

## 亜鉛フェライト・磁性ナノ粒子のスピンの選別 XAFS

### Spin-selective XAFS measurements of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ magnetic nano-particles

林 久史<sup>a,b</sup>、佐藤 敦<sup>a</sup>、安積智史<sup>a</sup>、渡辺千香<sup>a</sup>、篠田弘造<sup>c</sup>、河村直己<sup>d</sup>

Hisashi Hayashi<sup>a,b</sup>, Atsushi Sato<sup>a</sup>, Tomofumi Azumi<sup>a</sup>, Chika Watanabe<sup>a</sup>, Kouzou Shinoda<sup>c</sup>  
and Naomi Kawamura<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元研、<sup>b</sup> JST さきがけ、<sup>c</sup> 東北大学環境科学研究科、<sup>d</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> IMRAM, Tohoku Univ, <sup>b</sup> PRESTO, JST, <sup>c</sup> Tohoku Univ, <sup>d</sup> JASRI

高感度・高分解能 X 線発光分光器を用いて、粒径の異なる亜鉛フェライト粉末とマグネタイト、ヘマタイトについて、FeK $\beta$  領域の X 線発光スペクトルを分解能 $\sim 1\text{eV}$  で測定し、Fe-K スピンの選別 XAFS を導出した。これらのスペクトルは、Fe 周辺の化学環境を反映して顕著な違いを示し、スピンの選別 XAFS がナノ微粒子のキャラクタリゼーションに有効であることを明示した。

By using a newly designed multi-crystal spectrometer, Fe K $\beta$  resonant x-ray emission spectra have been measured by  $\sim 1\text{eV}$  resolution to deduce Fe-K spin-selective XAFS, for  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  particles as well as reference materials,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Observed spin-selective spectra show marked differences, reflecting chemical environments around Fe ions, which demonstrates the effectiveness of spin-selective XAFS in characterization of magnetic nano-materials.

#### 背景と研究目的

磁性をもったナノサイズの粒子（磁性ナノ粒子）は、磁性流体や超高密度磁気記録媒体など、近年利用が進んでいるが、応用に際しては、粒子の磁気・電子構造に対する深い理解が欠かせない。しかしナノ粒子の磁気・電子構造を、様々な条件下で（磁性粒子の場合、特に液体への分散状態が重要）統一的に評価しうる方法はまだ確立しておらず、新しいプローブの開発が望まれている。

こうしたプローブとして、3d 金属の K $\beta$  (3p $\rightarrow$ 1s) 発光は魅力的である。この発光過

程では、部分的に満たされた 3d 軌道と 3p 軌道間で交換相互作用が働き、遷移する電子のスピンの依存して遷移エネルギーが分離する。その結果、K $\beta$  スペクトルに分裂がおり、主線(K $\beta_{1,3}$ )とサテライト(K $\beta'$ )がそれぞれ選択的に、3d 軌道にある少数スピンと多数スピンと同方向のスピン状態を反映する。本質的に局所的なプローブなので、試料の結晶性や大きさを問わないばかりか、反強磁性体についても、磁気・電子構造に対する知見が得られる<sup>1,2)</sup>。さらにプローブが硬 X 線なので、試料環境をほとんど選ばない。これほどの利点

にもかかわらずこの発光の利用が進まなかった原因は、その強度の弱さにある ( $K\beta_{1,3}$  で  $K\alpha$  の  $\sim 1/5$ 、 $K\beta'$  で  $\sim 1/20$ )。  $K\beta_{1,3}$  と  $K\beta'$  の分離には、数 eV 以下のエネルギー分解能が必要だが、この分解能を達成しつつ  $K\beta$  線を高精度測定するのは困難だった。

しかし申請者等の SPring-8 での実験によって、状況は大きく変わった。申請者等は、放射光施設に独自の高感度・高分解能分光器<sup>2,3)</sup>を持ち込み、単に  $K\beta$  線を高分解能で測るばかりでなく、それを励起エネルギーの関数として 2 次元的に測定することにはじめて成功し、MnO についてスピンを選別した X 線吸収微細構造(スピン選別 XAFS)を導出した<sup>1,2)</sup>。この方法を磁性ナノ粒子系に応用すれば、ナノ粒子の詳細なキャラクタリゼーションが可能になる。さらに理論との精密な比較ができるようになるので、磁気・電子構造に関する一層の知見が得られると期待される。

本研究は、高分解能・ $K\beta$  発光分光によるスピン選別 XAFS を、磁性ナノ粒子のミクロな磁気・電子構造の評価法として確立することを目的とする。

## 実験

実験は BL39XU に、新しく開発した高感度・高分解能 X 線発光分光器 (「孔雀型分光器」) を導入して行った。図 1 に分光器のレイアウトを示す。

本実験では、分光結晶として、Ge(620)球面湾曲結晶 (曲率半径 82cm) を 3 枚用いた。

スピン選別 XAFS を正確に求めるには、吸収端を含む広い励起エネルギー領域に亘って、 $K\beta_{1,3}$  と  $K\beta'$  スペクトルを高精度測定する必要がある<sup>1,2)</sup>。ただし近似的なスペクトルならば、 $K\beta_{1,3}$

