

令和 4 年 8 月 26 日現在

機関番号：37115

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04685

研究課題名（和文）Ni基ホイスラー合金における圧力誘起相変態の研究

研究課題名（英文）A study of pressure-induced phase transformation on Ni-based Heusler compounds

研究代表者

江藤 徹二郎 (Eto, Tetsujiro)

久留米工業大学・工学部・教授

研究者番号：70322295

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）： 強磁性体Ni基ホイスラー合金の構造、輸送、磁気等の物性におよぼす組成、および圧力依存性について研究を行った。Ni<sub>2+x</sub>MnGa<sub>1-x</sub>試料を作製し、非化学量論組成において巨大な磁気熱量効果を有する磁気-構造相転移を観測した。また大きな磁歪を伴うプレマルテンサイト変態を摂氏0度以上で観測し、室温近傍での超磁歪材料の実現へ繋げることが可能となる。

さらに放射光施設で高圧力下X線回折測定を行い、Ni<sub>2</sub>MnGaの圧力誘起構造相転移の観測に世界で初めて成功した。高圧相の結晶構造と弾性率を解析し、格子定数・原子間距離や結晶構造と、電子状態や磁性との直接的な関連性について重要な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ni<sub>2</sub>MnGaに代表される強磁性ホイスラー合金は、形状記憶効果、磁歪、磁気冷凍等の新機能材料として注目されており、実用化により機械部品の小型化、および省エネルギー化が可能となる。本研究より、マルテンサイト変態や双晶磁歪の巨視的現象に関して結晶構造や電子・磁気特性などの微視的視点から新しい知見が得られたことは、物性物理学における学術研究に寄与する。

また、得られた成果は低温に留まっている構造変態点を室温近傍に上昇させるための研究指針を与えるものとなる。今後、高圧相の結晶構造や体積弾性率等の結果をバンド計算へ反映することで、合金の組成や添加元素の最適化に向けて高精度なフィードバックが可能となる。

研究成果の概要（英文）： We have studied structure, transport, magnetic composition, and pressure dependence of ferromagnetic Ni-based Whistler alloy. A Ni<sub>2+x</sub>MnGa<sub>1-x</sub> sample was prepared and a magnetic-structural phase transition with a huge magnetic calorific effect was observed in non-stoichiometric compositions. In addition, a pre-martensite transformation with large magnetostriction at 0 degrees Celsius or higher was observed, which will lead to the realization of a super-magnetostriction near room temperature.

Furthermore, X-ray diffraction measurement under high pressure was performed at radiation facility. We succeeded in observing a pressure-induced structural phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa for the first time in the world. By analyzing the crystal structure and elastic modulus of the high-pressure phase, we were able to obtain important findings regarding direct relationship between the lattice constant, interatomic distance, and crystal structure, and the electronic state and magnetism.

研究分野：固体物理学

キーワード：強磁性形状記憶合金 ホイスラー合金 Ni<sub>2</sub>MnGa マルテンサイト変態 磁歪 相図 高圧 x線構造解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化や人口増加対策として、早急な省エネルギー化が世界的に求められている。機械的特性や生産性に優れた多結晶形状記憶材料は、励磁用電流コイルと組み合わせた単純な構造で機械的構造の省力化を図ることができる。例えばこの技術は、生化学分野でのマイクロ・ナノラボでの液滴制御アクチュエータに応用でき、また自動車ステアリング装置の磁気センサとしての実用化で数 10 kg 単位の軽量化が図れる等、波及効果は非常に大きい。

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  系合金はマルテンサイト (M) 変態温度 ( $T_M \sim 200 \text{ K}$ ) 直下の巨大双晶磁歪を利用する磁気形状記憶材料として、またプレマルテンサイト (P) 変態温度  $T_P$  近傍の超磁歪材料の候補として注目されているが、いずれの特性温度も室温以下のため実用化には至っていない。今回、高圧下での各相の振る舞いを研究することは、 $T_M$  や  $T_P$  を室温近傍に持っていく ( $dT_M/dP > 0$ ) ための研究指針を与えるものである。P 相や M 相の結晶構造や、磁気異方性、磁歪の挙動はホイスラー型結晶構造と強磁性の安定性に深く関わっていると考えられ、基礎的研究としても魅力的であり着想に至った。

