

平成 21 年 1 月 23 日

# 研究報告書

平成 20 年度大学改革推進等補助金(大学改革推進事業)

大学教育の国際化加速プログラム  
(海外先進教育研究実践支援(研究実践型))

事業名称

「次世代先進研究拠点を担う若手研究者育成  
(ナノサイズ磁性材料の人為的物性操作)」

九州工業大学 / 国立大学法人九州工業大学

工学研究院 基礎科学研究系  
准教授 美藤正樹

## 背景

まず、私が専門としている高圧力下物性実験の現状について説明する。近年、物性研究における物理パラメーターとして、従来からの温度・磁場に加え、圧力が注目されるようになった。一般に、各種高圧力下物性実験では、温度は、圧力と共に常に可変とされる主要パラメーターである。たとえば、光学測定・電気抵抗測定・結晶構造解析では、広範囲にわたる圧力領域で、高圧実験が実施されてきた。しかし、温度と共に磁場も実験パラメーターになる磁気測定では、1万気圧(1GPa)以下の圧力実験は普及しているものの、それ以上の高圧力下では、ニーズは高いにもかかわらず、その技術は普及されていないのが現状である。我々は、このような状況の中、北九州地方の地場企業である(株)HMDと3年前より共同で高圧力発生装置の開発を継続し、また、汎用磁気測定装置の世界的メーカーであるカンタムデザイン社の日本法人とも共同で高圧力下実験を想定した精密磁気測定技術の開発に取り組んでいる。いくつかの独自技術については、特許出願に至っている。一方、今回のプログラムでチャレンジするミューオンスピン回転( $\mu\text{SR}$ )測定の分野では、高圧力実験は発展途上のテーマであり、この分野の技術開発は魅力のあるチャレンジングな研究課題と言える。

次に、プログラムの中で研究対象になっている「磁性ナノ粒子」の研究状況について説明する。現在、集積度の高い次世代ストレージ用電子デバイスに磁性ナノ粒子を利用したいという研究の流れがある。そこでの、新奇現象の多くは、従来の物理的概念の範疇で理解されることが多く、「ものづくり」のいう側面に立った新奇現象・新奇機能の発掘に興味が見られている分野である。実際、ナノ物質を合成するための高い技術が必要とされ、(応用)物理と化学の境界領域の研究テーマとして近年注目されている。これまでの研究スタイルは、合成サイドによる物質開発と物性評価というスタイルが中心であった。現実的には、粒子サイズは粒子間にばらつき(分布)があり、その平均値はわずかな条件変化によって離散的に変化する。それに影響される磁気物性の粒径依存性も非連続的な性格のものであり、信頼度の高い統一的な物理解釈を行うには、十分な情報収集に多大な時間と労力をかける必要がある。我々の研究室では、世界に先駆けて、この分野に「高圧力印加による人為的物性操作」と言う物理的実験方法を導入し、連続的かつ人為的な物性操作を試みている。この種の研究は、単に物性を操作するという単純なものではない。そこで得られた系統的な物理的知見は、磁性ナノ粒子の物理現象の機構解明上、有益な知見として、合成サイドにフィードバックされ、多面的な波及効果を見せる。

## 目的

1. 特許出願を済ませている高圧力下磁気測定技術を普及させ、高圧磁気物性の研究者の掘り起こしを行い、国際共同研究を進展させるもしくは新しく開始すること。
2. 高圧力下 $\mu\text{SR}$ 測定の実験技術を開発し、あらたな物性研究分野を開拓する。
3. 世界的にも独創的な「磁性ナノ粒子の高圧実験研究」の研究レベルをより向上させ、

その国際共同研究をより発展させる。

4. 高圧力物性研究を中心課題に据え、学生交流を伴う国際共同研究を実現するための礎を構築する。そして、それによる本学の学生の教育効果向上を図る教育プログラムの実現を模索する。

