

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289217

研究課題名(和文) Ni基ホイスラー合金の磁場誘起構造相変態に伴う巨大磁気抵抗効果の起源解明

研究課題名(英文) Clarification of origin of the giant-magnetoresistance associated to magnetic field-induced structural transformation in Ni-based Heusler alloys

研究代表者

梅津 理恵 (Umetsu, Rie)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60422086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：非化学量論組成Ni基ホイスラー合金は磁場印加に伴い常磁性マルテンサイト相から母相強磁性相へ相変態を起こす。その際に、単に磁化が大きく変化するだけでなく、巨大磁気抵抗効果や巨大磁気熱量効果も示し、このようなドラスティックな変化は電子状態の変化に起因すると考えられている。本研究では、Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, Ni-MnSbの3種の合金系について比熱測定を行い、電子比熱係数やデバイ温度を調べてマルテンサイト相と母相における値の違いを調べた。フェルミ面における電子状態密度はマルテンサイト相の方が母相よりも低く、これは3種の合金系において共通の特徴であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Off-stoichiometric NiMn-based Heusler alloys indicate martensitic transformation from ferromagnetic parent phase to weak-(or non-)magnetic martensite phase under cooling. At the transformation, structural change and magnetic transition occur at the same time. Therefore, drastic change of the magnetization happens and applying a magnetic field induces inverse martensitic transformation. Unique phenomena, that is, giant magnetoresistance, superelasticity, magnetocaloric effect are also observed associated with the martensitic transformation. Such drastic changes of the various physical properties are considered to be due to the change of the electronic states between in the parent phase and in the martensite phase. In the present study, specimens of three kinds of alloy systems were fabricated in wide concentration region, and electronic specific heat coefficient and the Debye temperature were confirmed by low-temperature specific heat measurements.

研究分野：金属物性

キーワード：電子・磁気物性 構造相変態 巨大磁気抵抗効果 電子状態 磁気モーメント

1. 研究開始当初の背景

非化学量論組成Ni基ホイスラー合金に少量のCoを添加したNi-Co-Mn-In合金において磁場誘起構造相変態が生じること、また、その際に形状記憶効果を示すことは2006年にKainumaらによって初めて報告された[1]。それ以来、国内外において本合金系に関する研究が急速に進められている。特に、関連物質であるNi₂MnGaの大きな磁歪特性を最初に発見したウクライナのグループを初め、ヨーロッパ諸国では非常に盛んである。これらの合金が示す磁場誘起構造相変態、および巨大磁気抵抗効果の起源を解明するためには、母相、およびマルテンサイト相の電子状態を明らかにする必要がある(図1)。

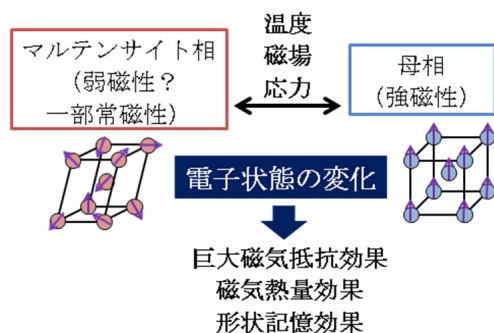


図1. 温度・磁場・応力などの外場により制御可能なマルテンサイト変態では、ドラスティックな諸物性の変化が観測される。

研究代表者は、非化学量論組成Ni基ホイスラー合金の研究を開始する以前は、ハーフメタル型電子状態を有するCo基ホイスラー合金、擬ギャップ型電子状態を有するL1₀型Mn系反強磁性合金などを研究対象とし、物質が有する特徴的な電子状態と磁気・電気的諸物性との関連性について研究を行ってきた。L1₀型NiMnはフェルミ面近傍に擬ギャップを有することが理論的には予測されていたが、研究代表者が行った電気伝導特性、低温比熱測定により世界に先駆けてその電子状態を実験的に検証し、非常に安定な反強磁性的磁気秩序状態を電子論的な観点から説明した[2]。

本研究で対象としているNi-Mn-Z (Z = In, Sn, Sb)では、このNiMnのMnにZ原子を10数%置換した場合に、磁場誘起相変態が観測されている。つまり、この現象の起源となる変態に伴う電子状態の変化を調べるために重要な点は、L1₀型NiMnの擬ギャップ型電子状態をスタート地点として系統的に研究を進めることである。そこで、NiMnにZ(= In, Sn, Sb)元素を置換した物質について電子状態を敏感に反映する磁気・電子輸送特性、および低温比熱等を系統的に測定することが必要である。

[1] R. Kainuma et al., Nature, 439 (2006) 957.

