メタ磁性形状記憶効果を示す Ni 基ホイスラー合金の磁気特性

梅津理恵* 許 晶** 伊東 航***
鹿又 武**** 貝沼亮介*****

1. はじめに

ホイスラー合金とは X_2YZ 型の分子式を持つ合金で，ここでは X が Ni, Y が Mn, Z は Ga, In, Sn, Sb など第13～15族元素の一部を指す．この化学量論組成 Ni_2MnGa ホイスラー合金($Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$)が熱弾性型マルテンサイト変態を生じることは，中性子回折実験により1983年に Webster 等によって発見された[1]．その研究によると，376 K にキュリー温度を有する強磁性相は $L2_1$ 型と呼ばれる立方晶規則化構造であるが，温度低下に伴い約 200 K で正方晶構造のマルテンサイト相に変態することが示された．その後，1996年 Ullakko 等により Ni_2MnGa がマルテンサイト変態温度直下で約 0.2％もの磁歪を示すとの報告がなされ[2]，多くの研究者が Ni–Mn–Ga ホイスラー系合金の研究を始めるきっかけとなった．この合金の場合，磁場印加に伴う結晶学的ドメイン(バリアント)の再配列により巨大な歪が得られ，温度変化により駆動する従来の形状記憶合金とは異なり，磁場による高速駆動が可能となることから応用面でも大いに注目された．そして，精力的な研究が行われた結果，Sozinov 等により $Ni_{48.8}Mn_{29.7}Ga_{21.5}$ の単結晶において 9.4％もの巨大双晶磁歪が報告され[3]，一層この種の研究が加速した．

その中で，Sutou 等は2004年に Ni–Mn–Z(Z = In, Sn, Sb) 合金の状態図を示し，これらの物質の非化学量論組成においてマルテンサイト変態が観測されることを新たに報告した[4]．Ni_2MnGa と同様に高温では立方晶型の強磁性体であるが，温度が低下するとマルテンサイト変態に伴い磁化が大きく減少することが示された．母相強磁性相は磁場印加によって安定化するため，マルテンサイト変態温度以下で磁場を印加するとメタ磁性的磁化挙動が現れる．これは磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴うものであり，母相強磁性相がゼーマンエネルギーの利得によって出現したからである．さらに2006年に Kainuma 等は Ni の一部を Co で置換した $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ 合金においても磁場誘起逆変態が観測されることを示した上，マルテンサイト変態温度直下の温度で 3％の歪を予め加えたあと，磁場印加によってほぼ完全に形状回復することを報告した[5]．この振る舞いは「メタ磁性形状記憶効果」と呼ばれ，Ni–Co–Mn–Sn 合金等でも同様な性質が確認されている[6]．これらの Ni(Co)–Mn–Z 系合金は母相とマルテンサイト相との大きな磁化の違いに特徴があり，磁場誘起逆変態に伴うメタ磁性的磁化挙動や形状記憶効果だけでなく，巨大磁気抵抗効果[7]–[9]や負の巨大磁気熱量効果[10]–[13]，熱輸送特性の大きな変化を示すなど[14]–[16]，学術・応用の両面において非常に興味深い物質群である．

図 1 に $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ の状態図を示す[17]–[19]．2004年の Sutou 等による状態図の報告以降，さらに Ito 等によって詳細に調べられた．この $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 三元系合金では，概ね $x<16$ の組成領域にてマルテンサイト変態が観測され，$16<x$ では基底状態が母相強磁性である．$x=0$ の NiMn 等比組成($Ni_{50}Mn_{50}$)，ならびに $x=25$ のホイスラー化学両論組成で

* 東北大学特任准教授；金属材料研究所(〒980–8577 仙台市青葉区片平 2–1–1)
** 東北大学研究員；大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻 *** 仙台高等専門学校准教授；マテリアル環境工学科
**** 東北学院大学；名誉教授 ***** 東北大学教授；大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻
Magnetic Properties of Ni–based Heusler Alloys Showing Meta–Magnetic Shape Memory Effects; Rie Y. Umetsu*, Xiao Xu**, Wataru Ito***, Takeshi Kanomata**** and Ryosuke Kainuma** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ***Materials and Environmental Engineering, Sendai National College of Technology, Sendai. ****Tohoku Gakuin University, Tagajo.)
Keywords: *Ni–based Heusler alloy, meta–magnetic behavior, shape memory effects, martensitic transformation, magnetic structure*
2014年 9 月10日受理[doi:10.2320/materia.54.98]

