

ホイスラー合金 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ の磁気抵抗効果

Magnetoresistance effect for Heusler alloys $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$

東北学院大・工 岡田 宏成, 相澤 直樹, 高瀬 大樹, 山崎 洋平, 鹿又 武
東北大・工 貝沼 亮介
東北大・金研 淡路 智

H. Okada¹, N. Aizawa¹, D. Takase¹, Y. Yamazaki¹, T. Kanomata¹, R. Kainuma² and S. Awaji³

¹ Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

² Faculty of Engineering, Tohoku University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

ホイスラー合金は $L2_1$ 構造と呼ばれる規則格子を形成する物質群で、ハーフメタル特性や磁気抵抗効果、磁気熱量効果、形状記憶効果など、多様な機能性を示すことから、現在精力的に研究が行われている。ホイスラー合金の中で、強磁性転移とマルテンサイト変態の2つの相転移を示す物質は磁性形状記憶合金としての応用が期待されており、磁場誘起歪みを利用したセンサー、アクチュエータ材料として研究が進められている。また、マルテンサイト変態と同時に強磁性転移を示す場合には、大きな磁気熱量効果を示すことから磁気冷凍材料としても注目されている。

磁性形状記憶合金として 1996 年に発見された Ni_2MnGa 系ホイスラー合金は、約 9%の磁場誘起歪みを示すことから、その応用に向けた研究が進められている [1]。しかし、双晶界面の移動による双晶磁歪を利用していることから出力応力としては 3 MPa 程度と小さい上に、合金自体が脆いため、繰り返し特性が悪く自己崩壊するなど、実用への課題が多く残されている[2,3]。

最近、東北大学の貝沼らは、 Ni_2MnIn 系、 Ni_2MnSn 系合金において、 Ni_2MnGa 系合金とは全く異なる新しいタイプの形状記憶合金を発見した[4]。 $\text{Ni}_2\text{Mn(In,Sn)}$ 系合金は、常磁性オーステナイト相から強磁性オーステナイト相へと強磁性転移を示した後、マルテンサイト変態によってマルテンサイト相へと転移するが、出現するマルテンサイト相は常磁性であり、さらに温度を低下させると強磁性マルテンサイト相へ転移する。そのため、マルテンサイト変態直下で磁場を印加すると、常磁性マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相へと転移し、メタ磁性転移と逆マルテンサイト変態が磁場によって同時に誘起される現象が現れる。この現象はメタ磁性形状記憶効果と呼ばれ、新しい磁性形状記憶合金として期待されている。また、 $\text{Ni}_2\text{Mn(In,Sn)}$ 系合金のメタ磁性形状記憶効果は、電気抵抗率にも大きな変化をもたらすことが報告されている[5]。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$) において、マルテンサイト変態に伴って電気抵抗率は大きく増大し、磁場誘起逆マルテンサイト変態によって大きな負の磁気抵抗効果が観測されている。

ごく最近、我々は Ni を Pd に置き換えた Pd_2MnSn 系

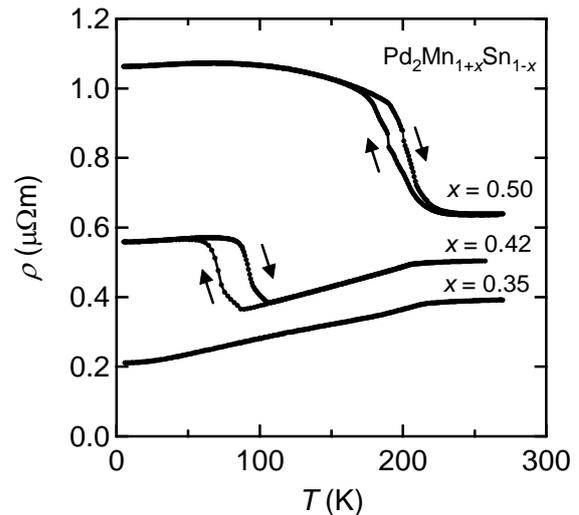


Fig. 1 Temperature dependence of the electrical resistivity for $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$.

合金において、 $\text{Ni}_2\text{Mn(In,Sn)}$ 系合金と同様なメタ磁性形状記憶効果を示すことを発見した。そこで、本研究では、 Pd_2MnSn 系合金のメタ磁性形状記憶合金が電気抵抗率に与える影響を明らかにするために、特性が異なる複数の組成について、強磁場下電気抵抗率測定を行なった。

2. 実験方法

試料はアーク溶解法によって作製された。適切な組成比に秤量した高純度原料をアーク溶解した後、石英管に真空封入して、850°Cで3日間の均質化処理を行い、水中に急冷することで取り出した。得られた試料は、室温での粉末 X 線回折実験によって、 $L2_1$ 構造をとるホイスラー合金の単相試料であることが確認された。

強磁場下での電気抵抗率測定は、通常の四端子法を用いて、磁場 $0 \text{ T} \leq B \leq 18 \text{ T}$ 、温度 $4.2 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$ の範囲で行なった。

