

強磁場・高温 X 線回折装置の開発

Development of X-ray diffraction system under high magnetic fields and high temperature

東北大金研強磁場センター

三井好古, 小山佳一, 渡辺和雄

Y. Mitsui, K. Koyama and K. Watanabe

High Field Laboratory for Superconducting Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

X 線回折測定は、面間隔、結晶構造、配向性、歪みなど、材料の微視的な情報を得るために有用な方法である。材料開発において様々な環境下での測定が重要なことから、高温[1]、高圧中などの条件で測定可能な X 線回折装置が製作されてきた。

一方、近年、強磁性形状記憶合金や磁気冷凍材料、など、磁気一次相転移を利用した機能性材料が注目されている。磁場によって誘起される一次相転移は興味深い現象であり、巨大エントロピー変化を利用した磁気冷凍材料[2-8]や、磁場誘起による結晶歪、結晶変態を利用したアクチュエーター材料[9-11]などの応用が期待されている。これまで主に室温以下でこれらの材料は研究されてきた。しかし、今後の材料探索・開発では、室温以上を含めた広い温度領域での研究が重要である。特に、一次相転移は構造相転移を伴うことが多いため、材料の磁性と結晶構造の関係について詳細を解明することが必要となる。これらの関係を明らかにするためには、広い温度領域による磁場中 X 線回折測定が極めて有用である。

1990 年には、Tajima らによって、磁場中・低温下での X 線回折装置が開発された[12]。東北大金研強磁場センターでは、1994 年、最大 5 T、 $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$ での測定が可能な強磁場・低温 X 線回折装置が開発され[13,14]、現在、共同利用に供されている。最近では、Pecharsky らは、 $2.2\text{ K} < T < 315\text{ K}$ 、最大 35 kOe 中での X 線回折装置を開発した[15]。

以上のように、磁場中での X 線回折測定は注目されているが、従来は室温以下で行われていて、高温での磁場中 X 線回折測定の報告はない。

そこで我々は、粉末 X 線回折用試料加熱装置の開発に着手した。この試料加熱装置を強磁場・低温 X 線回折装置に用いられている試料用クライオスタットと組み

替えることで、 $0 < B < 5\text{ T}$ 、室温 $< T < 400^\circ\text{C}$ までの領域での粉末 X 線回折実験を目標としている。ここでは、これまでの開発状況と、室温以上での構造相転移が予想される強磁性形状記憶合金 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ について強磁場・高温中で X 線回折測定を行った結果を報告する。

2. 装置概要

まず、磁場印加用のマグネットと X 線装置について述べる[13,14]。磁場発生には室温ボア 50 mm、X 線経路用ギャップを持つ最大磁場 5 T の無冷媒スプリット超伝導マグネットが用いられている。無冷媒型であるため、長時間の磁場保持が可能である。試料は小型 GM 冷凍機で冷却され、300 K から 10 K までの測定が可能である。X 線装置は封入管球方式 X 線発生器、Huber 社製 2 軸ゴニオメーター、シンチレーションカウンターにより構成されている。X 線管球は Cu を用いているが管球は取り替えることが容易に可能で、異なる波長での測定が可能である。 2θ の範囲は $0 < 2\theta < 120^\circ$ であり、 0.002° ステップの精度で測定することが可能である。また、磁場方向は鉛直上向き、散乱ベクトルは水平方向となっている。

次に今回開発した試料加熱装置の概略図を Fig.1、外観を Fig.2 に示す。粉末試料は、Cu 製試料ポートに散布され、アピエゾン H グリース(M&I materials 社製)で固定される。試料ポートは Fig.3 に示すマコール製試料ホルダーに取り付けられる。また、試料の加熱には Fig.4 に示すニクロム線ヒーターを用いる。ヒーターは磁場の影響を防ぐために無誘導巻きコイルを用いている。試料位置に 2 組の熱電対(アルメル-クロメル)を挿入し炉内の温度制御を行う。アルメル-クロメル熱電対の磁場による大きな影響は見られなかった。この試料加熱装置によって現在 200°C までの加熱ができた。マグネッ