産業界では磁歪量  $\sim 150 \text{ ppm}$  の Fe-Ga 合金 (ガーフェノル) や  $\sim 800 \text{ ppm}$  の Terfenol-D が主流であるが、それぞれ磁歪量の大きさや、価格と脆性の面で欠点もある。今回の研究対象である  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金自体は脆性に優れ、Ni/Mn/Ga の各元素を他の遷移金属元素に置換することでさらに延性や脆性特性が向上し、原料も希土類元素より安価なので低コスト化が望める。さらに我々の先行研究にて  $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  系合金の特性温度  $T_P$  が  $x$  増で大幅に増加したことから、室温での超磁歪の実現が期待される。元素置換や組成変化による研究は多数行われてきたが、欠陥による不純物効果の影響は避けられない。これまで格子定数をパラメータとした乱れの無い物質の圧力効果の研究はほとんど行われておらず、本研究の推進は M 相や P 相近傍での諸物性現象の機構を明確にする上で重要な知見をもたらすものとなる。

## 2. 研究の目的

このような M 相の双晶磁歪や P 相の超磁歪に着目し、室温付近に特性温度  $T_M$  や  $T_P$  をもつ新物質を開発する指針を確立し、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  系の磁性形状記憶効果や超磁歪特性の実用化に向けた知見を得ることは重要である。一方、P 相の結晶構造や、磁気異方性、磁歪の挙動はホイスラー型結晶構造と強磁性の安定性に深く関わっていると考えられ、基礎的研究としても魅力的である。そこで、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  のホイスラー構造の安定性と  $T_M$  や  $T_P$  近傍の磁性、相転移の熱力学などを、圧力により体積 (格子定数) をパラメータとして詳細に検証し、超磁歪現象の原因を明確にすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ ホイスラー合金の物性と相図

$\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  多結晶試料は、Ga を Ni で置換させて  $x = 0.0 \sim 0.9$  間で合計 18 種類をアーク溶解炉で合成した。その後試料を石英管に真空封入し、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$  で三日間の熱処理を施し (溶体化処理) 急冷した。基礎物性評価として、EPMA 分析と X 線回折により試料の組成と構造を、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) と VSM (Vibrating Sample Magnetometer) により磁気特性を、抵抗率測定より伝導特性を、示差走査熱量計 (DSC) により熱特性をそれぞれ測定した。また、磁歪も測定し、磁化との関連性について遍歴電子磁性体における磁性理論を用いて検証した。

### (2) $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ホイスラー合金の高圧下での構造と弾性特性

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使い、圧力媒体 (アルコール系混合液体、もしくは He ガスを充填) と共に金属ガスケットに開けた孔に封入する。高圧下での結晶構造は X 線粉末回折法より測定、および解析を行う。X 線源として、まずは実験室で測定可能な対陰極型 X 線発生装置を用いる。ただし、M 変態に伴う構造変化が小さい場合は精度不足により解析が困難となるため、SPring-8 や PF の放射光施設を利用して精密かつ信頼性の高い圧力依存データを取得することを検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ ホイスラー合金の物性と相図

SQUID で測定した熱磁化測定の結果を図 1 に示す。 $x=0.02$  の組成で約 370 K にキュリー温度 ( $T_C$ ) に相当する  $M$  の立ち上がりがみられ (降温時)、 $x$  を増やすと  $T_C$  は低温側に徐々にシフトした。 $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  の組成は  $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)$  と表現できるが、過剰な Ni 原子が Mn サイトに入り、追い出された Mn 原子が Ga サイトに入ることで、一部の Mn 原子の磁気モーメントが反強磁性的に結合したと推測すれば、本現象を矛盾なく説明できる。

$x=0.02$  の約 240 K でヒステリシスを伴うデータの跳びがみられるが、これは高温オーステナイト相 (立方晶ホイスラー構造) と低温 M 相 (斜方晶構造) 間の M 変態 (変態温度:  $T_M$ ) に相当

