

Cu 添加 Ni-Mn-In 強磁性形状記憶合金の強磁場下磁気特性

Magnetic properties of Cu-substituted Ni-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys under high fields

東北学院大・工 鹿又 武、遠藤 慶太、畠山 和也
東北大・多元研 伊東 航、梅津 理恵、貝沼 亮介
東北大・金研 小山 佳一、渡辺 和雄
龍谷大・理工 西原 弘訓

T. Kanomata¹, K. Endo¹, K. Hatakeyama¹, W. Ito², R. Y. Umestu², R. Kainuma²,
K. Koyama³, K. Watanabe³ and H. Nishihara⁴

¹Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

³Institute for Materials Research, Tohoku University

⁴Faculty of Science and Technology, Ryukoku University

1. はじめに

Ni 基フルホイスラー合金は超磁歪材料、熱電変換材料、磁気形状記憶材料、磁気冷凍材料等の有力な候補として国内外で精力的に研究されている物質である。その中で Ni-Mn-In 磁性形状記憶合金は以下に述べるように従来の磁性形状記憶合金に比べて特異な特性を持っている。すなわち、従来の磁性形状記憶合金においては、オーステナイト(A)相とマルテンサイト(M)相が共に単純なフェロ磁性を示すのに対し、Ni-Mn-In 合金の M 変態温度直下の磁性は常磁性を示す[1]。M 変態温度前後で大きな磁化の差が存在するために、Ni-Mn-In 合金の M 相で磁場を作用するとゼーマンエネルギーの利得によりメタ磁性転移すなわち磁場誘起逆マルテンサイト変態が出現する[2-4]。この現象は磁場の作用による形状記憶効果として関心を集めている。しかしながら、Ni-Mn-In 合金は非常にもろいので、展性に優れた Ni-Mn-In 合金の開発が渴望されている。本研究では展性を向上する目的で従来の Ni-Mn-In 合金に Cu を一部添加した合金を作製しその強磁場下磁気特性を調べた。

2. 試料作製と実験方法

$\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ ($0 \leq x \leq 0.06$) 合金は高純度元素を組成に従って秤量し、アルゴンガス雰囲気中でこれ

ら元素をアーク溶解して作製された。試料の均一性を良くするため反応物を 850°C で 3 日間熱処理し、その後原子の規則度を上げるため 600°C で 1 日間時効処理を行った。試料の評価は粉末 X 線法で行った。作製した全ての試料が単相であり、ホイスラー $L2_1$ 構造を持つことを確認した。磁化のデータは SQUID 磁束計にて集められた。強磁場下磁化測定は東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターに設置してある超伝導マグネットを用いて引き抜き法により行われた。

3. 実験結果

Fig.1 は $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ の初透磁率の温度変化を示す。高温から温度を減少させると、初透磁率は約 306 K で急激に上昇する。この初透磁率の急激な上昇は常磁性—強磁性転移に対応する。キュリー温度 T_C は 305.9 K と決定された。更に温度を減少すると初透磁率は約 280 K から急激に減少する。逆に温度を上昇すると約 282 K から初透磁率が急激に上昇する。温度下降及び上昇過程において温度ヒステリシスが現れるこの初透磁率の急激な変化はマルテンサイト変態に対応する。M 変態温度直下の磁性は常磁性である。更に温度を下降すると約 213 K から初透磁率は再び上昇する。これは自発磁化を持つ強磁性相の出現に対応し、M 相のキュリー温度 T_C' は 213.4 K と決定された。Fig. 1 にはマル

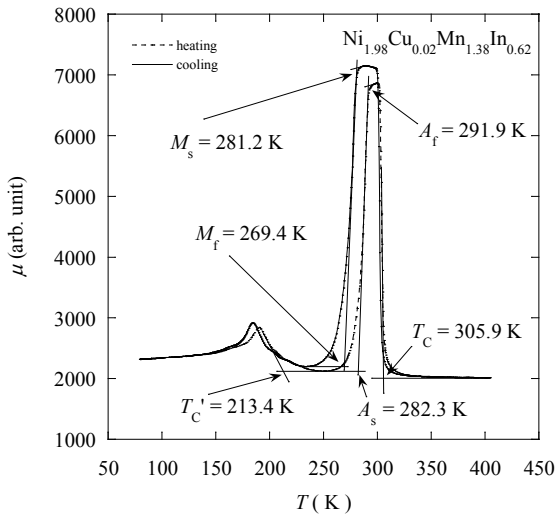


Fig. 1 Temperature dependence of the initial permeability μ for $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$

テンサイト変態開始及び終了温度 M_s , M_f 及び逆マルテンサイト変態開始及び終了温度 A_s , A_f の値が示されている。Fig. 2 は同試料の磁場を 1 kOe に固定した時の磁化対温度曲線である。この磁化対温度曲線に現れる異常は Fig. 1 の初透磁率対温度曲線に現れる異常によく対応している。同様の実験が $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ ($x = 0, 0.04, 0.06$) の試料についても行われた。これらの実験結果を基にして作成した $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) の状態図が Fig. 3 に示されている。図をみると明らかかなように、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ 合金の Ni を一部 Cu に置換してもキュリー温度 T_c , T_c' , 及びマルテンサイト開始温度 M_s はさほど変化していない。以前に我々は典型的強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa の Ni を一部 Cu で置換した系 $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MnGa}$ の状態図を作成した。 Ni_2MnGa の Ni を一部 Cu に置換すると M_s は急激に減少し、 $x \approx 0.1$ で M 相が消失した[5]。以上のように $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.82}$ と $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MnGa}$ の M_s の x 依存性は著しく異なるがその起因については現在不明である。

