

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655198

研究課題名（和文）脳型記憶素子への展開をめざした階層構造型スーパースピングラスの創製

研究課題名（英文）Super-spin glass with hierarchical structure aimed for a brain-type memory

研究代表者

田中 勝久 (TANAKA KATSUHISA)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80188292

研究成果の概要（和文）：階層構造をもつスーパースピングラスならびに典型的なランダム系であるアモルファス磁性酸化物に関して磁気転移など基礎的な磁性に関する知見を得た。前者では、メソ孔にマグヘマイトナノ粒子を析出させたシリカ微小球の集合状態を対象にファラデー効果の観点から磁気的性質を調べ、この系が室温では超常磁性となることを明らかにした。後者では、鉄と希土類を含む酸化物ガラスのスピングラスあるいはスーパースピングラス転移ならびにアモルファス  $\text{EuZrO}_3$  薄膜のリエントラントスピングラス転移の機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：Fundamentals of magnetism have been clarified for super-spin glass with hierarchical structure and amorphous oxide magnets which are prototype of random magnetic systems. For the former, an assemblage state of mesoporous silica microparticles with maghemite nanocrystals precipitated in the mesopores has been fabricated. The Faraday effect measurements reveal that the material show superparamagnetism at room temperature. As for the amorphous oxide magnets, oxide glasses containing both iron and rare-earth elements exhibit spin glass or super-spin glass transition, while amorphous  $\text{EuZrO}_3$  thin film shows re-entrant spin glass transition accompanied by ferromagnetic transition. The mechanism of these magnetic phase transitions have been elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：スーパースピングラス、スピングラス、磁性体、酸化物、階層構造、超微粒子、アモルファス、薄膜、ファラデー効果

## 1. 研究開始当初の背景

スピンの配列が不規則である固体は、強磁性のような長距離的磁気秩序をもつ系とは質的に異なる磁気転移と磁気秩序を示す。特にスピン配列のランダムさに加えてフラストレーションが存在する系ではスピングラス状態が観察される。スピングラスは 1972 年に Cannella と Mydosh によって  $\text{AuFe}$  合金で見いだされ [*Phys. Rev. B* **6** (1972) 4220]、ランダム磁性体の雛型として数多くの興味を引きながら理論・実験両面からの考察が進めら

れて、現在もなおエポックメイキングな話題を提供している。この間に、酸化物、カルコゲン化物、ハロゲン化物においてもスピングラス相が見いだされており、この奇妙な磁性体への物質科学の観点からの興味は尽きていない。一方、スピングラスの理論的モデルは脳の連想記憶の機構との類似性が指摘され、大きな反響を呼んだ [J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79** (1982) 2554]。この分野はその後着実に進歩し、ニューラルネットワークの一つとして情報工学の領域で大きな

成功を取めている[西森, スピングラスと連想記憶 (2003)]. 一方、逆にスピングラスを利用して脳の連想記憶に相当する系を確立し、新しいメモリー材料を構築しようとする試みはほとんど見られない。

## 2. 研究の目的

上記の通り、スピングラスと脳の連想記憶との類似性が指摘され、ニューラルネットワークへの展開が成功を取めているが、スピングラス相の示す独特の磁性を脳型記憶素子へ応用する研究は進んでいない。本研究では、スピングラスよりも格段に高い磁気転移温度を有するスーパースピングラスに着目し、磁性イオンクラスターを含む超微粒子の集合状態のように階層構造を有する酸化物スーパースピングラスを合成して、各階層構造に基づく異なる時間スケールでのスピンドYNAMIXSを実現し、時間多重の脳型メモリーに展開することを目的としている。同時に、未だ磁性の本質が明らかになっていないアモルファス酸化物も対象にして、スピングラス転移と磁氣的相互作用ならびに磁気構造の関係を明らかにすることも本研究の目的とする。

