

Ni₂MnGa 系強磁性ホイスラー合金の磁歪特性

左近 拓男^{1*} 山崎 優志²⁾ 安達 義也^{**}
野尻 浩之^{***} 鹿又 武^{****}

1. ホイスラー合金の磁気特性ならびに磁歪の特徴

(1) ホイスラー合金の磁気特性

ホイスラー合金は、形状記憶効果を有することから、高機能合金として注目されている。さらに、磁気熱量効果を用いた磁気冷凍材料、ハーフメタルにおける磁気抵抗効果を用いたスピントロニクス材料、ペルティエ効果やゼーベック効果を用いた熱電変換素子など機能性材料としての応用に向けた研究もなされている⁽¹⁾。また、マルテンサイト相での6%におよぶ巨大磁歪⁽²⁾や、母相のオーステナイト相とマルテンサイト相の間の中間相であるプレマルテンサイト相での大きな磁歪⁽³⁾も注目されている。本稿では、Ni₂MnGa系ホイスラー合金の磁歪に関する研究について報告する。我々はこれまでにNi-Mn-X-Ga(x=Fe, Cu, Co)の磁性を研究してきた。各元素の組成比を変えていくと、室温付近でマルテンサイト構造相転移 T_M が起こることが確認された⁽⁴⁾。これらの合金は基底状態が強磁性であるが、キュリー温度 T_C も組成比を変えることで変化し、また、マルテンサイト転移と強磁性転移が同じ温度で起こる組成比の合金も見いだされた⁽⁵⁾。これらの合金は構造相転移と磁気相転移が同じ温度で同時に起こることから、Magneto-elastic coupling (磁性と格子との相関)が強いことが指摘されている⁽⁴⁾。磁歪も磁化といった磁性に関係することから、結晶構造と磁性に依存すると考えられる。

(2) プレマルテンサイト相の磁歪

Ni₂MnGa は、室温の母相では結晶構造が L2₁ 立方晶型オーステナイト相(A相)であるホイスラー型合金であるが、室温より低温に冷却していくと、プレマルテンサイト転移を起こし、プレマルテンサイト転移温度 $T_p=255\text{ K}$ でプレマルテンサイト相(P相)が出現する。さらに低温では、マルテンサイト変態によりマルテンサイト相転移開始温度 $T_M=195\text{ K}$ で7Mマルテンサイト双相(M相)となる。M相では双晶磁歪により、6%におよぶ巨大磁歪が発生するが⁽²⁾、P相でも-200 ppm程度の大きな磁歪が発生する⁽³⁾。この値は、室温でのNi多結晶の磁歪(-34 ppm)⁽⁶⁾の5倍程度の大きさである。松井らは、A相およびM相の結晶磁気異方性以外にも、磁気異方性定数に磁歪項を導入することでP相での磁気異方性が説明されるとした⁽³⁾。SinghらはX線による結晶構造解析から、P相は3Mの結晶構造であることを明らかにした⁽⁷⁾。A相は立方晶で対称性が高く、そのため磁気異方性が小さいが、M相では7Mの層状で歪んだ構造となり、そのため磁気異方性も大きくなる。P相では3M構造であるので、M相ほど結晶の歪みは大きくはないが、A相よりも磁気異方性が大きく、また磁気異方性定数が不安定になるために、室温での磁歪(-40 ppm)の5倍の大きな磁歪が発生することになると考えられる。価電子数(平均外殻電子数) e/a はNi, Mnは3d+4s軌道でそれぞれ10, 7であり、Gaは4s+4p軌道で3であるので、Ni, Mn, Gaの組成比を変えることでNi₂MnGaあたりの価電子濃度 e/a を変化させることができる。マルテンサイト転移温度 T_M や T_p は、1

* 龍谷大学理工学部機械システム工学科; 1)教授, 2)学生(〒520-2194 大津市瀬田大江町横谷1-5)

** 山形大学理工学研究科; 准教授

*** 東北大学金属材料研究所; 教授

**** 東北学院大学工学総合研究所; 客員教授

Magnetostrictions of Ni₂MnGa Type Ferromagnetic Heusler Alloys; Takuo Sakon*, Yuushi Yamasaki*, Yoshiya Adachi**, Hiroyuki Nojiri*** and Takeshi Kanomata**** (*Department of Mechanical and Systems Engineering, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Otsu. **Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa. ***Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ****Research Institute for Engineering and Technology, Tohoku Gakuin University, Tagajo)

