会場 C

領域3

C-1 Cu₂(OH)₃Clの低温物性 九大院エ^A, 佐賀大理エ^B 諸冨大樹^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A, 萩原雅人^B, 鄭旭

*Cu*₂(*OH*)₃*Cl* は異なる複数の結晶構造を持つ 異形体であり、その1種である clinoatacamite はパイロクロア型構造の S=1/2 Heisenberg 系 スピンのフラストレート磁性体である。またカ ゴメ格子間に三角格子上の Cu²⁺ を介して弱 い結合が働いているため低次元量子スピン系と して注目され、特異な物理現象があると考えら れる。その磁性は TN₁=18K で反強磁性転移、 T_{N2}=6.5K で消えていた磁気揺らぎが復活し、 長距離秩序との共存することが磁化率測定やµ SR 測定によって報告されている。 T_{N2} 以下で の振る舞いは奇妙であるが、 T_{N1} の転移からの スピンの変遷も興味深いものである。今回の発 表では T_{N1} ピークに注目した磁場中比熱測定 を行い磁場依存性を調べ、他の測定結果などを 比較して磁気構造について報告する予定である。

光 ^B



C-2 二次元三量体 2b·3CuCl₂·2H₂O の磁性

九大院理^A, 九大院工^B, 東大物性研^C <u>三田稔^A</u>, 久保克隆^A, 浅野貴行^A, 和田裕 文^A, 稲垣祐次^B, 河江達也^B, 松尾晶^C, 金道浩一^C

複数個のスピンが強磁性または、反強磁性的 に強く結合した複合スピン系 (二量体、三量体 など)では、複合スピン間の相互作用の仕方に より興味深い磁気的性質を示す。

今回注目する $2b \cdot 3 \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、磁性イオ ン $\text{Cu}^{2+}(S = 1/2)$ によって形成された三量体 が結晶学的に二次元平面内で直交する特異な構 造を有しているため、新規な二次元直交三量体 系のモデル物質として期待される。

2b·3CuCl₂·2H₂Oの磁気的性質を調べるため、磁化率の温度依存性、強磁場磁化過程、比熱の温度依存性の測定を行った。

図は、B = 0T での比熱の結果から格子比熱 を差し引いた磁気比熱 $C_{mag}(T)$ の温度依存性 である。約 1.3K で鋭いピークが観測された。 これは、長距離秩序に由来する異常だと考えら れる。また、約 5.5K 付近に観られるブロード なピークは、反強磁性三量体の構造を反映した ものだと思われる。 詳細な解析結果は、当日報告する予定である。



C-3 CuMoO₄ 単結晶の強磁場磁化過程

九大院理 ^A, 東大物性研 ^B, 産総研 CERC^C <u>久保克隆</u>^A, 三田稔 ^A, 浅野貴行 ^A, 和 田裕文 ^A, 松尾晶 ^B, 金道浩一 ^B, 伊藤利充 ^C

モリブデン酸銅 (CuMoO₄) は、外部からの 刺激 (温度、圧力) によって可逆的に結晶の色 が変化するクロミズムの性質を有する大変興味 深い銅酸化物である。

これまで CuMoO₄ の粉末試料を用いて磁化 率、比熱、強磁場磁化測定等により、約 200K の 構造相転移に起因する大きな履歴現象、1.75K での三次元磁気秩序、磁気構造等を明らかにし た。

今回、CuMoO₄の単結晶試料を用いて磁 化率及び強磁場磁化測定を行ったので報告す る。左図は、4.2Kにおける強磁場磁化測定の 結果である。粉末試料で見られた約 20T で の非線形磁化過程は観測されず、最高印加 磁場 (~50T) まで飽和磁化の約 1/3 に相当 する磁化の値を示した。この原因について 他の測定結果を交えて議論する予定である。



