

新規機能性材料の圧力効果に対する微視的研究

Microscopic study for the effect of pressure in new smart materials

掛下 知行¹⁾ 福田 隆¹⁾ 寺井 智之¹⁾ 長壁 豊隆²⁾

Tomoyuki KAKESHITA Takashi FUKUDA Tomoyuki TERAJI Toyotaka OSAKABE

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

新規機能性材料(強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa 、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$))の一軸応力および静水圧下における中性子回折を行い、その結晶構造および磁気構造解析を行った。

キーワード：マンガン酸化物、強磁性形状記憶合金、メタ磁性転移、応力誘起マルテンサイト

1. 目的

近年、強磁性形状記憶合金において数%にも及ぶ巨大歪^[1]ならびに層状ペロブスカイト型マンガン酸化物のトンネル磁気抵抗^[2]などの大きな結晶磁気異方性に起因した興味深い現象が見出され、これらを利用したセンサー、アクチュエータおよびハードディスク用ヘッドなどへの応用が期待されている。我々は、これらの現象の機構を調査してきた結果、以下に示す結晶構造および磁気構造に関する興味深い知見を得た。

- (1) 強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa は360K付近にキュリー温度を持つ合金であり、約250Kでホイスラー($L2_1$ 型)構造の母相(P相)から中間相(I相)へと変態し、さらに約200Kにおいて10Mと呼ばれる構造へとマルテンサイト変態(無拡散の構造相変態)する^[3]。この Ni_2MnGa 合金の中間相あるいは母相に一軸応力を負荷すると、これまでに報告されていない新しい構造を有する相(X相)が生成していることを見出した^[4]。しかしながら、この相の正確な結晶構造は不明である。
- (2) 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$)は基底状態がc軸方向に磁化容易軸を持つ強磁性相($\text{FM}_{\text{uniaxial}}$)であり、約85Kで磁化容易軸がab面内方向の強磁性相($\text{FM}_{\text{planar}}$)へと変化する^[5]。この層状ペロブスカイト型マンガン酸化物に1GPaまでの静水圧を負荷すると、基底状態は $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$ のままであるが、約80K~110Kの範囲において極めて低い圧力(~0.09GPa)の負荷により反強磁性(AFM)(もしくはキャント反強磁性)と推測される磁気構造を持つ相が現れることを見出した。しかしながら、この相の正確な磁気構造は不明である^[6]。

本研究の目的は、上述した一軸応力および静水圧下で生成する新規な結晶構造および磁気構造を、中性子線回折実験により明確にすることである。

2. 方法

- (1) Ni_2MnGa 単結晶が中間相を示す温度($T=215\text{K}$)において、母相の[001]方向に一軸応力($\sigma=0, 20, 50\text{MPa}$)を負荷しながら中性子回折測定を行い、応力および温度と結晶構造の関係を調べた。

- (2) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$) 単結晶を $P = 0.8\text{GPa}$ の静水圧を負荷しながら中性子線回折測定を行い、圧力および温度と結晶構造の関係を調べた。具体的には $60\text{K} \sim 120\text{K}$ の温度範囲において、007, 008, 009, 0012, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 108, 109, 200, 201, 203, 206, 1010 の各逆格子点の散乱強度を測定した。核散乱を示す逆格子点については、各温度の散乱強度から常磁性を示す温度 ($T=120\text{K}$) の散乱強度を差し引いた値を磁気散乱強度とした。

3. 研究成果

作製した Ni_2MnGa 単結晶試料を圧力セルにセットして一軸圧縮応力の負荷を試みたが、圧力セルに不具合があり、試料の一軸圧縮が出来ないことが判明した。圧力セルの不具合の解消には数ヶ月以上掛かるため、今期予定していた実験は行わず、再度申請を行い、来期以降に再実験を行うことにした。今期は来期以降の実験のため、最適な測定条件を決定するための予備実験のみを行った。

