

博士論文

磁性ナノ粒子の磁性と構造  
に関する静水圧力下物性研究

九州工業大学大学院工学研究科電気工学専攻

小森田 裕貴

## 目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 磁性ナノ粒子の基礎物性	4
1.2.1 超常磁性	4
1.2.2 core / shell 構造	7
1.3 研究対象とする磁性ナノ粒子の分類	9
1.4 磁性ナノ粒子の磁性を論じる上で必要な基礎知識	11
1.4.1 磁気異方性	11
1.4.2 粒子間相互作用	13
1.5 過去に報告されたナノ粒子系における高圧力下物性研究	16
1.6 本研究の概要および構成	17
第 2 章 実験方法	20
2.1 実験試料	21
2.1.1 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite)	21
2.1.2 FePt	25
2.1.3 FeO(OH)· <i>n</i> H <sub>2</sub> O (ferrihydrite)	31
2.2 実験装置	34
2.2.1 高圧力発生装置	34
a. 磁気測定用 CuBe 製ピストンシリンダー型クランプセル	34
b. XRD 用 CuBe 製ダイヤモンドアンビルセル (DAC)	36
2.2.2 磁気測定装置 (SQUID 磁束計 MPMS)	38
2.2.3 放射光粉末 X 線結晶構造解析	47
2.2.4 電子スピン共鳴 (ESR) 装置	51
第 3 章 実験結果	55
3.1 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) nanoparticles	55
3.1.1 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) @ <i>D</i> = 5.1 nm (a. 磁気測定, b. EMR 測定, c. XRD 測定)	55
3.1.2 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) @ <i>D</i> = 6.5 nm (a. 磁気測定)	73
3.1.3 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) @ <i>D</i> = 12.8 nm (a. XRD 測定)	76

3.2 FePt nanoparticles	80
3.2.1 FePt @ $D = 2.0$ nm (a. 磁気測定, b. EMR 測定, c. XRD 測定)	80
3.2.2 FePt @ $D = 2.6$ nm (a. 磁気測定, b. EMR 測定, c. XRD 測定)	89
3.2.3 FePt @ $D = 6.0$ nm (a. EMR 測定, b. XRD 測定)	98
3.3 FeO(OH)· $n$ H <sub>2</sub> O (ferrihydrite) nanoparticles @ $D = 4.7$ nm (a. 磁気測定)	102
第 4 章 考察	106
4.1 欠陥を含む逆スピネル型フェリ磁性 maghemite ナノ粒子	106
4.1.1 粒子間双極子相互作用	106
4.1.2 粒子内構造の変化	107
4.1.3 core と shell の磁気異方性エネルギーの分離	108
4.2 強磁性 FePt ナノ粒子	110
4.2.1 粒子間双極子相互作用	110
4.2.2 磁気異方性エネルギーの変化	112
4.3 反強磁性 ferrihydrite ナノ粒子	115
4.4 今後の展開 ~磁気異方性を操作するための効果的な物理的手法~	116
第 5 章 結論	122
参考文献	126
公表論文リスト	131
その他の公表論文リスト	132
謝辞	134

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

結晶粒子径を小さくしていくと、あるサイズ(臨界粒子径)以下で物性が劇的に変化する。その臨界粒子径は、一般的にナノメートル(nm)スケールである。このナノサイズ特有の物性は従来のバルク物性にはない特異なものである。その性質は、発光や触媒活性等、多岐にわたって現在の人間生活に有用である場合が多く、また電子デバイスなどへの応用が期待されている。表 1.1 にナノ粒子の利用が検討されている主な電子材料の例を示す。このようなナノ材料を実用化するべく、ナノサイエンスやナノテクノロジーなどの研究分野は非常に活発なものになっている。現在の情報化社会を支えるコンピュータの中には、これらの研究などで培われた基礎技術や応用技術が既にいくつか用いられている。例えば、コンピュータの頭脳ともいえる CPU などの LSI に搭載されているトランジスタの集積密度はこれまで、2年ごとに倍ずつ増加してきており、これはムーアの法則として知られている。2009年現在、最新の CPU にはおよそ 23 億個ものトランジスタが搭載されており、プロセスルールは 32 nm のナノ領域にまで達している。この微細化技術を支えているのがナノテクノロジーの基幹をなすナノリソグラフィ技術である。また、数 nm の厚さの強磁性薄膜と非磁性薄膜を交互に重ねた多層膜で観測される巨大磁気抵抗 (GMR : Giant Magneto-Resistance) 効果<sup>[1]</sup>の原理はハードディスクの再生磁気ヘッド(GMR ヘッド)として、ハードディスクの高性能化を支えている。さらに近年、再生磁気ヘッドは GMR ヘッドからトンネル磁気抵抗(TMR : Tunneling Magneto-Resistance)効果を利用した TMR ヘッドに移行しつつある。この TMR 効果は再生磁気ヘッドへの応用だけではなく、不揮発性ランダムアクセスメモリ(MRAM : Magnetic Random Access Memory)にも利用され、現在、実用化に向けて研究開発が行われている。この GMR 素子や TMR 素子は、磁性体内の電子の「スピン」を制御する、スピントロニクスデバイスとして有名である。ハードディスクの記録密度は、1997 年の GMR ヘッドの導入により、年率 100%という驚異的な伸び率で増大してきた。しかし、近年この伸び方にブレーキがかかってきている。これは、磁性体の微細化による超常磁性限界が見え始めていることが原因と推測される。磁性体の微細化によって粒子がもつ磁気異方性エネルギー  $K_u V$  ( $K_u$ : 単位体積あたりの磁気異方性定数、 $V$ : 粒子の体積) が小さくなり、周囲の熱エネルギー  $k_B T$  ( $k_B$ : ボルツマン定数) と同程度になった場合、熱揺らぎによって磁気モーメントのランダムな反転が起きようになり、磁性体は安定した磁気秩序を失い超常磁性を示す現象が起きる。これを超常磁性限界と呼ぶ。ハードディスクの寿命の範囲でデータが安定であるための最低条件は  $K_u V / k_B T > 60$  とされて

おり、この超常磁性問題の克服実現のためには、磁性材料の面では保磁力( $H_c$ )が高く、 $K_u$ の高い新規な物質の開発が大きな鍵となる。同時に、磁気デバイスやストレージデバイスにおける技術開発なども盛んに研究されている。磁気デバイスやストレージデバイスを開発・実用化する上で、磁性材料、特にナノサイズの磁性粒子が示す新奇で特異な物性の発現とその機構解明は極めて重要な課題である。

現在、様々な材料の磁性ナノ粒子が合成され、その用途開発に関する研究が極めて盛んに進められている。実際に磁気デバイスの材料として用いる場合には、磁性ナノ粒子の基本的な物性(磁性)を調べた上で、その物性(磁性)を制御することが重要な課題となってくる。磁性ナノ粒子の物性(磁性)は、磁性ナノ粒子に特徴的な複数の構造的要因と磁氣的要因が複雑に絡み合うことで発現する。

図 1.1 に磁性ナノ粒子の物性(磁性)発現のための構造的要因と磁氣的要因を整理してみた。ナノ粒子に特徴的な構造的要因としては、粒径が小さくなると粒子の体積に対する表面積の割合が増加し、表面の効果が顕在化することによる、表面効果(表面の結合不安定性やdisorder)や、後で詳述する結晶構造的視点から区別するcore/shell構造(階層と界面構造)、さらに粒径が小さくなることによる粒子間距離の減少、その物質特有の構造欠陥(defect)の有無、保護膜の有無が挙げられる。次に、磁氣的要因としては磁壁の有無(単磁区か多磁区)や磁気異方性エネルギー(coreの磁気異方性エネルギー $K_{core} V_{core}$  ( $K_{core}$  : coreの磁気異方性定数、 $V_{core}$  : 粒子のcoreの体積)とsurfaceの磁気異方性エネルギー $K_s S$  ( $K_s$  : surfaceの磁気異方性定数、 $S$  : 粒子の表面積))、接触型交換相互作用と非接触型双極子相互作用の粒子間相互作用が挙げられる。しかし、それらの項目間の関連性については、議論を深める為の実験事実が乏しく、明確な答がある訳ではない。また、それぞれの項目に対しても詳細な研究は行われていない。その原因として、化学的な合成手法では粒子サイズの微調整が難しいのに加え、粒子サイズを変えると、その分布や粒子間距離も変わってしまうため系統的な実験が出来ないことが考えられる。本研究の命題は、3種類の典型的なカテゴリーに属する代表的磁性ナノ粒子に対し、高圧力下物性実験を通じて、ナノ構造とナノサイズ磁性の相関を、多角的な視点より解明していくことである。

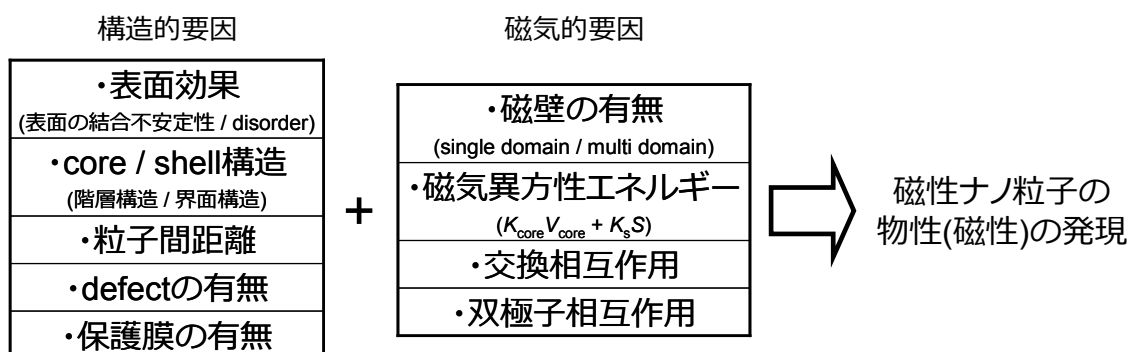


図 1.1 磁性ナノ粒子における物性(磁性)発現の要因となる構造的要因と磁氣的要因

表 1.1 ナノ粒子の適用が検討されている電子材料の例<sup>[2]</sup>

材料系	形態	物性など	適用先
Au	Dot	coulomb blockade を利用	単電子トランジスタ
Ag	Array	plasmon	リソ
Si	Dot	発光効果を利用	光メモリー
Co	Array	Spin-dependent current	不揮発性メモリー
CoPt	Array	ferroelectric	MRAM
FePt	Array	高密度記録	記録媒体
TiO <sub>2</sub>	Porous	色素増感型	太陽電池
ITO	Packed/Polycrystal	低コスト化	透明導電膜

研究対象は、各々が磁性的に異なる 3 種類のカテゴリーでの代表的物質である。具体的な対象物質は、下記の 3 物質であるが、詳細については第 2 章 実験方法に記述する。

- ・強磁性 FePt ナノ粒子
- ・フェリ磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (通称 maghemite) ナノ粒子
- ・反強磁性  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (通称 ferrihydrite) ナノ粒子

上記の 3 種類の対象物質の構造的要因と磁氣的要因を、図 1.1 と関連付けて整理してみると、図 1.2 のようになる。

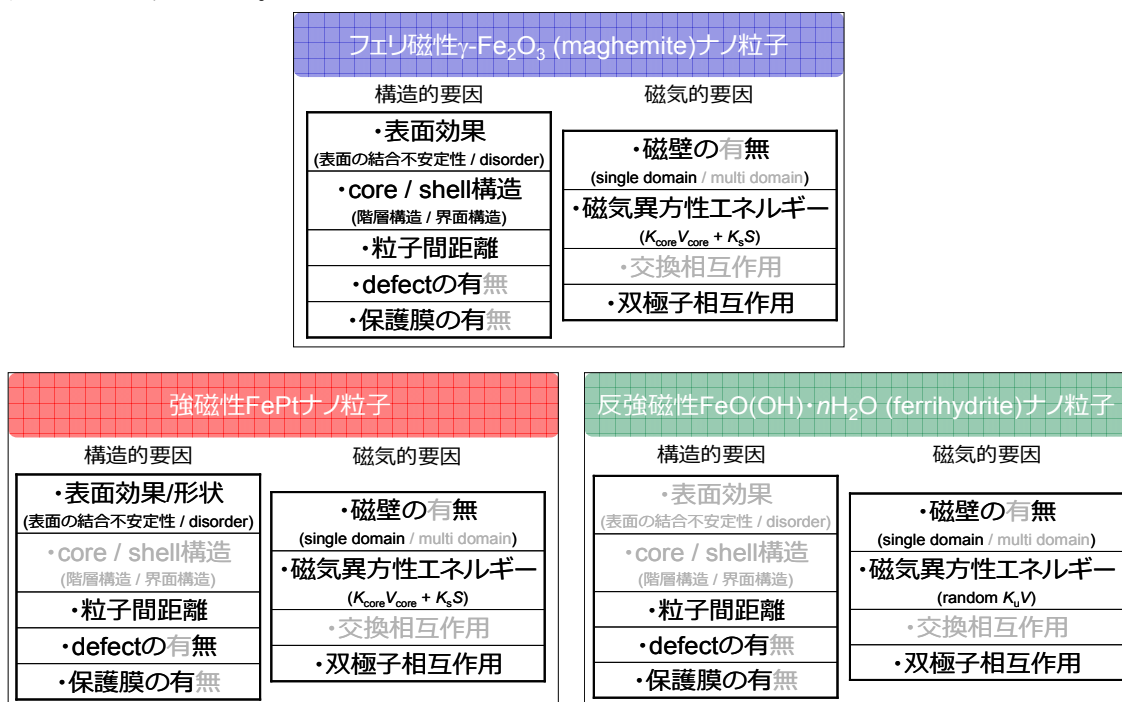


図 1.2 それぞれの研究対象物質における構造的要因と磁氣的要因

このように対象物質を絞ることで、構造的要因と磁氣的要因をある程度まで絞りこむことができる。その上で、本研究では「圧力」という連続可変で、温度、磁場と共に物性研

究で重要な物理的パラメーターを用いて、ナノ粒子内の諸構造要因を連続的に変化させたときの、磁気特性に及ぼす影響を実験的に明らかにすることを目的とした。具体的には、3つの典型物質において、実験事実をもとに構造変化と磁性変化の因果関係を明らかにしていくことである。また、その因果関係を明らかにした上で、磁気特性を効果的に操作(制御)することを目標とした。

## 1.2 磁性ナノ粒子の基礎物性

粒子の磁気特性は、粒子の大きさ(サイズ)とその形状に大きく影響を受ける。形状面について、薄膜ではバルク体の結晶磁気異方性に形状磁気異方性が加わる。以下、サイズ面についての解説を行う。バルクの強磁性体は静磁エネルギーを下げるために図 1.3 (a)、(b)に示すような多磁区構造をとる。磁区と磁区の境界は磁壁と呼ばれ、有限の厚さを持ち、静磁エネルギーとは別の磁壁エネルギーを内包している。図 1.4 に静磁エネルギーおよび磁壁エネルギーと粒径  $D$  の関係を示す。静磁エネルギーは粒子の体積( $D$  の 3 乗)に比例し、磁壁エネルギーは磁壁の面積( $D$  の 2 乗)に比例する。 $D$  を小さくしていくと、静磁エネルギーの減少の割合が磁壁エネルギーの減少の割合よりも大きいため、ある臨界径を境に磁区を形成するよりも、図 1.3 (c)に示すように磁区を形成せず、単磁区となった方がエネルギー的に有利になる。図 1.5 に、鉄ナノ粒子に対して  $T=300\text{ K}$  で測定したときの保磁力の粒径依存性を示す<sup>[3]</sup>。磁壁は印加された磁場により容易に移動するため、弱い磁場でも磁化反転を起こしやすいのに対して、単磁区構造を持つ粒子は磁化反転が磁化の回転によるため、磁化反転させるためには一般的により強い磁場を必要とする。そのため、 $D$  を小さくしていくと磁化反転させるために必要な磁場( $H_c$ )は増大する。しかし、さらに  $D$  を小さくしていくと、粒子が持つ磁気異方性エネルギーよりも、周囲の熱エネルギーが大きくなり、磁化反転しやすくなる。つまり  $H_c$  が低下することになる。また、熱エネルギーにより、粒子内の磁気モーメントが揺らぎ始め、常磁性的に振る舞うようになる。これを超常磁性(superparamagnetism)という。以下に超常磁性について述べる。

### 1.2.1 超常磁性

超常磁性を示す磁性粒子の磁化  $M$  は、式(1.1)に示す Langevin 関数に従う。

$$\frac{M}{M_s} = L(\alpha), \quad L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (1.1)$$

ここで  $L(\alpha)$  は Langevin 関数、 $M_s$  は自発磁化、 $\mu$  は原子あるいは分子 1 個の磁気モーメント、 $k_B$  はボルツマン定数である。通常の常磁性の場合、 $\mu$  の大きさは  $1 \mu_B$  程度であるため

$10^4$  Oe の大きな磁場を印加しても、室温で  $\alpha$  は  $10^{-3}$  程度にすぎない。そのため、Langevin 関数の原点付近の直線部分のみを考えればよい。しかしながら微粒子の場合は、ナノ粒子といっても原子数は  $10^4 \sim 10^5$  程度になるので、これに比例して  $\alpha$  は大きな値をとる。この、式(1.1)で示す Langevin 関数は、式(1.2)で示す Curie 常磁性の磁化を計算する際に使われる Brillouin 関数の  $J \rightarrow \infty$  の場合に一致する。

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.2)$$

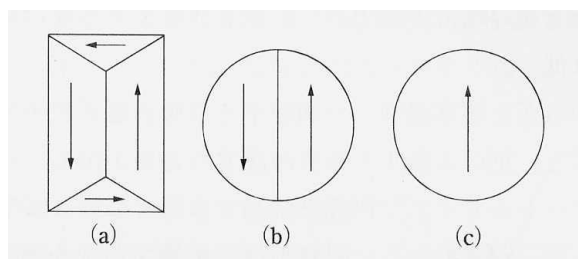


図 1.3 磁性粒子の磁区構造 (a)、(b) 大きい粒子 (多磁区構造) (c) 微粒子 (単磁区構造)

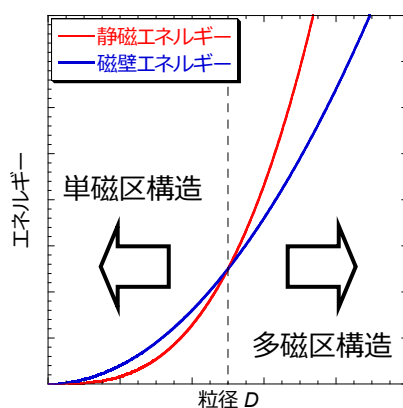


図 1.4 静磁エネルギーおよび磁壁エネルギーと粒径  $D$  の関係

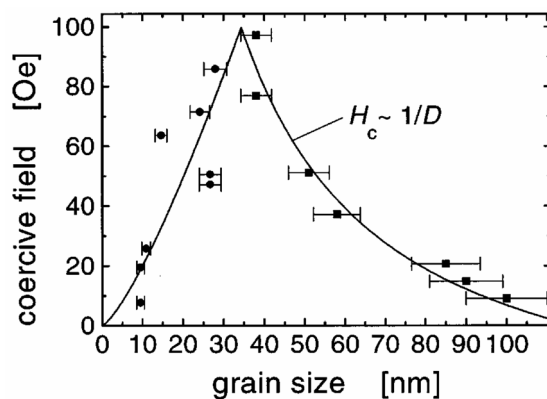


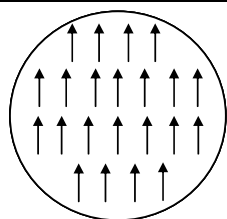
図 1.5 鉄ナノ粒子における保磁力  $H_c$  と粒径  $D$  の関係<sup>[3]</sup>



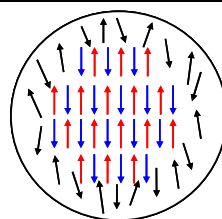
磁気秩序を有し、粒子の磁気異方性が 1 つのベクトルで表現されるようなときの超常磁性が発現する機構は、強磁性微粒子と反強磁性微粒子では異なる。図 1.6 に強磁性微粒子と反強磁性微粒子内の磁気モーメントの模式図を示す。強磁性微粒子の場合は、超常磁性モーメントは 1 つの粒子中の全ての磁気モーメントによって等しく担われる。一方、反強磁性微粒子の場合は、表面近傍を除いた粒子内部では反強磁性磁気秩序のために磁気モーメントが相殺され、結果的に表面近傍の相殺されない磁気モーメントが超常磁性モーメントを担うことになる。表 1.2 に強磁性微粒子および反強磁性微粒子における相殺されない磁気モーメント  $M$  と粒子体積  $V$  の関係を示す。反強磁性微粒子内の相殺されない磁気モーメントが図 1.6 の右図に示すような粒子表面にランダムに分布している系では、 $M$  は  $V$  の  $1/3$  乗に比例する。ところが図 1.7 に示すような粒子表面や内部に相殺されない磁気モーメントがランダムに分布している系では、 $M$  は  $V$  の  $1/2$  乗に比例する。また、相殺されない磁気モーメントが表面第 1 層に分布している系では、 $M$  は  $V$  の  $2/3$  乗に比例し、磁気モーメントの発現機構の違いが磁気モーメントの大きさに影響を及ぼす<sup>[4]</sup>。

表 1.2 強磁性微粒子および反強磁性微粒子における  
相殺されない磁気モーメント  $M$  と粒子体積  $V$  の関係

相殺されない磁気モーメントの分布の具合	$M$ と $V$ の関係式
強磁性微粒子の場合 (図 1.6 の左図 参照)	$M \propto V$
粒子表面にランダムに分布 (図 1.6 の右図 参照)	$M \propto V^{1/3}$
粒子表面や内部にランダムに分布 (図 1.7 参照)	$M \propto V^{1/2}$
粒子表面第 1 層に分布	$M \propto V^{2/3}$



強磁性微粒子



反強磁性微粒子

図 1.6 強磁性微粒子と反強磁性微粒子内の磁気モーメントの模式図

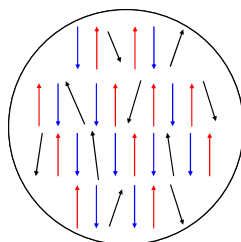


図 1.7 反強磁性微粒子内の相殺されない磁気モーメントが  
粒子表面および内部にランダムに分布している系の模式図

超常磁性微粒子が示す特徴のひとつに磁気凍結(ブロッキング)現象がある。ブロッキング現象とは、自由に回転(反転)していた磁気モーメントが、ある温度以下で凍結しているかのように見える現象である。磁気モーメントが反転する際には、活性化エネルギー( $\Delta E/k_B$ )の大きさに相当するエネルギー障壁を越えなければならない。この障壁の大きさは、一般的に  $V$  に比例し、 $\Delta E/k_B = KV$  で表される。ここで、 $K$  は磁気異方性定数である。この障壁を越える時間  $\tau$  は Néel-Arrhenius 型緩和における緩和時間

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

で表される<sup>[5]</sup>。 $\tau_0$  は  $10^{-9} \sim 10^{-11}$  秒程度の定数である。

ここで、温度が十分に高い場合、 $\tau$  が観測時間よりも短ければ磁気モーメントは自由に回転(反転)しているように観測されるが、温度が低くなると緩和時間は指数関数的に増加する。このとき、観測時間は有限であるため、磁気モーメントは凍結しているかのように観測される。これをブロッキング現象という。実験的に観測されやすい  $\tau$  として 100 秒をとり、 $\tau_0$  を  $1.4 \times 10^{-9}$  秒とすると、式(1.3)より、

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (1.4)$$

となる。このブロッキング温度  $T_B$  以下では熱揺らぎによって磁気モーメントはエネルギー障壁を越えることが出来ず反転することは出来ない。 $T_B$  の定義には、大きく分けて 2 種類あり、ZFC 磁化のピーク温度を  $T_B$  と定義する場合と交流磁化率の虚数成分である  $\chi''$  のピーク温度を  $T_B$  と定義する場合がある。本研究では後者の  $\chi''$  のピーク温度を  $T_B$  として採用する。

## 1.2.2 core / shell 構造

core/shell 構造粒子とは図 1.8 に示すように、粒子内部の球(core)が core と性質の異なる球殻(shell)で囲まれた構造の粒子を指す。core/shell 構造を形成させる目的は、shell 形成による core 構造の安定化や core および shell 部分のそれぞれの性質の同時利用などが挙げられる。これまで様々な core/shell 構造粒子が合成され、報告されている。例えば、CrO<sub>2</sub> core (ferromagnetism (FM))/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell (anti-ferromagnetism (AFM))<sup>[6-8]</sup> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core (ferrimagnetism)/FeO shell (AFM)<sup>[9]</sup> や Co core (FM)/CoO shell (AFM)<sup>[10-15]</sup> などがある。参考までに、図 1.9 に Co/CoO ナノ粒子の TEM 写真を示す<sup>[15]</sup>。この様に、一般的に定義される core/shell 構造粒子は core と shell で物質組成が異なる。一方、本研究で研究対象とするフェリ磁性体 maghemite( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ナノ粒子の場合、格子欠陥を含む逆スピネル構造をとっており、格子欠陥の程度によって、磁性は大きく影響を受ける。この場合、組成的には

区別は難しいものの、自発磁化を有し、結晶の並進対称性が維持されている領域を **core** と定義し、並進対称性が維持されていない領域を **shell** と定義することができるだろう。このような **core/shell** モデルで、期待値よりも小さな磁化や大きな  $H_c$ 、また **exchange bias** などのナノ粒子特有の磁気特性を説明した報告もある<sup>[16-19]</sup>。この場合、粒子全体の磁気モーメントは主に **core** の磁気モーメントが担う。**shell** に相当する粒子表面付近は磁氣的に不活性化が多く、等温磁化過程の測定結果は、常磁性あるいは反強磁性的成分として解析することができる<sup>[20]</sup>。**maghemite** ナノ粒子の磁気特性は、この意味でもこの **core/shell** モデルでよく説明することができる。また、Millán らは粒径が異なるいくつかの **maghemite** ナノ粒子において、図 1.10 に示すような等温磁化過程の解析結果より、磁氣的に不活性化 **shell** 層の厚さは、粒径に依存せず約 1 nm であると報告している<sup>[20]</sup>。表 1.3 に **maghemite** ナノ粒子の粒径と磁氣的に不活性化層の厚さの関係を示す。

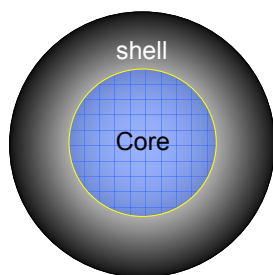


図 1.8 core/shell 構造粒子の模式図

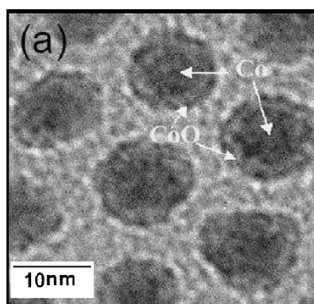


図 1.9 Co/CoO ナノ粒子の TEM 写真<sup>[15]</sup>

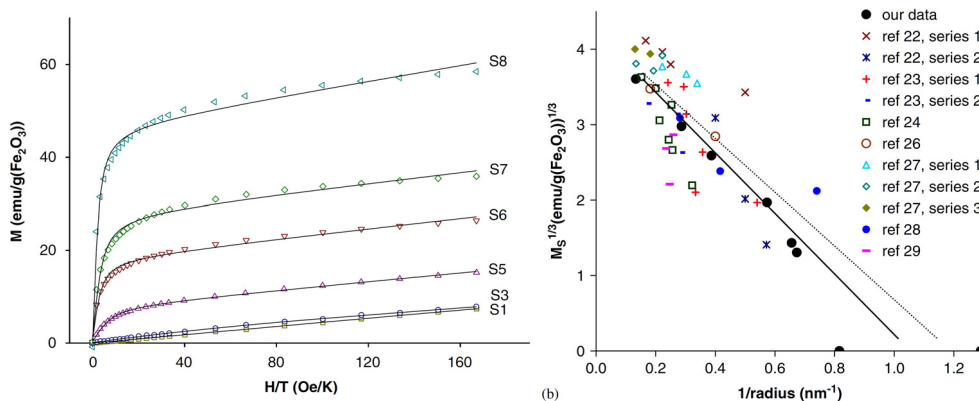


図 1.10 粒径の異なる **maghemite** ナノ粒子の等温磁化過程の解析結果<sup>[20]</sup>

表 1.3 maghemite ナノ粒子の粒径  $D$  と磁氣的に不活性な層の厚さ  $d$  の関係<sup>[20]</sup>

Table 1  
Characteristics of the nanocomposite samples

Sample	wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$D$ (SAXS) (nm)	$M_S$ extra (emu/g(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	$M_S$ Lang (emu/g(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	$\chi$ Lang (emu/gOe)	$d$ (nm)
S1	2.3	1.6	0	0		—
S2	7.6	2.5	0	0		(1.3)
S3	7.6	3.0	1.5	2.2	$1.0 \times 10^{-4}$	1.0
S4	16.5	3.1	3	2.9	$9.4 \times 10^{-5}$	1.0
S5	12.9	3.5	8.5	7.6	$1.5 \times 10^{-4}$	0.9
S6	22.9	5.2	20	17.4	$1.8 \times 10^{-4}$	1.0
S7	58.1	7.1	31	26.4	$1.9 \times 10^{-4}$	1.0
S8	52.9	15	52	46.9	$2.8 \times 10^{-4}$	1.1

$D$  is particle diameter,  $M_S$  is the saturation magnetization derived from fitting to a modified Langevin equation and from high-field extrapolation, and  $d$  is the calculated thickness of the magnetically disordered layer.

### 1.3 研究対象とする磁性ナノ粒子の分類

ここまでの磁性ナノ粒子の説明をもとにして、研究対象とする磁性ナノ粒子の分類を行ってみたい。磁性ナノ粒子は磁気秩序の種類という側面より分類したとき、主に強磁性ナノ粒子、フェリ磁性ナノ粒子、反強磁性ナノ粒子の 3 種類に分類することができる。次に結合形態の違い(磁気異方性の違いにつながる)によって、表面層(shell)と中心部(core)は、構造的に、ひいては磁氣的にも性質を異にする。本来、異種組成層間に対して用いられていた「core/shell」モデルを、その意味を拡張させることによって、同種組成の場合でも用いてもよいだろう。例えば、同種組成でありながら「core/shell」モデル的な特性が現れる場合として、欠陥を含み、それが net moment 発現に本質的な役割を果たす場合(例 maghemite に代表される逆スピネル構造)が考えられる。このような結合形態の違いによる「core/shell」モデルを認めた上で、研究対象とする磁性ナノ粒子の「core/shell」の磁性について以下に述べる。図 1.11 に強磁性ナノ粒子、フェリ磁性ナノ粒子、反強磁性ナノ粒子の概略図を示す。

我々が強磁性ナノ粒子として取り上げる、FePt ナノ粒子は、TEM から見積もられた粒径  $D_{TEM}$  と XRD から見積もられた粒径  $D_{XRD}$  がほぼ等しいという報告<sup>[21]</sup>があり、構造面では shell の領域はほぼ存在しないと言ってよい。つまり、粒子表面近傍まで並進対称性が保たれていると考えられ、磁氣的にも表面の常磁性的寄与は小さい。

フェリ磁性ナノ粒子の場合、結晶中に磁気モーメントの異なる 2 種の磁性原子が存在し、モーメントの向きが負の交換相互作用によって A 副格子と B 副格子の 2 つの副格子に分かれ、しかもそれぞれの部分格子に属する原子の数または全磁気モーメントが異なるため、見かけの磁気モーメントとして残る。この残った磁気モーメントが net moment を担う。一方、shell は反強磁性的な相関を持った磁気モーメントが常磁性的に振る舞う。代表的なフェリ磁性体は maghemite や CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などが挙げられるが、我々が研究対象として取り上げる maghemite は、欠陥を含む逆スピネル構造をとるため、欠陥状態の均一度の変化が予想されることから、shell の領域は強磁性ナノ粒子に比べて広範囲に及ぶ。

反強磁性ナノ粒子の場合、単一格子内でスピンの逆平行になろうとする為、core は反強磁性を示す。しかし shell は相殺されない磁気モーメントが残るため、ここで実質的な net moment が出現することとなり、超常磁性を示す。代表的な反強磁性体は NiO や CuO などがあげられるが、NiO では、図 1.12 に示すように粒径の減少とともに core と shell で磁気構造が変化し、それが表面層(shell)の磁気活性を大いに高めることが報告されている<sup>[19]</sup>。また本研究の対象物質の1つである FeO(OH)・nH<sub>2</sub>O (ferrihydrite)も反強磁性ナノ粒子であるが、しかし、ferrihydrite は粒子内部に非常に多くの欠陥を持ち、その規則度に連続性がないランダムな系であるため、図 1.7 に示すように相殺されない磁気モーメントが粒子表面近傍のみではなく、粒子内部にもランダムに存在する<sup>[22]</sup>。そのため、図 1.11 に示すようなモデルには当てはまらず粒子内部に異方性ベクトルがランダムに分布する系と見なされる。

表 1.4 に研究対象とする磁性ナノ粒子の磁性、格子欠陥の有無および磁気異方性について示す。強磁性ナノ粒子 FePt は格子欠陥がなく、また磁氣的に表面の常磁性的寄与は小さいため、 $K_{core}$  が支配的となる。フェリ磁性ナノ粒子 maghemite は格子欠陥があり、shell 領域が強磁性ナノ粒子と比べ広範囲に及ぶことから shell の寄与は小さくなく、磁気異方性は  $K_{core}$  と  $K_s$  が考えられる。反強磁性ナノ粒子 ferrihydrite は粒子内部に非常に多くの欠陥を持っているため、相殺されない磁気モーメントが粒子内部にランダムに存在することで粒子内部に磁気異方性ベクトルがランダムに分布していると考えられ、磁気異方性はランダムな  $K_u$  と考えられる。



図 1.11 強磁性ナノ粒子 (赤：超常磁性 core)、  
フェリ磁性ナノ粒子 (赤：超常磁性 core、黄：界面、黒：常磁性 shell)、  
反強磁性ナノ粒子 (黒：反強磁性 core、黄：界面、赤：超常磁性 shell)の概略図

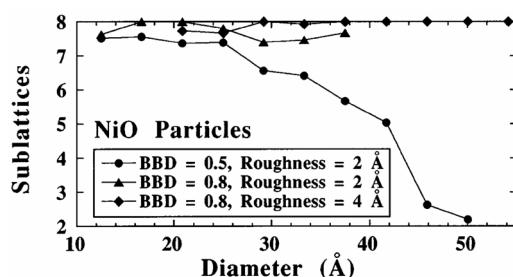


図 1.12 NiO ナノ粒子における副格子構造の粒径依存性<sup>[19]</sup>

表 1.4 研究対象とする磁性ナノ粒子の  
磁性、格子欠陥の有無および磁気異方性定数のまとめ

試料	磁性	格子欠陥	磁気異方性定数
FePt	強磁性	無し	$K_{\text{core}}$
maghemite	フェリ磁性	有り	$K_{\text{core}}, K_s$
ferrihydrite	反強磁性	有り	random $K_u$

## 1.4 磁性ナノ粒子の磁性を論じる上で必要な基礎知識

### 1.4.1 磁気異方性

磁気異方性とは、強磁性体の自発磁化が結晶の中で方向を変えると、内部エネルギーが変わる現象である。その結果、零磁場の状態では自発磁化は最も内部エネルギーの低い方向を向く。その方向には著しく磁化しやすいため、この方向を磁化容易軸という。一方、内部エネルギーが最大になるような方向を磁化困難軸という。この自発磁化の方向に関係した内部エネルギーを磁気異方性エネルギーという。

磁気異方性エネルギーは結晶の対称性を反映している。例えば、立方晶の場合には、四回対称軸  $x$ 、 $y$ 、 $z$  に関する飽和磁化の方向余弦を  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  とすると異方性エネルギー  $E_a$  は以下の式(1.5)で表される。

$$E_a = K_1(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (1.5)$$

ここで、 $K_1$ 、 $K_2$ などは異方性定数である。

磁気異方性を測定する方法は、トルク磁力計を用いる方法、磁化曲線測定による方法、磁気共鳴吸収を利用する方法の3種類がある。

まず、トルク磁力計を用いる方法について述べる。強磁性体試料を円板状または球状などの対称性のよい形にし、それを強磁場中におき、弾性系でつるして、摩擦のないベアリングで支える。もし、磁場  $H$  の方向が、磁化容易軸と一致していない場合には、磁化を容易軸に近づけるように、結晶が回転しようとするために、トルクが働く。単位体積あたりのトルクの大きさ  $L$  は以下の式(1.6)で示す  $E_a$  の角度微分で与えられる。

$$L = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \quad (1.6)$$

ここで  $\theta$  は水平面内の、ある結晶軸から自発磁化の方向までの角度である。例えば、立方晶の(001)面内で測定する場合には、[100]軸から測定した角度を  $\theta$  とすると、 $\alpha_1 = \cos\theta$ 、 $\alpha_2 = \sin\theta$ 、 $\alpha_3 = 0$  となるので、式(1.5)の第2項以下を無視すれば、以下の式(1.7)が導出される。

$$E_a = K_1 \cos^2 \theta \sin^2 \theta = \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta \quad (1.7)$$

式(1.6)、(1.7)よりトルクは

$$L = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta} = -\frac{K_1}{2} \sin 4\theta \quad (1.8)$$

となる。ここで、 $\theta$ の関数としてトルク  $L$  を測定すると、 $\theta = 90^\circ$  を 1 周期とする正弦波となる。このような曲線をトルク曲線と呼ぶ。図 1.13 に CoO 単結晶で(001)、(010)、(100)面で測定したトルク曲線を示す<sup>[23]</sup>。この曲線の振幅から、異方性定数  $K_1$  の値が決定できる。

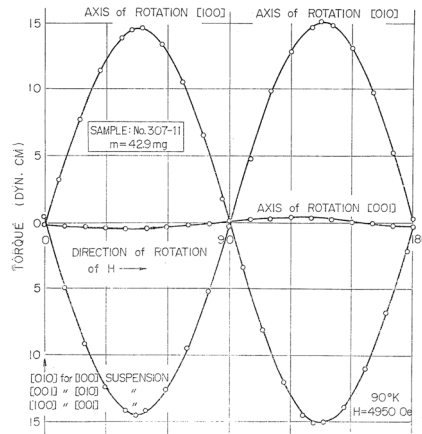


図 1.13 CoO 単結晶(001)、(010)、(100)面のトルク曲線 ( $T = 90 \text{ K}$ )<sup>[23]</sup>

次に、磁気共鳴吸収を利用した方法について述べる。磁気共鳴は元来、磁場  $H$  のまわりに自発磁化  $M_s$  が歳差運動をする現象で、その固有振動数は磁場の強さに比例し、それが試料に当てているマイクロ波の振動数に一致すると、マイクロ波が歳差運動を誘起するために吸収される。ここで、 $M_s$  が容易軸に近い方向を向いているときは  $H$  がなくても、 $M_s$  は容易軸に近づくようにトルクを受けるため、あたかも容易軸方向に磁場が作用しているのと同じと見なすことができる。このような磁場を異方性磁場  $H_a$  という。ここで一軸異方性の場合、容易軸からの偏角  $\theta$  が小さい場合には異方性エネルギー  $E_a$  は式(1.9)で表される。

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta \doteq K_1 \theta^2 \quad (1.9)$$

ここで、 $K_1$  は異方性定数である。式(1.9)を異方性磁場  $H_a$  におきかえると、

$$E_a = -M_s H_a \cos \theta = -M_s H_a \left(1 - \frac{1}{2} \theta^2 - \dots\right) \quad (1.10)$$

と展開できる。式(1.9)と(1.10)の  $\theta^2$  の項を比較すると、 $H_a$  は式(1.11)で表される。

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (1.11)$$

これから  $K_1$  が決定される。

また、孤立した一軸異方性を持つ単磁区粒子の磁化特性を表現するモデルとして Stoner-Wohlfarth(SW)モデルがある<sup>[24]</sup>。SW モデルでは  $K$  が温度変化に対して一定であると仮定し、 $T=0\text{ K}$  における  $K$  を評価することが出来る。この場合、 $H_a$  と保磁力  $H_c$  は等しい。単磁区構造のナノ粒子で、ナノ粒子の周りを有機高分子などでコーティングされている場合は各々のナノ粒子は孤立していると思えることが出来るため、SW モデルが適用可能である。その場合、 $T=0\text{ K}$  の場合という条件付きではあるが、式(1.11)は式(1.12)のように表すことができる。

$$H_c = \frac{2K_1}{M_s} \quad (1.12)$$

これより式(1.12)に従って、磁化曲線の解析から  $K_1$  を決定することが可能となる。

## 1.4.2 粒子間相互作用

ここでは、ナノ粒子間に働く相互作用について述べる。ナノ粒子間に働く相互作用は主に軌道の重なりを必要とする交換相互作用(短距離相関)と、軌道の重なりを必要としない双極子相互作用(長距離相関)が考えられる。ナノ粒子が有機高分子などのポリマーで覆われている場合、粒子同士は孤立しているため短距離相互作用である交換相互作用が有意に働くとは考えにくく、主に長距離相互作用である双極子相互作用が働くと考えられる。本研究で用いた対象物質はポリマーで覆われているため、粒子間相互作用を考慮に入れるべきときには、双極子相互作用を考えるべきである。以下に双極子相互作用について詳しく述べる。

### ・双極子相互作用

図 1.14 (左)に双極子相互作用を説明する為の概念図を示す。磁性イオンを磁気的な点双極子とみなすと、これらの間には相互作用エネルギーが伴う。そのエネルギー  $E_d$  は式(1.13)で表される。

$$E_d = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (1.13)$$

$\mathbf{m}_1$  と  $\mathbf{m}_2$  は双極子の磁気モーメント、 $r$  は双極子間の距離である。 $\mathbf{m}_1$  を固定して、 $\mathbf{m}_2$  の位置を変えたときの安定な  $\mathbf{m}_2$  の向きを図 1.14 (右)に示す。これより、 $\mathbf{m}_2$  が  $\mathbf{m}_1$  の上下方向(角度が  $35.3^\circ$  以上)に位置するときは  $\mathbf{m}_1$  と  $\mathbf{m}_2$  の磁気モーメントは平行に向いたほうが安定となる。そのときの結合エネルギーは  $E_d = -2m_1m_2/r^3$  となる。また、 $\mathbf{m}_2$  が  $\mathbf{m}_1$  の左右方向に位置するときは  $\mathbf{m}_1$  と  $\mathbf{m}_2$  の磁気モーメントは反平行に向いたほうが安定となる。そのときの結合エネルギーは  $E_d = -m_1m_2/r^3$  となる。



ここで、同じ大きさのスピンの  $S$  が格子点上に並ぶとき、その全磁気双極子相互作用は式(1.13)の和を取ればよいので、

$$E_d = (g\mu_B)^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left\{ (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{3r_{ij}^2} \right\} \quad (1.14)$$

と表せる。 $g$  は Landé の  $g$  因子、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $r$  はスピン間の距離である。スピンに対しては  $g=2$ 、軌道運動に対しては  $g=1$  となる。この結合エネルギー  $E_d$  は非常に小さく、 $S=1/2$  のスピン系で距離が  $r=1 \text{ \AA}$  である場合、温度に換算すると約  $0.6 \text{ K}$  となり、磁気モーメントが小さい系では数分の 1 度から数度程度である。又、全体を平均してその効果が出現する為、通常バルク測定でその影響が顕在化するとは考えにくい。

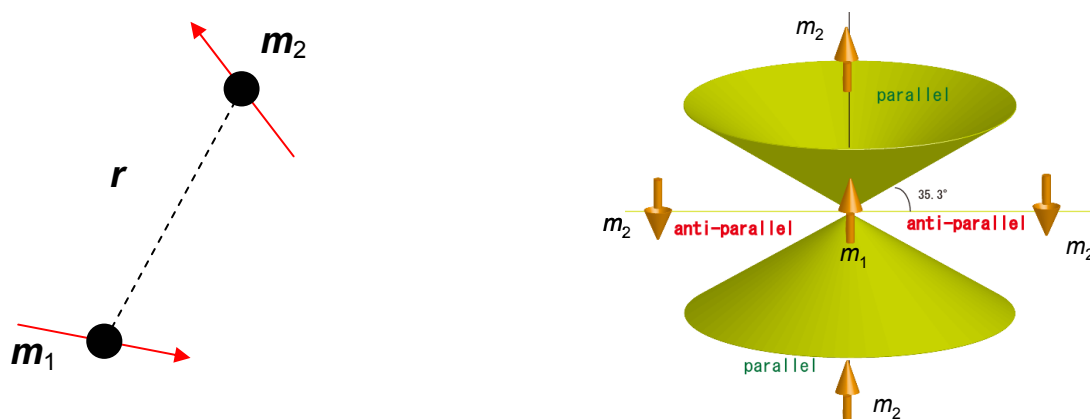


図 1.14 双極子相互作用

ここで双極子相互作用は温度に換算して、以下の式(1.15)で表すことができる。この算出式は、磁性ナノ粒子が拡散している系で経験的に使われている<sup>[25, 26]</sup>。

$$T_d = \frac{a_0 \mu_0}{4\pi k_B} \frac{m^2}{r^3} \quad (1.15)$$

$a_0$  は粒子サイズの分布によって変化する 1~10 程度の定数、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $k_B$  はボルツマン定数、 $m$  は磁気モーメント、 $r$  は隣接する双極子間の距離である。

双極子相互作用が粒子間に働いている場合は、図 1.15 に示すように電子磁気共鳴(EMR)微分吸収スペクトルにおいて  $g=2$  付近のメインの吸収ピークの外に、その共鳴磁場の  $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$  の磁場付近にもサブの吸収ピークが観測されると報告されている<sup>[27]</sup>。またそれ以外にも、双極子相互作用が働いている場合には、図 1.16 に示すように 3 次の高調波磁化率(非線形磁化率)が臨界発散を示す<sup>[28]</sup>。

過去、報告されてきたナノ粒子の磁気特性を考察する上で、この磁気双極子相互作用を考慮せざるを得ないケースが多々ある<sup>[29-35]</sup>。例えば、密度変化によって、粒子間距離が変化したとき、ブロッキング温度  $T_B$  などが変化している。図 1.17 に  $D=5 \text{ nm}$  および  $7 \text{ nm}$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子における粒子間距離と  $T_B$  の関係を示す<sup>[34]</sup>。図 1.17 中の実線は単純な双極子相互作用モデルによるフィッティング結果であり、点線は粒子間距離が Log-Normal

分布を持っている場合のフィッティング結果である。これより、粒子間距離が短くなるにつれて  $T_B$  が上昇しているのがわかる。

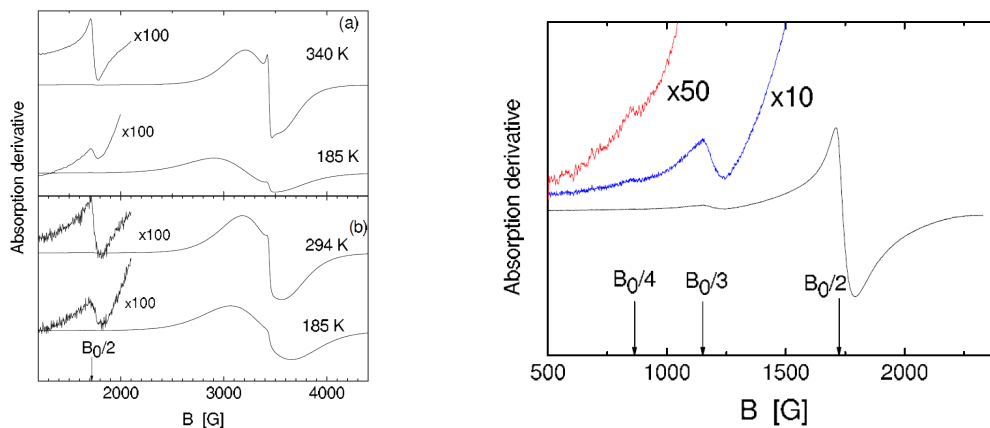


図 1.15  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の EMR 微分吸収スペクトル<sup>[27]</sup>

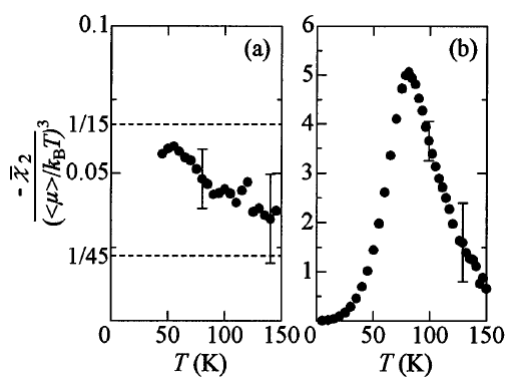


図 1.16  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  磁性流体の非線形磁化率の温度依存性<sup>[28]</sup>

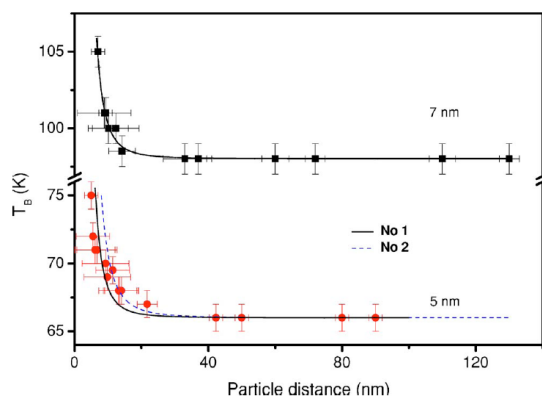


図 1.17  $D = 5 \text{ nm}$  と  $7 \text{ nm}$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子における粒子間距離と  $T_B$  の関係<sup>[34]</sup>

## 1.5 過去に報告されたナノ粒子系における高圧力下物性研究

これまでのナノサイズ系と総括されるものの高圧力実験としては、ナノ粒子系<sup>[35-37]</sup>や磁気多層膜<sup>[38-42]</sup>に対する報告がいくつかある。ここではナノ粒子系で代表的なものを紹介する。

