単一次元鎖磁石の HF-ESR による磁化緩和機構の解明

東北大院理 宮坂 等、東北大金研 野尻浩之·大島勇吾

1. はじめに

1963 年 Roy J. Glauber は、「Ising 鎖におけるスピン反転の時間依存性」(Glauber dynamics)を発表し、強磁性的、或いはフェリ磁性的 Ising chain が、交換相互作用 Jに比例するスピン反転のエネルギー障壁 ( $\Delta_{Ising} = 8J$ ; ( $H = -2J_F \Sigma \sigma_i \cdot \sigma_{i-1}$ ))により、準安定状態示す可能性を示唆した。この機構を利用すれば、スピン鎖を用いて極小の磁気メモリを実現できる可能性がある。しかしながら当時は制御された有限一次元鎖を合成することが困難であり、このアイデアの実験的検証は40年後に持ち越された。

宮 坂 ら は 2002 年 に 類 似 の 性 質 を 示 す 世 界 で 初 め て の 強 磁 性 型 孤 立 一 次 元 磁 性 鎖  $[Mn^{III}_{2}(saltmen)_{2}Ni^{II}(pao)_{2}(py)_{2}](ClO_{4})_{2}$ を発表し「単一次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet)」と命名した (図 1)。 その後多くの関連物質を合成し、その磁化緩和現象を磁化率測定により明らかにしているが、Glauber dynamics タイプエネルギー障壁と若干異なる $\Delta_{SCM} = 8J_{F}S^{2} + |D|S^{2}$  ( $D > 4J_{F}/3$ )として考えると実験値をよく表すことが明ら かとなっている。(ここで D は異方性定数である)しかし、交換相互作用や異方性定数と緩和時間の関係を確 立するには、異方性定数などをミクロな測定で決定する必要がある。このために最適なのが High-field and High-frequency ESR(HF-ESR)測定である。本研究では、この HF-ESR の手法により単一次元鎖磁石の磁化反転 ダイナミクスについての解明を目指した。



2. 研究経過

Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup> 型 S = 3 強磁性単一次元鎖磁石 [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>(pao)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1) 及び、 [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(5-MeOsaltmen)<sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>(pao)<sub>2</sub>(bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (2)の低温での HF-ESR 測定を行った。化合物 1 及び 2 ともに、 [-Mn<sup>III</sup>-ON-Ni<sup>II</sup>-NO-Mn<sup>III-</sup>(O<sub>Ph</sub>)<sub>2</sub>-]の繰り返しユニットを持つ一次元鎖であり、鎖方向に強い一軸異方性を有 する。-NO-を介した Mn<sup>III-</sup>Ni<sup>II</sup> 間の強い反強磁性的相互作用 ( $J_{Mn-Ni}/k_B \approx -20$  K)により低温で[Mn<sup>III-</sup>Ni<sup>II-</sup>Mn<sup>III</sup> の三核ユニットが S = 3のスピン状態を導き、その三核ユニットが-(O<sub>Ph</sub>)<sub>2</sub>-を介した Mn<sup>III-</sup>Mn<sup>III</sup> 間の弱い強磁 性的相互作用 ( $J_{trimer}$ ) で連結した S = 3 強磁性一次元鎖としてみなすことができる。しかし、化合物 1 は、 ただ一つの  $J_{trimer}/k_B \approx +0.7$  K で連結した強磁性鎖であるのに対し、化合物 2 は、結晶学的に二種類の Mn<sup>III-</sup>(O<sub>Ph</sub>)<sub>2</sub>-Mn<sup>III</sup> 結合が存在するために、 $J_{trimer1}$ 及び  $J_{trimer2}$ が考えられる。 $J_{trimer1}$ と  $J_{trimer2}$ の平均として  $J_{trimer}$ を 30 K 以上の高温部で fitting すると、 $J_{trimer1}/k_B \approx +0.4$  K と見積もられたが、有限鎖長はあたかも鎖 内で二量化した一次元鎖 ( $J_{trimer1} \gg J_{trimer2} \approx 0$ ) であると推測された。両者とも、遅い磁化緩和を示し、ac 及び dc 磁化率測定から、磁化緩和のエネルギー障壁Δは、それぞれ 70 K、47 K と求められ、相関の違いによ り異なっていると予想された。そこで、このような一次元鎖内での相関の違いを HF-ESR 測定で明らかにし た。

3. 研究成果

上記二種の化合物について、ESR の 40 K から 1.5 K の温度変化を測定したところ、化合物 1 の容易軸 に関するシグナルは、温度の低下と共に低磁場側にシフトした。この結果は、S=3の繰り返し数  $n \approx 90$ 