Keywords: Heusler alloys, shape-memory alloys, itinerant ferromagnetism, magnetostriction, magnetization, premartensitic transition, forced magnetostriction, spin fluctuation theory

2019年7月22日受理[doi:10.2320/materia.59.21]

分子あたりの価電子濃度 e/a が大きくなるにつれて高くなる
ことが明らかとなっている⁽³⁾⁽⁸⁾。松井らは、これらの結晶構
造転移温度が価電子数に依存することから、電子エネルギー
と結晶構造が密接に関連していることを指摘した⁽³⁾。また、
磁歪は磁気異方性や磁化と関係しており、電子エネルギーと
も密接な関係にあると考えられる。

本稿では、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($x=0.00, 0.15$) 多結晶の透磁率
と磁歪の実験結果を紹介する。他の Ni_2MnGa 系合金の磁歪
の結果も交えて、 e/a と磁歪の関係を考察する。

(3) キュリー温度 T_C における強制磁歪と遍歴磁性スピン ゆらぎの相関

近年、高橋らにより、強磁性体の磁化などの磁性・物性量
を遍歴磁性スピンゆらぎ理論を用いて解析がなされている⁽⁹⁾。この理論により、スピンの熱ゆらぎのみならず、ゼロ
点ゆらぎも考慮することで遍歴磁性体の磁化、帯磁率、比熱
や磁歪などの物性量が、self consistent(自己無撞着)に矛盾
なく説明できる。高橋の遍歴磁性の理論に基づく磁化 M と
外部磁場 H の解析と考察も行われている。従来の遍歴磁性
モデルでは、アロットプロットによる磁化の解析が行われて
いるが、高橋は強磁性転移温度(キュリー温度) T_C 近傍での
 M^6 vs. H の関係が $\delta=5$ であることを理論的に提唱した。磁
化測定から、 Ni_2MnGa 系や Co_2VGa などのハーフメタルホ
イスラー合金でも、高橋理論に適用することが報告されてい
る⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

高橋理論ではさらに、 T_C 近傍での磁歪の磁化依存性につ
いて理論的考察がなされている⁽⁹⁾。それによると、強制体積
磁歪 ω_h (磁歪の磁場依存性) と磁化 M の関係は $\omega_h \propto M^4$ である。
これまでの磁場中での強制磁歪の研究としては松永らの
論文がある⁽¹²⁾。松永らは、弱い強磁性体である MnSi の強
制線磁歪測定および磁化測定から磁歪と磁化の関係を研究し
た。彼らは、磁歪は磁場中での Mn の 3d バンドの分裂によ
る磁化の変化によるものとし、磁歪は磁化の 2 乗に比例す
ると結論した。磁場方向の線磁歪 $(\Delta L/L)_\parallel$ と磁化 M の関係
を $(\Delta L/L)_\parallel$ vs. M^2 でプロットした。キュリー温度 $T_C=29$
K より高温の 40 K および 50 K では原点を通る直線で近似で
きるが、 T_C で直線で近似すると原点を通らず、磁化の小
さい部分では磁化の 2 乗より高次の項に比例すると思われる。

本研究では、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($x=0.00, 0.15$) の T_C での線
磁歪 $\Delta L/L$ を測定し、 $\omega_h = (\Delta L/L)_\parallel + 2 \times (\Delta L/L)_\perp$ から体
積磁歪 ω_h を求め⁽¹³⁾、磁化 M と体積磁歪 ω_h の相関につ
いて解析ならびに考察を行った。

2. 実験について

試料は、山形大学理工学研究科で育成された $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x$
 Ga ($x=0.00, 0.15$) 多結晶試料を用いた。 Ni_2MnGa ($x=0.00$)
は $e/a=7.500$ である。 Mn を Cr で置換した理由は、これま
でに $e/a > 7.500$ の合金は多く研究されているが、 $e/a < 7.500$
の合金は研究例が少ないからである。 Mn と Cr は周期表で

は隣同士であり、 Cr は外殻電子が $3d^5 + 4s^1 = 6$ 個であり、
 Mn の $3d^5 + 4s^2 = 7$ 個より 1 個少ない。 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{Ga}$ (x
 $=0.15$) の e/a は 7.460 である。

