

ホイスラー型機能性新材料の創製 —その相安定性と物性—
Development of New Functional Alloys with Heusler
type Structure—Their Phase Stability and Physical
Properties—

貝沼 亮介 (Kainuma Ryosuke)

東北大学・多元物質科学研究所・教授



研究の概要

Ni 基および Co 基機能性ホイスラー化合物に関して、その磁気変態や相安定性を幅広く調査してその基礎物性を明らかにした上で、新規機能性ホイスラー材料の磁気アクチュエータ、磁気冷凍、TMRデバイスへの応用を目指す。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：状態図、規則-不規則変態、磁性形状記憶、磁気冷凍、ハーフメタル

1. 研究開始当初の背景・動機

我々は、室温近傍で強磁性母相から非磁性相へとマルテンサイト変態を生じる Ni₂MnIn 基ホイスラー型形状記憶合金を見出し、外部磁場だけで3%もの歪変化を示す形状記憶効果を確認した。一方、不揮発メモリーへの利用が始まっているトンネル磁気抵抗デバイス材料の有力候補と位置づけられている Co 基ホイスラー合金系の相安定性の研究の中で、Co₂CrGa 系が新規ハーフメタル材料として実用的に有望であることを世界に先駆けて示した。

2. 研究の目的

本研究は、これら世界的に注目されている Ni 基および Co 基機能性ホイスラー化合物に関して、その磁気変態や相安定性を幅広く調査してその基礎物性を明らかにした上で、新規機能性ホイスラー材料の磁気アクチュエータ、磁気冷凍、TMRデバイスへの応用を目指すものである。

3. 研究の方法

本研究で購入した小型溶解炉で種々の合金を作製し、コンビナトリアル法を用いて実験状態図を決定した。また、購入した振動型磁力計や熱分析装置で相変態や磁気特性を評価した。

4. これまでの成果

(1) 状態図の研究

通常、実験的に状態図を決定する手法としては、合金法か拡散対法が用いられてきた。しかし、これらの手法では、従来全く存在しない3元系状態図を決めるには、数十に及ぶ数多くの合金を溶解し、組織観察、構造の同定と化学分析を行う必要があり多大な労力と時間が必要である。本研究では、少ない労力で効果的に状態図を決定できる新しいコンビナトリアル手法（拡散トリプル法）を確立し、Co-Fe-Ga 系を始めとした Co-Ni-Ga、Co-Mn-Ga、Ni-Fe-Ga、Ni-Mn-In、Ni-Mn-Sn、Pd-In-Fe、Pd-In-Au、Pd-In-Ag 3元系状態図を決定した。また、Ni-Fe-Al、Co-Cr-Al、Co-W-Al、Co-Fe-Al 系の熱力学解析を行った。

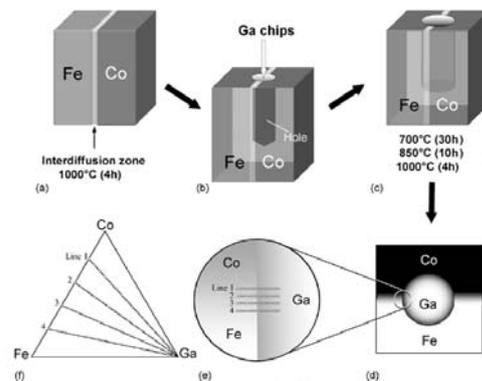


図1 コンビナトリアル法の説明図

(2) メタ磁性形状記憶合金および磁気冷凍材料の研究

図2に示す通り、NiCoMnIn系に次ぐメタ磁性形状記憶効果(MMSME)をNiCoMnSn系において初めて確認した。また既に我々が見出したNiCoMnInメタ磁性形状記憶効果を200Hzのパルス磁場により確認することができた。これにより、速答性のあるアクチュエータとして本合金が有望であることが確認された。

磁気冷凍材料としての特性を評価するために、NiCoMnIn合金において変態エントロピー変化や磁気特性に関する精密な測定を行った。その過程で、マルテンサイト変態がおおよそ200Kで中断する現象を確認し、変態エントロピー変化の異常を見出した。