## 3. 研究の方法

階層構造を有するスーパースピングラスに関しては、酸化物磁性体微粒子を担持した複合材料を作製し、磁性ならびにそれに関連した物性である磁気光学効果を評価した。具体的には、メソポーラスシリカ微小球の細孔にマグヘマイトナノ粒子を担持し、その集合体を対象とした。メソポーラスシリカ微小球は界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法で作製し、メソ孔にフェロセンカルバルデヒドを導入したあとこれを1000°Cで熱処理してマグヘマイトナノ粒子に変換した。また、鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスにレーザー照射することでガラス内部にマグネタイトあるいはマグヘマイトナノ結晶を析出し、その磁性と磁気光学について検討した。

一方、アモルファス酸化物では、 $\text{EuZrO}_3$  アモルファス薄膜、希土類イオンと鉄イオンを含む酸化物ガラスなどを対象とした。前者は研究代表者らがすでに明らかにしている強磁性  $\text{EuTiO}_3$  アモルファス薄膜と同様、リエントラントスピングラス転移が期待できる。また、後者では希土類イオンと鉄イオンの示す磁氣的相互作用の大きさが異なるため、磁気秩序の温度依存性において特徴的なスピングラスあるいはスーパースピングラス転移が期待される。 $\text{EuZrO}_3$  薄膜はパルスレーザー堆積法を用いてシリカガラス基板上に蒸着した。また、酸化物ガラスは原料粉末を電気炉で熔融し、それを急冷して試料を得た。

以上を通じて、アモルファス相の確認と析

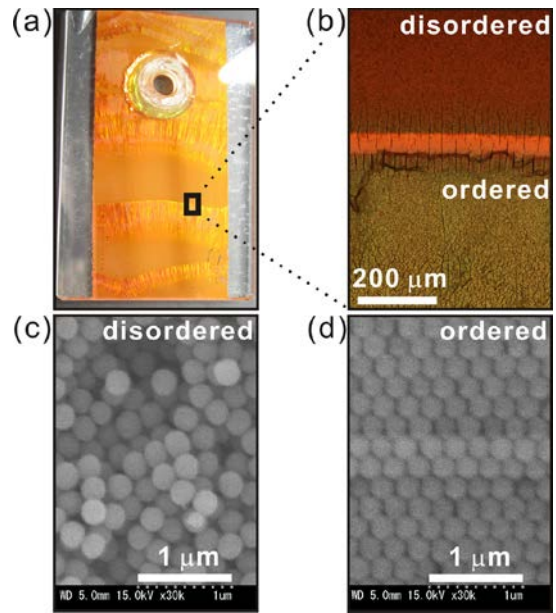


図1 細孔にマグヘマイトナノ粒子を担持したメソポーラスシリカ集合体 (a) 2枚のスライドガラスに挟んだ集合体の写真 (b) 微小球から成る規則構造と不規則構造 (c) 不規則構造のSEM像 (d) 規則構造のSEM像

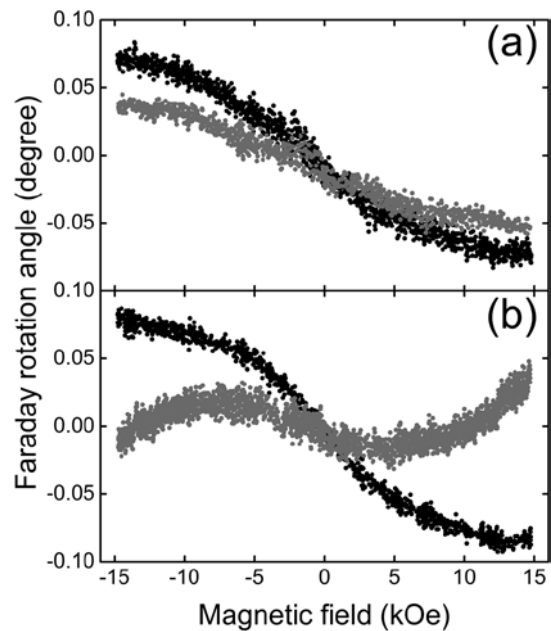


図2 (a) 不規則構造と (b) 規則構造におけるファラデー回転角の磁場依存性

出結晶の同定にはX線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、電子線回折 (SAED) を用いた。微構造・組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって調べた。磁氣的性質の測定には超伝導量子干渉磁力計 (SQUID) を、また、磁気光学効果の測定には市販のファラデー効果測定装置を利用した。

