

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360308
 研究課題名（和文） メタ磁性形状記憶合金の薄膜化と磁場駆動アクチュエータ材料の開発
 研究課題名（英文） Fabrication of Metamagnetic Shape Memory Alloy Films
 and Development of Magnetic-Field Induced Actuator Materials
 研究代表者
 大塚 誠 (OHTSUKA Makoto)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号：30241582

研究成果の概要（和文）：メタ磁性形状記憶合金の一例として Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) 系合金をスパッタ法により薄膜化した。得られた合金薄膜は熱処理により、磁気変態と構造相変態（マルテンサイト変態）を同時に実現できた。また、合金薄膜の組成制御により、マルテンサイト変態温度を室温以上で、かつ、キュリー温度以下に調整することができた。そこで、本系合金薄膜は、高速応答と遠隔操作の可能な磁場駆動アクチュエータ材料への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn}$) system alloy films as metamagnetic shape memory alloys were fabricated by sputtering method. After heat treatment, the films coincidentally showed the magnetic transformation and structural phase transformation (martensitic transformation). Their martensitic transformation temperatures became higher than room temperature and lower than the Curie temperature due to control of their compositions. The alloy films are expected as magnetic-field induced actuator materials, which enable the quick response and remote control.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：機能性薄膜材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：相変態、形状記憶合金、機能性薄膜、アクチュエータ

1. 研究開始当初の背景

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ため、高速応答や遠隔操作が可能なアクチュエータ材料への応用が期待される。

また、マルテンサイト相において高い結晶

磁気異方性エネルギーを示す Ni-Mn-Ga 合金では、磁場によりマルテンサイト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が現れることが報告されている。しかし、その発生応力は数 MPa 程度と小さく、高出力を得ることができない。そこで、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。

近年、Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn, Sb}$) 系強磁性

形状記憶合金では、弱磁性(フェリ磁性もしくは反強磁性)マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相へと変態することが報告された。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兼ね備えた本系合金では、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。

2. 研究の目的

遠隔操作が可能な高速応答型の磁場駆動アクチュエータデバイスとして強磁性形状記憶合金を実用化するには、実用的な磁場で磁場誘起マルテンサイト変態を示す材料の開発が要求される。

そこで、本研究では、Ni-Mn-X(X=In, Sn)系メタ磁性形状記憶合金を薄膜化して、弱磁性マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相へと同時変態が起こる組成幅、熱処理条件を決定し、メタ磁性相転移と熱弾性型マルテンサイト変態を同時に起こす合金薄膜について磁気特性、相変態および結晶構造の関係について系統的に調査することを目的とする。また、磁場駆動マイクロアクチュエータ材料として利用するために、実用的な低磁場で動作する強磁性形状記憶合金薄膜を開発する。

3. 研究の方法

メタ磁性形状記憶合金として Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系合金に注目し、高周波マグネトロン型スパッタ装置を用いて薄膜化を行った。本系合金薄膜は、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 Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系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 (Al₂O₃) 基板上に約 1 μm の膜厚まで作製された。

PVA 基板上に作製された各系合金薄膜は基板から剥離した後、また、Al₂O₃ 基板の上のものは基板と一緒に、 2×10^{-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 ~ 1273 K と変化させた。

合金薄膜の組成分析には ICP 発光分光分析装置を、構造解析には X 線回折装置 (XRD) を、磁化測定には超伝導磁束量子干渉計 (SQUID) を用い、各基礎物性を系統的に評価した。

また、変態温度および磁気特性を制御するために Co 添加の影響についても調査した。Co を添加した Ni-Mn-In 合金薄膜は、純 Co と Ni-Mn-In 合金の 2 種類のターゲットを用いて、2 源同時スパッタ法により作製された。

合金ターゲットに対するスパッタ電力は 200 W (RF) 一定とし、Co ターゲットに対しては 0 ~ 20 W (DC) と変化させた。

4. 研究成果

(1) Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系合金薄膜の組成

得られた Ni-Mn-In および Ni-Co-Mn-Sn 合金薄膜の組成の代表例を Table 1 に示す。Ni-Mn-In 合金薄膜の Ni 含有量は、ターゲット組成よりも大きな値を示し、Ni および In 含有量はスパッタ電力の増加に伴い増大し、Mn 含有量は減少した。一方、Ni-Co-Mn-Sn 合金薄膜の Ni および Mn 含有量はスパッタ電力の増加に伴い減少し、Sn 含有量は増大した。そこで、Ni-Mn-X (X=In, Sn) 系合金薄膜の組成はスパッタ電力を変化させることにより制御できることがわかった。

また、2 源同時スパッタ法により作製された Co 添加 Ni-Mn-In 合金薄膜の Co 含有量は Co ターゲットに対するスパッタ電力に比例して 0 ~ 8.4 mol%Co と単調に増加した。

Table 1 Composition of the Ni-Mn-In and Ni-Co-Mn-Sn sputtered films.

