

メソ多孔体 MCM-41 に内包された  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶の構造と磁気的特性

大学院理学研究科

吉良弘 (kira@iyo.phys.tohoku.ac.jp)

村上洋一

岩佐和晃

松村武

中尾裕則

## 1. はじめに

遷移金属酸化物に代表されるような強相関電子系物質では、電荷・スピン・軌道といった電子の内部自由度が複雑に絡み合うことにより超伝導や巨大磁気抵抗、マルチフェロイクスといった多彩な物性が観測されてきた。近年、薄膜試料についても多くの研究がなされ、バルクとは異なる物性が報告されている[1]。物質の表面においては、結晶の持つ並進・回転対称性の破れから表面に特有な構造や電子状態が出現するが、薄膜試料では表面の割合が大きいためこの効果が顕著に現れマクロな物性に大きな影響を与えたと考えられる。薄膜試料は結晶の対称性を二次元平面内へと制限したものであるが、三次元方向すべてに制限を加えたナノ結晶においてはバルクや薄膜とは異なる電子状態の出現が期待できる。このような観点から、強相関電子系物質ナノ結晶の物性は非常に興味深い。本研究ではこれまで代表的な強相関電子系物質である  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  に注目し、ナノ結晶を合成し評価を行ってきた。

## 2. 実験

## 2.1 試料合成

本研究では、メソポーラスシリカ内部の直径 3nm の細孔を用いて  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶の合成を行った。図 1 に MCM-41 の模式図と電子顕微鏡写真を示す。MCM-41 はエクソンモービル社により 1992 年に合成された物質で[2]、これまで多くの研究でナノサイズの触媒等を作るのに用いられてきた実績がある。この MCM-41 の細孔に、材料物質である硝酸マンガンを硝酸ランタンを 1:1 のモル比で溶かした水溶液を含浸法で導入、1023K で 20 時間、空气中でアニールし  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶を合成した。図 1 に  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶を内包した MCM-41 の電子顕微鏡写真を示す。一部では  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶によって MCM-41 の壁が破壊されているものの、MCM-41 内部で結晶化している様子が確認できる。この試料につい

て EDX 及び ICP-AES により組成分析を試みたところ  $\text{La/Mn}=0.9$  とやや La が欠損していることが明らかになった。以下、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶を内包した MCM-41 を LMO/MCM-41 ( $R_v=x\%$ ) と記述する。ここで  $x$  は MCM-41 の細孔体積に対する  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶の充填率を示す。

## 2.2 X 線粉末回折測定

粉末 X 線回折測定は本学のマックスサイエンス製 M03XHF<sup>22</sup>(Cu-K $\alpha$ 線)を用いて行った。図 2 に LMO/MCM-41 ( $R_v=50\%$ ) の X 線粉末回折パターンを示す。非常によく結晶化していることが確認できた。バルクの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  では過剰酸素の量  $\delta$  が 0.10 より小さいときは Orthorhombic 構造で、それ以上では Rhombohedral 構造になることが知られている[3]。LMO/MCM-41 の各ブラッグピークはバルクの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $\delta>0.10$ ) と同様の Rhombohedral 構造を仮定すると説明可能であった。このことから  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶は過剰酸素を含むと考えられる。また、各ブラッグピークの広がりから Williamson-Hall プロットを用いナノ結晶の大きさを求めたところ約 20nm であった。見積もられた  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶のサイズは MCM-41 の細孔の直径より大きい、これはナノ結晶が細孔に沿って成長していることを示唆する。また、電顕写真からわかるように部分的には MCM-41 の壁を破壊して成長しているものと考えられる。

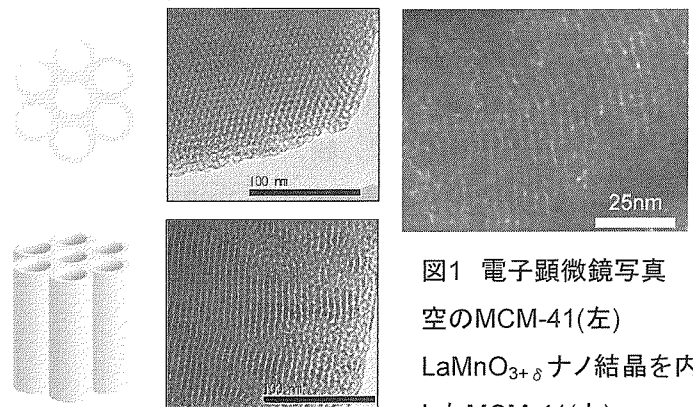


図1 電子顕微鏡写真空のMCM-41(左)  
 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶を内包したMCM-41(上)