ある Ni_2MnSn（$Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$）の磁気特性に関しては古くから報告がある．NiMn の場合，マルテンサイト変態温度は約 970 K と非常に高く，基底状態の磁気特性は反強磁性である[19]．Mn の磁気モーメントは 3.7 μ_B であり，Ni はモーメントを有しない．磁気構造は $L1_0$ 型結晶構造の c 面内でMn が反強磁性的配列をしたコリニアー型構造で，ネール温度は中性子回折測定において反強磁性的長距離磁気秩序による磁気反射強度の温度依存性から，約 1100 K であると推測されている[19]．電子状態は非常に特徴的であり，フェルミ面近傍にて凝ギャップが形成され，トータルの電子状態密度が非常に低いことが理論計算，ならびに低温比熱測定による電子比熱係数の値から実験的にも検証されている[20],[21]．この研究は著者等が以前に行ったものであるが，常磁性状態を仮定した電子状態の理論計算では凝ギャップが消失することから，高いネール温度を有する安定な反強磁性的磁気秩序と，このような特徴的な電子状態は密接に関連していると結論付けていた[21]．この NiMn 合金に Sn が置換されるとマルテンサイト変態温度はほぼ直線的に低下する．マルテンサイト相の結晶構造は $L1_0$ から単斜晶系の積層構造（$6M$）を経て斜方晶構造（$4O$）へと変化していくが，基底状態の磁性は明らかにされていなかった．一方，Ni_2MnSn は $L2_1$ 型立方晶構造の強磁性体であり，キュリー温度は 342 K, Mn の磁気モーメントは 3.7 μ_B であると報告されている[22]．強磁性母相から磁化の低いマルテンサイト相への相変態が観測されるのは，$13<x<16$ 近傍の非化学両論組成であるため，近年はその周辺組成において盛んに研究がなされてきたが，磁気変態を伴う一次の相変態の機構解明のためにはマルテンサイト相と母相両方の磁気特性を詳細に調べる必要があると著者らは考え，広い組成領域にて磁化測定のみならず，中性子粉末回折，メスバウワー分光，交流磁化測定などの手法を用いて多角的に研究を行ってきた．

本稿では，磁場誘起逆変態に伴いメタ磁性的磁化挙動を示す Ni–Mn–Sn 三元系合金に着目し，マルテンサイト相と母相の磁気的性質に関して著者等が最近行った実験結果を紹介する．次節（第 2 節）ではマルテンサイト相のメスバウワー分光測定の結果と交流磁化測定の実験結果を示し，マルテンサイト相の磁気特性について概説する．第 3 節では Ni–Mn–Sn，および Ni の一部を Co で置換した 4 元系合金について中性子粉末回折測定を行った結果を紹介し，Ni–M–Sn 合金の母相の磁気状態に及ぼす Co 置換の影響について述べる．

2. $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 合金のマルテンサイト相の磁気特性

(1) メスバウワー分光測定

図 2 に ^{57}Fe（Fe 同位体元素）を微量添加した $Ni_{50}Mn_{36.5}{}^{57}Fe_{0.5}Sn_{13}$ 合金粉末試料の DSC（示差走査熱量測定）曲線と 0.05 T の磁場中にて測定を行った熱磁化曲線を示す[23]．図中の T_C はキュリー温度，T_{Ms}, T_{Mf}, T_{As}, T_{Af} はそれぞれマルテンサイト変態開始温度，終了温度，ならびに逆変態開始温度とその終了温度である[23]．零磁場中で試料を冷却し，磁場を印加して昇温過程を測定した後，同じ磁場を印加したまま冷却過程の測定を行った．290 K 近傍に観測される磁化の明瞭な変化はマルテンサイト変態に伴うものであり，DSC 曲線における変化とも対応している．マルテンサイト変態温度直下では磁化の値は小さく，低温では磁場中冷却効果が見られる．この試料において様々な温度における磁気状態を調べるためにメスバウワー分光測定を行った結果を**図 3** に示す[23]．(a) は 312 K における吸収スペクトルで，熱磁化曲線と照らし合わせると母相のキュリー温度より高い温度域のものであり，常磁性状態であることを明瞭に示すシングレット型のスペクトルが観測されている．(b) は 293 K におけるスペクトルであるが，この温度はちょうど変態途中の過程に

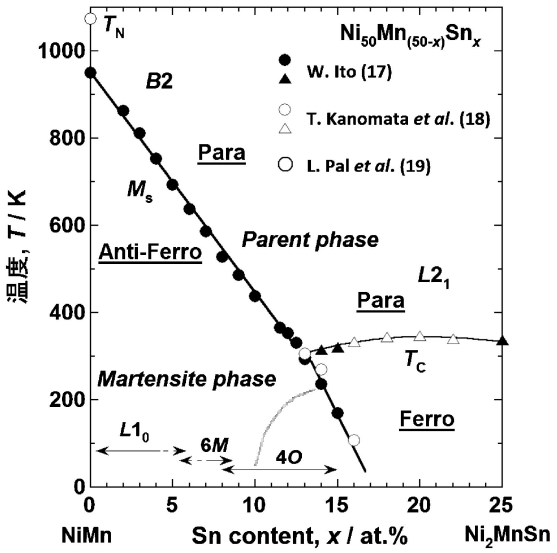

図 1　$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 合金の状態図[17]–[19]．

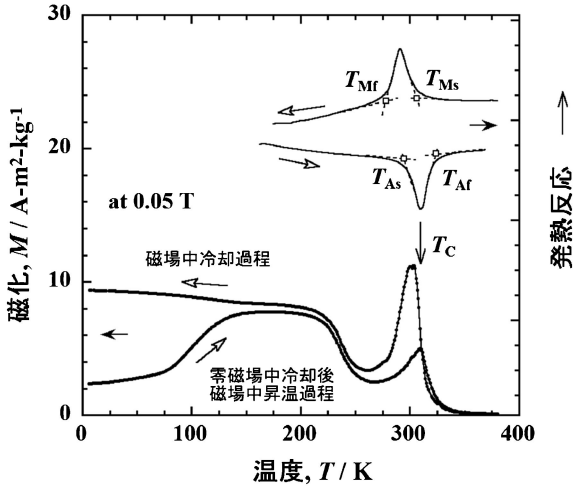

図 2　$Ni_{50}Mn_{36.5}{}^{57}Fe_{0.5}Sn_{13}$ 合金粉末試料の DSC（示差走査熱量測定）曲線と 0.05 T の磁場中にて測定を行った熱磁化曲線[23]．図中の T_C はキュリー温度，T_{Ms}，T_{Mf}，T_{As}，T_{Af} はそれぞれマルテンサイト変態開始温度，終了温度，ならびに逆変態開始温度，終了温度．

