

Pd 基ホイスラー合金の圧力下における結晶構造特性 Structural properties under high pressure in Pd-based Heusler alloys

岡田宏成*, 山崎洋平, 鹿又武

東北学院大学工学部, 〒985-8537 宮城県多賀城市中央 1-13-1

Hironari Okada*, Yohei Yamazaki and Takeshi Kanomata

Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University, 1-13-1 Chuo, Tagajo, 985-8537, Japan

1 はじめに

Ni を含むホイスラー合金は強磁性体であるとともにマルテンサイト変態を示すことから磁性形状記憶合金として期待されている。さらに, Ni-Mn-X 合金 ($X = \text{In, Sn, Sb}$) では磁場誘起逆マルテンサイト変態に起因する“メタ磁性形状記憶効果”を示すことから, 次世代の磁性形状記憶合金として注目を集めている [1]。最近では Pd-Mn-Sn 合金においても, Ni 基合金と同様な磁気, 構造特性が報告されており [2], 基礎・応用の両面から研究が進められている。

Ni 基, Pd 基合金では, 強磁性体である母物質 $(\text{Ni,Pd})_2\text{MnX}$ の X サイトに Mn を過剰に導入した $(\text{Ni,Pd})_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ において, マルテンサイト変態が出現する。これは, Ni や Pd の d バンドのバンドジャンプ効果によることが光電子分光実験により指摘されている [3]。また, 過剰 Mn 量に伴う磁気相図は, 1 原子あたりの価電子数 e/a で整理されることが多い [4]。しかしながら, 過剰 Mn の導入によって格子定数は減少しており, 結晶体積の減少もマルテンサイト変態の出現に大きく影響している可能性は十分に考えられる。実際に, 我々の行った $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ の高圧実験では, マルテンサイト変態温度は圧力とともに上昇する結果を得ている。そこで本研究では, 圧力下でのマルテンサイト変態と結晶構造特性を明らかにすることを目的として, $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ について室温下の高圧 X 線回折実験を行った。

2 実験

用いた試料はアーク溶解法により作製された $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ ($x = 0.40, 0.44, 0.47$) である。高圧下粉末 X 線回折実験は BL-18C にて行われ, 室温のもと約 10 GPa までの圧力下で行われた。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを使用し, 圧力はルビー蛍光法にて行った。圧力媒体にはメタノール-エタノール混合溶液を用いた。用いた X 線の波長は $\lambda = 0.6207 \text{ nm}$ である。

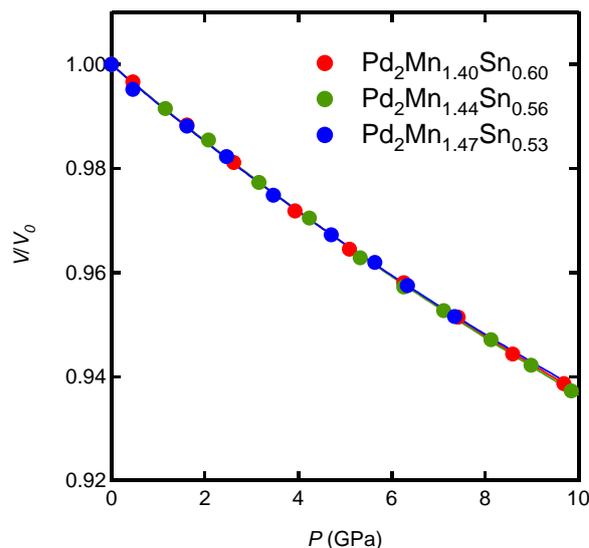


図1 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ ($x = 0.40, 0.44, 0.47$) の室温における結晶体積 V/V_0 の圧力依存性。 V_0 は常圧での結晶体積であり, 図中の実線は Murnaghan 方程式を用いたフィッティング曲線である。

3 結果および考察

各組成の試料の X 線回折パターンから算出した格子定数を用いて見積もった結晶体積 V/V_0 の圧力変化を図 1 に示す。ここで V_0 は常圧での結晶体積である。 V/V_0 の圧力変化には, 組成による違いは見られず, いずれの組成においても圧縮率は同じであることがわかる。Murnaghan 方程式

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{B_0'}{B_0}\right)^{-\frac{1}{B_0}}$$

を用いた解析の結果, 0 GPa での体積弾性率 $B_0 = 131 \text{ GPa}$, B_0 の圧力変化 $B_0' = 4.7$ であることが分かった。体積弾性率の逆数から見積もられる圧縮率 $\kappa = 7.65 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ であった。

