

形状記憶合金の強磁場磁性と機能性の研究

Magnetism of shape memory alloys in high magnetic fields

秋田大・工学資源 左近拓男, 長塩仁志, 佐々木謙太, 煤賀聖史

東北学院大・工 遠藤慶太, 鹿又 武

東北大・金研 野尻浩之

T. Sakon¹, H. Nagashio¹, K. Sasaki¹, S. Susuga¹, K. Endo², T. Kanomata² and H. Nojiri²

¹ Graduated School of Engineering and Environmental Science, 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 $\text{Ni}_2\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}$ 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 330K (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

図 1 は $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ (Cu0.25) の透磁率、図 2 は線膨張率の実験結果である。X 線回折実験から、高温側が $L2_1$ オーステナイト相 (A 相)、低温側が 14M マルテンサイト相 (M 相) であることが分かっている[3]。オーステナイト相から温度を下げていくと、透磁率は次第に上昇する。A 相では常磁性的、M 相では強磁性的である。線膨張率の測定では 320 K 以下で急激な収縮が見られる。後述の $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{23}$ (Ga23) でもマルテンサイト転移温度 T_M で 0.25 % の収縮が見られ、X 線回折実験から求められた格子定数や格子型から収縮率を求めた値とほぼ一致したことや、多結晶であるのでバルクとしては等方的な収縮をすることから、Cu0.25 の T_M での収縮は妥当なものと考えられる。また、図 1 と図 2 を見比べると、Cu0.25 は磁気転移温度と構造相転移温度がほぼ一致していることが分かる。

図 3 は定常磁場中の Cu0.25 の線膨張率である。 T_M と、逆マルテンサイト転移温度 T_R は磁場が上昇するにつれて高温側にシフトしていくことが見てとれる。 T_M の変化率 dT_M/dB は、1.1 K/T である。このことは強磁場中では強磁性相が安定化することを示している。

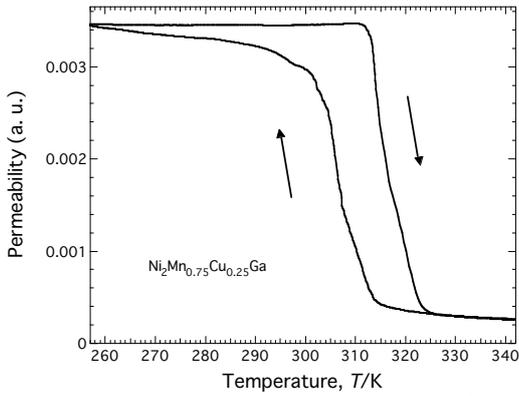


図1 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の透磁率

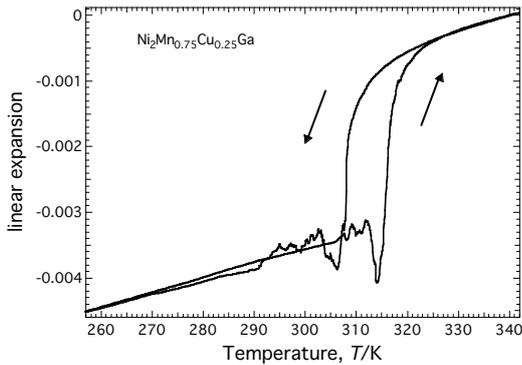


図2 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の線膨張率。
340 K のときの長さを基準とした。