C-4 一次元ジグザグ鎖 [Cu(bpym)(tcnoet)₂]·H₂Oの構造と磁性

九大理^A, 九大院理^B 眞鍋栄樹^A, 久保克隆^B, 三田稔^B, 浅野貴行^B, 和田裕文^B

磁気的双安定性は、次世代の情報記憶装置の 基礎を構成する特性として期待されている。

 $[Cu(bpym)(tcnoet)_2]·H_2O は、結晶学的に$ $磁性イオンである <math>Cu^{2+}(S=1/2)$ が一次元ジグ ザグ構造をしており、約 30K で構造相転移す ることにより、磁気的双安定性を示すモデル物 質として期待される。

今回、我々は、[Cu(bpym)(tcnoet)₂]·H₂Oの 磁気的性質を調べるため、試料合成、X 線回 折、磁化率、強磁場磁化測定を行ったので報告 する。

右図は、磁化率 (χ_m) と温度 (T) の積の温度 依存性の結果である。構造相転移温度 $(\sim 28.5 \text{K})$ 前後で約 4K のヒステリシスを伴う非常に大き な磁気的性質の異常が観測され、高温相では常 磁性、低温相では非磁性の双安定な状態が実現 されていると思われる。 詳細な解析結果は、当日報告する予定である。



 C-5
 ニッケル三角クラスターの磁性

 九大理^A, 九大院理^B
 高田えみか^A, 三田稔^B, 久保克隆^B, 浅野貴行^B, 和田裕文

近年、スピンフラストレーション (磁気的相 互作用の競合)を有する磁性体の性質をより理 解するために、実現可能な最小単位である三核 錯体の研究が盛んに行われている。

今回我々が注目した $Ni_3(\mu_{1,3}-N_3)_3$ は、磁性 イオンである $Ni^{2+}(S=1)$ が結晶学的に正三角 形を形成している初めての S=1 正三角クラス ターとして期待される。

Ni₃(µ_{1,3}-N₃)₃の磁気的性質を調べるため、 試料を作製し、X 線回折、磁化測定を行ったの で報告する。

右図は、 $[Ni_3(\mu_{1,3}-N_3)_3(2,2'-bpy)_3](ClO_4)_3$ ·3H₂O の磁化率 (χ) の温度依存性である。約 40K においてブロードな極大を示した後、さら に低温では磁化率が急激に減少している。この 振る舞いは、S=1正三角反強磁性クラスター で期待される非磁性の基底状態を反映している と思われる。

詳細な解析結果は、当日報告する予定である。



新しい Mn 基化合物の巨大磁気熱量効果

九大理^A, 九大院理^B 片桐高大^A, 光田暁弘^B, 和田裕文^B

環境にやさしい次世代の冷凍技術として磁気 冷凍が注目されており、これには省エネルギー 化や、フロン等の冷媒を必要としないという利 点がある。我々は巨大磁気熱量効果を示す物質 として、一次相転移をする遷移金属化合物の研 究を進めてきた。巨大磁気熱量効果を示す物 質としては $MnFeP_{1-x}Ge_x$ が知られているが、 熱ヒステリシスが大きいという欠点がある。そ こで、新物質探索として Ge を Si に置換した $MnFeP_{1-x}Si_x$ の研究に着手した。この物質は $0.28 \leq x \leq 0.64$ で Fe_2P 構造を持ち、一次相 転移を示すことが報告されている。

C-6

下図は x=0.4,0.5 における磁化-温度曲線であ る。熱処理の仕方で転移点、ヒステリシスの幅 は異なり、これは 1100 ℃で5時間保持した後 に 650 ℃で 50 時間保持、そして炉冷した場合 である。より細かい組成依存の結果の詳細は会 場にて述べる。

参考文献

D. T. Cam Thanh *etal.*, J. Appl. Phys. **103**, 07B318 (2008)



C-7 巨大磁気熱量効果を示すマンガン基化合物の新しい作製プロセスの 研究

九大理^A, 九大院理^B 川崎大地^A, 光田暁弘^B, 和田裕文^B

最近、次世代の冷凍技術として磁気熱量効果 を生かした磁気冷凍が注目されており、材料研 究が盛んに行われている。磁気熱量効果を実現 するには磁気熱量効果の大きな物質の開発が必 要であり、我々は一次転移物質が巨大磁気熱量 効果を示すことに注目して材料開発を行ってい る。MnFeP_{0.8}Ge_{0.2} は巨大磁気熱量効果を示 し、室温付近での磁気冷凍材料としての可能性 を期待できる。

