

# ホイスラー合金 $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$ の強磁場中電気的および磁気的特性

## Electrical and magnetic properties of Heusler alloys $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$ under high magnetic fields

満永大輔<sup>1</sup>, 折橋広樹<sup>1</sup>, 島田大輔<sup>1</sup>, 廣井政彦<sup>1</sup>, 高橋 弘紀<sup>2</sup>, 小山 佳一<sup>1</sup>,  
鹿児島大・理<sup>1</sup>, 東北大・金研<sup>2</sup>

D. Mitsunaga<sup>1</sup>, H. Orihashi<sup>1</sup>, D. Shimada<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup> and K. Koyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of science and engineering, Kagoshima University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

近年、ホイスラー合金がハーフメタル特性や強磁性形状記憶効果、熱電効果など数多くの機能性を持っていることが明らかになってきた。主要なホイスラー型の合金は、X は Co や Ni あるいは Cu 族の遷移金属元素または貴金属元素、Y は Mn や V あるいは Ti 族の遷移金属、Z は III 族からの典型元素で構成されている。特に化学量論的組成を持つホイスラー合金としては、 $X_2MnZ$  (X=3d, 4d, 5d 金属, Z= s, p 元素),  $Co_2YZ$  (Y=3d, 4d, 5d 金属, Z= s, p 元素),  $Fe_2VZ$  (Z= Al, Ga, Si) について調べられている[1]。結晶構造については、A, B, C, D の 4 つを副格子とすると、その分数座標はそれぞれ(0 0 0), (1/4 1/4 1/4), (1/2 1/2 1/2), (3/4 3/4 3/4)で表わされる。A, C サイトは結晶学的に同等である。完全秩序状態 ( $L2_1$  構造:  $Cu_2MnAl$  型, 空間群 No.225) の合金では X 原子が A と C サイトを占め、B と D サイトをそれぞれ Y と Z 原子が占める。Y と Z の原子が無秩序化すると結晶構造は  $L2_1$  構造から  $B2$  構造に変化する。今までに一般的なホイスラー化合物( $Cu_2MnAl$  型, 空間群 No.225)として  $Ni_2MnSb$  等の磁気的、電気的報告は研究されており、その基礎特性について数多く報告されている。

一方、X = Mn の  $Mn_2YZ$  化合物については  $X_2MnZ$  に比べてその報告例は少ない。その一例である  $Mn_2NiSb$  は強磁性体で、その結晶構造は  $Hg_2CuTi$  型であり空間群は No.216 とほう[3]。このとき、Mn が A (0 0 0)と B (1/4 1/4 1/4)サイトを占め、Ni が C (1/2 1/2 1/2)サイトを占め、Sb が D (3/4 3/4 3/4)サイトを占めている。格子定数は 5.95 Åであると発表されている[4]。そして最近、 $Hg_2CuTi$  型の  $Mn_2NiSb$  について、磁気特性とバンド計算より求めた電子構造等の報告[4]があるが、詳しくはない。

本研究の目的は  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  の x を変化させることにより、これらの電気的特性や磁気特性の強磁場による影響を明らかにすることである。

### 2. 実験詳細

多結晶  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  (x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0)は、Mn(99.9%), Ni(99.9%)および Sb(99.999%)の原料を化学量論比で秤量し、アルゴンガス雰囲気中でアーク溶解法を用いて合成した。アーク溶解は試料を裏返すな

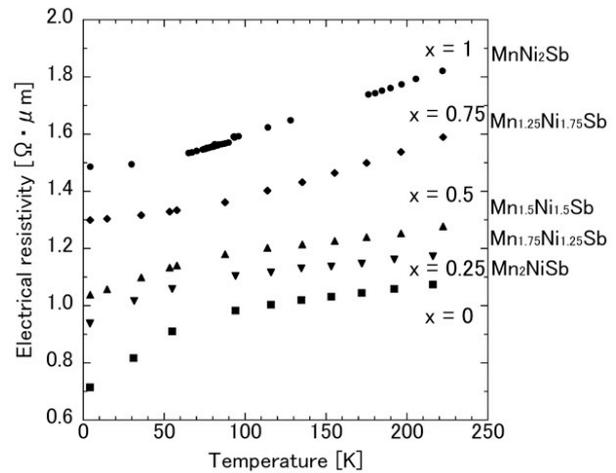


Fig.1. Temperature dependence of the electrical resistivity of  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  under a zero magnetic field.

