ホイスラー型 Fe_2VAl 合金の電気抵抗異常と磁性^{*1}

鷲見 裕史^{1,*2} 加藤 雅章^{1,*2} 西野 洋一¹ 浅野 滋¹
水谷 宇一郎²

¹名古屋工業大学工学部材料工学科

²名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 9 (2001), pp. 771-774

© 2001 The Japan Institute of Metals

Electrical Resistivity Anomaly and Magnetic Properties in Heusler-Type Fe_2VAl Alloy

Hirofumi Sumi^{1,*2}, Masaaki Kato^{1,*2}, Yoichi Nishino¹, Shigeru Asano¹ and Uichiro Mizutani²

¹Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

²Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Nagoya 464-8603

We have measured the temperature dependence of electrical resistivity, specific heat and magnetization of $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ alloys with V compositions $0.33 \leq x \leq 0.36$. The near-stoichiometric Fe_2VAl ($x=0.33$) exhibits a semiconductor-like behavior with the resistivity reaching $30 \mu\Omega\text{m}$ at 4.2 K. When the V composition deviates slightly from stoichiometry, the low-temperature resistivity is reduced to only $3 \mu\Omega\text{m}$ for $x=0.34$, showing a positive slope in its temperature dependence below 300 K, but turns to increase remarkably for $x>0.34$. Plots of the specific heat over temperature, C/T , versus T^2 for $x=0.33$ show an anomalous up-turn with decreasing temperature, and the magnetization data provide an evidence of local moment magnetism. In contrast, the enhancement of the specific heat and magnetization is considerably suppressed for $x=0.34$, being consistent with recent band calculations which predict that Fe_2VAl is a nonmagnetic semimetal. The semiconductor-like resistivity behavior is most likely caused by strong spin fluctuations of Fe impurities on the nominally V site in Fe_2VAl .

(Received April 23, 2001; Accepted June 4, 2001)

Keywords: electrical resistivity, iron aluminides, pseudogap system, specific heat, magnetization

1. 緒 言

Fe_3Al は D0_3 規則構造を形成する強磁性体である。 Fe_3Al の Fe の一部を V で置換した擬二元合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ において、比抵抗はキュリー温度 T_C 付近で極大となり、 T_C 以上の温度範囲では負の温度依存性を示す¹⁾。V 組成 x が増加するにつれて T_C は低下し、低温での比抵抗が増加するとともに負の温度依存性は顕著になる。とくに、ホイスラー型 Fe_2VAl ($x=0.33$) では強磁性が消失しており、4.2 K での比抵抗が $30 \mu\Omega\text{m}$ に達するとともに半導体的な電気抵抗挙動を示す。

このような電気抵抗異常の発現機構を解明するために、 Fe_2VAl のバンド構造に関する研究が数多く行われてきた。高分解能光電子分光^{1,2)}によると、フェルミ準位においてエネルギーギャップは確認されず、むしろ明瞭なフェルミ端が観測されることから、 Fe_2VAl は金属的なバンド構造をもつことが示唆されている。一方、バンド計算³⁻⁸⁾によると、 Fe_2VAl はフェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ半金属である。核磁気共鳴^{9,10)}やホール効果¹¹⁾の実験によって、キャリ

ア密度が半金属と同じ程度まで低下していることが明らかにされている。また光電気伝導度の測定によって、わずかな伝導電子の存在とギャップ型のバンド構造の形成が確認されている¹²⁾。以上のように、 Fe_2VAl では擬ギャップの形成によってキャリア密度が著しく低下している。しかし、キャリア密度が半金属と同じ程度まで低下していることと半導体的な電気抵抗挙動が発現することとは直接的に対応するものではない。

バンド計算³⁻⁸⁾によると、理想的なホイスラー構造の Fe_2VAl では、いずれの原子も磁気モーメントをもたない非磁性合金であることが予測されている。しかし、化学量論組成として作製した測定試料 ($x=0.33$) では磁化率が温度依存性を示し、低温において著しく増加している¹³⁾。このことは、測定試料には磁気モーメントをもつ原子が存在することを意味している。また、 Fe_2VAl の電子比熱係数は温度の低下とともに異常に増大しており、0 K における外挿値は 14 mJ/mol K^2 にも達する。このような電子比熱係数の増大は、スピンゆらぎの効果によるものであると考えられる^{1,13)}。Singh と Mazin が行ったバンド計算⁴⁾では、ホイスラー型 Fe_2VAl において Fe 原子が V サイトを占有すると磁気モーメントをもつようになることが指摘されている。したがって、Fe と V の組成比を化学量論比 (2 : 1) からわずかにずらすことによって、磁気モーメントをもつ原子の数が増減し、電