3. 実験結果と考察

Fig.1 にゼロ磁場下における $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.35}\text{Sn}_{0.65}$ は 220 K 付近で常磁性オーステナイト相から強磁性オーステナイト相へ転移するが、マルテンサイト変態を示さない組成であ

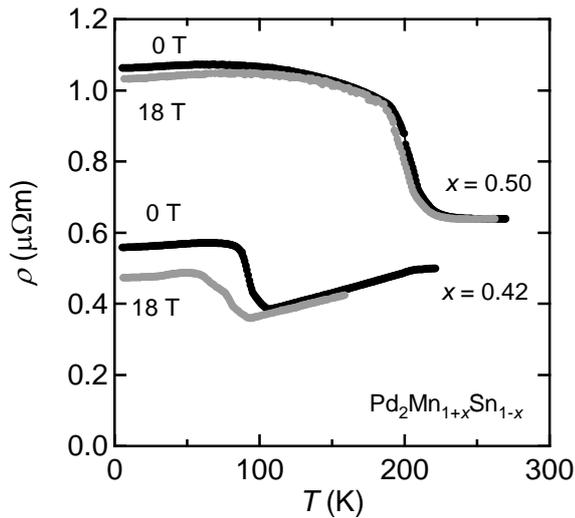


Fig. 2 Temperature dependence of the electrical resistivity at $B = 0$ and 18 T for $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$. The data were obtained by the temperature increasing process.

る。電気抵抗率では、測定した全温度範囲で連続した金属的な温度変化を示し、220 K 付近に強磁性転移に伴う折れ曲がり確認された。

Mn 濃度が増した $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.42}\text{Sn}_{0.58}$ は、210 K 付近で常磁性オーステナイト相から強磁性オーステナイト相へ転移したのち、100 K 付近でマルテンサイト変態を示し、強磁性オーステナイト相から強磁性マルテンサイト相へ転移する。210 K 付近の強磁性転移と伴って電気抵抗率は折れ曲がり示すのみであるが、100 K 付近のマルテンサイト変態によって電気抵抗率は大きく増大する。マルテンサイト変態による電気抵抗率の増大は、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ホイスラー合金でも観測されている[5]。ここで、電気抵抗率測定から見積もったマルテンサイト変態開始温度 $M_s \sim 90$ K、マルテンサイト変態終了温度 $M_f \sim 60$ K、逆マルテンサイト変態開始温度 $A_s \sim 80$ K、逆マルテンサイト変態温度 $A_f \sim 105$ K であった。図には示していないが、常磁性オーステナイト相→強磁性オーステナイト相→常磁性マルテンサイト相→強磁性マルテンサイト相への転移を示す $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.47}\text{Sn}_{0.53}$ の測定結果からも、マルテンサイト変態に伴う電気抵抗率の大きな増大が観測された。

さらに Mn 濃度が増した $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.50}\text{Sn}_{0.50}$ は、強磁性オーステナイト相と強磁性マルテンサイト相が消失して、常磁性オーステナイト相から常磁性マルテンサイト相へのマルテンサイト変態のみを示す。電気抵抗率にはマルテンサイト変態に伴う電気抵抗率の増大が観測され、このとき、 $M_s \sim 215$ K、 $M_f \sim 180$ K、 $A_s \sim 190$ K、 $A_f \sim 220$ K であった。

Fig.2 にゼロ磁場下と 18 T の磁場下で測定した $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.42}\text{Sn}_{0.58}$ ($x = 0.42$)と $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.50}\text{Sn}_{0.50}$ ($x = 0.50$) の電気抵抗率の温度依存性を示す。図のデータは昇

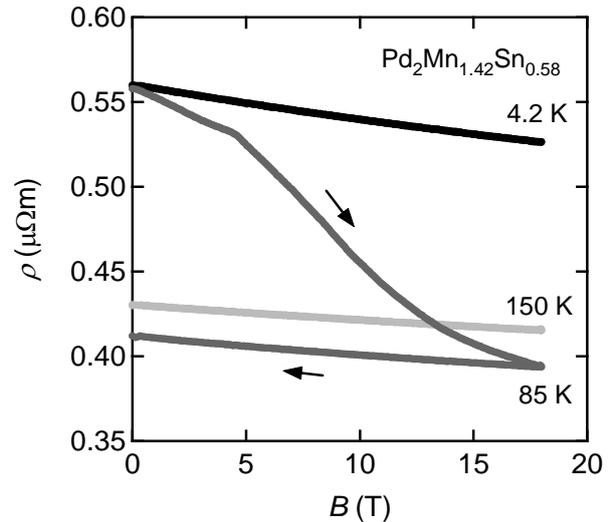


Fig. 3 Magnetoresistance of $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.42}\text{Sn}_{0.58}$ at 4.2, 85 and 150 K.