この背景を踏まえ、従来の石英管封入による作 製プロセスに対し、より簡単な作製法としてス テンレス管を用いた方法を検討する。以下に、 MnFeP_{0.8}Ge_{0.2}を石英管封入焼結した場合の磁 化のグラフを載せる。

講演では、ステンレス管封入焼結における試料 と石英管封入における試料を比較し、作製プロ セスを議論することにする。 参考文献





DMACuCl₃における対角秩序と非対角秩序の共存 II

九州大学大学院工学府^A,九州大学大学院理学府^B,RIKEN^C 坂元康剛^A,諸冨大 樹^A,稲垣祐次^A,河江達也^A,浅野貴行^B,網代芳民^C

 $DMACuCl_3(DMA = (CH_3)_2NH_2) の磁化$ 過程はゼロ磁場から磁化が立ち上がり始め、飽 和磁化の半分に達した 2T < H < 3.5T の磁場 領域で磁化プラトーが現れる。プラトー前の領 域では反強磁性磁気秩序を示し、プラトー後の ギャップがつぶれた領域では磁場誘起秩序を示 す。温度一磁場相図に関して単結晶試料、粉末 試料 (powder)の磁場誘起相に違いがみられる ことから [1]、結晶をより細かくすり潰して作 製した粉末試料 (ball mills powder) を用いた比 熱測定を行ったところ、磁場誘起相が連続的に ゼロ磁場まで繋がっている結果が得られた(図 1)。これは低温一低磁場領域で反強磁性状態 (対角秩序)と磁場誘起磁気秩序状態(非対角 秩序)の共存を示唆している。原因としては微 小粒子で期待される表面スピンが影響を及ぼし ていると考えられ、実際、ESR測定でもその

C-8

存在が確認されている。現在、極低温における 粉末試料の磁化測定を予定しており、当日はそ の結果についても発表する予定である。

[1] Y.Yoshida, et al., J.Phys.Soc.Jpn.Vol.74(2005)2917.



C-9 30GPa までの圧力領域における高圧力下磁化測定技術
 九工大工^A 長井宏輔^A、美藤正樹^A、出口博之^A、高木精志^A

現在、物性実験において、ピストンシリン ダー・キュービックアンビル・ダイヤモンド アンビルセル (DAC) などの圧力発生装置が 利用されている。しかし、それらを利用した 高磁場下での磁化測定方法は、圧力発生装置 の大きさなどの構造と測定装置の特性上、非 常に困難である。高磁場下での SQUID 磁束 計と超小型 DAC を組み合わせたシステムで は、GPa 領域で、H=5 T までの磁場下、さら に $T=1.8\sim400$ K までの温度域での磁化測定 が可能となる。実際には、いくつかの技術的ノ ウハウが存在する。XMCD 実験の結果より、 P= 25 GPa 付近で強磁性モーメントが消失す ると報告されている CoFe₂O₄を使用した高圧 力磁化測定(図1)を例に、技術を紹介したい。



