

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物における巨大磁歪現象の解明 Giant Magnetostriction in Antiperovskite Manganese Nitrides

名古屋大・工 竹中 康司, 浅野 和子
東北大・金研 小山 佳一
K. Takenaka¹, K. Asano¹, K. Koyama²

¹ Faculty of Engineering, Nagoya University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物における巨大負熱膨張[1]は、この物質群のもつ機能材料としての大きな潜在性を再認識させた。この現象の背後には、磁性と結晶格子の特異な結びつきがある。この特異な結びつきが、体積効果として現れるとき、それは磁気体積効果と呼ばれる。この磁気体積効果は金属における磁性発生という、物性物理学における基本問題と密接に関係しており、長らく磁性物理学における中心課題の一つであった。それと同時に、古来、その典型物質であるインバー合金が低膨張材料として利用されてきた。最近では密接に関係した現象としての磁気熱量効果を固体磁気冷凍に応用する観点から、再び脚光を浴びている。

磁性と結晶格子の特異な結びつきのもう一つの発現形態は、外部磁場によって形状を変える、体積変化のない磁歪である。磁歪の現象は、体積効果と相補的な関係にあり、金属磁性体における磁性と結晶格子との特異な結びつきの理解に不可欠である。加えて、外部磁場による形状の制御は、金属強磁性体における重要な機能であり、アクチュエータや磁気センサなど、広汎な応用の展望が拓けている。多くの場合反強磁性になるマンガン逆ペロフスカイトであるが、その中で例外的に強磁性を示す Mn_3CuN について強制磁歪を調べた。その結果、 Mn_3CuN が多結晶焼結体でありながら線膨張換算で最大 0.2%に達する大きな磁歪を示すことを発見した[2]。

この顕著な磁歪は、先に見出された巨大自発体積磁歪(負熱膨張)と並び、この物質群の特異な磁性と結晶格子との相関を解明する上で、鍵となる重要な現象であり、また、実用へ向けた機能制御を進める上でもその探求は不可欠である。その発現機構を明らかにするため、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5T-CSSMにおいてX線回折実験を行い、5Tの磁場下における結晶構造を詳細に調べた。

2. 実験

試料は全て固相反応法により作製した多結晶焼結体を用いた。試料作製の詳細は文献[1]に記載する。SQUID 磁束計により磁化率を測定し、強磁性転移温度 T_c が 143Kであることを確認した。歪みゲージを用いて、4-400Kでの線熱膨張を0から9Tの磁場下で測定した。外部磁場によって結晶構造にどのような変化が現れるかを明らかにするため、温度 10-300K、磁場 0-5Tの範囲で粉末X線回折実験を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1には、磁場に水平、垂直2方向について、9Tまでの線熱膨張を示す。磁場印加により、磁場平行方向に膨張し、逆に垂直方向で収縮することがわかる。ここで、各磁場において、垂直方向の歪み量 e_{\perp} と水平方向の歪み量 e_{\parallel} の間には $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係があり、第一近似ではこの磁歪により体積が保存されることを示唆している。つまり、体積を一定に保ったまま、磁場印加方向に伸び、それと垂直な2方向に縮むように見える。この磁歪は9T、磁場平行方向で最大0.2%に達する。

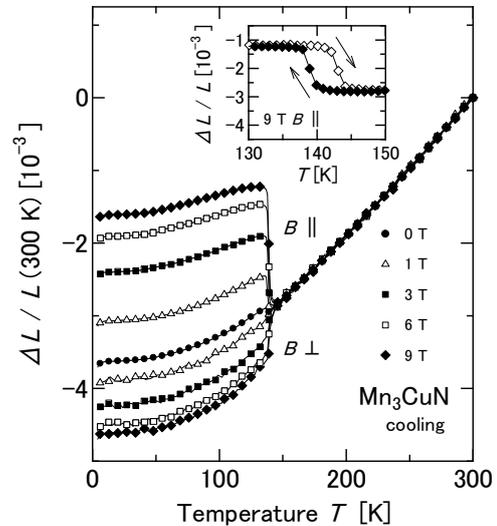


Fig. 1 Linear thermal expansion $\Delta L(T)/L$ of Mn_3CuN up to 9T in a cooling process. Inset: Temperature hysteresis at the transition [2].

磁場下での熱膨張評価から、この磁歪は正味の体積変化を伴っていないことが示唆されたが、結晶構造に変化が生じているのかどうか直接的に検証するため、磁場下での粉末X線回折を室温から T_c 以下、10Kまで測定した。Fig. 2には、(311)ピークの温度変化をゼロ磁場(a)と5T下(b)、両方について示す。ここで、 $K\alpha_2$ は除いてある。Fig. 2(b)の挿入図にはこの実験から見積もった格子定数を示す。 T_c 以上でピークは一つであり、立方晶であることを示している。 T_c 以下ではそのピークが2つに分裂する。強度比が低角側:高角側=2:1であるので、それぞれ(311)(131)と(113)であり、 T_c ($c/a < 1$)の正方晶であることを示す。これから a, c を見積ると、それぞれ100Kで $a = 3.908, c = 3.850$ であり、 c/a は0.985で