原料は純度が 3N の Ni , 4N の Mn , 4N の Cr , ならびに
6N の Ga を用いてアーク溶解されたインゴットを、 800°C で
3 時間および 500°C で 2 日間アニールしたあと急速水冷して
育成された。試料サイズは $3 \times 3 \times 4$ mm である。磁歪測定
は 10T-CSM 磁石で 0~50 kOe の範囲で歪みゲージ(共和電
業株 KFH-02-120-C1-16) を用いて行った透磁率は、零磁場
において、振動数 73 Hz, 振幅 ± 0.8 kA/m (± 10 Oe) の交流
磁場中で測定を行った。磁化測定は龍谷大学理工学部のパ
ルス磁場装置を用いた。

3. 実験結果と考察

(1) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($x=0.00, 0.15$) の磁歪の温度依存性

図 1 に外部磁場が零のときの (a) $x=0.00$, および (b) $x=$
0.15 の透磁率 μ の温度依存性を示す⁽¹⁴⁾。 $x=0.00$ では、420
K からの降温過程において 380 K 付近で急激な増加が観測
された。これは強磁性転移によるものであり、 $d\mu/dT$ の極
大値から、キュリー温度 $T_C=375$ K であった。温度を降下
させると、260 K で「へこみ」(dip) が観測された。これは
 L_{21} 型 A 相から 3M 型 P 相へのプレマルテンサイト転移が
原因である。

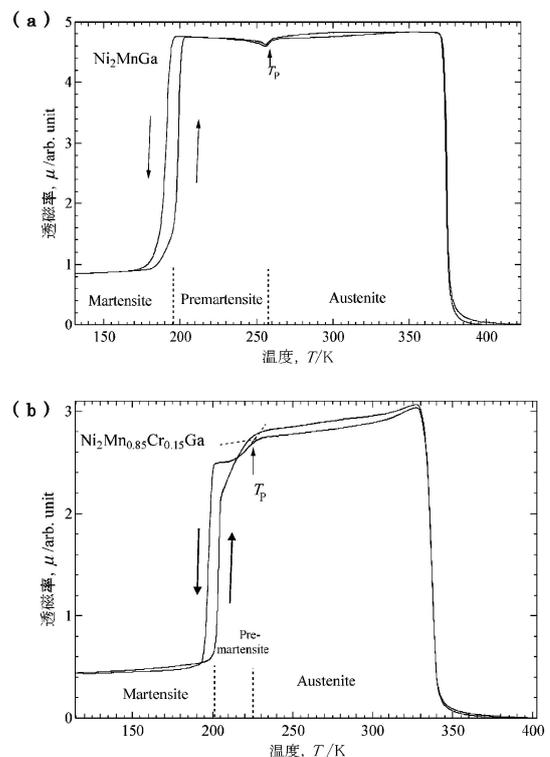


図 1 (a) $x=0.00$ と (b) $x=0.15$ の透磁率の温度依存性。
 T_p はプレマルテンサイト転移温度。文献⁽¹⁴⁾ [T.
Sakon, et al., Metals, 7 (2017), 410. MDPI, doi:10.3390/
met7100410]からの転載。

さらに温度を低下させると 195 K で急激な減少が観測された。M 相の透磁率は A 相や P 相よりもかなり小さい。この原因は磁気異方性によるものと考えられる。

M 相では双晶構造となるが、母相と比べて10倍程度磁気異方性が大きくなる。M 相では、等温で磁場を印加させると、磁化容易軸の磁場誘起回転により、双晶磁歪という巨大磁歪が生じる。なお、この磁歪は、磁場による歪みの発生ということで、「巨大磁場誘起歪み」と称することもある。P 相では、超音波の実験により、弾性率の低下ならびに格子のソフト化が生じることが指摘された⁽¹⁵⁾。松井らは、Ni₂MnGa の透磁率や磁気トルクおよび磁歪の実験を行うことにより、P 相で -200 ppm の大きな磁歪が発生すること、また、磁気異方性が磁歪に関係することを証明した⁽³⁾。松井らは M 相を正方晶として、母相の立方晶と正方晶の磁気異方性定数を各温度での磁気トルク測定により決定した。測定された異方性定数、 K'_{u1} , K'_{u2} は正方晶の結晶磁気異方性定数 K_{u1} , K_{u2} , ならびに磁歪項 K'_λ を導入して、

$$K'_{u1} = K_{u1} + K'_{u2} \quad (1)$$

$$K'_{u2} = K_{u2} - K'_\lambda \quad (2)$$

の関係が成り立つことを提案した。磁場が印加されているときは結晶項の K_{u1} , K_{u2} に磁歪項 K'_λ が作用し、また、 T_P 近傍の温度で K'_λ の絶対値の増大がある。この原因は、弾性率が高温から T_P に向かって急に減少する格子振動のソフト化のためであると説明されている⁽³⁾。 T_P に近づくにつれて磁歪項 K'_λ が増大により T_P 付近で大きな磁歪が発生すると考えられる。

