

# Co をドーブした Ni<sub>2</sub>MnGa 型形状記憶合金の結晶構造と磁性の相関

## Correlations between crystallography and magnetism in Co doped Ni<sub>2</sub>MnGa magnetic shape memory alloys

左近拓男<sup>1</sup>, 佐々木謙太<sup>2</sup>, 安達義也<sup>3</sup>, 野尻浩之<sup>4</sup>, 鹿又武<sup>5,6</sup>,

<sup>1</sup>龍谷大・理工,<sup>2</sup>秋田大・院工資,<sup>3</sup>山形大・工,<sup>4</sup>東北大・金研,<sup>5</sup>東北学院大・工,<sup>6</sup>東北大・院工

T. Sakon<sup>1</sup>, K. Sasaki<sup>2</sup>, Y. Adachi<sup>3</sup>, H. Nojiri<sup>4</sup> and T. Kanomata<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Ryukoku Univ., <sup>2</sup> Graduated School of Eng. and Resource Science, Akita Univ.,

<sup>3</sup> Faculty of Engineering, Yamagata Univ., <sup>4</sup> Institute for Materials Research, Tohoku Univ.,

<sup>5</sup> Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin Univ., <sup>6</sup> School of Engineering, Tohoku Univ.

### 1. はじめに

Ni<sub>2</sub>MnGa 型形磁性状記憶合金である Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>32</sub>Ga<sub>18</sub> の物性および磁性の研究は, Albertini らにより行なわれた[1]。この系の合金は, Co の添加量を増やすことで, マルテンサイト転移温度  $T_M$  と逆マルテンサイト転移温度  $T_R$  が室温あるいはそれ以上の温度まで上昇する。また,  $T_M$ ,  $T_R$  近傍では大きな磁化の変化が観測され, このことは, 構造相転移と磁性が相関していることを示している。通常の Ni<sub>2</sub>MnGa 型強磁性形状記憶合金では, マルテンサイト相で強磁性, オーステナイト相で強磁性または常磁性を示すが, Co ドープされた合金では, マルテンサイト相の低温で強磁性であったものが  $T_R$  より低温で常磁性となり, 転移温度の  $T_R$  以上のオーステナイト相でふたたび強磁性となる Re-entrant ferromagnetism を呈する。この性質は Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>36.7</sub>In<sub>13.3</sub>(In13.3)でも見られる[2]。

また, 実験結果をもとに作成された磁気相図から,  $T_M$ ,  $T_R$  ともに磁場の上昇とともに低下が見られた。通常の強磁性形状記憶合金では, 磁場の上昇とともに  $T_M$ ,  $T_R$  が上昇するのは対照的である。

我々は上記の研究例を参考にして, Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>32.5</sub>Ga<sub>18.5</sub> を育成し, 特に  $x=9$  について実験的研究を行った[3]。

### 2. 実験方法

Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>32.5</sub>Ga<sub>18.5</sub>( $0 \leq x \leq 9$ )多結晶の育成はアーク溶解法を用いて, 山形大学工学部でなされた。粉末 X 線回折から得られた室温 298 K (マルテンサイト相)における結晶構造はどの  $x$  濃度においても  $D0_{22}$  型正方晶である。温度領域は室温以上, 440 K 以下 (摂氏 170 度程度)なので, 主にヘリウムフリー超伝導磁石を使用した。このマグネットはインサート部の内径が 100 mm 程度と大きいので自由度が大きく使える。実験用のデュワーは自作のものを使用した。磁場中心はトップフランジから 220 mm なので, 全長 400 mm 程度のコンパクトなデュワーを作製した。従来の 20TSM 用の VTI では全長が 2500 mm にもなっていたが, 全長を短くすることで試料棒や配線も短くすることができ, 振動やノイズを押えることが可能となった。

磁気相図を作成する際に, 磁場による転移温度の

変化を詳細に測定したいので, 磁場一定での精密な熱膨張 (歪みゲージの電気抵抗の測定による線膨張測定)が必要である。室温以上はニクロム線のヒータをデュワー内部に巻いて, 定電流電源で電流を流して, 温度制御を行なった。試料の熱膨張実験には歪みゲージを用いた線膨張測定法を用いた。磁化測定は秋田大学および龍谷大学の  $\phi 26$ mm ビッター型パルス磁石を用いた。示差熱量測定 Heat flow DSC 測定は 5 K/分の温度挿引条件で行なった。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に Ni<sub>41</sub>Co<sub>9</sub>Mn<sub>32.5</sub>Ga<sub>18.5</sub> ( $x=9$ ) の零磁場および一定磁場での熱膨張の温度依存性を示す。零磁場では 280 K のマルテンサイト状態から温度を上昇させると 380 K で伸張し, 390 K では明確な折れ曲がり "bent" が観測された。オーステナイト相では直線的な増加を示した。440 K から降温すると