[2] R.Y. Umetsu, et al., Metals Mater. Proc, 15 67 (2003).

2. 研究の目的

非化学量論組成 Ni 基ホイスラー合金が磁場誘起構造相変態(メタ磁性形状記憶効果)を示すことが発表されて以来、特に国外において盛んに物性研究が行われている。それは、この物質群が常磁性マルテンサイト相から磁場印加に伴い母相強磁性相へ磁場誘起構造相変態を生じ、その際に磁化が大きく変化するだけでなく、巨大磁気抵抗効果や巨大磁気熱量効果を示すからである。このようにドラスティックな物性変化は電子状態の変化に起因すると考えられているが、それを明確に示す実験結果、および系統的研究は全く行われていない。本研究では、過去に研究代表者がL1₀型NiMn合金の擬ギャップ型電子状態を実験的に検証した経験を基に、Ni基ホイスラー合金の電子輸送特性、および低温比熱測定を系統的に行うことにより巨大磁気抵抗効果の起源を解明することを目的としている。

3. 研究の方法

初年度は、三元系合金試料Ni₅₀Mn_{50-x}Z_x (Z = In, Sn, Sb) を作製し、分析(組織観察、組成分析)、および基本的な特性(X線粉末回折測定、熱分析測定、磁化測定)の評価を行った後、電気伝導特性、ホール効果等の電子輸送特性を調べ、電子状態との関連付を行う。

Z = SnであるNi₅₀Mn_{50-x}Sn_xの場合、 $x < 17$ の組成でマルテンサイト変態が観測され、磁場誘起構造相変態は $11 < x < 17$ の組成領域で生じることが分かっている。今までの物性研究は、この限られた組成領域のみに着目して行われていたが、基底状態の磁気状態は混沌としており、且つマルテンサイト相の長周期に積層した非常に複雑な結晶構造のため、電子状態に関して第一原理計算等の理論からのアプローチは困難であった。本研究では、素性の明らかなNi₅₀Mn₅₀(=NiMn)の合金組成を起点とし、基底状態の磁気状態、電気伝導特性やホール効果等の諸物性を幅広い組成領域で系統的に行うことにより、マルテンサイト相の電子状態を明らかにし、巨大磁気抵抗効果の起源を解明することを目的としている。

2年目以降は、初年度で作製した試料について比熱測定を行っていく。低温領域の比熱測定を行うことで、電子比熱係数とデバイ温度を評価することが出来る。電子比熱係数は、フェルミ面近傍の電子状態密度と比例の関係にあり、この値より電子状態の組成変化を議論することが出来るであろう。

4. 研究成果

初年度となる平成25年度は、Ni-Mn-Sn合金について、広い組成範囲で試料を作製し、X線回折測定や磁化測定で相状態を確認した後、低温比熱測定を行った。このデータを解析することで電子比熱係数やデバイ温度が得られ、特に電子比熱係数の組成変化の様

子から、マルテンサイト相と母相における電子状態密度の変化を推測することができる。図2に基底状態がマルテンサイト相である組成領域の $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ の比熱 C の温度 T における $C/T-T^2$ プロットを示す。図2において良好な直線性が得られ、切片の値が電子比熱係数の値を与え、直線の傾きよりデバイ温度が評価される。図3には、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ 合金の $0 < x < 25$ における電子比熱係数とデバイ温度の組成依存性を示す。マルテンサイト相における電子比熱係数は組成変化が小さく、比較的小さな電子比熱係数を維持していることが伺える。一方、母相の電子比熱係数は磁場誘起構造相変態を示す組成に向かうにつれて値が大きくなり、構造相変態時に大きな電子状態変化を示すことを示唆する結果が得られた。

