

700 K 対応強磁場・高温 X 線回折測定用試料電気炉の製作

Development of a sample furnace for high-field X-ray diffraction measurements in high temperature up to 700 K

東北大・金研 三井好古, 小山佳一, 渡辺 和雄
Y. Mitsui, K. Koyama, K. Watanabe

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

磁気冷凍材料, 強磁性形状記憶合金など, 磁場を利用した機能性材料が注目されている. これらの材料では, 機能性の発現に伴い, 結晶変態や大きな結晶歪を起こす. そのため, これらの磁性と結晶構造の関係を明らかにすることが重要であり, そのような手法として磁場中 X 線回折測定があげられる.

磁場中 X 線回折測定によって磁場誘起の構造相転移や磁場配向を観測することが出来る. 東北大金研強磁場センターでは, 強磁場・低温 X 線回折装置[1]を用いて, 磁場誘起逆マルテンサイト変態の観測[2]などが行われている. これまで, このような研究は主に室温以下で行われてきた.

一方で, 室温以上に変態点を持つ材料が発見されたことから, 磁場中・高温下での X 線回折が注目されている. しかしながら, そのような装置の報告はない. そこで我々は, 強磁場・高温 X 線回折測定用試料電気炉の開発に着手した. これまでに, 室温 $\leq T \leq 473$ K, $0 \leq B \leq 5$ T の範囲での強磁場・高温 X 線回折測定に成功している[3].

しかしながら, 473 K という温度は十分高いとはいえない. 例えば二元化合物 MnBi では, 630 K 付近で一次相転移とともに, 結晶変態を起こす. またその変態点は 2 K/T で変化すると報告されている[4]. 本装置を用いて, この材料の相転移温度付近の磁性と結晶構造の関係を明らかにすることは出来ない. 今回, 我々は, 更に高温領域での測定を目標とし, 試料電気炉 2 号機を新しく製作した. 測定範囲は, 室温 $\leq T \leq 700$ K を目標とした. ここでは, 試料電気炉の概要と性能評価として行った, Si の熱膨張測定について報告する.

2. 試料電気炉

試料電気炉は以下のように仕様を変更した. 変更前と変更後のヒーターの写真を図. 1 に示す. まず, 測定温度を更に上昇させるため, ヒーター線の巻き数を増やした. 出力は 40 W から 160 W となり, 700 K までの温度上昇を可能としている. 更に, 冷却効率を高めるため, X 線窓をポリアミドフィルム(75 μm 厚)からアルミ箔(25 μm 厚, 2 層)へと変更した. アルミ箔は, 冷却水を循環させている中間層と最外層に挿入される. ポリアミドフィルムに比べ, アルミ箔は X 線の透過率が高く, アルミ箔 2 層の場合, ポリアミドフィルムと同等の回折強度が得られる. しかしながら, 実際の測定では, 回折強度は変更前に比べ小さくなってしまった. ヒーター線の巻き数が増えたことによって X 線の透過する面積が小さくなったため

である. このため, 変更前より 1 つの測定時間を長くすることで, 十分な回折強度を得ることができる. 更に, ヒーターに用いている第一種ニクロム線は, 磁性体を多く含む. そのため, ヒーターへの磁場の影響を低減するために, ヒーター線を磁性体の含有量の少ない第二種ニクロム線へ変更した. 次に, 変更後の試料温度安定性を Fig. 2 に示す. $T=520$ K, 693 K において, ± 1 K の範囲で制御できていることがわかる.

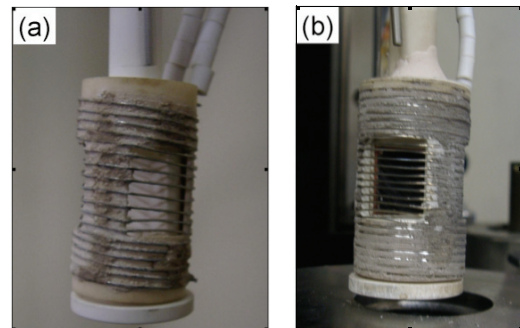


Fig.1 Overview of the sample furnaces in the temperature range for (a) up to 473 K and (b) up to 700 K.