Target comp.	W_{RF}/W	Film comp.
Ni ₄₅ Mn ₄₀ In ₁₅	50	Ni _{45.2} Mn _{42.9} In _{11.9}
	200	Ni _{48.3} Mn _{39.5} In _{12.2}
	400	Ni _{48.3} Mn _{39.6} In _{12.3}
Ni ₄₃ Co ₇ Mn ₃₉ Sn ₁₁	50	Ni _{44.7} Co _{7.4} Mn _{39.1} Sn _{8.8}
	200	Ni _{44.1} Co _{7.4} Mn _{38.5} Sn _{10.0}
	400	Ni _{43.8} Co _{7.2} Mn _{38.6} Sn _{10.4}

(2) Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系合金薄膜の構造

各温度において熱処理を施した Al₂O₃ 基板上に成膜された Ni_{45.0}Mn_{42.7}In_{12.3} 合金薄膜の室温における XRD 図形を理論計算により得られた Al₂O₃ の XRD 図形と共に Fig. 1 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 Al₂O₃ 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°付近に現れる Heusler 構造 (L2₁ 構造) を有するオーステナイト相からの回折ピークが主であり、長周期構造を有するマルテンサイト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、オーステナイト相からの回折ピークは弱くなり、長周期構造を有するマルテンサイト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開始温度 (M_s 温度) が上昇したことがわかる。また、Ni-Co-Mn-Sn 合金薄膜においても類似の結果が得られた。

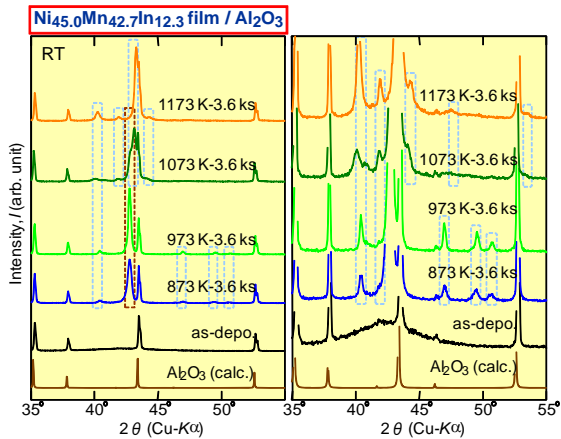


Fig. 1 Effect of heat treatment temperature on the XRD profiles of Ni-Mn-In films deposited at 50 W on Al₂O₃ substrate.

(3) Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系合金薄膜の磁気特性

熱処理を施した本系合金薄膜のマルテンサイト変態温度およびキュリー温度 (T_C) を調査するために SQUID 磁化測定装置を用いて熱磁化曲線を測定した。

得られた Ni_{44.7}Co_{7.4}Mn_{39.1}Sn_{8.8} 合金薄膜を PVA 基板から剥離した後に 973 ~ 1173 K で 3.6 ks 間の熱処理を施した試料における 0.05 T での熱磁化曲線を Fig. 2 に示す。成膜したままでは磁化を示さず、熱処理に伴い磁化が出現し、いずれの熱処理温度においても T_C 温度は 370 K 程度であった。しかし、973 K の熱処理では、マルテンサイト変態が不明瞭であり、マルテンサイト相とオーステナイト相との磁化の差が小さかった。一方、1073 K 以上では、マルテンサイト相の磁化が大きく低下し、マルテンサイト相とオーステナイト相との間に大きな磁化の差が確認された。すなわち、弱磁性マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相への変態が確認された。また、熱処理温度の上昇に伴い、本系合金薄膜の変態温度は上昇し、変態温度ヒステリシスが減少した。

Fig. 3 に 1173 K で 3.6 ks 間の熱処理を施した Ni_{44.7}Co_{7.4}Mn_{39.1}Sn_{8.8} 合金薄膜の熱磁化曲線に及ぼす外部磁場の影響を示す。4 T の磁場印加に伴い、マルテンサイト変態終了温度 (M_f 温度) は 20 K 程度低下した。すなわち、1 T 当たりの磁場印加に対して変態温度が約 5 K 低温側に移動し、オーステナイト相が安定化されることがわかった。スパッタ薄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-Co-Mn-Sn 合金バルク材の結果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、オーステナイト相が安定化されることがわかった。このような現象

