

# メタ磁性機能材料開発のための強磁場中磁化過程と巨大物性変化

## Investigation of huge change in physical properties and magnetization process under high-fields for development of functionality in metamagnetic materials

梅津理恵<sup>1</sup>, 許 晶<sup>2</sup>, 伊東 航<sup>2</sup>, 藤田麻哉<sup>2</sup>, 貝沼亮介<sup>2</sup>, 高橋弘紀<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>東北大・金研, <sup>2</sup>東北大・工

R.Y. Umetsu<sup>1</sup>, X. Xu<sup>2</sup>, W. Ito<sup>2</sup>, A. Fujita<sup>2</sup>, R. Kainuma<sup>2</sup> and K. Takahashi<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University

### 1. はじめに

Ni-Mn-*X* (*X* = In, Sn and Sb) 系ホイスラー合金が強磁性母相から弱磁性マルテンサイト相へ熱弾性型マルテンサイト変態を示すことが見出され[1]、特に、Ni-Mn-In 合金、ならびに Niの一部をCoで置換した Ni-Co-Mn-In 合金については、磁場印加により母相の強磁性状態が安定化されてマルテンサイト変態温度( $T_{Ms}$ )が低下し、マルテンサイト相より母相への逆変態開始温度( $T_{As}$ )以下の温度にて磁場誘起逆マルテンサイト変態 (広義のメタ磁性相転移) が生じることが示された [2]。同様の磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴う磁化挙動は Ni-Co-Mn-Sn, Ni-Co-Mn-Sb, Ni-Co-Mn-Ga, Ni-Co-Mn-Al 合金等でも報告され[3-6]、盛んに研究がなされている。

近年、我々の研究グループでは、磁場印加に伴い $T_{Ms}$ が低下し、さらに強い磁場中では $T_{Ms}$ がある温度を境に低下しなくなり、マルテンサイト変態が進行しない状態 (カイネティックアレスト) になることを見出した[7]。その温度 (カイネティックアレスト温度,  $T_{KA}$ ) は合金および組成によっても異なり、その起源は明らかにされていない。この $T_{KA}$ を支配する要因を調べるためには、様々な合金系においてカイネティックアレスト現象を調べるのが重要である。

本研究ではNi-Co-Mn-Sb合金に着目し、強磁場中磁化測定を行うことで磁場誘起逆マルテンサイト変態平衡磁場の温度依存性を調べた。

### 2. 実験方法

$Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sb_{11}$ 多結晶試料はアルゴンガス雰囲気中アーク溶解法により作製した。得られた試料を石英管に真空封入し、1173 K にて24 時間溶体化熱処理を施したあと氷水中にクエンチした。磁化測定はQuantum Design 社製SQUID磁力計、ならびに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内の超伝導マグネット18T-SMを用いた引き抜き法により行った。

### 3. 実験結果

図1 は  $Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sn_{11}$  合金の0.05, 1, 3, 5 Tの磁場中における熱磁化曲線を示す。0.05 T の熱磁化

曲線から、この試料のマルテンサイト逆変態終了温度( $T_{Af}$ )が約 238 K であることが判る。なお、5 T の磁場印加により  $T_{Af}$  は 219 K まで約 20 K 低下した。

クラシウス-クラペイロンの関係式 (1) より、マルテンサイト変態に伴う変態エントロピー量  $\Delta S$  は印加した磁場 ( $\Delta H$ ) とマルテンサイト変態温度のシフト量  $\Delta T$  より(2)式で与えられる。

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (1)$$

$$\Delta S \approx - \left( \frac{\Delta M}{\Delta T} \right) \Delta H, \quad (2)$$

この関係式(2)より  $Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sn_{11}$  マルテンサイト変態に伴う  $\Delta S$  は約 15.8 J/K·kg と求められ、DSC 測定から得た変態エントロピー量、約 15.2 J/K·kg とよく対応する。

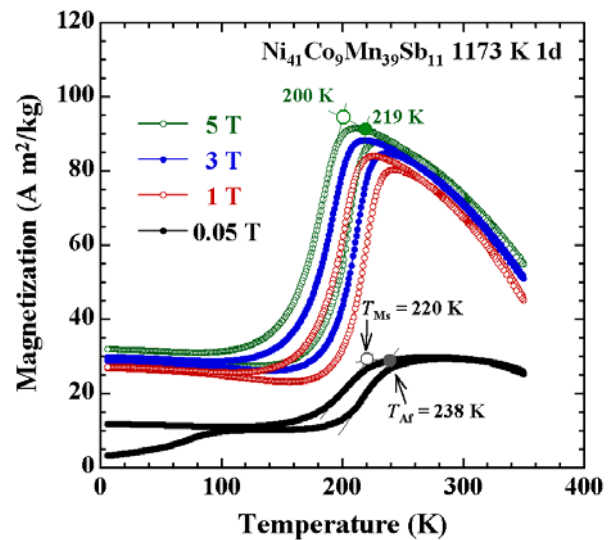


Fig. 1 Thermomagnetization ( $M$ - $T$ ) curves of the  $Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sb_{11}$  alloy in the magnetic fields of 0.05, 1, 3 and 5 T. Closed and open symbols mean revers transformation finishing temperature,  $T_{Af}$  and martensitic transformation starting temperature,  $T_{Ms}$ , respectively.

