科学研究費助成事業 研究成果報告書

今和 2 年 6 日 2 / 日祖在

機関番号: 1 3 6 0 1
研究種目:基盤研究(C)(一般)
研究期間: 2017~2019
課題番号: 17K06770
研究課題名(和文)119Sn核メスバウアースペクトルから見た遷移金属化合物の磁気・構造の相転移
研究課題名(英文)Study of magnetic and structural phase transition in transition metal with 119Sn Mossbauer effect measurements.
研究代表者
天児 寧(AMAKO, Yasushi)
信州大学・学術研究院理学系・教授
研究者悉是:90222679

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文):Snを含むホイスラー合金のSn核メスバウアー効果測定を行なった。Ni2Mn1+xSn1-xについて、自発磁化の増加に伴いオーステナイト(A)相ではSn位置の内部磁場が増加するのに対しマルテンサイト(M)相では逆に減少する。Ni43Co757Fe0.5Mn39.5Sn10について、弱磁性M相の温度領域で有限なSn位置の内部磁場が観測されたことは、強磁性スピンクラスターの形成と矛盾しない。Pd2Mn1.47Sn0.53のマルテンサイト転移温度直下では常磁性スペクトルのみが観測され、この領域で常磁性であることが微視的に確認された

研究成果の学術的意義や社会的意義

2004年にNi50Mn50-yZy (Z=In,Sn,Sb)の非化学量論合金においてマルテンサイト変態が報告されて以降、強磁性 (メタ磁性)形状記憶材料や磁気冷凍材料としてのポテンシャルを秘めたこれらの系の研究が精力的になされてき ているが、今回Sn核メスバウアー効果測定について系統的に測定がなされ、ホイスラー合金のオーステナイト 相,マルテンサイト相におけるSn位置の内部磁場から各相における磁性の違いについて微視的な情報を得ること ができた。

研究成果の概要(英文): The 119Sn Mossbauer effect measurements were carried out for Ni2Mn1+xSn1-x, Ni2FexMn1.48-xSn0.52, Ni5057Fe0.5Mn39Sn10.5, Ni43Co757Fe0.5Mn39.5Sn10 and Pd2Mn1+xSn1-x (x = 0, 0. 47). For Ni2Mn1+xSn1-x and Ni2FexMn1.48-xSn0.52, as the spontaneous magnetization increased, Sn hyperfine field increased in the austenite(A) phase, while it decreased in the martensite(M) phase. Finite Sn hyperfine field in Ni43Co757Fe0.5Mn39.5Sn10 was observed in the weak magnetic M phase, and no abnormal change in hyperfine field was observed at the weak magnetic-ferromagnetic transition temperature observed by the magnetization measurement. Therefore, it was consistent that the martensite exhibits superparamagnetic and superspin glass behaviors. For Pd2Mn1+xSn1-x(x = 0.47), singlet-type Mossbauer spectra were clearly observed just below the martensitic transformation temperature TM. It was clear that the magnetic state in the martensite phase just below TM was paramagnetic.

研究分野:磁性物理学

キーワード: 119Sn メスバウアー効果測定 ホイスラー合金 マルテンサイト変態 磁気転移

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)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。ホイスラー合金 Ni(Co)MnIn, Ni(Co)MnSn 系には,磁場印加によってマルテンサイト変態の発現温度が低下することに より,高い応力を実現する形状記憶効果がある(磁場誘起逆マルテンサイト変態) [1][2]。こ れらの合金のオーステナイト(A)相は L21構造,マルテンサイト(M)相は 10M の格子変調を 持つ単斜晶系(In),または斜方相 4O(Sn)である[3] [4]。図1は Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}における状態 図を表している[5]。x が小さい領域は L21構造を持つ強磁性体で,強磁性転移温度は組成に あまり依らない。x~0.3 を超えるとマルテンサイト変態を示すが,その温度は x とともに急 激に上昇する。x~0.45 付近では A 相と M 相の磁化の差が大きいことから磁場誘起逆マル テンサイト変態が発現する。Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}系について,硬 X 線光電子分光および第1原理 計算の結果[6]から,マルテンサイト変態が起こるのは,(1) Sn サイトを占める過剰な Mn 原 子の磁気モーメントと Mn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントが反強磁性的に結合 し,(2) Minority 側で Ni3d 軌道が Sn サイトの Mn3d 軌道との混成によりフェルミ準位側

