

平成22年5月1日現在

研究種目：基盤研究（S）  
 研究期間：2006 ～ 2009  
 課題番号：18106012  
 研究課題名（和文） ホイスラー型機能性新材料の創製 —その相安定性と物性—  
 研究課題名（英文） Development of New Functional Alloys with Heusler-type Structure—Their Phase Stability and Physical Properties—  
 研究代表者  
 貝沼 亮介（KAINUMA RYOSUKE）  
 東北大学・多元物質科学研究所・教授  
 研究者番号：20202004

研究成果の概要（和文）：Ni 基および Co 基を中心とした機能性ホイスラー化合物に関して、その磁気変態や相安定性を幅広く調査してその基礎物性を明らかにした。その結果、NiCoMnAl, FeMnGa, PdFeIn 系において新規ホイスラー系磁性形状記憶合金を開発した。また、NiCoMnIn 合金では逆磁気熱量効果が生じることを確認し、磁気冷凍材料への応用の可能性を評価した。また、Co 基では相安定性とキュリー温度が共に高い新規ハーフメタル強磁性体として  $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Al}$  合金を開発し、TMR デバイスへの応用可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Phase stabilities and magnetic properties of the Co- and Ni-based functional Heusler alloys showing magnetic shape memory effect, magnetocaloric effect and half-metallic properties were investigated. By the present project, some new magnetic shape memory alloys, such as NiCoMnAl, FeMnGa and PdFeIn, have been developed and the magnetocaloric properties for the NiCoMnIn alloys have been evaluated. Furthermore, a new half-metallic magnet  $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Al}$  showing an excellent half-metallicity has been proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	31,900,000	9,570,000	41,470,000
2007年度	28,100,000	8,430,000	36,530,000
2008年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2009年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
年度			
総計	87,400,000	26,220,000	113,620,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：状態図、規則-不規則変態、磁性形状記憶、磁気冷凍、ハーフメタル

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、室温近傍で強磁性母相から非磁性相へとマルテンサイト変態を生じる  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  基ホイスラー型形状記憶合金を見出し、外部

磁場だけで3%もの歪変化を示す形状記憶効果を確認した。一方、不揮発メモリーへの利用が始まっているトンネル磁気抵抗デバイス材料の有力候補と位置づけられている

Co 基ホイスラー合金系の相安定性の研究の中で、Co<sub>2</sub>CrGa 系が新規ハーフメタル材料として実用的に有望であることを世界に先駆けて示した。

## 2. 研究の目的

本研究は、これら世界的に注目されている Ni 基および Co 基機能性ホイスラー化合物に関して、その磁気変態や相安定性を幅広く調査してその基礎物性を明らかにした上で、新規機能性ホイスラー材料の磁気アクチュエータ、磁気冷凍、TMR デバイスへの応用を目指すものである。

## 3. 研究の方法

本研究で購入した小型溶解炉で種々の合金を作製し、コンビナトリアル法を用いて実験状態図を決定した。また、購入した振動型磁力計や熱分析装置で相変態や磁気特性を評価した。

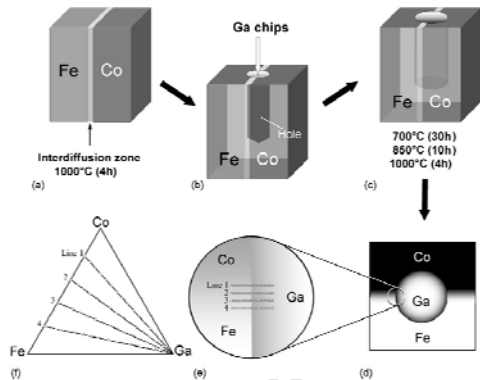


図1 コンビナトリアル法の説明図

## 4. 研究成果

### (1) 状態図の研究

通常、実験的に状態図を決定する手法としては、合金法か拡散対法が用いられてきた。しかし、これらの手法では、従来全く存在しない3元系状態図を決めるには、数十に及ぶ数多くの合金を溶解し、組織観察、構造の同定と化学分析を行う必要があり多大な労力と時間が必要である。本研究では、少ない労力で効果的に状態図を決定できる新しいコンビナトリアル手法(拡散トリプル法)を確立し、Co-Fe-Ga 系を始めとした Co-Ni-Ga、Co-Mn-Ga、Ni-Mn-Ga、Ni-Fe-Ga、Ni-Mn-In、Ni-Mn-Sn、Fe-Mn-Ga、Pd-In-Fe、Pd-In-Au、Pd-In-Ag 3 元系状態図を決定した。また、Ni-Fe-Al、Co-Cr-Al、Co-W-Al、Co-Fe-Al、Co-Al-W 系の熱力学解析を行った。(J. Alloys and Compounds 誌[7]他に掲載)