#### 4. 研究成果

ここでは、マグヘマイトを担持したメソポーラスシリカ、 $\text{EuZrO}_3$  アモルファス薄膜、希土類と鉄を含有する酸化ガラスに関して得られた結果を述べる。図1はマグヘマイトを担持したメソポーラスシリカの集合体の写真であり、2枚のスライドガラスに挟まれた全体の外観が(a)と(b)に示されている。また、微視的には(c)と(d)のSEM写真に現れているように規則構造と不規則構造が見られる。規則構造はいわゆるフォトニック結晶を形成しており、光吸収スペクトルにはフォトニックバンドギャップが現れる。不規則構造の場合にもフォトニックバンドギャップが見られるが、その形状はやや不鮮明となる。図2はこれら規則構造と不規則構造の室温でのファラデー効果測定の結果である。図はファラデー回転角の外部磁場依存性を表しており、マグヘマイトナノ粒子に基づく磁性が考察できる。黒および灰色のデータはそれぞれ入射光の波長が560 nmと620 nmに対応している。不規則構造に対応する図2(a)では、磁場の増加にともなってファラデー回転角の絶対値が増加し、高磁場側では飽和する傾向が見られる。一方でヒステリシスループは観察されず、この系は室温において超常磁性であると結論できる。低温ではマグヘマイト間の磁氣的相互作用に起因するスーパースピンガラス相への転移が期待される。図2(b)の規則構造では、フォトニックバンドギャップの外部にあたる560 nmの場合には(a)の結果と同様であるが、フォトニックバンドギャップの内部にあたる620 nmでは高磁場側でファラデー回転は変調を受けている。これは、フォトニックバンドギャップ内での屈折率の分散がとりわけ高磁場で大きく変化し、左回りと右回りの円偏光が感じる屈折率に大きく影響するためであるが、この波長においても系が超常磁性的に振る舞う点は同じである。

パルスレーザー堆積法で作製した  $\text{EuZrO}_3$  薄膜の XRD パターン、TEM 写真、電子線回折パターンを図3に示す。いずれの測定においても微結晶の析出は観察されず、薄膜が均質なアモルファス状態であることがわかる。図4はアモルファス  $\text{EuZrO}_3$  薄膜の磁化ならびに磁化率の逆数の温度依存性である。磁化の温度依存性は異なる直流磁場下で測定した結果であり、図4(a)の挿入図は低温領域の拡大図である。測定では、磁場冷却 (field-cooling, FC) と零磁場冷却 (zero-field-cooling, ZFC) を実施した。特に低磁場の 20 Oe における測定で FC と ZFC の違いが顕著である。磁化はいずれの直流磁場下においても 8 K 以下で急激に増加している。FC では温度の低下とともに磁化は単調に増加するが、特に 20 Oe の場合、ZFC では低温

