

ラーベス相金属間化合物磁性体の磁気体積効果

研究代表者名

金沢大学・理工研究域・大橋政司

研究分担者名

金沢大学・自然科学研究科・大石貴之

1. はじめに

最近、有限温度で強磁性転移を起こす物質について、熱電効果、強磁性形状記憶効果やハーフメタル特性など多様な機能性が注目されており、材料応用化を視野に入れた研究が活発に行なわれている。本研究では強磁性相転移近傍での巨大磁気熱量効果(エントロピー放出や吸収)や巨大体積磁歪(磁気相転移にともなう歪み)を探索する。

強磁性転移の起源は、その物質が「遍歴電子系」か「局在スピン系」で大きく異なる。通常磁気熱量効果の大きさは相転移に伴う磁化(電子スピンの自由度変化に付随する磁気モーメント変化)と熱膨張(又は収縮)の2つによって決まるが、遍歴電子系物質は磁気転移に伴う体積異常が必ず正である(膨張する)。一方、局在スピン系物質の場合、結晶学的には体積異常が正(膨張)にも負(収縮)にもなり得る。具体的に言えば、磁気転移によって収縮する物質を選べば、磁化と収縮によるエントロピー変化は符号が同じため、両者の相乗効果による大きなエントロピー変化が期待出来る。

ラーベス相金属間化合物はA, B二元合金系のAB₂組成で形成される金属間化合物で、A, B元素として希土類元素や遷移元素を含むものが多く磁性研究の対象として重要である。特にC15型物質AB₂は立方晶の簡単な結晶構造で理論的な考察も行ない易く、Aに希土類もしくはアクチノイドを選ぶ事により強磁性転移を持ち、Bの遷移金属によって遍歴電子系にも局在スピン系にもなる。本研究で様々な化合物を作製および評価する事により、強磁性体全般について磁気体積効果や磁気熱量効果に関して統一的な理解を得ることを目的とした。

2. 研究経過

単結晶育成は東北大学金属材料研究所α放射対実験室のテトラアーク炉を用いておこなった。化学量論的に秤量されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラルスキー法を用いて単結晶を育成した。引き上げ速度は約0.2mm/min.であった。できあがった単結晶はサイズが約3.5~4.0mmφの円柱形をしていた。得られた物質について、低温高圧強磁場の複合極限環境下において、電気抵抗、熱膨張、交流帯磁率等の物性測定を行なった。

3. 研究成果

(1) CeAl₂はT_N~3.8Kの反強磁性体、ErAl₂はT_C~15Kの強磁性体である。本研究ではCe_xEr_{1-x}Al₂のxを制御する事による反強磁性—強磁性転移の探索を目的として、単結晶育成および各種物性測定を行った。電気抵抗、比熱、熱膨張、磁化率等の測定結果は、x=0.2近傍においてスピングラス相の存在を示唆している。今後より詳細な研究が望まれる。

(2) RAl₂(R=Gd, Tb, Dy)はすべて強磁性体で、T_Cはそれぞれ173K, 105K, 60Kである。これらの系はどれも強磁性転移に伴って負の熱膨張、すなわち体積収縮が起こる点が特徴的である。この事実は、系の強磁性が希土類原子核の持つ4f電子の局在磁気モーメントに起因している事を意味する。本研究では単結晶を用いて、熱膨張の異方性の観測を行った。全ての結晶軸において強磁性相・常磁性相の両方で熱膨張は一致した。つまり結晶は構造相転移を起こしておらず、立方晶を保っている。この場合、体積膨張 $\omega=\Delta V/V$ と線膨張 $\Delta l/l$ は簡単な関係式 $\omega=3\Delta l/l$ で表せるので、モデル計算を簡略化する事が出来る。本研究ではRAl₂(R=Gd, Tb, Dy)の3種について磁化・比熱・熱膨張といった基礎物性測定をおこない、磁気交換相互作用の体積依存性 $dJ/d\omega$ および磁気熱量効果の大きさを求めた。

4. まとめ

本年度は得られた単結晶を用いて、圧力誘起量子相転移の探索および磁気体積効果を支配する交換相互作用の実験的観測をおこなった。どちらも精密な実験を要するもので、純良な単結晶育成は必要不可欠なものである。今後さらなる単結晶純良化や新物質探索から、圧力誘起超伝導や巨大磁気体積効果、巨大磁気熱量効果など新奇物性の探索を試みる。

