

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560684

研究課題名（和文）磁気転移を利用した機能材料としての遷移金属化合物の基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental Studies on Transition Metal Compounds as Functional Materials by Magnetic Phase Transition.

研究代表者

天児 寧 (AMAKO YASUSHI)

信州大学・理学部・教授

研究者番号：90222679

研究成果の概要（和文）：3d-4d の遷移金属で構成される擬二元系合金 (Fe, Mn) (Rh, Pd) 系や、理論的に高い磁気冷凍材料としての特性を示すとされている Fe (Si, Ge) 系の磁気特性について、磁化測定、メスバウアー効果測定などの手段を用いて実験的に明らかにした。(Fe, Mn) (Rh, Pd) 系では興味深い磁気状態図を得ることができた。FeSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 系では近藤絶縁体-金属強磁性転移を起こす  $x_c \approx 0.25$  付近でメスバウアースペクトルに変化は見られなかったが、大きな磁気熱量効果が起こるとされる  $x=0.5$  付近で内部磁場が急激な増大を示すことを見いだした。

研究成果の概要（英文）：Magnetic properties for 3d-4d transition metal alloys, (Fe,Mn)(Rh,Pd) system and for Fe(Si,Ge) system were investigated by <sup>57</sup>Fe Mössbauer effect measurements and magnetization measurements. A large magnetocaloric effect would be observed for the latter system by electronic structures calculations. For (Fe,Mn)(Rh,Pd) system, we obtained the magnetic phase diagram corresponding to the calculations. For Fe(Si,Ge) system, the obvious change of <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra from Kondo insulator to ferromagnetic metal cannot be observed at a critical concentration  $x_c \approx 0.25$ . The <sup>57</sup>Fe hyperfine fields for  $x=0.6$  and  $0.7$  estimated by fitting of Mössbauer spectra at 80K are 6.0T and 8.0T, respectively, while they are almost zero for  $0 \leq x \leq 0.5$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・磁気物性

## 1. 研究開始当初の背景

ホイスラー合金やラーベス相などの遷移金属化合物がハーフメタル特性、強磁性形状記憶効果、熱電効果等多彩な機能特性を持っていることが明らかになり、新機能材料の有力な候補として基礎、応用の両面から活発に研

究が為されている。H. Yamada らは 3d と 4d の遷移金属で構成される擬二元系合金 (Fe, Mn) (Rh, Pd) 系で磁場誘起によるマルテンサイト変態が起こることを、仮想原子近似での GGA を取り入れた第一原理計算により示している。また、彼らはスピン揺らぎを取

り入れた遍歴電子メタ磁性理論から Mg(Co, Ni)<sub>2</sub> 系や Fe(Si, Ge) 系等が高い磁気冷凍材料としての特性を示すことを見いだした。

## 2. 研究の目的

本研究は主に磁気転移を利用した機能材料としてのポテンシャルを秘めた (Fe, Mn) (Rh, Pd) 系、Fe(Si, Ge) 系について、磁化測定、メスバウアー効果測定などの手段を用いて実験的にこれらの磁気特性について明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) (Fe, Mn) (Rh, Pd) 系、Fe(Si, Ge) 系の試料を、高周波誘導炉、トリアーク炉を用いて溶解し、マッフル炉を用いて熱処理を行う事により作成する。
- (2) 作成した試料は粉末 X 線回折実験により、結晶構造、格子定数を決定する。
- (3) 得られた試料について、振動試料型磁力計により磁化測定を行ない、自発磁化、磁気転移温度等の磁性の金属濃度依存性を測定する。<sup>57</sup>Fe 核メスバウアー効果測定により Fe の結晶学的に入る位置の確認を行い、得られた異性体シフト(IS)、四極分裂(QS)、内部磁場( $B_{hf}$ )より磁気構造等を解明する。

