

Co-Pd、Fe-Pd 単一粒子磁石の磁気物性

(東工大院理工¹、阪大院基礎工²、シンガポール国立大学³、分子研⁴)○伊藤良一¹、宮崎章¹、福井賢一²、Suresh Valiyaveetil³、横山利彦⁴、榎敏明¹

【序】金属ナノ粒子はその高い比表面積および量子サイズ効果により、バルク状態は異なった物性を示すことが知られている。我々はこれまで、電子状態密度がフェルミ準位付近で急峻なピークを持つ Pd 金属のナノ粒子の表面を酸化還元活性な TTF 誘導体で修飾した試料において、ナノ粒子と TTF 骨格との間で電荷移動が起こり、その物性が大きく変化することを見出した[1]。一方磁性不純物 Co または Fe を導入したバルク Pd 合金では、Co 原子 1 個当たり $10 \mu_B$ [2]、Fe 原子 1 個当たり $12.4 \mu_B$ [3]の巨大磁気モーメントが現れることが知られており、その起源は *s-d* 相互作用に基づく交換増大により説明されている[4]。この機構においては *s-d* 相互作用の有効半径が Co-Pd、Fe-Pd バルク合金において約 1 nm であることから、直径約 2 nm の Co-Pd、Fe-Pd 合金ナノ粒子においては Co または Fe 原子の局在スピンの Pd ナノ粒子の自由電子全体にスピン分極を引き起こし特徴ある磁性が発現することが期待される。本研究においては、このような交換増大の機構に着目し、磁性 Co、Fe 原子が埋め込まれた Pd ナノ粒子の磁性挙動を検討した。

【実験】保護剤であるオクタデカンチオール存在下、様々な組成比に混合した Co または Fe と Pd の金属錯体を化学的に還元することにより、Co および Fe 原子濃度を 0~32 %の範囲で変化させた合金ナノ粒子を作製した。試料中の Co および Fe 原子濃度は ICP-OES により決定した。

【結果と考察】図 1 は代表的な濃度の Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 0.42 at%)の TEM 像である。粒子像より粒径を測定したところ、Co および Fe 原子濃度によらず直径約 2 nm 程度の、比較的粒径の揃った金属ナノ合金粒子が形成されていることが明らかになった。これは各ナノ合金粒子が 300~350 個の金属原子からなっていることに相当する。電子線回折像より求めたナノ合金粒子の結晶格子は Co および Fe 32 at%までの濃度では fcc 構造をとっていることがわかり、バルクの Co-Pd、Fe-Pd 合金の相図と一致する結果を与えた。

Co-Pd 合金ナノ粒子の XPS の結果より求めた Pd、S の結合エネルギーの値から、ナノ粒子表面において金属粒子からオクタデカンチオールへ電荷移動が起こっていることが明らかになった。Co 低原子濃度試料では有意な Co のピークを検出できなかったが、これは Co が Pd ナノ粒子の内部にもぐりこんでいることを示唆している。一方 Co 高原子濃度試料 (> 32 at%)では Co 原子は酸化物として存在することが明らかになったため、Fe についても同様の酸化物が存在していると仮定し、以下では Co および Fe 32

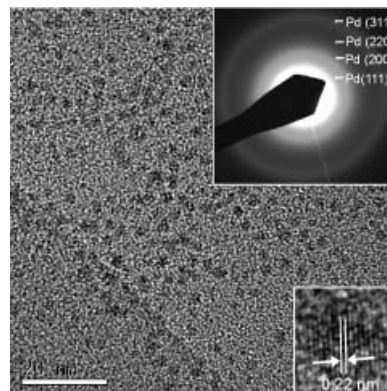


図 1 Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 0.42 at%)の TEM 像(挿入図上:電子線回折像、下:格子像)。

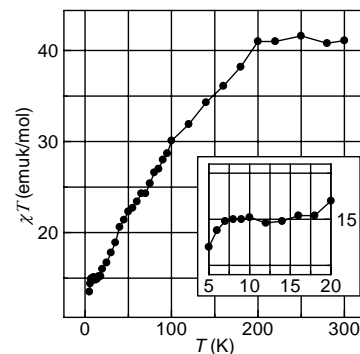


図 2 Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 0.42 at%)の χT の温度変化。

at%以下の低原子濃度試料の結果のみ議論することにする。

図2に代表的な濃度 Co 0.42 at%のナノ粒子についての χT (χ : 常磁性磁化率)の温度変化を示す。磁気モーメントの値に対応する χT の値は室温から200 Kまではほぼ一定値を取るが、200 K前後で下がり始め、20 K以下で再び平坦な値をとる。これは量子サイズ効果が200 K前後で有効に効き始め、低温側と高温側の磁気構造が異なることを示している。この温度は量子サイズ効果から見積もられたエネルギー不連続性($\delta \sim E_F / N$; E_F =フェルミエネルギー、 N =粒子数)約200 Kに相当し、理論値と実験値が一致している。

