

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360330  
 研究課題名（和文） 強磁性形状記憶合金の構造相転移における電子構造変化の実験的解明  
 研究課題名（英文） Experimental study of the changes in electronic states caused by structural phase transition of ferromagnetic shape memories  
 研究代表者  
 今田 真（IMADA SHIN）  
 立命館大学・理工学部・教授  
 研究者番号：90240837

## 研究成果の概要：

強磁性形状記憶合金の動作の元となる構造相転移の発現機構において中心的な役割を果たしていることが期待される電子状態の変化を、実験的に解明することを目的に、バルク敏感光電子分光および内殻磁気円二色性などの電子分光実験を行った結果、Ni-Mn-Fe-Ga 系形状記憶合金物質において 1 次構造相転移前後で電子状態および磁気状態に有意な変化があり、特に Ni の電子状態が特徴的に変化していることが明らかになった。これはこの系の構造相転移のメカニズムについての重要な特徴をあらわしていると考えられ、バンド計算などによる電子状態の理論的解明とも組み合わせることで、強磁性形状記憶合金の設計に指針を与えるものである。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,900,000	0	2,900,000
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	6,300,000	1,020,000	7,320,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強磁性形状記憶合金、電子状態、構造相転移、光電子分光、内殻磁気円二色性

## 1. 研究開始当初の背景

強磁性形状記憶合金の動作の元となっている 1 次の構造相転移の発現機構において、電子状態の変化による内部エネルギーの変化が主な役割を果たしているものの一つであろうという予測はあった。しかしながら、電子状態が具体的にどのように変化するかについては、未解明であった。電子状態を直接解明する手法として知られる「光電子分光」と「ドハース-ファンアルフェン効果」のう

ち、構造相転移を起こす数百ケルビン前後での電子状態を明らかにできるのは前者だけと考えられるが、物質内部の電子状態を高精度で解明できる「高分解能バルク敏感光電子分光」が開発されたのは極最近のことであった。このため、本研究開始当初、強磁性形状記憶合金については、バルク電子状態の構造相転移の前後での変化の解明には至っていなかった。

## 2. 研究の目的

まず、強磁性形状記憶合金の1次構造相転移の前後における電子状態変化を解明する。即ち、【1】 Ni-Mn-Fe-Ga系ホイスラー型金属間化合物において、Ni, Mn, Feの各元素の3d電子の状態、Ga 4p電子の状態をできるだけ区別した形で電子状態を解明する…すなわち(部分)状態密度のエネルギー依存性を明らかにすることである。さらに、【2】強磁性形状記憶合金に特徴的な、強磁性状態において磁性元素であるNi, Mn, Feにおいて磁性を担う3d電子のスピン偏極電子状態についての情報を明らかにする。これら【1】【2】が、1次構造相転移の前後でどのように変化するかを明らかにする。

これらが明らかになることで、1次構造相転移の前後の電子状態の変化がどのような特徴を持っているかが明らかになることで、1次構造相転移のメカニズムについての新しい情報を引き出すことが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

強磁性形状記憶合金の物質内部における電子状態を多面的に解明する(上記2.の【1】【2】)ために、高輝度放射光ならびに高輝度紫外光を用いた電子分光、なかでも「バルク敏感光電子分光」と「軟X線内殻磁気円二色性」の手法を用いた。

「バルク敏感光電子分光」

おもにSPring-8の軟X線(500-1500 eV)を用いた軟X線光電子分光と硬X線(約8000 eV)を用いた硬X線光電子分光を行った。前者は申請者らのグループが世界に先駆けて開発し、後者は申請者らのグループを含む国内の複数グループが同時期に開発したもので、いずれも100 meVを切る高いエネルギー分解能で電子状態を解明できる。軟X線と硬X線を用いる利点は、Ni, Mn, Feの3d電子は前者によって、またGaの4p電子は後者によってより強く励起されるので、電子状態の性格を明らかにすることができる。

「軟X線内殻磁気円二色性」

強磁性相において遷移金属3d電子ならびに希土類4f電子が担う磁気モーメントを、元素選択的にかつ磁気モーメントに対するスピンの寄与と軌道角運動量のそれとを分離した形で明らかにするため、内殻光吸収磁気円二色性(XMCD)測定を行った。遷移金属3d電子は2p 3d光吸収を、希土類4f電子は3d 4f光吸収を円偏光のスピンの試料の磁化方向が同じときと逆のときについて測定し、その差(XMCD)を求めた。

