

フラーレン-金属 2 元ドープカーボンナノチューブの高感度磁化測定 Magnetic analysis of binary doped single walled carbon nanotubes

北浦 良¹、今津直樹¹、中西 亮¹、栗本憲作¹、大沢仁志²、中村哲也²、篠原久典¹

Ryo Kitaura¹, Naoki Imazu¹, Ryo Nakanishi¹, Kensaku Kurimoto¹, Hitoshi Osawa²,
Tetsuya Nakamura² and Hisanori Shinohara¹

¹名古屋大学, ²高輝度光科学研究センター

¹Department of Chemistry and Institute for Advanced Research, Nagoya University

²Japan Synchrotron Radiation Research Institute

金属内包フラーレンとは、金属原子が中空の炭素ケージ内にトラップされた構造を持つ一連の物質群である。また、最近ではこれらをカーボンナノチューブの中にドープした物質(ピーポット)も研究されてきている。これら物質群のなかで Gd, Tb, Dy, Er などの磁性希土類を内包したものは、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。本課題では金属クラスターが内包された金属内包フラーレンについて磁氣的相互作用を調べると共に、ピーポットに電子および正孔をドープしたピーポットを創製してその磁化過程を明らかにすることを目的とし、SPring-8、BL25SU にて軟 X 線磁気円二色性(SXMCD)を用いて 50~10 K における元素選択的磁化観測を行った。

Metallofullerenes is a series of fullerenes trapping metallic ions, such as Ca, Sc, La, Gd and Er, inside a fullerene cage, and nanopeapods is a carbon nanotubes encapsulating the metallofullerenes. Among these materials, rare earth (Gd, Tb, Dy and Er, these ions have magnetic moments arising from unpaired 4f electrons) metallofullerenes and corresponding nanopeapods 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 metal cluster encapsulated in fullerene cages and doped-nanopeapods have been investigated by soft x-ray magnetic circular dichroism (SXMCD) which provides an ultra-high-sensitive detection of magnetic moments.

キーワード：金属内包フラーレン、ハイブリッド物質、X 線磁気円二色性、元素別磁化測定

はじめに

金属内包フラーレンは、金属原子および金属クラスターを中空の炭素ケージ内に内包した構造を持つ非常に特異な物質であり、さらにこの金属内包フラーレンを異方的炭素ケージであるカーボンナノチューブに内包させた物質(ナノピーポットと呼ぶ)も近年次々と報告されている。これら物質群の広がり大きく、電界効果型トランジスタを初めとする種々の応用も期待されている。希土類金属(クラスター)を内包した金属内包フラーレンおよびナノピーポットでは、希土類元素の4f軌道に由来する大きな磁気モーメントを持つ。今日までに、SQUIDを用いた金属内包フラー

レンの磁気物性がいくつか報告されているが、炭素ケージと内包金属両者の磁気モーメントを切り分けることが難しく、さらにナノピーポットに関しては強磁性不純物の混在が避けがたいことから詳細な議論は困難な状況である。最近、Gd@C₈₂をMRI造影剤へ応用および金属内包フラーレンピーポットのスピントロニクスへの適用に向けた研究が展開されつつあり、金属内包フラーレンおよびナノピーポットの磁気物性研究は基礎・応用の両面から大きな注目を集めつつある。こうした背景の下、われわれは元素選択的磁化を測定可能な軟X線磁気円二色性測定に着目し、内包金属の磁化を詳細に調べる仕事を行ってきた[1, 2]。本研究では、これまでの測定結果を踏ま

え、内包希土類イオン間に強い磁氣的相互作用が期待できる系として、(a)金属が3個内包された金属クラスター内包フラーレン、(b)金属内包フラーレンピーポットにさらにドナーやアクセプターをドーピングしたドーピングピーポット、に着目し詳細な磁化観測を実施した。