トへの輻射熱を防ぐため、ヒーターの外周を循環水で冷却し、X線の入射、反射窓に耐熱ポリイミドフィルムを用いている。また、試料の酸化を防ぐために測定はヘリウムガスフロー中で行った。

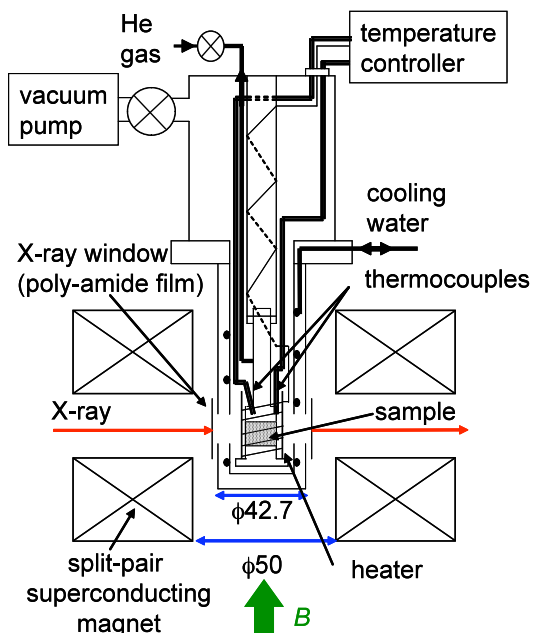


Fig.1 強磁場・高温 X 線回折装置用試料電気炉

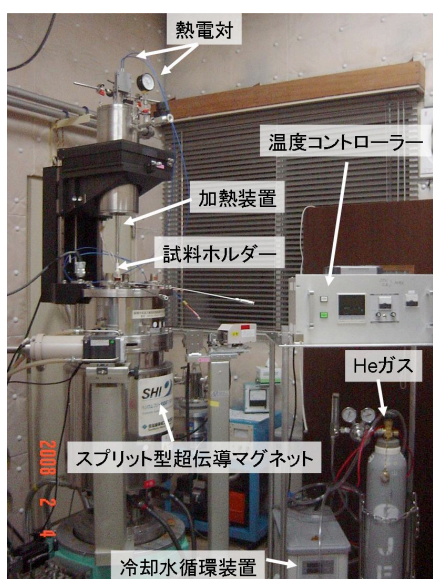


Fig.2 装置外観



Fig.3 マコール製試料ホルダー



Fig.4 試料用加熱装置

3. 実験結果

3.1 標準試料を用いた測定

まず、粉末試料に Si(99.999%)を用いて、0 T 中で高温中での X 線回折測定を行った。粉末試料は、アピエゾン H グリースを用い、Fig.5 に示すように Cu 製試料ポートに固定した。測定は $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ のスキャンを 0.01° ステップごとに計数時間 2 s に設定し、 T は室温から 200°C まで測定後、さらに室温に温度を降下させ、もう一度測定を行った。また、422 ピークに注目し、格子定数の温度変化を求めた。室温から 200°C まで 25°C おきに測定後、室温に温度を降下させて測定し、温度上昇過程、降下後の格子定数を求めた。次に、5 T 中で同様の測定を行った。

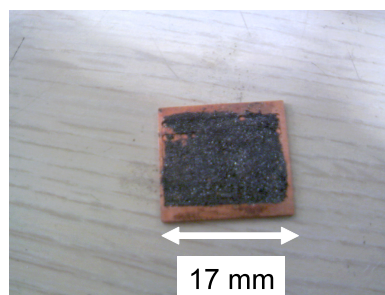


Fig.5 粉末 Si を固定した Cu 試料ポート

室温から 200°C までの Si の回折ピークの温度変化を Fig.6 に、格子定数の温度変化を Fig.7 に示す。Fig.6 において、温度によって回折強度が違っているのは、He の流量が大きく異なってしまい、試料付近で He による散乱量が一定でなかったためと考えられる。線熱膨張係数 α は次の式で与えられる。

