

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15016

研究課題名（和文）強磁場反応促進を利用した磁性材料の規則度制御

研究課題名（英文）Control of the Atomic Order of Magnetic Materials by Magnetic-field-induced Enhancement of the Reaction

研究代表者

三井 好古 (Mitsui, Yoshifuru)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：90649782

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）：結晶中の原子の占有の規則性によって磁性が変わるホイスラー合金Ni₂MnAlおよびMn₂NiGaの規則化に対し磁場が与える影響を明らかにした。Ni₂MnAlでは、規則-不規則変態温度以下である673Kおよび623Kにおける磁場中熱処理によって強磁性規則相への規則化が加速することがわかった。フェリ磁性Mn₂NiGaは773Kにおける磁場中熱処理を行った。773 K熱処理ではホイスラーマトリクス中にMn-rich相が析出したが、磁場中熱処理は、Mn-rich相の相分率を制御する効果があることが示唆された。以上の結果から、磁場中熱処理は磁性規則合金の規則化・析出物制御に有効であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、規則度によって磁性が異なる規則合金の規則化を磁場中熱処理によって制御することを目的とした。規則不規則変態温度が低いことで通常熱処理では規則化に長時間かかる場合や、第2相の析出によって物質合成が困難な場合において、磁場中熱処理によって規則化や析出物の制御が可能なが示された。このことは、磁性合金の合成に磁場中熱処理が有用な方法であることを示唆しており、物質科学における意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Ni₂MnAl and Mn₂NiGa Heusler alloys have different magnetism with their order degree. In this study, magnetic field effects on ordering on these Heusler alloys were investigated. In Ni₂MnAl, in-magnetic-field annealing was performed at 673 K and 623 K, which was below order-disorder transformation temperature. It is found that ordering to ferromagnetic L2₁ phase was accelerated by magnetic field. Meanwhile, in-magnetic-field annealing at 773 K was carried out for ferrimagnetic Mn₂NiGa. At annealing at 773 K, Mn-rich phase precipitated in the Heusler matrix. It is suggested that in-magnetic-field annealing is effective for phase fraction of Mn-rich phase. Therefore, in this study, in-magnetic-field annealing is a useful method for controlling the ordering and precipitations in magnetic ordered alloys.

研究分野：磁気機能材料

キーワード：規則合金 強磁場 規則-不規則変態 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的に、材料の相を制御するのは、構成元素の組成と熱処理温度である。しかしながら、比較的低温での熱処理では原子拡散が遅く、目的の相を得るためには長時間の熱処理が必要になることなど、合成が困難な場合がある。そこで、合成困難な相を得るためには、組成、熱処理温度以外のパラメータを用いた物質合成が必要である。圧力や電場といった外部パラメータの中で、本研究では強磁場を用いた磁性材料合成を行う。

磁場は相の磁化に作用し、エネルギーが生じる。磁場が相に与えるエネルギー利得は、磁化×磁場で与えられることから、低温になるほど磁化が大きくなり、エネルギー利得は大きくなる。 $1 \mu_B$ の磁気モーメントを有する相に対しては、1 T あたり 1 K 程度で、10 T 級の強磁場を組み合わせると、数 10 K の磁気エネルギーを得る。このエネルギーは金属材料の熱処理温度である 10^2 オーダーの熱エネルギーに対しては小さいが、いくつかの系について、強磁場を用いた平衡状態図、組織や相変態制御が見出されてきた。例えば、計算及び実験による Fe-C 磁場中状態図の評価の他、磁気エネルギー評価が行われている。また、磁場配向や磁気力を利用した Bi/MnBi 合金組織制御が報告された。

本課題代表者らはこれまでに、非強磁性原料から強磁性相への反応が磁場中で促進することを $Mn + Bi \rightarrow MnBi$ の系で報告した。また、非強磁性相から非平衡強磁性相である $L1_0$ -Mn-Al への相変態が磁場中で加速することを見出した。

これまでに得られた知見から、相変態前後で磁性が異なり、かつ一方が強磁性相である場合、「規則-不規則変態」を有する系においても、磁場中熱処理によって強磁性相を優先的に合成可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、上述のように規則-不規則変態に着目する。「強磁場が強磁性規則配列を誘起できるか」という問いを解決することが目的である。特に、規則度によって磁性が異なることが報告されているホイスラー合金を対象とする。平衡相だが、規則化に長時間を要する系や、非平衡強磁性配列が予測されている系を対象とする。磁場中熱処理によって原子配列を制御し、高規則度の強磁性合金を合成することを目指す。磁場によって磁性合金の規則度を制御し、新規強磁性材料プロセスの要素技術の確立に取り組む。

