

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656366

研究課題名(和文) ハーフメタル性と高い相安定性を有する新規 n 基ホイスラー合金の探索

研究課題名(英文) Search of novelty Mn-based Heusler alloys with high half-metallicity and high phase stability

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) 3,200,000 円、(間接経費) 960,000 円

研究成果の概要(和文)：ハーフメタル性を有するMn基ホイスラー合金の相状態と磁気特性を調べた。Mn₂VAl合金は組織制御と規則化熱処理を的確に行うことで、高い規則度を有するL₂₁相が得られ、その場合に理論計算値と合致する磁化の値を有することが分かった。また、スピン波分散係数は約5.5 meV-(nm)²であり、単位胞あたり同程度の磁気モーメントを有するCo基ホイスラー合金の値と比べて2倍ほど大きく、磁気状態の熱的安定性が非常に高いことが分かった。なお、Mn₂VAlは光電子分光測定のために単結晶も育成した。ほかに探索として6種のMn基ホイスラー合金を作製したが、Mn₂VGa、Mn₂CoGa合金でL₂₁単相が得られた。

研究成果の概要(英文)：Phase stability and magnetic properties of half-metallic Mn-based Heusler alloys were investigated. It is confirmed that the highly ordered L₂₁ phase can be obtained by appropriate heat treatments for controlling the degree of order and microstructure. In this case, the magnetic moment of the Mn₂VAl well accords with the theoretical value of 2 mB/f.u., suggesting that the electronic state shows half-metallicity. Value of the spin-stiffness constant from the magnetization measurements of the Mn₂VAl is about 5.5 meV-(nm)², and it is about twice as large as that of the Co-based Heusler alloys having similar values of the Curie temperature. This means that the magnetic state of Mn₂VAl is significantly stable. In addition, single crystal of the Mn₂VAl was grown for photoelectron spectroscopy measurements. It is also confirmed that single phase of the L₂₁-type Mn₂VGa and Mn₂CoGa alloys can be obtained.

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 ハーフメタル 磁気モーメント 相安定性 結晶規則度

1. 研究開始当初の背景

電子状態においてフェルミ面近傍の電子状態密度が完全に分極している強磁性体は「ハーフメタル型強磁性体」と呼ばれ、スピントロニクス分野で非常に盛んに研究がなされている。現行では Co をベースとしたホイスラー型構造の強磁性材料が、そのキュリー温度が高い理由から実用されている。しかしながら、キュリー温度が高い物質は一般的に磁化の値も大きく、磁化反転させるのに強い磁場を必要とする。そこで、Co よりも価電子数の少ない Mn 基のホイスラー合金は磁化の値が低いことが予想されることから、この Mn 基ホイスラー合金の中でハーフメタル型強磁性体が発見されれば、次なるスピントロニクス向け実用材料として非常に注目されるものと期待できる。

実際に、第一原理計算から高いスピン分極率を有する Mn 基ホイスラー合金がいくつか報告され、新規ハーフメタル型磁性材料として注目されている。具体的には、 $L2_1$ (フルホイスラー) 型結晶構造を有する Mn_2VAI 合金において上向きスピンの状態密度はフェルミ面近傍で擬ギャップを有し、ハーフメタル型電子状態を示していることが知られている。この Mn_2VAI 合金の飽和磁化の実験値は理論計算値と僅かに異なり、合金の規則度の低下が影響していると報告されている。

ハーフメタル型 Co 基ホイスラー合金の場合、その電子状態が化学両論組成からのずれや相状態、および合金の規則度に非常に敏感であることが知られている。したがって、高いスピン分極率を有する新規 Mn 基ホイスラー合金の材料探索のためには、磁気的性質だけでなく、相安定性も踏まえた実験的研究が必須である。

2. 研究の目的

本研究では、Mn 基ホイスラー合金でハーフメタル型電子状態を有し、かつ実用材料としての磁気特性を兼ね備え、熱的にも安定な全く新しい物質を探索することを目的としている。まずは、理論計算によりハーフメタル型電子状態を有すると報告されている Mn_2VAI 合金の相状態と磁気特性を調べることから研究をはじめ、種々の物性測定から電子状態に関する知見を得ることを目的とする。さらに、新規 Mn 基ホイスラー合金の探索を行い、ハーフメタル型電子状態を有する可能性について調べることも研究の目的としている。