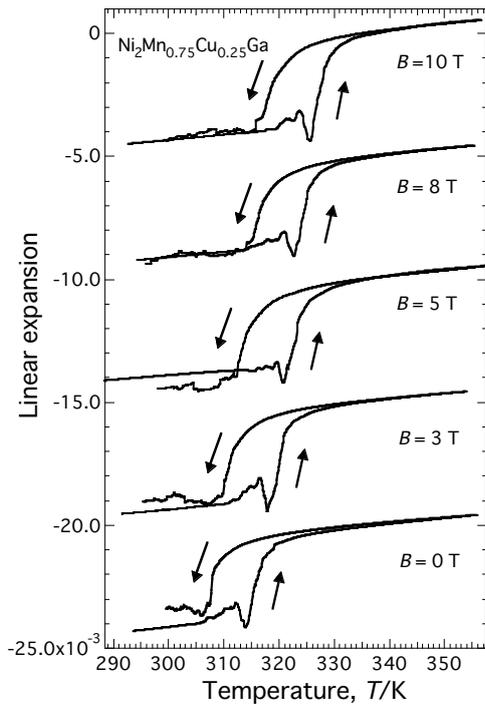


図3 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の磁場中線膨張。
各転移の中点を構造相転移温度 T_M 、 T_R とする。

零磁場でも磁場中でも T_M や T_R の直下の温度で細かな伸縮が観測された。これは構造相転移に伴う

格子のなんらかの再配列現象と考えられるが、詳細は不明である。他の Ni_2MnGa 系でも観測されている[4]。

図4 に低磁場での、図5 に強磁場での $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の磁化曲線を示した。図4では289 K から 303 K で、0.2 T 以下の磁場で磁化が直線的に増加している。他の Ni_2MnGa 系での中性子散乱実験の観測から、Mn モーメントは $3.8\text{--}4.2\mu_B/\text{Mn}$ であり、Ni モーメントは $0.2\mu_B/\text{Ni}$ と小さい[5]。双極子相互作用のみで大概に考えると Mn モーメントは強磁性相互作用が強いと考え

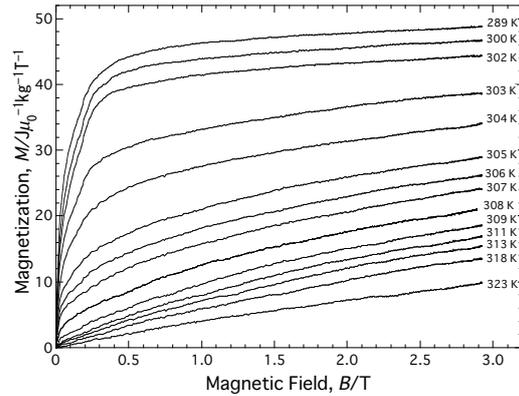


図4 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の磁化曲線。

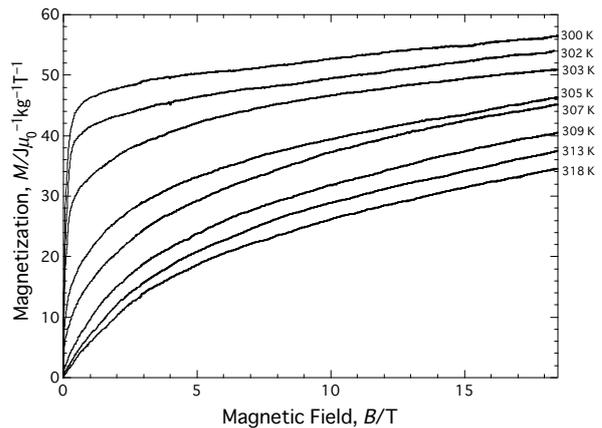


図5 強磁場中の $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の磁化曲線。

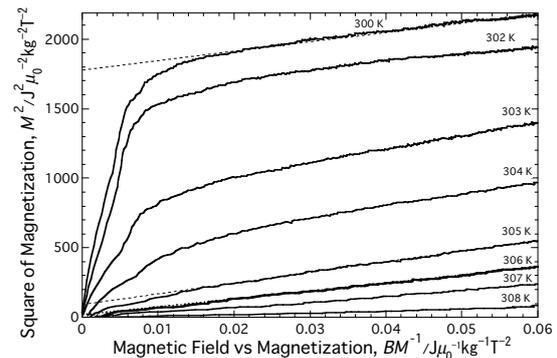


図6 Arrott plot M^2 vs B/M .