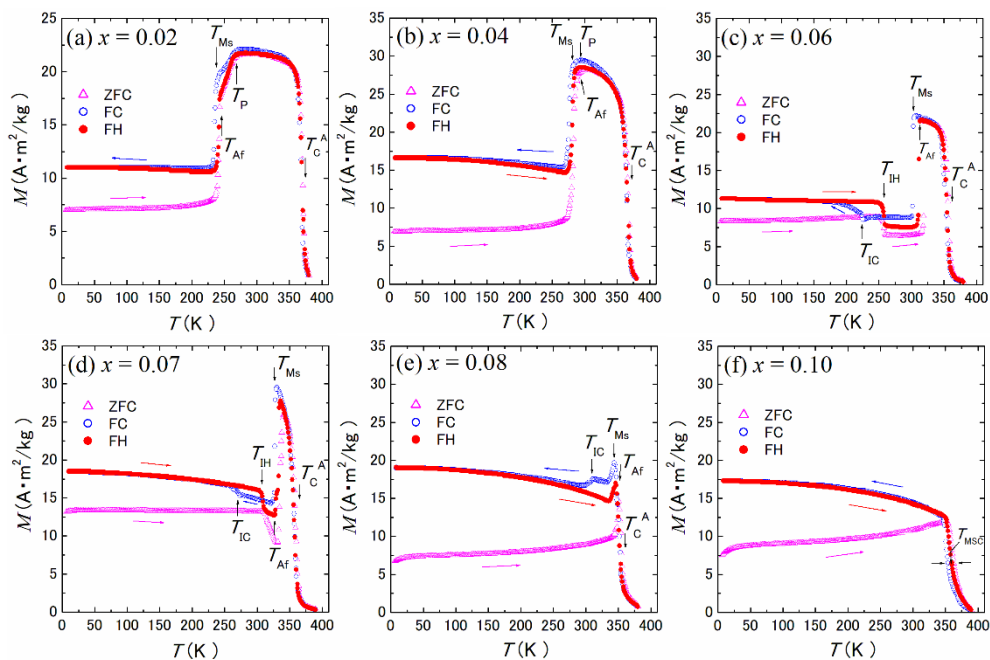


図 1  $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  の熱磁化測定結果.

する。 $x$  増で  $T_M$  は低温側にシフトしているが、金属間化合物の価電子濃度と関連している可能性が高い。Hume-Rothery の法則より、1 分子あたりの価電子数 ( $e/a$ ) と、バンド構造、および結晶構造との関連性が指摘されているが、 $e/a$  が減少するとホイスラー構造が不安定化し、 $T_M$  は減少するという過去の知見と矛盾しない。

$T_M$  直上に磁化  $M$  の落ち込みがみられるが、これは M 変態の前駆現象、プレマルテンサイト変態 (P 変態、 $T_P$ ) に対応する。P 変態による構造変化は非常に小さいためどのような結晶構造であるかは確定されていない。今回、 $T_P$  近傍において、室温の 3 倍超の 250 ppm ( $x=0.02$ )、および 380 ppm ( $x=0.04$ ) におよぶ超磁歪を観測した。

$0.06 \leq x \leq 0.08$  の組成域では、M 相内での monoclinic 長周期変調構造の変化 (5 周期 $\rightarrow$ 7 周期) による、インターマルテン変態 (I 変態、変態温度  $T_I$ ) を観測した。また、電気抵抗測定 ( $\rho$ - $T$ ) において、 $\Delta\rho = (\rho_{5M} - \rho_{7M}) / \rho_{5M} \sim 19\%$  におよぶヒステリシスがみられた。I 変態は Ni-Mn-Ga 合金の形状記憶特性に大きく関与するものの、発現する条件やメカニズムが明らかになっていない。実験や理論面からさらなる探求が求められる。

DSC 測定結果を加えて作成した  $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  の  $T$ - $x$  相図を図 2(a) に示す。 $x \geq 0.1$  の組成域で  $T_C$  と  $T_M$  が同一となり、磁気と構造が結合した Magneto-Structural Coupling transition (MSC 転移、変態温度  $T_{MSC}$ ) が起こる。 $T_{MSC}$  の温度領域や  $x$  依存は、ランダウ現象論における磁化  $M$  と結晶歪み  $\varepsilon$  間の結合定数の符号に依存することが知られており、図 2(b) の  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  の Ni rich 系では  $T_{MSC}$  領域は広い一方、図 2(c) の  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2+y}\text{Ga}_{1-y}$  の Mn rich 系では  $T_C$  と  $T_M$  が結合せずに交差する。本研究対象の  $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$  の場合は、それらの中間的な性質を示していることがわかった。Ni-Mn-Ga の代表的な 3 系統物質の特性を総合的に俯瞰するため、横軸を組成から価電子濃度  $e/a$  に取り直すと、 $T_C$ 、 $T_M$ 、 $T_P$ 、 $T_I$  の特性温度をプロットした相図が互いに良く似ていることがわかる ( $T_{MSC}$  を除く)。3 系統で各原子濃度やサイト占有率が異なることを考えると、僅かな違いのみ存在するのは不思議な現象ともいえる。今後、本物質系における詳細な第一原理計算が行われ、電子論的立場から理解が進むことを期待したい。