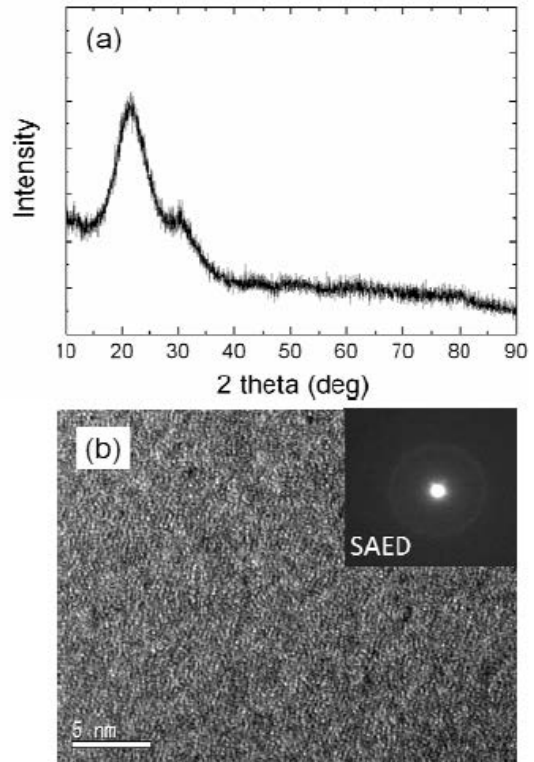


図3 シリカガラス基板上に蒸着した  $\text{EuZrO}_3$  薄膜の (a) XRD パターンと (b) TEM 像ならびに電子線回折 (SAED)

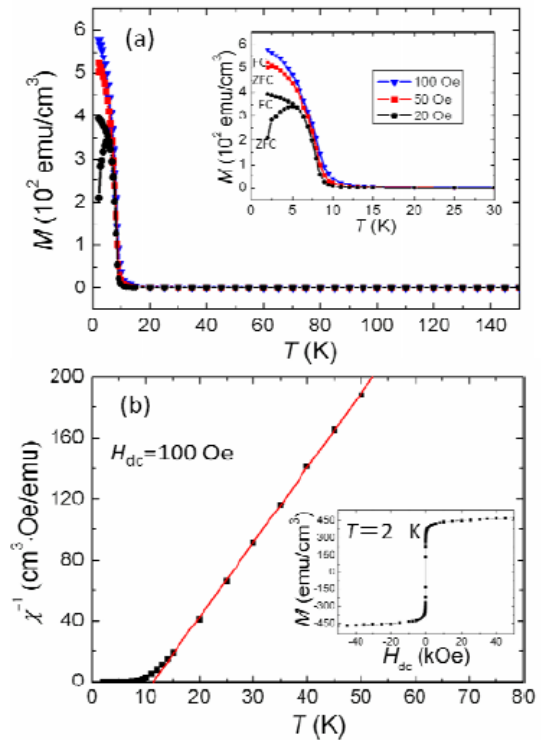


図4  $\text{EuZrO}_3$  アモルファス薄膜の (a) 磁化および (b) 磁化率の逆数の温度依存性



において磁化は温度とともに低下する傾向を示す。図 4 (b)に見られる磁化率の逆数の温度依存性は高温領域では直線的に変化し、いわゆる Curie-Weiss 則で説明できる。また、直線と温度軸との交点から Weiss 温度は 11 K と見積もられる。この温度は図 4 (a)で観察された磁化が増加する温度 (8 K) とほぼ一致し、Weiss 温度が正になることから、この温度近傍でアモルファス  $\text{EuZrO}_3$  薄膜は強磁性転移を示すことがわかる。図 4 (b)の挿入図は 2 K における直流磁場と磁化の関係であり、磁化が高磁場で飽和する傾向から、この系が強磁性転移を示すことが確かめられる。

一方、アモルファス  $\text{EuZrO}_3$  薄膜に対して交流磁場下での磁化測定を行ったところ、磁化の実部、虚部ともに 6-7 K 付近で極大を示し、極大となる温度は交流の周波数が増すとともに高温側にシフトした。磁化の極大を与える温度  $T_f$  の周波数  $f$  依存性は

$$\frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log f} = 0.01$$

の程度となり、この値は典型的なスピングラスで報告されている値と一致することから、6-7 K 付近での交流磁化の変化はスピングラス転移に起因することがわかる。すなわち、アモルファス  $\text{EuZrO}_3$  薄膜は温度の低下にともない常磁性から一旦、強磁性に転移したあと、さらに低温でスピングラスに転移するというリエントラントスピングラスの挙動を示す。これはアモルファス酸化物では研究代表者らが先に報告したアモルファス  $\text{EuTiO}_3$  薄膜に次ぐ例であり、アモルファス酸化物としては非常に珍しい現象である。