## 4. 研究成果

### (1) (Fe, Mn) (Rh, Pd) 系の磁気特性

#### ① Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Rh 系

CsCl 型結晶構造をもつ FeRh は 340K で反強磁性から強磁性への 1 次相転移を起し、その際に結晶構造を変えることなく 0.8% 程度体積が増大することが知られている。一方、CuAu-I 型結晶構造の FePd は強磁性を示す。H. Yamada らの計算によると、Fe<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.55</sub>Rh では全エネルギーを比較することにより反強磁性から強磁性へと臨界磁場十数テスラ程度のエネルギー差で相転移が可能であり、この磁気および構造相転移に伴って大きな体積変化 (3.7%) があることが示され、応用面でも甚だ興味深い結果を得ている。我々はこの Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Rh について、試料を作成し、磁化測定を行った。この系の全ての試料は室温で CsCl 型であった。自発磁化の Mn 濃度依存性を図 1 に示す。反強磁性が安定である FeRh から Fe を 10% の Mn で置換することにより、4K でも強磁性が実現されていることが明らかになった。H. Yamada らの計算結果で、強磁性-反強磁性転移が起こる濃度である  $x=0.5$  付近で自発磁化が急激に減少し、 $x=0.8$  では 0 となることがわかった。この系の室温と 80K でのメスバウアースペクトルを図 2、スペクトルより得られた内部磁場の  $x$  依存性を図 3 に示す。 $x \geq 0.8$  においても 80K で内部磁場が 25T と大きいことからこの濃度で反強磁性が

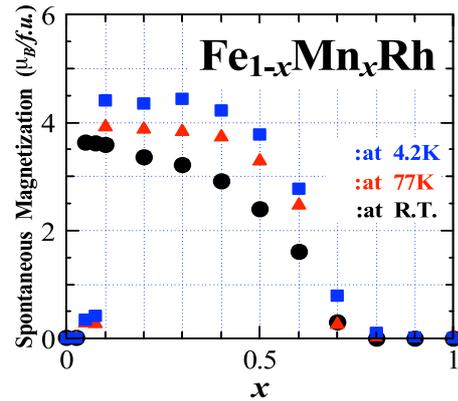


図 1 Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Rh における自発磁化の  $x$  依存性

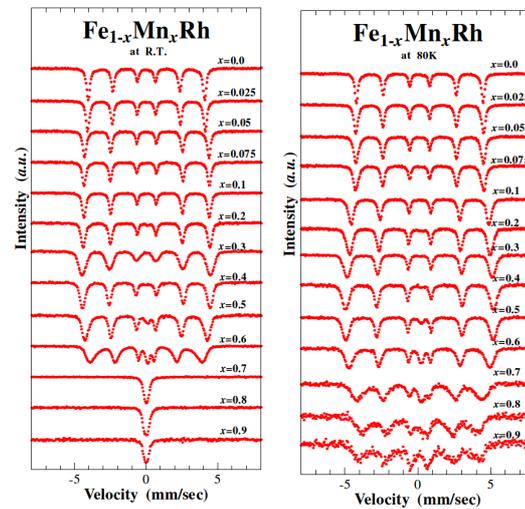


図 2 Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Rh の <sup>57</sup>Fe 核メスバウアースペクトル

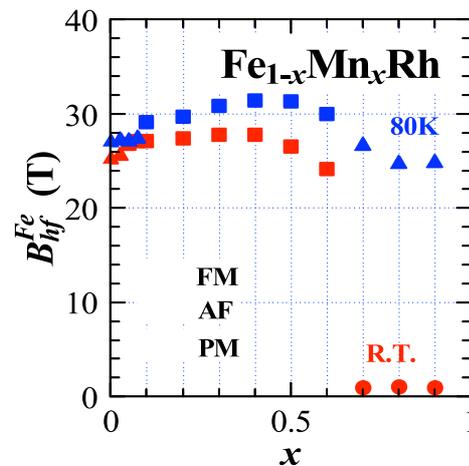


図 3 Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Rh の <sup>57</sup>Fe 核内部磁場の  $x$  依存性

