## 磁場により体積が大きく膨張する新材料の発見

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の駆 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<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>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

## 附属物質設計評価施設 岡本 佳比古

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、 LiInCr<sub>4</sub>S<sub>8</sub>や AgCrS<sub>2</sub>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]。 LiInCr<sub>4</sub>S<sub>8</sub> は反強磁性秩序を示す  $T_N = 24$  K の直下で、  $AgCrS_2$ は  $T_N = 42$  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、Tc = 330 K という高い温度で強磁性転移を示す Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> に着目した。 Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> は上記の LiInCr<sub>4</sub>S<sub>8</sub> や AgCrS<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>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。



図1. Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>焼結体における磁場中体積変化. (a) 合成された Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>焼結体. (b) 磁場誘起歪の概略図. Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>の磁場誘起歪は,体積変 化を伴う等方的な歪(左)と,体積変化を伴わない異方的な歪(右)の二種類の成分に分解できる. (c) Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>焼結体の磁場誘起歪. 左:等方的な歪に伴う体積変化. 右:異方的な歪. (b)の右図のΔL<sub>1</sub>に対応する. (d)上: Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>焼結体の9Tの磁場を加えたときに生じ る体積変化.下: Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>焼結体の500Kを基準とする線熱膨張(左軸)と,粉末X線回折実験により求めた単位胞体積(右軸).

図1(c)に、Cr3Te4焼結体試料の様々な温度で測定された 磁場誘起歪を示した。Cr3Te4 焼結体試料に現れる磁場誘 起歪は体積変化を伴う等方的な歪(図 1(b)左)と形状の変化 を伴う異方的な歪(同右)の二種類の成分の足し合わせで説 明できる。このうち後者は強磁性的な磁化曲線の振る舞い と良く対応し、長さの変化( $\Delta L/L$ )anisoは高々数十 ppm と強 磁性体においてよく見られる小さい値を示した(図 1(c)右)。 従って、Cr3Te4の強磁性体としての磁歪は通常の振る舞 いといえる。それに対して前者の体積変化は、図 1(c)の左 図に示したように、9Tの磁場を加えたときに最大で ΔV/V=1200 ppm に達する巨大な値を示した。この値は既 存の Cr 化合物磁性体における体積変化の最大値と比べて 2 倍近く大きいだけでなく、インバー合金に匹敵するとて も大きな値である。特に図 1(d)の上図に示したように、9 Tの磁場を加えたときに、室温において 1000 ppm を超え る大きな体積膨張を示したこと、350K以下の全ての温度 領域で 500 ppm を超える大きな体積膨張を示したことは 特筆すべきである。

Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>の磁場誘起体積変化は、磁気秩序温度付近で特 に大きな値を示した点で他の Cr 化合物磁性体 LiInCr<sub>4</sub>Ss や AgCrS<sub>2</sub> と同様である。従って、これらの硫化物と同じ ように、磁気秩序が大きな体積変化の発現にとって重要と 考えられるが、広い温度範囲で大きな体積変化が現れる点 で異なる。この違いは、熱膨張の振る舞いに現れている。 図 1(d)の下図に Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>の焼結体試料の線熱膨張(ある温度 を基準とする試料の長さの変化)を示したが、T<sub>C</sub>以下の 120-330 K の幅広い温度範囲で、温度が低下すると体積 が増加する負の熱膨張を示した。つまり、常磁性相から温 度を下げるとより大きな体積をもつ強磁性相に変化したが、 その変化が緩やかに現れた。この点は、LiInCr4S8 や AgCrS2のTNにおいて不連続な体積変化が生じたことと異 なる。結果として、この温度領域において磁場を加えるこ とで強磁性秩序がより発達し、これが大きな磁場誘起歪と して現れたと考えられる。

Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> 焼結体の熱膨張には、磁気秩序に伴う焼結体の 体積変化が単位胞の体積変化と一致しないという特徴があ る。この点は LiInCr<sub>4</sub>S<sub>8</sub>や AgCrS<sub>2</sub>と異なる。様々な温度 で行われた粉末X線回折測定の結果によると、強磁性秩序 に伴い異方的な格子変形を示した。具体的には、高温の常 磁性相から低温の強磁性相への変化に伴って、単位胞の b 軸長と c 軸長は伸びるが、a 軸長は縮む。結果として、図 1(d)の下図に示したように、単位胞の体積 v が温度低下に 伴い増加する(つまり、負の熱膨張を示す)温度領域は存在 しない。この焼結体の熱膨張と単位胞の体積の温度変化の 不一致は、Cr3Te4 焼結体における熱膨張が材料組織効果 によることを示唆する。材料組織効果とは、焼結体を構成 する結晶粒が異方的な格子変形をするときに、焼結体試料 に存在する空隙の形状の変化を伴う影響で、結晶粒と焼結 体の体積変化が一致しない効果である。例えば、単位胞が 正の熱膨張を示すにも関わらず負の熱膨張が現れるなど、 焼結体の熱膨張においてはよく知られる効果である[6,7]。 Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>における強磁性相転移に伴う負熱膨張が材料組織 効果に起因するということは、磁場により誘起される体積 変化にも材料組織効果が関与している可能性が高い。筆者

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<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>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。

- 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).