

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21681014

研究課題名（和文） ナノ粒子集積制御による人工磁化容易面と高周波限界の突破

研究課題名（英文） Nano-structured magnet with easy-plane anisotropy and high frequency properties beyond Snoek's limit

研究代表者

間宮 広明 (MAMIYA HIROAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主任研究員

研究者番号：30354351

研究成果の概要（和文）：

強固で滑らかな磁化容易面を有する人工磁性体の創製を目指して、ナノ粒子の磁化ベクトル間のランダム異方性平均化技術及び磁化容易軸の面内配向技術の開発を進めた。ランダム異方性の平均化の研究では、スペロマグネティック超秩序の形成を明らかとし、新たな磁気機能素子への展望を示した。また、強い交流磁場を印加すると定説とは異なり強磁性ナノ粒子の磁化容易軸が定常的に水平面内や円錐面内にも配向することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

To create artificial easy plane magnets, we have studied magnetic correlations of nano-particulate magnets with random anisotropy and novel technique to control in-plane orientation of easy axes of nanoparticles. Consequently, we found super-speromagnetic ordering between the super-spins and longitudinal, conic, or planar orientations of the easy axes in non-equilibrium steady states in uni-axial alternating magnetic fields.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	20,000,000	6,000,000	26,000,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製

## 1. 研究開始当初の背景

磁性体最速の応答である強磁性共鳴の周波数は磁化容易軸を持つ物質では異方性磁場の大きさに比例するのに対して、応答の大きさを示す透磁率は異方性磁場の大きさに反比例する。すなわち、通常の磁性体の透磁率と応答周波数限界には不可避のトレードオフ（スノーク限界）が存在する。基幹材料である磁性体がこの限界は、他の電子部品

の高速化が進むなか、電子機器の高速応答を律速する大きな要因となっており、今後の情報社会の高度化自体をも阻害しかねないと懸念されている。

一方、磁化容易面を持つ強磁性体では、磁化ベクトルが面内に強く拘束されていたとしても、面内で容易に外部磁場に応答できるため原理的にこのトレードオフを回避できる。このため、フェロックスプラナと呼ばれる容

易面を持つ酸化物磁性体が古くから研究されてきたが、飽和磁化が大きくないことなどから本格的な実用化には至っていない。他にも、いくつかの強磁性金属が容易面を持つことが知られているが、金属特有の渦電流損の問題や Ir 等の希少金属利用における供給安定性等の懸念もあり、この磁化容易面の特質の活用は進んでいない。すなわち、スヌーク限界を突破可能な、強固で滑らかな磁化容易面を有した飽和磁化の大きな絶縁体は、天然には存在しない、とあってよい。

## 2. 研究の目的

本研究では、天然には存在しない、強固で滑らかな磁化容易面を有した飽和磁化の大きな絶縁体を人工的に創製するための、基礎となる知見を蓄積し、基盤となる技術を開発することを目指した。すなわち、磁気異方性の人工的な操作に必要な、絶縁体を介した粒子間の強磁性相関によるランダム異方性の平均化現象の本質を解明するとともに、磁場を用いた強磁性ナノ粒子の面内配向技術の確立すること、及びそれらを組み合わせて人工磁化容易面の創製の実現可能性をを明らかにすることを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

回転磁場中でのガス中蒸着法やスパッタ法によってナノグラニューラ薄膜を、また、磁性流体を回転磁場中で乾燥・焼結することでナノ粒子集積膜を作製した。それらの構造と特性を、電子顕微鏡観察、X線散乱実験、中性子散乱実験、超伝導量子干渉磁束計等の各種の磁氣的測定で評価した。また、その結果を、Landau-Lifshitz-Gilbert-Langevin シミュレーションや超常磁性揺らぎを考慮した Brownian dynamics シミュレーションの予測と比較し、絶縁体を介した粒子間の強磁性相関によるランダム異方性の平均化現象の本質の解明と、磁場を用いた強磁性ナノ粒子の面内配向制御法の開発を行った。

