

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560855

研究課題名(和文) 磁場制御機能性材料の磁気的不安定性の評価

研究課題名(英文) Study of magnetic instability for functional materials controlled by magnetic field

研究代表者

藤井 伸平 (FUJII, Shinpei)

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90189994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：理論的な手段と実験的な手段により主にMn₂Sb系について反強磁性-フェリ磁性磁気一次相転移が起こるかどうかが、磁気一次相転移が、(強)磁場印加や圧力印加により抑制される(KA効果)かどうかについて調査した。また、反強磁性の安定化の機構についても調査した。MnをCr、Co、Cuで、SbをGe、Sn、Biで置換した場合は、磁気一次相転移が起こることを見出した。KA効果については、Mnを置換した物質については観測されたがSbを置換した物質については観測されなかった。磁性副格子の乱れがKA効果を誘起する可能性、磁性原子の周りの原子環境の変化がKA効果を誘起する可能性についての知見を得た。

研究成果の概要(英文)：For Mn₂Sb, we have investigated theoretically and experimentally whether antiferromagnetic-ferrimagnetic first-order transition occurs and whether the magnetic transition is suppressed by (a high) magnetic field or pressure (Kinetic Arrest (KA) effect). Study of stabilization of antiferromagnetism is also done. It has been found that the magnetic transition occurs for the system that Cr or Co or Cu is substituted for Mn and the one that Ge or Sn or Bi is substituted for Sb. The KA effect is observed for the former and not for the latter. The obtained result shows the possibility that the KA effect is induced by a turbulence of the magnetic sublattice and/or by a change of an atomic environment of the magnetic atom.

研究分野：計算物理、物性物理

キーワード：磁気秩序一次転移 第一原理計算 強磁場

1. 研究開始当初の背景

近年、磁場によって積極的に磁気秩序状態を制御し、磁気熱量効果や磁気歪み効果の機能性を発現させ、磁気冷凍材料やアクチュエータ材料、センサー材料への応用研究が国内外で活発に行われている。従来は、秩序-無秩序磁気一次相転移の磁場制御の研究が主であったが[1]、最近では、東北大学の貝沼等が2006年に発見したNi基ホイスラー合金のように、磁気秩序-秩序一次相転移(反強磁性-強磁性)制御においても従来以上の機能性が見出され、世界的に注目されてきた[2]。

しかし、Ni基ホイスラー合金の磁気秩序-秩序相転移の制御を磁場で行って機能性を発現させたとき、物質によっては磁気一次相転移の「進行」を磁場によって抑制する場合が生じる。これは、磁場による相転移抑制効果(Kinetic Arrest (KA) 効果)と報告され[3,4]、今後、このKA効果が磁気秩序-秩序型の磁場誘起機能性材料開発の障害になる可能性がある。秩序-秩序型の磁場誘起機能性材料の研究・開発を一段と発展させるためには、「磁場によるKA効果」の起源を明らかにする必要がある。

<引用文献>

[1] Tegus et al.: Nature 415 (2002) 150-152. , [2] Kainuma et al.: Nature 439 (2006) 957-960. , [3] Ito, et al.(Koyama: 5番目): Appl. Phys. Lett. 88 (2008) 021908. , [4] Kushwaha et al.: J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 022204.

2. 研究の目的

磁場で機能性制御する材料において見出された磁場による相転移抑制効果(Kinetic Arrest: KA 効果)を磁気的不安定性の観点から理論的手法(第一原理計算)および実験(強磁場実験)を用いて評価し、KA効果の起源を明らかにすることである。

3. 研究の方法

第一原理計算によって、格子定数を変化させて圧力効果と電子構造の関係について調べる。原子ごとのスピン配置を変えることによって磁気状態(強磁性、フェリ磁性、反強磁性、常磁性)と電子構造の関係およびそれらの相対的な安定性について調べた。なお、対象物質の持つ自由度(格子定数や原子位置パラメタ)については電子系のエネルギーが最小または原子に作用する力が最小となるようにパラメタの最適化を行っている。実験では、多結晶試料の合成を行い、それらの基礎磁気特性評価(X線粉末回折測定、磁化測定、熱磁気測定、電気抵抗測定等)を鹿児島大学で、強磁場実験は東北大学金研で、高圧下実験を東京大学物性研の設備を共同利用した。