にも達する化合物 1 の一次元鎖としての性質をよく示している。一方、化合物 2 のシグナルは、温度変 化を示さなかった。これは、明らかに一次元鎖内の相関によるもので、化合物 2 が二核化した discrete なユニット、もしくは極めて短い (n  $\approx$  3,4 程度) 相関を持つ一次元鎖であることを示している。化合物 2 の低温での磁化の温度変化を、n = 2 の二量体としてシミュレーションすると、 $J_{\text{trimer1}}/k_B \approx +0.33$  K、  $J_{\text{trimer2}}/k_B \approx +0.01$  K で解釈され、S = 3 ユニットの二量体が極めて弱い相互作用 ( $J_{\text{trimer2}}$ ) で相互作用した一 次元鎖であることがわかった。この結果は、ESR の結果とよい一致を示す。単結晶の磁化測定から、化合物 2 の S = 3 ユニットの一軸異方性パラメータは、 $D/k_B \approx -2.4$  K  $\sim -3.0$  K にあることが明らかとなり、化合物 1 の それとほぼ同程度である ( $D/k_B \approx -2.5$  K)。よって、化合物 2 の磁化緩和のエネルギー障壁は、一次元鎖とし て考えたとき、 $A = 8J_{\text{trimer2}}} + 2|D|S$ 、discrete な二量体として考えたとき、A = 2|D|Sの double-spin flip 機構で説明できると予想される。実際に、両者とも $A \approx 50$  K を導き、実験値をよく説明している。



# 4. まとめ

単一次元鎖磁石挙動は、有限鎖長効果(相関長効果)に強く依存し、HF-ESR 測定でその効果を観測するこ とが可能であることが明らかとなった。このような単一次元鎖磁石に対する測定例は世界で初めてである(発 表論文参照)。逆に、discrete な単分子磁石は HF-ESR の温度変化に依存しないが、今回、極めて短い相関(相 互作用)で連結したユニットの挙動と磁化緩和を説明することに成功した。

# 5. 発表(投稿)論文

"Collective magnetic excitation in a single-chain magnet by electron spin resonance measutrements," Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita, and H. Miyasaka, Phys. Rev. B 73 (2006) 214435.

# 希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構

東北大 金研 野尻浩之、 電通大 量子物質 石田尚行

# 1. はじめに

近年、ナノサイズの情報記録素子として単分子磁石が注目を集めている。単分子由来のヒステリシスは磁化 の緩和が遅いことに原因があり、磁化反転のエネルギー障壁が  $\Delta = |D|S_z^2$ (D は軸性零磁場分裂定数)として 表されるゆえ、単分子磁石の機能発現のためには、高いスピン多重度をもつこと、磁気異方性が強いことが 必要条件とされている。希土類イオンを用いればこの条件にかなう可能性がある。分子間を磁気的に遠ざけ る目的のために、嵩だかい有機配位子を用いた希土類錯体を合成開発する必要があり、この分野の研究の現 場では、磁性物理研究者と合成開発研究者との連携は必須である。

### 2. 研究経過

我々は多核系の遷移金属(3d)-希土類金属(4f)ハイブリッドの磁性体を開発するにあたり、4f イオンとしては前述の前提より、Tb<sup>3+</sup> や Dy<sup>3+</sup> などが候補と考えた。 3d 金属は 4f 金属と磁気的カップリングを通じて 4f のモーメントを揃える。この線に沿って、直線三核の  $[Dy_2Cu]$ 、有中心長方形五核の  $[Dy_4Cu]$ 、 $[Tb_4Cu]$ 、単量体ならびに多量体の  $[Dy_2Cu_2]_n$  等の錯体を合成開発することができた。貴研究所内野尻研究室にて、パルス磁場を用いた磁気ヒステリシスの測定および高周波 ESR の測定を行った。

# 3. 研究成果

これらの錯体について、(1)明確に単分子磁石特有の磁化の量子トンネルを伴ったヒステリシスを示すこと、(2) 4f と Cu の間には反強磁性的相互作用が働くこと、(3) そのカップリング定数を定量的に定めて Zeeman ダ イヤグラムを描くことにより、磁化の量子トンネルをほぼ完全に説明できること、(4) 高周波 ESR において 現れるシグナルの磁場-周波数プロットは提案されたモデルによく合うこと、などを明らかにしてきた。

4. まとめ

磁化過程にあらわれる量子トンネル効果の発現機構については、各希土類イオンを J<sub>z</sub> の基底状態をとる Ising スピンとみなすことができ、金属スピン間の交換相互作用で規定される副準位の交差を利用してトンネ ルする、と考えられる。このように、我々は単分子磁石の物理に新しい図式を提案した。

# 5. 発表(投稿)論文

"Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, K.-Y. Choi, and <u>H. Nojiri</u>, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1440-1441 (2006).

"Tetranuclear Heterometallic Cycle  $Dy_2Cu_2$  and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, and <u>H. Nojiri</u>, *Polyhedron* in press (2007); doi:10.1016/j.poly.2006.09.048.

"Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy<sub>4</sub>Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, K.-Y. Choi, and <u>H. Nojiri</u>, *Chem. Phys. Lett.* (投稿中).