実現していることがわかった。

② $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{1-y}\text{Pd}_y$ 系

そこで、 $x=0.8$ に固定し、RhをPdで置換した $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{1-y}\text{Pd}_y$ 系を作成した。室温での粉末X線回折実験の結果、 $y \leq 0.5$ でCsCl型構造、 $y \geq 0.6$ でCuAuI型構造をとることがわかった。自発磁化のMn濃度依存性を図4に示す。反強磁性を示す $y=0$ からPdを増やしていくと再び自発磁化が生じ $y=0.3$ 付近でピークを持つ。更に $y$ を増やしていくと $y=0.6$ で再び自発磁化が消失する。図5にこの濃度での磁化の温度依存性を示す。磁化は100~200Kの間で極大値を持つが、その温度は外部磁場による。図6にこの濃度での粉末X線回折パターンの温度依存性を示す。室温ではCsCl型であったのが温度を下げていくとCuAuI型となっていることがわかった。80Kでの自発磁化は $0.04\mu_B/\text{f.u.}$ と小さいが、メスバウアー効果測定から得られた $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場は21Tと大きいことから、CuAu-I型構造の反強磁性状態が支配的である事を示した。以上のことにより、仮想原子近似を用いた計算結果で得られた構造や磁性について実験的に検証することができたが、大きな体積膨張率を持つ磁歪材料となるのかについてはさらなる検討が必要である。なお、現在得られた結果”Magnetic Properties of 3d and 4d transition-metal alloys  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Rh}$ ”, ”Magnetic Properties of pseudo-binary ordered alloys (Fe,Mn) (Rh,Pd)”について投稿準備中である。

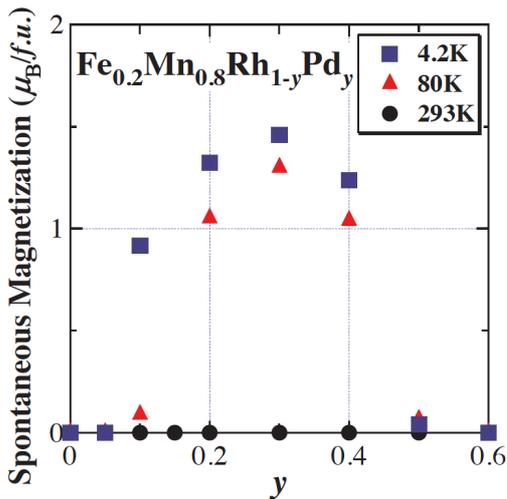


図4  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{1-y}\text{Pd}_y$ の磁化の $y$ 依存性

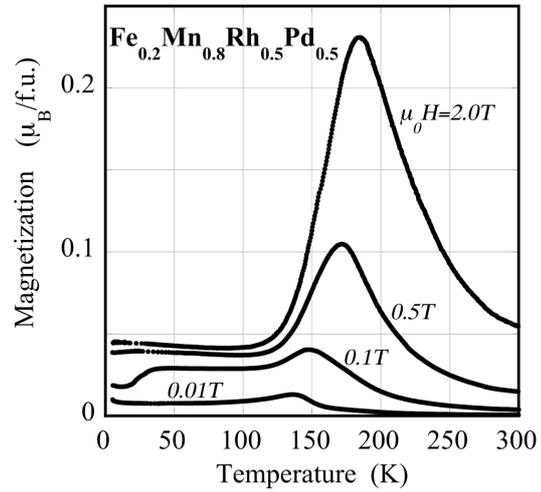


図5  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ の磁化の温度依存性

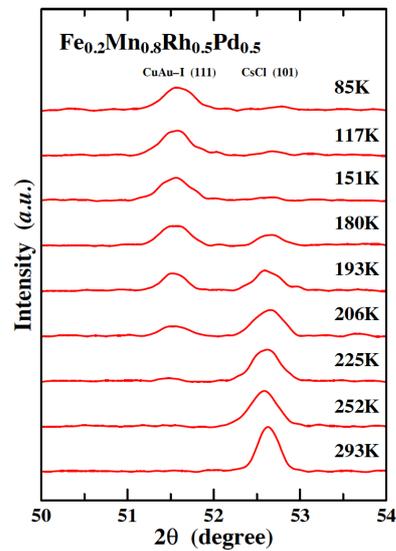


図6  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ の粉末X線回折パターンの温度依存性

(2) Fe(Si, Ge)系の磁気特性

B20型結晶構造を持つFe(Si, Ge)系について、H. YamadaらはLMT0法によるバンド計算を基に、Fixed-Spinモーメント法によって求めた磁気的エネルギーをモーメントで展開したランダウ係数を、スピン揺らぎを入れた遍歴電子メタ磁性の理論に取り入れ、Fe(Si, Ge)系等が高い磁気冷凍材料としての特性を示すことを見いだした。一方Yeoらによるこの系の磁化、電気抵抗、比熱の測定から、 $x_c \approx 0.25$ を境に、それ以下の $x$ で近藤絶縁体、それ以上の $x$ で金属強磁性を示すこと、磁化の温度依存性から $x=0.53$ では外部磁場0.1Tにおける低温での磁化が $0.2\mu_B/\text{Fe}$ 程度でキュリー温度が200K付近にあり、 $x=0.6$ を超えるとこの強磁性転移が一次的な振る