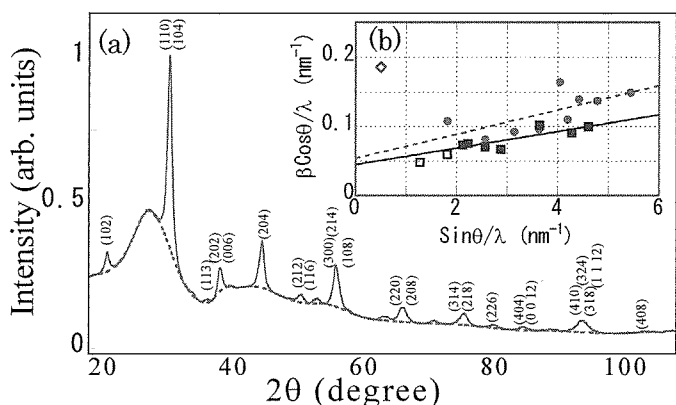


図2 (a)LMO/MCM-41(Rv=50%)のX線粉末回折パターンと (b)Williamson-Hallプロット

(a)の赤点線はMCM-41に由来するバックグラウンドを示す (b)の●及び点線はX線粉末回折測定、■及び直線は中性子粉末回折測定の結果を示す。また□、◇はそれぞれ強磁性相、反強磁性相の磁気反射を示す。

### 2.3 磁化測定

磁化測定は本学のカンタムデザイン製 MPMS XL を用いて行った。図 3(a)にアニール条件の異なる LMO/MCM-41(Rv=25%)の磁化の温度依存性(外部磁場 0.1T)を示す。(F)バルクの  $\text{LaMnO}_3$  の磁気転移点は  $T_M \sim 141\text{K}$  であったが、(A)合成した直後の LMO/MCM-41 (Rv=25%)は  $T_c \sim 260\text{K}$  でバルクの約 2 倍の高い温度で強磁性的振舞いを示した。2K で観測された磁化の大きさは  $0.3 \mu_B/\text{Mn}$  で、これは  $\text{Mn}^{3+}$  の飽和磁化  $4 \mu_B$  の 7% に相当する。

X 線粉末回折測定の結果から過剰酸素の存在が考えられた。そこで、次に我々は過剰酸素の影響を調べる目的で LMO/MCM-41 の酸化/還元を試みた。(B)Ar 雰囲気中 1003K で 30 時間アニールし還元したところ、 $T_c$  は 180K まで低下することが確認された。還元した試料を空气中 1023K で (C)0.5、(D)2、(E)20 時間アニールしたところ、アニール時間に応じて  $T_c$  は連続的に 280K まで上昇した。この再度酸化した試料を還元したところ  $T_c$  が再び 180K まで低下した。このことから  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶の  $T_c$  は酸化の度合いによって制御可能であることがわかった。

このような酸化/還元過程における変化は、バルクの  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [4]、 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  [5] でも起こることが知られている。バルクの  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  では La サイトの Sr 置換や過剰酸素によるホールドーピングで結晶構造が Orthorhombic 構造から Rhombohedral 構造に変化し、二重交換相互作用により強磁性が発生する。

このとき、 $T_c$  はホールドーピング量に応じて大きく変化する。よって、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶の高い  $T_c$  は過剰酸素によるホールドーピングが原因と考えられる。一方で、バルクの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  では還元反応は 1500K 以上の非常に高温でないと進まないことが知られているが[3]、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶では 1023K と非常に低い温度で還元された。このことから、過剰酸素は  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ナノ結晶のごく表面付近に存在すると考えられる。

図 3(b)に LMO/MCM-41 (Rv=50%)の MPMS XL を用いた 5K、7T までの磁化過程とパルスマグネットを用いた 4.2K、29T までの磁化過程の測定結果を示す。磁化曲線は明確なヒステリシスを示し保持力は 39mT であった。磁化曲線は 29T までの測定では飽和しておらず、反強磁性成分の存在を示唆する。磁化曲線から強磁性成分、反強磁性成分、常磁性成分(あるいはスピングラス成分)の割合を見積もったところそれぞれ 10%、75%、15%であった。