有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究

大阪府大・理 細越 裕子、神澤 恒毅、 東北大・金研 野尻 浩之

### 1. はじめに

我々は、軽元素から構成される有機ラジカルが量子スピン系の研究に適した素材であることに注目し、様々な スピン空間構造を持つ磁性体の構築及び磁性研究を行っている。平面性  $\pi$  共役系分子を用いることで低次元ス ピン格子の構築に成功している。中でも、S=1とS=1/2の混合スピン系物質 BIPNNBNO は分子長軸方向 の c軸方向に隔てられた二次元構造を有し、Xバンド電子スピン共鳴線幅の角度依存性から二次元系に特徴的 な振る舞いが観測されている。しかし、磁化率の温度依存性はダブルピークを示し、磁化過程には 2/3 プラト ーと思われる停留的挙動が見られ、その磁気構造に興味がもたれている。本課題では、BIPNNBNO 単結晶を 用いた電子スピン共鳴の周波数・温度依存性の測定を行い、磁気相互作用について考察を行った。

#### 2. 研究経過

パルスマグネットにヘリウム冷凍機あるいは<sup>3</sup>He 冷凍機を組み合わせ、各結晶軸方向に磁場を印加し0.5 ~ 50 K の温度範囲、95 ~ 761.6 GHz の周波数範囲(磁場範囲 28.6 T)で電子スピン共鳴の実験を行った。磁場の校正には DPPH あるいはルビーを用いた。

なお、磁化率の温度依存性は、20 K になだらかなピーク、4.5 K 付近に鋭いピークを示した後、急激にゼロ に向かって減少する。0.5 K の磁化過程は、4.5 T のスピンギャップ、6~23 T で 1/3 磁化プラトー、26 T 近 傍に 2/3 磁化プラトーと思われる停留的挙動を示している。

### 3. 研究成果

磁場をa軸方向に印加して(H/la)、各周波数で温度依存性の測定を行った結果、20 K 以下で線幅の増大が 観測された。磁化が生じる gapless 相では単調増加がみられたが、gap 相は極大を示した。また、g 因子の値 は 30 K 以下で変化し、温度低下に伴い、H/la では減少、H/lb,cでは増大した。温度依存性は gapless 相で は単調変化、gap 相は極大を示し、磁化が飽和すると温度依存性はほとんど見られなかった。また、0.5 K, 1.6 K において周波数依存性の測定を行ったところ、非線形な磁場依存性が観測された。試料形状による反磁場効 果よりも大きなシフトであり、H/lb,cがほぼ同様の傾向であったのに対し、H/laはシフトの方向が異なる 結果となった。これらのことから、a軸が磁気的な特異軸であり、この方向の磁気相互作用が強いと考えられ る。

### 4. まとめ

 $S=1 \ge S=1/2$ の混合スピン系物質 BIPNNBNO 単結晶について、強磁場電子スピン共鳴実験を行った。 結晶中では、a軸方向にS=1同士およびS=1/2同士の接近がみられ、b軸方向には、 $S=1 \ge S=1/2$ の間 に接近が見らるが、本実験により、強い磁気相互作用はa軸方向に存在することが明らかとなった。 BIPNNBNO 分子は二等辺三角系スピン構造を有し、2つのS=1/2間に強い強磁性相互作用( $2J_F/k_B=860$ K) が働きS=1種を形成し、残りのS=1/2との間には弱い反強磁性相互作用( $2J_{AF}/k_B=-30$ K)が働くことから、 これをS=1/2で近似すると、a軸方向のスピンネットワークは次近接相互作用のあるジグザグー次元鎖とみ なすことができる。スピンフラストレーションの有無、詳細な磁気構造については、引き続き検討を続ける予 定である。

### 5. 発表(投稿)論文

"EPR Measurements of a Two-dimensional Spin Frustrated System, BIPNNBNO with S=1 and S=1/2", T. Kanzawa, <u>Y. Hosokoshi</u>, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue, H. Nojiri, *J. Phys.*: Conference Series. 51 (2006) 91-94.

# マルチフェロイック物質 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>における巨大電気磁気効果の研究

# 東北大・多元研 木村宏之,西畑敬介,福永守,野田幸男, 東北大・金研 平賀晴弘, 早稲田大 近圭一郎

## 1. はじめに

電気磁気効果(ME 効果),即ち磁場誘起による電気分極或は電場誘起による自発磁化,を示す物質は古く から存在していたが、その効果の大きさは、実用化するにはあまりにも小さすぎた.しかし最近、極めて大き な ME 効果(Colossal Magnetoelectric effect; CME effect)を示す RMnO<sub>3</sub>や RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(R は Bi, Y,希土類)という 物質が発見され、基礎科学、応用科学の両面で大きな注目を浴びている.これらの系の特徴は、強誘電転移温 度と磁気秩序転移温度が極めて近く、また磁気伝播ベクトルの変化が誘電率、電気分極の変化に密接に対応し ていることである.しかしながら、CME 効果の起源、即ちスピンと電気分極(原子変位)の相互作用の起源は まだ明らかにされていない.

### 2. 研究経過

これまで磁気伝搬ベクトルと誘電性の関係について、これまで多くの研究が行われてきているが、明らかに された詳細な対応関係は研究者によって異なっており、本当の意味での磁性と誘電性の関係がまだはっきりし ていないのが現状である.そこで我々は、中性子磁気回折実験と電気分極測定実験を同時に行う事で微視的磁 性の関係と巨視的誘電性の関係を確実に明らかにする事を試みた.

