

## 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 6 月 15 日現在

機関番号：31302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560693

研究課題名（和文） 磁性形状記憶合金の巨大磁気抵抗効果

研究課題名（英文） Giant magnetoresistance effect on magnetic shape memory alloys

研究代表者

鹿又 武 (KANOMATA TAKESHI)

東北学院大学 工学総合研究所 客員教授

研究者番号：60048816

研究成果の概要（和文）：ホイスラー構造を持つ Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金はマルテンサイト相にて巨大磁気抵抗効果を示す。上記合金の輸送、磁気特性の研究により、マルテンサイト変態温度における抵抗率の変化 ( $\Delta\rho$ ) と磁化の変化 ( $\Delta M$ ) の間に強い相関があることが分かった。上記合金の電子状態を調べる目的で、光電子分光実験と第一原理計算を行った。

研究成果の概要（英文）：The magnetic shape memory alloys (MSMAs) Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) with the Heusler-type structure exhibit a giant magnetoresistance effect in the martensitic phase. We found the strong correlation between  $\Delta\rho$  and  $\Delta M$ , in which  $\Delta\rho$  and  $\Delta M$  mean the jump of the resistivity  $\rho$  and the magnetization  $M$  at the martensitic transition temperature, respectively. Furthermore, we carried out the hard x-ray photoemission spectroscopy measurements and the first-principles calculation for Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) MSMAs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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、巨大磁気抵抗、電子構造

## 1. 研究開始当初の背景

報告者等は、以前に Ni-Mn 基磁性形状記憶合金の磁場誘起逆マルテンサイト変態を世界に先駆けて見出し、この現象を“メタ磁性形状記憶効果”と命名した。更に報告者等は磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴い、電気抵抗率が急激に減少する（巨大磁気抵抗効果）ことも見出した(2006年)。この現象は見出されて間もないため、巨大磁気抵抗効果の電子論的解明は、研究開始当初全くなされて

いなかった。

## 2. 研究の目的

- (1) Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金の輸送現象と磁気特性およびミクロな電子状態を詳細に調べ、上記合金に現れる巨大磁気抵抗効果の機構を解明することを研究の目的とする。

- (2) Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金以外の巨大磁気抵抗効果を示す新磁性形状記憶合金を探索することも研究の目的である。

### 3. 研究の方法

- (1) アーク溶解炉を使って、Ni-Mn-Z (Z=In, Sn, Ga) 合金を作製する。
- (2) Ni-Mn-Z (Z=In, Sn, Ga) 合金以外の新磁性形状記憶合金を探索する。
- (3) X線、電子線、中性子線回折実験により結晶構造を明らかにする。
- (4) 上記合金の輸送現象、特に電気抵抗率の磁場および温度依存性を調べる。
- (5) 中性子回折実験、メスパウワー分光実験により、磁気構造及び電子状態の知見を得る。
- (6) 量子干渉型磁力計 (SQUID) による磁化測定および透磁率測定により作製した合金の磁気特性を調べる。
- (7) バルク敏感光電子分光実験、第一原理計算によりフェルミレベル近傍における電子状態の知見を得る。
- (8) 実験および計算結果を基にして、Ni-Mn 基磁性形状記憶合金に現れる巨大磁気抵抗効果の機構について考察する。

### 4. 研究成果

#### (1) 主なる研究成果

Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) ホイスラー合金に現れる巨大磁気抵抗効果の機構解明には、上記合金の電子状態を明らかにすることが必須である。本研究課題においては、Ni50 断面 Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 関連合金の研究に焦点を絞った。初めに、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x$  合金、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)_{13}$  合金、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{0.52}$  合金をアーク溶解法で作製し、粉末X線回折実験により結晶評価を行った。透磁率および磁化測定により、上記合金の磁気特性を調べた。4端子法を使って電気抵抗率の磁場、温度依存性を調べた。上記合金の電子状態を調べる目的で、バルク敏感光電子分光の実験をこなした。更に上記合金のフェルミレベル近傍の電子状態、原子磁気モーメントを調べる目的で第一原理計算を行った。その結果、全ての上記合金のマルテンサイト相にて巨大磁気抵抗効果を観測した。更に、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x$  合金にて、マルテンサイト相からオーステナイト相への磁場誘起逆マルテンサイト変態の臨界磁場の温度依存性を磁気抵抗測定実験により調べた。 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{In}_{0.5}$  合金の光電子分光実験および第一原理計算の結果は、同合金のマルテンサイト相において擬ギャップが形成されている可能性を示唆している。ホ

