

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：73905

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：平成21年度～平成23年度

課題番号：21656155

研究課題名（和文）磁性混晶系の濃度相境界における超磁歪

研究課題名（英文）Super Magnetostriction on Concentration Phase Boundary in Mixed Magnetic Alloys

研究代表者

松井正顕（Matsui Masaaki）

財団法人 名古屋産業科学研究所・研究部・首席研究員

研究者番号：90013531

研究成果の概要（和文）：

磁化容易軸の異なる強磁性体同士の混晶系の磁化率と磁歪は、系の磁化容易軸境界（MEAB）で最大になることを理論的且つ実験的に明らかにした。そして、超磁歪は、一定の条件下で、2つの剪断弾性率、 C_{44} と C' ($= (C_{11}-C_{12})/2$)のどちらか一方がソフトになったとき発現する。MEABでは C_{44} が、構造変態点近傍では C' がソフト化する。前者の代表例が希土類-鉄系ラーベス相合金で、後者のそれが Ni_2MnGa 合金である。

研究成果の概要（英文）：

It was theoretically and experimentally found that the susceptibility and magnetostriction become maxima on a magnetic easy axis boundary (MEAB) in the mixture alloy of two ferromagnetic materials with different magnetic easy axes. The super magnetostriction is observed under certain conditions, when one or the other of two shear elastic stiffness constants, C_{44} and C' ($= (C_{11}-C_{12})/2$), is softened. The super magnetostriction of rare earth-iron Laves phase alloy on MEAB is the former case and that of Ni_2MnGa around T_2 the latter.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	0	1,400,000
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	210,000	3,310,000

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：超磁歪、モルフォトロピック相境界、磁性混晶系、磁化容易軸境界、ラーベス相、 Ni_2MnGa

1. 研究開始当初の背景

磁性材料の磁気歪み（以下磁歪という）には体積磁歪と線磁歪（方向性磁歪とも言う）がある。前者は磁化変化に伴って体積が変化する現象であり等方的歪みである。それに対して後者は体積変化を伴わない異方的歪みで、磁界感受率が大きく、実用に適して

おり、本研究の課題である。遷移金属のFe合金は線磁歪量が約10～100ppmであるが、 $TbFe_2$ に代表されるラーベス相希土類合金は、室温で約2000ppm(0.2%)の飽和線磁歪を持つ巨大磁歪材料として知られている。それには20 kOe以上の磁界を必要とするので実用には適さないが、1974年にA. E. Clarkらが発

見したターフェノールD ($Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2$)合金は、約 1kOe で約 1200ppm の巨大磁歪を発生し(超磁歪材料と呼ばれる)、各種アクチュエーター、燃料噴射制御などに使用されている。最近ではさらに大きな歪み量と磁歪感受率を持つ超磁歪材料が、多くの工学・科学の分野から求められている。ところが、ターフェノールDの発見以後35年以上経過し、膨大な研究がなされてきたにもかかわらず、それを越える材料はまだ発見されていない。そこで、本研究では従来の経験則的な探索ではなく、物性論の基礎に戻って、最近発展したモルフォトロピック濃度相境界理論を適用して、超磁歪材料探索のための指針を確立することが必要であると考えた。

ここで、磁性混晶系の濃度相境界とは、例えば、結晶構造が同じで、自発磁化方向(磁化容易軸)が異なる2種類の強磁性体の全率固溶型混晶系において、ある組成で容易軸方向が変化する組成境界のことをいう。その境界をモルフォトロピック濃度相境界(MPB)ともいう。MPB組成では、Landauの自由エネルギーが自発磁化方向に依存しなくなり、横方向の磁歪に対する感受率(横磁化率や磁歪)が発散する。Y.Ishibashiらは、主として、ペロブスカイト型強誘電体の混晶系において、MPB上で横誘電率や電歪が発散することを理論的に示し、MPB理論の基礎を確立した。我々は、多結晶を使って、交流透磁率と磁歪がこのMPB上で極大値をとることを実験的に示し、MPBの重要性を指摘した。なお、同じラース相混晶系でもMPB上で超磁歪にならない場合があることも判明している。

このような背景のもとに、超磁歪現象に焦点を絞り、MPB上での超磁歪の大きさ、発現条件、物性変化を実験と理論解析によって明らかにし、多結晶超磁歪材料の探索指針を確立することを目指した。

