

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 (2) Giant Magnetostriction in Antiperovskite Manganese Nitrides (2)

名古屋大・工 竹中 康司, 浅野 和子, 稲垣 哲也, 渡邊 諒太郎
東北大・金研 小山 佳一

K. Takenaka¹, K. Asano¹, T. Inaganki¹, R. Watanabe¹, 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いて、巨大負熱膨張[1]に続き、巨大磁歪現象が発見されたことは[2]、磁性と構造の強い結びつきを持つこの物質群が機能材料として大きな潜在性を有することを示すものである。この物質群に属する多くの物質が顕著な磁気体積効果を有することから、発見当初、この磁歪は強制体積磁歪によるものと考えられたが、昨年度の共同利用研究による磁場下結晶構造評価[3]などの研究を通じて、この磁歪がホイスラー合金 Ni_2MnGa などと同様、熱弾性型マルテンサイト変態に由来する、いわゆる「双晶磁歪」[4]であるとして理解できることがわかってきた。

上述した「双晶磁歪」を示す合金は「強磁性形状記憶合金」とも呼ばれる。強磁性形状記憶効果を示す合金は希で、とりわけ、ホイスラー合金以外ではわずかに fcc 構造の Fe_3Pt と Fe-Pd 合金のみ確認されているにすぎない。その他の構造は大変珍しく、逆ペロフスカイト構造では、知るかぎり、 Mn_3CuN が初めてである。この物質は、今後「双晶磁歪」の問題を考える上で重要な知見を与えると期待される。

Mn_3CuN が新しい強磁性形状記憶合金であるという観点に立ったとき、その構造異方性が小さいことが特徴として挙げられる。 Mn_3CuN の構造異方性(tetragonality) c/a はおよそ 0.985 である。双晶磁歪では磁歪量の上限値が $1-c/a$ で与えられることを考えれば、この $c/a = 0.985$ という値は、例えばホイスラー合金 Ni_2MnGa の 0.94[4]などに比べて随分小さな値と言えらる。双晶磁歪が生じる背景には、結晶格子の大きな異方性に由来する大きな結晶磁気異方性があり、結晶磁気異方性は磁歪の駆動力を与える。この観点に立てば、一般に結晶異方性が大きいほど双晶磁歪に有利に働く。 Mn_3CuN でそれほど大きいとはいえない結晶異方性にもかかわらず双晶磁歪が出現するとすれば、結晶格子の異方性が小さいにもかかわらず大きな結晶磁気異方性を生み出す特殊なメカニズムが存在すること示唆している。

この Mn_3CuN における結晶磁気異方性の起源という残された問題に対して、窒素欠損させた $\text{Mn}_3\text{CuN}_{1-\delta}$ が示唆的な結果を示すことが、最近の研究で明らかになってきた。本報告ではその窒素欠損効果をまとめるとともに、磁気異方性の起源を議論する。

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[2]。原料を石英管に真空封入し、焼成する

ことで試料を得ているが、その最終焼成温度を 800-1050 °C の温度範囲で調整することで試料中の窒素含有量を調整した。窒素含有量分析(堀場; EMGA-2800)の結果、800 °C で焼成された試料では窒素欠損がほとんどないことがわかり、そのため本報告では、この条件で作製された試料については化学量論組成にあるとして単に Mn_3CuN と表記した。焼成温度を高くするにつれて窒素欠損量 δ が大きくなり、1050 °C で焼成された試料では δ が 0.20 となった。磁化率は SQUID 磁束計により測定した。歪みゲージを用いて、4-400 K での線熱膨張を 0 から 9 T 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、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、温度 10-300 K、磁場 0-5 T 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、化学量論 Mn_3CuN および窒素欠損 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ の磁化 M の温度依存性を示す。この物質群の物性は窒素含有量によって敏感に変化する。 Mn_3CuN は 143 K での一つの転移、すなわち立方晶・常磁性-正方晶・強磁性転移で特徴づけられていたが、窒素欠損 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ は 2 つ相転移を持つ。一つが 380 K 付近で、ここで常磁性-強磁性転移が生じる。このとき結晶構造は立方晶を保ったままである。もう一つが 70 K 付近で、低温側の磁化が 15% 程減少する。この 70 K 付近の転移は正方晶への構造相変態を伴っており、後述の通り、この低温強磁性相で磁歪が出現する。つまり、窒素欠損のない Mn_3CuN では一致していた構造相転移温度と強磁性相転移温度が、窒素欠損 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ ではもはや一致せず、強磁性相転移がより高い温度で生じ、その後、より低い温度で構造相転移が生じていると解釈される。このことはホイスラー合金はじめ双晶磁歪を示す多くの強磁性形状記憶合金で、強磁性転移より低温で構造相転移(マルテンサイト変態)が生じる[4]ことと対応している。

Fig. 2 には磁場下で測定された線熱膨張の結果を示す。磁化に異常の現れた 70 K 以下で磁歪が生じる。70 K 以下とは対照的に、70~380 K の強磁性相では磁歪は観測されなかった。窒素欠損 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ においても、 Mn_3CuN と同様、磁場に平行方向の歪 e_{\parallel} と垂直方向の歪 e_{\perp} の間に $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が成り立っていることから、この磁歪で体積変化がないことがわかる。磁場下の X 線