舞いを示すことがわかっている。図7に我々が得た  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  系の自発磁化の  $x$  依存性を示す。自発磁化は  $x=0$  では0であるが、 $x=0.3$  では  $0.02 \mu_B$  と有限な値を持ち、Yeoらの結果と一致する。H. Yamadaらの計算結果では遍歴電子メタ磁性を示し、大きな磁気熱量効果が起こるとされる  $x \sim 0.5$  付近で急激な磁化の増加が見られた。図8にこの系のメスバウアースペクトルを、図9(a)-(c)にスペクトルから得られた異性体シフト(IS)、四極分裂(QS)、内部磁場( $B_{hf}$ )の  $x$  依存性を示す。ISは格子の広がりに対応して変化しており、QSはバンド幅に対応して  $x$  とともに減少したが、近藤絶縁体-金属強磁性転移を起こす  $x_c \approx 0.25$  付近で大きな変化は観測できなかった。しかし、磁化の増加に対応し、 $x \sim 0.5$  付近で内部磁場が急激な増大を示すことを見いだした。

この付近の濃度について、現在までメタ磁性転移は観測できておらず、大きな磁気熱量効果が得られるかについてはさらなる検討が必要である。なお、現在得られた結果 ” Mössbauer study on Fe (Si, Ge) alloy ” について投稿準備中である。

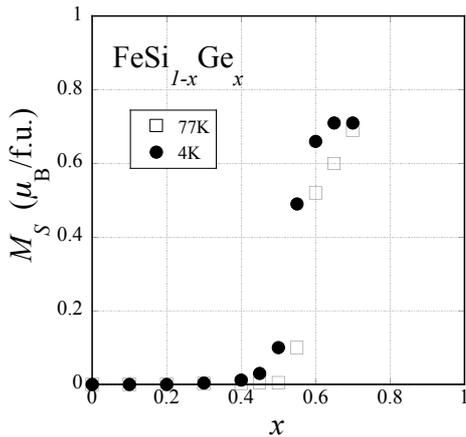


図7  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  系の自発磁化の  $x$  依存性

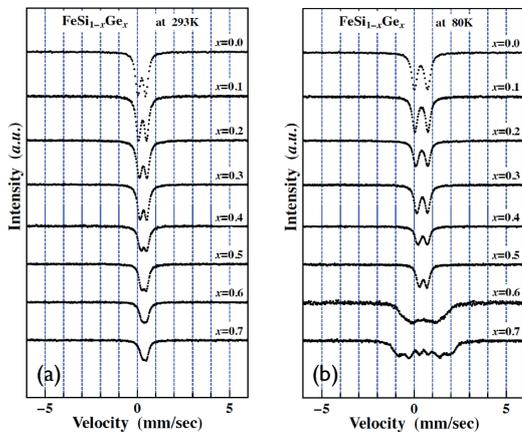


図8  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  の  $^{57}\text{Fe}$  核メスバウアースペクトル