### 具体的計画(プログラム申請時)

英国 / オックスフォード大学において

期間：平成20年度8/1から10/31まで

高圧力下 $\mu$ SR測定の実験技術を開発すること。

磁性ナノ粒子の高圧力下 $\mu$ SR測定を開始すること。

ラザフォード アップルトン研究所にビームラインを有する理化学研究所の共同利用を通じた日英国際共同研究を開始するための情報収集を行うこと。

スペイン / ザラゴザ大学において

期間：平成20年度11/1から12/28まで

高圧力下磁気測定技術の指導と技術移転を実施すること。

磁性ナノ粒子の高圧力下磁気測定を実施すること。

本学とザラゴザ大学の学生交流を伴う国際共同研究を実現するための基礎を構築すること。

### 具体的な研究実施内容

<英国 / オックスフォード大学において>

#### 高圧力下 $\mu$ SR測定における実験技術の習得

渡航後早々に、Oxford 郊外の Didcot にある Rutherford Appleton Laboratory (RAL)(これまでの文中ではラザフォードアップルトン研究所と紹介)の ISIS(パルス中性子とミュオン科学の世界的研究機関)で、高圧力下 $\mu$ SR測定技術に関する打ち合わせと、FePt ナノ粒子および Ag ナノ粒子における $\mu$ SR測定に関する打ち合わせを行った。磁性ナノ粒子は、表面保護層が無いとき、粒子間接触による粒子間相互作用が磁気特性に現れ、粒子独自の磁気特性解明を困難にする。今、我々が研究対象にしているタイプの磁性ナノ粒子は、ナノ粒子独自の基礎物性を評価し易くするために、粒子凝集を防ぐための有機高分子が粒子表面を覆っている。この種のナノ粒子では、高分子層に負電荷に帯電した酸素原子が存在する。この場合、実験に使用するミュオンが磁性ナノ粒子部分に到達し、そこにトラップされる前に、表面保護層にトラップされる可能性が高くなり、多額のランニングコストを必要とする $\mu$ SR測定を実施する前に、表面保護層の精査・改良が必要であり、現時点では時期早々であるという結論に達した。

そこで、受け入れ先の研究グループで実験候補に挙げていた高分子材料の構造相転移の圧力応答を調べる実験に参画させてもらうことになり、それを通じて、高圧力下  $\mu$ SR 測定技術の開発協力ならびに技術習得をさせたもらうことになった。

圧力セルは、CuBe 製で、直径約 7cm と非常に大型である。加重を伝達するピストンをヘリウムガス圧でもって移動させ、加圧を実現する仕組みになっている。圧力セルを冷凍機にセットする際は、冷凍機を一度室温部分に引き上げ、専属の高圧チームのスタッフが冷凍機に圧力セルをセットし、ヘリウムガスのラインに空気を入れないように、ヘリウムガスをそのラインに流しながら、ラインを接続する。試料空間は  $3\text{cm}^3$  であり、数グラムの試料を必要とする。また、ISIS には、5~6 名の技術者を有する専門チームが居ることは大きな強みである。(セルの写真を初めとする情報については、ISIS サイドからの公表が未だである現状を考慮し、ここでは公表しない。)

圧力セルのバックグラウンドについて説明する。ミュオンスピンの緩和を、 $\exp(-\gamma t)$  の数式で再現し、減衰定数  $\gamma$  の温度依存性に注目したとき、 $\gamma$  は低温領域から温度の上昇とともに増加するが、250K 付近で減少に転じる。これはミュオンホッピングによるものである。この度の対象試料の場合、構造転移付近で緩和が早くなる。これは、*motional narrowing* と呼ばれる現象と類似する。1.7g の高分子試料を入れた場合でも、全体の信号の 1/3 から 1/4 程度しか試料の信号はなく、温度依存性を十二分に考慮したバックグラウンドの補正が必要となる。ただし、バックグラウンドの補正をすれば、対象試料の重要な物理的応答は検出できている。