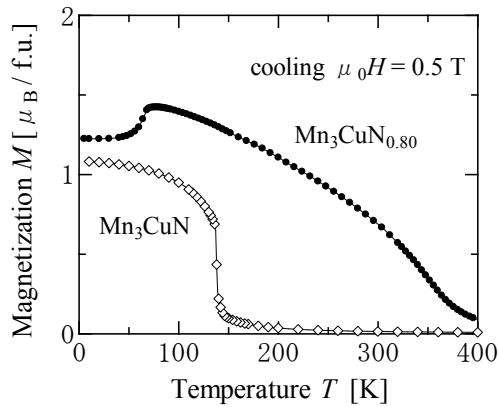


Fig. 1 Magnetization of stoichiometric Mn_3CuN and nitrogen-deficient $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$.

回折実験からは、磁場により結晶構造自体は変化しないことも明らかになった。窒素欠損 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ の磁歪メカニズムも Mn_3CuN と同じく双晶磁歪であると考えられる。 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ の 70 K 付近における磁化の振る舞いが著名な強磁性形状記憶合金 Fe_3Pt のマルテンサイト変態温度 (~ 100 K) におけるそれと酷似している[5]ことにも注目されたい。

重要な点は磁歪の磁場方向依存性が $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ と Mn_3CuN で逆になる、すなわち、 $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ では磁場に平行方向で縮み、垂直方向で伸びることである (Fig. 2)。X線構造解析の結果は $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ でも磁歪の出現する低温強磁性相で結晶構造は Mn_3CuN と同じ正方晶 $T_1(c/a < 1)$ となることを示している (Fig. 3)。つまり、磁歪の磁場方向依存性が逆になることは、 Mn_3CuN では長い a 軸であった磁化容易軸が $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ では短い c 軸になることを意味している。それほど大きいとはいえない窒素欠損により磁化容易軸が交替する理由は、この系で大きな結晶磁気異方性を生み出す起源は何かを探る上で重要な手がかりを与えるものと考えられる。

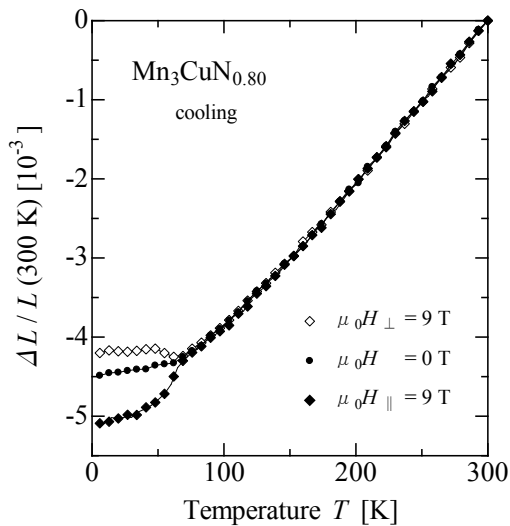


Fig. 2 Linear thermal expansion $\Delta L/L$ (300 K) in nitrogen-deficient $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$ under magnetic field.

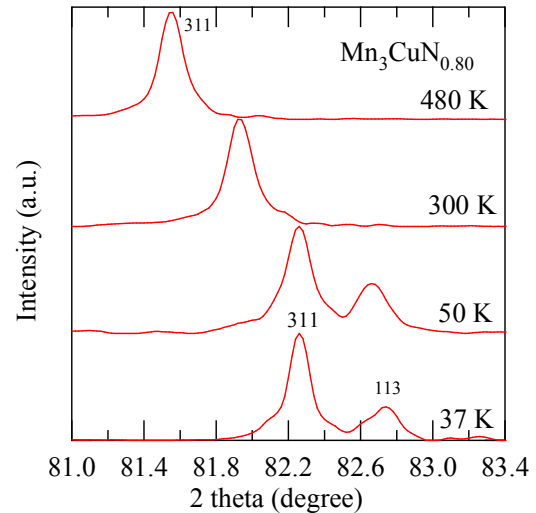


Fig. 3 Temperature dependence of powder x-ray diffraction pattern in nitrogen-deficient $\text{Mn}_3\text{CuN}_{0.80}$.

4. まとめ

正方晶に歪んだ逆ペロフスカイト $\text{Mn}_3\text{CuN}_{1-\delta}$ 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ーションの整列に由来するものであることを示唆している。この物質における磁性はその窒素含有量に敏感であり、窒素欠損のない Mn_3CuN で a 軸であった磁化容易軸が 20% 程度の窒素欠損により c 軸へ交替する。この磁化容易軸の交替は、磁気異方性の起源という残された課題を解く鍵を握っている。今後は X 線 MCD 法などの分光学的手法も駆使して、磁気異方性ならびに磁歪の起源を明らかにしてゆく。

参考文献

- [1] K. Takenaka and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **87**, 261902 (2005).
- [2] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, Appl. Phys. Lett. **92**, 161909 (2008).
- [3] 竹中康司・浅野和子・小山佳一, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 19 年度年次報告 3-11, p. 84.
- [4] 土谷浩一・及川勝成・福田 隆・掛下知行, あたりあ **44**, 642 (2005).
- [5] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, and S. Muto, App. Phys. Lett. **77**, 1502 (2000).