次に鉄と希土類を含む酸化物ガラスのスピングラス (スーパースピングラス) 転移について述べる。作製したガラスの組成は、 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (20-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot y\text{R}_2\text{O}_3 \cdot (20-y)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 57\text{B}_2\text{O}_3$  である。ここで  $R$  は Sm, Gd, Tb のいずれかの希土類である。図 5 は鉄イオンのみを含むガラスの磁化率ならびに磁化率の逆数の温度依存性であり、鉄イオンの濃度が異なる 2 種類のガラス (15Fe と 20Fe) についてのデータを示している。15Fe ガラスは少なくとも 2 K まで常磁性であるが、20Fe ガラスでは 4.5 K 以下で FC と ZFC の挙動に違いが見られ、ZFC での磁化率は 3.6 K で極大となる。一方、FC の磁化率は低温まで温度の低下にともない単調に増加する。これらの挙動から、鉄イオンのいくらかがクラスターを形成し、それらがスーパースピングラス転移を示していると考えられる。また、磁化率の逆数と温度の関係から 20Fe ガラスの Weiss 温度が -109 K となり、鉄イオン間には比較的強い反強磁性的相互作用が働いていることがわかる。図 6 は Gd のみあるいは Gd と Fe を含むガラスの磁化率および磁化率の逆数

