

表面修飾された強磁性 Pt ナノ粒子における スピンおよび軌道角運動量の評価

Estimation of spin and orbital angular momentum in ferromagnetic Pt nanoparticles with surface modification

佐藤徹哉^a, 坂本泰浩^a, 平岡徳将^a, 大場洋次郎^a, 牧英之^a, 水牧仁一朗^b, 河村直己^b, 鈴木基寛^b
Tetsuya Sato^a, Yasuhiro Sakamoto^a, Norimasa Hiraoka^a, Yojiro Oba^a, Hideyuki Maki^a,
J. Mizumaki^b, Naomi Kawamura^b, Motohiro Suzuki^b

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

化学的に作製した Pt ナノ粒子における磁気異方性発現の起源を検討することを目的として、Pt- $L_{2,3}$ 吸収端において X 線磁気円二色性測定を行った。これらの結果から、Pt が強磁性磁気モーメントを有していることを示す実験的な証拠を得た。さらに、磁気光学総和則よりスピン角運動量に対する軌道角運動量の比はおよそ 0.4 と見積もられた。X 線吸収スペクトルでは、表面修飾剤中の炭素数の減少や粒径の増加に伴い、ホワイトラインの強度が減少した。Pt ナノ粒子の磁化測定において保磁力は表面修飾剤の種類や粒径に依存することと併せると、これは Pt の 5d バンド中のホール数と磁気異方性に相関があることを示唆する結果である。

In order to clarify the origin of the magnetic anisotropy in Pt nanoparticles (NPs), we performed the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurement and attempted to estimate the spin and orbital angular momenta in Pt NPs. We observed the XMCD signal at the Pt $L_{2,3}$ absorption edges of Pt NPs. This is clear experimental evidence of ferromagnetic moment in Pt NPs. Using the sum rules, the ratio of orbital to spin angular momenta of ~ 0.4 was obtained. In the x-ray absorption spectra, the intensities of white line decreased, as the carbon number of the surfactants decreased or the diameter of Pt NPs increased. In the previous study of magnetic measurement, the coercivity of Pt NPs depended on the kinds of surfactants or the diameter. This indicated that the number of unoccupied 5d states contribute to the magnetic anisotropy in Pt.

キーワード：ナノ粒子、Pt、X 線磁気円二色性、強磁性発現

背景と研究目的： 近年、バルクでは非磁性の物質のナノ粒子化に伴う強磁性の発現が報告された[1,2]。これは従来非磁性と考えられてきた物質を用いた革新的な磁性材料開発の可能性を明らかにした。その中でも強磁性の Pt ナノ粒子はその大きな原子番号から大きな磁気異方性を有すると考えられる。そこで、Pt をナノ粒子化することにより強磁性を発現させ、その磁気異方性の起源の探究を試みた。

これまで、化学的に作製した 2nm 程度の粒径を持つ Pt ナノ粒子において、磁化測定により強磁性を確認した。さらに、保磁力の温度依存性から作製した Pt ナノ粒子における巨

大な磁気異方性が示唆された。電子スピン共鳴(ESR)実験から、これはナノ粒子化に伴う軌道角運動量の復活によって生じるスピン軌道相互作用に起因するものと考えられる。

本課題では、Pt ナノ粒子の磁気異方性発現の起源を検討するために、X 線磁気円二色性(XMCD)測定を行い、Pt の軌道角運動量に起因する磁気モーメントの評価を目指す。

本研究の成果より、巨大な磁気異方性が期待される Pt において磁気異方性発現のメカニズムに関する知見が得られることで、磁気異方性の制御が可能となり、ナノ磁性材料の開発における革新的な発展が期待される。