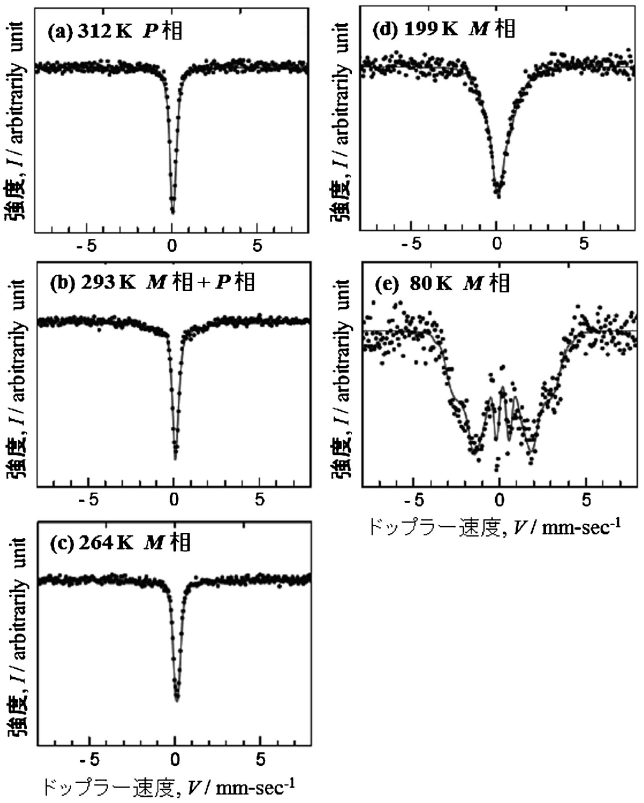

図 3　各温度における $Ni_{50}Mn_{36.5}{}^{57}Fe_{0.5}Sn_{13}$ 合金のメスバウワースペクトル[23]．図中の M 相はマルテンサイト相，P 相は母相を意味する．

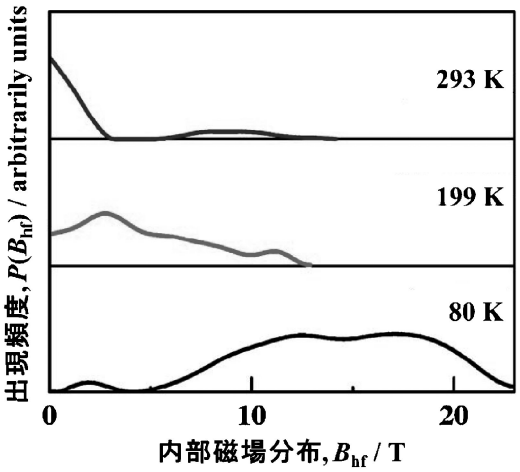

図 4　293 K, 199 K，および 80 K における内部磁場分布[23]．

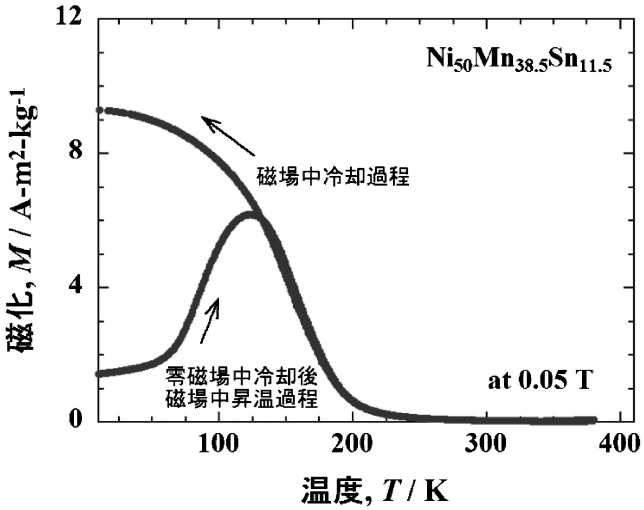

図 5　$Ni_{50}Mn_{38.5}Sn_{11.5}$ 合金の 0.05 T の磁場中における熱磁化曲線[24]．

おける状態であり，シングレット型のスペクトルの裾野の広がりは母相強磁性の成分であろう．最も注目すべき結果は(c)の 264 K における観測結果であり，(a)と同様なシングレット型のスペクトルがはっきりと観測される．この温度域はマルテンサイト相であり，磁気状態が常磁性であることを明確に示している．つまり，マルテンサイト変態時に伴う大きな磁化の跳びは，構造が変化すると同時に常磁性から強磁性への磁気状態変化に因るものであることが明らかとなった．199 K のスペクトルはブロードになり(d)，この温度では磁化が少し大きくなっており，内部磁場の存在が示唆される．80 K のスペクトルではさらに幅が広がり，分裂もやや観測される(e)．この温度は，磁化測定において磁場中冷却効果が観られる温度である．**図 4** は 293 K, 199 K, 80 K における内部磁場分布を示す[23]．上述したように，293 K では常磁性状態に母相強磁性の成分が混じっていることがこの図からも判る．199 K の内部磁場に比べて 80 K ではさらに分布が高磁場側に拡がり，明らかに内部磁場の存在を示唆していると言えるが，磁気状態に関しての詳細はこの実験からだけでは明らかにすることは出来ない．