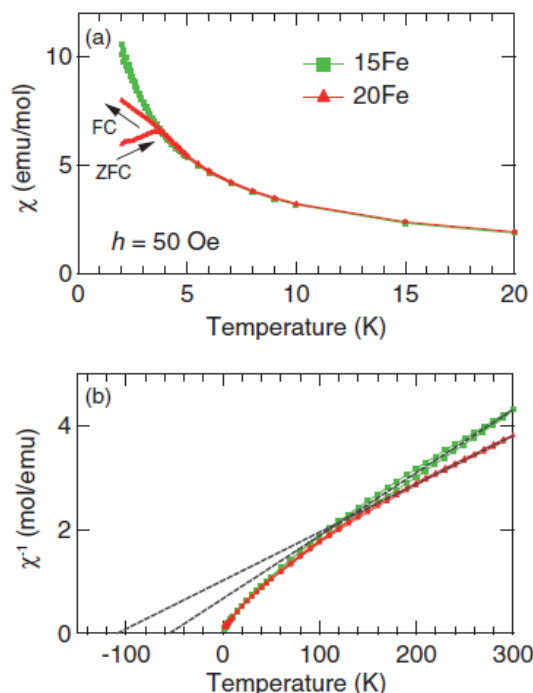


図 5 鉄イオンのみを含む 15Fe ガラスと 20Fe ガラスの (a) 磁化率および (b) 磁化率の逆数の温度依存性

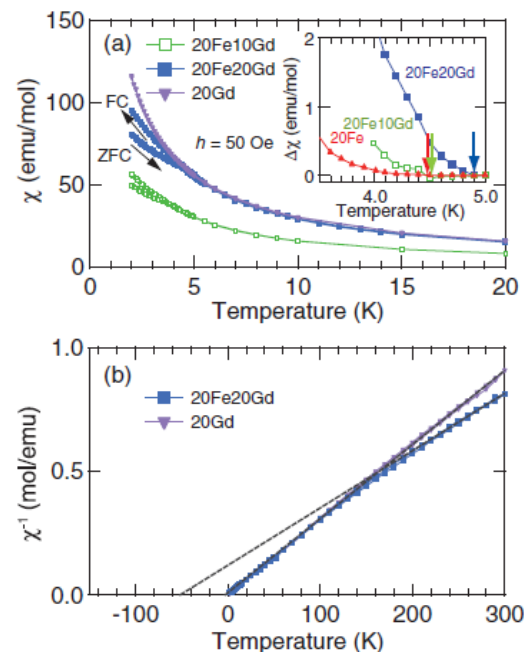


図 6 Gd を含むガラスの (a) 磁化率および (b) 磁化率の逆数の温度依存性

の温度依存性である。Gd のみを含む 20Gd ガラスは少なくとも 2 K まで常磁性である。20Fe10Gd と 20Fe20Gd は FC と ZFC が異なる挙動を示し、スピングラスあるいはスーパースピングラス転移が観察される。一般に Fe のような 3d 遷移金属イオンと比べると 4f 軌

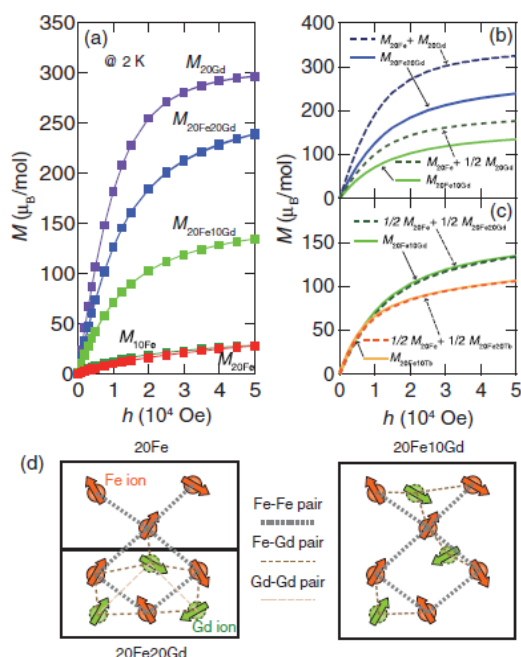


図7 (a) Fe-Gd 系酸化物ガラスの磁化の磁場依存性. (b)と(c)は磁性イオン間の磁氣的相互作用を考慮したモデルに基づく磁化と磁場の関係. (d)は Gd イオンの分布が異なる 2 種類の構造モデル

道に不対電子をもつ希土類イオンは磁氣的相互作用が弱く、両者が共存するガラスは鉄イオンのスピンの凍結（スピングラスあるいはスーパースピングラス転移）と希土類イオンの常磁性の単純な足し合わせとして理解できるように見えるが、図6において 20Fe20Gd ガラスでは 20Gd ガラスに比べて鉄イオンが加えられているにもかかわらず磁化率が減少すること、また、鉄イオン濃度が一定の場合に 20Fe10Gd から 20Fe20Gd にガドリニウムイオンの濃度が増えるとスピン凍結温度が上昇することを考慮すると、鉄イオンとガドリニウムイオンの相互作用が磁気転移に影響を及ぼしていることがわかる。

図7(a)は 20Gd、20Fe20Gd、20Fe10Gd、20Fe、10Fe ガラスの磁化（それぞれ、 $M_{20\text{Gd}}$ 、 $M_{20\text{Fe}20\text{Gd}}$ 、 $M_{20\text{Fe}10\text{Gd}}$ 、 $M_{20\text{Fe}}$ 、 $M_{10\text{Fe}}$  と表す）の磁場依存性である。図7(b)は  $M_{20\text{Fe}20\text{Gd}}$  と  $M_{20\text{Fe}} + M_{20\text{Gd}}$ 、 $M_{20\text{Fe}10\text{Gd}}$  と  $M_{20\text{Fe}} + 1/2 M_{20\text{Gd}}$  の磁場依存性を比較したものであるが、いずれも磁化の挙動は一致していない。一方、図7(c)は  $M_{20\text{Fe}10\text{Gd}}$  と  $1/2 M_{20\text{Fe}} + 1/2 M_{20\text{Fe}20\text{Gd}}$  ならびに  $M_{20\text{Fe}10\text{Gd}}$  と  $1/2 M_{20\text{Fe}} + 1/2 M_{20\text{Fe}20\text{Gd}}$  の磁場依存性を比較した結果であり、両者は良く一致している。 $M_{20\text{Fe}10\text{Gd}}$  は図7(d)の右図、 $1/2 M_{20\text{Fe}} + 1/2 M_{20\text{Fe}20\text{Gd}}$  は左図に対応しており、これらが一致するという事実（図7(c)）は、鉄イオン間の相互作用のみならず鉄イオンと希土類イオン間の相互作用も弱いながらスピングラス（あるいはスーパ