$\mu$ SR では、ミュオンスピンのトラップされた地点での内部磁場を検出するものであり、どこにトラップされるのかを見極める必要があり、磁性ナノ粒子の実験を行うには、トラップされる場所の特定の容易な試料を選定する必要がある。さらに、試料の量としては、数グラムオーダーを準備する必要がある。技術的には今の性能に満足するのであれば、完成の域に近いと言ってよいものである。専門スタッフが常駐していることもあり、大容量試料の準備ができていて、事前の打ち合わせが十分にできれば、7kbar 程度の圧力範囲の実験はそれほど困難ではなさそうである。ただ、表面被覆の磁性ナノ粒子では、粒径分布の問題だけでなくミュオンが感じる内部磁場の特定が困難なことが懸案事項として残っており、当面の加圧実験にはある程度素性の知れた物質での実績作りを先行させるべきであろう。いざ、我々が高圧力下  $\mu$ SR 実験を行おうとする場合は、まず、理研の公募研究を利用して、常圧力下での測定をきちんと実施し、その後 ISIS の受け入れ先と十分、打ち合わせができれば、測定を行える環境にあるということを確認できたことは大きな収穫であった。最後に、各種の高圧発生装置を開発してきた者としては、圧力値の温度変化など改良すべき点があることを ISIS 側に指摘したが、まだまだ改良の余地は十分にあると考える。

## 高圧力下磁気測定技術の指導ならびに技術移転

平成 20 年度 6 月に大型の荷重印加装置を必要としないピストンシリンダー型高圧力発生装置 (図 1) に関する特許出願をした (特願 2008-151191【発明の名称】ピストンシリンダー型の高圧力発生装置【発明者】美藤正樹, 濱田正吉【出願日】2008.6.10)。本案件は平成 21 年度春に、JST を通じて PCT 出願される予定である。市販の磁気測定装置に挿入が可能ないように設計された本高圧発生セットはコンパクトなものであり、携帯が可能であることから、高圧実験技術が普及されていない大学・研究機関での技術移転に好都合である。圧力発生限界も、従来の同種高圧発生装置に比べても遜色なく、むしろ高圧発生装置の全てのパーツが、CuBe という同一材料で加工されていることから、14kbar 以上の高圧力を発生させることができることは特筆すべき特徴である。同一材料でできていることは、市販の磁気測定装置で磁気信号を検出する際、セラミック材などをピストンなどの一部パーツの材料にしているものと比べて、より高い検出精度を保証する。つまり、本案件の技術は、コンパクト化・高圧力発生・磁気測定精度の面で注目されてしかるべきものである。

オックスフォード大学の凝縮系物理研究所・クラレンドンラボラトリーでは、市販の磁気測定装置を用いた高圧力下精密磁気測定の実験技術が普及されておらず、上記実験技術の指導ならびに技術移転を実施した。



図 1. 新型ピストンシリンダー型高圧力発生装置 (九工大と(株)HMD の共同開発)

## 鉄砒素含有系超伝導体 LiFeAs ならびに NaFeAs の高圧力下磁気測定実験ならびに論文執筆

上記の技術移転の際の測定対象物質として、鉄砒素含有系超伝導体 LiFeAs (図 2) ならびに NaFeAs を選び、超伝導転移温度の圧力依存性を調べた。この鉄砒素含有系超伝導体は、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  が臨界温度 ( $T_C$ ) 26K を有する超伝導体であることが 2008 年 2 月に米国の化学系雑誌 JACS (Journal of the American Chemical Society) に発表されて以来、世界中の研究者が熾烈な競争を繰り広げている分野である。オックスフォード大学も例外ではなく、無機化学系の物質合成研究者と物性物理系の物理測定研究者 (磁気測定・熱測定・電気抵抗測定・中性子回折実験・ $\mu\text{SR}$ ) がチームを組み、非常に

精力的な研究を展開していた。私を academic visitor として受け入れてくれた物理学科の Blundell 教授は ISIS の  $\mu$ SR グループのリーダー的存在であるだけでなく、上記の研究グループのリーダー的存在でもあり、私はそのチームの一員として、高圧力下磁気測定を任されることになった。

手始めに LiFeAs の測定を行ったが、この物質は同年 6 月に合成されたものであり、高圧実験が開始されるまで僅か 2 ヶ月しか要していないのは異例の早さである。図 3 に LiFeAs の交流磁化率測定の圧力依存性を示す。また、図 4 に LiFeAs の超伝導転移温度の圧力依存性を示す。携帯可能な高圧発生装置を用いたため、圧力範囲は 14kbar(=1.4GPa)と少し物足りないものであったが、本質的な圧力効果の傾向は十分に把握することができた。また、より高圧下での測定は、私の日本への帰国後、日英共同研究という形で継続して行うことになっている。今後、新物質の測定も含めて、高圧力下磁気測定分野で、学生交流もしくは学生派遣を実現する基盤が確立できた。

