

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 25 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540432

研究課題名(和文) 試料自体の次元を変えていったら磁性はどうなるか

研究課題名(英文) How magnetism will change when the dimension of sample changes

研究代表者

内藤 俊雄 (Naito, Toshio)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20227713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は通常のバルク(D=3)の試料とフラクタル次元(D)を落した試料($2 < D < 3$)とを対比し、磁気転移や超伝導転移といった協同現象における秩序化が次元Dと共にどう変わっていくかを実験データとして提示することであった。与えられた試料のDの制御を実現し、その電子物性を明らかにした点が新しい。3年間ではぼ予定通り研究が進み、酸化コバルトの反強磁性転移温度(T_N)とDの関係、および銅酸化物高温超伝導体の臨界電流密度(J_C)とDの関係が、それぞれ当該の物理量を種々のDを持った試料で測定することで得られた。この成果は論文として受理され、特許も申請した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research project is to clarify the relationship between fractal dimension (D) and ordering in cooperative phenomena such as magnetic and superconducting transitions by presenting experimental data. The novelty of this research lies in the realization of control of D of given samples and elucidation of their electronic properties. For three years the study has achieved most of the purposes. The followings have been clarified by measurements of the physical properties of samples with various fractal dimensions; the relationship between Neel temperature of CoO and its fractal dimension, and that between critical current density of high- T_C copper oxide superconductors and its fractal dimension. These results are published in scientific journals after patent was applied.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：物性基礎論 フラクタル

1. 研究開始当初の背景

試料の次元 (の違い) は、しばしば物性に定性的な影響を及ぼすことが広く知られている。そのことが持つ重要性は、“低次元”物質や各種ナノ材料の精力的研究に象徴される。特に次元と電気・磁気物性との相関を定量的、系統的に明らかにしていくことは、今後の機能性物質開発にガイドラインを示すという重要な意味を持つ。これまで同一の物質で次元を幅広く連続的に変えることはほとんど不可能であった。そのため、次元が物性に影響を及ぼす機構は知られていない。現在試料の次元に関しては、電子構造、結晶構造、試料自体が持つ形状の3つの意味が錯綜しており、定量的議論や比較に耐える普遍的な定義はない。申請者は *well-defined* な新しい次元の概念としてフラクタル次元 D に注目し、非整数のフラクタル次元 D ($2 < D \leq 3$) を持つ伝導体や磁性体の伝導性や磁性がバルク試料 ($D=3$) の場合とどのように異なるかを理論・実験両面から調べてきた。 D はフラクタル解析から求まる数学上の概念であり、与えられた構造に対して一義的に定義される。近年、ナノ粒子が示す磁性やフォトニック結晶に関してフラクタル次元を用いて議論された研究例などがあるが、世界的に見ても試料の次元と電子物性の直接の関係を定量的、実験的に研究した例はほとんどない。そうした中、申請者は D を制御した試料の合成法 (*The Journal of Chemical Physics*, 2006)、試料の物性に影響を与えない新しい D の評価法 (*The European Physical Journal B*, 2008)、 D と (反)強磁性転移温度との理論的関係式 (*Physica E*, 2009) を次々と発表した。更にこれらの成果を下にフラクタル次元 D ($2 < D \leq 3$) を持つ酸化コバルト CoO の反強磁性転移温度 T_N を調べたところ、 T_N はごくわずかながら D に依存して変わるという予備的な結果を得た。 T_N が最大となる D はパーコレーション理論や上述の我々自身が導き出した理論式と良く合っている。次元と磁性との関係を議論するためには、もう少しデータ点の補強など更なる検討が必要であるが、こうした研究が発展することで次元と電子物性との関係を系統的、定量的に明らかにできれば、ミクロとマクロをつなぐ物性科学の新しい展開が期待され、現在世界規模で推進されている各種ナノ材料科学の統一的理解や物性予測にも寄与できる可能性がある。

