

新規強磁性ホイスラー合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ の磁場中マルテンサイト変態と磁性の相関に関する研究

The martensitic and magnetic transition studies of the novel ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ in a magnetic field

左近 拓男¹, 佐々木謙太¹, 遠藤慶太², 野尻浩之³, 鹿又武²

¹ 秋田大・工資, ² 東北学院大・工, ³ 東北大・金研,

T. Sakon¹, K. Sasaki¹, K. Endo², H. Nojiri³ and T. Kanomata²

¹Graduated School of Engineering and Material Resources, Akita University

² Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

ホイスラー合金は、強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa やハーフメタル Ru_2CrSi などの新しい機能性材料になりうる物質として注目されている。我々がこれまでに研究した $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$ を例にとると[1]、マルテンサイト転移温度が Fe の濃度 x により変化するので、磁歪などの磁場中の機能性にも注目されている。本研究では新しく開発されたホイスラー合金である $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{25-x}$ および、 Ni_2MnGa の Mn 原子を他の遷移金属元素で置換した $\text{Ni}_2\text{Mn}_x\text{T}_x\text{Ga}$ (T: 遷移金属元素) の強磁場中での熱膨張や磁気抵抗を測定し、磁気相図を作成して、磁気的および熱力学的考察を行なう。 $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{25-x}$ はこれまでに、帯磁率の測定 (外部磁場は弱磁場) から、強磁性転移温度 T_C やマルテンサイト転移温度 T_M が濃度 x を変えることで大幅に変化することが確認されている[2]。この系の合金は、 Ni_2MnGa は形状記憶合金であることから、形状記憶効果や超弾性、あるいは磁場中での超磁歪が期待される。また、濃度によっては T_M が室温付近の試料もあるので、磁気相図の作成結果から超磁歪を起こすような温度条件を見だし、温度一定で磁場を変化させて磁歪を測定し、機能性の考察を行なう。また、 Ni_2MnGa 系は、Ni や Ga サイトの原子のみならず Mn サイトの原子を他の遷移金属元素で置換することで T_M の上昇や磁性の変化が観測されている例も多数存在する。Mn を銅原子で置換した $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ の熱膨張や磁気抵抗の測定から磁気相図を作成し、磁性や熱力学的性質の考察を行なった。

2. 実験方法

試料は東北学院大学鹿又研究室で開発された多結晶試料を用いた。温度領域は液体窒素温度程度から室温を越えた 330 K (摂氏 50 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。実験用の冷凍機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、HM 用のデュワーも使用して全長 1300 mm 程度のコンパクトな冷凍機を作製した。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や電気抵抗の測定が必要である。試料の寒剤は液体窒素を使用した。室温以上はマンガニン線のヒータを用い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。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 は $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ の透磁率である。310 K から昇温すると、透磁率の上昇が観測された。338 K で僅かながらピークを示し、342 K 付近で急激に低下する。降温時は 337 K で鋭いピークを示し、325 K 付近ではディップが観測された。

Fig. 2 に線膨張を示す。零磁場でマルテンサイト状態の 305 K から昇温すると、僅かな膨張が観測された。 $T_R = 343$ K 付近では大きな膨張が観測された。これは逆マルテンサイト変態による。オーステナイト相の 360 K から温度を下げると $T_M = 336$ K で大きな収縮が観測された。これはホイスラー変態による収縮である。

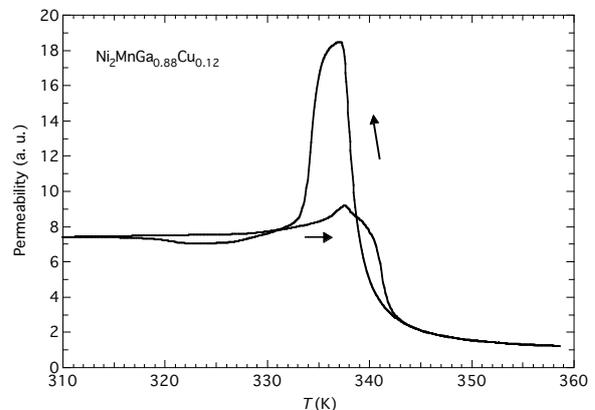


Figure 1. Temperature dependence of the magnetic permeability μ of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ in AC fields with $f = 73$ Hz and $B_{\text{max}} = 0.0050$ T. The origin of the vertical axis is the reference point when the sample is empty in the pick up coil.

