

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550158

研究課題名(和文)異方的ひずみ法による磁性ナノ粒子の磁性操作

研究課題名(英文)Artificial manipulation of magnetic nanoparticles by using anisotropic strain method

研究代表者

美藤 正樹(Mito, Masaki)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60315108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子の磁気特性はその粒子サイズに依存する。そのサイズ効果の研究は、化学的アプローチによるものが主流であるが、構造変数が離散的となり連続的な物質創成の域にはない。我々は、物理的側面から系統的な研究をするために、代表的磁性ナノ粒子に対し静水圧力実験を実施し、磁気凍結温度、保磁場、粒子あたりの磁気モーメント、さらには各状態での結晶構造を追跡してきた。しかし、そこでは粒子形状が及ぼす影響に言及することは難しかった。そこで、粒子形状による影響を顕在化させるため、異方的に粒子をひずませ、単位胞レベルだけではなく粒子形状がいかに磁気特性に影響を及ぼすかを実験的に明らかにしようとした。

研究成果の概要(英文)：The magnetic properties of nanoparticles depend on their size. The studies of the size effects have been conducted mainly via chemical approaches, which yields discontinuous change in structural parameters. We have performed the hydrostatic pressure experiment for prototypes of magnetic nanoparticles by pursuing the magnetic blocking temperature, coercive field, magnetic moment per one particle, and structural parameters, in order to conduct the systematic study from the physical viewpoint. However, the particle shape has never been considered as a structural factor to explain the magnetic properties. Thus, in order to make the influence of particle shape prominent, we have developed the physical method of inducing anisotropic strain to nanoparticles, and elucidated how the change in the particle shape as well as those in structural parameters of the unit size level give important influence to the magnetic properties.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：磁性ナノ粒子 コロイド・超微粒子 異方的ひずみ 超常磁性 保磁場 静水圧力実験

### 1. 研究開始当初の背景

磁性ナノ粒子の磁気特性におけるサイズ効果に関する研究は、化学的なアプローチによる系統的な物質創製に基づくものが主流である。その際、粒子間相互作用の寄与が排除されるように、小密度であることもしくは粒子間接触を防ぐべく保護膜で覆うことが必要となる。このような多様な物質創製は大きな可能性を秘めているものの、構造要素（たとえば、単位胞サイズ、格子定数、構造欠陥など）が不連続に変化し、系統的な構造操作実験という観点では問題がある。

申請者の研究グループでは、いくつかの代表的な磁性ナノ粒子( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [K. Komorida, M. Mito *et al.* Appl. Phys. Lett. 2009, J. Magn. Magn. Mater. 2010], ferrihydrate [K. Komorida, M. Mito *et al.* J. Phys. Conf. Ser. 2009], FePt [M. Mito *et al.* J. Appl. Phys. 2013])に対して高圧力実験を実施し、物理的側面からの系統的かつ連続的な物性研究を展開してきた。それらの高圧実験では、磁気測定によって磁気凍結温度（ブロック温度）ならびに保磁場、粒子あたりの磁気モーメントの追跡をした他、構造解析実験を通じて単位胞レベルの構造変化について調べ、磁性・構造の相関関係を調査するものであった。しかし、単位胞レベルでの構造と磁性の相関については調査したものの、粒子サイズレベルの構造因子との関連については触れてこなかった。ここで我々が関心をもったことは、ナノサイズレベルの粒子の磁気特性において、粒子形状も不可欠の構造要因になるのではなかろうか、ということである。そのためには、従来にない構造操作のアプローチが必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、磁性ナノ粒子の磁気特性に及ぼす結晶子レベルの構造要素ならびに粒子形状の影響を明らかにすることにある。具体的には、磁性ナノ粒子（代表例としてはNiO）をメソ多孔質シリカ中に合成することを出発点とする。その合成条件を変えることで、平均粒径の異なるものを合成できる。さらに合成過程で用いたメソ多孔質シリカの鑄型ごと加圧変形させることで、磁性ナノ粒子に異方的収縮を加えようとした。実際、各定常状態で磁気特性と構造を調査し、それらの相関を実験的に明らかにすることを目的とした。特に**粒子形状の変化がもたらす磁気測定の変化**に注目をした。

### 3. 研究の方法

異方的構造変形を実現する方法として、まず、エポキシ系の固体応力伝達物質の中にナノ結晶を拡散させ、エポキシが凝固する前の段階で高磁場を印加し、ナノ結晶の磁化容易軸を磁場方向にそろえることで、多くのナノ結晶のある結晶軸を揃えることに挑んだ。Nd含有系のフェライトナノ粒子で上記の実験を行い、磁化容易軸の整列については成功し

