

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006-2008

課題番号：18540362

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物ナノチューブの合成と新奇物性開拓

研究課題名（英文） Synthesize and development of unconventional physical property on transition metal oxide nanotube

研究代表者

樹神 克明

独立行政法人日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 研究副主幹

研究者番号：10313115

研究成果の概要：本研究ナノ粒子系の構造を調べるための手法である PDF 解析法について、粒子の有限サイズを考慮した、解析的に新しい式を導出し、実験的にその式の正当性を確認した。またバルク物質内に存在するナノスケールの構造歪みを PDF 解析によって発見し、それらがマルチフェロイックや巨大負熱膨張などの物性に寄与していることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	510,000	3,710,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、磁性、ナノチューブ、フラレン、物性実験

1. 研究開始当初の背景

(1)この数年間、強相関電子系においては新奇超伝導超伝導体の発見や、電荷秩序やマルチフェロイックなどの興味深い物性が発見されてきた。また量子スピン系の分野においても磁化プラトーや磁場誘起磁気秩序などの興味深い物性が発見されてきている。ただしこれら新奇物性開発の舞台はほとんどバルク物質に限られており、ナノ粒子系ではあまりなされていなかった。また上記のバルク物質にみられる興味深い諸物性の起源について、物質内に生じるナノスケールの構造歪み等はほとんど議論されていなかった。

(2)ナノ粒子系はバルク物質と異なり、回折パターンにシャープなブラッグピークはみ

られないため、PDF 解析法による構造解析が行われていた。これまでの PDF 解析法ではバルク物質を想定しているために系を無限大としてきた。しかしナノ粒子の場合には粒子サイズが小さいために、系の有限性を考慮して解析を行う必要があったが、そのような解析法は確立されていなかった。

2. 研究の目的

(1)まずは 1-(1)で述べた様々な興味深い諸物性の探索対象を、バルク物質だけでなくナノ粒子系へ拡張することが本研究の目的である。また興味深い物性を示すバルク物質中に存在する、結晶周期性のない局所構造歪みを PDF 解析によって探索し、局所構造歪みと

その系の物性との関係を明らかにすることも研究の目的である。

(2) ナノ粒子系の構造解析はバルク物質のように通常の回折パターンからは決定できず、PDF 解析法を用いる必要がある。1-(2)で述べたようにバルク物質の PDF 解析とは異なり、ナノ粒子系の PDF 解析においては粒子の有限性を考慮する必要がある。そこで従来の系を無限大と仮定した PDF 解析法を修正し、系の有限性を取り入れた PDF 解析法の確立を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新奇物性を開拓するナノ粒子としては遷移金属酸化物のナノチューブをとりあげた。ナノチューブは2次元シートが巻かれて構成されているため、シート間にイオンをインターカレーションすることが容易である。そのためインターカレーションによってナノチューブ中の遷移金属の価数を変化させ、金属-絶縁体転移などの現象を引き起こすことができると考えた。また興味深い物性を示すバルク物質中に隠された局所構造歪みの探索にはパルス中性子の粉末回折データの PDF 解析を用いた。具体的には約 30^{-1} までの回折データを取り、それをフーリエ変換することによって原子対相関関数 (PDF) を得た。PDF 解析用の粉末回折データはロスアラモス国立研究所に設置されている全散乱装置 NPDF を用いて得られた。

(2) 系の有限性を考慮した PDF 解析法の開発は、原子対相関関数のもととなる動径分布関数の導出から行った。基本的な表式は解析的に求めたが、実際に存在するナノ粒子の様々な形状効果に対しては数値計算を用いた。またこうして得られた有限サイズ効果を取り入れた PDF 解析の新しい表式の正しさを実証するために、アナターゼ構造をもつ TiO_2 ナノ粒子について、ロスアラモス国立研究所の全散乱装置 NPDF によって得られた粉末中性子回折データから原子対相関関数を実験的に求め、それを新しい表式を用いて解析を行った。