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{dl}{dt}$$

このとき、 α :線熱膨張率、 l_0 :もとの長さ、 t :温度である。この温度範囲での線熱膨張係数は $\alpha = 3.8 \times 10^{-6}$ となり、文献値 (4.9×10^{-6} , 20°C) [16] に近い値が求められた。このことからグリースによる試料の熱膨張への影響は小さいことが言える。また、27°C ~ 200°C の温度範囲では、グリースが溶け出すことによる試料の落下もなかった。

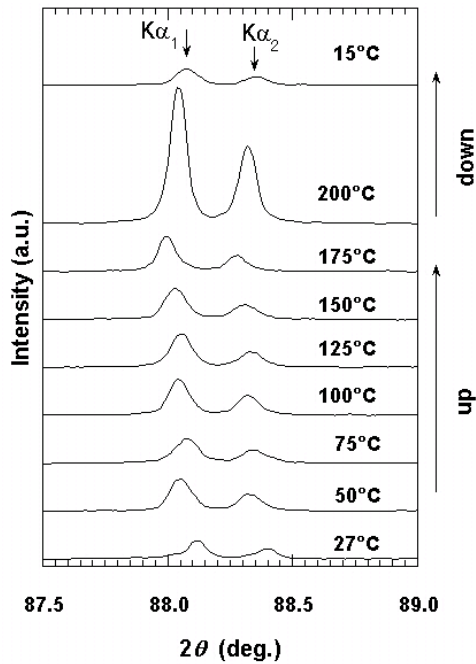


Fig.6 Si 回折ピーク温度変化

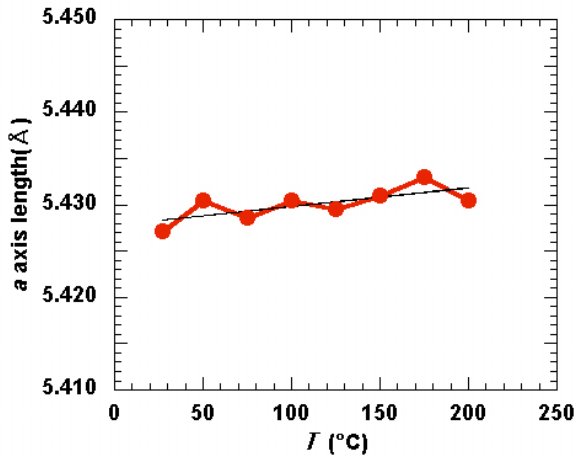


Fig.7 Si の格子定数の温度変化

次に、5 T 中での各々の温度での回折パターンを Fig.8 に、格子定数の温度変化を Fig.9 に示す。このとき、線熱膨張係数は $\alpha = 3.7 \times 10^{-6}$ となり、0 T 中での線熱膨張係数にほぼ等しい値となった。