2. 研究の目的

本研究は磁化容易軸の異なる強磁性混晶系の磁化容易軸境界(MEAB)とIshibashiらの理論のMPBとの関係を理論的に明らかにし、相境界における透磁率と磁歪の挙動を実験的に検証することによって、超磁歪発現機構を纏め、新規超磁歪材料の探索指針を確立することを第一の目的とした。具体的には、希土類-鉄系ラース相化合物の混晶系(ターフェノールDを含む)の相図とMEABならびにMPBの関係を実験的に調べ、理論の検証を行った。

次に、これまでの我々の研究で明らかになった Ni_2MnGa の中間相変態点(T_2)近傍における、超磁歪的挙動と結晶磁気異方性の温度変化の異常を詳細に調べ、構造相変態(立方晶-正方晶変態)点近傍における磁化容易

軸の変化とMPBの関連を明らかにすることを第2の目的とする。そして、希土類元素を含まない、新規超磁歪材料の可能性を検討する。

3. 研究の方法

研究代表者と連携研究者、研究協力者は、これまでに、ターフェノールD近傍の多結晶試料で、MPB理論を磁性材料に適用できることを実験的に示したが、本研究でも、引き続き、磁性混晶系におけるMPB上の超磁歪特性を調べた。試料作製はプラズマジェット溶解炉で溶解後、 $800^{\circ}C \times 1day$ の均一化焼鈍を行ってから、試料を成形して測定した。本研究では、透磁率と磁歪の測定装置の改良を行い、測定の精密化、効率化、自動化を図った。具体的な研究は以下の順に行った。

(1) 磁化容易軸の異なる2種類の強磁性体の混晶系における磁化容易軸境界(MEAB)近傍の磁化率と磁歪をランダウ理論によって解析し、従来のMPB理論と比較し、磁性体の特徴を明らかにした。

(2) 理論の実験的検証のために、ターフェノールDを含む(Tb, Dy) Fe_2 系合金と、室温でMEAB組成になる $Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2$ を含む(Tb, Ho) Fe_2 系混晶合金を作製し、磁歪と透磁率を調べた。さらにそれらをすべて含む4元系の混晶系も調べた。

(3) 新規に(Sm, Yb) Fe_2 系ラース相混晶合金を研究した。これまでの報告では、Sm Fe_2 とYb Fe_2 は磁化容易軸が異なり、その混晶系は(Tb, Dy) Fe_2 系と類似する。しかし、混晶系の研究例はない。

(4) 超磁歪材料と考えられる Ni_2MnGa の中間相変態温度付近の透磁率と磁歪特性を調べ、MPB理論との関係を調べた。また、同様な系と見なされる(Ga, Al) Fe_3 系合金の磁歪と透磁率を測定し、MPB理論との関係を調べた。

(5) 以上の研究に基づいて、ソフト磁性と新規超磁歪材料の探索指針を纏めた。

4. 研究成果

以下に、上述の研究方法に沿って研究成果を纏める。

(1) ランダウ理論による磁化容易軸境界近傍の磁化率と磁歪の挙動。

磁化のエネルギー、磁気弾性エネルギー、弾性エネルギーを含んだランダウの自由エネルギーは、以下のように纏めることが出来る。

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 + \frac{1}{2}((\beta_2 - \beta_1) - (\gamma_1 - \gamma_2)m^2)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)m^4 + \frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3)\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2m^6 \quad (1)$$

となる。ここで、 m は磁化、 α 、 β_i 、 γ_i それぞれ、磁化の2次、4次、6次の係数であり、 α_i は磁化の方向余弦である。この式は、

$$f = f_a + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (2)$$

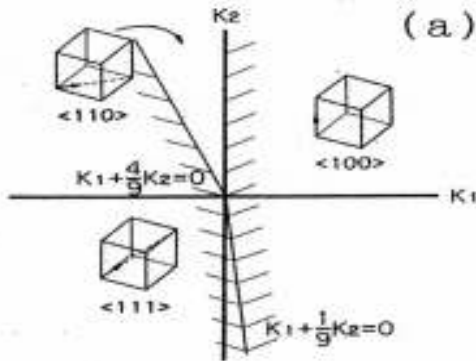
で表される磁性材料の立方晶の磁気異方性エネルギーの式と同等であり、(1)、(2)式を比較して、

$$f_a = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \quad (3)$$

$$K_1 = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1)m^4 - \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)m^6 \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3)m^6 \quad (5)$$

