

軟X線 MCD による希土類金属内包フラーレンの元素選択磁化解析
Element specific magnetization analysis of rare earth metallofullerenes
by means of soft x-ray MCD

Tetsuya Nakamura, Hisanori Shinohara¹, Haruya Okimoto¹, Toshiya Okazaki¹,
Takayuki Muro, Tomohiro Matsushita and Takayoshi Yokoya

財団法人高輝度光科学研究センター、名古屋大学 理学部
JASRI/SPring-8,¹ Faculty of Science, Nagoya University

金属内包フラーレンは、C₈₂などのフラーレンケージのなかに Ca, Sc, Laなどの金属原子が内包された物質群である。なかでも Gd, Tb, Dy, Erなどの磁性希土類を内包した希土類金属内包フラーレンは、磁性研究対象として興味深いだけでなく、スピントロニクス材料への応用も期待されている。本課題では化学収率の低い希土類金属内包フラーレンについて、微量磁気検出が可能な軟X線磁気円二色性(SXMCD)実験を行い磁気特性を調査した。実験では、Er 内包フラーレン Er₂@C₈₂ と、Dy 内包フラーレン Dy₂@C₈₄について MCD スペクトル、および、MCD 強度の磁場依存性の測定を行った。微量の試料にもかかわらず良好な MCD スペクトルが得られ、金属内包フラーレン試料での MCD による磁化解析を効率よく進めていくための指針が得られた。

A metallofullerenes is a series of fullerenes involving a metallic ion, such as Ca, Sc and La, inside the fullerene cage. Among metallofullerenes, rare earth (Gd, Tb, Dy and Er) metallofullerenes are not only a research target of fundamental magnetism, but also a promising material for spin electronics devices. In this study, the magnetism of rare earth metallofullerenes have been investigated by means of soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) which provides an ultra-high-sensitive detection of magnetic moments. SXMCD spectra and the magnetic dependence of the amplitude have been measured for Er and Dy metallofullerenes, Er₂@C₈₂ and Dy₂@C₈₄, respectively. The measured SXMCD spectra and the field dependences are satisfactory for later analysis. Our first experiment has successfully confirmed that MCD is very powerful for ongoing investigations of metallofullerenes whose chemical yield is quite poor.

はじめに

フラー倫の中に金属を内包している、いわゆる、金属内包フラー倫が存在することが Y@C₈₂ において確認されて以来[1]、Gd,

Dy, Erなどをはじめ種々の希土類金属内包フラー倫が合成され、その特異な内包構造と新しい物性の発現可能性が注目されている。また物性のみならず、活性な金属原子をフラー

ーレンで包み込むことで全体として不活性化し、医療用、例えば、 $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$ を MRI 造影剤として使用するなどの実用も検討されている[2]。希土類元素として Gd, Tb, Dy, Er などが内包されたフラーレンでは、不对 $4\ f$ 電子による磁性に興味が持たれる。また、希土類金属内包フラーレンを用いた新磁気記録媒体開発への期待も大きい。しかし、現段階ではフラーレンの大量合成法を用いても金属内包フラーレンの化学収率は極めて低く、一般的手法による磁化評価を行うためには、長期間にわたる極めて労の多い試料合成と単離作業を必要とする。

このように試料が微量にしか得られない物質の磁化を評価する際に、軟X線磁気円二色性 (SXMCD: Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism) 実験は極めて強力なツールとなる。SXMCD は元素選択性を特徴としており、本物質系においては内包希土類金属の磁性だけを抽出することが可能となる。

希土類内包フラーレンの SXMCD 実験は他に Nadaï らによって報告されている[3]。 $\text{R}@\text{C}_{82}$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}$ and Ho) などが、 $\text{M}_{4,5}$ 吸収端において調査され、孤立 1 オンモデルでの計算結果と比較して磁気モーメントが減衰していることが示された。内包希土類金属からフラーレンケージへの電荷移動が磁気モーメント減少の要因であると考えられている。ここで、Nadaï らは主に内包数 1 の系について SXMCD を報告している。