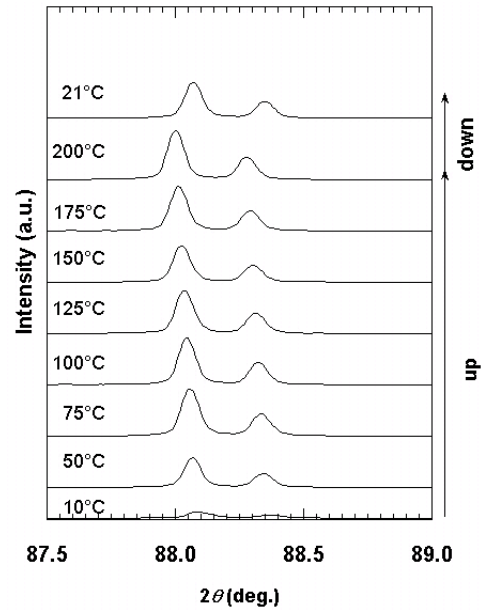


Fig.8 5 T 中での Si 回折ピークの温度変化

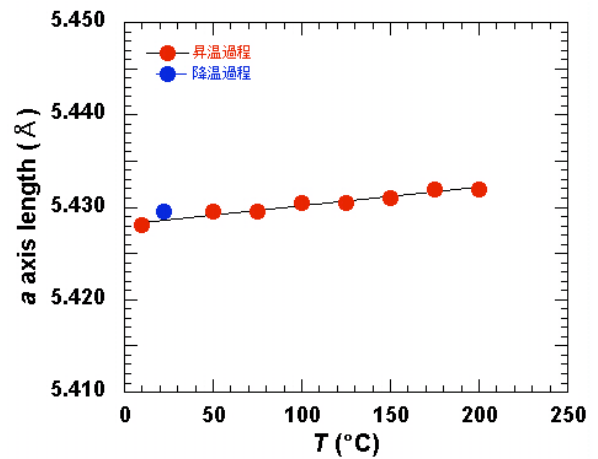


Fig.9 5 T 中での Si の格子定数の温度変化

3.2 Ni₄₀Co₁₀Mn₃₆Al₁₄の強磁場・高温 X線回折測定

Ni₄₀Co₁₀Mn₃₄Al₁₆ は熱分析の結果によれば昇温過程で温度 $A_s=120^\circ\text{C}$ で正方晶 L10 型構造から立方晶 B2 型構造への逆マルテンサイト変態が始まり、 $A_f=150^\circ\text{C}$ 付近で終了する。キュリー温度は $T_c=155\text{ K}$ である。一方降温過程では、 $M_s=120^\circ\text{C}$ でマルテンサイト変態が始まり、 $M_f=90^\circ\text{C}$ で終了する。

Ni₄₀Co₁₀Mn₃₄Al₁₆ 粉末試料は、東北大多元研の貝沼教授によって提供された。粉末粒径は $50\ \mu\text{m}$ 以下で、粉末にする際の歪みを除去するために 900°C で $10\ \text{min}$ の熱処理が行われている。試料量が少なかったため、粉末試料は Fig.10 に示すように中心付近のみに固定した。

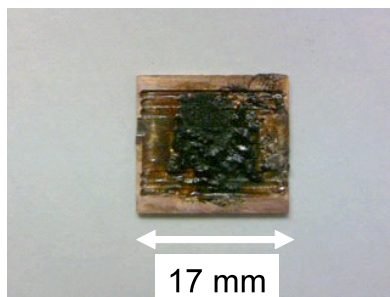


Fig.10 試料ポートに固定された Ni₄₀Co₁₀Mn₃₄Al₁₆

まず、 10°C から 200°C まで、 25°C おきに温度を上昇させそれぞれ $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ の範囲で回折パターンを得た。次に、 200°C から 10°C まで 25°C おきに温度を降下させ同様の条件で測定した。また、室温、 200°C 、室温 (温度降下後) は、 $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ の範囲で測定した。

次に試料を各々の温度に保持し、 $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ の範囲で励磁過程、消磁過程について構造相転移の磁場変化について観察を行った。その際、磁場は $0 < B < 5\ \text{T}$ の間で $1\ \text{T}$ 毎に変化させた。

Ni₄₀Co₁₀Mn₃₆Al₁₄ の室温、 200°C における $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ の線回折パターンを Fig.11 に示す。回折ピークの添え字は、t は正方晶、c は立方晶の指数であることを表している。Cu の回折ピークは、試料ホルダー由来のものである。 10°C では、正方晶のマルテンサイト相のみであるが、 200°C においては、ほぼ完全に母相に変化していることがわかる。また、室温に温度降下させることで、マルテンサイト相に戻る事が確認できた。次に $0\ \text{T}$ 中における各々の温度での $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ における回

折パターンを Fig.12、Fig.13 に示す。昇温過程では、 $A_s \sim 125^\circ\text{C}$ より、母相(c)の回折ピークが現れ、 175°C 、 200°C において、マルテンサイト相(t)の回折ピークが A_f 以上でもわずかに残っているが、これは試料を粉末にした際に加わった歪みの影響と考えられる。一方降温過程では、 125°C よりマルテンサイト相 111_t ピークが増大し、逆に 75°C 以下では、母相の回折ピークは観測できなかった。これは熱分析の結果と整合している。