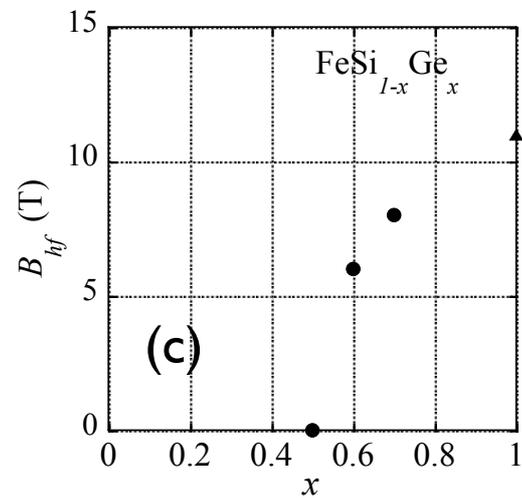
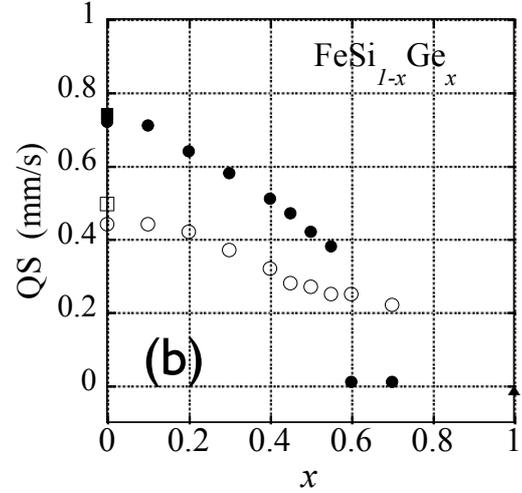
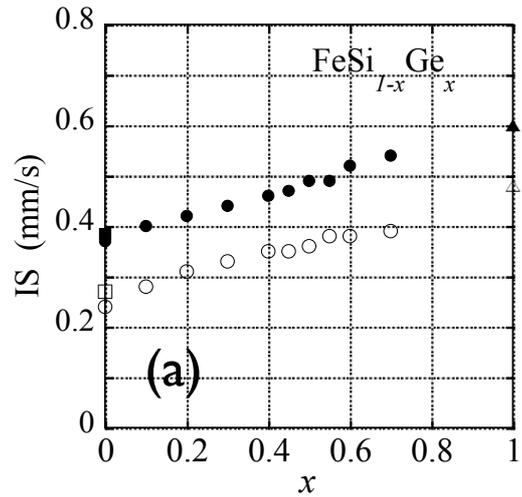


図9  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  系の (a) 異性体シフト(IS), (b) 四極分裂(QS), (c) 内部磁場( $B_{hf}$ )の  $x$  依存性 (○: 293K, □: 293K by G. K. Wertheim et al., △: 293K by R. Wäppling et al., ●: 80K, ■: 80K by G. K. Wertheim et al., ▲: 80K by R. Wäppling et al.)

## 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 2 件)

① Y. Amako, Y. Taniguchi, K. Magatani, D. Kikuchi, M. Nakashima, T. Kanomata, Mössbauer study on ferromagnetic shape memory alloys  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ . J. Alloys Compounds 488, 243-245, 2009. 査読有

② V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R. Y. Umetsu, H. Morito, H. Miki, Magnetic properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$  probed by Mössbauer spectroscopy. Phys. Rev., B80, 144409, 2009. 査読有

[学会発表] (計 6 件)

① 小林顯一, 中島美帆, 天児寧, 二元合金 (Fe, Mn) (Rh, Pd) の磁性 III, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012. 3. 24, 兵庫

② 天児寧, 小林顯一, 中島美帆, 二元合金 (Fe, Mn) (Rh, Pd) の磁性 II, 日本物理学会秋季大会, 2011. 9. 21, 富山

③ 天児寧, 小林顯一, 中島美帆, 二元合金 (Fe, Mn) (Rh, Pd) の磁性, 日本物理学会 第 66 回年次大会(東北地方太平洋地震の影響により Web サイトで公開), 2011. 5. 6 ~ 8. 31, [https://www.gakkai-web.net/gakkai/jps/jps\\_66\\_program/index.html](https://www.gakkai-web.net/gakkai/jps/jps_66_program/index.html)

④ 小林顯一, 中島美帆, 天児寧,  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$  (Rh, Pd) の磁性 II, 日本物理学会秋季大会, 2010. 9. 25, 大阪

⑤ 田中俊成, 中島美帆, 天児寧,  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$  (Rh, Pd) の磁性, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010. 3. 20, 岡山

⑥ 田中俊成, 中島美帆, 天児寧, (Fe, Mn)Rh の磁性 III, 日本物理学会秋季大会, 2009. 9. 25, 熊本

[その他]

ホームページ等

<http://homepage.mac.com/amako/index.htm>  
1

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

天児 寧 (AMAKO YASUSHI)

信州大学・理学部・教授

研究者番号 : 90222679

### (2) 研究分担者

中島 美帆 (NAKASHIMA MIHO)

信州大学・理学部・准教授

研究者番号 : 80362614