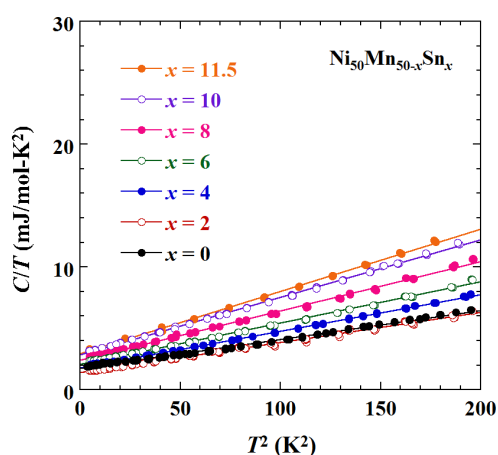


図2. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ の $x < 12$ における比熱(C)の温度(T)に対する $C/T-T^2$ プロット

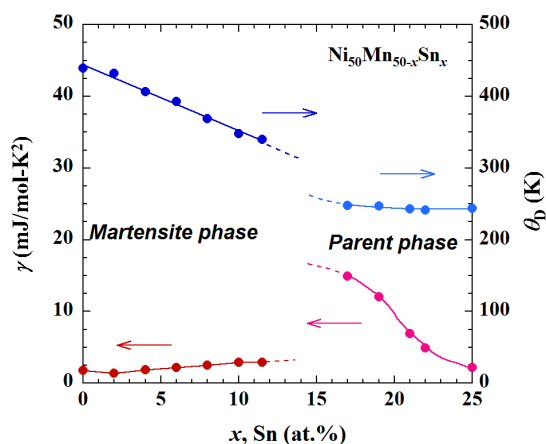


図3. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ の電子比熱係数 γ とデバイ温度 θ_D の組成依存性

2年目となる平成26年度は、Ni-Mn-In、およびNi-Mn-Sb合金系について、広い組成範囲で試料を作製し、X線回折測定や磁化測定で相状態を確認した後、低温比熱測定を行った。図4に $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ の基底状態が母相強磁性である試料組成で低温比熱を測定した結果 ($C/T-T^2$ プロット)を示す。この物質においても

、このプロットにおいて直線性が得られ、さまざま電子比熱係数とデバイ温度が評価できるが、Ni-Mn-Sn系においては母相強磁性領域にて電子比熱係数は組成に対して非常に敏感であったのに対し、このNi-Mn-In系の電子比熱係数は、組成依存性が非常に小さい。この傾向は、Ni-Mn-Sb系においても同様であった。しかしながら、変態時において電子比熱係数

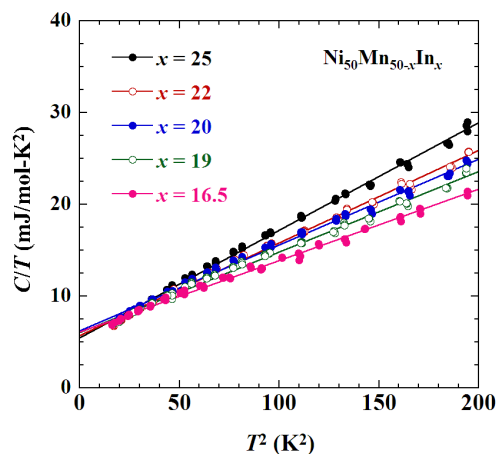


図4. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ の $17 \leq x \leq 25$ における比熱(C)の温度(T)に対する $C/T-T^2$ プロット

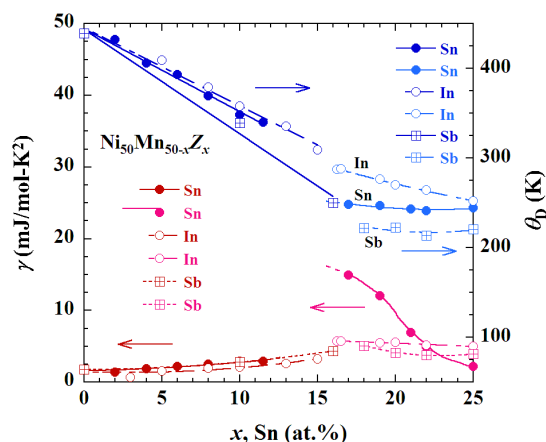


図5. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{In, Sn}$ and Sb) の電子比熱係数 γ とデバイ温度 θ_D の組成依存性