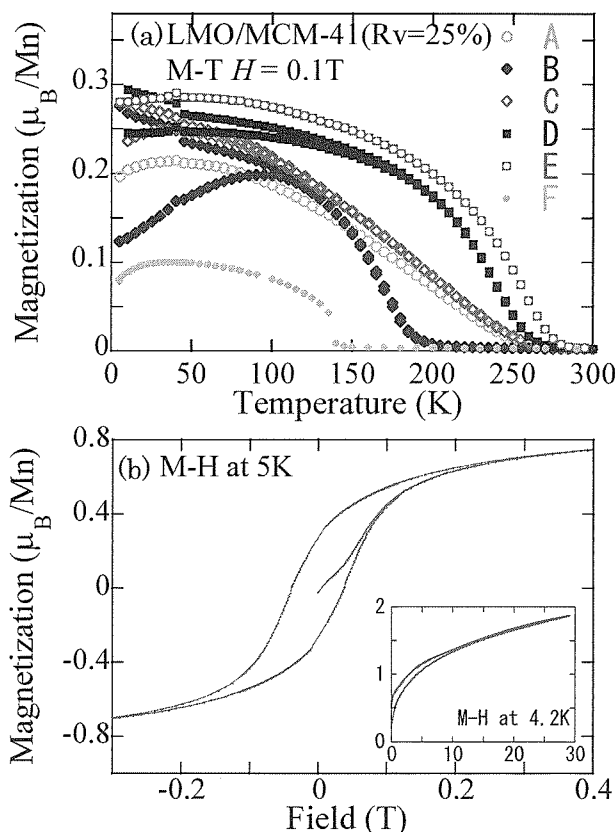


図3 (a)LMO/MCM-41(Rv=25%)の磁化の温度依存性と (b) LMO/MCM-41(Rv=25%)の磁化曲線

(a)のAは合成直後、Bは還元試料(Ar中1003Kで30時間アニール)、C、D、Eはそれぞれ還元試料を空气中1023Kで(C)0.5、(D)2、(E)20時間加熱し酸化した試料、Fは  $\text{LaMnO}_3$  バルクの結果を示す。

## 2.4 中性子粉末回折測定

LaMnO<sub>3+δ</sub> ナノ結晶の磁性についてより詳しく調べる目的で、粉末中性子回折測定を試みた。粉末中性子回折測定は東北大金研の中性子粉末回折装置 HERMES を用いて行った。図 4(a) に LMO/MCM-41 (Rv=50%) の 13K、123K、300K における測定結果を示す。すべての測定温度で Rhombohedral 構造であることが確認できた。また、123K の結果では 強磁性を示す磁気反射が (0, 1, 2)、(1, 1, 0) に観測された。一方、13K の結果では 強磁性による磁気散乱の他に 反強磁性による磁気反射が (1/2, 0, 0) に観測された。バルクの Rhombohedral 構造の LaMnO<sub>3+δ</sub> ではこれまで 反強磁性相は確認されていない。従って、Rhombohedral 構造の 反強磁性相の存在は ナノ結晶特有のものと考えられる。

上の結果は 強磁性相と 反強磁性相の磁気転移温度が異なることを示している。各磁性相の磁気転移温度についてより詳細に調べる目的で、(1, 1, 0) 反射と (1/2, 0, 0) 反射の温度変化を 東北大理学部の 3 軸型中性子分光器 TOPAN で測定した。その結果を図 4(b)、(c) に、各ピークの積分強度の温度変化を図 4(d) に示す。強磁性相、反強磁性相の磁気転移温度はそれぞれ  $T_C \sim 260\text{K}$ 、 $T_N \sim 90\text{K}$  と見積もられた。強磁性相、反強磁性相の存在は磁化曲線の測定結果と矛盾しない。

ここで、我々は 強磁性相と 反強磁性相の磁気的な相関長を見積もることとした。核反射ピークの線幅について Williamson-Hall プロットを行ったところ、LMO ナノ結晶のサイズは約 20nm と見積もられた(図 2)。これは X 線粉末回折測定の結果と一致する。強磁性を示す (0, 1, 2)、(1, 1, 0) 磁気反射の線幅は核反射のピークの線幅と一致していた。このことから、強磁性相の磁気的な相関長は結晶サイズに一致することが明らかとなった。一方、反強磁性を示す (1/2, 0, 0) 磁気反射は明らかに幅が広く、磁気的な相関長は約 5nm であることがわかった。

## 2.4 中性子小角散乱測定

次に、LaMnO<sub>3+δ</sub> ナノ結晶内部の磁気的な微細構造を明らかにする目的で、中性子小角散乱測定を原子力機構の SANS-JII で行った。測定は 1T の外部磁場中で、300K と 9K で行った。磁気的な寄与のみを見るために磁気オーダー状態の 9K の結果から常磁性状態の 300K の結果を引いたも

