

# メソポーラスシリカ中に形成されたナノスケール磁性体の 構造物性の研究

福岡大学理学部物理科学科 田尻恭之  
九州工業大学大学院工学研究院基礎科学研究系 美藤正樹

Takayuki TAJIRI and Masaki MITO: Crystal Structure and Magnetic Property on Magnetic Nanoparticles Synthesized in Mesoporous Silica

We synthesized NiO nanoparticles with particle sizes ranging from about 2 to 22 nm in the pores of mesoporous silica and investigated their crystal structure and magnetic properties. The mesoporous silica was used as a template to equalize the particle size during the fabrication of NiO nanoparticles. The NiO nanoparticles in mesoporous silica exhibited the interesting size dependences of crystal structure and magnetic properties. The experimental results indicated that the magnetic properties of the NiO nanoparticles were strongly correlated with both the lattice strain and rhombohedral distortion of rock-salt structure. The magnetic properties for particle sizes above 8 nm exhibited significant decreases in both magnetic anisotropy energy and coercive field, which was attributed to the particle shape distortion.

## 1. はじめに

今日までにさまざまな手法によりサブミクロンからナノメートルサイズの微粒子が作製され、その構造や磁気・電気・光学特性などに関する研究が数多く報告されている。ナノメートルサイズの微粒子では、粒子の全体積に対する表面部分の割合が大きくなり、その表面状態が粒子の構造や物性に大きな影響を及ぼす。そこでは、表面効果や有限サイズ効果が顕著に現れ、バルク結晶とは異なる結晶構造や物性が出現する。ナノ粒子を対象とした研究を進めるうえで、実験試料作製上の困難や試料の微弱信号上の困難が伴うが、近年のナノ粒子の作製手法と物性測定技術の発展により、ナノ粒子を対象とした研究において多くの興味深い振る舞いが報告されている。これまでにさまざまなナノ粒子の研究が進められているが、多元素化合物や複雑な結晶構造をもつ物質のナノ粒子の研究は多くない。機能性材料物質の多くは多元素化合物や複雑な結晶構造であり、ナノ粒子の応用利用のためにこれらの物質のナノ粒子の研究を進める意義はおおいにある。ナノ粒子の詳細な研究を進める際、粒子サイズとその粒径分布の制御は必要不可欠である。本稿で紹介するメソ多孔体の細孔中でナノ粒子を合成する手法は、限られたナノメートルサイズの空間中で物質を合成するため、サイズ制御されたナノ粒子を作製することを可能とする。

メソ多孔体は、ゼオライトのミクロ多孔体と多孔質ガラスなどのマクロ多孔体の中間に位置する物質であり、

2 ~ 50 nm程度の均一な大きさの細孔をもち、細孔径分布が非常に狭いことが特徴である。メソ多孔体は界面活性剤の分子集合体と無機種が構成するメソ構造体を前駆体として合成される。界面活性剤の自己組織化を利用することにより細孔は規則的に配列し、その細孔はアモルファスの骨格によって仕切られる。その細孔構造は空間的に規則的なものが多く、二次元六方構造、六方構造、立方構造、層状構造などが挙げられる。また、使用する界面活性剤の種類やアルキル鎖長や温度などの合成条件を変化させることにより、メソ多孔体の細孔構造や細孔径を変化させることが可能である。さらに、骨格への他元素導入や表面修飾が可能であり、吸着体や触媒などへの応用などの研究がすすめられ多様な物質が合成されている。

筆者は、アモルファスシリカの骨格をもつメソ多孔体（メソポーラスシリカ）を鋳型としナノ粒子を合成する手法を用いて、これまでに希土類マンガ酸化物や銅酸化物高温超伝導体などのナノ粒子を合成し、それらの結晶構造と磁性を実験的に明らかにしてきた。使用しているメソ多孔体はシリカの骨格をもつため非磁性であり、磁性の研究を行うには適した物質である。本稿では、筆者がメソポーラスシリカ SBA-15 の細孔中で合成した粒子サイズ約 2 ~ 22 nm の NiO ナノ粒子の結晶構造と磁性<sup>1)</sup>の一端を紹介する。NiO はモット絶縁体と考えられたことがあるなど電子相関が強くまた結晶構造と電子状態の間に強い相関をもつ<sup>2), 3)</sup>。バルク結晶とナノ粒子の研究は今日まで長い間盛んに行われ続けているが、われわれ

れの知る限り, 約2~20 nmの粒子サイズのNiOナノ粒子の結晶構造と磁性の詳細な系統的な実験的研究は報告されていなかった. われわれは, ナノスケール特有の物性を探索する研究の1つとして, NiOにおけるナノスケールでの系統的な構造制御が及ぼす磁性の変化に関心をもった.

