

Pd ナノ粒子内のひずみに起因する強磁性に関する研究

平成 20 年度

大場洋次郎

目次

第 1 章 序論	1
1.1. はじめに	1
1.2. Pd ナノ粒子における強磁性の発現	2
1.3. ナノ材料研究における量子ビームの利用	3
1.4. 目的	4
1.5. 本論文の構成	5
第 2 章 理論	8
2.1. はじめに	8
2.2. 遷移金属における磁性理論	8
2.3. Pd バルクの磁性	10
2.4. Pd における強磁性発現の試み	12
第 3 章 Pd ナノ粒子の X 線磁気円二色性	26
3.1. はじめに	26
3.2. X 線磁気円二色性 (XMCD)	27
3.3. 実験方法	31
3.4. 結果および考察	37
3.5. Fe をドーピングした Pd ナノ粒子を用いた Pd $M_{2,3}$ 吸収端 XMCD 測定	45
3.6. まとめ	50
第 4 章 Pd ナノ粒子内部の強磁性に対する結晶欠陥の影響	56
4.1. はじめに	56
4.2. X 線回折による結晶構造の決定と結晶欠陥の見積もり	57
4.3. 実験方法	67
4.4. 結果および考察	69
4.5. まとめ	85
第 5 章 Pd ナノ粒子の内部磁気構造	90
5.1. はじめに	90
5.2. 偏極中性子小角散乱法	90

5.3. 実験方法	93
5.4. 結果および考察	95
5.5. Pd ナノ粒子内部の強磁性に対する不均一ひずみの影響の再評価	114
5.6. まとめ	116
第 6 章 結論	119
謝辞	121
著者の寄与となる発表論文および学会講演	123

第1章 序論

1.1. はじめに

近年、ナノテクノロジーおよびナノマテリアルの重要性は益々増大しつつある。その重要性は、政府の掲げる第3期科学技術基本計画においてナノテクノロジー分野および材料分野が重点推進4分野に含まれることから容易に確認できる[1]。これまでの科学技術の進歩により、半導体集積回路などに見られる微細加工技術と電子顕微鏡などの微小領域の計測技術は大きく発展し、ナノメートルのサイズを持つ材料の作製・評価は現実のものとなった。この結果、多数の優れた特性を持つ材料やデバイスが生み出された。また、ナノ粒子の自己組織化やカーボンナノチューブなどのように、ナノスケール特有の新奇な物理現象と物質が次々に発見されている[2]。

磁性材料分野においてもナノテクノロジーの重要性が認識されており、ナノコンポジット磁石材料やナノグラニューラー軟磁性膜などのような新たなナノ磁性体が開発されている[2]。また、近年の社会における急速な高度情報化を背景として、磁気記録媒体の高密度化が劇的に進展しており、高性能な磁気記録媒体の実現に必要なナノ磁性材料のニーズは益々高まっている。現在のナノ磁性材料の研究は、主にバルクサイズにおいて良好な特性を持つ磁性材料をダウンサイズするという観点から研究されており、FeやCoなどの3d遷移金属およびNdやSmなどの希土類金属を主軸として構成されている。しかしながら、このような従来の強磁性体は、サイズが小さくなると熱ゆらぎにより磁性が不安定となり、性能が劣化することが知られている。そのため、磁性ナノ粒子の研究においては、磁性に対するナノサイズ化の負の側面が注目され、克服すべき問題として捉えられてきた。このため、現在のナノ磁性材料はバルクにおいて強い磁性を持つ物質を用いたものが多数である。

一方、近年、PdやAuなどのバルクでは非磁性である金属が、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[3-7]。これらの研究は、従来非磁性と考えられてきた物質が、ナノスケールにおいては革新的な磁性材料となり得ることを明らかにし、ナノスケール化の正の側面にはじめて焦点を当てた。

では、ナノスケールにおいてはどのような物質が良い磁性材料となり得るのだろうか。この問いに対する解答を得るための方法の一つは、あらゆる物質をナノ粒子化し、その特性を調べ、優秀な材料を見つけ出すことである。実際に、最初期の報告から数年が経過し、現在ではPdやAuに比較的似た性質を示すPtやRh、Ag、Cuなどにまで研究の範囲が広げられ、着実にデータが増えつつある[8-13]。しかしながら、真に

優れたナノ磁性材料を生み出すためには、ナノ粒子化によって生じる磁性の変化を本質的に理解し、材料開発へ応用することが望まれる。したがって、これらのナノ粒子において生じる強磁性の発現メカニズムを実験によって検証する必要がある。そして、この強磁性の発現メカニズムが詳細に明らかとなれば、既存の概念を変え得るような新しいナノ磁性材料の開発や、磁性の制御が可能になるものと期待される。

1.2. Pd ナノ粒子における強磁性の発現

ナノ粒子における強磁性の発現メカニズムを考えるために最適な例として、物理的手法により作製され、清浄な表面を持つ Pd ナノ粒子における強磁性の報告が挙げられる[3]。Pd はバルクサイズにおいて常磁性体であるが、強磁性に近い性質を持つことが知られており、常磁性体と強磁性体の境界に位置する金属である[14]。そのため、Pd においては微小の変化を加えることによって容易に強磁性が誘起される可能性があり、潜在的な磁性材料候補と認識されてきた。このような背景から、バンド計算や分子動力学法などを用いた理論的研究と、Pd 薄膜などにおける実験的研究の両方向から、Pd における強磁性発現を実証するためのアプローチがなされた。純粋な Pd における強磁性が多く水系において発現することが理論的には従来から予測されてきたが、実験的には、近年の Pd ナノ粒子の研究において、初めて強磁性が明確に観測された。

この Pd ナノ粒子は数 nm 以上の粒径を持ち、1 個の粒子を構成する原子数は~1000 個から~ 10^6 個におよぶ。このような系は膨大な計算量を必要とし、従来の計算手法では扱うことが困難であるため、ナノ粒子の磁性に関する理論的研究は大きく制限されてきた。これまでの Pd に関する報告では、~100 原子から成るクラスターの磁性の計算が最大であり[15,16]、より大きなサイズを持つナノ粒子や、表面修飾剤などを有する複雑なナノ粒子などの磁性に関する理論計算はほとんど行われていない[17,18]。一方、物理的に作製された Pd ナノ粒子においては、超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁力計による磁化の定量的な測定や、電子顕微鏡による粒径と形状の観察などが比較的容易であったことから、ナノ粒子の磁性については実験を中心とした研究が進められた。これまで、強磁性は粒子表面に存在する成分と粒子内部に存在する成分に分けられることが実験的に明らかとなった。粒子表面に存在する強磁性は、低次元化による表面効果に起因するものであることとの説明がなされた [3]。しかしながら、Pd ナノ粒子内部に出現する強磁性に関する実験は少なく、その起源は不明である。したがって、ナノ粒子の強磁性に関する研究は、理論的にも実験的にも充分ではなく、ナノ粒子における強磁性発現メカニズムは完全には解明されていない。この課題を解決する

ためには、ナノ粒子の磁性を従来以上に詳細に調べるとともに、理論的研究との比較検討を行うために、ナノ粒子の電子状態や結晶構造などの情報を得ることが必要である。

近年、化学的手法の発達により、ナノ粒子の中で化学的に合成され、界面活性剤などの表面修飾剤で覆われたものが多数を占める。強磁性の発現を報告した研究も、そのほとんどが化学的に合成されたナノ粒子を用いたものである。しかしながら、これらのナノ粒子においては、ナノスケール化の効果と共に、表面修飾剤の影響を考慮する必要があり、問題が複雑化する恐れがある。ナノ粒子における強磁性の発現メカニズムの全貌が明らかとなっていない現状では、物理的手法により作製されたナノ粒子は、現象の本質を捉え、工学的応用への明確な知見を得るために大きな利点を有すると考えられる。研究の進展により工学的応用の段階に至るならば、試料作製の簡便さや制御性に優れた化学的手法を用いることにより、ナノ磁性体開発がさらに発展するものと期待される。

1.3. ナノ材料研究における量子ビームの利用[19]

ナノスケールの領域における強力な実験手法として、近年 X 線や中性子線などの量子ビームの利用が盛んである。量子ビームは、ナノスケールの観測・分析・加工機能を持ち、ナノ材料研究において強力な手段である。量子ビームの発生には原子炉や加



Fig. 1.1 量子ビーム利用施設の写真. (a) SPring-8[20]. (b) JRR-3M.

速器などの大型設備を要するため、その利用には制限が伴うが、その欠点を補って余りあるメリットのため、広くナノ材料研究に利用されてきた。今日では、大型放射光施設 SPring-8 や放射光科学研究施設 Photon Factory における放射光 X 線や、研究炉 JRR-3 における中性子線などをはじめとする利用施設において多くの研究が進められている (Fig. 1.1)。さらに、大強度陽子加速器施設 J-PARC や X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設の建設などの次世代の量子ビーム利用に向けた開発も進められている。

このような量子ビームを有効に活用することにより、ナノ粒子化に伴って生じる磁性や電子状態などの変化について従来以上の情報が得られるものと期待される。このため、ナノ粒子における強磁性発現メカニズムを完全に解明するためには、量子ビームを用いた実験が最適である。

1.4. 目的

前節までに述べたように、Pd ナノ粒子において強磁性の発現が実験的に観測された。しかしながら、その強磁性発現メカニズムは完全には解明されていない。このナノ粒子における強磁性発現メカニズムが明らかとなれば、既存の概念を変えるような新しいナノ磁性材料の開発や、ナノ粒子における磁性のデザインという新たな応用の可能性が拓かれるものと期待される。

本研究では、実験的研究の良いモデルケースとして、ガス中蒸発法により作製した Pd ナノ粒子における強磁性の発現に注目し、その発現メカニズムの解明に焦点を当てる。現在、このメカニズムの理論的予測は多数あるものの、これを検証する実験的研究は、Pd ナノ粒子における充分になされておらず、Pd ナノ粒子の内部においてどのような変化が生じているのかについては分かっていない。そこで、本研究では、従来の研究手法に加えて量子ビームを用いることにより、Pd ナノ粒子の磁性と、磁性の起源である電子状態について詳細に調べる。具体的な実験手法は下記の 3 項目に分けられる。

- (1) X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定による電子状態と磁性の観測
- (2) X 線回折 (XRD) 測定による強磁性に対する結晶欠陥の影響の検討
- (3) 中性子小角散乱 (SANS) 実験によるナノ粒子内部の磁気構造の検討

(1) においては、放射光 X 線を利用した XMCD 測定により、電子状態と磁性の関連を調べる。磁性の基礎である電子状態を調べることによって、ナノ粒子の磁性に関する知見を得ることを目的とする。(2) では、XMCD 測定の結果を踏まえ、電子状態の

変化をもたらす主要因として結晶欠陥の影響が考えられることから、XRD 測定により結晶欠陥の定量的解析を行い、磁性に対するこれらの影響を検討する。(3) では、これまでの実験結果を踏まえ、粒子内部において局所的に強磁性が発現し、その磁気構造が強磁性発現メカニズムに関する重要な情報を与えると考えられるため、SANS 実験により Pd ナノ粒子内部の磁気構造を決定する。そして、これらの実験から得られた結果を総合し、Pd ナノ粒子における強磁性の起源について検討を行う。最終的に、本研究から得られた知見により、新たな手法によるナノ磁性材料の開発に対する指針を与えることを目指す。

1.5. 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第 1 章では本研究の背景と目的を記した。第 2 章では、Pd ナノ粒子に関する従来の研究と、本研究において得られた結果を理解するための理論的背景を説明し、Pd に関するこれまでの研究の総括を記す。第 3 章では、XMCD によって Pd のナノ粒子化に伴って生じる電子状態の変化と、軌道磁気モーメントの寄与を検討する。第 4 章では、XRD により得られた結晶構造および結晶欠陥の解析結果と磁性との関係を述べる。第 5 章では、SANS によって Pd ナノ粒子内部の磁気構造を調べ、強磁性の起源について検討する。第 6 章では、以上の結果をまとめ、本研究により得られた結論を記す。

第 1 章の参考文献

- [1] 内閣府編, “科学技術基本計画”, 総合科学技術会議, (2006),
<http://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/honbun.pdf>, (参照 2008-12-17).
- [2] 国武豊喜 監修, “ナノマテリアルハンドブック”, (エヌ・ティー・エス, 東京, 2005).
- [3] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, “Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [4] H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake, and S. Yamada, “Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles”, *Phys. Lett. A* **263**, 406 (1999).
- [5] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. González Calbet, and M. Vallet, “Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- [6] P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, C. López-Cartes, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, “Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [7] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, “Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [8] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, M. Anand, and C. B. Roberts, “Magnetism in dodecanethiol-capped gold nanoparticles: Role of size and capping agent”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 213102 (2007).
- [9] M. A. García, M. L. Ruiz-González, G. F. de la Fuente, P. Crespo, J. M. González, J. Llopis, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and A. Hernando, “Ferromagnetism in Twinned Pt Nanoparticles Obtained by Laser Ablation”, *Chem. Mater.* **19**, 889 (2007).
- [10] S. Angappane, J. Park, Y. Jang, T. Hyeon, and J.-G. Park, “Magnetic Pd nanoparticles: effects of surface atoms”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 295209 (2008).
- [11] Y. T. Jeon and G. H. Lee, “Magnetism of the fcc Rh and Pd nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **103**, 094313 (2008).
- [12] H.-T. Zhang, J. Ding, and G.-M. Chow, “Morphological Control of Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of 3-D Branched Pt Nanoparticles”, *Langmuir* **24**, 375 (2008).
- [13] J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H.

- Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Planzaola, and T. Rojo, “Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques”, *Nano Lett.* **8**, 661 (2008).
- [14] 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺沢清之, ”固体—構造と物性[現代物理学叢書]”, (岩波書店, 東京, 2001).
- [15] R. Guirado-López, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard, “Tight-binding study of relaxation in Rh_N and Pd_N clusters ($9 \leq N \leq 165$)”, *Phys. Rev. B* **62**, 13188 (2000).
- [16] V. Kumar and Y. Kawazoe, “Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters”, *Phys. Rev. B* **66**, 144413 (2002).
- [17] T. Ozaki and K. Terakura, “Convergent recursive $O(N)$ method for *ab initio* tight-binding calculations”, *Phys. Rev. B* **64**, 195126 (2001).
- [18] T. Ozaki, “ $O(N)$ Krylov-subspace method for large-scale *ab initio* electronic structure calculations”, *Phys. Rev. B* **74**, 245101 (2006).
- [19] 世界物理年フォーラム「量子ビーム・テクノロジー革命」実行委員会 編, “量子ビーム・テクノロジー革命”, (シュプリンガー・ジャパン, 東京, 2006).
- [20] 独立行政法人理化学研究所播磨研究所, 登録施設利用促進機関 財団法人高輝度光科学研究センター編, “SPring-8 パンフレット”, (2008).

第2章 理論

2.1. はじめに

そもそも Pd は、バルクで強磁性に近い性質を持つ金属であることが知られており、古くからその磁性は広く注目され、研究対象となってきた。特に、Pd の形状や結晶構造などを変化させることにより、強磁性を発現させようとする試みには強い関心が持たれ、多くの理論的・実験的研究がなされてきた。本研究で注目した Pd ナノ粒子は、このような研究の流れにおいて、Pd における強磁性の発現が明瞭に観測された初めての実験系である[1-8]。一般に、物質をナノサイズにまで縮小すると、その物性はバルクのものとは大きく変化し得ることが知られている。しかしながら、Pd ナノ粒子において得られたこれまでの実験結果は、Pd ナノ粒子の磁性が Pd バルクにおける磁性理論の延長として理解されることを示唆した。

以上の研究背景を踏まえ、本章では、まず、バルクにおける磁性理論を説明し、その後、これまでに報告された Pd の磁性に関する研究を概観し、これまでに組み上げられた Pd ナノ粒子における磁性モデルを説明する。

2.2. 遷移金属における磁性理論 [9-11]

Pd などの遷移金属の内部においては多数の伝導電子が運動しており、磁性を担う d 電子も遍歴性が強く、バンドを形成する。このような遍歴電子を扱う理論として、波数空間における電子の運動を考えるバンド理論がある。バンド理論を用いて磁性を説明するものが遍歴電子磁性のモデルであり、その代表的なものが Stoner 理論である。

Stoner 理論では、各原子に 1 つずつの軌道が存在し、電子は軌道間を飛び移って運動することを仮定した Hubbard モデルを、Hartree-Fock 近似で扱うことによって磁性を論じる。さらに Stoner 理論では、乱雑位相近似 (RPA) により、波数が 0 となる電子間相互作用のみが扱われる。Stoner 理論によると、(2.1) 式が満たされる場合に強磁性が発現するという帰結が得られる。

$$I \cdot \text{DOS}(E_F) \geq 1, \quad (2.1)$$

ここで、 $\text{DOS}(E_F)$ と I は Fermi 準位における状態密度と、Stoner パラメータと呼ばれる

値である。 I は、Hubbard モデルにおける同一原子内のクーロン相互作用に相当し、Stoner 理論における交換エネルギーを表す。したがって、交換エネルギーと $DOS(E_F)$ が大きい程、強磁性が発現し易くなることが結論される。

また、Stoner 条件が満たされない場合 ($I \cdot DOS(E_F) < 1$)、磁化率 χ は、

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - I \cdot DOS(E_F)} = \frac{\chi_P}{F_{Stoner}}, \quad (2.2)$$

で与えられる。 χ_P は Pauli の常磁性磁化率であり、 $I \cdot DOS(E_F) < 1$ であるため、 F_{Stoner} の因子による磁性の増大が現れている。この因子は Stoner 増大因子と呼ばれる。

Stoner 理論は、Janak の理論的研究などに見られるように、遍歴電子系の磁性を定性的に良く説明する (Fig. 2.1) [12]。Fig. 2.1 を見ると、強磁性体である Fe、Co、Ni (原子番号 26、27、28) は、いずれも大きな $DOS(E_F)$ を持つことが分かる。

しかし一方で、Stoner 理論は強磁性状態の安定性を過大評価しており、Curie 温度が高く見積もられる、温度依存性が実験結果と一致しないといった欠点を持つ。このような欠点は、電子相関の効果を取り入れた金森理論や、有限の波数を持つ電子間相互作用の寄与 (スピンゆらぎ) を取り入れた守谷・川畑の SCR 理論と守谷・高橋の統一理論などによって改善される。

電子相関とは、平行スピンを持つ電子が交換相互作用によって互いに避け合うことと同様に、反平行スピンを持つ電子がクーロン反発によって互いに避け合って運動することである。金森理論によれば、電子相関の効果によって I は有効値 I_{eff} で置き換えられ、Stoner 条件は近似的に (2.3) 式のように修正される。

$$I_{eff} \cdot DOS(E_F) = \frac{I}{1 + IG} \cdot DOS(E_F) \geq 1, \quad (2.3)$$

ここで、 G は電子相関の効果により現れる量で、バンド幅の逆数程度の値を持つ。したがって、交換相互作用は、電子相関の効果により実効的に弱められることが分かる。スピンゆらぎの効果によれば、Stoner 理論から見積もられる Curie 温度よりも低い Curie 温度を与えるなど、強磁性の安定性の過大評価が修正される。

しかしながら、以上の理論による修正を受けるものの、Stoner 条件は強磁性が発現する条件について定性的に良い指針となる。

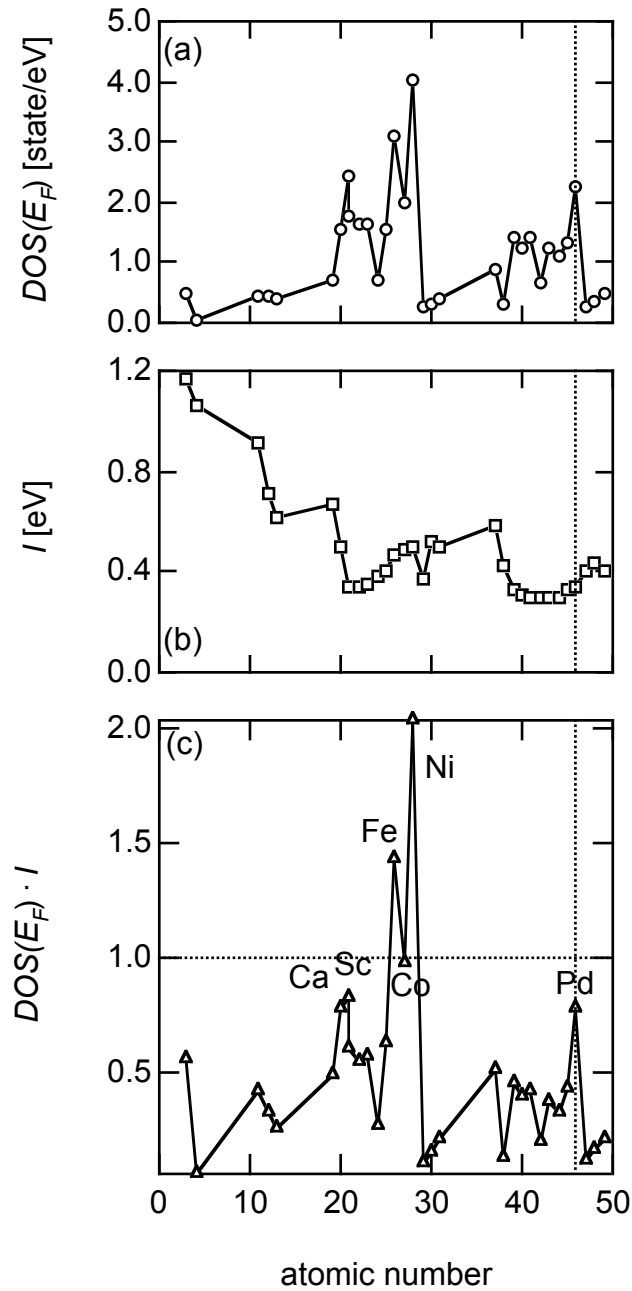


Fig. 2.1 各種元素における交換-相関積分 I と状態密度 $DOS(E_F)$ [12].

2.3. Pd バルクの磁性

本節では、Pd ナノ粒子の磁性を理解するために、基礎となるバルク状態の Pd の磁性について述べる。Pd は、強磁性体である Ni と同族の元素であり、Ni と類似した性質を示すことが期待されるが、通常バルクにおいては常磁性体である。また、孤立原子の状態においては、Pd の最外殻の電子配置は Hund の規則によって $4d^{10}5s^0$ となり、非磁性であることが知られる。しかしながら、Fig. 2.2 に示すように Pd バルクは大き

な常磁性磁化率を持ち[13]、微量の強磁性不純物の混入により容易に磁気秩序を発現する[14]。この大きな磁化率は、(2.2) 式の Stoner 交換増大によるものと解釈されている。これらの性質から、Pd は「強磁性寸前の金属」と呼ばれ、その磁性は注目を集めてきた。

Pd の磁化率の温度依存性は、他の金属における一般的な Pauli 常磁性的振る舞いとは異なり、高温域では Curie-Weiss 型の温度依存性を示し、低温になるにしたがって Curie-Weiss 型から外れ、 ~ 80 K に極大を持つ。この特徴的な温度依存性は、スピンゆらぎの効果を考えることによって説明される[14,15]。

4d 遷移金属である Pd では、3d 遷移金属において磁性の主役となる 3d 電子よりも外殻の 4d 電子が磁性に寄与する。そのため、Pd は 3d 遷移金属よりもさらに遍歴的性質が強く、その磁性は遍歴電子モデルによって説明される。このため、Pd の磁性を理解するためには、4d バンドの電子状態を知る必要がある。Pd の電子状態は、過去に多くの理論計算手法を用いて研究されてきた[16-20]。Pd の特徴として、 E_F 近傍には 4d バンドが存在し、 E_F の直下に鋭いピーク状の状態密度 $DOS(E)$ を持つことがすべての報告において挙げられている (Fig. 2.3)。 E_F はこのピークの裾野に位置するため、 $DOS(E_F)$ は大きな値を持つ。Fig. 2.1 に示した Janak の計算においても、Pd は比較的大きな $DOS(E_F)$ を有し、 $I \cdot DOS(E_F)$ の値も大きいことが見て取れる。

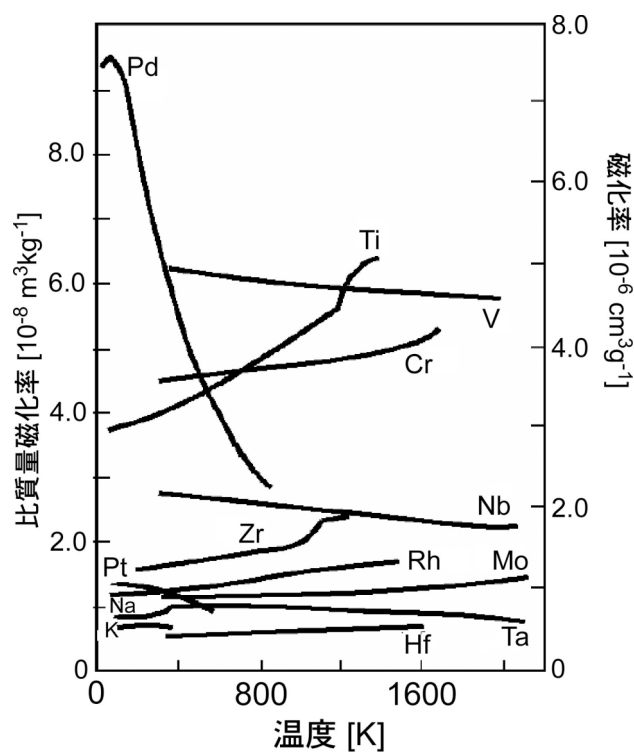


Fig. 2.2 各種の金属における磁化率の温度依存性[13].

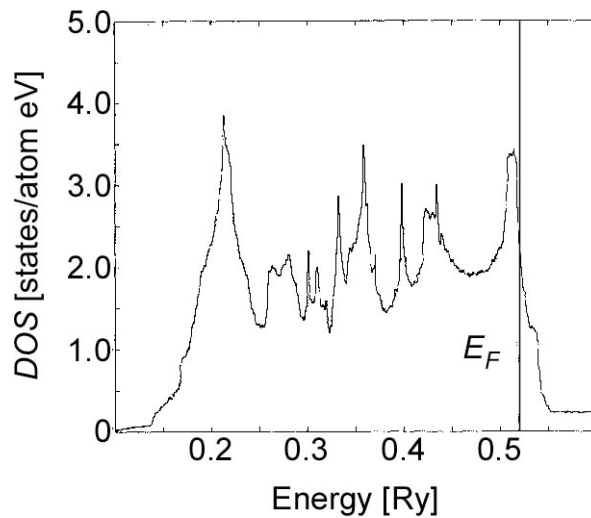


Fig. 2.3 Pd バルクの状態密度図[16].