となる。なお、(2)式で K_1 、 K_2 の値と磁化容易軸の関係は第1図に示すようになる。



第1図 K_1 、 K_2 の値と磁化容易軸の関係

ここで、それぞれの磁化容易軸境界では、第1図に示される式から、 β_i 、 γ_i の関係式が得られる。例えば、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の境界では、

$$\beta_1 - \beta_2 = 0 \quad (6)$$

$$8\gamma_1 - 6\gamma_2 - \gamma_3 = 0$$

という関係が得られる。他の容易軸境界も同様な関係が得られる。それに対して、Ishibashiらによれば、MPBにおいては、

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \frac{\gamma_3}{2} \quad (7)$$

の関係がある。ここから、(6)式と(7)式は明らかに異なり、磁化容易軸境界(MEAB)とMPBは異なることが判る。

一般に、垂直磁化率は

$$\chi_{11}^T = \chi_{22}^T = \frac{\beta_1}{\alpha(\beta_1 - \beta_2) + (\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1)m^4} \quad (8)$$

であるので、MPBでは無限大になるが、MEABでは、MPBより緩やかな極大となることが判る。多結晶の磁化率は垂直磁化率と平行磁化率の平均なので、MPBとMEABではどちらも極大を示すことになるが、MPBの方が大きい極大になる。

一方、剪断弾性率 C_{44} は

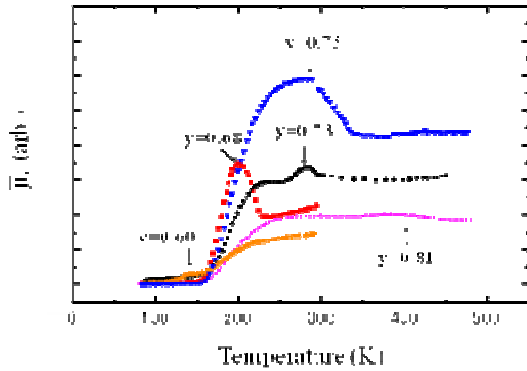
$$C_{44}^T = C_{55}^T = C_{44} + \frac{Q_{44}^2}{\beta_1 - \beta_2 - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2} \quad (9)$$

であり、立方晶の磁歪定数、 λ_{100} と λ_{111} は、

$$\lambda_{100} = \frac{2(\bar{Q}_{12} - \bar{Q}_{11})m^2}{3(\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12})} \quad (10)$$

$$\lambda_{111} = -\frac{\bar{Q}_{44}}{3C_{44}}m^2 \quad (11)$$

で表されるので、MPBでは(7)式によって C_{44} がゼロになり、 λ_{111} が無限大になるのに対して、MEABでは λ_{111} は無限大ではなく、極大になることが判る。一方、 λ_{100} はどちらの境界でもほとんど変化しないことも判明した。



第2図 (Tb_{1-y}Dy)Fe₂系の透磁率の温度変化

ここで、第1図の原点 ($K_1=K_2=0$) では、(4)、(5)式から、(7)式と同じ条件が得られることもわかる。すなわち、強磁性体のMPBは第1図の原点に相当することが判る。