C-10 量子スピン梯子系 (C₅H₁₂N)₂CuBr₂Cl₂の NMR 測定

九工大工^A, 福岡大理^B <u>宮崎正旭^A</u>, 濱本健太^A, 出口博之^A, 美藤正樹^A, 高木精 志^A, 田尻恭之^B

量子スピン梯子系物質 $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$ (Br 系)は、低温磁場中で朝永・ラッティン ジャー(TLL)液体の振る舞いを示すことが知 られている. 我々は, Br 系よりも相互作用が 等方的な物質 $(C_5H_{12}N)_2CuBr_2Cl_2(BrCl 系)$)の単結晶を作製し、低温での量子相を調べる ために臨界磁場 H_{C1} の上下でH-NMR測定を 行った. BrCl 系は磁化過程よりスピンギャップ を示すことが分かっており、スピンギャップが消 失する臨界磁場 $H_{C1} = 2.3T$, それより低磁場の H=1.2T <H_{C1}, および高磁場H=3.5T >H_{C1} の三つの磁場領域で共鳴線スペクトルおよびス ピン-格子緩和時間T1を測定した。図にスペクト ルの極大でのスピン-格子緩和率1/T1の三つの 磁場での温度依存性を示す。三つの磁場の極低 温で、温度低下に伴い1/T1が温度のべき乗で増 大していく傾向がみられた. これは、TLLの特 徴的な現象であり, Br系よりも広範囲でTLLの 振る舞いが確認できた.現在、BrCl系の Cu^{2+} サイトに非磁性 Zn^{2+} をドープした試料の実験 も行っている.

図 スピン - 格子緩和率 1/T₁温度依存性



C-11 Ru2-xFexCrSi(x ≤ 1)の磁性

鹿児島大学理工学研究科 ^A 胡はく^A, 重田出 ^A, 伊藤昌和 ^A, 廣井政彦 ^A

最近、石田らが、バンド構造計算によって ホイスラー化合物 Ru_{2-x}Fe_xCrSi (Fe-rich)が ハーフメタルか、それに近い高いスピン分極 率を持つ物質であると指摘した。また、廣井 らは、Ru-rich の Ru_{1.9}Fe_{0.1}CrSi が極低温で逐 次的スピングラス転移が起こっていることを 示唆する結果を報告した。そこで今回我々は Ru_{2-x}Fe_xCrSi の x = 0,0.005,0.01 について $0.005T\sim5T$ の磁場において磁化の測定を行っ た。図にはそれぞれの磁場での磁化率(Y 軸の 値はずらしてある)を示す。x = 0.1 の場合と 同様に、逐次グラス転移を示唆する2つの異常 T_{f1} (磁化率のピーク)と T_{f2} (強い不可逆性が 現れる温度)が見られ、それぞれがx = 0.1の場 合と同様の磁場依存性を示す。 T_{f1} はx = 0.1 と比べ低温にシフトするが、 T_{f2} はそれほど 変わらない。ゼロ磁場で2つの転移温度は近 くなる。一方、x = 0では比熱の結果とあわ せると反強磁性転移することが結論づけられる。



C-13 メソ多孔質構造体を利用した酸素分子の高圧下磁気測定

九工大工^A, 福岡大理^B <u>鶴田英樹</u>^A, 今給黎匠^A, 美藤正樹^A, 田尻恭之^B, 出口博 之^A, 高木精志^A

酸素分子の高圧力下物性研究は、30 年以上前からX線回折実験・中性子回折実験・光学測定・電気抵抗測定によって詳細に調べられており、中性子回折を除く実験の圧力領域はメガバール領域にまで達している。しかし磁気測定は、P = 0.8 GPa までの Meier らの電磁誘導法を用いた α - β 転移、 β -r転移の追跡研究が報告されているだけである [1]。前回我々は、メソ多孔質構造体SBA-15(細孔径 8 nm)の細孔中に酸素分子を吸着させ、ピストンシリンダー型圧力セル(PCC)を用いた交流磁化率測定の結果を報告した。これにより分子凝縮相の変化を、P = 1.5 GPa までの領域で追跡した。今回、より高圧力下での磁気測定を行うために、我々はダイアモンドアンビルセル (DAC)を用い、分子凝縮相の変化を追跡した。試料空間には前回同様、SBA-15 を用い、その低温でのガス吸着能力を利用した。しかしながら、DAC はその試料空間が PCC の約 0.02 % (ガスケット穴 ϕ 0.2mm)しかなく、SBA – 15 へのより効率的な酸素充填が求められ、又、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ emu レベルの検出感度が求められる。そこで我々は、液体窒素温度で圧力を印加し、酸素を試料空間内に閉じ込めることができる酸素封入装置を用いた。当日は、各圧力下における酸素分子の磁気測定の結果について報告する。

[1] R. J. Meier et al., J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 1015.