(2)　交流磁化測定

メスバウワー分光測定により，マルテンサイト変態温度直下では常磁性であることが判明したが，より低温における磁気状態は解明されなかった．それを調べるために，Ni–Mn–Sn 合金について交流磁化測定を行った．**図 5** に $Ni_{50}Mn_{38.5}Sn_{11.5}$ 合金の 0.05 T の磁場中における熱磁化曲線を示す[24]．メスバウワー分光測定を行った試料よりも，さらに磁場中冷却効果がはっきりと観測される試料組成を選択した．150 K 前後で大きく磁化が変化することから，この変化がマルテンサイト相におけるキュリー温度に対応するとみなす文献もあった．

磁性体の磁化 m は交流磁場 h によって次のように展開される．

$$m = m_0 + \chi_0 h + \chi_2 h^2 + \chi_3 h^3 \qquad (1)$$

ここで，m_0 は自発磁化，χ_0 は線形磁化率，χ_2 や χ_3 は高次項の非線形磁化率である．線形磁化率 χ_0 は，次式のようにさらに実部 Re_χ と虚部 Im_χ の成分に分けられる．

$$\chi_0 = \mathrm{Re}\chi - j\mathrm{Im}\chi \qquad (2)$$

$Ni_{50}Mn_{38.5}Sn_{11.5}$ 合金について15から 9000 Hz の周波数，1 mT の磁場中で測定を行った結果を**図 6** に示す．(a)，(b)，

(c)はそれぞれ線形磁化率の実部成分 Reχ，虚部成分 Imχ，ならびに非線形磁化率 χ_2 である．(a)，(b)の図において 155 K 近傍にピークが観測され，周波数が高くなるにつれて高温側にシフトしていることが明らかである．周波数依存性を示す，という点でキュリー温度における 2 次の磁気転移現象ではないことが明らかである．となると，直流磁化測定において磁場中冷却効果が観測され，線形磁化率が周波数依存性を示すのであればスピングラス秩序の可能性が考えられるが，それを判別するのに非線形磁化率の挙動が重要になってくる．理論的には，スピングラス転移温度 T_g において非線形磁化率は負の発散を示すことが導かれている[25][26]．(c)の図より明らかなように，そのような発散はこの試料においては観測されず，磁気状態はブロッキング状態であると結論付けられた．同様な交流磁化測定が $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ と $Ni_{50}Mn_{40}Sb_{10}$ 合金についても行われた[24]．データの詳細な紹介はここでは割愛するが，$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ の非線形磁化率においては何の成分も見えなかったのに対し，$Ni_{50}Mn_{40}Sb_{10}$ の非線形磁化率では周波数依存性を示す負のピークが観測されたことから，前者の基底状態の磁性はブロッキング状態，後者はスピングラスと結論した．なぜ，合金系によってこのような違いが現れるのかは現時点において明らかにはされていない．しかしながら，次章の中性子回折測定による母相の磁気状態に関する研究結果において，Mn の磁気モーメントの局所的な磁気配列が合金系によってそれぞれ特色を有することが分かっており，母相の磁気状態がマルテンサイト相の磁性にも何かしらの関連性をもたらしているのではないか，と憶測される．今後の研究の進展が待たれる課題のうちの一つである．また，前節のメスバウワー分光測定の結果からだけでは断言できなかったが，低温において磁化の値が大きくなり，一見強磁性のように見える熱磁化曲線の挙動が，「強磁性的磁気秩序によるものではない」ことがこの交流磁化測定の結果より明らかにされた．

