

(様式第 5 号)

RMnO₃(R=Gd,Tb)ナノ粒子の X 線回折実験による試料評価と構造解析

Evaluation and structure analysis of RMnO₃ (R=Gd, Tb) nanoparticle by X ray diffraction

田尻 恭之
Takayuki Tajiri

福岡大学 理学部
Faculty of Science, Fukuoka University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

強相関係物質 RMnO₃ (R = Gd, Tb, Eu) のナノ粒子をナノメートルサイズの細孔をもつメソ多孔体の細孔中で合成し、その粉末 X 線回折実験を室温で行った。通常の実験室系の回折装置では観測することができないナノ粒子からの X 線回折パターンを観測することができ、GdMnO₃, TbMnO₃, EuMnO₃ の各ナノ粒子の合成に成功したことを示唆する結果を得た。その結果から、各ナノ粒子の粒子サイズと格子定数を算出した。各ナノ粒子の格子定数はバルク結晶のものと異なり、ナノ粒子の結晶構造はバルク結晶のものから異方的に伸縮しており、また格子定数がサイズ依存性を示す結果を得た。

(English)

We synthesized the RMnO₃ (R = Gd, Tb, Eu) nanoparticles in the one-dimensional pores of mesoporous silica, and carried out powder x-ray diffraction measurements for their nanoparticles at room temperature. The x-ray diffraction measurement results indicated successful fabrication of the GdMnO₃, TbMnO₃, and EuMnO₃ nanoparticles. The particle size and lattice constants for these nanoparticles were estimated from the diffraction patterns. The lattice constants for all nanoparticles were different from those for bulk crystals, which indicated anisotropic distortion of the crystallographic structure for the nanoparticles. In addition, the lattice constants for the GdMnO₃, TbMnO₃, and EuMnO₃ nanoparticles depended on particle size.

2. 背景と目的

物質をナノメートルスケールまで微小化すると、物質の全体積に対する表面原子の割合が非常に大きくなり、バルク結晶では無視することができた表面の影響を考慮せざるを得ない。表面の割合は粒子サイズに反比例するので、サイズの減少に伴い表面効果が顕在化する。その結果、ナノ粒子において、バルク結晶とは異なる結晶構造、電子状態や物性の出現が大いに期待される。

本研究で対象とする希土類マンガン酸化物 RMnO₃ (R=希土類元素) の数ナノメートルサイズのナノ粒子を対象とした研究は今日までほとんど報告されていない。この RMnO₃ は希土類元素の違いによりバルク結晶の結晶構造と物性は物質間で異なり興味深い物質群である [1, 2]。研究対象物質は強相関電子系物質であるために微小化に伴う表面効果や有限サイズ効果などの影響が顕著に現れると期待さ

れる。実際に、実験責任者はこれまでに R=La, Nd, Dy, Bi の各物質のナノ粒子の研究を行っており、それらのナノ粒子の結晶構造と物性はそれぞれ異なるサイズ効果を示すことを明らかにしてきた [3-7]。RMnO₃ 物質系の系統的な調査により、RMnO₃ における結晶構造と物性のサイズ効果および結晶構造と物性の相関を明らかにすることを目的に研究を行っている。

本実験課題では、現在研究を進めている GdMnO₃, TbMnO₃, EuMnO₃ のナノ粒子の結晶構造解析を行うことを目的としている。これらの物質のバルク結晶は斜方晶に歪んだペロブスカイト型結晶構造をもち、マルチフェロイック物質として知られている。本研究を進めるうえで、サイズ効果を明らかにするために良質なナノ粒子を合成することが最重要である。これらの物質の研究を始めて間もないことから、現在ナノ粒子合成条件の最適化の段階である。異なる合成条件で作製した試料の測定結果より合成条件の最適化と結晶構造の情報を得ることが本実験課題の目的である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究ではナノ粒子をメソ多孔体の細孔中で合成する手法を用いている。図1(a)は本研究で使用しているメソ多孔体SBA-15の構造の概略図である。このSBA-15は細孔径分布が小さい数nmサイズの一次元細孔がアモルファスシリカの壁で隔てられハニカム構造をしている [8]。細孔サイズおよびシリカ壁の厚さは合成条件により制御することができ、細孔サイズは約5~30nm程度の範囲で変化させることが可能である。図1(b), (c)はそのSBA-15の細孔中で合成したナノ粒子の概略図である。このように、各ナノ粒子は一次元細孔中で合成されるために、メソ多孔体の細孔径を変えることにより、比較的容易に粒子サイズを制御することが可能となる。また、各粒子が凝集することなく分散しているために、物性研究を行う上で粒子間相互作用を無視することが可能となり、各粒子の振る舞いを観測することが出来るといった利点がある。