C-14 中空型 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の静水圧力効果

九工大工^A, 福岡大理^B, バルセロナ大学^C, アベイロ大学^D <u>才所誠也^A</u>, 小森田裕 貴^A, 美藤正樹^A, 田尻恭之^B, 出口博之^A, 高木精志^A, A.Cabot^C, N.J.O.Silva^D

 $\gamma - Fe_2O_3$ は、欠陥をもつ逆スピネル構造型 のフェリ磁性体である。そのナノ粒子は医療面 での応用が期待され、基礎物性が盛んに研究さ れている。従来型の内部が詰まった $\gamma - \text{Fe}_2O_3$ ナノ粒子(以下、通常型)の静水圧力効果につい ては、すでに小森田らによる詳細な報告がある [1]。そこで今回我々は、中空型 γ -Fe₂O₃ナノ 粒子に対して静水圧力実験を行い、通常型ナノ 粒子の静水圧力効果と比較・検討した。図1に 通常型 γ-Fe₂O₃ ナノ粒子 (粒径 5.1 nm)[1] と 中空型 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子 (粒外径 9.5 nm) の活 性化エネルギーの圧力依存性を示す。中空型ナ ノ粒子の活性化エネルギーは、P < 4 kbar で は圧力に依存せず、明らかに通常ナノ粒子とは 異なる静水圧力効果を示した。[1]Y. Komorida, et al., J. Mag. Mag. Mater. 322 (2010) 2117



C-15 極低温下における超音波ひずみ発生技術の開発

九工大工^A,日本カンタム・デザイン(株)^B <u>鶴田一樹</u>^A,長野琢磨^A,才所誠也 ^A、美藤正樹^A、出口博之^A、高木精志^A、大田剛司^B

電子には電荷とスピンの二つの自由度が存在する。現在の産業は、「電荷の流れ」すなわち「電流」の制御を基準として半導体エレクトロニクスによって支えられている。より高速処理を可能とするデバイス開発のため、スピンをも利用したスピントロニクス技術の成熟が期待されている。「スピンの流れ」である「スピン流」については電流駆動やスピン波を利用した研究が盛んに行われている。一方、我々は超音波ひずみを利用したスピン流検出を試みている。そこでまず、1 MHz ~ 1 GHz の周波数領域、さらに広い温度域での超音波ひずみ発生技術の確立を目的とし研究を行った。

村田製作所に提供していただいた小型の発振子(共鳴周波数 $f_{\rm res} = 1~{\rm MHz} \sim 868~{\rm MHz}$ 、高周波電圧発振器 ($f \leq 3.2~{\rm GHz}, V \leq 14.5~{\rm dBm}$ を準備し、通過特性をみることで共鳴周波数の測定を行った。しかし、GHz 帯域では回路中で電圧の急激な減衰がみられ測定は困難であった。そこで、低温同軸を用いたプローブと $V \leq 25~{\rm dBm}$ の電圧発振器を準備し、共鳴周波数の温度依存性の測定を行った。素子によって多少異なるが温度の減少とともに共鳴周波数も小さくなる結果を得た。詳細な結果については当日報告する。

C-16 SQUID を用いた交流磁化率測定におけるフィードバックシステムの 開発

九工大工^A,日本カンタム・デザイン(株)^B <u>国吉努</u>^A,鶴田一樹^A,美藤正樹^A,高 木精志^A,出口博之^A,大田剛司^B

広い周波数領域にわたる交流磁化率測定は、 多様な磁気緩和現象を示す磁性体を調べるため に有用である。我々は、日本カンタム・デザイ ン社製の SQUID(Superconducting Quantum Interference Devices) 磁束計 MPMS と外部機 器 (分解能 24bit・サンプリングレート 200kHz の音響用 A/D 変換器など) を組み合わせること で、交流磁化率の測定可能周波数の上限を既存 の1kHzから14kHzまで拡大させることに成功 している。しかしながら、このシステムでは、 検出信号に対するバックグラウンドの割合が 10kHzで約90%と大きく、サンプル信号の抽出 が困難となる。そこで、アナログ信号の段階で バックグラウンドの寄与を除去するためフィー ドバックシステムを開発することを本研究の目 的とした。右図に Pb を測定試料に用いたとき の各周波数における検出信号に対するバックグ ラウンドの割合を示す。講演では、フィードバッ クシステムの方法や有効性について発表する。