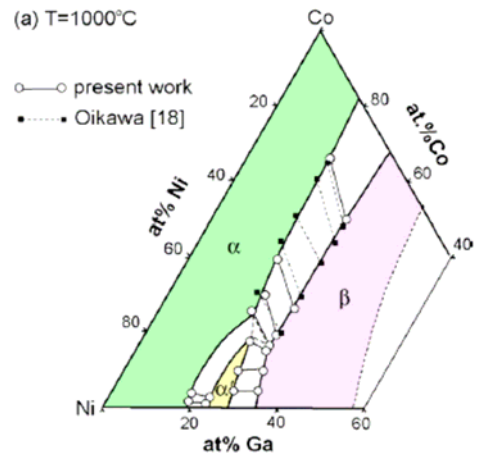


図2 コンビナトリアル法により決定した Ni-Co-Ga 系状態図

### (2) 磁性形状記憶合金の研究 (基礎物性)

NiMnSn や NiMnIn 合金に出現する弱磁性マルテンサイト相の磁性を明らかにするためにメスバウアー測定を行った。その結果、図3 (b) に示すように、メスバウアースペクトルは鋭いシングルピークを示し、マルテンサイト相が常磁性であることが分かった。(Appl. Phys. Lett. 誌[11]に掲載)

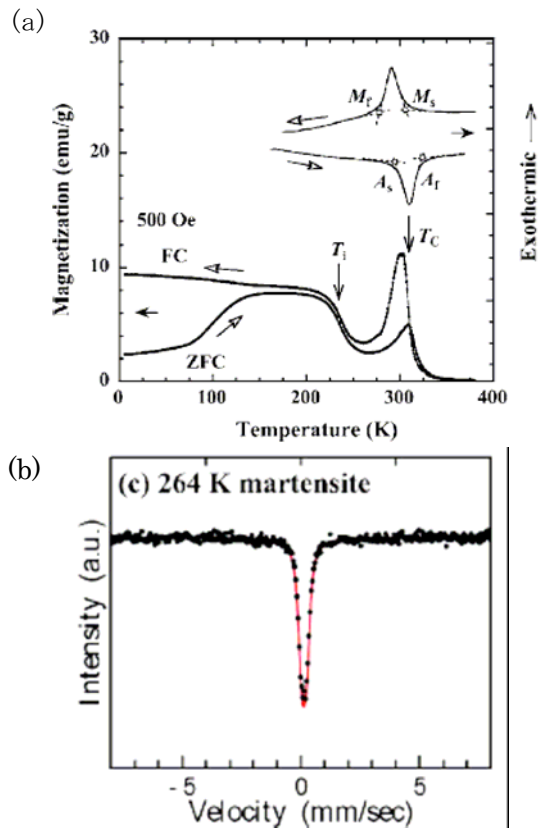


図3 NiMnSn(Fe) 合金の熱磁化曲線(a)と弱磁性 M 相から得たメスバウアースペクトル(b)

また、NiCoMnIn 合金の変態挙動を詳細に調査した結果、熱的なマルテンサイト変態がある特定の温度で停止するカイネティック・アレスト現象を確認した。また、その現象に関連して加熱時にマルテンサイト正変態が生じることを確認した。これらの現象は、変態エントロピー変化の異常な低下に起因することを証明した。(Appl. Phys. Lett.誌[10]に掲載)