2.4. Pd における強磁性発現の試み

2.4.1 はじめに

前節の通り、Pd は、バルクで既に「強磁性寸前の金属」と言われる磁性体であった。そのため、Pd は、わずかな変化を加えることで容易に強磁性化することが期待される。このわずかな変化を与え得るものとして様々なアイデアが考案され、理論と実験の両面から研究がなされてきた。これらの研究は、Pd の磁性に対する (1) 表面の効果、(2) 低次元化の効果、(3) 結晶構造および結晶欠陥の効果の 3 種類に大別される。

Pd における強磁性発現については、理論的研究が数多くなされている。これらの理論的研究による結果は、実験結果を完全には説明できないものの、その理論的解釈は、実験結果を理解するために重要な役割を果たしており、過去の Pd ナノ粒子の実験的研究においても、理論的研究に基づいた解釈が取り入れられている[1-8]。しかしながら、従来の研究からは、この Pd ナノ粒子における強磁性発現メカニズムの全貌は明らかとなっていない。この Pd ナノ粒子の磁性を理解するためには、先行研究による結果は、重要な手掛かりとなるものと考えられる。

本節では、特に Pd の磁性と電子状態に生じる変化という観点から、これらの先行研究をまとめ、説明する。

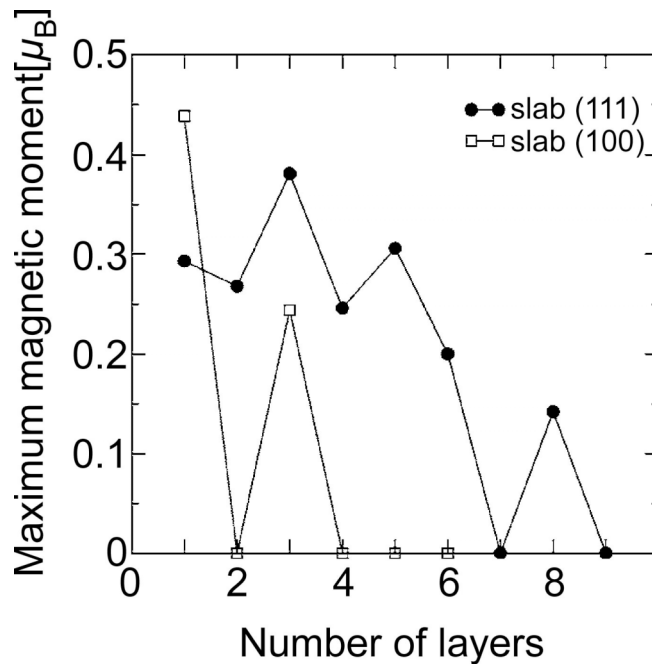


Fig. 2.4 (100)表面および(111)表面における層毎の磁気モーメントの大きさ[21].

2.4.2 表面の効果

表面においては、配位数の減少により、バンド幅の減少とそれに伴う状態密度の増加が生じる。この影響は、表面から数原子層程度に留まるが、強磁性の発現に対して有利に働くものと考えられる。Alexandreらは、Pd表面の磁性をバンド計算により検討し、表面において強磁性が発現し得ることを見出した[21]。また、(100)表面と(111)表面における磁性の違いを検討した結果、表面においては、構造緩和や構造再構成が生じるため、バルク状態における配位数が、表面において保たれるとは限らないことを指摘した。

表面の効果を検討した実験として、倉橋らは、スピン偏極準安定 He 原子線を用いた脱励起分光により、Pdの最表面における磁性を測定した[22]。その結果、磁性は認められず、磁気モーメントはFeの100分の1以下であるとの結果が得られ、理論的研究と異なることが分かった。

2.4.3 低次元化の効果

薄膜やナノワイヤー、クラスターなどの低次元系においては、配位数の減少や結晶対称性の変化などの効果により、 $DOS(E_F)$ の増加が期待され、磁性が強められる可能性がある。このような観点から、低次元系における Pd の磁性に注目が集まり、種々の研究が行われた。

Pd 薄膜における磁性については、数多くのグループによって理論計算の結果が報告されており、強磁性の出現が予測されている[23-33]。この強磁性は、膜厚の減少による $4d$ バンド幅の減少と $DOS(E_F)$ の増大を起源とするものであると解釈されている。

これらの報告の中でも重要な特徴として、まず強磁性の膜厚依存性がある。Blügel らの理論計算によると、1 原子層の Pd 薄膜では磁気モーメントは見られず、2 原子層において強磁性モーメントが出現した (Fig. 2.5) [25,26]。これとは別に、Mirbt と Niklasson らは、1-2 と 5-7 原子層においては強磁性は出現せず、3-4 および 8-16 原子層において強磁性が出現し、各層の磁気モーメントの大きさは一様で無いことを報告した [28,29]。同様の報告は、Hong らによってもなされている[30,31]。Mirbt らと Hong らは、膜表面と界面の間に形成された量子井戸状態の効果が磁性に寄与することについて言及した。基本的には膜厚が薄い程薄膜化の影響は強くなると考えられるのに対して、以上の結果は、膜厚が薄いことが必ずしも強磁性の出現に対して有利に働くのではなく、薄膜化による電子状態の変化が磁性に対して本質的に重要であることを示唆した。

薄膜におけるもう 1 つの重要な性質として、面方位依存性がある。Redinger らは、 $4d$ と $5d$ 遷移金属単原子層において、(111)薄膜の磁気モーメントは(100)薄膜のものよりも小さくなることを予測した[27]。これは、(111)面の方が配位数が大きく、軌道の混成が進むため、より大きなバンド幅を持つことに起因すると説明された。

また、薄膜においては、実験的作製の際に必要な基板の影響が無視できない。基板は、薄膜との軌道の混成や格子の不整合などを生じ、磁性に対して影響を及ぼす。理論計算においても、強磁性はフリースタンディングな薄膜においては出現するが、Ag 基板上では出現しないという報告などがなされている[23]。

実験により Pd 薄膜の磁性を測定した報告としては、まず Rau による電子捕獲分光 (ECS) 測定の結果が挙げられる[34]。この結果によると、Ag(100)上の Pd(100)薄膜は 0 でない磁化を持ち、強磁性の存在が確認された。一方、Fink ら[35]と Liu[36]らは、Pd 薄膜の磁気光学 Kerr 効果測定を行ったが、強磁性は確認されなかった。この矛盾は、膜質の違いや基板の影響などによるものと考えられる。

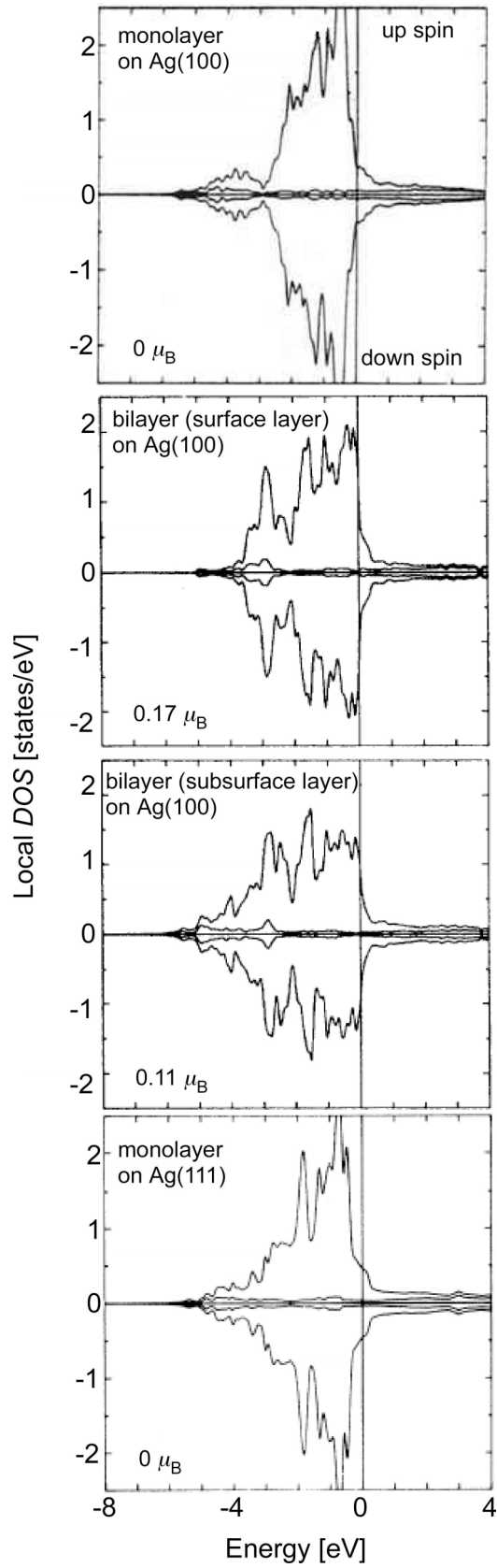


Fig. 2.5 Pd(100)単原子層、(111)単原子層、Pd(100)2 原子層薄膜の $DOS(E)$ [25-27].

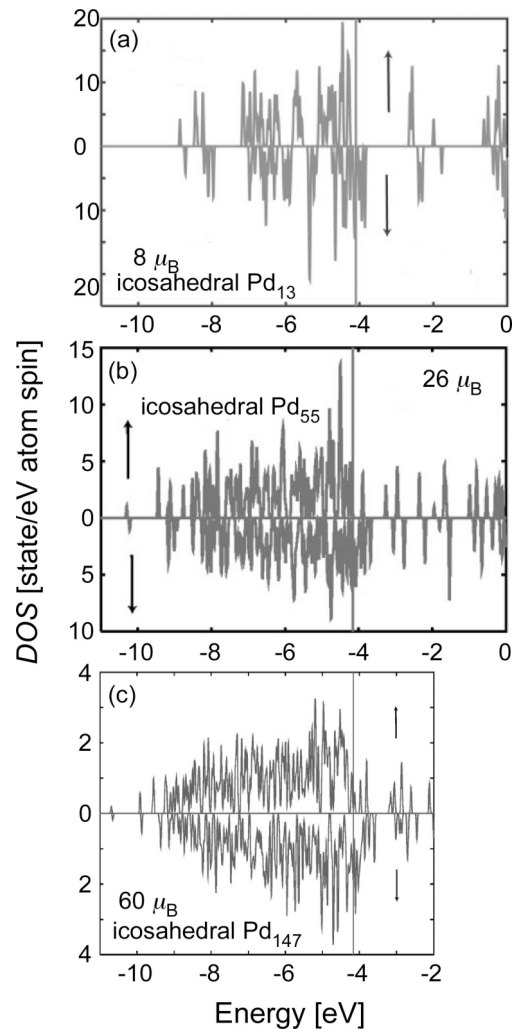


Fig. 2.6 Pd_{13,55,147} 面体クラスターの $DOS(E)$ [40].

Pd クラスターの磁性に関しても多くの研究がなされている[37-43]。本研究においてクラスターとは、ナノ粒子よりもサイズの小さい、~1 から~100 個程度の原子で構成される粒子のことを指す。クラスターのサイズでは、磁性は Hund の規則で表される孤立原子的な性質に近づく。また、クラスターにおいては、配位数の減少による電子の局在化が顕著になると共に、結晶対称性の変化も著しくなる。特に、20 面体構造や 10 面体構造のようにバルクの結晶には見られない構造が安定に存在し得るという特徴がある。これまで、理論計算によって様々な形態のクラスターについて磁性が検討され、Pd クラスターにおける電子状態はバルクから大きく変化し、磁気モーメントの大きさはサイズと形状に大きく依存することが報告された (Fig. 2.6) [40]。Pd クラスターにおける磁性の実験的検証としては、Cox らによる Pd クラスターの Stern-Gerlach 実験がある[43]。しかしながら、この実験においては、13-105 原子の範囲では磁気モーメントは確認されなかった。これは、Pd クラスターの形状と磁性が温度に依存するため、実験時の温度では強磁性が消失した状態にあったことなどが原因であると考えられる。

Pd ナノワイヤーにおいても、強磁性が出現し得ることが理論計算により予測されている[44-49]。これらの報告によると、Pd 単原子鎖においては、 $0.7\mu_B/\text{atom}$ [45]および $0.9\mu_B/\text{atom}$ [49]といった大きな磁気モーメントが出現することが予測されている。また、実験的な検証を容易にするため、単層カーボンナノチューブ中の Pd ナノワイヤーの磁性が検討されており、カーボンナノチューブによって磁性が弱められる可能性があることが示唆された。これは、薄膜における基板の影響と類似する結果である。

1次元における Pd の磁性の実験的検証として、Rodrigues らは、Pd ナノコンタクトにおける量子化コンダクタンスの観測により、Pd におけるスピン偏極を確認した[50]。

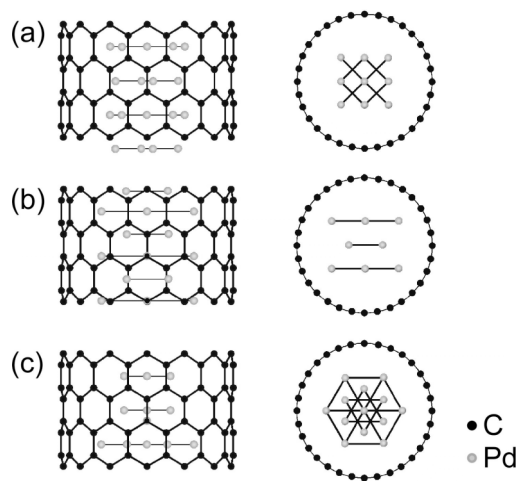


Fig. 2.7 (14,0)単層カーボンナノチューブ中の(a) (100)方向, (b) (110)方向, (c) (111)方向に配向した Pd ナノワイヤーの計算モデル[49].

2.4.4 結晶構造および結晶欠陥の効果

結晶構造の効果としては、hcp 構造の Pd において強磁性が発現することが予測されている[21,51,52]。この他にも、Vitos らによって、5 回対称性を有するユニットセル構造 ($Im\bar{3}$ 空間群) では磁性が強められることが報告されている[38]。

最も数多く研究されている結晶欠陥の効果として、格子定数の拡大 (正ひずみ) の磁性に対する影響が挙げられる。過去の報告をまとめると、格子定数が~5%拡大することによって強磁性が出現することが予測されている[20,21,38,53,54]。この他に、空孔[55]、双晶面[56]、積層欠陥[21]による強磁性の出現が予測されている。いずれの研究においても、 $DOS(E_F)$ の増大が強磁性の起源であることが示唆されている。

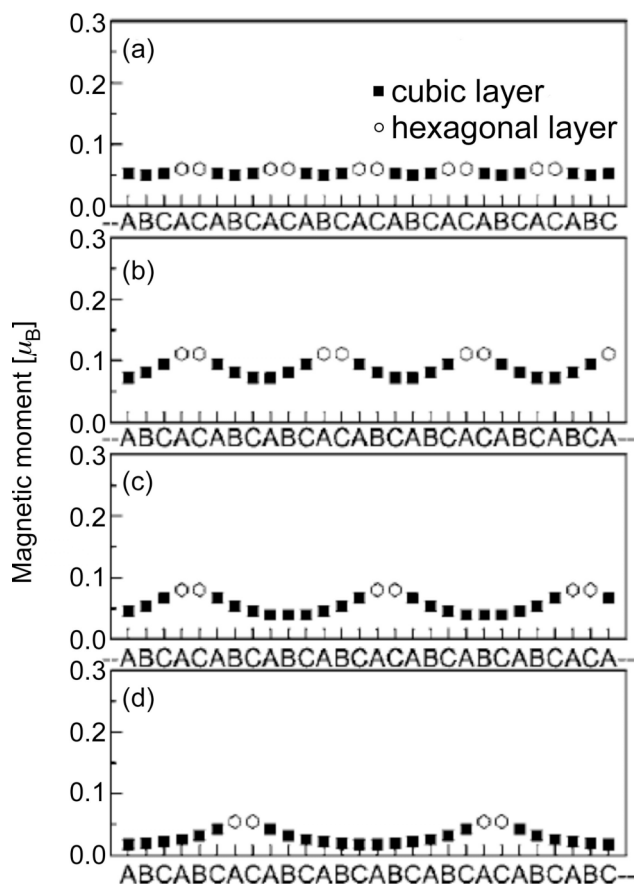


Fig. 2.8 磁気モーメントの積層欠陥出現率依存性[21].