ナノ粒子は次の手順で合成した。化学量論比で作製した前駆体水溶液にSBA-15を浸漬させ、回収後乾燥、焼成を経ることでナノ粒子の合成を行った。本実験ではナノ粒子合成条件の最適化を行うことも実験目的の1つであるため、合成条件を変化させ試料を作製した。本実験課題で測定したGdMnO₃, TbMnO₃, EuMnO₃粒子は約8nmの細孔サイズを持つSBA-15の細孔中に合成されたものである。

作製したナノ粒子と参照用バルク結晶およびSBA-15 (ナノ粒子を含まない) の各試料の粉末X線回折実験をBL-15に設置されているイメージングプレートを装着したデバイ - シェラーカメラを用いて行った。本実験には12keVの入射X線を用いた。Boro-silicate製のガラスキャピラリーに封入した実験試料をデバイ - シェラーカメラにセットし、室温での粉末X線回折パターンの測定を行った。ナノ粒子からの回折X線強度が微弱であるため長時間露光が必要であり、本実験ではX線の露光を1.5h行った。実験結果よりナノ粒子の粒子サイズおよび格子定数を算出するために正確な入射X線の波長が必要である。そのために標準試料 (Si) の回折パターンの測定を行い、その結果を用いたリートベルト解析の結果より入射X線の波長校正を行った。観測された各ナノ粒子に起因する回折ピークの情報から粒子サイズおよび格子定数を算出した。

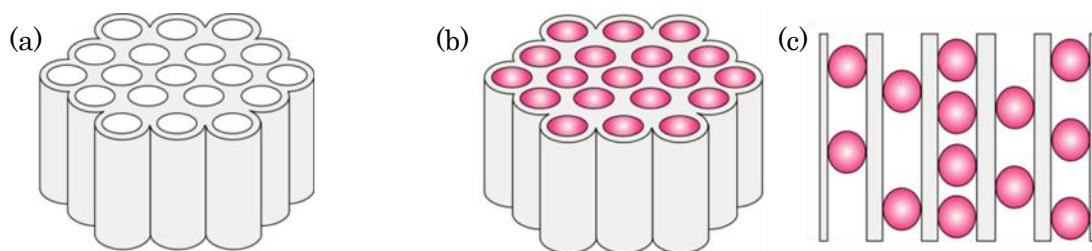


図 1 (a)SBA-15, (b), (c)SBA-15 の細孔中で合成されたナノ粒子, (c)一次元細孔に平行方向の断面の概略図

4. 実験結果と考察

図 2(a), (b)に得られた GdMnO₃, TbMnO₃ ナノ粒子の粉末 X 線回折パターンの一例を示す。ナノ粒子はメソ多孔体 SBA-15 の細孔中に存在しているため、図 2 は測定した SBA-15 の回折強度の情報をナノ粒子の測定結果から差し引いた結果を示している。通常の実験室系の回折装置では観測することができないナノ粒子からの X 線回折パターンを微弱ながらも観測することが出来た。本研究において放射光を用いた実験はとて有意義である。これらの結果より、我々の知る限り報告例のない GdMnO₃, TbMnO₃, EuMnO₃ のナノ粒子の合成に成功したと考えられる。これが本実験課題で得られた第一の重要な結果である。しかし、RMnO₃ (R = Gd, Tb, Eu) のみでなく、不純物である R₂O₃ が存在することが分

かった。

観測された複数の回折ピークよりシェラーの式を用いて各試料の粒子サイズを見積もった。合成条件の変化によって、それぞれ約 27~29nm の GdMnO_3 ナノ粒子、9~22nm の TbMnO_3 、5~9nm の EuMnO_3 ナノ粒子が合成されていると考えられる。本実験で測定したナノ粒子は約 8nm の細孔径をもつ SBA-15 を用いているので、細孔サイズよりも大きな値を持つ粒子は球状ではなく回転楕円体もしくはロッド状で一次元細孔中に存在すると考えられる。