## 2. メソ多孔体とその細孔中でのナノ粒子の合成

本稿で紹介するNiOナノ粒子の合成に使用したメソ多孔体SBA-15は次のような特徴をもつ. SBA-15はアモルファスシリカの壁で隔たれた細孔径分布の小さな一次元細孔が二次元六方構造で規則正しく配列している(図1). 図1のTEM像中の明るい部分は一次元細孔であり, 暗い部分はシリカ壁である. この細孔構造はメソ多孔体の代表的物質の1つであるMCM-41<sup>4)</sup>と同様な細孔構造である. SBA-15は合成時に界面活性剤としてトリブロックコポリマー(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシド共重合体,  $(\text{PEO})_m(\text{PPO})_n(\text{PEO})_m$ )を使用し, そのアルキル鎖長や温度などの合成条件を変化させることで約5~30 nm程度の範囲で細孔径を制御することが可能であり, 細孔壁の厚さも合成条件により制御することができる.<sup>5)</sup>

メソ多孔体の細孔中で物質を合成するためには, その物質の構成原子を細孔中に導入し, その細孔中で反応させ合成しなければならない. 導入法として気相が用いられることもあるが, 筆者は化学量論比で合成した前駆体溶液中にメソ多孔体を浸漬することにより細孔中にその構成原子を導入している. 浸漬したメソ多孔体を回収後, 焼成することで細孔中にナノ粒子を合成する. 図2に例として一次元細孔をもつSBA-15細孔中に合成したナノ粒子の概略図を示す. 細孔中で合成されるナノ粒子のサイズはその細孔径で制御されるため, 異なる細孔径のメソ多孔体をナノ粒子合成の鋳型として用いることでナノ粒子のサイズを変更することができ, また, 粒子サイズ分布の小さなナノ粒子を合成することが可能となる. 細孔中に存在する各ナノ粒子は細孔壁で隔てられているため, ナノ粒子の凝集を防ぎ粒子間の電子移動や粒子間相互作用を無視することができる. また, メソ多孔体はSBA-15のような一次元細孔のみでなく前述のように多種多様な細孔構造と細孔径をもつため, メソ多孔体を鋳型として用いることによりナノ粒子の形状やサイズを制御することおよびナノ粒子を整列させることを可能にし, ナノメートルサイズの周期構造をもつナノ複合材料創製といった応用なども期待される. 本稿で紹介する一次元細孔中にナノ粒子を合成する場合, 合成条件を制御することによりナノ粒子の形状は球状のみでなく回転楕円体やロッド状に変化するために, 粒子形状を変化させたナノ粒子研究を行うことが可能になる. ま

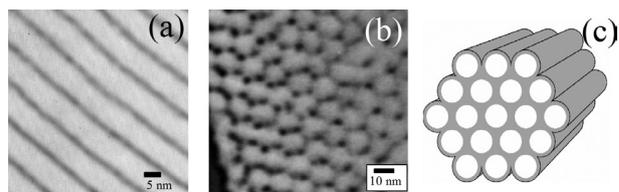


図1 SBA-15のTEM像(a, b)と細孔構造の模式図(c). (TEM images and schematics of SBA-15.) 六方晶系の[110]晶帯軸(a), [100]晶帯軸(b)方向の一次元細孔構造のTEM像.

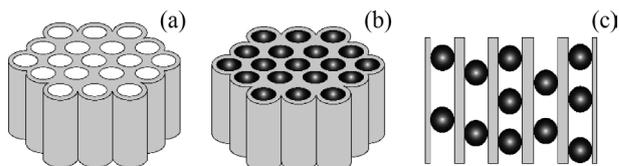


図2 SBA-15中で合成したナノ粒子の概略図.(Schematic images of nanoparticles synthesized in pores of SBA-15.) SBA-15(a)とナノ粒子を内包したSBA-15(b)とその断面図(c).