$x = 0.40, 0.44$ においては, 10 GPa までの圧力では回折パターンの変化は見られず, 室温でのマルテン

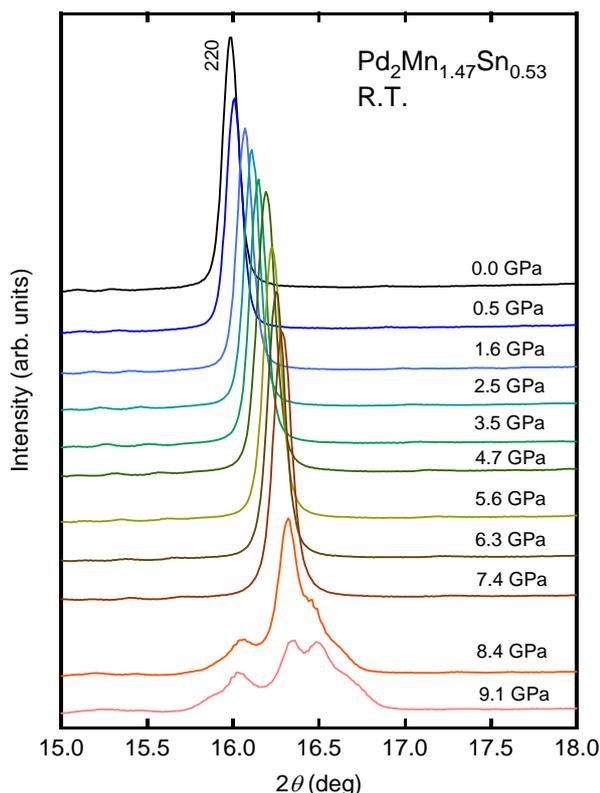


図2 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.47}\text{Sn}_{0.53}$ の各圧力下における粉末 X 線回折パターン。

サイト変態は観測されなかった。一方で、図2に示すように、 $x = 0.47$ においては、8.4 GPaにおいて回折ピークの分裂が観測され、圧力の印加による室温でのマルテンサイト変態の出現が観測された。これは、我々の電気抵抗測定によるマルテンサイト変態温度の圧力依存性の結果とも一致する結果である。さらに圧力を印加した 9.1 GPa の回折パターンを用いて構造解析を行った結果、図3に示すように、斜方晶の 4O 構造と単斜晶の長周期構造である 10M 構造、母物質の $L2_1$ 構造が混在した状態にあると考えられる。マルテンサイト変態は無拡散構造変態であるため、しばしばこのような混相状態になることが報告されている[5]。また常圧で現れる $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ のマルテンサイト相は 4O 構造であることから[6]、さらに圧力を印加することで 4O 構造の単相になると考えられる。

4 まとめ

メタ磁性形状記憶合金として期待されている $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ ($x = 0.40, 0.44, 0.47$) について、室温での高圧下粉末 X 線回折実験を行った。母相の $L2_1$ 構造では、各組成において体積弾性率に違いは見られず、

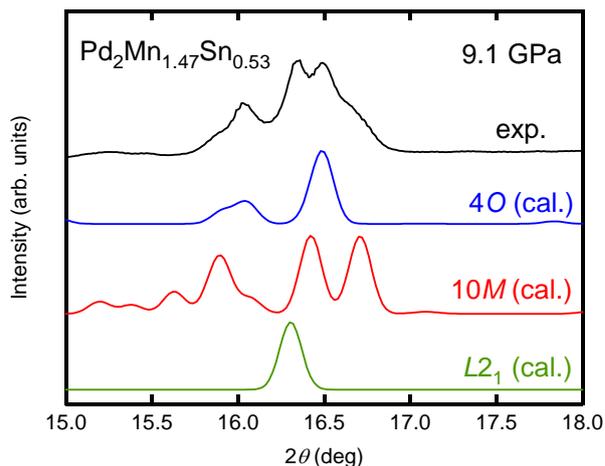


図3 $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.47}\text{Sn}_{0.53}$ の 9.1 GPa での回折パターンと 4O 構造、10M 構造、 $L2_1$ 構造のシミュレーションパターン。

0 GPa での体積弾性率 $B_0 = 131$ GPa, B_0 の圧力変化 $B_0' = 4.7$ であることが分かった。 $x = 0.40, 0.44$ においては、今回の実験条件の範囲内ではマルテンサイト変態は確認されなかったが、 $x = 0.47$ において、8.4 GPa でマルテンサイト変態を観測した。これは、常圧・低温で現れるマルテンサイト変態温度が 8.4 GPa で室温を超えたことを示しており、電気抵抗測定から得られたマルテンサイト変態温度の圧力依存性の結果とも一致する。圧力下で出現したマルテンサイト相の構造は、常圧マルテンサイト相で確認されている単斜晶の 4O 構造を主として、単斜晶の長周期構造である 10M 構造と母相の $L2_1$ 構造が混在した状態にあることがわかった。

参考文献

- [1] R. Kainuma *et al*, Nature **439**, 957 (2006).
- [2] Y. Chieda *et al*, J. Alloys Comp. **554**, 335 (2013).
- [3] M. Ye *et al*, Phys. Rev. Lett. **104**, 176401 (2010).
- [4] A. Planes *et al*, J. Phys: Condens. Matter **21**, 23301 (2009)
- [5] R. Y. Umetsu *et al*, J. Alloys Comp. **509**, 1389 (2011)
- [6] T. Kanomata *et al*, J. Alloys Comp. **541**, 392 (2012).

* hironari@mail.tohoku-gakuin.ac.jp