さらにフランス グルノーブルの構造解析グループとの共同研究で、高圧力下構造解析実験を実施し、超伝導状態の安定性と結晶構造の相関関係に関する有益な実験事実を得ることに成功した。FeAs<sub>4</sub> の四面体の歪みが電子状態と密接に関係し、超伝導状態の安定性に影響を与えると言うものであり、これらの実験結果は、平成 20 年 11 月に以下のような題目・著者で、米国の米国の化学系雑誌 JACS に投稿され、平成 21 年 1 月に掲載可となった[1]。

[1] Masaki Mito, Michael J Pitcher, Wilson Crichton, Gaston Garbarino, Peter J. Baker, Stephen J. Blundell, Paul Adamson, Dinah R. Parker and Simon J. Clarke, “Response of superconductivity and crystal structure of LiFeAs to hydrostatic pressure”, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) in press.

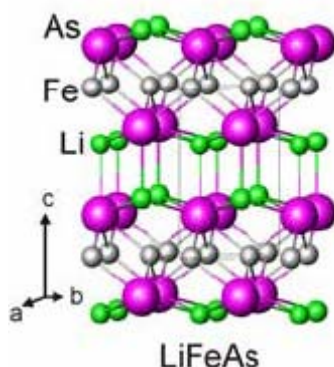


図 2. LiFeAs の結晶構造

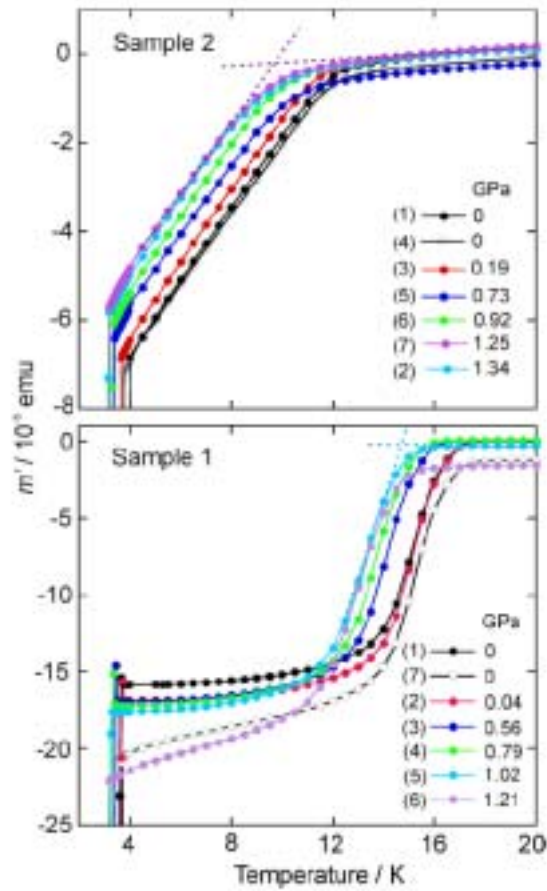


図 3. LiFeAs の交流磁化率測定の結果の圧力依存性

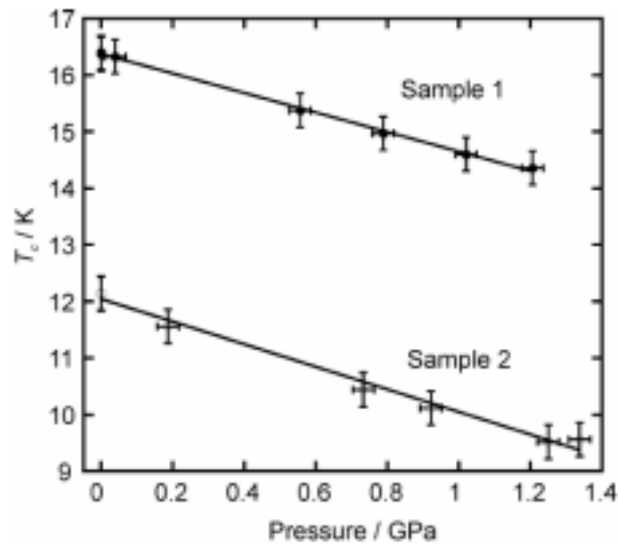


図 4. LiFeAs の超伝導転移温度の圧力依存性

## その他

オックスフォード大学は、Blundell 教授のグループで稼働させているパルス強磁場発生装置を用いた実験にも参加し、パルス強磁場磁気測定に関する実験技術を学んだ。このような大型パルス強磁場発生装置は世界的にも数箇所にしかなく、短期間に、各種の世界最先端物性測定装置の実験技術を学べたことは、私の研究者としての資質向上に与える影響は大きいと考える。

