

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：52101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18262

研究課題名(和文) スピン状態と奇異な結晶方位依存性を利用した新しい磁歪材料の研究

研究課題名(英文) Study on new magnetostrictive materials using spin state and unusual crystal orientation dependence

研究代表者

佐藤 桂輔 (SATO, Keisuke)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：10418212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、菱面体ドメインによる双晶酸化物(La,Sr)CoO<sub>3</sub>の磁歪の結晶方位依存性を調べた。擬立方晶[111]c軸と[110]c軸に沿って印加された磁場による磁歪は、大きなヒステリシスと残留歪みを示した。一方、[001]c軸に沿って印加された磁場による磁歪は、ヒステリシスおよび残留ひずみを示さなかった。ほぼ単一ドメインの試料を用いた磁化測定により、異方性エネルギーは-0.12 MJ/m<sup>3</sup>と求めた。強磁性記憶合金Ni<sub>2</sub>MnGaの0.2 MJ/m<sup>3</sup>と同じオーダーであることが確認できた。一軸磁気異方性の菱面体ドメイン双晶構造により、磁歪の結晶配向依存性を説明することが確認できた。

研究成果の概要(英文)：The present study investigates crystalline orientation dependence of magnetostriction of twinned rhombohedral perovskite cobalt oxide, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>. The magnetostriction in a magnetic field applied along the pseudo-cubic [111]c and [110]c axes showed large hysteresis and residual strains. On the other hand, hysteresis and residual strain were not observed in the applied magnetic field along the [001]c axis. The large hysteresis and residual strains of the magnetostriction along the [111]c and [110]c axes are successfully interpreted as a rearrangement of the rhombohedral domains with the magnetocrystalline hard axis along the rhombohedral [111]r. In the preliminary analysis, the anisotropy energy was determined as -0.12 MJ/m<sup>3</sup>, which has the same magnitude as that of Ni<sub>2</sub>MnGa (0.2 MJ/m<sup>3</sup>). The no hysteresis and no residual strain of the magnetostriction along the [001]c axis are interpreted by equal projection to [001]c axis of [111]r of all the domains.

研究分野：物性物理

キーワード：磁歪 コバルト酸化物 結晶方位依存性

## 1. 研究開始当初の背景

双晶結晶に応力を印加したときに生じる大きな歪みは、長く研究され多くの応用に繋がった。双晶結晶は、主軸の向きが異なる低対称の結晶構造を持つ複数の領域、結晶ドメインから構成されている。Ti-Ni 合金の双晶結晶は、応力を印加するとドメイン割合が変化し、大きな歪み  $dL/L \sim 0.1$  を示す。この大きな歪みが、応力を取り去っても残り、加熱によって消去できる現象を形状記憶効果という。これらの現象は、アクチュエーター、センサー、形状記憶合金に応用されている [1,2]。

形状記憶効果は、応力による歪みだけでなく、磁場による歪みにも生じる。強磁性合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  は、磁場によってドメインが配向し、大きな歪み  $dL/L \sim 0.06$  を示す [3-6]。 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  は、 $K_{u1} = 2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  の大きな磁気異方性を示す。この磁気異方性エネルギーがドメインを回転させるのに必要なエネルギーよりも大きければ、容易軸が磁場印加方向に揃う。このとき生じる歪みは、磁場を取り去っても残る。この現象は、磁気形状記憶効果といい、非接触なアクチュエーターとして応用が試みられている。

磁気形状記憶効果は、金属だけでなく酸化物でも生じる [7-12]。(La,Sr)CoO<sub>3</sub> では、磁場によりドメインの割合が変化し、磁場消去後もその変化が残ることが、ラウエ法により示された [11]。正方晶に歪んだ  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  では、 $[110]_c$  (添え字の c は擬立方晶を示す) に磁場を印加して生じた残留歪みを  $[100]_c$  に印加して消去することができる [12]。酸化物による磁気形状記憶効果は、非金属なので高速な応答が期待されている。

酸化物 (La,Sr)CoO<sub>3</sub> は、磁歪に大きな結晶方位依存性を示すことが期待できる。(La,Sr)CoO<sub>3</sub> は、擬立方晶の双晶結晶であり、4つの菱面体のドメインを含む。それぞれのドメインは、図1に示すように3回対称の磁