た, 一次元細孔中に存在するナノ粒子は細孔壁側面のみ接しており, ナノ粒子を内包したメソ多孔体に外部圧力を印加した場合, 内包するナノ粒子は細孔壁よりストレスを受けることになり, ナノ粒子に異方的ストレスを印加するといった特殊な実験を行うことも可能になる.<sup>6)</sup>

ナノ粒子の結晶構造解析は以下のような点から困難さを伴う. X線回折実験では, 回折X線強度は試料体積が微小であるため微弱であり, 結晶子の微小化に伴い回折ピークのプロード化が生じる. また, 隣接する回折ピークが重なり合うことがしばしばある. そのため, 詳細な解析に耐えうる実験結果の取得およびその解析はバルク結晶に比べ難易度が増す. 本稿で紹介するメソ多孔体中に合成したナノ粒子のX線結晶構造解析を行う際, 入射X線に高エネルギー・高輝度である放射光を用いることは上記要因と併せ以下の点から必要不可欠である. ナノ粒子はメソ多孔体の細孔中に存在するため, ナノ粒子からの回折X線はメソ多孔体により散乱・吸収され, 回折実験はメソ多孔体ごと透過法で行わなければならないため高エネルギー・高強度のX線を要する. また, ナノ粒子はメソ多孔体の細孔中に分散しており, 全ナノ粒子の正味の体積は実験試料の全体積より小さい. 以上のことより, メソ多孔体中のナノ粒子の結晶構造解析は, 長時間露光により積算時間を長くすることが必須であり, デバイシェラー法を用いた粉末X線回折実験を行う必要がある. 筆者は高エネルギー加速器研究機構やSPRING-8などの放射光施設にてナノ粒子の常圧および高圧力下での粉末X線回折実験を行い結晶構造解析を進めている.

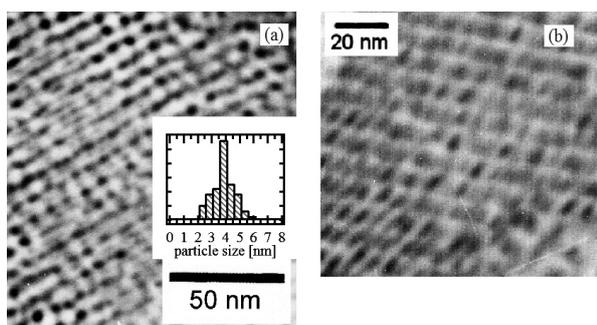


図3 SBA-15細孔中のNiOナノ粒子のTEM像。(TEM images of NiO nanoparticles synthesized in pores of SBA-15.) (a) 粒子サイズ $d = 3.7$  nm, (b)  $d = 12.2$  nm.

### 3. メソ多孔体中でのNiOナノ粒子の合成

酢酸ニッケル四水和物水溶液を前駆体溶液とし、XRDとTEMより細孔径が約7 nmと算出されたSBA-15の細孔中にNiOナノ粒子を合成した。これより後述の粒子サイズはX線構造解析より得られた値である。X線構造解析の結果は、約2 ~ 22 nmの粒子サイズをもつNiOナノ粒子の合成に成功したことを示唆した。図3はSBA-15細孔中に合成したNiOナノ粒子(粒子サイズ $d = 3.7$  nm (a)と $d = 12.2$  nm (b))のTEM像である。細孔中にナノ粒子の存在を示す暗いスポットが存在する。SBA-15の一次元細孔中のナノ粒子は前述のように凝集することなく細孔中に整列している。また、挿入図のようにナノ粒子の粒子サイズ分布は小さい。粒子サイズ $d = 3.7$  nmのナノ粒子の形状はほぼ球状であり、 $d = 12.2$  nmのナノ粒子は回転楕円体の形状をしている。後者は約7 nmの一次元細孔中に合成したことに起因しており、細孔径より大きな粒子サイズのナノ粒子( $d > 7$  nm)は回転楕円体もしくはロッド状の形状をしていると考えられる。

### 4. メソ多孔体細孔中のNiOナノ粒子の結晶構造

NiOバルク結晶はNaClと同じ岩塩型構造の結晶構造であり、反強磁性転移温度 $T_N = 523$  K以下で立方晶から菱面体晶に歪んだ岩塩型構造へと構造相転移する。この菱面体晶ひずみは[111]方向に収縮している。<sup>7)</sup>NiOナノ粒子の室温における結晶構造は立方晶、<sup>8)-10)</sup>菱面体晶<sup>11)</sup>の両方の主張が混在している。SBA-15の細孔中に合成したNiOナノ粒子の粉末X線回折実験は高エネルギー加速器研究機構、フォトンファクトリー内BL-8Bにて室温で行われた。実験試料をガラスキャピラリーに封入後、それをデバイセラーカメラにセットし、18 keVの入射X線を用い長時間露光を行った。図4にSBA-15の細孔中に合成した異なる粒子サイズをもつNiOナノ粒子の粉末X線回折パターンと菱面体晶に歪んだ岩塩型構造のシミュレーションパターンを示す。これらの結果は、メソ多孔体SBA-15およびガラスキャピラリーに起因する