#### (実用化研究)

本研究により、NiCoMnIn 系に次ぐメタ磁性形状記憶合金として NiCoMnSn, NiCoMnAl 系を開発した。また、NiCoMnSn 合金は通常の多結晶試料では著しく脆いために、粉末冶金法を用いて加工性の改善とメタ磁性形状記憶特性を評価した。その結果、焼結材は殆ど空隙を含まず、7%程度の高い圧縮破断歪を示した。図4は放電プラズマ放電焼結法を用いて作成した焼結試料の磁場誘起形状回復挙動を示している。予め 3.1%の歪を与えた試料に 7T の磁場を印加したところ、0.6%の磁歪を確認した。また、NiCoMnIn メタ磁性形状記憶効果に 200Hz の単パルス磁場を与えたところ定常磁場と同様の形状回復を確認することができた。(Scripta Mater.誌[6]に掲載) 以上により、速答性のあるアクチュエータとして本合金が有望であることが確認された。ただし、実用上重要な変態磁場ヒステリシスを 1.5T 以下に低減することは出来なかった。

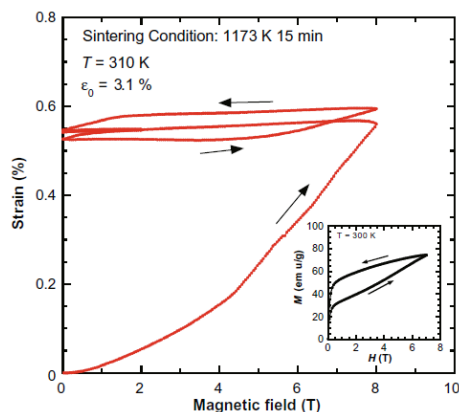


図4 NiCoMnSn 焼結材で得られた MMSME

#### (新合金開発)

FeMn 系に注目して新合金の探索を行ったところ、FeMnGa 合金において常磁性母相から強磁性相へのマルテンサイト変態が存在することを見出した。この合金では、磁場の印加によりマルテンサイト変態温度を上昇させ、磁場誘起マルテンサイト変態を生じさせることが出来ることを見出し、さらに図5

に示すように 8Tにより約-0.6%の自発歪を生じさせることに成功した。これは、今までの NiMnGa 系における双晶磁歪や NiMnIn 系における磁場誘起逆変態とは異なる第3の磁気誘起歪である。(Appl. Phys. Lett.誌[5]に掲載)

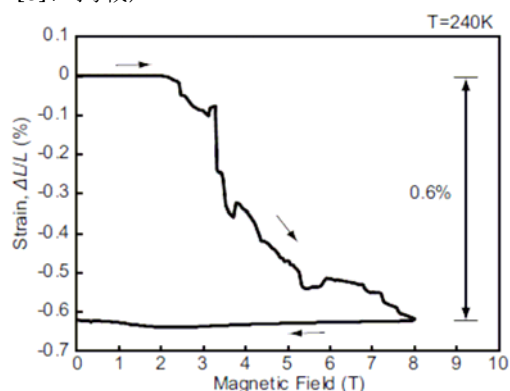


図5 FeMnGa 系合金の磁気歪

FeMn 基系と同時に FeNiAl 基系の合金探索もおこなったところ、図6に示すように FeNiCoAl 系において弱磁性から強磁性へのマルテンサイト変態に伴い超弾性歪が 13%以上にも及ぶ新形状記憶合金を見出した。この合金は低廉な Fe を基本にし、加工性も高い多結晶合金なので医療用や建築用部材として大いに期待できる。(Science 誌[1]に掲載)

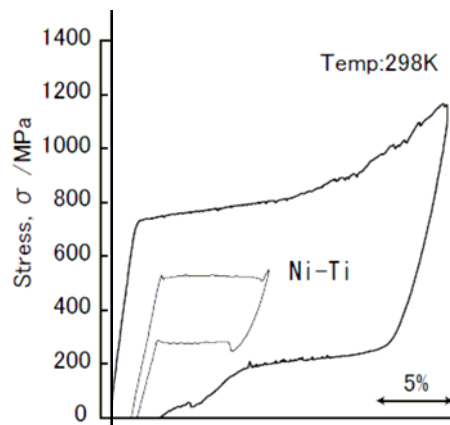


図6 NiCoMnSn 焼結材で得られた MMSME

#### (3) 磁気冷凍材料の研究

メタ磁性相転移を生じるメタ磁性形状記憶合金は、磁場誘起変態に起因する変態潜熱を利用した磁気冷凍材料として有望である。特にメタ磁性形状記憶合金は磁場印加による逆変態(吸熱反応)が生じるので通常とは逆の逆磁気冷凍効果が生じる。本研究ではその基礎となる変態エントロピー変化を評価してきた。