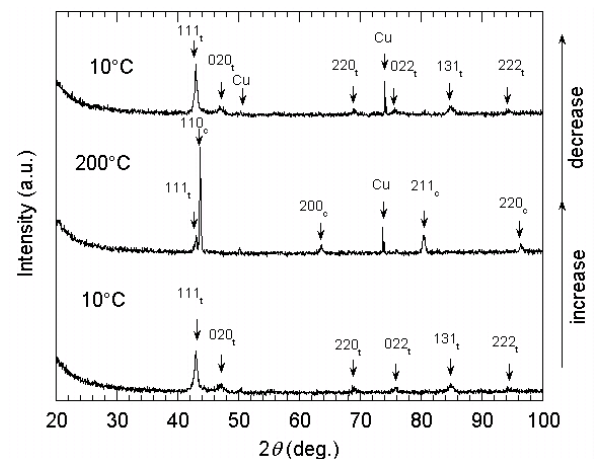


Fig.11 各々の温度における Ni₄₀Co₁₀Mn₃₆Al₁₄ の X線回折パターン

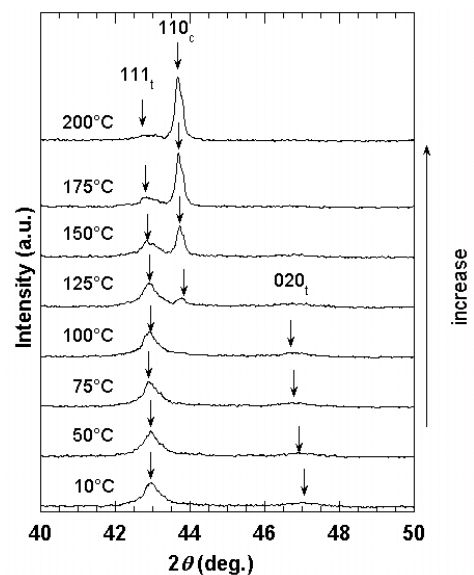


Fig.12 Ni₄₀Co₁₀Mn₃₆Al₁₄ の X線回折パターン (昇温過程)

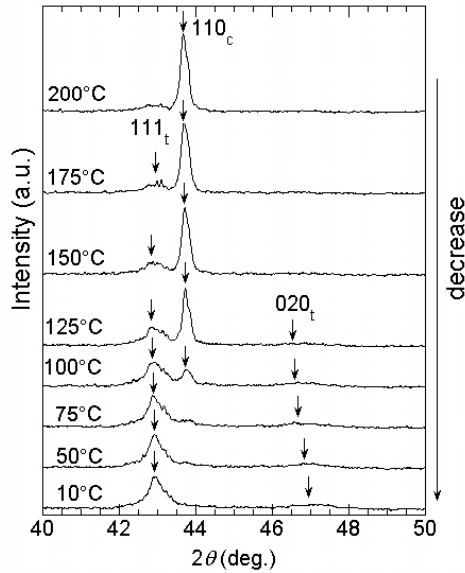


Fig.13 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ の X 線回折パターン (昇温過程)

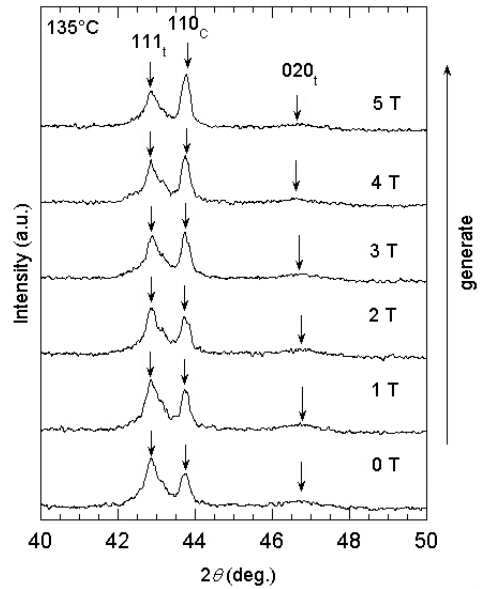


Fig.14 各々の磁場中における $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ の X 線回折パターン (励磁過程)