2.4.5 Pd ナノ粒子における強磁性の発現

Pd ナノ粒子は、Pd における強磁性の発現が直接的な磁気測定により最も明瞭に観測された系であり、複数の研究グループによる実験結果が報告されている。これらの研究は、物理的手法により作製された Pd ナノ粒子におけるものと、化学的に合成された Pd ナノ粒子におけるものに分けられる。

谷山・篠原らは、ガス中蒸発法により清浄な表面を持つ Pd ナノ粒子を作製し、SQUID 磁力計によって磁気測定を行った結果、Pd ナノ粒子における強磁性の発現を実験的に示した[1-8]。得られた磁化の磁場依存性には、磁場の増加に対して飽和する成分と線形に増加する成分が含まれ、それぞれが強磁性成分と常磁性成分に対応すると考えられた。さらに、この強磁性成分は、O₂ ガスの吸着により顕著に減少することが分かった。このことから、強磁性は粒子表面に存在し、その他の領域はバルク同様の常磁性であると解釈された。この解釈に従うと、ナノ粒子のサイズが小さくなるに従って、全原子数に対して粒子表面に位置する原子数の割合が増大するため、強磁性成分も増加すると考えられる。しかし、得られた自発磁化は、Fig. 2.9(b)に示すように、単純な粒径依存性を示さなかった。そこで、篠原らは Pd ナノ粒子の形状と表面構造に着目した。ガス中蒸発法により作製された Pd ナノ粒子は、八面体や二十面体などの良い晶癖を持つ多面体であり、その表面のほとんどは(111)面および(100)面で構成されることが知られている。ここで、薄膜における理論計算結果に基づき、(100)面のみが強磁性を示し、その他の表面は磁性を持たないことが仮定された。この仮定によると、Pd ナノ粒子の全表面に対する(100)表面の割合は試料によって異なるため、磁化の大きさは粒径と(100)表面出現率に依存するはずである。そこで、(100)表面出現率の補正がなされた結果、自発磁化は、粒径の減少に伴って単調に増大する傾向が見出された (Fig. 2.10(c))。さらに、この自発磁化の粒径依存性にフィッティングを行った結果、強磁性領域の厚さは最表面から 2-5 層程度であり、この強磁性領域における磁気モーメントの大きさは $0.75 \pm 0.31 \mu_B/\text{atom}$ であった。得られた磁気モーメントの大きさから Curie 温度 T_c は 740 K と見積もられ、自発磁化の温度依存性から見積もられた $T_c > 590 \text{ K}$ とよい一致を示した。得られた磁気モーメントの大きさと Curie 温度は、同族元素である Ni の値に近く、Pd における強磁性は Ni の磁性と類似することが予測された。この粒子表面における強磁性の発現は、(100)表面における状態密度の増大により、Stoner 理論が満たされたためであると解釈された。同様に、(111)表面は(100)表面よりも配位数が大きいため、状態密度が小さく、強磁性とならないと考えられる。したがって、ガス中蒸発法により作製された Pd ナノ粒子の磁性は、バルクと同様に Stoner 理論に基づいて説明されるものであることが示唆された。

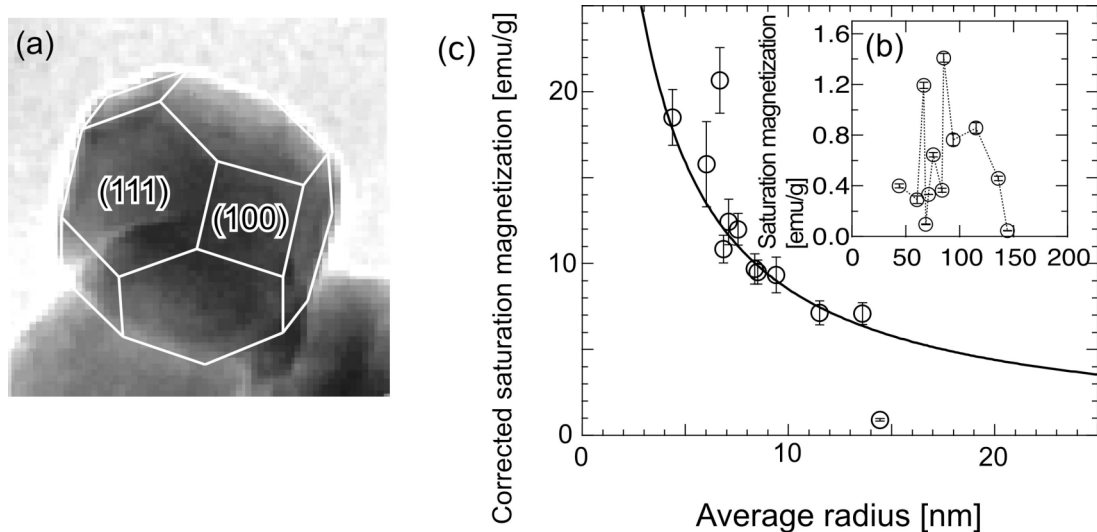


Fig. 2.9 (a)Pd ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像. (b)自発磁化の粒径依存性. (c) (100)表面出現率によって補正された自発磁化の粒径依存性[2].

しかしながら、自発磁化は O_2 ガス吸着後も完全には消失せず、この残存した磁化の大きさは試料によって異なることが未解決の問題として残った。この残存する強磁性成分は、表面状態の影響をず、粒子の内部に存在することが推測されたが、その起源は、これまでの研究からは明らかにされていない。

化学的に合成されたナノ粒子は、粒子表面が界面活性剤などの修飾剤に覆われており、サイズは数 nm 程度である。報告された磁性は、強磁性的なヒステリシスを描くものと、超常磁性的な挙動を示すものの2種類がある。化学的に合成されたナノ粒子においては、Pd[57-64]以外にも Rh[64]、Pt[65-67]に加えて、バルクにおいては d バンドがほぼ完全に埋まっている Au[68-73]、Ag[73]、Cu[73]なども同様の強磁性的な性質を示すとの報告がある。このような系における磁性は、Stoner 理論の範疇では説明が困難であるため、化学的に合成されたナノ粒子における強磁性発現は、物理的ナノ粒子におけるものとは異なる起源を持つと考えられる。しかしながら、Litrán らの研究においては、表面修飾剤による磁性の違いが報告されており、ガス中蒸発法により作製されたナノ粒子と同様に粒子表面の状態が関与することが示唆された (Fig. 2.10) [61]。Hernando らの研究グループは、化学的に合成された Au ナノ粒子における強磁性の発現に対して、“orbital ferromagnetism”と呼ばれる強磁性発現メカニズムを提案した[74,75]。これは、表面修飾剤に誘起された接触電位差と Au の大きなスピン軌道相互作用によって生じる大きな軌道磁気モーメントが、強磁性の発現に寄与するというものであり、Au 薄膜と Au ナノ粒子の磁性に対する説明を与える。

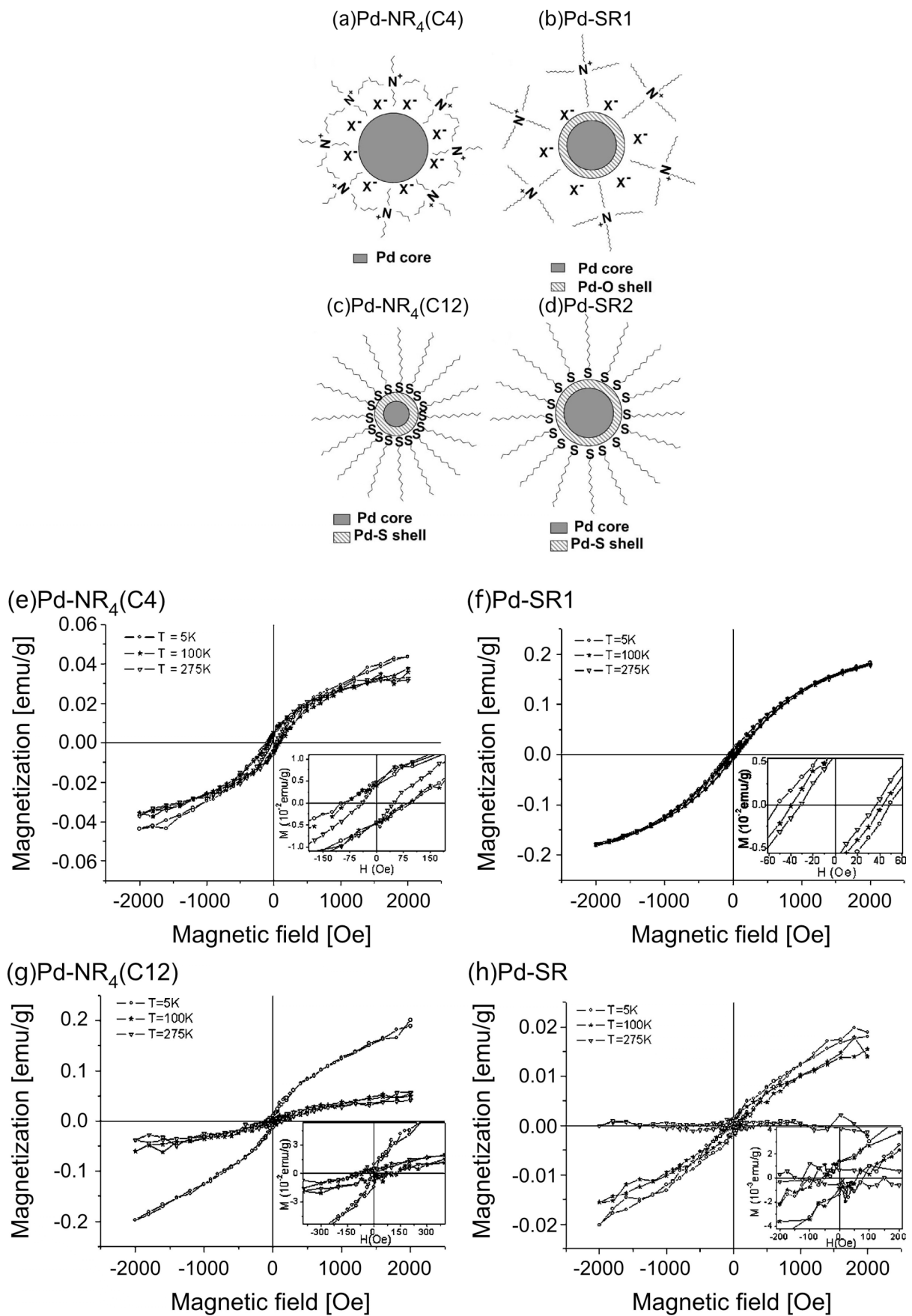


Fig. 2.10 表面修飾剤の異なる Pd ナノ粒子の概念図(a)-(d)と、ヒステリシス曲線 (e)-(h)[61].

第 2 章の参考文献

- [1] T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, “Observation of 4d ferromagnetism in free-standing Pd fine particles”, *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997).
- [2] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, “Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [3] 篠原武尚, “Pd 超微粒子の表面に出現する磁気特性に関する研究”, (慶應義塾大学理工学部 博士学位論文, 2004).
- [4] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, “Ferromagnetism of gas-evaporated Pd fine particles in mesoscopic size”, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e1181 (2004).
- [5] 佐藤徹哉, 篠原武尚, 谷山智康, “Pd 超微粒子表面に出現する強磁性”, 日本応用磁気学会第 138 回研究会資料, 1 (2004).
- [6] 篠原武尚, 佐藤徹哉, “Pd 多面体超微粒子の表面に発現する強磁性”, 日本物理学会誌 **60**, 791 (2005).
- [7] Y. Oba, T. Sato, T. Shinohara, “Gas Adsorption on the Surface of Ferromagnetic Pd Nanoparticles”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 439 (2006).
- [8] 佐藤徹哉, 大場洋次郎, 篠原武尚, “フリースタンディングな Pd ナノ粒子に出現する強磁性”, *まぐね* **1**, 601 (2006).
- [9] 草部浩一, 青木秀夫, “多体電子論 I 強磁性”, (東京大学出版会, 東京, 1998).
- [10] 永宮健夫, “磁性の理論 [POD 版]”, (吉岡書店, 京都, 2002).
- [11] 望月和子, 鈴木直, “固体の電子状態と磁性”, (大学教育出版, 岡山, 2003).
- [12] J. F. Janak, “Uniform susceptibilities of metallic elements”, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
- [13] C. Kittel, “固体物理学入門 (下)”, (丸善, 東京, 1998).
- [14] J. C. Odo, “Percolation concentration and saturation of the Pd moment in ferromagnetic Pd alloys”, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, 1291 (1983).
- [15] H. C. Jamieson and F. D. Manchester, “The magnetic susceptibility of Pd, PdH and PdD between 4 and 300 K”, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2**, 323 (1972).
- [16] F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, and A. M. Furdyna, “Electronic Structure of Palladium”, *Phys. Rev. B* **1**, 4617 (1970).
- [17] N. V. Smith, G. K. Wertheim, S. Hüfner, and M. M. Traum, “Photoemission spectra and band structure of *d*-band metals. IV. X-ray photoemission spectra and densities of states in Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au”, *Phys. Rev. B* **10**, 3197 (1974).
- [18] N. E. Christensen, “Electronic structure of palladium and its relation to uv spectroscopy”,

