

# Ni-Mn 基合金の磁場誘起相変態とメタ磁性形状記憶効果

## Magnetic-Field Induced Phase Transformation and Metamagnetic Shape Memory Effect of Ni-Mn Base Alloys

東北大・多元研 大塚 誠, 東北大・金研 (現 鹿児島大・理工) 小山 佳一  
M. Ohtsuka<sup>1</sup> and K. Koyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

(Present address: Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University)

### 1. はじめに

Ni-Ti 系合金など従来の形状記憶合金では、温度変化に伴うマルテンサイト変態に起因した形状記憶効果を生じる。一方、強磁性形状記憶合金では、温度や応力に加え磁場によりマルテンサイト変態を誘起でき、それに伴う形状記憶効果を得ることができ[1]、高速応答や遠隔操作が可能なアクチュエータデバイスなどへの応用が期待される。

また、マルテンサイト相(M相)において高い結晶磁気異方性エネルギーを示す Ni<sub>2</sub>MnGa 合金では、磁場により M 相の双晶バリエーションの再配列が生じ、10%以上もの巨大磁場誘起ひずみ(双晶磁歪)が現れることが報告されている[2]。しかし、その発生応力は数 MPa 程度と小さく、高出力を得ることができない。そこで、高出力化には、磁場誘起マルテンサイト変態を利用することが有効であると考えられる。

近年、Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb) 系強磁性形状記憶合金では、強磁性オーステナイト相からフェリ磁性もしくは反強磁性(弱磁性)マルテンサイト相へと変態することが報告された[3]。このようにメタ磁性相転移と熱弾性型マルテンサイト変態の両方を兼ね備えた本系合金では、加熱による逆変態を利用した従来の形状記憶効果と同様に、磁場印加に伴うマルテンサイト逆変態を利用した形状記憶効果、すなわち『メタ磁性形状記憶効果』が期待される。

Co を添加した Ni-Mn-In 系合金バルク材では、Co 添加に伴いマルテンサイト変態温度( $M_s$ )は低下し、キュリー温度( $T_C$ )は大幅に上昇し、弱磁性 M 相から強磁性 A 相と変態する領域が高温側に広がることが報告されている[4]。また、弱磁性 M 相から強磁性 A 相への変態温度は、磁場印加に伴い低下することが報告されている[5]。

そこで、本研究では、磁気変態と構造相変態(マルテンサイト変態)を同時に起こす Ni-Mn 基メタ磁性形状記憶合金の一例として Co を添加した Ni-Mn-In 合金に注目し、本合金をスパッタ法により薄膜化し、得られた膜の構造と磁気特性に及ぼす Co 添加の影響について調査することを目的とした。

### 2. 実験方法

Co を添加した Ni-Mn-In 合金薄膜は、マグネロンスパッタ装置を用いて、基板温度を 323 K 一定(水冷状態)として、Ni<sub>45</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>15</sub> 合金と純 Co の 2 種類のターゲットを用いて、2 源同時スパッタ法によりポリビニルアルコール(PVA)基板上に約 1  $\mu\text{m}$  の膜厚まで作製された。合金ターゲットのスパッタ電力は 200 W (RF) 一定とし、Co ターゲットにおいては 0 ~ 20 W (DC) と変化させた。得られたスパッタ膜を基板から剥離した後、1173 K で 3.6 ks 間の熱処理を施した。

スパッタ膜の組成分析には ICP 発光分光分析装置を、構造解析には X 線回折装置(XRD)を、磁化測定には SQUID 磁化測定装置を用いた。

### 3. 実験結果

#### 3-1. Co 添加 Ni-Mn-In 系合金スパッタ膜の組成

得られたスパッタ膜の組成を Table 1 に示す。また、Ni-Mn-In 合金膜の Co 添加量に及ぼす Co ターゲットに対するスパッタ電力の影響を Fig. 1 に示す。Co 添加量はスパッタ電力に比例して単調に増加することがわかる。以後、得られたスパッタ膜を、それぞれの Co 添加量 ( $x \text{ mol\%Co}$ ) を用いて  $x\text{Co}$  と表す。