### <スペイン / ザラゴザ大学において>

ザラゴザ大学の物質科学研究所は、化学系研究者と物理系研究者が協力して物質科学に関する研究を行っている。特に、Palacio 教授をリーダーに大型プロジェクトの援助の下に、磁性ナノ粒子の研究を非常に活発に行っている。しかし、オックスフォード大学同様、高圧実験の実験技術はまだ普及されておらず、この度「高圧力磁気測定技術の指導ならび技術移転」を中心課題として研究を行った。実は、渡航以前より、ザラゴザ大学のグループとは、磁性ナノ粒子の高圧力実験を世界に先駆けて推進していたが、これまでは、スペインで物質合成、日本で高圧磁気測定・構造解析実験という役割分担であった。この度のスペイン滞在中に実施した技術移転によって、スペインでも高圧磁気測定実験が実施できることとなり、今後、我々の研究が速いスピードで大きな広がりを見せることが期待できる。

### 高圧力下磁気測定技術の指導ならびに技術移転

オックスフォード大学同様、「高圧力磁気測定技術の指導ならび技術移転」を行った。

### CoO 磁性ナノ粒子の高圧力下磁気測定

バルク系においては、250K 付近に磁気秩序を有する CoO の反強磁性ナノ粒子(合成条件の異なる 2 種類の物質を対象)の高圧力実験を開始した。この試料の場合、試料合成時の酸化の可能性は否定できず、磁気測定の結果は、表面層に  $\text{Co}_2\text{O}_3$  層ができていていることを示唆している。 $\text{Co}_2\text{O}_3$  層の磁気特性は、30K 付近に現れるが、この磁性には、中心部の CoO 部分との磁気相関の影響も現れるはずであり、この物質を通じて、磁性ナノ粒子の中心部と表面層の磁気特性を追跡調査できるはずである。中心部による磁気異常(転移温度  $T_1 \sim 250\text{K}$ )は周波数依存性を示さないが、表面層の磁気異常(磁気異常温度  $T_2 \sim 30\text{K}$ )は周波数依存性を有し、磁気凍結特有の減少を示す。

14kbar までの圧力領域で、 $T_1$  と  $T_2$  は共に高温側にシフトすることを確認したが、その変化は定量的の面では同一とは言い難い。さらに  $T_2$  の周波数特性から、表面層の磁気緩和特性は定量的に評価された。今後、さらに数種類の異なった合成条件の試料の実験データを収集することによって、物理現象を統一的に説明することができる具体的なモデルが構築できるはずである。(今回のデータは、スペインと日本国内で共に未発表であるため、図の公表は差し



控える。)

### 鉄酸化物系磁性ナノ粒子の TEM 実験

過去 3 年間に渡ってザラゴザ大学のグループとマグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )ナノ粒子の高圧力実験を、磁気測定および構造解析実験を通じて行ってきた。昨年夏の論文投稿時、査読者より高圧実験対象試料の初期状態の粒径サイズとその分布に関する情報が不足していることが指摘され、そのことが論文掲載のための大きな障壁となっていた。そこで、試料合成者の協力を得て、高圧実験対象試料の 5nm と 15nm のマグヘマイトナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真の撮影実験を実施し、長期にわたる国際共同研究テーマのひとつを実質的に完了させた。