イスラー構造を持つ磁性形状記憶合金に現れる巨大磁気抵抗効果の機構解明のため Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 合金以外の新磁性形状記憶合金を探索し、課題研究期間中に Pd-Mn-Sn 新合金を見出した。同合金も巨大磁気抵抗効果を示すことを確認した。詳細は以下の通りである。

#### ① $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_{1-x}$ (Z=In, Sn) 関連物質の輸送特性

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.376}\text{In}_{0.624}$  は磁性形状記憶合金の典型的物質である。同合金のオーステナイト相のキュリー温度は約 306 K で、温度を下降させると磁化が約 260 K で急激に減少する。この変化はオーステナイト相からマルテンサイト相への転移に対応する。同合金の電気抵抗率測定によりマルテンサイト変態により電気抵抗率が約 160 % 増加することがわかった。Fig. 1 は最大 40 T までのパルス磁場中で測定した同合金の電気抵抗率の磁場依存性である。図中の矢印は、マルテンサイト変態開始温度とオーステナイト変態終了温度である。図中から明らかなように測定したどの温度においても巨大磁気抵抗効果が観測される。マルテンサイト変態温度  $T_M$  直下の温度領域においては、数 T 程度の磁場で磁場誘起逆マルテンサイト変態が現れる。 $T_M$  近傍の温度から温度を下降させると、磁場誘起逆マルテンサイト変態磁場  $H_C$  は増加していくが、低温においては温度の下降に伴い逆に  $H_C$  は減少する。これはカイネティックアレスト減少に関係している。Fig. 2 は巨大磁気抵抗効果を示す多くのホイスラー型磁性形状記憶合金における  $T_M$  近傍における磁化の差  $\Delta M$  と磁場による電気抵抗の差  $\Delta\rho$  の関係を示したものである。図からわかるように  $\Delta M$  と  $\Delta\rho$  の間には強い相関が見られ、 $\Delta M$  が大きい物質は  $\Delta\rho$  も大きくなっている。すなわち巨大磁気抵抗効果を持つ物質の開発においては、 $\Delta M$  の大きい物質を探索すればよいことがわかる。Fig. 2 は本課題研究の成果として初めて得られた図で、その物理的内容の理解は今後の課題である。

#### ② $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x$ 磁性形状記憶合金のフェルミレベル近傍の電子状態

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_{1-x}$  (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金に現れる巨大磁気抵抗効果の電子論的起因を調べる目的でバルク敏感光電子分光実験と第一原理計算を行った。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{In}_{25-x}$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金の種々の温度における光電子分光実験の結果、オーステナイト相においてはフェルミレベル直下に Ni 原子の 3d 少数スピン  $e_g$  軌道によるピークが現れている。マルテンサイト変態温度以下に温度を降下する

とこのピークは完全に消失し、低いエネルギー側にシフトしていることが分かった。従って上記合金に現れるマルテンサイト変態の起因はバンドヤーンテラー効果によると推定される。第一原理計算においてもオーステナイト相においてフェルミレベル直下にあった状態密度(DOS)がマルテンサイト相にて消失しており、計算結果は上述の光電子分光実験の結果と矛盾しない。第一原理計算の驚くべき結果は、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{In}_{0.5}$  合金のマルテンサイト相において擬ギャップが形成されているように見えることである。上記合金のマルテンサイト相に残ったフェルミレベル近傍の状態密度は s-like である。擬ギャップ形成が即電気抵抗率の上昇（巨大磁気抵抗効果の出現）に関係しているかどうかは不明であるが、巨大磁気抵抗効果発生の機構解明に重要な知見であることを期待している。本第一原理計算は共同研究者である白井正文教授（東北大学電気通信研究所）と三浦良雄助教（東北大学電気通信研究所）によってなされた。