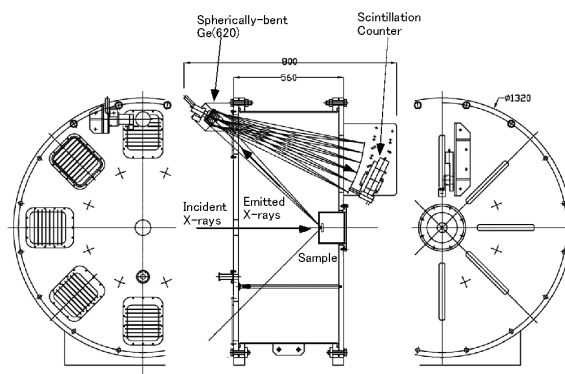


Fig.1 The schematic of a new multi-analyzer spectrometer.

と  $K\beta'$  線のピークに検出エネルギーを固定して、発光強度の励起エネルギー依存性を測定すれば求められる。試験的性格の強い本実験では、まず、簡便な後者の方法で測定を行った。

試料として、セラミック法(マクロ粒子が生成)と共沈法(ナノ粒子が生成)で調製した Zn フェライトと、関東化学から購入したマグネタイトとヘマタイトをそれぞれ用いた。

## 結果、および、考察

図 2 に、Zn フェライトのスピン選別 XAFS の粒径依存性を示す。図 2a が  $K\beta_{1,3}$  線から得られた少数スピン選別 XAFS、図 2b が  $K\beta'$  線から得られた多数スピン選別 XAFS である。多数スピン選別 XAFS と少数スピン選別 XAFS では、その形状が明らかに異なっている (通常の XAFS は、両者を平均し、さらに寿命幅で鈍したものであることに注意されたい)。そして多数スピン選別 XAFS では粒径依存性があまり見られない一方、少数スピン選別 XAFS では主ピークとそのショルダーに明確な差が観測されている。こうした結果は、特に少数スピン選別 XAFS が、磁性ナノ粒子のキャラクタリゼーションに有用なことを示唆している。

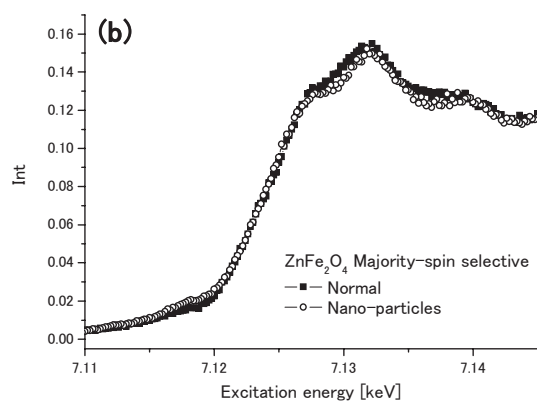
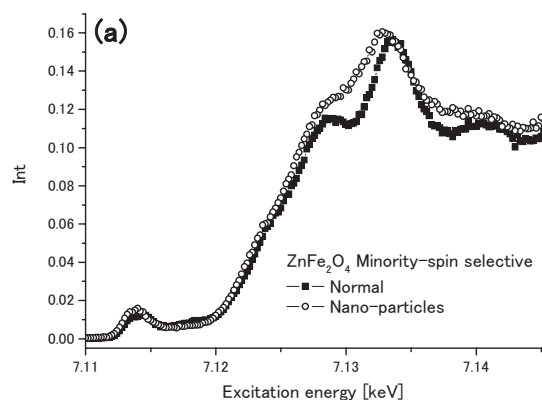


Fig.2 Size-dependence of (a) minority-spin selective XAFS and (b) majority-spin selective XAFS of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 今後の課題

スピン選別 XAFS をナノ粒子のキャラクター化に「指紋法」的に適用するだけなら、今回の結果をもとに、少数スピン選別 XAFS のサイズ依存性をより詳細に調べていけばよい。一方スピン選別 XAFS のより高度な応用のためには、多数スピンをも含めた、スピン選別 XAFS の理論的解析が必要であろう。現在、標準物質であるヘマタイトとマグネタイトの解析をすすめつつ、理論計算に取り組んでいるところである。

### 参考文献

1) H.Hayashi et al, Phys. Rev. B **70** (2004)

134427.

2) 林 久史, 分光研究 **53** (2004) 283.

3) H.Hayashi et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **136** (2004) 191.

### 論文発表状況・特許状況

準備中

### キーワード

・ FeKβ 線

Fe 化合物を X 線で照射すると、Fe1s 軌道の電子が電離される。この 1s 空孔が、Fe3p 準位の電子によって埋められたときに放射される特性 X 線を FeKβ 線という。本文中に述べたとおり FeKβ 線は、交換相互作用によって、Kβ<sub>1,3</sub> 線と Kβ' 線に分裂する。

・ スピン選別 XAFS

Kβ<sub>1,3</sub> 線と Kβ' 線はそれぞれ、Fe3d 電子と逆向きスピンをもった 1s 電子励起、同じ向きのスピンをもった 1s 電子励起に結びついているので、これらを選択的にモニターすることで、スピンを選別した吸収スペクトル (スピン選別 XAFS) が得られる。