4. 研究成果

(1)理論的研究

$Mn_2Sb_{1-x}Z_x$ ($Z=As, Ge$) および $Mn_{2-x}X_xSb$ ($X=Ti, Cr, Co, Cu$)について計算を実行し、以下のことが判明した。

磁性原子は非磁性原子で異なるサイトを置換することを予測するが、これは実験報告と一致する。

置換原子の不規則配列への磁気状態の安定性への寄与は小さい。

原子位置をずらすことにより安定な磁気状態を、例えば、フェリ磁性から反強磁性へと(この逆も)変えることが可能である。

原子の環境を分析し、特に磁性原子の周りの原子環境が2つの磁気状態で大きく異なることが判明した。これは、 $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ についてフェリ磁性状態と反強磁性状態の原子位置を見積もった実験報告と同様な結果である。磁気状態の安定化と原子位置が関係していることを示唆し、磁場により原子位置が変化すれば磁気状態の変化が起こり、逆に、磁場により原子位置の変化が抑制されれば、磁気状態の変化も抑制される可能性を示唆する。

(2)実験的研究

物質 1 [$Mn_{2-x}X_xSb$ ($X=Cr, Co, Cu$)], 物質 2 [$Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$, $Mn_{2-x}Cu_xSb_{1-y}Y_y$ ($Y=Bi, Sn$)], 物質 3 [$Mn_{2-x}V_xSb$, $Mn_2Sb_{1-x}Bi_x$, $Mn_{2-x}Fe_xSb_{1-y}Sn_y$] について以下のことが判明した。

物質 1 と 2 では反強磁性-フェリ磁性磁気一次相転移が起こるが、物質 3 ではそのような一次相転移が起きない。

物質 1 では一次相転移の抑制効果(KA 効果)を観測したが、物質 2 では KA 効果は観測されなかった。

物質 1 について強磁場印加または圧力印加により KA 効果が増強されることを見出した。

磁場で磁気一次相転移を示すホイスラー合金 : $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ と $NiMnCoIn$ については、明確な KA 効果は見られなかったが、磁気と結晶構造の一次相転移を弱い磁場で制御できることを確認した。

(3)これらの成果は、国内の学会(物理学会、金属学会、応用物理学会等に合計 20 回)のみならず国際学会でも発表し(合計 5 回)また、学術雑誌にも論文発表(合計 7 篇)し、国の内外を問わず情報発信をした。

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 7 件)

Junya Goto, Shinpei Fujii and Keiichi Koyama, "Site Preference and Stabilization of Antiferromagnetism in M- Substituted $Mn_{2-x}M_xSb$ ($X = Ti, Cr, Co, or Cu$)", Mater. Trans. Vol.56, No.3, 415-423 (2015), 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.M2014417
Shinpei Fujii, Keiichi Koyama(他 3 名、3,4 番目), "Electronic and Magnetic Properties of $Mn_2Sb_{1-x}As_x$ ($x=0, 0.5, 1$)", Materials Transactions, Vol.55, No.12 (2014) 1878- 1884, 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.M2014251

Keiichi Koyama (他 5 名、6 番

目), "Magnetic Field Effect on Magnetic and Electrical Properties of $Mn_{2-x}Cu_xSb$ ", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 50, No.1, January 2014, 1000704, 査読有, DOI: 10.1109/TMAG.2013.2279536

Junya Goto, Takatoshi Kakimoto, Shinpei Fujii and Keiichi Koyama, "Magnetic and Electronic Structures of Cobalt or Copper Substituted Mn_2Sb ", Mater. Trans., Vol.54, No.12, 2309-2312(2013). 査読有, DOI :10.2320/matertrans.M2013327

後藤純哉、柿本貴俊、藤井伸平、小山佳二、"Co 置換した Mn_2Sb の電子構造と磁性" 日本金属学会誌 77(2013)461-465、査読有, DOI:10.2320/jinstmet.JAW201303