- Phys. Rev. B **14**, 3446 (1976).
- [19] A. H. MacDonald, J. M. Daams, S. H. Vosko, and D. D. Koelling, “Influence of relativistic contributions to the effective potential on the electronic structure of Pd and Pt”, Phys. Rev. B **23**, 6377 (1981).
- [20] L. Fritsche, J. Noffke, and H. Eckardt, “A relativistic treatment of interacting spin-aligned electron systems: application to ferromagnetic iron, nickel and palladium metal”, J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 943 (1987).
- [21] S. S. Alexandre, E. Anglada, J. M. Soler, and F. Yndurain, “Magnetism of two-dimensional defects in Pd: Stacking faults, twin boundaries, and surfaces”, Phys. Rev. B **74**, 054405 (2006).
- [22] M. Kurahashi, and Y. Yamauchi, “Magnetization measurement of Pd(100) using a spin-polarized metastable He beam and an electromagnet of 1.8 kOe”, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2180 (2007).
- [23] M. J. Zhu, D. M. Bylander, and L. Kleinman, “Ferromagnetic properties of Pd monolayers”, Phys. Rev. B **42**, 2874 (1990).
- [24] O. Eriksson, R. C. Albers, and A. M. Boring, “Prediction of Ferromagnetism and Metamagnetism in $4d$ Transition-Metal Overlayers on the (001) Surface of Ag ($4d=Tc, Ru, Rh, \text{ and } Pd$)”, Phys. Rev. Lett. **66**, 1350 (1991).
- [25] S. Blügel, “Ferromagnetism of $4d$ -Metal Monolayers on Ag, Au and Pd(001) Surfaces”, Europhys. Lett. **18**, 257 (1992).
- [26] S. Blügel, “Magnetism of $4d$ and $5d$ transition metal adlayers on Ag(001): Dependence on the adlayer thickness”, Phys. Rev. B **51**, 2025 (1995).
- [27] J. Redinger, S. Blügel, and R. Podloucky, “Ferromagnetism of $4d$ and $5d$ transition metal monolayers on Ag(111)”, Phys. Rev. B **51**, 13852 (1995).
- [28] S. Mirbt, B. Johansson, and H. L. Skriver, “Quantum-well-driven magnetism in thin films”, Phys. Rev. B **53**, R13310 (1996).
- [29] A. M. N. Niklasson, S. Mirbt, H. L. Skriver, and B. Johansson, “Quantum-well-induced ferromagnetism in thin films”, Phys. Rev. B **56**, 3276 (1997).
- [30] S. C. hong, J. I. Lee, R. Wu, “Ferromagnetism in Pd thin films induced by quantum well states”, Phys. Rev. B **75**, 172402 (2007).
- [31] S. C. hong, J. I. Lee, R. Wu, “Oscillatory magnetism of palladium nano-film depending on its film thickness: Density functional study”, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2262 (2007).
- [32] E. De Biasi, A. de Siervo, F. Garcia, F. Vicentin, R. Landers, and M. Knobel, “Pd ultrathin film growth on C(0001): Does it show magnetic behavior?”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **156-158**, 332 (2007).

- [33] A. de Siervo, E. De Biasi, F. Garcia, R. Landers, M. D. Martins, and W. A. A. Macedo, "Surface structure determination of Pd ultrathin films on Ru(0001): Possible magnetic behavior", *Phys. Rev. B* **76**, 075432 (2007).
- [34] C. Rau, "Ferromagnetic Order and Critical Behavior at Surfaces of Ultrathin Epitaxial Films", *Appl. Phys. A* **49**, 579 (1989)
- [35] R. L. Fink, C. A. Ballentine, J. L. Erskine, and J. A. Araya-Pochet, "Experimental probe for thin-film magnetism in $p(1\times 1)$ Pd and V on Ag(100)", *Phys. Rev. B* **41**, 10175 (1990).
- [36] C. Liu and S. D. Bader, "Absence of ferromagnetism in epitaxial films of ultrathin Pd, Rh, and Rh on Pd grown on Au(100)", *Phys. Rev. B* **44**, 12062 (1991).
- [37] B. V. Reddy, S. N. Khanna, and B. I. Dunlap, "Giant Magnetic Moments in 4d Clusters", *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
- [38] L. Vitos, B. Johansson, and J. Kollár, "Size-dependent paramagnetic-ferromagnetic phase transition in palladium clusters", *Phys. Rev. B* **62**, R11957 (2000).
- [39] C. Barreteau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, and A. M. Ole's, "*spd* tight-binding model of magnetism in transition metals: Application to Rh and Pd clusters and slabs", *Phys. Rev. B* **61**, 7781 (2000).
- [40] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters", *Phys. Rev. B* **66**, 144413 (2002).
- [41] V. Kumar and Y. Kawazoe, "Magnetism in clusters of non-magnetic elements: Pd, Rh, and Ru", *Eur. Phys. J. D* **24**, 81 (2003).
- [42] F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizalez, and R. A. Guirado-López, "Magnetic properties of small 3d and 4d transition metal clusters: The role of a noncompact growth", *Phys. Rev. B* **73**, 115422 (2006).
- [43] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield, "Magnetism in 4d-transition metal clusters", *Phys. Rev. B* **49**, 12295 (1994).
- [44] V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, A. M. Saletsky, P. Bruno, and I. Mertig, "Magnetism and structure of atomic-size nanocontacts", *Phys. Rev. B* **70**, 195420 (2004).
- [45] A. Delin, E. Tosatti, and R. Weht, "magnetism in Atomic-Size Palladium Contacts and Nanowires", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057201 (2004).
- [46] L. Hui, B. L. Wang, J. L. Wang, and G. H. Wang, "Local atomic structures of palladium nanowire", *J. Chem. Phys.* **121**, 8990 (2004).
- [47] M. Wierzbowska, A. Delin, and E. Tosatti, "Effect of electron correlations in Pd, Ni, and co monowires", *Phys. Rev. B* **72**, 035439 (2005).
- [48] D. A. Stewart, "Magnetism in coaxial palladium nanowires", *J. Appl. Phys.* **101**, 09D503 (2007).

- [49] S. Ohno, Y. Oba, S. Yabuuchi, T. Sato, and H. Kageshima, “Magnetism of Single-Walled Carbon Nanotube with Pd Nanowire”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 104713 (2008).
- [50] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, “Evidence for Spontaneous Spin-Polarized Transport in Magnetic Nanowires”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003).
- [51] E. Hüger and K. Osuch, “Ferromagnetism in hexagonal close-packed Pd”, *Europhys. Lett.* **63**, 90 (2003).
- [52] E. Hüger and K. Osuch, “Pd bonded on Nb(001): Dependence of noble metal and ferromagnetic characteristics”, *Phys. Rev. B* **72**, 085432 (2005).
- [53] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, “Magnetism in fcc rhodium and palladium”, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
- [54] H. Chen, N. E. Brener, and J. Callaway, “Electronic structure, optical and magnetic properties of fcc palladium”, *Phys. Rev. B* **40**, 1443 (1989).
- [55] N. Takano, T. Kai, K. Shiiki, and F. Terasaki, “EFFECT OF COPIOUS VACANCIES ON MAGNETISM OF Pd”, *Solid State Commun.* **97**, 153 (1996).
- [56] F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizales, A. Vega, “Twining effects in the magnetism of small Pd clusters”, *Solid State Commun.* **133**, 573 (2005).
- [57] H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake, and S. Yamada, “Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles”, *Phys. Lett. A* **263**, 406 (1999).
- [58] H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, M. Miyake, Y. Yamamoto, “Magnetic properties of nano-particles of Au, Pd and Pd/Ni alloys”, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1910 (2001).
- [59] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. González Calbet, and M. Vallet, “Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- [60] B. Sampedro and A. Hernando, “Magnetic behaviour of Pd nanoparticles”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 3670 (2004).
- [61] R. Litrán, B. Sampedro, T. C. Rojas, M. Multigner, J. C. Sánchez-López, P. Crespo, C. López-Cartes, M. A. García, A. Hernando, A. Fernández, “Magnetic and microstructural analysis of palladium nanoparticles with different capping systems”, *Phys. Rev. B* **73**, 054404 (2006).
- [62] A. Hernando, B. Sampedro, R. Litrán, T. C. Rojas, J. C. Sánchez-López, and A. Fernández, “Room temperature permanent magnetism in thiol-capped Pd-rich nanoparticles”, *Nanotechnology* **17**, 1449 (2006).
- [63] S. Angappane, J. Park, Y. Jang, T. Hyeon, and J.-G. Park, “Magnetic Pd nanoparticles: effects of surface atoms”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 295209 (2008).

- [64] Y. T. Jeon and G. H. Lee, “Magnetism of the fcc Rh and Pd nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **103**, 094313 (2008).
- [65] Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakae, T. Teranishi, M. Miyake, and H. Hori, “Magnetic properties of the noble metal nanoparticles protected by polymer”, *Physica B* **329-333**, 1183 (2003).
- [66] M. A. García, M. L. Ruiz-González, G. F. de la Fuente, P. Crespo, J. M. González, J. Llopis, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and A. Hernando, “Ferromagnetism in Twinned Pt Nanoparticles Obtained by Laser Ablation”, *Chem. Mater.* **19**, 889 (2007).
- [67] H.-T. Zhang, J. Ding, and G.-M. Chow, “Morphological Control of Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of 3-D Branched Pt Nanoparticles”, *Langmuir* **24**, 375 (2008).
- [68] P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, C. López-Cartes, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, “Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [69] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, “Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [70] H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, “Diameter dependence of ferromagnetic spin moment in Au nanocrystals”, *Phys. Rev B* **69**, 174411 (2004).
- [71] 山本良之, 堀秀信, “高分子保護金ナノ粒子における表面磁気偏極の直接観測”, *表面科学* **26**, 617 (2005).
- [72] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, M. Anand, and C. B. Roberts, “Magnetism in dodecanethiol-capped gold nanoparticles: Role of size and capping agent”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 213102 (2007).
- [73] J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Planzaola, and T. Rojo, “Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques”, *Nano Lett.* **8**, 661 (2008).
- [74] A. Hernando, P. Crespo, and M. A. García, “Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale”, *Phys. Rev. Lett* **96**, 057206 (2006).
- [75] A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Fernández, and S. Penadés, “Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: Overcoming the superparamagnetic limit.”, *Phys. Rev. B* **74**, 052403 (2006).

第3章 Pd ナノ粒子の X 線磁気円二色性

3.1. はじめに

Pd ナノ粒子の磁性に関するこれまでの実験は、主に SQUID 磁力計を用いたものであり、試料の磁化を直接的に測定する手法であった[1-3]。一方で、磁性は電子状態と密接に関係するので、強磁性の起源を理解するためには、電子状態の変化を明らかにすることも重要である。過去の Pd ナノ粒子の研究においても、Stoner 理論に基づく考察から、4d バンドにおける電子状態の変化が重要であることが示唆されている。電子状態を通して磁性を観測する手法として、近年 X 線磁気円二色性 (XMCD) が注目されている[4-6]。XMCD 測定は、X 線の吸収による内殻電子の遷移を通して試料の磁性を測定する手法であり、元素選択性や殻選択性、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの分離などのユニークな特徴を示す。Pd においても、XMCD 測定は磁性に関する新たな情報をもたらし、有用性を発揮するものと考えられる。例えば、軌道磁気モーメントの寄与は、これまでの Pd ナノ粒子の研究において考慮されていなかったものの一つである。また、磁性不純物の可能性は、過去の誘導結合プラズマを用いた発光分析 (ICP-AES) により排除されたが、元素選択的な磁化の観測は、この問題に対するより直接的な検証となり得る。

ここで、Pd ナノ粒子の磁性に関してこれまでに得られた実験結果を振り返る。第 2 章に述べたように、Pd ナノ粒子は~20 nm のサイズであるにも関わらず、そのキュリー温度とブロッキング温度は室温以上であることが明らかになっている[1-3]。また、これまでの実験結果は、ナノ粒子の内部がすべて強磁性を示すのではなく、表面とひずみの影響を受けた一部の領域のみが強磁性を発現することを示唆しており、強磁性発現に寄与する体積はナノ粒子のサイズよりもさらに小さいことが予測される。そのため、Pd ナノ粒子においては、磁気モーメントが強い交換相互作用によって保たれているのみならず、大きな磁気異方性エネルギーの存在が示唆される。

磁気異方性は磁性材料の基本的な性質の一つであり、その大きさや特性は応用上重要なパラメータでもある。例を挙げるならば、磁気異方性の大きな材料 (硬磁性材料) は、一般的に磁石や磁気記録媒体などに用いられ、磁気異方性の小さな材料 (軟磁性材料) はトランスの磁心などに用いられる[7]。また近年では、ハードディスクドライブなどへの垂直磁気異方性の利用も進んでいる[8]。Pd ナノ粒子に発現する磁性に関しても、工学的応用を考えるならば、磁気異方性を調べることは必須事項となる。

磁気異方性は、結晶異方性や形状異方性、誘導磁気異方性などの様々な要因によって決まるが、これらの中で重要な要素の一つに、(3.1) 式で表されるスピン軌道相互作用がある。

$$E_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.1)$$

ここで、 \mathbf{L} と \mathbf{S} は、それぞれ軌道角運動量とスピン角運動量を示す。 λ はスピン軌道相互作用定数と呼ばれ、原子番号の大きな元素ほど大きな値を示すことが知られる。スピン軌道相互作用は、スピンと結晶異方性が結びつくことにより、磁気異方性に寄与する。例えば、FePt 合金は、Pt の大きなスピン軌道相互作用により大きな磁気異方性を示すことが知られており、磁性材料として注目されている。一般に、軌道磁気モーメントはスピン磁気モーメントと比較して小さな値を持つが、スピン軌道相互作用を通して磁気異方性に関与するため、重要な量である。