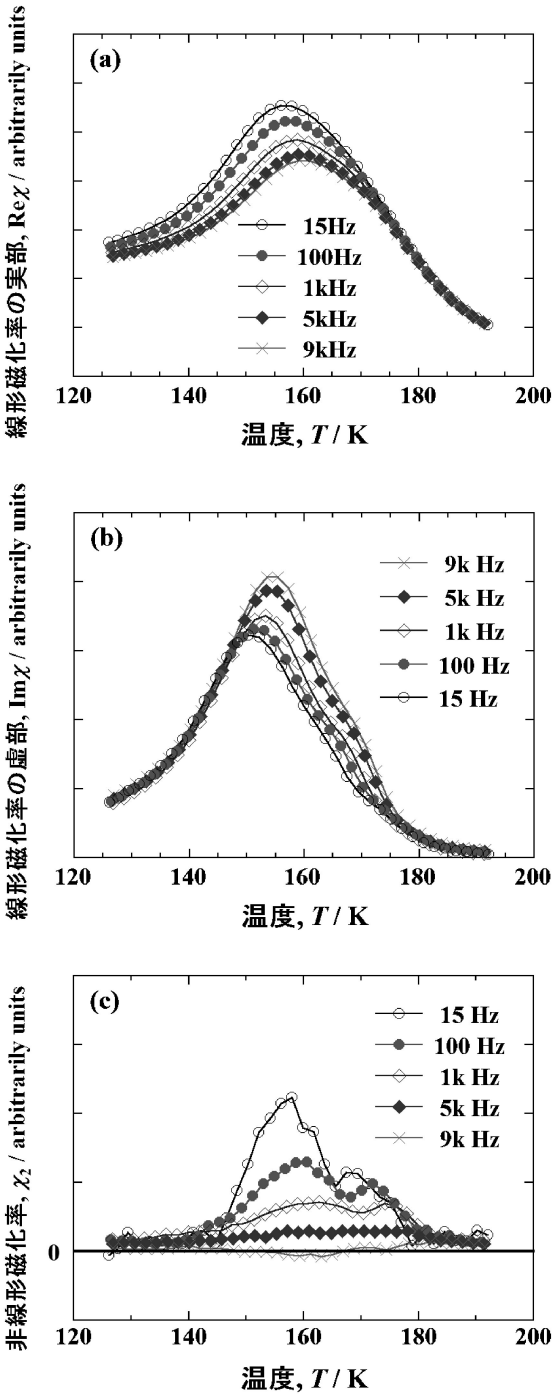

図 6　$Ni_{50}Mn_{38.5}Sn_{11.5}$ 合金の交流磁化率[24]．(a)線形磁化率の実部成分，(b)線形磁化率の虚部成分，(c)非線形磁化率

3.　中性子回折測定による $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 合金の母相の磁気特性

前節において Ni–Mn–Sn 三元系合金のマルテンサイト相における磁気状態について研究結果を紹介した．本節では，中性子粉末回折実験を行い，母相の磁気配列を決定した実験結果について紹介する．

試料は $Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ と Ni の一部を Co で置換した $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の 2 種の粉末試料を用意した．**図 7** にこの 2 種の試料の磁化曲線(a)と熱磁化曲線(b)を示す[27]．(a)についてアロットプロット(H/M–M^2 plot)から得た自発磁化は，それぞれ 4.18 と 5.12 μ_B/f.u. で，Co 置換によって磁気モーメントが増大したことが明らかである．熱磁化曲線からキュリー温度を求めたが，$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ のキュリー温度が約 340 K であるのに対し，$Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の場合は 385 K と 45 K も上昇した．次に中性子粉末回折実験の結果を紹介する．なお，実験は仏国グルノーブルの ILL(Institute Laue–Langevin)に設置されている，高分解中性子粉末回折測定装置(D2b)を用いて行われた．ここでの波長は 0.159 nm であり，解析には RIETAN–2000 を用いた[28]．

図 8 に 5 K にて測定を行った(a) $Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ と(b) $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の中性子回折測定による回折パターンをそれぞれ示す[27]．図中の点線は実験回折強度，実線は Rietveld 解析による計算強度，およびそれらの差である．解析により各元素がサイトを占める占有率(規則度)や磁気モーメントの大

きさが得られるが，占有率はそれぞれの試料についてキュリー温度より高い温度での測定，つまりは，磁気反射を含まない回折パターンより予め決定し，その値を固定して5 Kの回折パターンの解析を行った．$L2_1$ 合金の $8c$ サイトと $4a$ サイトはそれぞれNi，およびMn元素によって完全に占められ，$4b$ サイトは余剰なMnと残りのSnがランダムに占めることが分かった．また，Coを置換した場合は，$8c$ サイトにCoとNiがランダムに占有することも確認された．解析により得られた数値データを**表1**にまとめる．5 Kにおける格子定数 a(nm), $4a$，および $4b$ サイトのMnの磁気モーメント m_{4a}, m_{4b}(μ_B)，その値から算出したトータル磁気モーメント，m_{total}(μ_B/f.u.)．また，解析の際の各パラメータ，R_{wp}, R_e, $S(=R_{wp}/R_e)$ と等方性原子変位パラメータ Q も併せて記す．なお，NiとCoの磁気モーメントは理論計算値，0.2 μ_B，および1.0 μ_B の値を用いた[29][30]．表に示すように，$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ の場合は $4a$ サイトと $4b$ サイトのMnの磁気モーメントの符号が異なり，つまり，これらのサイトに位置するMnの磁気モーメントが反強磁性的に配列をしている場合が最も安定な解であった．一方，$Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の場合は強磁性的結合を示す結果が得られ，Co置換によって局所的な磁気配列が変化したと考えられる．磁気配列が変化したことは，図8(c)からも伺うことができる．この図はそれぞれの試料における常磁性領域と強磁性領域の回折パターンを差し引いたもの，すなわち，長距離磁気秩序による磁気反射の成分を示したものである．$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ の場合は200

