

## XMCD 分光を用いた強磁性形状記憶効果の発現機構の研究

Origin of ferromagnetic shape memory effect studied by XMCD spectroscopy

叶 茂<sup>1)</sup>、崔 芸涛<sup>1)</sup>、宮本幸治<sup>1)</sup>、木村昭夫<sup>1)</sup>、谷口雅樹<sup>1)</sup>、  
竹田幸治<sup>2)</sup>、齊藤 祐児<sup>2)</sup>、鹿又武<sup>3)</sup>

Mao YE<sup>1)</sup>, Yitao CUI<sup>1)</sup>, Koji MIYAMOTO<sup>1)</sup>, Akio KIMURA<sup>1)</sup>, Masaki TANIGUCHI<sup>1)</sup>,

Yukiharu TAKEDA<sup>2)</sup>, Yuji SAITOH<sup>2)</sup>, Takeshi KANOMATA<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 広島大学 <sup>2)</sup> 原子力機構 <sup>3)</sup> 東北学院大

(要約) 軟 X 線内殻吸収磁気円二色性分光を行い、新しい強磁性形状記憶合金  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  におけるマルテンサイト変態に伴う Mn 3d 電子の磁気モーメントの温度依存性を詳細に調べた。

**キーワード** : 強磁性形状記憶、マルテンサイト変態、巨大磁気抵抗、ホイスラー型合金、内殻吸収磁気円二色性 (XMCD)、スピン磁気モーメント

### 1. 目的

1996 年に米国マサチューセッツ工科大学 (MIT) の研究グループにより、ホイスラー型合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  が、0.15% にも及ぶ磁場誘起歪を生じることが発見され、強磁性形状記憶合金の研究が飛躍的に加速した [1]。このような強磁性形状記憶合金は、磁場により変位を制御できることから、高速応答が可能な磁場駆動アクチュエーターへの応用展開が期待される。さらに同 MIT 研究グループにより  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  の歪の大きさが約 10% にも及ぶことが報告されたが [2]、双晶界面の移動を原理とすることから数 MPa の力しか発生し得ない事が実用への大きな障害となっていた。

ところが 2004 年以降に新しい強磁性形状記憶合金が発見され、磁場によりより大きな応力を出力することから実用化への大きな進展が見られ始めた。この新しい物質群は、同様にホイスラー型  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  ( $Z=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) という 3 元合金をベースとする強磁性形状記憶合金である。しかし  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  そのものには  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  のようなマルテンサイト変態は起こらず、合金のマンガン原子を過剰にした  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Z}_{1-x}$  となって初めて大きな形状記憶効果が現れる。特に 2006 年には Ni-Mn-Co-In の合金において、磁場を印加することにより形状が完全に回復し、100 メガパスカルもの力を発生することができることが報告され大きな注目を集めた [3]。さらに電気抵抗率が磁場の作用により磁気抵抗は約 75 % も変化することも報告されている [4]。このように  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Z}_{1-x}$  ( $Z=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) 磁気形状記憶合金は磁気センサー、磁気アクチュエーター、磁気冷凍材料への応用の極めて有力な候補であるが、見出されて間もないために巨大磁気抵抗発生の機構については現在全く不明である。

本研究では、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  について軟 X 線放射光を用いて内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) 分光を行い Ni および Mn 3d のスピン及び軌道磁気モーメントの定量評価を行い、マルテンサイト変態と磁気モーメントの関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

### 2. 方法

XMCD 分光は、BL23SU・軟 X 線放射光ビームラインにて行った。試料は超高真空中で破断することにより清浄表面を得た。また 7 テスラの外部磁場を印可し、全電子収量法により内殻吸収スペクトルを得た。