化困難軸  $[111]_r$  (添え字の r は菱面体を示す) をもつ。この報告書では、主軸  $[111]_c$  が  $[111]_c$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]_c$ ,  $[11\bar{1}]_c$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]_c$  と平行な時をそれぞれ A ドメイン, B ドメイン, C ドメイン, D ドメインと呼ぶ。磁場を  $[001]_c$  方向に印加すると、4つのドメインの主軸の  $[001]_c$  方向への射影は、すべて等しくなる。したがって、磁場は双晶構造に何ら影響しないことが期待できる。

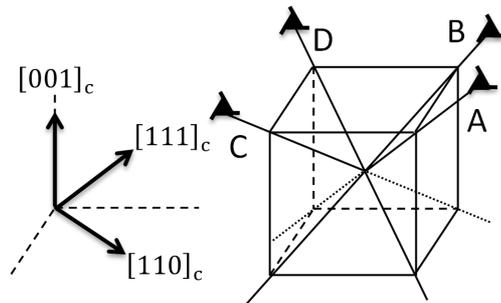


図1 擬立方晶の主軸と、菱面体ドメインの主軸の模式図

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、双晶結晶  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  の磁歪の結晶方位依存性を明らかにすることである。そこで、我々は強磁性転移温度 180 K [13]より十分低温な 100 K の磁歪を測定した。

## 3. 研究の方法

多結晶  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  は、原料  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CoO}$  を用いて固相反応法で作製した。単結晶は、赤外線集中加熱炉を用いて育成した。試料の結晶方位は、ラウエ法により決定した。磁化および磁歪は、カンタムデザインの Dynacool を用いて測定した。磁歪測定は、歪みゲージを用いて測定した。磁歪測定の前には、磁場印加方向に室温で約 10 MPa の一軸応力を印加した。 $[111]_c$  方向に応力を印加した場合には、A ドメインが多数を占める試料になり、 $[110]_c$  方向に応力を印加した場合には、A または D ドメインが多数を占める試料になる。

## 4. 研究成果

図2は、100 Kにおける  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  の縦磁歪の結晶方位依存性を示す。図2 (a)に示すように、 $[111]_c$  方向の磁歪は大きなヒステリシスと残留歪みを示した。磁場を印加すると、縦磁歪は 0.5 T 程度で急激に伸び、その後、2 T 程度で  $5.5 \times 10^{-3}$  に飽和した。印加磁場を取り除いても、磁場印加方向を逆にしても、試料は磁場印加前の長さに戻らず、残留歪みを示した。 $[110]_c$  方向の磁歪も、 $[111]_c$  方向と同じように大きなヒステリシスと残留歪みを示した。ただし、急激に伸びる磁場の値は 3 T 程度になり、飽和したときの値は  $5.9 \times 10^{-3}$  であった。一方、 $[001]_c$  方向の磁歪は、ヒステリシスと残留歪みを示さなかった。歪み量も  $0.16 \times 10^{-3}$  と小さかった。

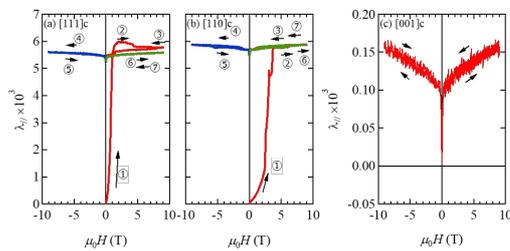


図2 100 K における縦磁歪の結晶方位依存性

$[111]_c$  方向と  $[110]_c$  方向の磁歪は、試料内の結晶ドメインの再配列により説明することができる。磁場によりドメインの再配列が生じると、ドメイン毎の格子間隔の違いにより大きな歪みを生じる。X線回折により  $\{111\}_c$  の格子間隔を測定すると、Aドメインでは  $d_{111} = 2.19$  , B, C, Dドメインでは  $d_{11\bar{1}} = 2.21$  であった(図3参照)。

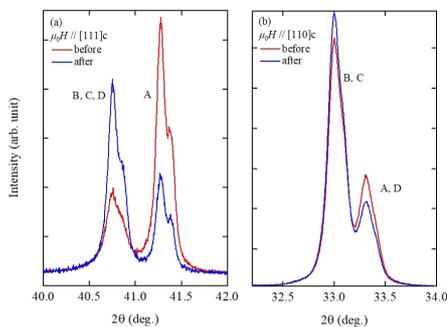


図3 磁場印加前後のX線回折

これより、AドメインがB, CまたはDドメ

インのいずれかに回転するとしたら、 $(d_{11\bar{1}} - d_{111}) / d_{111} = 9.1 \times 10^{-3}$  となる。これより、図2 (a)で観測した  $5.9 \times 10^{-3}$  の残留ひずみは、約65%のAドメインが減ったことを示している。このように、菱面体の  $[111]_c$  方向が磁化困難軸であれば、観測した磁歪を説明することができる。磁化困難軸を確認するために、ほぼ単一ドメインである試料を用いて、 $[111]_c$  と平行と垂直な方向で磁化測定を行った。100 K における磁化曲線を図4に示す。図から、 $[111]_c$  方向が磁化困難軸であることがわかる。この結果より磁気異方性定数を算出すると、 $K_{u1} = -1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  となった。この値は  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  の  $K_{u1} = 2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  と同じオーダーであった。