3. 研究の方法

Mn 基ホイスラー合金の多結晶試料はアルゴンガス雰囲気下アーク溶解、または高周波溶解により作製する。熱分析装置により合金の融点を調べて適切な溶体化熱処理温度を定める必要がある。 Mn_2VAI 合金の場合、1473 K にて 1 日間熱処理を施した後、水中に急冷して得た。磁気変態や規則 - 不規則変態温度

の有無を示差走査熱量(DSC)測定により調べ、光学顕微鏡を用いて組織観察を行い、電子プローブマイクロアナライザーにより組成分析を行う。磁化測定には超伝導量子干渉素子(SQUID)磁気測定装置、および振動試料型磁気力計(VSM)を用いて行う。

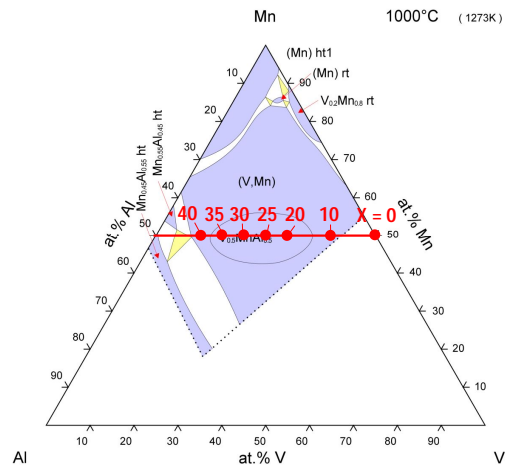


Fig. 1 Pearson's Hand Book に掲載されている Mn-V-Al 三元型状態図

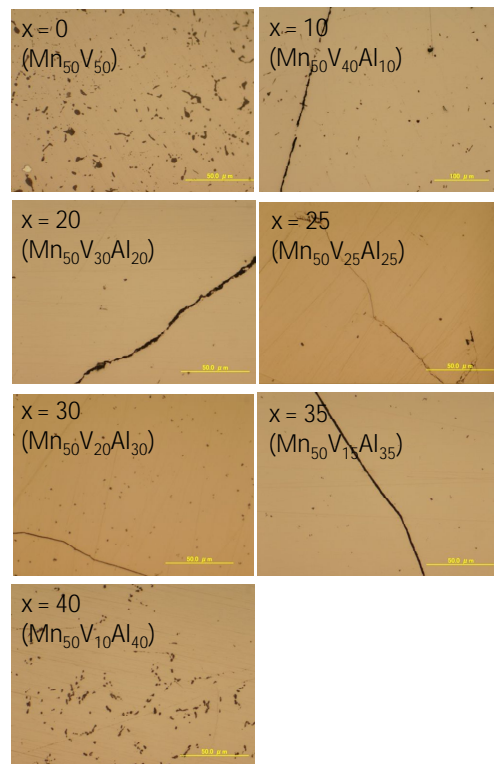


Fig. 2 $Mn_{50}V_{50-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 40$) 合金の組織写真

4. 研究成果

(1) Mn-V-Al 合金の規則 - 不規則相変態温度

Mn_2VAI 合金の規則 - 不規則変態温度を調べるために、 $Mn_{50}V_{50-x}Al_x$ 合金を作製して熱分析測定を行った。Fig.1 に Pearson's Hand Book に掲載されている Mn-V-Al 三元型状態図と今回作製した試料の組成を示す。 $Mn_{50}V_{50-x}Al_x$ について $x = 0, 10, 20, 25, 30, 35, 40$ の試料を