中空構造を有する磁性ナノ粒子の磁気特性

研究代表者名

大阪大学・産業科学研究所・仲村龍介

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・水口将輝, 高梨弘毅

1. はじめに

近年, ナノ粒子やナノロッドなどの低次元ナノ構造体の形態を制御し, 機能性を付与する研究が展開されている. 特に, 粒子内部に孔を有するナノ中空粒子はユニークなナノマテリアル構造体として, 注目されている. 研究代表者らはこれまでに, 金属ナノ粒子(Cu, Zn, Al, Ni, Fe)を大気中で酸化させると中空構造の酸化物ナノ粒子が形成する現象を系統的に研究し, その形成メカニズムや構造安定性を明らかにした[1,2]. 形成メカニズムに関する知見は確立されつつあり, 現在, 様々な物性の評価に関心が寄せられている. 中空粒子の磁気特性については, 磁区構造変化に関する理論計算[3]や $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中空粒子の磁気特性に関する実験研究[4]がなされている. しかしながら, 研究例はこれらに限られ, 更なる研究の進展が望まれる. 本研究では, Ni および Fe ナノ粒子を酸化させて得られる中空構造の NiO および Fe_3O_4 の磁気特性を評価した.

2. 研究経過

電子ビーム蒸着装置を用いて, Al_2O_3 基板($4\times 4\times 1\text{mm}^3$)上に Ni および Fe ナノ粒子を作製した. 基板温度を 873~973 K とし, 粒径を 10~50 nm の範囲で制御した. なお, 蒸着量の膜厚換算値を 5nm の一定値とした. その後, 400°Cの温度範囲において大気中で酸化させ, 中空構造の NiO および Fe_3O_4 を形成させた. SQUID を用いて, 5 および 295 K において-40~40 kOe の範囲における磁化曲線を測定した. また, 磁場冷却(Field Cooling, FC)および無磁場冷却(Zero Field Cooling, ZFC)下での磁化測定を行った. FC 測定では 30 kOe の磁場を印加した状態で, ZFC 測定では磁場を印加しない状態で, それぞれ室温(295 K)から 5K まで冷却した後に, 無磁場で 5K から 295K まで昇温し磁化を測定した. 測定した磁化の値から, Al_2O_3 基板のみから得られた磁化の値を差し引き, ナノ粒子の磁化を算出した. すべての測定において, 膜面を磁場に平行とした.

3. 研究成果

図 1(a)に NiO 中空粒子の磁化曲線を示す. 磁場の印加にしたがって磁化が飽和へ向かう挙動が見られる. バルク体では反強磁性体の NiO はナノ粒子となるとフェリ磁性を示すと言われており[5], 異なった挙動が観測された. 20~30nm および 30~50nm の異なる粒径範囲の NiO 中空粒子から得られた磁化曲線はほぼ一致している. 図 1(b)に示すように, フェリ磁性体の Fe_3O_4 中空ナノ粒子においても, NiO と同様の磁化曲線が得られた. 図 2(a)および(b)に NiO および Fe_3O_4 中空ナノ粒子の FC 測定の結果を示す. いずれも, 温度上昇に伴い磁化が減少しており, ナノ粒子の超常磁性的な挙動が示唆される. ZFC の磁化測定では, 磁化の値は SQUID の測定下限の 10^{-6} emu 近傍の値を示し, 温度に対して一定であった.

酸化物ナノ中空粒子を高温でアニールすると, 内部の孔は収縮および消滅し, 中実な粒子となる. NiO 中空粒子を大気中, 650°Cで 10h アニールした試料の磁化曲線を測定した. その結果を, 図 1(a)の中空粒子の結果とともに図 3 に示す. わずかではあるが, 中空粒子のほうが飽和磁化は小さく, 磁化が飽和しやすい傾向を示した.

4. まとめ

反磁性のアルミナ基板上に中空ナノ粒子を作製し, その磁化を測定することができた. 研究成果で述べたように, ZFC の測定において磁化の極大値は出現せず, ブロッキング温度を評価することはできなかった. 冷却後に弱い磁場を印加した状態での測定が必要と思われる. 特に, 中空粒子と孔のない中実粒子においてブロッキング温度に違いが生じるか否か検討が必要である. さらに, 膜面を磁場に垂直とした測定を行い, これまでの結果との比較から, 粒子間相互作用の議論も課題である.

参考文献

- [1] Nakamura et al.: J. Appl. Phys., 101(2007)074303.
- [2] Nakamura et al.: Acta Mater., 57(2009)4261.
- [3] Goll et al.: Phys. Rev. B, 70(2004)184432.
- [4] Cabot et al.: Phys. Rev. B, 79(2009)094419.
- [5] Kodama et al.: Phys. Rev. Lett., 18(1997)1393.