Fig.4 は $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ の 4.2 K, 220 K, 240 K における強磁場磁化曲線である。この試料の逆マルテンサイト変態開始温度 A_s は 282.3 K である。4.2 K においてはメタ転移は磁場の不足で出現していない。220 K, 240 K においてはメタ転移が観測され、転移後の磁化 M の値は約 100 emu/g である。 A_s 点に近い温度においては、数テスラの磁場でメタ転移が観測されると予想さ

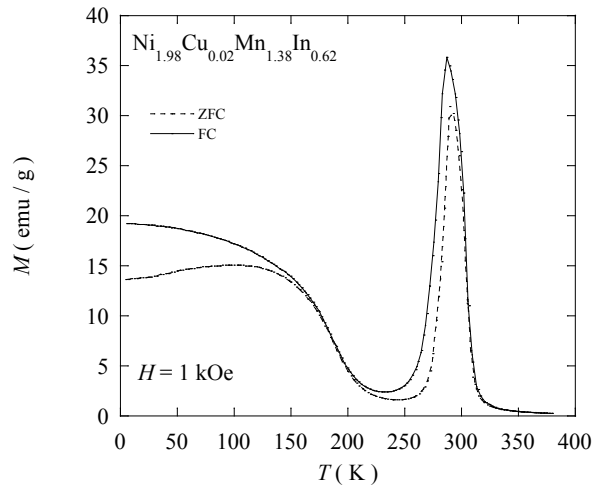


Fig. 2 Temperature dependence of the magnetization M at 1 kOe for $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$

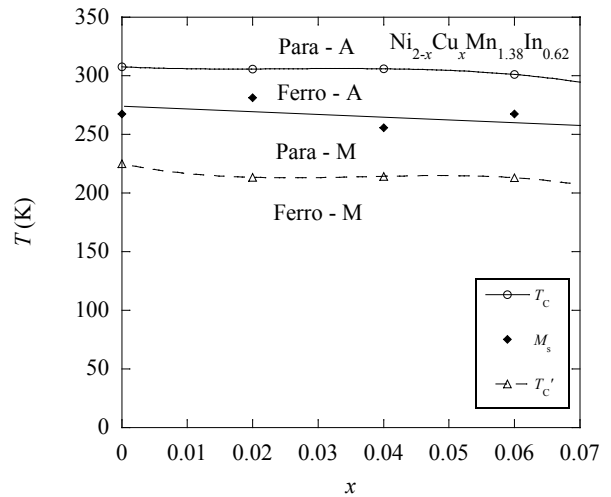


Fig. 3 Phase diagram of $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ ($0 \leq x \leq 0.06$). Para and Ferro indicate the paramagnetic and Ferromagnetic respectively. M and A mean the austenite state and martensite state respectively.

れる。100 emu/gの磁化は1分子あたり約 $4.7 \mu_B$ の磁気モーメントに相当する。化学量論的組成を持つ Ni_2MnIn の4.2 Kにおける1分子あたりの磁気モーメントは $4.4 \mu_B$ であるので、 $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ における余分なMn原子の磁気モーメントはA、Cサイトを占めるNi原子及びCサイトを占めるMn原子の磁気モーメントと強磁性的に結合していると推定される。Cu置換によりNi-Mn-In合金の展性は著しく向上したが、現在定量的測定を行っていないので本報告には展性特性を省略した。

4. まとめ

- 1) $\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$ ($0 \leq x \leq 0.06$) 強磁性形状記憶合金を作製し、その磁気状態図を作成した。
- 2) 上記合金の強磁場下磁化測定を行い、磁場誘起逆マルテンサイト変態を観測した。
- 3) 磁化測定の結果より、上記合金の磁性原子が全て強磁性的に結合していることが分かった。

参考文献

- [1] V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R. Y. Umestu, H. Morito and H. Miki, Phys. Rev. B 80 (2009) 144409
- [2] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, Nature 439 (2006) 957
- [3] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 192513
- [4] R. Y. Umestu, Y. Kusakari, T. Kanomata, K. Suga, Y. Sawai, K. Kindo, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 075003
- [5] T. Kanomata, T. Nozawa, D. Kikuchi, H. Nishihara, K. Koyama and K. Watanabe, Int. J. Appl. Electromag. Mech. 21 (2005) 151

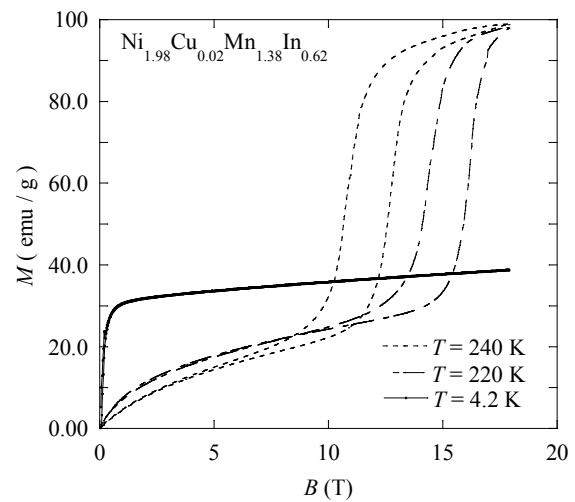


Fig. 4 Magnetization curves at 4.2 K, 220 K, 240 K, of $\text{Ni}_{1.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.38}\text{In}_{0.62}$