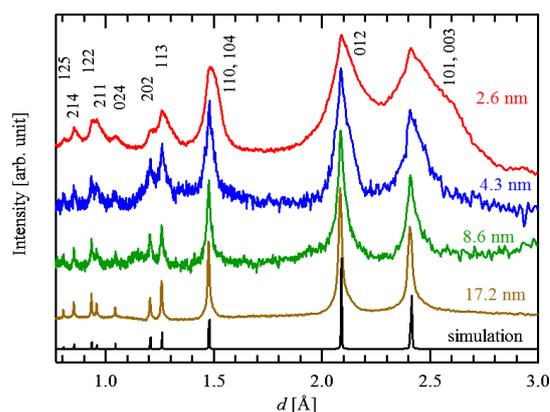


図4 SBA-15細孔中のNiOナノ粒子のXRDパターン。(Powder XRD patterns for NiO nanoparticles in SBA-15.)

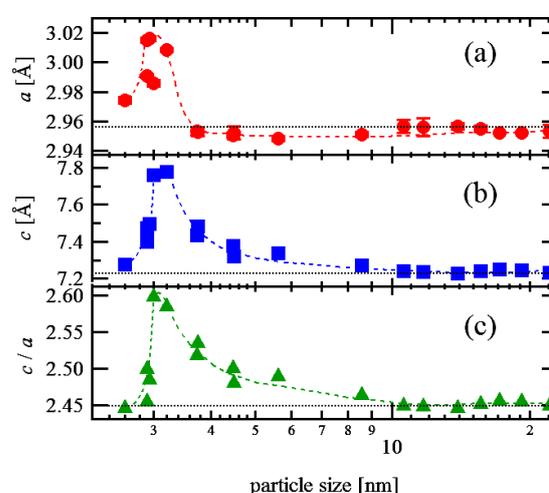


図5 NiOナノ粒子の格子定数 $a$  (a),  $c$  (b)と $c/a$  (c)のサイズ依存性。(Particle size dependences of lattice constants and lattice constant ratio.) (a), (b)中の水平点線はバルクの格子定数, (c)中の水平点線は立方晶に一致する値( $c/a = \sqrt{6}$ ).

バックグラウンド補正後の結果である。得られたX線回折パターンは、ブロードな回折ピークを示し、合成したすべてのNiOナノ粒子は菱面体晶に歪んだ岩塩型構造であること示唆している。ナノ粒子の粒子サイズは観測された全回折ピークを用いてScherrerの式より算出された。その結果は、TEM観察で得られた粒子サイズとよい一致を示す。

Rietveld解析を行いNiOナノ粒子の格子定数のサイズ依存性を得た(図5)。図5a~cはそれぞれ格子定数 $a$ ,  $c$ と菱面体晶ひずみの度合いを表す格子定数比 $c/a$ である。この $c/a$ の値が $\sqrt{6}$ の場合その結晶構造は立方晶に一致する。図5a, bの水平点線は室温でのバルク結晶の格子定数であり、図5cの水平点線は $\sqrt{6}$ を示している。格子定数は $a$ ,  $c$ ともに $d \approx 3$  nmで最大値をとり、粒子サイズの増大につれ単調減少し、 $d \approx 10$  nmでバルク結晶の値とほぼ一致する。 $d \approx 3$  nm以上で見られる格子定数の減

少傾向は3, 7, 12, 24 nmのNiOナノ粒子の研究結果<sup>10)</sup>と一致する。c/aのサイズ依存性もa, c同様に粒子サイズの増大に伴い $d \approx 3$  nmで最大となり単調減少し,  $d \approx 10$  nm以上ではその値はほぼ $\sqrt{6}$ である。 $c/a > \sqrt{6}$ は岩塩型構造が[111]方向に伸びていることを意味し, バルク結晶で見られる[111]方向の収縮( $c/a < \sqrt{6}$ )とは逆の振る舞いである。このように, NiOナノ粒子の結晶構造は, 粒子サイズが10 nm以下でサイズの減少に伴い菱面体晶ひずみが顕著になり, そのひずみ量は増加する。しかし,  $d \approx 3$  nm以下ではそのひずみは減少している。

