

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05135

研究課題名(和文) 遷移金属置換系磁性材料の機能性発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation into mechanism of functional expression in magnetic materials with transition-metal substitution

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：理論班からは以下の知見を得た。MnCoGe系(無置換系、Fe置換系、Cu置換系)の構造転移障壁の大きさにおいて、Fe置換系、Cu置換系ともに無置換系より小さくなるがFeとCuに顕著な差異は見られない。転移する際の体積膨張率や磁化の変化からCoサイトFe置換系が最も大きな磁気熱量効果を期待できる(ただし強磁性間の場合)。FeはMnおよびCoの両サイト置換を好むことが理論計算でも確認された。実験班の最も重要な知見は以下の通り。CoサイトへのFe置換を意図してもFe原子はCoとMnの2サイトを占有する。Feの占有率は、Feの置換量にかかわらず、MnサイトとCoサイトを一定の比率で占有する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の対象物質は、高価な希土類元素も有害な物質も含まない強磁性体で、世界的に注目されていた。具体的には、世界的にその機能性発現が注目されている(1)MnCoGe-Fe置換系と、比較物質である非磁性置換系(2)MnCoGe-Cu置換系に絞り研究を実施した。理論と実験同時アプローチによる研究は少なく、機能性発現の観点からの遷移金属磁性体研究を世界に発信した。本研究の成功は、機能性材料の研究・開発分野を大きく前進させることに貢献した。

研究成果の概要(英文)：The theoretical group have obtained the following achievements: the structural transition barriers (STBs) of Fe- and Cu-substitution systems are lower than that of MnCoGe; there is not an outstanding difference in the value of STB between two substituted systems; the Fe-substitution system on Co site is expected to be the largest magnetocaloric effect in terms of the change of volume expansion and magnetization in the structural transition; Fe prefers the both-site substitution.

The most important found of the experimental group is as follows: Fe substitutes both the Co and Mn sites even if a substitution for the Co site is intended; the ratio of an occupancy of the two sites is constant irrespective of Fe concentration.

研究分野：計算物理

キーワード：第一原理計算 磁性材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究の対象物質“MnCoGe系”は、高価な希土類元素もヒ素などの有害な物質も含まない強磁性体で、世界的に注目されていた。MnCoGeは温度を下げていくと常磁性の六方構造から常磁性の斜方構造へと4%の大きな歪みを伴う1次構造相転移を示し、さらに低温で、常磁性から強磁性へと2次の磁気相転移を起こす。これらの相転移を制御し1次の磁気・構造転移を起こすことを目して、第4元素置換などが行われていた。我々のグループでFe置換系Mn(Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Geを合成し、1次の磁気・構造転移がx=0.08付近で起こることを見出していた。しかし、実験で得られるMnCoGe系の磁気機能特性は研究者によって値が大きく異なり、この物質系の機能性評価は分かれていた。MnCoGeは機能性材料の候補になるか、国際的にその見極めが十分できていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、MnCoGeの第4元素置換系磁性材料の基礎特性を、理論的(第一原理計算)および実験的手法を用いて評価、磁気熱量や磁気歪みなどの機能性発現機構の本質に迫る結果を得て、遷移金属置換系磁性材料の機能性評価法の指針を示すことであった。対象物質は、近年世界的にその機能性発現が注目されているMnCoGe-Fe置換系と、比較物質である非磁性置換系のMnCoGe-Cu置換系に絞り研究を実施した。