以上の理論解析によって、次のような超磁歪発現条件(多結晶)が得られた。

- ① 混晶系の磁歪定数が

$$|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}| \quad (12)$$

のとき、超磁歪となる。

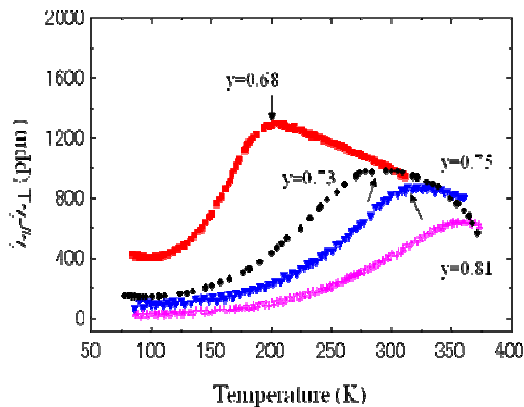
- ② 混晶系の磁歪定数の符号が逆で、

$$|\lambda_{111}| \doteq |\lambda_{100}| \quad (13)$$

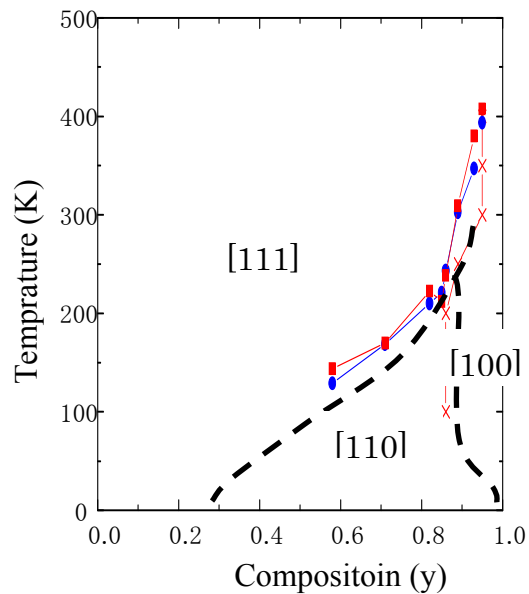
のとき、磁歪は小さく超磁歪にはならない。

- (2) (Tb, Dy)Fe₂系と(Tb, Ho)Fe₂系混晶合金の磁歪と透磁率。

(Tb, Dy)Fe₂系の透磁率の結果を第2図に示す。ここで、透磁率は<100>/<111>の磁化



第3図 (Tb_{1-y}Dy)Fe₂系の磁歪の温度変化



第4図 (Tb_{1-y}Ho)Fe₂系の磁気相図。点は透磁率と磁歪の測定点。破線はAtzmony and Danial(1973)による。

容易軸境界で極大となっているのが判る。透磁率は磁化率に比例しており、理論予測と一致した。

次に、第3図に磁歪の温度変化を示す。磁歪も、透磁率の極大と同じ温度で極大を示しており、理論予測と一致しているのが判る。なお、この系は(12)式の条件を満足しており、超磁歪となることが確認された。

次に、第4図に(Tb, Ho)Fe₂の透磁率と磁歪の測定によって得られた磁化容易軸境界(破線、<110>/<111>、<100>/<110>、<100>/<111>)の磁気相図を示す。破線の交点が、 $K_1=K_2=0$ の点であり、第1図の原点に相当し、この系のMPBであると考えられる。しかし、この交点付近での磁歪の極大は小さかった。その理由は、多結晶磁歪λが

$$\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{3}{5}\lambda_{100} + \frac{9}{10}\lambda_{111} \quad (14)$$

で表され、この系の2つの磁歪定数が(13)式を満足しているためである。すなわち、 λ_{111} と反対符号の λ_{100} の絶対値の大きさが同程度であるために、互いに打ち消し合っ、多結晶磁歪が小さくなっているのである。

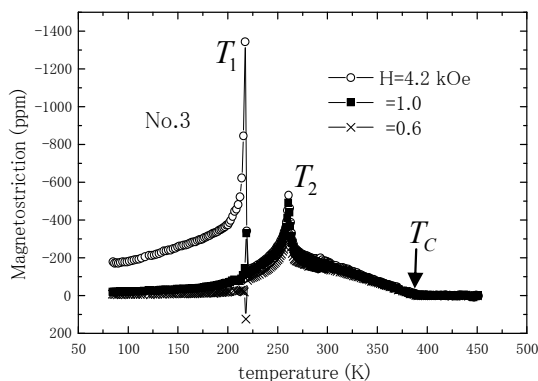
このように、合金組成が濃度相境界にあっても、(13)式のような関係にあるときは磁歪は小さくなるために、必ずしも超磁歪材料にはならないことを示しており、理論予測と一致している。

(3) (Sm, Yb)Fe₂系ラーベス相混晶合金

6個の試料を作製し、透磁率と磁歪を測定した。しかし、濃度相境界は観測されなかった。この合金系に関するこれまでの報告では、SmFe₂とYbFe₂は磁化容易軸が異なるされてきたが、濃度相境界すなわち磁化容易軸境界が観測されないことから、両者の容易軸は同じであると考えられる。従って、この混晶系は(Tb, Dy)Fe₂系とは異なり、超磁歪材料二かならないことが判った。

(4) Ni₂MnGa の中間相変態温度付近の磁歪特性ならびに(Ga, Al)Fe₃系合金の磁歪

Ni₂MnGaの透磁率と磁歪特性を測定した。第5図に磁歪の温度変化を示す。この図は、印加磁界を変化させながら、温度変化を測定した結果である。T₁以下の低温では、磁気異方性が大きいので、高い磁界が掛かったときに大きな磁歪が発生するが、低い磁界では磁歪はほとんど無い。それに対して、T₁以上の温度では、低い磁界でも大きな磁歪が発生しており、T₁以上の温度では超磁歪になっている。特にT₂で磁歪は極大となっており、その大きさも、0.06kOeで-450ppmの歪みに達している。



