設計は重要である。一方、応用の場面では、磁気特性のみならず、伝導特性もデバイス特性を左右する。したがって、物理的諸物性は電子状態と密接に関連することから、今後は、熱力学的相安定性に加えて電子論的な観点からの材料設計も行われるようになるであろう。

## 2. 研究の目的

スピントロニクスデバイス素子を構成する磁性材料の中で、ピン止め層としての重要な役割を担う、高ネール点を有するMn-貴金属系合金の諸物性、ならびに状態図の決定を行うことを目的として研究を行った。具体的には、Mn- $X$  ( $X = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ga}$ )の状態図を実験的に明らかにするとともに、実用的に非常に重要な $\gamma$ -相、 $L1_0$ 型等比組成合金の磁気特性を調査し、スピントロニクスデバイスのさらなる特性向上のための基礎データを確立することを目的としている。

## 3. 研究の方法

Mn- $X$  二元系合金の詳細な状態図を決定するために、以下の手順で実験を行った。

### (1) 試料の作製ならびに相の同定

試料作製はアーク溶解炉ならびに高周波溶解炉を用いて行った。光学顕微鏡による組織観察、電子顕微鏡観察ならびにX線粉末回折測定より相の同定を行った。なお、電子顕微鏡観察は研究協力者（同研究室に所属する研究支援者）の協力により行い、合金組成の決定には電子線マイクロアナライザーを用いた。

### (2) 合金の規則-不規則変態温度ならびに磁気変態温度の決定

Mn- $X$  ( $X = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ga}$ ) 合金の規則-不規則変態温度、ならびに磁気変態温度を決定するために、示差走査熱量測定ならびに試料振動型磁力計を用いて磁化測定を行った。MnRhについては、電子状態を議論するために、緩和法による比熱測定を行った。

### (3) 拡散対法による状態図作成

本研究で対象としている合金系は、特にMn側に数多くの相が出現するため、より効率的に状態図を決定するために拡散対法を利用した。拡散対の熱処理条件等の決定は大学院生等の協力により行った。

## 4. 研究成果

$L1_0$  型 MnRh 合金の磁氣的性質ならびに電子状態に関する研究、および、MnPd、MnGa合金の状態図の一部を実験的に決定した。

$L1_0$ 型 MnRh 合金は高い反強磁性的安定性を有することが計算結果より得られていたが、室温近傍でマルテンサイト変態を生じて結晶構造が変化し、本質的なネール温度を調べることが出来ないために磁氣的安定性を議論することができないでいた。組成  $\text{Mn}_{50}\text{Rh}_{50}$ の合金試料を作製し、磁化、電気抵抗測定、ならびに低温比熱測定を行うことから電子比熱

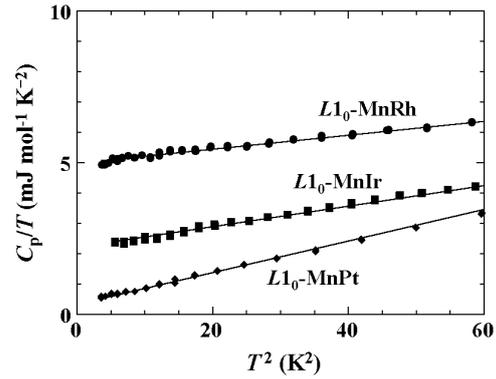


図1.  $L1_0$ 型 MnRh 合金の比熱  $C$  の温度依存性 ( $C/T-T^2$ ).

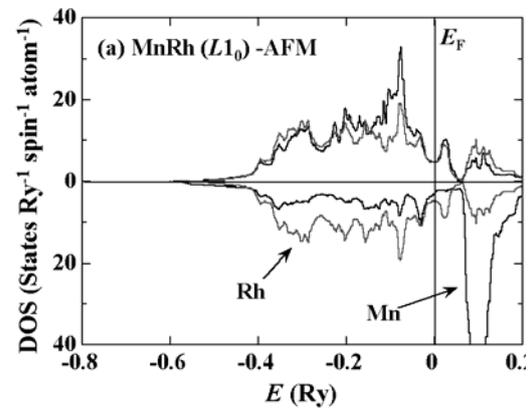


図2.  $L1_0$ 型 MnRh 合金の反強磁性状態の電子状態密度.