#### 3-2. Co 添加 Ni-Mn-In 系合金スパッタ膜の結晶構造

1173 K で熱処理を施した Co 添加 Ni-Mn-In スパッタ

Table 1 Composition of the Co-added Ni-Mn-In films

Sample	$W_{\text{RF}}/W$ (for Ni <sub>45</sub> Mn <sub>40</sub> In <sub>15</sub> )	$W_{\text{DC}}/W$ (for Co)	Composition of films			
			mol%Ni	mol%Mn	mol%In	mol%Co
0Co	200	0	48.1	39.3	12.6	0
2Co	200	5	46.4	38.8	12.8	2.0
4Co	200	10	45.6	37.7	12.5	4.2
6Co	200	15	44.3	37.6	12.1	6.0
8Co	200	20	43.3	36.4	11.9	8.4

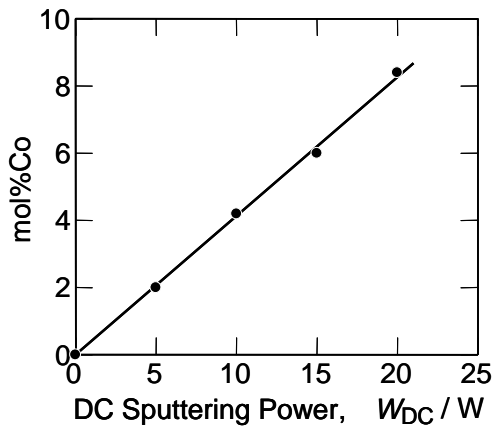


Fig. 1 Cobalt content in the Ni-Mn-Ga films against DC sputtering power for cobalt metal target.

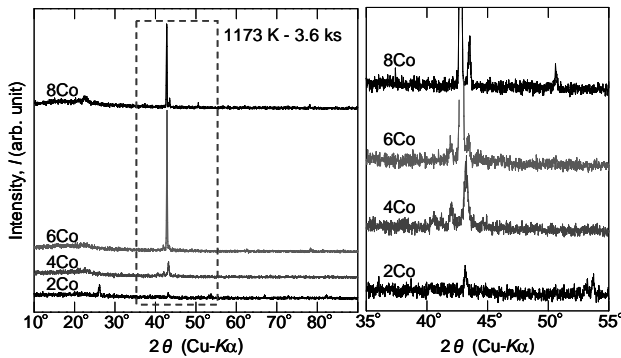


Fig. 2 Effect of Co addition on the XRD profiles of Ni-Mn-In films.

膜の室温におけるX線回折図形をFig. 2に示す。また、右図は、回折ピーク強度を拡大したものを表す。2Co, 4Co 膜では、長周期構造を有する M 相からの回折ピークのみが確認された。一方、6Co, 8Co 膜では、43°付近に現れる Heusler 構造を有する A 相からの回折ピークが強くなり、長周期構造を有する M 相からの回折ピークはわずかに確認された。そこで、Co 添加量の増大に伴い Ni-Mn-In 膜の  $M_s$  は低下することがわかる。

### 3-3. Ni-Mn-In 系合金スパッタ膜の磁気特性

熱処理を施した Co 添加 Ni-Mn-In スパッタ膜について超伝導磁束量子干渉計 (SQUID) を用いて磁化測定を行った。各 Co 添加量を有する Ni-Mn-In 膜の熱磁化曲線を Fig. 3 に示す。Co 添加量の増大に伴い  $T_C$  は上昇することがわかる。また、6Co, 8Co 膜では、典型的な強磁性体の挙動を示した。一方、2Co, 4Co 膜では、M 相の磁化は非常に小さく、マルテンサイト変態に起因して大きな磁化の変化が現れた。しかし、2Co 膜では、マルテンサイト変態温度が  $T_C$  に近いので、マルテンサイト変態に伴う磁化の変化が小さくなったと考えられる。