まず、J. Dai ら(2000)の、粒径  $D = 6\sim 7$  nm の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子に対して圧縮による磁気特性の変化についての報告がある<sup>[35]</sup>。図 1.18 (左)に示すように(圧縮)圧力の増加とともにブロッキング温度  $T_B$  は上昇する。 $P = 5.0 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup> の圧力下では常圧下 ( $T_B = 50$  K) と比べて、 $T_B$  は約 55% 上昇し、77.5 K となる。試料の密度は圧力の増加とともに増加し、 $P = 5.0 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup> の圧力下では常圧下と比べて、50% 以上増加している。図 1.18 (右)に示すように  $T_B$  と試料密度は比例関係にあり、試料密度の増加により粒子間が近づくことで双極子相互作用が増加し、 $T_B$  が増加すると結論付けられている。

V. Markovich ら(2008)は、粒径の異なるいくつかの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ粒子に対する磁気特性の圧力効果を報告している<sup>[36]</sup>。粒径  $D = 20$  nm, 25 nm, 30 nm の  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ粒子でキュリー温度  $T_C$  は圧力の増加とともに、上昇している。その上昇率は 1 kbar あたり 1.4–2.0 K である。図 1.19 に示すように  $D = 30$  nm の  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ粒子は常圧下で  $T_C = 268$  K であるが、 $P = 14.5$  kbar の圧力下では  $T_C = 288$  K となる。これはナノ粒子の core 中に 2 重交換相互作用による強磁性が存在していることを示唆していると結論付けられている。ただし、彼らの試料は通常、ナノ粒子と呼ばれているものに比べると粒子サイズは大きく、我々の研究の比較対象となりうるかは疑問である。

磁性ナノ粒子の高圧力下物性研究の報告は、上述した程度であり、これまでに磁性ナノ粒子の(ナノサイズ)粒子内構造と(ナノサイズ特有の)磁気特性の両面から研究された高圧力下物性研究はなかった。

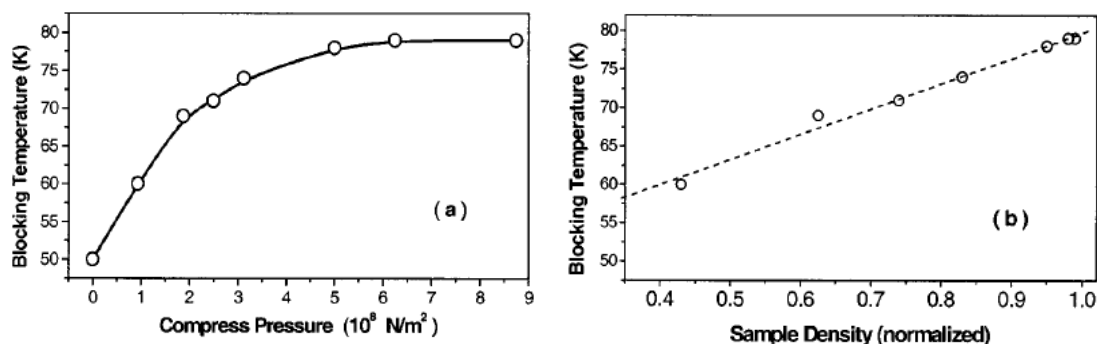


図 1.18  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子における (左)  $T_B$  の圧力依存性 (右)  $T_B$  と試料密度の関係<sup>[35]</sup>

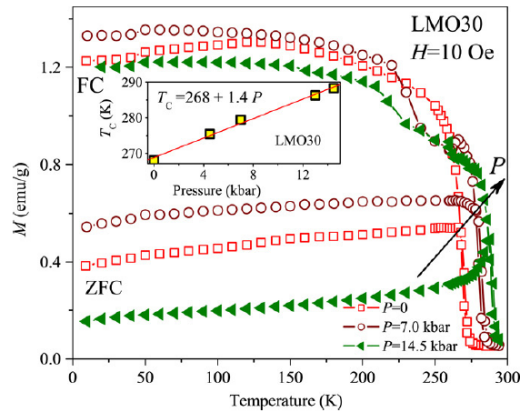


図 1.19 LaMnO<sub>3+δ</sub> ナノ粒子の  $P = 0$ 、 $7.0$ 、 $14.5$  kbar の压力下における FC 磁化と ZFC 磁化の温度依存性およびキュリー温度  $T_c$  の圧力依存性 (挿入図)<sup>[36]</sup>

## 1.6 本研究の概要および構成

本研究では、磁性ナノ粒子の磁性と構造の相関を明らかにする為に、強磁性 FePt ナノ粒子、フェリ磁性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) ナノ粒子および反強磁性 FeO(OH) · nH<sub>2</sub>O (ferrihydrite) ナノ粒子を対象物質として、専門知識と専門技術を必要とする高圧力下磁気測定および高圧力下粉末 X 線結晶構造解析実験を行う。通常、実験室レベルの X 線では観測することが困難な、高圧力下での磁性ナノ粒子の粒子内構造を、放射光を用いることで明らかにする試みは前例がなく、放射光を用いた挑戦的な物性研究の一例である。又、高圧力下の直流磁化と交流磁化率を高精度に測定した上で、高圧力下での磁気特性の変化と粒子内構造の変化を比較するという多面的な物性実験は、本研究の独創性・専門性を一段と高めている。上記の手法を用いて磁性ナノ粒子の磁性と構造の相関を解明する。具体的には、研究対象の磁性ナノ粒子が持つ構造的要因(表面の効果、core/shell 構造、粒子間距離など)と磁氣的要因(磁気異方性、粒子間相互作用など)をそれぞれ静水圧力印加により変化させながら、各項目が物性(磁性)に及ぼす影響を実験的に抽出・整理・議論することにある。更に、高圧力印加によりそれらの人為的操作・制御を目指すものである。このような静水圧力下での研究は前例がなく本研究の新規性を物語る。

本論文の構成は第 1 章序論に続いて、以下の 4 章からなる。

- 第 2 章 実験方法
- 第 3 章 実験結果
- 第 4 章 考察
- 第 5 章 結論

第2章では、本研究で対象物質とした強磁性体 FePt、フェリ磁性体  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite)、反強磁性体 FeO(OH) · nH<sub>2</sub>O (ferrihydrite) について、これまでに報告されてきた基礎的な物性および結晶構造について述べた。また、磁気測定用高圧力発生装置、結晶構造解析用高圧力発生装置について述べ、磁気測定装置、放射光粉末 X 線結晶構造解析、ESR 測定装置について述べた。

第3章では、まずフェリ磁性体 maghemite ナノ粒子 ( $D = 5.1$  nm,  $6.5$  nm,  $12.8$  nm) に対して行った高圧力下磁気測定、EMR 測定、および高圧力下粉末 X 線回折 (XRD) 実験の結果を示した。 $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子において、EMR 吸収スペクトルは、ガウス型とローレンツ型の吸収曲線の和で再現することができ、磁氣的に異なる 2 成分 (core と shell) の存在が明らかとなった。core の磁気モーメントの中央値  $m_m$ 、ブロッキング温度  $T_B$ 、活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$ 、保磁力  $H_c$  は  $P < 3.8$  kbar の圧力領域で低下した後、 $P > 3.8$  kbar で上昇に転じた。高圧力下粉末 XRD 実験の解析結果は TEM から決定した粒径  $D_{TEM}$  と XRD から決定した粒径  $D_{XRD}$  が異なることを示し、並進対称性を有する core と並進対称性を有さない shell の存在を示唆している。 $P < 2.5$  kbar の圧力領域で core の空間サイズが減少し、 $P > 2.5$  kbar で増加し、core の再構築現象が起こっていることが明らかになった。XRD の解析から得られたこの振る舞いは  $D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子においても同様に観測された。つまり、上記で説明した core の構造的不安定化 (shell の安定化を意味する) とその後の core の構造再構築現象はナノサイズ領域の maghemite ナノ粒子に共通する性質であると言えそうである。

次に強磁性体 FePt ナノ粒子 ( $D = 2.0$  nm,  $2.6$  nm,  $6.0$  nm) に対して行った高圧力下磁気測定、EMR 測定、および高圧力下粉末 XRD 実験の結果を示した。XRD の解析結果より、TEM から決定した粒径と XRD から決定した粒径はほぼ等しく、FePt ナノ粒子は maghemite ナノ粒子で見られた core/shell 構造ではないと考えられる。 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子において、 $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに線形的に増加した。また、高圧力下 XRD 実験の解析結果より、高圧力下で粒径はほぼ変化しない。EMR 吸収スペクトルはガウス型とローレンツ型の吸収曲線の和で再現することができた。一方  $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子において、 $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに低下した。また、高圧力下において粒径はほぼ変化しない。EMR 吸収スペクトルは単一のガウス関数で再現することができた。これは  $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子の EMR 測定の結果と本質的に異なっている。EMR 測定を基にした常圧下状態での磁気分析をベースに各粒径における圧力効果を慎重に解析したとき、本来、最充填構造である fcc (fct) 構造をとっているため、構造収縮は小さい。

次に、反強磁性体 ferrihydrite ナノ粒子 ( $D = 4.7$  nm) に対して行った高圧力下磁気測定の結果を示した。等温磁化過程は、Langevin 関数で記述される飽和成分と線形成分の和で再現することができた。飽和成分は  $P < 10.0$  kbar で圧力の増加とともに減少した。一方、線形成分は圧力の増加とともに増加し、常圧下と比べて  $P = 10.0$  kbar で約 2 倍に増加した。

第4章では、第3章で述べたそれぞれのナノ粒子の圧力効果についての考察を述べた。

maghemite ナノ粒子では、粒子間相互作用の大きさを見積もり、マクロに現れる磁気特性に及ぼす影響を議論した。また、圧力印加による maghemite ナノ粒子内の構造変化が、core と shell を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数の割合の変化を誘起し、磁性に影響を及ぼしていることを明らかにした。又、この研究では、ナノ粒子系で core と shell の異方性を分離して定見化することが困難であった中で、磁性と構造の相関を連続的に追跡したことで、それを実験的に可能とした。これによって 2 つの異方性エネルギーを評価する新たな手法を提案できた。FePt のような強磁性ナノ粒子では、双極子相互作用が磁気特性に影響を及ぼすほどに顕在化し得ることを明らかにした。また、結晶格子の歪みが磁気異方性の変化を誘起することも明らかにした。ferrihydrite ナノ粒子では、静水圧力印加によりランダムに分布した磁気異方性ベクトルが減少することを明らかにした。また、FePt ナノ粒子の一軸圧縮実験を通じて、 $K_u$  の効果的操作に対する可能性を実験的に示した。

第 5 章では、第 3 章、第 4 章で述べた実験結果および考察を総括した。

以上、本研究では磁性ナノ粒子に対して静水圧力印加により粒子内構造を連続的に変化させることで、それが磁気特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、豊富な実験事実をもとに磁性ナノ粒子の磁気特性に大きな影響を与える物理的要因を究明した。

## 第2章 実験方法

フェリ磁性体 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite)、強磁性体 FePt、反強磁性体  $\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ferrihydrite)の磁性ナノ粒子に対し、高圧力下磁気測定、高圧力下粉末 X 線回折(XRD)実験および、常圧力下 EMR(Electron Magnetic Resonance)測定を行った。高圧力下磁気測定は超伝導量子干渉(SQUID : Superconducting Quantum Interference Device)磁束計(Quantum Design MPMS-5S)を用いて直流磁化(Field Cooled 磁化、Zero Field Cooled 磁化)、交流磁化率、および磁化曲線の測定を行った。磁気測定用の高圧力発生装置には CuBe 製ピストンシリンダー型クランプセル(㈱協和製作所製)を用いた<sup>[43]</sup>。圧力媒体はアピエゾン-J オイルを使用した。圧力値は、錫の超伝導転移温度のシフト量から見積もった<sup>[44]</sup>。高圧力下の磁性ナノ粒子の XRD を観測するためには、高エネルギーの X 線が必要となるため、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、フォトンファクトリー(PF)のビームライン 1B および 8B(BL-1B、BL-8B)にて、放射光を用いて室温で高圧力下粉末 XRD 実験を行った。XRD 用の高圧力発生装置にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)(㈱HMD 製)を用いた。ダイヤモンドアンビルのキュレットは  $0.8\phi$  でガスケットは CuBe を使用した。サンプルホールは  $0.4\phi \times 0.3t$  で、圧力媒体は FC77 を用いた。圧力値はルビー蛍光法<sup>[45]</sup>を使い見積もった。EMR 測定は X-band ESR 装置(日本電子 JES-RE2X)を使用した。表 2.1 に本研究で使用した実験試料と行った実験内容についてまとめた。

表 2.1 実験試料と行った実験内容のまとめ

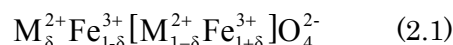
実験試料	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$			FePt			$\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	5.1 nm	6.5 nm	12.8 nm	2.0 nm	2.6 nm	6.0 nm	4.7 nm
粒径 $D$							
高圧力下磁気測定	○	○	—	○	○	—	○
高圧力下粉末 X 線回折実験	○	—	○	○	○	○	—
EMR 測定 (室温・常圧力下)	○	—	—	○	○	○	—

以下に、実験試料および高圧力発生装置、実験装置について述べる。

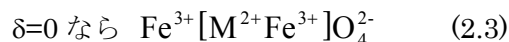
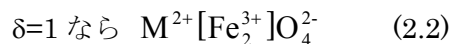
## 2.1 実験試料

### 2.1.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite)

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は maghemite と呼ばれ、産業界にとってなじみのある磁性材料である。バルクの結晶構造は欠陥を持つ逆スピネル構造である。逆スピネル構造について述べる前に、まず、スピネル構造について述べる。スピネル構造の単位胞は 8 分子式から成り、2 価の金属が 8 個、3 価の金属が 16 個、酸素 32 個を含む。酸素は最密配列(面心立方)をしており、その酸素イオンの重なるの隙間に金属イオンが入る。この隙間のうち酸素 4 個に囲まれたのが A 位置(tetrahedral site)、酸素 6 個に囲まれたのが B 位置(octahedral site)である。A、B 位置を A[B]O<sub>4</sub> で表せば、スピネル型フェライトのイオン分布を示す一般式は、

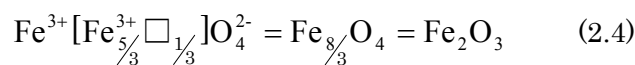


と表すことができる。ここで M<sup>2+</sup>は 2 価のイオンで、3 価イオンが Fe<sup>3+</sup>である。この式の  $\delta$  が



となり、式(2.2)の構造を正スピネル構造、(2.3)の構造を逆スピネル構造という。

maghemite は 2 価の金属を含まず、B 位置に欠陥を持つ逆スピネル構造である。イオン分布は以下の式



となる。 $\square$ は欠陥を表す。欠陥が完全に秩序化していない場合、結晶系は立方晶(cubic)で空間群は  $P4_332$ 、格子定数は  $a = 8.34 \text{ \AA}$  である。しかしながら、欠陥が完全に秩序化している場合、3 つのスピネル的細胞が重なった大きな正方晶(tetragonal)と考えることもでき、その場合は、空間群が  $P4_12_12$  となり、格子定数は  $a = 8.35 \text{ \AA}$ 、 $c = 25.04 \text{ \AA}$  である<sup>[46, 47]</sup>。磁性面ではフェリ磁性に分類される。Curie 温度( $T_C$ )は、maghemite は 400°C 以上に熱すると、分解して hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に変わってしまうため、実験的に  $T_C$  を決定することは難しいが 820 ~ 986 K であるとされる<sup>[48]</sup>。密度は 4.87 (g/cm<sup>3</sup>) である。また、単位胞あたりの磁気モーメントは理論値で 20  $\mu_B$  であるが、実験値は 17.36  $\mu_B$  を持つことが報告されている<sup>[49]</sup>。図 2.1 に maghemite の結晶構造 (cubic) を示す。



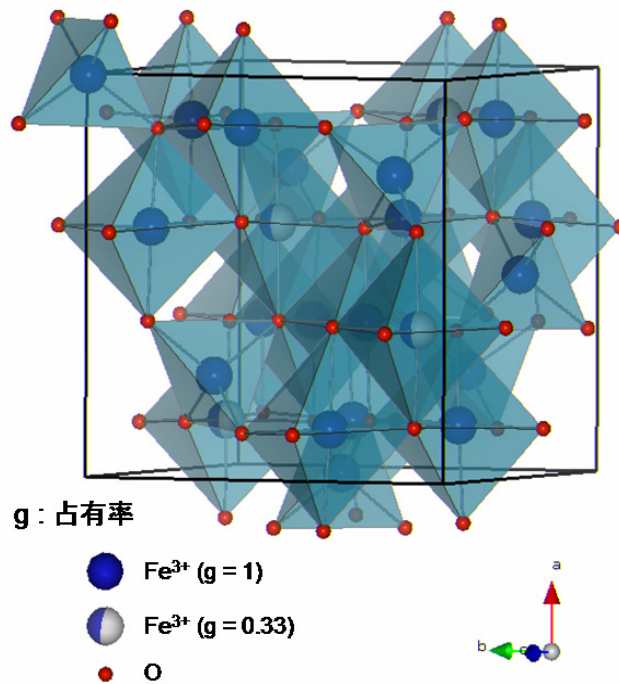


図 2.1 maghemite の結晶構造 (cubic)

実験に使用した maghemite ナノ粒子は粒子サイズの異なる 3 種類(粒径  $D = 5.1$  nm、 $6.5$  nm、 $12.8$  nm)のナノ粒子である。実験試料はスペインのザラゴザ大学の F. Palacio 教授および A. Millán 博士らから提供していただいたものである<sup>[20]</sup>。実験試料はルビジウム(Rb)と Fe(II)と Fe(III)と臭化物イオンを含んだ Poly(4-vinylpyridine) (PVP)薄膜の塩基処理によって合成され、粒径は鉄とピリジンの比を変えることで、調節された<sup>[20]</sup>。また、磁性ナノ粒子の周りは有機高分子である PVP でコーティングされている。そのため、圧力下においても粒子同士が直接接触することは考えにくい。図 2.2 に有機高分子 PVP の構造式を示す。図 2.3 に実験に使用した maghemite ナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)写真を示す。また、粒径分布のヒストグラムを図 2.4 に示す。このヒストグラムは TEM 写真を元に 200 個以上の粒子をカウントした結果得られたものである。図 2.3、2.4 より、maghemite ナノ粒子のそれぞれの粒径は  $5.1 \pm 0.5$  nm と  $12.8 \pm 3.2$  nm と求められた。サンプルはそれぞれ、 $200^\circ\text{C}$ ( $5.1$  nm)と  $250^\circ\text{C}$ ( $6.5$  nm、 $12.8$  nm)でアニールされている。 $5.1$  nm のナノ粒子で maghemite の含有量は 16.4 wt%、 $6.5$  nm のナノ粒子では 16.0 wt%、 $12.8$  nm のナノ粒子では 52.9 wt%である。

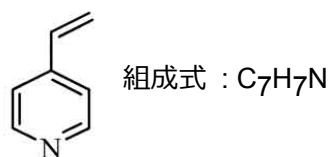


図 2.2 有機高分子 Poly(4-vinylpyridine)の構造式

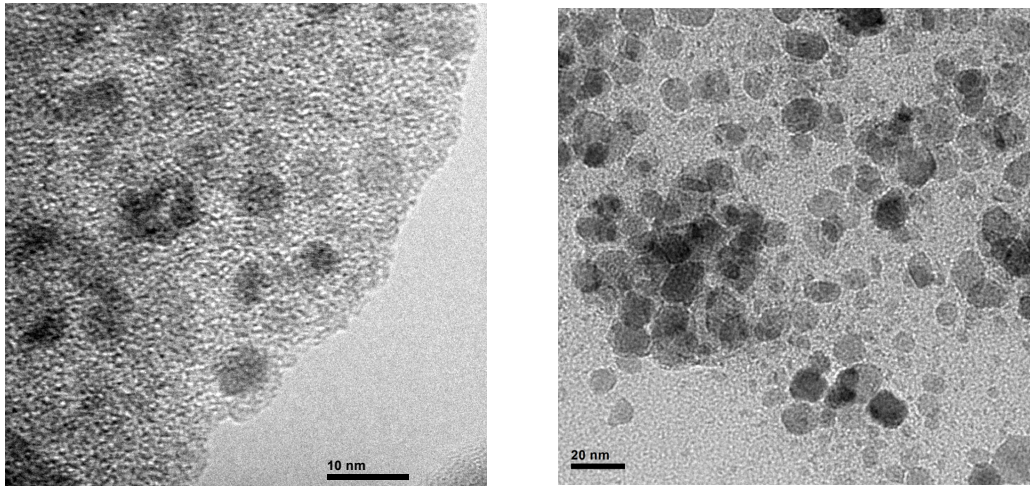


図 2.3 maghemite ナノ粒子の TEM 写真 (左:  $D = 5.1$  nm、右:  $D = 12.8$  nm)

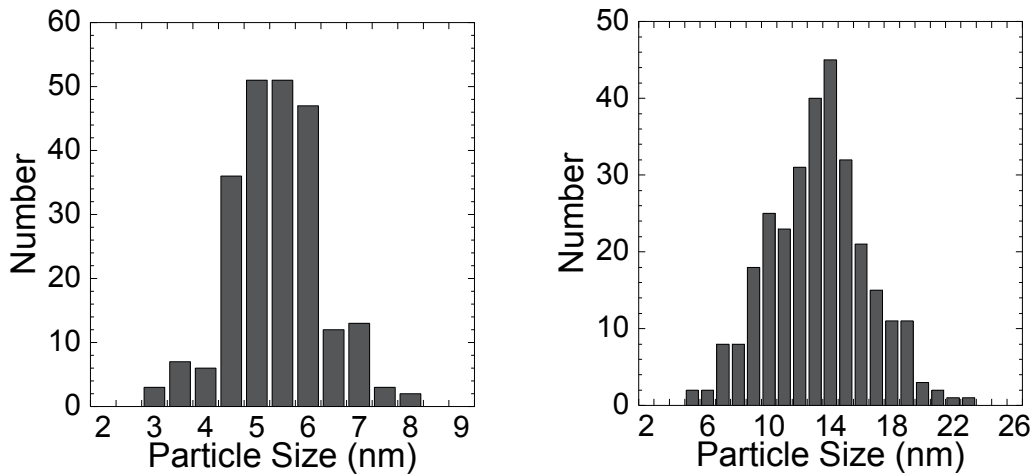


図 2.4 粒径分布のヒストグラム (左:  $D = 5.1$  nm、右:  $D = 12.8$  nm)

$D = 5.1$  nm と  $12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の  $P = 0$  kbar における X 線回折パターンとバルク体の maghemite の 2 種類 (tetragonal と cubic) のリートベルトシミュレーションの結果を図 2.5 に示す。リートベルトシミュレーションに用いた空間群と格子定数を表 2.2 に示す<sup>[46, 47]</sup>。

表 2.2 リートベルトシミュレーションに用いた maghemite の結晶系と空間群および格子定数<sup>[46, 47]</sup>

結晶系	cubic	tetragonal
空間群	$P4_332$	$P4_12_12$
格子定数	$a = b = c = 8.34 \text{ \AA}$	$a = b = 8.35 \text{ \AA}$ , $c = 25.04 \text{ \AA}$

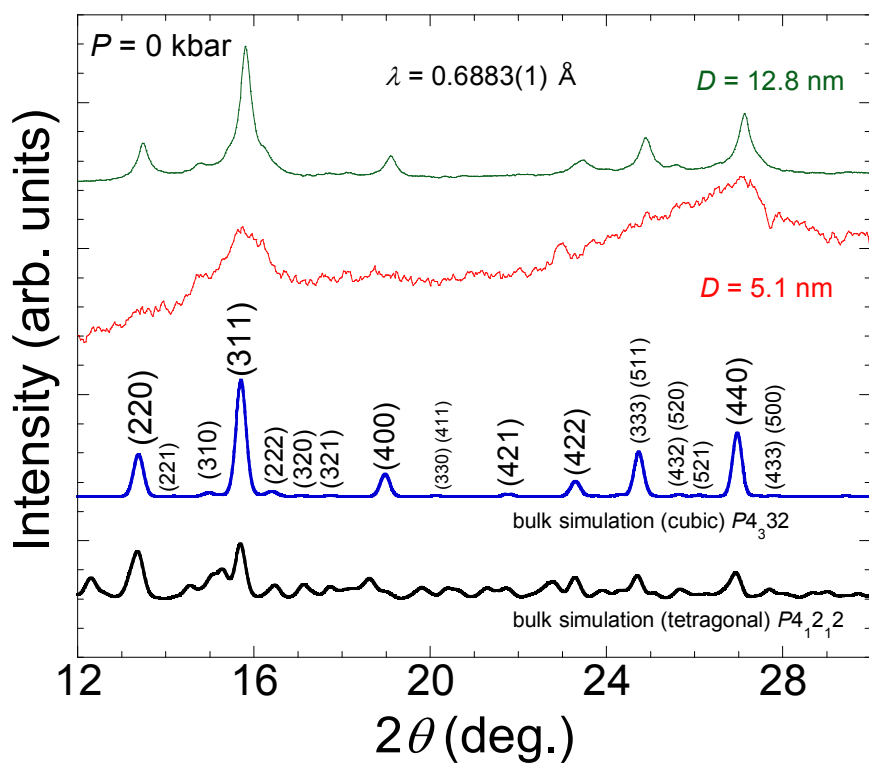


図 2.5 リートベルトシミュレーション結果と  $D = 5.1$  nm および  $12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の常圧力下 ( $P = 0$  kbar) における X 線回折パターン

図 2.5 より、 $D = 5.1$  nm,  $12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の回折パターンは、主な回折ピーク位置の角度、および相対強度も cubic の場合のリートベルトシミュレーション結果に酷似しているため、実験に使用した maghemite ナノ粒子の結晶構造は tetragonal ではなく、cubic であると考えられる。

## 2.1.2 FePt

FePt バルク合金そのものは古くから知られており、詳しく調べられている<sup>[50]</sup>。図 2.6 に FePt バルク合金の平衡状態図および結晶構造図を示す<sup>[51]</sup>。図中に示すように Pt の原子%が  $35 \leq x \leq 55$  から外れた合金組成の場合、規則相において立方超格子構造の  $L1_2$ -Fe<sub>3</sub>Pt と  $L1_2$ -FePt<sub>3</sub> が形成される。Pt の原子%が  $35 \leq x \leq 55$  の場合、FePt が形成され、その結晶構造は図 2.7 (a) に示すような Fe 原子と Pt 原子が不規則に配列した、面心立方構造(fcc)である  $A1$  型構造と、図 2.7 (b) に示すような Fe 原子と Pt 原子が規則的に配列した面心正方構造(fct)である  $L1_0$  型超格子構造の 2 種類が安定となる。 $L1_0$ -FePt の空間群は  $P4/mmm$  で、格子定数は  $a = 3.85 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.71 \text{ \AA}$  ( $ca = 0.964$ ) である<sup>[52]</sup>。格子定数  $c$  は  $a$  より短い。また、 $c$  軸に垂直に交わる(001)面は、Pt 原子が原子サイトを占有する層と Fe 原子が原子サイトを占有する層が  $c$  軸方向に交互に積層する規則構造を形成している。 $T_c$  は 750 K であり<sup>[50]</sup>、密度は  $15.1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  である。等原子組成 FePt の場合、 $L1_0$ -FePt から  $A1$ -FePt への相変態温度は  $1300^\circ\text{C}$  である。室温で  $A1$ -FePt は常磁性を示すが、 $L1_0$ -FePt は強磁性を示す。 $L1_0$ -FePt の  $c$  軸は磁化容易軸である。また、 $L1_0$ -FePt は非常に大きな結晶磁気異方性定数 ( $K_u = 6.6 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) を示す。参考までに表 2.3 に高い結晶磁気異方性定数を有する主な物質の磁気特性を示す<sup>[53]</sup>。この中でも  $L1_0$ -FePt は大きな結晶磁気異方性定数を持つ。

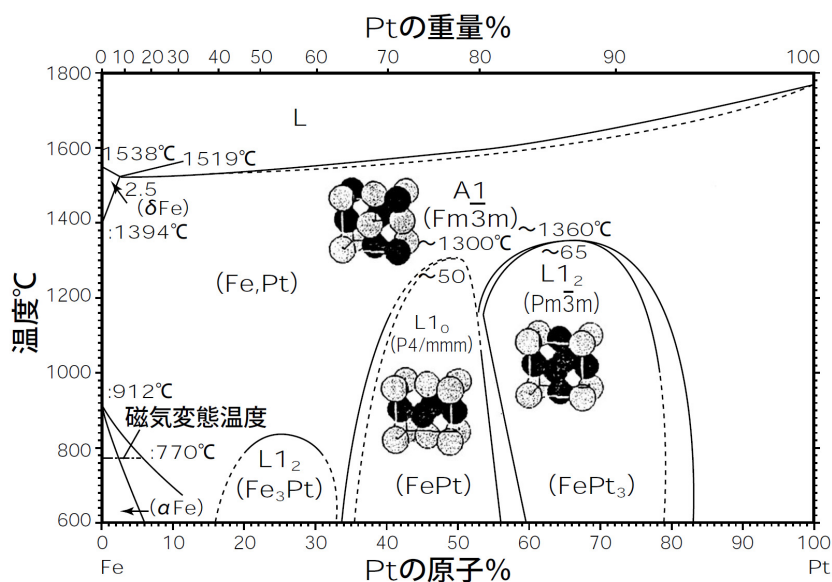


図 2.6 FePt バルク合金の平衡状態図および結晶構造図<sup>[51]</sup>

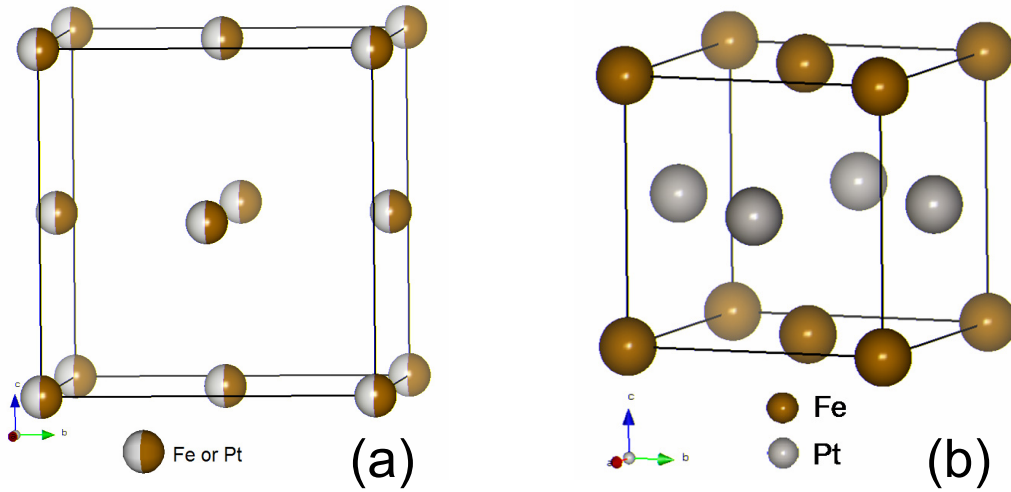


図 2.7 (a) A1-FePt と (b) L10-FePt の結晶構造

表 2.3 次世代高密度磁気記録媒体の材料候補として期待されている主な物質の磁気特性<sup>[53]</sup>

Material	結晶磁気異方性定数 $K_u (\times 10^7 \text{ erg/cm}^3)$	飽和磁化 $M_s (\text{emu/cm}^3)$	保磁力 $H_c (\text{kOe})$	Curie 温度 $T_c (\text{K})$
CoPtCr	0.2	298	6.9	-
Co	0.45	1400	3.2	1404
Co <sub>3</sub> Pt	2.0	1100	18	-
FePd ( $L_{10}$ )	1.8	1100	16.5	760
FePt ( $L_{10}$ )	6.6-10	1140	58	750
CoPt ( $L_{10}$ )	4.9	800	61.5	840
MnAl ( $L_{10}$ )	1.7	560	34.5	650
Fe <sub>14</sub> Nd <sub>2</sub> B	4.6	1270	36.5	585
SmCo <sub>5</sub>	11-20	910	120-200	1000

2000年にIBMのSunらが液相合成法によってFePtナノ粒子を作成する方法を報告<sup>[54]</sup>して以来、FePtナノ粒子は次世代高密度磁気記録媒体の材料候補として注目を集めている。Sunらが報告した液相合成法により合成されたFePtナノ粒子は、合成直後ではfcc構造(A1型構造)である。このままでは強磁性ではない。強磁性を示すfct構造(L10型構造)へ転移させるには、550°C以上で熱処理する必要がある。熱処理するとナノ粒子の凝集などが生じるため、分散性が悪くなるという問題点がある。近年これを解決するために、化学反応を300°Cの高温で行うことで、直接L10型構造のFePtナノ粒子を合成する技術が開発された<sup>[55]</sup>。L10-FePtには、fct構造の規則度 $s$ に粒径依存性があることが理論的<sup>[56, 57]</sup>、実験的<sup>[58, 59]</sup>に報告されている。図2.8(左)にTakahashiらが報告した薄膜のL10-FePtにおける $s^2$ の粒径依存性を示す<sup>[58]</sup>。ここで $s^2$ は、厚さが3nm以上の薄膜では、XRDパターンの(001)と(002)の回折ピークの積分強度の比から評価された。厚さが2nm未満の薄膜では、SAED(制限視野電子回折)パターンの積分強度から決定された。SAEDパターンから $s^2$ を評価する際に用いられた式を式(2.5)に示す。

$$s^2 = \frac{\{I_{(110)}/I_{(111)}\}_{\text{measured}}}{\{I_{(110)}/I_{(111)}\}_{s=1}} \quad (2.5)$$

ここで、 $I_{(hkl)}$ は $(hkl)$ 回折リングの積分強度である。薄膜の  $L1_0$ -FePt において、約 4 nm が臨界サイズであり、それ以下では  $s^2$  が 0 になる<sup>[58]</sup>。図 2.8 (右)に Miyazaki らが報告した合成時に熱処理された  $L1_0$ -FePt ナノ粒子における  $s$  の粒径依存性を示す。ここで  $s$  は、電子回折実験から得られた(110)と(220)の回折強度の比である  $I_{(110)}/I_{(220)}$ から決定された。 $L1_0$ -FePt ナノ粒子では、約 3 nm 以下で影響が出始め約 2 nm が臨界サイズである<sup>[59]</sup>。

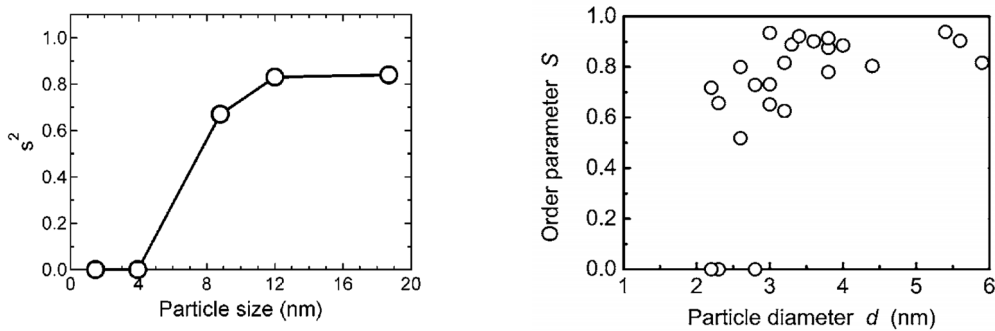


図 2.8 (左)  $L1_0$ -FePt (薄膜)<sup>[58]</sup>と(右)  $L1_0$ -FePt (ナノ粒子)<sup>[59]</sup>における規則度  $s$  の粒径依存性

実験に使用した FePt ナノ粒子は、 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の直接合成法<sup>[55]</sup>をさらに展開し、有機高分子である PVP (poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone))の存在下で、600 K 以下の温度で直接合成により得られた、粒子サイズの異なる 3 種類のナノ粒子である<sup>[60]</sup>。実験試料は東京工業大学の北本准教授、岩本博士 (現 山口東京理科大学)らから提供していただいたものである。実験試料はポリオール法によって、Fe(III) acetylacetonate と Pt(II) acetylacetonate と Tetraethylene glycol の混合溶液を 300°C以下で数時間、還流して合成され、粒径は合成時の反応温度を変えることで調節された<sup>[60]</sup>。Fe と Pt の原子%は、ほぼ半々である。ナノ粒子の周りは有機高分子の PVP でコーティングされているため、圧力下においても粒子同士が直接接触することは考えにくい。図 2.9 に有機高分子 PVP の構造式を示す。平均粒径  $D_{av}$  は TEM 写真から  $2.0 \pm 0.6$  nm、 $2.6 \pm 0.8$  nm、6.0 nm と見積もられた<sup>[60]</sup>。また、実験に使用した FePt 磁性ナノ粒子の粒径は XRD より、後述する Scherrer の式を用いて算出した粒径  $D_{XRD}$  と TEM より見積もられた粒径  $D_{TEM}$  はほぼ同じである<sup>[21]</sup>。図 2.10 (左)に実験に使用した、 $D = 2.0$  nm の FePt 磁性ナノ粒子の TEM 写真を示す。図 2.10 (右)に粒径分布のヒストグラムを示す。図 2.10 (右)中の  $D_{av}$  は平均粒径、 $\sigma$  は標準偏差を表す。熱重量測定より見積もられた、各粒子サイズにおける FePt ナノ粒子と PVP の重量比を表 2.5 に示す。

図 2.11 に  $D = 2.0, 2.6, 6.0$  nm の FePt ナノ粒子の  $P = 0$  kbar における X 線回折パターンとバルク体の FePt の 2 種類( $L1_0$ 型構造と  $A1$ 型構造)のリートベルトシミュレーションの結果を示す。リートベルトシミュレーションに用いた空間群と格子定数を表 2.4 に示す<sup>[52]</sup>。

表 2.4 リートベルトシミュレーションに用いた  
 $L1_0$ -FePt と  $A1$ -FePt の結晶系と空間群および格子定数<sup>[52]</sup>

	$L1_0$ -FePt	$A1$ -FePt
結晶系	tetragonal	cubic
空間群	$P4/mmm$	$Fm-3m$
格子定数	$a = b = 3.85 \text{ \AA}, c = 3.71 \text{ \AA}, da = 0.964$	$a = b = c = 3.82 \text{ \AA}$

図 2.11 のシミュレーション結果からわかるように、 $L1_0$ -FePt では  $2\theta = 10^\circ$  および  $15^\circ$  付近に  $L1_0$  型構造に基づく超格子反射(001)と(110)に対応する回折ピークが観測される。 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子では  $10^\circ$  および  $15^\circ$  付近に小さいながらも、わずかに回折ピークが確認できる。また、 $D = 2.6, 6.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子では、 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子よりもはっきりと、超格子反射による回折ピークが確認できる。図 2.12 に実験に用いた FePt ナノ粒子の規則度  $S$  の粒径依存性を示す。規則度  $S$  は(001)回折ピークと(111)回折ピークの面積比から、以下に示す式(2.6)を用いて算出した。

$$S = \frac{(A_{(001)}/A_{(111)})_{\text{experimental data}}}{(A_{(001)}/A_{(111)})_{\text{bulk simulation}}} \quad (2.6)$$

これより、 $D = 6.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子では  $L1_0$  型構造の規則度  $S$  は 0.48、 $D = 2.6 \text{ nm}$  では  $S = 0.28$ 、 $D = 2.0 \text{ nm}$  では  $S = 0.09$  であった。

この FePt ナノ粒子は、保磁力  $H_c$  の粒径依存性において特異な振る舞いを示すことが報告されている<sup>[60]</sup>。図 2.13 に  $T = 10 \text{ K}$  と  $300 \text{ K}$  における  $H_c$  の粒径依存性を示す。一般的に  $H_c$  はある臨界粒径以下では、粒径の減少とともに減少する。図 2.13 で、 $T = 300 \text{ K}$  における  $H_c$  は粒径の減少とともに減少しているが、 $T = 10 \text{ K}$  における  $H_c$  は  $3.6 \text{ nm}$  付近で極小値を取った後、増加している。これは  $T = 300 \text{ K}$  での  $H_c$  の粒径依存性で見られる振る舞いとは異なっている。

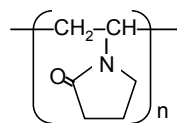


図 2.9 有機高分子 PVP (poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone))の構造式

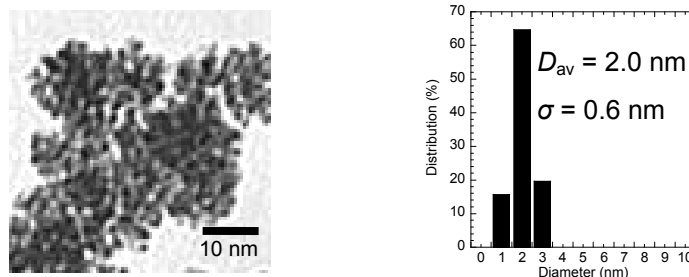


図 2.10 粒径  $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子の(左) TEM 写真および(右) 粒径分布のヒストグラム ( $D_{\text{av}}$ : 平均粒径、 $\sigma$ : 標準偏差)

表 2.5  $D=2.0$ 、 $2.6$  nm のナノ粒子における FePt と PVP の割合 (重量比)

$D$ (nm)	FePt (%)	PVP (%)
2.0	90.0	10.0
2.6	92.7	7.3

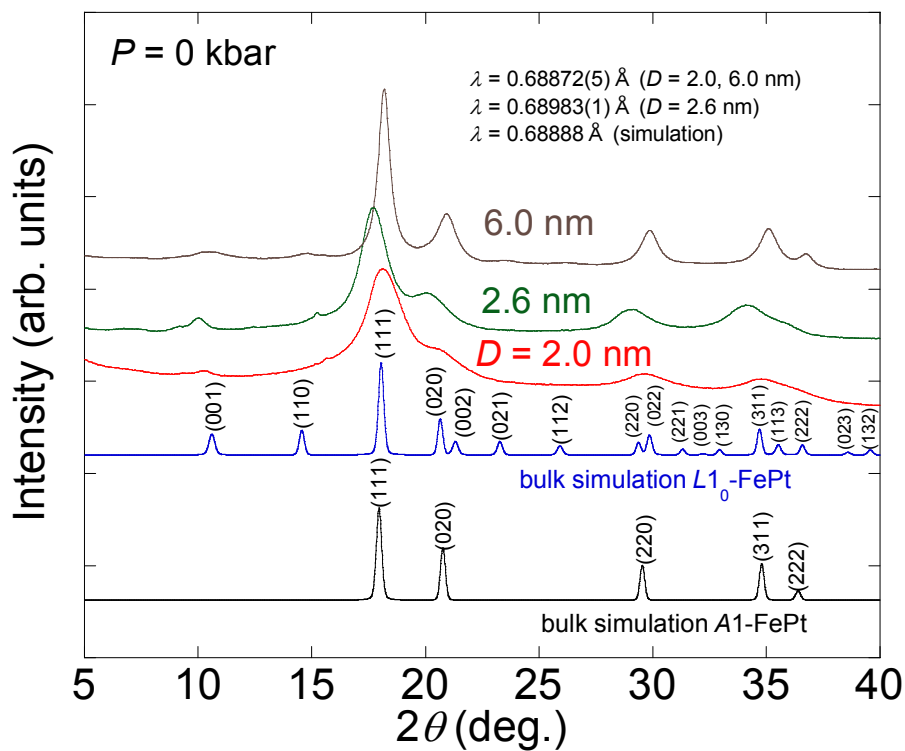


図 2.11 リートベルトシミュレーション結果と  $D=2.0$ 、 $2.6$ 、 $6.0$  nm の FePt ナノ粒子の常圧力下( $P=0$  kbar)における X 線回折パターン

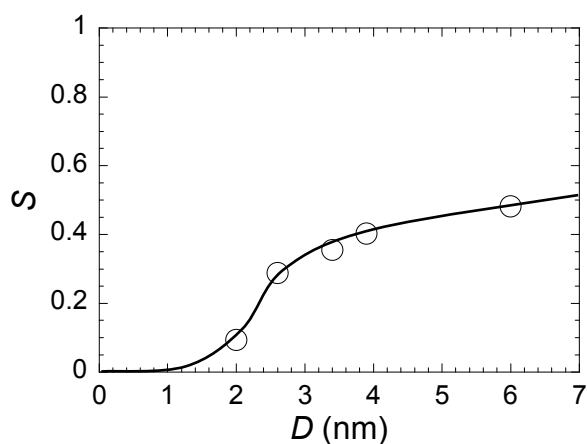


図 2.12 実験に用いた FePt ナノ粒子の規則度  $S$  の粒径依存性



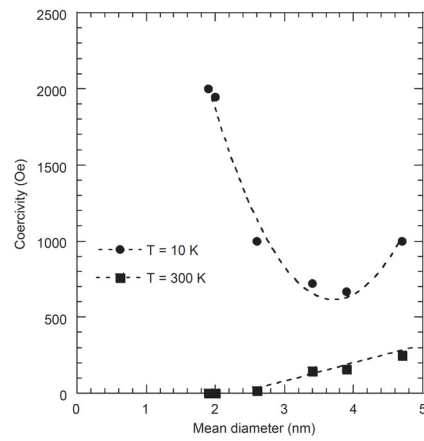


図 2.13  $T = 10 \text{ K}$  と  $300 \text{ K}$  における保磁力  $H_c$  の粒径依存性<sup>[60]</sup>

### 2.1.3 FeO(OH)·*n*H<sub>2</sub>O (ferrihydrite)

FeO(OH)·*n*H<sub>2</sub>O は ferrihydrite と呼ばれ、非晶質ないし低結晶性の鉄の酸化・水酸化物である。土壌の中などいたる所で見つけることが出来る。人の生体内にも多く存在し、細胞内で鉄を貯蔵する役目を持つ。また、非常に多くの構造欠陥を持っている。元々、ナノ粒子としてのみ存在し、バルク体は存在しない。XRD パターンは、ナノ粒子に特徴的なブロードな回折ピークを示す。XRD の回折ピークの数から、2本の回折ピークを示す 2-line ferrihydrite と 6本の回折ピークを示す 6-line ferrihydrite の2種類に分けることが出来る。図 2.14 に 2-line ferrihydrite と 6-line ferrihydrite の XRD パターンを示す<sup>[61]</sup>。この違いは結晶性の違いであり、2-line ferrihydrite は最も結晶性が低い状態である。また、6-line ferrihydrite は最も結晶性が高い状態である。2-line ferrihydrite と 6-line ferrihydrite では粒子サイズも異なり、2-line ferrihydrite では 2~4 nm 程度の大きさである。また、6-line ferrihydrite では 5~6 nm 程度の大きさである<sup>[62]</sup>。結晶構造は、XRD により決定された基本的な構造モデルによると、ferrihydrite は単相ではなく 2つの相を持つ多相構造であることが Drits らによって提案されている<sup>[61]</sup>。1つは、欠陥がない相(defect-free (f) phase)であり、もう1つは、欠陥を含んだ相(defective (d) phase)である。結晶系は三方晶(trigonal)で、空間群は f-phase が *P31c* で d-phase が *P3* である。図 2.15 に中性子回折実験から得られた ferrihydrite の 2つの相(defect-free phase, defective phase)の層構造を示す<sup>[63]</sup>。defect-free phase は図 2.15 (a)に示すような ACABA という層構造を持つ。defective phase は図 2.15 (b)に示すような ABA または ACA という層構造を持つ。ferrihydrite は、これらの層がランダムに配列していると報告されている<sup>[63]</sup>。また、最近 F. M. Michel らによって ferrihydrite の新しい結晶構造のモデルも提案されている<sup>[64]</sup>。これは図 2.16 に示すように中心の FeO<sub>4</sub> 四面体を 12 個の FeO<sub>6</sub> 八面体を取り囲むモデルである。しかしながら、このモデルに関しては、不適當であるという報告もある<sup>[65-67]</sup>。このように、いくつかの結晶構造のモデルが提案されてはいるが、非晶質ないし低結晶性で、結晶粒子サイズもナノサイズである ferrihydrite の正確な結晶構造の同定については未だ至っていないのが現状である。ferrihydrite の化学式は 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O や Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O など<sup>[68-70]</sup>いくつか提案されているが、提案されているものは全て FeO(OH)·*n*H<sub>2</sub>O という式で表現できる。化学式が不確定なのは ferrihydrite が多相構造であることと、含水率が可変するためである。磁性は反強磁性である。2-line ferrihydrite の Néel 温度(*T<sub>N</sub>*)は中性子散乱実験の結果、~350 K であると報告がある<sup>[71]</sup>。また、磁化曲線の解析より *T<sub>N</sub>* = 478 (±8) K という報告もある<sup>[72]</sup>。6-line ferrihydrite の *T<sub>N</sub>* は中性子回折実験の結果、約 330 K であると報告がある<sup>[63]</sup>。また、ferrihydrite は室温で超常磁性を示す。ブロッキング温度(*T<sub>B</sub>*)は、様々な ferrihydrite で調べられており、25 K から 115 K の間である<sup>[48]</sup>。

実験試料には、ジウレアシル(di-ureasil)有機-無機ハイブリッド中に存在する 6-line ferrihydrite を使用した。図 2.17 に実験試料の 6-line ferrihydrite の TEM 写真を示す。図 2.18 に粒径分布のヒストグラムを示す。図 2.18 中の  $\langle d \rangle$  は粒径、 $s$  は偏差を表す。粒子サイズは TEM 写真から  $4.7 \pm 0.2$  nm と見積もられた。実験試料はポルトガルのアベイロ大学の V. S. Amaral 教授および N. J. O. Silva 博士から提供していただいたものである [73]。