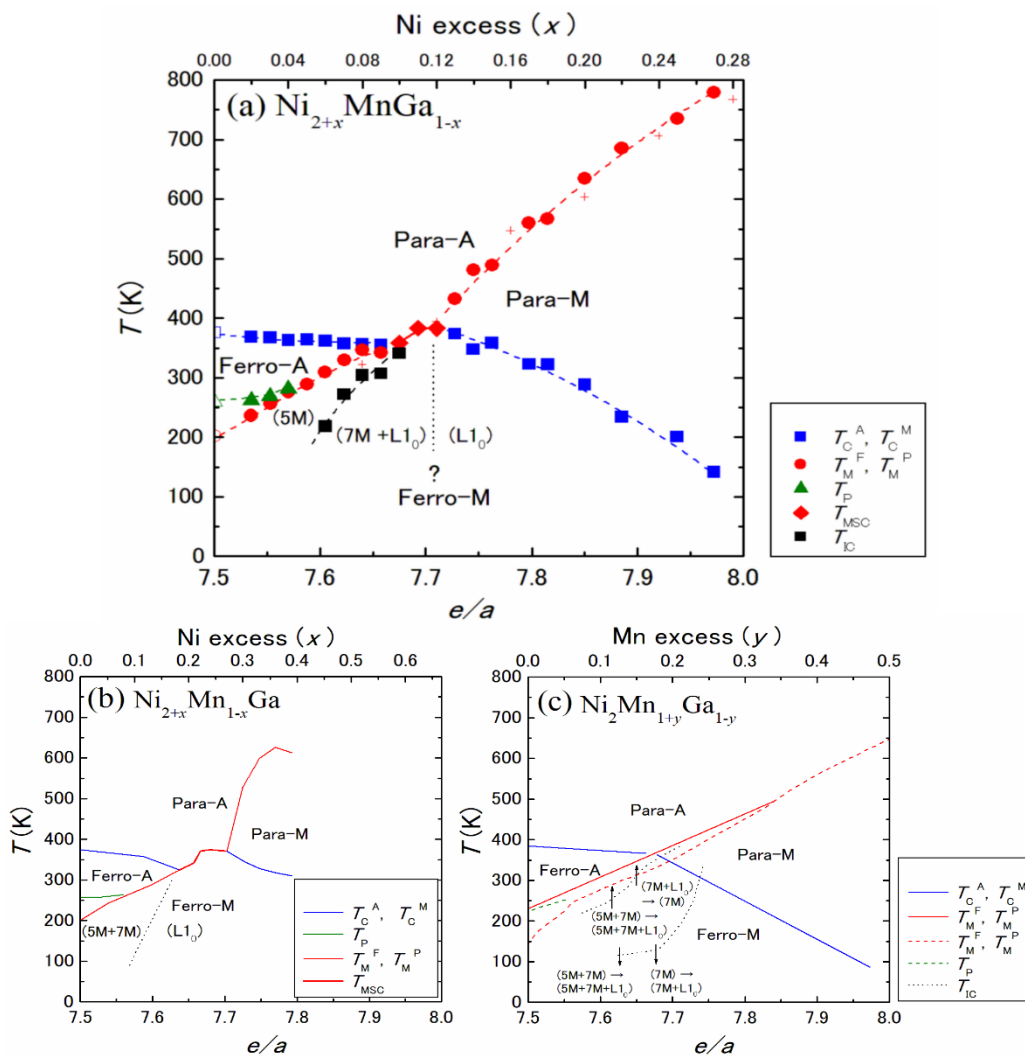


図 2 各系統ホイスラー合金の相図：  
 (a)  $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ , (b)  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ , (c)  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1-y}$ .