3. 研究の方法

本研究では、「不規則-規則変態に対する磁場効果」に着目する。具体的には、規則度によって磁性が異なり、磁場効果の評価に適していると考えられるホイスラー合金を対象とする。 Ni_2MnAl 及び $MnMn_2NiGa$ をモデル物質とする。 Ni_2MnAl は規則-不規則変態温度が低く、規則化に長時間が必要であることから高規則度の $L2_1$ 相を得ることが困難な物質系である。 Mn_2NiGa は原子配列に対して多様な磁性が出現することが第一原理計算によって予測されている系である。試料合成及び物性評価方法は以下の通りである。

(1) 強磁場中熱処理

本研究では、超伝導電磁石を用いた強磁場中熱処理を行う。最高 15 T での熱処理を行った。5 T 中熱処理は、所属機関の 5 T 無冷媒超伝導電磁石を使用した。10 T および 15 T 中熱処理は、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの無冷媒超伝導電磁石および強磁場中熱処理炉の共同利用によって行った。

(2) Ni_2MnAl の母合金作製及び磁場中熱処理後評価

Ni_2MnAl 母合金合成は高周波溶解もしくは、反応焼結法を用いて行った。溶体化処理後、規則-不規則変態温度以下である 673 K および 623 K での磁場中熱処理を行った。 $B2$ 相から $L2_1$ 相への規則化の進行度の評価には、X 線回折測定及び磁化測定を行った。 Ni_2MnAl においては、規則化の進行に伴い磁化が増大すると考えられる。そのため磁化の絶対値から、 $B2$ マトリクス中に生成する $L2_1$ 相の相分率を評価した。また、規則-不規則変態温度に対する磁場の影響を明らかにするため、最大 9 T での高温磁化測定を振動試料型磁力計(VSM)によって行った。また、規則相と不規則相の磁性の違いに着目し、規則化の進行を微視的に評価するため、磁気力顕微鏡観察を試みた。

(3) Mn_2MnGa の母合金作製及び磁場中熱処理後評価

Mn_2NiGa 母合金は高周波溶解によって得た。溶解まま試料について、773 K で 0.5 および 10 T 中で 3 日間熱処理を行った。得られたバルク試料について X 線回折測定による結晶構造解析および、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による組織観察を行い相の同定を行った。また、マルテンサイト変態温度および磁気相転移温度について示差走査熱量測定によって評価し、磁性特性については VSM による磁化測定を行った。

4. 研究成果

上記のように、本研究では、 Ni_2MnAl 及び Mn_2NiGa を対象に磁場中熱処理を行い、規則化に対する磁場効果を明らかにした。得られた成果は以下の通りである。

(1) Ni_2MnAl

Ni 基ホイスラー合金である Ni_2MnAl は規則相である L_{21} 相は強磁性、不規則相である B_2 相は反強磁性を示す。 B_2 不規則相から L_{21} 規則相への規則-不規則変態温度が 774 K と低く、規則化には長時間を要する。1 ヶ月程度熱処理された試料が実験に用いられた報告がある。

本研究では、規則化速度が磁場によって向上することがわかった。まず、強磁場熱処理を B_2 相に規則-不規則変態温度以下である、673 K および 623 K において施した。どちらの場合も強磁場熱処理によって L_{21} 相の相分率が増えることを示唆する結果が得られた。

ここで、得られる L_{21} 相は規則化の進行とともに徐々に規則度が上昇するのではなく、熱処理温度に対応した規則度の L_{21} 相が核生成・成長するモデルをもとにし、規則化に強磁場が与える影響を議論した。673 K 熱処理試料については、得られた磁化の値から B_2 相と L_{21} 相の相分率を評価した。得られた相分率をもとに Johnson-Mehl-Avrami の式を適用し規則化速度を評価した。0 T に対して 15 T では、5 倍以上の速度で規則化が進行することが示唆され、磁場中熱処理によって強磁性規則合金熱処理を短時間で完了することができることが示された。

623 K 熱処理においては、ゼロ磁場熱処理では、 B_2 マトリクス由来のネール温度だけが観察されたが、磁場中熱処理した試料について、ネール温度と L_{21} 相由来のキュリー温度による 2 つの磁気相転移が観察された(図 1)。2 つの磁気転移温度が観察されたことは、 $B_2 + L_{21}$ の 2 相共存で規則化が進行することを示している。また、磁場中熱処理試料だけにキュリー温度が現れたことは、磁場によって L_{21} 相への規則化が促進することを示している。また、2 つの磁気相転移温度が現れた試料では、キュリー温度はほぼ同等の値を示した。このことは、前述の熱処理温度に対応した L_{21} 相が成長するモデルを支持する。

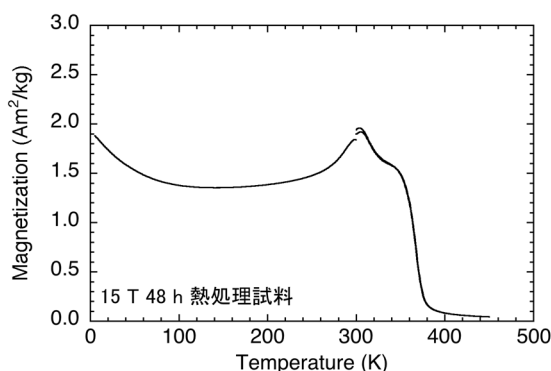


図 1. 623 K, 15 T 中で 48 h 熱処理した Ni_2MnAl 試料の 0.05 T における熱磁化曲線。300 K-350K にネール温度、キュリー温度に伴う 2 つの磁気相転移温度が現れた。