2. 研究の目的

(1) 研究の全体構想

最近我々は、通常三次元の立体として存在する磁性体の形状を変え、その次元を二次元へ向けて落としていく過程で、転移温度が系統的に変わっていくことを見出した。そこで、転移温度以外の挙動も含め、磁性が次元によってなぜ、どう変わっていくかを明らかにする。記憶媒体として用いる際重要な(反)強磁性転移温度を制御したり、薄膜や微粒子など

の磁性を統一的に理解することに繋がっていく。

(2) 本研究の具体的な目的

バルク(三次元)の試料と次元を落とした試料とを対比し、磁性が次元とともにどう変わっていくのかを磁化曲線や磁化率測定といった実験データとして提示する。

3. 研究の方法

(1) 要約

本研究は、次のような調査項目からなる；

1) 目的の次元 D を持つ試料 (CoO) を準備し、その次元 D を実験で確かめる

2) 上記試料の磁性を測定する

申請者は次元と磁性の定量的な関係を明らかにするために、種々の次元 ($2 \leq D \leq 3$) を持つ CoO を準備し、その反強磁性が発現する温度 (転移温度 T_N) を測定してきた。その結果、 D の違いによって T_N に有意の差が現れることは分かったが、 T_N が急激に変化する前後のデータが未測定のまま残されている。そこで引き続き同じ測定を行って、そのデータを追加する。次に、なぜ T_N がその様に D に依存するかを考えるために、同じ試料で熱残留磁化を測定する。この実験によって、各 D の試料で磁性を決めているスピンの配列と相互作用の様子 (= 磁気構造) が明らかになる。

(2) 方法

物質が示す機能の中でも磁性や伝導性に関する研究は、基礎応用を問わず最も件数が多い。特に磁性体が示す相転移は次元と関連が深く、基礎的にも応用的にも重要な現象である。そこで本研究では引き続き室温付近に転移温度 ($T_N \sim 300$ K) を持つ反強磁性体 CoO を取り上げる。次なる課題は、① 転移温度 T_N 以外に三次元 ($D=3$) の場合と変わった点はないか、② $D=2.5$ 前後のデータ点の補強、の二点である。これら①、②を調べることは、上述の「(2) 本研究の具体的な目的」に相当する。実験上②は①も兼ねている。 D が3からはっきり離れるほど①の答えも見つけ易いと予想される。 $D > 2.5$ の試料では、 $D=3$ の試料の磁性と比して、定性的な差は見出されていない。 T_N が $D=3$ の場合と比べてより明確な変化を示した $D < 2.5$ の領域に、定性的な磁性の差が現れてくると予想される。少なくとも $D=2.0$ (薄膜) の T_N は、 $D=3$ の場合に比べて有意に低くなっている。 $D=2.5$ 付近のデータ点が少ないのは、実験上の困難さから来る本質的な理由がある。その理由もこれまでの予備実験から把握しているため、後の研究計画に記した方法に従えば、所定の期間内で十分な数のデータ点を追加できると考えている。そうすれば $2 \leq D \leq 3$ の領域をほぼ網羅して調査したことになる。本研究のもうひとつの目標は、ここまで得られたデータを基に磁気構造の D -依存性を決定

することである。磁気構造とは、磁性を決めているスピン間の相互作用や空間的配列を指す。このデータは「なぜ次元とともに磁性が変わっていくか？」という問いに将来答えるための土台となる。具体的方法としては、次元 D 、磁化 M 、磁場 H の3つのパラメーターを x, y, z 軸とするグラフを完成させる。このグラフに現れる曲線(曲面)は、スピン間の相互作用や配列を反映した固有の形状を示すので、これを解析すれば磁気構造を求めることができる。これを研究期間の後半で行う。