### 3. 研究成果

ErMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 及び TmMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub>を用いて磁気伝播ベクトルと誘電率・分極の同時測定を行った. ErMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub>は、45K 以下 で,温度の低下に伴って,格子不整合磁気相—格子整合磁気相—格子不整合磁気相の逐次磁気相転移を示す. 同時測定の結果,巨視的な誘電分極は中間相である格子整合磁気相の出現と同時に現れ,最低温相の格子不整 合磁気相では分極の大きさが急激に小さくなる事が分かった.一方,格子不整合磁気相—格子整合磁気相—格 子不整合磁気相—長周期格子整合磁気相の逐次相転移を示す TmMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub>では,やはり巨視的な誘電分極は格子整 合磁気相にのみ存在するが,低温の格子不整合磁気相では一度分極が消失するものの,再び温度低下に伴い分 極が現れることが分かった.更に興味深い事に,最低温相の長周期格子整合磁気相では分極がほとんど消失し た.

# 4. まとめ

磁気伝播ベクトルと誘電率・分極の同時測定により,逐次磁気相転移と誘電相転移の詳細な関係があきらか にできた. 巨視的な誘電分極と格子整合磁気相との関係や,更に低温でおこる磁気・誘電相転移の微視的なメ カニズムを明らかにする上で,重要な知見を得ることができた.

# 5. 発表(投稿)論文

Simultaneous Measurements of Magnetic Neutron Diffraction, Electrical Polarization and Permittivity of Multiferroic ErMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; M. Fukunaga, K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda and K. Kohn J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中

# キャリア誘起磁性のコンビナトリアル評価

# 東大院・理 長谷川 哲也、一杉 太郎 東北大・金研 福村知昭、川崎雅司

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

スピンエレクトロニクスは次世代を担う基盤技術として脚光を浴びているは周知の通りであり、磁性半導体 はその中心に位置する材料である。また今日では、電荷とスピンとの相互作用だけでなく、スピンと光や格子 など様々な相互作用を積極的に活用しようとする試みも盛んであり、機能面でのバリエーションも急速に広が りつつある。

申請者らは、鉄を添加したアナターゼ型二酸化チタン薄膜が、室温で強磁性を示すことを見出した。二酸化 チタンをベースとした磁性半導体としては、コバルト添加系がすでに知られているが、本鉄添加系の場合、強 磁性の発現には、10<sup>8</sup> Torr といった比較的還元雰囲気で薄膜を合成し、かつニオブを共添加してキャリアを 導入する必要がある

本研究では、鉄添加二酸化チタン薄膜を対象に、強磁性とキャリアとの相関を調べた。

2. 研究経過

鉄を添加したアナターゼ型ニ酸化チタンのエピタキシャル薄膜を、パルスレーザー蒸着法により SrTiOsならびに LaAlOs 基板上に堆積した。また、キャリア密度を制御するため、ニオブを共添加した。ニオブは5価としてチタンサイトを置換し、ほぼ置換量に相当するキャリアを放出する。

合成した薄膜の結晶構造はX線回折により、磁性は SQUID 磁束計、走査型 SQUID 顕微鏡、磁気光学効果 により、また輸送特性は6端子法およびTHz分光法により評価した。

3. 研究成果

走査型 SQUID 顕微鏡により自発じかを測定した結果、ニオブ添加量 0.2%では低温まで強磁性を示さないのに対し、1%添加系では強磁性を示すことを見出した(3K)。また、SQUID 磁束計、磁気光学効果測定より、室温でも同様の非磁性/強磁性の転移を示すことがわかった。

磁性と輸送特性との相関を調べたところ、電気抵抗や、移動度とは明確な関係は見られなかったが、キャリ ア量にたいしては系統的な変化を示し、10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 以上のキャリアが導入された場合にのみ強磁性が発現する ことを見出した。

以上の結果は、キャリア誘起による強磁性発現メカニズムを強く支持する。

4. まとめ

鉄添加ニ酸化チタン系でキャリア誘起による強磁性がほぼ確実となった。強磁性発現に、なぜ 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> ものキャリアが必要であるかは現時点では不明であるが、今後、理論的な考察が待たれる。

また、本系で、非磁性/強磁性の転移が観測されたことから、デバイス応用への期待もかかる。すなわち、 電場や光によりキャリアを導入することにより、非磁性→強磁性へのスイッチングが起こるものと考えられ る。

5. 発表(投稿)論文

"Development of High-throughput Combinatorial Terahertz Time-domain Spectrometer and its Application to Ternary Composition-spread Film", M. Ohtani, T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Nishimura, A. Ohtomo, M. Kawasaki, R. Inoue, M. Tonouchi, T. Shimada and T. Hasegawa, Appl.. Surf. Sci., 252 (2006) 2622-2627.

# 磁性ナノ粒子の走査プローブ顕微鏡による構造評価と局所磁気伝導

大阪教育大学 川越 毅 東北大・金研 原子大輔、三谷誠司、高梨弘毅

1. はじめに

ナノ磁性粒子のスピン依存伝導現象は、1)クーロンブロッケードに伴う磁気抵抗効果の増大、 2)スピン蓄積効果、3)スピン緩和時間の増大など興味ある現象が見出されている。ナノ粒子の 磁気伝導現象の解明やその素子応用化には、構造の精密評価、粒子1個1個の伝導特性の測定が鍵 となる。そこでわれわれは MBE 法によって作成される高品位ナノ粒子を研究対象として、スピン 依存伝導の詳細を、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて(サブ)ナノ領域で観察することを目標 として研究を推進している。研究初年度の本年は、MBE 法によって作成される高品位ナノ粒子の STM による精密構造評価に重点をおいて研究を行った。