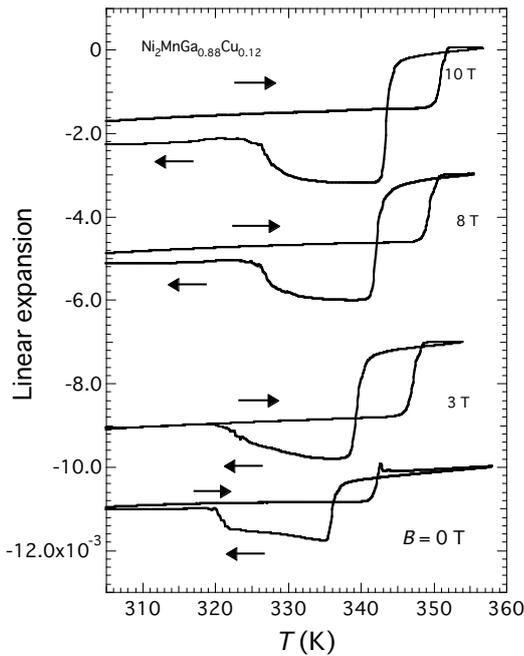


Figure 2. Temperature dependences of the linear thermal expansion of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$, in static magnetic fields.

オーステナイト相は立方晶であるが、マルテンサイト相は $14M$ 型と DO_{22} 型の双晶からなる正方晶であり、長軸方向と短軸方向が 1 対 2 の割合で分布するので全体としては収縮する。単結晶ほどは大きくはないが 0.14% の収縮が観測された。この値は以前に我々が研究した $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{25-x}$ や他の多結晶の熱膨張の結果と同程度の収縮である [3]。特徴的なことは、磁場中での降温時の T_M での収縮が零磁場に比べて大きくなることである。Fig.1 の透磁率の結果はマルテンサイト相では強磁性状態であることを示唆しているが、これと併せて考えると、零磁場に比べて磁場中では磁場中配向効果が大きいと考えられる。また、Fig. 2 において、どの磁場でも T_M から約 320 K の範囲で収縮を示すディップが観測されるが、中間層の存在が示唆される。磁場中での X 線散乱による結晶構造の精密な観測が期待される。

Fig. 3 に線膨張測定から得られた磁気相図を示す。 T_L は 320K 付近の膨張の温度である。磁場を印加した状態で線膨張を測定すると、 T_M と T_R が上昇する結果となった。零磁場付近での T_M と T_R の上昇率はそれぞれ $dT_M/dB = 1.3 \text{ K/T}$ 、 $dT_R/dB = 1.5 \text{ K/T}$ となった。

Fig. 4 にパルス磁場中での磁化曲線を、Fig. 5 に 0.5 T と 1 T での磁化の温度依存性を、Fig. 6 にアロットプロットを示す。Fig. 4 では T_M より低温の 289 K では強磁性的な特徴を示すが、Fig. 5 では T_M で磁化の急激な減少が見られる。このことから T_M 付近で磁気熱量効果が大きいことが期待される[4]。Fig.6 のアロットプロットにより、キュリー温度 T_C は 340 K ±

2 K であると結論された。Entel らのバンド計算[5]でも磁性と格子状態の相関が指摘されているので、その相関について考察する。

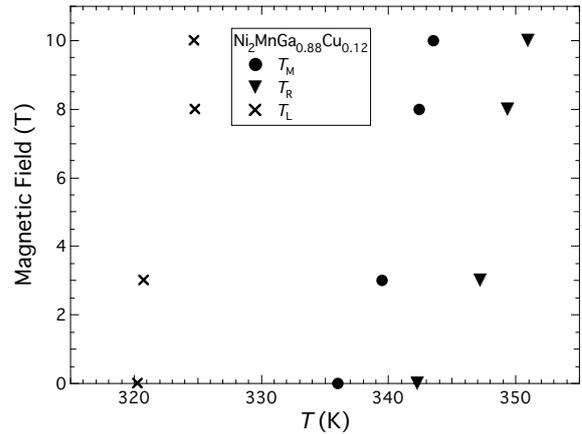


Figure 3. Magnetic phase diagram of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$. Filled circles indicate the martensitic transition temperature T_M . Filled triangles indicate reverse martensitic temperature T_R . Crosses indicate the typical temperature T_L .

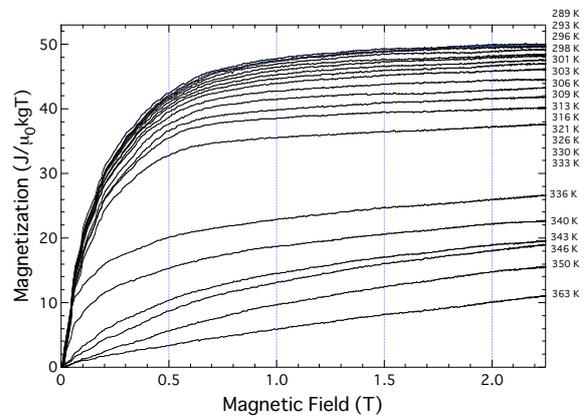


Figure 4. Magnetization of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ in a pulsed magnetic field up to 2.2 T.