## (2) Ni<sub>2</sub>MnGa ホイスラー合金の高圧下での構造と弾性特性

化学量論組成 Ni<sub>2</sub>MnGa の高圧力下での X 線粉末回折測定を、大阪大学超高压研究部門の協力の下、大型放射光施設 (SPring-8) にて実施した (2021 年 7 月)。当初、アルコール系混合液体を圧力媒体として用いたが、DAC 内の圧力分布や試料の歪み等の影響により正確な回折パターンを取得できなかった。圧力媒体を 2000 気圧の圧縮 He に変更することで、安定したデータ取得が可能となり、圧力誘起構造相転移の観測に世界で初めて成功した。高压相の結晶構造と弾性率の解析が終了し、2022 年度内の掲載を目指して現在論文としてまとめている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 T.Eto, X.Xu, T.Ito, F.Honda, D.X.Li, G.Oomi, F.Nakamura, H.Masumoto, R.Kainuma, T.Kanomata	4. 巻 871
2. 論文標題 Martensitic and magnetic transitions in Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub> ferromagnetic shape memory alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compound	6. 最初と最後の頁 1, 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.159480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T.Sakon, Y.Hayashi, A.Fukuya, D. Li, F.Honda, R. Y. Umetsu, X. Xu, G.Oomi, T.Kanomata, T.Eto	4. 巻 12
2. 論文標題 Investigation of the Itinerant Electron Ferromagnetism of Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub> and Co <sub>2</sub> VGa Heusler Alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 575-1, 575-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma12040575	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T.Sakon, Y.Hayashi, D. Li, F.Honda, G.Oomi, Y.Narumi, M.Hagiwara, T.Kanomata, T.Eto	4. 巻 11
2. 論文標題 Forced Magnetostrictions and Magnetizations of Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub> at Its Curie Temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2115-1, 2115-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma11112115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T.Kihara, T.Roy, X.Xu, A.Miyake, M.Tsujikawa, H.Mitamura, M.Tokunaga, Y.Adachi, T.Eto, T.Kanomata	4. 巻 5
2. 論文標題 Observation of inverse magnetocaloric effect in magnetic-field-induced austenite phase of Heusler alloys Ni <sub>50-x</sub> CoxMn <sub>31.5</sub> Ga <sub>18.5</sub> (x = 9 and 9.7)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 034416-1, 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.034416	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T.Kanomata, T.Awano, T.Eto	4. 巻 340
2. 論文標題 Optical properties of the antiferromagnetic Heusler alloy Ru <sub>2</sub> CrGe	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Communications	6. 最初と最後の頁 114525-1,3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2021.114525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T.Kanomata, Y.Amako, Y.Ida, Y.Adachi, T.Osaki, T.Eto, H.Nishihara, I.Shigeta, S.Imada, M.Doï	4. 巻 164
2. 論文標題 Magnetic properties of ferromagnetic Heusler alloy Co <sub>2</sub> ZrSn	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 110635-1,7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpcs.2022.110635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 江藤徹二郎、梅津理恵
2. 発表標題 ホイスラー合金 Ni <sub>2</sub> MnGa の電気伝導と磁性に及ぼすV置換効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Eto, X. Xu, T. Ito, F. Honda, D. Li, G. Oomi, R. Kainuma and T. Kanomata
2. 発表標題 T-x phase diagram in Heusler compounds Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub>
3. 学会等名 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江藤徹二郎、梅津理恵
2. 発表標題 ホイスラー合金 Ni <sub>2</sub> Mn <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> Gaの輸送および磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江藤徹二郎、本多史憲、李徳新、許晶、中村文彦、巨海玄道、貝沼 亮介、鹿又 武
2. 発表標題 ホイスラー合金 Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub> の相転移温度における組成依存性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江藤徹二郎、本多史憲、李徳新、許晶、中村文彦、巨海玄道、貝沼 亮介、鹿又 武
2. 発表標題 ホイスラー合金 Ni <sub>2+x</sub> MnGa <sub>1-x</sub> のT-x状態図
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	安達 義也  (Adachi Yoshiya)  (60262416)	山形大学・工学部・准教授    (11501)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宗像 孝司  (Munakata Koji)  (00363408)	一般財団法人総合科学研究機構・東海事業センター・副主任技師    (82121)	
研究協力者	許 焜  (Xu Xiao)  (20781389)	東北大学・工学部・助教    (11301)	
研究協力者	左近 拓男  (Sakon Takuo)  (80271964)	龍谷大学・理工学部・教授    (34316)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関