の値は母相の方が高く、マルテンサイト相の方が低いのは、3種の合金系について共通の特徴である。電子比熱係数は、フェルミ面におけるトータルな電子状態密度に対応すると考えられ、マルテンサイト相の方が電子状態密度が低い、と考えられる。また、デバイ温度に関してはマルテンサイト相の方が値が高く、母相に比べてマルテンサイト相は体積が収縮している、という点においてごく自然な結果である。図5に $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$ の3つの合金系の電子比熱係数とデバイ温度の組成依存性の結果をまとめた。やはり、母相強磁性における電子比熱係数の上昇は、In系やSb系に比べて際立っていると言える。現時点において、その原因はまだ明らかになっていないが、おそらく局所的な磁気配列の違いによるものと推察され、それを

確かめるべく実験的研究を進めていく予定である。

最終年度となる、平成27年度は磁場誘起マルテンサイト逆変態を示すNi-Co-Mn-Inについてパルス磁場中磁気円二色性の実験を行った。申請時の予定では、マグネットや光交流法による比熱測定装置を購入し、ホール効果測定や室温以上の温度域における比熱測定を行うことを計画していたが、研究経費が大幅に削減されたことで、購入装置や実験計画の変更を余儀なくされた。結果、単結晶作製のためにブリッジマン式高周波単結晶育成炉を購入し、試料作製の条件出し等を行っていた。したがって、ホール効果や室温以上での比熱に関する調査は行えなかったが、磁場誘起逆変態前後の磁気状態を直接観察する目的で、放射光施設 (SPring-8) への課題申請を行ったところ、採択され、課題遂行の機会を得た。

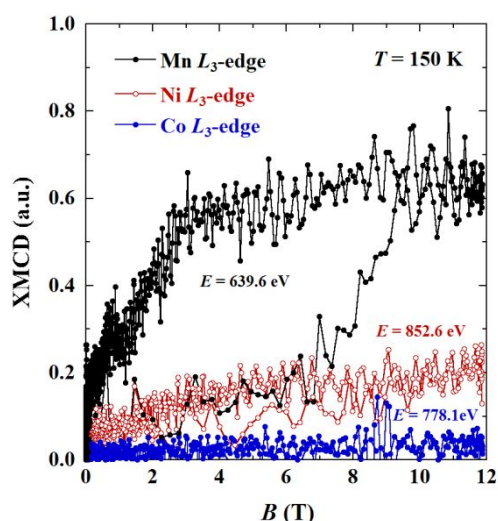


図6. Ni-Co-Mn-Inの150 Kにおける元素別ヒステレシス (各元素の L_3 -XMCDピークを示すエネルギー値にて測定)

Ni-Co-Mn-Inの短冊状試料を装置の高真空チャンバー内にセットし、試料をチャンバー内で劈開して清浄面を得、Ni, Co, Mn各元素のX線吸収スペクトルをパルス磁場印加中で測定を行い、12Tの磁場下でのスペクトルや磁気円二色性、元素別ヒステレシスを得ることが出来た。磁気円二色性においては、弱磁性マルテンサイト相から強磁性母相への変態に伴いスペクトルの強度に大きな変化が見られた。図6に150 Kにおける $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ の元素別ヒステレシスを示す。各元素において、XMCD最大ピークを示すエネルギー値にて測定を行った。なお、Coは10回、Niは3回繰り返し測定の平均値を示す。Coにおいてはあまり大きなXMCDの強度変化は見られないものの、NiとMnについてはヒステレシスが観測され、磁場誘起マルテンサイト逆変態に伴う磁化過程の様子が伺える。特に、MnにおいてはXMCD強度の大きな変化が見られ、この図より150 Kにおける逆変態終了磁場は約9.2 T、正変態開始磁場は約2.6 Tであるといえる。以

前に報告された $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ の温度—磁場相図より得られる値に比べて変態ヒステレシスがやや大きめであるが[3]、磁場掃引速度の違い、もしくは試料の規則度が異なる影響も考えられることから、今後磁化測定の結果と合わせてより詳細に考察を行っていく予定である。

[3] W. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 021908.