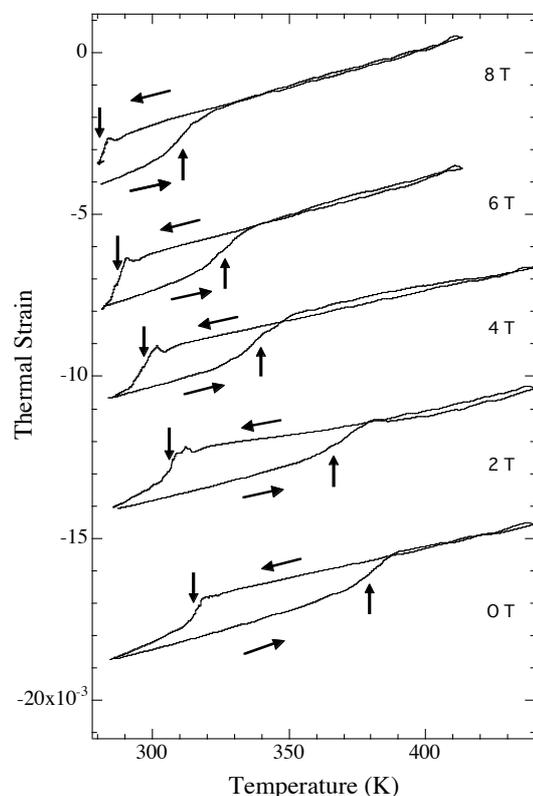


Fig.1 Thermal strain of Ni<sub>41</sub>Co<sub>9</sub>Mn<sub>32.5</sub>Ga<sub>18.5</sub> ( $x=9$ ) .

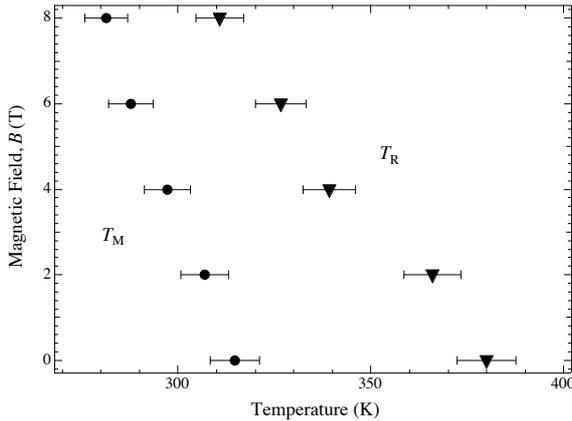


Fig. 2 Magnetic phase diagram of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{32.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x=9$ ).

315 K で収縮する。これらの結果から、 $T_R=380$  K、 $T_M=315$  K と結論される。熱ヒステリシス  $\Delta T=T_R-T_M=65$  K であり、ニッケルチタン系形状記憶合金では  $\Delta T=150$  K があるが [4]、それに相当する大きな値を示した。このことは、マルテンサイト構造相転移において、マルテンサイト相とオーステナイト相との間の自由エネルギーの障壁が他の磁性ホイスラー合金よりも大きいことを示している。磁場を増加させるとともに  $T_R$ 、 $T_M$  ともに低下することが見てとれる。

なお、DSC の測定から見積もった  $T_R$ 、 $T_M$  は、 $x=0$  ではほとんど差は見られなかったが、Co 濃度を増加させると  $\Delta T$  は  $x=5, 7, 9$  と増加していく結果となった。 $x=7$  では  $\Delta T=20$  K 程度であるが、 $x=9$  では急激に増加する。Ni を Co で置換することで体積は膨張するが、それに伴う内部歪みの増加が構造相転移の障壁を大きくしているものと考えられる。

Fig. 2 は  $x=9$  の磁気相図である。黒丸は  $T_M$ 、黒三角は  $T_R$  である。エラーバーも同時に示した。 $T_M$  と  $T_R$  の磁場依存性はそれぞれ、 $dT_M/dB=-4.2$  K/T、 $dT_R/dB=-7.9$  K/T となった。片岡らは  $\text{NiMnCuGa}$  系の相図を作成し、理論的な考察も行なった[5]。それによると、自由エネルギー  $F_{\text{tot}}$  は、

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{ela}} + F_{\text{mag}} + F_{\text{mag-ela}} \quad (1)$$

