

令和元年6月10日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05011

研究課題名(和文)局所構造歪みの検証による構造・磁性相転移の本質の解明

研究課題名(英文)Study of structural and magnetic phase transitions by local structure analysis

研究代表者

宮永 崇史 (Miyanaga, Takafumi)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70209922

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本科学研究費の主題の一つであるFeRhPd磁性合金の相転移機構について、ロシアとの共同研究にて熱磁気測定を行い、その結果をAppl.Phys.誌に発表した。FeRh合金およびFeRhPd合金の磁気および構造相転移付近の挙動についてXAFSを用いて局所構造的見地から調べ、得られた成果を第17回XAFS国際会議にて発表した。

一方、ペロブスカイト型化合物の局所相転移については、SrTiO₃についてラトビアとの研究グループと共同研究を展開した。リバースモンテカルロ法をXAFSに応用する新たな方法を応用し、第17回XAFS国際会議にて発表し、J. Rad. Phys. Chem. 誌に発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究におけるテーマはFeRhおよびFeRhPd磁性合金の構造相転移に関する基礎研究であり、次世代の磁気冷却機への応用が期待される材料に関する研究であり、世界レベルで活発に研究が展開されている。一方、構造相転移に関する研究も基礎的な研究であるが、将来は振動発電などの新エネルギー材料への応用として重要である。今回の研究で得られた成果は、その基礎的な機構を解明するものであり、国際的な共同研究を展開できたところに意義がある。

研究成果の概要(英文)：For FeRhPd magnetic alloys, we performed the MCE measurement with Russian research group and published on Appl.Phys.Lett. XAFS measurements for FeRhPd alloys and presented at 17th International XAFS conference. For perovskite compounds, we analyzed RMC method to apply EXAFS analysis for SrTiO₃ with Latvian research group and presented in 17th International XAFS conference. we published this research in J.Rad.Phys.Chem.

研究分野：物性物理学

キーワード：XAFS 放射光 構造相転移 磁気相転移 局所構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

- (1) 近年、強誘電性と強磁性を併せ持つ（あるいは磁気秩序と自発電気分極を併せ持つ）マルチフェロイック材料の研究が盛んに進められている。それらの材料を設計するには、構造相転移および磁性相転移に係わる物性を理解しそれらをたくみに組み合わせる必要があり、強誘電体材料と強磁性材料の共通点あるいは相違点を見極めることは基礎的な物性として重要である。
- (2) 一方、これまで菱面体→正方晶→立方晶と変化すると考えられてきた逐次相転移も、測定手法の高度化と多様化が進むにつれて、局所的な見地からは、これまで考えられていた以上に複雑であることがわかってきた。たとえば、X線や中性子回折の結果から PbTiO_3 における高温の対称性の高い相は単純な立方晶と考えられてきたが、放射光光源を用いた高精度の回折実験や局所構造の分析に威力を発揮する X線吸収微細構造 (XAFS) 法からは高温相においてもなお原子配置に歪みが残っていることが明らかになった。また、古くから逐次相転移を示す物質として知られる BaTiO_3 についても、局所的には $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んだ菱面体が残っており、斜方相や正方相はそれらの秩序が乱れていく過程と考える立場がある。
- (3) さらに、構造相転移と磁性相転移が複雑に絡み合った系に FeRh 合金系があり、これも中性子回折などにより古くから研究されているが、構造変化が磁性に影響を与えるのか、あるいは磁性相互作用が構造変化を誘起するのか、いわゆる「鶏と卵の問題」として決着はついていない。最近、XAFS 法を用いた詳細な研究により立方相と思われてきた中に $\langle 111 \rangle$ 方向への歪みの存在を示唆する結果が得られている。

このように、これまで立方相がその舞台だと考えられてきた強誘電体あるいは強磁性体に、実は菱面相が残っているとするとこれまで明らかにできなかった物性を解明する鍵になるとともに、新しい材料設計にも重要な役割を果たす。