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22件)研究代表者が主著者の論文のみ記載(7件)

R.Y. Umetsu, X. Xu, and R. Kainuma, “NiMn-based metamagnetic shape memory alloys”, Scripta Mater. (Invitation Only: Viewpoint), 116 (2016) 1-6. 査読有り
doi:10.1016/j.scriptamat.2016.01.006

梅津理恵, 許 晶, 伊東 航, 鹿又 武, 貝沼亮介, 「Ni基メタ磁性形状記憶合金の磁気的性質」, まてりあ 第54巻 第3号 (2015) 98-104. 査読無し

R.Y. Umetsu, X. Xu, W. Ito, T. Kihara, M. Tokunaga, K. Takahashi, T. Kanomata and R. Kainuma, “Magnetic-field-induced martensitic transformation and thermally arrested behavior in low temperature for $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{39}\text{Sb}_{11}$ alloy”, Metal, 4 (2014) 609-622, 10.3390/met4040609. 査読有り

R.Y. Umetsu, D. Kikuchi, K. Koyama, K. Watanabe, Y. Yamaguchi, R. Kainuma, and T. Kanomata, “Site occupancy and magnetic moment of Fe in the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}$ alloy by powder neutron diffraction study”, J. Alloys Compds., 580 (2013) 506-511,
10.1016/j.jallcom.2013.06.124 査読有り

R.Y. Umetsu, H. Ando, S. Yamashita, K. Endo, H. Nishihara, R. Kainuma, and T. Kanomata, “Phase diagram and magnetic moment of $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$ ferromagnetic shape memory alloys”, J. Alloys Compds., 579 (2013) 521-528,
10.1016/j.jallcom.2013.06.125. 査読有り

R.Y. Umetsu, K. Fukushima, K. Sano, T. Kanomata, Y. Taniguchi, Y. Amako, and R. Kainuma, “Mössbauer spectroscopy studies on magnetic properties for ^{57}Fe -substituted Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys”, Metals, 3 (2013) 225-236,
10.3390/met3020225. 査読有り

R.Y. Umetsu, K. Endo, A. Kondo, K. Kindo, W. Ito, X. Xu, T. Kanomata and R. Kainuma, “Magnetoresistance and transformation hysteresis in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.6}\text{In}_{15.6}$ metamagnetic shape memory alloy”, Mater. Trans., 54 (2013) 291-296,

〔学会発表〕(計 23 件) うち招待講演 6 件
招待講演のみ記載

R.Y. Umetsu, “Phase Diagrams and Physical Properties of Ferromagnetic Shape Memory Heusler Alloys”, CIMTEC 2016, 7th Forum on New Materials (招待講演決定), June 5 to 9, 2016, Perugia, Italy

R.Y. Umetsu, “Magnetic properties of NiMn-based Heusler alloys with metamagnetic shape memory effects” (招待講演) BIT’s 2nd Annual World Congress of Smart Materials, WCSM 2016, March 4 to 6, 2016, Singapore

R.Y. Umetsu, "Magnetic properties and electronic state for metamagnetic shape memory alloys Ni-Mn-Z (Z = Sn and In)", (招待講演) International Material Research Congress, IMRC 2014, August 17-21, 2014, Cancun, Mexico

R.Y. Umetsu, “Magnetic properties and electronic state of Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys”,(招待講演) "Moscow International Symposium on Magnetism", MISM-2014, July 1, 2014, Moscow, Russia

R.Y. Umetsu, A. Sheikh, W. Ito, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, T. Kanomata and R. Kainuma, “Magnetic properties of metamagnetic shape memory alloys of $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ in Mn-rich region” THERMEC 2013 (招待講演) 5, December, 2013. Las Vegas, Nevada, USA

R.Y. Umetsu, A. Sheikh, W. Ito, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, T. Kanomata and R. Kainuma, “Magnetic properties of the ground state in Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys” The fourth ICFSMA 2013(招待講演), 6, June, 2013, Boise, Idaho, USA

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

梅津 理恵 (Rie Umetsu)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：60422086