係数を調べ、電子状態に関する知見を得た。図1は $L1_0$ 型 MnRh 合金の比熱 $C$ を温度 $T$ に対して調べた結果である。図のように $C/T-T^2$ プロットにした場合、切片の値が電子比熱係数を与えるが、 $L1_0$ 型 MnRh 合金の電子比熱係数は約 $5.0 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ と一般的な遷移金属合金の値に比べて小さく、その電子状態においてフェルミ面近傍の電子状態密度が低いことを示唆する結果が得られた。図2に第一原理計算から得られた $L1_0$ 型MnRh合金の反強磁性状態における電子状態密度を示す。電子比熱係数は、フェルミ面における上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの電子状態密度を合わせた値に相当し、実験より得た値とよく対応している。

一方、MnPd 二元系合金の状態図を明らかにする目的で二元系拡散対試料を作製して組成分析を行った。純 Mn と Pd ではうまく界面が拡散しなかったため、加工性の良い  $\text{Mn}_{90}\text{Pd}_{10}$  合金を一旦作製した後、その試料と純 Pd との拡散対を得た。電子プローブマイクロアナライザーを用いた分析を行った結果、 $\alpha$ -Mn 相や  $\beta$ -Mn 相が従来の報告よりも狭い組成領域で存在していることが判り、

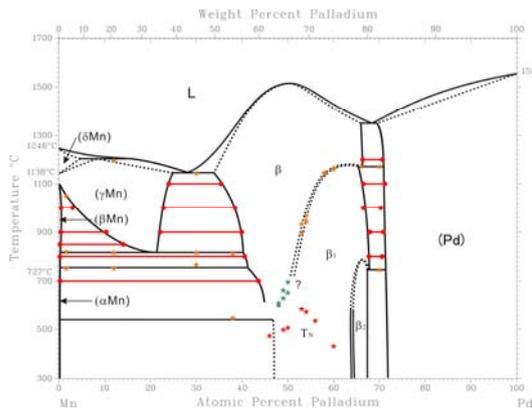


図 3. Mn-Pd 二元系状態図 (赤が本実験で決定した相平衡)

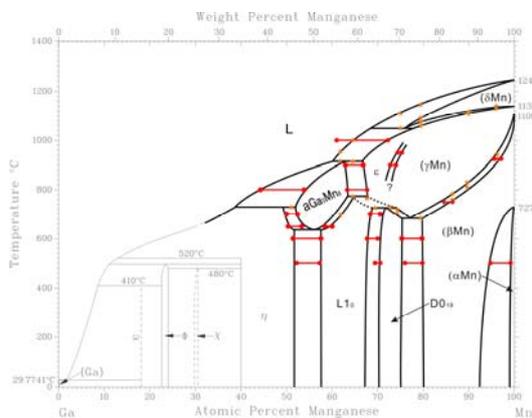


図 4. Mn-Ga 二元系状態図 (赤が本実験で決定した相平衡)

fcc- $\gamma$  相の単相領域、および fcc- $\gamma$  相と  $L1_0$  型- $\beta$  相との 2 相領域に関する新しい知見を得た。 $\gamma$ -Mn 貴金属系合金は高いネール温度を有し、巨大磁気抵抗効果を示す交換結合膜のピン止め層として実用されていることから、その  $\gamma$  相領域を明らかにすることは非常に重要である。また、MnPd 等比組成領域では、 $L1_0$  型構造から  $B2$  構造へマルテンサイト変態をするが、詳細な DSC 測定より、2 段階で変態を生じていることを示唆する結果が得られた。図 3 に Mn-Pd の 2 元系状態図を示す。

Mn-Ga 合金は、 $\alpha$ - $Ga_5Mn_8$  相  $\gamma$ -相、 $\epsilon$ -相、 $\delta$ -相、 $L1_0$  相等の存在領域が明らかになるとともに、それらの 2 相領域を本研究で新たに決定した。 $L1_0$  相は異方性の高い強磁性体であることが知られていることから、組織制御を行うことで MnAl 磁石のような磁気特性を有する材料開発の可能性が考えられる。図 4 に Mn-Ga の 2 元系状態図を示す。

$L1_0$  型構造の MnGa 合金が異方性の高い強磁性体であることは第一原理計算より予測

されているが、その  $L1_0$  型 MnGa 合金を準安定相として磁性的の弱い母相中に析出させるためには、 $\gamma$ -Mn 相がより広い組成領域で存在する方が有利である。そこで、得られた状態図の結果を基に、 $\gamma$ -Mn 相を安定化させる第三元素として Cu を置換した Mn-Ga-Cu 合金を作製し、低温時効した試料の磁化測定を行った。図 5、および図 6 に MnCuGa 合金を 1073 K で溶体化熱処理をした後に、673 K で時効熱処理を施した試料の磁化曲線、および 5 kOe の磁場中で測定を行った熱磁化曲線を示す。これより、室温で保磁力が約 9 kOe、キュリー温度 約 760 K と現行の永久磁石に匹敵する磁気特性を示すことが明らかになった。時効前後の試料の組織観察結果より、常磁性を示す準安定相中に強磁性安定相が微細に析出したことに起因していると考えている。組成分析、構造解析を行うとともに、