ナノ粒子において, 上記のような結晶構造(単位胞)のひずみとは別に格子ひずみが誘起されることがあり, その格子ひずみはナノ粒子の物性と相関することがある。筆者はSBA-15の細孔中に約7~15 nmの粒子サイズをもつDyMnO<sub>3</sub>ナノ粒子の合成に成功し, そのナノ粒子の斜方晶ひずみと格子ひずみの間に相関があり, それらは物性に大きな影響を及ぼしていることを明らかにしている。<sup>12)</sup> 格子ひずみを評価する方法として, Williamson-Hallプロットを用いる手法がある。観測される回折ピークは結晶子の大きさと格子ひずみにより広がるが, それらを分離する方法として, 図6の挿入図に示すようなWilliamson-Hallプロットがある。直線の傾きが格子ひずみを切片の逆数が結晶子サイズを与える。SBA-15細孔中に合成したNiOナノ粒子の格子ひずみの評価をWilliamson-Hallプロットを用いて行った。得られたNiOナノ粒子の格子ひずみのサイズ依存性を図6に示す。格子定数a, cやc/aと同様に格子ひずみも約3 nmで最大値を示し, 粒子サイズの増大に伴い格子ひずみは減少し, 約5 nm以上ではほぼ一定の値となる。得られた値は12.8~60.3 nmのNiOナノ粒子の研究結果<sup>9), 13)</sup>と同等である。これらの結果は, NiOナノ粒子は格子定数, 菱面体晶ひずみと格子ひずみの間に相関をもち, また, NiOナノ粒子の格子ひずみは粒子サイズの変化に敏感であり, それは粒子サイズの減少に伴い顕著になることを示唆している。

## 5. メソ多孔体細孔中のNiOナノ粒子の磁性

強磁性体結晶中で自発磁化を揃えようとした場合, 表面に発生する磁極に起因する静磁エネルギーが大きくなるため, 分割し複数の磁区(磁区境界の磁壁)を形成しようとする。磁区が小さくなるにつれ静磁エネルギーは減少し, 磁壁成形によるエネルギーと拮抗し, 結果的に系全体のエネルギーを低下させるように磁区の大きさが決まる。磁性体ナノ粒子では粒子サイズに依存した次のような特有な現象が現れる。粒子サイズが減少すると臨界径以下で単一磁区構造(結晶中で自発磁化がすべて揃った状態)となる。各粒子中の磁化が1つの大きな磁気モーメントとしてみなすことができ, 熱エネルギーが

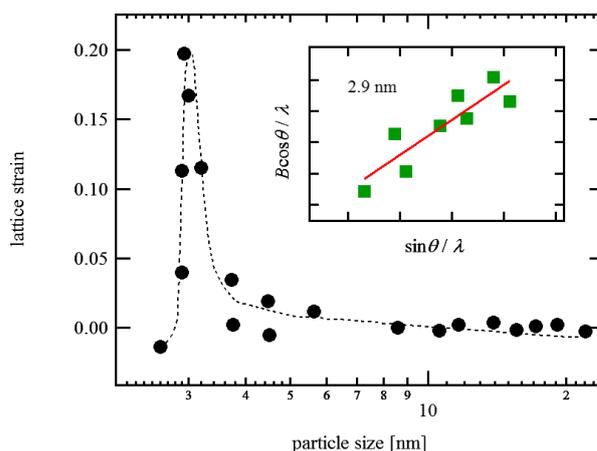


図6 NiOナノ粒子の格子ひずみのサイズ依存性。(Particle size dependence of lattice strain for NiO nanoparticles in pores of SBA-15.) 挿入図は $d = 2.9$  nmのナノ粒子のWilliamson-Hallプロット。

磁気異方性エネルギーより十分大きくなると粒子中で1つに揃った磁気モーメントが熱的に揺らぐ。これを超常磁性といい, その磁化過程はLangevin関数によって記述することができ, 実験結果を理論曲線でフィッティングすることにより, 粒子サイズや粒子当たりの磁気モーメントを評価することが可能である。NiOのような反強磁性体の場合, 粒子内部では反強磁性秩序のため各モーメントは相殺され, 反強磁性秩序で相殺されない表面に出現した副格子磁化が超常磁性モーメントを担うことになる(図7挿入図参照)。通常の磁気サイズ効果として, この超常磁性の出現や磁気転移温度の低下などが挙げられる。また, NiOの場合, 約6 nm以下で粒子サイズの減少に伴い副格子構造が通常反強磁性体の2副格子から変化し最終的に8副格子構造が安定になるという理論計算結果があり,<sup>14), 15)</sup> 実際, 磁気モーメントの大きさは副格子構造の変化を反映する。

