

Fe をドーブした Pd によるナノ粒子の強磁性発現機構の解明 Origin of Ferromagnetism Appeared in Nanoparticles using Fe-doped Pd

佐藤徹哉^a, 大場洋次郎^a, 山田都照^a, 平岡徳将^a, 牧英之^a, 中村哲也^b, 室隆桂之^b
Tetsuya Sato^a, Yojiro Oba^a, Kuniaki Yamada^a, Norimasa Hiraoka^a, Hideyuki Maki^a,
Tetsuya Nakamura^b, Takayuki Muro^b

^a慶應義塾大学, ^b高輝度光科学研究センター
^aKeio Univ., ^bJASRI

ナノ粒子化による Pd の強磁性発現メカニズムを明らかにするため、Fe のドーブによって Pd の磁性を強めた、PdFe ナノ粒子の X 線磁気円二色性 (XMCD) を測定した。XMCD スペクトルは、PdFe バルクとは異なり、強度の弱い複数のピークから構成される形状であった。この違いはナノ粒子化の効果であり、複数の電子配置の異なる状態がスペクトルに寄与することに起因すると考えられる。この結果を踏まえると、Pd ナノ粒子において観測されたブロードな XMCD ピークは、複数のピークの重ね合わせであることが示唆される。したがって、Pd ナノ粒子における強磁性の発現には、複数の異なる電子配置が関与するものと考えられる。

In order to clarify the origin of the ferromagnetism in Pd nanoparticles, we performed the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurement of the PdFe nanoparticles, in which the enhanced magnetism of Pd was induced by Fe. The XMCD spectra only included several low-intensity peaks. This character of XMCD spectra does not correspond to that for PdFe bulk, and thus are attributed to the coexistence of the several electronic configurations. Based on this result, the broad XMCD peaks, previously observed in Pd nanoparticles, probably consist of several peaks. Therefore, the several electronic configurations should contribute to the onset of ferromagnetism in the Pd nanoparticles.

キーワード：ナノ粒子、Pd、X 線磁気円二色性、強磁性発現

背景と研究目的： 近年、Pd や Pt、Au などのバルクでは非磁性である物質が、ナノ粒子において強磁性を発現することが相次いで報告された¹⁻³⁾。これらの研究は、ナノスケールにおいては、従来非磁性と考えられてきた物質さえも革新的な磁性材料と成り得ることを明らかにした。

我々の研究グループは、清浄な表面を持つ Pd ナノ粒子における強磁性の発現を見出し、種々の実験的手法により、この強磁性の起源を調べてきた^{1,4)}。Pd-M 吸収端における X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定の結果、Pd が磁気モーメントを持つことが実験的に確認された。さらに、観測された XMCD ピークは、従来の予測と異なり、対応する共鳴吸収ピークと比較してブロードであった。このブローディングは、常磁性である Pd バルクの XMCD 測定では観測されていないため、Pd ナノ粒子の電子状態がバルクとは本質的に異なることを反映したものであり、強磁性の起源を探る重要な手がかりであると考えられる。

しかしながら、Pd ナノ粒子の磁化は小さいため、詳細な検討が困難である。そこで我々は、Fe をドーブすることによって、Pd ナノ粒子の磁

性を増強する手法を用いる。過去にも、純粋な Pd ナノ粒子では精度の得られない測定手法においては、PdFe ナノ粒子が用いた研究が行われてきた⁵⁾。

本研究では、Fe のドーブにより増強された Pd ナノ粒子の XMCD 実験を行い、Pd の電子状態と磁性に及ぼすナノ粒子化の効果を調べることを目的とする。本研究の成果より、ナノ粒子のサイズにおいて出現する磁性の起源を明らかにし、ナノ磁性材料を開発するための新たな手法の確立を目指す。

実験： 試料は、Ar ガス中におけるガス中蒸発法により作製された。2 x 10⁻⁴ Pa まで排気した真空チャンバーに、8 Torr の Ar ガスを充填した。このチャンバー内で、PdFe 合金を抵抗加熱によって蒸発させ、水冷されたチャンバー内壁に付着したナノ粒子を試料として回収した。試料の基礎的な評価として、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた粒径評価、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた組成分析、SQUID 磁力計を用いた磁気測定が行われた。

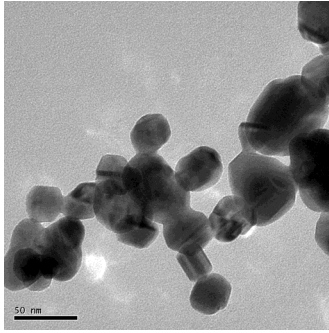


Fig. 1 Typical TEM image of PdFe nanoparticles.