4. 研究成果

(1) 新奇物性を開拓する遷移金属酸化物ナノチューブの対象として TiO_2 ナノチューブおよび VO_x ナノチューブを取り上げた。 TiO_2 ナノチューブについては合成は比較的容易であり、単相試料を得ることができた。試料は白色で電気伝導は絶縁体的であり、また磁性をもたない。この試料をブチルリチウムヘキササン溶液中に浸すと粉末は黒色に変化し、Li をインターカレーションすることに成功した。試料の色が変化したことから電気伝導性の大きな変化が期待されたが、結果としてはインターカレーションされていない試料と

ほとんど変化はなく、また磁性については局所磁気モーメントの存在を示すキュリーワイス的なふるまいがみられるにとどまった。また VO_x ナノチューブについては V サイトによって、スピンギャップをもつサイトとキュリー則を示すサイトに分かれていることが予想された。そこで試料を合成し、NMR を用いてそれぞれの V サイトの磁性を調べることが試みた。しかし試料合成の際、ナノチューブ以外にナノシートも同時に合成されてしまい、目的の測定を行うことはできなかった。結果として遷移金属ナノチューブについては、目立った新奇物性の発見をすることはできなかった。

一方バルク物質の興味深い物性と局所構造歪みの関係については、巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ および マルチフェロイック物質 BiMnO_3 において以下に述べるように顕著な成果が得られた。これらは通常の回折実験から得られる平均構造では解明できず、PDF 解析法を用いて局所構造を調べることによって初めて解明できたものである。このことから、我々の成果はバルク物質中に存在する局所構造歪みを調べることの重要性を広く認識させたと言える。これらの成果を発表した後、結晶性物質に対する PDF 解析についての解説記事や講演、さらにセミナーを複数依頼されている。

巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$

本物質における巨大負熱膨張は理化学研究所の竹中康司氏、高木英典氏によって発見された。この物質は逆ペロブスカイト構造と呼ばれ、Cu (Ge) サイトが立方体を、Mn がその立方体のそれぞれの面中心に位置して八面体を形成し、その中心に N が位置している。この系では Cu を Ge で置換していくと、 $x=0.15$ の組成で温度下降とともに 150K 付近で磁気秩序を伴う急激な体積膨張が観測される (磁気体積効果)。Ge 濃度 x を増やすと磁気秩序温度が上昇し、さらに磁気体積効果が温度に対して緩やかになる。 $x=0.5$ 付近では室温付近で体積が温度に対して線形に膨張し (負熱膨張)、その割合が過去最大であることから、巨大負熱膨張物質として注目されている。また Ge 濃度が 0.7 付近を越えると磁気体積効果は観測されなくなる。我々は様々な x の試料について中性子散乱および NMR 実験を行い、磁気体積効果が生じる Ge 濃度領域 ($0.15 < x < 0.7$) では、平均の結晶構造は全温度域で立方晶であり 59 型と呼ばれる磁気構造をとること、さらに体積膨張が緩やかな試料では磁気モーメントの成長も緩やかであることを明らかにした。

ここまでの結果は磁気体積効果が生じるための条件を発見したものであるが、これだけでは x を変化させることによってそれが温度に対して緩やかになる理由はわからない。

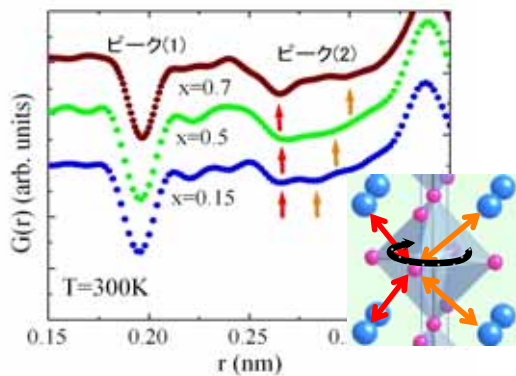


図1 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($x=0.15, 0.5, 0.7$) の300 Kで得られた原子対相関関数 $G(r)$ とこれから予想される Mn 八面体の回転 (挿入図) 青は Cu (Ge) 紫は Mn 原子、Mn 八面体の中心に N が存在する。ピーク (2) の色付き矢印は Mn-Cu(Ge) 原子相関 (挿入図参照) ピークの分裂を示す。