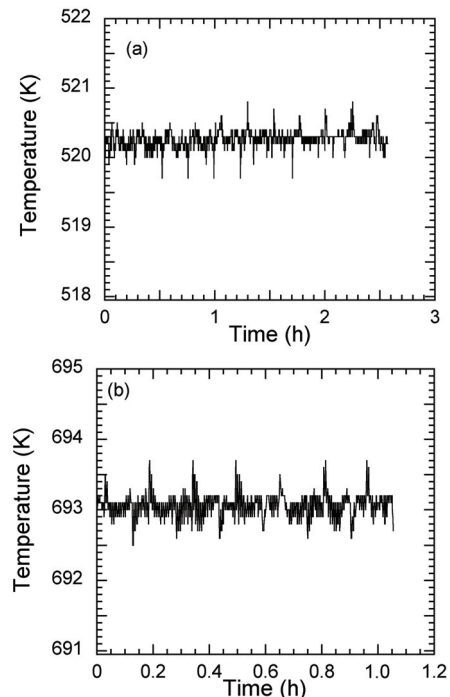


Fig.2 Stability of the sample temperature at (a) 520 K and (b) 693 K

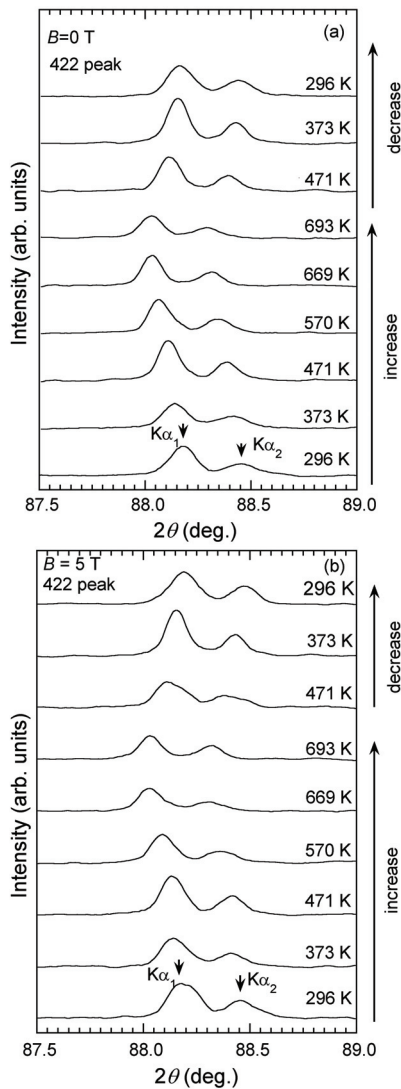


Fig.3 X-ray diffraction pattern of Si in (a)0 T and (b)5 T at several temperatures.

3. Si の熱膨張測定

試料電気炉の性能評価として、室温 $\leq T \leq 700$ K の範囲で 0 T, 5 T 中で Si の熱膨張測定を行った。試料固定剤にはアロンセラミック C(東亜合成社製)を用いた。0 T, 5 T 中の 422 ピークの温度変化の代表例をそれぞれ Fig.3(a), (b)に示す。昇温過程, 降温過程において、回折ピークの強度や半値幅に大きな変化は見られない。また、0 T 中、5 T 中の格子定数の温度変化を Fig.4(a), (b)に示す。格子定数は 422 ピークから見積もった。格子定数は、格子定数の温度変化から見積もった線膨張係数は、0 T 中で $3.4 \pm 0.1 \times 10^{-6}$ (1/K), 5 T 中で $3.6 \pm 0.1 \times 10^{-6}$ (1/K)となり、磁場によってほぼ変化していない。これらの値は報告されている値(3.57×10^{-6} K⁻¹;室温から 430 K までの平均値)[4]と遜色ない。また、0 T 中と 5 T 中の格子定数を Fig.5 のように比較した。磁場によって格子定数の絶対値に変化は見られなかった。

以上の結果から、700 K までの温度範囲で磁場中高温 X 線回折測定が行えていることが示唆される。

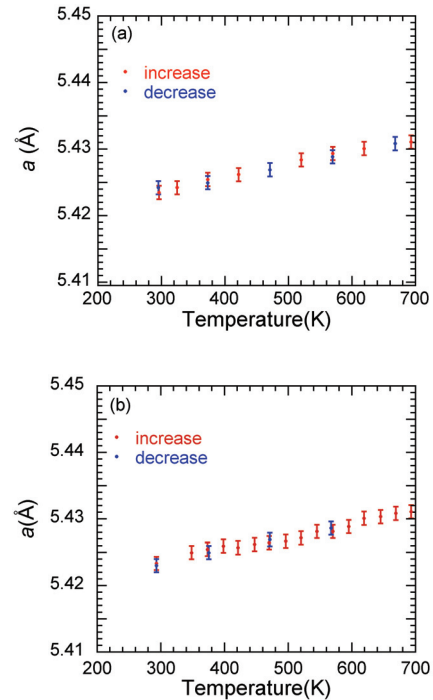


Fig.4 Temperature dependence of lattice parameter a in (a)0 T and (b) 5 T. The red points and blue points indicated the temperature increasing process and decreasing process, respectively.

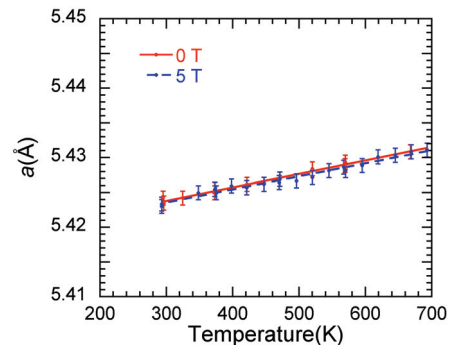


Fig.5 Comparison of the lattice parameter a of Si in 0 T (red) and 5 T (blue). The red and blue lines indicate the results calculated by the least-squares method for data in 0 T and 5 T, respectively.

4. まとめ

強磁場・高温 X 線回折測定を更に高温領域で行うため、新たに試料電気炉の製作を行った。試料温度は室温 $\leq T \leq 700$ K までの範囲で ± 1 K の範囲で制御可能である。電気炉の性能確認のため、粉末 Si の熱膨張測定を 0 T, 5 T 中で行った。温度変化によって、回折ピークの半値幅、強度に大きな変化は見られなかった。室温から 700 K までの平均の線膨張係数は、文献値と遜色ない値が得られた。また、磁場印加による格子定数の絶対値の変化は見られなかった。以上の結果から、 $0 \leq B \leq 5$ T, 室温 $\leq T \leq 700$ K の範囲で測定可能であることを検証した。

今後、 $T \sim 630$ K で磁気一次相転移に伴い結晶変態を起こす[4]強磁性体 MnBi の相転移温度付近の磁場と

結晶構造の関係について明らかにしていく。

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] 三井好古, 小山佳一, 渡辺和雄: 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
- [4] K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Watanabe: *Mater. Trans.* **48**(2007)2414
- [5] W. M. Yim and R. J. Paff: *J. Appl. Phys.* **45**(1973) 1456