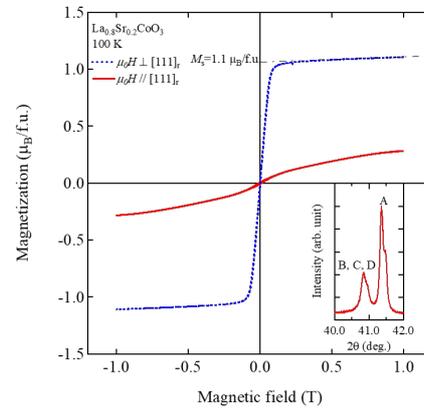


図4 100 K における磁化の結晶方位依存性

$[110]_c$  方向の磁歪の変化についても、同様に考えることができる。AまたはDドメインの格子間隔は  $d_{1\bar{1}0} = 2.70$  , BまたはCドメインの格子間隔は  $d_{110} = 2.73$  となった。これより、 $(d_{110} - d_{1\bar{1}0}) / d_{1\bar{1}0} = 11 \times 10^{-3}$  となる。よって、図2 (b)で観測した  $5.9 \times 10^{-3}$  の磁歪はAまたはDドメインが50%減少したことを示している。

ドメインの割合が変化していることを直接確認するために、磁場を印加する前後でX線回折がどのように変化するか測定した。X線回折に使用した試料は、磁歪の測定に使用した試料と同じロッドの単結晶から切り出した。X線回折は室温で測定した。擬立方晶

の主軸を散乱ベクトルと平行になるように試料を設置し、 $\theta - 2\theta$ 測定を行った。図3に示すように、磁場印加前後で低角のピークと高角のピークの割合が変わっており、ドメインの再配列が生じていることがわかる。強度比から、 $[111]_c$ に磁場を印加するとAドメインの割合が73%から35%へと減少したことがわかる。この傾向は、残留歪みから算出したドメインの変化の傾向と一致する。 $[110]_c$ に磁場を印加した場合も、同様な結果が得られた。AまたはDドメインの割合が31%から24%へと減少した。この傾向は、残留歪みから算出した傾向と一致する。また、 $[110]_c$ 方向のX線回折の結果は、ラウエ法による先行研究[11]と一致する。

横磁歪の測定によって、磁場によってドメインの再配列が生じていることを裏付けることができる。図5は、100 Kにおいて $[111]_c$ 方向に磁場を印加したときの横磁歪 $\lambda_{\perp}$ を示す。図2(a)に示した縦磁歪 $\lambda_{//}$ と同様に、0.5 T付近で急激に変化した。試料は伸びた縦磁歪と逆に縮んだ。2 T付近で $-3.0 \times 10^{-3}$ に飽和した。残留ひずみの値は $\lambda_{//} + 2\lambda_{\perp} = 0$ の関係をほぼ満たしており、磁歪により体積変化が生じていないことを示している。この結果は、磁場によりドメインの再配列が生じていることを裏付けている。

