

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2007～2008
課題番号：19750118
研究課題名（和文） 静水圧力印加による磁性ナノ粒子の表面・界面構造の人為的制御
研究課題名（英文） Artificial control of surface and interface structures in magnetic nanoparticles under hydrostatic pressure
研究代表者
美藤 正樹（MITO MASAKI）
九州工業大学・工学研究院・准教授
研究者番号：60315108

研究成果の概要：強磁性型・フェリ磁性型・反強磁性型ナノ粒子の静水圧力下における磁性と構造を系統的に調べ、磁性ナノ粒子の磁気特性を左右する要因を実験的に整理した。研究過程で、磁気異方性が静水圧力によって影響を受け、その大きさが変化することを発見したは過去に例のない成果と言える。特にマグヘマイトナノ粒子では、詳細な構造解析実験による知見に基づき、磁気挙動の変化を解析することで、ナノ粒子のコア部分とシェル部分の磁気異方性を評価することができ、磁気異方性に関する新たな研究手法を提案できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,400,000	0	2,400,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

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, 静水圧力効果, 表面効果, 界面効果, 磁気異方性

1. 研究開始当初の背景

磁気メモリーデバイスへの応用を目指した磁性ナノ粒子の合成ならびに基礎物性研究が世界各国で盛んに行われ、磁性ナノ粒子は物理と化学の境界領域における重要な研究対象となっていた。しかし、磁性ナノ粒子特有の磁気挙動の原因となっている物理的要因について、系統的に探求できていた研究は少なかった。その要因として物質合成では、各種の構造的要因を微妙に操作することはできず、ナノ粒子サイズや粒子表面の構造欠陥などの連続操作は難しかった。

2. 研究の目的

本研究は上記のような背景をふまえ、磁性ナノ粒子の研究分野に、新たに(静水)圧力印加という物理的な研究手法を導入し、粒子サイズならび結晶構造を連続的に、ある意味で意図的に操作し、磁気挙動の変化における各種要素の影響を吟味し、磁性ナノ粒子特有の磁気特性の発現に関して物理的側面からの解釈を加えることを目的とした。

3. 研究の方法

直流・交流磁気測定によって、ナノ粒子特有の磁気ブロッキング現象および磁気記録

メディアに求められる磁気ヒステリシスと関連する磁気特性を追跡し、また、放射光を用いた構造解析実験によって、粒子サイズならびに結晶構造に関する知見を得た。圧力印加方法としては、ピストンシリンダー型圧力セルとダイヤモンドアンビルセルを併用することで、用途に合った高圧実験を成功させた。

特に、高圧力下における交流磁化率測定技術については渦電流損失の補正に関する特殊技術を施し、付加価値を有する高精度の実験データを採取した。また構造解析実験については、放射光利用によるメリットを活かし、圧力をパラメータとした状況で、ナノ粒子の粒子サイズに関する情報を世界に先駆けて収集できたことは、本研究の質を高いものにする要因になっている。

4. 研究成果

(1) フェリ磁性型マグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ粒子

マグヘマイトは酸化鉄の一種であり、フェリ磁性を示し、磁気秩序温度は 918K である。構造的には、空格子点を含む逆スピネル構造を有し、 $(\text{Fe}^{3+})\text{O} \cdot (\text{Fe}^{3+}_{5/6}\text{V}_{1/6})\text{O}_3$ の組成式で表される (V: 空格子点)。単位胞当たり 8 つの Fe_2O_3 を有し、一つの Fe_2O_3 に対して $2.5\mu\text{B}$ の磁気モーメントをもつ。この物質のナノ粒子は、構造並進対称性を有するコアと呼ばれる部分と、構造並進対称性のないシェルと呼ばれる表面層から構成される。

本研究以前に、国内外問わず、磁性ナノ粒子に関する静水加圧実験の報告は存在せず、チャレンジングな研究課題であったが、空格子点が存在する結晶構造が特異な圧力効果を発現させるものと期待した。

