

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560668

研究課題名 (和文) Ni-Mn-In 合金のメタ磁性相転移

研究課題名 (英文) METAMAGNETIC PHASE TRANSITION ON Ni-Mn-In ALLOYS

研究代表者

鹿又 武 (KANOMATA TAKESHI)

東北学院大学・工学部・教授

研究者番号 : 60048816

研究成果の概要：報告者等は Ni-Mn-In 合金に磁場を作用すると合金の形状が変化することを世界に先がけて報告した。見出されて間もないため磁場で誘起される形状変化の機構は不明であった。本研究により、Ni-Mn-In 合金の相図と合金内の磁気特性が明らかになり、同合金の相転移の機構のモデルを提案することが可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：相変態・状態図・形状記憶合金

1. 研究開始当初の背景

最近、報告者等は、Ni系ホイスラー合金系の中で強磁性相から非磁性相へマルテンサイト変態を生じる Ni-Mn-In 形状記憶合金を見出した。更に、報告者等は、この現象を利用して磁場誘起マルテンサイト変態に起因する形状記憶効果を世界で初めて確認し“メタ磁性形状記憶効果”と命名した。本合金は応用材料の有力な候補であるが、見出されて間もないためメタ磁性相転移の機構については研究開始当初全く不明であった。

2. 研究の目的

Ni-Mn-In 形状記憶合金のマルテンサイト変態に伴う結晶学的および磁気的特性の変化

を詳細に調べ、同合金に現れるメタ磁性相転移の機構を明らかにすることを研究の目的とする。

3. 研究の方法

- (1) アーク溶解炉を使って、Ni-Mn-Z (Z=In, Sn, Ga) 合金を作製する。
- (2) 初透磁率および示差熱分析法による相転移温度の決定。
- (3) X線、電子線および中性子線回折実験による試料評価。
- (4) 量子干渉型磁力計(SQUID)による磁化測定。
- (5) メスbauer分光実験および中性子回折実験による磁気構造の解明。

(6)低温および高温 X 線回折装置を使用によるマルテンサイト変態前後の温度における結晶構造の解明。

(7) 実験結果を基にして組成—温度の状態図の作成。

(8) 全ての実験結果を基にして、Ni-Mn-In 合金に現れるメタ磁性相転移の機構のモデルの提案。

4. 研究成果

(1) 主なる研究成果

Ni-Mn-Z (Z=In, Sn) 合金に出現する磁場誘起マルテンサイト変態の機構解明には、上記合金の磁気および結晶構造を明らかにすることが必須である。本課題研究において、研究対象物質は化学量論的組成を持つ $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn)合金に焦点を絞った。粉末 X 線回折実験、中性子回折実験を行い、上記合金のオーステナイト (A) 相およびマルテンサイト (M) 相の結晶構造を明らかにした。格子定数および原子間距離の温度依存性 特に M 変態前後における原子間距離の温度依存性が低、高温 X 線回折実験により決定された。磁気変態温度、M 変態温度は初透磁率実験、示差走査熱分析実験により決定された。磁化特性は SQUID を使って調べられた。さらに合金内の微視的電子状態がメスbauer分光、中性子回折実験により明らかにされた。M 変態機構をさらに詳しく調べるため、相変態温度の圧力効果、強磁場効果の実験が行われた。その結果、 $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金の磁場誘起逆 M 変態の機構について以下の様な結論を得た。

① $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金の結晶構造

$Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 合金における余分な Mn 原子は Z サイトを優先的且つ無秩序に占めることを明らかにした。 $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 合金において $L2_1$ 構造の格子定数 a は組成 x の増加に伴い直線的に減少する。これは Mn 原子と Z 原子の原子半径 (イオン半径) の差によると推定される。 $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金の M 相の結晶構造は斜方晶 (4O) である。一方、 $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金の M 相は 10M の格子変調を持つ単斜晶形であった。

② $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金における磁気交換相互作用

$Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金において、In サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントと Mn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントは強磁性的に結合する。一方、 $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金において、Sn サイトを占める Mn 原子の磁気モー

