

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (P F 協力利用)

課題番号 : 1105036PF

PF 受理番号 : 2009G529

(様式第 2 号)

## マルチフェロイック物質ナノ微粒子の構造と物性

### Crystal structure and properties of multiferroic material nanoparticles

田尻 恭之

Takayuki TAJIRI

福岡大学 理学部

Faculty of Science, Fukuoka University

#### 1. 概要

マルチフェロイック物質  $\text{DyMnO}_3$  と  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  および反強磁性体  $\text{NiO}$  のナノ粒子をメソ多孔体の細孔中で合成し、それらの X 線回折実験を行った。得られた X 線回折パターンは各ナノ粒子が合成されていることを示唆するものであり、その結果から粒子サイズおよび格子定数の算出を行った。ナノ粒子の格子定数はバルク結晶の格子定数よりも大きいものであった。

#### (English)

We synthesized the nanoparticles of multiferroic compounds,  $\text{DyMnO}_3$  and  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ , and antiferromagnetic compound  $\text{NiO}$  in the pores of mesoporous silica, and carried out X-ray diffraction measurement of the nanoparticles. Experimental results suggested successful synthesis of the nanoparticles. The evaluated lattice constants for the nanoparticles were larger than those for bulk crystals.

#### 2. 背景と研究目的：

近年、(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性のフェロイック特性を複数併せ持つマルチフェロイック物質が注目され、基礎研究、応用研究の両面において多くの研究が行われている。本研究の対象物質である  $\text{DyMnO}_3$ [1]、 $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ [2]は反強磁性、強誘電性を示し、磁場による電気分極の制御が可能である。本研究はこのマルチフェロイック物質のナノメートルサイズの微粒子を合成し、その物性および結晶構造を明らかにすることを目的としたものである。ナノメートルサイズの物質では、バルク試料と比較すると表面原子の割合が非常に大きくなり、バルクでは無視できた表面の影響を考慮する必要がある。表面の割合の増加に伴い、ナノメートルスケールの物質ではエネルギーやキャリア数等の電子状態、結晶構造や物性がバルクとは異なることが期待される。今日までに様々な物質のナノメートルサイズの粒子におけるサイズ効果の研究が行われているが、本研究の対象物質を含むペロブスカイト型マンガン酸化物系は主に薄膜試料を対象とした研究であり、ナノ粒子を対象とした研究はあまり行われていない。本研究の対象物質は強相関電子系物質であり電子相関が強いために、ナノメートルサイズへの微細化の影響が他の物質系に比べより大きく現れ、他の物質系では見られない新奇なサイズ効果の発現が期待される。これまでに我々は本研究の対象物質である  $\text{DyMnO}_3$  と同様に強相関電子系物質である  $\text{LaMnO}_3$  および  $\text{La}$  サイトを  $\text{Sr}$  で置換した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  や  $\text{BiMnO}_3$  のナノ粒子を合成し、その磁性と結晶構造を調査し、他の物質とは異なるサイズ効果を示すといった興味深い振舞いを報告してきた[3-5]。本研究の対象物質である  $\text{DyMnO}_3$  や  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  においてもバルク結晶とは異なる興味振舞い新奇なサイズ効果が発現することを期待し、ナノ粒子の合成を試みた。本実験では、研究対象となる  $\text{DyMnO}_3$  および  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  ナノ粒子の存在、すなわち、合成の成功の確認およびそのナノ粒子のサイズや格子定数等の結晶構造の情報を得ることを目的としている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

本研究対象のナノ粒子は、粒径分布を小さくするために一定サイズの一円細孔を持つメソ多孔体 SBA-15 の細孔中で合成する手法を用いて合成された。また、これは各ナノ粒子の凝集を防ぐことができるといった特長がある。図 1, 図 2 に SBA-15 および 細孔中のナノ粒子の模式図をそれぞれ示す。SBA-15 の一次元細孔はアモルファスのシリカの骨格で隔てられており、二次元六方構造をしている[6]。SBA-15 は合成条件を変化させることにより、細孔サイズおよびシリカ壁の厚さを制御することが可能である。本研究では約 8 nm の細孔サイズを持つ SBA-15 の細孔中にナノ粒子を合成している。図 3 に DyMnO<sub>3</sub> ナノ粒子合成のフローチャートを示す。Dy(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O の化学量論的水溶液に SBA-15 を浸漬・攪拌後、SBA-15 を乾燥、焼成するといった手順により細孔中に DyMnO<sub>3</sub> ナノ粒子を合成した。本実験ではマルチフェロイック物質 DyMnO<sub>3</sub> および DyMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のナノ粒子、反強磁性体 NiO のナノ粒子とワイドギャップ半導体 ZnO のナノ粒子の X 線回折実験を行った。他の物質のナノ粒子も DyMnO<sub>3</sub> ナノ粒子と同様の手法で合成した。

