

磁場により体積が大きく膨張する新材料の発見

附属物質設計評価施設 岡本 佳比古

ある物体に磁場を加えることで形状や大きさが変化する現象は磁歪(磁場誘起歪)と呼ばれ、大きな磁歪を示す材料は、磁場により変位や駆動力を得る磁歪アクチュエータに実用されてきた。現状ではピエゾ効果を用いた圧電アクチュエータにかなりのシェアが奪われているものの、磁歪アクチュエータは、精密位置決め素子やマイクロマシン駆動部、力や位置の変化のセンサ、超音波を用いたソナーや洗浄機といった、様々な機器に使用されてきた歴史をもつ。これまで大きな磁歪を示す磁歪材料として、鉄と希土類金属の合金である Terfenol-D などの超磁歪材料が開発されてきたが、磁歪はいずれの場合においても強磁性体の磁石としての性質である自発磁化の発現に伴って生じ、それ以外で大きな磁歪を示す例はほとんど知られていなかった。

我々は、Cr(クロム)と Te(テルル)の化合物 Cr_3Te_4 の焼結体が、9 T の磁場を加えたときに最大で 1200 ppm (1 ppm は百万分の一。1200 ppm は 0.12% に対応する。) に達する巨大な体積の膨張を示すことを発見した。この大きな磁場中の体積膨張は、マイナス 260 °C から 80 °C にいたる広い温度領域で現れる、磁場中で形状をほとんど保ったまま体積が変化する、幅広い磁場範囲でほとんど磁場に比例するといった特徴をもち、磁場中の異方的な格子変形を利用した新しい機構に基づく磁場誘起歪現象であることが明らかになった。Cr 化合物磁性体が次世代の磁歪材料として有望であることを示し、さらに磁歪材料の候補物質の幅を大きく広げると期待される成果である。本成果は、2023 年 1 月に Applied Physics Letters 誌に掲載され[1]、同年 1 月 24 日にプレスリリースされた[2]。本論文は筆者と、筆者が 2022 年 3 月まで所属していた名古屋大学大学院工学研究科の竹中研究室のメンバー、物性研究所 X 線測定室の矢島助教の共著論文である。以下、本論文の内容を紹介する。

強磁性体に磁場を加えたときに生じる歪の研究には長い歴史がある。最も古典的な例は鉄やニッケルといった単体金属である。磁場により磁化させることで数 ppm から数 10 ppm の長さの変化が生じる。磁場を加えることで形状が変化するということは、何らかの入力されたエネルギーや信号を機械的な動きに変換するアクチュエータと呼ばれ

る素子に使用できることを意味する。鉄やニッケルにおける最大で数 10 ppm という小さい磁歪では不十分だが、1960 年代に 2000 ppm を超える巨大な歪を示す Terfenol-D などの超磁歪材料が開発され、磁歪アクチュエータの材料に用いられた。これらの強磁性体における歪は、磁場を加えることによる強磁性磁区の整列に伴って生じる。そのため体積変化は小さく、磁化が飽和する強磁場領域で歪は飽和する。それに対して、磁場を加えることで大きな体積変化を示す(強制体積磁歪と呼ばれる)物質がまれにあり、インバー合金がその代表例である。インバー合金は磁性と体積の相関による磁気体積効果によって広い温度範囲で非常に小さい熱膨張を示し、低膨張材料として使用されているが、この磁気体積効果が大きな磁場中体積変化の発現にとっても重要な役割を担う。

我々は、磁歪材料の候補物質としてほとんど認識されていなかった Cr 化合物の磁性体に着目することで、 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ や AgCrS_2 といった複数の物質において大きな体積変化を伴う磁場誘起歪現象を発見してきた[3-5]。 $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ は反強磁性秩序を示す $T_N = 24 \text{ K}$ の直下で、 AgCrS_2 は $T_N = 42 \text{ K}$ の反強磁性秩序温度において、9 T の磁場を加えることで 700 ppm を超える大きな体積膨張を示した。強磁性金属であるインバー合金と異なりこれらの Cr 化合物磁性体は反強磁性絶縁体である。磁気秩序、強いスピン格子結合や幾何学的フラストレーションといった Cr 化合物磁性体ならではの特徴に基づく新たな体積変化の発現機構の存在が示唆されるが、一方で、低温で起こる磁気秩序相転移が磁場中体積変化にとって本質的な役割を担うため、大きな体積変化は室温よりかなり低い温度領域においてのみ実現した。そのため、これらの現象を体積機能として捉えると用途が限定される。そこで我々は、 $T_C = 330 \text{ K}$ という高い温度で強磁性転移を示す Cr_3Te_4 に着目した。 Cr_3Te_4 は上記の $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ や AgCrS_2 と異なり強磁性体だが、Cr 化合物磁性体ならではの特徴が生かされれば、従来の磁歪材料と異なる磁性と体積が相関した現象が発現する可能性があると考えた。実際に、図 1(a)に示した Cr_3Te_4 の焼結体試料を合成し磁場中で線歪測定を行ったところ、室温を含む広い温度範囲で大きな体積膨張を示すことを見出した。

が調べた限り、材料組織効果により大きな磁場誘起体積変化が実現した例は見当たらない。 Cr_3Te_4 において、新しい機構により大きな磁場誘起体積変化が生じたといえるかもしれない。 Cr スピネル酸化物における大きな体積変化を伴う $1/2$ 磁化プラトー状態への相転移など、様々な現象が見出されてきた Cr 化合物磁性体に現れた、新しいタイプの磁気・体積相関現象といえるだろう。

- [1] Y. Kubota, Y. Okamoto, T. Kanematsu, T. Yajima, D. Hirai, and K. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 042404 (2023).
- [2] <https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=17491>
- [3] T. Kanematsu, M. Mori, Y. Okamoto, T. Yajima, and K. Takenaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 073708 (2020).
- [4] T. Kanematsu, Y. Okamoto, and K. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 142404 (2021).
- [5] Y. Okamoto, T. Kanematsu, Y. Kubota, T. Yajima, and K. Takenaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 023710 (2022).
- [6] F. H. Gillery and E. A. Bush, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 175 (1959).
- [7] K. Takenaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, N. Katayama, and Y. Sakai, *Nat. Commun.* **8**, 14102 (2017).