次に、一定温度で磁場を変化させ、磁場誘起による構造相転移の観察を行った。135°C、 $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ で、各々の磁場における X 線回折パターンを Fig.14、Fig.15 に示す。135°C では、0 T 中ではマルテンサイト相 111 ピークは母相の 110 ピークより強度が高い。磁場を印加することで、母相の回折ピークがより強くなるのがわかる。5 T 中では母相 110 ピークはマルテンサイト相 111 ピークよりも強度が強くなっている。このことから、磁場を印加することで母相への構造相転移が誘起されたことが明らかとなった。この結晶は、母相の磁気モーメントがマルテンサイト相のそれよりも大きい。このことから、磁場により、ゼーマンエネルギーの利得のために逆マルテンサイト変態が誘起されたことを示唆している。消磁過程における X 線回折パターンを Fig.16 に示す。消磁とともに、母相 110 ピークは強度が弱くなり、0 T では、マルテンサイト相 111 ピークと同程度の強度になったが、励磁前と同じ状態にはならなかった。

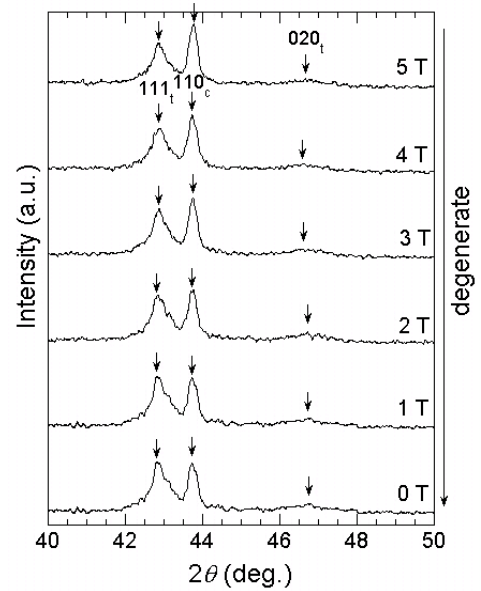


Fig.15 各々の磁場中における $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ の X 線回折パターン (消磁過程)

5. まとめ

今回、強磁場・高温中での X 線回折測定を行うため、強磁場中 X 線回折用試料加熱装置の開発を行った。この試料加熱装置を用いて、 $0 < B < 5$ T, 室温 $< T < 200^\circ\text{C}$ の範囲での測定に成功した。Si を用いた測定では、文献値に近い線熱膨張率が得られ、強磁場・高温下での測定が可能であることが示された。また、強磁性形状記憶合金 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ の強磁場・高温 X 線回折測定を行った。0 T 中で各々の温度で測定することで、マルテンサイト変態、逆マルテンサイト変態が観察された。また、 135°C において、磁場を印加することで、母相の回折ピークが励起され、磁場誘起による構造相転移を観察することができた。このような高温で磁場誘起の逆マルテンサイト変態を粉末 X 線回折を用いて直接観測したのは、本研究が初めてである。

今後、より巻数の多いニクロム線コイルを用いることで、更に高温中(目標: 400°C)での測定を検討していく予定である。

謝辞

$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ 試料は東北大多元研・貝沼教授よりいただきました。ここにお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] H. J. Goldschmidt, and J. Cunningham: J. Sci. Inst. **27**(1950)177
- [2] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4494-4497
- [3] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: Nature **415** (2002) 150-152
- [4] V. Provenzano, A. J. Shapiro and R. D. Shull: Nature **429** (2004) 853-857
- [5] H. Wada and Y. Tanabe: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3302-3304
- [6] H. Wada, K. Taniguchi and Y. Tanabe: Mater. Trans **43** (2002) 73-77
- [7] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Mater. Trans. **43** (2002) 1202.-1204
- [8] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1276-1278
- [9] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1966-1968
- [10] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature **439** (2006) 957-960
- [11] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma,

- K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett. **88** 122507 (2006)
- [12] 田島圭介、若林信義、中里雅弘:日本物理学会誌 **47**[2],99-104(1992)
- [13] K. Watanabe, Y. Watanabe, S. Awaji, M. Fujiwara, N. Kobayashi and T. Hasebe: Adv. Cryo. Eng. **44**(1998) 747-752
- [14] 小山佳一、淡路 智、渡辺和雄: までりあ **44** 第1号(2005)
- [15] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr : Rev. sci. Insts. **75**(2004)4
- [16] 国立天文台編, 理科年表, 1990 年 (丸善)