## 4. 研究成果

### (1) スペロマグネティック超秩序

強磁性体のナノ結晶をマトリクス中に高密度に分散させると、マトリクスを介した強磁性結合により粒子間に強磁性相関が発達し、粒子のランダムな異方性が相関長内で磁気異方性が平均化され軟磁気特性が現れることが知られてきた。本研究では、マトリクスの絶縁性を高めてさらなる高周波化を試みた。この結果、コバルトナノ粒子が酸化物中に分散したグラニューラ薄膜では、電気抵抗が  $10\text{m}\Omega\text{cm}$  を上回るようになると、超常磁性揺らぎは臨界現象を伴う相転移により消失すること、この転移温度以下の相では保持力が温度に対して指数関数的に4桁以上変化

するような特異な温度特性を有すること、及びスピングラス的なエイジング現象を示すことがわかった。以上の結果から、この相がスーパースピン間のスペロマグネティックな超秩序を持ち、その熱揺らぎが室温における高透磁率を創り出していることが示唆された。このような異方性の平均化とは別の軟磁気特性発現機構の存在は、軟磁性材料設計に新たな可能性をもたらすと考えられる。

### (2) ガラスとは異なるスピングラス

前項のように本研究の目指す系は、単純な強磁性としては理解できないことがわかったので、典型的なランダム系であるスピングラスの振舞についても調べた。スピングラスでは、これまで平均場描像と液滴描像と呼ばれる2つのモデルを軸に長年論争が続いてきたが、今回、エイジング後に温度摂動を与えると、摂動前のスピン配置が摂動で一旦破壊された後に修復されることが明らかとなり、後者の描像が妥当であることが明らかとなった。また、このことは、スピングラスのメモリ効果が、ガラスのように低温で凍りついていたために保持されるのではなく、修復により再現されることを示しているため、広く注目された。さらに、こうしたランダムネスの知見は、代替フロンに替わる冷却技術として現在関心を集める磁気冷凍材料の理解にも有用であった。

### (3) 活性化体積の新たな評価法

また(1)項のように本研究の目指す系は、熱揺らぎが無視できないことがわかったので、ナノ粒子集積膜の熱アシスト磁化反転についても調べた。そして、こうした反転の評価から、反磁場の影響を除外する手法を考案した。これは、現在の高密度磁気記録の主流を占めるナノグラニューラ記録媒体の動作解析にも有益であった。

### (4) 磁化容易軸の定常的面内配向秩序

当初、予定していた回転磁場を用いた配向制御では面内に配向したナノ粒子集積体を形成できなかったため、超常磁性揺らぎを考慮した Brownian dynamics シミュレーションを用いて新たな面内配向法の可能性を探った。その結果、強い交流磁場を印加すると強磁性ナノ粒子の磁化容易軸が定常的に水平面内や円錐面内にも配向することがわかった。これは、磁石は磁場の方向を向くものだという既成概念を覆す発見であるばかりでなく、現在注目の的の磁性ナノ粒子がん温熱療法用最適設計の指針を与える結果であったため、新聞紙上で報道されるとともに、Nature Japan で注目論文として紹介された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① H. Mamiya and B. Jeyadevan,  
"Formation of non-equilibrium magnetic nanoparticle structures in a large alternating magnetic field and their influence on magnetic hyperthermia treatment"  
IEEE Transactions on Magnetism 査読有 in press.
- ② H. Mamiya and S. Nimori,  
"Memory effects in Heisenberg spin glasses: Spontaneous restoration of the original spin configuration rather than preservation in a frozen state"  
Journal of Applied Physics 査読有 Vol.111 (2012) 07E147-1-3
- ③ 間宮広明  
"磁性ナノ粒子を用いたがんの温熱治療 その詳細な発熱メカニズムをはじめて解明"  
月刊化学 査読無 67 (2012) 77-77
- ④ H. Mamiya and B. Jeyadevan,  
"Optimal design of nanomagnets for targeted hyperthermia"  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 査読有 Vol.323 (2011) 1417-1422
- ⑤ H. Mamiya, H. Hagiya, Y. Oba, M. Ohnuma, T. Oku, J. Suzuki, M. Yokoyama, T. Katayama, Y. Nishihara, H. Awano, and T. Koda.  
"Thermal fluctuations in perpendicular recording media: New methodology for estimation of activation moment"  
Journal of Physics: Conference Series 査読有 Vol.266 (2011) 012059-1-5.
- ⑥ H. Mamiya and B. Jeyadevan,  
"Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields"  
Scientific Reports 査読有 Vol.1 (2011) 00157-1-7.
- ⑦ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki,  
"Structural and Magnetic Properties of Dilute Spinel Ferrites: Neutron