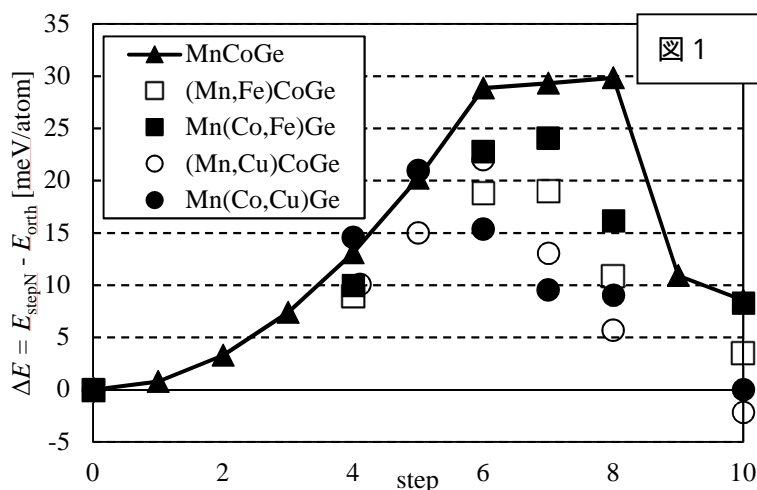
### 3. 研究の方法

代表者を中心とした理論班と分担者を中心とした実験班で研究を推進した。理論班はMnCoGe-Fe置換系とMnCoGe-Cu置換系について第一原理電子構造計算を実施した。実験班は、MnCoGe-Fe置換系に対して、試料合成、X線回折測定、熱特性評価、磁気特性評価、メスバウア分光(マイクロ磁気評価)を実施した。

### 4. 研究成果

研究成果のうち公表されたものは、学会発表として10件(うち国際学会3件)、学術論文として3件となった。それぞれについての概要は以下のとおりである。

理論班では、MnCoGe系(無置換系、Fe置換系、Cu置換系)の第一原理電子構造計算を実行し、斜方構造(TiNiSi型構造)から六方構造(Ni<sub>2</sub>In型構造)への構造転移障壁の評価を行った(図1参照)。



## 図 1 の説明

Step0 (斜方構造) を基準としたときの各構造のエネルギー  $E$ 、ただし置換量は 12.5% (  $E$  の最大値を構造転移障壁とした。Step0 と step10 (六方構造) の間に 9 個の仮想構造 )

構造転移障壁は Fe 置換系、Cu 置換系ともに無置換系に比べ減少した。Fe 置換や Cu 置換による体積(格子定数)の変化、原子間距離の変化、原子間の結合の変化を調査し、無置換系に比べ、置換系の六方構造の体積が減少することや Co-Ge 間および Mn-Mn 間の結合が強化されることを見つけた。これらのことが六方構造の安定化(構造転移障壁の減少)に寄与すると考えた。以上の成果については、2021 年度、2022 年度の学会で発表した。

置換系の安定構造について、実験データと計算結果の不一致が見出されていた。Cu 置換系で 12.5%の置換の場合、Co を置換する場合も Mn を置換する場合も、計算では六方構造が安定構造となったが、実験では斜方構造が安定構造となっていた。Fe 置換系で 25%の置換の場合、Co を置換する場合も Mn を置換する場合も、計算では斜方構造が安定構造となったが、実験では六方構造から斜方構造への構造転移は報告されていない(六方構造が安定構造)。

Cu 置換系で 12.5%の置換に対して Co と Mn の両方を同時に置換するモデル構造について計算したところ、斜方構造が安定構造となり実験結果と一致した。Fe 置換系で 25%の置換に対して Co と Mn の両方を同時に置換するモデル構造について計算したところ、六方構造が安定構造となり、実験結果と一致した。このことは、Cu 置換系、Fe 置換系どちらにおいても、両サイト置換が起きていることを示唆する。Cu 置換系の実験データは確認できていないが、Fe 置換系ではメスバウア分光の実験結果があり、この実験データは両サイト置換を示しており、理論と実験から両サイト置換が裏付けされたことになった。これらの成果については 2022 年度国際会議で発表し、mater. trans. で公開された。