メントは Mn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントと反強磁性的に結合している。

M 変態に伴って、第 1 隣接 Mn 原子間距離は急激に収縮し、第 2 隣接 Mn 原子間距離は急激に膨張する。これらの Mn-Mn 原子間距離の急激な変化は結晶内の磁気交換相互作用を劇的に変化させる。また、磁気交換相互作用の急激な変改により、組成が NiMn に近い反強磁性相が強磁性ホイスラー相の中にクラスターとして現れている可能性がある。現在、 $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn)合金の M 相の磁気構造に関しては不明である。

③ $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金の相図

Fig. 1, Fig. 2 はそれぞれ $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金および $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金の磁気相図である。図を見てもわかるように、 $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金においては $x \leq 0.32$ の組成領域の試料は $L2_1$ 型の結晶構造を持つ強磁性体で、低温において M 相が出現しない。同様に $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金においては、 $x \leq 0.40$ の組成領域の試料は $L2_1$ 型の結晶構造を持つ強磁性体である。これらの組成領域においてキュリー温度 T_C は組成にあまり依存しない。 $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金において $x \geq 0.32$ の組成領域の試料は M 変態を示す。M 変態温度は組成 x の増加に伴い急激に上昇する。特に $0.40 \geq x \geq 0.3$ の組成領域の試料は低温 M 相において温度上昇に伴い自発磁化の小さい強磁性相から非磁性 (常磁性) 相へ転移し、さらに温度を上昇すると A 相の強磁性相に転移する。これらの組成領域の試料において、M 変態温度直下において磁場を作用すると、ゼーマンエネルギーの利得により常磁性 M 相が強磁性 A 相に変態する。 $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金においても $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金と同様な磁気相図が出現する (Fig. 2 参照)。

④ $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金における磁場誘起逆マルテンサイト変態機構

上述したように、 $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn) 磁性形状記憶合金で観測された磁場誘起逆 M 変態は M 相と A 相の磁化の差が大きいことによる。特に $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ 合金において、In サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントと Mn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントが強磁性的に結合するので、A 相の磁化と M 相の磁化の差が $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ 合金におけるそれに比べて大きく、磁場誘起形状記憶合金の有力な候補である。

Fig. 3 は $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ (Z=In, Sn)合金における最隣接 Mn-Mn 原子間距離 r_n と第 2 隣接 Mn-Mn 原子間距離 r_{nn} の組成依存性である。図をみると明らかのように、 r_n は M 変態によ

って急激に収縮する。一方、 r_{nn} はM変態によって急激に膨張する。従来、Mnを含む化合物、合金の磁性はMn-Mn原子間距離に強く依存することが知られている。上記合金において、最隣接Mn-Mn原子間に働く交換相

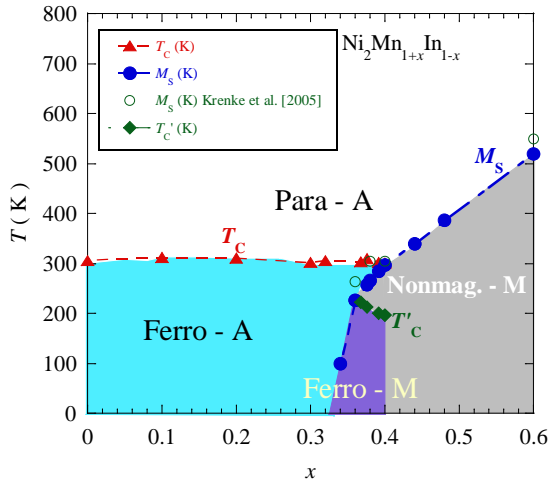


Fig. 1 Phase diagram of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ alloys, where Para, Ferro, and Nonmag mean paramagnetic, ferromagnetic like and nonmagnetic states, respectively, and A and M indicate the austenite and martensite phases, respectively. T_C and T'_C indicate the Curie temperature of the austenite phase and the martensite one, respectively. M_s means the martensitic start temperature.