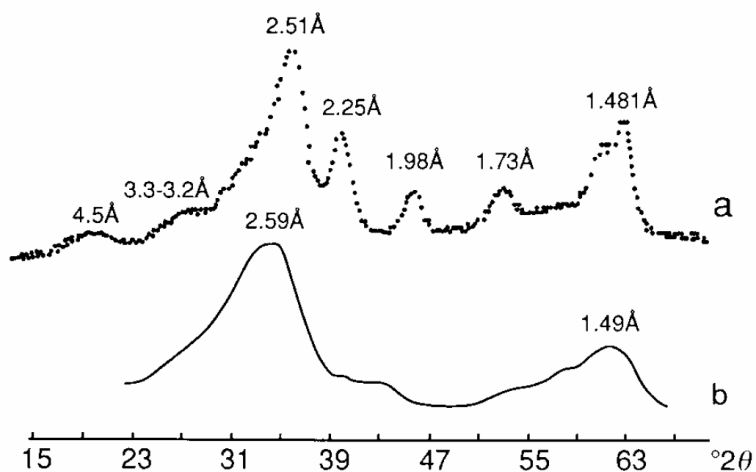


図 2.14 (a) 6-line ferrihydrite と (b) 2-line ferrihydrite の XRD パターン [61]

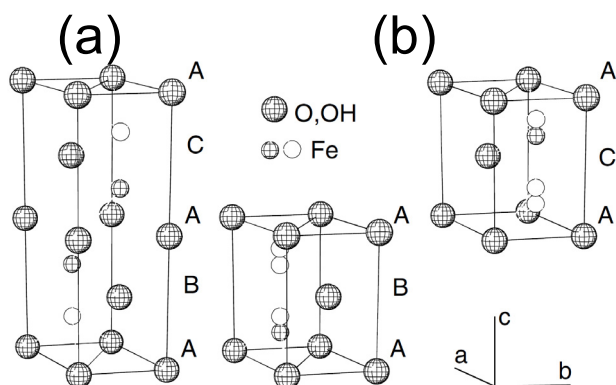


図 2.15 ferrihydrite の 2 つの相の層構造 [63]

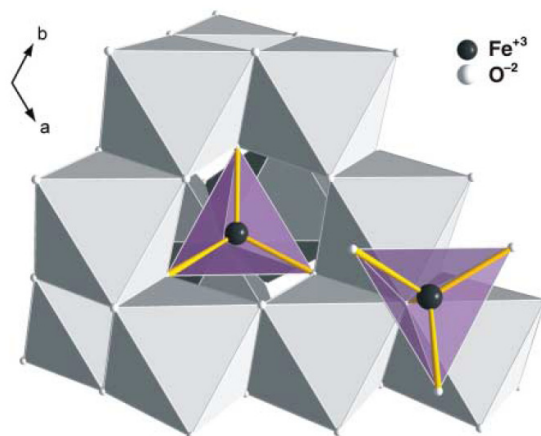


図 2.16 ferrihydrite の新しい結晶構造のモデル<sup>[64]</sup>

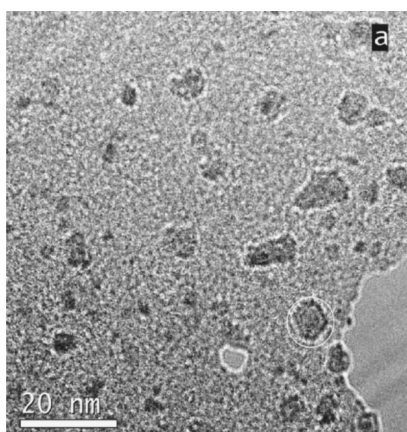


図 2.17 6-line ferrihydrite の TEM 写真<sup>[73]</sup>

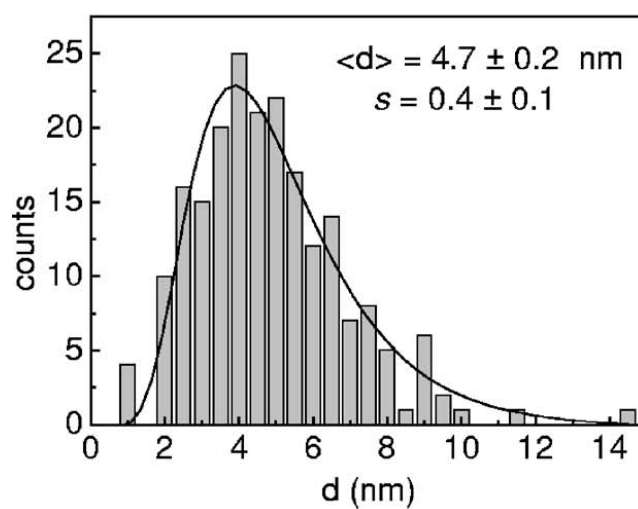


図 2.18 粒径分布のヒストグラム ( $\langle d \rangle$ : 粒径、 $s$ : 偏差)<sup>[73]</sup>

## 2.2 実験装置

### 2.2.1 高圧力発生装置

高圧力発生装置について述べる前に、3種類(静水圧力、一軸圧力、一軸圧縮)の加圧法の違いについて簡単に述べる。静水圧加圧とは等方的な圧力を印加する方法で、試料の1点に加わる力はx軸、y軸、z軸方向でそれぞれ等しい加圧法である。一軸加圧とは非等方的な圧力で、試料の特定の1つの軸のみに圧力を加える加圧法であり、加圧軸に垂直な方向には膨張を許す。一軸圧縮も、特定の1つの軸のみに非等方的な圧力を加える加圧法ではあるが、例えば、試料の周りをエポキシ樹脂などで固化させたような状態になっており、横方向の膨らみが押さえられる。このような加圧法が一軸圧縮である。以下に高圧力発生装置について述べる。

#### a. 磁気測定用 Cu-Be 製ピストンシリンダー型クランプセル<sup>[43]</sup>

磁気測定に用いた Cu-Be 製ピストンシリンダー型クランプセルの外観および内部構造図を図 2.19 に示す。中央に位置するテフロンセルの中に実験試料と圧力媒体(Apiezon-J Oil)と圧力検定用試料として Sn を封入する。テフロンセルの上下をジルコニアピストンで挟み、図 2.20 に示す専用の加圧装置を使い、上下の加圧ねじを締めることで荷重を印加する。液体ヘリウム温度での圧力値は、テフロンセル中の Sn の超伝導転移温度の圧力依存性<sup>[44]</sup>を基に以下の式(2.7)から算出した。

$$P(\text{kbar}) = \left| \frac{1.013 \times (T_c - T'_c)}{\Delta T} \right| \quad (2.7)$$

ここで、 $T_c$  は常圧下での超伝導転移温度、 $T'_c$  は圧力印加後の超伝導転移温度、 $\Delta T$  は 1 katm 毎の転移温度の変化量を示す。Sn の場合、 $T_c = 3.72 \text{ K}$ 、 $\Delta T = -0.0495 \text{ K / katm}$  である。図 2.21 に、実験に使用した Cu-Be 製ピストンシリンダー型クランプセルにおける荷重と圧力値の関係のグラフを示す。荷重と圧力値はほぼ線形的な関係を示す。これより、荷重の値からおおよその圧力値を見積もることが可能となる。最大印加圧力は約 16 kbar である。

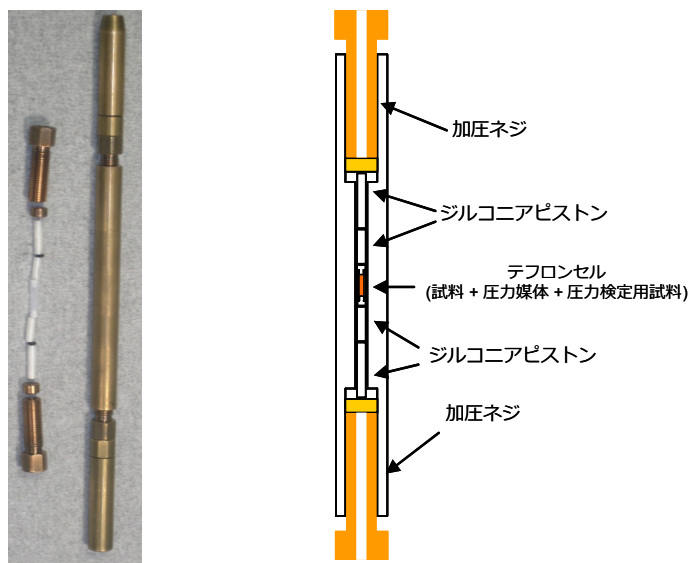


図 2.19 Cu-Be 製ピストンシリンダー型クランプセルの外観および内部構造図



図 2.20 ピストンシリンダー型クランプセル専用加圧装置

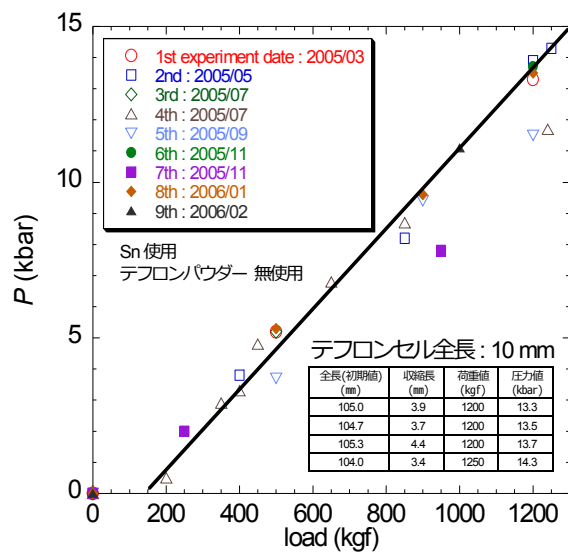


図 2.21 荷重と圧力値(液体ヘリウム温度)の関係

## b. XRD 用 CuBe 製ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

XRD 測定に使用した CuBe 製ダイヤモンドアンビルセル(DAC)の外観を図 2.22 に示す。使用したダイヤモンドアンビルのキュレットサイズは  $0.8\phi$ 、サンプルホールは  $0.4\phi \times 0.3t$  である。圧力媒体は FC77 を使用し、圧力値はルビー蛍光法<sup>[45]</sup>により算出した。以下にルビー蛍光法について簡単に述べる。

図 2.23 にルビー蛍光の原理図を示す。ルビーに励起光としてレーザー光を照射すると、基底状態にあった価電子が図 2.23 中の(a)で示す高い軌道へと励起される。その後、基底状態に戻る際に吸収したエネルギーを放出するが、図 2.23 中の(b)で示す別の軌道に一度入るため、エネルギーの一部が格子振動などで失われる。そして、図 2.23 中の(b)で示す軌道のエネルギー準位に相当するエネルギーを放出して基底状態に戻る。放出されるエネルギーは図 2.23 中の  $E_2$  と  $E_1$  の差に等しく、式(2.8)を満たす光が放射される。

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc / \lambda \quad (2.8)$$

ここで  $h$  はプランク定数、 $\nu$  は光の振動数、 $c$  は光速、 $\lambda$  は波長である。この放射される光の波長( $\lambda = 694.3 \text{ nm}$ )が赤い色に相当する。この赤色の光がルビー蛍光である。図 2.23 における(b)の準位はエネルギー的に非常に近い 2 つの準位によって構成されているため、測定では、690 nm 付近に 2 つのスペクトル  $R_1$ 、 $R_2$  が観測される。図 2.24 にルビー蛍光の測定結果例を示す。赤のプロットが常圧時、青のプロットが 2.7 GPa の圧力下の測定結果である。圧力を印加すると、 $R_1$  および  $R_2$  蛍光線の波長がシフトする。そのシフト量から、圧力値を計算することができる<sup>[74]</sup>。一般的に  $P = 10 \text{ GPa}$  以下の圧力領域の場合、以下の式(2.9)を使い、圧力値を計算することができる。

$$P(\text{GPa}) = 2.74 \times \Delta\lambda (\text{nm}) \quad (2.9)$$

ここで、 $\Delta\lambda$  は  $R_1$  蛍光線の波長シフト量である。なお、この式が適用できる圧力領域は  $P = 19.5 \text{ GPa}$  以下である<sup>[45]</sup>。

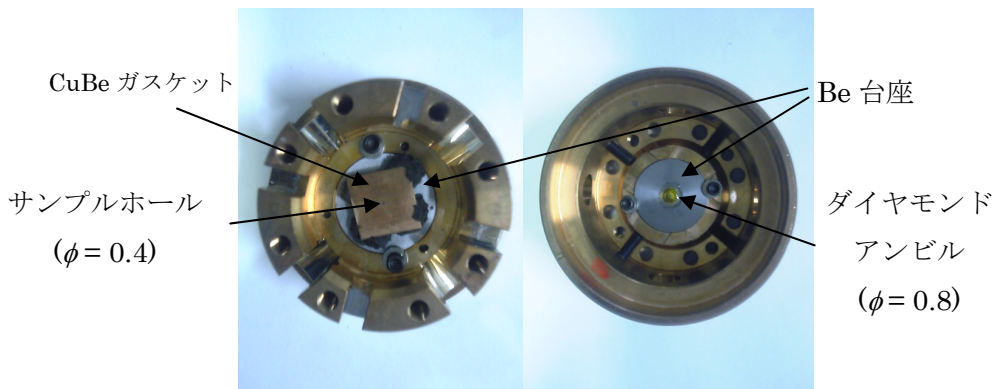


図 2.22 CuBe 製ダイヤモンドアンビルセル(DAC)の外観図

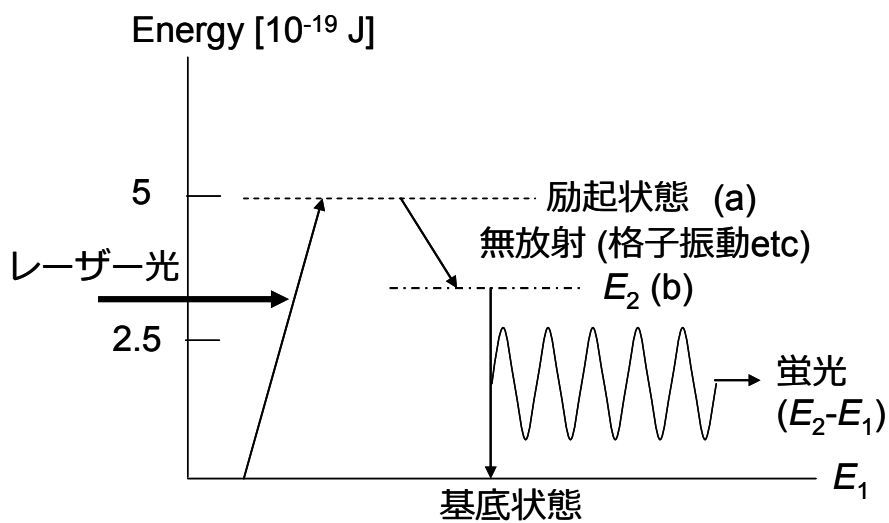


図 2.23 ルビー蛍光の原理

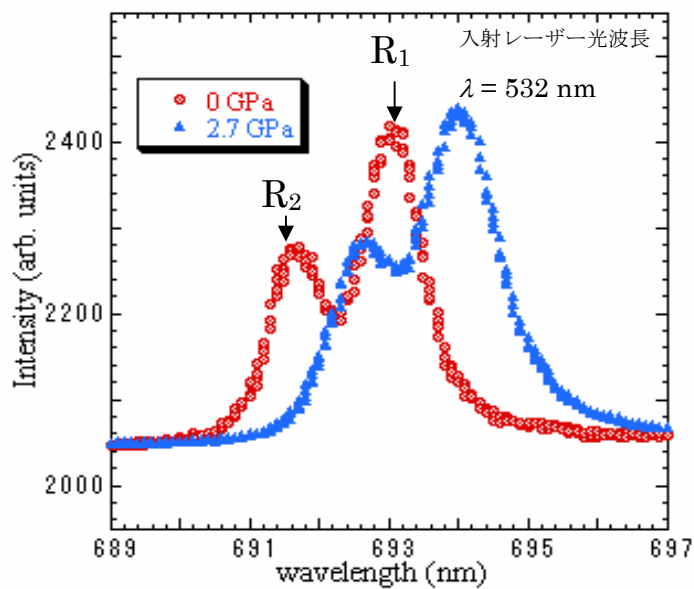


図 2.24 ルビー蛍光の測定結果例



## 2.2.2 磁気測定装置 (SQUID 磁束計 MPMS)

ここでは、SQUID および SQUID を用いた磁場、磁化測定、SQUID 磁束計 MPMS について述べた後、交流磁化率および高圧力下交流磁化率測定について述べる。

### SQUID および SQUID を用いた磁場、磁化測定<sup>[75]</sup>

SQUID は超伝導量子干渉素子(Superconducting QUantum Interference Devices)の略であり、その名が示すように超伝導の量子性を利用した素子であり、超伝導リングを 1 つ又は 2 つのジョセフソン接合に結合したものである。SQUID は入力端子および出力間を単純化すれば、図 2.25 に示すようなフローティング入力型の電流/電圧( $I/V$ )変換器とみなすことができる。この  $I/V$ 変換器の増幅度は通常 $(1\sim 100)\times 10^5$  V/A、入力電流換算ノイズは $(0.5\sim 10)$  pA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ である。入力最大値は約  $100 \mu\text{A}_{\text{p-p}}$  であり、有効帯域幅は  $d_c \sim (10\sim 100)$  kHz である。これらの値は半導体デバイスを使った、電流測定器と比較しても際立って優れた値とは言えない。SQUID の最大の特徴は、入力端子がフローティングであり、入力インピーダンスが純粋にインダクティブであること、つまり入力端子間は超伝導線でもできた小さなコイル(自己インダクタンス  $L_{\text{in}} \sim 2\mu\text{H}$ )でつながれており、抵抗分はゼロである点にある。SQUID の雑音特性を表す指標として、エネルギー分解能が用いられることが多い。これは入力電流換算ノイズ  $I_N$  が入力コイルに流れるときの単位周波数当たりの磁気エネルギー、 $\varepsilon = L_{\text{in}} I_N^2 / 2\Delta f$  の意味であり、各値を代入すると、 $\varepsilon \approx (0.1\sim 100)\times 10^{-30}$  J $s = (10^3\sim 10^6)h$  というきわめて小さな値となる。ここで、 $h$  はプランク定数である。

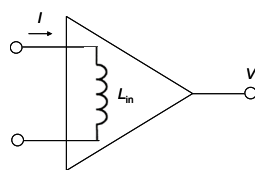


図 2.25 SQUID の等価回路 ( $V = G(I - I_{\text{offset}})$ 、 $G = 10^5\sim 10^7$  V/A、 $L_{\text{in}} \approx 2\mu\text{H}$ 、 $R_{\text{in}} = 0$ )

SQUID は電流に変換できる物理量であれば、適当な工夫によって測定可能であり、電流計や電圧計としての応用もされている。中でも、SQUID は本来磁気(磁束)センサーであるため、磁場に対して非常に高い感度を持っている。図 2.26 のような超伝導の閉回路を考える。この閉回路に磁場を加えるなどの磁場変化があるとき閉回路には、式(2.10)で示すような閉回路を貫く外部磁束  $\Phi_{\text{ext}}$  の時間変化に等しい誘導起電力  $V$  が働く。

$$V = -\frac{d\Phi_{\text{ext}}}{dt} \quad (2.10)$$

ここで閉回路の自己インダクタンスを  $L$ 、抵抗を  $R$  とすると、この誘導起電力によって、式(2.11)を満たす電流  $I$  が流れる。

$$V = L \frac{dI}{dt} + RI \quad (2.11)$$

超伝導体の場合  $R = 0$  なので、式(2.10)、(2.11)より

$$L \frac{dI}{dt} + \frac{d\Phi_{\text{ext}}}{dt} = 0 \quad (2.12)$$

と表せる。つまり、

$$LI + \Phi_{\text{ext}} = \text{一定} \quad (2.13)$$

である。 $LI$  は電流が閉回路に対してつくる磁束であるから、これは超伝導閉回路を貫く全磁束は時間的に一定に保たれることを意味し、抵抗がゼロであるために、この電流が減衰せずに流れ続ける。

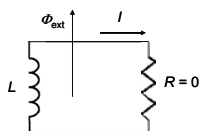


図 2.26 超伝導閉回路

ここで、図 2.27 に示すように、超伝導線で作ったコイルを SQUID 入力端子につなぎ、超伝導閉回路をつくる。コイル部分に磁場の変動があると、超伝導閉回路には全磁束を保存するように遮蔽電流  $I$  が流れる。その結果、磁場の変動は SQUID 入力電流に変換される。この変換係数を計算するために、コイルを貫く外部磁束の変化分を  $\delta\Phi$ 、SQUID の入力端子間のインダクタンスを  $L_{\text{in}}$ 、コイルのインダクタンスを  $L_p$  とし、これを結ぶリード線の寄生インダクタンスを無視すると、

$$\delta\Phi + L_{\text{in}} \delta I + L_p \delta I = 0 \quad (2.14)$$

であり、したがって

$$\delta I = -\frac{\delta\Phi}{L_{\text{in}} + L_p} \quad (2.15)$$

ここで、表 2.6 に示す SQUID の特性の典型値の値を用いると、磁場感度として  $(0.5 \sim 10) \times 10^{-15} \text{ T}$  を得る。この値は地磁気(約  $0.5 \times 10^{-4} \text{ T}$ )の実に  $10^{10}$  分の 1 の大きさであり、超伝導を利用しない他の磁束計と比べて桁違いに高い感度である。

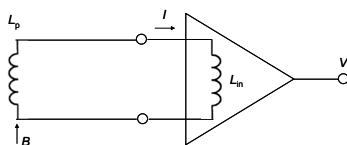


図 2.27 SQUID と超伝導線コイルを組み合わせた超伝導閉回路

表 2.6 SQUID の特性の典型値

入力インピーダンス:	2 $\mu$ H
電流感度:	(10~100) $\times 10^5$ V/A
ノイズ(入力電流換算):	(0.5~10) pA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ for $f > 1 \sim 0.1$ Hz $f < 1 \sim 0.1$ Hz では $1/f$ ノイズ
許容最大入力:	100 $\mu$ A <sub>p-p</sub>
有広帯域幅:	dc~(10~100) kHz
最大スルーレート:	10 mA/s

SQUID を用いた磁化測定について述べる。図 2.27 で、外部磁場を一定に保ったままコイルに磁性体を近づけると、その磁化に応じた磁束変化がコイルに生じ、上述したのと同様に遮蔽電流が入力回路に誘導される。このようにして、微弱な磁化あるいは磁化率が測定できる。一定外部磁場を  $H_0$  としたとき、磁化率  $\chi$  の試料がコイルの中に入ることによって生じる外部磁束の変化  $\delta\Phi$  は以下の式(2.16)で表される。

$$\delta\Phi \approx \frac{\mu_0 \chi V N H_0}{D} \quad (2.16)$$

ここで、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $V$  は試料の体積、 $N$  はコイルの巻き数であり、コイルの長さはその直径  $D$  に比べて短く、試料はコイルに比べて小さな球あるいは立方体であると仮定している。たとえば、直径 1 cm の 8 回巻きコイル(自己インダクタンス 2  $\mu$ H)を用いた場合、表 2.6 のパラメータを使うと磁気モーメント( $\mu_0 \chi H_0 V$ )の感度として  $4 \times 10^{-20}$  Wb  $\cdot$  m を得る。また、外部磁場を 0.01 T とすると、わずか  $V = 1$  mm<sup>3</sup> の試料を使って  $\chi = 3 \times 10^{-10}$  emu/cm<sup>3</sup> の感度で体積磁化率を測定できることとなる。

ここまで、SQUID をブラックボックスとして表面上の機能や性能について述べてきた。次に、これらの機能や性能がどのようにして実現されているか、動作原理について述べる。SQUID は超伝導体のジョセフソン効果を応用した素子である。ジョセフソン効果とは図 2.28 に示すように、二つの超伝導体を酸化膜などの極めて薄い絶縁物を介して接触させると、量子力学的なトンネル効果によって二つの超伝導体間に電圧差がない場合にも電流が流れる現象を指す。ジョセフソン効果を示すトンネル接合をジョセフソン接合と呼ぶ。現在実用化されている SQUID は大きく rf-SQUID と dc-SQUID とに分類される。rf-SQUID は超伝導リングを 1 つのジョセフソン接合で結合したものであり、dc-SQUID は超伝導リングを 2 つのジョセフソン接合で結合したものである。それぞれ rf 帯、dc 帯の信号を扱う SQUID であるような印象を与える名前であるが、これはバイアス方式の違いに由来した命名であり、扱う信号の周波数とは無関係である。本研究で使用した SQUID 磁束計 MPMS は rf-SQUID を使用している。以下に rf-SQUID の動作原理について述べる。

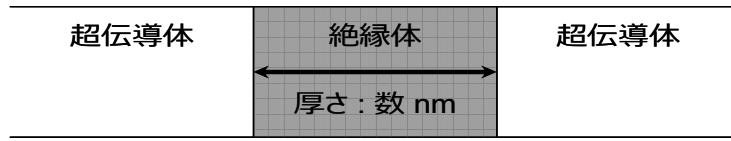


図 2.28 ジョセフソン接合

rf-SQUID<sup>[75, 76]</sup>

rf-SQUID は図 2.29 に示すように超伝導リングを 1つのジョセフソン接合に結合させたものであり、高周波(ラジオ周波数: Radio Frequency)信号を印加して磁束量子状態に対応したインダクタンスの変化を検出する。この SQUID は dc-SQUID よりも構造が簡単であるため、1970 年代初頭から実用化されている。図 2.29 中の超伝導リングの内部磁束  $\Phi$  とジョセフソン接合部の位相差  $\theta$  の関係は式(2.17)で表される。

$$\theta = 2\pi \left( \frac{\Phi}{\Phi_0} + n \right) \quad (2.17)$$

ここで、 $n$  は整数、 $\Phi_0$  は磁束量子である。磁束量子について簡単に述べる。超伝導体において閉ループ中の全磁束は連続的な値を取ることができず、ある最小単位( $h/2e$ )で量子化される、磁束の量子化という現象が起こる。 $h$  はプランク定数、 $e$  は素電荷である。この最小単位が  $\Phi_0$  で表され、磁束量子と呼ばれている。その大きさは  $2.0678 \times 10^{-15} \text{ Wb}$  である。式(2.13)で超伝導閉回路を貫く磁束は時間的に一定に保たれると述べたが、その磁束は  $\Phi_0$  の整数倍しか許されない。

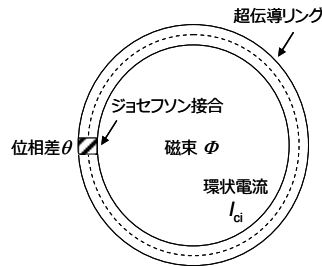


図 2.29 rf-SQUID のイメージ図

図 2.29 で外部磁束  $\Phi_{EX}$  が rf-SQUID に加えられたとき、超伝導リング中の磁束  $\Phi$  は、リングのインダクタンスを  $L$ 、環状電流を  $I_{ci}$  とすると式(2.18)で表される。

$$\Phi = \Phi_{EX} + LI_{ci} \quad (2.18)$$

ここで環状電流  $I_{ci}$  は、ジョセフソン接合部の臨界電流を  $I_{10}$  とすると式(2.19)で表される。

$$I_{ci} = -I_{10} \sin \theta \quad (2.19)$$

式(2.18)は式(2.17)と(2.19)を用いると、式(2.20)で表される。

$$\Phi = \Phi_{EX} - LI_{10} \sin \left( 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + 2\pi n \right) \quad (2.20)$$

この式(2.20)は外部磁束  $\Phi_{EX}$  が rf-SQUID に加えられたときの、内部磁束  $\Phi$  の大きさを与えるものである。

環状電流  $I_{ci}$  と外部磁束  $\Phi_{EX}$  の関係を図 2.30 に示す。これは  $LI_0/\Phi_0 = 0.5$  の条件で描かれている。 $\Phi_{EX}$  を 0 から増大させていくと、これを打ち消すために環状電流が流れ始める (図 2.30 中の  $n=0$  の状態)。しかし、環状電流の絶対値は  $I_0$  を超えることはできないので、 $I_{ci}$  の値が  $-I_0$  に達すると、外部磁束は 1 磁束量子だけリングの中に入り込みトラップされる。このとき図 2.30 中に示すような電流の飛びが起こり、 $n=0$  の状態から  $n=1$  の状態に移る。さらに  $\Phi_{EX}$  を増大させると、 $I_{ci}$  の値は再び  $-I_0$  となり、磁束がトラップされて  $n=1$  の状態から  $n=2$  の状態に飛び移る。ここで、注目すべきことは  $\Phi_{EX}$  を増加させるときと、減少させるときとは、 $n=2 \Leftrightarrow 1$ 、 $n=1 \Leftrightarrow 0$  などの転移が異なった  $\Phi_{EX}$  の値で起こることである。つまり、この特性曲線はヒステリシスを描くことがわかる。このヒステリシスは  $LI_0/\Phi_0$  の値が大きくなると顕著になる。実際の SQUID では、この値は 1.2 近傍にとられている。

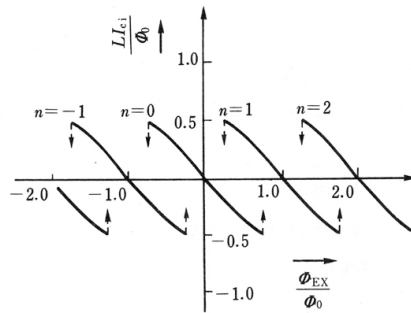


図 2.30 環状電流  $I_{ci}$  と外部磁束  $\Phi_{EX}$  の関係 ( $LI_0/\Phi_0 = 0.5$  の場合)

SQUID 磁束計として実際に磁場を検出する際は、図 2.31 に示すような LC 共鳴回路のコイルの中に置かれる。共鳴タンク回路はその共鳴周波数  $f_f$  の定電流源によって励振されており、磁気誘導によって、リングには rf の循環交流電流が流れる。共鳴周波数は通常 rf 帯 (20~30 MHz) が利用される。

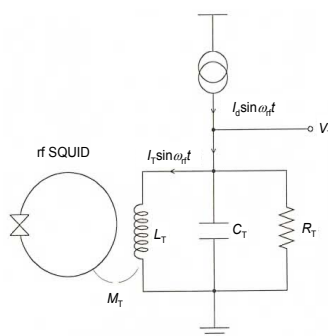


図 2.31 タンク回路と結合した rf-SQUID 素子

駆動電流  $I_0$  が小さく、したがって SQUID リングを流れるバイアス電流も小さいときを考える。rf の周期は素子の時定数  $L/R$  に比べて十分に長いので、SQUID はほぼ図 2.32 に

示した静特性曲線に沿って、0を中心とした往復運動(0-①-0-①'-0)をする。このとき、素子はタンク回路にとっては非線形なインダクタンスとして働く。式(2.21)、(2.22)に示すようにコイルを流れる電流  $I_T$  とコイル両端の電圧  $V_T$  は駆動電流  $I_d$  に比例する。

$$I_T = QI_d \quad (2.21)$$

$$V_T = 2\pi L_T I_d \quad (2.22)$$

ここで  $Q$  はタンク回路の  $Q$  値であり、式(2.23)で表される。

$$Q = \frac{R_T}{2\pi L_T} \quad (2.23)$$

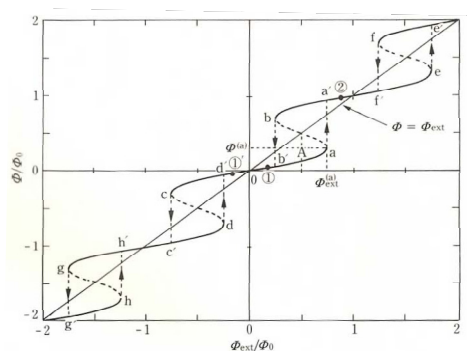


図 2.32 rf-SQUID の静特性

このようなヒステリシスのない運動が可能なのは rf 磁束の振幅が図 2.32 の 0-a より小さい場合である。 $I_d$  が増え、 $\Phi_{EX} = M_T Q I_d$  が図 2.32 中の  $\Phi_{ext}^{(a)}$  を超えるとエネルギーの飛びが生じるためにこれに応じた共振回路の出力電圧  $V_T$  が変化する。 $V_T$  と  $I_d$  の関係を図 2.33 に示す。実線は  $\Phi = n\Phi_0$  の場合で、1 サイクルに含まれるヒステリシスの数は 2、4、6、…と偶数で変化する。これに対して、破線は  $\Phi = (n+1/2)\Phi_0$  の場合で、含まれるヒステリシスの数は 1、3、5、…と奇数で変化する。この  $V_T$ - $I_d$  特性は rf-SQUID のステップパターンと呼ばれている。また、rf バイアス電流を一定値  $I_{brf}$  に固定した場合、 $V_T$ - $\Phi$  特性は図 2.33 の挿入図に示すようになり、 $\Phi$  は  $\Phi_0$  の周期を持つ。この関係は三角パターンと呼ばれている。これを利用すれば外部磁束の変化を電圧で測定することができる。三角パターンの peak-to-peak 値は式(2.24)で示すようになるため、磁束/電圧変換係数は式(2.25)となる。

$$\Delta V_T = \frac{\pi f_{rf} L_T \Phi_0}{M_T} \quad (2.24)$$

$$\frac{dV_T}{d\Phi} = \frac{2\pi f_{rf} L_T}{M} \quad (2.25)$$

この式では素子とコイルの相互インダクタンス  $M$  を減らせば減らすほど磁束感度が増加するように見えるが、結合をなくしたら感度があるはずはなく、当然この式には適用限界がある。 $\Delta V$  が最大となる最適値は  $k^2 Q = 1$  である。ここで  $k$  は rf-SQUID と共振回路間の結合係数である。すなわち  $k^2 = M_T^2 / L_T L$  である。 $Q$  値を上げつつ、結合を弱くすれば感度は

上がるが、一方  $Q$  値を上げることは周波数特性を低下することになる。実際の rf-SQUID の検出限界は  $9.4 \times 10^{-5}$  V 程度である。

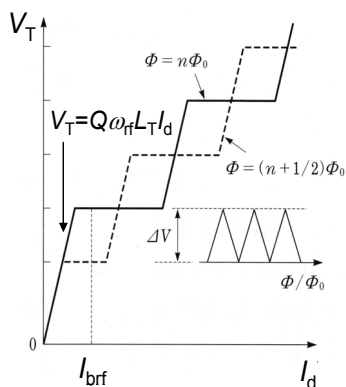


図 2.33 rf-SQUID のステップパターン

ここまで、一般的な rf-SQUID について述べてきた。以下に本研究で使用した SQUID 磁束計(Quantum Design 社製 MPMS-5S)について述べる。

### SQUID 磁束計 MPMS

MPMS (Magnetic Properties Measurement System)は上述の rf-SQUID を使用している極めて感度の高い SQUID 磁束計である。磁化曲線、直流磁化測定の外に交流磁化率測定などを行うことができる。測定可能温度範囲は 1.8 ~ 400 K であり、最大印加磁場は 50 kOe である。実際の測定は、超伝導検出コイル内を試料が動くことで行われる。図 2.34 (左)に試料室および検出コイル部の図を示す。また、図 2.34 (右)に二次勾配型の検出コイルを示す。これらは超伝導磁石の中心に位置している。実験試料が検出コイルの中を通ることで、検出コイルの中を貫く磁束が変化する。その変化が検出コイルを流れる電流の変化となり、SQUID 出力電圧の変化として検出される。

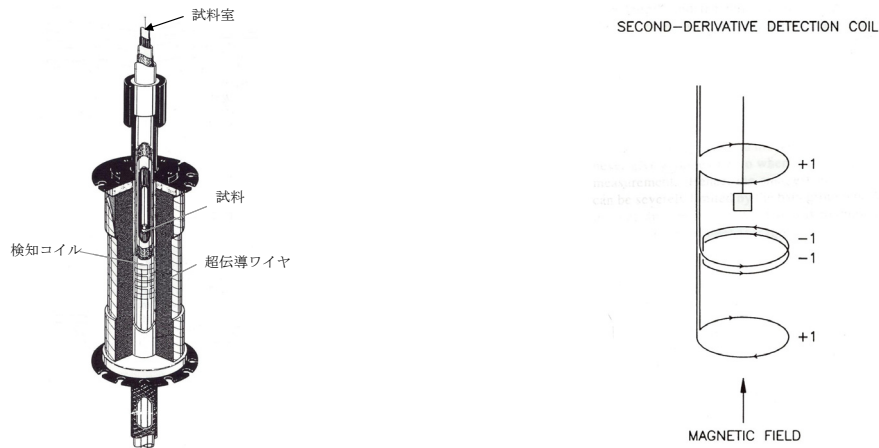


図 2.34 試料室および検出コイル部 (左)、二次勾配型検出コイル (右)

### 交流磁化率<sup>[77]</sup>および高圧力下交流磁化率測定

交流磁化率測定では、磁気モーメント  $m$  の実際の値が測定される直流磁化率測定とは異なり、 $m$  の磁場変化分である  $\Delta m$  が測定される。その結果、磁化曲線のある点での局所的な傾きである  $dm/dH$  に関する情報を得ることができる。交流磁化率測定の大きな特徴は、交流磁化率を実数部と虚数部に分けることができること、また高調波成分を解析抽出することで、非線形磁化率に関する情報を得られることである。以下に交流磁化率  $\chi$  の実数成分と虚数成分について述べる。

上で述べたように、交流磁化率測定の大きな特徴の 1 つは、交流磁化率の実数部である  $\chi'$  成分と虚数部である  $\chi''$  成分を分けることができることである。交流磁化率測定において交流印加磁場  $H_{AC}$  は三角関数波時間依存を持つため、式(2.26)で表せる。

$$H_{AC}(t) = h \exp(i\omega t) \quad (2.26)$$

$h$  は振幅、 $\omega$  は角周波数である。また、磁化は式(2.27)で表せる。

$$M_{AC} = m \exp\{i(\omega t - \theta)\} \quad (2.27)$$

式(2.27)を書き直すと、式(2.28)として表せる。

$$M_{AC} = \chi' \cos(\omega t) - i\chi'' \sin(\omega t) \quad (2.28)$$

ここで、実数部の磁化率  $\chi'$  と虚数部の磁化率  $\chi''$  はそれぞれ式(2.29)、(2.30)となる。

$$\chi' = m \cos(\theta) / h \quad (2.29)$$

$$\chi'' = m \sin(\theta) / h \quad (2.30)$$

これらは組み合わせて複素磁化率として式(2.31)のように表すことができる。

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.31)$$

ここで、磁性体の磁化緩和過程に時間依存があると、磁気モーメントは交流磁場に即座に追随することはできないため、 $\theta$  がゼロではなくなり、 $\chi''$  もゼロではなくなる。結果として交流磁化率は、交流磁場に追随する実数成分  $\chi'$  と  $90^\circ$  位相のずれた虚数成分  $\chi''$  に分解され



る。虚数成分 $\chi''$ はエネルギー損失を反映しており、この $\chi''$ のピーク温度がナノサイズ磁性体においては磁気凍結(ブロッキング)が起こる温度である、ブロッキング温度  $T_B$ に相当する。

高圧力下交流磁化率測定は、金属製の高圧力発生装置(圧力セル)を SQUID 磁束計 MPMS の装置内に挿入して行う。しかし、MPMS のソフトウェアは金属製の圧力セルを装置内に挿入することを想定して作られていない。そのため、交流磁場印加時に圧力セル本体に流れる渦電流の寄与を補正できず、高圧力実験で得られた、交流磁化率 $\chi'$ および $\chi''$ の値は全く信用できなくなる。この渦電流の影響は、主に位相のずれと振幅の減少という形で現れ、それは高周波数であればあるほど顕著になる。1つの例として、1 kHz の周波数においては、位相のずれは約  $90^\circ$  にも達する。また、圧力セル本体のバックグラウンド信号が主に交流磁化率の虚数成分である $\chi''$ に現れる。以上より、高圧力下の交流磁化率の正しい値を算出するには、圧力セル本体のバックグラウンド信号を取り除くとともに、圧力セルに流れる渦電流の寄与を補正すべく、適切な位相調節などを行った上で、複素フーリエ変換をする必要がある。本研究では、高圧力下交流磁化率解析において、独自に LabVIEW で開発した交流磁化率解析プログラムを用いて、圧力セル本体のバックグラウンド信号除去および適切な位相調節などを行った上で、複素フーリエ変換を行い、正しい交流磁化率 $\chi'$ および $\chi''$ を算出している。

## 2.2.3 放射光粉末 X 線結晶構造解析

ここでは、粉末 X 線結晶構造解析について述べた後、放射光について簡単に述べる。

### 粉末 X 線結晶構造解析<sup>[78]</sup>

X 線が物質中に入射すると、物質中の電子によって散乱される。原子が X 線を散乱する能力は各原子が含む電子の数に依存する。原子番号が大きい、即ち多くの電子を含む原子は X 線を散乱する確率が高くなる。個々の原子からの散乱強度は小さいので観測するのは困難であるが、結晶中のように原子が規則性をもって配置している場合には、それぞれの原子からの散乱 X 線が干渉し、原子配置の規則性を反映した特定の方向に強く X 線が散乱される。これを X 線回折という。例えば、図 2.35 のように、結晶面が表面に平行に並んでおり、完全に単色化された波長  $\lambda$  の平行な X 線が結晶の表面に対してある角度  $\theta$  で入射した場合、周期的に規則性をもって配列をした原子からの散乱 X 線は式(2.32)に示す Bragg の条件式<sup>[79]</sup>を満足する非常に限られた方向で位相の合った干渉を生じ、その散乱強度は非常に強い。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.32)$$

ここで、 $d$ は面間隔、 $n$ は整数である。一方、式(2.32)の Bragg の条件式を満たさないあらゆる方向では、散乱 X 線は互いに弱めあうように干渉するため、その強度は通常は検出できないくらいに弱い。

また、式(2.32)と式(2.33)に示す結晶面( $hkl$ )と隣接する面との距離  $d$ との関係式を組み合わせると格子定数を算出することができる。なお、式(2.33)で示す結晶面( $hkl$ )と面間隔  $d$ との関係式は結晶系において異なる。式(2.33)は立方晶と正方晶の場合の式である。

$$\text{立方晶: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad \text{正方晶: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.33)$$

ここで、 $h$ 、 $k$ 、 $l$ は面指数、 $a$ 、 $c$ は格子定数である。式(2.32)、(2.33)は、格子定数が X 線回折ピーク角度によってのみ決定されることを示している。また、各原子の位置については回折 X 線の強度を測定することで決定することができる。

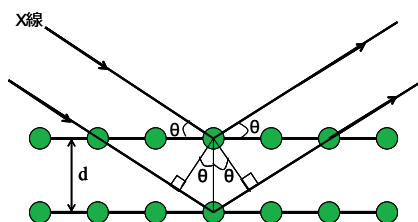


図 2.35 結晶中の X 線の回折

X線結晶構造解析から得られる情報は、上記で述べた単位格子の大きさや原子位置の情報のみではない。以下に述べる Scherrer の式を使い、結晶子のサイズを見積もることができる。図 2.36 に微細結晶粒子で観測される X 線回折ピークのプロファイルを示す。X 線回折ピークの幅は結晶子のサイズが小さくなればなるほど増大することが判明している。これらの関係は式(2.34)で示す Scherrer の式として与えられている<sup>[80]</sup>。

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.34)$$

ここで、 $D(\text{nm})$ は粒径、 $B(\text{rad})$ は回折ピークの半値幅、 $\theta_B(\text{deg})$ は回折ピーク角度である。通常、実験室レベルで使用する入射 X 線は厳密には単色ではない。例えば、 $K\alpha$ 特性 X 線そのものが約  $0.001 \text{ \AA}$  の幅をもつ。これらは散乱 X 線の回折ピークの幅を拡げる要因となる。このような理由で、直径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の微細結晶試料に対する X 線回折データの解析は格段に難しくなる。そのため、結晶子のサイズを誤差±数%程度のレベルで決定できるのは、試料の結晶子のサイズが  $50 \text{ nm}$  以下で  $5 \text{ nm}$  程度までの範囲にある場合に限られる。

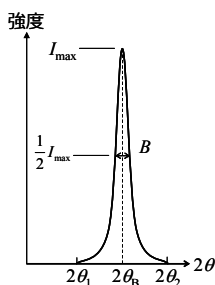


図 2.36 微細結晶粒子で観測される X 線回折ピークのプロファイル  
( $I_{\text{max}}$ : 最大回折強度、 $B$ : 回折ピークの半値幅、 $\theta_B$ : 回折ピーク角度)

上述した Scherrer の式を使った結晶子のサイズの見積もりの他に、以下に述べる Hall の方法を利用することで、結晶子の大きさや不均一歪みを評価することができる。金属材料などは結晶粒のすべりによって変形するが、多結晶の場合には隣接結晶の影響を受けて、単結晶の場合のような自由なすべり変形ができない、このように隣接結晶の拘束をうける結果として、結晶粒内に不均一歪みが生じる。歪みのない結晶粒からの回折 X 線のピークは図 2.37 (a)のように現れるが、均一な歪みを受けて格子面間隔  $d$  が  $d'$ に変化すると、図 2.37 (b)のようにピークの位置が移動する。一方、たとえば隣接結晶子間、あるいは同一の結晶子内でも場所によって異なる大きさの歪みを受けて面間隔が、 $d_1'$ 、 $d_2'$ 、 $d_3'$ のようにランダムに変化した図 2.37 (c)のような場合、ピークはそれぞれの面間隔からの回折の総和となるのでピーク幅は拡がる。図 2.37 (d)に示すように結晶が湾曲した場合には、上部では引張変形がおこり格子面間隔は  $d$ より大きくなっており、圧縮変形をうけた下部では、 $d$ より小さくなっている。すなわち、このような結晶内には不均一歪みが存在することになる、この場合もピークは拡がったものとなる。このような結晶子の大きさや不均一歪みを評価する方法として、以下の式(2.35)で与えられる Hall の方法が一般的に利用される<sup>[81]</sup>。

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon} \quad (2.35)$$

ここで、 $\epsilon$ は結晶子の大きさに起因する回折ピークの広がり(積分幅、回折ピークの高さと同じで面積が等しい長方形の幅)、 $\eta$ は不均一歪み、 $\beta$ は積分幅である。この Hall の方法を具体的に利用するには、複数の回折ピークについて積分幅を算出し、 $\beta \cos \theta / \lambda$ と  $\sin \theta / \lambda$ のグラフを描く。一般にこの二つの量の間には、図 2.38 のような直線の相関が認められるので、最小二乗法で直線を引くと、式(2.35)より、直線の勾配が不均一歪み  $2\eta$ を、 $\beta \cos \theta / \lambda$ 軸との交点が結晶子の大きさの逆数  $1/\epsilon$ を与える。

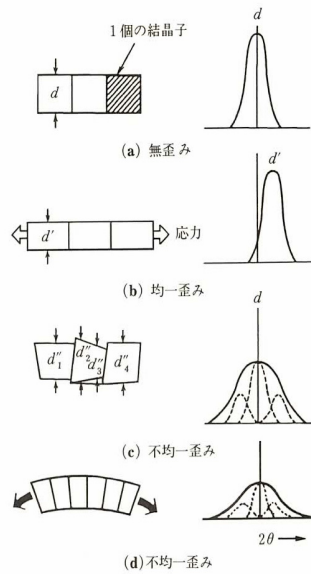


図 2.37 結晶の不均一歪みに伴うピークプロファイルの変化

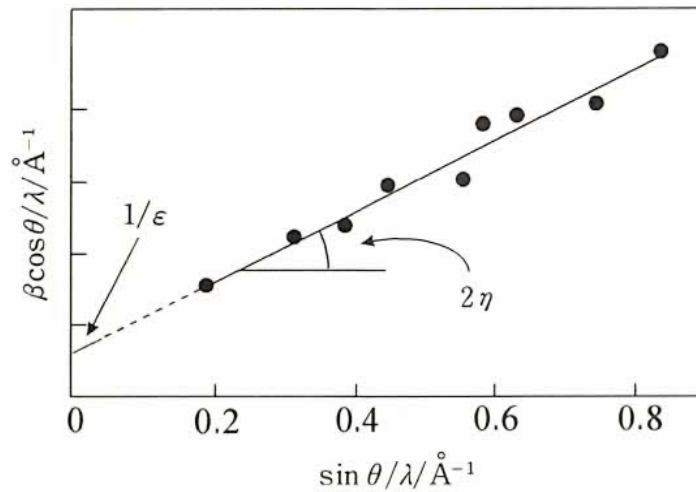


図 2.38 Hall の方法による結晶子の大きさと不均一歪みの解析例

## シンクロトロン放射光

放射光はシンクロトロン型の円形加速器の閉軌道をほとんど光速で回る高エネルギー電子が軌道の切線方向に放出する、強力で指向性の強い白色光である。「放射光」の本来の名前は「シンクロトロン放射(synchrotron radiation)」で、これはシンクロトロンで最初に観測されたことに由来する。放射光は電波領域から X 線、場合によっては $\gamma$ 線領域までの幅広いエネルギー範囲をカバーする強力な光である。我々が高圧力下粉末 X 線結晶構造解析実験を行った高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)では、線形加速器によって加速された電子を電子ストレージリングに入射、貯蔵し、その電子から放出される放射光を利用している。電子の持つエネルギーは、約 2.5 GeV である。実験は BL-1B、BL-8B にて行った。実際の測定では、まず放射光を 2 結晶 Si(111)モノクロメータで 18 KeV のエネルギーを持つ X 線に単色光化した。18 KeV のエネルギーで波長 $\lambda$ は、およそ 0.6888 Å である。そして、コリメーターで X 線の照射範囲を調整した後、実験試料に X 線を照射した。回折した X 線はイメージングプレート(IP)に記録される。図 2.39 に実際に測定した粉末 X 線回折像を示す。入射光を中心とする同心円状のパターンが確認できる。このリングはデバイ-シェラーリングと呼ばれており、1 つの同心円が 1 つの結晶面に対応する。なお入射光が照射されている円の中心は、強度が強すぎて IP を痛めることがあるため、ビームストッパーで遮られている。

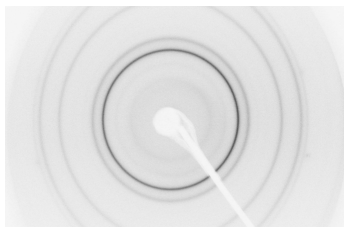


図 2.39 粉末 X 線回折像 (実験試料 : FePt ナノ粒子  $D=6.0$  nm)