作製した。Fig. 2 は 1473 K で均一化熱処理を行った試料の組織写真を示す。x = 0 と 40 では析出物が存在し、x = 10, 20, 25, 30, 35 ではほぼ単相試料が得られたことが分かる。次に、これらの試料を用いて DSC 測定を行った結果を Fig. 3 に示す。図のように昇温過程において 1400 K 近傍に吸熱ピークが観測されるが、既存の 2 元型状態図等と比較することで、○印で示したピークは B2 相から A2 相への変態温度であることが分かる。したがって、x = 25 前後の組成において○印の吸熱ピークの低温で観測される●印の反応は L₂₁ 相から B2 相への規則 - 不規則変態温度であると考えられる。この結果を基に相図を描くと Fig. 4 のようになる。これより、規則度の制御を行うための時効熱処理温度が決定される。

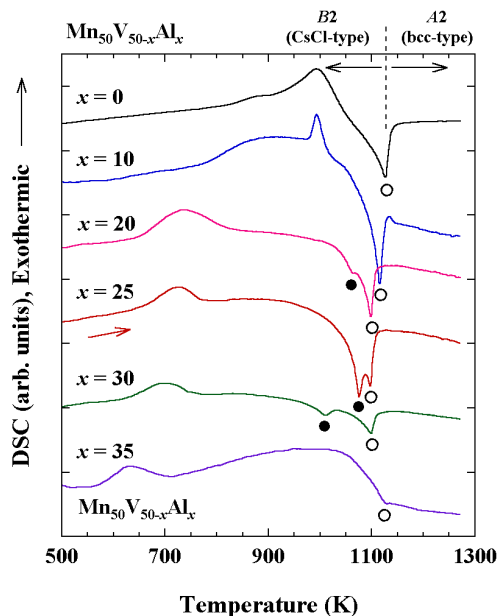


Fig. 3 Mn₅₀V_{50-x}Al_x (0 ≤ x ≤ 40) 合金の昇温過程における DSC 曲線

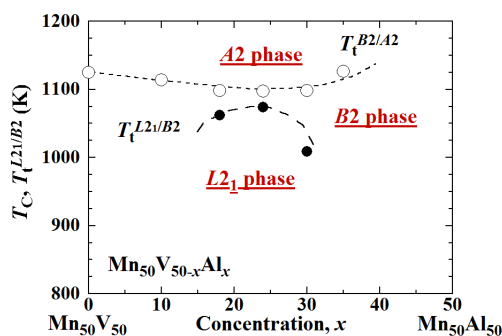


Fig. 4 Mn₅₀V_{50-x}Al 合金の相図

(2) Mn₂VAI (Mn₅₀V₂₅Al₂₅) 合金の規則度と磁気的性質

Fig. 5 に各温度にて熱処理を施した Mn₂VAI (Mn₅₀V₂₅Al₂₅) 合金の粉末 X 線回折パターンを示す。1173 K, 1093 K, および 673 K は Mn₂VAI にとってそれぞれ A2 (bcc), B2 (CsCl), L₂₁ 型規則構造を示す温度である。

1173 K 熱処理試料では非常に弱い 200 超格子反射が観測され、冷却中にわずかに B2 相に規則化したものと考えられるが、概ね A2 相と見なせよう。1093 K 熱処理試料は強い 200 反射が観測されていることからほぼ完全な B2 相といえ、673 K では 200 と 111 の超格子反射の両方が観測されることから L₂₁ 相に規則化したと考えられる。しかしながら、それらの超格子反射強度は図中の計算による回折パターンと比べて弱く、L₂₁ 相の規則度は低いと考えられる。1473 K にて溶体化熱処理を施して急冷して得た試料は組織形態と関連して規則度が進みにくい場合がある。一度比較的高い温度にて熱処理を施し、ドメインを大きく成長させてから 673 K にて熱処理を施した (2 段階時効) 試料の X 線回折パターンでは、計算による回折パターンとほぼ同等な 111 反射強度が見られ、規則度がうまく制御されていることが分かる。このように、熱分析の結果を基に熱処理条件を考慮することで規則度を制御し、A2, B2, L₂₁ 相と 3 種の相を得ることが可能となった。次に、これらの試料を用いて磁化測定を行った。