得られた回折パターンから各ナノ粒子の格子定数を算出した。その結果、各ナノ粒子の格子定数はバルク結晶のものと異なる値であり、粒子サイズ依存性を示すことが分かった。我々のこれまでの研究により RMnO_3 ナノ粒子はバルク結晶とは異なる格子定数を持ち、異なる磁性を示すことを明らかにしてきた[3-7]。 GdMnO_3 、 TbMnO_3 、 EuMnO_3 も同様に、ナノスケール化によって結晶構造に変化が現れると考えられる。研究対象物質は Jahn-Teller ひずみを持つ斜方晶に歪んだペロブスカイト型結晶構造をもつ物質である。ナノ粒子の格子定数 a 、 b 、 c のそれぞれの比はバルク結晶のそれと異なっており、ナノ粒子とバルク結晶における Jahn-Teller ひずみは互いに異なることを示唆している。また、それが粒子サイズに依存する結果が得られた。その傾向は GdMnO_3 、 TbMnO_3 、 EuMnO_3 の全てで見られたが、ナノ粒子のサイズがそれぞれ異なるために現時点では 3 物質間での定量的な比較は困難である。

ナノ粒子の格子定数がバルク結晶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 結合角がナノ粒子とバルク結晶間で異なり、また粒子サイズによって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変化がみられることから磁気相互作用などの変化が誘起され、ナノ粒子とバルク結晶の物性の違いに大きく影響しているのではないかと考えられる。今後、物性測定の結果と結晶構造の相関について明らかにしていく。

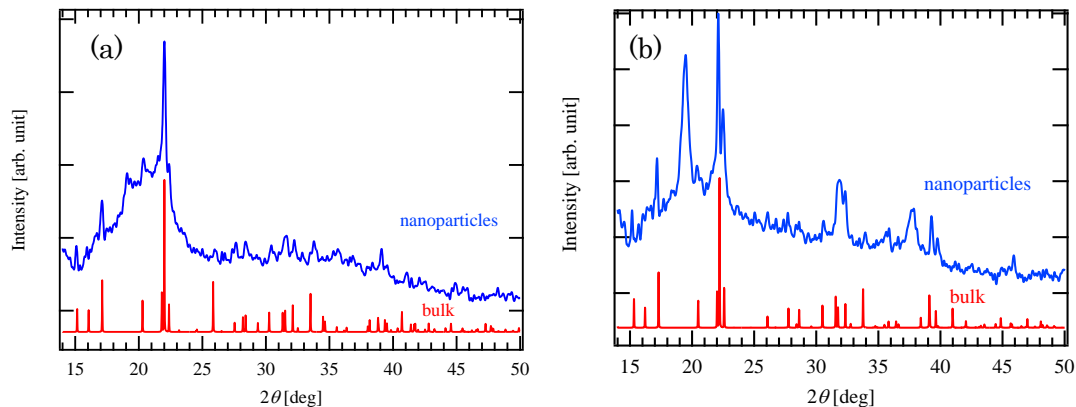


図 2 (a) GdMnO_3 、(b) TbMnO_3 のナノ粒子の粉末 X 線回折パターン

5. 今後の課題

結晶構造および物性に関して多くの情報を得るために、詳細な結晶構造解析および物性測定を行う必要がある。そのためにより良い試料を合成し実験を行う必要がある。不純物を含まない(少ない)実験試料を合成するために合成条件の最適化が第一の課題である。今回の実験により合成条件の最適化に関して有意義な情報が得られたので、それを基に最適化を深化させる。また、粒子サイズを制御し合成し、より詳細に結晶構造および物性のサイズ依存性を明らかにする。

6. 参考文献

- [1] J. A. Alonso et al., *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
- [2] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 247202 (2006).
- [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] A. Kohno, T. Tajiri et al., *AIP Conf. Proc.* **1325**, 8 (2010).
- [7] T. Tajiri et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **345**, 288 (2013).
- [8] D. Zhao et al., *Science* **279**, 548 (1998).

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

現時点で今回の実験結果に関する論文発表，特許はない。

今後（2015 年開催）の日本物理学会，International Conference on Magnetism 等の会議での研究結果の発表および論文発表する計画である。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

希土類マンガン酸化物，ナノ粒子，粉末 X 線回折

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014 年度実施課題は 2016 年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2016 年 3 月）