Diffraction and Magnetometry Investigations"  
Journal of Magnetism 査読有 Vol.16 (2011) 134-139

- ⑧ H. Mamiya, N. Terada, T. Furubayashi, H. S. Suzuki, H. Kitazawa,  
"Influence of random substitution on magnetocaloric effect in a spinel ferrite"  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 査読有 Vol.322 (2010) 1561-1564
- ⑨ H. Mamiya and S. Nimori,  
"A reversion of magnetization decay in spin glasses"  
New Journal of Physics 査読有 Vol.12 (2010) 083007-1-8.

[学会発表] (計 19 件)

- ① 間宮広明, 二森茂樹  
"ハイゼンベルグスピングラスにおけるスピン配列の再生現象"  
日本物理学会 2012 年年次大会, 2012/3/24, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(西宮市, 兵庫県)
- ② 河村幸彦, 北澤英明, 寺田典樹, 間宮広明, 井川直樹, 目時直人, 金子耕士, Seongsu Lee  
"磁気冷凍材料 R5Pd2 (R=Tb, Ho) の中性子回折実験"  
日本物理学会 2012 年年次大会, 2012/3/24, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(西宮市, 兵庫県)
- ③ 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン  
"磁性ナノ粒子の大振幅交流磁場応答と選択的癌温熱療法"  
平成 23 年度磁性流体連合講演会, 2011/12/2, 滋賀県立大学, (彦根市, 滋賀県)
- ④ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki  
"Structural and magnetic characterization of dilute spinel ferrites"  
1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, 2011/11/22, EPOCHAL TSUKUBA, (TSUKUBA, Ibaraki)
- ⑤ H. Mamiya, B. Jeyadevan  
"Numerical study on dissipative