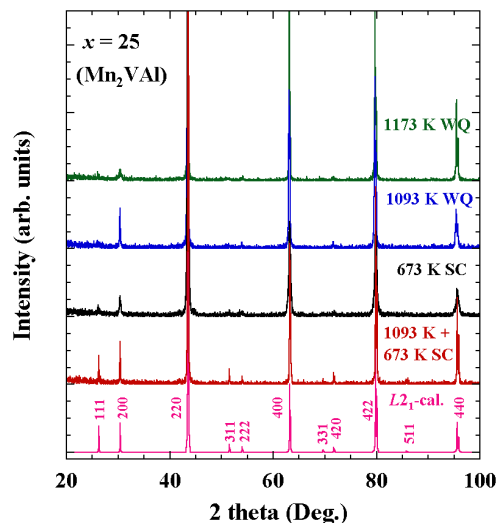


Fig. 5 Mn₅₀V₂₅Al₂₅ 合金の X 線回折パターン

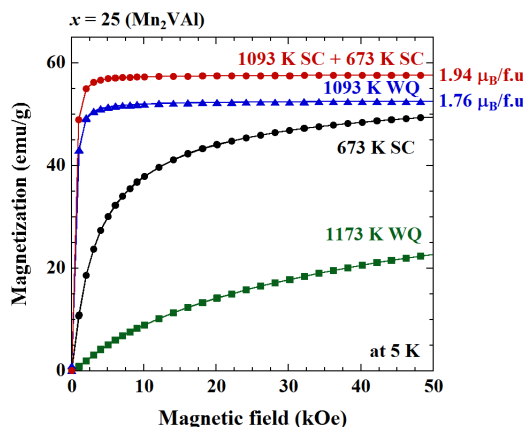


Fig. 6 Mn₅₀V₂₅Al₂₅ 合金の 5 K における磁化曲線

Fig. 6 に各温度にて熱処理を施した試料の 5 K における磁化曲線を示す。2 段階時効を施

して得た $L2_1$ 相の試料は磁場印加に伴いすぐに飽和するような磁化曲線を示している。Arrott Plot より自発磁化を求め、単位換算を行ったところ、磁気モーメントの総和は $1.94 \mu_B/\text{f.u.}$ であることが分かった。 $L2_1$ 相 Mn_2VAl の理論計算値は約 $2.0 \mu_B/\text{f.u.}$ であることから、両者の値はほぼ一致する。 $L2_1$ 相の Mn_2VAl 合金は片側のバンドに擬ギャップを有するハーフメタル型強磁性体であると報告されている。一方、 $B2$ 相の磁化曲線はすぐに飽和するものの磁気モーメントの値が $1.76 \mu_B/\text{f.u.}$ と $L2_1$ 相の値よりやや小さく、規則度の低下が影響しているものと考えられる。673 K で熱処理を施し、規則度の低い $L2_1$ 相の磁化曲線は磁場印加に伴い緩やかに飽和している。これは組織が細かく、強磁性を示す逆位相領域の磁区が逆位相境界によってピン止めされていることによると考えられる。規則度によって磁気的性質が大きく異なるような $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{Ga})$ においても、逆位相領域のドメインサイズと磁化曲線の挙動が系統的に調べられている。 $A2$ 相の磁化曲線は 50 kOe の磁場においても飽和せず、磁化の値も小さく、反強磁性の様相を示している。次に、磁化の温度変化を測定して得た熱磁化曲線を Fig. 7 に示す。 $L2_1$ 相の熱磁化曲線は温度上昇に伴い減少し、キュリー温度(T_C)は 768 K であることが分かった。 $B2$ 相の熱磁化曲線は 650 K 近傍でステップを示し、 $L2_1$ 相と同じキュリー温度を示した。これは、温度上昇中に緩和が起こり、 $L2_1$ 相に規則化したからである。