のを図 5 に示す。内部構造が均一なナノ結晶の場合、小角散乱スペクトルの強度  $I(q)$  はナノ結晶の直径に対応する  $q$  で、ナノ結晶間の寄与による部分と表面の寄与による部分の 2 つに分割できる。一方コア-シェル型の構造をもつナノ結晶の場合、ナノ結晶の直径とシェルの厚さに対応する  $q$  で、ナノ結晶間の寄与による部分、コア-シェル構造を反映する部分、表面の寄与による部分の 3 つに分割できる。表面の寄与による部分では  $I(q)$  は  $q^4$  に比例することが知られている(Porod 則)[6]。

LaMnO<sub>3+δ</sub> ナノ結晶の測定結果では  $q=0.1\text{nm}^{-1}$  に特徴的な傾きの変化が見られたが、これはナノ結晶の大きさに対応している。 $q < 0.1\text{nm}^{-1}$  の領域では  $I(q)$  は  $q^2$  で変化していたが、これはナノ結晶間の相互作用を示す。一方、 $0.1\text{nm}^{-1} < q < 1\text{nm}^{-1}$  の領域では  $I(q)$  の傾きは  $q^{3.5}$  であり Porod 則に従う領域は確認されなかった。このことから、 $q > 0.1\text{nm}^{-1}$  の傾きが一定の領域はナノ結晶内で磁

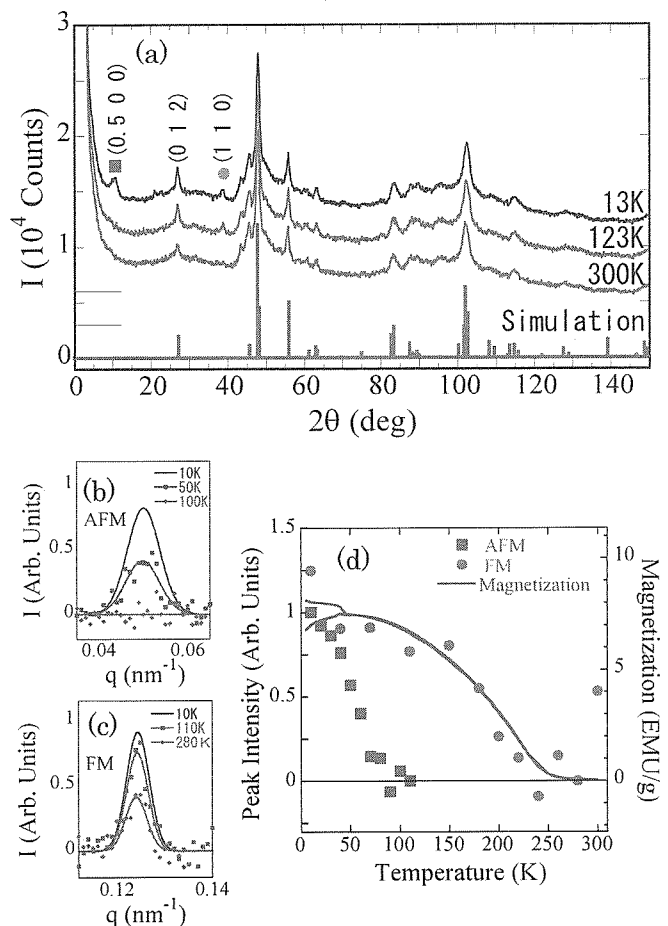


図4 (a) LMO/MCM-41 (Rv=50%) の粉末中性子回折測定  
(b) 反強磁性相の磁気反射 (1/2, 0, 0) の温度変化  
(c) 強磁性相の磁気反射 (1, 1, 0) の温度変化  
(d) 磁気反射の積分強度と磁化の温度依存性

氣的に均一な領域があることを反映していると考えられる。また、今回の測定範囲外において、 $q^4$ (Porod 則)への傾きの変化が観測されるものと予想される。従って、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶はコア-シェル型の磁氣的な微細構造を持ち、シェルの厚みは 1nm 以下であると考えられる。