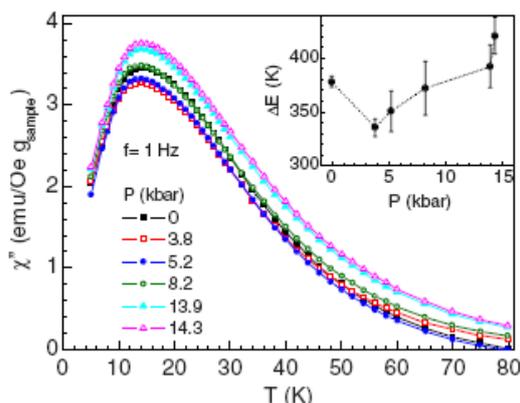


図 1. 静水圧力下におけるマグヘマイトナノ粒子 (初期粒径 5.1nm) の交流磁化率のエネルギー損失成分の温度依存性 (挿入図はスピンドアウンとスピニアップの状態間の活性化エネルギーの圧力依存性) [雑誌論文①]

図 1 に静水圧力下における粒径 5.1nm のマグヘマイトナノ粒子の交流磁化率のエネルギー損失成分の温度依存性を示す。加圧に伴

って、スピニアップとスピンドアウンの状態間の活性化エネルギー ΔE が初期加圧で一時的に減少するものの、更なる加圧によって上昇に転じるという圧力効果が観測された。 ΔE の値は、交流磁化率のエネルギー損失成分が極大を有する温度、所謂、磁気凍結温度 (ブロッキング温度) の周波数依存性を解析することで求められる。

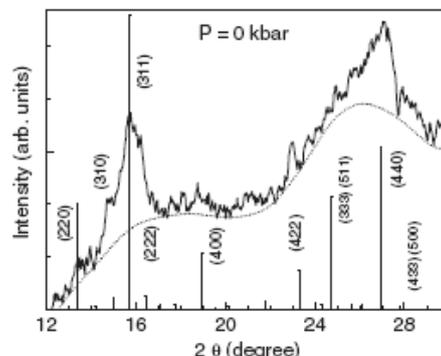


図 2. 大気圧下におけるマグヘマイトナノ粒子 (初期粒径 5.1nm) の粉末 X 線回折パターン。空間群 $P4_332$ に起因する回折線の計算結果も共に記す。点線は、装置固有のバックグラウンドの寄与である。[雑誌論文①]

図 2 に大気圧下における同ナノ粒子の粉末 X 線パターンを示す。空格子点の位置が特定されない場合の空間群 $P4_332$ を有する結晶構造で回折パターンを説明できた。特に、(310)面の回折ピークのブロード化を定量的に評価することで、構造並進対称性を有するコアのサイズを算出できた。この手法を静水加圧下にも適応した。図 3 に静水加圧下における回折パターンを示す。

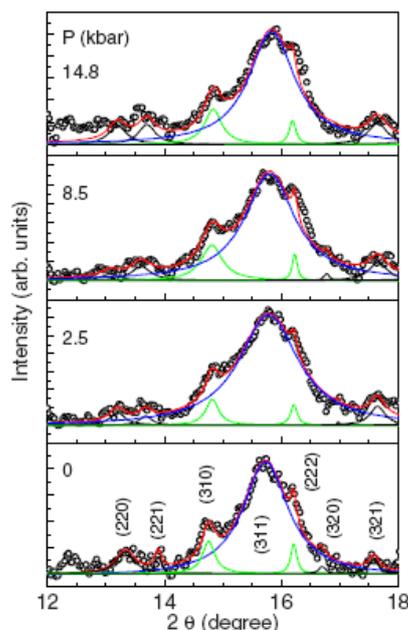


図 3. 静水加圧下におけるマグヘマイトナノ粒子 (初期粒径 5.1nm) の粉末 X 線回折パターン [雑誌論文①]

図3において、主要な回折ピークの回折角度の情報から単位胞に関する構造パラメータを算出し、回折ピークの半値幅の情報からコアのサイズを算出できた。それらの圧力依存性を図4に示す。 ΔE が極小になる圧力付近で、コアのサイズが極小を取ることが明らかになった。