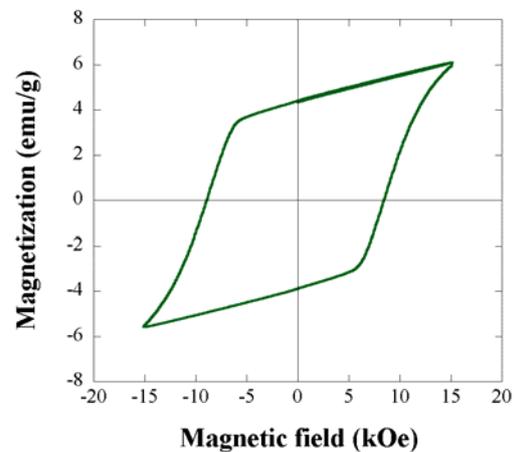


図 5. MnCuGa 合金(1073 K 溶体化熱処理の後、673 K で 1 時間時効熱処理)の室温における磁化曲線

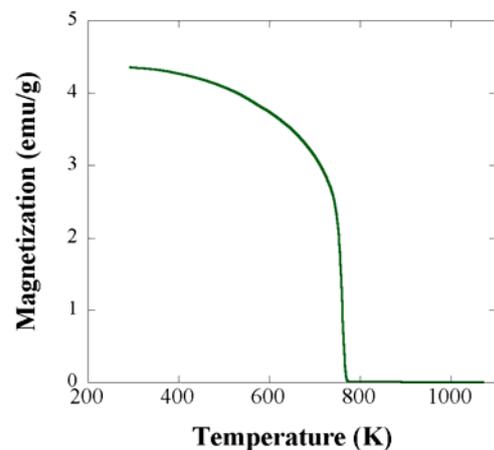


図 6. MnCuGa 合金(1073 K 溶体化熱処理の後、673 K で 1 時間時効熱処理)の 5 kOe の磁場中における熱磁化曲線

現在、特許出願の準備を行っている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① R. Y. Umetsu, Y Kusakari, T Kanomata, K Suga, Y Sawai, K Kindo, K Oikawa, R Kainuma and K Ishida  
“Metamagnetic behavior under high magnetic fields in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  ( $x = 14.0$  and  $15.6$ ) shape memory alloys” **J. Phys. D: Appl. Physics**, 42 (2009) 075003 査読有.
- ② R. Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma and K. Ishida  
“Anomaly in entropy change between parent and martensite phases in the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  Heusler alloy” **Scripta Materialia**, 60 25-28(2009) 査読有.
- ③ R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida  
“Mössbauer study on Martensite Phase in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{13}$  Metamagnetic Shape Memory Alloy” **Appl. Phys. Lett.** 93 042509 (2008) 査読有.
- ④ H. Ishikawa, R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, K. Ishida  
“Atomic ordering and magnetic properties in  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})$  Heusler alloys” **Acta Materialia**, 56 4789 – 4797 (2008) 査読有.
- ⑤ H. Ishikawa, Y. Sutou, T. Omori, K. Oikawa, K. Ishida, A. Yoshikawa, R. Y. Umetsu, and R. Kainuma  
“Pd–In–Fe shape memory alloy”, **Appl. Phys. Lett.**, 90 261906 (2007) 査読有.
- ⑥ R. Y. Umetsu, K. Fukamichi and A. Sakuma  
“Electronic Structures, phase transformation and magnetic properties of  $L1_0$  and  $B2$ -type MnRh equiatomic Alloys” **J. Phys. Soc. Jpn.**, 76 104712 (2007) 査読有.

[学会発表] (計5件)

- ① 鹿又 武、千枝祐輔、菅原俊也、佐野賢二、長迫 実、梅津理恵、貝沼亮介、穴戸統悦、西原弘訓

「Pd-Mn-Sn 合金の磁性」日本金属学会  
2009年3月29日 東京

- ② 梅津理恵、伊東 航、伊藤恒平、小山佳一、藤田麻哉、及川勝成、鹿又 武、貝沼亮介、石田清仁  
「 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  合金の強磁場中磁化測定」日本金属学会 2008年9月24日 熊本
- ③ 石川博康、須藤祐司、大森俊洋、梅津理恵、貝沼亮介、石田清仁  
「Pd-In-Fe 合金のマルテンサイト変態と磁気特性」日本金属学会 2008年9月24日 熊本
- ④ 伊藤恒平、伊東 航、梅津理恵、田島 伸、川浦宏之、貝沼亮介、石田清仁  
「Ni-Co-Mn-Sn 放電プラズマ焼結材におけるメタ磁性形状記憶効果」日本金属学会 2008年9月24日 熊本
- ⑤ 「Ni-Co-Mn-Sn メタ磁性形状記憶合金の薄膜化と磁気特性の評価」大塚 誠、梅津理恵、貝沼亮介、石田清仁、日本金属学会 熊本 2008年9月24日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kainuma/j/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅津 理恵 (UMETSU RIE)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60422086

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし