

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月22日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760542

研究課題名（和文）

反強磁性酸化物を用いた新規超磁歪材料の創製

研究課題名（英文）

Creation of new giant magnetostriction material using antiferromagnetic oxides

研究代表者

寺井 智之 (TERAI TOMOYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20346183

研究成果の概要（和文）：反強磁性を示す遷移金属酸化物、酸化コバルト CoO を用いてその磁場下におけるマルテンサイト相の結晶学的ドメイン(バリエーション)の再配列挙動を調査した。その結果、材料の磁性にかかわらず、ある条件においては双晶変形による磁場誘起巨大歪が起き得ることを明らかにし、さらにその条件を磁氣的せん断応力という値を導入することにより、定量化・一般化することに成功した。

研究成果の概要（英文）： Using an antiferromagnetic transition metal oxide, the cobalt oxide CoO, we investigated the rearrangement behavior of the crystallographic domain (variant) of the martensite phase under the magnetic fields. As a result, we found the rearrangement occurs in some specific condition irrespective of the magnetism of material and succeeded in quantifying and generalizing of the rearrangement condition by introducing a value of magnetic shear stress.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：磁性材料学、磁気科学

科研費の分科・細目：材料工学／構造・機能材料

キーワード：巨大磁歪、反強磁性、酸化コバルト、強磁場、双晶

1. 研究開始当初の背景

近年、Ni-Mn-Ga、Fe-Pd および Fe₃Pt などの強磁性形状記憶合金において結晶学的ドメイン(バリエーション)が磁場により再配列し、従来の超磁歪材料の10倍以上、すなわち数%もの巨大な磁場誘起歪が生じる現象が報告されたため、この現象について盛んに研究がなされている。掛下らはこの磁場誘起巨大歪をエネルギー論的な観点から考察し、結晶磁

気異方性エネルギー K_0 により生じる磁氣的せん断応力 σ_{mag} が双晶変形に必要な応力 σ_{req} より大きい場合に歪が生じるという仮説を立てた。これまでの研究結果は、強磁性形状記憶合金の巨大歪の磁場方位依存性および温度依存性がこの仮説を用いて上手く説明出来ることを示している。ところで、この仮説は、 $\sigma_{\text{mag}} \geq \sigma_{\text{req}}$ という関係さえ成り立てば、強磁性のみならずフェリ磁性や反強磁性、さ

らには常磁性や反磁性を示す材料においても磁場誘起歪が生じることを示唆している。しかしながら、強磁性形状記憶合金のバリエーション再配列については非常に多くの研究がなされているにもかかわらず、他の磁性を示す物質についてはほとんど研究が行われていない状態であり、その調査が望まれていた。

2. 研究の目的

上述の仮説を確かめるため、この仮説が他の磁性を示す物質においても成り立つことを確かめるのに適した物質として反強磁性を示すNaCl型酸化物に着目した。

NaCl型酸化物 $RO_{1+\delta}$ (R^{2+} : 遷移金属イオン) は典型的な反強磁性を示す酸化物であり、NiO および CoO は磁性薄膜のバッファ層などに用いられているため、その磁性については詳細な研究がなされている。これまでの研究より、これらの酸化物は磁気モーメントの整列により格子がわずかに歪み、互いの磁区は双晶関係を示すことが報告されている。このうち CoO はネール温度が室温付近に存在し ($T_N=293\text{K}$)、 T_N 以下では磁気モーメントが $\langle 111 \rangle$ 方向を向いた擬正方晶構造をとることが知られている。さらに温度を下げると 77K では tetragonality が約 0.988 に達する。これらのことから CoO にネール温度以下で磁場を印加すると結晶学的ドメインの再配列により、最大で 1%以上の歪を生じることが期待される。そこで本研究では上述した仮説に基づき、CoO 単結晶の結晶学的ドメイン組織に強磁場を印加して結晶学的ドメインが配向することを確かめ、 τ_{mag} および τ_{req} を用いて定量的な解析を行うことにより、上述した仮説の妥当性および普遍性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

CoO 単結晶は高純度 CoO 粉末を棒状に焼結し、得られた焼結体を用いて FZ 法により育成した。得られた単結晶に均一化处理 (1773 K × 48 h, Ar 雰囲気中) を施し、背面反射ラウエ法により試料方位を決定した。作製した単結晶の表面をバフ研磨した後、表面の歪取りのために 1773K で 1h アニールした。作製した試料に対し超伝導マグネットを用いて 8.0 MA/m までの磁場を印加しながら光学顕微鏡観察を行いバリエーション再配列の有無を調べた。また、SQUID (カンタムデザイン社製 MPMS) を用いて 7T までの磁化曲線を測定した。応力-歪曲線は引張試験機 (島津製作所製 AG-50kN) を用いて CoO 単結晶の $[001]_p$ 方向に圧縮応力を加えながら測定した。得られた結果をもとに τ_{mag} および τ_{req} を求め、上述したバリエーション再配列条件を τ_{mag} および τ_{req} の大小関係により説明できるか否かを調べた。

4. 研究成果

得られた単結晶試料の結晶構造を確認するために、粉末 X 線回折を行った。その測定、試料が単相かつ約 290 K 以下では擬正方晶構造を示すことを確認した。その格子定数の温度依存性を図 1 に示す。図からわかるように tetragonality (c/a) は温度の低下と共に減少し、 $T=92\text{K}$ において $c/a=0.989$ となり、既知の値とよく一致することが確かめられた。

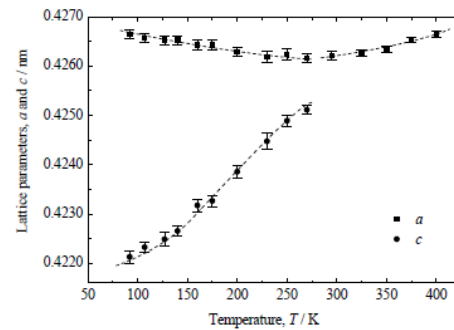


図 1 CoO の格子定数の温度依存性

また、磁氣的性質を確認するために帯磁率測定を行った。その結果を図 2 に示す。図からわかるように、 $T=293\text{K}$ にピークが見られる。以前の報告よりこのピーク温度はネール温度に対応しており、前述の粉末 X 線回折測定の結果と合わせて考えるとこの温度で常磁性立方晶相から反強磁性擬正方晶相への転移が起きていることがわかる。

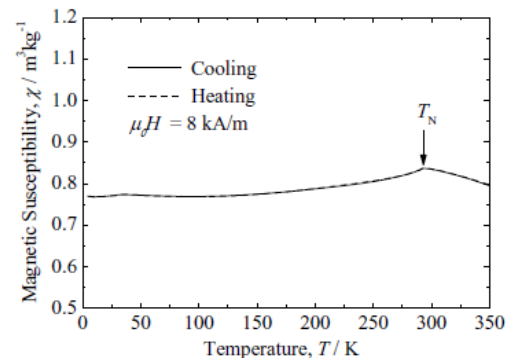


図 2 CoO の帯磁率の温度依存性

上述の結果をもとに、試料が反強磁性相を示す $T=90\text{K}, 100\text{K}, 125\text{K}, 170\text{K}, 225\text{K}$ および 230K において、 $[001]_p, [101]_p$ および $[111]_p$ (p は母相 (立方晶相) を示す) 方向に 8.0 MA/m まで磁場を印加しながら $(100)_p$ 面の光学顕微鏡観察を行った。典型的な例として $T=225\text{K}$ および 100K における観察結果をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。図 3 (a) および (b) からわかるように $[001]_p$ 方向に磁場を印加すると

8.0 MA/mにおいて矢印で示した濃い灰色のバリエントが縮小していることがわかる。一方、図3(c)–(f)からわかるように $[101]_p$ および $[111]_p$ 方向に磁場を印加しても8.0 MA/mにおいてもバリエント再配列が生じない。また、図4からわかるように、100Kにおいてはいずれの方向に磁場を印加しても再配列は生じない。他の温度についても同様な観察を行い、得られた結果をまとめると以下のとおりになる。

1. $[001]_p$ 方向に8.0 MA/mの磁場を印加した場合は170K $<$ T $<$ 293Kにおいてはバリエント再配列を生じ、170K以下では再配列を生じない。
2. $[101]_p$ および $[111]_p$ 方向に8.0 MA/mの磁場を印加した場合、すべての測定温度においてバリエント再配列が生じない。

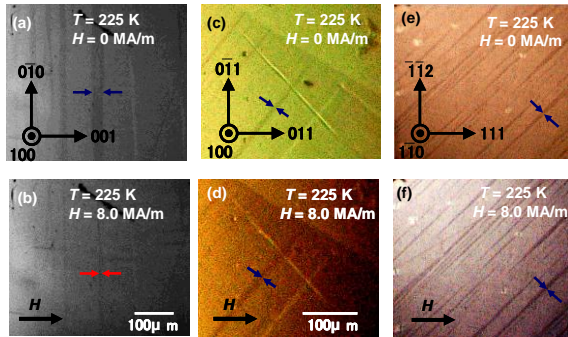


図3 225Kにおけるバリエント再配列

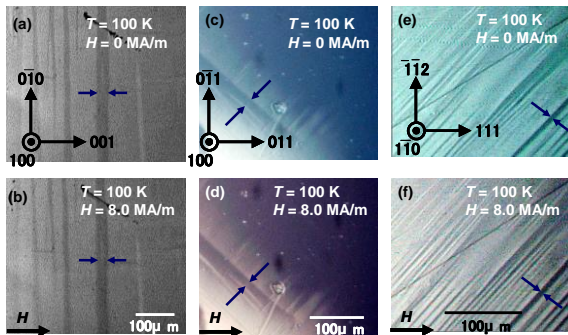


図4 100Kにおけるバリエント再配列

次に σ_{req} および σ_{mag} を求め、上述の1および2の結果を σ_{req} と σ_{mag} の大小関係から定量評価できることを示す。

磁氣的せん断応力 σ_{mag} は双晶せん断量 s およびバリエント間のエネルギー差 U_{mag} を用いて $\sigma_{mag} = U_{mag} / s$ と表せる。この式の s は図1の格子定数の温度依存性より計算することができる。また、 U_{mag} は磁場を印加した時に生じる3つのバリエント間のエネルギー差である。この値は磁場印加方向に依存し、 $[001]_p$ 方向に磁場を印加した場合、磁場方向と平行なバリエントは垂直なバリエントに比べ磁気エネルギーが高くなる。印加

した磁場の大きさを H とすると ΔU_{mag} は、

$$\Delta U_{mag}^{001} = \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2}{2}, \quad (1)$$

となる。ここで χ_{\perp} および χ_{\parallel} は磁気モーメントに垂直および平行方向の帯磁率である。ところで、印加磁場が磁気モーメントと θ の角度をなす場合の帯磁率 $\bar{\chi}$ は、

$$\bar{\chi} = \chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta, \quad (2)$$

である。よって磁場を $[101]_p$ 方向に磁場を印加した場合は磁気モーメントと垂直なバリエントと磁気モーメントと 45° の角度をなすバリエントが存在することから、その ΔU_{mag} は、

$$\Delta U_{mag}^{101} = \frac{(\chi_{\perp} - \bar{\chi})H^2}{2} = \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2}{4} = \frac{\Delta U_{mag}^{001}}{2}, \quad (3)$$

となる。一方、磁場を $[111]_p$ 方向に磁場を印加した場合は3つのバリエントの磁気モーメントと印加磁場のなす角度が一定であり、磁場を印加してもエネルギー差は生じないため、 $\Delta U_{mag}^{111} = 0$ である。

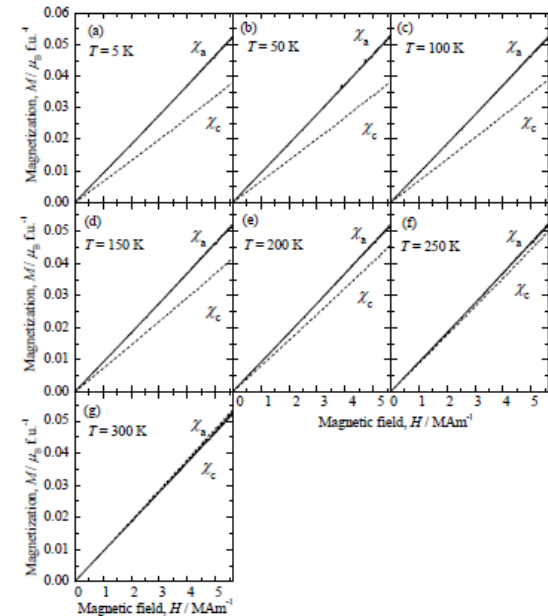


図5 a軸およびc軸方向の磁化曲線

上式の ΔU_{mag} を計算するために単結晶試料の $[001]_p$ 方向にCu-Be合金製の板バネを用いて圧縮応力を負荷しながら、SQUIDにて磁化曲線を測定した。その結果を図5に示す。低温相である $T=5$ K、50 K、100 K、150 K、200 K、250 Kにおいて、磁場印加方向に対して垂直方向に応力を負荷した状態で測定されたa軸方向の磁化曲線(χ_{\perp})は、温度依存性がなく、どの温度もほぼ一致している。一方、磁場印加方向に対して平行方向に応力を負

荷した状態で測定された c 軸方向の磁化曲線 ($\chi_{//}$) は、 χ_{\perp} よりも傾きが小さくなる。この $\chi_{//}$ の傾きは、測定温度の上昇とともに大きくなっていく。これらの各測定温度における χ_{\perp} と $\chi_{//}$ の差を磁場で積分した値よりバリエーション間の磁気的エネルギー差 ΔU_{mag} を求めて τ_{mag} を計算した。その結果を図 6 に示す。

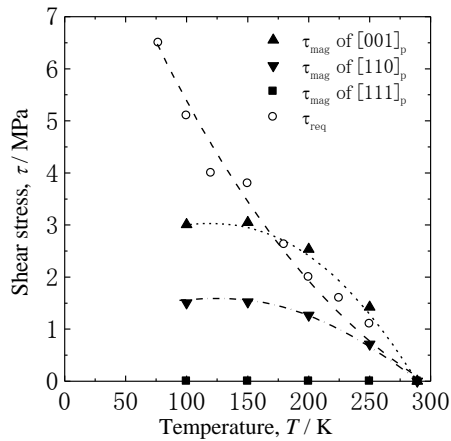


図 6 [001]_p, [101]_p および [111]_p 方向に 8.0 MA/m の磁場を印加した場合の τ_{mag} の温度依存性ならびに τ_{req} の温度依存性

次に、バリエーションの再配列に必要なせん断応力 τ_{req} を求めるために圧縮試験を行った。試験は $T=77$ K, 100 K, 120 K, 150 K, 180 K, 200 K, 225 K, 250 K および 300 K において [001]_p 方向へ 25 MPa までの圧縮応力を負荷し、その後除去した。その結果を図 7 に示す。