熱処理を施した 2Co 膜の熱磁化曲線に及ぼす外部

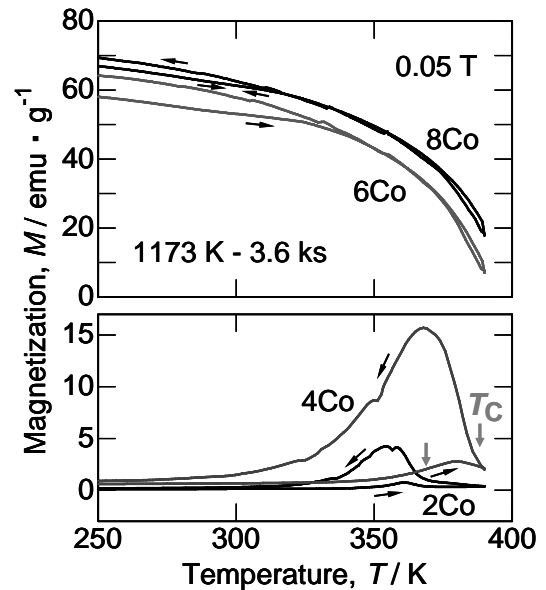


Fig. 3 Effect of Co addition on the thermomagnetic curves of the Ni-Mn-In films under magnetic field of 0.05 T.

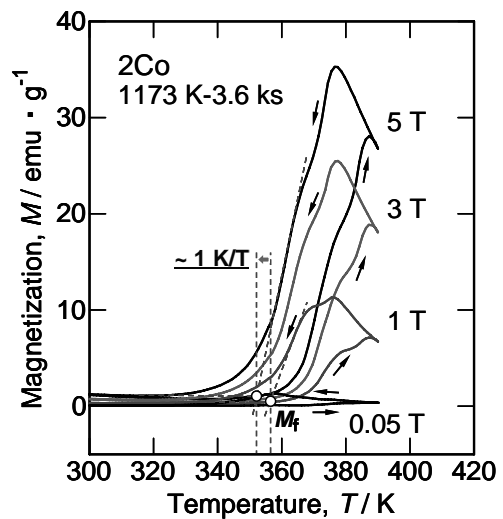


Fig. 4 Effect of magnetic field on the thermomagnetic curves of the 2Co film.

磁場の影響を Fig. 4 に示す。磁場の上昇に伴い A 相の磁化は増大し、マルテンサイト変態に伴う磁化の変化が顕著となり、M 相と A 相との間に大きな磁化の差が確認される。また、5 T の磁場印加に伴い、マルテンサイト変態温度は 5 K 程度低下し、A 相が安定化されることがわかる。そこで、磁場の印加に伴いマルテンサイト逆変態が誘起され、A 相が安定化されることがわかる。しかし、スパッタ膜で現れた磁場印加に伴う変態温度の低下は、これまでに報告された  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  バルク材の結果[5]と類似した傾向を示すものの、その変化量は小

さかった。

### 3-4. Co 添加 Ni-Mn-In 系合金スパッタ膜の温度変化に伴う結晶構造変化に及ぼす外部磁場の影響

熱処理を施した 2Co 膜について、加熱試料ホルダーを有した強磁場 XRD 装置 (HF-XRD) を用いて、磁場 0 および 5 T における加熱・冷却に伴う結晶構造の変化を評価した。各磁場下において室温から 473 K に加熱した後、室温まで冷却した時の温度変化に伴う XRD 図形変化をそれぞれ Figs. 5, 6 に示す。いずれの磁場においても室温では 53.1° および 53.7° 付近に低温相であるマルテンサイト構造に起因する回折ピークが確認され、加熱に伴いこれらの回折ピーク強度は減少し、53° 付近に現れる Heusler 構造に起因すると考えられる回折ピーク強度が増大し、マルテンサイト逆変態が確認された。一方、冷却に伴い Heusler 構造に起因する回折ピーク強度は減少し、マルテンサイト構造に起因する回折ピークへと変化し、マルテンサイト逆変態が確認された。また、加熱・冷却に伴うマルテンサイト逆変態温度は、四角で囲んだ温度付近にあり、5 T の磁場印加に伴いマルテンサイト逆変態温度は低下し、A 相が安定化されることが確認された。