図 1(a) の $x=0.00$ において、 T_P 付近での透磁率の減少が観測された。振幅 ± 0.8 kA/m (± 10 Oe) の弱磁場では、磁歪は数 ppm と極めて小さいため、式 (2) の磁歪項は極めて小さいと考えられ、結晶磁気異方性が磁気異方性の大部分を占めていると判断できる。松井らの磁気トルク測定から求められた K_1 の大きさは、室温では約 3.5×10^2 J/m³ であるが、 T_P では 11.2×10^2 J/m³ に上昇する。磁気異方性が大きくなれば透磁率は小さくなるので、この K_1 の急激な上昇が透磁率の減少をもたらしていると考えられる。 T_P よりさらに降温させると、 K_{u1} , K_{u2} が両方とも温度の下降とともに小さくなっていくので、 T_P より温度が下がると、透磁率は上昇すると考えられる。一方、図 1(b) に示した $x=0.15$ では、 T_P 以下で透磁率は顕著に減少している。 e/a が異なることから電子状態が異なり、そのため磁性も $x=0.00$ とは異なっていると考えられる。透磁率の温度依存性からは、 $x=0.00$ よりも磁気異方性が大きいことが推察される。P 相での結晶構造解析はまだ行われていないが、今後単結晶を育成し、A 相、P 相および M 相での結晶構造解析、ならびに磁気トルク測定による磁気異方性の研究をすることが重要である。

図 2 (a), (b) に、 $x=0.00$ および $x=0.15$ の磁歪の温度依存性をそれぞれ示した⁽¹⁴⁾。磁歪 λ は、 $\lambda = 2((\Delta L/L)_{\parallel} - (\Delta L/L)_{\perp})/3$ の公式を用いた⁽¹⁶⁾。 $x=0.00$ では、A 相から徐々に降温させると、磁歪量の絶対値が単調に増加し、250 K を中心に最大で -180 ppm の凹み (dip) が観測された。この凹み

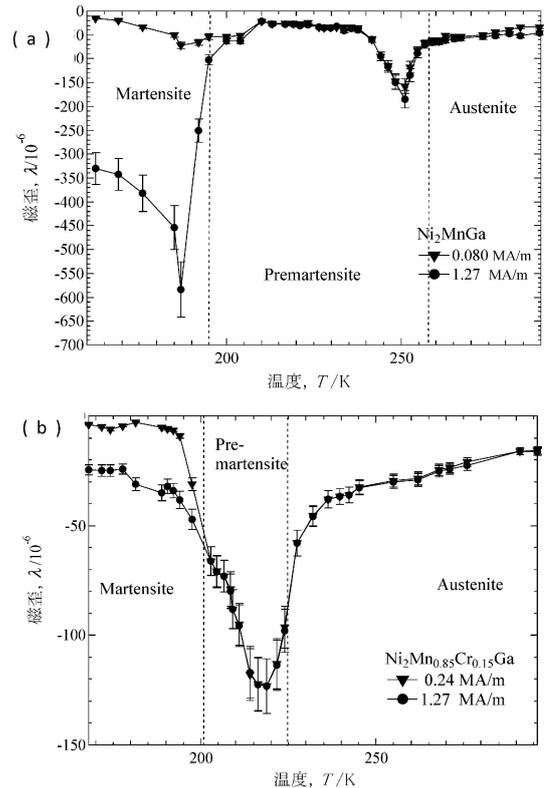


図 2 (a) $x=0.00$ と (b) $x=0.15$ の磁歪の温度依存性。文献⁽¹⁴⁾ [T. Sakon, *et al.*; *Metals*, 7 (2017), 410. MDPI, doi:10.3390/met7100410]からの転載。