各周波数での検出信号に対するバックグラウンドの割合 (Pbを測定試料に用いたとき)

C-17 NiO磁性ナノ粒子におけるサイズ効果

九工大工^A, 福岡大理^B <u>今給黎匠</u>^A, 才所誠也^A, 美藤正樹^A, 田尻恭之^B, 出口博 之^A, 高木精志^A, 香野淳^B

物質の粒径がナノスケールまで小さくなる と、体積に対する表面積の割合が増加し、バル クとは著しく異なった性質を示すようになる。 その中でも反強磁性型ナノ粒子 NiO は、粒径 を小さくしていくと副格子構造が変化し、巨大 な磁気モーメントが出現することが報告され ている [1]。そこで我々は、数ナノサイズから 十数ナノサイズにおいて上記ナノ粒子における 磁気モーメントおよび保磁場さらにブロッキン グ温度のサイズ依存性を系統的に調べる研究を 行っている。図1 に粒径の異なる2つの NiO ナ ノ粒子 (D = 2.6nm, 11.4 nm)の保磁場の温度 依存性を示す。保磁場の大小が5K 付近で逆転 する結果が得られた。[1] R.H.Kodama *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **79** (1997) 1393.



C-18 有機無機ハイブリッド化合物 Ni₃(OH)₂(cis - 1, 4 - chdc)₂(H₂O)₄.2H₂O の磁性の酸素およ

九工大・エ^A, Uni. of Strasbourg^B 松本周祐^A, 金正淑^A, 藤本也久^A, 吉弘満^A, 高木精志^A, 美藤正樹^A, 出口博之^A, Mohamed Kurmoo^B

各種の磁性金属と有機酸とを結合させて作成 した有機無機ハイブリッド化合物は、磁性金属 イオンが多次元のネットワークを形成し、その 特徴的な結晶構造に起因する多彩な磁気的性質 を示す.これらの化合物は、弱いファンデルワー ルス力で結合した水分子を含んでいるものもあ り、脱水・加水の過程でその磁性が可逆的に変化 する化合物が報告されている.このような化合 物の中に、Niとcis-1,4-シクロヘキサンジカル ボン酸のハイブリッド化合物がある.この化合 物は、脱水の際に、水分子が抜けることによっ て小さな穴(細孔)が生じる.この細孔に、磁性 を示す気体分子(O2,NO)を吸着させること は可能なのか、また、可能ならば、その際に磁性 にどのような変化が現れるのか、明らかにした.



C-19 有機無機ハイブリッド化合物 Ni₂(H₂O)₂C₁₀H₂O₈.2H₂O の磁性の酸 素および一酸化窒

九工大・エ^A, Uni. of Strasbourg^B 金正淑^A, 松本周祐^A, 藤本也久^A, 吉弘満^A, 高木精志^A, 美藤正樹^A, 出口博之^A, MohamedKurmoo^B

分子磁性体の1つである表題の物質は、結 晶中に2種類の水分子を含んでいて、その一 部は真空中で加熱することにより取り除くこ とができる。そして、脱水後、結晶を空気中に 放置すると、一部の水分子は可逆的に元の位 置に戻ることができる。脱水・加水によって、 この結晶の磁性も大きく変化するが、これは 磁気的なネットワークが変化するためであると 思われる。我々は、脱水によって作られた小さ な穴(細孔)に、水分子ではなく、磁性分子で ある酸素分子あるいは一酸化窒素分子を取り 込ませた時の磁性の変化を調べる目的で、専 用の実験装置を開発し、SQUID 磁束系を用い てこの結晶の Virgin 試料、脱水試料、磁性分 子を吸着させた試料の磁性を測定した。右図 にその結果の一部(χ T の温度依存性)を示す。