作製した $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$) 単結晶試料に $P = 0.8\text{GPa}$ の静水圧を負荷しながら、 $T = 60\text{K}, 70\text{K}, 80\text{K}, 85\text{K}, 95\text{K}, 105\text{K}, 110\text{K}, 120\text{K}$ の各温度において磁気散乱強度を測定した。得られた結果のうち、強磁性に由来する磁気散乱強度の温度依存性を図 1(a)、反強磁性に由来する磁気散乱強度の温度依存性を図 1(b) に示す。図から分かるように、 60K から 95K の間において強磁性に由来する磁気散乱が存在し、一方、 80K から 110K の間において反強磁性に由来する磁気散乱が存在する。これらの強磁性および反強磁性磁気構造を解析するため、 MnO_6 二重層内で強磁性的にスピンの結合し、二重層間では強磁性または反強磁性的に結合する磁気モデルを仮定した。このモデルを用いて観測された散乱強度と一致するような磁気構造を決定した。その結果、 60K および 70K では c 軸方向に磁化容易軸を持つ強磁性構造(図 2(左))を示し、 105K および 110K では磁気モーメントが ab 面内方向に磁気モーメントが向いた反強磁性構造(図 2(右))であることがわかった。また、 80K から 95K の間においては強磁性および反強磁性に由来する磁気散乱が共存しているが、磁気モーメントの絶対値を考慮すると、強磁性相と反強磁性相の二相共存ではなく、図 2(中)に示すように、 c 軸方向を向いた磁気モーメントが ab 面内に向かって角度 ϕ だけ傾いたキャント反強磁性であり、この ϕ の温度依存性は図 3 に示したようになる。

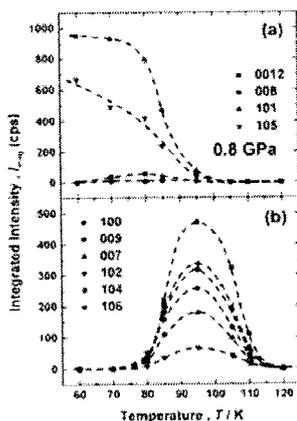


図 1 各逆格子点の磁気散乱強度の温度依存性

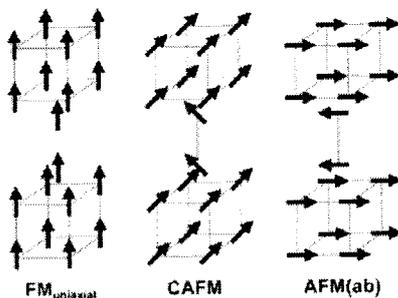


図 2 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$) の磁気構造モデル

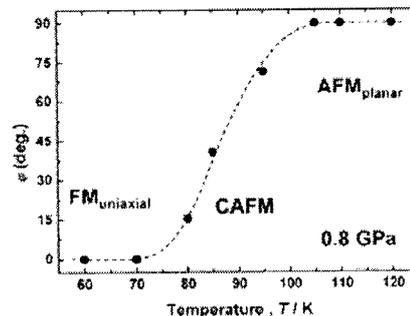


図 3 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$) の静水圧下の磁気相図

4. 結論・考察

上述したように、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ ($x=0.315$) の静水圧下における中性子回折測定より、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$

($x=0.315$) に現れる新しい磁性相が反強磁性相であることが確かめられた。以前の研究より、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物においては軌道整列が磁気構造に大きな影響を与えることが報告されている^[7]。このことから、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{MnO}_7$ 酸化物についても、静水圧負荷による軌道の自由度の変化が、磁気構造に影響を与えている可能性があり、磁気形状因子を正確に決定することにより、この軌道整列を明らかにすることが出来ると考えられる。このためには、反強磁性相においてはより多くの逆格子点の散乱強度を測定し、強磁性相では偏極中性子回折を行う必要がある。

5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, Appl. Phys. Lett. **69**, 1966, 1966.
- [2] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura, Science **274**, 1699, 1996.
- [3] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari, Acta Mater. **48**, 3027, 2000.
- [4] J. H. Kim, T. Fukuda and T. Kakeshita, Scripta Mater. **54**, 585, 2006.
- [5] T. Murata, T. Terai, T. Fukuda and T. Kakeshita, J. Mag. Mag. Mater. **303**, 138, 2006.
- [6] 村田剛志, 串田悠彰, 寺井智之, 福田隆, 掛下知行, " $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7(x=0.315, 0.318)$ の磁気的性質に及ぼす静水圧の効果" 日本金属学会 2006 年春期講演大会.
- [7] Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Moritomo, I. Koyama, H. Nakao, T. Kiyama, T. Kimura, Y. Tokura and N. Wakabayashi, J. Phys. Soc. Jpn **70**, 1194, 2001.