### 2. 研究経過

具体的には 1)Au(001)上 Co ナノ粒子2) Pt(001)上 FeAu ナノ粒子の作成とその STM による構造評価を行った。Au-Co, Au-Fe 系は平衡状態では合金を形成しない共晶合金であり、適切な熱処理によってナノスケールで相分離が起きることが期待できる。前者では Au(001)にヘテロエピタキシャルさせた Co 超薄膜であり、バルクとは異なる準安定な bcc Co ナノ粒子が得られることが期待される。後者では同時蒸着により Pt(001)上 FeAu 合金を作製したものである。

Au(001)、Pt(001)は MgO(001)基板上にそれぞれエピタキシャル成長させ、STM または RHEED によってその清浄表面を確認後、Co 超薄膜、FeAu 合金を超高真空下、室温で蒸着した。その後 200-300℃の熱処理後の試料の STM 観察を行った。STM 観察は超高真空下・室温で、W 探針を用 いて行った。

## 3. 研究成果

室温蒸着後の Au(001)上 Co 超薄膜は STM 観察の結 果、Co が島状成長するが、熱処理後はその構造・モフ ォロジーは著しく異なることが観察された。図1には 2.3MLCo を室温蒸着後、230℃熱処理後の STM 形状像 を示す。

ステップが[100]または[010]方向に配列した長方形の Co ナノアイランド(A)と1次元的な再配列を示すテラス(B) の異なる2種類の表面構造が明瞭に観察された。(B)の再 配列周期は Au(001)清浄表面に特有な(5×n)構造に対応 している。熱処理によって Au の表面偏析と相分離が起 こり、Coナノアイランドが形成されたと考えられる。

**Pt(001)**上 FeAu 合金でも熱処理によって特異なナノ構造 が観察された。



図1 Co(2.3ML)/Au(001)のSTM形状像

### 4. まとめ

MBE 法によって作成される磁性ナノ粒子の精密構造評価を行った。これらの知見は RHEED や LEED などの表面敏感な電子線回折で得ることは難しく、SPM によって得られるものである。 今後、粒子1個1個の伝導特性の測定を SPM によって行う予定である。特に強磁性探針を用いた(サ ブ)ナノ領域でのスピン依存伝導の観測によって室温であっても量子化コンダクタンスやクーロン ブロッケードに伴う特異なスピン依存伝導の観測ができると期待している。

### ロータス型ポーラス金属の磁気特性に関する研究

阪大・産研 大西 洋史, 玄 丞均, 中嶋 英雄 東北大・金研 高梨 弘毅

1. はじめに

発泡金属やセル構造体などのポーラス金属は、緻密金属材料にはない特異な性質を有することから、軽量化 を行うためにその低密度を利用した構造材料、大きな表面積を利用しての触媒・電極材料、多孔貫通性を利用 したフィルターなどの機能性材料として幅広い応用が期待されており、様々な基礎研究が行われている.中で も、近年開発されたロータス(レンコン)型ポーラス金属(以下ロータス金属)は、多数の平行な円柱状の微 細孔を有し、従来のポーラス金属より優れた機械的性質を持つ.また、この材料は、構造材料としてだけでな く、その一方向に長く伸びた形状のポアを利用した新しい機能性材料、例えばポアの直進性を利用した圧力損 失の少ないフィルターや、ヒートシンクなど様々な用途への応用が期待されている. このロータス金属の実 用化を目指すための基礎研究として、これまで引張り強度や圧縮強度、熱伝導度、電気伝導度の研究が行われ てきたが、電気伝導と密接な関係を有する磁性に関しては研究が行われていないのが現状である.

そこで本年度は、平成17年度に報告したロータスニッケルの磁化曲線測定におけるより詳細な検討および、 ロータスコバルトの作製とその磁化曲線の測定を行った。今回、応用の用途を見出す際の基礎実験として、基 本的な物性値である磁化に、ロータス金属の気孔形態がどのように影響するかを明らかにすることを目的とした。

#### 2. 研究経過

これまで、一方向に長く伸びている気孔を有するロータス型ポーラスニッケルに関して、気孔の成長方向に 垂直・平行な方向での磁気異方性に関して研究を行ってきた.磁場を気孔の伸び方向に垂直・平行に印加した 際の磁化過程の異方性について VSM を用いて調べた結果、磁場印加方向により磁化過程に異方性が存在するこ とがわかった.また、磁気抵抗測定の結果においても、気孔の異方性に起因して磁気抵抗の値が変化すること がわかった.