の温度領域は、透磁率の凹みの温度領域と一致した。P 相では 3M 構造となり A 相よりも結晶の対称性が低下することも合わせて考えると⁽⁷⁾、プレマルテンサイト転移に伴う格子変形と磁気異方性の増大により、磁歪量の増大が発生したと考えられる。さらに低温の M 相ではマルテンサイト終了温度 $T_{Mf} = 170$ K, $H = 1.27$ MA/m (10 kOe) で -580 ppm の磁歪が発生した。M 相では低磁場の 0.080 MA/m (630 Oe) では A 相や M 相よりも磁歪量が小さいことである。M 相では 7M 双晶構造であり、ある程度の磁場を印加することで A 相や P 相よりも巨大な双晶磁歪が発生するが、数百 Oe 程度の弱い磁場では大きな磁気異方性のため磁気モーメントの回転が鈍いので、磁気的にはドメイン構造である双晶構造がそのまま保たれることが原因と考えられる。一方、 $x=0.15$ では、200 K から 230 K の温度領域で磁歪量の増加が観測された。この温度領域も $x=0.00$ と同様に、透磁率の減少が観測される温度領域であり、このことから $x=0.15$ は $x=0.00$ と同様の機構で大きな磁歪が発生したと考えられる。 T_P 近傍での磁歪は -120 ppm であり、その絶対値は $x=0.00$ よりも小さな値となった。いずれの合金でも、A 相および P 相では 1 kOe 以上の磁場では磁歪が余り増加しないことが特徴である。M 相での巨大磁場誘起歪みは数 kOe から数十 kOe の比較的強い磁場が必要であり、また、応力を印加しないと元の双晶構造には戻らない。一方、P 相での磁歪の場合、1 kOe 以下の磁場で磁歪が発生することから、磁場として

は、フェライト磁石程度の磁場で十分であり、大気圧でも元の状態に戻るため、磁気センサや逆磁歪発電などの応用にはP相での磁歪のほうが適当である。

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ および他の実験結果を踏まえて、 Ni_2MnGa 系ホイスラー合金の磁歪と e/a の関係を示したものが図3である⁽¹⁷⁾。 e/a が大きくなるにつれて磁歪量の絶対値が増加する結果となった。 T_P も e/a が大きくなるにつれて高くなることも考慮に入れると、電子エネルギー、磁歪、そして T_P は互いに相関していることを示唆している。

e/a が大きくなると磁歪量は大きくなり、また T_P も室温に近づいていくが、 T_M は T_P よりも急に高くなるため、290 K 付近で T_M は T_P と一致する。このときの e/a はおよそ 7.58 である。また、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ においては、 $x \geq 0.20$ ではP相が観測されなかった⁽¹⁴⁾。P相での大きな磁歪は、M相での双晶磁歪のような、7M 双晶構造という大きな「ひずみ状態」から単相に磁場誘起歪みを起こすものではなく、3M 構造という適度な「ひずみ状態」から単相に変化する大きな磁歪であるため、実用性を考えるとP相の磁歪のほうが有利である。今後は T_P が室温以上の合金を探索することも重要である。

(2) 磁化と強制磁歪の関係

高橋理論では、キュリー温度 T_C における磁化の磁場依存性については、 T_C 近傍での M^6 vs. H の関係が $\delta=5$ のときに原点を切る直線となる⁽⁹⁾。さらに、強制体積磁歪 ω_h (磁歪の磁場依存性) と磁化 M の関係は $\omega_h \propto M^4$ である。これまでの研究では、 Ni_2MnGa ($x=0.00$)⁽¹⁸⁾ ならびに価電子濃度を増加させた e/a の合金である $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ ($x=0.02, 0.04$, $e/a=7.570$ for $x=0.04$)⁽¹⁷⁾ は $H \propto M^5$ の関係が成り立ち、磁場に平行方向の強制線磁歪 $\Delta L/L \propto M^4$ であった⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。今回は、高橋理論と同様に強制体積磁歪 ω_h と磁化 M の関係を調べるために、キュリー温度 T_C での Ni_2MnGa ($T_C=375$

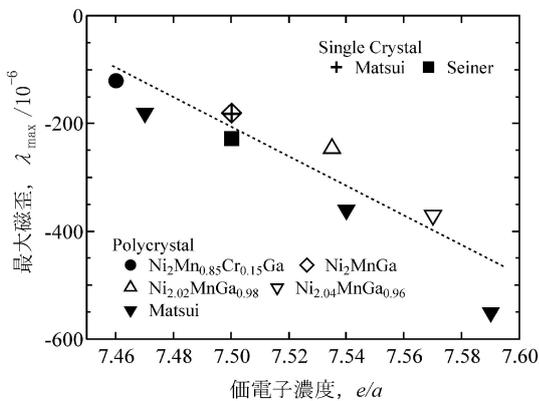


図3 Ni_2MnGa 系合金のP相での磁歪の最大値の e/a 依存性。●：松井らによる多結晶⁽³⁾。+：松井らによる単結晶⁽³⁾。■：Seinerらによる単結晶⁽¹⁶⁾。△, ▽：多結晶 $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ ⁽¹⁷⁾。破線は近似直線。文献(14) [T. Sakon, *et al.*; *Metals*, 7 (2017), 410. MDPI, doi:10.3390/met7100410]からの転載。