どして繰り返し行われた。得られた試料は真空封入した後、温度 720°C、48 時間の均質化熱処理を行った。室温での X 線回折測定によって、得られた試料が単相であることを確認した。

強磁場中電気抵抗の測定は、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行われた。直流 4 端子法を用いて、零磁場での温度変化  $4.2 \leq T \leq 230$  K、温度一定(4.2 K)での磁場印加  $0 \leq B \leq 16$  T の範囲で測定が行われた。さらに試料振動型磁束計(VSM)を用いた高温磁化測定は温度  $300 \leq T \leq 723$  K、印加磁場  $0 \leq B \leq 1$  T の範囲で行われた。

### 3. 電気抵抗測定

Fig.1 に零磁場における電気抵抗率  $\rho$  の温度変化を示す。零磁場において、 $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  は組成によって  $T = 60$  K で抵抗率の傾きに変化が見られた。Mn の割合が Ni よりも多い場合 ( $x \leq 0.5$ )、抵抗率の傾きが大きくなる。また Mn の割合が Ni よりも少ない場合、抵抗率の傾きは小さくなる、つまり得られた実験結果は、Mn と Ni の割合(組成)の違いで、電気抵抗率の振る舞いが異なり、フェルミ面付近の電子状態が両者で異なっていることを示唆している。

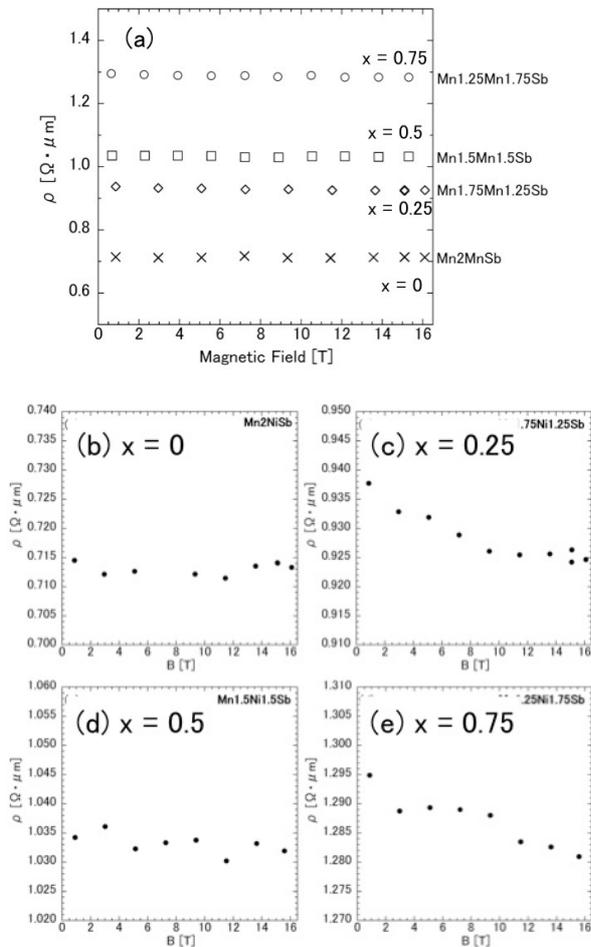


Fig.2. Magnetic field dependence of the electrical resistivity of  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ ) at 4.2 K. Detailed data are presented in (b)-(e) for  $x = 0-0.75$ , respectively.