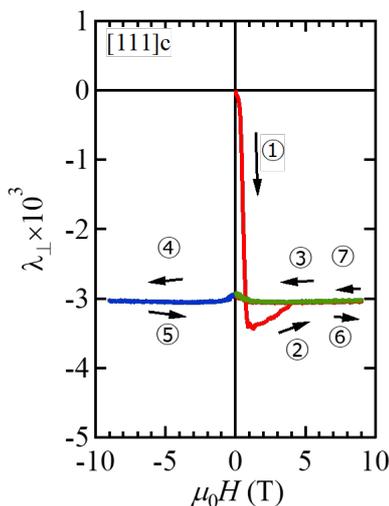


図5 100 Kにおいて $[111]_c$ 方向へ磁場を印加したときの横磁歪

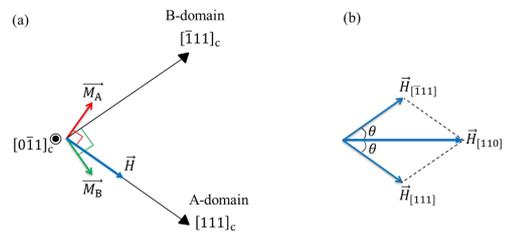


図6 (a)  $(011)_c$ 面内におけるAとBドメインの主軸と磁場,磁化の方向。(b)  $[111]_c$ 方向の磁場の分解。

磁歪が急激に変化する磁場は、 $[111]_c$ 方向だと0.5 T、 $[110]_c$ 方向だと3 Tと磁場印加方向に依存した。この理由について図6を用いて考察する。磁場中でのAドメインとBドメインのエネルギーを比較する。ドメインは一軸磁気異方性を有し、 $[111]_c$ 方向が磁化困難軸である。したがって、ゼロ磁場において磁化は $[111]_c$ と垂直な面内にある。僅かな強さの磁場を $[111]_c$ 方向に印加すると、Aドメインの磁化は $[111]_c$ 方向と垂直な $(111)_c$ 面内に生じる。一方、Bドメインの磁化は、 $[111]_c$ 方向に印加した磁場と最小の角度をなすために、 $(111)_c$ 面内から $(111)_c$ と $(011)_c$ の交線に移動する。このときの角度は、 $19.5^\circ$ である。磁場が強くなると、Bドメインの磁化と磁場のなす角が小さいため、ゼーマンエネルギーによりBドメインのエネルギーの方がAドメインのエネルギーよりも低くなる。さらに磁場を強くしていくと、ある臨界磁場でAドメインはBドメインへと回転する。 $[110]_c$ 方向へ磁場を印加した場合には、 $[111]_c$ 方向に磁場を印加したときよりも、ドメインを回転させるのに必要な磁場は強くなる。図6(b)に示すように、 $[110]_c$ 方向の磁場を $[111]_c$ 方向と $[111]_c$ 方向に分解する。 $[111]_c$ 方向の磁場成分は、ドメインを回転させるのに影響せず、 $[111]_c$ 方向の成分だけが影響する。よって、ドメインの回転に影響するのは、 $[110]_c$ 方向に印加した磁場の強さの $\sqrt{3}/2\sqrt{2} = 0.61$ 倍となる。したがって、 $[110]_c$ 方向に磁場を印加した場合、ドメインの再配列を生じさせるためには、 $[111]_c$ 方向の磁場の強さの $1/0.61$

倍必要になる。この傾向は、図2に示した臨界磁場の強さの傾向と一致する。

双晶結晶  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  の磁歪は、結晶方位依存性を示した。この結晶方位依存性は、一軸磁気異方性の菱面体ドメインが磁場によってどのように変化するかを考えると説明することができる。

#### References

- [1] K. Otsuka and X. Ren, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 511–678.
- [2] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic and M.A. Gibson, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113.
- [3] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966–1968.
- [4] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, and R. C. O’Handley T. A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 886–888.
- [5] R. C. O’Handley, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3263–3270.
- [6] R. C. O’Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, and S. M. Allen, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4712–4717.
- [7] K. Sato, M. I. Bartashevich, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Suzuki, K. Asai, A. Matsuo, K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (1998) 024601 1–6.
- [8] T. Terai, and T. Kakeshita, *J. Alloys. Compd.* 577 (2013) S309–S313.
- [9] A. N. Lavrov, S. Komiya, and Y. Ando, *Nature (London)* 418 (2002) 385–386.
- [10] Z.H. Nie, Y. Ren, T. Terai, Y.D. Wang, D.E. Brown, T. Kakeshita, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 051914 1–3
- [11] T. Kyômen, A. Sano, Y. Murachi, M. Hanaya, K. Suzuki, and M. Ito, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 064402 1–6.
- [12] Y. Nii, N. Abe, K. Taniguchi, and T. Arima, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 051905 1–3.
- [13] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn* 63 (1994) 1486–1493.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

K.Sato, K.Minagawa, M.Nakamura, T.Ichikawa, Y.Hara, K.Nakaoka, Y.Kobayashi, K.Asai, Crystal orientation dependence of magnetostriction of twinned perovskite cobalt oxide, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 752, 5 July 2018, Pages 327–331 査読有 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.139>

Akihiko Ikeda, Toshihiro Nomura, Yasuhiro H. Matsuda, Shuntaro Tani, Yohei Kobayashi, Hiroshi Watanabe, and Keisuke Sato, High-speed