転移する際の体積膨張率や磁化の変化から Co サイト Fe 置換系が最も大きな磁気熱量効果を期待できるという結論を得た(ただし、強磁性間の場合)。

一方で、実験班では以下のような成果が得られた。

MnCoGe に置換される Fe 原子は  $Ni_2In$  型構造の 2 サイトを占有することが指摘されていた。また、熱処理によってマルテンサイト変態温度が大きく影響を受けた。そのため、まず、Fe 原子の置換量と  $Ni_2In$  型結晶中のサイト占有の関係について明らかにするため、熱処理条件を固定し、MnCoGe から MnFeGe まで、Co に Fe を置換した試料を合成した。X 線回折測定から、Fe 置換により  $a$  軸はわずかに伸び、 $c$  軸は縮小した。これは第一原理計算の結果を反映している。また、Fe 置換量にかかわらず、Fe 原子は Mn サイトと Co サイトの両方を占有することがわかった。この Mn サイトと Co サイトを占有する比率は Fe の置換量にかかわらず一定であることが示唆された。以上の成果について、随時 2021 年度学会、2022 年度国際会議で発表し、2022 年度に J. Magn. Magn. Mater. で公開された。

また、Fe-rich 組成においては、 $(Fe, Mn)_3Ge$  が析出する可能性があることがわかった。そこで、MnFeGe のメスバウア測定の結果について、2022 年度国際会議で発表し、JPS Conf. Proc. で公開された。

当初、Cu 置換についても明らかにする予定であったが、サイト占有が熱処理に及ぼす影響について、明らかにするため、メスバウア分光が有用となる Fe 置換系に集中し、熱処理の影響について調査した。結晶体積と熱処理後の冷却時間の関係について、Fe 置換量を固定し、種々の冷却時間の試料を合成・評価し、2022 年度学会で報告した。相転移温度制御には、母相体積だ

けでなくマルテンサイト相の体積、および相転移における体積変化が重要なファクターであることがわかった。

今後の展望としては、メスバウア測定によるサイト占有をはじめとした超微細特性について明らかにする。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akari Onaka, Masahira Onoue, Reisho Onodera, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama	4. 巻 563
2. 論文標題 Magnetic and structural properties of Fe-substituted MnCoGe with Ni2In-type structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 170000
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2022.170000	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, Yoshifuru Mitsui, Saki Imatsuji, Ryota Kobayashi, Reisho Onodera, Keiichi Koyama	4. 巻 -
2. 論文標題 Magnetic Properties of MnFeGe Probed Using 57Fe Mossbauer-spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS conference proceedings (accepted)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Taisei Takaoka, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, Shinpei Fujii	4. 巻 -
2. 論文標題 Site Selectivity and Structural Stabilization in Cu-Doped or Fe-Doped MnCoGe	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MG2022011	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10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Masahira Onoue, Yoshifuru Mitsui, Saki Imatsuji, Ryota Kobayashi, Akari Onaka, Reisho Onodera, Keiichi Koyama
2. 発表標題 Magnetic Properties of MnFeGe Probed Using 57Fe Mossbauer-spectroscopy
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾中 朱莉、尾上 昌平、小野寺 礼尚、小林 領太、梅津 理恵、三井 好古、小山 佳一
2. 発表標題 MnCo <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> Geの熱処理における冷却時間の磁気・構造相転移への影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akari Onaka, Masahira Onoue, Reisho Onodera, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama
2. 発表標題 Magnetic and Hyperfine properties of MnCoGe-MnFeGe system
3. 学会等名 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taisei Takaoka, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama, Shinpei Fujii
2. 発表標題 Site selectivity of Cu or Fe in Cu-doped or Fe-doped MnCoGe
3. 学会等名 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高岡大晴, 三井好古, 小山佳一, 藤井伸平
2. 発表標題 Fe置換又はCu置換MnCoGeにおける置換サイトと安定構造
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, 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, 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 尾中朱莉, 尾上昌平, 三井好古, 小山佳一
2. 発表標題 MnCo <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Ge (0.2<=x<=1.0)の磁性
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 尾中朱莉, 尾上昌平, 小野寺礼尚, 三井好古, 小山佳一
2. 発表標題 Mn(Co, Fe)Geにおけるサイト占有と磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾中朱莉, 尾上昌平, 三井好古, 小山佳一, 小野寺礼尚
2. 発表標題 MnCoGe-MnFeGe 系におけるFe 原子のサイト占有が磁気特性へ及ぼす影響
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021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	三井 好古  (mitsui yoshifuru)  (90649782)	鹿児島大学・理工学域理学系・准教授    (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
---------	---------