そこで我々は Cu を Ge で置換することによって生じるであろう局所構造歪みに着目し、様々な x の試料についてパルス中性子回折データの PDF 解析を行った。図1にそれぞれの x の試料についての PDF を示す。負のピーク (1) は Mn と N の相関を表し、同じく負のピーク (2) は Mn と Cu (Ge) の相関を主に示す (これには Mn-Mn 相関の正のピークも混ざっている)。ピーク (1) は x に依らずシャープなピーク構造をもつが、ピーク (2) は矢印で示すように分裂している。これは挿入図に示すように、Mn 八面体が局所的に回転していることを示している。さらに x の増加 (すなわち磁気体積効果が温度に対して緩やかになる) とともに分裂も大きくなることから、Mn 八面体の回転角度が増大することがわかる。この結果は磁気体積効果に起因する負の熱膨張現象あるいはインバー効果に、従来全く考慮されてこなかった局所構造歪みが大きく関与していることを初めて指摘したものである。

マルチフェロイック物質 BiMnO_3

BiMnO_3 は歪んだペロプスカイト構造をもち、反転対称性の無い空間群 $C2$ をもつ単斜晶構造をもつために強誘電性を示す。そして約 110K で強磁性磁気秩序が生じ、これ以下の温度域では強誘電性と強磁性が共存するマルチフェロイック状態になることがこの 10 年程の研究で指摘されてきた。しかし最近の A. A. Belik らによる結晶構造の再検討によると、300K での粉末中性子回折パターンは $C2/c$ より対称性の高い空間群 $C2/c$ でよく記述できることがわかった。しかし $C2/c$ は反転対称性をもつので強誘電性ももたない。そこで電子線回折によってより詳細に結晶対称性を調べてみると、非常に弱いながらもやはり $C2$ の対称性に対応するブラッグスポットが観測された。しかし同時に C 面心対称性を破るような弱くブロードな反射も観測された。

我々はこれらの結果から以下のような仮説をたてた。この系の平均構造は反転対称性の破れは弱いながらも空間群 $C2$ で記述できる。しかしこの平均構造は C 面心対称性が破れた $P2_1$ あるいは $P2$ で記述される微小なドメインから構成されている。ただしこれが平均構造とならないのは、微小ドメインの C 面心対称性の破れ方が種類でなく、複数種類のドメインが存在するためである。実際にこのような状態が生じているかどうかを調べる目的で、我々は粉末全散乱装置 NPDF を用いて得られた回折データを原子対相関関数に変換し、解析を行った。

実際に $P2_1$ あるいは $P2$ の対称性をもつ微小なドメインが存在するか、また存在する場合にはその大きさがどの程度かを調べるために、実験で得られた原子対相関関数に対して 20 の範囲でその最大距離 r_{max} を 10 ずつずらしながらフィッティングを行った (boxcar refinement と呼ばれる)。フィッティングの際にはここまで名前の挙がった $C2/c$, $C2$, $P2_1$, $P2$ の 4 種類の空間群を用いた。このような解析を 20 r_{max} 100 について行って得られた R 因子の r_{max} 依存性を図2に示す。まず $C2/c$