Pd は $4d$ 遷移金属であるため、主要な磁性体である Fe、Co、Ni などの $3d$ 遷移金属と同様に、その磁性は d 電子が担い、 $3d$ 遷移金属の磁性と類似するものと考えられる。一方で、Pd は $3d$ 遷移金属よりも大きな原子番号を持ち、より大きなスピン軌道相互作用定数を持ち得るため、Pd においてはスピン軌道相互作用の寄与が一層重要であり、したがって、軌道磁気モーメントの見積もりも重要な意義を持つ。

本研究では、Pd ナノ粒子の XMCD 測定を行い、Pd ナノ粒子における軌道磁気モーメントの寄与を見積もり、電子状態の変化を通して強磁性の起源を理解することを目的とする。

3.2. X 線磁気円二色性 (XMCD)

3.2.1. はじめに[4-6, 9,10]

XMCD は、磁性体における円偏光 X 線の吸収係数が、ヘリシティの正負によって異なる現象である。XMCD による磁性材料評価は、元素選択性やスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの定量的な決定などのユニークな特徴から、今日では強力な磁気測定手法として位置付けられ、広く磁性材料研究に利用されている。

磁気円二色性 (MCD) は、可視光領域においても観測される。可視光領域における MCD では、主に価電子帯と伝導帯における電子の遷移による電磁波の吸収を通じて磁気情報が観測される。それゆえ、電子遷移に関わる始状態と終状態は、共にバンドを形成し、エネルギー的な広がりを持つ。このため、試料の電子状態を詳細に調べ

ることは困難であった。一方、より高いエネルギーを持つ X 線を用いた MCD では、電子遷移の始状態は深い内殻の準位となる。内殻準位の状態は孤立原子に近く、軌道角運動量やスピン角運動量などの状態が明瞭である。さらに、内殻吸収における遷移過程は電気双極子遷移が支配的となるため、電気双極子遷移における選択則が適用可能であり、終状態に関する情報をより厳密に与える。例えば、3d 遷移金属と希土類金属においては、それぞれ p 軌道、 d 軌道を始状態とする $L_{2,3}$ 吸収端、 $M_{4,5}$ 吸収端における X 線吸収を測定することにより、磁性の主役となる d 軌道、 f 軌道の情報を選択的に得ることが可能となる。また、吸収端のエネルギーは元素に特有であるため、元素選択性や軌道選択性が生じる。さらに、Thole と Carra は、これらの X 線領域の特徴を基に軌道総和則とスピン総和則という 2 つの式を導き、X 線吸収スペクトルから磁気モーメントの大きさが決定されることを示した[11,12]。総和則については、次項に詳細を説明する。

以上のような特徴を備える XMCD であるが、XMCD のシグナルは小さく、精度の良い測定を行うためには、高輝度の光源が必要となる。また、光源には、X 線領域の連続スペクトル測定が可能であり、良好な円偏光度を持つことも必要とされる。これらの制約から、XMCD 測定においては放射光施設を利用した実験がほぼ前提となる。Spring-8 や Photon factory などの放射光施設で利用できるシンクロトロン放射光は、X 線領域における高輝度の連続スペクトル光源である。さらに、これらの放射光施設にはマルチポールウィングラやヘリカルアンジュレータなどの挿入光源が建設され、これにより円偏光 X 線が容易に得られる状況にある。このため XMCD は、今日では 3d 遷移金属や希土類、Pt などを初めとした数多くの磁性体の研究に広く利用されている。

3.2.2. 軌道総和則とスピン総和則[5,11,12]

XMCD 測定の重要さを増大させ、XMCD 測定の普及の原動力となった要因の一つが、Thole と Carra らによって導かれた 2 つの磁気光学総和則である。これは、XMCD スペクトルを解析することにより、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの大きさが導出されるということを示す公式であり、X 線のエネルギー領域における磁気光学の特徴を明確に反映するものである。X 線領域においては、内殻準位のスピン軌道相互作用によって、吸収スペクトルは分裂した複数の吸収端を持つ。総和則は、この分裂した各吸収端における遷移確率 (\propto 吸収係数 μ) の差を定量的に比較することによって、磁気モーメントを決定する。したがって、総和則を適用するためには、分裂した複数の吸収端における XMCD スペクトルを測定する必要があり、3d 遷移金属の L_3 吸収端 ($2p_{3/2}$ 状態からの遷移) と L_2 吸収端 ($2p_{1/2}$ 状態からの遷移) における XMCD

スペクトルへの総和則の適用が多く見られる (Fig. 3.1) [13]。また一方では、Pd や Au、Pt などの $L_{2,3}$ 吸収端における総和則を用いた解析も報告されている[10,14-16]。特に、Pt の XMCD 実験は、磁気材料としての魅力や測定環境の充実などから、近年注目を集めている。

以下に総和則の具体的な記述を示す。 $4d$ 遷移金属である Pd への適用を念頭に置き、内殻の p 軌道から d バンドへの遷移する場合を考える。この場合、吸収端は $j_+=p+1/2=3/2$ と $j_-=p-1/2=1/2$ の2つに分裂する。軌道磁気モーメント m_L と XMCD シグナルの関係を定める軌道総和則は、(3.2) 式で表される。

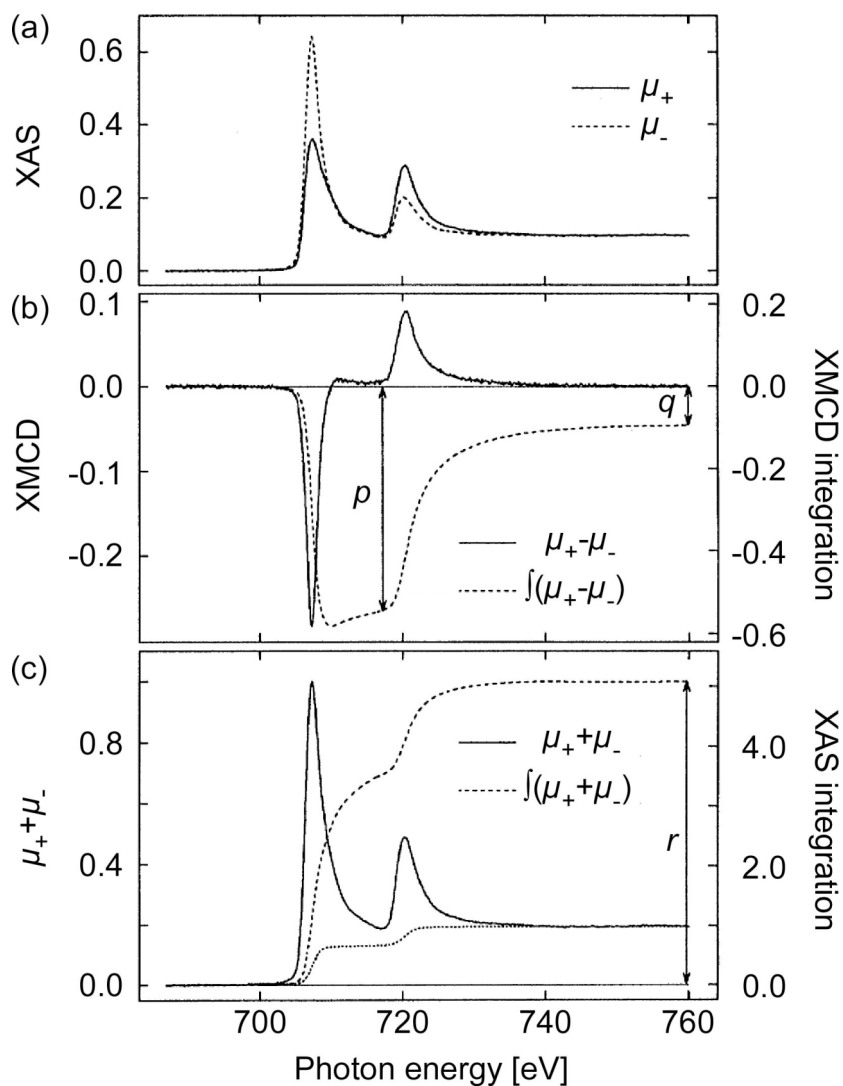


Fig. 3.1 Fe $L_{2,3}$ 吸収端における(a)ヘリシティ+および-に対する X線吸収スペクトル, (b)XMCD スペクトルと XMCD 積分スペクトル, (c) μ_+ と μ_- の和と、その積分[13].

$$\frac{\int_{j_+j_-} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{j_+j_-} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} = -\frac{3}{4n_h\hbar} \langle L_z \rangle, \quad (3.2)$$

$$= \frac{3}{4n_h\mu_B} m_L$$

ここで、 μ_+ と μ_- は、それぞれヘリシティ+と-に対する吸収係数を表す。ただし、これらの吸収係数は、注目する p 軌道から d 軌道への遷移に関する成分のみを表すことに注意する。 n_h と \hbar 、 μ_B は、それぞれ d バンドの非占有準位数と Dirac 定数、Bohr 磁子である。左辺の分子は XMCD スペクトルの積分を示しており、左辺の分母は X 線吸収スペクトル (XAS) の積分である。左辺は、XMCD スペクトルの測定によって実験的に得られる値であり、これらの実験値から軌道磁気モーメントが得られることが分かる。

同様に、スピン磁気モーメント m_S と XMCD シグナルの関係を定めるスピン総和則は (3.3) 式で表される。

$$\frac{\int_{j_+} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 2 \int_{j_-} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{j_+j_-} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} = -\frac{1}{n_h\hbar} \left(\langle S_z \rangle - \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \right), \quad (3.3)$$

$$= \frac{1}{2n_h\mu_B} (m_S - 7m_T)$$

ここで、右辺第 2 項は、磁気双極子演算子の期待値であり、スピン分布の異方性を反映する項であるが、ランダムに配列したナノ粒子では平均化されて 0 となる[9,17]。左辺は、やはり実験的に得られる値であるため、 m_T の値が分かれば m_S が求められる。これらの総和則の適用例を Fig. 3.1 に示す。Fig. 3.1(b)中に示した p と q の値は、それぞれ XMCD スペクトルの Fe $L_{2,3}$ 吸収端領域における積分値と、全領域における積分値であり、(3.3) 式における左辺の分子の第 1 項と、(3.2) 式における左辺の分子に対応する。したがって、 q が 0 でない値を取れば、軌道磁気モーメントが存在することになる。また、 p と q の値から磁気モーメントの大きさが見積もられる。

以上の式から、 $L_{2,3}$ 吸収端などの対となる XMCD スペクトルを観測することによって、実験的に m_L と m_S が決定されることが分かる。しかしながら、(3.2) 式と (3.3) 式を適用するためには、 n_h が既知である必要がある。バルクや薄膜などの試料においては、光電子分光や逆光電子分光などの実験的手法や、バンド計算などの理論的手法によって、電子状態に関する研究が進んでおり、 n_h の定量的な見積もりが可能なレベルに達している。これに対して、ナノ粒子のような試料では、状態密度などの電子状

態に関する研究は実験的にも理論的にも困難な点を抱えており、発展の途上にある。これを解決するため、(3.2) 式と (3.3) 式の比をとることで、 n_h を打ち消して、(3.4) 式が導かれている。

$$\frac{\int_{j_++j_-}(\mu_+-\mu_-)d\omega}{\int_{j_+}(\mu_+-\mu_-)d\omega-2\int_{j_-}(\mu_+-\mu_-)d\omega}=-\frac{3}{4}\frac{\langle L_z \rangle}{\left(\langle S_z \rangle-\frac{7}{2}\langle T_z \rangle\right)}, \quad (3.4)$$

$$=\frac{3}{2}\frac{m_L}{(m_S-7m_T)}$$

(3.4) 式の右辺は、 m_S と m_T の線形結合に対する m_L の比の形となっており、軌道角運動量の寄与の目安となる。このため、(3.4) 式も総和則による解析において良く用いられる。

3.3. 実験方法

3.3.1. ガス中蒸発法によるナノ粒子作製[18,19]

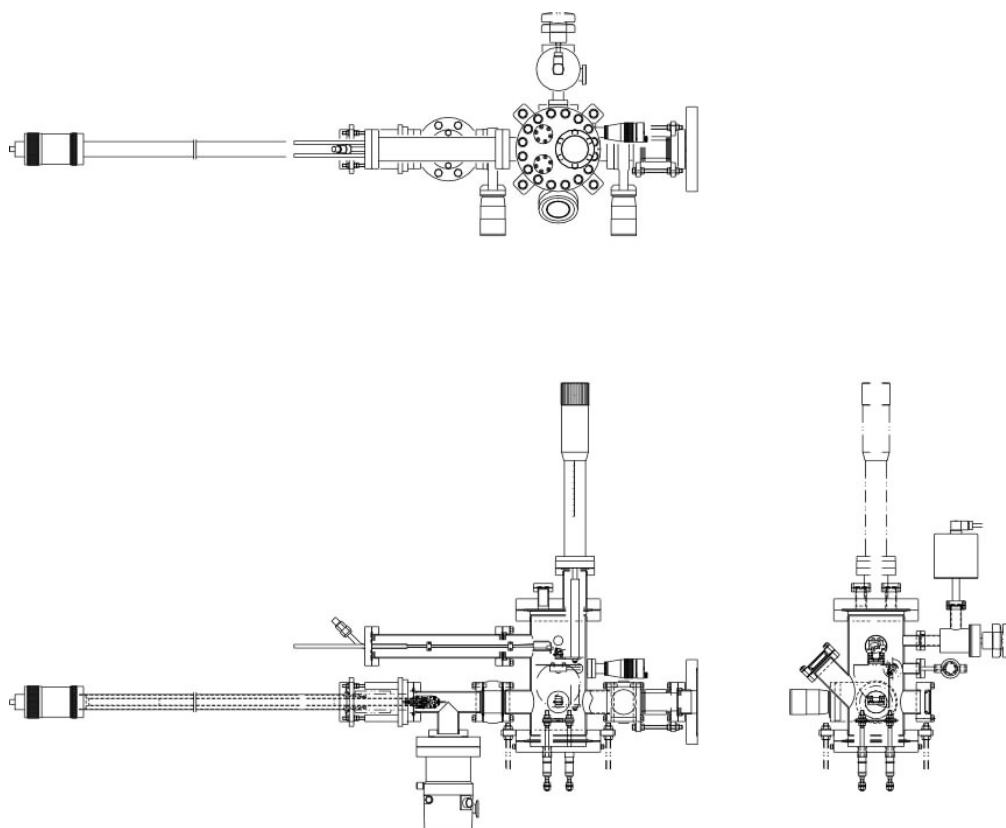
Pd の磁性は、不純物などの外的要因に敏感であるので、ナノ粒子における本質的な磁性を調べるためには、これらの影響を排除しなければならない。究極的には、外的要因が存在しなければ、これらの影響は根本的に排除される。そのためには、試料は、可能な限り不純物を含まず、基板や表面修飾剤などを必要としないことが要求される。これらを踏まえ、過去の Pd ナノ粒子に関する研究においては、ガス中蒸発法が試料作製法として選択された[1-3]。ガス中蒸発法は、ナノ粒子作製手法の一種であり、清浄な表面が得られ、不純物の混入が少ない代表的な手法として知られている。一般に、ガス中蒸発法では、蒸発源を加熱して高温の金属蒸気を発生させ、この蒸気を、不活性ガス分子によって冷却させ、凝縮させることによって、ナノ粒子を生成する。このため、ナノ粒子は成長中に金属蒸気と不活性ガスのみに触れ、清浄なナノ粒子が得られる。また、成長過程は非平衡状態であるが、比較的平衡状態に近く、平坦な表面を持った多面体形状の粒子が安定に生成されるという特徴を持つ。蒸発温度や不活性ガスの種類と圧力などの選択により、サイズや形状、結晶構造などが制御される。ナノ粒子の生成過程は複雑であり、これらの精密な制御は容易ではないが、数多くなされてきた過去の実験的研究による経験的な理解によって補うことが可能であると考えられる。