K. Koyama (他 7 名、8 番目), "Magnetic and Structural Properties of $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ under High Magnetic Fields", Mater. Trans., Vol.54, No.6, pp.969-973 (2013), 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.M2012415

Keiichi Koyama (他 9 名、6 番目), "Magnetic Properties of $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) in High Magnetic Fields", J. Korean Phys. Soc. Vol.63, No.3 (2013), pp.747~750, 査読有, DOI:10.3938/jkps.63.747

[学会発表](計 24 件)

後藤純哉、藤井伸平、小山佳一, " $Mn_{2-x}Co_xSb$ の磁気状態と原子位置 実験との比較", 金属学会, 2015 年 3 月 18 日(水)~3 月 20 日(金), 東京大学駒場 I 地区キャンパス (東京都目黒区)

松本佳大、小山佳一, 松林和幸、上床美也, " $Mn_{2-x}Cu_xSb$ の高圧化における磁気状態", 日本物理学会九州支部例会 2014 年 12 月 6 日(土), 崇城大学(熊本県熊本市)

後藤純哉、藤井伸平、小山佳二, " $Mn_{1.75}Co_{0.25}Sb$ の Co の不規則性と磁気状

態”，金属学会 2014 年 9 月 24 日(水)～9 月 26 日(金)，名古屋大学東山キャンパス（名古屋市千種区）

松本 佳大，小山 佳一，松林 和幸，上床 美也，“ Mn_2Sb 系メタ磁性体の高压化における磁気状態”，物理学会，2014 年 3 月 27 日(木)～3 月 30 日(日)，東海大学湘南キャンパス（神奈川県平塚市）

後藤 純哉，柿本 貴俊，藤井 伸平，小山 佳一，石田 尚治，“ Mn_2Sb の Mn を X(Ti, Cr, Co, Cu) で置換した物質の電子構造と磁性”，金属学会 2014 年 3 月 21 日(金)～3 月 23 日(日)，東京工業大学大岡山キャンパス（東京都目黒区）

柿本 貴俊，後藤 純哉，藤井伸平，小山 佳一，“ $Mn_2Sb_{0.5}As_{0.5}$ の電子構造と磁性”，物理学会九州支部，2013 年，11 月 30 日，久留米工業大学（福岡県久留米市）

後藤 純哉，柿本 貴俊，小山 佳一，藤井 伸平，“第 3 元素置換による Mn_2Sb の電子構造と磁性”，物理学会，2013 年 9 月 25 日～9 月 28 日，徳島大学常三島キャンパス（徳島県徳島市）

松本 佳大，折橋 広樹，廣井 政彦，小山 佳一，松林 和幸，上床 美也，“ $Mn_{2-x}Cu_xSb$ の強磁場下における磁気特性および電気的特性”，金属学会，2013 年 9 月 17 日～9 月 19 日，金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）

柿本 貴俊，後藤 純哉，藤井伸平，小山 佳一，“ Mn_2Sb での反強磁性安定化の機構”，金属学会，2013 年 9 月 17 日～9 月 19 日，金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）

後藤 純哉，柿本 貴俊，藤井伸平，小山 佳一，“CoMnSb における磁気転移に伴う電子比熱係数増大の要因”，金属学会，2013 年 9 月 17 日～9 月 19 日，金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）

Keiichi Koyama, Daisuke Shimada, Hiroki Orihashi, Daisuke Mitsunaga and Masahiko Hiroi,

Kazuyuki Matsubayashi and Yoshiya Uwatoko, Reisho Onodera, Shojiro Kimura and Kohoki Takahashi, “Magnetic properties of $Mn_2Sb_{1-x}Z_x$ ($Z=Ge, Sn$)”, ISAMMA (International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications), 2013 年 7 月 21 日～7 月 25 日，台中市（台湾）

Yoshihiro Matsumoto, Hiroki Orihashi, Masahiko Hiroi and Keiichi Koyama, Kazuyuki Matsubayashi and Yoshiya Uwatoko, “Magnetic Field Effect on Magnetic and Electrical Properties of $Mn_{2-x}Cu_xSb$ ”, ISAMMA (International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications), 2013 年 7 月 21 日～7 月 25 日，台中市（台湾）