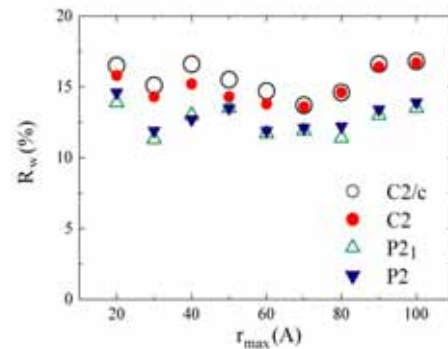


図2 boxcar refinement で得られた R 因子の r_{max} 依存性

と $C2$ を比べてみると、得られた R 因子にはほとんど違いがない。しかし $P2_1$, $P2$ の場合には前者と比べて明らかに R 因子は小さく、さらにその傾向が $r_{\text{max}}=100$ までみられる。このことからやはり $P2_1$ あるいは $P2$ の対称性をもつドメインが存在していること、さらにそのドメインサイズは 100 より十分大きいことがわかった。

次にすべての r の原子対相関関数に対して、空間群 $P2_1$ および $P2$ を用いて構造解析を行った。フィッティング結果は実験で得られた対相関関数をよく再現でき、構造パラメータも決定できた。次に最初の仮説に立ち戻り、異なる C 面心対称性の破れをもつドメインについて考えた。もっとも簡単に思いつくのは、上の解析で得られた構造と比べて、逆方向に原子が C 面心の位置からずれたドメインである。その構造パラメータを用いて対相関関数を計算したところ、やはり実験データを再現

でき、そのようなドメインも存在し得ることがわかった。このことは我々の仮説が正しいことを示している。また解析から得られた構造パラメータから、この系における反転対称性の破れの原因になっているのは結晶学的に非等価な2つのMn原子であること、しかし強誘電分極は主にBiイオンによることも明らかになった。

(2) ナノ粒子のPDF解析の際に問題となる、粒子の有限性によって生じる原子対相関関数の減衰効果を明らかにし、その効果を取り入れた原子対相関関数の表式を導出した。さらにその減衰効果を様々な形状のナノ粒子に対して計算した。ナノ粒子の構造解析はPDF解析を用いなければ不可能であることから、この成果によって正確なナノ粒子の構造解析が可能になった。さらに実験で得られた原子対相関関数からナノ粒子の形状や大きさを見積もることも可能となった。この成果の発表を受けて、ロスアラモス国立研究所において我々の表式を取り入れたPDF解析用プログラムが作成されている。

まず動径分布関数に粒子サイズの有限性を取り入れることから考える。具体的には粒子内での原子対相関と粒子外の相関に分ける。粒子内についてはバルク試料の動径分布関数に粒子サイズと形状に依存して減衰する補正因子 $f(r)$ を乗じる。粒子外については、複数の粒子がランダムに存在すれば明確な原子対相関は存在しない。よって粒子外は試料内の粒子とその隙間の真空部分とを平均した連続体とみなせる。このように考えると、結果として有限サイズの粒子の原子対相関

$$G(r) = f(r)G_{\infty}(r) + 4\pi r(\rho_0' - \rho_0)f(r)$$

関数は

とかける。ここで $G(r)$ はバルク試料の原子対相関関数、 ρ_0' は粒子内部、 ρ_0 は真空を含む試料全体の平均原子数密度である。さらに回折理論を用いて解析的な計算を行った結果、上式第2項はPDF解析では用いない小角散乱領域で観測される寄与であり、通常のPDF解析では無視できることがわかった。この結果ナノ粒子の対相関関数はバルクのものに補正因子を乗じた、第1項でかけることがわかった。さらに様々な形状のナノ粒子を想定して、連続体近似を用いて補正因子 $f(r)$ を具体的に求めた。

次にこの表式が妥当かどうか検証するために、球状のTiO₂ ナノ粒子の測定結果に適用した。図3に中性子回折データから得られたTiO₂ ナノ粒子およびバルク試料の原子対相関関数、 $G(r)$ および $G_{\infty}(r)$ をそれぞれ丸、青色の実線で示す。 r が増大するにつれてナノ粒子の原子対相関関数がバルクと比べて減衰することがわかる。挿入図は電子顕微鏡写真から得られたTiO₂ ナノ粒子の直径分布であ