それゆえ、本研究では、Pd ナノ粒子における過去の研究に従い、旧来の手法に超高真空技術を取り入れることで改良した、超高純度なガス中蒸発法を選択した。主な特徴としては、チャンバー内を超高真空に排気することで残留ガスの影響を減少させたこと、高純度 Ar ガスの使用により不純物ガスの影響を減らしたこと、高純度の Pd バルクを用いて磁性元素などの不純物の影響を除去したこと、の3点が挙げられる。

試料作製は、放射光施設 SPring-8 のビームライン BL25SU に設置された電磁石 MCD 測定装置に、新たに構築されたガス中蒸発装置を用いた。Pd ナノ粒子の磁性は大気等のガスの吸着に敏感であるため、これを極力抑える必要がある。一方、BL25SU は軟 X 線ビームラインであるが、軟 X 線は大気による減衰が激しいため、X 線を用いた測定は、超高真空中で行われる設計となっている[20,21]。このため、従来の装置にガス中蒸発チャンバーを追加することにより、試料が大気に触れることなくその場 XMCD 測定が可能となる。

作製に用いられたガス中蒸発チャンバーを Fig. 3.2 に示す。本研究では、従来と同程度の試料作製環境を得る上で、ガス中蒸発法の高純度化が必要とされるだけでなく、既存の測定用施設にチャンバーを追加する都合上、チャンバーの寸法などに各種の制約がある。この寸法に対する要求を満たすため、チャンバーのサイズは、従来のものと比較して非常にコンパクトになった。超高真空対応とするため、チャンバーはステンレス製であり、継手部分には、TIG 溶接技術とコンフラットフランジ、Swagelok が使用された。真空中での試料移送用には、大気のリークを防ぐために、磁気結合型トランスファーロッドとベローズ式直線導入器が用いられた。真空排気系として、ターボ分子ポンプとスクロールポンプが使用された。真空度と Ar 圧力測定用に、それぞれ、ピラニーペニング複合型真空計とキャパシタンスマノメータが取り付けられた。このガス中蒸発チャンバーは実験時に試料導入用ロードロックチャンバーに接続され、試料作製に用いられた。Fig. 3.3 に、ガス中蒸発チャンバーを含む XMCD 測定装置全体の模式図を示す。試料の作製条件を Table 3.1 に示す。ガス中蒸発チャンバーは 1×10^{-5} Pa に真空排気され、 $\sim 10^3$ Pa の Ar ガス (99.9999%) で満たされた。この中で粉末の Pd (Johnson Matthey, 99.998%) を W ボート上で抵抗加熱により蒸発させ、Pd ナノ粒子を作製した。透過法による測定を行うため、ナノ粒子は、W ボート直上に設置されたメンブレン基板上に堆積された。メンブレンの素材として、窒化シリコン (厚さ 100 nm) と炭化シリコン (厚さ 300 nm) が用いられた。これらのメンブレン基板上には酸素などのガスが吸着しているが、酸素の K 吸収端は Pd $M_{2,3}$ 吸収端と重なるため、これは X 線吸収スペクトル測定時に悪影響を及ぼす原因となる。したがって、基板を真空装置中に入れた後、ガス中蒸発装置に移す前に、試料準備チャンバー内にある Ar スパッタガンを用いて、基板表面に吸着した O_2 ガスの除去を行った。Ar ガスの圧力は 3×10^{-3} Pa、加速電圧は 0.6 kV とした。ガス中蒸発チャンバー内の余

剰 Ar ガスを排気した後、得られた測定用試料は、直線導入器により真空を破らずに測定位置まで運ばれた。



(d)

Fig. 3.2 (a) ガス中蒸発チャンバー平面図, (b) 内観立面図, (c) 内観側面図, (d) 写真. 手前の架台に設置されたものがガス中蒸発チャンバー. 奥に見える電磁石の間に測定チャンバーがある.

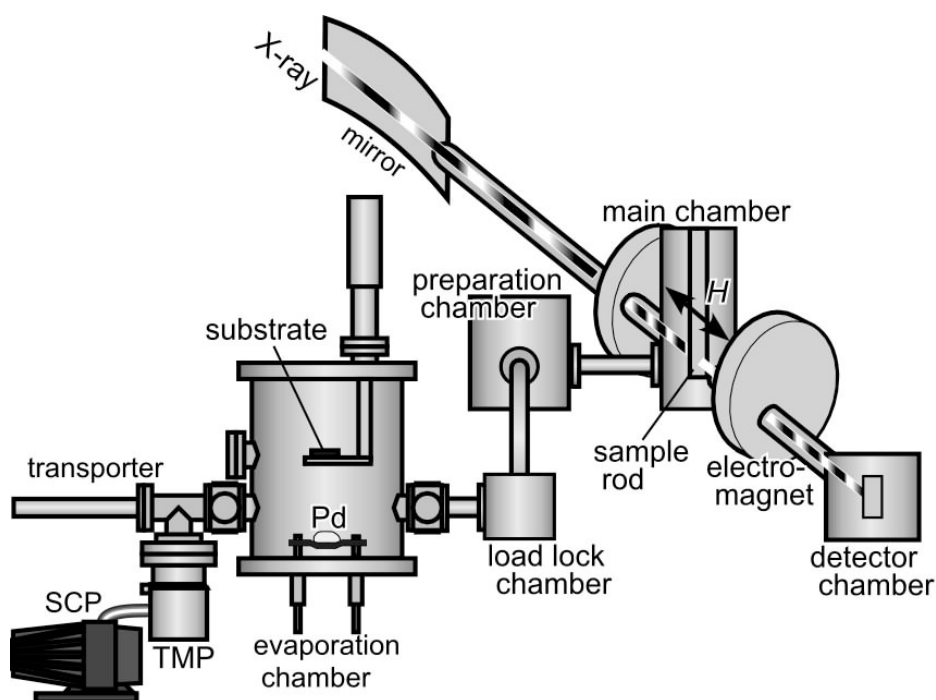


Fig. 3.3 BL25SU における XMCD 測定装置の模式図.

Table 3.1 試料作製条件.

到達真空度	1×10^{-7} Torr
Ar 圧力	8 Torr
蒸発電流	105 A
蒸発温度	1750 °C

3.3.2. 基礎評価

得られた試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) により、サイズと形状の観察を行った。基板表面に吸着した O_2 ガスの除去に必要なスパッタ時間を見積もるため、Ar スパッタガン付き X 線光電子分光 (XPS) 装置を用いて、酸素ピークの強度のスパッタ時間依存性を調べた。Ar ガスの圧力と加速電圧は、 $\sim 10^{-3}$ Pa、0.6 kV とした。窒化シリコンは絶縁体であるため、カーボンテープを用いて基板表面と試料ホルダを導通させた。O 1s ピークの光電子スペクトルを測定し、pseudo-Voigt 関数を用いてピークフィットを行い、積分強度を算出した。

3.3.3. XMCD 測定

XMCD 測定に用いられた光学系の配置図を Fig. 3.4 に示す。XMCD 測定の手法としては透過法を選択した。BL25SU には 2 台のヘリカルアンジュレータが設置され、それぞれから左右円偏光の X 線を別々に取り出すことができるため、高速な偏光切り替えが可能である[20,21]。円偏光の反転周波数として 1 Hz が用られた。Pd ナノ粒子の XMCD シグナルが小さいため、モノクロメータの種類および各スリット (FE スリット、入射スリット、出射スリット) の設定値はエネルギー分解能よりも X 線の強度を重視して決められた。測定エネルギー範囲は~500-600 eV であり、エネルギーステップは、吸収端付近において約 0.8 eV、吸収端前後では約 1.3 ~ 2.0 eV とした。試料には、電磁石により ± 1.9 T の磁場が印加された。電磁石のポールピースには、試料に X 線を導入するための穴が開いており、磁場と光軸の成す角度 θ は 10° となっている。入射光強度検出器として、装置の上流に設けられた X 線集光 Au ミラーが用いられた。これは、X 線照射による光電子の発生に伴ってミラーに流れ込む補償電流を測定し、入射光強度を測定するものである。透過光強度検出器としては、試料の下流に設置された Au プレートが用いられ、入射光強度検出器と同様の手法で透過光強度が測定された。各検出器からの補償電流は、カレントアンプによって増幅され、暗電流が補正され、電圧信号に変換された後、V/F コンバータによって周波数に変換され、周波数カウンタによってカウントされて PC にデジタルデータとして取り込まれた。

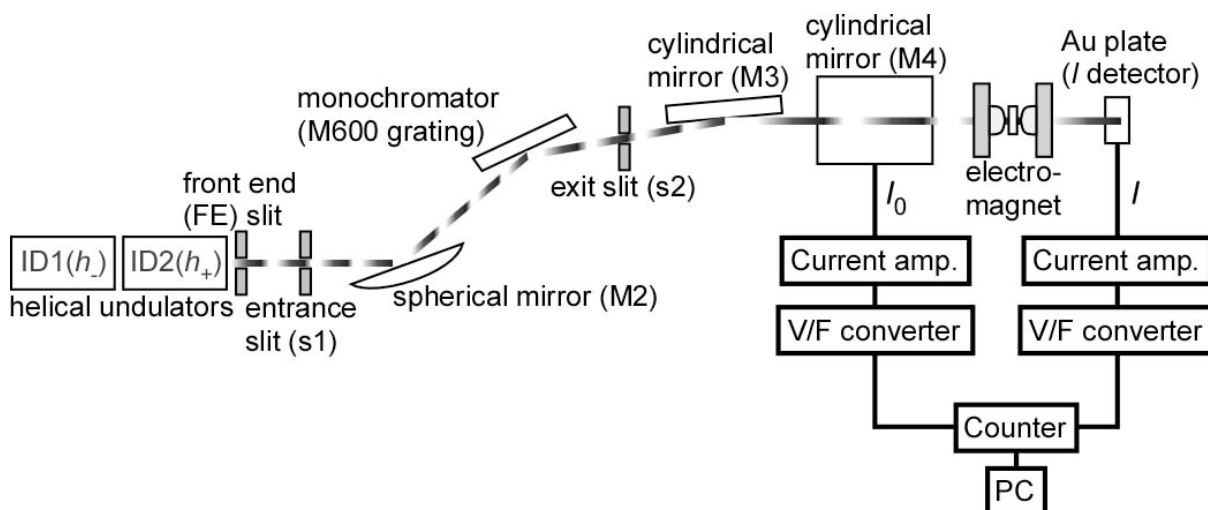


Fig. 3.4 SPring-8 BL25SU における光学系および測定器系の配置図。

実験系の不安定性による影響を除くためには、1回のスペクトル測定に時間を費やすよりも、短時間の測定を繰り返し、多くのスペクトルを積算する方が有利である。このため、1回の測定につき各エネルギーでの積算回数は5回（偏光反転周期にして5周期分）に留め、スペクトル測定の間にも適宜暗電流を確認することによって検出系の安定性を確認した。1回のスペクトル測定に要する時間は約25分であった。さらに、測定精度を上げるため、スペクトル測定（5回積算/測定）を5-10回程度繰り返して行い、各スペクトルの平均値を実験値として用いた。

バックグラウンドを除くため、Pd ナノ粒子を堆積させたメンブレン基板、何も載せていないメンブレン基板の測定、および光路上に何も置かない場合の測定を行った。

入射 X 線強度 I_0 と透過 X 線強度 I から、(3.5) 式に従って吸収係数スペクトル μt を求めた。なお、ナノ粒子の正確な厚さ t が分からないため、厚さによる規格化は行わず、 μt を吸収係数として扱った。

$$\mu t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (3.5)$$

試料の均一性や光学系の調整等が不良であると、試料の磁性とは無関係に左右円偏光の吸収量に差が生じることがある。この影響を除くため、偏光方向 h_{\pm} および磁化方向 m_{\pm} を反転させた4種のスペクトル $\mu t(h_{\pm}, m_{\pm})$ を測定し、(3.6) 式を用いて XMCD スペクトル $\Delta\mu t$ を求めた。磁性と無関係の成分は磁場を反転しても変化しないため、(3.6) 式の操作によって打ち消すことができる。円偏光度 P_{cp} は 0.96 とした[22]。また、4種のスペクトルを平均し、磁性に依存する成分を消去した値 (3.7) を最終的な吸収係数スペクトル $\bar{\mu}t$ とした。

$$\Delta\mu t = \frac{\mu t(h_{-}, m_{+}) - \mu t(h_{+}, m_{+}) - \mu t(h_{-}, m_{-}) + \mu t(h_{+}, m_{-})}{2P_{cp} \cos \theta}. \quad (3.6)$$

$$\bar{\mu}t = \frac{\mu t(h_{-}, m_{+}) + \mu t(h_{+}, m_{+}) + \mu t(h_{-}, m_{-}) + \mu t(h_{+}, m_{-})}{4}. \quad (3.7)$$