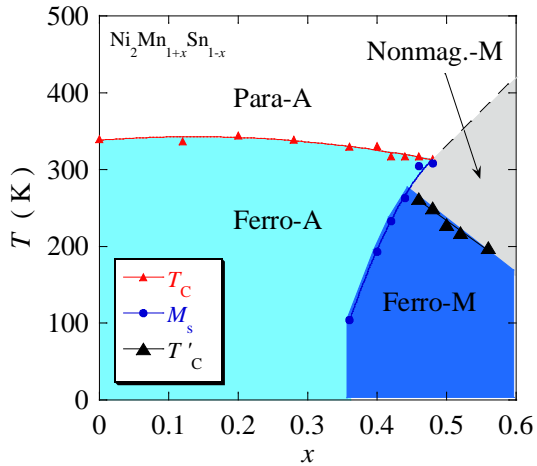


Fig. 2 Phase diagram of the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$, where Para, Ferro, and Nonmag mean paramagnetic, ferromagnetic like and nonmagnetic states, respectively, and A and M indicate the austenite and martensite phases, respectively.

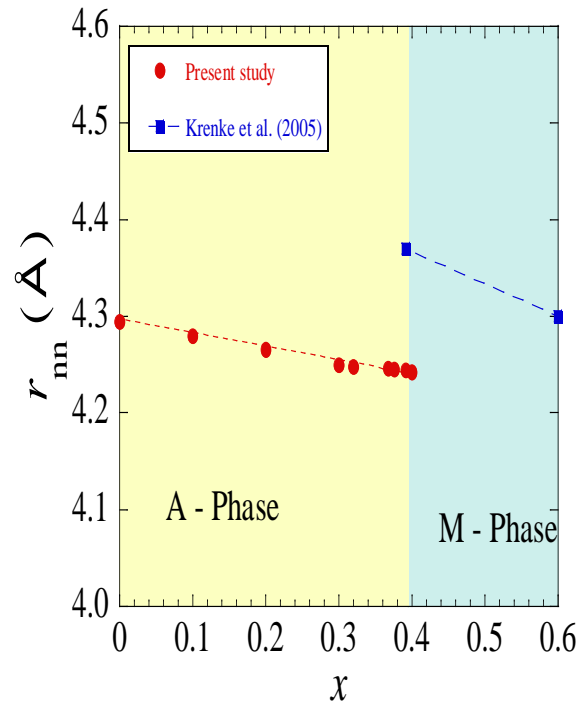
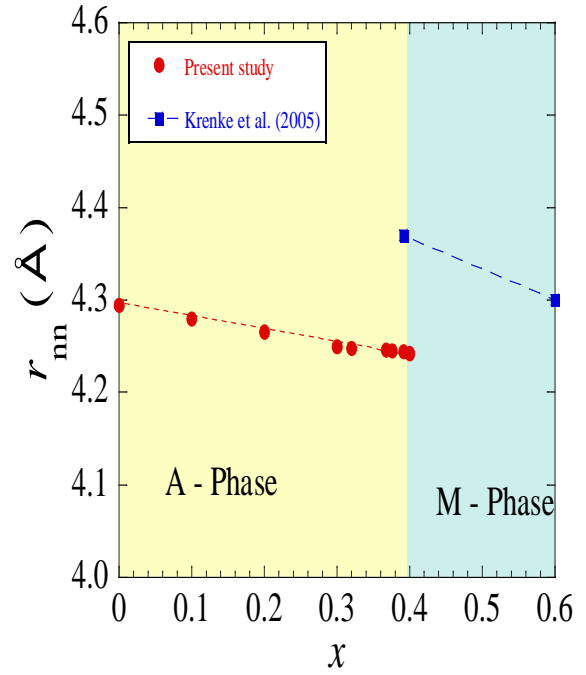


Fig. 3 Concentration dependence of r_n and r_{nn} , where r_n represents the nearest Mn-In interatomic distance and r_{nn} the nearest Mn-Mn one on the Mn sites.