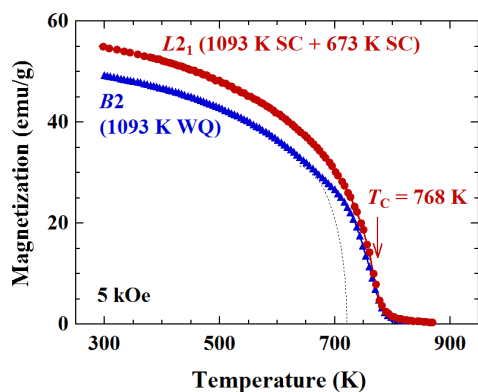


Fig. 7 $L2_1$ 相と $B2$ 相 Mn_2VAl 合金の熱磁化曲線

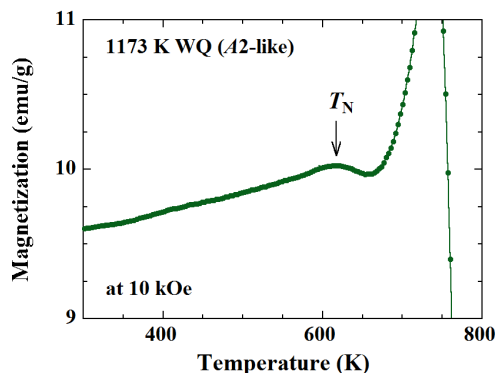


Fig. 8 $A2$ 相 Mn_2VAl 合金の熱磁化曲線

図中の点線の外挿より、 $B2$ 相の本質的なキュリー温度は $L2_1$ 相のものより数十 K 低いものと推定される。Fig. 8 に $A2$ 相の試料の熱磁化曲線を示す。磁化の値は温度上昇に伴い増加し、617 K にピークが観測されることから、 $A2$ 相はこの温度にネール温度(T_N)を有する反強磁性であることが明らかである。

以上のように、 Mn_2VAl は規則度によって磁性が反強磁性から強磁性まで変化し、また、理想的な $L2_1$ 型規則構造を得るためには、規則度制御だけではなく、組織制御も必要であることが分かった。 $L2_1$ 相に制御された場合、磁化の値は理論値とほぼ同等であり、高いスピン偏極率を有するハーフメタル型電子構造を有していることが示唆される。現在、 Mn_2VAl 合金の単結晶を用いた光電子分光測定による電子状態の直接観測の実験が進められている。

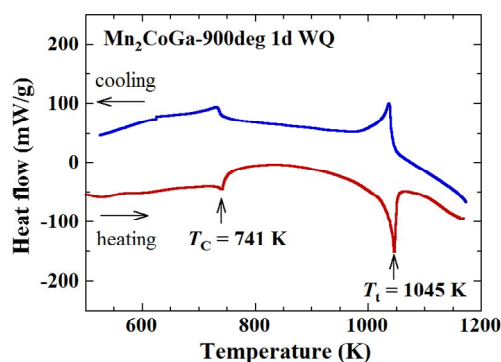


Fig. 9 Mn_2CoGa 合金の DSC 曲線

(3) Mn_2CoGa 合金の作製と磁気特性評価

理論計算によってスピンギャップレス半導体であると予測されている Mn_2CoGa の相状態を調べ、磁気特性を評価するために多結晶試料の作製を行った。状態図を得るために幅広い組成域で試料を作製し、1073 K、1173 K、および 1273 K における 3 元系状態図を構築しているところである。この 3 元型状態図において $B2$ 相は非常に広い組成領域において存在し、比較的安定な物質であることが示唆される。Fig. 9 に 1173 K において溶体化熱処理を行った後に急冷して得た Mn_2CoGa 合金試料の DSC 曲線を示す。昇温過程において大きな吸熱ピークが観測され、降温過程における発熱ピークと温度は一致する。Fig. 10 の熱磁化曲線の結果と合わせると、低温側のピークはキュリー温度に伴う変化であることが明らかであり、その温度は 741 K である。状態図の研究結果より、1045 K の反応は低温相から $B2$ 相への変態に因ることが分かっている。また、Fig. 11 の 5 K における磁化曲線より、磁気モーメントの総和は $2.06 \mu_B/\text{f.u.}$ と理論計算値 ($2 \mu_B/\text{f.u.}$) とほぼ一致する値が得られた。現在、精密な規則度決定と Mn, Co の各元素の磁気モーメントの値を調べるために粉末中性子回折測定が行われている。