で説明された。ここで、 $F_{\text{ela}}$  は格子歪みのエネルギー、 $F_{\text{mag}}$  は磁気エネルギー、 $F_{\text{mag-ela}}$  は  $F_{\text{mag-ela}} = e_3^2 M^2$  で定義される格子歪み-磁気モーメント間の相関エネルギーである。(1)式のように、自由エネルギーは磁化の冪状で変化するために、温度により磁化の大きさが変化する合金では、自由エネルギーも温度の冪状で変化すると考えられるため、マルテンサイト変態と逆マルテンサイト変態ではエネルギー障壁も変化するものと考えられる。そのために  $T_M$  と  $T_R$  の磁場依存性は異なると考えられる。

Fig. 3 はパルス磁場での  $M$ - $B$  磁化曲線である。293 K および 316 K では常磁性、あるいは弱強磁性の特徴を示すが、338 K および 361 K ではメタ磁性転移

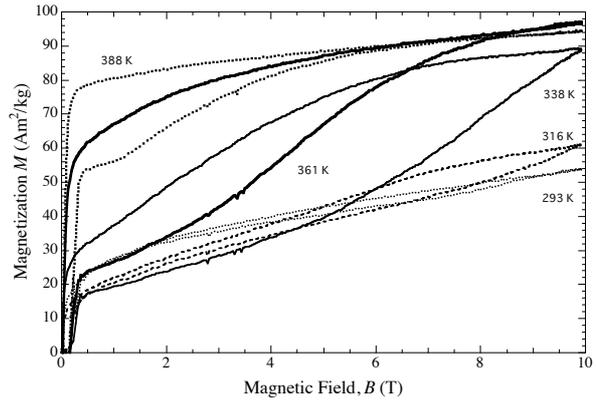


Fig. 3 Magnetization curves of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{32.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x=9$ ).

を伴う大きなヒステリシス曲線を示す。これは磁場により常磁性、あるいは弱強磁性状態から強磁性状態に転移することによる。磁場を 10T まで上昇させたあとと下降させても強磁性状態のままである。このことは強磁性オーステナイト相が実現していることを示唆している。

Fig. 4 は 350 K での磁化 (波線) と磁場誘起歪み (実線) の磁場依存性の図である。磁化はパルス磁場中、磁場誘起歪みは 10T-CSM の定常磁場中で測定したために若干のずれはあるが、3.5 T を中心としたメタ磁性転移と、3.0 T を中心とした磁場誘起歪みが明確に現れている。In13.3 では、298 K において 100 MPa の圧縮応力を予めかけて試料を圧縮してから磁場を加えることで磁場誘起歪みが観測されたが、今回は  $x=9$  で、大気圧で 0.1% の磁歪が観測された。試料が多結晶であることから、磁場による双晶の再配置による大きな磁場誘起型構造相転移が出現しているものと考えられる。応力も加えることなく磁場のみに大きな磁歪を発生していることから、この合金は磁場に非常に敏感であると結論される。

次に、熱力学的手法を用いてマルテンサイト転移温度の磁場依存性について考察する。

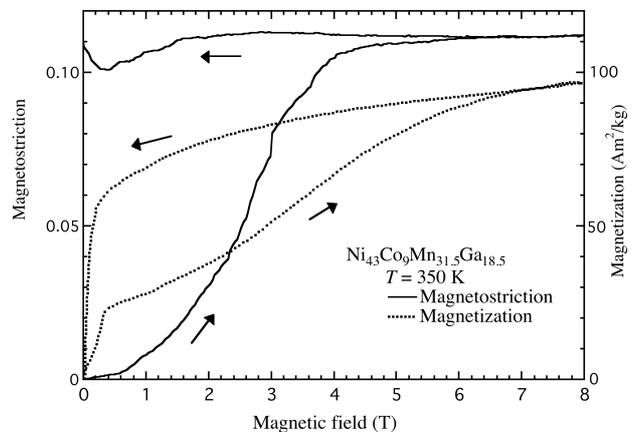


Fig. 4 Magnetic field dependence of the magnetization and magnetostriction of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x=9$ ). The magnetization was measured in pulse fields. The magnetostriction was measured in static fields.

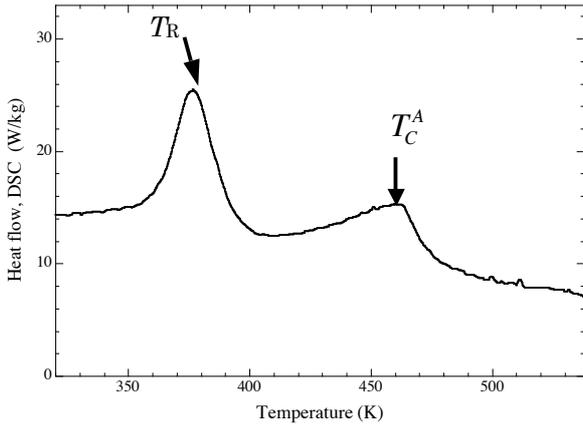


Fig.5 DSC heat flow of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x = 9$ ). The measurement was performed with heating process.  $T_C^A$  means the Curie temperature in the austenite phase.