#### 3. 研究成果

1) ロータス型ポーラスニッケルの磁気特性

ポーラス試料とノンポーラス試料の磁化曲線を比較した際,磁場印加方向 // 凝固方向では磁化曲線に大き

な違いは見られなかったが、磁場印加方向⊥凝固方 向では0磁場近辺で磁化曲線の傾きに違いが見られ た.これを飽和磁化量に対する磁化量(磁化率)で 考えてみると、-2000 0eより低磁場および 2000 0e より高磁場の領域ではポーラス試料とノンポーラ ス試料で大きな変化は見られなかった.しかしなが ら、-2000 ~ 2000 0e の領域において気孔率による 磁化率の変化が観察された.この異方性の大きさを 理解するために、ポーラス試料の磁化を同じ大きさ の印加磁場ごとにロータス金属の経験式(1)でフ ィッテングを行った.

$$M = M_0 (1 - p)^n$$
 (1)

ここで, *M*はポーラス試料の磁化, *M*。はノンポーラス試料の磁化, *p*は気孔率, *n*はフィッテングパラメーターを示している. Fig. 1 に n と印加磁場との関係を示す.印加磁場の絶対値が大きくなるほど n の値は小さくなる傾向を示した.また,0 磁場近傍では試料の保磁力に差が見られたため n の値に大きなばらつきが見られた.この保磁力の差は試料作製時に水分を解離することによって試料内部に取り込まれた酸素濃度の違いに起因するものであると





思われる. 鋳型中の水分を解離して作製するロータスニッケルにおいては,多くの水分を解離した試料ほど内部の酸素濃度が高くなり,保磁力も増加していると考えられる.

また,nの値は約2000eの磁場を印加した際に最大値を取り,気孔の伸び方向と平行方向に磁場を印加した 場合は *m*=1.08,垂直方向に磁場を印加した場合には *m*=1.86 となった.この結果はロータスニッケルの電気伝 導度の異方性の結果と同じ傾向を示している.ここで,*n*>1.1の場合に異方性が存在すると仮定すると,ロー タスニッケルでは-2500~2500 0eの範囲の磁場を印加した際に異方性が現れることがわかった.

2) ロータス型ポーラスコバルトの作製および磁気 特性

2-1 ロータス型ポーラスコバルトの作製

本研究では、ニッケルと異なり結晶磁気異方性の存 在するコバルトを用いてロータスコバルトを作製し、 その磁気特性を観察することを試みた.ニッケルと同 様に鋳造法での作製を行った結果、冷却面からの距離 によって気孔径が変化する傾向が見られたため、連続 帯溶融法を用いて凝固速度を一定に保ちつつ作製を 行った.純度 99.9 %、直径 10 mmの棒状のコバルト を高周波コイル内部で一定の速度で移動させること により、一定の凝固速度で連続的に作製を行った.作 製時の全圧( $H_2$ +He)は 2.5 MPa で一定とし、 $H_2$ 分圧 を 1.0~2.5 MPa で変化させた.また、それぞれの作 製雰囲気に対して 160、330、500  $\mu$  m/s の凝固速度で 作製を行った.

Fig. 2 に気孔率と移動速度の関係を示す. すべて の水素分圧において移動速度が増加すると気孔率が わずかに増加する傾向が見られた. また, Fig. 3 に 330 μm/sの移動速度で作製した試料の気孔率と水素 分圧の関係を示す.水素分圧が増加するのに伴い,気 孔率が増加する傾向を示した.

#### 2-2 磁化曲線測定

作製したロータスコバルトのインゴットから放電 加工機で気孔の成長方向に垂直・平行方向に長手軸 を有する 7×3×1 mm<sup>3</sup>の磁気特性測定用試料を切り 出した.切り出した試料について VSM を用いて磁化 曲線の測定を行った.上述の条件で作製したそれぞ れの試料に関して,ポアの成長方向に垂直・平行方 向に-20000 ~ 20000 0e の磁場を印加した際の試料 の磁化状態を調べた.

ニッケルの場合と同様にロータスコバルトに関し ても低磁場領域で異方性が確認された.しかしなが ら,ニッケルのように(1)の経験式で近似できるよ うな気孔率に依存した明確な異方性は確認されなか



Fig. 3 気孔率の水素分圧依存性

った.この原因として,非常に大きなコバルトの結晶磁気異方性が考えられる.コバルトは六方晶の c 軸方向 に磁化容易軸を持つことが知られており、この c 軸への配向度の違いが異方性のばらつきの原因となっている と考えられる.X線回折の結果と異方性のばらつきを比較してみたところ、c 軸に強く配向している試料ほど 磁化しやすい傾向を示していることがわかった.また、試料作製時の移動速度や水素分圧が配向度に及ぼす影響についても調べたが、両者の明確な関係は得られなかった.

#### 4. まとめ

ロータスニッケルの磁化過程における異方性の解析を行い,ロータス金属の経験式における nの値により異 方性の大きさが印加磁場によって変化することを示した.また,n>1.1 の場合に異方性が存在すると仮定す ると,ロータスニッケルでは-2500~2500 0eの範囲の磁場を印加した際に異方性が現れると考えられる.

また,連続帯溶融法でロータスコバルトを作製した.作製した試料の磁化曲線を測定した結果,ニッケルの データとは異なり磁化過程の異方性にばらつきが見られた.これはコバルトの結晶磁気異方性に起因している と考えられる.

