

強磁場 X 線粉末カメラの開発

Development of the high-field X-ray powder diffraction camera

¹ 東北大金研 三井好古, 小山佳一, 高橋弘紀, 渡辺 和雄
² 東北大工 藤田麻哉
¹Y. Mitsui, ¹K. Koyama, ¹K. Takahashi, ²A. Fujita and ¹K. Watanabe

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University
² School of Engineering, Tohoku University

1. はじめに

近年, 強磁性形状記憶合金や磁気冷凍材料など磁場を利用した機能性材料が注目されている. これらの材料は, 一次相転移に伴い大きな結晶歪や結晶変態を起こす. 上記の材料開発においては, 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. その手法には, 強磁場 X 線回折測定があげられる.

現在, 金研強磁場センターでは, $0 \leq B \leq 5 \text{ T}$, $8 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$ で測定可能な強磁場・低温 X 線回折装置[1]が共同利用に供されている. この装置では, 無冷媒超伝導スプリットマグネットを使用したシステムを用いている. この装置を用いて, 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[2]など, 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, 材料開発の初期段階において, 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強磁場中 X 線粉末カメラの開発に着手した. 本装置を開発する目的は, 磁場による結晶構造の変化や配向効果を観測することである. 今回は, 開発した装置の概略とこれまでに得られた実験結果について報告する.

2. 強磁場 X 線粉末カメラ(TRY-HF-XRDC-IMR)

開発を行った装置(初期機)の概略図を Fig.1 に, 写真を Fig.2 に示す. 市販の無冷媒超伝導マグネット(最大発生磁場 10 T, 100 mm ボア)に Debye-Scherrer カメラを挿入することで測定を行う. 100 mm ボアを持つマグネットに挿入するため, カメラ径は約 80 mm で設計されている. 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)を用いる. このシステムでは, 試料位置を変えずに IP を取り出し可能である. また, IP の読み取りには, TRY-IXA(トライ・エスイー社製)を用いる. この読取機によって, 1 ピクセルあたり 25 μm 四方の精度での読み取りが可能である. また, X 線発生には封入式管球を用いている. このことから, 他の波長への変更は容易である. $K\beta$ フィルターには Ni フィルム(10 μm 厚)を用いている. X 線管球への漏れ磁場の影響を考慮し, 磁場中心から管球位置までの距離は 472 mm とした. この配置

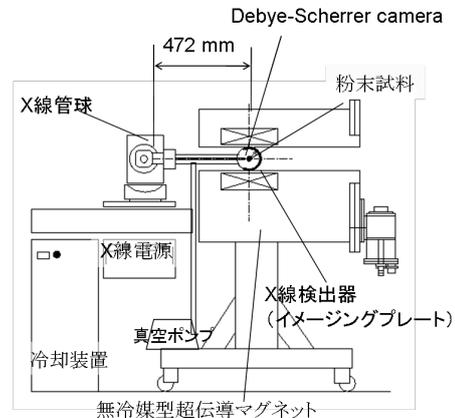


Fig. 1 Schematic illustration of the high-field X-ray powder diffraction camera.



Fig.2 Photo of the high-field X-ray powder diffraction camera that is combined with a 10T-100mm bore cryocooled superconducting magnet.

では, 管球位置での漏れ磁場は 10 T 発生時で約 0.07 T となる. これは, 強磁場・低温 X 線回折装置の 5 T 発生時の管球位置の漏れ磁場と遜色ない値である. このため, 10 T 発生時も管球への漏れ磁場の影響は小さく, 磁場中測定が可能と考えられる. 粉末試料はガラスキャピラリーに真空グリースを塗布し, その外側に散布する. 粉末試料が磁性体の場合, 磁場でガラスキャピラリーが傾く可能性が考慮されるので, キャピラリーは, ジグに接着剤で固定される.

3. 実験結果

3-1. 粉末 Si

強磁場粉末 X 線カメラの性能評価のために, 粉末 Si

を用いて 10 T までの強磁場中で測定を行った。Fig.3 に測定結果を示す。回折線にはそれぞれ 111, 220 など指数付けを行った。測定時間は 1 回の測定に 30 min とした。この結果より、10 T までの磁場中で短い時間で X 線回折測定が行えることがわかる。また、線幅は 422 回折線で 0.56 mm となった。この長さは、 $2\theta \sim 0.74^\circ$ 程度相当の大きさとなった。次に、測定結果よりカメラ径を見積もった。カメラ径は、422 回折線の位置を磁場によらず一定として見積もった。回折線の位置は、今回測定した粉末試料と同じ試料を X 線ディフラクトメーターで測定し、決定した。それぞれの磁場中での測定結果から見積もったカメラ径を Fig.4 に示す。カメラ径は磁場によってほぼ変化していないことから、測定系に磁場が与える影響はほぼないと考えられる。また、この測定から、カメラ径は 80.3 mm と決定した。