実験： 表面修飾としてアルカンチオール $C_nH_{2n+1}SH$ ($n=8:OT, n=18:ODT$)を用いた Pt ナノ粒子を化学的に作製した。Pt と表面修飾剤間の電荷移動とサイズ効果の磁性に対する影響を検討するために、表面修飾剤の種類および粒径の異なる試料を作製した(Table 1)。試料評価として、透過型電子顕微鏡を用いた粒径評価、SQUID 磁力計と ESR 実験を用いた磁気測定を行なった。XMCD 測定には、BL39XU に設置された電磁石とヘリウム循環型冷凍機を用い、透過法および磁場反転法を用いた。試料には 30 K において ± 0.6 T の磁場を印加した。入射光のエネルギーは約 13.3keV, 11.6keV であり、Pt- $L_{2,3}$ 吸収端で XMCD を測定した。

Table 1 Kinds of the synthesized Pt NPs

| sample 名 | ODTPt1 | OTPt | ODTPt2 |
|----------|--------|------|--------|
| 表面修飾剤 | ODT | OT | ODT |
| 粒径[nm] | 1.9 | 2.2 | 7.3 |

結果および考察： XMCD スペクトルを Fig.1 に示す。Pt- L_3 吸収端において観測された XMCD ピークから、Pt ナノ粒子において Pt の磁化が確認される。印加磁場が ± 0.6 T と小さいことから、観測された磁化は強磁性の Pt に由来するものと考えられる。さらに、Pt- $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD ピークをローレンツ関数で近似し、Pt の磁気モーメントにおける軌道とスピン角運動量の分離を行い、磁気光学総和則よりスピン角運動量に対する軌道角運動量の比をおよそ 0.4 と見積った。

Fig.2 に示すように Pt ナノ粒子の X 線吸収スペクトル(XAS)の 11.6keV 近傍に、Pt- L_3 吸収端が確認された。また、表面修飾剤中の炭素数の減少と粒径の増加に伴い、ホワイトライン強度が減少する。保磁力が表面修飾剤の

種類と粒径に依存することと併せると、これは Pt の 5d バンド中のホール数と磁気異方性に相関があることを示唆する。

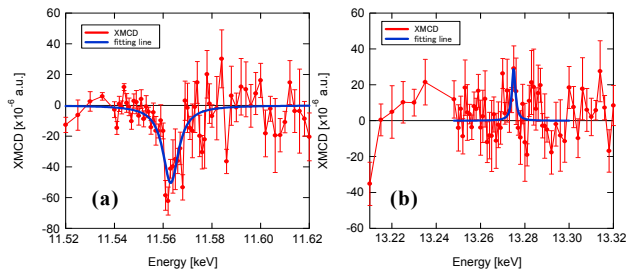


Fig.1 XMCD spectra of the Pt NPs at the Pt L_3 (a) and L_2 (b) absorption edges (± 0.6 T, 30K).

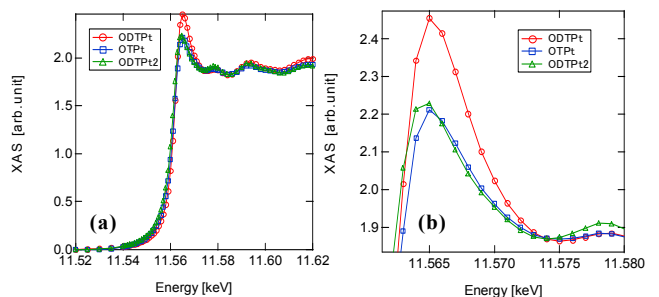


Fig.2 XAS of the Pt NPs around the Pt L_3 absorption edge(a) and near the edge(b) (30K).

今後の課題： 軌道角運動量とスピン角運動量の正確な分離には、Pt- L_2 吸収端における明確な XMCD ピークの観測が求められる。この問題を解決するために、以下の点を検討する必要がある。

1. Pt ナノ粒子の磁気特性は温度に敏感なため測定系の温度安定性の改善が必要である。
2. XMCD シグナルはサンプルの平坦性に影響を受けるため、粉末サンプルの形状を改善する必要がある。

参考文献：

[1]T. Shinohara et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 197201(2003).
 [2]P. Crespo et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 087204(2004).