たものの、磁化容易軸に平行に応力を印加した際(図1のNo.1)の磁化曲線とそれとは直交した方向に応力を印加した際(図1のNo.2)の結果には顕著な違いは見られず、他の方法を検討する必要に迫られた(ICM2012で発表)。

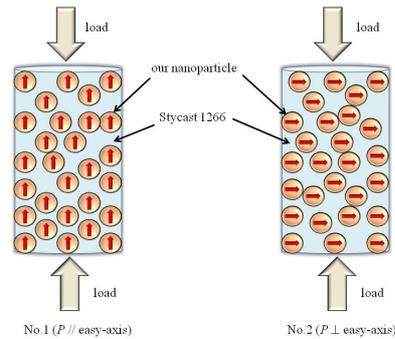


図1. 固体応力伝達媒体を用いた一軸圧縮実験の概念図

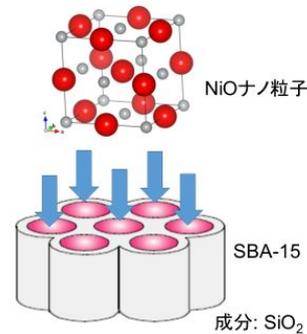


図2. メソ多孔質シリカ SBA-15 を鑄型として用いたNiO ナノ結晶合成の概念図

次に、図2に示すようなメソ多孔質シリカSBA-15を利用した方法に着手した。SBA-15には、孔径8nm程度の細孔が六方最密構造的に形成され、そのガス吸着能力は高い。合成条件を変えることで、細孔径を操作でき、ナノ結晶合成の分野では結晶合成の鑄型としてしばしば用いられている。ナノ結晶を内含したSBA-15を圧力媒体中に置き、静水圧力を印加する実験においては、ナノ細孔中に合成されたナノ粒子にとっては異方法的な収縮が起こったとしても、メソ多孔質シリカにとっては静水加圧の状態にあることになる。そこで、磁気特性を追跡する実験とは別に、XRD測定等による構造変形の異方性を調査する実験が必要となる。具体的には、交流磁化率測定によって磁気凍結現象における変化を評価し、また磁化測定によって保磁場の評価をする。また、構造解析実験によって格子定数および結晶子サイズ、そして結晶子のひずみを評価する。

### 4. 研究成果

ナノ粒子を構成する原子数の変化を許容すれば、離散的な操作にはなるものの、外部応力を用いずとも、ナノ細孔中にナノ粒子を合成する過程で、サイズ・形状の異なるもの

を合成し、構造要素と磁気特性の相関を調べることの一つの大切なアプローチになる。これについては、 $\text{DyMnO}_3$ ,  $\text{NiO}$  のナノ粒子に対して研究成果を残した[J. Magn. Magn. Mater. 2013]。特に  $\text{NiO}$  ナノ粒子においては、平均サイズが同程度の球状ナノ粒子とは明らかに振る舞いの異なる磁気特性を観測しており、形状の異方性に起因する磁気異方性の変化を検証した。

また、 $\text{NiO}$  についてはバルク系においてすでに磁気転移温度以下でのわずかな結晶ひずみが磁性・電気伝導性に大きな影響を与えることが分かっており、異方的な形状を有するナノ粒子に外部ひずみを印加した際の磁気特性の変化に着目した。そこで得られた特筆すべき成果は、バルク体で見られた 0.8 GPa での僅かな体積膨張が、SBA-15 中に合成されたナノ粒子では不安定になり、粒子サイズの減少によって体積膨張する応力が減少することが分かった。そこで見られた効果は形状の異方性より平均サイズでスケールされる現象といえる(物理学会 2013 で発表)。また、約 8 nm の平均サイズを有するナノ結晶では、体積膨張の起こる圧力で磁気凍結温度が極大を有することを観測しており、体積膨張が磁気異方性の変化と結びつく現象であることを確認した。

本研究と比較する上で重要な静水圧力実験の参考データ収集という位置づけで、 $\text{FePt}$  強磁性ナノ粒子および分子性のナノ磁石の磁気結合系(単分子磁石集積体)について圧力効果を調べた[J. Phys. Soc. Jpn. 2012, J. Appl. Phys. 2013]。

一方、技術的には静水圧力実験の範疇になるが、中空型のナノ粒子する圧力効果を調べ、従来の充填型のそれと比較検討を行った[J. Magn. Magn. Mater., 2013]。

また、この研究で培った高圧実験技術は、技術的な問題から未踏実験領域であった、銅酸化物超伝導体の一軸圧縮効果の研究で役立てられ、新規研究分野の開拓につながった[J. Phys. Soc. Jpn. 2012, 2014, Appl. Phys. Lett. 2014.]