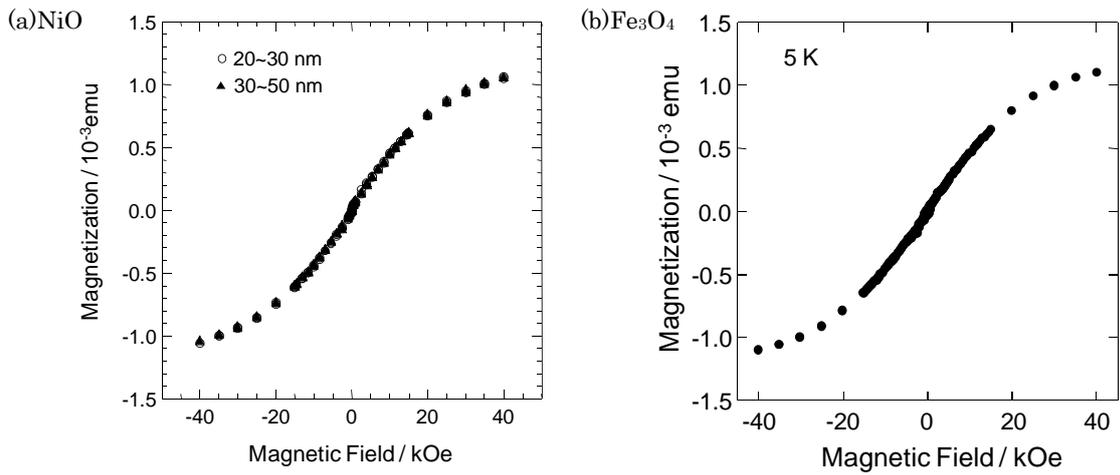


図 1. (a)NiO および(b) Fe_3O_4 中空粒子の 5K における磁化曲線. (a)には 20~30nm および 30~50nm の 2 種類の粒径分布をもつ試料から得られた磁化曲線を示している.

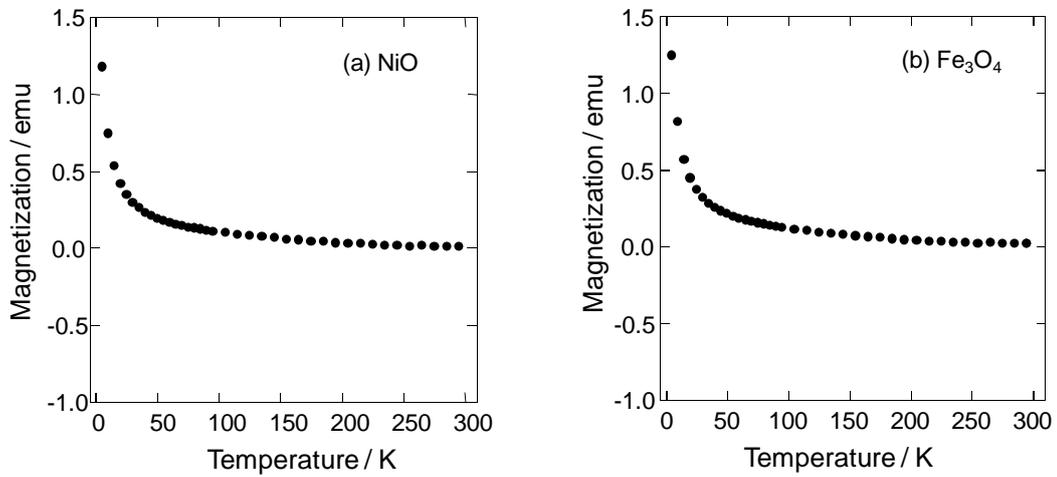


図 2. (a)NiO および(b) Fe_3O_4 中空粒子における 30kOe 磁場冷却.

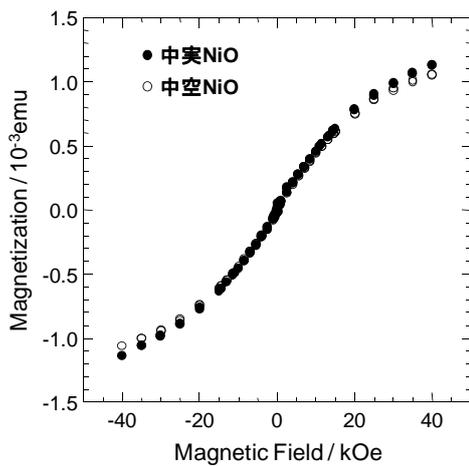


図 3. NiO 中空および中実粒子の 5K における磁化曲線.