上記の手法を用いて合成したナノ粒子の粉末 X 線回折実験を BL-15 にて行った。X 線回折実験は BL-15 に設置されているイメージングプレートを備え付けたデバイ・シェラーカメラを用いて行った。実験試料はφ0.5 mm のガラスキャピラリーに封入し、それをデバイ・シェラーカメラにセットした。10keV, 12keV のエネルギーを持つ入射 X 線を用いて粉末 X 線回折実験を行った。

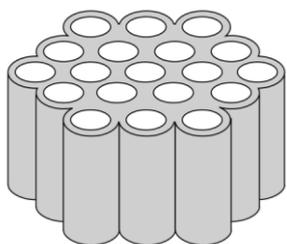


図 1 SBA-15 の模式図

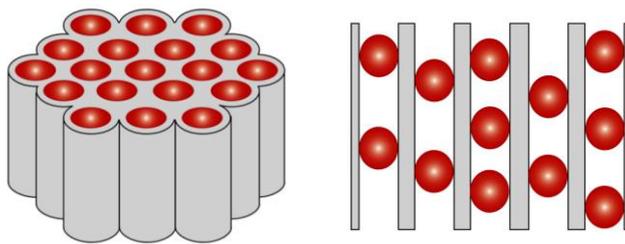


図 2 SBA-15 の細孔中のナノ粒子の模式図  
右図は断面図

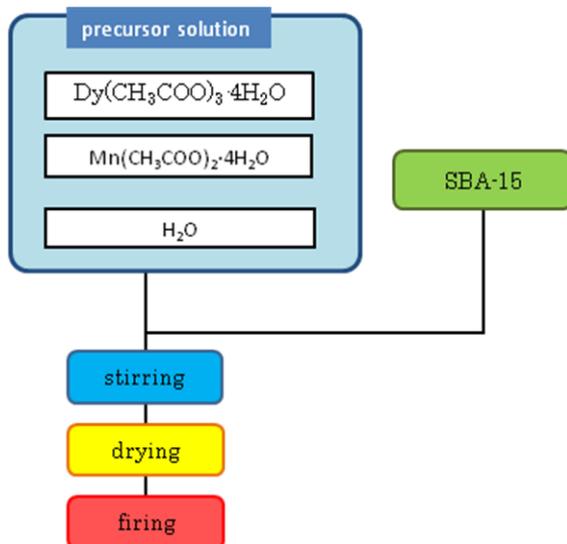


図 3 DyMnO<sub>3</sub> ナノ粒子合成のフローチャート

#### 4. 実験結果と考察

本実験では  $\text{DyMnO}_3$ 、 $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  および  $\text{NiO}$  ナノ粒子の X 線回折パターンを得た。本研究で合成しているナノ粒子は  $\text{SiO}_2$  の骨格もつメソ多孔体の細孔中に分散したものであり、実験試料の全体積に対するナノ粒子の割合は小さいために、ナノ粒子からの回折 X 線強度はとても微弱である。よって、XRD パターンの観測は実験室系の装置では困難であるが、本実験において X 線回折パターンを得ることができた。本研究において放射光を用いた実験はとても有意義である。今回  $\text{ZnO}$  ナノ粒子の X 線回折パターンを観測することができなかつた。この原因として、メソ多孔体の細孔中の  $\text{ZnO}$  ナノ粒子の数が少なかった（細孔体積に対するナノ粒子の充填率が低い）のではないかと考えられる。

図 4 にメソ多孔体の細孔中に合成した  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  のナノ粒子の X 線回折パターンを示す。下部のバーはバルク結晶における回折角を示す。この結果は入射 X 線のエネルギーが 10 keV、露光時間が 60 分の測定条件で得られたものである。図 4 に示すようにいくつかの回折ピークが観測された。  $2\theta = 20\sim 30^\circ$  付近のブロードなピークはガラスキャピラリー、メソ多孔体に起因するものである。観測された回折ピークは  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  に起因するものである。また不純物として  $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$  の存在も示唆される。観測された複数の回折ピークから粒子サイズと格子定数を算出した。その結果、約 12 ~ 14 nm 程度の  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  ナノ粒子が合成されているものと考えられる。この値は細孔サイズよりも多少大きいことから一次元細孔中で回転楕円体状にナノ粒子が成長していると考えられる。また、斜方晶である  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  のナノ粒子の算出された格子定数は  $a = 7.345 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.439 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.647 \text{ \AA}$  となった。得られたこれらの値はバルク結晶の格子定数、 $a = 7.330 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.412 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.640 \text{ \AA}$  よりも多少大きい。このようにナノ粒子の格子定数がバルク結晶の格子定数よりも大きくなる傾向は、他の物質の数 nm サイズのナノ粒子でも見られる。ナノ粒子の格子定数がバルクの格子定数と異なることから、磁性において重要なパラメータである Mn-O の原子間距離や Mn-O-Mn 結合角等がバルク結晶とは異なることが考えられる。このようにバルク結晶とナノ粒子の間で結晶構造に違いがみられることから、結晶構造の変化が磁気転移温度などナノ粒子とバルク結晶の物性の違いに大きく影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