Fig.2 に 4.2 K における電気抵抗率の磁場変化を示す。磁場印加  $0 \leq B \leq 16$  T の範囲で測定の結果、それぞれの組成で磁気抵抗の振る舞いが異なることが明らかとなった。つまり、 $x = 0$  と  $x = 0.5$  の電気抵抗率は磁場に対してほとんど変化しないが、 $x = 0.25$  の電気抵抗率は磁場増加とともに減少、 $B > 10$  T の強磁場で一定値に達する。一方、 $x = 0.75$  の電気抵抗率は  $B = 16$  T まで磁場とともに減少する傾向がある。現在、これらの振る舞いの起源については検討中である。

Fig.3 に  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  の組成変化に対するキュリー温度 ( $T_C$ ) を示す。  $x = 0$  のとき  $T_C$  は約 650 K である。 $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  において、 $0.0 \leq x \leq 0.25$  では  $T_C$  は組成に対し殆ど一定であるが、 $x = 0.5$  では  $T_C = 700$  K に達する。一方、 $0.6 < x \leq 1.0$  では、 $x$  の増加とともにキュリー温度が低下し、 $MnNi_2Sb$  ( $x = 1.0$ ) では  $T_C \sim 400$  K となる。単純な分子場モデルでは、交換積分が大きく変わらないと仮定した場合、磁気モーメントが大きい程、キュリー温度が高くなる。一般に Mn と Ni の磁気モーメントを比べた場合、Mn の磁気モーメントが Ni のそれより

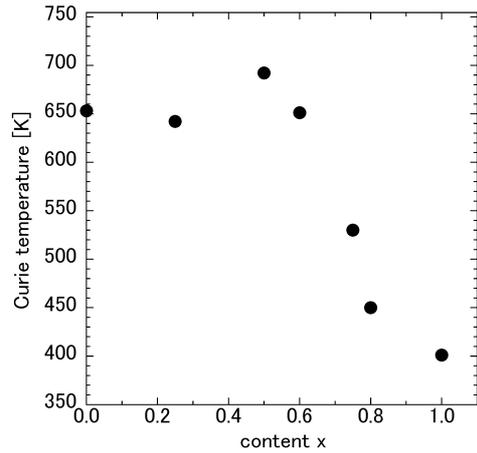


Fig.3. Curie temperature of  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ).

大きいので、 $0.0 \leq x \leq 0.5$  の範囲でキュリー温度がほぼ一定または上昇するということは、組成によって磁性原子間の電子状態が変わり、磁気モーメントが誘起されている可能性がある。その後、 $x > 0.5$  で磁気モーメントの小さい Ni が増加することでキュリー温度の低下が見られたと思われる。現在、我々のグループでは詳細な電子状態の計算を計画しており、強磁場実験とバンド計算の両面からこれら物質の磁気特性を解明する予定である。

### 5. まとめ

$L2_1$  型ホイスラー化合物  $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  多結晶について、温度  $4.2 \leq T \leq 230$  K、印加磁場  $0 \leq B \leq 16$  T の範囲で電気抵抗測定と温度  $300 \leq T \leq 723$  K、印加磁場  $0 \leq B \leq 1$  T の範囲で VSM による高温磁化測定が行われた。強磁場電気抵抗測定の結果、零磁場において、 $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  は温度の低下に伴い、組成変化に対して  $T = 60$  K で抵抗率の傾きに変化が見られた。また、温度一定の状態において磁場を印加することにより、電気抵抗の低下を一部の組成で観測された。高温磁化測定の結果、 $Mn_{2-x}Ni_{1+x}Sb$  において、 $0.0 \leq x \leq 0.6$  までは高いキュリー温度が観測される。 $0.6 < x \leq 1.0$  では、キュリー温度が低下した。

### 謝辞

本研究は科研費 22360285 の助成を受けて行いました。

### 参考文献

- [1] R. Kainuma et al. Nature 439 (2006) 957-960.
- [2] 鹿又武. あたりあ 45 (2006) 165-171.
- [3] T. Graf et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 635 (2009) 976-981.
- [4] H. Luo et al., J. Magn. Magn. Matter 321 (2009) 4063-4066.