られるので、磁化曲線も零磁場から直線的に増加するであろうが、Niのほうは双極子相互作用がMnに比べて小さいため、すぐには磁化が増大せず、ある程度傾きをもって増加していると考えられる。

強磁性転移温度 T_c を見積もるために、Arrott plotを試みたのが図6である。高磁場からの外挿直線が0を切る温度から $T_c = 307$ Kとなる。図3の熱膨張の実験からの構造相転移温度 T_M は308 Kなのでそれとほぼ一致している。また、Arrott plotではたとえば T_c より僅かに低い温度の303 Kで、メタ磁性転移のような形も現れている。

以上のように $Ni_{52}Mn_{12.5}Cu_{0.25}Ga$ は308 Kでマルテンサイト相転移を起こし、さらにほぼ同じ温度で強磁性転移を起こすことが確認された。高温側が常磁性オーステナイト相 (Para-A)、低温側が強磁性マルテンサイト相 (Ferro-M) である。

磁気相転移が構造相転移に及ぼす影響を考察するために、強磁性マルテンサイト合金である $Ni_{52}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{23}$ と磁化測定を行なった。この合金は菊池らによって、284 Kでマルテンサイト相転移を起こすことが観測された[2]。線膨張の結果を図7に示した。零磁場において310 Kから温度を下げていくと284 Kを中心に急激な収縮が起こっている。 T_M の直上の温度でピーク(山)が見られるが、これは $Ni_{52}Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga$ の線膨張の説明の際も指摘したように他のホイスラー合金でも見られる現象である[4]。