## 2.2.4 電子スピン共鳴(ESR)装置

本研究では、汎用の電子スピン共鳴(ESR)装置を用いて、電子磁気共鳴(EMR)測定を行った。ここでは、電子スピン共鳴(ESR)および ESR 装置について簡単に述べる<sup>[82, 83]</sup>。

ESR とは電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance)の略であり、不対電子を検出する分光法の一つである。電子は $-e$ の電荷を持ち自転運動をしているため、磁気モーメント $\mu_e$ を持つ。その大きさは、ほぼボーア磁子 $\mu_B$ に等しい。これより電子を微小磁石と見なすことができる。このような微小な磁気モーメントを持つ電子に低磁場  $H$  が加えられると、磁気モーメントは磁場の方向に対して平行になろうとするが、あまりにも微小であるが故に、エネルギーは量子化され、離散的になる。すなわち、磁場の方向に対して、磁気モーメントの方向が平行か反平行かの 2 つのエネルギー状態しか取れなくなる。これを式に表すと式(2.36)となる。

$$E = \mu_B H (2m_s) \quad (2.36)$$

ここで、 $m_s$  は磁気量子数であり、磁気モーメントが磁場に平行の場合は $-1/2$ 、反平行の場合は $+1/2$ の値をとる。 $m_s$  は磁場という外部からの作用に対して変化しうる 1 種の自由度であって、その大きさは  $1/2$  の大きさである。このような自由度を演算子  $S$  というベクトルで書き、スピン演算子または単にスピンと呼ばれる。これより、電子の磁気モーメントは式(2.37)のように方向の自由度も含めた量として表現できる。

$$\mu_e = -2\mu_B S \quad (2.37)$$

原子内に 2 個の電子が存在すると、それぞれのスピンの合成によって  $S=1$  と  $S=0$  の状態ができる。それぞれに磁場がかかると磁気量子数は、前者は  $m_s = 1, 0, -1$ 、後者は  $m_s = 0$  と表される。3 個の電子が存在する場合は、 $S=3/2$  ( $m_s = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ )、 $S=1/2$  ( $m_s = +1/2, -1/2$ )と表される。図 2.40 は、式(2.36)にそれぞれの  $m_s$  を代入し、 $E$  を  $H$  の関数として表したものである。2 つの  $m_s$  に対応して、2 つのエネルギー状態が  $H$  の大きさとともに、一方は低く( $-\mu_B H$ )、他方は高くなっていく。このような電子スピンによるエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂と呼ぶ。電子は通常、安定なエネルギー状態を選ぶので、下の状態( $m_s = -1/2$ )に入っている。ここで、外部から周波数 $\nu$ を持つ電磁波を電子に与えると、電磁波のエネルギー $h\nu$ が 2 つのエネルギー間隔 $\mu_B H - (-\mu_B H) = 2\mu_B H$ に等しくなったとき、すなわち式(2.38)を満たすとき、電子は電磁波のエネルギー $h\nu$ を吸収し、上の反平行向きの状態( $m_s = +1/2$ )に飛び移る。この現象を電子スピン共鳴(ESR)と呼ぶ。

$$h\nu = 2\mu_B H_0 \quad (2.38)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は共鳴周波数、 $H_0$  は共鳴磁場である。原理的には式(2.38)を満たせばどのような $\nu$ でも共鳴が観測される。

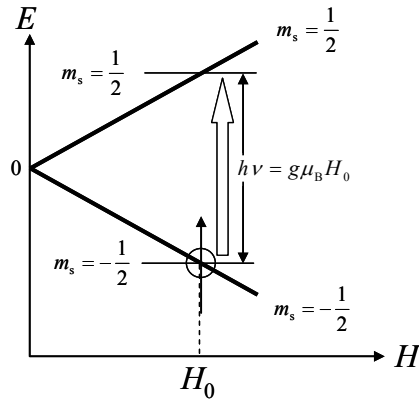


図 2.40 ESR の原理

次に ESR 測定で観測される ESR 吸収スペクトルの線形について述べる。ESR 吸収スペクトルで観測される線形は支配的な相互作用がどのようなものであるかによって主に式(2.39)で示すローレンツ型関数と式(2.40)で示すガウス型関数で線形関数が記述されることが多い。

$$f_{Lorentzian}(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta x}{\Delta x^2 + 4(x - x_0)^2} \quad (2.39)$$

$$f_{Gaussian}(x) = \frac{2}{\Delta x} \sqrt{\frac{\log 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4(x - x_0)^2}{\Delta x^2}\right] \quad (2.40)$$

ここで、 $\Delta x$  は半値幅、 $x_0$  はピーク位置である。

吸収スペクトルの線形はスピンの緩和時間の違いによって分けられる。スピンの緩和が非常に遅く、時間に寄らず一定であると見なされるとき、ESR 吸収スペクトルはガウス型関数の線形を示す。また、スピンの緩和が非常に早い場合は、ローレンツ型関数の線形を示す。つまり、スピン間に強い相互作用などが働き、磁氣的に相関がある場合はスピンの緩和が緩やかになり、ガウス型の吸収スペクトルを示す。また、スピン間に相互作用などがなく、磁氣的に相関がない場合は、スピンの緩和は非常に早くなるため、ローレンツ型の吸収スペクトルを示す。

次に ESR 吸収スペクトルの線幅について述べる。ESR 吸収スペクトルは必ず吸収の広がりを示す。この広がり の程度を表す因子が線幅で、2通りの定義の仕方がある。1つは、図 2.41 (a)に示すように、ESR 吸収スペクトルにおいて半分の強度を示す 2つの位置の間隔  $\Delta H_{1/2}$  の半値幅(half amplitude linewidth)を線幅と定義する仕方、もう 1つは図 2.41 (b)に示すように、ESR 微分吸収スペクトルにおいて最大と最小値を示す位置の間隔  $\Delta H_{pp}$  (peak to peak linewidth)を線幅と定義する仕方である。これら相互間の関係は線形が解析的に表現できる場合、線形がローレンツ型であるときは式(2.41)、ガウス型であるときは式(2.42)のような関係で結ばれる。

$$\text{ローレンツ型} \quad \Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp} \quad (2.41)$$

$$\text{ガウス型} \quad \Delta H_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2} \Delta H_{pp} \quad (2.42)$$

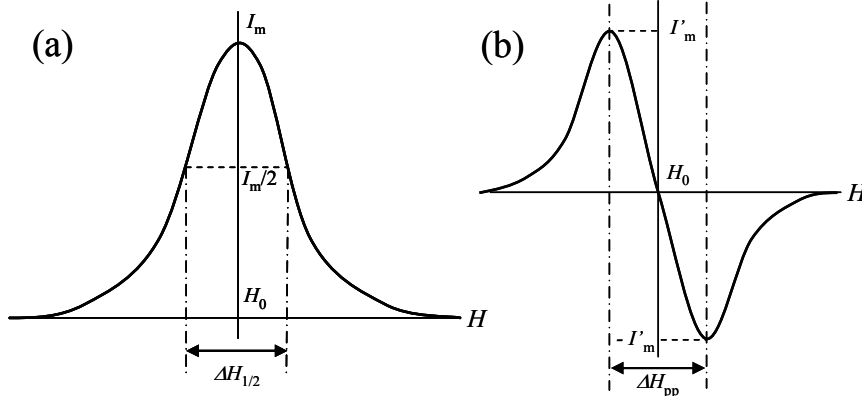


図 2.41 (a) ESR 吸収スペクトル、(b) ESR 微分吸収スペクトル

次に吸収強度について述べる。ESR の積分吸収強度は、電子のスピン磁化率に対応している。ESR は磁化率測定の有効な手法であり、SQUID などの静磁化率測定と相補的である。磁気共鳴の信号は加えた交流磁場に対する応答という形で現れる。静磁化率(実部の周波数ゼロ成分)と虚数部の周波数積分(周波数総和)の間には、Kramers-Kronig の関係により比例関係が存在する。

$$\chi_0 = \chi'(0) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'} d\omega' = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_0} \int_0^{+\infty} \chi''(\omega') d\omega' \quad (2.43)$$

この式は、吸収信号の積分強度が静磁化率に比例していることを意味している。線形がローレンツ曲線の微分形の場合、積分強度を見積もるには、

$$S = \int_0^{\infty} I(H) dH = \int_0^{\infty} dH \int_0^{\infty} I'(H) dH = \int_0^{\infty} dH \int_0^{\infty} \frac{-16I'_m [(H_0 - H)/(\Delta H_{pp}/2)]}{[3 + \{(H_0 - H)/(\Delta H_{pp}/2)\}^2]^2} dH \quad (2.44)$$

$$I(H) = \frac{I_m}{1 + [(H_0 - H)/(\Delta H_{1/2}/2)]^2} \quad (2.45)$$

より、

$$S = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} I'_m (\Delta H_{pp})^2 = 3.6276 I'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad (2.46)$$

を得るので、磁化率の温度変化など相対強度を知りたいときには、微分形のピーク強度に線幅の 2 乗を掛けたものを計算すればよい。一方、吸収線がガウス型の場合は、



$$S = \frac{\sqrt{2\pi e}}{4} \Gamma'_m (\Delta H_{pp})^2 = 1.0332 \Gamma'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad (2.47)$$

と、係数は違うが、ローレンツ型曲線と同様に積分強度を見積もることができる。吸収線がローレンツ型やガウス型で近似できない場合には、数値的に積分を2回行う。

EMR 測定は、汎用の日本電子製の X-band ESR 装置(JES-RE2X)を用いて行った。測定感度は  $10^{14}$  spins/T のオーダーであり、マイクロ波の周波数帯は 8.8 ~ 9.6 GHz である。最大磁場掃引幅は 400 mT である。測定を行う際、実験試料はキャビティと呼ばれる試料受けに納め電磁石の間に置かれる。測定は、実験試料を石英ガラス製の試料管に入れて行った。

## 第 3 章 実験結果

### 3.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) nanoparticles

#### 3.1.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ $D = 5.1$ nm

##### a. 磁気測定

###### ・直流磁化測定

図 3.1 に  $P = 0, 3.8, 5.2, 8.2, 14.3$  kbar における maghemite ナノ粒子 ( $D = 5.1$  nm) の直流磁化の温度依存性を示す。直流磁場  $H_{ac}$  は 200 Oe で、Field Cooled (FC) 磁化と Zero Field Cooled (ZFC) 磁化測定を行った。ZFC は零磁場で、冷却したあと、 $T = 5$  K で直流磁場を印加し測定を開始する方式であり、一方 FC は  $T = 80$  K から磁場を印加し、そのままの状態では  $T = 5$  K まで冷却したあと、測定を行う方式である。 $P = 14.3$  kbar までの全ての圧力下で FC と ZFC 磁化の間でヒステリシスが観測された。FC 磁化は温度の低下とともに連続的に増加するが、ZFC 磁化はある温度を境にして FC 磁化との間に差が現れる。 $P = 0$  kbar では  $T = 12$  K 付近で ZFC 磁化はピークを示す。この振る舞いは、超常磁性を示す粒子に特有な現象であり、磁気凍結(ブロッキング)現象によるものである。

図 3.2 に各圧力下での FC 磁化と ZFC 磁化の差である  $M_{FC-ZFC}$  の温度依存性を示す。横軸は log スケールである。 $M_{FC-ZFC}$  の左上がりの上昇は、 $P = 3.8$  kbar の圧力下で一時的に低温側にシフトし、その後、高温側にシフトしている。通常、ブロッキング現象が起こり始める温度で  $M_{FC-ZFC}$  は有限な値を持ち始めるので、これは  $P = 3.8$  kbar の圧力印加状態でブロッキングが起きる温度、すなわちブロッキング温度  $T_B$  が低下した後、 $P = 3.8$  kbar 以上の圧力下で  $T_B$  が上昇することを示唆している。

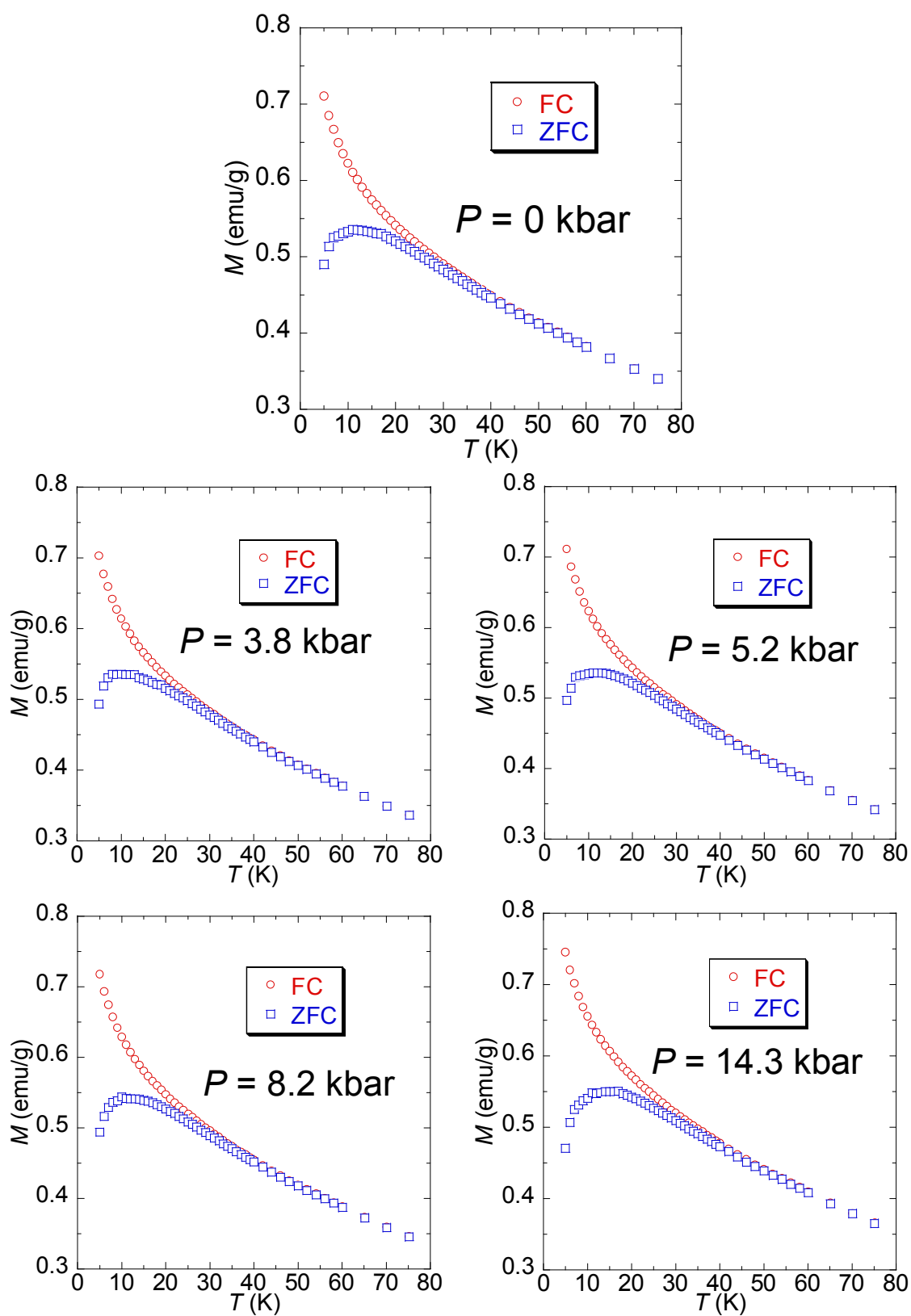


図 3.1  $P = 0, 3.8, 5.2, 8.2, 14.3$  kbar における FC および ZFC 磁化の温度依存性

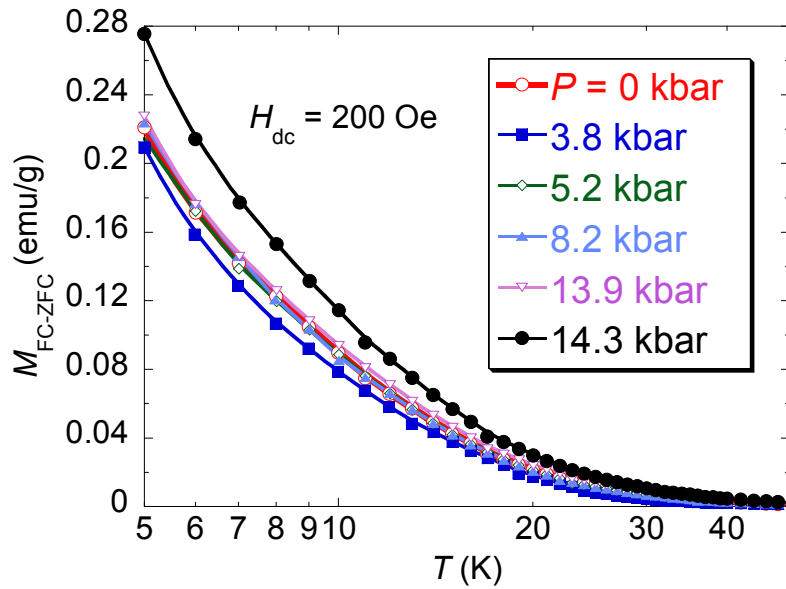


図 3.2  $P = 14.3$  kbar までの各圧力下における  $M_{FC-ZFC}$  の温度依存性

#### ・交流磁化率測定

ブロッキング温度  $T_B$  や活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  の大きさを求めるために交流磁化率測定を行った。図 3.3 (左) に交流周波数  $f = 1$  Hz、交流磁場  $H_{ac} = 2$  Oe のときの各圧力下における交流磁化率  $\chi'$  および  $\chi''$  の温度依存性を示す。また、 $\chi''$  のピーク付近(四角で囲った部分)の拡大図を図 3.3 (右) に示す。図 3.3 (右) 内の矢印は、各圧力下の  $\chi''$  のピーク位置を示している。このピークの温度、すなわちブロッキング温度  $T_B$  は  $P = 3.8$  kbar の圧力下で一時的に低下したあと、 $P = 3.8$  kbar 以上の圧力下では上昇に転じている。図 3.4 (左) に  $f = 10$  Hz、 $H_{ac} = 2$  Oe のときの各圧力下における  $\chi'$  および  $\chi''$  の温度依存性を示す。また、 $\chi''$  のピーク付近(四角で囲った部分)の拡大図を図 3.4 (右) に示す。図 3.4 (右) 内の矢印は、各圧力下の  $\chi''$  のピーク位置を示している。図 3.5 に  $f = 1$  Hz と 10 Hz の  $T_B$  の圧力依存性を示す。 $f = 1$  Hz の場合、 $P = 0$  kbar で  $T_B = 14.5 \pm 0.3$  K である。 $P = 3.8$  kbar で  $T_B = 13.7 \pm 0.4$  K に低下している。その後、 $T_B$  は上昇に転じ、 $P = 14.3$  kbar の圧力下では  $T_B = 14.4 \pm 0.3$  K を示す。 $f = 10$  Hz の場合も  $f = 1$  Hz と定性的な振る舞いは同じである。

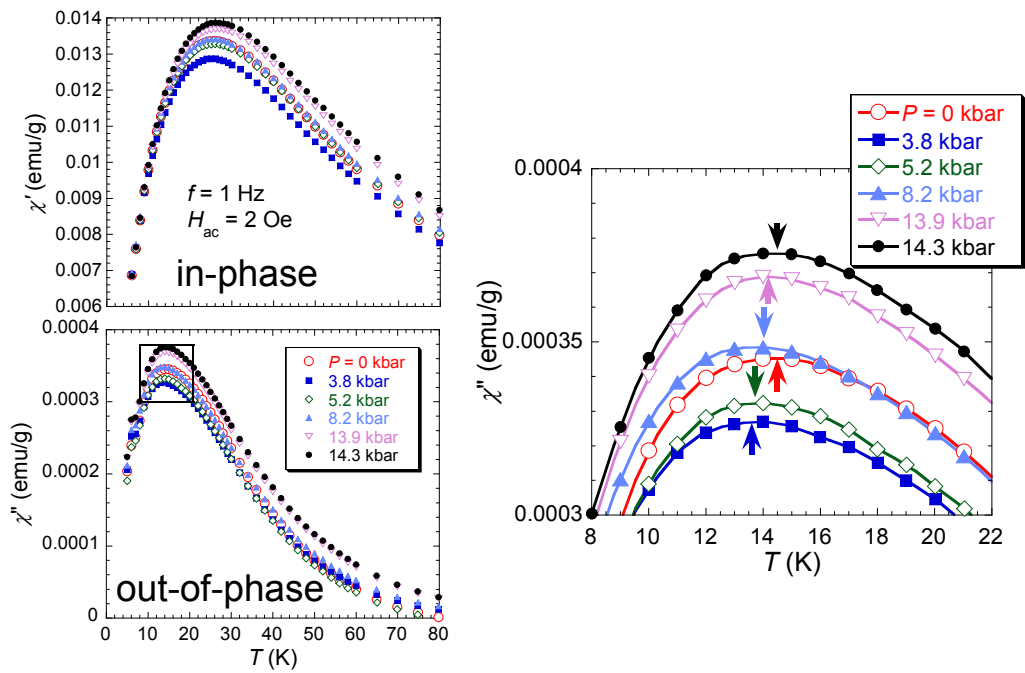


図 3.3 各圧力下における (左) 交流磁化率 $\chi'$ 、 $\chi''$ の温度依存性  
および (右)  $\chi''$ のピーク付近の拡大図( $f = 1$  Hz)

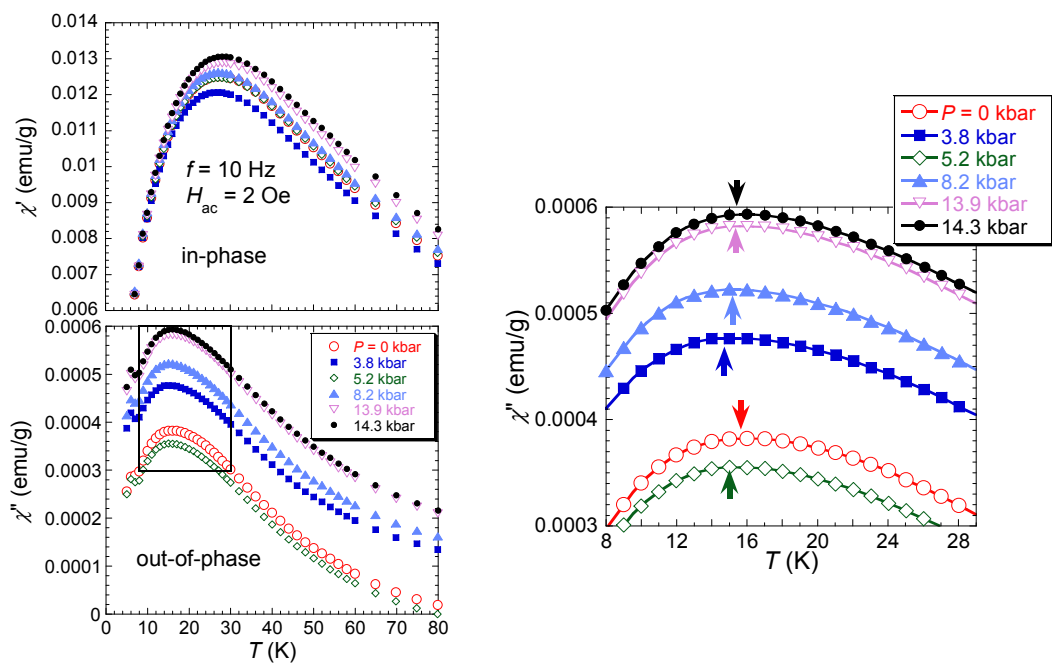


図 3.4 各圧力下における (左) 交流磁化率 $\chi'$ 、 $\chi''$ の温度依存性  
および (右)  $\chi''$ のピーク付近の拡大図( $f = 10$  Hz)

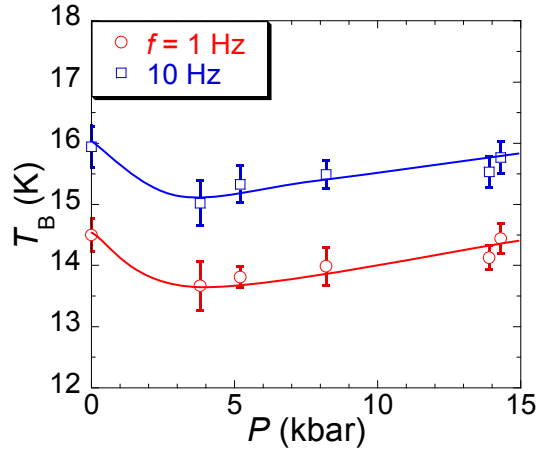


図 3.5  $f = 1 \text{ Hz}$  と  $f = 10 \text{ Hz}$  の  $T_B$  の圧力依存性

横軸に  $\ln(2\pi f)$ 、縦軸にブロッキング温度  $T_B$  の逆数を取り、この形式で描いたグラフはアレニウスプロットと呼ばれている。図 3.6 (左) に各圧力下におけるアレニウスプロットを示す。各圧力下において式(3.1)に示すアレニウスの式を用いてフィッティングを行った。この式は、式(1.3)で  $\tau = 1/2\pi f$ 、 $T = T_B$ 、 $KV = \Delta E$  を代入することで得られる。

$$\frac{1}{T_B} = -\frac{k_B}{\Delta E} \{ \ln(2\pi f) + \ln(\tau_0) \} \quad (3.1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\Delta E$  は活性化エネルギー、 $f$  は交流周波数、 $\tau_0$  は pre-exponential factor である。図 3.6 (左) のデータは直線的な変化を示しており、各圧力とも式(3.1)でよく再現できている。この直線の傾きの逆数から得られた活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  と pre-exponential factor  $\tau_0$  の圧力依存性を図 3.6 (右) に示す。 $\tau_0$  は  $P = 0 \text{ kbar}$  で  $7.7 \times 10^{-13} \text{ sec}$  であり、磁氣的に孤立した超常磁性粒子で観測される値 ( $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ sec}$ )<sup>[84]</sup> に近いオーダーを示す。 $\Delta E/k_B$  は  $P = 0 \text{ kbar}$  で  $378 \pm 5 \text{ K}$  を示し、 $P = 3.8 \text{ kbar}$  では  $335 \pm 8 \text{ K}$  に減少した後増加に転じ、 $P = 14.3 \text{ kbar}$  で  $421 \pm 17 \text{ K}$  に達する。このように  $\Delta E/k_B$  の圧力依存性もまた、 $T_B$  や  $M_{FC-ZFC}$  の圧力依存性と定性的に同じ振る舞いを示した。

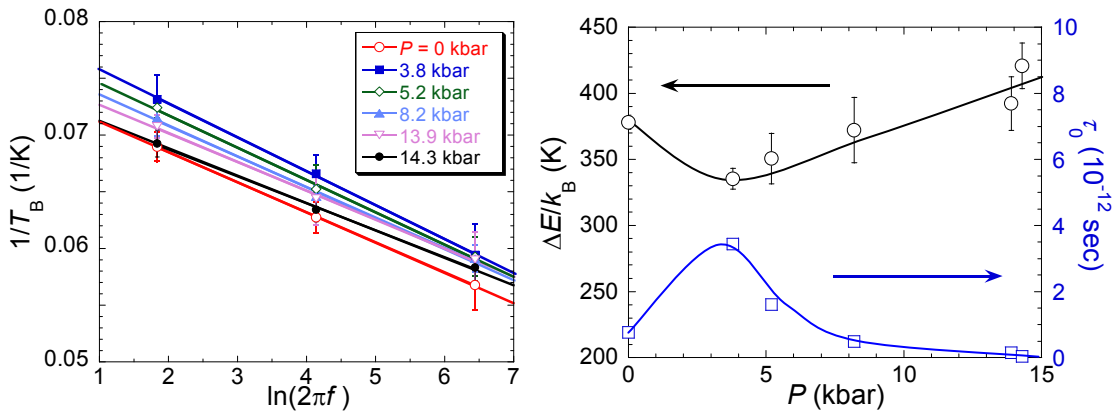


図 3.6 (左) 各圧力下におけるアレニウスプロットおよび (右)  $\Delta E/k_B$  と  $\tau_0$  の圧力依存性

・磁化ヒステリシス曲線

図 3.7 (左)に磁場領域が-50 kOe から+50 kOe までの、各圧力下における磁化曲線を示す。測定温度は  $T = 5 \text{ K}$  である。全ての圧力下で磁化曲線は完全に飽和していない。図 3.7 (右)に  $P = 0 \text{ kbar}$ 、 $3.8 \text{ kbar}$  および  $13.9 \text{ kbar}$  の圧力下での磁化曲線の低磁場領域の拡大図を示す。図 3.7 (右)より、僅かではあるが  $P = 3.8 \text{ kbar}$  の圧力下では  $P = 0 \text{ kbar}$  に比べヒステリシスが小さくなり、 $P = 13.9 \text{ kbar}$  の圧力下では逆にヒステリシスが大きくなっている。図 3.8 に保磁力  $H_c$  の圧力依存性を示す。 $H_c$  は  $P = 0 \text{ kbar}$  で  $123.2 \pm 2 \text{ Oe}$  であり、 $P = 3.8 \text{ kbar}$  の圧力下では  $122.6 \pm 1 \text{ Oe}$  に減少したあと、増加に転じ、 $P = 14.3 \text{ kbar}$  の圧力下で  $129.0 \pm 2 \text{ Oe}$  を示す。同様の定性的な振る舞いは  $\Delta E/k_B$ 、 $T_B$  および  $M_{FC-ZFC}$  の圧力依存性においても観測されている。

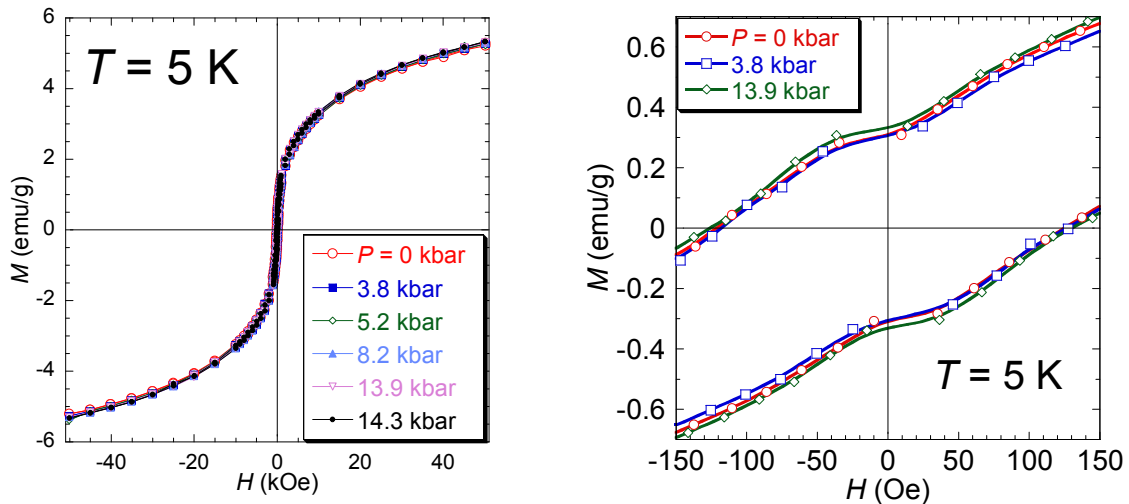


図 3.7 (左)  $T = 5 \text{ K}$  における各圧力下の磁化曲線  
および (右) 低磁場領域の拡大図 ( $P = 0, 3.8, 13.9 \text{ kbar}$ )

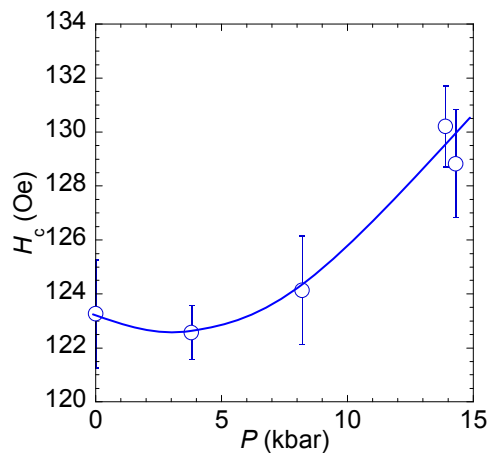


図 3.8 保磁力  $H_c$  の圧力依存性

・等温磁化過程

図 3.9 に各圧力下における等温磁化過程( $H_{dc} = 0 \sim 50$  kOe)を示す。測定温度は  $T = 5$  K ( $< T_B$ )である。縦軸は、有機高分子 PVP を含まない maghemite ナノ粒子の単位質量あたりの磁化の値である。図 3.9 中の白抜きの丸印が測定値である。通常、超常磁性粒子の等温磁化過程は、Langevin 関数で再現することができるが、ここでは、全ての圧力下において maghemite ナノ粒子の等温磁化過程は単純な Langevin 関数で再現することはできなかった。しかし、式(3.2)、(3.3)で示す Langevin 関数に線形の項( $\chi_{shell}H$ )を加えた以下の式を用いることで、実験結果をあるレベルまで、再現することができた。

$$M = N \left\{ m_{core} \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) + \chi_{shell} H \right\} \quad (3.2)$$

$$x = \frac{m_{core} H}{k_B T} \quad (3.3)$$

ここで、 $N$ は全粒子数、 $m_{core}$ は core の磁気モーメント、 $\chi_{shell}$ は shell の磁化率である。しかし、式(3.2)、(3.3)では特に低磁場における磁化の起ち上がりを完全に再現することはできない。ここで、maghemite ナノ粒子は第 2 章の実験方法の図 2.4 に示したように粒径分布を持っている。そのため当然ながら、 $m_{core}$ も同様の分布を持っているはずである。そこで、 $m_{core}$ の分布を以下のように考えた。TEM から得られた粒径分布(図 2.4)は core 層と shell 層を含んだ分布であるため、まず shell 層の厚さ(0.65 nm)×2 を引き、core 層のみの粒径分布を作成した。次に  $m_{core}$ の分布は粒子体積の分布と比例関係なので、core 層の粒径を基に core 層の体積を算出し体積分布図を作成した。次にナノ粒子の分布はしばしば Log-Normal 関数でフィッティングされる<sup>[85]</sup>ため、作成した体積分布図を Log-Normal 関数でフィッティングした。その結果、分布の幅(標準偏差)は $\sigma = 0.60$ であった。これと等しい分布の幅を  $m_{core}$ も持っていると考えられる。以上より、 $P = 0$  kbar において $\sigma = 0.60$ の分布の幅を持つように  $m_{core}$ の分布を考えた。図 3.10 に  $P = 0$  kbar における  $m_{core}$ の分布を示す。ここで、 $m_{core}$ の分布もまた Log-Normal 関数に従うと考えた。図 3.10 中の赤の実線は Log-Normal 関数によるフィッティング結果である。フィッティングの結果、 $m_{core}$ の中央値  $m_m$ は  $2.91 \times 10^{-18}$  emu/particle であった。当然ながら、標準偏差は $\sigma = 0.60$ であった。また、shell の磁化率も分布を持っていると考えられるが、shell の寄与は線形の項で表されるため、分布の寄与は全て、 $\chi_{shell}$ に取り込むことができる。よって shell の分布に関しては特に考慮しなくてもよい。以上のことを踏まえ、式(3.2)、(3.3)に分布の寄与を考慮にいれた式である式(3.4)、(3.5)を用いることで等温磁化過程は再現することができた。

$$M = N \left\{ \int m_{core} \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) f(m_{core}) dm_{core} + \chi_{shell} H \right\} \quad (3.4)$$



$$f(m_{\text{core}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma m_{\text{core}}} \exp\left\{-\frac{(\ln m_{\text{core}}/m_m)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3.5)$$

ここで、 $\sigma$ は標準偏差、 $m_m$ は  $m_{\text{core}}$  の中央値である。

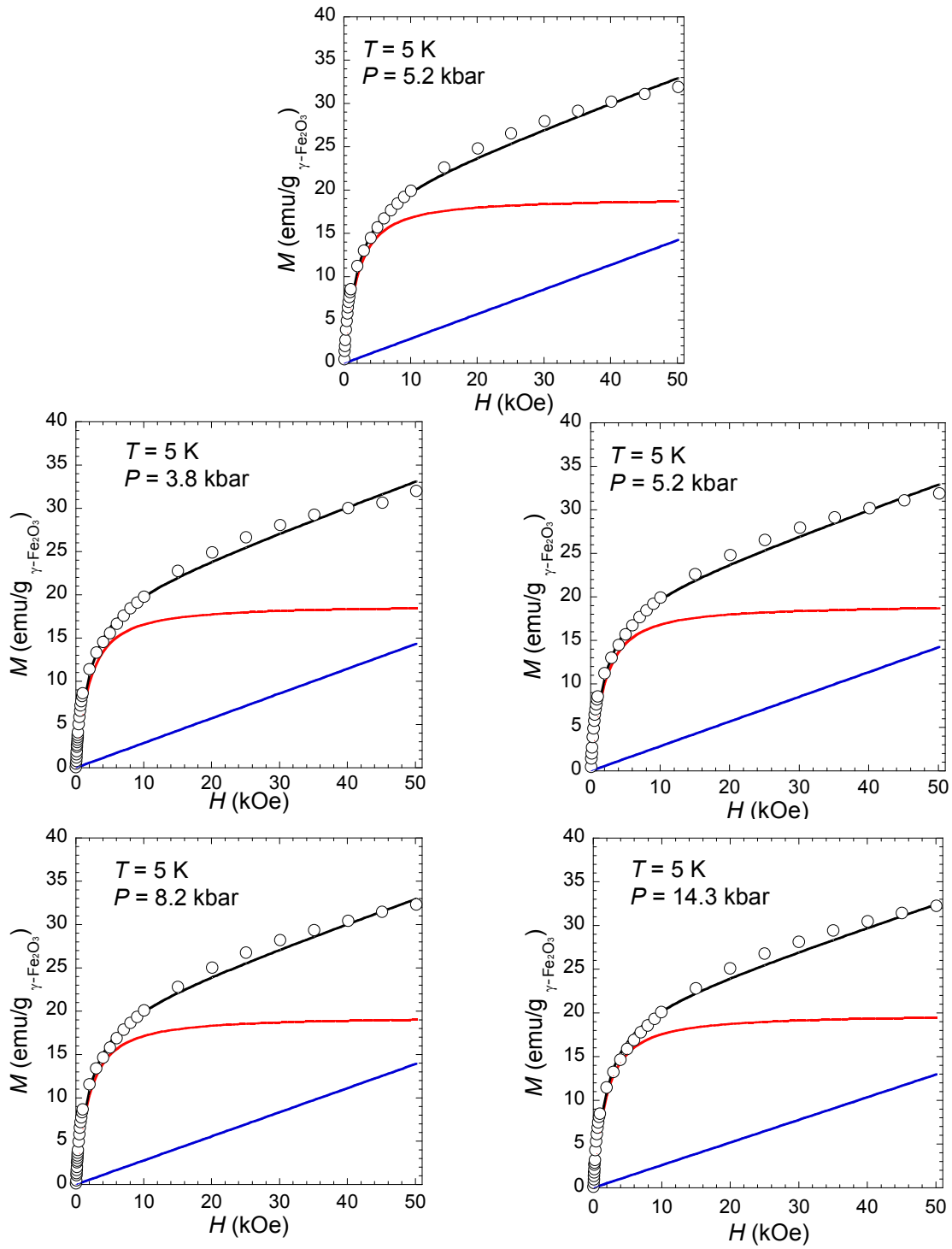


図 3.9 各圧力下における等温磁化過程 ( $T = 5 \text{ K}$ ) およびフィッティング結果  
(赤線：超常磁性成分、青線：常磁性成分、黒線：赤線+青線)

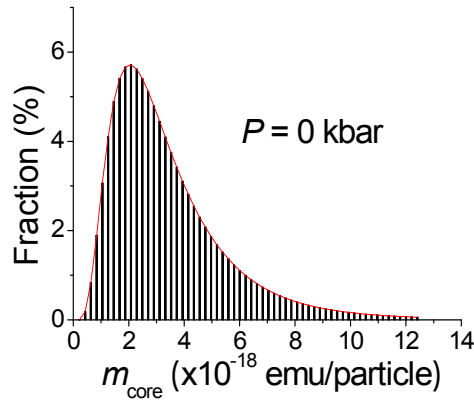


図 3.10  $P = 0$  kbar における  $m_{\text{core}}$  の分布

(赤線 : Log-Normal 関数によるフィッティング結果)

図 3.9 の赤の実線は、式(3.4)の右辺第 1 項の超常磁性成分である。これは core の成分に相当する。また、青の直線は式(3.4)の右辺第 2 項の反強磁性的な相関を持った常磁性成分である。これは shell の成分に相当する。黒の実線は超常磁性成分と常磁性成分の和であり、各圧力下において、測定値とよい一致を示す。 $P = 0$  kbar におけるフィッティングパラメータ値を以下に示す。 $N = 5.68 \times 10^{18}$  particles/g <sub>$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>、 $\sigma = 0.60$ 、 $m_m = 2.91 \times 10^{-18}$  emu/particle、 $\chi_{\text{shell}} = 2.96 \times 10^{-22}$  emu/Oe $\cdot$ particle である。ここで、バルク体の maghemite は単位格子あたり  $17.36 \mu_B$  の磁気モーメントを持っている<sup>[49]</sup>。この値を基にすると、 $P = 0$  kbar における  $m_m$  の解析値である  $2.91 \times 10^{-18}$  emu/particle は、core の直径( $D_{\text{core}}$ )が 2.7 nm の maghemite ナノ粒子の磁気モーメントに相当する。これは、 $D = 5.1$  nm の場合、1.2 nm の shell の厚さを持っていることを示唆している。この解析結果は、maghemite ナノ粒子の磁氣的に不活性な shell 層の厚さが約 1 nm であるという Millán らの報告<sup>[20]</sup>とほぼ一致する。加圧下において、全粒子数  $N$  は変化しないので、 $N$  は固定しフィッティングを行った。標準偏差は各圧力下において有意な変化は見られなかった。表 3.1 に各圧力下におけるフィッティングパラメータ値を示す。また、図 3.11 に  $m_m$  および  $\chi_{\text{shell}}$  の圧力依存性を示す。 $m_m$  は  $P = 3.8$  kbar で極小値をとる。その後、圧力の増加とともに増加する。一方、 $\chi_{\text{shell}}$  は  $P = 3.8$  kbar で極大値をとる。その後、圧力の増加とともに減少している。

表 3.1 各圧力下におけるフィッティングパラメータ値

$P$ (kbar)	$m_m$ ( $10^{-18}$ emu/particle)	$\chi_{\text{shell}}$ ( $10^{-22}$ emu/Oe $\cdot$ particle)
0	2.91	2.96
3.8	2.86	3.05
5.2	2.90	3.03
8.2	2.95	2.96
13.9	3.02	2.79
14.3	3.03	2.76

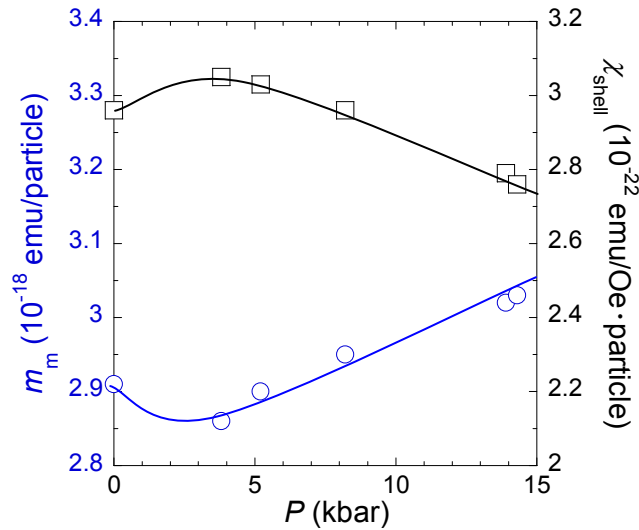


図 3.11 core の磁気モーメントの中央値  $m_m$  および shell の磁化率  $\chi_{\text{shell}}$  の圧力依存性

## b. EMR 測定

EMR 測定の結果の前に EMR 測定で観測される EMR 吸収スペクトルの線形について簡単に述べる。EMR 吸収スペクトルで観測される線形は、支配的な相互作用がどのようなものであるかによって線形関数は主にローレンツ型関数かガウス型関数のどちらかになる。吸収スペクトルの線形は、スピン間に強い相互作用などが働き、磁氣的に相関がある場合は、ガウス型の吸収スペクトルを示す。また、スピン間に相互作用などがなく、磁氣的に相関がない場合は、ローレンツ型の吸収スペクトルを示す。maghemite ナノ粒子では室温において、ガウス型とローレンツ型の中間の吸収スペクトルが観測された。図 3.12 に室温の EMR 微分吸収スペクトルを示す。挿入図は低磁場領域 ( $H = 75 \sim 250$  mT) の拡大図である。330 mT 付近に大きな吸収スペクトルが確認できる。また、330 mT の半分の 165 mT 付近にも小さなサブ吸収スペクトルが確認できる。このサブ吸収スペクトルは、Noginova らの報告<sup>[27]</sup>にある、双極子相互作用による影響を反映したものと考えられる。

図 3.13 に室温の EMR 吸収スペクトルを示す。白抜き丸印は測定結果である。緑色の曲線はローレンツ関数、青色の曲線はガウス関数を表しており、赤色の曲線は緑と青の曲線の和である。これより観測された EMR 吸収スペクトルは、ローレンツ型とガウス型の 2 成分の和で再現することができる。ローレンツ関数およびガウス関数のフィッティング値と面積比をそれぞれ表 3.2 に示す。解析の結果、面積比はガウス型、ローレンツ型それぞれ 73.3% : 26.7% であった。これは、全体のスピン磁化率に対して、磁氣的な相関を持つスピンの磁化率の割合が 73.3% であり、磁氣的な相関を持たないスピンの磁化率の割合が 26.7% であることを示す。

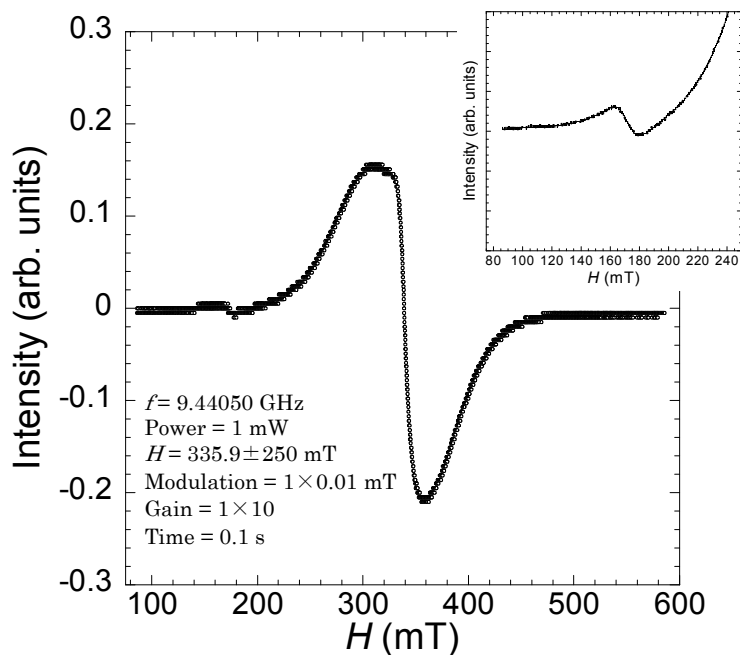


図 3.12  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子の EMR 微分吸収スペクトル  
および低磁場領域の拡大図 (挿入図) (室温)

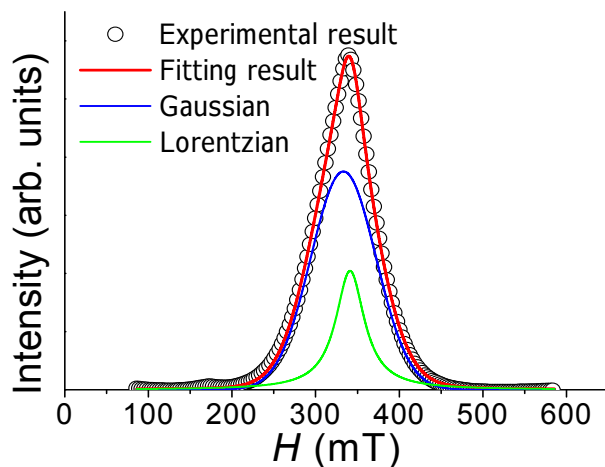


図 3.13  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子の EMR 吸収スペクトル (室温)  
およびフィッティング結果

表 3.2 ガウス関数とローレンツ関数のフィッティングパラメーター値および面積比

	Gaussian	Lorentzian
共鳴磁場 $H_r$ (mT)	333.3	341.2
半値幅 $\Delta H_{1/2}$ (mT)	78.0	41.6
面積比 (%)	73.3	26.7

ここまでの実験結果をまとめると、EMR 測定結果は、ローレンツ型とガウス型の磁氣的に異なる 2 成分が存在することを示唆している。また、等温磁化過程の解析から超常磁性成分(飽和成分)と常磁性成分(線形成分)の 2 成分が存在することが明らかとなった。 $M_{FC-ZFC}$ 、 $T_B$ 、 $\Delta E/k_B$ 、 $H_c$  および  $m_m$  の圧力依存性はすべて、 $P=3.8$  kbar 付近で極小値をとり、その後増加に転じている。 $\chi_{shell}$  は  $P=3.8$  kbar 付近で極大値を取ったあと、減少している。これは、超常磁性を示す core 領域と常磁性を示す shell 領域の  $Fe^{3+}$  イオンの数が圧力の増加とともに増減していることを示唆している。言い換えると、 $P < 3.8$  kbar の圧力領域では、圧力の増加とともに core 領域が縮小するとともに shell 領域が拡大する。また、3.8 kbar 以上の圧力領域では core の領域が再構築(増加)されていることを示唆している。この粒子内構造の変化の直接的な情報を得るために、放射光を利用した高圧力下粉末 X 線回折(XRD) 実験を行い、結晶構造解析を試みた。