## 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 8 件)

[1] M. Mito, H. Matsui, T. Imakyurei, H. Deguchi, T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose and Y. Yoshida, “Effects of selective lattice deformation on  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  epitaxial films”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 104, p. 102601 (2014)  
DOI: 10.1063/1.4867907

[2] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano,

“Effective disappearance of the Meissner signal in the cuprate superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  under uniaxial strain”, Journal of the Physical Society of Japan (Letter), 査読有, Vol. 83, p. 23705 (2014)  
DOI: 10.7566/JPSJ.83.023705

[3] T. Tajiri, A. Kohno, K. Hamamoto, Y. Ando, H. Deguchi and M. Mito, “Synthesis and magnetic properties of  $\text{DyMnO}_3$  nanoparticles in mesoporous silica”, Journal of the Korean Physical Society, 査読有, Vol. 63, pp. 826-829 (2013)

[4] T. Tajiri, N. Terashita, K. Hamamoto, H. Deguchi, M. Mito, Y. Morimoto, K. Konishi and A. Kohno, “Size dependences of crystal structure and magnetic properties of  $\text{DyMnO}_3$  nanoparticles”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 345, pp. 288-293 (2013)  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.06.055

[5] N. J. O. Silva, S. Saisho, M. Mito, A. Millan, F. Palacio, A. Cabot, Oscar Iglesias and A. Labarta, “Pressure effects in hollow and solid iron oxide nanoparticles”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 335, pp.1-5 (2013)  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.028

[6] M. Mito, Y. Komorida, H. Deguchi, T. Tajiri, T. Iwamoto and Y. Kitamoto, “Artificial material manipulation of magnetic anisotropy in  $\text{FePt}$  magnetic nanoparticles through application of hydrostatic pressure”, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 113, p.44302 (2013)  
DOI: 10.1063/1.4776767

[7] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano, “Uniaxial strain effects on cuprate superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ”, Journal of the Physical Society of Japan (Letter), 査読有, Vol. 81, p. 113709 (2012).  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.113709

[8] M. Mito, M. Ogawa, H. Deguchi, M. Yamashita and H. Miyasaka, “Effects of Pressure on Two-Dimensional Networked Single-Molecule Magnets Exhibiting AC-Field-Switchable Magnetic Properties”, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 81, p. 64716 (2012)  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.064716

[学会発表](計 7 件)

[1] 美藤正樹, 松井英明, 出口博之, 松本要, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦, “一軸性圧縮下での  $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_4O_8$  におけるマイルスナー効果の消失,” 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014.3.27-3.30, 東海大学

[2] 田尻恭之, 安藤祐規, 出口博之, 美藤正樹, 香野淳, “ $MnO$  多孔体細孔中に合成された  $DyMn_2O_5$  ナノ粒子の磁性と構造” 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25-9.28, 徳島大学

[3] 美藤正樹, 田尻恭之, 香野淳, 中村和磨, 出口博之, “ $NiO$  ナノ粒子の高圧力下構造解析” 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25-9.28, 徳島大学

[4] 美藤正樹, 今給黎匠, 出口博之, 松本要, 田尻恭之, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦, “銅酸化物超伝導体  $YBa_2Cu_4O_8$  における一軸性圧縮による超伝導消失,” 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013.3.26-3.29, 広島大学

[5] 美藤正樹, 田尻恭之, 才所誠也, 今給黎匠, 出口博之, “ $NiO$  磁性ナノ粒子の異方的圧縮効果” 第 53 回高圧討論会, 2012.11.07-11.09, 大阪大学

[6] 今給黎匠, 美藤正樹, 出口博之, 松本要, 田尻恭之, 原裕, 竹屋浩幸, 高野義彦, “銅酸化物超伝導  $YBa_2Cu_4O_8$  の一軸性圧縮効果,” 2012 年秋季<第 73 回>応用物理学会学術講演会, 2012.9.11-9.14, 愛媛大学・松山大学

[7] M. Mito, S. Saisho, H. Deguchi T. Iwamoto, A. Takahara, “Uniaxial strain effects on spinel ferrite nanoparticles containing Nd and B elements” The 19<sup>th</sup> International Conference on Magnetism, 2012. 7.8-7.13, Busan, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
現在作成中

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

美藤 正樹 (MITO, Masaki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 60315108

(2) 研究分担者  
なし

### (3) 連携研究者

田尻 恭之 (TAJIRI, Takayuki)  
福岡大学・理学部・助教  
研究者番号: 90441740