これらの研究に置いては、極微量のサンプルおよび磁性不純物の影響が大きな障害となる。これらを一挙に解決し、一連の磁化測定を可能とするのは、高輝度放射光源を用いた磁気円二色性測定において他はない。今回のビームタイムでは、(b)のドーピングピーポット (Gd@C₈₂ピーポットにカリウムをドーピングしたもの) の測定は、サンプルのドーピング率が十分ではなく、試料の絶対量も微小であったことから、スペクトルの測定には成功したものの系統的な解析に耐えうるデータではなかった。よって、本報告では(a)についての測定結果にフォーカスして報告する。

実験

今回、ナイトライドクラスターを内包した金属内包フラーレン (Er₃N@C₈₀, Er₂YN@C₈₀ および ErY₂N@C₈₀) を全3種類準備した。これらの炭素ケージの対称性は同じであり、磁気特性の違いは内包されたクラスターの違いのみに由来すると考えられる。SXMCDは、BL25SUにおいて電磁石MCD装置(±1.9 T)を用いて測定した。測定では、M_{5,4}吸収端におけるMCDスペクトルを50~10 Kの温度範囲で行い、また10 Kにおいては、入射エネルギーをErのM₅吸収端に合わせ、MCD強度の磁場依存性も測定した。

試料プレート部分は、液体窒素で冷却したラジエーションシールドで覆うことにより、電磁石からの放射による熱流入を防いだ。温度校正は、ガドリニウム酸化物のMCDスペクトルの温度依存性とSQUIDの測定結果を比較することによって行った。また、測定は全電子収量法を用いて行った。

結果

3種類全ての金属内包フラーレンにおいて、測定したX線吸収スペクトルは類似しており、

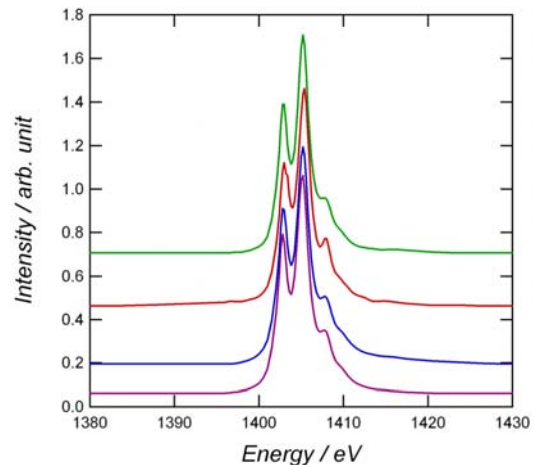


Fig. 1 Er₃N@C₈₀, Er₂YN@C₈₀, ErY₂N@C₈₀ および Er₂O₃ の M₅ 吸収端における吸収スペクトル

またEr₂O₃のスペクトルと一致していた(図1)。したがって、3種類の内包された金属クラスターにおけるErは、クラスターないに共存するYの存在に関わらず電子状態に変化が無く3価であることがわかる。温度に対するMCDスペクトルの強度の逆数プロットでは、高温領域において全ての傾きの等しい直線となった(Curie-Weiss則にしたがった)。直線の傾きから概算した有効磁気モーメントの大きさは、ほぼ孤立のEr³⁺イオンと考えて説明ができる。しかしながら、20 K以下ではCurie-Weiss則から顕著にずれ、強磁性的相互作用を示すことが明らかとなった。この起源はつまびらかではないが、3種類すべてにおいてほぼ同じ温度で変化が見られることから、C80ケージ内のNを介したEr³⁺間の磁氣的相互作用ではなく、金属内包フラーレン分子間の磁氣的相互作用によるものであると考えられる。今後、スペクトルシミュレーションや第一原理計算による電子状態計算を行い、詳細な解析を行う予定である。

参考文献

- [1] R. Kitaura, H. Okimoto, H. Shinohara, T. Nakamura, and H. Osawa, *Physical Review B* **76** (2007) 172409.
- [2] R. Kitaura and H. Shinohara, *Chemistry-an Asian Journal* **1** (2006) 646.