### c. XRD 測定

図 3.14 に  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子の室温での各圧力下における X 線回折パターンを示す。入射 X 線の波長は  $\lambda = 0.6883(1)$  Å である。全ての回折パターンが右上がりになっているのは主にダイヤモンドや圧力媒体に用いた FC77 の影響である(バックグラウンド信号)。リートベルトシミュレーションで一番大きな回折ピークである  $16^\circ$  付近の(311)回折ピークは、 $P = 27.7$  kbar までの全ての圧力領域で観測できている。また、 $P = 27.7$  kbar までの圧力領域で大きな回折パターンの変化は観測されず、空間群の変化を伴う構造相転移は起きていない。ここで、 $D = 25$  nm の maghemite ナノ粒子において、 $P = 575$  kbar までの圧力領域で行われた Raman 分光法による研究では  $P = 135$  kbar の圧力下で、 $\gamma$ 相から $\alpha$ 相へと構造相転移すると報告されている<sup>[86]</sup>。本研究における  $P = 27.7$  kbar までの圧力領域において $\gamma$ 相が安定であるという結果は、上述の Raman 分光法による報告と矛盾しない。

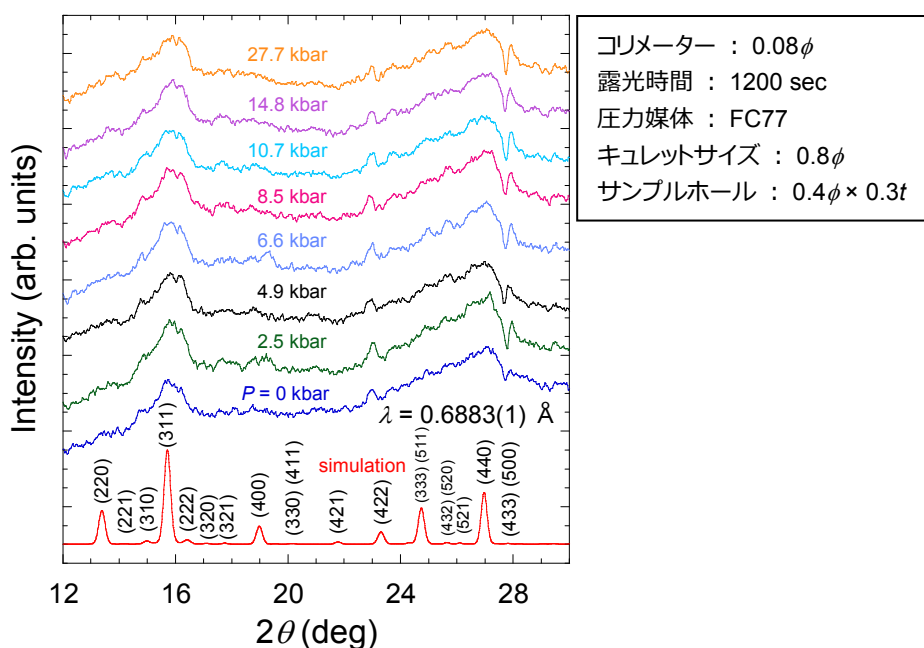


図 3.14  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子の各圧力下における X 線回折パターン (室温)

回折ピークの半値幅と回折ピーク角度から粒子径と格子定数を求めるために Lorentz 関数を用いて、各圧力下における X 線回折パターンのフィッティングを行った。X 線回折パターンのフィッティング関数は、Gauss 関数と Lorentz 関数の混合関数である Voigt 関数がよく用いられる。しかし本研究では、フィッティングの精度を上げるためには、パラメーターの数を減らすことが重要であると考え、Lorentz 関数をフィッティング関数に用いた。

フィッティングを行う際は、実験で観測された X 線回折パターンから、ダイヤモンドや圧力媒体の影響によるバックグラウンドを予め引いている。また、フィッティングは回折強度が最も大きい(311)回折ピークが観測される  $16^\circ$  付近の、 $2\theta = 12 \sim 20^\circ$  の範囲に対して行った。リートベルトシミュレーションの結果は、 $2\theta = 12 \sim 20^\circ$  の範囲に 8 つの回折ピークを示しているため、フィッティングは 8 つの Lorentz 関数の和により行った。いくつかの圧力下におけるフィッティング結果を図 3.15 に示す。青の破線は(311)回折ピークのフィッティング結果、緑の破線はそれぞれ残りの 7 つの回折ピークのフィッティング結果である。赤の実線は、破線で示した 8 つの Lorentz 関数の和である。各圧力下において  $2\theta = 16^\circ$  付近の(310)、(311)、(222)回折ピークは、3 つの Lorentz 関数の和により特によく再現できている。

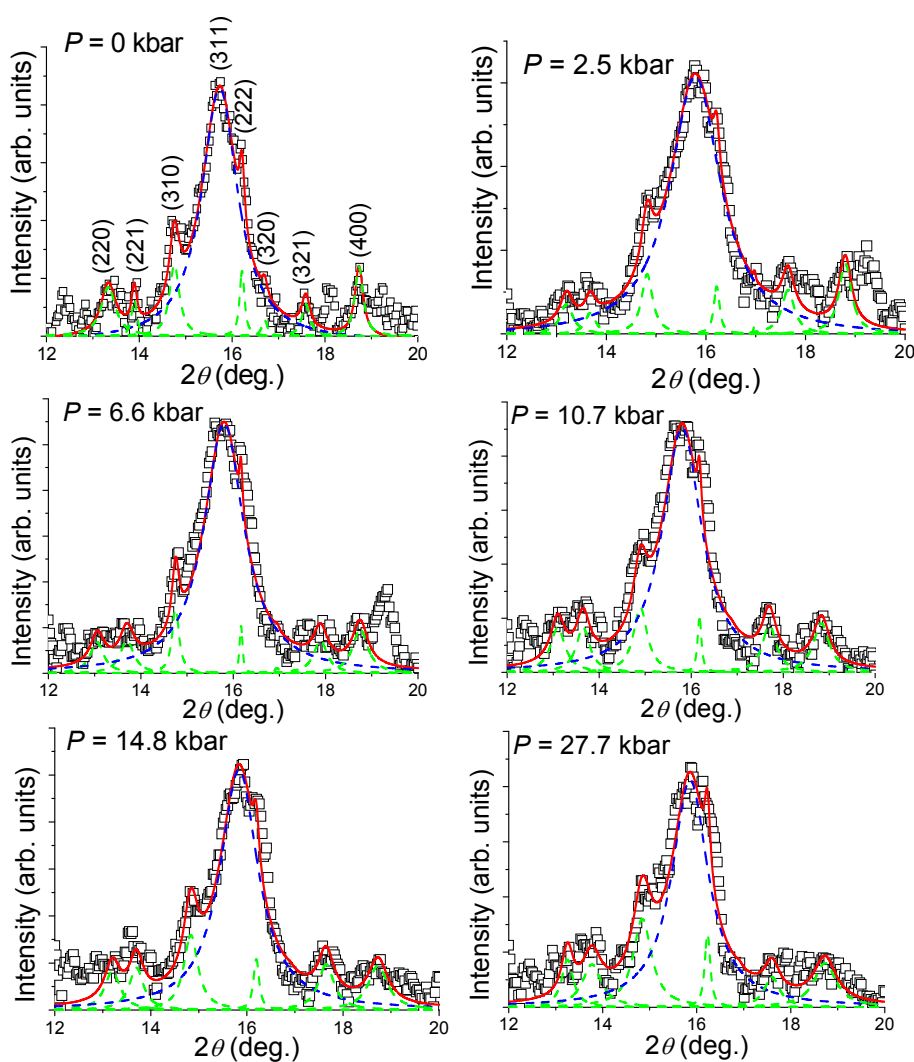


図 3.15  $P = 0, 2.5, 6.6, 10.7, 14.8, 27.7$  kbar のフィッティング結果  
(赤線 : 青の破線+緑の破線、青破線 : (311)回折ピークのフィッティング結果、  
緑破線 : 他の 7 つの回折ピークのフィッティング結果)

回折強度が最も大きく、フィッティングの精度も高いと考えられる(311)回折ピークの半値幅と回折角度の値を用いて、maghemite ナノ粒子の粒径を、式(3.6)に示す Scherrer の式<sup>[80]</sup>

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.6)$$

を用いて算出した。 $D$ は粒径、 $\lambda$ は入射 X 線波長、 $B$ は回折ピークの半値幅、 $\theta$ は回折ピーク角度である。 $P=0$  kbar で粒径は 3.8 nm と算出された。これは、TEM 写真から得られた粒径( $D=5.1$  nm)より 1.3 nm 小さい。X 線回折パターンは並進対称性を有している領域の情報を反映しているため、この結果は maghemite ナノ粒子が、並進対称性を有する core 領域と、並進対称性を有さない shell 領域で構成される core/shell 構造であることを示唆している。 $P=0$  kbar で core の直径  $D_{\text{core}}$  は 3.8 nm なので、 $D=5.1$  nm から  $D_{\text{core}}$  の値を引き、2 で割ることで求められる shell 領域の厚さは 0.65 nm である。図 3.16 に  $D_{\text{core}}$  の圧力依存性を示す。 $D_{\text{core}}$  は  $P=2.5$  kbar で 2.9 nm まで収縮する。その後、増加に転じ  $P=27.7$  kbar の圧力下では 3.8 nm となる。

次に(311)回折ピークの回折角度から式(3.7)、(3.8)に示す Bragg の条件式<sup>[79]</sup>

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.7)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.8)$$

を用いて格子定数を算出した。なお、式(3.8)は結晶系が cubic の場合の式である。 $d$ は格子面間隔、 $\theta$ は回折ピーク角度、 $n$ は整数、 $\lambda$ は入射 X 線波長、 $a$ は格子定数、 $h, k, l$ は面指数である。図 3.17 に格子定数  $a$  の圧力依存性を示す。 $P=0$  kbar で格子定数  $a$  は 8.34 Å であり、バルク体で報告された値(8.34 Å)と一致している。 $a$ は、 $P=2.5$  kbar までの圧力領域で収縮する。しかし、 $2.5 \text{ kbar} < P < 10.7 \text{ kbar}$  の圧力領域では収縮は収まっており、ほぼ一定の値を示す。 $P=10.7$  kbar 以上の圧力領域では、再び収縮が始まっている。

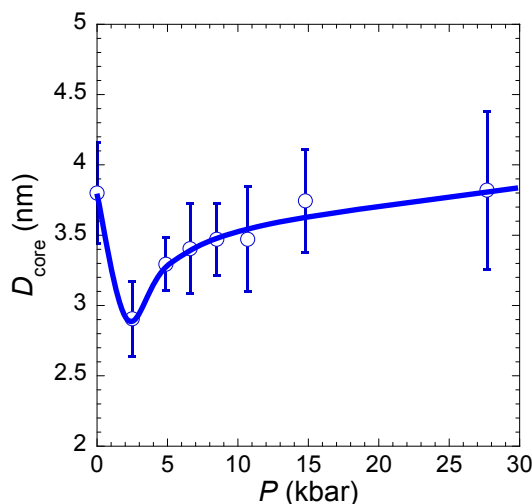


図 3.16  $D_{\text{core}}$  の圧力依存性



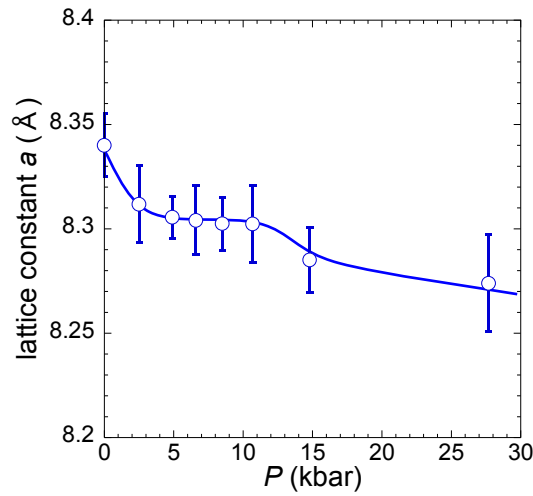


図 3.17 格子定数  $a$  の圧力依存性

図 3.18 に単位格子の体積と収縮率の圧力依存性を示す。粒子が結晶性を有していれば、それは単位格子が集まったものなので、単位格子の収縮率がそのまま結晶粒子全体の収縮率であると考えられる。この収縮率を基に、各圧力下での maghemite ナノ粒子全体の体積  $V_{\text{particle}}$  を算出した。また、 $D_{\text{core}}$  の値から各圧下での core の体積  $V_{\text{core}}$  を算出した。図 3.19 に  $V_{\text{particle}}$  と  $V_{\text{core}}$  の圧力依存性を示す。 $V_{\text{particle}}$  は、 $P = 2.5$  kbar の圧力下で一時的に減少する。 $2.5 \text{ kbar} < P < 10.7 \text{ kbar}$  の圧力領域ではほぼ変化せず一定値を示し、 $P = 10.7 \text{ kbar}$  以上の圧力下で、再び減少し始める。 $V_{\text{core}}$  は  $P = 2.5$  kbar で極小値を取った後、増加に転じ  $P = 27.7 \text{ kbar}$  の圧力下で  $V_{\text{core}} = 29.2 \text{ nm}^3$  となり、初期値  $28.7 \text{ nm}^3$  の 101.7% にまで回復する。

$V_{\text{particle}}$  の値から  $V_{\text{core}}$  の値を引き、shell の体積  $V_{\text{shell}}$  を算出した。図 3.20 に  $V_{\text{particle}}$  に対する  $V_{\text{core}}$  と  $V_{\text{shell}}$  の比の圧力依存性を示す。 $P = 0 \text{ kbar}$  では粒子全体に対する core の割合は 44% であるのに対し、 $P = 2.5 \text{ kbar}$  の圧力下では core の割合が 20% にまで減少している。 $P = 2.5 \text{ kbar}$  以上の圧力領域で core の割合は増加に転じ  $P = 27.7 \text{ kbar}$  の圧力下では 48% となる。これは圧力印加により、並進対称性を有する core と並進対称性を有さない shell の割合が変化したことを示している。core の領域が圧力の増加とともに一時的に減少した後、増加するという振る舞いは磁気測定の結果からも観測できており、定性的に一致している。

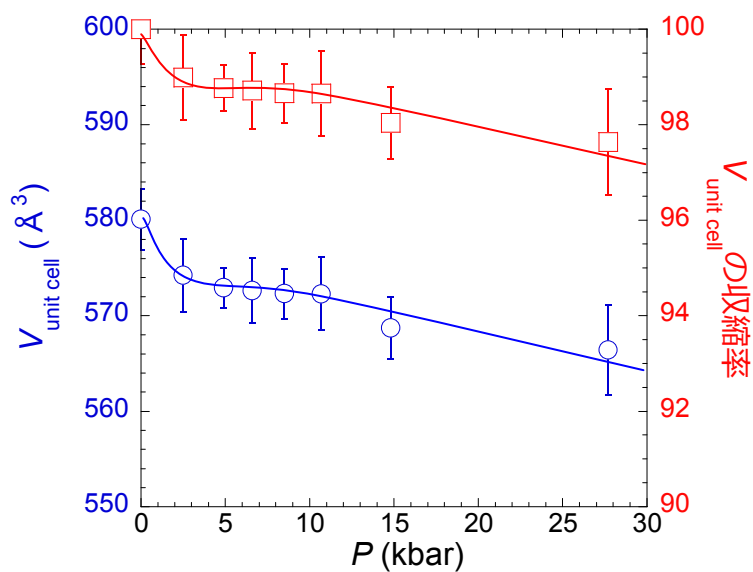


図 3.18 単位格子の体積と収縮率の圧力依存性

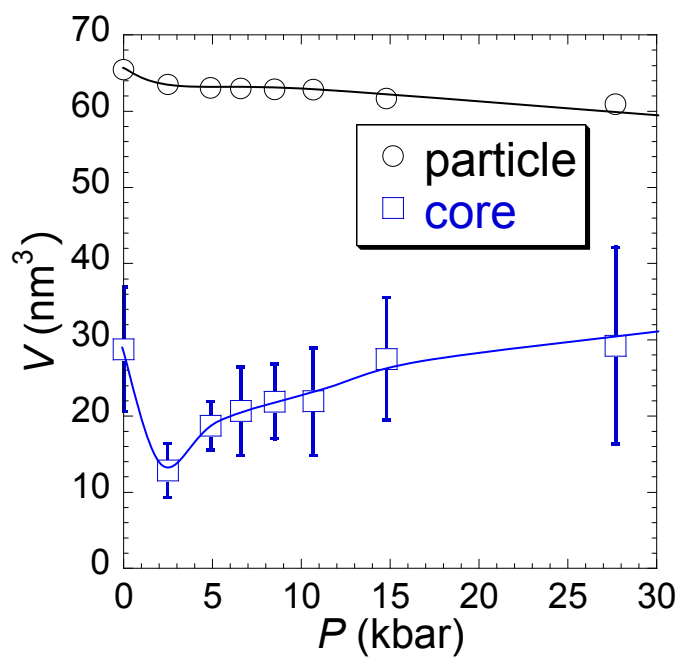


図 3.19  $V_{\text{particle}}$  と  $V_{\text{core}}$  の圧力依存性

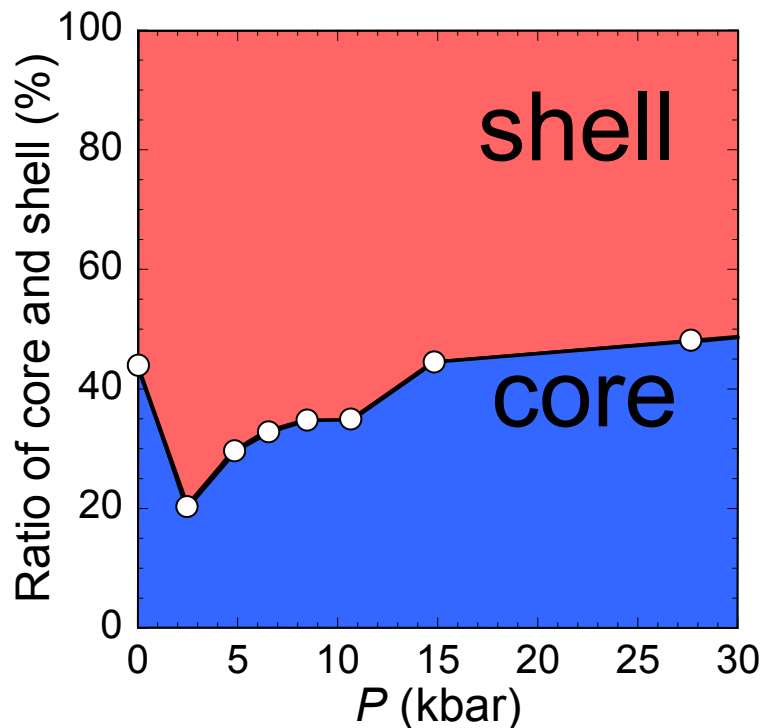


図 3.20 粒子全体の体積に対する core と shell の割合の圧力依存性

ここで、 $D=5.1$  nm の maghemite ナノ粒子において高圧力下磁気測定、EMR 測定および高圧力下 X 線構造解析実験の結果から明らかになったことを以下にまとめる。

- ・ブロッキング温度  $T_B$ 、活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$ 、保磁力  $H_c$ 、core の磁気モーメントの中央値  $m_m$  は  $P < 3.8$  kbar の圧力領域で減少した後、 $P > 3.8$  kbar で増加に転じる。
- ・等温磁化過程の解析より磁氣的に活性な成分(core)と、不活性な成分(shell)の 2 種類が存在する。
- ・室温における EMR 吸収スペクトルはガウス型とローレンツ型の吸収曲線の 2 成分の和で再現することができる。
- ・高圧力下 X 線構造解析実験の結果より、TEM から決定した粒径( $D_{TEM} = 5.1$  nm)と XRD から決定した粒径( $D_{core} = 3.8$  nm)は異なっており、並進対称性を有する core 層と並進対称性を有さない shell 層が存在する。
- ・ $P < 2.5$  kbar の圧力領域で、core の空間サイズが一時的に減少した後、 $P > 2.5$  kbar では増加に転じ、core 領域の再構築が起きている。

### 3.1.2 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ $D = 6.5$ nm

#### a. 磁気測定

##### ・直流磁化測定

図 3.21 に  $P = 0, 3.7, 7.8, 11.5, 13.7$  kbar の圧力下における maghemite ナノ粒子 ( $D = 6.5$  nm) の直流磁化 (FC、ZFC) の温度依存性を示す。  $P = 13.7$  kbar までの全圧力下で FC と ZFC 磁化の間でヒステリシスが観測された。 ZFC 磁化は、  $P = 0$  kbar において  $T = 64.0 \pm 1$  K でピークを示す。 図 3.22 に各圧力下における ZFC 磁化のピーク温度  $T_{\text{ZFC peak}}$  の圧力依存性を示す。  $T_{\text{ZFC peak}}$  は  $P = 3.7$  kbar の圧力下で  $61.8 \pm 0.8$  K まで減少した後、増加に転じ  $P = 13.7$  kbar の圧力下で  $67.4 \pm 1$  K を示す。 図 3.23 に各圧力下での FC 磁化と ZFC 磁化の差である  $M_{\text{FC-ZFC}}$  の温度依存性を示す。 挿入図は  $M_{\text{FC-ZFC}}$  が有限な値を持ち始める温度付近の拡大図である。  $M_{\text{FC-ZFC}}$  が有限な値を持ち始める温度は  $P = 3.7$  kbar の圧力下で一時的に減少し、その後、増加に転じている。 これは  $P = 3.7$  kbar の圧力下で  $T_B$  が低下した後、  $P = 3.7$  kbar 以上の圧力下で上昇していることを示している。 これらの結果は  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子に見られた圧力応答と定性的に同じものである。

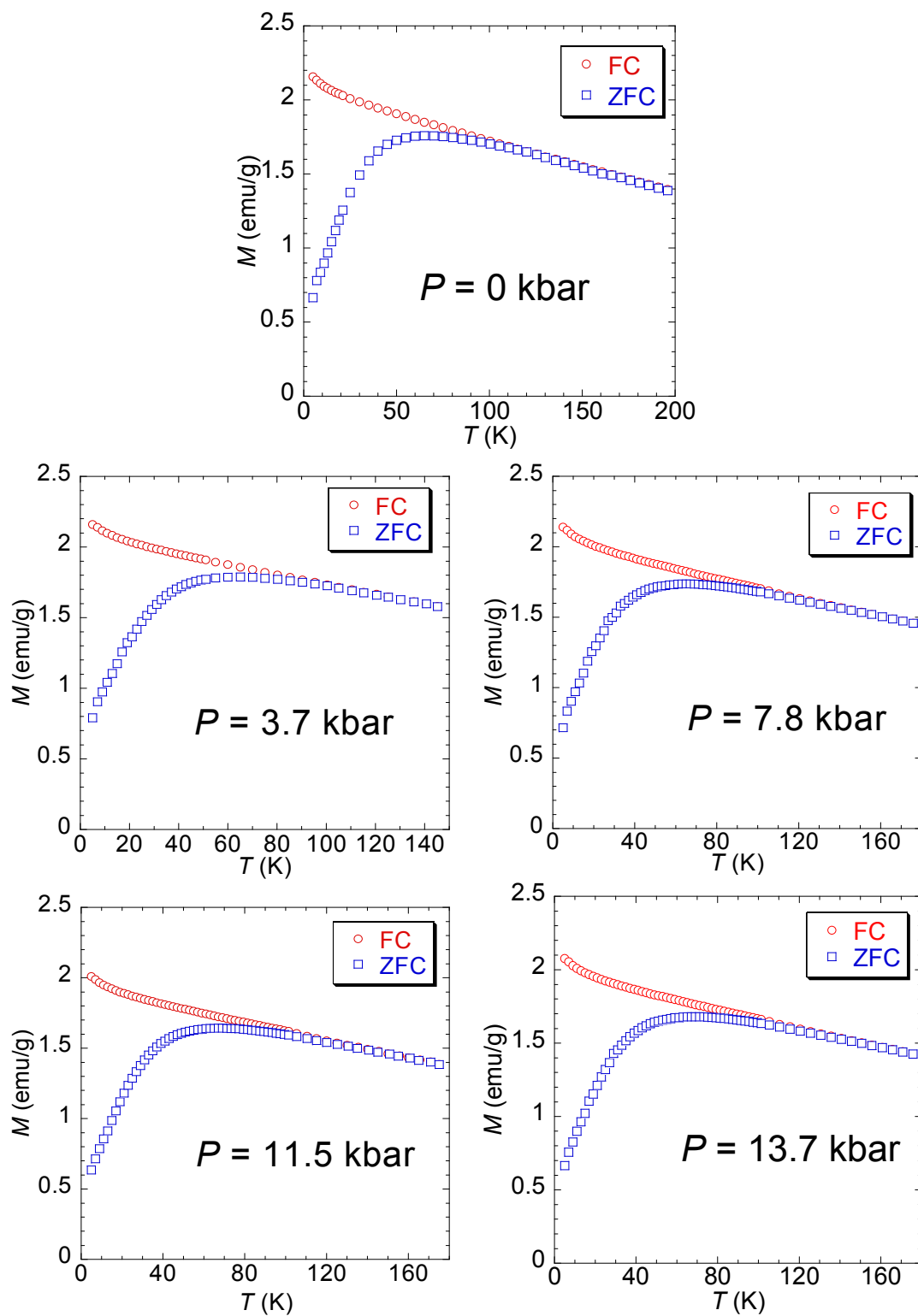


図 3.21  $P=0, 3.7, 7.8, 11.5, 13.7$  kbar の圧力下における  
FC および ZFC 磁化の温度依存性

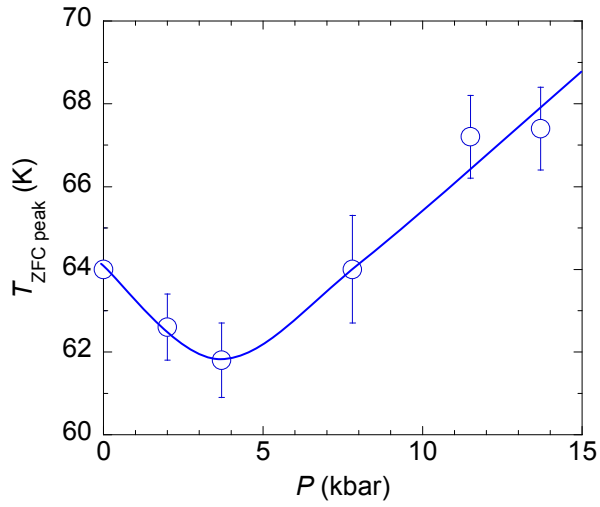


図 3.22 ZFC 磁化のピーク温度  $T_{ZFC\ peak}$  の圧力依存性

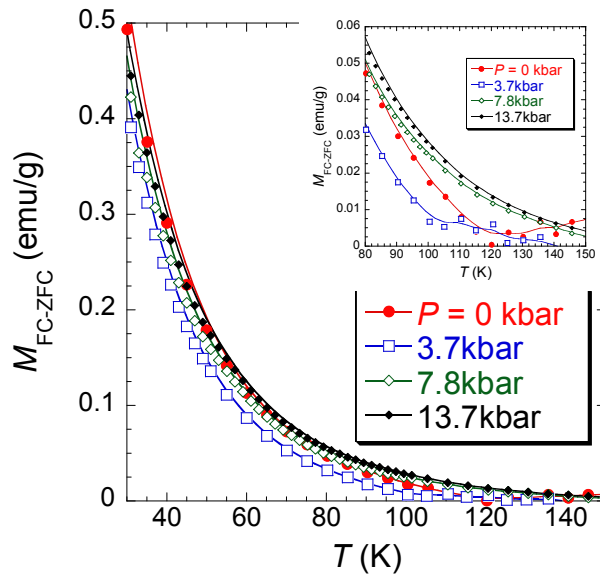


図 3.23 各圧力下における  $M_{FC-ZFC}$  の温度依存性  
および  $M_{FC-ZFC}$  が有限な値を持ち始める温度付近の拡大図 (挿入図)

### 3.1.3 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ $D = 12.8$ nm

$D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子は  $T_B$  が 400 K 以上である。そのため  $D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子では、XRD 測定のみを行い、 $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子で観測された粒子内構造に対する圧力応答が、よりバルク体に近い 10 nm を超える粒子サイズに対しても観測されるかを確認した。

#### a. XRD 測定

図 3.24 に  $D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の室温での各圧力下における X 線回折パターンを示す。入射 X 線の波長は  $\lambda = 0.6883(1)$  Å である。リートベルトシミュレーションで得られた主要なピークはほぼ同じ角度に、 $P = 33.6$  kbar までの全ての圧力領域で観測できている。また、 $P = 33.6$  kbar までの圧力領域で大きな回折パターンの変化は観測されず、空間群の変化を伴う構造相転移は起きていないと考えられる。

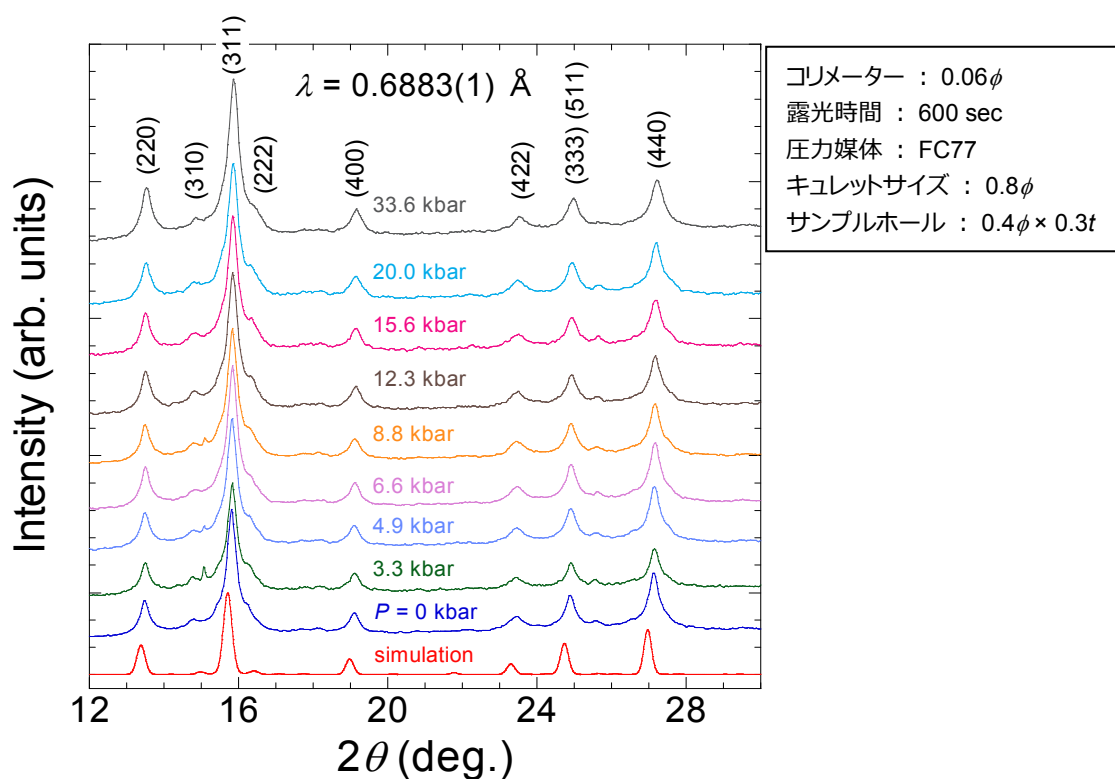


図 3.24  $D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の各圧力下における X 線回折パターン (室温)

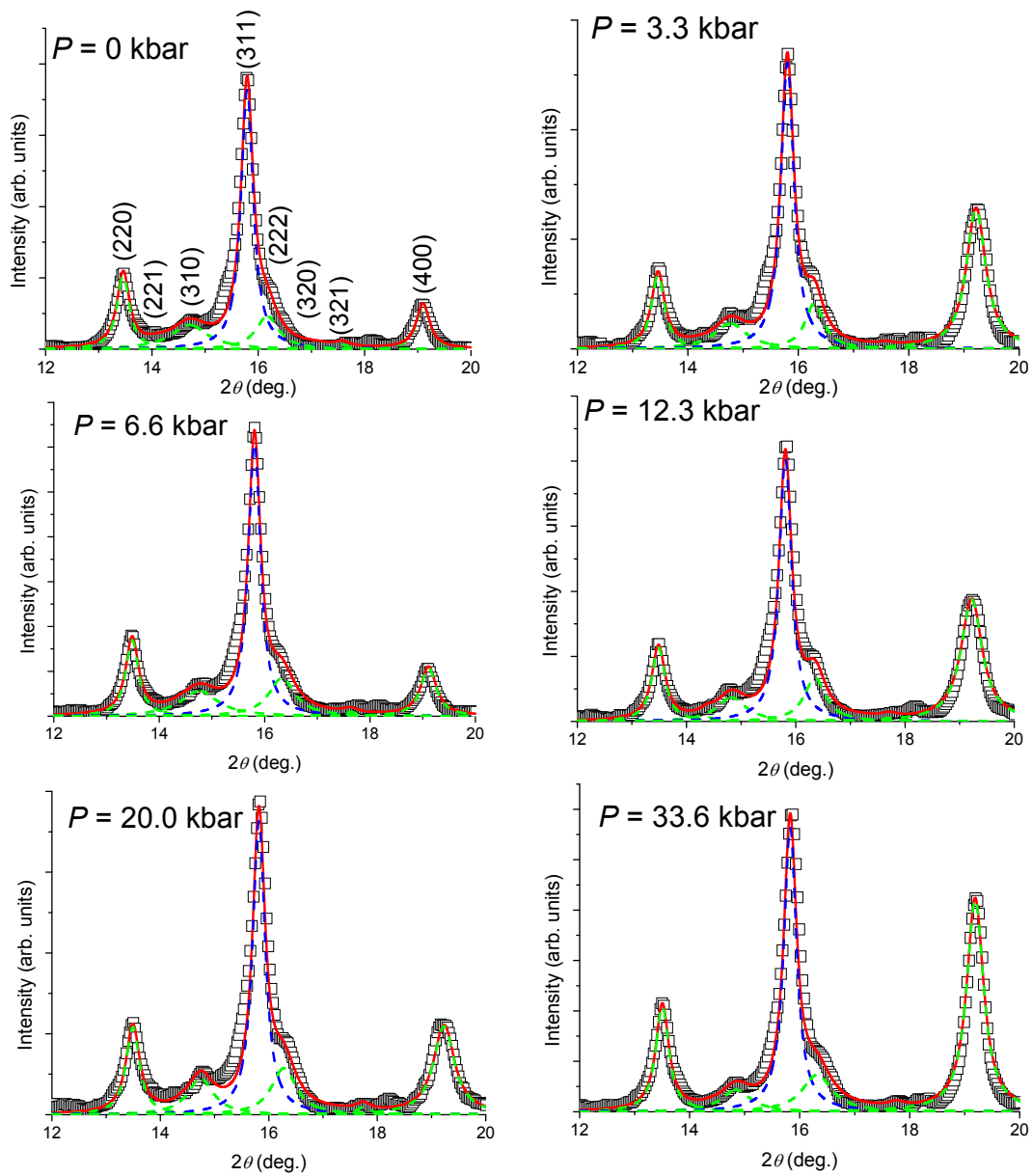


図 3.25 各圧力下におけるフィッティング結果

(赤線：青の破線+緑の破線、青破線：(311)回折ピークのフィッティング結果、  
 緑破線：他の7つの回折ピークのフィッティング結果)

図 3.25 に各圧力下における、8つの Lorentz 関数の和によるフィッティング結果を示す。  
 青の破線が(311)回折ピークのフィッティング結果である。 $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ  
 粒子と同様に(311)回折ピークの半値幅と回折角度の値を使い、core の粒径  $D_{\text{core}}$  と格子定数  
 $a$  を算出した。

図 3.26 に  $D_{\text{core}}$  および  $a$  の圧力依存性を示す。 $P = 0$  kbar で  $D_{\text{core}}$  は 12.3 nm である。 $P =$



3.3 kbar の圧力下で  $D_{\text{core}}$  は 12.0 nm まで縮小した後、増加に転じ、 $P=33.6$  kbar の圧力下では 12.3 nm となる。格子定数  $a$  は  $P=0$  kbar に比べ 3.3 kbar の圧力下でわずかに減少する。3.3 kbar  $< P < 8.8$  kbar の圧力領域ではほとんど変化していない。 $P=8.8$  kbar 以上の圧力領域で再び減少し始める。この振る舞いは  $D=5.1$  nm の maghemite ナノ粒子と定性的に一致する。

図 3.27 に  $V_{\text{particle}}$  と  $V_{\text{core}}$  の圧力依存性を示す。図 3.28 に粒子全体の体積に対する core と shell の割合の圧力依存性を示す。これより  $D=5.1$  nm の maghemite と定性的な振る舞いは一致する。

以上、 $D=12.8$  nm の maghemite ナノ粒子の粒子内構造に対する圧力応答に  $D=5.1$  nm の maghemite ナノ粒子と同様の振る舞いが観測できた。しかし、 $P=3$  kbar 付近に見られる shell の侵食具合は 5.1 nm の maghemite ナノ粒子に比べて小さいと言える。

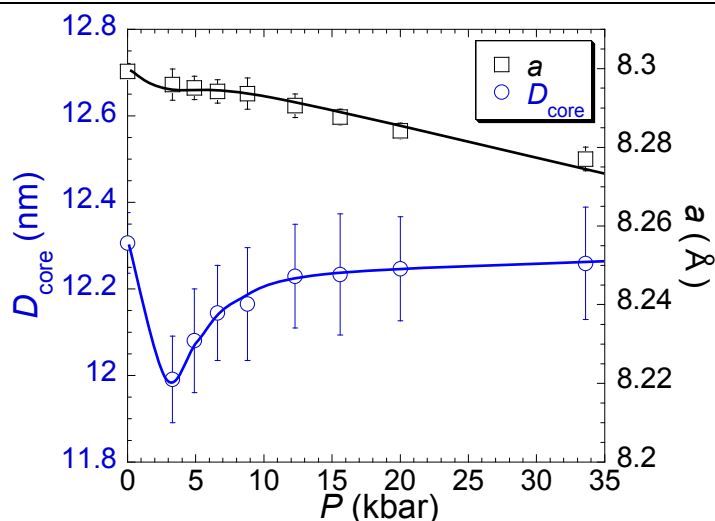


図 3.26  $D_{\text{core}}$  および  $a$  の圧力依存性

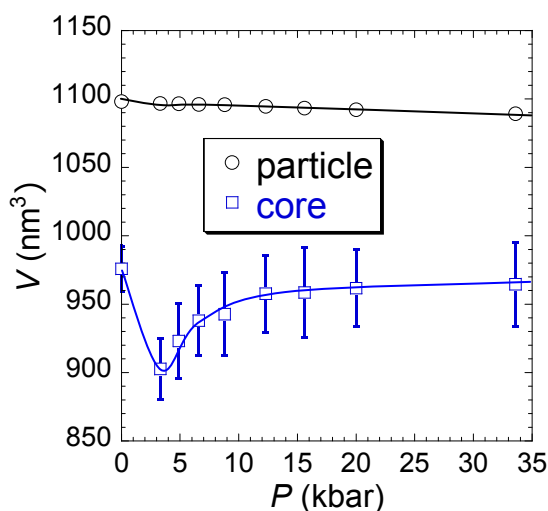


図 3.27  $V_{\text{particle}}$  と  $V_{\text{core}}$  の圧力依存性

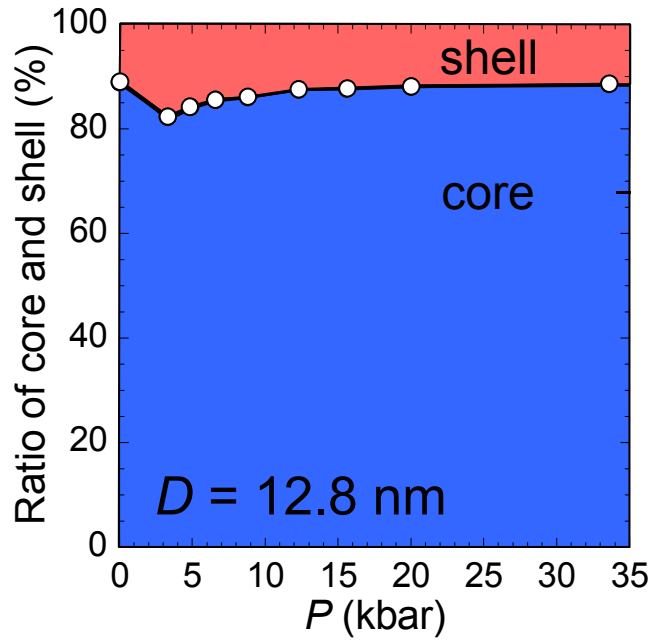


図 3.28 粒子全体の体積に対する core と shell の割合の圧力依存性

ここで maghemite ナノ粒子に対して行った実験の結果から得られた圧力応答についてまとめる。

高圧力下磁気測定および高圧力下粉末 XRD 実験から得られた  
maghemite ナノ粒子における圧力応答のまとめ

$D_{\text{TEM}}$	高圧力下磁気測定			
	$T_B$	$\Delta E/k_B$	$m_m$	$H_c$
5.1 nm	↗	↗	↗	↗
6.5 nm	↗			
12.8 nm	$T_B > 400 \text{ K}$			

$D_{\text{TEM}}$	高圧力下粉末 XRD 実験		
	core の粒径 $D_{\text{core}}$	粒子全体の体積に対する core の割合	格子定数 $a$
5.1 nm	↗	↗	↗
6.5 nm			
12.8 nm	↗	↗	↗

## 3.2 FePt nanoparticles

### 3.2.1 FePt @ $D = 2.0$ nm

#### a. 磁気測定

##### ・交流磁化率測定

図 3.29 (左)に交流周波数  $f = 1$  Hz、交流磁場振幅  $H_{ac} = 4.0$  Oe のときの  $P = 0, 6.0, 11.6, 14.3$  kbar における交流磁化率  $\chi'$ 、 $\chi''$  の温度依存性を示す。また、 $\chi''$  のピーク付近の拡大図を図 3.29 (右)に示す。図 3.29 (右)内の破線は、各圧力下の  $\chi''$  のピーク位置を示している。 $T_B$  ( $\chi''$  のピーク温度)は圧力の増加とともに増加している。図 3.30 に  $f = 0.1$  Hz、1 Hz、10 Hz のときの  $T_B$  の圧力依存性を示す。全ての周波数において、 $T_B$  は圧力の増加とともにほぼ線形的に増加している。図 3.31 (左)に各圧力下におけるアレニウスプロットを示す。図中のデータは、式(3.1)で、よく再現できている。また、図 3.31 (右)に活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  と pre-exponential factor  $\tau_0$  の圧力依存性を示す。 $\Delta E/k_B$  も  $T_B$  同様、圧力の増加とともに線形的に増加している。 $\tau_0$  は  $P = 0$  kbar で  $10^{-28}$  sec のオーダーであり、この値は磁氣的に孤立した超常磁性粒子で観測される値( $10^{-10} \sim 10^{-12}$  sec)<sup>[84]</sup>と比べて非常に小さい。このような小さな値は金属酸化物ナノ粒子やポリマーでコーティングされたナノ粒子でしばしば観測される。これは、通常、無視できないほどの粒子間相互作用が働いていることを示唆する。

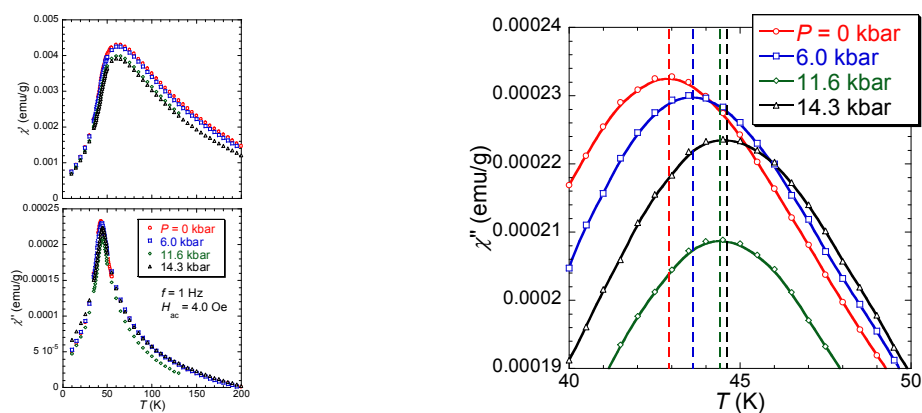


図 3.29 各圧力下における 交流磁化率  $\chi'$ 、 $\chi''$  の温度依存性 (左) および  $\chi''$  のピーク付近の拡大図 ( $f = 1$  Hz) (右)

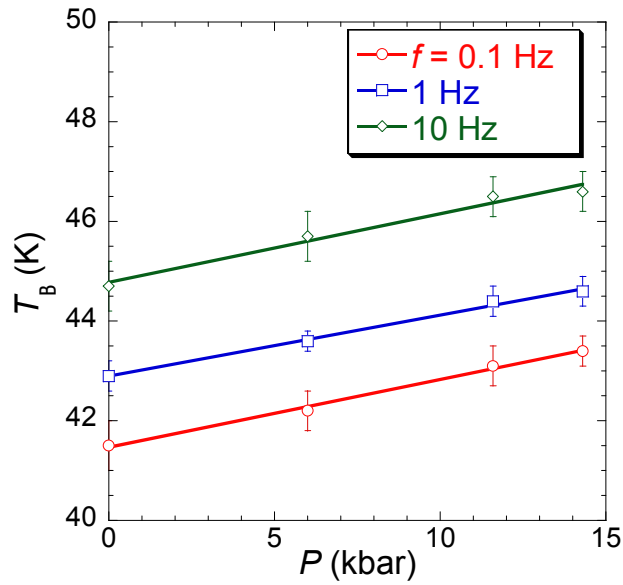


図 3.30 各周波数における  $T_B$  の圧力依存性

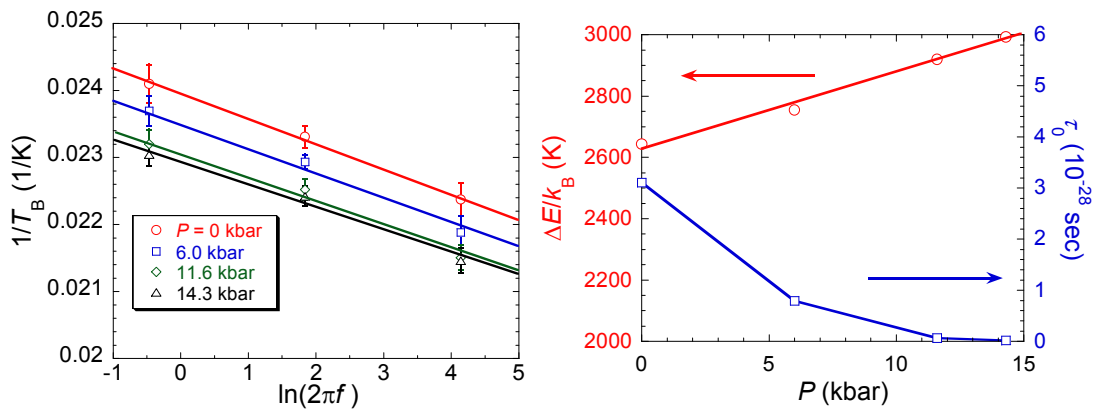


図 3.31 各圧力下におけるアレニウスプロット (左)と $\Delta E/k_B$ と $\tau_0$ の圧力依存性 (右)

### ・磁化ヒステリシス曲線

図 3.32 (左)に-50 kOe から+50 kOe までの磁場領域で  $P = 0$  kbar における磁化曲線の温度依存性を示す。全ての温度で磁化曲線は完全に飽和していない。図 3.32 (右)に  $P = 0$  kbar における低磁場領域の拡大図を示す。図 3.33 に  $P = 0$  kbar における保磁力  $H_c$  の温度依存性を示す。 $H_c$ はブロッキング温度付近の 40 K 以下から急激に増加し始める。図 3.34~3.35 に各圧力下における磁化曲線の温度依存性と  $H_c$  の温度依存性を示す。全ての圧力下において、磁化曲線および保磁力は、ほとんど変化は見られない。

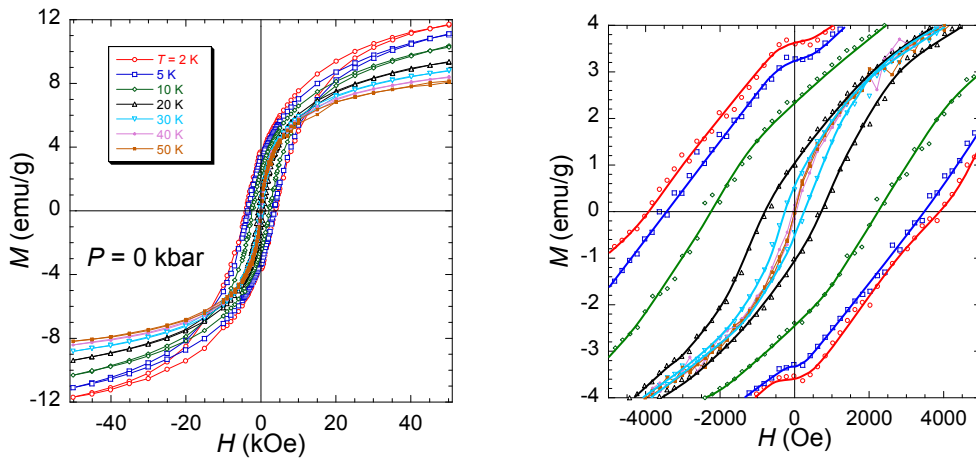


図 3.32  $P = 0$  kbar における磁化ヒステリシス曲線の温度依存性 (左)  
および低磁場領域の拡大図 (右)