4. 研究成果

(1) 概要

磁気秩序に代表される協同現象は、一般に次元の影響を受けやすいとされているが、系統的・実験的な検証はほとんどない。室温付近に転移温度を持ち、各種半導体デバイスとして実用化されている酸化コバルト (II) を例にとって、フラクタル次元 D と反強磁性転移温度 T_N の定量的関係を調べた。申請者らの独自の方法でフラクタル立体にした粉末試料の静磁化率および交流磁化率を計測し、なぜ D の低下に従って観測されたように T_N が変わるのかを磁氣的相互作用の観点から考察した。

(2) 詳細

超伝導量子干渉計 (SQUID) を用い、 $D = 2.5\text{--}3.0$ に調整した CoO の粉末試料 (図 1) の交流 (AC) 及び直流 (DC) 磁化率の温度変化を測定した。各試料の D は AKD との混合比で決まり、中性子線散乱で決定した検量線を用いて求めた (図 2)。粉末 X 線回折を行い、結晶構造は D に依存しないことを確認した (図 3)。比較のために $D = 3$ (CoO 100%) の試料も CoO/AKD 混合試料 ($D < 3$) と同じようにメノウ乳鉢でよく磨り潰して測定した。

異なる D を持つ試料の静磁化率の温度依存性 (図 4) から求めた試料の反強磁性転移温度 T_N とフラクタル次元 D との関係を図 5 に示す。これらの結果は端的に次の2つのことを意味する；(1) D を変えることで、 T_N は上昇も下降も含んだ複雑な変化をする。

(2) $D < 3$ の試料では磁化率の温度依存性に T_N 以下でも明らかな異常 (ピークなど) が現れていることから、 T_N 以下でもスピンの自由度が残っている。(1) は試料の表面積と体積との比を考慮した、 T_N の D 依存性の計算である程度再現された (図 5)。(2) の各異常は再現性が良いので何か本質的な挙動である可能性があるが、自明な既知の現象である可能性もある。例えば単に有限温度では磁気秩序が完成しないためであるとか、格子欠陥によるスピングラスの形成などの可能性である。そこで更に交流磁化率を測定した (図 6)。その結果、実部は図 4 (直流磁化率) と一致した挙動を取り、虚部には T_N 付近を除

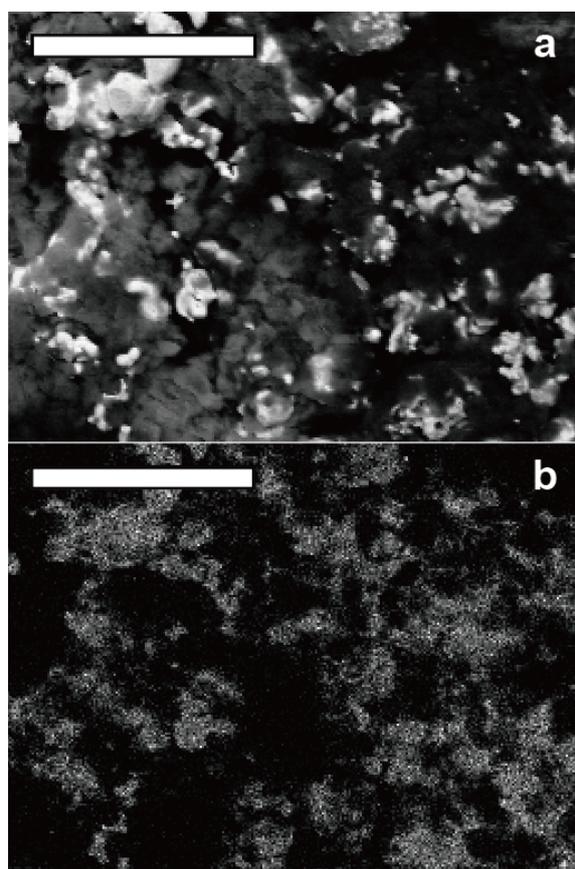


図 1. $D = 2.5$ の酸化コバルト・AKD 混合粉末試料の電子顕微鏡写真 (a) 反射電子像、(b) 元素分析画像 (白い点がコバルト原子が検出された部分)。左上の白のスケールバーは $50 \mu\text{m}$ 。