第5図 Ni₂MnGa の磁歪の温度変化。T₁, T₂, T₃は、それぞれ低温相変態点、中間相変態点、キュリー点

以上の実験から、Ni₂MnGa が超磁歪材料であり、特にT₂で非常に大きな磁歪となる事が判明した。これには、次のような原因が考えられる。まず、T₂で結晶構造変態(正方晶-立方晶)が起こり、T₂直上で弾性率のC₁₁-C₁₂が小さくなる(格子ソフトニング)事が報告されているが、そのために、λ₁₀₀が大きくなったと考えられる。なお、以前の磁気異方性の測定では、T₂近傍で、結晶磁気異方性定数の符号が変化しており、そこにMEABが存在することを示唆しているが、まだ明らかでなく、今後の課題である。

次に、(Ga, Al)Fe₃系合金を作製して磁歪を測定した。この系はA. E. Clarkらが2000年

に発表した超磁歪材料である。本研究の磁歪測定の結果、この系が超磁歪材料であることを確認した。しかし、MEABは観測されず、DO3-BCCの構造変態に起因する格子ソフトニングによる超磁歪であると考えられる。

(5) 超磁歪材料の探索指針のまとめ。

超磁歪発現条件は、次のように纏めることができる。

- ① 磁化容易軸の異なる強磁性体の混晶系において、

$$|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$$

のとき、磁化容易軸境界 MEAB で超磁歪となる。

- ② 上記混晶系で、磁歪定数が異符号で、

$$|\lambda_{111}| \approx |\lambda_{100}|$$

のときは、MEAB組成であっても超磁歪にはならず、磁歪の小さいソフト磁性が発現する。

- ③ 結晶構造変態に伴う格子振動のソフトニングが起こる系では、

$$|\lambda_{100}| \gg |\lambda_{111}|$$

のとき、構造変態点付近で超磁歪が発現する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① 松井正顯、中倉俊典、村上大地、吉村 哲、浅野秀文、Ni₂MnGa の磁気異方性に及ぼす超磁歪の効果、豊田研究報告、査読無、64巻、2011、pp1-11.
- ② 松井正顯、中倉俊典、村上大地、浅野秀文、Ni₂MnGa の中間相変態に伴う超磁歪、豊田研究報告、査読無、63巻、2010、pp27-36.
- ③ 松井正顯、磁性体混晶系の磁化容易軸境界とモルフォトロピック相境界における超磁歪特性とソフト磁性-Fe 基希土類C15型ラーベス相合金-、豊田研究報告、査読無、pp51-62.

[学会発表] (計6件)

- ① 松井正顯、Ni₂MnGa の超磁歪とソフト磁性、日本磁気学会、2011年9月29日、新潟市朱鷺メッセ
- ② 松井正顯、中倉俊典、吉村 哲、浅野秀

文、 Ni_2MnGa の逐次相変態に伴う磁気異方性の変化、日本金属学会、2010年9月26日、北海道大学.

- ③ 松井正顯、浅野秀文、 Ni_2MnGa の透磁率と磁歪、日本磁気学会、2010年9月6日、筑波大学.
- ④ 松井正顯、浅野秀文、速水宏晃、福島宏樹、日本磁気学会、 $(\text{Tb}, \text{Ho})\text{Fe}_2$ 系の磁化容易軸境界における透磁率と磁歪、日本磁気学会、2009年9月14日、長崎大学
- ⑤ 松井正顯、浅野秀文、速水宏晃、福島宏樹、強磁性混晶系の磁化容易軸境界における磁歪と磁化率の現象論、日本金属学会、2009年9月17日、京都大学.
- ⑥ 福島宏樹、速水宏晃、浅野秀文、松井正顯、 Tb-Ho-Fe 系合金の三重点近傍における磁歪と透磁率、2009年9月17日、京都大学.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 正顯 (Matsui Masaaki)
財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・
上席研究員
研究者番号：90013531

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

浅野 秀文 (Asano Hidefumi)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50282623
石橋 善弘 (Ishibashi Yoshihiro)
名古屋大学名誉教授