NiCoMnSn 系に対し従来同様磁場誘起変態

を利用した変態エントロピー変化評価と共に、NiCoMnIn 単結晶に対し一軸圧縮応力で応力誘起変態させ、磁場とは異なる外場を用いた変態エントロピー変化の調査も行った。図7は、各測定温度において決定した応力誘起変態の臨界応力を示している。通常は温度に対してほぼ直線関係になるプロットが、約150K以下ではほぼ平らになる。これは、内挿図に示す磁場誘起変態の臨界磁場と全く同様な挙動で有り、この関係から見積もった変態エントロピー変化は、図8に示す通り130K以下で零になることが判明した。(Appl. Phys. Lett.誌[4]に掲載)

以上の結果から、変態エントロピー変化の温度依存性が大きいために、磁気冷凍材料としては制御が難しく、特に130K以下では熱的に変態が生じず使用に限界があることを確認した。ただし、外場として磁場以外に応力を利用する事が出来るので、磁場と応力を交互に印加する冷凍システムへの応用が考えられる。

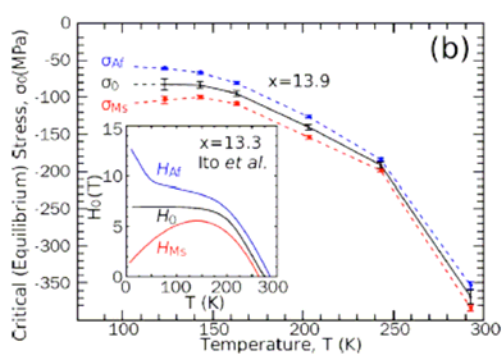


図7 NiCoMnIn 合金単結晶の応力誘起変態臨界応力の温度依存性変化

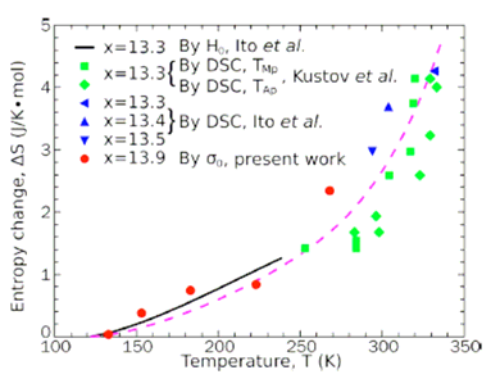


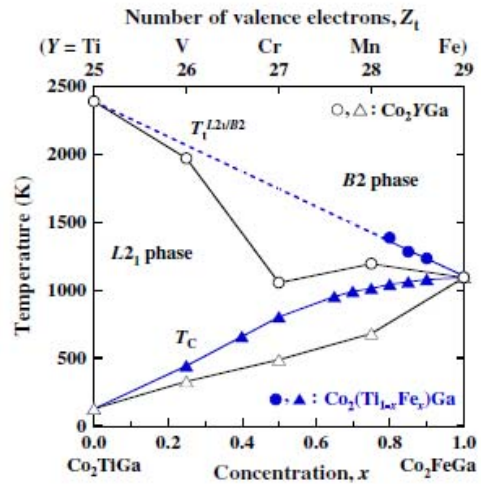
図8 図7の臨界応力の温度依存性から評価された変態エントロピー変化

#### (4) ハーフメタル材料の研究

今までに殆ど報告の無かった  $\text{Co}_2\text{YGa}$  ( $\text{Y: Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) ホイスラー化合物の B2/ホイスラー規則-不規則変態点および

キュリー温度を決定 (JMMM に掲載) するとともに、 $\text{Co}_2(\text{V, Mn})\text{Ga}$ 、 $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Ga}$  など置換合金(一部 PRB に掲載) についても研究した。また、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al, Si})$  の組成断面を調査し、外挿により初めて  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  の仮想的規則-不規則変態点を実験的に決定した。図9は、 $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Ga}$  系の B2/L2<sub>1</sub>規則-不規則変態温度とキュリー温度(a)および自発磁化(b)を化学量論組成の  $\text{Co}_2\text{Y Ga}$  合金と比較して示している。 $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Ga}$  系では、自発磁化は一般化されたスレーター・ポーリング曲線に一致する一方で、規則-不規則変態とキュリー温度はその間に存在する  $\text{Co}_2\text{Y Ga}$  合金と比して両変態共に高いことがわかる。以上は、 $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Ga}$  系の様な4元系の組合せは、高い相安定性とキュリー温度が両立できることを示唆する。(Scripta Mater.誌[8]に掲載)