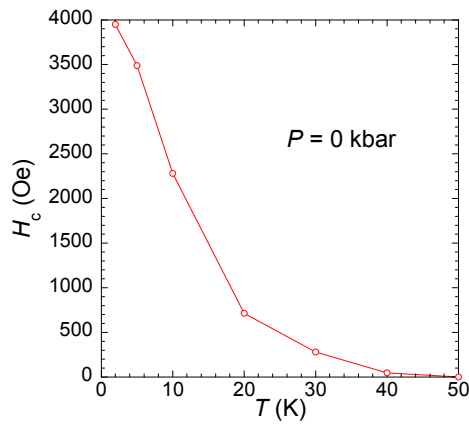


図 3.33  $P = 0$  kbar における  $H_c$  の温度依存性

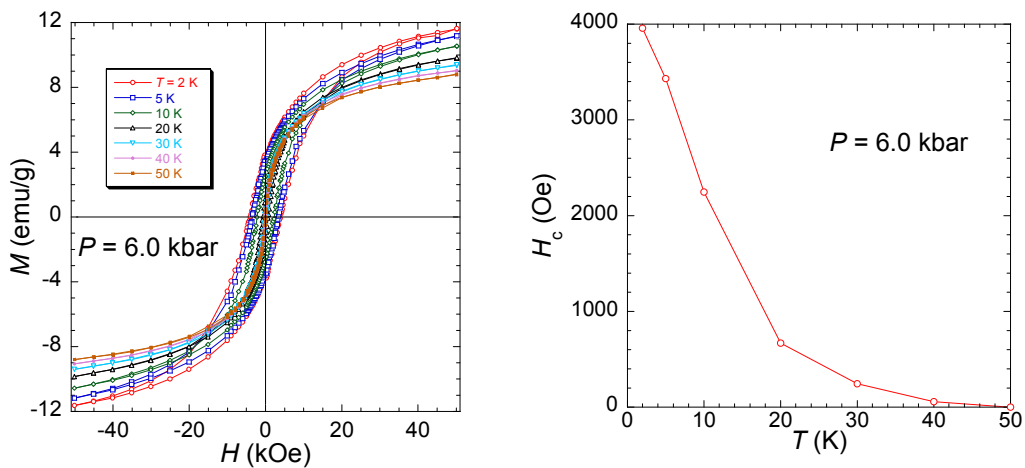


図 3.34  $P = 6.0$  kbar における磁化ヒステリシス曲線の温度依存性 (左)  
および  $H_c$  の温度依存性 (右)

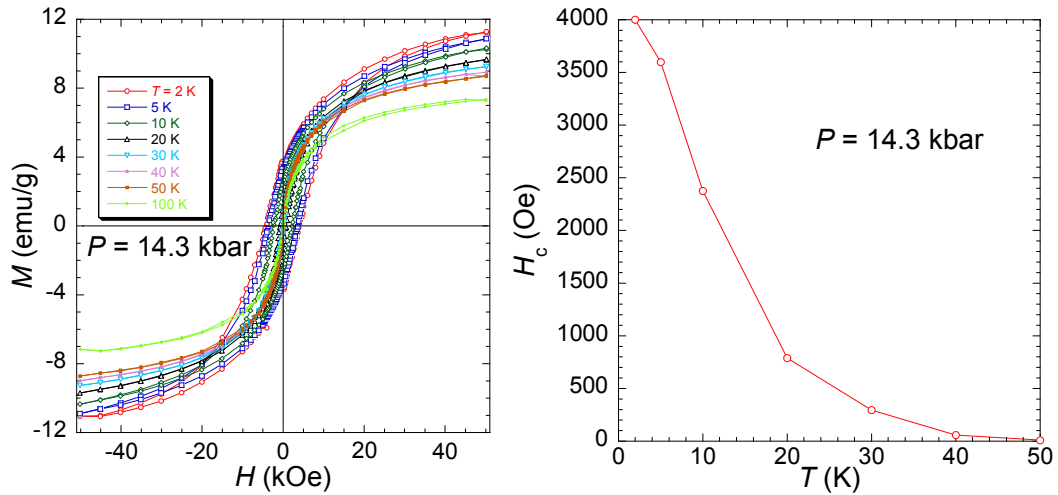


図 3.35  $P = 14.3 \text{ kbar}$  における磁化ヒステリシス曲線の温度依存性 (左)  
および  $H_c$  の温度依存性 (右)

図 3.36 に各圧力下の保磁力の温度依存性を示す。図中の曲線は式(3.9)を用いてフィッティングした結果である。フィッティングは  $H_{c0}$ 、 $T^*$ 、 $\alpha$  をフィッティングパラメーターとして行った。

$$H_c(T) = H_{c0} \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T^*} \right)^\alpha \right\} \quad (3.9)$$

ここで、 $H_{c0}$  は  $T = 0 \text{ K}$  における保磁力、 $T^*$  は X 切片の温度であり  $H_c$  が急激に増加し始める温度である。 $\alpha$  は同一粒径の粒子で、粒子間相互作用がないような場合は  $\alpha = 1/2$  である。 $\alpha$  は異方性や粒径の分布、また主に粒子間相互作用に依存し、それらの影響がある場合は  $1/2$  の値から外れる。

図 3.37 に各圧力下における飽和磁化  $M_s$  の温度依存性を示す。ここで  $M_s$  は  $H_{dc} = 50 \text{ kOe}$  における値を使用した。また  $M_s$  の値は、PVP を含まない FePt ナノ粒子の単位質量あたりの値である。 $M_s$  の値は、圧力印加によりほとんど変化していない。

ここで、孤立した単磁区粒子の磁気異方性の磁化特性を表現するモデルである Stoner-Wohlfarth(SW)モデル<sup>[24]</sup>において磁気異方性定数  $K$  は、以下の式(3.10)で表すことができる。

$$K = \frac{H_c \times M_s}{2} \quad (3.10)$$

この式から得られる  $K$  の値は、 $T = 0 \text{ K}$  におけるオーダーを知るのに有効である。

表 3.3 に各圧力下のフィッティングパラメーター値、外挿により見積もった  $T = 0 \text{ K}$  における  $M_s$  の値を示す。また参考までに式(3.10)を用いて算出した  $T = 0 \text{ K}$  における  $K$  の推定値も示す。

高圧力下磁気測定の解析結果から  $T_B$  および  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに増加したが、 $H_c$ 、

$M_s$ は高圧力下で、ほとんど変化していない。これより、FePt ナノ粒子の場合、静的な高磁場環境下では、その本質的な圧力応答を観測することは難しいと考えることができる。

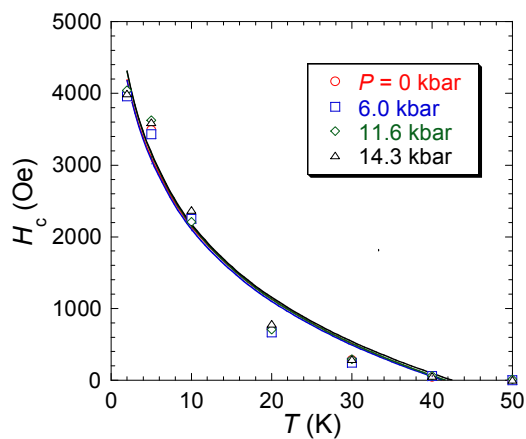


図 3.36 各圧力下における  $H_c$  の温度依存性

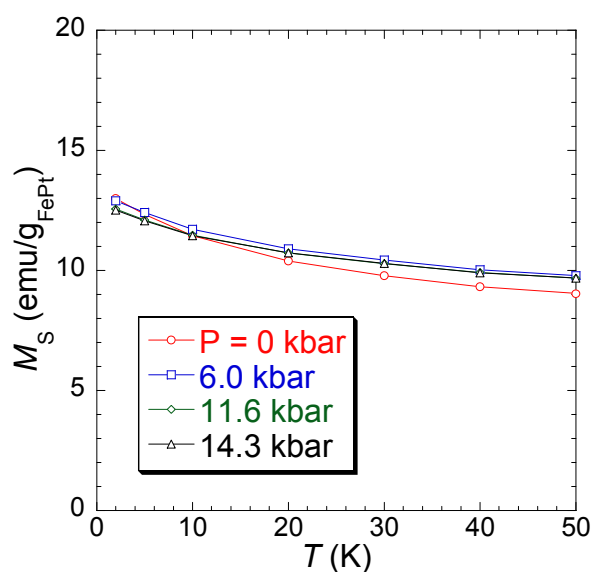


図 3.37 各圧力下における飽和磁化  $M_s$  の温度依存性

表 3.3 各圧力下のフィッティングパラメーター値

$P$ (kbar)	0	6.0	11.6	14.3
$T^*$ (K)	41.5	41.3	41.7	42.5
$H_{c0}$ (Oe)	16001	19423	22455	22381
$\alpha$	0.10	0.08	0.07	0.07
$M_s$ ( $T=0$ K) (emu/g <sub>FePt</sub> ) 外挿値	13.38	13.22	12.82	12.78
$K$ ( $T=0$ K) ( $\times 10^6$ erg/cm <sup>3</sup> ) 推定値	1.62	1.94	2.17	2.16

## b. EMR 測定

図 3.38 (左)に室温( $T = 295 \text{ K}$ )の EMR 微分吸収スペクトルを示す。挿入図は低磁場領域( $H = 100 \sim 230 \text{ mT}$ )の拡大図である。340 mT 付近にメインの吸収スペクトルが確認できる。また、340 mT の半分の 170 mT 付近にも小さなサブ吸収スペクトルが確認できる。この小さなサブ吸収スペクトルは双極子相互作用が働いていることを示唆している。

図 3.38 (右)に室温( $T = 295 \text{ K}$ )の EMR 吸収スペクトルを示す。白抜き丸印は測定値を示す。緑の曲線はローレンツ関数、青の曲線はガウス関数を表しており、赤の曲線は緑と青の曲線の和である。観測された EMR 吸収スペクトルは、フィッティングの結果、ガウス型とローレンツ型の 2 成分の和で再現することができる。ローレンツ関数およびガウス関数のフィッティングパラメーター値および面積比をそれぞれ表 3.4 に示す。これは、 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子中に磁気的な振る舞いが異なる 2 成分が存在することを示唆している。EMR 吸収スペクトルの面積比より、ガウス型関数で表される磁気的に相関をもつスピンの磁化率の割合が全体のスピン磁化率の 59 % で、ローレンツ型関数で表される磁気的な相関がないスピンの磁化率の割合が全体のスピン磁化率の 41 % となる。

表 3.4 ローレンツ関数およびガウス関数のフィッティングパラメーター値および面積比

	Gaussian	Lorentzian
共鳴磁場 $H_r$ (mT)	332.9	336.2
半値幅 $\Delta H_{1/2}$ (mT)	168.7	42.0
面積比 (%)	59	41

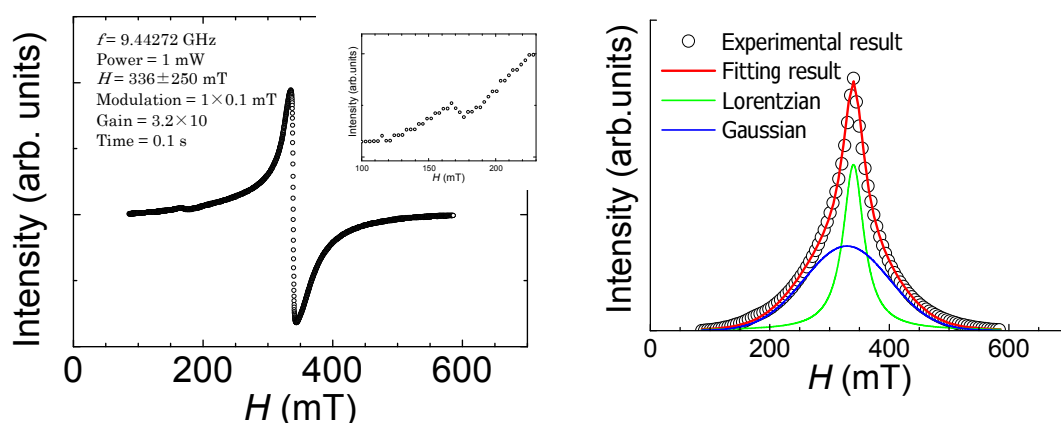


図 3.38  $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子の(左) EMR 微分吸収スペクトルおよび低磁場領域の拡大図 (挿入図) (右) EMR 吸収スペクトルおよびフィッティング結果 (室温)



### c. XRD 測定

図 3.39 に  $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子の室温での各圧力下における X 線回折パターンを示す。入射 X 線の波長  $\lambda$  は  $0.68872(5)$  Å である。 $P = 21.6$  kbar までの圧力下で X 線回折パターンはほとんど変化しておらず、構造相転移は起こっていないと考えられる。ここで、 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子の  $L1_0$  構造の規則度  $S$  は  $0.09$  である。そのため X 線回折パターンは本来、 $A1$  と  $L1_0$  構造の 2 成分の重ねあわせで解析すべきである。しかしながら、 $A1$  と  $L1_0$  構造の回折ピークは図 2.11 を見てもわかるように、お互いが非常に近い位置に回折ピークが観測されるために 2 成分の分離が困難である。以上より  $A1$  と  $L1_0$  構造それぞれの格子定数の算出は難しいため、粒径の算出のみを行った。回折ピークの半値幅と回折ピーク角度から粒径を求めるために Lorentz 関数を用いて、各圧力下における X 線回折パターンのフィッティングを行った。フィッティングを行う際は、実験で観測された X 線回折パターンから、ダイヤモンドや圧力媒体の影響によるバックグラウンドを予め引いている。図 3.40 に各圧力下における X 線回折パターンの 3 つの Lorentz 関数の和によるフィッティング結果を示す。青の破線は(111)回折ピークのフィッティング結果、緑の破線は(020)と(002)回折ピークのフィッティング結果を示している。赤の実線は、破線で示した 3 つの Lorentz 関数の和である。フィッティング結果は、各圧力下において X 線回折パターンをよく再現できている。

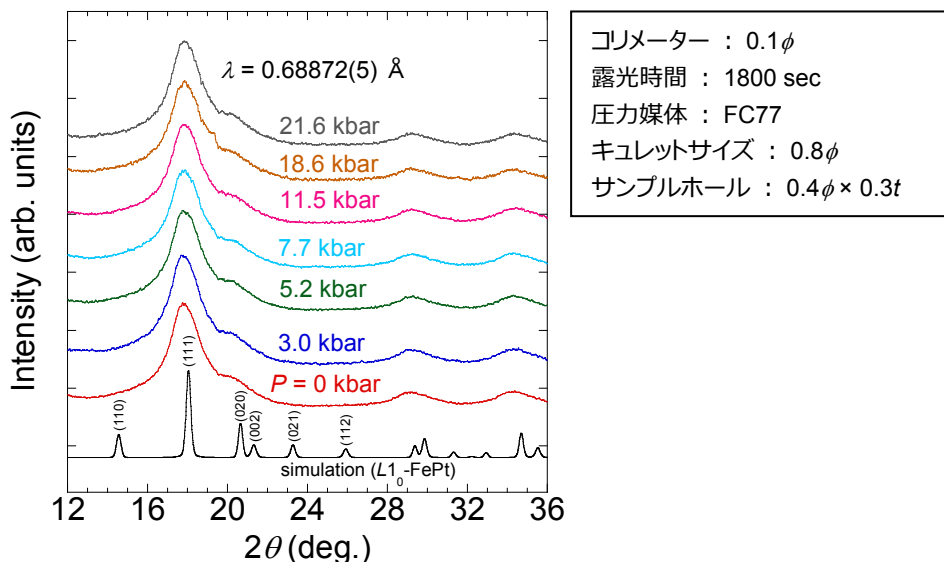


図 3.39  $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子の各圧力下における X 線回折パターン

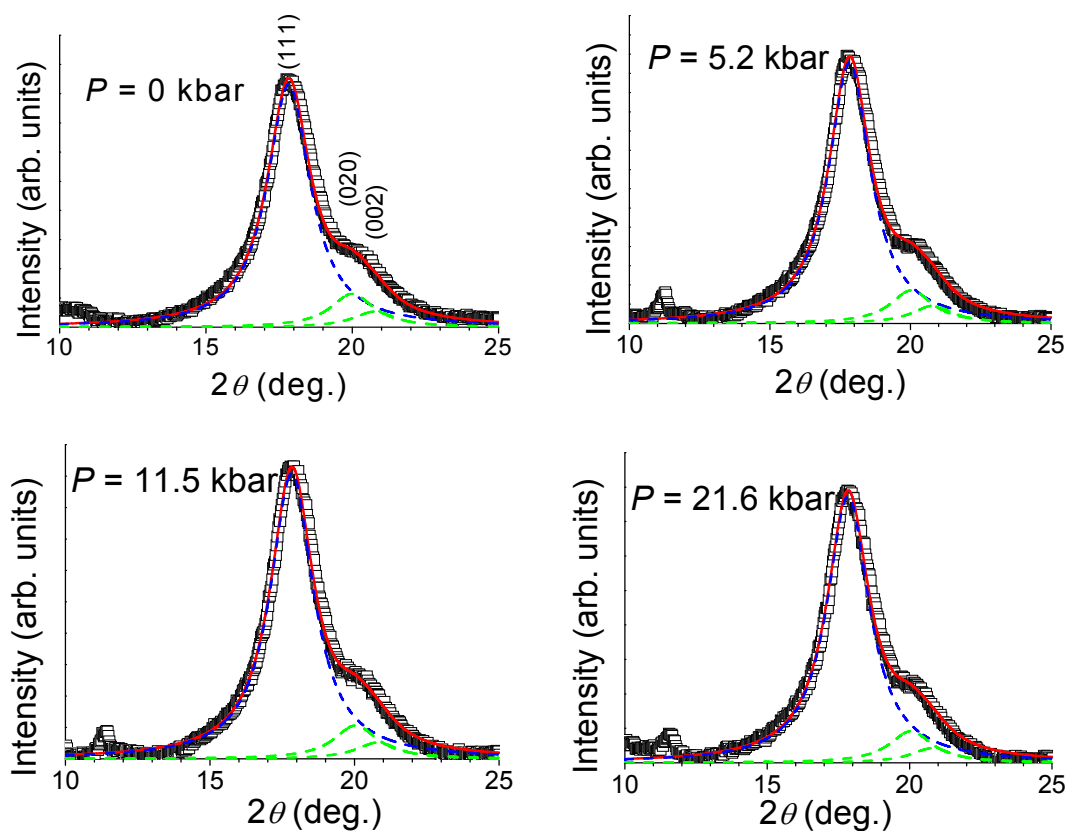


図 3.40 各圧力下におけるフィッティング結果

(赤線：青の破線+緑の破線、青破線：(111)回折ピークのフィッティング結果、  
 緑破線：(020)と(002)回折ピークのフィッティング結果)

図 3.41 に(111)回折ピーク角度と半値幅から Scherrer の式を用いて算出した  $D_{\text{XRD}}$  の圧力依存性を示す。参考までに TEM 写真から得られた粒径  $D_{\text{TEM}}$  も図 3.41 中に四角印で示す。 $P = 0$  kbar で  $D_{\text{XRD}}$  は 2.01 nm である。これは  $D_{\text{TEM}} = 2.0$  nm とほぼ一致する。 $D_{\text{XRD}}$  と  $D_{\text{TEM}}$  がほぼ等しいということは、FePt ナノ粒子内のほぼ全ての領域が並進対称性を有する core 領域であり、同一粒子内に並進対称性を有さない shell 領域はほとんどないということを示唆している。また、粒径は  $P = 0$  kbar と比べて  $P = 21.6$  kbar の圧力で縮小率は約 0.99% であり、ほぼ変化していない。

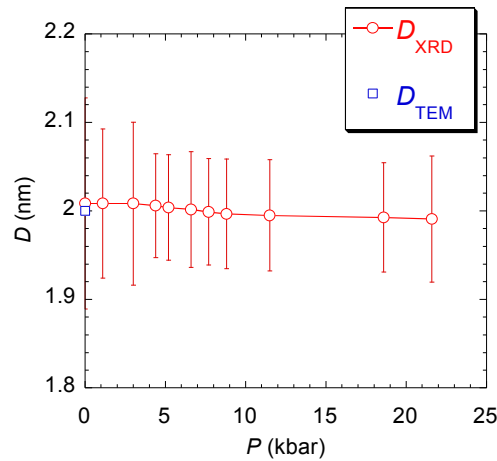


図 3.41  $D_{XRD}$  の圧力依存性

ここで、 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子について EMR 測定結果と XRD 測定結果を比べてみる。EMR 測定結果は、EMR 吸収スペクトルがローレンツ型とガウス型の 2 つの和で再現できるため、 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子内に磁気的な振る舞いが異なる 2 成分が存在することを示唆している。XRD 測定結果は Scherrer の式を使い求めた粒径と TEM から得られた粒径がほぼ等しく、 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子内のほぼ全ての領域が並進対称性を有する core 領域であることを示唆している。以上より、maghemite ナノ粒子において適用した 1 つの粒子内に core と shell の 2 成分が存在する core/shell モデルは FePt ナノ粒子では適用できない。これはむしろ  $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子中に磁気的な振る舞いが異なる 2 種類の粒子が存在していることを示唆している。事実、図 2.12 で示したように 2.0 nm の FePt ナノ粒子の規則度  $S$  は 0.09 と非常に低く、fcc と fct 構造の 2 種類の粒子が共存していると考えられる。

ここで、 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子において、高圧力下磁気測定、EMR 測定および高圧力下粉末 XRD 実験の結果からわかったことを以下に記す。

- ブロッキング温度  $T_B$ 、活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに線形的に増加する。
- 飽和磁化  $M_s$  および保磁力  $H_c$  は高圧力下ではほぼ変化しない。
- 室温で観測された EMR 吸収スペクトルはガウス型とローレンツ型の吸収曲線の 2 成分の和で再現できる。
- TEM から決定した粒径  $D_{TEM}$  と XRD から決定した粒径  $D_{XRD}$  はほぼ等しく、粒子表面近傍まで並進対称性は保たれている。
- FePt ナノ粒子中に磁気的に振る舞いの異なる 2 種類の粒子が存在する。
- $D_{XRD}$  は高圧力下ではほぼ変化しない。

### 3.2.2 FePt @ $D = 2.6$ nm

#### a. 磁気測定

##### ・交流磁化率測定

図 3.42 に  $f = 1$  Hz、 $H_{ac} = 4.0$  Oe のときの  $P = 0, 3.7, 6.7, 11.3, 14.9$  kbar における交流磁化率  $\chi'$  および  $\chi''$  の温度依存性を示す。 $\chi'$  のピーク温度 ( $T_B$ ) は圧力の増加とともに低下している。図 3.43 に各周波数における  $T_B$  の圧力依存性を示す。各周波数において  $T_B$  は圧力の増加とともに低下している。図 3.44 (左) に各圧力下におけるアレニウスプロットを示す。実験値は、式(3.1)でよく再現できている。この直線の傾きの逆数から算出した活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  と  $\tau_0$  の圧力依存性を図 3.44 (右) に示す。 $P = 0$  kbar で  $\tau_0$  は  $10^{-22}$  sec のオーダーであり、 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子で観測された値と同様に小さな値である。しかし  $P = 14.9$  kbar では  $10^{-10}$  sec のオーダーとなる。 $\Delta E/k_B$  は  $T_B$  同様、圧力の増加とともに低下しており、 $P = 14.9$  kbar の圧力下では  $P = 0$  kbar に比べて、約 62.0 % 低下している。

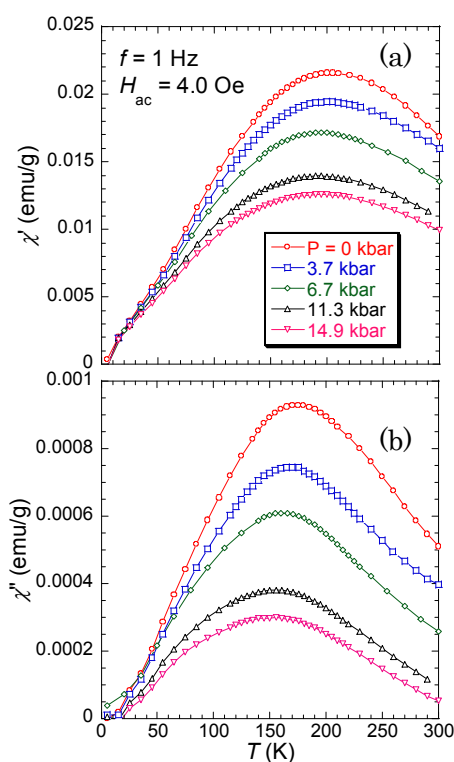


図 3.42 各圧力下における交流磁化率(a)  $\chi'$  および(b)  $\chi''$  の温度依存性 ( $f = 1$  Hz)

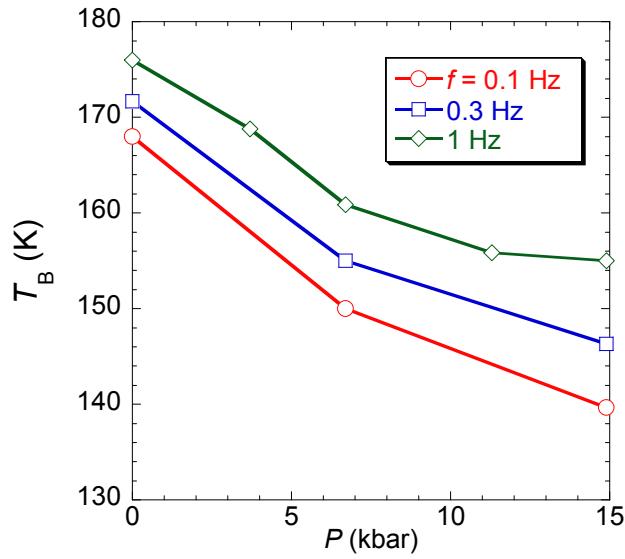


図 3.43 各周波数における  $T_B$  の圧力依存性

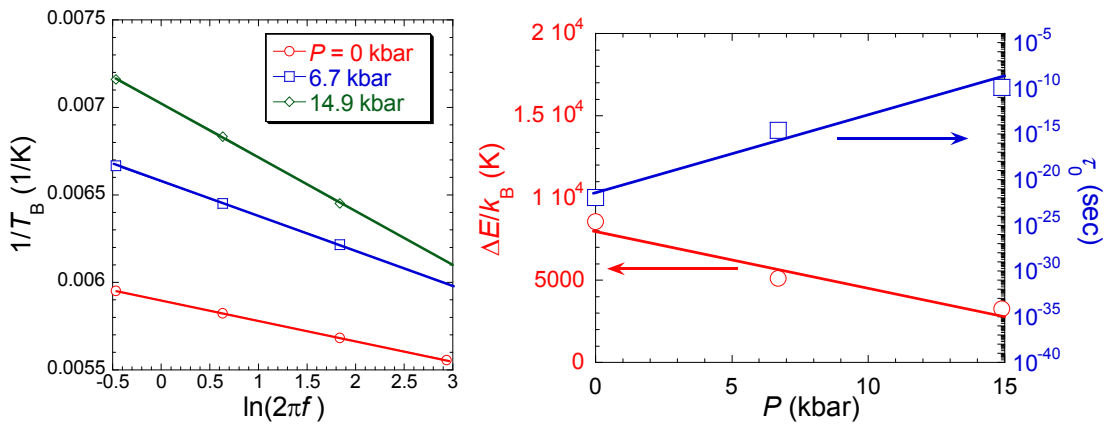


図 3.44 各圧力下におけるアレニウスプロット (左)および $\Delta E/k_B$ と $\tau_0$ の圧力依存性 (右)

### ・磁化ヒステリシス曲線

図 3.45 (左)に  $P=0$  kbar における磁化曲線の温度依存性を示す。磁化曲線は磁場の増加とともに急激に立ち上がり、 $H_{dc} = 10$  kOe 以上ではほぼ飽和しており、強磁性的な振る舞いを示す。図 3.45 (右)に磁化曲線の低磁場領域の拡大図を示す。図 3.46 に  $P=0$  kbar における  $H_c$  の温度依存性を示す。 $H_c$  は  $T_B$  以下の温度で急激に増加し始めるが、50 K 付近まではその増加は緩やかである。図 3.47、3.48 に  $P=6.7$  kbar、14.9 kbar における磁化曲線の温度依存性と  $H_c$  の温度依存性を示す。全ての圧力下において、磁化曲線および  $H_c$  は、ほとんど変化は見られない。

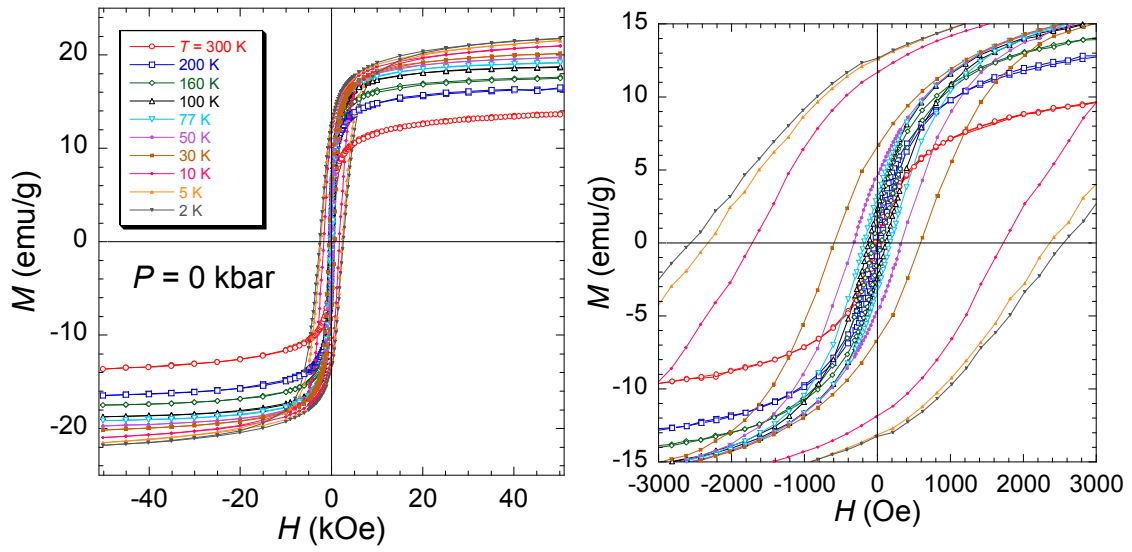


図 3.45  $P = 0$  kbar における (左) 磁化曲線の温度依存性および(右) 低磁場領域の拡大図

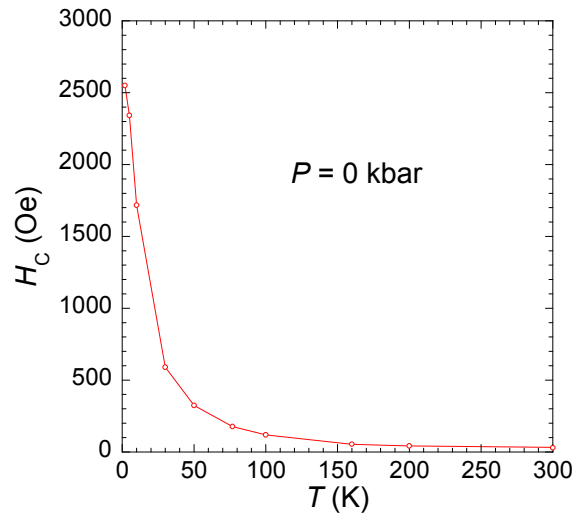


図 3.46  $P = 0$  kbar における  $H_c$  の温度依存性

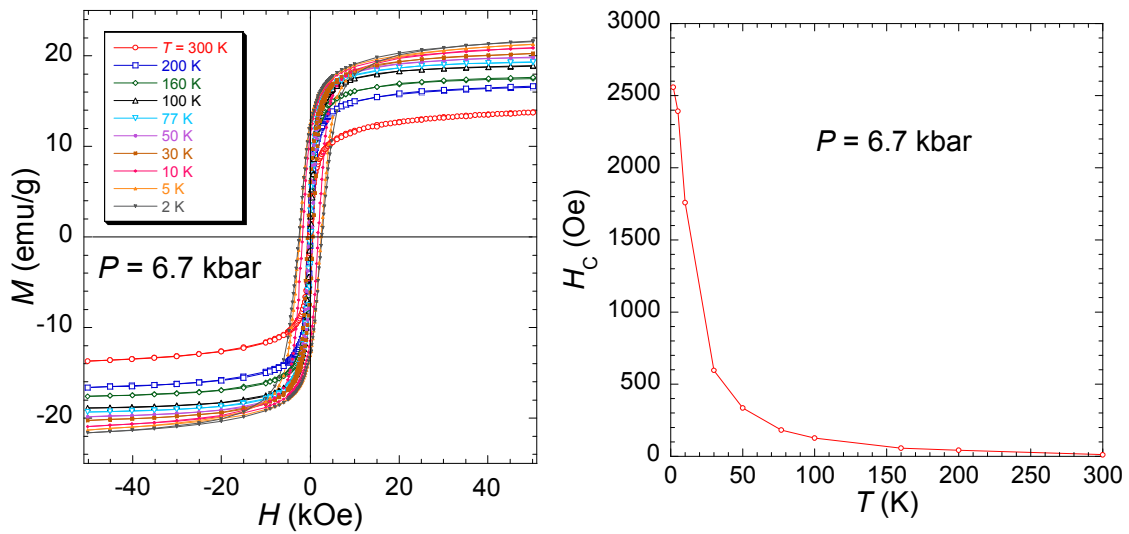


図 3.47  $P = 6.7$  kbar における(左) 磁化曲線の温度依存性および(右)  $H_c$  の温度依存性

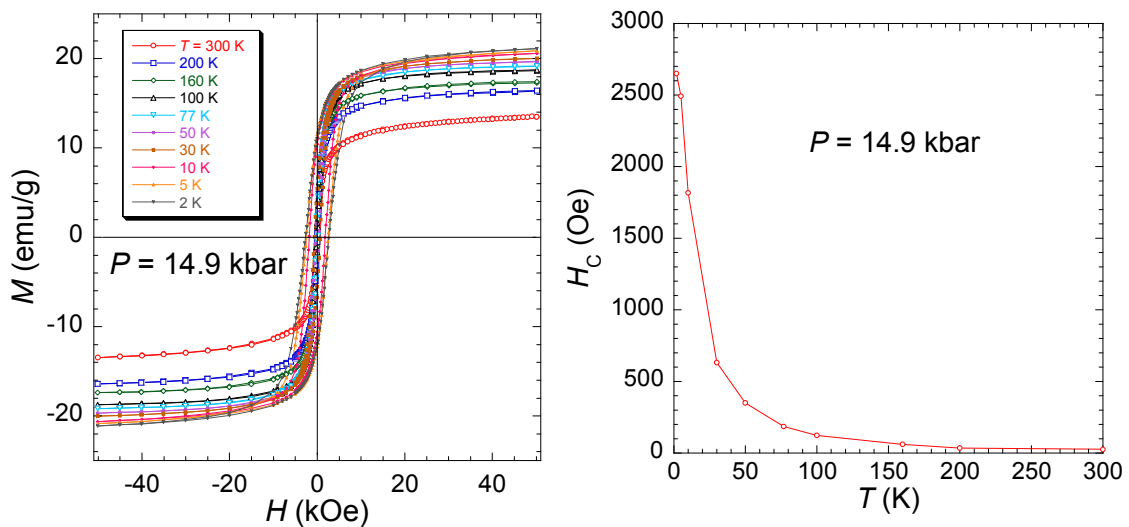


図 3.48  $P = 14.9$  kbar における(左) 磁化曲線の温度依存性および(右)  $H_c$  の温度依存性

図 3.49 に各圧力下の  $H_c$  の温度依存性を示す。図中の曲線は式(3.9)を用いてフィッティングした結果である。フィッティングは低温側から数えて 6 プロットを対象に行い、 $H_{c0}$ 、 $T^*$ 、 $\alpha$  をフィッティングパラメーターとして行った。 $T^*$  は圧力の増加とともに低下している。

図 3.50 に各圧力下における  $M_s$  の温度依存性を示す。ここで  $M_s$  は  $H_{dc} = 50$  kOe における値を使用した。また  $M_s$  の値は PVP を含まない FePt の単位質量あたりの値である。 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子と同様に  $M_s$  の値は、圧力印加によりほとんど変化していない。表 3.5 に各圧力下におけるフィッティングパラメーター値、外挿により見積もった  $T = 0$  K における  $M_s$  の値を示す。また参考までに式(3.10)を用いて算出した  $T = 0$  K における  $K$  の推定値を示す。高圧力下磁気測定の結果から  $T_B$  および  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに減少

したが、 $H_c$ 、 $M_s$ は高圧力下で、ほとんど変化していない。これより、やはり FePt ナノ粒子においては静的な高磁場環境の下ではその圧力応答を観測することは難しいと考えられる。

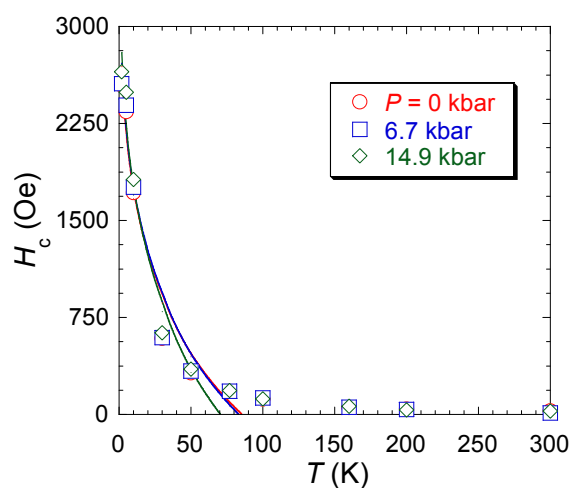


図 3.49 各圧力下における  $H_c$  の温度依存性

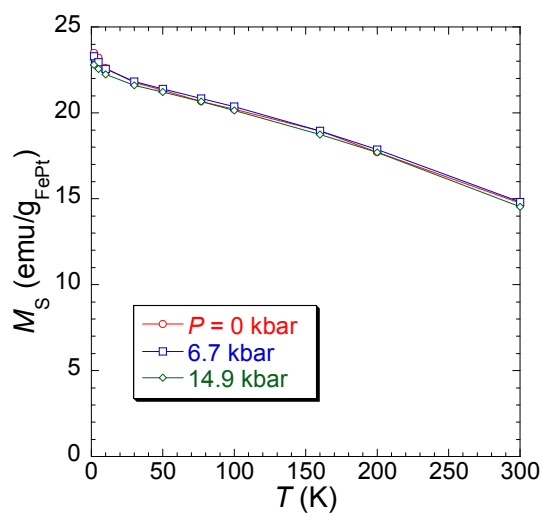


図 3.50 各圧力下における  $M_s$  の温度依存性

表 3.5 各圧力下のフィッティングパラメーター値

$P$ (kbar)	0	6.7	14.9
$T^*$ (K)	84.9	82.6	69.7
$H_{C0}$ (Oe)	7962	7075	7139
$\alpha$	0.11	0.13	0.14
$M_s(T=0\text{ K})$ (emu/g <sub>FePt</sub> ) 外挿値	23.72	23.44	22.91
$K(T=0\text{ K})$ ( $\times 10^6$ erg/cm <sup>3</sup> ) 推定値	1.43	1.25	1.23



## b. EMR 測定

図 3.51 (左)に室温における EMR 微分吸収スペクトルを示す。 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子に比べ、 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子は非常にブロードな微分吸収スペクトルが観測できた。図 3.51 (右)に EMR 吸収スペクトルを示す。白抜き丸印は測定値を示す。赤の線はガウス関数を表している。 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子の EMR 吸収スペクトルはガウス関数のみで再現することができた。ガウス関数によるフィッティングパラメーター値を表 3.6 に示す。これは、 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子とは異なり、 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子中には磁気的な相関を持つ 1 成分のみの粒子が存在していることを示唆している。また、室温における共鳴磁場は自由電子で期待される値とほぼ同じであり、異方性が小さいことを示唆している。

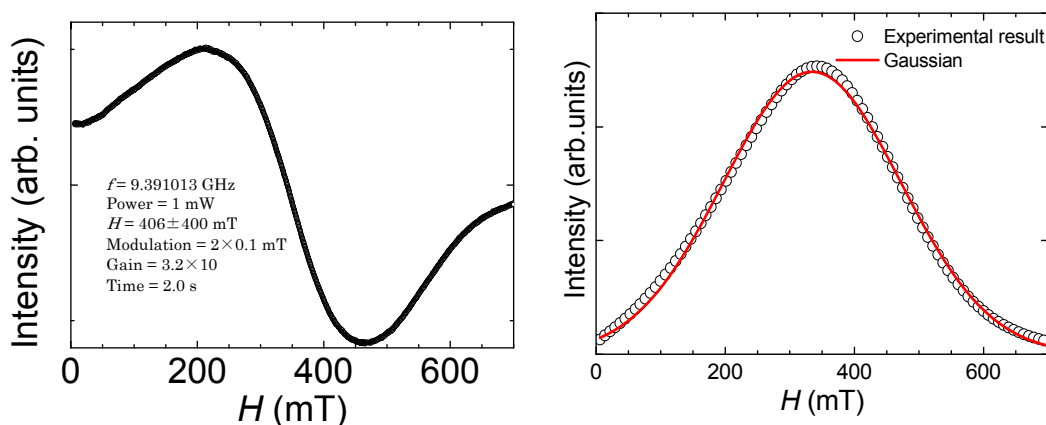


図 3.51  $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子の(左) EMR 微分吸収スペクトル  
(右) EMR 吸収スペクトルおよびフィッティング結果 (室温)

表 3.6 EMR 吸収スペクトルのガウス関数によるフィッティングパラメーター値

	Gaussian
共鳴磁場 $H_r$ (mT)	334.0
半値幅 $\Delta H_{1/2}$ (mT)	324.4

### c. XRD 測定

図 3.52 に  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子の室温での各圧力下における X 線回折パターンを示す。入射 X 線の波長  $\lambda$  は  $0.6914(7)$  Å である。 $P=26$  kbar までの圧力下で X 線回折パターンはほとんど変化しておらず、構造相転移は起こっていないと考えられる。

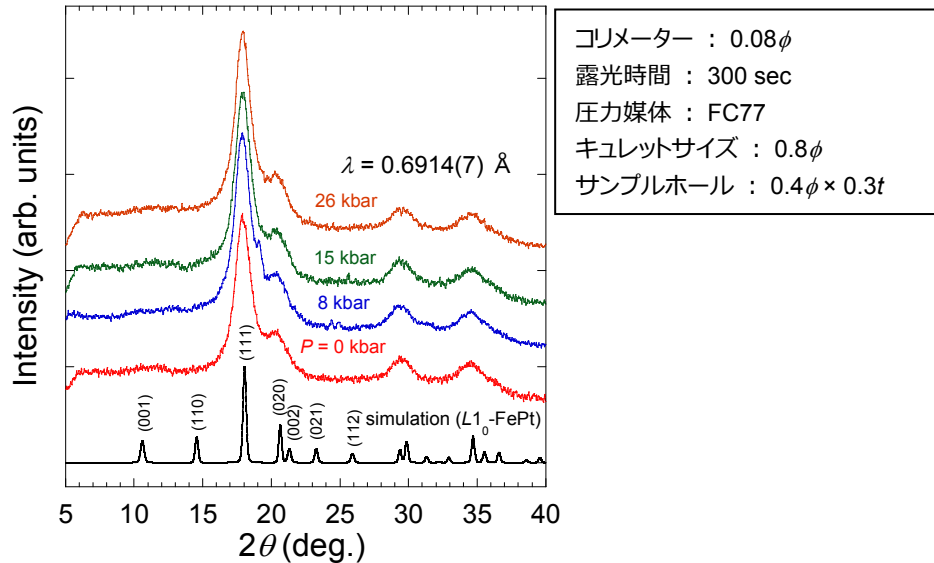


図 3.52  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子の各圧力下における X 線回折パターン

図 3.53 に各圧力下における X 線回折パターンの 3 つの Lorentz 関数の和によるフィッティング結果を示す。フィッティングを行う際は、実験で観測された X 線回折パターンから、ダイヤモンドや圧力媒体の影響によるバックグラウンドを予め引いている。青の破線は (111) 回折ピークのフィッティング結果、緑の破線は (020) と (002) 回折ピークのフィッティング結果を示している。赤の実線は、破線で示した 3 つの Lorentz 関数の和である。フィッティング結果は、各圧力下において X 線回折パターンをよく再現できている。なお、 $P=8$  kbar の X 線回折パターンで、 $2\theta=19^\circ$  付近に観測されている小さな回折ピークはバルクの  $L1_0$ -FePt および  $A1$ -FePt のシミュレーションでも観測されない。また、他の圧力下でも観測されていない。以上より、これは実験の際に Cu-Be のガスケットの一部に X 線が当たった為、Cu の回折ピークが観測されたものと考えられる。

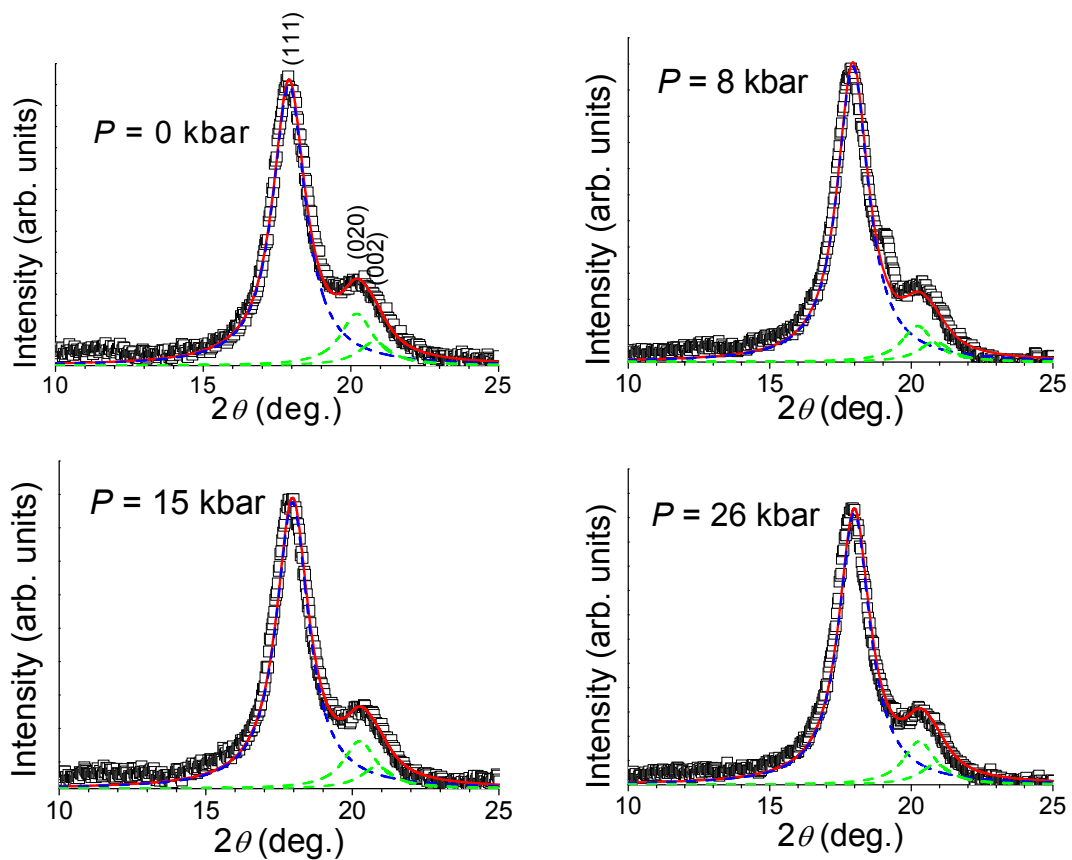


図 3.53 各圧力下におけるフィッティング結果

(赤線：青の破線+緑の破線、青破線：(111)回折ピークのフィッティング結果、  
 緑破線：(020)と(002)回折ピークのフィッティング結果)

図 3.54 に(111)回折ピーク角度と半値幅から Scherrer の式を用いて算出した  $D_{\text{XRD}}$  および TEM 写真から得られた粒径  $D_{\text{TEM}}$  の圧力依存性を示す。参考までに TEM 写真から得られた粒径  $D_{\text{TEM}}$  も図 3.54 中に四角印で示す。 $P = 0$  kbar で  $D_{\text{XRD}}$  は 2.71 nm である。これは TEM 写真から得られた粒径 ( $D_{\text{TEM}} = 2.6$  nm) とほぼ一致する。 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子と同様に 2.6 nm の FePt ナノ粒子も粒子内のほぼ全ての領域が並進対称性を有する core 領域であると考えられる。粒径は  $P = 26$  kbar の圧力で 0 kbar に比べて縮小率は約 0.66% と小さく、ほぼ変化していない。

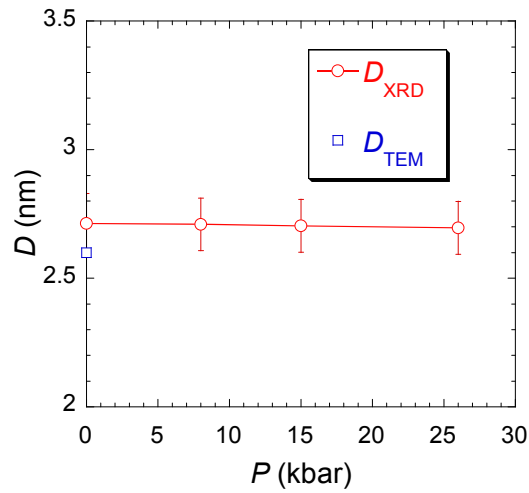


図 3.54  $D_{XRD}$  の圧力依存性

ここで、 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子において、高圧力下磁気測定、EMR 測定および高圧力下粉末 XRD 実験の結果からわかったことを以下に記す。

- $T_B$ 、 $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに減少する。
- 飽和磁化  $M_s$  および保磁力  $H_c$  は高圧力下でほぼ変化しない。
- 室温で観測された EMR 吸収スペクトルはガウス型関数のみで再現できるため、ナノ粒子中には 1 成分のみが存在する。また、室温でスピンは磁氣的に相関を持っており、異方性は小さい。
- $D_{TEM}$  と  $D_{XRD}$  はほぼ等しく、粒子表面近傍まで並進対称性は保たれており、core/shell 構造ではない。
- $D_{XRD}$  は高圧力下でほぼ変化しない。