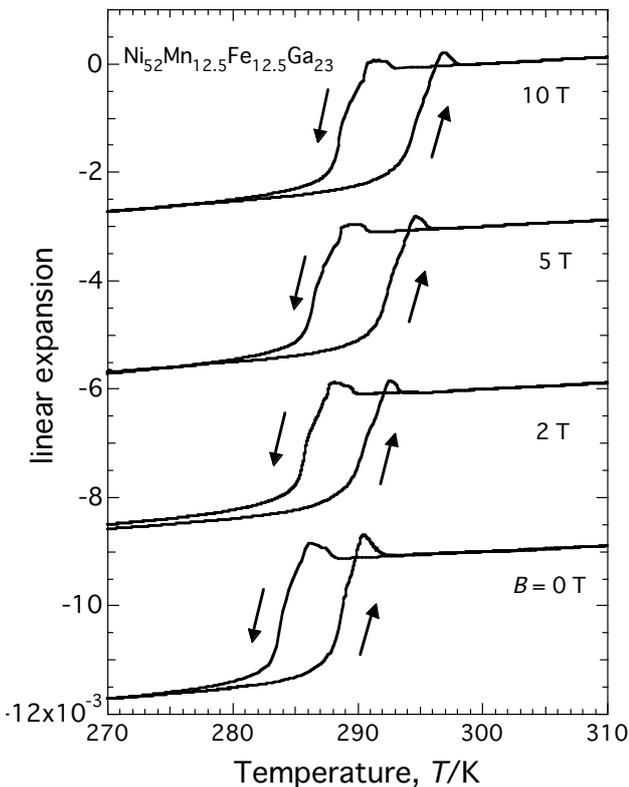


図7 $Ni_{52}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{23}$ の磁場中線膨張。

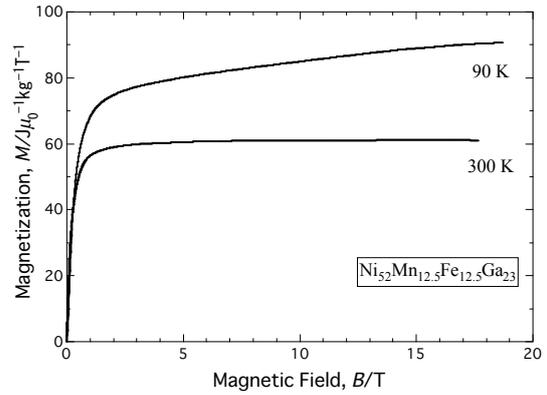


図8 $Ni_{52}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{23}$ の磁化曲線。

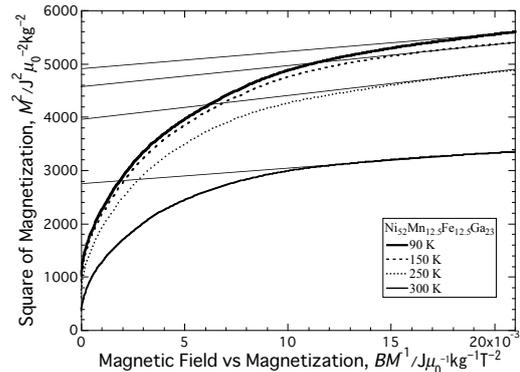


図9 $Ni_{52}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{23}$ のアロット・プロット。

昇温時には289 Kを中心に急激な膨張が観測され、これは逆マルテンサイト転移 T_R に相当する現象である。

磁場を上げていくと、 T_M , T_R ともにほぼ磁場に比例して上昇する。上昇率は、 $dT_M/dB = 0.50$ K/Tである。この値は $Ni_{52}Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga$ よりも小さな値である。

図8にパルス磁場中での磁化曲線を示す。 T_M 以下の温度90 Kでは、磁化は2 T付近までの磁場で上昇の後もほぼ直線的に増加している。対してオーステナイト相の300 Kでは、磁化は2 T以上でほぼ一定である。マルテンサイト相とオーステナイト相では磁性が異なることが予想される。

すなわち、 T_M 以上のオーステナイト相では局在的強磁性であり、 T_M 以下のマルテンサイト相では遍歴的強磁性であると考えられる。図9に示したアロット・プロットより、破線で示した各温度での零磁場での磁化の大きさを比較すると、 T_M 以下で70~63 J/(μ_0 kg)、 T_M 以上では53 J/(μ_0 kg)である。磁気モーメントの減少の原因としては、構造相転移によりバンドの形状が変化したためと考えられる。今後、バンドと磁性の関連を探る必要がある。

表1 ホイスラー合金の磁化と T_M の関係。

| sample | M_M (J/μ_0 \cdot kgT) | M_A (J/μ_0 \cdot kgT) | $(M_M-M_A)/M_M$ | dT_M/dB (K/T) |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Ni ₂ MnGa | 90 180 K [6] | 80 220 K [6] | 0.11 | 0.20 [7] 0.40± 0.25 [8] |
| Ni _{2.19} Mn _{0.81} Ga | 5.3 (a.u.) [9] | 0 (a.u.) [9] | 1.0 | 1.5[9] 1.0[10] 0.8± 0.25[8] |
| Ni ₅₂ Mn _{12.5} Fe _{12.5} Ga ₂₃ | 63.1 250 K | 52.7 300 K | 0.16 | 0.5 |
| Ni ₂ Mn _{0.75} Cu _{0.25} Ga | 42.4 300 K | 0 307 K | 1.0 | 1.2 |

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。Ni₂MnGaとNi₅₂Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga₂₃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、Ni_{2.19}Mn_{0.81}GaとNi₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}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、また格子と磁性が相関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。

最後に、Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga 磁氣的機能性について述べる。

図4および図5の磁化曲線から、磁気エントロピーの変化量 ΔS を求め評価する。ただし、 ΔS はマクスウェルの関係式から、

$$\Delta S = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{dM}{dT} \right)_B dB \quad (1)$$

である。ただし、 B_i, B_f は開始磁場、終了磁場を表わす。 $\Delta B = B_f - B_i = 5$ Tのときの磁気エントロピー変化は、 $\Delta S = -40$ J/(kg \cdot K)であり、この大きな磁気エントロピー変化を利用すれば磁気冷却材料としても有望であると考えられる。

4. 結論

Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}GaとNi₅₂Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga₂₃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、両者とも 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、Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga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

Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}Gaは $dT_M/dB=1.2$ 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Ni₅₂Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga₂₃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と、東北大学ナノテク融合技術支援センターのご協力を頂いた。

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] D. Kikuchi, private communication.
- [4] A. N. Vasil'ev *et al.*: Int. J. Appl. Electromag. Mechanics **12** (2005) 35.
- [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.