### 3. 研究成果

本研究では  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  の  $x=0.36, 0.40, 0.60$  の多結晶試料について、室温 (オーステナイト相) から 30K (マルテンサイト相) の温度領域で XMCD スペクトルの観測を行った。ここで  $x=0.36$  および  $0.40$  の試料が示すマルテンサイト変態温度 (ここでは温度降下にもなって、オーステナイト相からマルテンサイト相に転移する時の温度) はそれぞれ 190K および 80K である。またさらに過剰 Mn 原子を含む  $x=0.60$  の試料は室温では既にマルテンサイト相に入っており、低温で強磁性相へ 2 次転移をする。図 1 に、 $x=0.36, 0.40, 0.60$  の試料についての Mn 3d スピン磁気モーメントの温度依存性を示す。図 1 を見ると、マルテンサイト変態を

起こす  $x=0.36$  および  $0.40$  の試料では、それぞれのマルテンサイト変態温度を境に Mn 3d スピン磁気モーメントが急激に減少することがわかる。一方、マルテンサイト変態を伴わない  $x=0.60$  の試料にはそのような減少は見られなかった。この結果は、マルテンサイト変態温度において急激にマクロな磁化が減少することと矛盾しない。また図 1 を見て分かる様に、測定した温度領域では過剰 Mn 濃度の増加とともに Mn 3d スピン磁気モーメントそのものが小さくなっている。

#### 4. 結論・考察

このように XMCD 分光測定から、 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  についてマルテンサイト変態に伴い Mn 3d スピン磁気モーメントが急激に減少していることが明らかとなった。磁化測定の結果によると、低温では Mn 濃度 ( $x$ ) の増加に伴って磁化が直線的に減少していることが分かっている [5]。その結果は Sn サイトを占める Mn 原子の磁気モーメントが Mn サイトの磁気モーメントと反強磁性的になっていることを示唆している。さらには、マルテンサイト相における結晶構造は orthorhombic となっており、Mn-Mn 原子間距離が立方晶 (高温相) における距離よりも平均的には小さくなっている [6]。このような反強磁性的な磁気構造の存在は、本実験の結果と矛盾しない。

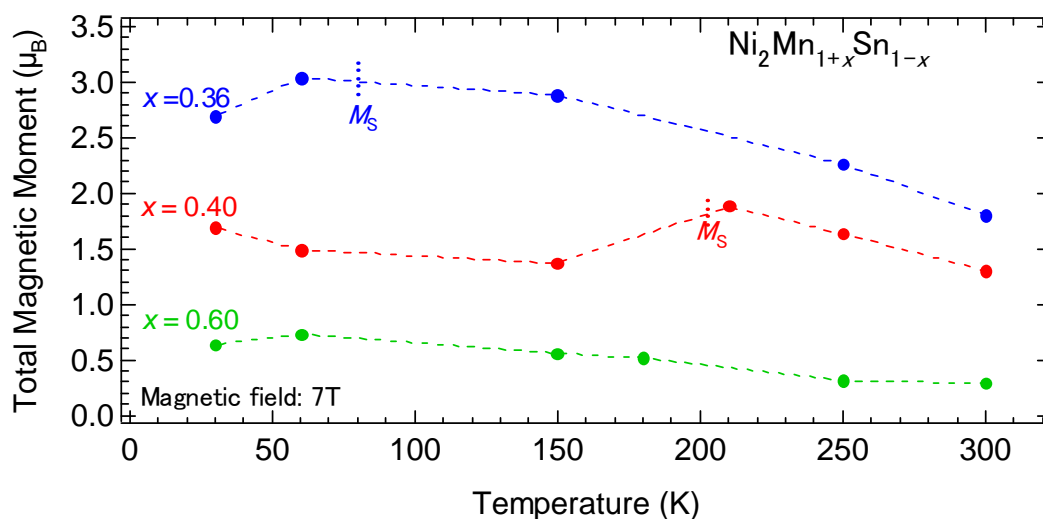


図 1:  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  ( $x=0.36, 0.40, 0.60$ ) の Mn 3d スピン磁気モーメントの温度依存性。

#### 5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, C.O' Handley, and V.V. Kokorin., Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966.
- [2] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, and K.Ullakko., Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746.
- [3] R. Kainuma et al., Nature 439 (2006) 957.
- [4] K. Koyama et al., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 182510.
- [5] T. Kanomata et al., Mater. Sci. Forum 583 (2008) 119.
- [6] P. J. Brown et al., J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 2249.