- structures of magnetic nanoparticles in a large alternating magnetic field and targeted hyperthermia treatment” JT Conf. on Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications” (招待講演) 2011/11/12, Institute of Biomedical Engineering, (台中市, 台湾)
- ⑥ H. Mamiya and S. Nimori  
 “Memory effects in spin glasses: Spontaneous restoration of the original spin configuration rather than preservation in a frozen state” The 56th Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2011/11/1, The JW Marriott Desert Ridge, (Scottsdale, USA)
- ⑦ 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン  
 “回転の自由度にともなう磁性ナノ粒子の大振幅交番磁界応答の変化とそのハイパーサーミア最適条件への影響” 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 2011/9/27, 新潟コンベンションセンター(新潟市, 新潟県)
- ⑧ 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン  
 “大振幅交流磁場中で磁性ナノ粒子が形成する散逸構造と癌温熱療法” 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011/9/21, “富山大学五福キャンパス(富山市, 富山県)
- ⑨ 間宮広明, バラチャンドラン ジャヤデワン  
 “強磁性体単磁区粒子の大振幅交流磁場応答と癌温熱療法への最適化” 日本物理学会第 66 回年次大会 2011 年 03 月 25 日 新潟大学五十嵐キャンパス, (新潟市, 新潟県)
- ⑩ 河村幸彦, 北澤英明, 鈴木博之, 寺田典樹, 間宮広明, 目時直人, 井川直樹  
 “磁気冷凍材料 Ho5Pd2 の中性子散乱実験” JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム 2011/02/28 日本科学未来館 (江東区 東京都)
- ⑪ 間宮広明, 寺田典樹, 北澤英明, 石垣徹  
 “資源環境調和型室温磁気冷凍材料の構造解析と物性評価” J-PARC 物質・生命科学ディビジョンシンポジウム 2011 年 01 月 17 日 高エネルギー加速器研究機構 (つくば市, 茨城県)
- ⑫ 北澤英明, 鈴木博之, 寺田典樹, 間宮広明, 目時直人, 井川直樹, 金子耕士  
 “Ho5Pd2 における磁気熱量効果” 日本中性子科学会第 10 回年会 2010/12/09 東北大学 片平さくらホール (仙台市 宮城県)
- ⑬ H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki,  
 “Structural and magnetic properties of a dilute spinel ferrite” ICAUMS 2010 2010 年 12 月 06 日 The Lotte Hotel Jeju, (Jeju, Korea)
- ⑭ 間宮広明  
 “スピングラスにおける磁気緩和の逆転現象と自由エネルギーランドスケープ” 東京大学物性研究所短期研究会 ガラス物理の諸問題 実験と理論の接点 2010 年 11 月 30 日 東京大学物性研究所(柏市, 千葉県)
- ⑮ H. Mamiya and B. Jeyadevan  
 “Optimal design of nanomagnets for targeted hyperthermia” (招待講演) 12th International Conference on Magnetic Fluids 2010 年 08 月 04 日 Kawauchi hagi-hall, (Sendai, Japan)
- ⑯ H. Mamiya, S. Ohnuma, M. Ohnuma, H. Fujimori  
 “Correlated speromagnetic ordering of superspins in cobalt based nano-granular soft-magnetic films” (招待講演) Symposium on ferromagnetic amorphous and nanocrystalline materia 2010 年 07 月 17 日 Ishinomaki Senshu University (Ishinomaki, Japan)
- ⑰ H. Mamiya, H. Hagiya, Y. Oba, M. Ohnuma, T. Oku, J. Suzuki, M. Yokoyama, T. Katayama, Y. Nishihara, H. Awano, and T. Koda.  
 “Thermal fluctuations in a perpendicular recording media -New methodology” ISAMMA 2010 2010 年 07 月 12 日 Sendai International Center, (Sendai, Japan)
- ⑱ H. Mamiya and B. Jeyadevan.  
 “A numerical study on the optimal design for targeted hyperthermia using nanomagnets” 7th International Conference on Fine

Particle Magnetism 2010 年 06 月 21 日  
Uppsala Univ., (Uppsala, Sweden)

- ⑱ 間宮広明  
"スピングラスにおける磁気緩和の逆転現象"  
日本物理学会第 65 回年次大会 2010 年 3 月 22 日 岡山大学 (岡山市, 岡山県)

[その他]

ホームページ等

(1) 掲載新聞名:

- ① 日刊工業新聞 2011 年 11 月 16 日 (27 面) 掲載  
② 中日新聞 2011 年 11 月 16 日 (朝刊) 掲載

(2) 掲載ホームページ名、URL:

- ① 磁性ナノ粒子を用いたがんの温熱治療  
その詳細な発熱メカニズムをはじめて  
解明 - プレスリリース | NIMS  
<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/11/p201111150.html>  
② つなごう医療 中日メディカルサイト  
| がん温熱治療に光明 ナノサイズ磁  
力動き解明  
<http://iryuu.chunichi.co.jp/article/detail/20111116161649260>  
③ NIMS など、磁性ナノ粒子によるがんの温  
熱治療における発熱メカニズムを解明  
マイナビニュース- Yahoo!ニュース  
<http://headlines.yahoo.co.jp/h1?a=20111117-00000049-mycomj-sci>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

間宮 広明 (MAMIYA HIROAKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構  
量子ビームユニット 主任研究員  
研究者番号: 30354351

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし