

# 強磁性形状記憶合金スパッタ膜における磁気構造相変態の評価

## Magnetostructural Phase Transitions of Ferromagnetic Shape Memory Alloy Sputtered Films

東北大・多元研 大塚 誠, 東北大・金研 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

### 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る[1]。

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  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  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、M 相の結晶磁気異方性エネルギーを駆動力とする双晶磁歪では、数 MPa 程度の応力しか発生せず、高出力を得ることができない。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。

そこで、本研究グループでは、強磁性形状記憶合金の一例として Ni-Mn-Ga 合金スパッタ膜の磁場誘起マルテンサイト変態について研究を行い、均質化熱処理後に拘束時効処理を施した Ni-Mn-Ga スパッタ膜において、温度だけでなく磁場により形状記憶効果が発現することを報告している[3-6]。温度を冷却過程のマルテンサイト変態温度近傍に保持して、磁場を 0 ~ 5 T まで印加-除去した結果、磁場印加に伴い大きな形状変化が現れ、磁場除去においても形状が変化し、磁場誘起 2 方向形状記憶効果が確認された[6]。しかし、磁場誘起形状記憶効果には 5 T 程度の大きな磁場変化が必要であり、実用化には『低磁場』で動作する強磁性形状記憶合金を開発する必要がある。

最近、In, Sn, Sb を有する Ni-Mn 基強磁性形状記憶合金において、弱磁性 (フェリ磁性もしくは反強磁性) M 相から強磁性のオーステナイト相 (A 相) へと変態することが報告されている[7]。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具備した本系合金では、Fig. 1 の模式図に示すように、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。実際に Ni-Mn-In 合金バルク材において、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、1 T 当たり約 7 K 低下することが報告されている[8]。

そこで、本研究では、メタ磁性形状記憶合金の一例として Ni-Mn-In 合金をスパッタ法により薄膜化し、その磁気特性を調査することを目的とした。

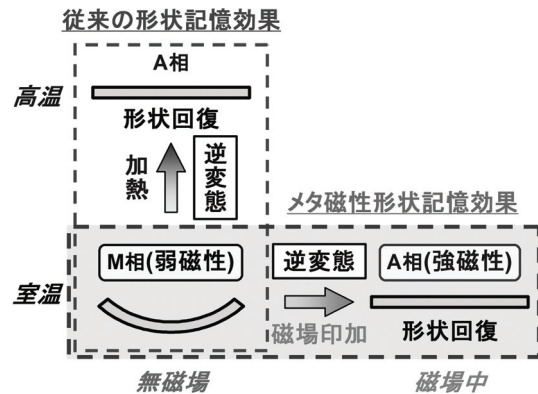


Fig. 1 Metamagnetic shape memory effect.

### 2. 実験方法

Ni-Mn-In 合金薄膜は高周波マグネト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、50 あるいは 200 W のスパッタ電力で  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{15}$  合金ターゲットをスパッタすることにより、ポリビニルアルコール (PVA) あるいはアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 基板上に約 1  $\mu\text{m}$  の膜厚まで作製された。

PVA 基板上に作製されたスパッタ膜は基板から剥離した後、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上のものは基板と一緒に、 $2 \times 10^{-4}$  Pa 程度の真空度において熱処理を施し、室温まで炉冷した。熱処理条件は、保持時間を 3.6 ks 間一定として熱処理温度を 873 ~ 1173 K と変化させた。

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. 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、その価電子濃度 ( $e/a$ ) と共に Table 1 に示す。得られたスパッタ膜の  $e/a$  は 7.8 近傍であり、スパッタ電力の増大に伴い増加していることがわかる。

Table 1 Composition of the Ni-Mn-In films.

Target composition	$W_{\text{RF}}/W$	Film composition	$e/a$
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{In}_{15}$	50	$\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{42.9}\text{In}_{11.9}$	7.86
	200	$\text{Ni}_{48.3}\text{Mn}_{39.5}\text{In}_{12.2}$	7.94

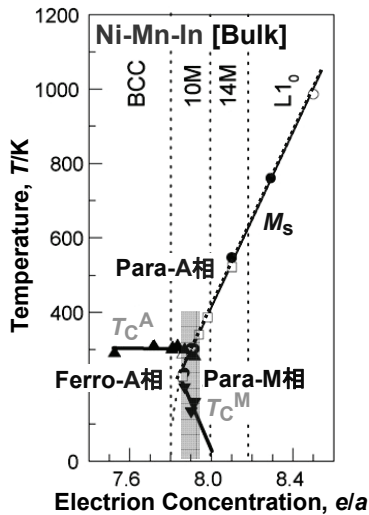


Fig. 2 The structural and magnetic transition temperatures as a function of the valence electron concentration ( $e/a$ ) for Ni-Mn-In bulk alloy (symbol ‘ $\square$ ’ stands for the premartensitic transition temperatures,  $T_1$ ). Vertical lines separate (approximately) the regions of the different crystallographic structures.