^{*1} 2001 年 3 月 29 日日本金属学会春期大会において発表

^{*2} 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

気抵抗挙動が著しく変化する可能性がある。本研究では、 Fe_2VAl の V 組成を $x=0.33$ からわずかに増加させたところ、低温での比抵抗が著しく減少することが明らかになった。この原因を究明するために、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ ($0.33 \leq x \leq 0.36$) について比抵抗、低温比熱および磁化の温度依存性を系統的に測定し、電気抵抗異常と磁性との関係について検討した。

2. 実験方法

$(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ のインゴットは、純度 99.99% の Fe と Al および 99.9% の V を用いてアーク溶解により溶製した。各インゴットについて、 4×10^{-3} Pa の真空中において、1273 K で 173 ks 間の均質化処理を施した。組成分析は ICP 発光分光法により行い、目標組成からのずれが 0.2 at% 以内であることを確認した。電気抵抗の測定には $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 、磁化の測定には $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、低温比熱の測定には $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の角柱状試料を用いた。これらの試料を石英ガラスのカプセルに真空封入し、1273 K で 3.6 ks 間加熱したのち、673 K で 14.4 ks 間の規則化焼鈍を施してから炉冷した。

電気抵抗は、試料に 100 mA の直流電流を通電し、四端子法により 4.2 K から 1273 K まで測定した。低温比熱は断熱法により 1.8~20 K の温度範囲で測定し、磁化は SQUID 磁束計を用いて、1 T の外部磁場を印加して 2~300 K の温度範囲で測定した。

3. 実験結果および考察

今回作製した $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ について、いずれも $\text{D}_{03}(\text{L}_{21})$ 単相であることを X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$ 線) によって確認した。Fig. 1(a) は、V 組成 x に対する D_{03} 相の格子定数の変化である。V の原子サイズは Fe より大きいにもかかわらず、 $0 \leq x \leq 0.33$ の組成範囲において格子定数は x の増加とともに減少する。このような格子の収縮は、原子間の凝集力が強くなっていることを意味しており、V 置換によって D_{03} 相がより安定化していることを示している。Fig. 1(a) において注目すべき点は、 Fe_2VAl の化学量論組成 ($x=0.33$) 付近で格子定数が極小となることである。一方、 $x > 0.34$ では格子定数が急激に増加しており、 D_{03} 相が不安定化していることを示唆している。このような格子定数の変化は、V 原子のサイト選択性に関係している。

D_{03} 規則構造の Fe_3Al には、結晶学的に異なる 2 種類の Fe サイトがある。8 個の Fe を最近接原子とする Fe_I サイトと、4 個ずつの Fe と Al を最近接原子とする Fe_II サイトである。バンド計算によると³⁾、 Fe_II サイトを占める Fe は Fe_I サイトに比べて価電子数がわずかに多くなっている。したがって、置換する遷移金属の価電子数が Fe より少なければ Fe_I サイト、Fe より多ければ Fe_II サイトを占有すると考えられる。この予測によると V 原子は Fe_I サイトを優先的に置換するので、 $x=1/3$ でホイスラー型の Fe_2VAl となる。このことは、Fig. 1(a) において Fe_2VAl の化学量論組

Fig. 1 (a) Lattice parameter a of the D_{03} phase as a function of V composition x in $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$. (b) X-ray diffraction patterns for $x=0.33$ and 0.34.

成付近で格子定数が極小を示すことと対応している。なお、 Fe_2VAl がホイスラー構造 (L_{21} 構造) を形成することは、中性子回折によっても確認されている¹⁴⁾。

Fig. 1(b) は、 Fe_2VAl の化学量論組成 ($x=0.33$) および $x=0.34$ の X 線回折パターンである。ホイスラー構造の形成に起因した規則格子線 (111) と (200) 回折ピークがそれぞれ $2\theta = 26^\circ$ と $2\theta = 31^\circ$ 付近に明瞭に現れており、bcc 基本格子線 (220) 回折ピークが $2\theta = 44^\circ$ にある。 $x=0.33$ と 0.34 の X 線回折パターンを比較すると、すべての回折ピークの位置および相対強度比もほぼ同じである。 D_{03} 規則格子線 (111) 回折ピークと bcc 基本格子線 (220) 回折ピークの強度比 $I_{(111)}/I_{(220)}$ はいずれも 0.043 であり、理論強度比と一致する。回折強度比から D_{03} 規則度 S を算出すると $S \approx 1.0$ となる。以上のことから、 $x=0.33$ と 0.34 の合金はいずれもほぼ完全なホイスラー構造を形成しており、X 線回折によって両者を区別することは困難である。