## 4. 研究成果

強磁性記憶合金 Ni-Mn-Fe-Ga系ホイスラー型金属間化合物ならびに、関連するホイスラ

ー型金属間化合物、1次相転移を示す逆ペロブスカイト型化合物  $Mn_3GaC$  について、電子状態ならびに磁気状態を解明した。さらに、やはり1次の相転移であることが多い金属-絶縁体転移にも着目し、その前後の電子状態変化を解明し、電子相関の効果を明らかにした。

まず、Ni-Mn-Fe-Ga系ホイスラー型金属間化合物については、1次構造相転移前後で光電子スペクトルならびに内殻磁気円二色性スペクトルに有意な変化を見出した。特に後者においては、Niのスペクトルに顕著な変化が見られたこと、前者の変化もNiの電子状態が変化していると考えて矛盾しないことを明らかにした。すなわち、この系の1次構造相転移がNiの電子状態変化で特徴付けられることが明らかになった。

関連する物質群についての成果は下記の通りである。

Ni-Mn-X(X=Ga, In, Sn)系ホイスラー型金属間化合物について、紫外線光電子分光を用いて表面電子状態を明らかにした。元素Xを変化させることによってp電子の状態がどう変化し、それがNi, Mn 3d電子状態の変化にどのように反映されるかを議論した。

1次相転移を示す  $Mn_3GaC$  について、光電子分光を用いて電子状態を、内殻磁気円二色性を用いて磁気状態を解明した。なかでも、構造相転移の上下の温度で光電子スペクトルに変化を見出した。光電子スペクトル、磁気円二色性スペクトルをバンド計算と比較し、相転移における電子状態変化について議論した。

希土類(R)サイトを異なる元素に変化させると金属から絶縁体になるパイロクロア型モリブデン酸化物  $R_2Mo_2O_7$  の電子状態と磁気状態を光電子分光と内殻磁気円二色性で明らかにした。なかでも、光電分光スペクトルの系統的な変化から、この物質群の金属-絶縁体転移は、Mo 4d電子の電子相関に深く関係していることが示唆された。

## 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20件)

1. Kondo lattice effects and the collapse of lattice coherence in Yb1-xLuxB12 studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy, J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Imada, H. Fujiwara, M. Yano, T. Miyamachi, G. Funabashi, M. Obara, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga, T. Takabatake, S. Suga, Phys. Rev. B 79(12) 125121/1-8 (2009).