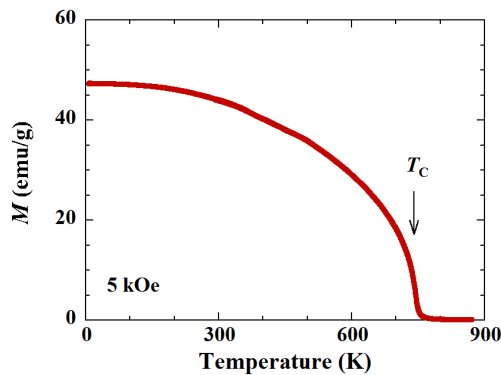


Fig. 10 Mn₂CoGa 合金の熱磁化曲線

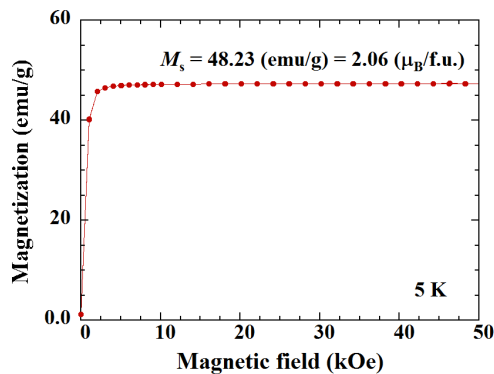


Fig. 11 Mn₂CoGa 合金の 5 K における磁化曲線

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 3 件)

R.Y. Umetsu, Y. Mitsui, I. Yuito, T. Takeuchi, H. Kawarada, "Substitution effects of Cr or Fe on the Curie temperature for Mn-based layered compounds MnAlGe and MnGaGe with Cu₂Sb-type structure", IEEE Trans. Magn., in press.

<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/RecentIssue.jsp?punumber=20> 査読有

R.Y. Umetsu, A. Okubo, M. Nagasako, M. Ohtsuka, K. Ishida, R. Kainuma, "Phase stability of L2₁ phase in Co-based Heuser alloys", SPIN, in press.

<http://www.worldscientific.com/worldscinet/spin> 査読有

K. Minakuchi, R.Y. Umetsu, K. Ishida, R. Kainuma, "Phase equilibria in the Mn-rich portion of Mn-Ga binary system", J. Alloys Compd., 537 (2012) 332-337.

doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.065 査読有

[学会発表](計 6 件)うち招待講演 1 件

R.Y. Umetsu, "Phase stability and magnetic properties of half-metal-type Heusler alloys (発表確定)", 3rd International Conference of Asian Union of Magnetism Societies

(IcAUMS), (招待講演), Oct. 28-Nov. 2 (2014), Haikou, China

梅津理恵、大久保亮成、長迫実、貝沼亮介「Mn₂VAl ホイスラー合金の規則度と磁気特性」日本物理学会 第 69 回年次大会 2014 年 3 月 平塚市

梅津理恵、三井好古、由比藤 勇、竹内輝明「Cu₂Sb 型 Mn 系層状化合物のキュリー温度に及ぼす元素置換効果」日本金属学会春期大会、2014 年 3 月 東京

梅津理恵、大久保亮成、貝沼亮介「Mn₂VAl 合金の磁気的性質に及ぼす熱処理効果」日本金属学会秋期大会 2013 年 9 月 金沢

R.Y. Umetsu, A. Okubo, R. Kainuma, "Annealing temperature dependence of magnetic properties of Mn₂VAl alloy", The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2013), July 21-25, (2013) Taichung, Taiwan.

水口知大、小林恒誠、梅津理恵、石田清仁、貝沼亮介「Co-Mn-Ga 3 元系状態図の実験的決定」日本金属学会秋期大会 2012 年 9 月 愛媛

[その他]

ホームページ等

http://adox-system.sakura.ne.jp/bmg_member/?p=15

6. 研究組織

(1)研究代表者

梅津 理恵 (Rie Umetsu)

東北大学・金蔵材料研究所・准教授

研究者番号：60422086