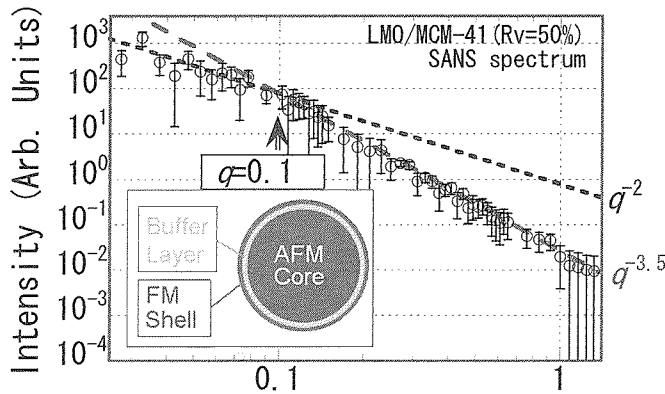


図5 LMO/MCM-41(Rv=50%)の中性子小角散乱スペクトルと $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶の磁氣的な構造の模式図

### 3. 考察

ここで、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶の磁氣的な構造について考察する。中性子粉末回折測定の結果から、強磁性相と反強磁性相の磁氣的な相関長はそれぞれ 20nm、5nm であった。この結果は磁氣的な相関長が 5nm と短い反強磁性相をコアとして強磁性相のシェルが存在することを示唆する。2K、0.1T で観測された磁化の大きさは  $0.3 \mu\text{B}/\text{Mn}$  で、これは  $\text{Mn}^{3+}$ の飽和磁化  $4\mu\text{B}$ の 7%に相当し、ここから強磁性相の厚さは 0.7nm 程度と考えられる。このようなコア-シェル構造の存在は中性子小角散乱測定でも確認された。

コア-シェル型の磁氣的な構造をもつナノ結晶では、一般的に磁化曲線がシフトする、または保持力が大きくなるような Exchange Bias 効果が観測される[7]。しかし、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶においては Exchange Bias 効果は確認されなかった。この結果は反強磁性コアと強磁性シェルの間の相互作用が非常に弱いことを示している。磁化曲線で確認されていた常磁性相あるいはスピングラス磁性相が反強磁性コアと強磁性シェル間に存在すると考えれば説明可能である。この相の厚さは 1.1nm 程度であると考えられる。

以上の結果をまとめると、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶の磁氣的な構造は図5のようであると考えられる。表面の強磁性相は過剰酸素によってもたらされたホールが表面付近に分布し、バルクの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

と同様に二重交換相互作用が働いた結果実現していると考えられる。一方でコア部分は Rhombohedral 構造の反強磁性相であったが、バルクの  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ではこのような相の存在はこれまで確認されていない。

バルクの Orthorhombic 構造の  $\text{LaMnO}_3$ では、Aタイプの反強磁性とCタイプの軌道秩序状態が実現している[8]。このとき、 $\text{MnO}_6$ 八面体は協力的 Jahn-Teller 効果により大きく歪むことで Orthorhombic 構造が安定化されること知られている。ナノ結晶においては反強磁性相のサイズが非常に小さいために、協力的 Jahn-Teller 効果により系全体として得られるエネルギーが小さく、このため本来 Orthorhombic 構造になるべき反強磁性相が表面の構造の強磁性相に引きずられて Rhombohedral 構造になっていると考えられる。従って、 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶において観測された Rhombohedral 構造の反強磁性相はサイズ効果によるものと考えられる。

### 4. おわりに

本研究では MCM-41 を用いて直径 20nm の  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ナノ結晶を合成し、表面が強磁性相で内部が反強磁性相であるコア-シェル型の相分離が実現していることを明らかにした。今後の課題としては、ナノ結晶のサイズ依存性の解明及び他の遷移金属酸化物ナノ結晶の研究が挙げられる。特に表面の効果が重要である強誘電体としての性質と、交差相関関係にある強磁性の性質を同時に併せ持つマルチフェロイクス物質のナノ結晶は特に興味深い。今後の発展を期待したい。

1. Y. Wakanayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017202 (2006).
2. C. T. Kressege *et al.*, *Nature* **359**, 710-712 (1992).
3. C. Ritter *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 8902-8911 (1997).
4. A. Urushibara, *Phys. Rev. B* **51**, 14103-14109 (1995).
5. J. Töpfer, and J. B. Goodenough, *Chem. Mat.* **9**, 1467-1474 (1997).
6. M. Kotlarchyk, *J. Chem. Phys.* **79**, 2461-2469 (1983).
7. J. Nogués and I. K. Schuller, *J. Mag. Mag. Mat.* **192**, 203-232 (1999).
8. Y. Urakami, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582-585 (1998).