# ウラン化合物高濃度スピングラス挙動の高圧制御に関する研究

Spin Glass Behavior of Uranium Compound Under High Pressure

東北大·金研 李 徳新、塩川佳伸、山村 朝雄、青木 大 Dexin Li, Yoshinobu Shiokawa, Tomoo Yamamura and Dai Aoki Institute for Materials Research, Tohoku University

### (1) Introduction

Spin glass (SG) behavior observed in uranium-based nonmagnetic atom disorder (NMAD) compounds  $U_2TSi_3$  (*T* is a *d*-electron transition metal) have attracted much interest in recent years. These compounds (expect  $U_2CuSi_3$ ) crystallize in the hexagonal AlB<sub>2</sub>-type structure, where *T* and Si atoms are randomly distributed into the trigonal prisms of a primitive hexagonal array of uranium atoms. Frustration of the magnetic interactions, *one necessary condition for SG state*, could be induced by this topology in the case of antiferromagnetic (AF) coupling between nearest neighbours. Such an origin of SG behavior in  $U_2TSi_3$  is evidently different from that in amorphous or diluted metallic SG and relates to the inherent nature of the AlB<sub>2</sub>-type crystal structure. Recently, we have been paying special attention to  $U_2TGa_3$ , another series of NMAD uranium compounds with the CeCu<sub>2</sub>-type structure *without a triangular magnetic lattice* because of their characteristic magnetic and structural features. Here, we report the discovery of SG behavior in  $U_2AuGa_3$ , a new member that we have confirmed to exist in the  $U_2TGa_3$  family, and present the dynamical parameters characterizing the frozen state of this system. In particular, we report the variation of SG behavior in  $U_2AuGa_3$  under pressure.

## (2) Experimental

The polycrystalline sample of  $U_2AuGa_3$  was synthesized by arc melting the constituent elements with high purities (3N for U, 4N for Au and 6N for Ga) in a purified argon atmosphere, then seal in an evacuated quartz glass tube, and anneal at 800 °C for a week. X-ray diffraction measurements show the pattern structure of  $U_2AuGa_3$  as the same as that observed for our  $U_2PdGa_3$  and  $U_2PtGa_3$  samples, and the diffraction lines can be indexed based on the disordered orthorhombic CeCu<sub>2</sub>-type structure model (space

group *Imma*) with U atoms on the 4*e* sites and Au and Ga atoms statistically distributed over the 8*h* sites. Note that for U<sub>2</sub>PdGa<sub>3</sub> and U<sub>2</sub>PtGa<sub>3</sub>, the CeCu<sub>2</sub>-type crystal structure has also been confirmed by neutron-powder-diffraction (NPD) measurements. The determined room-temperature lattice constants of U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> are a = 4.435 Å, b = 7.079 Å and c = 7.799 Å. The magnetic properties were measured using a SQUID magnetometer.

### (3) Results

Figure 1 shows the temperature dependence of the in-phase component  $\chi'_{ac}(T,\omega)$  of the ac susceptibility of U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> between 15 and 34 K at the frequency range  $0.1 \le \omega/2\pi \le 1000$ Hz under zero pressure. The  $\chi'_{ac}$  curve exhibits a characteristic pronounced maximum with amplitude and position  $[T_f(\omega)]$ depending on the frequency of the ac magnetic field. As  $\omega$ increases,  $T_f$  increases from 24.4 K at  $\omega/2\pi = 0.1$  Hz to 25.8 K at  $\omega/2\pi = 1000$  Hz. This is a typical behavior characteristic of SG materials suggesting the formation of the SG state in U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub>. The initial frequency shift of  $T_f$  defined as  $\delta T_f = \Delta T_f$ 



FIG. 1.Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> measured at different frequencies under zero pressure. The frequency dependencies of the dynamic spin freezing temperature  $T_f$  plotted as  $T_f$  vs.  $\ln(10^{13}/\omega)$  and  $T_f$  vs.  $100/\ln(10^{13}/\omega)$  are shown in the inset (a) and the inset (b), respectively.

 $/(T_f \Delta \log \omega)$  is determined to be  $\delta T_f = 0.01$  comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) for most spin glasses. In contrast, we do not find any upward shift of the peak position  $T_N$  in the  $\chi'_{ac}$  curves for long-range AF ordered compounds U<sub>2</sub>PdGa<sub>3</sub> and U<sub>2</sub>PtGa<sub>3</sub> up to 1000 Hz. In order to estimate the dynamical parameters characterizing the SG state of U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub>, the obtained  $T_{f}(\omega)$  data are fitted to the standard expression  $\tau_{\text{max}} = \tau_0 [(T_f - T_s)/T_s]^{-\nu}$  (the critical to the Vogel-Fulcher slowing down) and law  $\omega = \omega_0 \exp[-E_a / k_B (T_f - T_0)]$ , respectively. Following Tholence,  $\tau_0 = 1/\omega_0 = 10^{-13}$  s was kept fixed, the fit using the former equation [solid line in the inset (a) of Fig. 1] yields the static freezing temperature  $T_s = 23.6$  K and the critical (dynamical) exponent zv = 9.4, and the fit using the latter one [solid line in the inset (b) of Fig. 1] yields the activation energy  $E_a \approx 4.4 k_B T_S$  and the Vogel-Fulcher temperature  $T_0 = 21.2$  K. It is worth notice that many experimental results give  $zv = 4 \sim 12$ for different SG systems, while zv is usually around 2 for conventional phase transitions.



FIG. 2. Comparison of the lowtemperature FC (open symbols) and ZFC (filled symbols) susceptibilities ( $\chi = M/H$ ) for U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> measured in various magnetic fields. The inset shows the field dependence of the characteristic temperature  $T_{ir}$  (from where magnetic irreversibility occurs), plotted as  $T_{ir}$  vs.  $H^{2/5}$ .