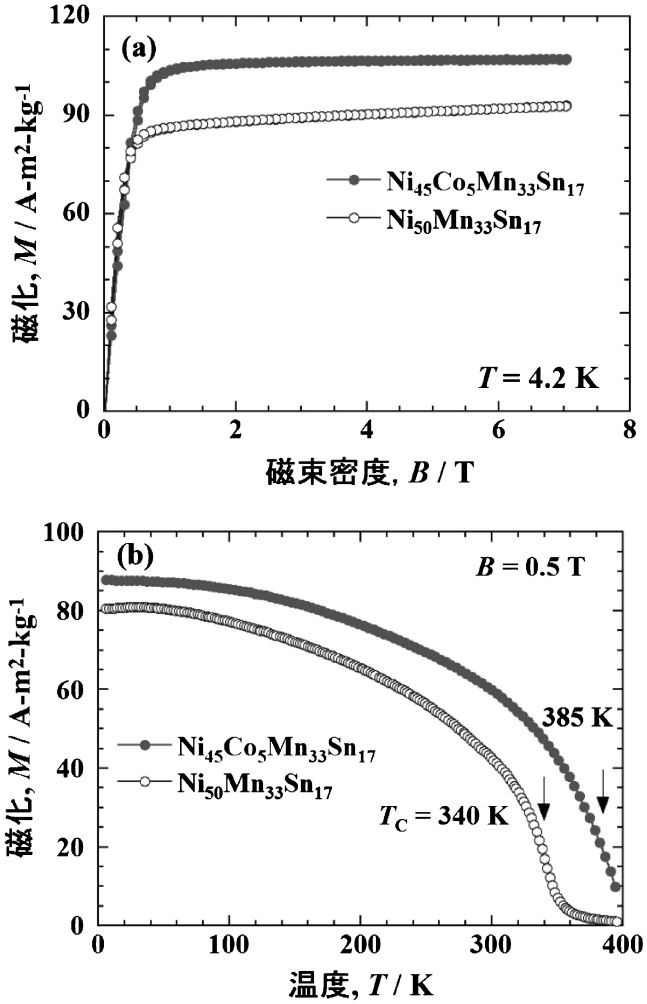

図7　$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ と $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ 合金の4.2 Kにおける磁化曲線(a)，および0.5 Tの磁場中における熱磁化曲線(b)[27]．

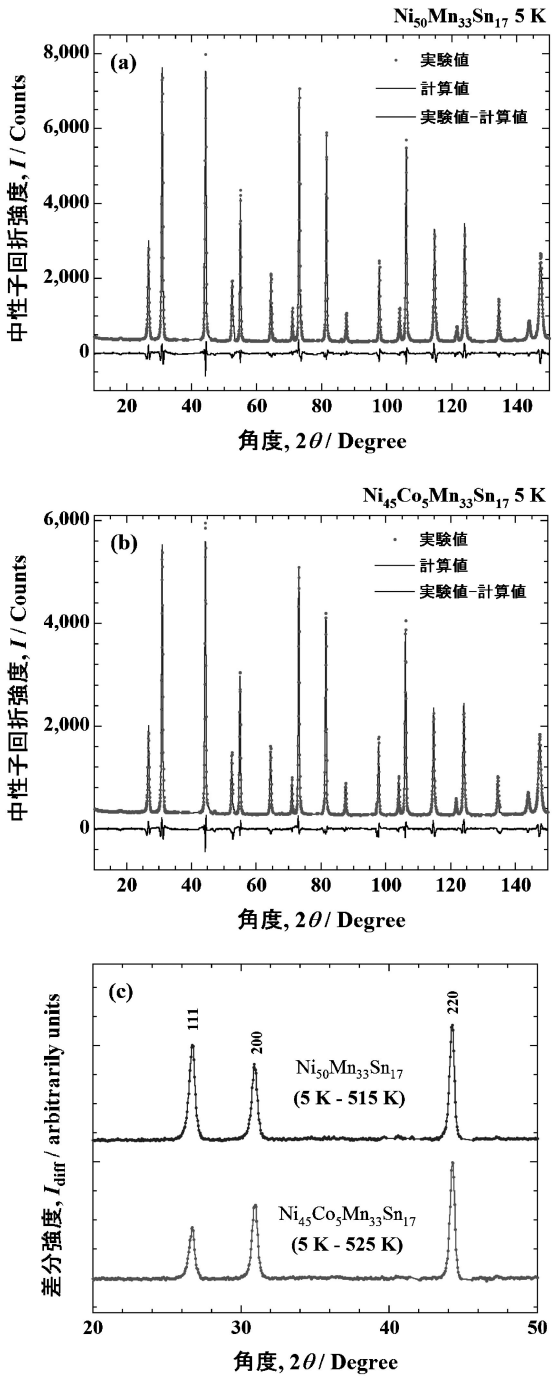

図8　粉末中性子回折測定による5 Kの回折パターン[27]．(a) $Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$, (b) $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の実験回折強度とRietveld解析による計算強度，およびそれらの差．(c)はそれぞれの試料における常磁性状態と強磁性状態の回折パターンの差．すなわち，長距離磁気秩序による磁気反射成分を示す．

表1　$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ と $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ について5Kの中性子回折パターンから得た格子定数 a(nm)，4a，および4b サイトにおけるMnの磁気モーメント m_{4a}, m_{4b}(μ_B)，それから算出したトータル磁気モーメント，m_{total}(μ_B/f.u.)[27]．解析の際の各パラメータ，R_{wp}, R_e, S(=R_{wp}/R_e)と等方性原子変位パラメータ Q も併せて記す．

Alloy	a(nm)	m_{4a}(μ_B)	m_{4b}(μ_B)	m_{total}(μ_B/f.u.)
$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$	0.5986(1)	3.7(1)	−1.1(3)	3.7(2)
$Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$	0.5984(1)	3.6(1)	2.0(3)	4.8(2)

$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$: $R_{wp}=5.83\%$, $R_e=4.12\%$, $S=1.41$, $Q=0.52\times10^{-2}$ nm^2
$Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$: $R_{wp}=6.55\%$, $R_e=4.62\%$, $S=1.42$, $Q=0.59\times10^{-2}$ nm^2

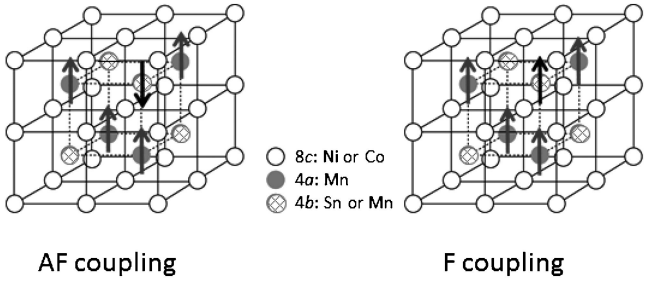

図9　(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-x}$Sn$_x$ 合金の母相のMnの磁気配列．