図3は200 K以上の温度での Curie 定数および2 Kでの磁化から求めた Co および Fe 原子あたりの磁気モーメントの Co および Fe 原子濃度依存性である。Co-Pd 合金ナノ粒子の高温側磁気モーメントはFe-Pd 合金ナノ粒子より大きく、バルク Co-Pd 合金に匹敵するほどの巨大磁気モーメントを示している。一方、Fe-Pd 合金ナノ粒子の磁気モーメントはバルク Fe-Pd 合金に比べて5 μ_B ほど低下していることがわかった。一方低温側磁気モーメントは Co-Pd 合金ナノ粒子では Co 0.42 at%付近でピークを持ち、それ以外は Co 原子濃度に関わらず、大体1 μ_B をとっている。ピークをとる濃度は約 Co1 原子が Pd ナノ粒子に埋め込まれている濃度に相当する。Fe-Pd 合金ナノ粒子も最低濃度(粒子中に鉄原子約1個)で磁気モーメントが最大になり、Co-Pd 合金ナノ粒子と傾向が一致した。

図4と図5は Co 0.42 at%合金ナノ粒子のゼロ磁場冷却(ZFC)・磁場冷却(FC)磁化および2 Kにおける磁化曲線である。5 K以上では ZFC 磁化と FC 磁化は一致するが、低温では両者に違いが見られ、ブロッキング温度(T_b)は3 Kと求められた。一方、2 Kにおける磁化過程(図5)ではヒステリシスは見られない。これらの現象は超常磁性体に特有のものである。すなわち、Pd ナノ粒子に Co1 原子を埋め込むだけで、Co 原子の対電子スピンの Pd 金属電子にスピン分極を引き起こした結果、Pd ナノ粒子全体が磁化された単粒子磁石となっていることが明らかになった。その他の Co 0.42 at%以上の濃度でも同様のブロッキング現象が観測された。また、Fe-Pd 合金ナノ粒子は全ての濃度でブロッキング現象を起こさなかったが同様の傾向を示すことが明らかになった。当日は常磁性原子の種類の違いによる磁気モーメントの濃度変化およびそれぞれの単粒子磁石の磁気構造の違いについても報告する。

[1] W.-X. Tu *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20895 (2006).

[2] R. M. Bozorth *et al.*, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).

[3] J. Crangle *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **36**, 921 (1965).

[4] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **34**, 329 (1965).

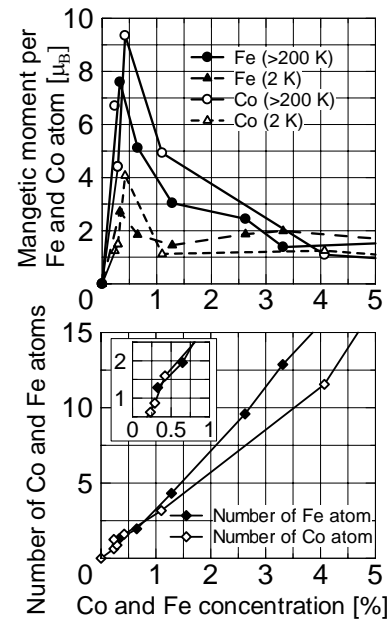


図3 Co-Pd、Fe-Pd 合金ナノ粒子の Co および Fe 1 原子あたりの磁気モーメント (上)、およびナノ粒子あたりの Co および Fe 原子数(下)の濃度依存性。

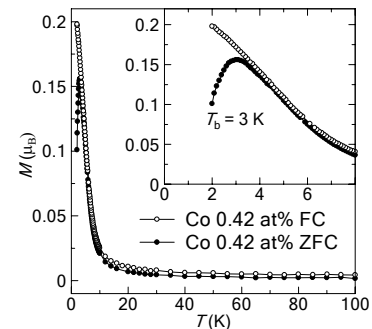


図4 Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 0.42 at%)の磁化の温度依存性。ZFC:ゼロ磁場冷却、FC:磁場下冷却。

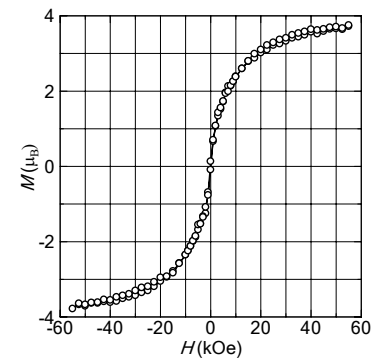


図5 Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 0.42 at%)の2 Kにおける磁化過程。