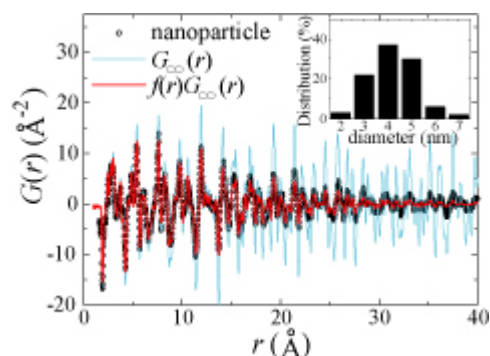


図3 TiO₂ ナノ粒子で得られた原子対相関関数 $G(r)$ (丸)。挿入図は実験で用いたTiO₂ ナノ粒子の粒径分布。青線はバルクのTiO₂ に対して計算して得られる $G(r)$ を示し、赤線は挿入図に示したTiO₂ ナノ粒子の粒径分布を考慮して得られる $G(r)$ を示す。

る。この直径分布を考慮して得られた $f(r)$ を $G(r)$ に乗じたものを赤色実線で示す。赤色実線は実験結果をよく再現している。これらの結果は我々が導出した有限サイズ効果を取り入れた原子対相関関数の表式が正しいことを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計15件)

原著論文

S. Iikubo, K. Kodama, T. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto
Local lattice distortion in giant negative thermal expansion material Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN
Phys. Rev. Lett. 101, 205901-1-4 (2008) 査読有

A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, and E. Takayama-Muromachi
Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCrO₃
Chemistry of Materials 20, 3765-3769 (2008) 査読有

S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi and S. Shamoto
Magneto-volume effect of Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN related to magnetic structure
Phys. Rev. B 77, 020409(R)-01-04 (2008) 査読有

K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, A. A. Belik and E. Takayama-Muromachi
Local Crystal Structure of Multiferroic System BiMnO₃ by Atomic Pair Distribution Function (PDF) Analysis
J. Phys. Soc. Jpn. 76, 124605-01-07 (2007) 査読有

A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokozawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi

Origin of the Monoclinic-Monoclinic Phase Transition and Evidence for the Centrosymmetric Crystal Structure of BiMnO_3

J. Am. Chem. Soc. 129 (4) 971-977 (2007) 査読有

M. Takigawa, K. Kodama, M. Horvatic, C. Berthier, S. Matsubara, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara and F. Mila

High field properties of the frustrated 2D dimer spin system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

J. Phys.: Conf. Ser. 51, 23-30 (2006) 査読有

S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, N. Yamada and T. Proffen
Local Crystal Structures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Revealed by the Atomic Pair Distribution Function Analysis

Jpn. J. Appl. Phys. 45, 8789-8794 (2006) 査読有

K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi and S. Shamoto

Finite Size Effects of Nanoparticles to the Atomic Pair Distribution Functions

Acta Crystallogr. A 62, 444-453 (2006) 査読有

N. Hanasaki, K. Masuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, J. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito and T. Inabe

Charge disproportionation in highly one-dimensional molecular conductor $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$

J. Phys. Soc. Jpn. 75 104713-01-05 (2006) 査読有

A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak and E. Takayama-Muromachi

BiScO_3 : Centrosymmetric BiMnO_3 -type Oxide

J. Am. Chem. Soc. 128, 706-707 (2006) 査読有

A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi

Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO_3

Chemistry of Materials 18, 798-803 (2006) 査読有

解説記事

樹神克明

原子対相関関数 (atomic Pair Distribution Function : PDF) を用いた結晶性物質の局所構造解析

セラミックス 43, 909-917 (2008) 査読有
社本真一、樹神克明、飯久保智

結晶 PDF 解析の最前線

波紋 18, 203-207 (2008) 査読有

社本真一、鈴谷賢太郎、神山崇、樹神克明、大友季哉、福永俊晴

パルス中性子を用いた構造解析の最前線

核融合学会誌 84, 323-332 (2008) 査読有
樹神克明

中性子散乱と核磁気共鳴を用いた低次元磁性体の研究

波紋 16, 160-167 (2006) 査読有

[学会発表](計14件)