ンサイト相を安定化する,ためと考えられている。磁化 の Mn 濃度依存性の測定より Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} 系につい ては Sn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントと Mn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントは反強 磁性的に結合しているが,同じような状態図を描く Ni₂Mn_{1+x}In_{1-x} 系については In サイトを占める Mn 原 子の磁気モーメントと Mn サイトを占める Mn 原子の 磁気モーメントは強磁性的に結合しているという報告 があり[7] [8],本当に強磁性的結合が実現しているの であれば前述のシナリオはそう単純ではなく,再近接 および第 2 隣接 Mn-Mn 相互作用の変化等も考慮しマ ルテンサイト変態の発現機構を考察する必要がある。



2. 研究の目的

本研究の目的は Ni-Mn-Sn, Pd-Mn-Sn 等をベースとしたホイスラー合金が示す磁性及び非化学 量論組成に現れるマルテンサイト変態の機構の原因について,¹¹⁹Sn 核メスバウアー効果測定を 用いて探ることにある。

3. 研究の方法

Ni-Mn-Sn, Pd-Mn-Sn 等をベースとしたホイスラー合金は Ar 雰囲気中でアーク溶解炉もしくは 高周波誘導炉により作製し,熱処理を行った。得られた試料について,粉末 x 線回折測定, SQUID を用いた磁化測定,¹¹⁹Sn 核および⁵⁷Fe 核メスバウアー効果測定を行った。メスバウアー効果測 定によって得られたスペクトルは WinNormos-for-Igor Version3 を用いて解析した。

4. 研究成果

(1) Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}系および Ni₂Fe_xMn_{1,48-x}Sn_{0,52}の¹¹⁹Sn 核メスバウアー効果測定

図 2(a), (b) に Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}の 293K 及び 90K における ¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルの x 依存 性を示す。x=0.48, 293K のスペクトルのみ singlet のスペクトルが優位になっているが, これ は,高温から A 相常磁性→A 強磁性→M 相常磁性(293K 付近) と転移しているためである。x = 0.48のスペクトルの温度依存性を図 2(c) に示す。この図は,図 1 の Nonmag-M 相が反強磁性ではなく 常磁性であるという証拠になっている。スペクトルの x 依存性について, 1 サイトで fitting す るのが難しいスペクトルについては,2 サイトでの fitting を行なった。図 3(a) (b) に,293K およ び 90K のスペクトルの fitting により得られた Sn 位置の内部磁場の x 依存性を,図 3(c) に 293K,90K におけるアロットプロットにより得られた自発磁化の x 依存性を示す一方. Mn を Fe に置換した Ni₂Mn_{1.48-x}Fe_xSn_{0.52} は Fe 濃度が増加するとマルテンサイト変態温度が減少すること が分かっている[9]。図 4 に Ni₂Mn_{1.48-x}Fe_xSn_{0.52}(0≤x≤0.12)の 293K 及び 90K におけるアロットプ ロットにより得られた自発磁化の、¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルから得られた Sn 位置の内部 磁場依存性を示す。Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} 及び Ni₂Mn_{1.48-x}Fe_xSn_{0.52}のいずれの場合も、自発磁化の増加に 伴い,A 相では Sn 位置の内部磁場が増加するのに対し,M 相では逆に Sn 位置の内部磁場が減 少する。これは Sn を介する Mn-Mn 相互作用が,A 相と M 相では異なることを示唆している。



図 2 Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}の(a)293K 及び(b)90K における¹¹⁹Sn核メスバウアースペクトルの x 依存性(c) Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}の x =0.48 の¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルの温度依存性



図 3 Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}の(a)293K 及び(b)90K における Sn 位置の内部磁場の x 依存性と(c)293K, 90 に おけるアロットプロットにより得られた自発磁化の x 依存性



図 4 Ni₂Mn_{1.48-x}Fe_xSn_{0.52}の 293K 及び 90K におけるアロ ットプロットにより得られた自発磁化の,¹¹⁹Sn 核メス バウアースペクトルから得られた Sn 位置の内部磁場依 存性

