

(東工大院理工)

○伊藤良一, 高井和之, 榎敏明

**【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 金属のナノ粒子に磁性不純物としてたった 1 個の Co 原子を導入した Co-Pd 合金ナノ粒子は Co 原子の局在スピンの Pd ナノ粒子内の全ての Pd 原子にスピン分極を引き起こし、バルク Co-Pd 合金 ( $10 \mu_B$ ) [1] に匹敵する巨大磁気モーメントを持つ単一粒子磁石 ( $9.4 \mu_B$ ) [2] になることを発見した。このことを基礎に、巨大磁気モーメントを持つ Co-Pd 合金ナノ粒子の表面をカルボン酸で修飾し、カルシウムイオン (以下、 $Ca^{2+}$ ) を用いて複数のナノ粒子を架橋することで、隣接粒子からの磁気双極子-双極子相互作用の影響を強く受ける系の作成を行った。特に、架橋されたナノ粒子のクラスターでは磁場の方向と粒子の幾何学的配置によって全体の磁気物性に大きな影響があると期待される。

**【実験】**保護剤である 8-メルカプトオクタン酸存在下で、3:7 の組成比に混合した Co と Pd の金属錯体を化学的に還元することにより、新たに巨大磁気モーメントを持つ Co 原子濃度 29 % の Co-Pd 合金ナノ粒子を作製した。精製した後、Co-Pd 合金ナノ粒子に対して異なる濃度の  $CaCl_2$  水溶液を攪拌しながら加え、磁性ナノ粒子架橋構造体をそれぞれ得た。これらに対し TEM を用いて同定し、SQUID により磁性測定を行った。また、試料の Co と Pd 原子濃度、および、 $Ca^{2+}$  は ICP-OES により決定した。

**【結果と考察】**図 1 は  $Ca^{2+}$  を加える前と加えた後で電子顕微鏡観察した Co-Pd 合金ナノ粒子の代表的な電子顕微鏡像である。架橋前には 8-メルカプトオクタン酸の二量体の長さ

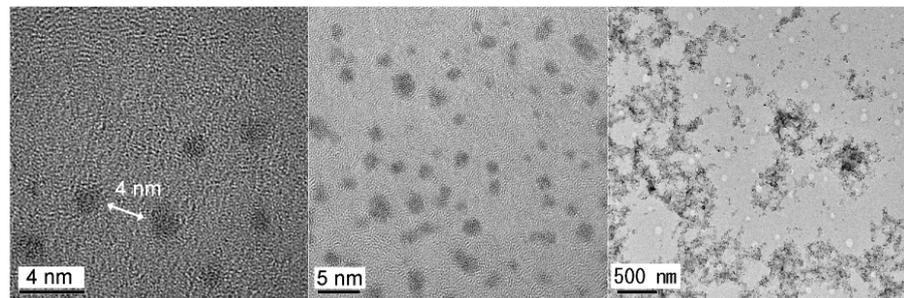


図 1  $Ca^{2+}$  架橋前(左)、 $Ca^{2+}$  低濃度 (1 粒子あたり  $Ca^{2+}$  5 個) 架橋後(中)と  $Ca^{2+}$  高濃度 (1 粒子あたり  $Ca^{2+}$  110 個) 架橋後(右)の粒子像。

約 2.3 nm 以上の間隔をあけて単分散している粒子が確認され、粒子の平均粒径は 2.6 nm であることがわかった。これに対して  $Ca^{2+}$  を加えて架橋した後に観察したところ、2.3 nm 以下の距離で隣接している粒子が観測された。 $Ca^{2+}$  低濃度状態ではダイマー、トリマーが多く確認され、 $Ca^{2+}$  濃度が増えるにつれて複数の凝集体が巨大化していくことがわかった。

$Ca^{2+}$  架橋前、および、架橋後の Co-Pd 合金ナノ粒子の磁化の温度変化の縦軸をずらして表記したものを図 2 に示す。 $Ca^{2+}$  架橋前の Co-Pd 合金ナノ粒子のブロッキング温度が 5.6~5.8 K であるのに対し、 $Ca^{2+}$  の個数が 1 粒子あたり 5~20 個程度による架橋試料のブロッキング温度は  $Ca^{2+}$  の個数に応じて低温側にシフトし、 $Ca^{2+}$  の個数が 1 粒子あたり一番少ない 5 個の試料で最低温度 4.6 K を取るようになった。さらに、