樹神克明、飯久保智、社本真一

原子対相関関数 (PDF) を用いた結晶性物質の局所構造解析

第4回粉末回折法討論会: 粉末法の新しい技術と応用 高エネルギー加速器研究機構 2008年12月25~26日 (招待講演)

飯久保智、樹神克明、竹中康司、高木英典、社本真一

負熱膨張物質、マンガン逆ペロブスカイトの結晶、磁気構造

日本物理学会 岩手大学 2008年9月20~23日

K. Kodama

Information Obtained by PDF at Long Range Distance

International Workshop on Structural Analyses Bridging overbetween Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008), Tokai, Ibaraki, Japan, January 10-11, 2008

(招待講演)

樹神克明、飯久保智、社本真一、A. A. Belik、室町英治

マルチフェロイック物質 BiMnO_3 の局所構造解析

日本中性子科学会 九州大学 2007年11月27~28日

飯久保智、樹神克明、竹中康司、高木英典、社本真一

巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ の中性子散乱

日本中性子科学会 九州大学 2007年11月27~28日

樹神克明、瀧川仁、飯久保智、竹中康司、高木英典、社本真一

巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ の ^{14}N -NMR

日本物理学会 北海道大学 2007年9月21~24日

飯久保智、樹神克明、竹中康司、高木英典、社本真一

巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ の中性子散乱

日本物理学会 北海道大学 2007年9月21

~ 24 日

樹神克明、飯久保智、社本真一、A. A. Belik、
室町英治

マルチフェロイック物質 BiMnO_3 の局所構造
解析

日本物理学会 北海道大学 2007 年 9 月 21
~ 24 日

飯久保智、樹神克明、竹中康司、高木英典、
社本真一

$\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ の磁気構造

日本物理学会 鹿児島大学 2007 年 3 月 18 ~
21 日

樹神克明、飯久保智、田口富嗣、社本真一
対相関関数を用いた構造解析に対するナノ
粒子の有限サイズ効果

日本中性子科学会 茨城県立県民文化セン
ター 2006 年 12 月 5 ~ 6 日

社本真一、樹神克明、飯久保智、田口富嗣、
山田昇、T. Proffen

結晶 PDF 解析法でみた光相変化記録材料
 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のナノ構造

日本中性子科学会 茨城県立県民文化セン
ター 2006 年 12 月 5 ~ 6 日

飯久保智、竹中康司、高木英典、樹神克明、
社本真一

$\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ の磁気体積効果

日本物理学会 千葉大学 2006 年 9 月 23 ~
26 日

樹神克明、飯久保智、田口富嗣、社本真一
対相関関数を用いた構造解析に対するナノ
粒子の有限サイズ効果

ナノ学会 京都大学 2006 年 5 月 19 ~ 21 日

飯久保智、古屋伸秀樹、竹内謙、小原真司、
C.-K. Loong、樹神克明、社本真一

マンガン酸化物ナノ粒子の局所構造解析

ナノ学会 京都大学 2006 年 5 月 19 ~ 21 日

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

樹神 克明

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子
ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：10313115

(2) 研究分担者

社本 真一

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子
ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：90235698

田中 秀吉

独立行政法人通信総合研究機構・関西先端研
究センター・主任研究員

研究者番号：40284608

瀧川 仁

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：10179575

(3) 研究協力者

飯久保 智 (日本原子力研究開発機構、現九
州工業大学)、田口 富嗣 (日本原子力研究
開発機構)、竹中 康司 (理化学研究所、現
名古屋大学)、高木 英典 (理化学研究所)、
Alexi. A. Belik (物質材料研究機構)、室町
英治 (物質材料研究機構)