

# 強磁場 X 線粉末カメラの評価

## Examination of the high-field X-ray powder diffraction camera

<sup>1</sup> 東北大金研 三井好古, 高橋弘紀, 渡辺 和雄  
<sup>2</sup> 鹿児島大理 小山佳一  
<sup>1</sup>Y. Mitsui, <sup>2</sup>K. Koyama, <sup>1</sup>K. Takahashi, and <sup>1</sup>K. Watanabe

<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University  
<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

### 1. はじめに

磁気アクチュエーター材料や気冷凍材料など磁場を利用した機能性材料の応用が期待されている。これらの材料では、磁気一次相転移に伴い、結晶変態や大きな結晶歪を生じる場合が多い。そのため、これらの材料を応用するためには、磁性と結晶構造の関係を明らかにすることが重要である。そして、強磁場 X 線回折測定は、その有用な手法である。

現在、金研強磁場センターでは、 $0 \leq B \leq 5 \text{ T}$ ,  $8 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$  で測定可能な強磁場 X 線回折装置が利用されている [1, 2]。これらの装置を用いて、これまでに強磁性形状記憶合金 Ni-Mn-Sn の磁場誘起の逆マルテンサイト変態の観測 [3] や、磁気冷凍材料の機能性発現に伴う結晶歪の観測 [4] など、磁場制御機能性材料の磁性と結晶構造の関係が明らかにされてきた。一方で、材料の磁場による変化を観測するためには 5 T という磁場は必ずしも十分とはいえない。材料の持つポテンシャルを引き出すには、より強磁場中での測定が重要である。しかしながら、スプリットマグネットを用いたシステムで 5 T 以上の磁場を発生させるは、マグネットの大型化に伴う多大なコストが問題となる。そこで我々は、汎用の無冷媒超伝導マグネット中で測定可能な磁場中 X 線回折装置の開発を行っている。昨年度は、この装置を用いた、磁場のシステムへの影響の検討、強磁性体試料を用いた磁場配向の観測について報告した [5]。今回は、測定システムの変更と、解析手法について報告を行う。

### 2. 強磁場粉末 X 線カメラ

強磁場 X 線粉末カメラ (TRY-HF-XRDC-IMR) の外観を Fig.1 に示す。市販の室温 100 mm ボアをもつ冷凍機冷却超伝導マグネット (最大発生磁場 10 T) に Debye-Scherrer カメラを挿入することで測定を行う。カメラは 100 mm 室温ボアに挿入するため、カメラ径は 80.3 mm とした。X 線の検出には、イメージングプレート (IP, フジフィルム製) を用い、読み取りには、TRY-IXA (TRY-SE 社製) を用いる。IP は  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}/\text{pixel}$  ( $2\theta$  あたり  $0.033^\circ$ ) の精度での読み取りが可能である。X 線発生には封入式管球を用い、最大出力は、2 kW である。Debye-Scherrer カメラはカートリッジ式を採用しているため、磁場中で IP 検出部の引き出し、挿入が可能である。

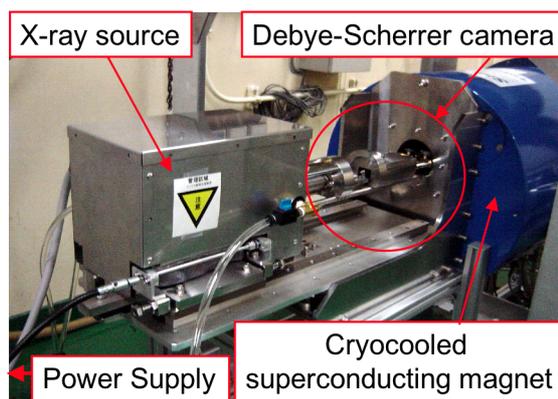


Fig.1 Overview of the system.

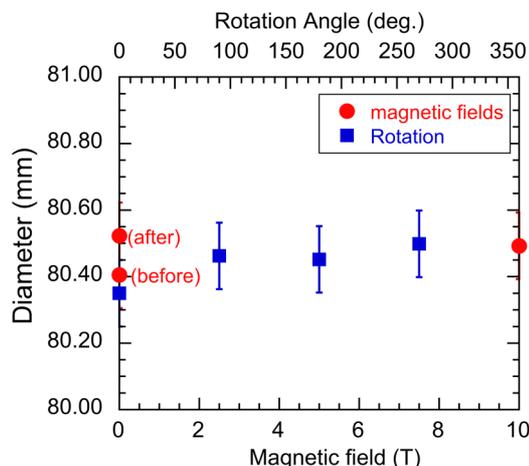


Fig.2 Diameter of the camera. The circles are the diameter by rotating the sample capillary. The squares are the diameter in 0 T and 10 T.