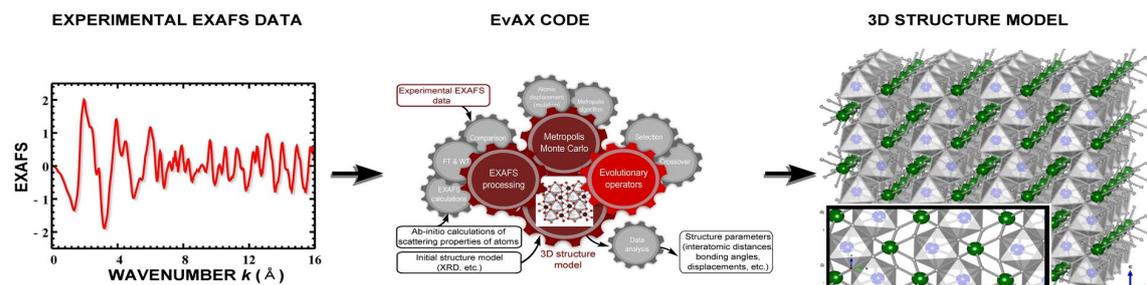
2. 研究の目的

- (1) 本研究においては、種々の強誘電体（主に SrTiO_3 など）および FeRh 系合金において $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んだ相（菱面相）が局所的に存在するかどうか X線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて明らかにする。XAFS 法は吸収端近傍を解析することにより、X線吸収原子に係わる局所的な電子状態を分析することができるとともに、EXAFS 領域の解析により局所的な構造変化が分析できるハイブリッドな分析手法である。本研究ではその際、リバースモンテカルロ法を XAFS 法に応用した方法も利用する。
- (2) さらに、磁性合金 (FeRhPd) については Fe や Rh の局所構造で見つかった局所的な歪みが、 Pd 周辺にも存在するかどうか、あるいは Pd の局所構造と転移点の低下との関連を調べる。

本研究の意義は構造相転移あるいは磁性相転移といった物性物理学の基礎的な概念を精密化するとともに、それらの融合された系であるマルチフェロイックな現象の解釈および新たな系の設計に役立つものである。菱面相の存在は試料中のドメインの存在とも関係が深く、材料創成過程でドメイン構造をコントロールすることにより、より高性能な材料を開発するための指針も得られる。

3. 研究の方法

- (1) ペロブスカ型化合物の相転移に関する局所構造の研究には主に放射光を用いた XAFS 解析を用いる。 PbTiO_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 に関しては Pb-L_{III} 、 Ba-K 、 Sr-K 端の XAFS 測定および解析を行う。また、3次元的な構造解析にはラトビアの研究グループと共同でリバースモンテカルロ (RMC) 法や分子動力学 (MD) 法を XAFS 解析に応用した新しい方法 (EvAX コード、下図参照) を利用する。



- (2) 一方、FeRhPdにおけるPd周囲の局所構造解析には放射光光源を用いたPd-K端のXAFS解析を行う。Pdの濃度が極端に低いので、SSDやSDDなどの半導体検出器による蛍光法を用いる。また、関連手法として、相転移近傍での挙動を調べるためにFeRh(Pd)合金の熱磁気効果(MCE)測定をロシアのグループと共同で行う。
- (3) 磁性合金(FeRhおよびFeRhPd)については磁気XAFSあるいはX線磁気円二色性(XMCD)測定を行う。この手法によれば元素選択的に磁気構造が解析可能であり、さらにスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが分離可能である。

4. 研究成果

- (1) 本科学研究費の主題の一つであるFeRhPd(Pd=0%, 2.9%, 4.9%)磁性合金の相転移機構について、ロシアとの共同研究にて熱磁気測定を行い、その結果をAppl.Phys.誌に発表した(発表論文(4))。実測のMCEと理論計算との一致が見出された。図1(左)はFeRh合金のMCE曲線と自由エネルギーから求められた理論曲線の比較であり、熱的な挙動をよく再現している。また右図は磁場による履歴を表しており、各温度における磁場掃引ではそれぞれ特徴的な曲線が現れている。また、Pdの濃度の変化に対応して、興味深いMCEの変化が観測された。(発表論文(2))この研究は社会的には磁気冷凍機構の開発につながる重要な研究であり、国際的にもその方面の研究開発競争が激しい。磁気冷凍機構の立場から論じた論文を国際会議にて発表し論文として公表した(発表論文(3))。