XMCD測定は、BL25SUの電磁石MCD測定装置を用いて行われた。XMCDスペクトルは、最も確からしい測定手法である透過法により測定された。PdFeナノ粒子を有機溶媒に入れて超音波により分散させ、SiN薄膜上に滴下し、乾燥させることによってXMCD測定用試料を得た。測定精度を向上させるため、試料に+1.9 Tの磁場を印加して偏光反転法によってXMCDスペクトルを測定した後、-1.9 Tの磁場下で再びXMCDスペクトルを測定し、両スペクトルの差を最終的なXMCDスペクトルとした。試料は20 Kまで冷却された。入射光のエネルギーは約500-600 eVであり、Pd- M_2 および M_3 吸収端におけるXMCDが測定された。O-K吸収端等を含むバックグラウンドを除去するため、SiN薄膜のみのスペクトルを測定し、試料のスペクトルから差し引いた。

結果、および、考察： PdFe ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。粒径分布は対数正規分布型であり、平均粒径および標準偏差はそれぞれ 23.0 nm および 13.0 nm であった。fcc 構造を持つ物質の特徴である多重双晶粒子が多く観察された。Fe の濃度は 6.9 at.% であった。SQUID による磁気測定の結果、試料は 21.2 emu/g の飽和磁化を持つことが分かった。過去の報告を踏まえると^{5,6)}、本試料においては、Fe によって Pd に平均 $\sim 0.1 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントが誘起されていると考えられる。これは、Pd ナノ粒子の平均磁気モーメントの約 10 倍に相当する。

図 2 に PdFe ナノ粒子の X 線吸収スペクトルを示す。533 および 560 eV 近傍に、Pd- M_3 および M_2 吸収端がそれぞれ確認された。また、各吸収端の高エネルギー側 (~ 548 および 570 eV) に、5p 軌道と 4d 軌道の混成に由来するサテライトが観測された。これらの特徴は Pd ナノ粒子のものと一致する⁴⁾。 M_3 吸収端の低エネルギー側 (~ 525 eV) に、Pd ナノ粒子には見られなかったブロードなピーク状の構造が観測された。これは、Fe による Pd の 4d バンドの変化を示唆する結果であるが、詳細は不明である。

PdFe ナノ粒子の XMCD スペクトルを図 2 に示す。観測されたスペクトルには、 M_3 および M_2 吸収端において、それぞれ谷と山が観測された。しかしながら、各ピークの強度は弱く、これら以外にも複数のピーク状の構造が存在するようにも見えるため、スペクトル形状の詳細は不明である。このスペクトルの特徴は、PdFe バルクのものとは異なっており⁵⁾、ナノ粒子化の効果を反映するものであると考えられる。メインピーク以外のサテライトの存在は、Ni の $L_{2,3}$ XMCD スペクトルにおいても観測されており、 d^8 電子配置に由来するものであると考えられている⁷⁾。この報告を踏まえると、PdFe ナノ粒子において観測された複数の XMCD ピークの存在から、電子配置の異なる複数の状態が XMCD スペクトルに寄与することが示唆される。さらに、純粋な Pd ナノ粒子において観測されたブロードな XMCD ピークも、PdFe ナノ粒子と同様に複数のピークから成るものであると考えられるため、複数の電子配置が強磁性の発現に関与することが推測される。

今後の課題： Pd-M 吸収端の強度が弱いため、詳細な解析を行うためには、より精密なスペクトルを得る必要がある。解析を進め、磁性に関与する電子状態を特定することにより、ナノ粒子における磁性発現メカニズムを明らかにする。

参考文献

- 1) T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201, (2003).
- 2) H. Hori, *et al.*, Phys Lett A **263**, 406 (1999).
- 3) H-T. Zhang, J. Ding, and G-M. Chow, Langmuir **24**, 375 (2008).
- 4) Y. Oba, *et al.*, J. Phys. D **41**, 134024 (2008).
- 5) T. Shinohara, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1044 (2005).
- 6) J. W. Cable, E. O. Wollan, and W. C. Koehler, Phys. Rev. **138**, A755 (1965).
- 7) T. Jo and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **43**, 8771 (1991).

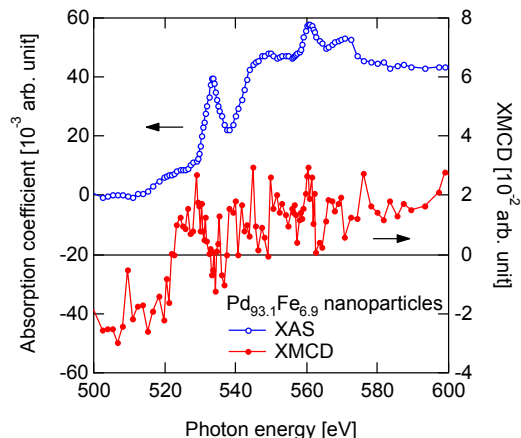


Fig. 2 X-ray absorption (XAS) and XMCD spectra of the PdFe nanoparticles.