100 MHz strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter for magnetostriction measurements under ultrahigh magnetic fields, *Review of Scientific Instruments* 88, 083906 (2017) 査読有

DOI:<https://doi.org/10.1063/1.4999452>

池田暁彦, 松田康弘, 佐藤桂輔, 強相関コバルト酸化物の新しいスピנקロスオーバー, *固体物理*, No.6 (通巻 616 号) 査読有

Akihiko Ikeda, Toshihiro Nomura, Yasuhiro H. Matsuda, Akira Matsuo, Koichi Kindo, and Keisuke Sato, Spin state ordering of strongly correlating  $\text{LaCoO}_3$  induced at ultrahigh magnetic fields, *Phys. Rev. B* 93, 220401(R) 査読有

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.220401>

〔学会発表〕(計 11 件)

熊谷ひかる, 佐藤桂輔, 原嘉昭, コバルトを含む  $\text{In}_2\text{O}_3$  の磁気特性, 日本物理学会第68回年次大会, 2018年3月23日, 東京理科大学野田キャンパス(千葉)

矢野一雄, 雨海有佑, 原嘉昭, 佐藤桂輔, 喜多英治, 大田剛司, 高野英明, 村山茂幸,  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2 + \text{GdRu}_2\text{Si}_2$  混晶系におけるスピンフリップとメタ磁性転移, 日本物理学会第68回年次大会, 2018年3月23日, 東京理科大学野田キャンパス(千葉)

横道啓省, 松浦航, 中山裕之, 石井克弥, 林健人, 和田徹, 植松直之, 伊賀文俊, 桑原慶太郎, 佐藤桂輔, 佐藤仁, 近藤晃弘, 金道浩, トポロジカル近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の  $\text{Y}^{3+}$  置換効果, 日本物理学会第68回年次大会, 2018年3月22日, 東京理科大学野田キャンパス(千葉)

熊谷ひかる, 佐藤桂輔, 原嘉昭, コバルトを含む  $\text{In}_2\text{O}_3$  の作製および磁気特性, 日本物理学会秋季大会, 2017年9月22日, 岩手大学(岩手)

池田暁彦, 野村肇宏, 松田康弘, 谷峻太郎, 小林洋平, 渡邊浩, 佐藤桂輔, High-speed 100 MHz strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter for magnetostriction measurements under ultrahigh magnetic fields, 日本物理学会秋季大会, 2017年9月22日, 岩手大学(岩手)

小林義彦, 櫻井吉晴, 伊藤真義, 辻成希, 佐藤桂輔, 浅井吉蔵, コンプトン散乱による  $\text{LaCoO}_3$  の500K-スピン転移の研究, 日

本物理学会第72回年次大会，2017年3月18日，大阪大学（大阪）

池田暁彦，谷峻太郎，小林洋平，野村肇宏，松田康弘，渡邊浩，佐藤桂輔，Lattice change of  $\text{LaCoO}_3$  at high-magnetic-fields detected using fiber-Bragg-grating technique，日本物理学会第72回年次大会，2017年3月18日，大阪大学（大阪）

植松直之，横道啓省，松浦航，伊賀文俊，近藤晃弘，金道浩一，松田康弘，佐藤桂輔，近藤絶縁体 $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_{12}$ の比熱と磁化率の巨大増大，日本物理学会第72回年次大会，2017年3月17日，大阪大学（大阪）

佐藤桂輔，皆川桂太，市川拓，大橋優貴，中村麻紀，原嘉昭，小林義彦，浅井吉蔵，単一ドメイン $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ の結晶磁気異方性，日本物理学会第72回年次大会，2017年3月17日，大阪大学（大阪）

横道啓省，和田徹，植松直之，石井克弥，林健人，伊賀文俊，桑原慶太郎，佐藤桂輔，佐藤仁，伊藤晋一，横尾哲也，井深壮史，近藤晃弘，金道浩一，近藤半導体 $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_{12}$ ( $\text{R}=\text{Lu,Zr,Y}$ )のギャップレス状態からの $\text{YbB}_{12}$ の近藤温度評価，日本物理学会2016年秋季大会2016年9月15日，金沢大学（金沢）

池田暁彦，野村肇宏，寺島拓，李受妍，松田康弘，松尾晶，徳永将史，金道浩一，佐藤桂輔，内藤智之，Magnetic field induced spin state transitions of  $\text{LaCoO}_3$  and Pr based cobaltites，日本物理学会2016年秋季大会2016年9月15日，金沢大学（金沢）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

佐藤 桂輔（SATO，Keisuke）

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：10418212