### ③ 磁性形状記憶合金の探索

本課題研究の期間中に巨大磁気抵抗効果を示す新磁性形状記憶合金  $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  を発見した。磁性形状記憶効果が現れる組成領域は  $0.47 \geq x \geq 0.42$  である。 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.46}\text{Sn}_{0.54}$  の低温 X線回折実験により同合金のマルテンサイト相の結晶構造は4倍周期の斜方晶であった。室温における結晶構造は、立方ホイスラー構造 ( $L2_1$ -type) である。磁気測定により、オーステナイト相では自発磁化が出現し、キュリー温度は 201.1 K であった。温度の下降に伴い約 150 K で磁化が急激に減少した。この磁化の急激な減少はマルテンサイト変態に対応する。さらに温度を下降させるとマルテンサイト相領域にて強磁性が出現するので  $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  合金の磁気特性は Ni-Mn-Z ( $Z=\text{In, Sn}$ ) 合金のものと同様である。 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  合金の磁気状態図は  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Z}_{1-x}$  ( $Z=\text{In, Sn}$ ) 合金のそれと類似している。 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  合金においても巨大磁気抵抗効果を観測した。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

Ni-Mn-Z ( $Z=\text{In, Sn}$ ) 磁性形状記憶合金における巨大磁気抵抗効果は中国のグループと本研究代表者、連携研究者らが独立に世界に先駆けて報告した。以後、磁性形状記憶合金の磁気抵抗効果に関する膨大な研究成果が報告されているが、その起因については未解決であった。本研究の成果は、磁性形状記

憶合金の巨大磁気抵抗効果のミクロな起因についての重要な知見であり、今後の研究に大きな影響を与えることが予想される。

### (3) 今後の展望

本課題研究において、巨大磁気抵抗効果を示す Pd-Mn-Sn 系合金を世界に先駆けて合成した。Pd-Mn-Sn 合金の結晶学的、磁気的および電気的特性は従来報告されている Ni-Mn-Z ( $Z=\text{In, Sn}$ ) 合金のそれと類似しているが、Pd-Mn-Sn 合金の磁気およびマルテンサイト変態温度は Ni-Mn-Z ( $Z=\text{In, Sn}$ ) 合金のそれより低く物性測定に好都合の物質である。さらに、Pd-Mn-Sn 合金の Pd 原子の磁気モーメントは Mn 原子の磁気モーメントに比べて非常に小さいことが予想されるので磁気物性の解析は単純化される。今後、Pd-Mn-Sn 合金の巨大磁気抵抗効果について研究を推進し、ホイスラー構造を持つ磁性形状合金の巨大磁気抵抗効果の起因について総合的に検討する。

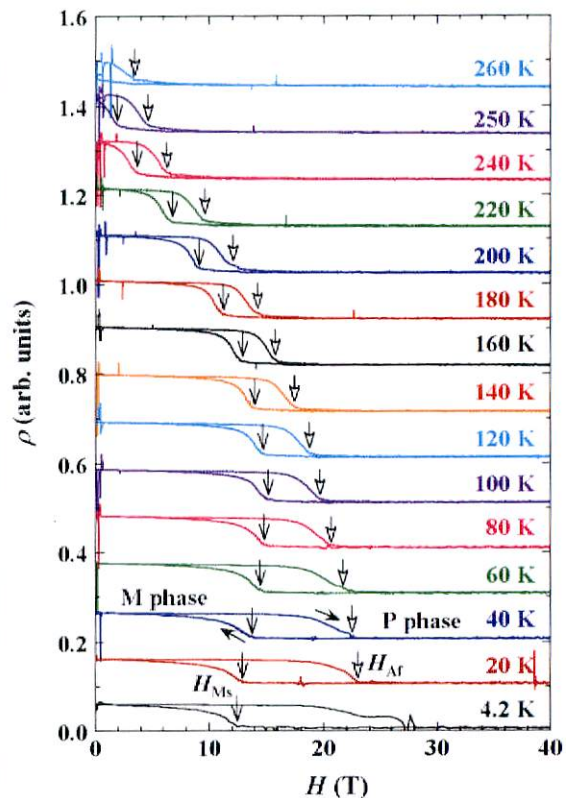


Fig.1 Magnetic field dependence of the resistivity  $\rho$  at various temperatures for  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.376}\text{In}_{0.624}$ . The arrows along the curves show the field-increasing and decreasing processes.