### 3. カメラの軽量化

従来のカメラは、非磁性で、力学的に丈夫なことが望ましいために、非磁性ステンレスで作製されていた。しかしながら、IP 検出部の取り出し、挿入時にカメラ重量によって、カメラ移動用のレールに負担がかかってしまう。そのため、Debye-Scherrer カメラの IP 検出部分をアルミ製に変更した。これにより、重量は 4.8 kg から 1.4 kg

と軽減された。ここで、アルミ製カメラは、強磁場中で移動する際に、誘導電磁力を受ける。10 T 中で、1 cm/sec.の速さでアルミ製 IP 検出部を磁場に水平方向に移動させたところ、最大 5 kg 重の力が必要となった。この値は、10 T 中で IP 検出部を手動で移動させるに十分である。次に、粉末 Si について測定を行い、アルミ製カメラのカメラ径を決定した。まず、ゼロ磁場中で、キャピラリーを 90°ずつ回転させて測定し、ガラスキャピラリーが散乱ベクトルに対し垂直になっていることを確認した。次に、0 T, 10 T 中での測定を行い、IP 検出部への磁場の影響を確認した。カメラ径は、Si の 422 回折線より見積もった。0 T 中でのキャピラリーの位置決めと、0 T, 10 T 中での測定結果から見積もられたカメラ径を Fig. 3 に示す。従来のステンレス製のカメラと同様に、見積もられたカメラ径は磁場によってほとんど変化していない。このことから IP 検出部は磁場によって影響を受けていないことがわかる。この測定より、カメラ径を 80.5 mm と決定した。

#### 4. 回折パターンの1次元化

イメージングプレートから読み取られた回折パターンは、TRY-XPDA(TRY-SE 社製)を基に同社と協力して開発を行っている。このソフトを用いることで1次元化が可能である。本ソフトウェアでは、回折パターンの濃淡から回折強度の角度依存性を見積もることができる。本ソフトウェアでは IP より取得した回折パターンから最小 0.01°/step で回折強度を読み取ることが可能である。今回、強磁性体 MnBi の測定結果[5]を用いて、回折パターンの1次元化を行った。MnBi の 0 T, 2 T, 10 T における回折パターンを Fig. 3 に示す。1次元化した回折パターンでは、MnBi と Bi による回折ピークが明瞭に現れている。さらに、磁場の印加とともに、MnBi の 202 ピークの回折強度が増大し、一方で 110 ピークの回折強度が減少していることがわかる。10 T 中で、回折パターンが粗くなっているのは、管球への漏れ磁場の影響によって、試料に照射される X 線強度が減少したためと考えられる。この1次元化処理により、IP から読み取ったパターンから詳細に回折ピーク強度の減少や増大を見積もることができる。

#### 5. まとめ

強磁場 X 線粉末カメラの測定システムの改良と解析法の検討を行った。Debye-Scherrer カメラの IP 検出部をステンレス製からアルミ製に変更し軽量化することで、磁場中での IP の取り出し、挿入が容易になった。また、強磁性体 MnBi の測定結果を用いて、IP から読み取った回折パターンの1次元化を行った。1次元化することで、磁場配向効果による回折ピーク強度の増大、減少を明瞭に観測することができる。この手法をもちいることで、磁場による配向や結晶変態について、より詳細に調べることができる。

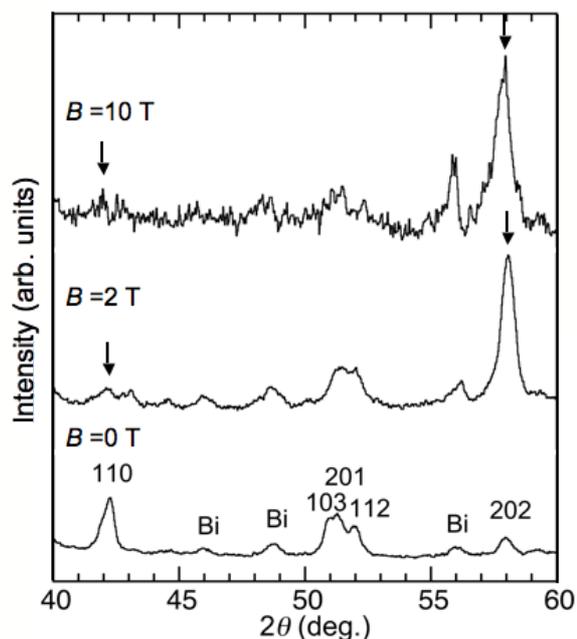


Fig.3 X-ray diffraction patterns in 0 T, 2 T, and 10 T.

#### 謝辞

強磁場 X 線粉末カメラは、東北大学金属材料研究所「ナノマテリアル機能創成研究事業若手研究者研究助成」の支援を受けて製作し、開発及び評価試験はマツダ研究助成金を受けて行っています。また、本研究は文部科学省グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点(東北大学)」より支援を受けました。

#### 参考文献

- [1] K. Watanabe, Y. Watanabe, S. Awaji, M. Fujiwara, N. Kobayashi and T. Hasebe: *Adv. Cryo. Eng.* **44**(1998) 747.
- [2] Y. Mitsui, K. Koyama, and K. Watanabe: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** (2009) 014612.
- [3] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 132505.
- [4] K. Koyama, T. Kanomata, T. Matsukawa, and K. Watanabe, *Mater. Trans.* **46** (2005) 1753-1756.
- [5] 三井好古, 小山佳一, 高橋弘紀, 藤田麻哉, 渡辺和雄, 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター 平成20年度年次報告 (2009) 192-193.