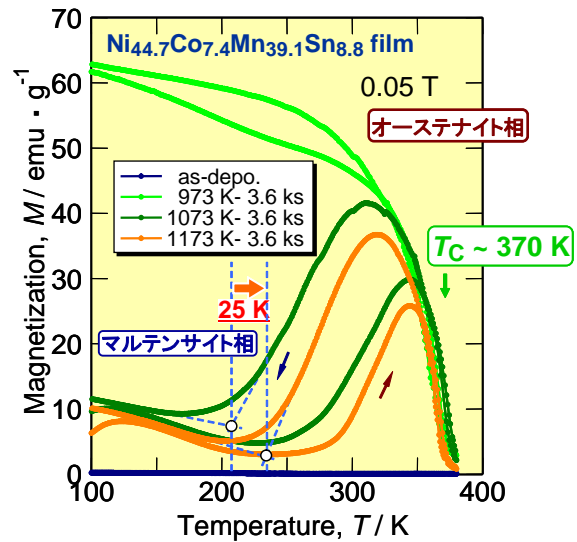


Fig. 2 Effect of heat treatment temperature on the thermomagnetization curves of the Ni-Co-Mn-Sn films deposited at 50 W under magnetic field of 0.05 T.

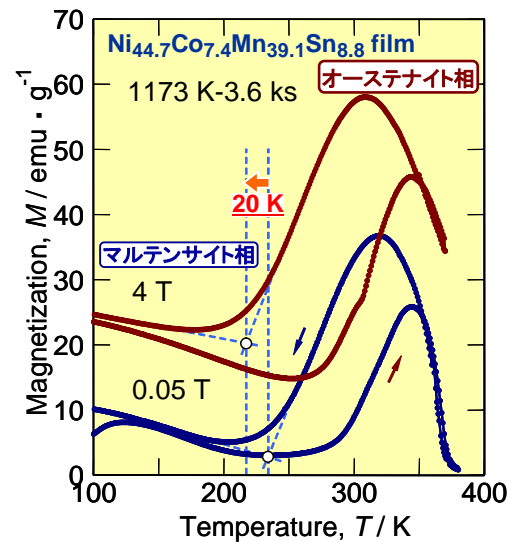


Fig. 3 Thermomagnetization curves of the Ni-Co-Mn-Sn films deposited at 50 W and annealed at 1173 K for 3.6 ks.

は、Ni-Mn-In 合金薄膜においても確認された。

(4) Ni-Mn-In 合金薄膜の構造と磁気特性に及ぼす Co 添加の影響

Ni-Mn-In 合金バルク材では、Co 添加に伴いマルテンサイト変態温度が低下し、 T_C 温度が上昇するため、弱磁性マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相への変態する領域が高温側に広がることが報告されている。そこで、Co 添加 Ni-Mn-In 合金薄膜を作製し、その構造と磁気特性に及ぼす Co 添加の影響を調査した。

XRD 図形より, 1173 K で熱処理を施した $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_{2.0}$ 薄膜ではマルテンサイト相, $\text{Ni}_{43.3}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{11.9}\text{Co}_{8.4}$ 薄膜ではオーステナイト相に起因した回折ピークが確認された。また, 熱処理された Co 添加 Ni-Mn-In 合金薄膜の熱磁化曲線より, バルク材と同様に, Co 添加量の増大に伴いマルテンサイト変態温度は低下し, T_c 温度は上昇することがわかった。

熱処理された $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_{2.0}$ 薄膜では, 0.05 T の熱磁化曲線においてマルテンサイト変態に伴う磁化の変化が現れ, 外部磁場の上昇に伴いオーステナイト相の磁化は急激に増大し, マルテンサイト相とオーステナイト相との間に大きな磁化の差が現れ, 5 T ではマルテンサイト逆変態に伴い顕著な磁化の上昇が確認された (Fig. 4)。また, 磁場印加に伴いマルテンサイト変態温度は約 1 K/T 低温側に移動し, マルテンサイト逆変態が誘起され, オーステナイト相が安定化されることがわかった。一方, 熱処理された $\text{Ni}_{43.3}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{11.9}\text{Co}_{8.4}$ 薄膜ではマルテンサイト変態に起因する磁化の変化は見られず, 室温以下では強磁性相であった。