図 2 は種々の温度にて測定を行った  $Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sn_{11}$  合金の磁化曲線を示す。それぞれの

磁化曲線において磁場誘起逆変態に伴う磁化の大きな変化が観測される。逆変態終了磁場  $H_{Af}$ 、ならびにマルテンサイト変態開始磁場  $H_{Ms}$  を図中の●、○でそれぞれ示す。200 K から 150 K の温度領域では温度低下にともない変態磁場が増大していることが判る。150 K においては、18 T の磁場中では逆変態が完了しておらず、逆変態終了磁場は 18 T 以上であることが推察される。170 K の磁化曲線において、18 T における磁化の大きさは約  $103.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$  であり、約  $4.75 \mu_B/\text{f.u.}$  に相当する。これは、理論計算より報告されている  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  の飽和磁化の値、約  $3.95 \mu_B/\text{f.u.}$  よりも大きな値であり[8]、Mn 置換量が増加するにつれて母相強磁性相の磁化の値が増加していることが示唆される。

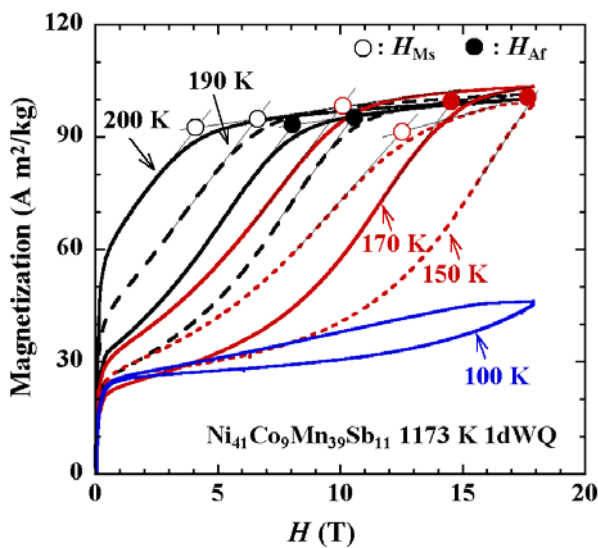


Fig. 2 Magnetization ( $M$ - $H$ ) curves measured at several temperatures of the  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{39}\text{Sb}_{11}$  alloy. Closed and open symbols mean revers transformation finishing magnetic field,  $H_{Af}$  and martensitic transformation starting magnetic field,  $H_{Ms}$ , respectively.

図2 より得られる磁場誘起逆変態終了磁場  $H_{Af}$ 、マルテンサイト変態開始磁場  $H_{Ms}$ 、および変態平衡磁場  $H_0 (= (H_{Af} + H_{Ms})/2)$  の温度依存性を図3に示す。なお、図1の熱磁化曲線より得られる  $T_{Af}$ 、 $T_{Ms}$ 、および変態平衡温度  $T_0 (= (T_{Af} + T_{Ms})/2)$  も合わせて図中に示す。 $H_0$ 、および  $T_0$  は温度低下につれて上昇するが、 $\text{Ni-Co-Mn-In}$ 、 $\text{Ni-Co-Mn-Sn}$  等で観測されるような  $dH_0/dT = \text{一定}$  の傾向は本実験では見られなかった。クラシウス-クラペイロンの関係式より、 $\Delta M$  がほぼ一定であると仮定するならば、 $\Delta S$  は  $dH_0/dT$  と比例の関係にあり、 $\Delta S$  がほぼ零に近づく温度、つまりは  $dH_0/dT = \text{一定}$  となる温度はカイネティックアレスト温度 ( $T_{KA}$ ) と定義されている。 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  の  $T_{KA}$  は約 150 K と報告されており[7]、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{39}\text{Sb}_{11}$  の  $T_{KA}$  は少なくとも  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  よりは低いと考えられる。

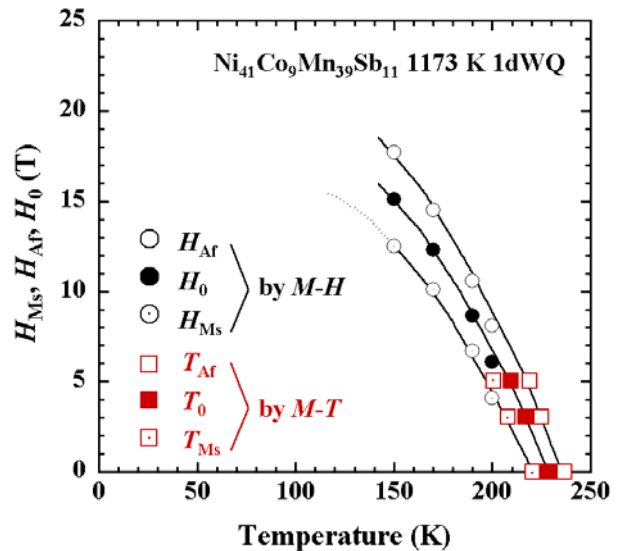


Fig. 3 Temperature dependence of the equilibrium magnetic field  $H_0$  obtained by the  $M$ - $H$  curves for the  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{39}\text{Sb}_{11}$  alloy.  $H_0$  is defined as  $H_0 = (H_{Af} + H_{Ms})/2$ , and the equilibrium temperature,  $T_0$  is defined as  $T_0 = (T_{Af} + T_{Ms})/2$ .

#### 参考文献

- [1] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 4358.
- [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] S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu, Z.H. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang and X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 242501.
- [5] S.Y. Yu, Z.X. Cao, L. Ma, G.D. Liu, J.L. Chen, G.H. Wu, B. Zhang and X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 102507.
- [6] X. Xu, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Koyama, R. Kainuma and K. Ishida, *Mater. Trans.*, **51** (2010) 469.
- [7] W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, and R. Kainuma, K. Koyama Kazuo Watanabe A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 021908.
- [8] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii and P. Bruno, *J. Magn. Magn. Mater.*, **29-291** (2005) 385.