(2) Ni50⁵⁷Fe0.5Mn39Sn10.5 および Ni43Co7⁵⁷Fe0.5Mn39.5Sn10の¹¹⁹Sn 核メスバウアー効果測定

D. Y. Cong らは Ni₅₀Mn₃₉Sn₁₁ について, 400K 付近で常磁性(A 相)-弱磁性(M 相)転移のマル テンサイト変態を起こすこと, Co を 5%置換した Ni₄₅Co₅Mn₃₉Sn₁₁ では強磁性 A 相が出現しマ ルテンサイト変態温度が減少することを示し,低温での磁化測定により,M 相中の ZFC 過程の 100 K 付近で見える磁化の極大を示す温度前後でスーパースピングラス(SSG)-超常磁性(SPM) 転移を起こすことを予測した[10]。そこで我々は,Ni₅₀57Fe_{0.5}Mn₃₉Sn_{10.5} および Ni₄₃Co₇57Fe_{0.5}Mn_{39.5}Sn₁₀について¹¹⁹Sn 核および⁵⁷Fe 核のメスバウアー効果測定を行なった。図 5 に M 相での Ni₅₀57Fe_{0.5}Mn₃₉Sn_{10.5}の(a)¹¹⁹Sn 核および(b)⁵⁷Fe 核のメスバウアースペクトルの温 度依存性を示す。SSG-SPM 転移が起こるとされている 100K 前後でスペクトルの変化は見られ ず,温度の低下とともに内部磁場が増加する様子が観測された。図 6 に Ni₄₃Co₇57Fe_{0.5}Mn_{39.5}Sn₁₀ の(a)¹¹⁹Sn 核および(b)⁵⁷Fe 核のメスバウアースペクトルの温度依存性を示す。図中の cooling と書かれているものは冷却過程で測定したデータであり,それ以外は昇温過程で測定した。得ら れた Sn 核スペクトルは対称性が良いことから四極子パラメーターを0として2サイトで fitting を行なった。図 7(a)に強度比,(b)にアイソマーシフト, (c)に内部磁場の温度依存性を示す。この 物質は、高温側から冷却していくとA相のキュリー温度が 413 K で、400 K を下回るとマルテ ンサイト変態を起こして弱磁性 M 相になる。マルテンサイト変態温度は 386 K である。さら に冷却すると100 K 付近で強磁性的になる。ただし、M 相の磁化はA相と比較して値が小さい。 内部磁場の温度依存性を見ると、マルテンサイト変態温度前後でわずかな異常と温度履歴が見 られるが、弱磁性 M 相の温度領域でも温度の低下とともに内部磁場が増加した。また、SSG-SPM 転移 が起こるとされている 100K 前後でも連続的に内部磁場が増加し、 $Ni_{50}^{57}Fe_{0.5}Mn_{39}Sn_{10.5}$ と同様、微視的には環境の変化を見ることができなかった。 $5^{57}Fe$ 核のメス バウアースペクトルの温度依存性も同様であった。弱磁性 M 相の温度領域で有限な内部磁場が 観測されたこと、磁化測定で観測された弱磁性一強磁性転移の領域で内部磁場変化に異常が見 られないことは、強磁性スピンクラスターの形成と矛盾しない。



450 F

(a)

203

図5 Ni₅₀⁵⁷Fe_{0.5}Mn₃₉Sn_{10.5}の(a)¹¹⁹Sn核および(b)⁵⁷Fe 核のメスバウアースペクトルの温度依存性

図 6 Ni₄₃Co₇⁵⁷Fe_{0.5}Mn_{39.5}Sn₁₀の(a)¹¹⁹Sn 核と (b)⁵⁷Fe核のメスバウアースペク トルの温度依存性



図 7 Ni₄₃Co₇⁵⁷Fe_{0.5}Mn_{39.5}Sn₁₀の¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルより求めた(a) 強度比, (b) アイソマ ーシフト, (c) 内部磁場の温度依存性

(3) Pd₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}(x = 0, 0.47)の¹¹⁹Sn 核メスバウアー効果測定

Pd₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} は 0.45 ≤ x ≤ 0.5 の濃度領域で, NI₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}系 と同様に, 室温から温度を下げ ると常磁性 A 相→強磁性 A 相→弱磁性 M 相→強磁性 M 相へと転移するホイスラー合金であり、 磁気形状記憶効果を示す材料として注目されている。 Pd2Mn1+xSn1-xの x = 0 は強磁性転移温度 Tc=184K, 5K での自発磁化 Ms=4.2μB/f.u. の強磁性体である[11]。一方, x = 0.47 について, マル テンサイト変態開始温度TMS,変態終了温度TMF はそれぞれ 184K, 178K,オーステナイト相とマ ルテンサイト相のキュリー温度はそれぞれ T_{CA} =198K及び T_{CM} =94Kと報告されており[12],5K での自発磁化 Ms=0.59µB/f.u.と, x=0と比べてだいぶ小さくなっている。図8 に x=0.47 におけ る, アロットプロットにより求めた自発磁化の温度依存性を示す。図9にx=0,0.47における

¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルの温度依存性を示す。x=0 で はTc 以下で温度低下とともに Sn 位置の内部磁場が増加して いる。一方, x = 0.47 では強磁性 A 相領域にわずかな常磁性ス ペクトルが観測されている。弱磁性 M 相領域では常磁性スペ クトルのみが観測され、この領域で磁気秩序を持たず、常磁 性であることが微視的に確認された。図 10 に x = 0, 0.47 にお ける ¹¹⁹Sn 核メスバウアースペクトルから求めた Sn 位置内部 磁場の温度依存性を示す。90K における Sn 位置内部磁場は磁 化測定により求めた自発磁化とは逆に x = 0.47 の方が大きく, 複雑な磁気構造が示唆される。