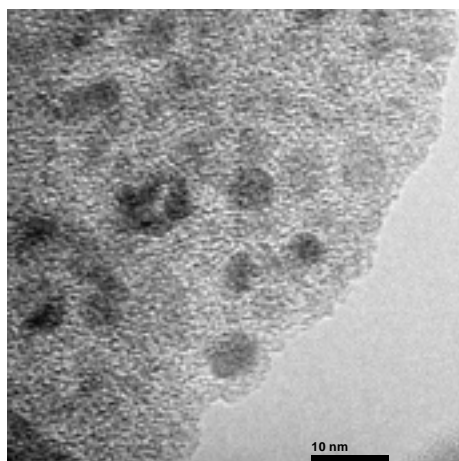


図 5. 平均粒径 5.1nm のマグヘマイトナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真  
(近日中に、米国物理系雑誌に投稿される予定)

### 成果の整理

#### 計画通り進んだ成果

- ・ 高圧力磁気測定技術の指導ならび技術移転 (オックスフォード大学, ザラゴザ大学)
- ・ 高圧力下 $\mu\text{SR}$  測定の実験技術の習得(オックスフォード大学)
- ・ 新規の磁性ナノ粒子高圧力下磁気測定 (ザラゴザ大学)

#### 計画の変更を余儀なくされた成果

- ・ 磁性ナノ粒子の高圧力下 $\mu\text{SR}$  測定(オックスフォード大学)

#### 計画以上に得られた成果

- ・ 鉄砒素含有系超伝導体の高圧力下磁気測定・構造解析実験(オックスフォード大学)
- ・ 鉄酸化物系磁性ナノ粒子の TEM 実験 (ザラゴザ大学)

## 総括

今回のプログラムの第一の目標であった「学生交流の基盤構築のための、高圧力磁気測定技術の指導ならび技術移転」は計画通り実施され、今回の渡航を機に開始した国際共同研究は今後も当面は安定的に継続されるはずである。また、磁性ナノ粒子の高圧力物性研究を多面的に展開できる環境を構築できたことも大きな成果である。特に、今まで、九工大で行っていた実験が、共同研究相手先の実験室でも実施できる実験環境を作り上げたことは、経済的な要素さえクリアすれば、大学院生を中心とする大学間の学生交流を容易に実施できることにつながる。現実を直視すると、実績のない現状で、正規の大学間国際交流協定の締結は時期尚早であるが、今後、共同研究を通じた研究者交流を深めていくことで、その可能性は高まるはずである。

また、今回の技術移転の際、私を受け入れてくれた先で行った実験が、世界的な研究動向にうまくマッチし、国際的にも評価の高い学術雑誌にその結果が公表されることになったことは、予想を上回った成果として位置づけられる。さらに、電子メール等での研究者間の意思疎通では国際共同研究の進展スピードおよび展開の領域は限られてしまうが、実際に顔と顔を合わせた環境での国際共同研究は、こちらの期待していた以上のスピードと広がりを見せ、改めて人材交流の重要性を認識した。

私が在籍した英国とスペインの2つの大学（両大学ともそれぞれの国ではトップクラスの大学）の学生の研究能力・研究姿勢を、同年代の本学の学生と比較してみたとき、卒業論文・修士論文作成で鍛えられた本学の学生の能力は英国・スペインの学生に決して引けを取るものではなく、むしろ勤勉さ・技術的な作業の精度とその継続性などでは高く評価されるべきものであることを認識した。ただ、国際的な成果発表の機会が限られることや、海外の研究者と触れ合うこと機会が少ないことなど、啓蒙される機会の少ないこと、そして、英語によるプレゼンテーション能力・情報収集能力の面で評価を下げってしまうことは残念でならない。しかしながら、改めて述べる本学学生の研究を遂行するに当たっての勤勉さ・持続性・精度の高さは、高く評価されるべきであり、国際共同研究や国際会議の参加を通じた地道な実績の積み上げと、私を初めとする教員としての継続的能力向上が大切であると感じた。

## 謝辞

今回の海外派遣は、平成20年度大学改革推進等補助金（大学改革推進事業）「大学教育の国際化加速プログラム（海外先進教育研究実践支援（研究実践型）」と九州工業大学の経済的援助のもとに実施されました。また、本派遣を円滑に実施するため、本学の研究協力課専門職員江川様ならびに物理系の教職員を初めとする本学職員の皆様方に、多大なるサポートと励ましをいただいたことに厚く御礼申し上げます。

平成21年1月23日

九州工業大学 工学研究院 基礎物理研究系

美藤 正樹