図 5 にメソ多孔体中に合成した  $\text{NiO}$  ナノ粒子の X 線回折パターンを示す。これは入射 X 線のエネルギーが 12 keV、露光時間が 30 分の測定条件で得られた結果である。下部のバーはバルク結晶における回折角を示す。 $\text{NiO}$  バルク結晶と同じ結晶構造を反映した回折パターンが得られた。観測された回折ピークから見積もられた粒子サイズは約 2.3 nm であった。算出された立方晶の結晶構造を持つ  $\text{NiO}$  ナノ粒子の格子定数は  $a = 4.241 \text{ \AA}$  であり、バルク結晶の  $a = 4.176 \text{ \AA}$  よりも大きいものであった。

今回の実験で  $\text{DyMnO}_3$ 、 $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  および  $\text{NiO}$  のナノ粒子の X 線回折パターンが得られ、それらは各々のナノ粒子が合成されていることを示唆するものであった。今後、それらのナノ粒子の磁気測定などの物性測定を行う。今回得られた結晶構造に関する情報と物性測定の結果から、結晶構造と物性の相関、サイズ効果について調査し、それらを明らかにしていく。またサイズの異なるナノ粒子を合成しサイズ依存性についても調査していく計画である。

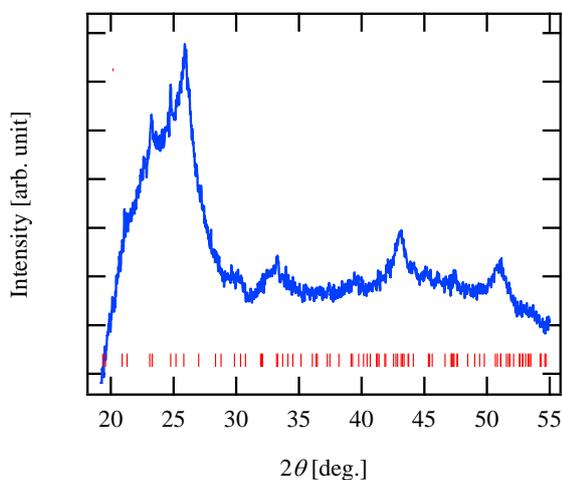


図 4  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  ナノ粒子の X 線回折パターン。

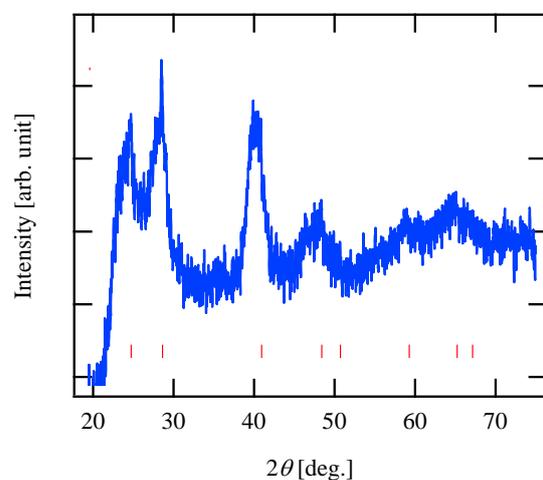


図 5  $\text{NiO}$  ナノ粒子の X 線回折パターン。

## 5. 今後の課題：

本研究の対象物質は結晶構造と物性との間に強い相関があるために、結晶構造を詳細に調査していくことによって、物性についてより深く理解することができると考えられる。今回実験を行った試料ではシグナルが小さく、回折強度が大きい回折ピークしか観測できなかったため、多くの回折ピークを観測することができなかった。よって、詳細な情報を得ることが困難である。今後、より詳細な結晶構造に関する情報を得たいと考えている。そのために、より詳細な解析を行い多くの情報を得るためには、ナノ粒子の数を増やす（細孔体積に対する充填率を増やす）などしてより良い試料を合成し実験を行う必要がある。また、合成条件の最適化を図り不純物の少ない実験試料を合成する条件を探索する必要がある。

## 6. 論文発表状況・特許状況

現時点で今回の実験結果を使った論文発表、特許はない。

今後の日本物理学会、International Conference on Magnetism 等で研究結果を発表する予定である。

## 7. 参考文献

1. T. Kimura *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).
2. D. Higashiyama *et al.*, Phys. Rev B **70**, 174405 (2004).
3. T. Tajiri *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113704 (2006).
4. T. Tajiri *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074715 (2008).
5. T. Tajiri *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 06GH04 (2010)
6. D. Zhao *et al.*, Science **279**,548 (1998).

## 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

### ・マルチフェロイック物質

（反）強磁性，（反）強誘電性，強弾性のフェロイック特性を複数併せ持つ物質。磁気秩序と強誘電性が共存する物質ではその両者に相関をもち電気磁気効果を示し、磁場の印加により誘電率の変化を誘起することができる。

### ・メソ多孔体

ゼオライトの一種であり、ゼオライトに比べ細孔サイズが大きく、細孔サイズが約 2~50 nm のものをさす。均一なサイズの細孔を持ち、細孔径分布が非常に小さく、その細孔の空間配置は規則正しいものが多い。