Fig. 2 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ 合金 ($0.33 \leq x \leq 0.36$) における比抵抗 ρ の温度依存性である。 Fe_2VAl の化学量論組成 ($x=0.33$) では、4.2 K での ρ が約 $30 \mu\Omega\text{m}$ に達しており、全温度範囲で負の温度依存性が現れる。しかし、V 組成がわずかに増加した $x=0.34$ では、4.2 K での ρ は $3 \mu\Omega\text{m}$ まで減少しており、 $x=0.33$ の 1/10 程度である。また 300 K 以下の温度範囲において、 ρ は正の温度依存性を示す。ところが、300 K 以上の温度範囲では負の温度依存性を示しており、 $x=0.33$ の比抵抗曲線とほとんど一致している。一方、 $x > 0.34$ になると低温における ρ が増加し、顕著な負の温度依存性がみられるようになる。

高温における電気抵抗挙動に注目すると、いずれの V 組

Fig. 2 Temperature dependence of electrical resistivity of $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ with $0.33 \leq x \leq 0.36$. The inset shows the electrical resistivity at 4.2 K as a function of V composition x .

成においても同じような負の温度依存性を示している。そこで、 $\ln \rho$ と $1/T$ (T : 温度) の関係をプロットすると、400~800 K の温度範囲で直線的に変化している。直線の傾きから活性化エネルギーを見積もると 0.013~0.019 eV (0.08~0.12 eV) である。このような熱活性的な電気抵抗挙動は、フェルミ準位近傍に擬ギャップを形成していることに起因すると考えられる。核磁気共鳴の実験によっても同様の熱活性的な挙動が観測されており、活性化エネルギーは約 0.043 eV (0.27 eV) と報告されている^{9,10)}。

高温における電気抵抗挙動とは対照的に、室温以下では V 組成のわずかな変化により比抵抗が著しく変化する。Fig. 2 の挿入図には、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ における 4.2 K の比抵抗 ρ を V 組成 x に対してプロットしてある。0 ≤ x ≤ 0.33 の組成範囲において、 ρ は x とともに増加しており、とくに Fe_2VAl の化学量論組成 ($x=0.33$) では 30 $\mu\Omega\text{m}$ まで増大する。しかし、 $x=0.34$ では ρ は急激に減少して極小値となり、さらに x が増加すると再び大きくなる。このように、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ の ρ は x の増加とともに単調増加するのではなく、 Fe_2VAl の化学量論組成近傍で大きく変化する特徴である。

半導体的な電気抵抗挙動を示す $x=0.33$ では、温度の低下とともに電子比熱係数が異常増大することが報告されている^{1,13)}。そこで $x=0.33$ とともに、比抵抗が著しく減少する $x=0.34$ および再び増加する $x=0.36$ に着目して、低温比熱を測定した。Fig. 3 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ ($x=0.33, 0.34, 0.36$) の低温比熱 C の温度依存性について、 C/T と T^2 の関係をプロットしたものである。 $x=0.33$ では、10 K 以下において温度の低下とともに C/T の値が異常に増大している。同じ

Fig. 3 Specific heat divided by temperature, C/T vs. T^2 measured in $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ with $x=0.33, 0.34$ and 0.36 .

ような C/T の増大は、ホイスラー構造の $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{ScSn}$ においても報告されており¹⁵⁾、スピンゆらぎに起因するものであると考えられる。一方、 $x=0.34$ では低温において C/T の値が著しく減少しており、低温での異常増大が抑制されるとともに、3 K 以上の温度範囲において直線的な変化がみられる。この直線を 0 K まで外挿して電子比熱係数 γ を求めると $\gamma=1.9 \text{ mJ/mol K}^2$ となる。この値は Fe_3Al ^{13,16)} の約 5 分の 1 であり、V 置換によってキャリア密度が減少していることを示している。一方、バンド計算の結果から見積もられる電子比熱係数 γ_{band} は 0.2 mJ/mol K^2 である。したがって、 $x=0.34$ について低温比熱の実験より求めた γ は γ_{band} の約 10 倍であり、キャリアの有効質量が増大している可能性を示唆している。V 組成がさらに増加すると、 $x=0.36$ のように温度の低下とともに再び C/T の値が増大している。

Fig. 4 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ ($x=0.33, 0.34, 0.36$) について 1 T の外部磁場中において測定した磁化の温度依存性である。いずれの組成においても、磁化は強磁性体の Fe_3Al ¹³⁾ より 3 桁も小さい。また、磁化の磁場依存性をアロットプロットによって解析したところ、少なくとも 2 K 以上にキュリー温度 T_c はなく常磁性である。 $x=0.33$ の合金の磁化は温度に依存しており、とくに低温において著しく増加していることから、磁気モーメントをもつ原子がわずかに存在していることを示唆している。Singh と Mazin によるバンド計算⁴⁾では、ホイスラー型 Fe_2VAl において Fe 原子が V サイトを占有すると磁気モーメントをもつようになることが指摘されている。 $x=0.33$ の合金では、熱平衡空孔の存在や規則構造の乱れによって、Fe 原子が V サイトを占有していると推測される。このようなアンチサイトの Fe 原子が磁気散

Fig. 4 Temperature dependence of magnetization in $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ with $x=0.33, 0.34$ and 0.36 . The magnetization was measured under magnetic field $H=1$ T.