ここでは逆マルテンサイト転移における考察を行なう。磁場の変化 ( $\Delta B$ ) に伴う転移温度の変化  $\Delta T_R$  はクラウジウス-クラペイロンの公式を用いて次式のように書ける。

$$\frac{\Delta B}{\Delta T_R} \approx \frac{dB}{dT_R} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta M$  と  $\Delta S$  は、マルテンサイト転移に伴う磁化の変化量と、エントロピー変化量である。実験結果から、 $dB/dT_R = -0.13$  T/K である。一方、DSC測定から求められる  $\Delta S$  は  $7.3$  J/kgK であり、磁化測定より  $\Delta M = 40$  Am<sup>2</sup>/kg であるので、(2)式より、 $-\Delta S/\Delta M = -0.18$  T/K となる。実験結果の  $-0.13$  T/K と比べて計算値は 30%ほど大きな値となったが、これはマルテンサイト構造相転移による潜熱の影響もあるためだと考えられる。

#### 4. まとめ

新規ホイスラー磁性合金  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $0 \leq x \leq 9$ ) 多結晶の X 線回折、熱膨張、磁化、DSC、磁場誘起歪みの実験を行ない、考察を行なった。大気圧下において、磁性と構造相転移との強い相関が観測された。

(1) 熱膨張：オーステナイト相から冷却すると、収縮が観測された。この温度はマルテンサイト転移温度  $T_M$  であり、X 線回折の結果と照らし合わせると、 $L2_1$  型立方晶から  $DO_{22}$  型正方晶に転移することにより、全体の 2/3 は正方晶の短軸方向を向き、残りの 1/3 は長軸方向を向くために、全体としては収縮するためである。マルテンサイト相から温度を上昇させると伸張が観測された。この温度は逆マルテンサイト温度  $T_R$  に相当する。熱ヒステリシス  $\Delta T = T_R - T_M = 65$  K と通常の  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  型磁性形状記憶合金と比べて大きな熱ヒステリシスを示した。

(2) 磁気相図：熱膨張から磁気相図を作成した。マルテンサイト転移温度  $T_M$  と  $T_R$  の磁場依存性はそれぞれ

れ、 $dT_M/dB = -4.2$  K/T,  $dT_R/dB = -7.9$  K/T となった。多くの形状記憶合金は正の値であり、せいぜい 1 K/T 程度であるが、この合金は負の大きな値を取る。この原因は、 $dT_M/dB > 0$  の合金は、マルテンサイト相で強磁性、オーステナイト相で常磁性であり、磁場を印加することで強磁性状態が安定となり  $T_M$  が上昇するが、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x = 9$ ) ではマルテンサイト相で常磁性、オーステナイト相で強磁性であり、磁場を印加することで強磁性状態が安定となり  $T_M$  が低下する。

(3) 磁場誘起歪み：大気圧、350 K において 0.1% の磁場誘起歪みが観測された。同時にメタ磁性転移も観測された。このことは、マルテンサイト相において磁場を印加すると、常磁性から強磁性に磁気相転移 (メタ磁性転移) が起こり、それと同時に逆マルテンサイト構造相転移が起こることを示している。磁場により容易にマルテンサイト転移が起こることから、転移温度が磁場に対応して大きく変化することから、結晶構造と磁性との強い相関が存在することが確認できた。

Table The lattice parameters of  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38.5}\text{Ga}_{18.5}$  determined by the X-ray powder diffraction.

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38.5}\text{Ga}_{18.5}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$x = 0$	3.8459	6.7368
$x = 5$	3.8666	6.6754
$x = 7$	3.8679	6.6417
$x = 9$	3.8794	6.6247

#### 謝辞

この研究は科研費基盤研究(C)No. 24560798 の補助を受けて遂行された。

#### 参考文献

- [1] F. Albertini *et al.*, Mat. Sci. Forum 684 (2011) 151.
- [2] R. Kainuma *et al.*, nature 439 (2006) 957.
- [3] T. Sakon *et al.*, Materials Transactions 54 (2013) 9.
- [4] K. N. Melton *et al.*, Proc. Int. Conf. Martensite Transformations, p. 1053 (JIM, Sendai, Japan, 1986)
- [5] M. Kataoka *et al.*, Phys. Rev. B 82 (2010) 214423.