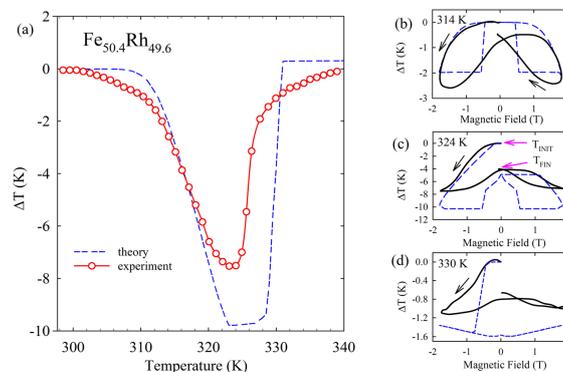


図1 FeRh合金におけるMCE(実験と理論)および履歴曲線

- (2) FeRh合金およびFeRhPd合金の磁気および構造相転移付近の挙動についてXAFSを用いて局所構造的見地から調べ、得られた成果を第17回XAFS国際会議にて発表した(学会発表(5))。Pdの濃度が低いためにPd-K端のXAFS測定は困難を極めたが、何度か測定を試みて解析可能なデータを得た(あいちシンクロトロン放射光センターにて測定に成功した)。図2はあいちシンクロトロンセンターBL11S2にてSDDを用いて測定したPd-K端の蛍光XAFSの $k\chi(k)$ スペクトルである。まだ多少ノイズが見られるが、かなり改善されている。

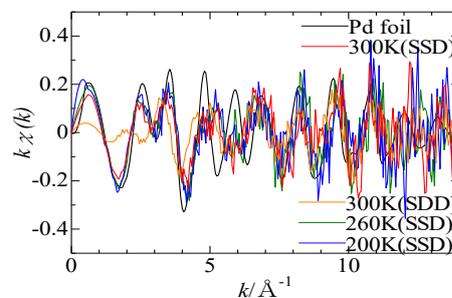


図2 Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}合金のPd-K端の蛍光XAFSの $k\chi(k)$ スペクトル

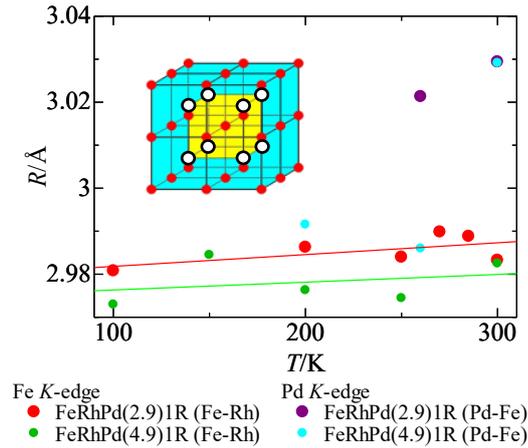


図3 FeRhPd における原子間距離の温度依存性

図3はPd2.9%とPd4.9%のFeRhPd試料に対し、XAFSから求められた原子間距離(Fe-RhおよびPd-Fe)の温度依存性を表す。相転移点(250K)近傍でPd近傍のPd-Feの距離が増大していることが分かる。この結果は、Pd濃度の増加に伴いPd周辺構造が膨張し、相転移点の低下と関連することを示唆しており、磁気冷凍機構への応用的観点として重要な結果である。また、FeRhPd合金のFe-L_{2,3}吸収端に対して円偏光放射光X線を用いたXMCDを測定した。結果は現在解析中である。

- (3) 一方、ペロブスカイト型化合物の局所相転移については、BaTiO₃およびSrTiO₃についてラトビアの研究グループと共同研究を展開した。リバースモンテカルロ(RMC)法をXAFSに応用する新たな方法を応用し、3次元分布を求める解析を行い、第17回XAFS国際会議にて発表した(学会発表(4))。さらにその結果は論文としてまとめられJ. Rad. Phys. Chem.誌に発表した(発表論文(1))。その結果、X線解説の結果から予想されるものとは異なる局所構造歪みが観測された。図4はRMC法により求められたSr原子周囲の動径分布関数を表している。低温においてSr-Tiの分布が二つに分かれていることが見て取れ、これまで考えられていた構造とは異なる構造を有するものであることを示している。