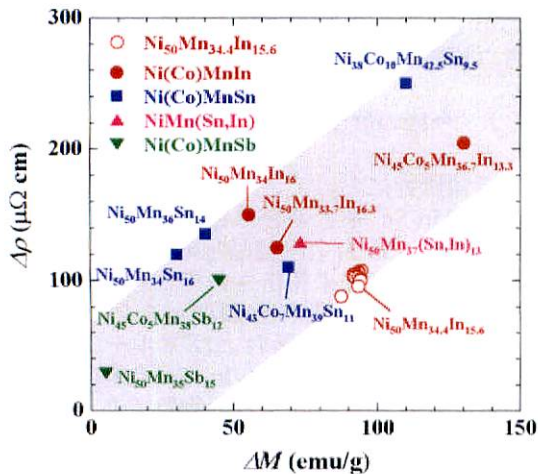


Fig. 2  $\Delta\rho$  versus  $\Delta M$  relation.  $\Delta\rho$  and  $\Delta M$  mean the jump of the resistivity  $\rho$  and the magnetization  $M$  at the martensitic transformation temperature, respectively.

### 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 37 件)

- ① T. Kanomata(1 番目), O. Nashima(3 番目), 他 4 名, The Curie temperature in Heusler alloys  $Ni_2MnZ$  ( $Z=Ga, Sn$  and  $Sb$ ) under high pressure, *J. Alloys Compd.* **518**, 19-21, 2012, 査読有、DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.120
- ② E.G. Gerasimov(1 番目), T. Kanomata(5 番目), 他 3 名, Magnetoresistance of  $Ni_{50}Mn_{37}(Sn_{1-x}In_x)_{13}$  Alloys, *Solid State Phenom.* **168-169**, 204-207, 2011, 査読有、DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.204
- ③ M. Ye(1 番目), A. Kimura(2 番目), R. Kainuma(11 番目), T. Kanomata(14 番目), 他 10 名, Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of  $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$  Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Calculation, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 176401/1-4, 2010, 査読有、DOI:10.1103/PhysRevLett.104.176401
- ④ K. Fukushima(1 番目), T. Kanomata(3 番目), R. Kainuma(9 番目), 他 8 名, Phase diagram of Fe-substituted Ni-Mn-Sn shape memory alloys, *Scripta Mater.* **61**, 813-816, 2009,

査読有、DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.07.003

- ⑤ V.V. Khovaylo(1 番目), T. Kanomata(2 番目), R. Kainuma(6 番目), 他 6 名, Magnetic properties of  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{15.2}$  probed by Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B* **80**, 144409/1-7, 2009, 査読有、DOI: 10.1103/PhysRevB.80.144409

[学会発表] (計 43 件)

- ① 鹿又 武, 機能材料としての遷移金属・化合物 - ホイスラー合金を中心として -、東北学院大学工学総合研究所 ナノ材料工学研究部門 公開シンポジウム、2012 年 3 月 7 日、東北学院大学多賀城キャンパス、多賀城市
- ② M. Ye, Electronic structures of ferromagnetic shape memory alloy  $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$  studied by hard-x-ray photoelectron spectroscopy, 日本物理学会秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス、大阪府
- ③ T. Kanomata, Phase diagram of Cu-substituted Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys, E-MRS 2010 Spring Meeting, 2010 年 6 月 8 日、Strasbourg, France
- ④ M. Ye, Electronic structures of  $Ni_2MnGa$  upon the martensitic phase transition studied by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), 日本物理学会秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学黒髪キャンパス、熊本市

[図書] (計 1 件)

- ① 鹿又 武(編者)、内田老鶴圃、2011 年、第 1 章(ページ 1-7)、第 3 章(ページ 29-59)執筆

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

鹿又 武 (KANOMATA TAKESHI)  
東北学院大学 工学総合研究所 客員教授  
研究者番号: 60048816

#### (2) 研究分担者

菜嶋 理 (NASHIMA OSAMU)  
東北学院大学 工学部 准教授  
研究者番号: 00265183

岡田 宏成 (OKADA HIRONARI)

東北学院大学 工学部 准教授  
研究者番号：40508751

(3) 連携研究者

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOUSUKE)  
東北大学 工学研究科 教授  
研究者番号：20202004

木村 昭夫 (KIMURA AKIO)  
広島大学 理学研究科 准教授  
研究者番号：00272534