

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、基板上に作製した Fe ナノ粒子を酸化させて得られる中空構造の Fe_3O_4 の磁気特性の評価を行った。

2. 研究経過

電子ビーム蒸着装置を用いて、 SiO_2 基板($4 \times 4 \times 0.5 \text{mm}^3$)上に Fe ナノ粒子を作製した。基板温度を 873~973 K とし、粒径を 10~20 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、大気中 400°C で酸化させ、中空構造の 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、100 Oe の一定磁場を印加したまま 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、 SiO_2 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 に Fe_3O_4 中空粒子の磁化曲線を示す。 Fe_3O_4 中空粒子層を含む SiO_2 基板の磁化から、 SiO_2 基板のみの磁化を差し引いたものである。磁場の印加にしたがって磁化が飽和へ向かう傾向が見られる。図 2 に Fe_3O_4 中空ナノ粒子の FC および ZFC 測定の結果を示す。FC 測定では、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り、磁化の極大値は観測されない。

4. まとめ

反磁性の SiO_2 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。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。測定される Fe_3O_4 中空粒子の磁化は弱く、磁化曲線にも低磁場側では磁化の精度が低い。 Fe_3O_4 の結晶性を高めるような熱処理や、 Fe_3O_4 の絶対量を増やす工夫を検討しなければならない。

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.

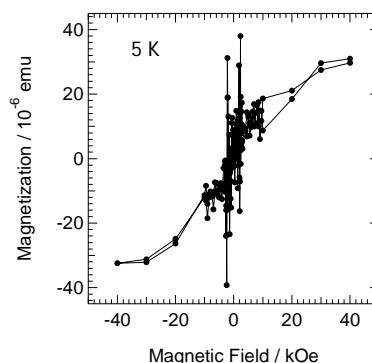


図 1. 5K における Fe_3O_4 中空粒子の磁化曲線。

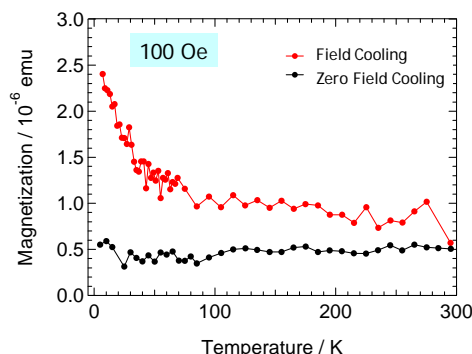


図 2. FC および ZFC における磁化の温度依存性。

研究課題名

空間反転対称性を持たない重い電子系化合物の中性子散乱による研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・金子耕士

研究分担者名

東北大学・多元物質科学研究所・鬼柳亮嗣

1. はじめに

強相関電子系において発現するエキゾチックな物性の中で、Ce や U 化合物における重い電子系超伝導は、固体物理学における主たる一つのテーマである。その中で、重い電子系超伝導体 CePt_3Si ($T_N=2.2\text{K}$, $T_{sc}\sim 0.75\text{K}$) の発見は、磁性と超伝導の共存という観点に加え、空間反転対称性の欠如という興味ある新たな側面をもたらした。結晶構造に空間反転対称性が欠如していることにより、パリティの破れた、シングレット・トリプレットペアの混在した超伝導状態や、強い異方性を伴う極めて高い超伝導上部臨界磁場 B_{c2} の実現など、新奇な超伝導特性の発現が示唆されている。この発見に続く CeTX_3 (T :遷移金属, X :Si, Ge) では、様々な T, X について試料の育成に成功し、系統的な研究が可能になった。この内 CeRhSi_3 , CeIrSi_3 , CeCoGe_3 , CeIrGe_3 の一連の物質では、圧力誘起超伝導が発見され、高い B_{c2} など、特徴的かつ互いに類似した超伝導特性を示すことが明らかとなった。一方磁性では、帯磁率での異方性を含め大きく異なる振る舞いが見られる。これらの化合物では、まだ磁気構造が明らかとなっていないことから、本研究では、超伝導と磁性との相関を研究する上で足がかりとなる、基底状態の磁気構造を明らかにすることを目指した。

2. 研究経過

CeTGe_3 に属する CeCoGe_3 , CeRhGe_3 , CeIrGe_3 の単結晶試料を準備し、JRR-3 に設置された、金研の所有する AKANE をはじめとする 3 軸分光器において中性子散乱実験を行った。測定では、磁気反射の探索と、転移に伴う格子異常の検出を試みた。さらに今後の研究展開に向け、中性子散乱分光器の高度化について、具体的な方向性について検討した。

3. 研究成果

CeCoGe_3 では、帯磁率において c 軸が容易軸であると予想され、実際に中性子回折でも一致する結果が得られた。一方で、 CeRhGe_3 , CeIrGe_3 については、 c 面内の磁化率の方が大きいこと、磁化測定などから、 c 軸からモーメントが傾いたキャント型の磁気構造の可能性が報告された。後者については、反転対称の欠如と合わせて、D-M 相互作用の影響が示唆され、その磁気構造の解明が重要視されていた。この 2 つの化合物において中性子散乱実験を行い、双方について、反強磁性磁気反射の検出に成功した。その結果いずれの化合物においても、秩序波数 $\mathbf{q}=(0, 0, D)$ で表される c 面内強磁性で、 c 軸方向の積層周期が変化する反強磁性構造を持つことを明らかにした。この時の秩序磁気モーメントの向きは c 軸であり、帯磁率から予想された c 面内容易軸とは異なること、またキャント成分は存在しないことを明らかにした。これより、 CeCoGe_3 , CeRhGe_3 , CeIrGe_3 の 3 者では、磁化測定から予想された結果とは異なり、秩序状態の異方性や多段転移の構造が酷似していることを見出した。積層周期が変化する多段転移の起源を明らかにするため、 CeCoGe_3 における格子定数の相対的な変化を高分解能の条件で調べた結果、多段転移に伴う格子の変化は、分解能の範囲で認められなかった。

これらの実験を進めて行く上で、AKANE で採用されている Ge モノクロメーターが非常に有効であることから、他の分光器での採用を目指して開発を進める事とした。結晶の熱処理、加工方法について議論を進め、モノクロ結晶の準備に着手することが出来た。

4. まとめ

一連の化合物の内、Ge 系の 3 化合物について、各秩序相における磁気構造を明らかにする事が出来た。その結果、これらの化合物では、帯磁率での多様性とは対照的に、異方性や多段転移の構造が共通していることを明らかにした。今後、Si 系との対比や、圧力下における超伝導転移点近傍の研究を展開し、磁性と超伝導の相関や、空間反転対称性の欠如との関連について、理解を深めていくことを予定している。これら今後の展開に向け、Ge モノクロメーターの開発を含めた、装置の高度化にも着手した。次年度以降、高度化と合わせて、効率的に研究を展開して行くことを考えている。