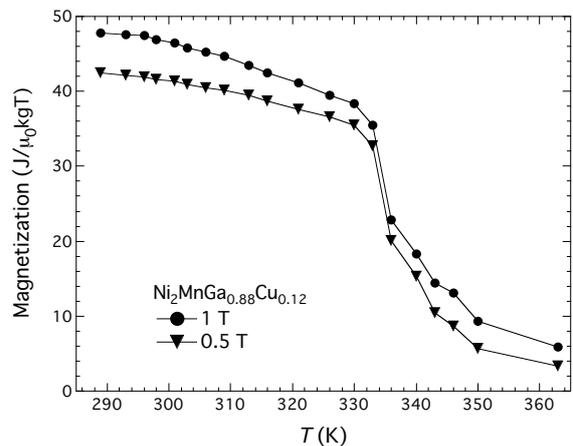


Figure 5. M - B curves of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$.

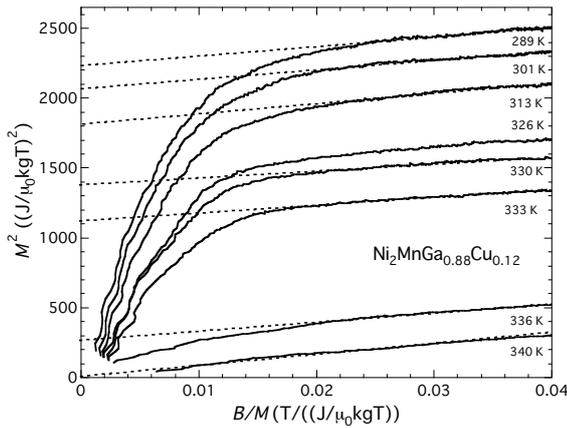


Figure 6. Arrott plot of the magnetization of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$. Dotted straight lines are extrapolated lines.

表 1 ホイスラー合金の磁化と T_M の関係。
Ferro : 強磁性、 Para : 常磁性

sample	M_M (J/μ_0 $\cdot \text{kgT}$)	M_A (J/μ_0 $\cdot \text{kgT}$)	$(M_M - M_A)/M_M$	dT_M/dB (K/T)
Ni_2MnGa	90 180 K Ferro [6]	80 220 K Ferro [6]	0.11	0.20 [7] 0.40 ± 0.25 [8]
$\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$	5.3 (a.u.) Ferro [9]	0 (a.u.) Para [9]	1.0	1.5[9] 1.0[10] 0.8 ± 0.25 [8]
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{23}$	63.1 250 K Ferro	52.7 300 K Ferro	0.16	0.5 [3]
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$	42.4 300 K Ferro	0 307 K Para	1.0	1.2 [3]
$\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ this work	37.3 330 K Ferro	0 340 K Para	1.0	1.3

表 1 に磁化の変化割合 $(M_M - M_A)/M_M$ と T_M の関係を示した。 Ni_2MnGa と $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{23}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ はマルテンサイト相でもオーステナイト相でも強磁性であり、 $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ と $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ は T_M で強磁性転移がほぼ同じ温度で起こる。構造相転移と磁気相転移が同時に起こる合金は T_M の磁場変化割合も大きくなっている。これは強磁性相が常磁性相よりも強磁場で安定であり、また格子と磁性が関連していることを意味している。バンド計算[5]や合金の格子系+磁気エネルギーの考察[11]も行なわれており、今後、磁場中でのゼーマ

ンエネルギーも考慮した考察が必要である。

4. まとめ

$\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ の熱膨張、透磁率および磁歪の実験を行なった。

(1) 線膨張の測定では、 T_M で収縮することが観測された。また、磁場を増加させると T_M の上昇が観測された。

(2) 磁化や透磁率の実験結果もあわせて検討した結果、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ は常磁性オーステナイト相 ($T > T_M$) から強磁性マルテンサイト相 ($T < T_M$) に変化することが分かった。 T_M の磁場変化も $dT_M/dB = 1.3$ K/T となり、キュリー温度が T_M よりも高く強磁性状態にある合金である $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{23}$ よりも大きな値となった。他のホイスラー合金の実験結果と比較したところ、磁性の変化と構造相転移の相関が見られた。

謝辞

本研究の遂行には北東北三大学連携研究物理プロジェクトのご協力を頂いた。

参考文献

- [1] M. Hiroi, T. Sakon *et al.*: Phys. Rev. B **79** (2009) 224423.
- [2] D. Kikuchi, T. Kanomata, Y. Yamauchi, H. Nishihara: J. Alloys Compounds **426** (2006) 223.
- [3] T. Sakon, H. Nojiri, T. Kanomata *et al.*: Mater. Trans. **52** (2011) 1142.
- [4] T. Sakon *et al.*: submitted to J. Alloys Compounds.
- [5] P. Entel *et al.*: J. Phys., D: Appl. Phys. **39** (2006) 865.
- [6] P. J. Webster *et al.*: Philos. Mag. B **49** (1984) 295.
- [7] González-Comas *et al.*: Phys. Rev. B **60** (1999) 7085.
- [8] V. V. Khovailo *et al.*: Phys. Rev. B **70** (2004) 174413.
- [9] V. V. Khovailo *et al.*: Phys. Rev. B **65** (2002) 092410.
- [10] D. A. Filippov *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. **258** (2003) 507.
- [11] M. Kataoka, T. Kanomata *et al.*: Phys. Rev. B **82** (2010) 214423.