ースピングラス）転移に寄与しており、希土類イオン間の相互作用はそれらに比べて弱く、十分無視できることを表している。すなわち、希土類鉄ガーネット結晶などで見られる鉄イオンと希土類イオンの磁氣的相互作用の関係が、構造がランダムな酸化物ガラスにおいても生きていることを示す興味深い結果である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① H. Akamatsu, K. Fujita, Y. Nakatsuka, S. Murai, and K. Tanaka, Magneto-optical properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -containing aluminoborosilicate glasses with ferromagnetic interactions, *Opt. Mater.*, 査読有, (2013), 印刷中
- ② Y. Hasegawa, M. Maeda, T. Nakanishi, Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, and K. Fushimi, Effective optical Faraday rotations of semiconductor  $\text{EuS}$  nanocrystals with paramagnetic transition-metal ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **135** (2013) 2659-2666  
DOI: 10.1021/ja3106253
- ③ A. Winterstein, H. Akamatsu, D. Möncke, K. Tanaka, M. A. Schmidt, L. Wondraczek, Magnetic and magneto-optical quenching in ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) metaphosphate glasses, *Opt. Mater. Express*, 査読有, **3** (2013) 184-193  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OME.3.000184>
- ④ S. Nakashima, K. Sugioka, K. Tanaka, M. Shimizu, Y. Shimotsuna, K. Miura, K. Midorikawa, and K. Mukai, Plasmonically enhanced Faraday effect in metallic and ferrimagnetic nanoparticle composites precipitated inside glass, *Opt. Express*, 査読有, **20** (2012) 28191-28199  
DOI: 10.1364/OE.20.028191
- ⑤ S. Murai, S. Yao, T. Nakamura, T. Kawamoto, K. Fujita, K. Yano, and K. Tanaka, Modified Faraday rotation in a three dimensional magnetophotonic opal crystal consisting of maghemite/silica composite spheres, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **101** (2012) 151121-1-4  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4757608>
- ⑥ Y. Zong, K. Fujita, H. Akamatsu, S. Murai, and K. Tanaka, Ferromagnetic properties with reentrant spin-glass behavior in amorphous  $\text{EuZrO}_3$  thin film, *Phys. Stat. Sol. C*, 査読有, **8** (2011) 3051-3054  
DOI: 10.1002/pssc.201000703
- ⑦ H. Akamatsu, J. Kawabata, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, Magnetic properties of oxide glasses containing iron and

rare-earth ions, Phys. Rev. B, 査読有, **84**  
(2011) 144408-1-8  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144408

〔学会発表〕(計2件)

- ① 荒谷誠, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久,  
金属ナノ粒子を堆積させた酸化鉄薄膜に  
おけるファラデー効果の増強, 日本セラ  
ミックス協会 2013 年年会, 2013 年 03 月  
17 日, 東京工業大学
- ② 田中勝久, ガラスの磁氣的性質－基礎と  
応用－, ガラス科学技術研究会, 招待講  
演, 2011 年 9 月 29 日, ニューガラスフォー  
ーラム

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 勝久 (TANAKA KATSUHISA)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 80188292