

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⁾ 串田悠彰¹⁾ 園村浩介¹⁾ 榎野寛之¹⁾ 長壁豊隆²⁾

Tomoyuki KAKESHITAT akashi FUKUDA Tomoyuki TERAJ Hiroaki KUSHIDA Hirotsuke SONOMURA Hiroyuki KAYANO Toyotaka OSAKABE

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa の一軸応力下における中性子回折を行い、応力誘起相であるX相の結晶構造解析を行った。その結果、X相において変調構造の周期は温度および圧力に大きく依存することが明らかになった。さらに $T=250K$ 付近において二重臨界点の存在を示唆する結果が得られた。

キーワード：強磁性形状記憶合金、非整合相、応力誘起マルテンサイト、ホイスラー合金

1. 目的

近年、強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa において数%にも及ぶ巨大歪が見出され[1]、この現象を利用したセンサーおよびアクチュエータなどへの応用が期待されている。この合金は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(L₂₁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。この Ni_2MnGa 合金のI相あるいはP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相(X相)が生成していることを見出した(図1)[2]。しかしながら、この相の結晶構造を決定するためには、約1cm角の単結晶試料を圧縮しながらその試料を透過したビームの回折強度を測定する必要があり、放射光施設の既存のビームラインでは十分な測定を行うことが出来ない。本研究では、一軸応力を負荷しながら透過力の高い中性子を用いて回折測定を行うことが出来るJRR-3の三軸型中性子分光器(2G)を用いて測定を行い、上述した一軸応力下で生成するX相の結晶構造に関する知見を得ることを目的とした。本年度はX相およびM相の $h\bar{h}0$ 衛星反射位置の温度および圧力依存性を調査した。

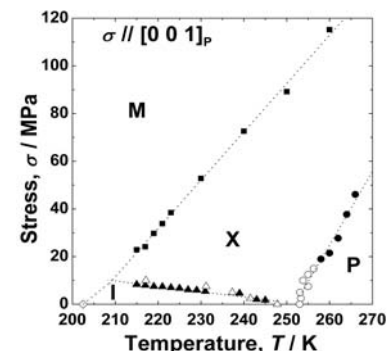


図1 Ni_2MnGa の応力-温度相図。Mはマルテンサイト相、Iは中間相、Pは母相、XはX相を示す。

2. 方法

Ni_2MnGa 単結晶に200Kから260Kの間において、母相の $[001]_p$ 方向(Pは母相を示す)に100MPaまでの一軸応力を負荷しながら $h\bar{h}0$ ($0 \leq h \leq 2$)の回折強度を測定し、応力および温度との関係を調べた。

3. 研究成果

図2に $T=200K$ および $255K$ において測定したM相およびX相の衛星反射位置および基本反射に対する相対強度の応力依存性を示す。図からわかるようにM相の衛星反射位置およびその強度は応力にほとんど依存していないことが分かる。一方、X相の衛星反射位置は応力負荷により指数hが大きくなる側へ移動し、強度は増加していることが分かる。I相の衛星反射については昨年度の実験において測定しており、応力負荷時

の I 相の衛星反射位置が変化しないことがわかっている。これらのことから、 Ni_2MnGa の低温相のうち、X 相の衛星反射のみが顕著な応力依存性を示すことがわかる。図 3 に X 相の {200} 面間隔の応力依存性を示す。図からわかるように、応力負荷により X 相の $\langle 100 \rangle$ 方向に非常に大きく伸びており、X 相の格子が軟化していることがわかる。また、図 4 に示すように衛星反射の回折プロファイルより $T=255K$, $\sigma=100MPa$ において X 相および M 相が共存していることがわかる。このことより、X 相から M 相への変態は 1 次の相変態であることがわかる。