 \boxtimes 8 Pd₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} (x = 0.47) における自発磁化の温度依存性



- [5]T.Kanometa et.al. :Mater.Sci.Forum 583(2008)119.
- [6]M.Ye et.al. : Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 176401.
- [7]W. Ito et. al. : Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 242512.
- [8] T. Kanomata et. al. : J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 773.
- [9]K. Fukushima et al. : Scripta Materialia 61 (2009) 813-816.
- [10]D. Y. Cong et. al., Acta Materialia 60 (2012) 5335
- [11] T.Kanomata et.al.J. Alloys Comp. 505 (2010) 29.
- [12]Y. Chieda et al., J. alloys. compd. 554 (2013) 335-339

 \boxtimes 9 Pd₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} (x = 0, 0.4)7 k² おける ¹¹⁹Sn 核メスバウアースペク

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

【学会発表】 計13件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)1.発表者名

田中翔梧,中島美帆,天児寧,伊東達矢,許皛,貝沼亮,鹿又武

2.発表標題

ホイスラー合金Ni5057Fe0.5Mn39Sn10.5,Ni43Co757Fe0.5Mn39.5Sn10の57Fe核及び119Sn核メスパウアー効果測定

3 . 学会等名

日本物理学会

4.発表年 2019年

1.発表者名
塩澤卓海,中島美帆,天児寧,安達義也,鹿又武

2.発表標題

ホイスラー合金Co2NbSnの119Sn核メスバウアー効果測定

3 . 学会等名

日本物理学会

4.発表年 2019年

1 . 発表者名

鳥居信,天児寧,中島美帆

2 . 発表標題

(Fe,Mn)2(Ge,Ga)の磁性

3.学会等名 日本物理学会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名

田中 翔梧, 中島 美帆 , 天児 寧

2.発表標題

119Sn 核メスバウアー効果測定を用いたホイスラー合金 Mn2Ni1+xSn1-x の 磁性及びマルテンサイト変態の研究

3.学会等名

日本金属学会

4.発表年 2020年

1.発表者名

塩澤卓海,中島美帆,天児寧,安達義也,相澤直輝,鹿又武

2.発表標題

Pd2Mn1+xSn1 - x(x = 0, 0.47)とCo2NbSnの119Sn核メスバウアー効果測定の119Sn核メスバウアー効果測定

3.学会等名 日本金属学会

口中立周于云

4 . 発表年 2020年

1.発表者名 鳥居信,中島美帆,天児寧

2.発表標題

(Fe,Mn)2(Ge,Ga)の57Fe核メスバウアー効果測定

3.学会等名

日本物理学会

4.発表年

2020年

1.発表者名

青木俊輔,天児寧,中島美帆

2.発表標題

Mn5-xFexGe2.4Ga0.6の磁性

3.学会等名

日本物理学会

4.発表年 2020年

1.発表者名

田中翔梧,中島美帆,天児寧

2.発表標題

Ni2Mn1+xSn1-xの119Sn核メスバウアー効果測定

3 . 学会等名

日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会

4 . 発表年 2018年 1.発表者名

塩澤卓海,中島美帆,天児寧,矢子ひとみ,鹿又武

2.発表標題

Rh2Mn1+xSn1-xの119Sn核メスバウアー効果測定

3.学会等名 日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会

4 . 発表年 2018年

1.発表者名 青木俊輔,天児寧,中島美帆

2.発表標題 Mn5-xFexSi3の磁性

3.学会等名日本物理学会第74回年次大会

4.発表年 2019年

 1.発表者名 塩澤卓海,中島美帆,天児寧,安達義也,相澤直輝,鹿又武

2.発表標題

ホイスラー合金Pd2Mn1+xSn1-x,x=0,0.47の119Sn核メスバウアー効果測定

3.学会等名日本物理学会第74回年次大会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名
田中翔梧,中島美帆,天児寧,安達義也,佐野賢二,鹿又武

2.発表標題

Ni2Mn1.48-xFexSn0.52の119Sn核メスバウアー効果測定

3 . 学会等名

日本物理学会第74回年次大会

4 . 発表年 2019年

1.発表者名

向井進之介,中島美帆,天児寧

2 . 発表標題

FeMnGe1-xSixの57Feメスバウアー効果測定

3.学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会

4 . 発表年

2017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	中島 美帆 (Nakashima Miho)	信州大学・学術研究院理学系・准教授	
	(80362614)	(13601)	