いて異常が現れなかった。つまり温度や交流磁場の周波数、 D に無関係に試料内のすべてのスピンは磁場に追従していた。したがってスピングラスの可能性は否定された。現在比熱を測定中で、それにより各異常を示した温度で何が起きているか知見が得られることを期待している。

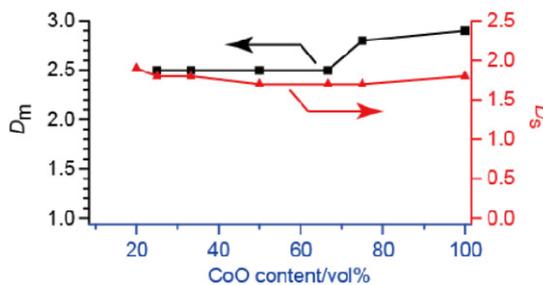


図 2. 酸化コバルト・AKD 混合試料における酸化コバルトの含有量 (体積%) と表面フラクタル次元 D_s 、マスフラクタル次元 D_m との関係

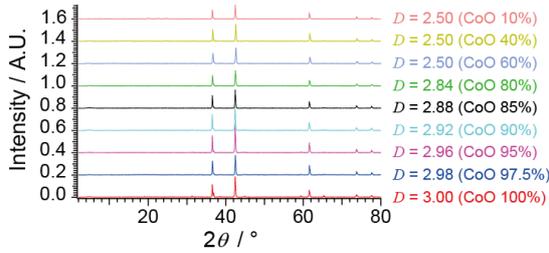


図 3. 本研究で用いた種々のフラクタル次元 D を持つ試料の粉末 X 線回折パターン

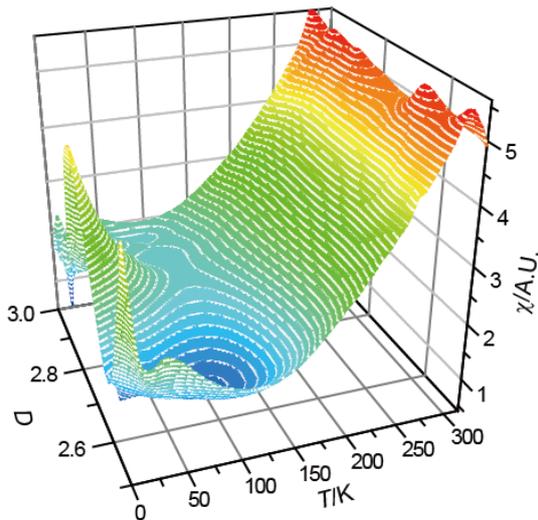


図 4. CoO/AKD 混合試料の磁化率 χ のフラクタル次元 D 、および温度 T 依存性

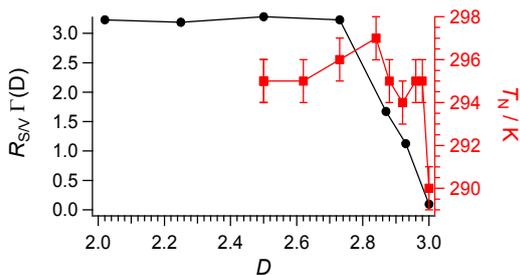


図 5. CoO/AKD 混合試料の反強磁性転移温度 T_N のフラクタル次元 D 依存性 (黒: 計算値 (左側の軸)、赤: 実測値 (右側の軸))

興味深いことに、X線光電子分光を用いて電子構造が D に依存するかどうかを見たところ、図 7(a) に示すようにコバルトのピークのみ、その位置と形状共、 D と共に複雑で微妙な変化を示した。酸素に由来するピーク (図 7(b)) は D が変わっても殆ど変化しておらず、測定ノイズや誤差ではない可能性が高い。更