Moya らによって報告された Ni-Mn-In 合金バルク材のマルテンサイト変態温度およびキュリー温度と  $e/a$  の関係を Fig. 2 に示す[9]. これより  $e/a$  の増大に伴いマルテンサイト変態温度は上昇し, M 相が安定化することがわかる. また, 本研究で得られたスパッタ膜の  $e/a$  は 7.86 ~ 7.94 の範囲にあり, 常磁性の M 相から強磁性の A 相に変態することが期待される.

### 3-2. Ni-Mn-In 系合金スパッタ膜の結晶構造

各温度において熱処理を施した  $\text{Ni}_{45.0}\text{Mn}_{42.7}\text{In}_{12.3}$  スパッタ膜の室温における X 線回折図形を Fig. 3 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. 成膜したままでは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板からのみの回折ピークが確認され, 結晶質構造を示す回折ピークは見られない. 一方, 熱処理膜では結晶質構造を示す回折ピークが現れ, 873 ~ 973 K では,  $43^\circ$  付近に現れる Heusler 構造を有する A 相からの回折ピークが主であり, 長周期構造を有する M 相からの回折ピークもわずかに確認された. また, 1073 K 以上では, A 相からの回折ピークは弱くなり, 長周期構造を有する M 相からの回折ピークが主に確認された. そこで, 熱処理温度の上昇に伴い, マルテンサイト変態温度が上昇したことがわかる.

$e/a$  の大きな  $\text{Ni}_{48.1}\text{Mn}_{39.3}\text{In}_{12.6}$  スパッタ膜でも, 873 ~ 973 K の熱処理に伴い, Heusler 構造を有する A 相からの回折ピークが主に現れ, 長周期構造を有する M 相からの回折ピークもわずかに確認された (Fig. 4). また, 1073 K 以上では, A 相からの回折ピークは見られず, 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.

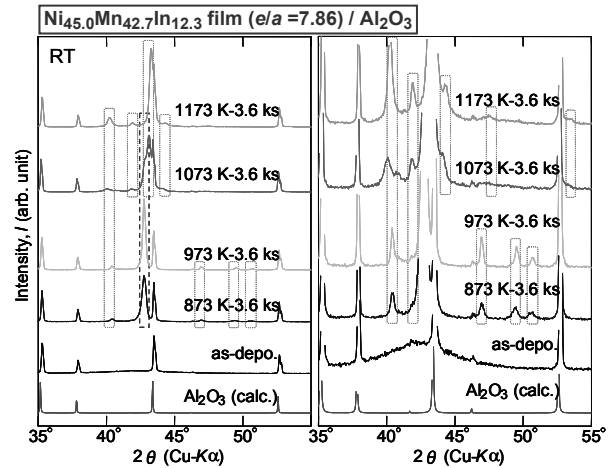


Fig. 3 Effect of heat treatment temperature on the XRD profiles of Ni-Mn-In films deposited at 50 W on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate.

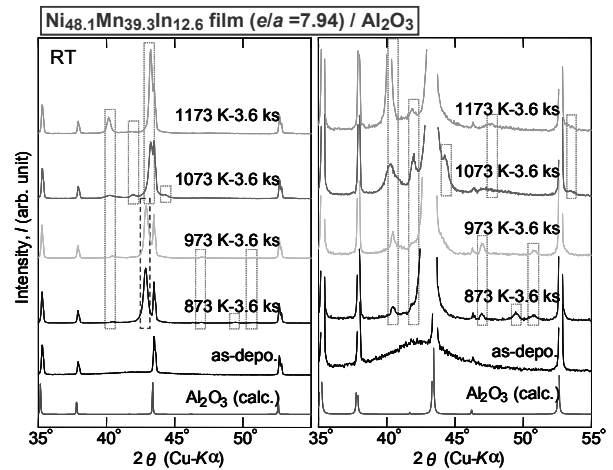


Fig. 4 Effect of heat treatment temperature on the XRD profiles of Ni-Mn-In films deposited at 200 W on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate.

そこで,  $e/a$  の増大に伴い, マルテンサイト変態温度が上昇したことがわかる.

### 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. 各温度において熱処理を施したスパッタ膜の熱磁化曲線を Fig. 5 に示す. 973 K では, マルテンサイト変態が不明瞭であり, M 相と A 相との磁化の差が小さくなった. また,  $e/a$  の増大に伴いキュリー温度はわずかに低下した. 一方, 1073 K では, M 相の磁化が大きく低下した. また, マルテンサイト変態に伴いわずかな磁化の増大が確認された. これは, マルテンサイト変態温度がキュリー温度に近いと考えられる.