2. "Electronic structures and p-d exchange

- interaction of Mn-doped diluted magnetic semiconductors", S. Ueda, A. Sekiyama, T. Iwasaki, S. Imada, S. Suga, Y. Saitoh, W. Giritat, and S. Takeyama, Phys. Rev. B 78 (20) 205206/1-8, (2008).
3. "Bulk electronic structures and strong electron-phonon interactions in an electron-doped high-temperature superconductor", M. Tsunekawa, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Imada, H. Fujiwara, T. Muro, Y. Onose, Y. Tokura, S. Suga, New J. Phys. 10 (7) 073005/1-11 (2008).
4. "Significance of the inter-site Coulomb interaction between the O 2p and Cu 3d holes revealed by resonant inelastic x-ray scattering of Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>", A. Higashiya, S. Imada, T. Murakawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, K. Okada, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Eisaki, New J. Phys. 10 (5) 053033/1-10 (2008).
5. "Stability of electronic states across the metal-insulator transition in PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>", A. Yamasaki, S. Imada, A. Sekiyama, H. Fujiwara, M. Yano, J. Yamaguchi, G. Funahashi, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, T. Muro, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, H. Kobori, A. Sugimura, T. Ishikawa, H. Harima, S. Suga, Phys. Rev. B 77(16) 165125/1-4 (2008). 査読有
6. "Electronic and magnetic states of Mn<sub>2.97</sub>Co<sub>0.03</sub>GaC studied by soft X-ray photoemission and magnetic circular dichroism", A. Matsumoto, M. Tsunekawa, S. Suga, H. Wada, T. Muro, T. Nakamura, S. Imada, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (3) 1567-1569 (2008).
7. "Electronic structure of CeRu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X=Si,Ge) in the paramagnetic phase studied by soft x-ray ARPES and hard x-ray photoelectron spectroscopy", M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, Y. Amano, S. Imada, T. Muro, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa, Y. Onuki, and S. Suga, Phys. Rev. B 77 (3) 035118/1-8 (2008).
8. "Soft x-ray spectroscopy of the possibly heavy-fermion compound NdOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>", S. Imada, H. Higashimichi, A. Yamasaki, M. Yano, T. Muro, A. Sekiyama, S. Suga, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, Phys. Rev. B 76 (15) 153106/1-4 (2007).
9. "Electron correlation and magnetic properties of c(2×2)CuMn/Cu(001) two-dimensional surface alloys", A. Kimura, S. Asanao, T. Kambe, T. Xie, S. Watanabe, M. Taniguchi, S. Qiao, E. Hashimoto, H. Namatame, T. Muro, S. Imada, S. Suga, Phys. Rev. B 76 (11) 115416/1-5 (2007).
10. "Reduction of Kondo lattice effects in Yb<sub>1-x</sub>LuxAl<sub>3</sub> observed by soft x-ray photoelectron spectroscopy", J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, M. Tsunekawa, T. Muro, T. Ebihara, Y. Onuki, S. Suga, New J. Phys. 9 (9), 317/1-10 (2007).
11. "Coexistence of strongly mixed valence and heavy-Fermion character in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> studied by soft and hard x-ray spectroscopy", A. Yamasaki, S. Imada, H. Higashimichi, H. Fujiwara, T. Saita, T. Miyamachi, A. Sekiyama, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Suga, Phys. Rev. Lett. 98 (15), 156402/1-4 (2007).
12. "Electron correlation and the metal-insulator transition of the pyrochlore molybdates R<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=Nd, Sm, Gd, Tb, Y)", A. Higashiya, S. Imada, A. Yamasaki, A. Irizawa, A. Sekiyama, S. Suga, Y. Taguchi, M. Iwama, K. Ohgushi, Y. Tokura, Phys. Rev. B. 75 (15), 155106/1-7 (2007).
13. "Soft x-ray spectroscopy and microspectroscopy of correlated materials: photoemission and magnetic circular dichroism", S. Imada, A. Sekiyama, S. Suga, J. Phys.: Condens. Matter 19 (12), 125204/1-26 (2007).
14. "Magnetism of L10 ordered FePt in the thinnest limit", S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, T. Shima, K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. 90 (13), 132507/1-3 (2007).
15. "Bulk valence band of Ce(Pd<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub> studied by 3d @ 4f resonant photoemission", S. Kasai, S. Imada, A. Yamasaki, A. Sekiyama, F. Iga, A. Kasaya, S. Suga, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156-158, 441-444 (2007).
16. "Electronic and magnetic states of Ce 4f electrons in CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>", S. Imada, A. Yamasaki, M. Tsunekawa, A. Higashiya, A. Sekiyama, H. Sugawara, H. Sato, S. Suga, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156-158, 436-440 (2007).
17. "Ultraviolet photoemission of Ni<sub>2</sub>MnZ (Z = Ga, In, and Sn)", S. Imada, A. Yamasaki, A. Kusuda, A. Higashiya, A. Irizawa, A. Sekiyama, T. Kanomata, S. Suga, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156-158, 433-435 (2007).
18. "Three-Dimensional Bulk Fermiology of CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> in the Paramagnetic Phase

by Soft X-Ray hn-Dependent (700-860 eV) ARPES", M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki, S. Suga, Phys. Rev. Lett. 98 (3), 036405/1-4 (2007).

19. "Composition dependence of Ni magnetic moment in Ni-Mn based Heusler-type intermetallic compounds", S.Imada, A. Yamasaki, T. Kanomata, T. Muro, A. Sekiyama, S. Suga, J. Mang. Magn. Mater., 310, 1857-1858 (2006).

20. "Photoemission spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy studies of the superconducting pyrochlore oxide  $Cd_2Re_2O_7$ ", A. Irizawa, A. Higashiya, S. Kasai, T. Sasabayashi, A. Shigemoto, A. Sekiyama, S. Imada, S. Suga, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (9), 094701/1-5 (2006).

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 「充填スクッテルダイト  $NdOs_4Sb_{12}$  の価電子帯  $Nd_{3d-4f}$  共鳴光電子分光」 2006 年 9 月 今田真、東道啓聡、山崎篤志、関山明、菊地大輔、菅原仁、佐藤英行、菅滋正 日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉大学

2. 「充填スクッテルダイト  $NdOs_4Sb_{12}$  の価電子帯  $Nd_{3d-4f}$  共鳴光電子分光」 2006 年 9 月 今田真、東道啓聡、山崎篤志、関山明、菊地大輔、菅原仁、佐藤英行、菅滋正 日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉大学

〔図書〕(計 1 件)

"Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy" (The Lecture Notes in Physics 715) (S. Hüfner 編) pp. 351-372  
"High-Resolution High-Energy Photoemission Study of Rare-Earth Heavy Fermion Systems" A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, Springer, Heidelberg, (2007).

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

今田真 (IMADA SHIN)  
立命館大学・理工学部・教授  
研究者番号：90240837

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者