次に図 1 の相図の $T=250K$ 付近における P 相と X 相ならびに X 相と I 相の相境界が近接している領域の結晶構造について述べる。図 5 にマルテナイト相 (M 相)、中間相 (I 相) および X 相の衛星反射位置および基本反射に対する相対強度の温度依存性を示す。図の■が示すように、10MPa の応力下では P 相との相境界へ近づくとつれて X 相の衛星反射強度が連続的に小さくなる。このことから、非常に小さい応力下では P 相から X 相への相変態は極めて 2 次相変態に近いことがわかる。さらに、図の□が示すように、温度一定 ($T=255K$) の状態において負荷する一軸応力を減少させると、X 相の衛星反射の位置は I 相のそれに非常に近づき、衛星反射強度は極めて小さくなる。このことから、 $T=255K$ 付近の無応力下の X 相の結晶構造は I 相のそれと極めて近く、I 相から X 相への相変態も極めて 2 次相変態に近いと考えられる。

4. 結論・考察

以上の結果より、X 相は温度の低下または応力の負荷により積層構造の変位および積層周期が大きく変化することが示された。さらに {200} 面の面間隔の応力依存性より X 相の格子が Γ 点において母相 (P 相) の $\langle 110 \rangle$ 方向に非常に軟化していることがわかる。以前に Shapiro らおよび Vorderwisch らのグループにより母相の $T=270K \sim R. T.$ における $[\xi \xi 0]-TA_2$ 分枝の異常が報告されているが、これが上述した Γ 点の異常と関連するかどうかを明確にすることについては今後の課題である。また、 $T=250K$ 付近の無応力下では X 相と I 相は極めて近い結晶構造を持ち、さらに I 相から X 相および X 相から P 相への相変態はともに 2 次に極めて近い変態であることから、 Ni_2MnGa において $SrTiO_3$ に電場を印加した場合に現れる二重臨界点と同様な二重臨界点が存在している可能性がある。

5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Ullakko et. al., Appl. Phys. Lett. 69, 1966,1966.
- [2] J. H. Kim, T. Fukuda and T. Kakeshita, Scripta Mater. 54, 585, 2006.

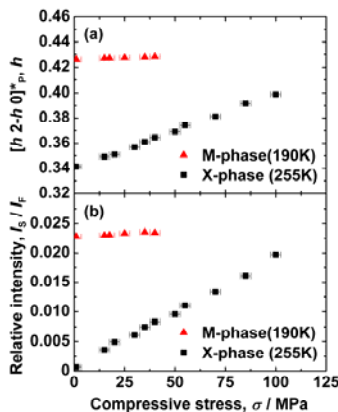


図 2 M 相および X 相の衛星反射位置および基本反射に対する相対強度の応力依存性

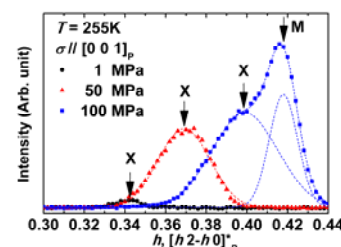


図 4 X 相の衛星反射の回折プロファイルの圧力依存性

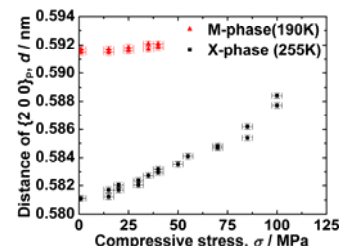


図 3 M 相および X 相における {200} 面間隔の応力依存性

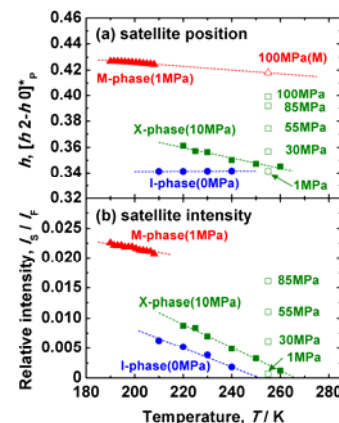


図 5 $T=250K$ 付近における M 相、I 相および X 相の衛星反射位置および基本反射に対する相対強度の温度依存性