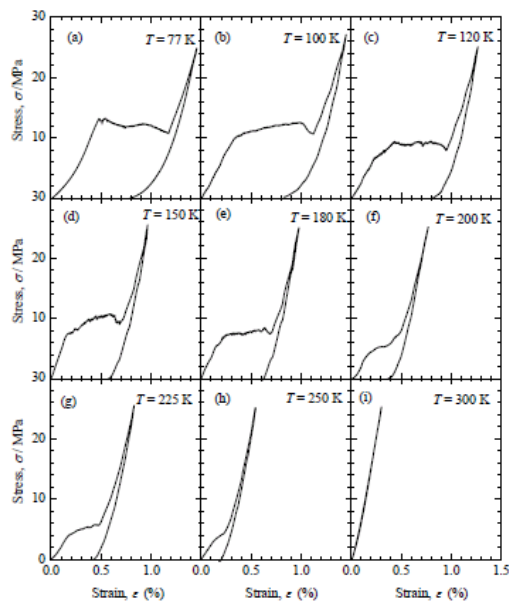


図 7 各温度における応力-ひずみ曲線

図 7(a)-(h) からわかるように相転移温度以下である $77\text{K} \leq T \leq 250\text{K}$ において圧縮試験を行った場合は、圧縮初期に弾性変形が現れるが、圧縮応力がある値に達するとバリエーションの再配列によるプラトー領域が現れる。このプラトー領域の終了後、再び弾性変形が現れる。一方、図 7(i) からわかるように、相転移温度以上である 300 K において圧縮試験を行った場合は応力と歪の間にほぼ比例関係が成り立っていることから、この温度では弾性変形しか起きていないことがわかる。結晶学的ドメインの再配列によるプラトー領域が始まる応力は測定温度の上昇とともに減少しており、このことより温度の上昇とともにバリエーションの再配列に必要なせん断応力は小さくなることがわかる。双晶界面移動に必要なせん断応力 τ_{req} は圧縮試験における変形応力にシュミット因子をかけることにより求められる。本研究で用いた CoO の双晶モードが $\{110\}_t \langle 110 \rangle_t$ であることならびに試料の圧縮方向が $[001]_p$ であることを考慮すると、シュミット因子は 0.5 となる。

この圧縮試験より得た τ_{req} を図 6 に白丸で示す。図からわかるように、 τ_{mag} および τ_{req} は温度が上昇するにつれて減少し、ネール温度でゼロになる。これらの τ_{mag} と τ_{req} を比較すると、約 170 K から 293 K の範囲で $[001]_p$ 方向に磁場を印加した場合に $\tau_{\text{mag}} \geq \tau_{\text{req}}$ の条件を満たしており、この場合のみバリエーション再配列が生じると予想できる。これは前述した光学顕微鏡観察のバリエーション再配列条件 1 および 2 を上手く説明する。このことより、CoO 単結晶試料のバリエーション再配列の磁場方位依存性も τ_{mag} および τ_{req} の大小関係により説明できることが確かめられた。このことは、本文冒頭にて述べた仮説が物質によらず成り立つことを示しており、マルテンサイト変態と磁気変態の両方が生じる物質においては広くこのような現象が成り立つことを示している。さらに、合金設計によりバリエーション界面の移動度および磁気特性を最適化することにより、新しい磁場駆動アクチュエータおよび制振材料になる物質が数多く存在する可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① T. Terai, T. Kakeshita, Magnetic field direction and temperature dependences of rearrangement of crystallographic domains in an antiferromagnetic CoO (印刷中),

Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 2012

DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881102398X>

② M. Yamamoto, T. Terai and T. Kakeshita, Rearrangement of crystallographic domains driven by magnetic field in antiferromagnetic CoO, Philosophical Magazine, 査読有, Vol. 90, 2010, 2125-3234

〔学会発表〕 (計 2 件)

① T. Terai, M. Yamamoto, T. Fukuda and T. Kakeshita, Giant strain associated with microstructure control by magnetic field in Ni₂MnGa, CoO and Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, 2010 年 6 月 8 日, アヴィニヨン(フランス)

② T. Terai, H. Sonomura, M. Yamamoto and T. Kakeshita, Magnetic field-induced rearrangement of crystallographic domains in ferromagnetic Ni₂MnGa and antiferromagnetic CoO, International conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010 年 6 月 1 日, 大阪(日本)

〔図書〕 (計 1 件)

① 寺井智之他 22 名, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, Springer, 2012, 230 ページ

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse1/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺井 智之 (TERAI TOMOYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20346183