### 3.2.3 FePt @ $D = 6.0$ nm

粒径  $D = 3.4$  nm 以上の FePt ナノ粒子はブロッキング温度が 400 K 以上であった。そのため  $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子に対しては、EMR 測定、および XRD 測定を行った。

#### a. EMR 測定

図 3.55 (左)に室温における EMR 微分吸収スペクトルを示す。 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子と同様に、 $6.0$  nm の FePt ナノ粒子も非常にブロードな EMR 微分吸収スペクトルが観測された。図 3.55 (右)に EMR 吸収スペクトルを示す。白抜き丸印は測定値を示す。赤の実線はガウス関数によるフィッティング結果を表している。EMR 吸収スペクトルは  $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子と同様にガウス関数のみで再現することができた。これはナノ粒子中に磁気的な相関を持つスピンの 1 成分のみが存在していることを示唆している。ガウス関数によるフィッティングパラメーター値を表 3.7 に示す。室温における共鳴磁場は自由電子で期待される値よりも低磁場側へシフトしており、異方性が大きいことを示唆している。また半値幅は  $2.6$  nm の FePt ナノ粒子よりも大きい。

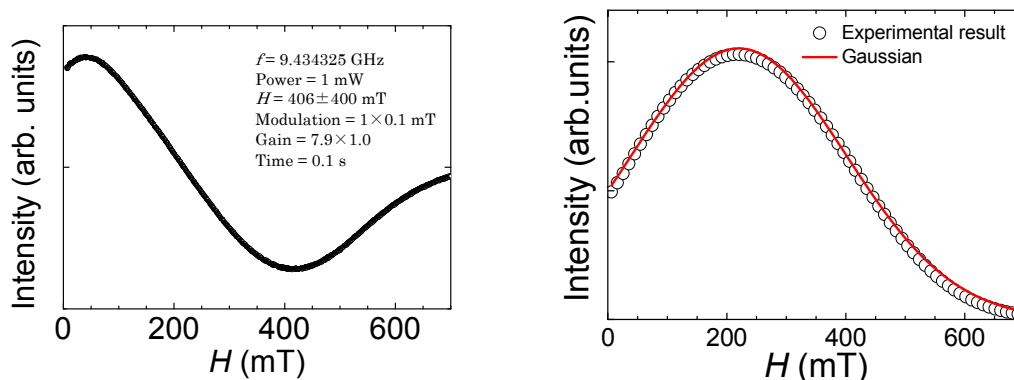


図 3.55  $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子の(左) EMR 微分吸収スペクトル  
(右) EMR 吸収スペクトルおよびフィッティング結果 (室温)

表 3.7 EMR 吸収スペクトルのガウス関数によるフィッティングパラメーター値

	Gaussian
共鳴磁場 $H_r$ (mT)	227.1
半値幅 $\Delta H_{1/2}$ (mT)	424.3

## b. XRD 測定

図 3.56 に  $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子の室温での各圧力下における X 線回折パターンを示す。入射 X 線の波長  $\lambda$  は  $0.68983(1)$  Å である。 $P = 18.4$  kbar までの圧力下で X 線回折パターンはほとんど変化しておらず、構造相転移は起こっていないと考えられる。

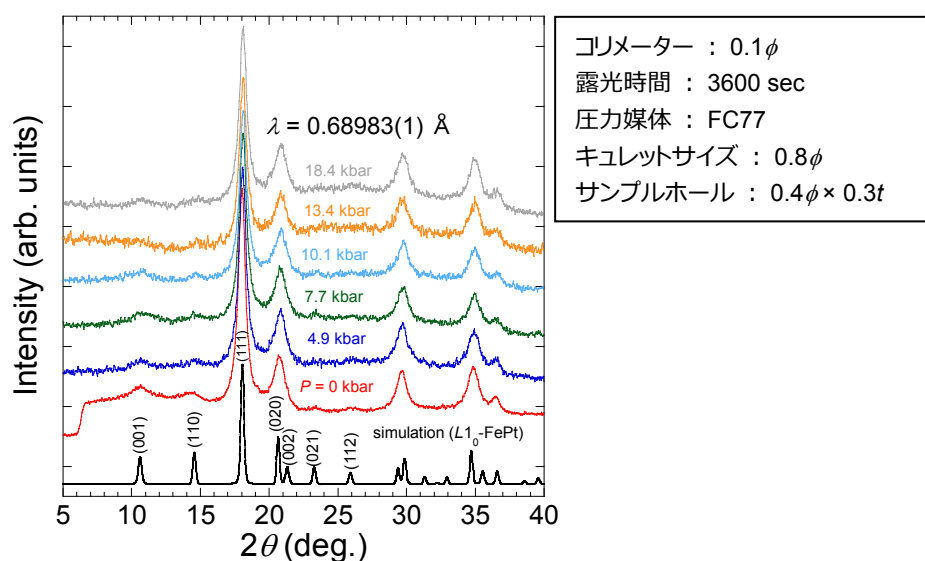


図 3.56  $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子の各圧力下における X 線回折パターン

図 3.57 に各圧力下の XRD 回折パターンに対する 3 つの Lorentz 関数の和によるフィッティング結果を示す。青の破線は(111)回折ピークのフィッティング結果、緑の破線は(020)と(002)回折ピークのフィッティング結果を示している。赤の実線は、破線で示した 3 つの Lorentz 関数の和である。フィッティング結果は、各圧力下における X 線回折パターンをよく再現できている。

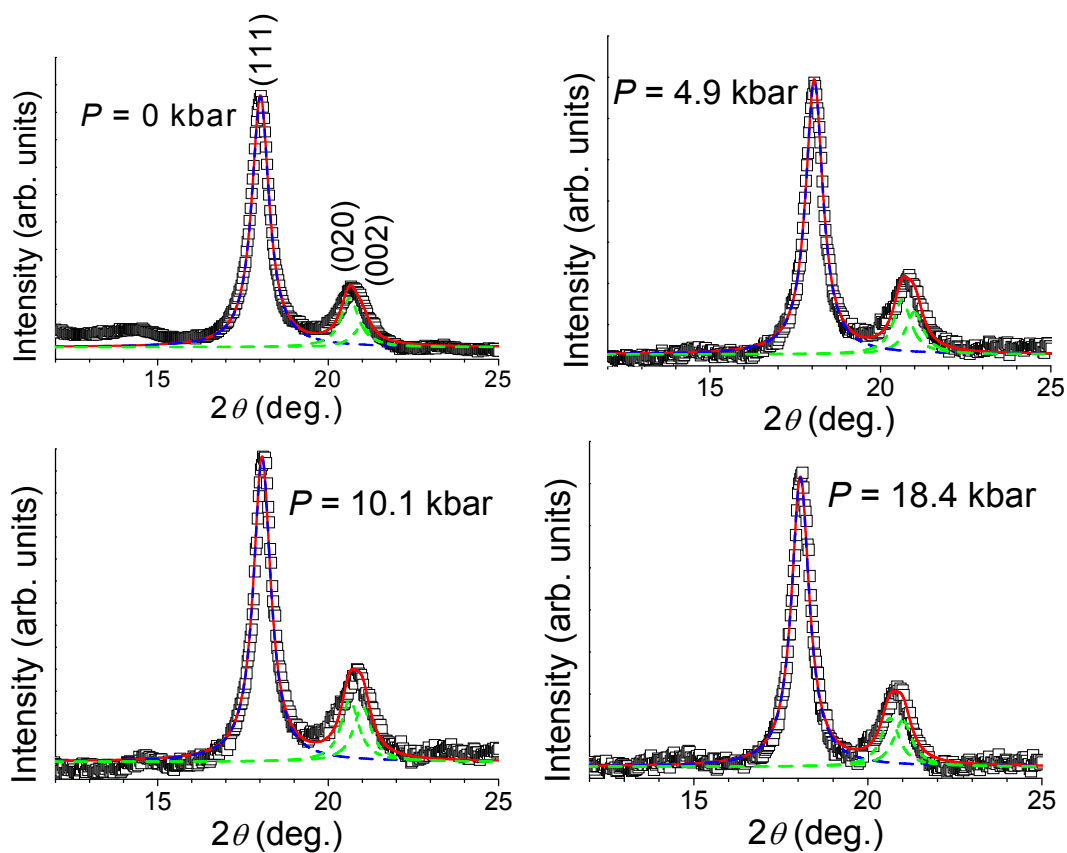


図 3.57 各圧力下におけるフィッティング結果  
 (赤線：青の破線+緑の破線、青破線：(111)回折ピークのフィッティング結果、  
 緑破線：(020)と(002)回折ピークのフィッティング結果)

図 3.58 に(111)回折ピーク角度と半値幅から Scherrer の式を用いて算出した  $D_{XRD}$  の圧力依存性を示す。参考までに TEM 写真から得られた粒径  $D_{TEM}$  も図 3.58 中に四角印で示す。 $P=0$  kbar で  $D_{XRD}$  は 5.93 nm である。粒径は  $P=18.4$  kbar の圧力で  $P=0$  kbar に比べて縮小率は約 0.50 % と小さく、ほぼ変化していない。

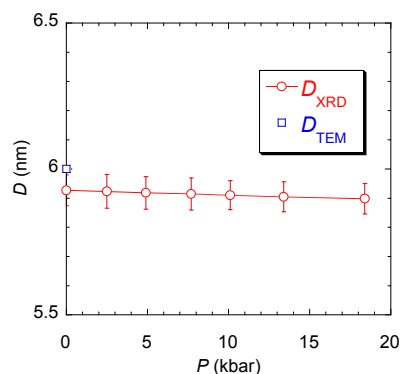




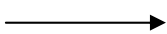



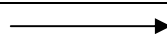
図 3.58  $D_{XRD}$  の圧力依存性

ここで、 $D = 6.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子において、EMR 測定および高圧力下粉末 XRD 実験の結果からわかったことを以下に記す。

- ・室温で観測された EMR 吸収スペクトルは  $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子と同様にガウス型関数のみで再現できるためナノ粒子中には磁気的な相関を持つスピンの 1 成分のみが存在し、異方性は大きい。
- ・ $D_{\text{TEM}}$  と  $D_{\text{XRD}}$  はほぼ等しく、粒子表面近傍まで並進対称性は保たれており、core/shell 構造ではない。
- ・ $D_{\text{XRD}}$  は高圧力下ではほぼ変化しない。

ここで FePt ナノ粒子に対して行った実験の結果から得られた圧力応答についてまとめる。

高圧力下磁気測定、EMR 測定、および高圧力下粉末 XRD 実験から得られた  
FePt ナノ粒子における圧力応答などのまとめ

$D_{\text{TEM}}$	$T_{\text{B}}$	$\Delta E/k_{\text{B}}$	吸収曲線	$D_{\text{XRD}}$
2.0 nm			Gaussian / Lorentzian (2 成分)	
2.6 nm			Gaussian (1 成分)	
6.0 nm	$T_{\text{B}} > 400 \text{ K}$		Gaussian (1 成分)	



### 3.3 FeO(OH)·nH<sub>2</sub>O (ferrihydrite) @ D = 4.7 nm

ferrihydrite ナノ粒子は反強磁性体で磁気モーメントが非常に小さいため、テフロンセル中に通常は入れる圧力検定用試料を入れていない。以下に示す圧力値は第 2 章 実験方法の図 2.21 で示す荷重と圧力値の関係から見積もった。

#### a. 磁気測定

##### ・磁化ヒステリシス曲線

図 3.59 (左)に  $T = 7.5$  K で  $P = 0, 4.7, 10.0, 13.5$  kbar における磁化曲線を示す。全ての圧力で磁化曲線は  $H_{dc} = 50$  kOe で飽和していない。図 3.59 (右)に低磁場領域の拡大図を示す。保磁力  $H_c$  は  $P = 0$  kbar で約 200 Oe であり、全ての圧力下において、ほとんど変化は見られない。

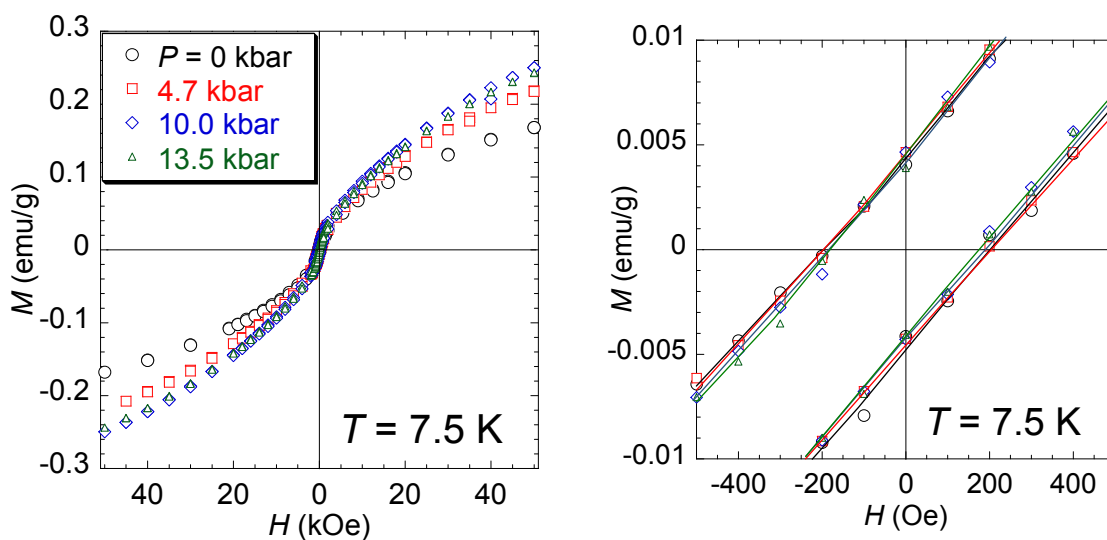


図 3.59  $T = 7.5$  K における(左) 各圧力下の磁化曲線、および(右) 低磁場領域の拡大図

・等温磁化過程

図 3.60 に  $T = 7.5 \text{ K}$  における等温磁化過程 ( $H_{dc} = 0 \sim 50 \text{ kOe}$ ) の圧力依存性を示す。磁化  $M$  の値は  $P = 10.0 \text{ kbar}$  までの圧力下で、圧力の増加とともに増加する。 $P = 10.0 \text{ kbar}$  以上ではほとんど変化していない。

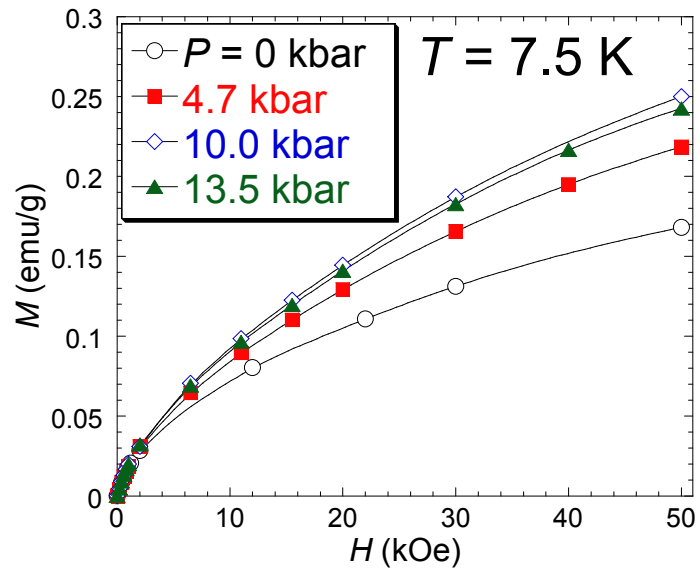


図 3.60  $T = 7.5 \text{ K}$  における等温磁化過程 ( $H_{dc} = 0 \sim 50 \text{ kOe}$ ) の圧力依存性

各圧力下の等温磁化過程は単純な Langevin 関数では再現できない。式(3.2)、(3.3)と同様に Langevin 関数に線形の項を加えた以下の式(3.11)、(3.12)で再現できる。

$$M = N \left\{ \mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) + \chi H \right\} \quad (3.11)$$

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (3.12)$$

ここで  $N$  は全粒子数、 $\mu$  は打ち消されない磁気モーメントの平均値、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\chi$  は反強磁性的モーメントと  $\mu$  の磁気異方性の両方に起因する磁化率である。各圧力下における等温磁化過程を式(3.11)、(3.12)を用いてフィッティングを行った結果を図 3.61 に示す。シンボルは測定値、赤の曲線は式(3.11)の第 1 項である飽和成分、青の直線は式(3.11)の第 2 項である線形成分、黒の曲線は飽和成分と線形成分の和である。各圧力下において実験結果をよく再現できている。 $P = 0 \text{ kbar}$  におけるフィッティングパラメーター値は、 $N = 1.8 \times 10^{17} \text{ particles/g}$ 、 $\mu = 4.2 \times 10^{-19} \text{ emu/particle}$ 、 $\chi = 1.1 \times 10^{-23} \text{ emu/Oe} \cdot \text{particle}$  である。図 3.62 に  $\mu$  と  $\chi$  の圧力依存性を示す。 $P = 10.0 \text{ kbar}$  以下の圧力領域で  $\mu$  は圧力の増加とともに減少し、 $P = 10.0 \text{ kbar}$  以上の圧力下ではほとんど変化しない。一方、 $\chi$  は  $P = 10.0 \text{ kbar}$  以

下の圧力領域で圧力の増加とともに増加する。 $P = 10.0$  kbar において $\chi$ の値は $P = 0$  kbar に比べて約 2 倍に増加する。

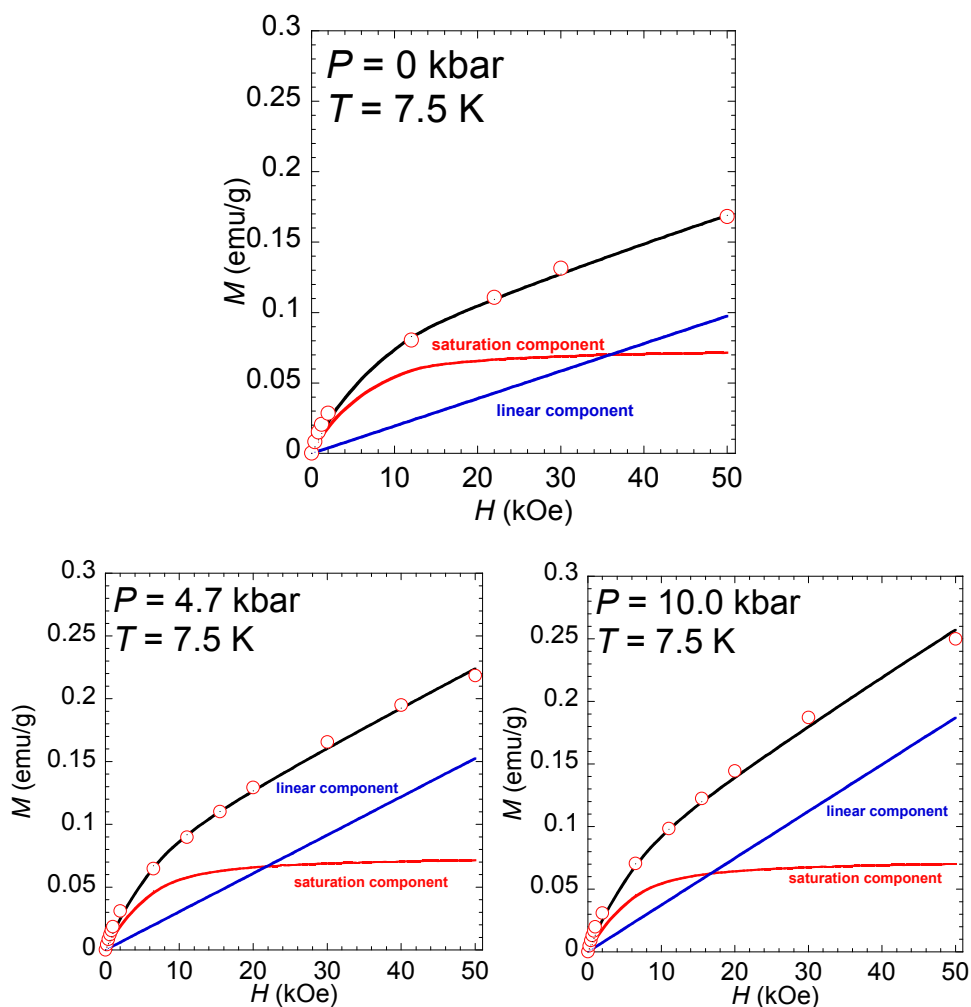


図 3.61 各圧力下における等温磁化過程のフィッティング結果

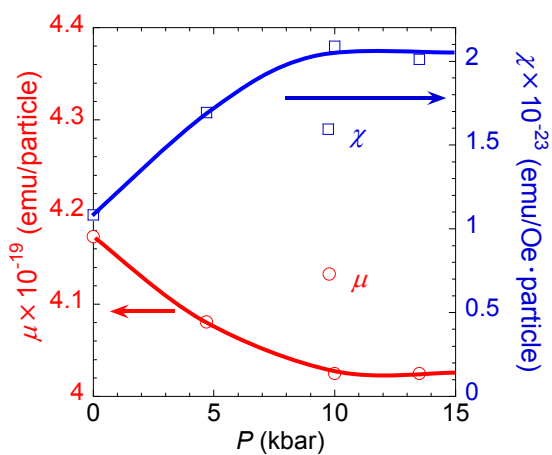


図 3.62  $\chi$ と $\mu$ の圧力依存性

・直流磁化測定

図 3.63 (左)に  $P = 0$  kbar および 13.5 kbar の圧力下で直流磁場  $H_{dc} = 1000$  Oe を印加したときの FC 磁化と ZFC 磁化の温度依存性を示す。ZFC 磁化のピーク温度付近の拡大図を 図 3.63 (右)に示す。これより ZFC 磁化のピーク温度は加圧によって低下している。

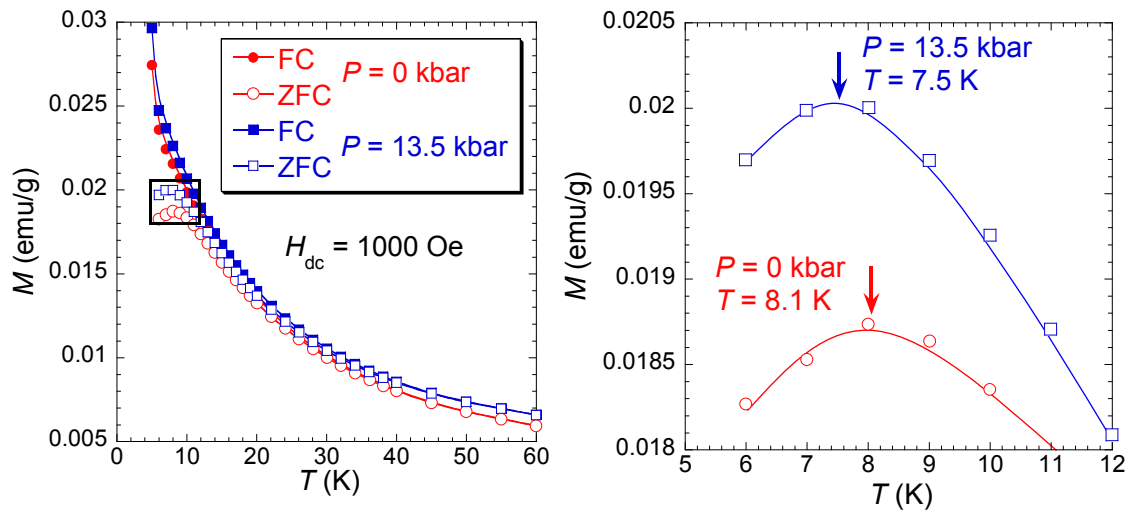


図 3.63 (左)  $P = 0$  kbar および 13.5 kbar の圧力下での FC および ZFC 磁化の温度依存性  
(右) ZFC 磁化のピーク温度付近(四角で囲んだ部分)の拡大図

ここで、 $D = 4.7$  nm の ferrihydrite ナノ粒子において、高圧力下磁気測定の結果から明らかになったことを以下に記す。

- ・ 等温磁化過程の解析から、打ち消されない磁気モーメント  $\mu$  は  $P = 10.0$  kbar 以下の圧力領域で圧力の増加とともに減少し、 $P = 10.0$  kbar 以上の圧力下ではほとんど変化しない。
- 一方、反強磁性的モーメントと  $\mu$  の磁気異方性の両方に起因する磁化率  $\chi$  は  $P = 10.0$  kbar 以下の圧力領域で圧力の増加とともに増加する。
- ・  $T_B$  を反映する ZFC 磁化のピーク温度は加圧によって低下する。

## 第4章 考察

第3章の実験結果では、フェリ磁性 maghemite ナノ粒子、強磁性 FePt ナノ粒子、反強磁性 ferrihydrite ナノ粒子に対して行った高圧力下磁気測定、高圧力下粉末 X 線回折(XRD) 実験および電子磁気共鳴(EMR)測定の結果について述べた。以下それぞれのナノ粒子における圧力効果を整理し、磁性ナノ粒子の磁気特性を支配する物理的要因について、実験事実に基づく考察を行う。

### 4.1 欠損を含む逆スピネル型フェリ磁性 maghemite ナノ粒子

maghemite ナノ粒子の磁気特性における圧力応答の要因として、ナノ粒子が被覆されていることから粒子間双極子相互作用もしくは粒子内構造の変化を検討するべきである。以下に粒子間双極子相互作用の影響、および粒子内構造の変化の影響について考察する。

#### 4.1.1 粒子間双極子相互作用

双極子相互作用(dipole-dipole interaction)は粒子間距離の $-3$ 乗で減衰する長距離型の相互作用である。双極子相互作用の大きさは温度に換算して、以下の式(4.1)で表される。<sup>[25, 26]</sup>

$$T_d = \frac{a_0 \mu_0 m^2}{4\pi k_B d^3} \quad (4.1)$$

ここで、 $a_0$ は粒子サイズの分布によって変化する1~10程度の変数であり、 $\mu_0$ は真空の透磁率、 $m$ は磁気モーメントの大きさ、 $k_B$ はボルツマン定数、 $d$ は隣接する双極子間距離である。 $D=5.1$  nmの maghemite ナノ粒子の場合、等温磁化過程の解析から得られた  $P=0$  kbar における core の磁気モーメントの中央値( $m_m = 3.14 \times 10^2 \mu_B/\text{particle}$ )と、粒子径ならびに PVP と maghemite の比から求めた粒子間距離  $d=13.8$  nm を式(4.1)に代入し、 $a_0=10$  (最大値)の場合を考えたとき、 $T_d$ は最大で約  $0.5$  K と見積もることができる。この値は今の測定温度域に対して非常に小さいものであり、現状で観測される磁気特性に大きな影響を与えるとは考えにくい。

## 4.1.2 粒子内構造の変化

$D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子において、第 3 章 実験結果の図 3.9 に見られるように各圧力下における等温磁化過程は磁氣的に活性な core(飽和成分)と不活性な shell(線形成分)の 2 成分の和で再現できた。この core/shell モデルは EMR の結果によっても支持される。まず  $P < 3.8$  kbar の圧力領域で、core の磁気モーメントの中央値  $m_m$  は減少し、shell の磁化率  $\chi_{\text{shell}}$  は増加した (図 3.11)。 $P > 3.8$  kbar の圧力領域で、 $m_m$  は増加に転じ、 $\chi_{\text{shell}}$  は減少に転じる。ここで  $m_m$  は core を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの数を反映し、 $\chi_{\text{shell}}$  は shell を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの数および表面磁気異方性( $K_s$ )を反映する。 $m_m$  の圧力依存性と同様の振る舞いは、ブロッキング温度  $T_B$  や活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$ 、保磁力  $H_c$  などでも観測された (図 3.5、3.6、3.8)。このような 3 つの物理量において共通して見られた圧力応答は、core を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと shell を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの数が圧力の増加とともに増減していることによるものと考えられる。また、高圧力下粉末 XRD 実験の結果は、もともと並進対称性を有する core 領域と並進対称性を有さない shell 領域が存在していたものが、 $P < 2.5$  kbar の圧力領域では core 領域は減少し、その後  $P > 2.5$  kbar の圧力領域では、増加に転じ、core 領域の再構築現象が起こったことを示している (図 3.20)。この高圧力下粉末 XRD 実験で得られた振る舞いは、 $D = 12.8$  nm の maghemite ナノ粒子においても同様に観測された (図 3.28)。

ここで、高圧力下粉末 XRD 実験の結果と高圧力下磁気測定の結果を照らし合わせてみる。図 4.1 に縦軸に  $m_m$ 、横軸の下に  $V_{\text{core}}$ 、横軸の上に  $V_{\text{particle}}$  をとったグラフを示す。図中の黒色の直線は四角印で示す  $m_m$  と  $V_{\text{core}}$  の関係に対する最小二乗フィッティングの結果であり、これより  $m_m$  は  $V_{\text{core}}$  に比例しているのが確認でき、並進対称性を有する core 領域の増減と core を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数の増減は連動していると考えられる。

図 4.2 に  $m_m$  と  $\Delta E/k_B$  の関係を示す。図中の赤色の直線は最小二乗フィッティングの結果である。これより  $m_m$  と  $\Delta E/k_B$  は比例関係にある。

以上より、高圧力下における磁気特性の変化は、core と shell を占める  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数の割合の変化で説明することが可能であり、その  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数の割合の変化は、maghemite ナノ粒子の粒子内構造が変化することで起こっていると結論付けられる。つまり、core/shell 構造の人為的操作が起こっている。このような粒子内構造変化が出現する理由としては、粒子表面の不安定性と欠損の存在を許す構造が原因であると考えられる。

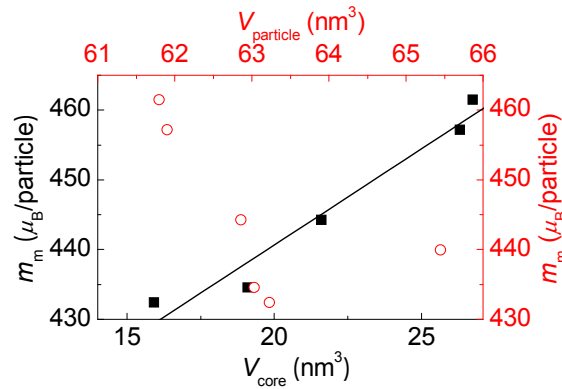


図 4.1  $m_m$  と  $V_{\text{core}}$  および  $V_{\text{particle}}$  の関係 (@ $D = 5.1$  nm)  
 黒線 :  $m_m$  と  $V_{\text{core}}$  の関係に対する最小二乗フィッティング結果

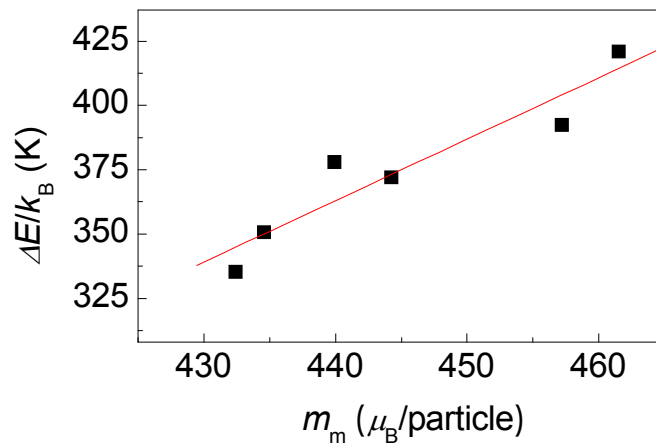


図 4.2  $m_m$  と  $\Delta E/k_B$  の関係 (@ $D = 5.1$  nm)  
 赤線 : 最小二乗フィッティング結果

### 4.1.3 core と shell の磁気異方性エネルギーの分離

活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  は、effective な磁気異方性  $K_{\text{eff}}$  を用いることで以下の式(4.2)のように、磁気異方性  $K_{\text{eff}}$  と粒子体積  $V$  (粒子内に含まれる分子数もしくはイオン数とも考えることができる)の積で表すことができる。

$$\frac{\Delta E}{k_B} = K_{\text{eff}} V \quad (4.2)$$

core/shell モデルにおいて、式(4.2)は、表面の磁気異方性  $K_s$  を考慮に入れて以下の式(4.3)

と表すことができる[87]。

$$\frac{\Delta E}{k_B} = K_{core} V_{core} + K_s S \quad (4.3)$$

ここで、 $K_{core}$ は core の磁気異方性、 $S$ は粒子の表面積を表す。

高圧力下粉末 XRD 実験の解析結果を詳しく見てみると、 $P < 2.5$  kbar では粒子全体と core の体積が共に変化しているが、 $2.5$  kbar  $< P < 10.7$  kbar の圧力領域では粒子全体の収縮は収まっており、surface の面積は不変で、core の体積のみ変化している (図 3.19)。すなわち、この圧力領域では core を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数のみが増加していることを意味している。図 4.3 に縦軸に活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$ 、横軸の下に core の体積  $V_{core}$ 、横軸の上に粒子全体の体積  $V_{particle}$  を取ったグラフを示す。図中の黒色の直線は  $\Delta E/k_B$  と  $V_{core}$  の関係に対する最小二乗フィッティングの結果である。これより  $2.5$  kbar  $< P < 10.7$  kbar の圧力領域で  $V_{core}$  と  $\Delta E/k_B$  は比例関係にあることがわかる。式(4.3)より黒色の直線の傾きが  $K_{core}$  に相当する。 $K_{core}$ を算出すると、 $7.7 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>であった。この値は強磁性共鳴測定から算出された単磁区粒子の maghemite の結晶磁気異方性エネルギーの値 ( $K_1 = -2.5 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>)<sup>[88]</sup> と maghemite ナノ粒子で報告されている値 ( $K_1 = 3.6 \cdot 6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>)<sup>[89]</sup> の間の値である。また、図中の黒の破線で示すように黒色の直線を外挿すると、 $V_{core} = 0$  のとき  $\Delta E/k_B = 246 \pm 10$  K である。これは shell の活性化エネルギーであると考えられる。 $2.5 < P < 10.7$  kbar の圧力領域で粒径は約 5.0 nm であり、粒子の表面積  $S$ は 157.1 nm<sup>2</sup> である。式(4.3)より  $K_s$ を算出すると、 $4.2 \times 10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup>であった。この値は maghemite ナノ粒子で報告された値 ( $K_s = 6 \times 10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup>)<sup>[90]</sup> と近い値である。

以上より、ナノ粒子系で通常、core と shell の異方性を分離して算出することが困難であったという背景の中で、本研究では磁性と構造の相関を連続的に追跡し、ある条件下の下で core と shell の異方性を実験的に分離抽出する方法を提案したことになる。

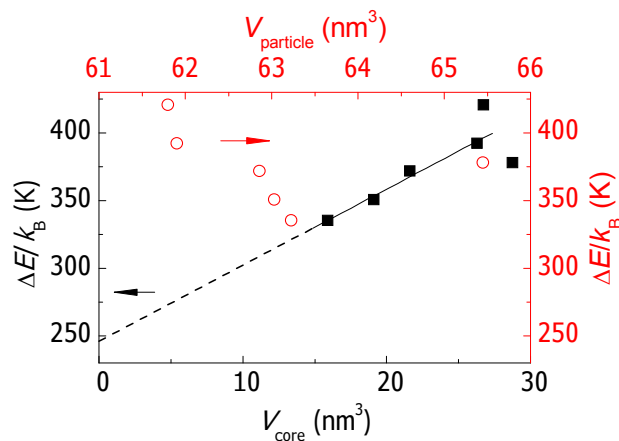


図 4.3  $\Delta E/k_B$  と  $V_{core}$  および  $V_{particle}$  の関係 (@ $D = 5.1$  nm)  
 実線 :  $\Delta E/k_B$  と  $V_{core}$  の関係に対する最小二乗フィッティング結果



## 4.2 強磁性 FePt ナノ粒子

粒径  $D=2.0$  nm と  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子では、磁気特性に見られる圧力応答が定性的に全く異なる。 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子は、圧力の増加とともに  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  が線形的に増加するが (図 3.30、3.31)、 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子では、圧力の増加とともに  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は減少する (図 3.43、3.44)。この圧力応答の違いを、粒子間双極子相互作用の変化もしくは磁気異方性の変化によるものとして考えてみたい。

### 4.2.1 粒子間双極子相互作用

$D=2.0$  nm と  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子に対して式(4.1)を用いて双極子相互作用の大きさを見積もるためには、4.1.1 で記したように隣接する双極子間の距離  $d$  と双極子の磁気モーメント  $m$  の値が必要である。等温磁化過程の解析よりこれらの値を見積もった。

図 4.4 に  $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子の  $T=20$  K ( $T < T_B$ ) における等温磁化過程 ( $P=0$  kbar) を示す。等温磁化過程は単純な Langevin 関数では再現できない。 $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子は EMR 測定および高圧力下粉末 XRD 実験の解析結果から超常磁性を示す  $L1_0$  型構造の粒子と常磁性を示す  $A1$  型構造の粒子の 2 種類の磁性の異なる粒子が存在することを示唆しており、等温磁化過程は、以下の式(4.4)、(4.5)で示す Langevin 関数に線形項を加えた式で再現できる。

$$M = N \left\{ \alpha \mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) + (1 - \alpha) \chi H \right\} \quad (4.4)$$

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (4.5)$$

ここで、 $N$  は全粒子数、 $\mu$  は超常磁性粒子の磁気モーメント、 $\chi$  は常磁性粒子の磁化率である。また、 $\alpha$  は超常磁性粒子の割合であり、 $(1-\alpha)$  は常磁性粒子の割合である。図 4.4 で白抜き丸は実験値、青色の曲線は式(4.4)の第 1 項、緑色の直線は式(4.4)の第 2 項を表す。黒色の曲線は第 1 項と第 2 項の和である。フィッティングパラメーターの値を以下に示す。 $N = 8.0 \times 10^{18}$  particles/g<sub>FePt</sub>、 $\mu = 1.84 \times 10^{-18}$  emu/particle、 $\chi = 1.45 \times 10^{-23}$  emu/Oe·particle、 $\alpha = 0.583$  である。等温磁化過程のフィッティングで得られた超常磁性粒子の割合は全粒子数の 58.3% であり、常磁性粒子の割合は 41.7% である。この割合は EMR 吸収スペクトルの解析で得られたガウス型吸収スペクトル(面積比 59%)とローレンツ型吸収スペクトル(面積

比 41%)の面積比とほぼ一致する。ここでは、簡単化のために常磁性(A1 相)粒子の寄与を無視し、超常磁( $L_{10}$ 相)性粒子間に働く双極子相互作用を考える。 $L_{10}$ -FePtの密度は  $15.1 \text{ g/cm}^3$  である。ここで、実験に用いた  $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子の  $L_{10}$ 型構造の規則度は、図 2.12 より  $S = 0.09$  なので、実際の密度は  $1.4 \text{ g/cm}^3$  となる。以上より  $1 \text{ cm}^3$  中に存在する  $L_{10}$ 型構造の粒子数は  $1.09 \times 10^{19}$  個である。超常磁性粒子( $L_{10}$ 相の粒子)が等分散していると考え、粒子間の距離  $d$  は  $2.51 \text{ nm}$  と算出できた。この値と、等温磁化過程の解析から得られた  $\mu$  の値を式(4.1)に代入し、双極子相互作用の大きさを算出すると  $a_0 = 10$  (最大値)をとる場合、 $T_a$  は約  $15 \text{ K}$  (最小値  $1.5 \text{ K}$ )であった。これは  $D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子と比べて約 30 倍の大きさである。

同様の解析を、 $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子に対しても行った。図 4.5 に  $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子の  $T = 77 \text{ K}$  ( $T < T_b$ )における等温磁化過程( $P = 0 \text{ kbar}$ )を示す。 $D = 2.6 \text{ nm}$  の等温磁化過程は以下の式(4.6)、(4.7)で示す単純な Langevin 関数で再現可能であった。これは EMR 吸収スペクトル (図 3.51)が、単一のガウス関数のみで再現できたことと矛盾しない。しかし、図 2.12 で示す  $L_{10}$ 型構造の規則度をみると  $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子で  $S = 0.29$  であり、実際には  $L_{10}$ 型構造の粒子と A1 型構造の粒子の 2 種類が存在すると思われる。これは、 $L_{10}$ 型構造の FePt ナノ粒子の磁気モーメントが非常に大きいため、A1 型構造の FePt ナノ粒子による影響が隠れてしまい、見えていないものと考えられる。

$$M = N \left\{ \mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) \right\} \quad (4.6)$$

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (4.7)$$

図 4.5 で白抜きの丸は実験値、青の曲線が式(4.6)、(4.7)によるフィッティング結果である。フィッティングパラメーターの値を以下に示す。 $N = 11.7 \times 10^{17} \text{ particles/g}_{\text{FePt}}$ 、 $\mu = 1.90 \times 10^{-17} \text{ emu/particle}$  である。これより、 $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子は  $1 \text{ cm}^3$  中に  $17.7 \times 10^{18}$  個存在する。粒子が等分散していると考え、 $d$  は  $5.77 \text{ nm}$  と算出できた。 $\mu$  と  $d$  の値をそれぞれ式(4.1)に代入し双極子相互作用の大きさを算出すると  $a_0 = 10$  (最大値)をとる場合、 $T_a$  は約  $135 \text{ K}$  (最小値  $13.5 \text{ K}$ )であった。表 4.1 に上述の解析で得られた FePt および maghemite ナノ粒子における  $\mu$ 、 $d$ 、 $T_a$  の値を示す。

表 4.1 FePt (2.0、2.6 nm)および maghemite (5.1 nm)ナノ粒子における  $\mu$ 、 $d$ 、 $T_a$  の値

Sample	FePt		maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
	2.0	2.6	5.1
$\mu$ (emu/particle)	$1.84 \times 10^{-18}$	$1.90 \times 10^{-17}$	$2.91 \times 10^{-18}$ ( $m_{\text{core}}$ )
$d$ (nm)	2.51	5.77	13.8
(最大値) $T_a$ (K)	15	135	0.5
(最小値) $T_a$ (K)	1.5	13.5	0.05
$T_a$ の相対比	30	270	1

磁気モーメントが小さい場合、双極子相互作用の大きさは数分の 1K から数 K 程度であり、磁気特性にその影響が顕在化するとは考えにくい。しかし、 $D = 2.0$  nm、 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子では、上で述べたように、粒子間双極子相互作用の影響が大きく、磁気測定にも影響を及ぼしかねないと考えられる。このように粒子間双極子相互作用が大きくなった原因は、粒径が小さいことで粒子間距離が短いこと、および強磁性ナノ粒子であるため、1 つ 1 つの粒子が持つ磁気モーメントが非常に大きいことが原因であると考えられる。表 4.1 の値を基に、図 4.6 に  $D = 5.1$  nm の maghemite ナノ粒子と  $D = 2.0$ 、 $2.6$  nm の FePt ナノ粒子における粒子間距離の違いと磁気モーメントのイメージ図を示す。maghemite ナノ粒子は粒子間が FePt ナノ粒子と比べて離れており、また磁気モーメントも小さい。一方 FePt ナノ粒子は粒子間距離が非常に短く、磁気モーメントも大きいことがわかる。以上より  $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子については圧力の増加とともに、双極子相互作用が大きくなるため  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  が増加していると考えられる。

また、 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子に関しても同様に、圧力の増加とともに、双極子相互作用が大きくなっていると考えられるが、 $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は圧力の増加とともに減少している。ここに別の圧力応答を考える必要がある。以下で新たな理由について考察する。

## 4.2.2 磁気異方性エネルギーの変化

活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  は、セクション 4.1.3 の式(4.2)で示したような、以下の式で表すことができる。

$$\frac{\Delta E}{k_B} = K_{eff} V \quad (4.2)$$

ここで、 $K_{eff}$  は実効的な磁気異方性定数、 $V$  は粒子体積(粒子内に含まれる分子数もしくはイオン数とも考えることができる)である。 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子では、圧力の増加とともに  $\Delta E/k_B$  が増加する (図 3.31)。高圧力下粉末 XRD 実験の解析結果より、 $P = 21.6$  kbar の高圧力下において粒径  $D_{XRD}$  はほとんど変化していない (図 3.41)。また、高圧力下磁気測定の解析より、 $P = 14.3$  kbar の高圧力下で飽和磁化  $M_s$  はほとんど変化していない (図 3.37)。これより、式(4.2)で示す  $V$  は高圧力下で変化していないと考えられる。以上より、 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子における高圧力下での活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  の増加は  $K_{eff}$  の増加が原因と考えられる。ここで双極子相互作用が比較的弱い場合、双極子相互作用の寄与は超常磁性モデルから逸脱することなく、 $K_{eff}$  にその寄与を含めることができる<sup>[91]</sup>。いくつかの可能性を考えたが、消去法によって「 $D = 2.0$  nm の FePt ナノ粒子では圧力の増加とともに粒子間距離が小さくなり双極子相互作用が増加し、 $K_{eff}$  が増加している」と考えざるを得ない。

$D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子では、圧力の増加とともに  $\Delta E/k_B$  が減少する (図 3.44)。高

圧力下粉末 XRD 実験の解析結果より、 $P=26$  kbar の高圧力下において  $D_{\text{XRD}}$  はほとんど変化していない (図 3.54)。また、高圧力下磁気測定の結果より、 $P=14.9$  kbar の高圧力下で飽和磁化  $M_s$  はほとんど変化していない (図 3.50)。以上より、 $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子における高圧力下での活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$  の減少は  $K_{\text{eff}}$  の減少が原因と考えられる。この圧力応答は  $D=2.0$  nm のそれと対照的であり、双極子相互作用の寄与として説明することは難しい。超常磁性に対してネガティブな要因を思案するに、圧力印加により、粒子表面を通じて粒子内部に応力が働き、粒子内の結晶格子に歪みが発生することで  $K_{\text{eff}}$  が減少していると考えざるを得ない。図 4.7 に  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子内の結晶格子の歪みの概念図を示す。結晶格子が異方的に縮む場合、結晶格子に歪みが発生することは十分に考えられる。

詳細はセクション 4.4 で後述するが、FePt ナノ粒子 ( $D=2.6$  nm、 $6.0$  nm) の周りを Stycast 1266® で固化させた場合、交流磁化率測定の結果より磁気異方性の大幅な減少が観測できている。また、 $D=6.0$  nm の FePt ナノ粒子において XRD 実験の結果より Stycast 1266® で固化させた場合に、格子定数  $a$ ,  $c$  の収縮率に大きな隔りがある (異方的収縮) ことが観測できている。これは結晶格子に歪みが発生していることを意味している。この結果は、上述した結晶格子に歪みによる  $K_{\text{eff}}$  の減少のシナリオを支持するものになっている。

以上、FePt ナノ粒子における高圧力下磁気測定および高圧力下粉末 XRD 実験の結果より強磁性ナノ粒子の場合、まず粒子間双極子相互作用の影響は無視できないレベルにあることがわかった。また、高圧力下では粒子内歪みに起因して、実効的な磁気異方性定数が大きく変化し、磁性ナノ粒子の磁気特性に大きな変化を及ぼすことが明らかとなった。

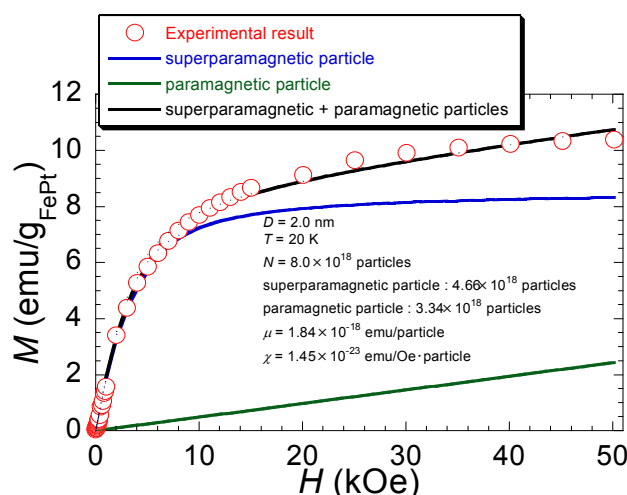


図 4.4  $D=2.0$  nm の FePt ナノ粒子の  $T=20$  K における等温磁化過程 ( $P=0$  kbar)

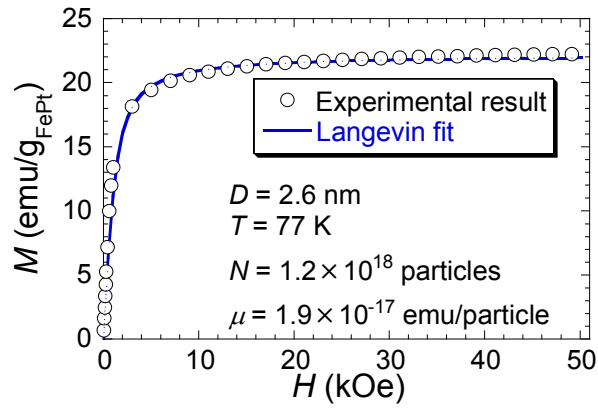


図 4.5  $D=2.6$  nm の FePt ナノ粒子の  $T=77$  K における等温磁化過程 ( $P=0$  kbar)

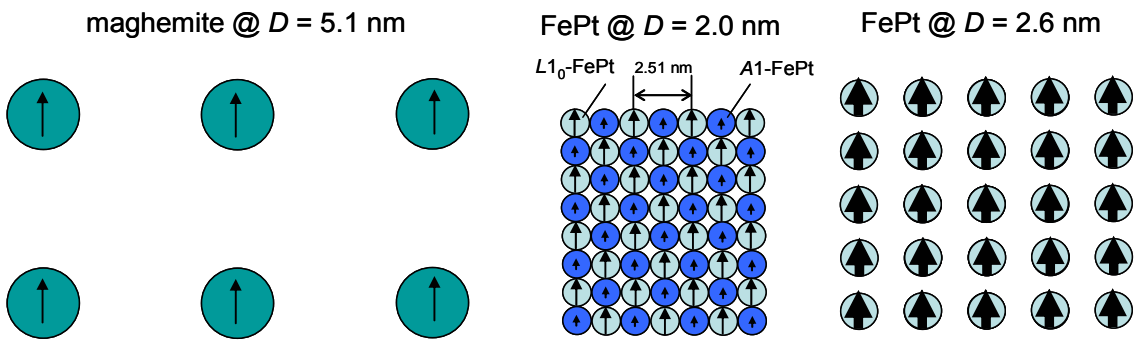


図 4.6 maghemite ナノ粒子( $D=5.1$  nm)と FePt ナノ粒子( $D=2.0$ ,  $2.6$  nm)における粒子間距離の違いと磁気モーメントのイメージ図