次にTEMで見積もられた実験値(5.1nm)を、初期状態におけるナノ粒子のサイズとし、粒子サイズの変化率は、単位胞の体積変化率と同じであろうという推測に基づき、粒子サイズの圧力依存性を計算した。そして、図5のように ΔE を粒子体積 V とコア体積 V_{core} の両方に対してプロットしたところ、 ΔE が V_{core} に比例することが判明した。つまり、 ΔE の一時的な減少とその後の上昇は、コアの体積収縮と膨張（厳密にはコアを形成する分子数の減少と増加）で説明できることになる。

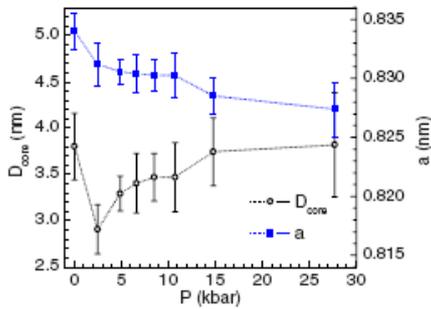


図4. マグヘマイトナノ粒子(初期粒径 5.1nm)におけるコアのサイズ(直径)と格子定数の圧力依存性[雑誌論文①]

ΔE は異方性エネルギー K と体積の積の形で記述される。3kbar付近で起こる圧力印加による安定構造の構築後、 ΔE は V_{core} と比例関係にある。つまり、図5の ΔE vs V_{core} の傾きが K にあたる。この K はコアの異方性エネルギー K_{core} であり、実際には、シェル層の異方性エネルギー K_{shell} も存在するが、 K_{shell} は図5の y 切片の値より求められる。実験的に異方性エネルギーをコアの寄与とシェルの寄与へ分離することは非常に難しい作業であり、その意味で本研究成果は新たな磁気異方性評価方法を提案できたと言える。

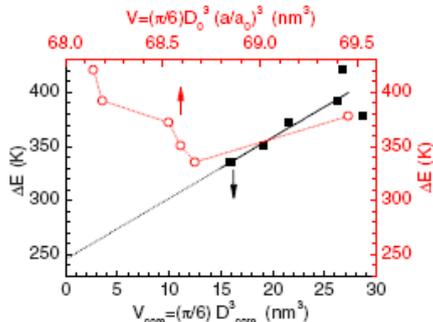


図5. 活性化エネルギーの粒子体積(V)依存性とコアサイズ(V_{core})依存性[雑誌論文①]

(2) 反強磁性型フェリハイドライトナノ粒子

天然の鉄水酸化物フェリハイドライト $FeOOH \cdot mH_2O$ は330Kに磁気秩序を有する反強磁性体である。このフェリハイドライトナノ粒子(粒径 4.7nm)の磁気特性を静水加圧下において調べた。磁化曲線において、飽和傾向を示すランジェバン関数タイプの自発磁化成分と磁場に線形的な振る舞いを示す常磁性的成分の圧力変化を図6に示す。この物質では、いくつかの実験・解析によって、自発磁化成分と常磁性的成分が粒子内に分散していると考えられている。ここでは、マグヘマイトのようなコアとシェルを構成する分子数変化で結果を説明するには無理がある。我々は、各成分に外的ストレスが加わったために各成分の磁気異方性が変化したことで、磁気モーメントの大きさが変化したと結論付けた。

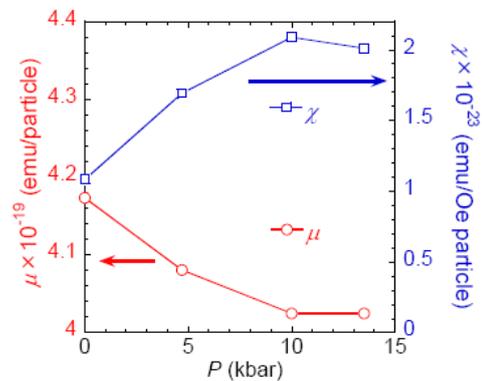


図6. フェリハイドライトナノ粒子(初期粒径 4.7nm)の自発磁化成分と常磁性的成分の圧力依存性[雑誌論文②]