ピークに比べて111ピークの強度の方が大きいのに対して $Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$ の場合はその大小関係が反転しており，このことからも，両者において磁気配列が異なっていることが明瞭である．解析より決定した磁気配列の模式図を**図9**に示す．4a サイトのMnと4b サイトにSnに代わって置換されたMnの磁気配列の直接観測は，この中性子回折測定が初めてであるが，実は磁化測定の結果からもその磁気配列の違いはKanomata等により指摘されていた[18][31]．

図10に4.2Kにおける(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-x}$Sn$_x$ 合金(a)，および(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-y}$In$_y$(b)合金の自発磁化の組成依存性を示す[31]-[33]．図中の点線は計算値である．(a)における直線(1)と(2)はそれぞれ反強磁性配列と強磁性配列を仮定した場合の直線で，直線(1)は次のような式を基にした．

$$m_{tot}=2m_{Ni}+m_{Mn}-\left(1-\frac{x}{25}\right)m_{Mn}+\frac{x}{25}m_{Sn} \qquad (3)$$

m_{Ni}, m_{Mn}, m_{Sn} はそれぞれNi, Mn, Snの磁気モーメントであり，この場合理論計算値を用いた[29][30]．4b サイトのMnの磁気モーメントは4a サイトと同じ大きさであると仮定している．右辺の第3項が−(マイナス)であることが反強磁性的配列によって磁化が打ち消されていることを意味する．反対に，その第3項を＋(プラス)にした場合の式，

$$m_{tot}=2m_{Ni}+m_{Mn}+\left(1-\frac{x}{25}\right)m_{Mn}+\frac{x}{25}m_{Sn} \qquad (4)$$

が強磁性的配列の場合である．$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$(0Co−xSn)の自発磁化の組成依存性の振る舞いは非常に興味深く，4b サイトのMn置換濃度が低い組成では一見直線(1)に従うように磁化が減少するが，x=20近傍で上昇に転じ，下に凸の様相を示している．Niの一部をCoで置換した場合(5Co−xSn, 8Co−xSn)はMnの置換濃度が増えるにつれて磁化が上昇し，8Co−xSnではほぼ直線状に増加している．先の中性子回折実験の結果と対応しており，Co置換によって4a サイトと4b サイトのMnが強磁性配列に転じたからである．図(b)は(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-y}$In$_y$ の自発磁化の組成依存性であり，図中の点線は上の(4)式において Ni_2MnIn の場合の磁気モーメントの理論計算値を用いた[29]．Inの場合はCo置換系合金の場合だけでなく，$Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$ で既に強磁性的配列をしていると考えられる．実験値と理論計算値の組成変化の割合が同等なのは，上のモデル式(4)の仮定が妥当であることを示唆している．しかしながら，なぜNi−Mn−In系の場合はCoを置換していなくとも強磁性的配列をし，Ni−Mn−Sn系と振る舞いが異なるのかは，原因が解明されていない．

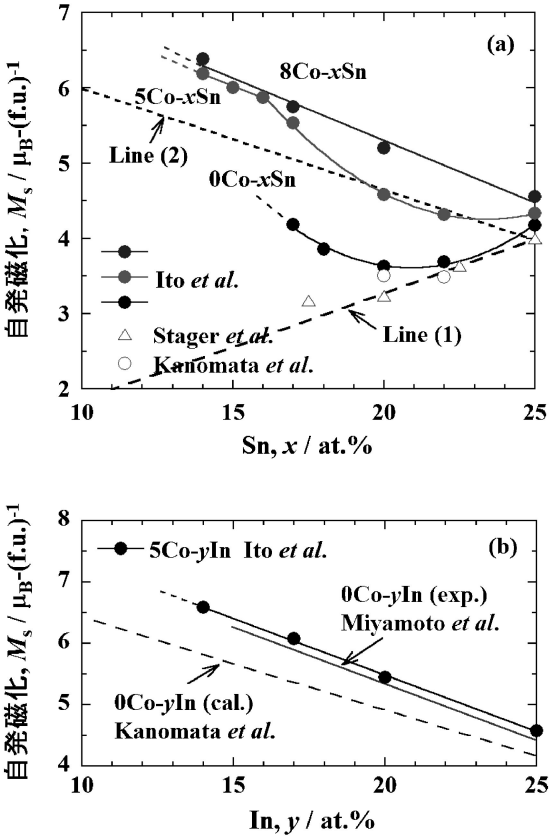

図10　4.2Kにおける(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-x}$Sn$_x$ 合金(a)，および(Ni, Co)$_{50}$Mn$_{50-y}$In$_y$ 合金(b)の自発磁化の組成依存性[31]-[33]．図中の点線は計算値を示す[18][31]．

なお，本合金系のマルテンサイト変態時において，大きな諸物性変化を得るためには母相強磁性とマルテンサイト相の磁化の跳びが大きければ大きいほど有利である．したがって，Ni−Mn−Z(Z=Ga, In, Sn, Sb)合金においてCo添加は母相の強磁性を増強するという意味で効果的である．それと同時に，マルテンサイト相の磁化の値はCo添加によって減少す