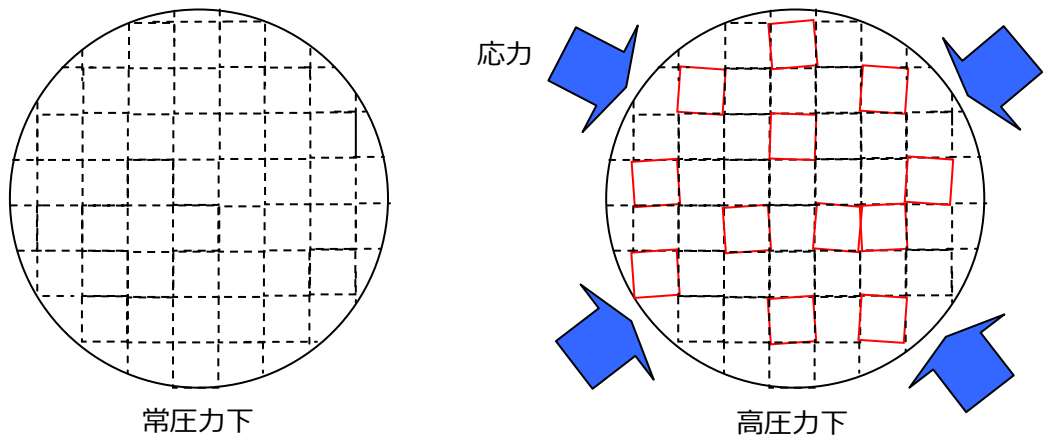


図 4.7 FePt ナノ粒子内の結晶格子の歪みの概念図 (@ $D=2.6$  nm)

### 4.3 反強磁性 ferrihydrite ナノ粒子

ferrihydrite ナノ粒子は圧力の増加と共に ZFC 磁化のピーク温度が低下する。また、等温磁化過程の解析より、 $P = 10.0 \text{ kbar}$  より下の圧力領域で圧力の増加とともに相殺されない磁気モーメントの平均値 $\mu$ が減少する一方で、反強磁性的モーメントと $\mu$ の磁気異方性の両方に起因する磁化率 $\chi$ は増加する。この圧力効果について以下に考察する。

ferrihydrite ナノ粒子は粒子内部に非常に多くの欠陥を含むため、一般的な反強磁性ナノ粒子とは異なり、粒子表面近傍のみではなく粒子内部にもランダムに相殺されないスピンの領域(磁氣的活性部)が存在するため、全体の磁化は 0 ではない。圧力印加による磁気特性の変化の原因は以下の 2 つが考えられる。

- ・ 圧力印加により、スピンの相殺されていない磁氣的に活性な領域と、スピンの相殺されている反強磁性の領域の割合が変化する。
- ・ 圧力印加により、構造の対称性や分子間距離が変わることで、ドメイン間の磁気相関に変化が現れ、実質的な(effective)磁気異方性エネルギーが変化する。

圧力印加により、反強磁性の領域の割合が増加し、磁氣的活性部の領域の割合が減少すると考えると、全体で打ち消されない磁気モーメントは減少するので ZFC 磁化のピーク温度は減少し、 $\mu$ は減少する。また、反強磁性の領域が増加するため $\chi$ は増加するので、実験事実を説明できるが、磁氣的活性部と反強磁性領域は粒子内部にランダムに分布しているため、圧力印加によってその割合が系統的に変化するとは考え難い。

一方、圧力印加により、磁気異方性エネルギーが減少すると考えると、ZFC 磁化のピーク温度は減少し、温度一定で観測される $\mu$ は減少する。また $\chi$ は反強磁性的モーメントと $\mu$ の磁気異方性の両方に起因する磁化率であるので、 $\mu$ が減少すると結果として、 $\chi$ が増加する。以上より、実験結果は説明できる。

しかしながら、高圧力下の構造解析実験を行うには構造が複雑であるため、これ以上の議論は難しい。ただし、磁気異方性ベクトルがランダムに分布している系でも 10 kbar 程度の静水圧力印加でマクロな磁性が大きく変化することを実験事実として強調したい。

#### 4.4 今後の展開 ~磁気異方性を操作するための効果的な物理的手法~

これまでに、FePt ナノ粒子や ferrihydrite ナノ粒子において静水圧力印加により磁気異方性が変化することを述べてきた。ここでは、今後の研究展開をにらんで磁気異方性を操作するための効果的な手法について述べてみたい。なお、ここでは $\chi'$ と $\chi''$ の間に静水加圧実験でみられた整合性が見出しにくいことから、 $\chi''$ の挙動に注目して解説を行う。

静水圧力実験の結果より、 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子では圧力印加により、粒子表面を通じて粒子内部に応力が働き、粒子内の結晶格子に歪みが発生することで  $K_{\text{eff}}$  が大きく減少していると考えられる。粒子内の結晶格子の歪みにより実際に  $K_{\text{eff}}$  が減少するか確かめるために、ここでは  $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子に対して、Stycast 1266®や Araldite®でナノ粒子の周りを完全に固化させることで、意図的に等方的圧力印加をおこしにくくして(粒子形状の変化につながる)、そこに一軸圧縮を誘起し、高圧力下交流磁化率測定を試みた。図 4.8 に一軸圧縮の概念図を示す。一軸圧縮とは特定の加圧軸に荷重を印加するもので、更に側方への膨らみを許さないものである。図 4.9 に Stycast 1266®で固化させた場合の各圧力下における交流磁化率 $\chi'$ および $\chi''$ の温度依存性を示す。また、図 4.10 に Araldite®で固化させた場合の結果を示す。測定条件はどちらも  $f = 1$  Hz、 $H_{\text{ac}} = 4.0$  Oe である。これらの結果は、第 3 章の実験結果で示した静水圧力下における結果 (図 3.42)とは大きく異なる。Stycast 1266®で固化させた場合、 $P = 0$  kbar においても $\chi'$ のピーク温度( $\chi'_{\text{peak}}$ )は大幅に低下しており、磁気異方性が大きく減少していることを示唆している。その後、3 kbar 程度加圧することで $\chi'_{\text{peak}}$  は大きく上昇し、さらなる加圧で大きな変化は起こらない。これは Stycast 1266®によるコーティング、さらにその状況での熱収縮が粒子内の結晶格子の歪みを誘起し、大きな  $T_B$  の下降を引き起こしたと考えられ、その後の加圧で双極子相互作用の寄与の増加によって、 $T_B$  が上昇したと推測する。ただし、わずかな加圧で $\chi'_{\text{peak}}$  が大きく変化することは説明に困る。Araldite®で固化させた場合、 $P = 0$  kbar における $\chi'_{\text{peak}}$  ( $= 230$  K) は、静水圧力下( $\chi'_{\text{peak}} = 205$  K)と比べて約 25 K ほど高いが Stycast 1266®で固めたときと比べ変化は小さい。しかし  $P = 4.5$  kbar の圧力下では約 36 K ほど低下し約 194 K となる。 $P = 8.6$  kbar の圧力下の $\chi'_{\text{peak}}$  は 4.5 kbar と大きな差は見られない。ここでは、加圧によって磁気異方性を減少させるような結晶格子の歪みが起こっていると考えられる。図 4.11 に  $f = 1$  Hz での静水圧力下と一軸圧縮下における $\chi'_{\text{peak}}$  の圧力依存性を示す。これより Stycast 1266®や Araldite®で固化させた場合、 $P = 0$  kbar の結果は静水圧力下と大きく異なっているが、そこに一軸圧縮を行うと静水圧力下とほぼ同じ状態に戻ることがわかった。

続いて上述した、 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子を、Stycast 1266®や Araldite®で固化させた場合に観測された大きな磁気異方性の変化が、 $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子においても観測されるかを確認した。図 4.12 に powder (常圧力下)サンプルおよび Stycast 1266®で

固化させた場合の交流磁化率 $\chi$ および $\chi''$ の温度依存性を示す。測定条件はどちらも  $f = 1$  Hz、 $H_{ac} = 4.0$  Oe である。powder サンプルの場合、 $\chi_{peak}$  は 400 K 以上であるが、Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合、 $\chi_{peak}$  は大幅に低下し、約 190 K となる。これは磁気異方性が大きく減少していることを示唆している。

Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合、実際に結晶格子の歪みが起こっているかを確認するために、 $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子において粉末 XRD 実験を行った。図 4.13 に powder (常圧力下) サンプルおよび Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合の X 線回折パターンを示す。なお、図 4.13 の X 線回折パターンは、ダイヤモンドや Stycast 1266<sup>®</sup> の影響によるバックグラウンドを既に引いている。Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合、powder サンプルと比べて、回折ピークの高角側へのシフトが観測できた。次に、観測できた回折ピークの数と回折ピークの積分幅を算出し、Hall の方法を用いて不均一歪みの解析を試みた。図 4.14 (左) に powder (常圧力下) サンプルおよび図 4.14 (右) に Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合での、Hall の方法を用いた解析結果を示す。図中の直線は最小二乗フィッティング結果である。縦軸の  $\beta \cos \theta / \lambda$  は回折ピークの積分幅、 $\lambda$  は入射 X 線波長、 $\theta$  は回折ピークの角度である。一般的には、縦軸の  $\beta \cos \theta / \lambda$  と横軸の  $\sin \theta / \lambda$  の間には直線の相関が認められるが、図 4.14 を見てわかるように  $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子では直線の相関が認められず、不均一歪みの評価は難しいことがわかった。これは FePt ナノ粒子で観測できた回折パターンで、比較的強度が強く明らかに単独の回折ピークが  $2\theta = 18^\circ$  付近の(111)回折ピークのみであり、他に観測できた回折ピークは複数の回折ピークの重ね合わせであることから、回折ピークの分離が非常に困難であることが原因と考えられる。複数の単独の回折ピークが、ある程度離れて観測されるような試料の場合は Hall の方法で不均一歪みを評価することができると思われる。 $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子では Hall の方法で不均一歪みの評価が難しいことから、格子定数の変化から結晶格子の歪みが起こっているかを確認した。図 4.15 に powder (常圧力下) サンプルおよび Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合の、X 線回折パターンの 5 つの Lorentz 関数の和によるフィッティング結果を示す。青の破線は(111)回折ピークのフィッティング結果、緑の破線は(001)、(110)、(020)、(002)回折ピークのフィッティング結果を示している。赤の実線は、破線で示した 5 つの Lorentz 関数の和である。フィッティング結果は、X 線回折パターンをよく再現できている。ここで、 $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子の  $L1_0$  型構造の規則度は図 2.12 より  $S = 0.48$  である。これから、観測された X 線回折パターンは  $L1_0$  型と  $A1$  型構造の FePt ナノ粒子の回折パターンの重ね合わせであると考えられる。 $A1$  型構造の FePt ナノ粒子は、 $L1_0$  型構造の FePt ナノ粒子に比べ磁気異方性は小さいので、磁気特性に大きく影響を及ぼすのは  $L1_0$  型構造の FePt ナノ粒子であると思われる。以上より結晶格子の歪みが大きな磁気異方性の減少を誘起していることを示すには  $L1_0$  型構造の FePt ナノ粒子で結晶格子の歪みが起こっているかを確認する必要がある。よって  $L1_0$  型構造の FePt ナノ粒子のみで観測される(001)、(110)超格子回折ピークと(111)回折ピーク角度を用いて Bragg の条件式から  $L1_0$  型構造の FePt ナノ粒子の格子定数を算出した。



また、(111)回折ピーク角度と半値幅から Scherrer の式を用いて粒径  $D_{XRD}$  を算出した。表 4.3 に powder (常圧力下) サンプルおよび Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合の格子定数および粒径を示す。表 4.4 に Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合の格子定数の収縮率を示す。Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合、格子定数  $a$ 、 $c$  は powder サンプルと比べてそれぞれ約 1.126 %、0.083 % ほど異方的に収縮していることが確認できた。これは、結晶格子に歪みが起こりうることを強く示唆している。 $D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子に対して行ったこれらの実験結果は、Stycast 1266<sup>®</sup> で固化させた場合、結晶格子の歪みが起こっており、また磁気異方性が大きく減少することを示唆している。

以上の実験結果より、一軸圧縮によって意図的に結晶格子に歪みを誘起させることが磁気異方性を操作するために効果的な 1 つの手法であると言える。ただし、その変化は予想以上に激しいことには驚く。

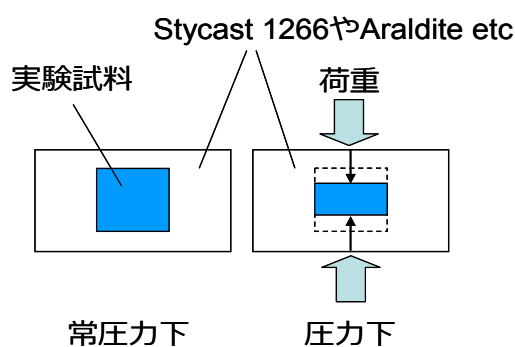


図 4.8 一軸圧縮の概念図

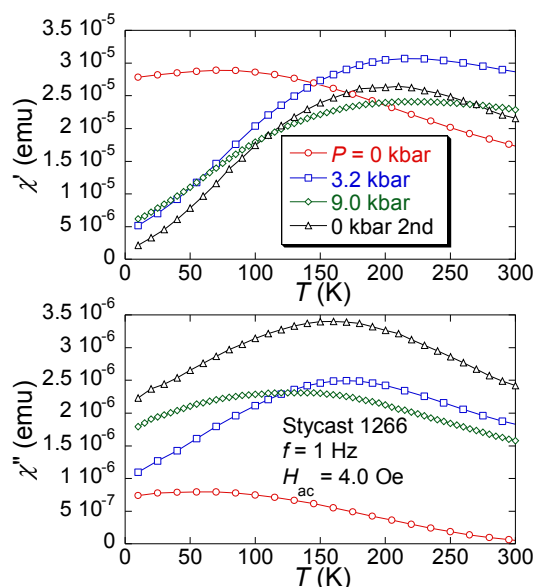


図 4.9 各圧力下における交流磁化率  $\chi'$  および  $\chi''$  の温度依存性  
(FePt @  $D = 2.6$  nm Stycast 1266)

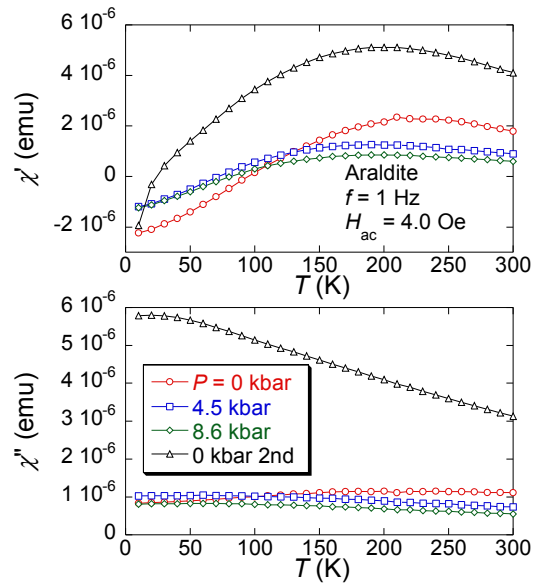


図 4.10 各圧力下における交流磁化率 $\chi'$ および $\chi''$ の温度依存性  
(FePt @  $D = 2.6$  nm Araldite®)

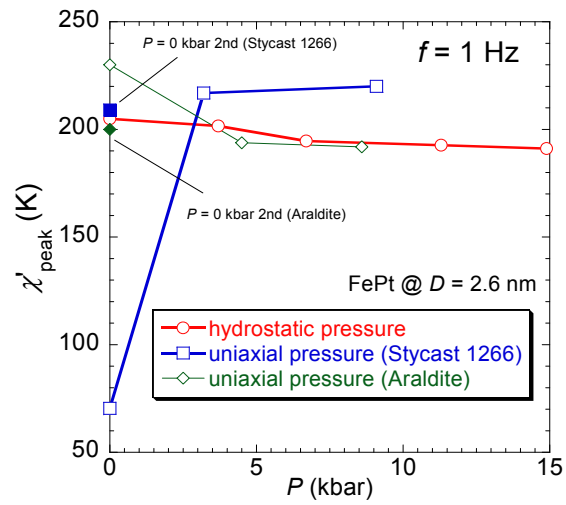


図 4.11 静水圧力下と一軸圧縮下における $\chi'_{peak}$ の圧力依存性 ( $f = 1$  Hz)

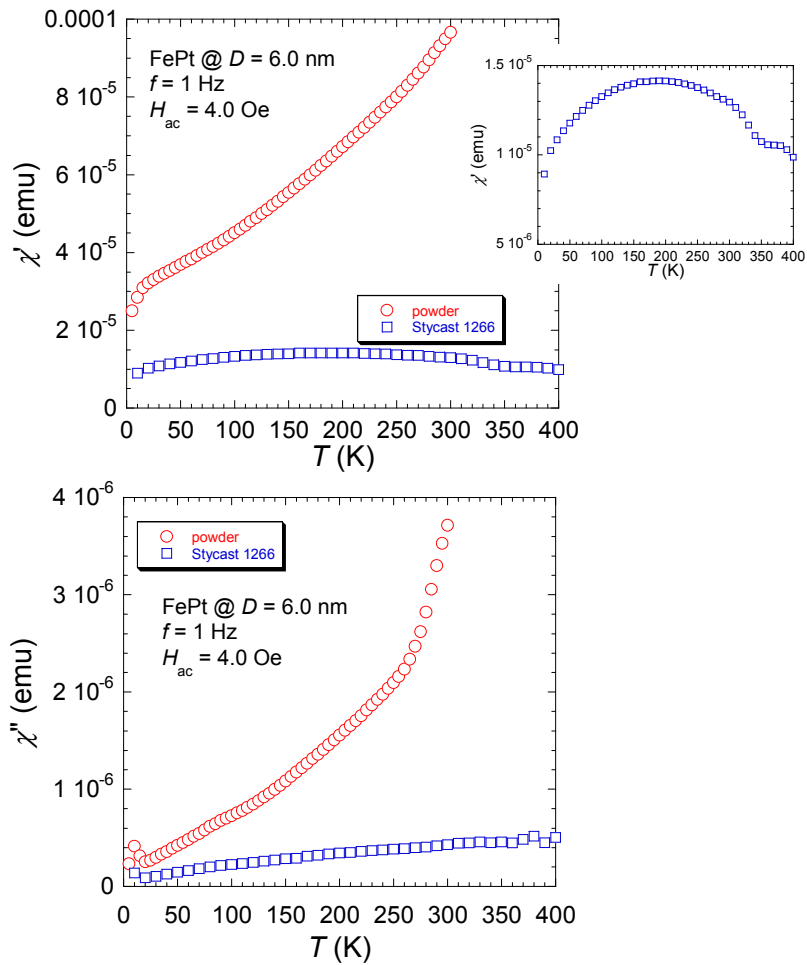


図 4.12 powder (常圧力下)サンプルおよび Stycast 1266®で固化させた場合の交流磁化率 $\chi$ および $\chi''$ の温度依存性  
(挿入図 : Stycast 1266®で固化させた場合の交流磁化率 $\chi$ の拡大図) (FePt @  $D = 6.0$  nm)

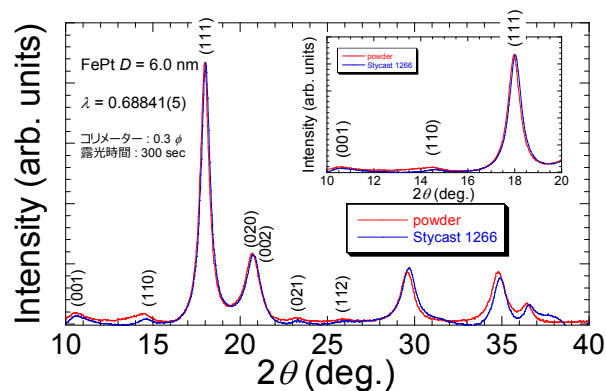


図 4.13 powder (常圧力下)サンプルおよび Stycast 1266®で固化させた場合のX線回折パターン  
(挿入図 : (001)、(110)、(111)回折ピーク付近の拡大図) (FePt @  $D = 6.0$  nm)

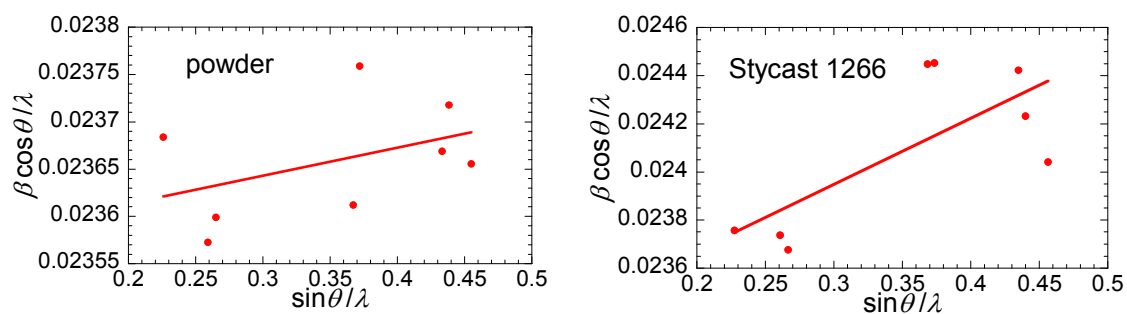


図 4.14 (左) powder (常圧力下)サンプルおよび(右) Stycast 1266®で固化させた場合の Hall の方法を用いた解析結果

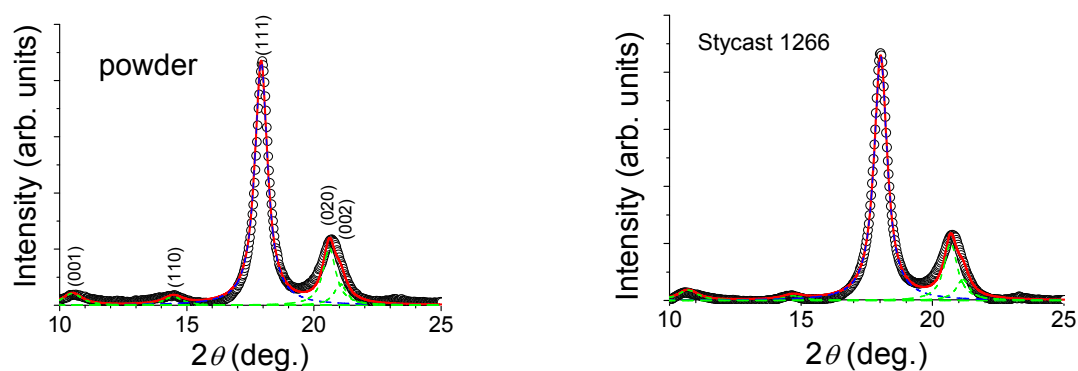


図 4.15 (左) powder (常圧力下)サンプルおよび(右) Stycast 1266®で固化させた場合の フィッティング結果

(赤線 : 青の破線+緑の破線、青破線 : (111)回折ピークのフィッティング結果、緑破線 : (001)、(110)、(020)、(002)回折ピークのフィッティング結果) (FePt @  $D = 6.0$  nm)

表 4.3 powder (常圧力下)サンプルおよび Stycast 1266®で固化させた場合の 格子定数  $a$ 、 $c$  および粒径  $D_{\text{XRD}}$  の値

FePt @ $D = 6.0$ nm	格子定数 $a$ (Å)	格子定数 $c$ (Å)	粒径 $D_{\text{XRD}}$ (nm)
powder サンプル	3.8799	3.7306	5.99
Stycast 1266®	3.8362	3.7275	5.97

表 4.4 Stycast 1266®で固化させた場合の格子定数  $a$ 、 $c$  の収縮率

FePt @ $D = 6.0$ nm	格子定数 $a$ の収縮率	格子定数 $c$ の収縮率
Stycast 1266®	1.126 %	0.083 %

## 第5章 結論

磁性ナノ粒子の物性(磁性)は、磁性ナノ粒子に特徴的な複数の構造的要因と磁氣的要因が複雑に絡み合うことで発現する。しかしながら、ナノ粒子の種類が多岐に渡ることから、これまでそれらの関連性を直接検証することは実験的に難しかった。まず本研究では

- ・ 粒子間相互作用の種類
- ・ 欠陥の有無
- ・ 並進対称性の有無

の観点から、ナノ粒子を分類した。そして、その中の 3 つのカテゴリにおいて、そこで代表物質の高圧力下物性実験を行った。そして、各々の物質に対してナノ構造の変化とナノサイズ磁性の変化の因果関係を、多角的な視点より解明していくことを目的とした。研究対象とした物質は以下の 3 種類である。

- ・ フェリ磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite) ナノ粒子
- ・ 強磁性 FePt ナノ粒子
- ・ 反強磁性  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ferrihydrite) ナノ粒子

以下に、それぞれのナノ粒子に対し、本研究で明らかにしたことを述べる。

### 欠陥を含むフェリ磁性 maghemite ナノ粒子

$D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子は、 $P < 3.8 \text{ kbar}$  の圧力領域でブロッキング温度  $T_B$  や活性化エネルギー  $\Delta E/k_B$ 、保磁力  $H_C$  は減少した後、 $P > 3.8 \text{ kbar}$  で、増加に転じる。また、等温磁化過程の解析から磁氣的に活性な core 層と不活性な shell 層の 2 成分の存在が明らかとなった。core の磁気モーメントの中央値  $m_m$  もまた、 $T_B$  や  $H_C$  の振る舞いと同様に、 $P < 3.8 \text{ kbar}$  の圧力領域で減少した後、 $P > 3.8 \text{ kbar}$  で増加に転じる。 $D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子において粒子間双極子相互作用の大きさ  $T_d$  は最大で約  $0.5 \text{ K}$  であり、磁気特性に大きな影響を与えるとは考えにくい。よって、これは core を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと shell を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの数が圧力の増加とともに増減していることを示す。室温における EMR 吸収スペクトルはガウス型とローレンツ型の吸収曲線の 2 成分の和で再現することができ、EMR 測定からも磁氣的に異なる 2 成分の存在が明らかとなった。高圧力下粉末 XRD 実験の結果は、TEM から決定した粒径 ( $D_{\text{TEM}} = 5.1 \text{ nm}$ ) と、Scherrer の式を用いて XRD から決定した粒径 ( $D_{\text{core}} = 3.8 \text{ nm}$ ) が異なることを示した。これは並進対称性を有する core と並進対称性を有さない shell の存在を示している。また、 $P < 2.5 \text{ kbar}$  では、 $P = 0 \text{ kbar}$  と比べて一時的に core の空間サイズが減少した後、 $P > 2.5 \text{ kbar}$  では増加することが明らかとなった。 $D = 6.5 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子は  $P < 3.7 \text{ kbar}$  の圧力領域で、ZFC

磁化のピーク温度  $T_{ZFC \text{ peak}}$  や FC 磁化と ZFC 磁化の差である  $M_{FC-ZFC}$  が有限な値を持ち始める温度は減少した後、 $P > 3.7 \text{ kbar}$  で増加に転じる。これは  $P = 3.7 \text{ kbar}$  の圧力下で  $T_B$  が低下した後、 $P = 3.7 \text{ kbar}$  以上の圧力下で上昇していることを示している。これらの結果は  $D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子に見られた圧力応答と定性的に同じものである。また、 $D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子の高圧力下粉末 XRD 実験結果で見られた圧力応答は、 $D = 12.8 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子においても同様に観測された。高圧力下磁気測定と高圧力下粉末 XRD 実験の結果を照らし合わせると、とくにある圧力領域では  $m_m$  と core の体積  $V_{\text{core}}$  は比例関係にあることがわかった。これより、圧力印加による maghemite ナノ粒子内の構造変化が core と shell を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  イオン数の割合の変化を誘起し、磁性に影響を及ぼしていることが明らかとなった。また、通常ナノ粒子系で、core と shell の磁気異方性を分離して算出することが困難であった中で、磁性と構造の相関を連続的に追跡することで、粒子体積が一定に保たれる圧力領域のもとで実験的にそれを可能とした。これにより、core と shell の 2 つの異方性エネルギーをそれぞれ分離して算出する新たな研究手法を提案できた。

#### 強磁性 FePt ナノ粒子

$D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子において圧力の増加とともに  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は線形的に増加した。また、飽和磁化  $M_s$  は圧力下でほとんど変化していない。高圧力下粉末 XRD 実験の結果は TEM から決定した粒径 ( $D_{\text{TEM}}$ ) と XRD から決定した粒径 ( $D_{\text{XRD}}$ ) がほぼ等しく、FePt ナノ粒子は maghemite ナノ粒子で見られたような core/shell 構造を有さない結晶性粒子であることを示している。また、 $P = 21.6 \text{ kbar}$  の圧力下で  $D_{\text{XRD}}$  はほとんど変化していない。室温における EMR 吸収スペクトルはガウス型とローレンツ型の吸収曲線の 2 成分の和で再現することができた。XRD 測定の解析結果と EMR 測定の解析結果を照らし合わせると、 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子内には磁気的に異なる 2 種類の粒子が存在していることを示している。 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子において、粒子間双極子相互作用の大きさ  $T_d$  は約  $15 \text{ K}$  (最大値) であった。これは  $D = 5.1 \text{ nm}$  の maghemite ナノ粒子と比べて約 30 倍の大きさであり、磁気測定の結果にも大きな影響を及ぼすと考えられる。これより、 $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子については圧力の増加とともに、粒子間距離が短くなることにより、双極子相互作用が大きくなるため  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  が増加していると考えられ、 $\Delta E/k_B$  の増加は実効的な磁気異方性定数  $K_{\text{eff}}$  の増加が原因と考えられる。

一方  $D = 2.6 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子においては、圧力の増加とともに  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  は減少した。また、 $M_s$  は圧力下でほとんど変化していない。高圧力下粉末 XRD 実験の結果より、 $P = 26 \text{ kbar}$  の圧力下で  $D_{\text{XRD}}$  はほとんど変化していない。室温における EMR 吸収スペクトルは単一のガウス関数で再現することができた。これは  $D = 2.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子の EMR 測定の結果と本質的に異なっている。また、 $D = 6.0 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子においても、

室温における EMR 吸収スペクトルは単一のガウス関数で再現することができた。 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子において、**粒子間双極子相互作用の大きさ  $T_a$  は約 135 K(最大値)であった。**よって、**双極子相互作用が磁気測定の結果に及ぼす影響も無視できないレベルにある**と考えられるが、圧力印加により粒子表面を通じて粒子内部に応力が働き、**粒子内の結晶格子に歪みが発生**することで、それが**磁気異方性を減少**させる方向に働くと思われる。この結晶格子の歪みによる影響が双極子相互作用よりも大きく作用するために、結果として  $T_B$  や  $\Delta E/k_B$  が減少すると考えられ、 **$\Delta E/k_B$  の減少は  $K_{\text{eff}}$  の減少が原因**と考えられる。

$D = 6.0$  nm の FePt ナノ粒子において、高圧力下粉末 XRD 実験の結果より、 $P = 18.4$  kbar の圧力下で  $D_{\text{XRD}}$  はほとんど変化していない。

以上、FePt ナノ粒子における高圧力下磁気測定および高圧力下粉末 XRD 実験の結果は、圧力印加により粒子間距離が短くなることで強磁性ナノ粒子の場合には潜在的に無視できない**双極子相互作用の増加によって、実効的な(effective)磁気異方性が増加**し得ることが明らかとなった。また、磁性ナノ粒子において、高圧力下における粒子内の**結晶格子の歪みが磁気異方性の大きな減少を誘起**し、磁性に大きな影響を及ぼし得ることが明らかとなった。

#### 反強磁性 ferrihydrite ナノ粒子

$D = 4.7$  nm の ferrihydrite ナノ粒子において、等温磁化過程は各圧力下において Langevin 関数で記述される相殺されない磁気モーメント  $\mu$  による寄与(飽和成分)と反強磁性的モーメントと  $\mu$  の磁気異方性の両方に起因する寄与(線形成分)の和で再現することができた。飽和成分は  $P < 10.0$  kbar で圧力の増加とともに減少し、 $P > 10.0$  kbar ではほぼ変化していない。一方、線形成分は  $P < 10.0$  kbar で圧力の増加とともに増加し、常圧下と比べて  $P = 10.0$  kbar で約 2 倍に増加した。直流磁化測定結果は ZFC 磁化のピーク温度が  $P = 13.5$  kbar の圧力下で常圧下と比べて約 0.6 K 低下した。この結果は、**粒子内に磁気ドメインがランダムに存在し、磁気異方性ベクトルがランダムに存在**するとされる系で、**圧力印加により磁気異方性エネルギーが減少**していることを示している。

#### 今後の展開

FePt ナノ粒子や ferrihydrite ナノ粒子において静水圧力印加が磁気異方性に影響を及ぼすことを明らかにし、 $D = 2.6$  nm の FePt ナノ粒子において、結晶格子の歪みが大きく磁気異方性に影響を与えることが明らかとなった。この結果を基に、Stycast1266® や Araldite® などでナノ粒子の周りを完全に固化させ、意図的に結晶格子に歪みを与えることで磁気異方性が大きく変化することを発見した。これにより、一軸圧縮などで意図的に結晶格子に歪みを与えることが磁気異方性を操作する上で効果的な 1 つの手法であるという

例を提示することができた。

以上、欠陥を含む結晶粒子の場合、**core/shell** 構造が磁性に大きな影響を与え、それが外圧に対し、敏感かつ不安定なものであることが実験的に明らかになった。さらに、**core** と **shell** 各々の磁気異方性の効果的分離導出法を新たに提案した。又、強磁性ナノ粒子のように大きな磁気モーメントをもつ粒子では双極子相互作用の寄与が無視できないことを明らかにした。又、結晶格子の歪みが磁気異方性に及ぼす影響を実験的に検証し、結晶格子の形状が重要な構造要因であることがわかった。さらに粒子内にもその効果は波及し、粒子内にランダムに分布する磁気異方性ベクトルが変化することからもそれが明らかになった。このようにナノレベルにしたとき、構造上のあらゆる要因が磁気異方性エネルギーという物理量を通じて磁性に波及することがわかった。

最後に、物性実験技術の面から本研究を見つめたとき、高圧力下物性研究の対象として **10 nm** 以下のナノ粒子を選んだ初めての研究であり、特に高圧力下交流磁気測定および高圧力下 X 線回折実験においては最先端の実験技術を利用した。高圧力下交流磁気測定においては、渦電流損補正およびバックグラウンド除去が必要なシステムの確立に尽力し、測定技術の向上に貢献した。又、放射光を用いた高圧力下 X 線回折実験では、ナノ粒子と高圧というどちらか一方の分析だけでも難易度が上がるのところを、両者を一度に対象とする挑戦的課題に挑んだ。又、これは高圧力下交流磁気測定と合わせて、本研究の革新性、新規性、独創性を高める要因となった。



## 参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chzelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472.
- [2] 電子材料 2005年2月号 「ナノ粒子の合成と機能化技術」
- [3] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J-P. Ansermet, and W. Wagner, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 2915.
- [4] L. Néel, *C. R. Hebd, Seances Acad. Sci.*, **252**, (1961) 4075.
- [5] L. Néel, *Rev. mod. Phys.*, **25** (1953) 293; *Compt. Rend.*, **228** (1949) 664.
- [6] M. H. Yu, P. S. Devi, L. H. Lewis, P. Oouma, J. B. Parise, and R. J. Gambino, *Mater. Sci. Eng. B*, **103** (2003) 262.
- [7] R. K. Zheng, H. Liu, Y. Wang, and X. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 702.
- [8] R. K. Zheng, H. Liu, and X. X. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 5370.
- [9] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, and S. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 14583.
- [10] R. Morel, A. Brenac, and C. Portemont, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 3757.
- [11] J. M. Rivero, J. A. De Toro, J. P. Andrés, J. A. González, T. Muñoz, and J. P. Goff, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 172503.
- [12] S. A. Koch, G. Palasantzas, T. Vystavel, J. T. M. De Hosson, C. Binns, and S. Louch, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 085410.
- [13] K. Sumiyama, T. Hihara, D. L. Peng, and R. Katoh, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6** (2005) 18.
- [14] J. M. Meldrim, Y. Qiang, Y. Liu, H. Haberland, and D. J. Sellmayer, *J. Appl. Phys.*, **87** (2002) 7013.
- [15] B. Kalska, P. Fumagalli, M. Hilgendorff, and M. Giersig, *Materials Chemistry and Physics*, **112** (2008) 1129.
- [16] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1140.
- [17] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, F. Bødker, S. Wells, K. Davies, S. W. Charles, and S. Mørup, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 6583.
- [18] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, and A. E. Berkowitz, *J. Mag. Mag. Mater.*, **145** (1995) 343.
- [19] R. H. Kodama, Salah A. Makhlof, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 1393.

- [20] A. Millán, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, and V. Serin, *J. Mag. Mag. Mater.*, **312** (2007) L5.
- [21] T. Iwamoto, K. Matsumoto, T. Matsushita, M. Inokuchi and N. Toshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **336** (2009) 879.
- [22] N. J. O. Silva, V. S. Amaral, L. D. Carlos, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán, T. S. Berquó, Subir K. Banerjee, V. de Zea Bermudez, A. Millán, and F. Palacio, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 134426.
- [23] E. Uchida, N. Fukuoka, H. Kondoh, T. Takeda, Y. Nakazumi, and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964) 2088.
- [24] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. R. Soc. (London) A*, **240** (1948) 599.
- [25] M. F. Hansen and S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mater.*, **184** (1998) 262.
- [26] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak, and W. C. Nunes, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 144420.
- [27] N. Noginova, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, V. A. Atsarkin, and V. V. Demidov, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 014403.
- [28] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 177.
- [29] M. Aslam, L. Fu, S. Li, and V. P. Dravid, *J. Colloid and Interface Sci.*, **290** (2005) 444.
- [30] C. J. Bae, Y. Hwang, J. Park, K. An, Y. Lee, J. Lee, T. Hyeon, and J. -G. Park, *J. Mag. Mag. Mater.*, **310** (2007) e806.
- [31] B. Zhou, Z. Liu, X. Wang, Y. Sui, X. Huang, Z. Lü, and W. Su, *Physica B*, **405** (2010) 374.
- [32] P. de la Presa, M. Multigner, M. P. Morales, T. Rueda, E. Fernández-Pinel, and A. Hernando, *J. Mag. Mag. Mater.*, **316** (2007) e753.
- [33] T. Jonsson, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 497.
- [34] C. J. Bae, S. Angappane, J.-G. Park, Y. Lee, J. Lee, K. An, and T. Hyeon, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 102502.
- [35] J. Dai, J. -Q. Wang, C. Sangregorio, J. Fang, E. Carpenter, and J. Tang, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 7397.
- [36] V. Markovich, I. Fita, D. mogilyansky, A. Wisniewski, R. Puzniak, L. Titelman, L. Vradman, M. Herskowitz, and G. Gorodetsky, *Superlattices and Microstructures*, **44** (2008) 476.
- [37] H. K. Lachowicz and K. Závěta, *J. Alloys and Compounds*, **335** (2002) 9.
- [38] T. Sakai, H. Miyagawa, G. Oomi, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23** (1999) 117.

- [39] K. Suenaga, G. Oomi, T. Sakai, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 024702.
- [40] T. Sakai, H. Miyagawa, G. Oomi, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67** (1998) 3349.
- [41] S. Kaji, G. Oomi, S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 054429.
- [42] K. Suenaga, S. Higashihara, M. Ohashi, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 207202.
- [43] M. Mito, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, **76** (2007) 182.
- [44] L. D. Jennings and C. A. Swenson, *Phys. Rev.*, **112** (1958) 31.
- [45] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 2774.
- [46] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, and L. P. Solovyeva, *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995) 141.
- [47] Z. Somogyvári, E. Sváb, G. Mészáros, K. Krezhov, I. Nedkov, I. Sajo, and F. Bourée, *Appl. Phys. A*, **74** [Suppl.] (2002) S1077.
- [48] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [49] P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys.*, **12** (1929) 279.
- [50] L. Graf and A. Kussmann: *Physik. Z.*, **36** (1935) 544.
- [51] T. B. Massalski (editor), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Ohio, (1990) p.1752.
- [52] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* 2nd edition, McGraw-Hill, New York, (1958).
- [53] D. Weller and A. Moser, *IEEE Trans. Mag.*, **35** (1999) 4423.
- [54] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science*, **287** (2000) 1989.
- [55] B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L350.
- [56] S. Fukami and N. Tanaka, *Philos. Mag. Lett.*, **84** (2004) 33.
- [57] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. Klemmer, and R. W. Chantrell, *Scr. Mater.*, **53** (2005) 417.
- [58] Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 2690.
- [59] T. Miyazaki, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 144419.
- [60] T. Iwamoto, Y. Kitamoto, and N. Toshima, *Physica B*, **404** (2009) 2080.

- [61] V. A. Drits, B. A. Sakharov, A. L. Salyn, and A. Manceau, *Clay Minerals*, **28** (1993) 185.
- [62] D. E. Janney, J. M. Cowley, and P. R. Buseck, *Clays and Clay Minerals*, **48** (2000) 111.
- [63] E. Jansen, A. Kyek, W. Schäfer, and U. Schwertmann, *Appl. Phys. A*, **74** (2002) S1004.
- [64] F. M. Michel, L. Ehm, S. M. Antao, P. L. Lee, P. J. Chupas, G. Liu, D. R. Strongin, M. A. A. Schoonen, B. L. Phillips, and J. B. Parise, *Science*, **316** (2007) 1726.
- [65] D. G. Rancourt and J. F. Meunier, *American Mineralogist*, **93** (2008) 1412.
- [66] A. Manceau, *Clay Minerals*, **44** (2009) 19.
- [67] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73** (2009) 4423.
- [68] J. Zhao, F. E. Huggins, Z. Feng, F. Lu, N. Shah, and G. P. Huffman, *J. Catal.*, **143** (1993) 499.
- [69] Z. Feng, J. Zhao, F. E. Huggins, and G. P. Huffman, *J. Catal.*, **143** (1993) 510.
- [70] J. Zhao, F. E. Huggins, Z. Feng, and G. P. Huffman, *Clays Clay Minerals*, **42** (1994) 737.
- [71] M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 3513.
- [72] A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 054425.
- [73] N. J. O. Silva, V. S. Amaral, L. D. Carlos, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán, A. Millan, F. Palacio, and V. de Zea Bermudez, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 054301.
- [74] <http://staff.aist.go.jp/h.yamawaki/P-calc.html>
- [75] 小林俊一 編, シリーズ物性物理の新展開 物性測定の進歩 II -SQUID, SOR, 電子分光-, 丸善, 東京, (1996).
- [76] 岸野正剛 著, 超伝導エレクトロニクスの物理, 丸善, 東京, (1993).
- [77] C. Paulsen, in *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques - Yesa 1999*, edited by F. Palacio, E. Ressouche and J. Schweizer (Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2001), p. 1.
- [78] 早稲田嘉夫, 松原英一郎 著, X線構造解析, 内田老鶴圃, 東京, (1998).
- [79] W. L. Bragg, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **17** (1913) 43.
- [80] B.D.Culity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison - Wesley Pub., Reading Massachusetts (1978).
- [81] W. H. Hall, *J. Inst. Metals*, **75** (1950) 1127.

- [82] 大矢博昭, 山内淳 著, 電子スピン共鳴 – 素材のマイクロキャラクタリゼーション, 講談社, 東京, (1989).
- [83] 日本化学会 編, 実験化学講座 7 電気物性, 磁気物性, 丸善, 東京, (2004).
- [84] J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, *J. Phys. Chem. C*, **21** (1988) 2015.
- [85] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 2200.
- [86] Z. Wang and S. K. Saxena, *Solid State Commun.*, **123** (2002) 195.
- [87] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 282.
- [88] E. P. Valstyn, J. P. Hanton, and A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, **128** (1962) 2078.
- [89] B. Martínez, A. Roig, E. Molins, T. González-Carreño, and C. J. Serna, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 3256.
- [90] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, and J. P. Jolivet, *J. Mag. Mag. Mater.*, **221** (2000) 63.
- [91] P. E. Jönsson, J. L. García-Palacios, M. F. Hansen, and P. Nordblad, *J. Mol. Liq.*, **114** (2004) 131.

## 公表論文リスト

### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) ナノ粒子関連 計 3 編

・ Surface and core magnetic anisotropy in maghemite nanoparticles determined by pressure experiments

Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millán, N. J. O. Silva, F. Palacio  
Applied Physics Letters, **94** (2009) 202503.

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, **19**, Issue 22, selected paper.

・ Effects of Pressure on Maghemite Nanoparticles with a Core/Shell Structure

Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, T. Tajiri, A. Millán, N. J. O. Silva,  
M. A. Laguna, F. Palacio

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, article in press.

・ Pressure effects on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles

Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millán, F. Palacio

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310** (2007) e800.

### FePt ナノ粒子関連 計 2 編

・ Pressure-induced enhancement of the blocking temperature in FePt nanoparticles

Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, T. Iwamoto, Y. Kitamoto

Journal of Physics : Conference Series, **200** (2010) 072054.

・ Observation of two kinds of ESR spectra in FePt nanoparticles

H. Tsuruda, Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, T. Iwamoto, Y. Kitamoto

Journal of Physics : Conference Series, **200** (2010) 072102.

### FeO(OH)·nH<sub>2</sub>O (ferrihydrite) ナノ粒子関連 計 1 編

・ Effects of Pressure on Magnetic Properties of Ferrihydrite Antiferromagnetic Nanoparticles

Y. Komorida, N. J. O. Silva, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, F. Palacio, V. S. Amaral

Journal of Physics : Conference Series, **150** (2009) 042098.

## その他の公表論文リスト

- Effect of pressure on a chiral two-dimensional ferrimagnet  
K. Iriguchi, Y. Komorida, I. Akiyama, M. Mito, J. Kishine, H. Deguchi, Y. Yoshida, K. Inoue  
Journal of the Physical Society of Japan, Suppl. A, **76** (2007) 192.
- Oxygen-molecule spin-nanotubes constructed by physisorption into a nanoporous medium  
M. Mito, N. Shinto, Y. Komorida, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, S. Kohiki  
Physical Review B, **78** (2008) 064428.
- Pressure-Induced Ferromagnetic to Nonmagnetic Transition and the Enhancement of Ferromagnetic Interaction in the Thiazyl-Based Organic Ferromagnet  $\gamma$ -BBDTA·GaCl<sub>4</sub>  
M. Mito, M. Fujino, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, W. Fujita, K. Awaga  
Journal of the Physical Society of Japan, **77** (2008) 124713.
- AC susceptibility measurements on ceramic YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\gamma$</sub>  superconductor in the GPa region  
S. Tominaga, Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, K. Koyama, M. Hamada  
Journal of Physics : Conference Series, **150** (2009) 052271.
- Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium  
M. Mito, K. Matsumoto, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, T. Tajiri, T. Iwamoto, T. Kawae, M. Tokita, K. Takeda  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **70** (2009) 1290.
- Nonlinear Magnetic Susceptibility Measurements at GPa-Level Pressures  
M. Mito, S. Tominaga, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, Y. Nakao, Y. Kousaka, J. Akimitsu  
Journal of Physics : Conference Series, article in press.
- AC Susceptibility Measurement in High Frequency Region up to 10 kHz using a SQUID Magnetometer MPMS  
K. Tsuruta, M. Mito, K. Iriguchi, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, T. Ohta  
Journal of Physics : Conference Series, **200** (2010) 092013.

• Heavy Atom Ferromagnets under Pressure: Structural Changes and the Magnetic Response  
M. Mito, Y. Komorida, H. Tsuruda, J. S. Tse, S. Desgreniers, Y. Ohishi, A. A. Leitch, K.  
Cvrkalj, C. M. Robertson, R. T. Oakley

Journal of the American Chemical Society, **131** (2009) 16012.

• Chemical and physical characterizations of spinel ferrite nanoparticles containing Nd  
and B elements

T. Iwamoto, Y. Komorida, M. Mito, A. Takahara

Journal of Colloid and Interface Science, article in press.



## 謝辞

本研究を遂行しまとめるにあたり、九州工業大学 工学研究院 美藤 正樹 准教授には細部にわたり終始大変懇切な御配慮、御指導および御鞭撻を賜りまして心より深く感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、大変貴重な御意見、御鞭撻を賜りました九州工業大学 工学研究院 高木 精志 教授、出口 博之 教授、古曳 重美 教授に深く感謝いたします。また高圧力下粉末 X 線回折実験や高圧力下磁気測定を行う際、大変貴重な御意見を賜りました福岡大学 理学部 田尻 恭之 助教に深く感謝いたします。

本研究において、**maghemite** ナノ粒子試料を提供していただいた、ザラゴザ大学(スペイン)の **F. Palacio** 教授および **A. Millán** 博士、**FePt** ナノ粒子試料を提供していただいた、東京工業大学大学院 総合理工学研究科 北本 仁孝 准教授および岩本 多加志 博士(現 山口東京理科大学)、**ferrihydrate** ナノ粒子試料を提供していただいた、アベイロ大学(ポルトガル)の **V. S. Amaral** 教授および **N. J. O. Silva** 博士に厚く御礼申し上げます。また、陰ながらご援助をしていただいた、(株)HMD 濱田 正吉 社長に深く御礼申し上げます。

本研究では、九州工業大学 機器分析センターの **SQUID** 磁束計および **ESR** 装置を使用して、高圧力下磁気測定および **EMR** 測定を実施でき、高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー **BL-1B**、**BL-8B** において、高圧力下粉末 X 線回折実験を実施できたことに御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、実験に協力していただいた九州工業大学 工学研究院 美藤研究室、高木研究室および出口研究室の大学院生、学部生の皆様に御礼申し上げます。

平成 22 年 3 月吉日

小森田 裕貴