The field cooling (FC) and zero-field cooling (ZFC) dc susceptibilities  $\chi$  (= *M/H*) of U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> were measured in various magnetic fields between 10 and 70 kOe under zero pressure. A part of the data is shown in Fig. 2. There exists a characteristic temperature  $T_{ir}(H)$ , below which magnetic irreversibility manifesting as a bifurcation between the  $\chi_{FC}$  and  $\chi_{ZFC}$  curves is observed. The  $\chi_{ZFC}$  curve in low applied field exhibits a sharp peak, which becomes broader, and its height decreases with increasing *H*. As typical features, these behaviors also signify the formation of SG state in U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub>. The temperature  $T_{ir}(H)$  in 10 Oe is about 25.9 K, which varies as  $-H^{2/5}$  and shifts to about 5.0 K in 70 kOe as clearly shown in the inset of Fig. 2. Note that the variation of  $T_{ir}$  with *H* does not follow the Almeida-Thouless law (AT line:  $T_{ir} \propto$  $-H^{2/3}$ ). It should also be mentioned that, although the  $H^{2/3}$ -behavior of  $T_{ir}(H)$  was indeed observed for some uranium and rare earth SG materials, it was predicted for the case of an Ising-type SG in the infinite-range, random-bond mean-field model. On the other hand, above 40 K, the  $\chi_{ZFC}$  data in H = 100 Oe (not shown here) can be nicely fitted using a modified Curie-Weiss law with the effective magnetic moment  $\mu_{eff} = 2.92$  $\mu_B/U$  and the paramagnetic Curie temperature  $\theta_p = 14.7$  K. The obtained  $\mu_{eff}$  value is much smaller than that ( $\mu_{eff} \sim 3.6 \ \mu_B/U$ ) expected for a free U ion with an  $f^2$  or  $f^3$  electronic configuration, indicating the itinerant behavior of 5*f* electrons and/or Kondo effect in this compound.



FIG. 3 AC susceptibility of  $U_2AuGa_3$  vs. temperature at a pressure of 1 GPa.



FIG. 4 The pressure dependence of the initial frequency shift of spin freezing temperature  $T_{f}$ .

Figure 3 shows the ac susceptibility of the U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> compound under a pressure of 1 GPa. The characteristic feature, that is, the frequency dependence of ac susceptibility peak position, could also observed. Comparing with the results under zero pressure, however, the peak strength decreases and the position shifts to high temperature with increasing pressure. Under zero pressure and at  $\omega/2\pi=1$  Hz, the peak in  $\chi'_{ac}$  (*T*) curve was observed at 24.7 K, which shifts to about 25.6 K under 1GPa with the pressure coefficient  $dT_f/dP=0.009$  K/GPa. Moreover, up to 1 GPa the obtained  $T_f(\omega)$  data can also be described by the standard expression of critical slowing down and by the Vogel-Fulcher law. In addition, the initial frequency shift of  $T_f$  calculated using  $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$  decreases linearly with increasing pressure as clearly shown in Fig. 4. Based on these experimental results, it is considered that the SG effect in U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> becomes weak under high pressure, and the influence of long-range magnetic interaction gradually increases with pressure. Thus the random degree of the nonmagnetic atoms in the U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> sample seems to decrease with increasing pressure, and strength of f-d (p) mixing seems to become strong due to the shortening of distance between atoms. Detailed analysis of the data obtained under high pressure is in progress now.

# (4) Conclusion

In conclusion, the CeCu<sub>2</sub>-type uranium compound U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> is confirmed to exist in U<sub>2</sub>TGa<sub>3</sub> family. This compound undergoes a SG transition with a static spin freezing temperature  $T_S = 23.6$  K. The up-shift of the ac susceptibility peak with increasing frequency, the down-shift of the dc susceptibility peak with increasing field and the low temperature irreversible magnetism can be considered as the typical features characteristic of SG state. We find that the variation of  $T_{ir}$  (the bifurcation point between the FC and ZFC susceptibilities) with *H* for U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub> does not consistent with the AT line, but follows a  $T_{ir} \propto -H^{2/5}$  law. Under high pressure, the SG behavior becomes weak and the influence of long-range magnetic interaction gradually increases.

# (5) Publications

- "Random Spin Freezing in Uranium Intermetallic Compound UCuSi", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 3299-3306.
- [2] "Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>", D. X. Li, S. Nimori, Y. X. Li, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 122-126.
- [3] "Metastable Magnetic Behavior in Geometrically Frustrated Compound CePdAl", D. X. Li, S. Nimori, H. Kitazawa, Y. Shiokawa, *Physica B*, 378-380, (2006) 805-806.
- [4] "Magnetic Properties of Rare-earth Compounds GdPdIn AND TmPdIn", D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, K. Koyama, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 418 (2006) 151-154
- [5] "Crystal Structure and Magnetic State of U<sub>2</sub>XSi<sub>3</sub> (X= Fe, Pt)", T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 1324-1328.
- [6] "A Pressure Study of the Magnetization in La<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and La<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>", S. Nimori and D. X. Li, *Physica B*, 378-380, (2006) 413-414.
- [7] "Studies of the Reentrant Spin-glass Behavior in Dy<sub>2</sub>PdSi<sub>3</sub>", S. Nimori and D. X. Li, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) Suppl. 195-197.