ることが実験事実として知られており，応用上，より有利な方向に働くのだが，この起源もまだ明らかにされておらず，解明が待たれている．

4. おわりに

非化学量論組成 Ni–Mn–Z(Z＝In, Sn, Sb)合金が示すマルテンサイト変態の起源を調べる目的で，主に Ni–Mn–Sn 系に着目し，広い組成範囲において様々な諸物性を調べてきた．構造相変態と磁気転移が同時に起こる，この興味深い現象の起源解明には，母相とマルテンサイト相両方の磁気特性を詳細に捉える必要があると考えたからである．その中で，メスバウアー分光測定，交流磁化測定，ならびに粉末中性子回折測定の結果を本稿にて紹介した．Ni–Mn–Sn の変態温度直下のマルテンサイト相が常磁性であり，さらに低温ではブロッキング状態であること．また，母相強磁性の局所的な磁気配列が Co 元素添加で大きく変化すること等，明らかになった部分もあるが，まだまだ未解決の問題が残されている．これらの合金系において物性解明と同時に応用に関連した研究が今後大いに進展することを期待している．

本稿で紹介した研究は，日本学術振興会　科学研究費補助金，二国間交流事業，ならびにグローバル COE プログラムの支援の下に行われたものである．本研究においてメスバウワー分光測定，交流磁化測定，中性子粉末回折実験は，それぞれ信州大学　天児寧教授，東北大学　藤田麻哉准教授(現：産業技術総合研究所中部センター　研究チーム長)，ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所 Ziebeck 教授，ラフバラ大学 Amer 博士，ラウエ・ランジュバン研究所 Ouladdiaf 博士との共同研究により行われました．多大なご協力を得たことを，この場を借りて御礼申し上げます．

文　献

(1) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: Philos. Mag. B, **49**(1984), 295–310.
(2) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. Oa'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 1966–1968.
(3) A. Sozinov, A. A. Likhachev and K. Ullakko: IEEE Trans. Magn., **38**(2002), 2814–2816.
(4) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., **85**(2004), 4358–4360.
(5) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature (London), **439**(2006), 957–960.
(6) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 192513.
(7) W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, T. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 021908.
(8) S. Y. Yu, L. Ma, G. D. Liu, Z. H. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu B. Zhan and X. X. Zhang: Appl. Phys. Lett., **90** (2007), 242501.
(9) V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, Anil Chouhan and S. B. Roy: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 222509.
(10) T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa and A. Planes: Nature Mater., **4**(2005), 450–454.
(11) Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu and Y. W. Du: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 182507.
(12) S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang and X. X. Zhang: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 162503.
(13) J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore and O. Gutfleisch: Nature Mater., **11**(2012), 620–626.
(14) B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao and G. H. Wu: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 012510.
(15) K. Koyama, T. Igarashi, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida: J. Magn. Magn. Mater., **310**(2007), e994–e995.
(16) L. S. Sharath Chandra, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, S. B. Roy and S. K. Pandey: Phys. Rev. B, **81**(2010), 195105.
(17) 伊東　航：東北大学大学院博士学位論文，(2009), pp. 68–69.
(18) T. Kanomata, K. Fukushima, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.–U. Neumann and K. R. A. Ziebeck: Mater. Sci. Forum, **583**(2008), 119–129.
(19) L. Pál, E. Krén, G. Kádár, P. Szabó and T. Tarnóczi: J. Appl. Phys., **39**(1968), 538–544.
(20) A. Sakuma: J. Magn. Magn. Mater., **187**(1998), 105–112.
(21) R. Y. Umetsu, A. Sakuma and K. Fukamichi: Metals Mater. Proc., **15**(2003), 67–94.
(22) T. Shinonara: J. Phys. Soc. Jpn., **28**(1970), 313–317.
(23) R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., **93**(2008), 042509.
(24) R. Y. Umetsu, A. Fujita, W. Ito, T. Kanomata and R. Kainuma: J. Phys. Condens. Matter, **23**(2011), 326001. (doi:10.1088/0953–8984/23/32/326001)
(25) S. Katsura: Prog. Theo. Phys., **55**(1976), 1049–1063.
(26) S. Fujiki and S. Katsura: Prog. Theo. Phys., **65**(1981), 1130–1144.
(27) R. Y. Umetsu, A. Sheikh, W. Ito, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck, T. Kanomata and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **98** (2011), 042507.
(28) F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum, **321–324**(2000), 198–203.
(29) E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii and P. Bruno: Phys. Rev. B, **71** (2005), 214412.
(30) Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk and V. P. Antropov: Phys. Rev. B, **71**(2005), 014425.
(31) T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.–U. Neumann and K. R. A. Ziebeck: J. Magn. Magn. Mater., **321**(2009), 773–776.
(32) W. Ito, X. Xu, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **97**(2010), 242512.
(33) T. Miyamoto, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata and K. Ishida: Scr. Mater., **62**(2010), 151–154.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

梅津理恵
2000年３月　東北大学大学院工学研究科博士課程修了
日本学術振興会特別研究員(PD)，科学技術振興機構 CREST 研究員等を経て
2007年４月より東北大学多元物質科学研究所助教
2010年５月より東北大学金属材料研究所助教
2013年２月より現職
専門分野：固体物性，磁性材料
◎Mn 系反強磁性合金，ハーフメタル型 Co 基ホイスラー合金，Ni 基磁性形状記憶合金の基礎物性に関する研究に従事．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

梅津理恵

許　晶

伊東　航

鹿又　武

貝沼亮介