SBA-15細孔中に合成した約2~22 nmの粒子サイズをもつNiOナノ粒子の磁性は, 磁化過程の結果よりコア/シェル(コア: 反強磁性, シェル: 強磁性)モデル(図7挿入図)で説明することが可能である。これは報告されている研究結果<sup>8), 14)</sup>と同様である。合成したNiOナノ粒子の磁化過程は粒子表面の相殺されないスピンによる超常磁性に起因する成分(シェルモーメント)と粒子内部の反強磁性成分(コアモーメント)の和(Langevin関数と磁場に比例する成分の和)で再現することが可能であり, 実験結果へのフィッティングによりシェルモーメントのサイズ依存性が得られた(図7)。シェルモーメントは粒子サイズが3.3 nmと8.6 nmの間に最大値をもち, 約12 nm以上ではほぼ一定となる。粒子サイズの増大に伴いナノ粒子の表面積は増大するためシェルモーメントは大きくなると推測されるが, しかし, 合成したNiOナノ粒子は逆に粒子サイズが8 nm以上で減少し, 一定と

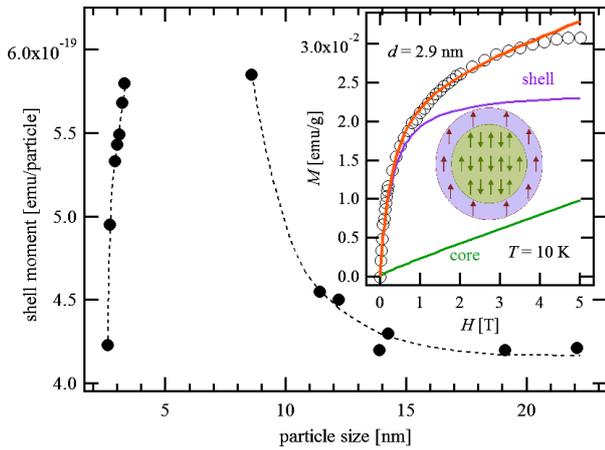


図7 NiO ナノ粒子のシェルモーメントのサイズ依存性。(Particle size dependence of shell moment for NiO nanoparticles in SBA-15.) 挿入図は2.9 nmのナノ粒子の磁化過程のフィッティング結果と得られたコアおよびシェルモーメント、およびコア/シェルモデルの粒子中のスピン配列の概略図。

なる振る舞いを示した。  $d = 10$  nm 以下での粒子サイズ減少に伴うシェルモーメントの増大は、前述のサイズ減少による副格子構造の変化に伴う磁気モーメントの増大<sup>14), 15)</sup>に起因していると考えられる。また、合成した  $d = 7$  nm 以上のナノ粒子は粒子形状が歪んでおり(球状から回転楕円体状に形状が歪んでいる)、この形状の変化がシェルモーメントの減少の原因になっていると推察される。このように、SBA-15 細孔中のNiO ナノ粒子は粒子サイズおよび粒子形状に起因した特異なサイズ依存性を示す興味深い物質であると言える。

次に、合成したNiO ナノ粒子の磁気異方性エネルギーのサイズ依存性を議論する。一般に、磁気異方性エネルギーは磁気異方性定数と体積の積で記述できる。すなわち、磁気異方性定数が一定であれば、粒子サイズの増大に伴い磁気異方性エネルギーは増加する。合成したNiO ナノ粒子の磁気異方性エネルギーを交流磁化率の測定結果より Arrhenius プロットを用いて算出した。その結果を図8aに示す。合成したNiO ナノ粒子の磁気異方性エネルギーのサイズ依存性は図7のシェルモーメントと同様に、約3 nmから10 nmの間に最大値を示し、10 nm以上ではほぼ一定となる。すでに先行研究で報告されている20 nm以下の球状のNiO ナノ粒子の異方性エネルギーは、上述のように粒子サイズに比例して増加する傾向を示す<sup>9), 16)</sup> SBA-15の細孔中で合成した  $d < 4$  nmのナノ粒子は球状であるためサイズに比例して異方性エネルギーが減少し、先行報告されている結果に繋がる。しかし、  $d > 10$  nmの粒子形状が歪んだナノ粒子はこの傾向から外れ、ほぼ一定の値である。粒子サイズが10 nm以上のSBA-15細孔中のNiO ナノ粒子の磁気異方性エネルギーは、同サイズの球状のNiO ナノ粒子より小さく1/10程度