K) および $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{Ga}$ ($T_C=338$ K) の磁場方向の線磁歪 $(\Delta L/L)_{\parallel}$ ならびに磁場に垂直方向の線磁歪 $(\Delta L/L)_{\perp}$ を測定し、 $\omega_h = (\Delta L/L)_{\parallel} + 2 \times (\Delta L/L)_{\perp}$ の関係式を用いて強制体積磁歪 ω_h を求めた⁽¹³⁾。図4に Ni_2MnGa のキュリー温度における強制体積磁歪 ω_h の M^4 依存性を示した。 ω_h は線磁歪と同様に M^4 に比例した。図5には $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{Ga}$ のキュリー温度における強制線磁歪 $(\Delta L/L)_{\parallel}$ と、強制体積磁歪 ω_h の M^4 依存性を示した。高橋理論によると、 ω_h は M^4 に比例する。キュリー温度での磁化と磁場の関係 $H \propto M^5$ および強制体積磁歪と磁化の関係 $\omega_h \propto M^4$ から、 Ni_2MnGa 系合金では磁化ならびに磁歪ともに高橋理論に従った遍歴電子磁性を示すと結論される。

強制体積磁歪 ω_h と価電子濃度 e/a の関係を考察するために、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($x=0.00, 0.15, 0.25$)⁽¹⁹⁾ の実験結果と、 $\text{Ni}_{2.02}\text{MnGa}_{0.98}$ ⁽¹⁷⁾ および、 $\text{Ni}_{2.04}\text{MnGa}_{0.96}$ ⁽¹⁷⁾ の強制線磁歪 $(\Delta L/L)_{\parallel}$ の結果をもちいて、図6に、 $H=50$ kOe における強制体積磁歪 ω_h と価電子濃度 e/a の関係を作成した。図5において強制体積磁歪 ω_h は強制線磁歪 $(\Delta L/L)_{\parallel}$ の3倍と

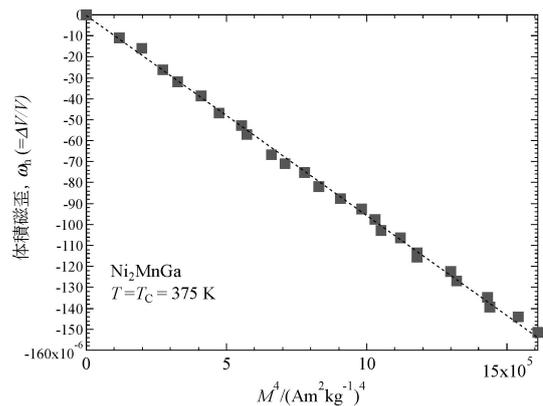


図4 キュリー温度 T_C における、 Ni_2MnGa の強制体積磁歪。文献(19) [T. Sakon, *et al.*; *Materials*, 12 (2019), 3655. MDPI, doi:10.3390/ma12223655]からの転載。

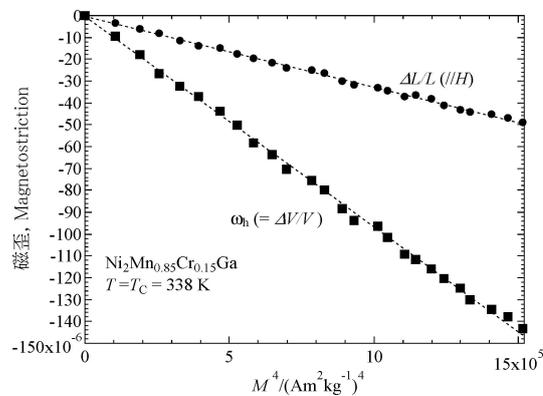


図5 キュリー温度 T_C における、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{Ga}$ の強制磁歪の M^4 依存性。●：磁場に平行方向の線磁歪 $\Delta L/L$ 。■：体積磁歪 $\omega_h = \Delta V/V$ 。破線は近似直線。文献(19) [T. Sakon, *et al.*; *Materials*, 12 (2019), 3655. MDPI, doi:10.3390/ma12223655]からの転載。