(a)



(b)

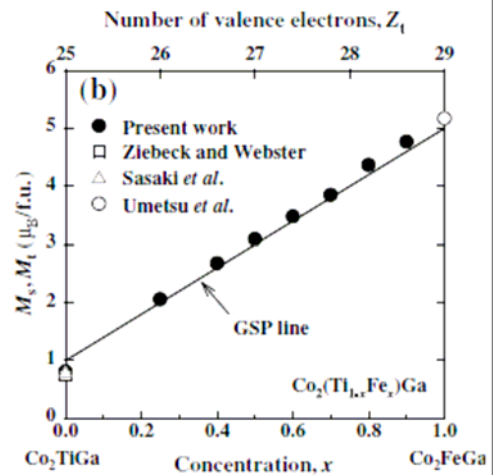


図9  $\text{Co}_2(\text{Ti, Fe})\text{Ga}$  系の変態温度(a)と自発磁化(b)

以上の結果を踏まえ、薄膜組成の制御が容易な  $\text{Co}_2(\text{Ti, Mn})\text{Al}$  系を用いて TMR 素子を試作した。その結果、図10に示すように、非金属相としてアルミナを使用した多層膜にお



いて、比較的大きなトンネル磁気抵抗効果を確認した。(日本金属学会誌[3]に掲載) 今後は本研究で積み上げられた基礎データを用いて、より特性の高いTMR素子の作製を試みる予定である。

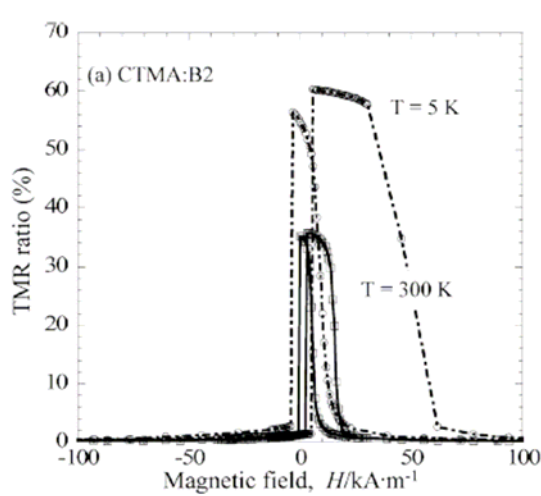


図 10 Co<sub>2</sub>(Ti,Mn)Al 系の TME 効果

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 1 件 : 全て査読有)

1. Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida, "Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity", *Science*, 327, 1488-1490 (2010).
2. V. V.Khovaylo(1), R. Kainuma (6), R.Y. Umetsu(7), (9名中), "Magnetic properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34.8</sub>In<sub>15.2</sub> probed by Mossbauer spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 80, 144409-1-7 (2009).
3. A. Sasaki(1), R.Y. Umetsu(5), R. Kainuma (6), (6名中) "Magnetoresistance Effect of Magnetic Tunnel Junction with Co<sub>2</sub>Ti<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al Full-Heusler Alloy Thin Film", *J. Jpn. Inst. Metals*, 73, 670-673 (2009).
4. X. Xu, Wataru Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, "Anomaly of critical stress in stress-induced transformation of NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.* 95, 181905-1-3 (2009).
5. T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, "Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe-Mn-Ga shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.* 95, 082508-1-3. (2009)
6. K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, S. Tajima, H. Kawaura, R. Kainuma, and K. Ishida,

"Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering", *Scripta Mater.* 61, 504-507 (2009).