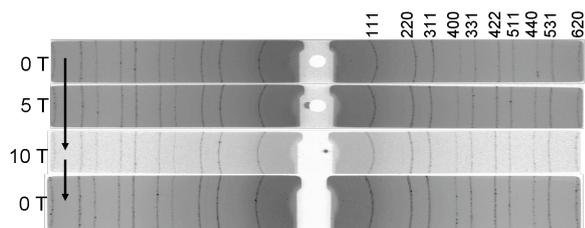


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Si in the magnetic fields of 0 T, 5 T, and 10 T.

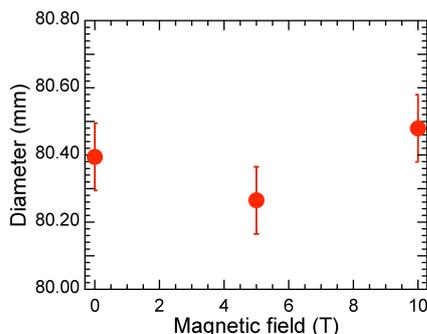


Fig.4 Evaluation for the diameter of camera.

3-2. 強磁性体 MnBi

次に、本装置を用いて磁場による回折パターンの変化の観測を行った。試料には、多結晶 MnBi を用いた。MnBi は、室温で六方晶 NiAs 構造をとる強磁性体[3, 4]である。また、室温で c 軸に一軸磁気異方性をもつ。そのため、強磁場中で配向することで、回折パターンが変化すると期待される。

測定は、40 kV, 30 mA の出力で露光時間は 30 min で行い、管球には Cu を用いた。

粉末 MnBi のゼロ磁場、2 T, 10 T 中の X 線回折パターンを Fig.4 に示す。ゼロ磁場中で、MnBi による回折線の他に、Bi の回折線が観測された。磁場を印加することで、hk0, 00l 回折線が弱くなっている。一方で、202 回折線の強度が増加していることを確認した。これは磁場によって強磁性体 MnBi が配向したことを示唆してい

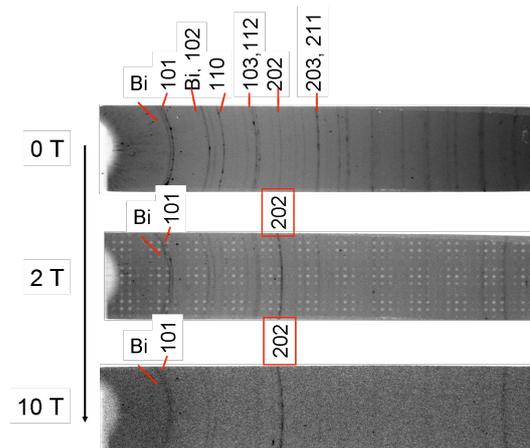


Fig.4 X-ray diffraction patterns of MnBi in several magnetic fields.

る。

以上の結果より、本装置を用いて磁場配向プロセスを観測できることが実証された。

4. まとめ

10 T までの強磁場中で測定可能な強磁場粉末 X 線カメラの開発を行った。この装置は、市販の無冷媒超伝導マグネット(100 mm ボア)に Debye-Scherrer カメラを挿入することで測定を行う。装置を評価するために、Si(非磁性)と MnBi(強磁性体)を用いて測定を行った。10 T までの測定で測定系への磁場の影響はほとんどない。また、磁場印加による X 線回折パターンの変化から、磁場配向プロセスの観測に成功した。

本装置の目標は、磁場配向や磁場誘起の構造相転移を起こす材料に注目し、強磁場中で X 線回折パターンを観測することである。今後、磁場誘起構造相転移の観測の実証を行う。粉末試料には強磁性形状記憶合金 Ni-Co-Mn-Al[5]を検討している。

また、今後、試料温度の制御についても検討していく。室温以下の温度領域での測定を目指し、測定システムの開発を行っていく予定である。

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。

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] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **88**(2006)132505
- [3] C. Gullaud: *J. Phys. Radium* **12**(1951) 143
- [4] C. Gullaud: *J. Phys. Radium* **12**(1951) 223
- [5] R. Kainuma, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Oikawa, and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **93**(2008)091906