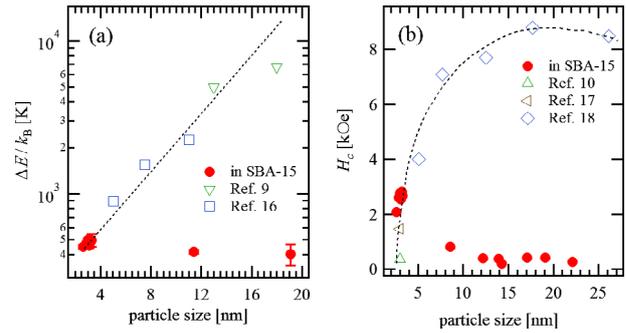


図8 NiO ナノ粒子の磁気異方性エネルギー (a) と保磁場 (b) のサイズ依存性。(Particle size dependences of magnetic anisotropy energy and coercive field for NiO nanoparticles in SBA-15.) 図中の●は本研究結果であり、白抜きシンボルは球状ナノ粒子における研究結果<sup>9), 10), 16)-18)</sup>

の大きさである。この差異は磁気異方性定数が粒子サイズと粒子形状に依存していることを示唆している。

保磁場やブロッキング温度はこの磁気異方性定数の関数として記述される。SBA-15の細孔中に合成したNiO ナノ粒子はブロッキング温度以下の磁化過程においてヒステリシスループを示す。このヒステリシスループの保磁場  $H_c$  は温度低下に伴い単調増加する。5 Kでの保磁場のサイズ依存性を図8bに本研究結果と併せて報告されているほぼ球状のナノ粒子の研究結果<sup>10), 17), 18)</sup>も示す。SBA-15中に合成したナノ粒子は、粒子サイズの増加につれて  $H_c$  が増大するが、約8 nm以上で急激に減少しほぼ一定となる。8 nm以上において報告されている球状ナノ粒子の結果と顕著な違いがみられるが、これはSBA-15細孔中の8 nm以上のナノ粒子の形状が球状から回転楕円体へと歪んでいるためと考えられる。通常、保磁場はサイズと異方性エネルギーの増大とともに増加する。しかし、本研究で合成した10 nm以上のナノ粒子は粒子サイズの増加にもかかわらず保磁場は増加しない。よって、この結果はSBA-15細孔中に合成したNiO ナノ粒子は粒子サイズとともに磁気異方性エネルギーが変化していることを示唆しており、実際に、この保磁場と前述の磁気異方性エネルギーのサイズ依存性は同様である。保磁場同様に合成したNiO ナノ粒子のブロッキング温度のサイズ依存性も磁気異方性エネルギーのサイズ依存性と矛盾しない。

以上のように、SBA-15細孔中に合成した約2 ~ 22 nmの粒子サイズのNiO ナノ粒子の結晶構造と磁性の詳細な系統的な実験的研究結果によって、NiO ナノ粒子は結晶構造と粒子形状と磁性の間に相関があることがわかった。本研究結果は、8 nm以下の粒子サイズ変化による結晶構造と磁性の変化、8 nm以上の粒子形状のひずみと磁性の変化という2つの要因が絡んでいる。結晶構造は

特に5 nm以下で興味深いサイズ依存性を示している。2 ~ 4 nmの狭いサイズ範囲内で粒子サイズに対して単調ではない急峻な変化を示し、格子定数、結晶構造のひずみ(菱面体晶ひずみ)と格子ひずみの間に相関がある。また、ナノ粒子で現れたその菱面体晶ひずみ([111]方向の膨張)はバルク結晶([111]方向の収縮)とは逆の振る舞いである。8 nm以下では、岩塩型構造の異方的なひずみと格子ひずみがナノ粒子中の磁気秩序に強く影響を及ぼし磁気相互作用や磁気異方性定数を変化させたと考えられる。一方、8 nm以上では、粒子形状のひずみにより磁気異方性定数の変化が誘起され、保磁場や異方性エネルギーなどが球状ナノ粒子の値から大幅に減少したと考えられる。このような特徴的な振る舞いは、NiOがモット絶縁体と考えられた過去があるなど電子相関が強く結晶構造と磁性の間に強い相関をもつ物質であることに起因する。ナノメートルサイズで発現する電子状態と結晶構造の変化が互いに絡み合い、理論研究で示唆されたサイズ減少に伴う磁気副格子構造の変化や本研究で明らかにした結晶構造や磁性の変化といった特有な振る舞いが生じると考えられる。