相互作用は原子間距離の収縮により急激に減少することが知られている。また、第2隣接 Mn-Mn 原子間に働く交換相互作用は原子間距離の膨張に伴い急激に減少する。以上のように、 $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ ($Z=In, Sn$)合金の M 相に現れる小さな自発磁化を持つ強磁性相と常磁性相の出現は、M 変態による Mn-Mn 原子間距離の急激な変化に伴って、結晶内の主なる磁気交換相互作用が急激に減少することによると推定される。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

Ni-Mn-In 合金におけるメタ磁性相転移現象は本研究の代表者、分担者らによって世界に先がけて Nature 誌に報告された。メタ磁性相転移の機構解明についても世界に先がけて解明されたと確信している。本報告者等の論文発表後、国内外で本研究分野の研究が精力的に行われている。

(3) 今後の展望

本課題研究の副産物として、報告者等は Ni-Mn-In 合金におけるメタ磁性相転移に伴う巨大磁気抵抗効果を見出した。今後、同合金の伝導現象を詳細に調べ、更に詳しく同合金に現れるメタ磁性相転移について調べる。更に同じような特性を持つ磁性形状合金を探索する。

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 18 件)

- ① R.Y. Umetsu(1 番目), K. Oikawa(6 番目), T. Kanomata(7 番目), R. Kainuma(8 番目), 他 5 名, Anomaly in entropy change between parent and martensite phases in the $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alloy, Scripta Mater. 60, 25-28, 2009, 査読有
- ② T. Kanomata(1 番目), R. Kainuma(4 番目), K. Oikawa(6 番目), 他 6 名, Magnetic and Crystallographic Properties of Shape Memory Alloys $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$, Materials Science Forum, 583, 119-129, 2008, 査読有
- ③ W. Ito(1 番目), R. Kainuma(4 番目), T. Kanomata(5 番目), 他 3 名, Atomic ordering and magnetic properties in $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ metamagnetic shape memory alloy, Appl. Phys. Lett., 93, 232503 1-3, 2008, 査読有
- ④ Takeshi Kanomata(1 番目), Osamu Nashima(4 番目), 他 3 名, Magnetic

properties of Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys, Int. J. Appl. Electromag. Mech. 27, 215-224, 2008, 査読有

- ⑤ Ryosuke Kainuma(1 番目), Katsunari Oikawa(2 番目), Takeshi Kanomata(4 番目), 他 3 名, Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys, J. Mater. Chem. 18, 1837-1842, 2008, 査読有
- ⑥ P.J. Brown(1 番目), R. Kainuma(4 番目), T. Kanomata(5 番目), K. Oikawa(9 番目), 他 7 名, Magnetic shape memory behaviour, J. Magn. Mater. 310, 2755-2760, 2007, 査読有
- ⑦ Takuo SAKON(1 番目), Takeshi KANOMATA(5 番目), Katsunari OIKAWA(6 番目), Ryosuke KAINUMA(7 番目), 他 4 名, Magnetic-Field-Induced Strain of Ni-Co-Mn-In Alloy in Pulsed Magnetic Field, Jap. J. Appl. Phys., 46, 995-998, 2007, 査読有

[学会発表] (計 11 件)

- ① 鹿又 武, Pd-Mn-Sn合金の磁性、日本金属学会 2009 年春期大会、2009 年 3 月 29 日、東京工業大学大岡山キャンパス 東京
- ② 梅津 理恵, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ 合金の強磁場中磁化測定、日本金属学会 2008 年秋期大会、2008 年 9 月 24 日、熊本大学 熊本市
- ③ T. Kanomata, Magnetic Properties on Shape Memory Alloys $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$, Moscow International Symposium, 2008 年 6 月 24 日、M.V. Lomonosov State University Russia
- ④ 安田 泰士, Ni-Mn-In ホイスラー合金の高圧力下磁気特性、第 31 回日本応用磁気学会学術講演会、2007 年 9 月 11 日、学習院大学 東京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鹿又 武 (KANOMATA TAKESHI)
東北学院大学・工学部・教授
研究者番号：60048816

(2) 研究分担者

菜嶋 理 (NASHIMA OSAMU)
東北学院大学・工学部・准教授
研究者番号：00265183

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

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)
東北大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70356608