乱の原因となり、低温における比抵抗が増大して、半導体的な電気抵抗挙動を示すと考えられる。それに対して、 $x=0.34$ の磁化は著しく減少しており、その温度依存性も小さくなっている。このことは、磁気モーメントをもつ Fe 原子の数が著しく減少していることを示唆している。つまり、 $x=0.34$ の合金はバンド計算で予測される非磁性半金属にもっとも近い状態であると考えられる。このとき低温での比抵抗は大幅に減少して、正の温度依存性がみられるようになる。ただし、通常の X 線回折 (Fig. 1(b)) によると、両者ともほぼ完全なホイスラー構造を形成しており、 $x=0.33$ と 0.34 を区別することは困難である。 $x=0.33$ においても V サイトを占める Fe 原子は非常に少ないと考えられるので、アンチサイトの Fe 原子の量を定量的に評価するためには、X 線異常分散などの方法によりさらに詳細な構造解析を行う必要がある。一方、 $x=0.36$ では再び低温で磁化が増大している。Fig. 1(a) でみられるように、 $x=0.36$ の格子定数は $x=0.33, 0.34$ に比べて著しく増加しており、 D0_3 相は不安定化している。したがって、規則構造の乱れによって生じたアンチサイトの Fe 原子が磁気モーメントをもつようになるため、低温での比抵抗が増大して負の温度依存性が現れると考えられる。

4. 結 言

本研究では、 Fe_2VAl の化学量論組成近傍において、V 組成をわずかに変化させた $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ ($0.33 \leq x \leq 0.36$) の電気抵抗、低温比熱および磁化を測定した。 Fe_2VAl の化学量論組成 ($x=0.33$) では半導体的な電気抵抗挙動を示す。しかし、V 組成がわずかに増加した $x=0.34$ では、低温における比抵抗が著しく減少し、300 K 以下の温度範囲では正の温度依存性を示すようになる。 $x>0.34$ では、 x の増加とともに低温における比抵抗が増加する。 $x=0.33$ では低温において比熱および磁化の増大がみられ、磁気モーメントをもつ原子の存在を示唆している。これに対して $x=0.34$ では、比熱および磁化の値は著しく減少しており、バンド計算で予想されるような非磁性半金属にもっとも近い状態であると推測される。したがって、ホイスラー型 Fe_2VAl ($x=0.33$) でみられる半導体的な電気抵抗挙動は、V サイトを占有する Fe 原子によって磁気モーメントをもち、それが磁気散乱の原因となって生じていると考えられる。

文 献

- 1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1909–1912.
- 2) K. Soda, T. Takeuchi, Y. Yanagida, U. Mizutani, M. Kato, Y. Nishino, A. Sekiyama, S. Imada, S. Suga, T. Matsushita and Y. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 496–499.
- 3) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino: J. Phys.: Condens. Matter. **10** (1998) L119–L126.
- 4) D. J. Singh and I. I. Mazin: Phys. Rev. B **57** (1998) 14352–14356.
- 5) R. Weht and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **58** (1998) 6855–6861.
- 6) M. Weinert and R. E. Watson: Phys. Rev. B **58** (1998) 9732–9740.
- 7) A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnarends and J. Tobola: Phys. Rev. B **60** (1999) 13396–13412.
- 8) G. A. Botton, Y. Nishino and C. J. Humphreys: Intermetallics **8** (2000) 1209–1214.
- 9) C. S. Lue and J. H. Ross Jr.: Phys. Rev. B **58** (1998) 9763–9766.
- 10) C. S. Lue and J. H. Ross Jr.: Phys. Rev. B **61** (2000) 9863–9866.
- 11) M. Kato, Y. Nishino, S. Asano and S. Ohara: J. Japan Inst. Metals **62** (1998) 669–674.
- 12) H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, I. Shimoyama, H. Miura, K. Fukui, K. Nakagawa, H. Nakagawa and T. Kinoshita: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3674–3677.
- 13) M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Phys.: Condens. Matter. **12** (2000) 1769–1779.
- 14) D. E. Okpalugo, J. G. Booth and C. A. Faunce: J. Phys. F: Met. Phys. **15** (1985) 681–692.
- 15) C. J. Fuller, Z. W. Chen, N. Anbalagan, C. L. Lin and T. Mihalisin: J. Appl. Phys. **73** (1993) 5427–5429.
- 16) C. H. Cheng, K. P. Gupta, C. T. Wei and P. A. Beck: J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 759–765.