に、このピーク位置のシフトは図 5 に示した T_N の D による変化とよく一致しており、本質的なものである可能性を示唆している。

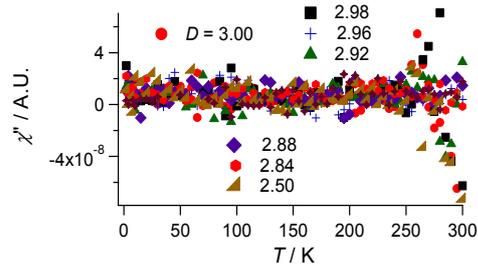


図 6. CoO/AKD 混合試料の交流磁化率 (虚部) χ'' の温度 T 依存性 (図は 1 Hz の結果; 10Hz, 100 Hz, 1kHz でも同等の結果だった)

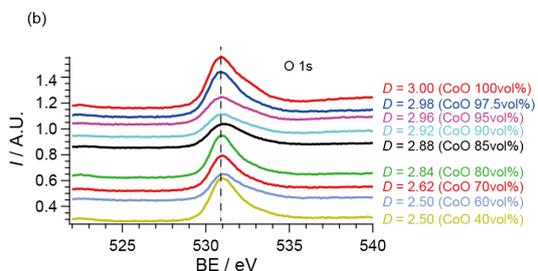
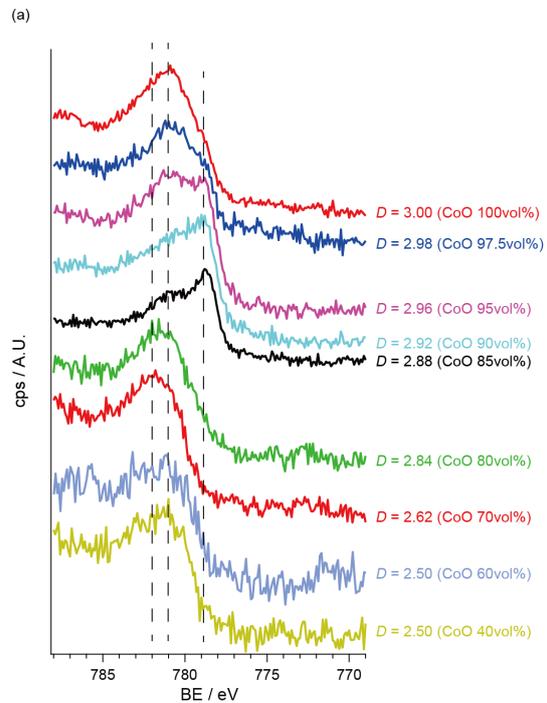


図 7. (a) Co2p3/2, (b) O1s の光電子スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Magnetic ordering of spin systems having fractal dimensions; Experimental study.

T. Naito, H. Yamamoto, K. Okuda, K. Konishi, H. Mayama, D. Yamaguchi, S. Koizumi, K. Kubo, T. Nakamura.

The European Physical Journal B, DOI: 10.1140/epjb/e2013-40353-3.

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称：フラクタル物体およびフラクタル物体の製造方法

発明者：内藤俊雄

権利者：国立大学法人 愛媛大学

種類：特許

番号：特願 22013-196553

出願年月日：2013年9月24日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~physchem01/220131118_Press.jpg

http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~physchem01/131029_Press_2.png

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 俊雄 (NAITO Toshio)

北海道大学・大学院理学研究科・准教授

(現在 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授)

研究者番号：20227713

(2) 研究分担者

(該当なし)

(3) 連携研究者

眞山 博幸 (MAYAMA Hiroyuki)

北海道大学・電子科学研究所・助教

(現在 旭川医科大学・化学教室・准教授)

研究者番号：70360948