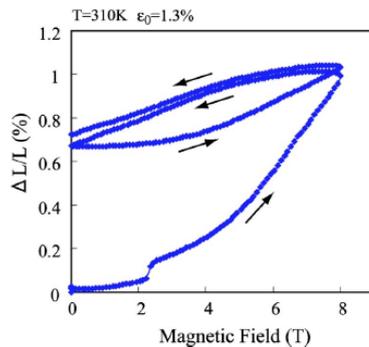


図2 NiCoMnSn合金で得られたMMSME

(3) ハーフメタル材料の研究

今までに殆ど報告の無かった Co_2YGa (Y:Ti, V, Cr, Mn, Fe) ホイスラー化合物のB2/ホイスラー規則-不規則変態点およびキュリー温度を決定(JMMMに掲載)するとともに、図3に示すような $\text{Co}_2(\text{V}, \text{Mn})\text{Ga}$ 、 $\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{Fe})\text{Ga}$ など置換合金(一部PRBに掲載)についても研究した。また、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{Si})$ の組成断面を調査し、外挿により初めて Co_2MnSi の仮想的規則-不規則変態点を実験的に決定した。

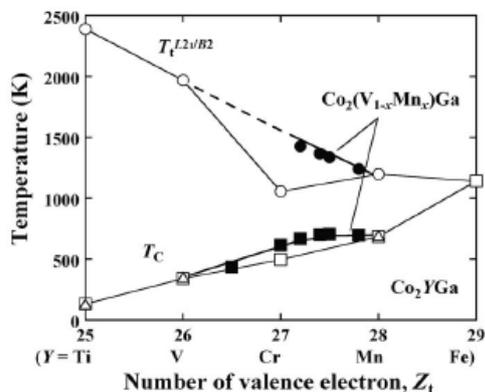


図3 $\text{Co}_2(\text{V}, \text{Mn})\text{Ga}$ 系の変態温度

5. これまでの進捗状況と今後の計画
当初計画していなかったPd-In-Fe系強磁性形状記憶合金を見出すなど、予想以上の成果を挙げることができた。

今後は、不明な状態図の実験的決定や熱力学解析を継続しながら、2テスラ以内の実用的な磁場で機能する磁気アクチュエータ、磁気冷凍材料の開発や、高い相安定性を有するハーフメタル磁性体の開発を目指す。

6. これまでの発表論文等
(研究代表者は太字, 研究分担者には下線)

1. W. Itou, K. Ito, R. Y. Umetsu, **R. Kainuma**, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata, "Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 021908 (2008)
2. R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, **R. Kainuma**, K. Ishida, K. Fukamichi and A. Sakuma, "Magnetic properties, phase stability, electronic structure, and half-metallicity of L2₁-type Co₂(V_{1-x}Mn_x)Ga Heusler alloys", *Physical Review B*, 77, 104422 (2008)
3. R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, **R. Kainuma** and K. Ishida, "Phase stability and magnetic properties of L2₁ phase in Co₂Mn(Al_{1-x}Si_x) Heusler alloys", *Scripta Materialia*, 58, 723-726 (2008)
4. R. Ducher, **R. Kainuma** and K. Ishida, Phase equilibria and stability of B2 and L2₁ ordered phases in the Co-Fe-Ga Heusler alloy system, *Journal of Alloys and Compounds*, 437, 93-101 (2007).
5. Y. Murakami, D. Shindo, K. Kobayashi, K. Oikawa, **R. Kainuma** and K. Ishida, TEM studies of crystallographic and magnetic microstructures in Ni-based ferromagnetic shape memory alloys, *Material Science and Engineering*, A 438-440, 1050-1053 (2006).
6. **R. Kainuma**, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita and K. Ishida, Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ polycrystalline alloy, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 192513(2006).
7. K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, **R. Kainuma** and K. Ishida, Effect of magnetic field on martensitic transition on Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler alloy, *Appl. Phys. Lett.*, 88 132507 (2006).
8. K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, **R. Kainuma**, K. Oikawa and K. Ishida Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 132505 (2006).

査読付学術論文 32 報、解説論文 5 報、出願特許 3 件
ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kainuma/j/theme/kakenhi.htm>