温過程で測定した結果である。 $x = 0.42$ のマルテンサイト変態温度は磁場の印加により低温側にシフトし、18 T の磁場下では、 $M_s \sim 70$ K、 $M_f \sim 45$ K、 $A_s \sim 55$ K、 $A_f \sim 90$ K であった。オーステナイト相、マルテンサイト相ともに負の磁気抵抗効果を示し、測定全温度範囲で 18 T の磁場下で電気抵抗率が減少しているが、オーステナイト相はわずかな減少であるのに対し、マルテンサイト相では大きく減少しているのがわかる。

$x = 0.50$ のマルテンサイト変態温度は、ほぼ磁場変化しておらず、その磁場依存性は小さい。また、各相での磁気抵抗効果も $x = 0.42$ と比較すると小さくなっている。

$x = 0.42$ が示すマルテンサイト変態は、強磁性オーステナイト相から強磁性マルテンサイト相への転移であり、マルテンサイト相の磁化がオーステナイト相の磁化より小さいため、マルテンサイト変態温度は磁場によって低下したと考えられる。一方、 $x = 0.50$ のマルテンサイト変態は、常磁性オーステナイト相から常磁性マルテンサイト変態への転移であるため、マルテンサイト変態温度の磁場変化がほとんど現れなかったと考えられる。

$x = 0.42$ が示す磁気抵抗効果を詳細に調べるために行なった、各温度における電気抵抗率の磁場依存性の結果を Fig.3 に示す。ここで、85 K での測定は、ゼロ磁場下で 4.2 K から 85 K に昇温した後に行われた。マルテンサイト相である 4.2 K とオーステナイト相である 150 K の磁気抵抗は単調に減少する負の磁気抵抗を示すが、マルテンサイト変態温度近傍の 85 K においては大きな負の磁気抵抗効果が観測された。磁気抵抗の大きさを $|\rho(18\text{T}) - \rho(0\text{T})|/\rho(0\text{T})$ と定義すると、85 K で約 30% である。この値は $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ の磁気抵抗と比較すると小さい値である[5]。85 K で観測された大きな負の磁気抵抗効果は、ゼロ磁場でのマルテンサイト相から磁場

によってオーステナイト相へ転移する磁場誘起逆マルテンサイト変態によるものと考えられる。

$x = 0.42$ が示す各相の磁気抵抗効果やマルテンサイト変態近傍で観測された大きな負の磁気抵抗効果は、関連物質である $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ と類似した振る舞いを示すが、磁場ヒステリシスに関しては異なった振る舞いを示す。 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ では、150 K で磁場誘起マルテンサイト変態に伴う大きな負の磁気抵抗が観測されている [5]。磁場を下げる過程では電気抵抗の上昇がみられ、磁場誘起オーステナイト相がマルテンサイト相へと戻っていると考えられる。1 回目の測定では、ゼロ磁場での電気抵抗率が測定前後で異なっており、残留オーステナイト相の存在を示唆する結果となっているが、続けて測定された 2 回目の測定では、1 回目の測定結果をトレースしており、測定前後の抵抗値も同じ値となっている。一方、85 K で観測された $x = 0.42$ の結果では、磁場を下げる過程において、電気抵抗率の上昇は全く見られなかった。また、1 回目の測定直後に、再度磁場を印加して測定を行ったが、1 回目の消磁過程の結果をトレースするのみであった。同様な結果は、75 K や 95 K で行なった測定においても確認された。これは、磁場誘起オーステナイト相がそのままゼロ磁場まで存在しているものと考えられるが、その原因は明らかになっていない。

4. まとめ

メタ磁性形状記憶効果を示す新しいホイスラー合金 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ の強磁場下電気抵抗率測定を行った。 $x = 0.42$ の組成については、強磁性オーステナイト相から強磁性マルテンサイト相への転移に伴って、電気抵抗率は大きく増大すること、マルテンサイト相の電気抵抗率の温度依存性は小さいことがわかった。また、磁場の印加によってマルテンサイト変態温度は低下し、マルテンサイト変態温度近傍では磁場誘起逆マルテンサイト変態によって大きな負の磁気抵抗効果が観測された。これらの結果は $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ で観測された結果と類似しているが、磁場を下げる過程において、電気抵抗率の上昇は全く見られない点が異なっており、磁場誘起オーステナイト相がそのままゼロ磁場まで存在しているものと考えられる。 $x = 0.50$ の電気抵抗率の温度依存性は、 $x = 0.42$ と類似しているが、マルテンサイト変態温度の磁場依存性はほとんど見られなかった。これは常磁性オーステナイト相から常磁性マルテンサイト相への転移であるためと考えられる。

参考文献

- [1] K. Ullakko et al. Appl. Phys. Lett. 69, 1966 (1996)
- [2] A. Sozinov et al. IEEE Trans. Magn. 38, 2814 (2002)
- [3] H. E. Karaca et al. Acta Mater. 54, 233 (2006)
- [4] R. Kainuma et al. Nature 439, 957 (2006)
- [5] K. Koyama et al. Appl. Phys. Lett. 89, 182510 (2006)