熱処理された $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_{2.0}$ 薄膜では, マルテンサイト逆変態温度が T_c 温度に近く, 0.05 T の熱磁化曲線においてはマルテンサイト逆変態に伴う磁化の変化が小さく不明瞭であった。そこで, Ni-Mn-In 合金ターゲットの組成を制御してマルテンサイト変態温度を室温近傍に調整し, Co 添加 Ni-Mn-In 合金のマルテンサイト変態温度を室温近傍でかつ T_c 温度以下となるように制御した。この結果, 0.05 T の熱磁化曲線においてもマルテンサイト逆変態に伴う磁化の変化は明瞭となり, 磁場印加に伴うマルテンサイト変態温度の低下を確認した。また, マルテンサイト逆変態温度に近い温度領域に保持して外部磁場を印加した結果, 弱磁性マルテンサイト相から強磁性オーステナイト相へと変態する, いわゆる, 『メタ磁性相転移』が確認され, 磁場印加に伴いオーステナイト相が安定化されることを確認した。また, この相変態は可逆的に現れることを確認した。

以上のことから, メタ磁性形状記憶合金として Ni-Mn-X (X = In, Sn) 系合金をスパッタ法により薄膜化し, 熱処理を施すことでメタ磁性相転移と熱弾性型マルテンサイト変態を同時に実現することに成功した。そこで, 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』を利用して, 遠隔操作が可能な高速応答型の磁場駆動アクチュエータ材料として実用化することが今後の課題である。

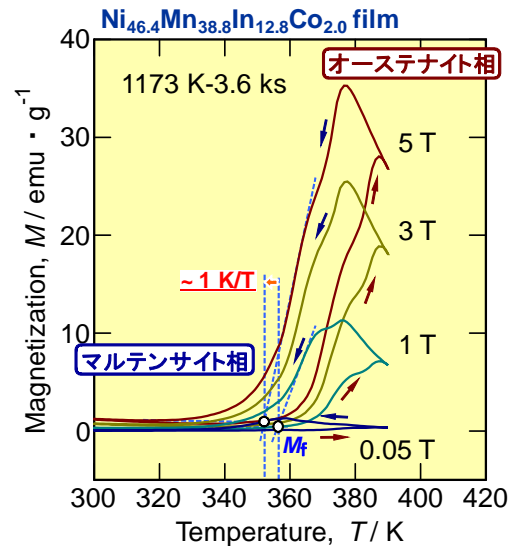


Fig. 4 Thermomagnetization curves of the Co-added Ni-Mn-In film annealed at 1173 K for 3.6 ks.

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)

[学会発表] (計 6 件)

① Yoshifuru, Mitsui, Keiichi, Koyama, Makoto Ohtsuka, Rie Y. Umetsu, Ryosuke Kainuma and Kazuo Watanabe, "Observation of the field induced reverse transformation for a NiCoMnIn film by the high field X-ray diffraction measurements at high temperature", The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010), 2010.07.14, Sendai (Japan)

② 三井好古, 小山佳一, 渡辺和雄, 大塚 誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 「強磁場・高温 X 線回折測定による NiCoMnIn 薄膜の相変態の観測」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009.09.27, 熊本

③ 大塚 誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 三井好古, 小山佳一, 渡辺和雄, 石田清仁, 「Ni-Mn-In 合金スパッタ膜の構造と磁気特性に及ぼす Co 添加の影響」, 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回)大会, 2009.09.17, 京都

④ Makoto Ohtsuka, Rie Y. Umetsu, Ryosuke Kainuma and Kimio Itagaki, "Martensitic Transformation and Magnetic Property of Ni-Mn Based Ferromagnetic Shape Memory Alloy Films", International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec 2009), 2009.08.28, Berlin (Germany)

⑤ 大塚 誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, 「Ni-Mn-In メタ磁性形状記憶合金スパッタ膜の磁気特性」, 日本金属学会 2009 年春期(第 144 回)大会, 2009.03.29, 東京

⑥ 大塚 誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, 「Ni-Co-Mn-Sn メタ磁性形状記憶合金の薄膜化と磁気特性の評価」, 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会, 2008.09.24, 熊本

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 誠 (OHTSUKA MAKOTO)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：30241582

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：20202004

高木 敏行 (TAKAGI TOSHIYUKI)
東北大学・流体科学研究所・教授
研究者番号：20197065

小山 佳一 (KOYAMA KEIICHI)
鹿児島大学・理工学研究科・教授
研究者番号：70302205