7. R. Ducher, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase equilibria in the Ni-Co-Ga alloy system" *J. Alloys and Compounds*, 466, 208-213(2008).
8. A. Okubo, R. Y. Umetsu, M. Nagasako, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase stability and magnetic properties of Co<sub>2</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Ga Heusler alloys", *Scripta Materialia* 59, 830-833 (2008).
9. R. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Magnetic properties, phase stability, electronic structure, and half-metallicity of L2<sub>1</sub>-type Co<sub>2</sub>(V<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Ga Heusler alloys", *Phys. Rev. B*, 77, 104422-1-8 (2008).
10. W. Ito(1), R.Y. Umetsu(3), R. Kainuma (4), (10人中), "Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 021908-1-3 (2008).
11. R.Y. Umetsu(1), R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida, "Mossbauer study on martensite phase in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36.5</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.5</sub>Sn<sub>13</sub> metamagnetic shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 042509-1-3 (2008).
12. R. Kainuma, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Oikawa and K. Ishida, "Title: Magnetic field-induced reverse transformation in B2-type NiCoMnAl shape memory alloys", *Appl. Phys. Lett.* 93, 091906-1-3 (2008).
13. T. Sakon, S. Yamazaki, Y. Kodama, M. Motokawa, T. Kanomata, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Magnetic Field-Induced Strain of Ni-Co-Mn-In Alloy in Pulsed Magnetic Field", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 995-998 (2007).
14. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita and K. Ishida, "Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni<sub>43</sub>Co<sub>7</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> polycrystalline alloy", *Appl. Phys. Lett.*, 88, 192513-1-3 (2006).

[学会発表] (計 2 7 件、内招待 6 件)

1. R. Kainuma, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata and K. Ishida, "Phase Transformations in the Ni-Mn-based Metamagnetic Shape Memory Alloys", MRS 2009, Boston, USA, 11月30日, (2009)
2. R. Kainuma, "NiMn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys", The 2<sup>nd</sup> International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys 2009, Bilbao, Spain, 7月2日, (2009)
3. R. Kainuma, W. Ito, R. Umetsu, M Nagasako, T

Kanomata, K. Oikawa and K. Ishida, "Metamagnetic Phase Transition in the NiMn Based Heusler Alloys", Jim Krumhansl Symposium 2008, Osaka, Japan, 11月12日, (2008)

4. R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, "Metamagnetic shape memory in the NiMnIn and NiMnSn based Heusler-type alloys", The 3rd International Conference "Smart Materials, Structures and Systems", Acireale, Sicily, Italy, 6月13日, (2008)

5. R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, "The Ni-Mn-based metamagnetic shape memory alloys", ICOMAT 2008, Santa Fe, USA, 7月1日, (2008)

6. R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, "Metamagnetic Shape Memory Effect in the Ni-Mn-Based Heusler-type Alloys", The 44<sup>th</sup> annual meeting of the Society of Engineering Science, Texas, USA, 10月22日, (2007)

[図書] (計4件)

1. 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁, "合金状態図の研究と新材料開発", 日本金属学会誌, 72, 545-556(2008).
2. R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata and K. Ishida, "Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys", J. Mater. Chem., 18, 1837-1842 (2008).
3. 貝沼亮介, 伊東 航, 須藤祐司, 及川勝成, 石田清仁, 鹿又 武, "NiMn基ホイスラー合金におけるメタ磁性形状記憶効果", まぐね, 2, 241-247(2007)
4. 貝沼亮介, 須藤祐司, 及川勝成, 石田清仁, "メタ磁性相転移による新しい磁性形状記憶合金", ケミカルエンジニアリング, 52, 32-36 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

名称: 強磁性形状記憶合金および強磁性形状記憶合金焼結体の製造方法

発明者: 田島 伸、川浦宏之、貝沼亮介、石田清仁、伊東 航

権利者: (株)豊田中央研究所、国立大学法人東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2008-80485

出願年月日: 2008年3月26日

国内外の別: 国内

名称: Fe 基合金及びその製造方法

発明者: 石田清仁、貝沼亮介、及川勝成、須藤祐司、大森俊洋、安藤佳祐

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2007/0662844

出願年月日: 2007年8月22日

国内外の別: 国内

名称: Pd 基形状記憶合金

発明者: 貝沼亮介: 山内 清: 石川博康: 須藤祐司: 大森俊洋

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-078111

出願年月日: 2007年3月26日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigo/lab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 20202004

(2) 研究分担者

梅津 理恵 (UMETSU RIE)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 60422086

(3) 連携研究者

石田 清仁 (ISHIDA KIYOHITO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20151368

大沼 郁雄 (OHNUMA IKUO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20250714

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70356608

藤田 麻哉 (FUJITA ASAYA)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 10323073