また、磁場中での規則化挙動を評価するため、磁場中での規則-不規則変態温度を磁化測定によって評価した。測定には、ゼロ磁場で長時間熱処理し、規則化させた試料を用いた。 B_2/L_{21} 規則不規則変態温度である 774 K 付近では、 B_2 および L_{21} 相は常磁性であるため、常磁性-常磁性の相転移が起きる。磁化の温度依存性から、規則-不規則変態に伴う磁化の低下を検出することができた。9 T までの磁場中で規則不規則変態温度に有意な変化は見出されなかった。このことから、規則-不規則変態温度への磁場の影響は小さいことが考えられる。

B_2 相は非強磁性であり、 L_{21} 相は室温で強磁性であることから、 L_{21} 相への規則化を磁気力顕微鏡によって観察することを試みた。しかしながら、 L_{21} 相の成長の様子を明瞭に捉えることができていない。解決のためには、研磨の最適化が必要である。

(2) Mn_2NiGa

Mn 基ホイスラー合金 Mn_2NiGa はフェリ磁性である。第一原理計算によればフェリ磁性となる原子配列と強磁性となる原子配列は最も安定となる格子定数は異なるが、最安定なエネルギーは近い。そのため、磁場中熱処理による磁気エネルギー利得により、原子配列制御が期待できる。

本研究では、溶解まま試料の 773 K での磁場中熱処理を行った。得られた試料は、溶解まま試料では、均一な組成となっていることがわかった。熱処理試料では、磁場の有無に関わらずホイスラー相に加え、析出物が観察された。EPMA による組成分析で、析出物は Mn が 80at% 程度となる Mn-rich 相であることがわかった。また、析出した Mn-rich 相の周辺に、ホイスラー組成に比べ Mn-poor となっている相が分布していることがわかった。X 線回折パターンでは、磁場の有無によらず、熱処理後試料では、 L_{21} 相の他に、析出物由来の回折ピークが多数現れた。これらの回折線から、A13 構造を有する相が存在することを示唆する結果が得られた。また、A13 構造

以外の回折線は、Mn-poor 相に由来すると考えられる。

次に、相変態温度を評価するため、熱分析を行った。Mn-rich 相の析出によってマルテンサイト変態温度は低下する。磁場を印加すると、5 T の磁場中熱処理ではさらにマルテンサイト変態温度が低下した。しかしながら、10 T 熱処理では、5 T に比べわずかにマルテンサイト変態温度は上昇した。一方、ホイスラー相のキュリー温度もまた、同様の傾向を示した。これらの物性変化は、析出物の磁性と、Mn-rich 相および Mn-poor 相析出によるホイスラー相の組成変化に起因すると考えられる。磁場中熱処理後の原子配列評価については、磁化や相変態温度といったマクロな物性からは評価することができなかった。しかしながら、本課題では、磁場中熱処理によって析出物制御およびマルテンサイト変態温度を制御可能であることが示唆された。

以上を総括する。強磁場中熱処理によって非強磁性不規則相から強磁性規則相への規則化は加速することがわかった。そのため、磁場中熱処理は規則化を短時間化する有効な手法となる。また、熱処理によって析出物が生成する系においても、磁場によって析出物の量を制御できることを示唆する結果が得られた。

本研究では、磁化や熱分析による相変態温度の評価といった、主にマクロな観点から磁場中熱処理効果の評価した。今後の展開、磁場が規則化に与える影響について、結晶構造解析のような微視的な観点からも明らかにしていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobayashi Ryota, Mitsui Yoshifuru, Umetsu Rie Y., Takahashi Kohki, Koyama Keiichi	4. 巻 547
2. 論文標題 Acceleration of B2/L21 order-disorder transformation in Ni2MnAl Heusler alloys by in-magnetic-field annealing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 168908
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2021.168908	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3件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三井好古、小林領太、梅津理恵、高橋弘紀、小山佳一
2. 発表標題 Ni2MnAlのB2/L21変態に及ぼす強磁場の影響
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshifuru Mitsui, Ryota Kobayashi, Rie Y. Umetsu, Kohki Takahashi, Keiichi Koyama
2. 発表標題 High magnetic field effects on the synthesis of magnetic functional alloys
3. 学会等名 SMS2022&GIMRT User Meeting 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三井好古、小林領太、浅野志、梅津理恵、高橋弘紀、小山佳一
2. 発表標題 磁場中熱処理したNi2MnAlの強磁性 L21相と反強磁性B2相の2相共存状態の観察
3. 学会等名 第16回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------