## 4. まとめ

本研究で得られた結果は、以下の通りである。

- (1) 同時スパッタ法で作製された Co 添加 Ni-Mn-In 膜の Co 組成は、Co ターゲットに対するスパッタ電力に比例し、0 ~ 8.4 mol% と変化した。

- (2) 6Co, 8Co 膜では Heusler 構造を有する A 相からの回折ピークが主に現れ、2Co, 4Co 膜では長周期構造を有する M 相からの回折ピークのみが確認された。
- (3) Co 添加量の増大に伴い、マルテンサイト逆変態温度は低下し、キュリー温度は上昇した。
- (4) M 相の磁化は非常に小さく、A 相で大きくなり、マルテンサイト逆変態に伴う大きな磁化の差が現れた。(弱磁性 M 相 ⇒ 強磁性 A 相)
- (5) 磁場印加に伴いマルテンサイト逆変態が誘起され、A 相が安定化した。また、磁場印加に伴いマルテンサイト逆変態温度は約 1 K/T 低下した。

## 謝辞

本研究遂行するにあたりご指導とご助言を賜りました東北大学 多元物質科学研究所の貝沼亮介教授に深く感謝申し上げるとともに、磁化測定に協力いただいた貝沼研究室の梅津理恵助教、強磁場・高温 X 線回折測定に協力いただいた東北大学 金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター 渡辺研究室の三井好古氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] A. V. Vasil'ev *et al.*: Phys. Uspekhi **46** (2003) 559.
- [2] A. Sozinov *et al.*: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1746.
- [3] Y. Sutou *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4358.
- [4] W. Ito *et al.*, Metall. Mater. Trans. A, **38** (2007), 759.
- [5] R. Kainuma *et al.*, Nature, **439** (2006), 957.

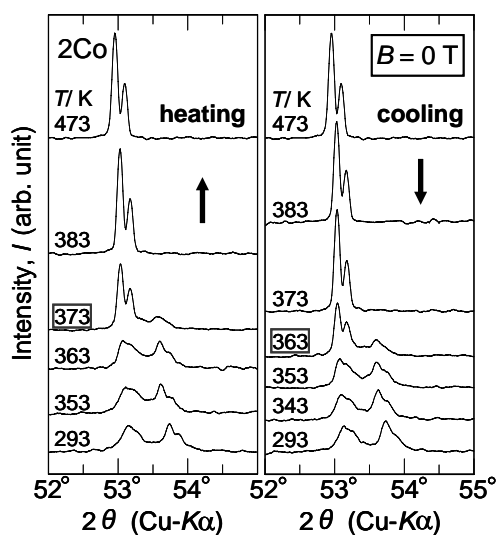


Fig. 5 Change in the XRD profiles of 2Co film at 0 T during cooling and heating.

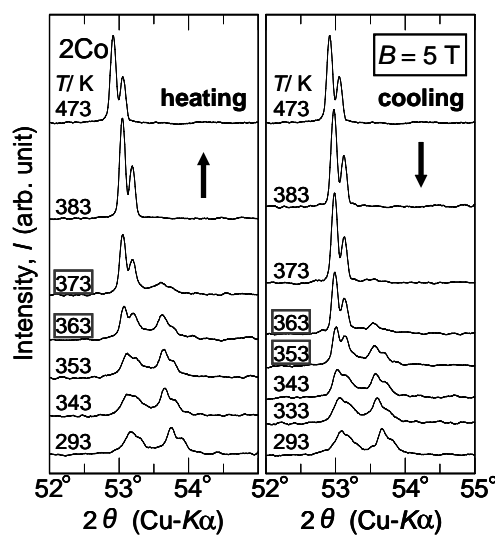


Fig. 6 Change in the XRD profiles of 2Co film at 5 T during cooling and heating.