

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

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

佐賀大学理工学部
Saga Univ.

2008A までの測定によって磁性ナノ粒子 CuO と MnF_2 において巨大な負熱膨張を発見した。また、2008B では一部の物質 Cr_2O_3 、 CoCr_2O_4 について測定でき、上記の負熱膨張は低温で磁気転移する磁気・格子強相関磁性体で起こることを確認した。今回は磁気転移温度の高い ($T_N > 800\text{K}$) BiFeO_3 について、同じような巨大負熱膨張が存在するかどうか調べたが、測定が行われた 20nm の粒子においては負熱膨張特性を観察できなかった。

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 BiFeO_3 nanoparticles (20 nm) by using synchrotron x-ray diffraction technique. The obtained diffraction spectra from high temperature to low temperature show normal positive thermal expansion property, implying no existence of negative thermal expansion at least in the 20 nm particles.

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。

2008B の実験では一部の物質 Cr_2O_3 、 CoCr_2O_4 について測定し、上記の負熱膨張は低温で磁気転移する磁気・格子強相関磁性体で起こることを確認した。今回は磁気転移温

度の高い ($T_N > 800\text{K}$) BiFeO_3 について、同じような巨大負熱膨張が存在するかどうか調べた。これが確認できれば、応用性が劇的に広がるためである。

実験： BiFeO_3 は合成方法が困難であり、今回の実験のために平均粒子径 20nm を合成でき、これらを測定に用いた。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及び高温吹き付け装置を併用して、低温から高温までの広い温度範囲にわたって測定した。ナノ粒子の試料は $\phi 0.5 \text{ mm}$ のキャプラリーガラスに詰めて波長 $\lambda = 0.500821 \text{ \AA}$ の X 線を照射した。測定温度は 700K-10K の範囲について行い、700-300K と 300-200K の温度範囲をそれぞれ高温型と低温型窒素ガス吹き付け装置を、それ以下では He 吹き付け装置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、格子定数等の精密解析ができる X 線回折データを得た。

結果、および、考察：実験の結果は図 1 に示す。各温度での回折パターンから測定が行われた 20nm の粒子においては負熱膨張特性

を観察できなかった。

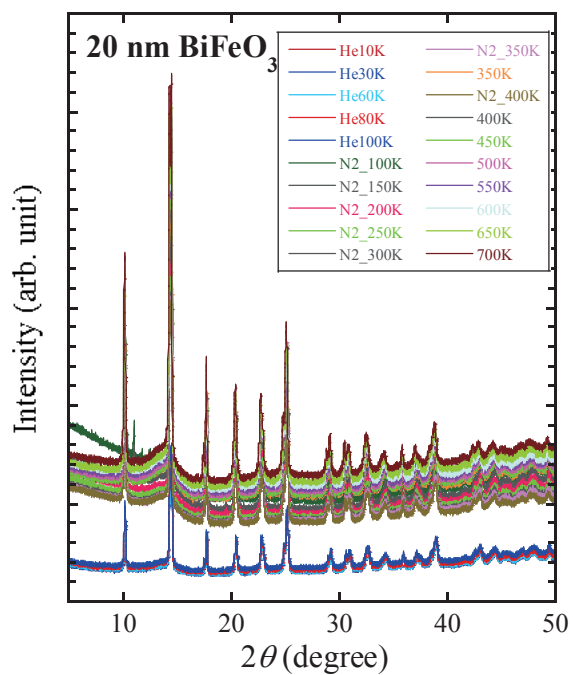


Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction spectra for 20 nm BiFeO₃.

今後の課題： BiFeO₃ ナノ粒子の合成方法が困難であり、多くの研究者によって研究されているが、10nm 以下のナノ粒子の成功例は見当たらない。今回我々は平均粒子径 20nm の試料を合成でき、これらを測定に用いたが、数ナノメートルの粒子では負の熱膨張が発生するか否かはまだ不明である。今後より小さいサイズのナノ粒子の合成法の開発は急務である。

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.