1073 K で熱処理を施したスパッタ膜の熱磁化曲線に

及ぼす外部磁場の影響を Fig. 6 に示す. 4 T の磁場を印加した場合, マルテンサイト変態が明瞭となり, M 相と A 相との間に大きな磁化の差が確認される. また, 4 T の磁場印加に伴い, マルテンサイト変態温度は 7 K 程度低下し, A 相が安定化されることがわかる. 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 Ni-Mn-In 合金バルク材の結果[8]と類似した傾向を示した. このことから, 磁場印加に伴いマルテンサイト逆変態が誘起され, A 相が安定化されることがわかる.

#### 4. まとめ

本研究で得られた結果は, 以下の通りである.

- (1) 50 および 200 W で作製された Ni-Mn-In スパッタ膜の組成は, それぞれ  $\text{Ni}_{45.0}\text{Mn}_{42.7}\text{In}_{12.3}$  および  $\text{Ni}_{48.1}\text{Mn}_{39.3}\text{In}_{12.6}$  であった.
- (2) 成膜したままでは, 結晶質構造を示す回折ピークは見られなかった. 一方, 873 ~ 973 K の熱処理では, Heusler 構造を有する A 相からの回折ピークが主に現れ, 1073 K 以上では, 長周期構造を有する M 相からの回折ピークが主となった.
- (3) 熱処理温度の上昇に伴い, マルテンサイト変態温度は上昇した (M 相の安定化).
- (4)  $e/a$  の増大に伴い, マルテンサイト変態温度は上昇し, キュリー温度はわずかに低下した.
- (5) 磁化は M 相で小さく, A 相で大きくなった (弱磁性 M 相  $\rightarrow$  強磁性 A 相).
- (6) 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, 磁場印加に伴うマルテンサイト変態温度の低下は, 本合金バルク材において報告されたものと類似の傾向を示した.

#### 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ますとともに, 研究に協力いただいた貝沼研究室の梅津理恵助教に感謝いたします.

#### 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] S. Isokawa *et al.*: Mater. Trans. **42** (2001) 1886.
- [4] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Trans. **44** (2003) 2513.
- [5] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Sci. Eng. A **378** (2004) 377.
- [6] M. Ohtsuka *et al.*: Mater. Trans. **47** (2006) 625.
- [7] Y. Sutou *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4358.
- [8] K. Oikawa *et al.*: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 122507.
- [9] X. Moya *et al.*: Mater. Sci. Eng. **A438-440** (2006) 911.

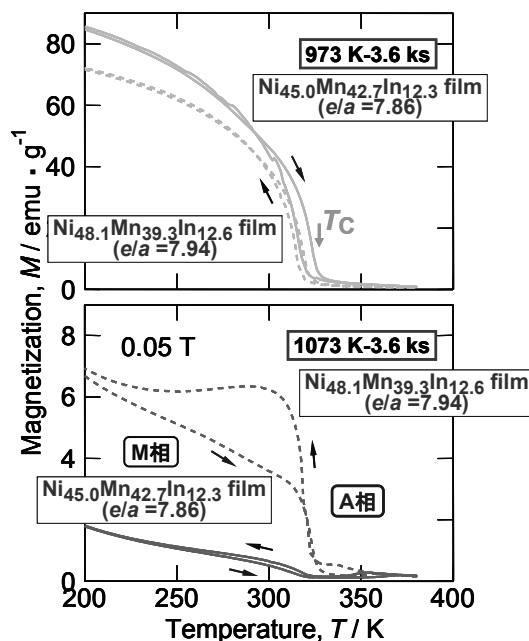


Fig. 5 Effect of heat treatment temperature on the thermomagnetic curves of the Ni-Mn-In films under magnetic field of 0.05 T.

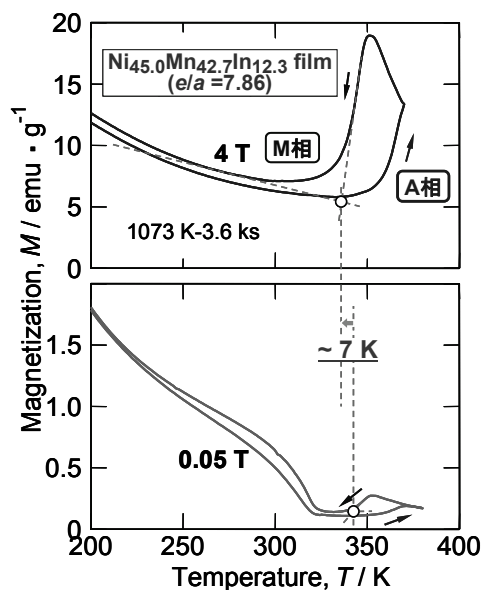


Fig. 6 Thermomagnetic curves of the  $\text{Ni}_{45.0}\text{Mn}_{42.7}\text{In}_{12.3}$  film under magnetic field of 0.05 and 4 T.