(3) 強磁性型 FePt ナノ粒子

FePt ナノ粒子は、粒径の低下に伴い磁気秩序を有し規則的原子配置を有する fct 構造が不安定化し、不規則な原子配置を有する fcc 構造が安定になるという報告がある。さらに fct 構造が不安定になる粒径近傍では、保持場が低温で増大するという現象が見出されており、磁気記録メディア作成の候補物質として注目されている。我々は大気圧下において ESR を用いた磁気異方性評価を行った後、磁気測定と構造解析実験を通じて静水加圧効果を調べた。特筆すべき成果は、fcc が安定な粒径と不安定な粒径のでは、圧力効果が定性的に異なり、多様な物性変化が観測されたことである。具体的には、粒径 2.0nm ではブロッキング温度は加圧と共に増加するが、粒径 2.7nm ではブロッキング温度は加圧と共に減少した。実際、構造解析実験では、単位胞レベルでの収縮は非常に小さいレベルのものであることが判明し、圧力印加により磁気異方性の変化を考慮せざるを得ない。

このように磁性ナノ粒子の磁気特性を論じる上で重要な磁気異方性エネルギーは静水圧力に対し可変なパラメータとなりうることを、3つの異なる実験を通じて、実験的に明らかにした功績は大きい。特に、マグヘマイトナノ粒子で成功したような磁気測定と構造解析実験による結果同士を詳細に照らし合わせることで、コアとシェルの磁気異方性エネルギーの分離に成功し得たとは、過去に例のない優れた成果だと言える。

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3件)

① K. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millán, N. J. O. Silva, F. Palacio “Surface and Core magnetic anisotropy in maghemite nanoparticles determined by pressure experiments” *Applied Physics Letters* Vol. 94, p. 202503, 2009, 査読有
(Selected by June 1, 2009 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*)

② Y. Komorida, N. J. O. Silva, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, F. Palacio and V. S. Amaral, “Effects of Pressure on Magnetic Properties of Ferrihydrite Antiferromagnetic Nanoparticles” *J. Phys: Conference Series*, Vol. 150, p.042098, 2009, 査読有

③ Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millan and F. Palacio, “Pressure Effects on γ -Fe₂O₃ Nanoparticles” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310, Issue 2, pp.e800-e802, 2007, 査読有

[学会発表] (計6件)

① 小森田裕貴, 鶴田英樹, 美藤正樹, 高木精志, 出口博之, 岩本多加志, 北本仁孝
「FePt 磁性ナノ粒子の高圧力下磁気測定・構造解析」
日本物理学会第64回年次大会 (2009年3月28日、立教大学)

② 鶴田英樹, 小森田裕貴, 美藤正樹, 高木精志, 出口博之, 岩本多加志, 北本仁孝
「FePt 磁性ナノ粒子のESR測定による磁気異方性評価」
日本物理学会第64回年次大会 (2009年3月28日、立教大学)

③ 鶴田英樹, 小森田裕貴, 美藤正樹, 高木精志, 出口博之, 岩本多加志, 北本仁孝

「磁性ナノ粒子FePtの電子スピン共鳴」
第114回日本物理学会九州支部例会 (2008年12月6日、福岡教育大学)

④ 小森田裕貴, N. J. O. Silva, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, F. Palacio, V. S. Amaral
「反強磁性ナノ粒子Ferrihydriteの磁気特性における圧力効果」
第114回日本物理学会九州支部例会 (2008年12月6日、福岡教育大学)

⑤ 小森田裕貴, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, A. Millan, N. J. O. Silva, F. Palacio
「マグヘマイト磁性ナノ粒子の高圧力下構造解析」
第113回日本物理学会九州支部例会 (平成19年12月1日、大分大学)

⑥ 小森田裕貴, N. J. O. Silva, 美藤正樹, 出口博之, 高木精志, V.de Zea Bermudez, F. Palacio, V. S. Amaral, L. D. Carlos
「Ferrihydrite系磁性ナノ粒子の磁気特性における圧力効果」
日本物理学会 第62回年次大会 (平成19年9月22日、北海道大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ピストンシリンダー型の高圧力発生装置
発明者: 美藤正樹, 濱田正吉
権利者: 九州工業大学・(株) HMD
種類: 特願
番号: 2008-151191
出願年月日: 2008.6.10
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

美藤正樹 (MITO MASAKI)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 60315108