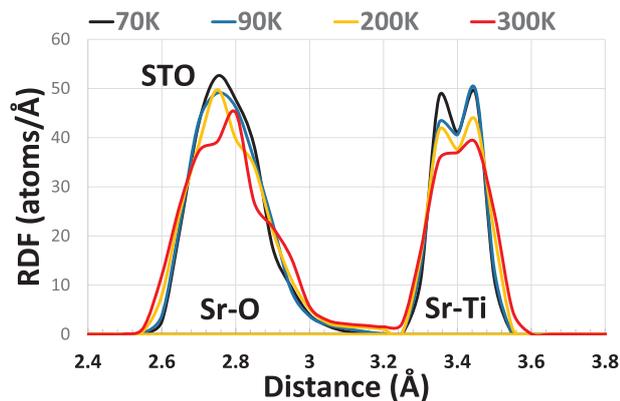


図4 SrTiO₃におけるSr-K端EXAFSからRMC法により求めた原子分布

以上のように、放射光を用いたXAFS解析と熱力学的なMCE測定(FeRhPd磁性合金)、あるいはXAFS解析とRMCやMD(BaTiO₃およびSrTiO₃)を結びつけた研究が成果をあげた。これらの研究は、ロシアあるいはラトビアとの国際共同研究のもとで遂行された。

〔雑誌論文〕（計 4 件）

- (1) A.Anspoks, C.Marini, T.Miyanaga, B.Joseph, A.Kuzmin, J.Purans, J.Timochenko, A.Bussmann-Holder, Local structure of A-atom in ABO_3 perovskites studied by RMC-EXAFS, J. Rad. Phys. Chem. (2018)., DOI:10.1016/j.radphyschem.2018.11.026. 査読あり
- (2) R. Gimaev, V. Zverev, Y. Spichkin, A. Tishin and T. Miyanaga, Peculiarities of the magnetocaloric effect in FeRh-based alloys in the vicinity of the first order magnetic phase transition, EPJ Web of Conferences **185**, 05008 (2018) <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505008>, MISM 2017. 査読あり
- (3) R. R. Gimaev, V. I. Zverev, A. M. Saletsky, A. M. Tishin, T. Miyanaga, and J. B. Staunton, in Proc 7th Int C Magn Refrig Room Temp, IIFIR (International Institute of Refrigeration (IIR)), (2016), pp. 279–286. 査読あり
- (4) V.I. Zverev, A.M. Saletsky, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, T. Miyanaga, J.B Stanton, Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, Appl. Phys. Lett., **108**, 192405 (2016). 査読あり

〔学会発表〕（計 10 件）

- (1) 宮永崇史、放射光を用いた磁性合金の局所構造と磁気特性、日本金属学会東北支部講演大会、2018年11月22日 盛岡市（招待講演）
- (2) 宮永崇史、X線吸収微細構造（XAFS） ～局所構造からみた物性科学～、日本物理学会北陸支部講演、2018年10月31日、富山市（招待講演）
- (3) 池田優里亜、宮永崇史、Fe/Crクラスター多層膜におけるXMCDスペクトルの温度変化、第21回XAFS討論会、2018年09月03日～2018年09月05日、札幌市
- (4) A.Anspoks, C.Marini, T.Miyanaga, B.Joseph, A.Kuzmin, J.Purans, J.Timochenko, A.Bussmann-Holder, Local structure of A-atom in ABO_3 perovskites studied by RMC-EXAFS、17th International X-ray absorption fine structure、2018年07月22日～2018年07月27日、クラコフ、ポーランド
- (5) Ayaka Akiyama and Takafumi Miyanaga、XAFS study for FeRhPd magnetic alloys、17th International X-ray absorption fine structure、2018年07月22日～2018年07月27日 クラコフ、ポーランド
- (6) 池田優里亜、宮永崇史、2017年度量子ビームサイエンスフェスタ、2018年03月02日～2018年03月04日、水戸市
- (7) 宮永崇史、磁気XAFSによるOrder-Disorder磁性合金の研究、放射光物質構造科学への新展開、2017年12月18日～2017年12月19日 仙台市（招待講演）
- (8) 秋山彩華、宮永崇史、XAFSによるFeRhPd中のPdの局所構造解析、第20回XAFS討論会2017年08月04日～2017年08月06日 姫路市
- (9) 池田優里亜、高杉孝樹、宮永崇史、Fe/Cr多層膜のEXAFS解析、第20回XAFS討論会2017年08月04日～2017年08月06日 姫路市
- (10) T.Miyanaga, T.Kubota, Local structure of Cu in $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$ nanocrystalline alloy studied by XAFS, JEMS2016、2016年8月2日～26日、グラスゴー、UK

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。