以上を背景に本研究では、将来の磁気デバイスへの応用を念頭におき、特に内包数が 2 個(以上)の希土類金属内包フラーレンに注目する。内包原子のもつ磁気モーメントの孤立イオン値までの回復と内包希土類原子間に強

磁性相互作用を見出すことを目的としている。

実験

今回、 $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$, $\text{Dy}_2@\text{C}_{84}$ を SXMCD 用試料として準備した。SXMCD の測定は BL25SU において電磁石 MCD 装置(± 1.9 T)を用いて行った。無酸素銅製ホルダーに数マイクログラムの試料を塗布し、ロードロックチャンバーにおいて 1×10^{-5} Pa の真空中で加熱して溶媒を除去したのち、メインチャンバーに真空中で搬送し SXMCD 測定を行った。

結果

図 1 に $\text{Dy}_2@\text{C}_{84}$ 、および、 $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ の MCD スペクトルを示す。試料の量が少ないために吸収曲線には大きなバックグラウンドが見られるが、MCD スペクトルは解析に利用できる十分な強度と精度で観測されている。

図 2 に $\text{Dy}_2@\text{C}_{84}$ 、および、 $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ の 20K における SXMCD 強度磁場依存性を示す。そ

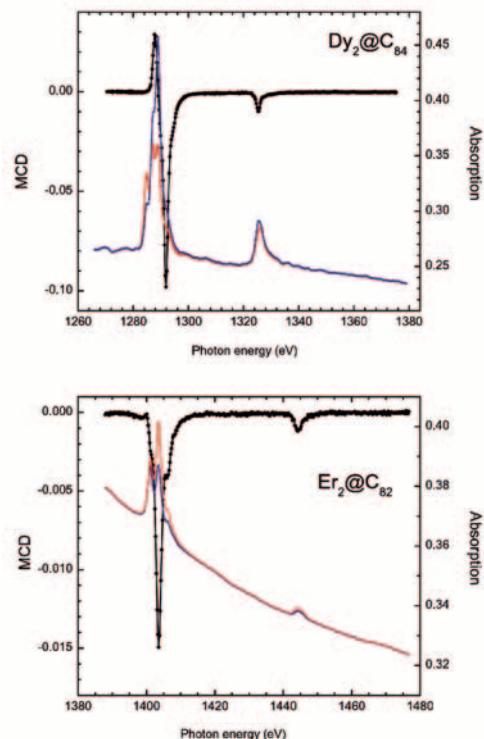


図 1 : $\text{Dy}_2@\text{C}_{84}$, $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ の 20K における SXMCD スペクトル。

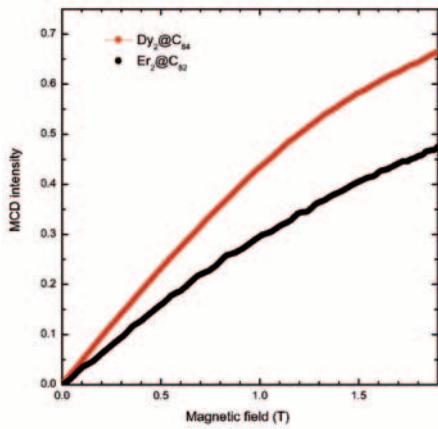


図 2 : Dy₂@C₈₄(赤), Er₂@C₈₂(黒)の 20K における SXMCD 強度の磁場依存性。

れぞれ、Dy イオンと Er イオンの元素選択磁化に相当する。両元素とも保磁力は観測されず常磁性的に振る舞うことが見出された。

まとめ

以上の実験結果の解析は進行中であり、画期的な事実も得られているので、確認ができる次第、誌上発表していく予定である。本研究は今後とも継続し、発展させていく。

参考文献

- [1] M.Takata, B. Umeda, E.Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Hinohara, Nature **377** (1995) 46.
- [2] 岡崎俊也、篠原久典, ぶんせき(日本分析化学会), No.2 (2004) 66.
- [3] C.De. Nadaï *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 184421.