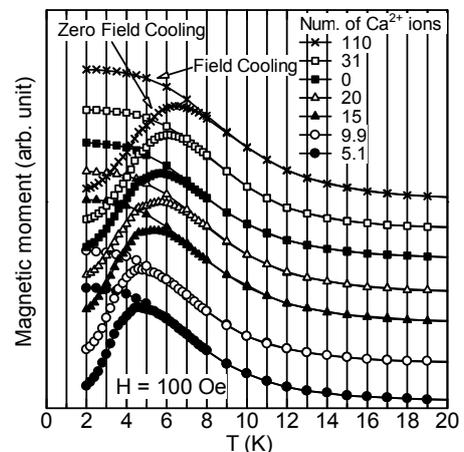


図 2  $Ca^{2+}$  架橋前、および、架橋後の Co-Pd 合金ナノ粒子の磁化の温度変化。

Ca<sup>2+</sup>濃度を濃くしていくと Ca<sup>2+</sup>濃度が上昇するにつれシフト量が鈍化し、Ca<sup>2+</sup>の個数30~110個ではCa<sup>2+</sup>架橋前のCo-Pd合金ナノ粒子のブロッキング温度を超えて高温側にシフトすることがわかった。Ca<sup>2+</sup>の個数が1粒子あたり110個では6.6 Kまで上昇することが明らかになった。この変化は図3に示したように、例えば二量体では、外部磁場が存在しない場合、磁気モーメントの方向が粒子結合軸に対して平行な(a)と反平行な(b)の配置を取りえる。この配列に対して磁気双極子-双極子相互作用を考えると、図3(a)は図3(b)より磁気双極子-双極子相互作用が2倍大きいため、磁場無し低温では粒子結合軸に対して磁気モーメントが平行な図3(a)の配列を優先的に取るようになる。このことが、粒子間に磁気双極子-双極子相互作用が働く結果として、ブロッキング温度の低温シフトの一因と考えることができる。また、Ca<sup>2+</sup>濃度が上昇するにつれ架橋が促進されて粒子が凝集していくことにより、粒子結合軸のランダム性が解消されるので凝集体の実効的磁気異方性が上昇したと現在考えている。

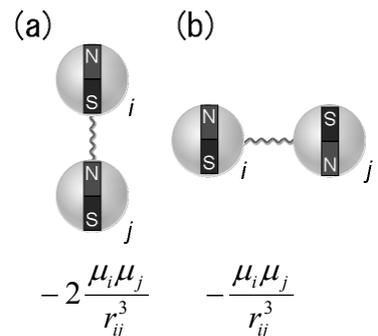


図3 (上)ダイマーにおける代表的な幾何学的配列とその磁気モーメントの方向。(下)各配列における磁気双極子-双極子相互作用の値。

図4はCa<sup>2+</sup>架橋前、および、架橋後のCo-Pd合金ナノ粒子の2 Kでの磁化過程である。1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が上昇するにつれて磁気モーメントの絶対値が上昇し、最高濃度では減少に転ずることがわかった。外部磁場70 kOe中でのCa<sup>2+</sup>架橋前のCo-Pd合金ナノ粒子の磁気モーメントの値が最小であることに注目すると、これらの磁気モーメントの上昇はCa<sup>2+</sup>によって架橋された粒子間の磁気双極子-双極子相互作用に大きく影響されていると考えることができる。

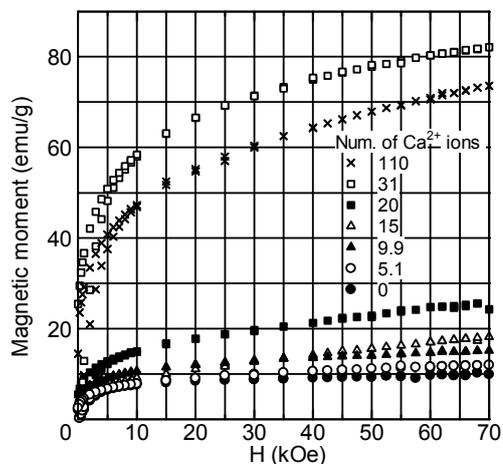


図4 Ca<sup>2+</sup>架橋前、および、架橋後のCo-Pd合金ナノ粒子の2 Kでの磁化過程。

1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が0~30個の間は図5(a)のように磁気モーメントの方向が1次元に近い配列をしていることにより、磁化過程の立ち上がりが急になり、その結果、磁気モーメントが実効的に増加した原因と考えられる。そして、粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数がある一定量(110個)を超えると粒子同士の架橋が複雑になり、図5(b)のような平行と反並行が混じった配列を持つ凝集体になることで1次元に近い磁気モーメントの配列を持つ場合より磁気モーメントが減少すると考えることができる。また、1粒子あたりのCa<sup>2+</sup>の個数が増えるにつれて残留磁化が増大することがわかった。これは、凝集体内に実効的磁区の形成され残留磁化を上昇させたと考えることができる。

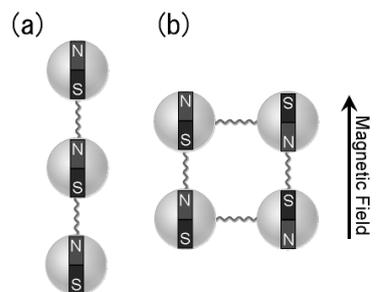


図5 外部磁場70 kOeにおける粒子の理想的な幾何学的配列とその磁気モーメントの方向。

[1] R. M. Bozorth *et al.*, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).  
 [2] Y. Ito *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 103701 (2008).