## 6. おわりに

メソポーラスシリカの細孔中でのナノ粒子の合成方法ならびにNiOナノ粒子の結晶構造と磁性のサイズ効果について紹介した。ナノ粒子作製にはいろいろな手法が用いられるが、本研究で用いているメソ多孔体の細孔中で合成する手法は、鑄型となるメソ多孔体を変えることによりナノ粒子のサイズや形状を変化させることが可能であるという特長がある。過去にNiOにおいてサイズ依存性の研究はあったが、形状を操作項目にした研究はわれわれの研究が初めてである。メソ多孔体の細孔中にナノ粒子が存在するために結晶構造解析や物性測定 of 難易度が増すが、細孔中に存在するナノ粒子は粒子が凝集することがなく、独立系としてのナノ粒子の物性を明らかにすることができるというメリットがある。また、メソ多孔体の細孔という限られたナノメートルサイズの空間で物質を合成するため粒子サイズを制御することが可能になり、詳細なサイズ依存性の調査をすることができる。ナノ粒子の物性を詳細に解明するためには粒子サイズの制御が必要不可欠であり、また、結晶構造を明らかにし物性との相関を調べるのが重要である。筆者は非磁性であるメソポーラスシリカを鑄型としナノ粒子の合成を行ってきたが、今日までに報告例がほとんどない銅酸化物高温超伝導体やマルチフェロイック物質などの数ナノメートルサイズのナノ粒子の合成に成功し、特異な結晶構造と磁性のサイズ効果を明らかにしている。今後、ナノ粒子の応用利用がより多くなると推測されることから、ナノ粒子を対象とした研究は合成や測定技術

の発展も相まってより活発に行われ、詳細な結晶構造と物性の研究が報告されていくと期待される。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究は愛媛大学の小西健介准教授、九州工業大学の出口博之教授、福岡大学の香野 淳教授との共同研究である。X線構造解析は高エネルギー加速器研究機構、フロンファクトリーのBL-8B(課題番号:2011G511, 2013G523)で実施した。本研究は科研費基盤研究(C)課題番号23550158の助成を受けた。

## 文 献

- 1) T. Tajiri, *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **119**, 1194 (2015).
- 2) K. Terakura, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- 3) C. Rödl, *et al.*: *Phys. Rev. B* **79**, 235114 (2009).
- 4) J. S. Beck, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).
- 5) D. Zhao, *et al.*: *Science* **279**, 548 (1998).
- 6) T. Tajiri, *et al.*: *J. Appl. Phys.* **110**, 044307 (2011).
- 7) M. Hutchings, *et al.*: *Phys. Rev. B* **6**, 3447 (1972).
- 8) S. Thota, *et al.*: *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1951 (2007).
- 9) M. P. Proenca, *et al.*: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9561 (2011).
- 10) M. Ghosh, *et al.*: *J. Mater. Chem.* **16**, 106 (2006).
- 11) M. Feyngenson, *et al.*: *Phys. Rev. B* **81**, 014420 (2010).
- 12) T. Tajiri, *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.* **345**, 288 (2013).
- 13) A. O. G. Maia, *et al.*: *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3729 (2006).
- 14) R. H. Kodama, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
- 15) R. H. Kodama, *et al.*: *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
- 16) N. M. Carneiro, *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **114**, 18773 (2010).
- 17) E. Winkler, *et al.*: *Phys. Rev. B* **72**, 132409 (2005).
- 18) S. A. Makhlof, *et al.*: *Solid State Commun.* **145**, 1 (2008).

## プロフィール



田尻恭之 Takayuki TAJIRI  
 福岡大学理学部物理科学科  
 Department of Applied Physics, Faculty of Science,  
 Fukuoka University  
 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1  
 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan  
 e-mail: tajiri@fukuoka-u.ac.jp  
 最終学歴: 博士(工学)  
 専門分野: ナノ構造物性  
 現在の研究テーマ: ナノ粒子の結晶構造と物性の解明



美藤正樹 Masaki MITO  
 九州工業大学大学院工学研究院基礎科学研究系  
 Department of Basic Science, Graduate School of  
 Engineering, Kyushu Institute of Technology  
 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1  
 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka  
 804-8550, Japan  
 e-mail: mitoh@mns.kyutech.ac.jp  
 最終学歴: 博士(工学)  
 専門分野: 固体物性  
 現在の研究テーマ: 高圧力下における精密磁気測定