

ナノ磁性体における巨大負熱膨張のメカニズムの解明 Study of the mechanism for giant negative thermal expansion in magnetic nanoparticles

鄭 旭光, 萩原雅人, 藤原理賀
X.G. Zheng^a, Masato Hagihara^a, Masayoshi Fujihara^a

佐賀大学理工学部
^aSaga Univ.

最近我々によって発見された CuO 磁性ナノ粒子の巨大な負熱膨張のメカニズム及び類似物質を調べるためにナノ粒子を用いた粉末放射光 X 線回折を行った。二日間のビームタイムを用いて 2 種のナノ粒子のみ測定したが、CoCr₂O₄ ナノ粒子においてバルクと異なる熱膨張特性を観測した。後続研究で更に追及する予定である。

In order to clarify the mechanism for the giant negative thermal expansion we recently observed for CuO nanoparticles and to search for new possible candidate compounds we investigated the thermal expansion of CoCr₂O₄ nanoparticles by using synchrotron x-ray diffraction technique. Experiments on various nanoparticles were performed and striking difference has been found between bulk CoCr₂O₄ and its nanoparticles. Nevertheless, the precision of the data analysis is still poor and further improvements are needed in future experiments.

キーワード：負熱膨張、ナノ粒子、磁性体

背景と研究目的： 我々は最近特定の磁性ナノ粒子 CuO 等において磁気転移温度以下で巨大な負熱膨張を発見した「文献 1」。この特性は今まで報告の無かった新奇性質であり、応用のポテンシャルと共にメカニズムに強い関心を持たれている。

一方、この負熱膨張性質は磁性ナノ粒子 NiO においては発生していない。我々はバルク母体の性質を見比べて、負熱膨張性質を示す磁性ナノ粒子はそれらのバルク母体に強い磁気-格子相関があることを突き止めた。CuO の単結晶に関しては我々の一連の論文で報告したように強い磁気・格子・電荷の相関が見られた「文献 2-5」。以上の考察より負熱膨張性質は強い磁気・格子相関をもつ磁性ナノ粒子の普遍的性質、或いはそれらの中の特定な物質群の性質ではないかと考えるようになった。このメカニズムを究明するために、多くの物質の文献データを調査し、それらの中から磁気転移点近傍に格子異常を示した物質を候補に精選した。

これらの候補物質は金属、半導体と絶縁体を含んでおり、今回の提案実験で現在発見した巨大な負熱膨張のメカニズムを一気に解

明できると期待している。

実験： 粉末 X 線回折ビームライン BL02B2 において、ヘリウム冷凍機と液体窒素吹き付け装置を併用して、バルク試料では磁気転移点近傍に格子異常を示した SrRuO₃ のナノ粒子及び CoCr₂O₄ ナノ粒子の格子定数を室温-10K の各温度で測定した。ナノ粒子の試料は φ 0.5 mm のキャプラリーガラスに詰めて波長 λ = 0.500821 Å の X 線を照射した。測定温度は 300K-20K の範囲について行い、300-200K では窒素ガス吹き付け型低温装置を、それ以下では He 循環型クライオスタットを利用して冷却した。イメージングプレートに記録された回折線は一次元データに変換し、リートベルト法を用いて格子定数を中心に結晶構造パラメーターを精密化した。計算にはリートベルト解析ソフト RIETAN2000 を使用した。

結果、および、考察： 解析の結果、金属系の SrRuO₃ ナノ粒子は格子定数がバルクより約 1% 増大したこと以外、バルクと同様な熱膨張特性を示した。一方、絶縁系の CoCr₂O₄ ナノ粒子は約 50K 以下で負熱膨張とみられ

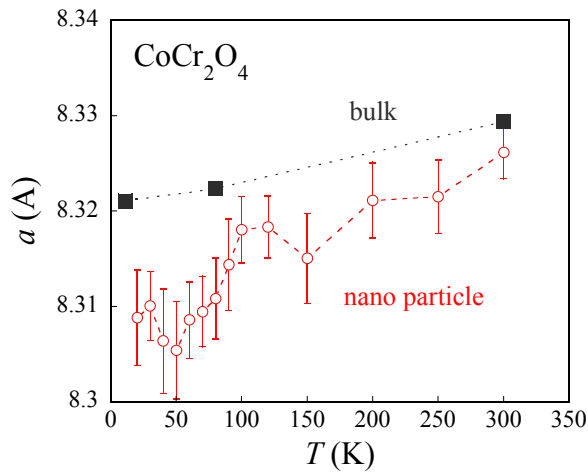


Fig. 1. The temperature dependence of the lattice constant in nanoparticle CoCr_2O_4 .

る傾向を示した「図1」。ナノ粒子の X 線回折強度は弱く、ピークの半値幅が広いこと、今回の配分ビームタイムでは十分な回折強度を得ておらず、精度のいいデータを出すには

継続測定が必要である。

今後の課題： 今回の解析精度を向上させるために、長時間測定が必要であるほか、低温が確実に達成できる冷凍機の開発が望ましい。これらの2項目の改善に期待している。

参考文献

- [1] X. G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, C.N. Xu: Nature Nanotechnology 3 (2008) 724-726.
- [2] Zheng et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 5170-5173.
- [3] Zheng et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 1054-1063.
- [4] Zheng et al., J. Appl. Phys. 92 (2002) 703-2708.
- [5] Yamada et al., Phys. Rev. B 69, 104104 (2004) 1-7.