ある。これは文献値[3]に対応する。この構造相転移で、体積に顕著な変化はない。これも線熱膨張と対応する。

5Tの磁場を印加しても基本的なX線回折のパターンに変化は見られない。磁場によるピークの分裂はなく、また、ピークの位置も測定精度に比して有意の差は見られない。以上の結果は、この磁歪が、構造変態や体積の変化、異方性(c/a)の変化といった結晶構造自体の変化が磁場により誘起されたことに由来するものでないことを示している。一つだけX線回折パターンに磁場により変化が現れる。それは T_c 以下において、(311)と(113)のピーク強度比が、磁場の印加により若干、変わる、すなわち、磁場の印加により(311)のピーク強度がわずかに減り、逆に(113)のピーク強度がわずかに増えることである[Fig. 2(b)]。これは、磁場により試料に何らかの配向がおきていることを意味している。後ほど、このことについて、磁歪の発現機構との関連から議論する。

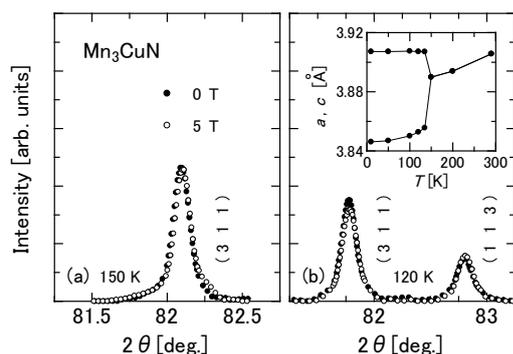


Fig. 2 X-ray diffraction profiles of Mn_3CuN above (a) and below (b) Curie temperature T_c . Inset: the lattice parameters estimated from the present measurements.

一般に強磁性体が磁化されるとき、結晶磁気異方性によりひずんでいる磁区が整列する過程で、体積変化のない磁歪が生じる。しかしながら、鉄などの3d遷移金属では $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 程度であり、 Mn_3CuN の0.2% ($\sim 10^{-3}$)に達する磁歪とは比べることはできない。 Mn_3CuN に匹敵する磁歪は、希土類金属や希土類を含む金属間化合物、例えばTerfenol-Dで見られる[4]。この場合、大きな結晶磁気異方性は希土類4f電子軌道の異方性と大きなスピン軌道相互作用に由来する。しかしながら、 Mn_3CuN は希土類元素を含んでおらず、これら希土類金属間化合物の磁歪と同列に論じるのは適切でない。

Mn_3CuN と同じ遷移金属基調の合金で顕著な磁歪が、 Ni_2MnGa [5]などいくつかのホイッスラー合金や Fe_3Pt [6]など鉄を基調としたfcc型合金で知られている。それが熱弾性型マルテンサイト変態に伴う双晶バリエントの整列に由来する磁歪である[7]。これらの合金では、マルテンサイト相(低温相)はオーステナイト相(高温母相)より結晶対称性が低下している。この状態で結晶磁気異方性により、磁化容易軸が特定の結晶軸、例えば正方晶のa軸、に固定される。マルテンサイト相では、ちょうどバリエントが磁区になるような双晶構造が出現する。この状態で外部磁場が印加されると磁気モーメントは磁場

方向が向こうとするが、このとき結晶磁気異方性エネルギーが双晶界面移動に必要な弾性エネルギーよりも大きければ、磁気モーメントの回転に合わせて、バリエントの整列が生じる。この磁場誘起バリエント再配列の過程で磁歪が発生する。このような磁歪の場合、磁歪の大きさは結晶構造の対称性低下に伴う異方性をダイレクトに反映するので、時には10%に達する大きな磁歪を生み出すこともある[7]。

Mn_3CuN における大きな磁歪は、このホイッスラー合金で見られるような熱弾性型マルテンサイト変態に伴う双晶バリエントの整列に由来する磁歪と解釈できるかもしれない。 Mn_3CuN は転移の温度ヒステリシスが小さく、およそ5K程度である(Fig. 1挿入図)。熱弾性型マルテンサイト変態の場合、正・逆変態の温度ヒステリシスが小さいのが通例で、 Mn_3CuN の小さな温度ヒステリシスは、熱弾性型の特徴を良く表していると解釈される。この構造相転移で $c < a$ であり、磁歪の測定で磁場印加方向に伸びるので、磁化容易軸は長いa軸ということになる。磁場による(311)ピークと(113)ピークの強度比の変化も、磁場による双晶バリエント整列に対応する。正方晶比 c/a は0.985であるので、多結晶焼結体で0.2%というのは妥当と思われる。本実験のような多結晶焼結体を用いた場合、粒界、欠陥、歪みなどの影響によりバリエントの整列が不完全なものになるのは自然であろう。

4. まとめ

正方晶に歪んだ逆ペロフスカイト Mn_3CuN で、多結晶焼結体ながら、最大で0.2%に達する大きな磁歪が観測された。磁場下のX線構造解析は、この磁歪がホイッスラー合金以外としては希な、熱弾性型マルテンサイト変態に伴う双晶バリエントの整列に由来するものであることを示唆している。今後は、双晶の形成やその磁場による移動、双晶ドメインと磁気ドメインの対応などを、光学顕微鏡や電子顕微鏡などにより、直接検証してゆく。

参考文献

- [1] K. Takenaka and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261902 (2005).
- [2] 浅野和子・竹中康司・小山佳一, 日本物理学会講義集 **63** (第1号第3分冊), 502 (2008).
- [3] A. E. Clark, in *Ferromagnetic Materials Vol. 1*, edited by E. P. Wohlfarth (Elsevier, Amsterdam, 1980), p. 531.
- [4] M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioir, and R. Fruchart, *Mat. Res. Bull.* **5**, 1 (1970).
- [5] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996).
- [6] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, and S. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1502 (2000).
- [7] R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, and S. M. Allen, *J. Appl. Phys.* **87**, 4712 (2000).