Junya Goto, Takatoshi Kakimoto, Shinpei Fujii and Keiichi Koyama, “Magnetic and Electronic Structures of Co or Cu substituted Mn_2Sb ”, ISAMMA (International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications), 2013 年 7 月 21 日～7 月 25 日，台中市(台湾)

島田 大輔，折橋 広樹，満永 大輔，廣井 政彦，小山 佳一，小野寺 礼尚，木村 尚次郎，高橋 弘紀，池田 大地，安達 義也，“ $Mn_2Sb_{1-x}Z_x$ ($Z = Ge, Sn, 0.05 \leq x \leq 0.2$) の磁気特性”，金属学会，2013 年 3 月 27 日～3 月 29 日，東京理科大学神楽坂キャンパス（東京都新宿区）

後藤 純哉，柿本 貴俊，藤井伸平，小山 佳一，“Co 置換した Mn_2Sb の電子構造と磁性”，金属学会，2013 年 3 月 27 日～3 月 29 日，東京理科大学神楽坂キャンパス（東京都新宿区）

松本 佳大，折橋 広樹，小山 佳一，松林 和幸，上床 美也，“ $Mn_{2-x}Cu_xSb$ の磁気特性及び伝導特性”，物理学会，2013 年 3 月 26 日～3 月 29 日，広島大学東広島キャンパス（広島県東広島市）

松本 佳大, 折橋 広樹, 藤井伸平, 小山佳一, " $Mn_{2-x}Cu_xSb$ の伝導特性 ", 応用物理学学会九州支部, 2012年, 12月1日~12月2日, 佐賀大学 (佐賀県佐賀市)

後藤 純哉, 柿本 貴俊, 藤井伸平, 小山佳一, " Mn_2Sb および Co 置換した Mn_2Sb の電子構造と磁性 ", 応用物理学学会九州支部, 2012年, 12月1日~12月2日, 佐賀大学(佐賀県佐賀市)

島田 大輔, 折橋 広樹, 満永 大輔, 伊藤 昌和, 廣井 政彦, 小山佳一, 小野寺礼尚, 高橋 弘紀, 松林 和幸, 上床 美也, " $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) の強磁場下磁気特性 ", 日本物理学会, 2012年9月18日9月21日、横浜国立大学 (神奈川県横浜市)

折橋 広樹, 小山佳一, 松林 和幸, 上床 美也, " $Mn_{2-x}Co_xSb$ の磁気緩和 ", 金属学会, 2012年9月17日~9月19日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

21柿本 貴俊, 折橋 広樹, 藤井伸平, 小山佳一, " Mn_2Sb-Mn_2As 系の電子構造と磁性 ", 金属学会, 2012年9月17日~9月19日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

22島田 大輔, 折橋 広樹, 満永 大輔, 伊藤 昌和, 廣井 政彦, 小山佳一, 松林 和幸, 上床 美也, 小野寺 礼尚, 高橋 弘紀, " 強磁場下における $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) の磁気特性 ", 応用物理学学会, 2012年9月11日~9月14日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

23折橋 広樹, 小山佳一, 松林 和幸, 上床 美也, " 圧力下における $Mn_{2-x}Co_xSb$ の磁気特性 ", 応用物理学学会, 2012年9月11日~9月14日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

24Daisuke Shimada, Hiroki Orihashi, Daisuke Mitsunaga, Masahiko Hiroi, Masakazu Ito, Keiichi Koyama, Hiroki Takahashi, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, "Magnetic properties of $Mn_2Sb_{1-x}Ge_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) in high magnetic fields", ICM (The 19th

International Conference on Magnetism), 2012年7月8日~7月12日, 釜山市 (韓国)
25Hiroki Orihashi, Masahiko Hiroi and Keiichi Koyama, Yoshifuru Mitsui, Kohki Takahashi and Kazuo Watanabe, "High Field X-ray Diffraction Measurements of $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$ ", ICM (The 19th International Conference on Magnetism), 2012年7月8日~7月12日, 釜山市 (韓国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 伸平 (FUJII, Shinpei)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：90189994

(2) 研究分担者

小山 佳一 (KOYAMA, Keiichi)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70302205