本来は、Pd $M_{2,3}$ 吸収端よりも X 線吸収強度の大きな Pd $L_{2,3}$ 吸収端 (~3000-3500 eV) における測定の方が S/N の面で有利である[23]。しかし、Pd $M_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定は、同等の X 線エネルギー領域にあり、主要な磁性体である 3d 遷移金属の $L_{2,3}$ 吸収端や希土類金属の $M_{4,5}$ 吸収端における数多くの XMCD 実験で培われた技術や知見を利用可能であるという強みを持つ。さらに、Pd $M_{2,3}$ 吸収端は軟 X 線領域であるため、一般に超高真空中での測定が前提となっており、本研究の Pd ナノ粒子におい

では、このことが清浄な環境を保った状態での測定が容易であるという利点となる。これに加えて、2008年現在、一般の研究者が利用可能であり、かつ Pd $L_{2,3}$ 吸収端近傍のエネルギーの円偏光 X 線を利用できる実験施設は、日本国内には存在しない状況となっている。以上のことから、本研究では、軟 X 線領域の XMCD 実験施設として世界でも有数の性能を持つ SPring-8 BL25SU を利用し、Pd $M_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定を行った。

3.4. 結果および考察

Fig. 3.5 に作製した Pd ナノ粒子の TEM 像を示す。試料は、八面体粒子と多重双晶粒子を含んでおり、過去に別の作製装置で作製された Pd ナノ粒子の特徴およびサイズと一致した。しかしながら、粒子の外形はやや丸く、形状が不明瞭になっていた。これは、本実験の Pd ナノ粒子が過熱され、従来の Pd ナノ粒子よりも平衡状態から離れた状態で生成されたためであると考えられる。本実験で構築したガス中蒸発装置では、従来のものよりも小型のチャンバーを使用している。このため、ナノ粒子を堆積させるための基板と蒸発源の距離が短く、蒸発源からの熱を受けやすい状態にあると考えられ、ナノ粒子の過熱は、本質的に避け難い問題である。しかしながら、TEM 像によると、個々のナノ粒子の間には明瞭な境界が見られ、粒子同士の焼結はほとんど見られないことから、ナノ粒子の性質は保たれていると考えられるため、この試料を

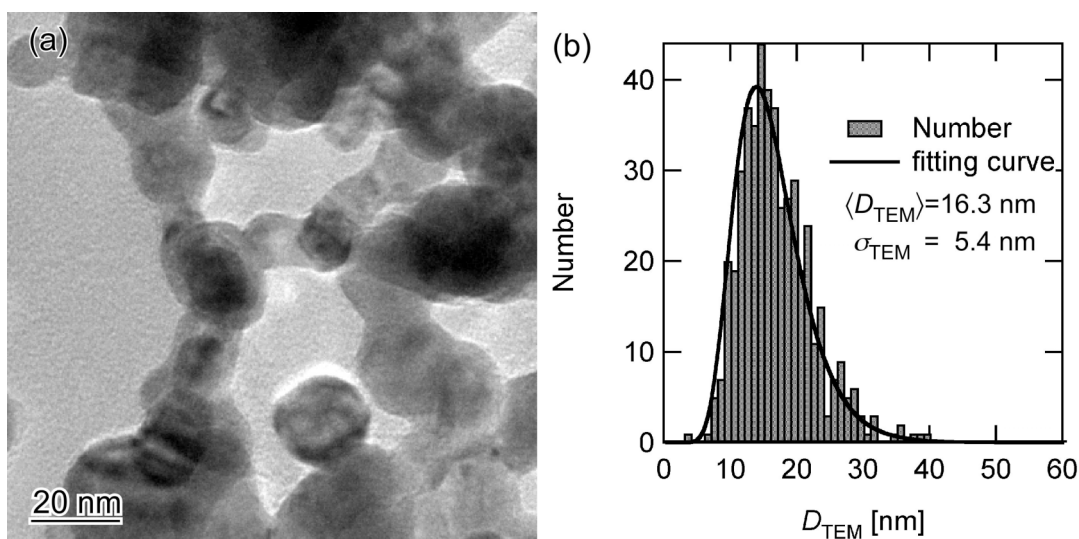


Fig. 3.5 (a)Pd ナノ粒子の TEM 像. (b)粒径分布.

用いて以下の測定を行った。多面体粒子においては直径が定義されないため、サイズの目安として、相対する頂点間もしくは辺間の長さ D_{TEM} を測定した。 D_{TEM} の分布は対数正規分布であり、平均値と標準偏差はそれぞれ 16.3 nm と 5.4 nm であった。

XPS による窒化シリコンメンブレン基板の O 1s ピーク近傍の光電子スペクトルを Fig. 3.6 に示す。スパッタ時間が長くなるに連れて、ピークの強度は減少し、ピークがシフトする様子が見られた。基板表面においては、Si の酸化が生じている可能性があり、状態の異なる複数の酸素が混在すると考えられる。これらのうち、基板との結合が比較的弱い酸素から脱離し、結合が比較的強い酸素が残るため、ピークシフトが生じたと考えられる。O 1s ピークの積分強度のスパッタ時間依存性を Fig. 3.7 に示す。積分強度はスパッタ時間の対数に比例して減少することが分かった。対数関数を用いてフィッティングすると、積分強度が 0 になる時間は、1962 s と見積もられた。しかしながら、2000 s スパッタした後に基板を観察すると、面内にシワが入っている様子が観察された。これは、吸着した酸素の層のみでなく窒化シリコン層までもがスパッタ

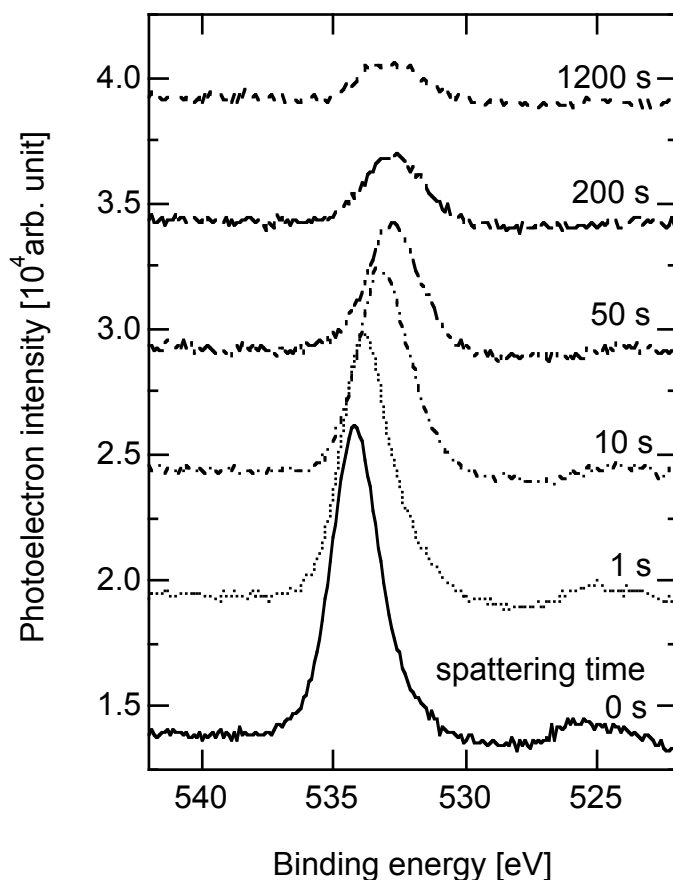


Fig. 3.6 窒化シリコンメンブレン基板上の O 1s ピーク近傍の光電子スペクトル.

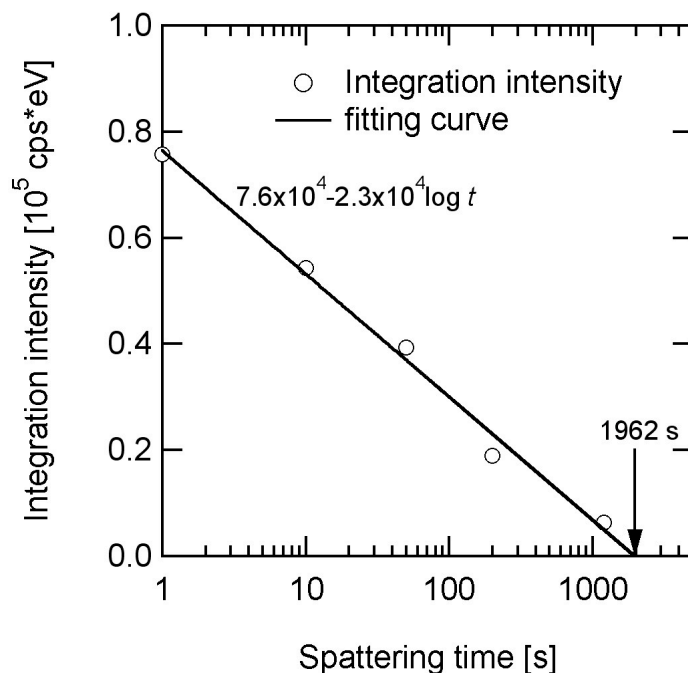


Fig. 3.7 O 1s ピークの積分強度のスパッタ時間依存性. 実線はフィッティング曲線.

タされ、ダメージを受けたことを示す。基板の厚さは 100 nm と薄く、基板は物理的な応力などによって容易に破れるため、窒化シリコン層の減少による強度の低下は問題となる。また、面内に生じたシワは、試料の厚さの不均一化をもたらし、X 線スペクトルに影響を及ぼす可能性がある。これらの結果を踏まえ、スパッタ時間は 200 s と決定した。200 s 後には、O 1s ピークの積分強度は 23 % まで低下する。

観測された試料とメンブレン基板の X 線吸収スペクトル(XAS)を Fig. 3.8 に示す。これらのスペクトルには、Pd $M_{2,3}$ 吸収端を含む複数のピークが観測された。過去の報告によると、Pd $M_{2,3}$ 吸収端はそれぞれ ~ 559 および ~ 532 eV に見られるとされる[24]。 ~ 530 eV のピークと ~ 537 eV のブロードなピークは、O K 吸収端によるものである。 ~ 577 および ~ 585 eV の強度の強い吸収は Cr $L_{2,3}$ 吸収端と一致する。これらのピークのうち、O K 吸収端と Cr $L_{2,3}$ 吸収端はメンブレン基板のスペクトルにも見られることから、Pd ナノ粒子による吸収以外の要素である。Pd ナノ粒子は真空中で作製されており、測定までの間大気に曝されることはない。したがって、観測された酸素の主要因は、試料ではなく、Ar スパッタ後もなお基板中に含まれる酸素か、または X 線ミラーや検出器などの光学素子上に吸着した酸素によるものと考えられる。Cr は、入射光強度モニタを兼ねた X 線集光ミラーの下地層に使用された Cr に由来する。

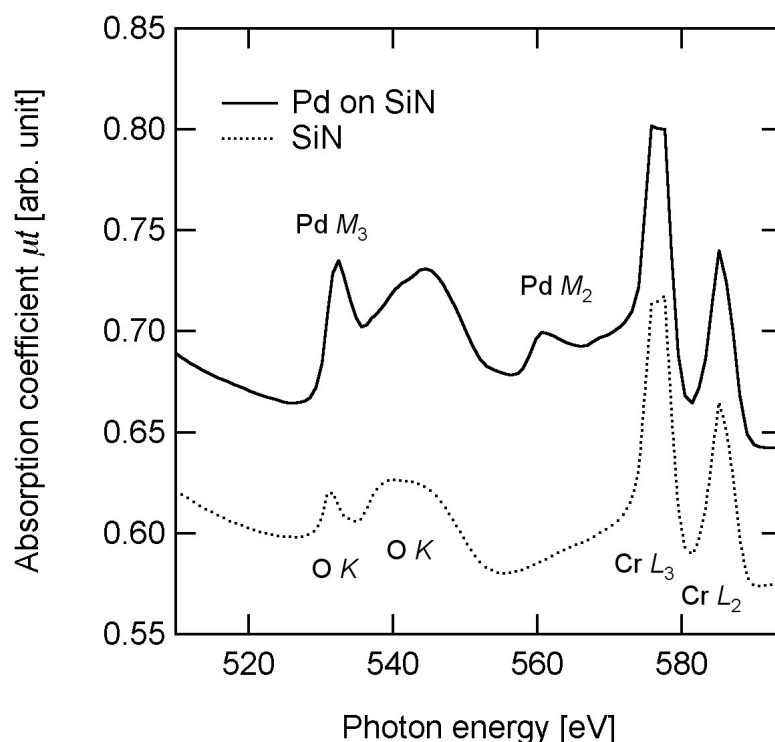


Fig. 3.8 Pd ナノ粒子および窒化シリコンメンブレン基板の XAS スペクトル.

一般の測定においては、吸収端近傍では目的の元素による吸収が支配的となり、基板などのバックグラウンドの影響は無視できるほど小さくなる。しかしながら、Pd $M_{2,3}$ 吸収端付近では、バックグラウンドの O と Cr の吸収端が重なっており、その吸収強度は無視できない大きさであるため、Pd のスペクトルを議論するためには、これらの試料以外の吸収は厳密に排除されなければならない。電子収量法や蛍光法などの測定手法では、これらのバックグラウンドの補正は困難であるが、透過法においては、バックグラウンドのスペクトルを試料のスペクトルから引くことにより、バックグラウンドの影響は原理的に排除される[25]。そこで、本研究においても、試料全体のスペクトルからメンブレン基板のスペクトルを差し引くことで、Pd ナノ粒子のスペクトルを得た。さらに、低エネルギー側の吸収に起因するバックグラウンドを Victoreen 関数を用いてフィッティングすることによって除去した[26,27]。試料間の比較を行うためには試料の量による吸収の差を規格化が必要があるが、本研究においては試料厚さによる規格化が困難であるため、基礎吸収強度による規格化を行った。

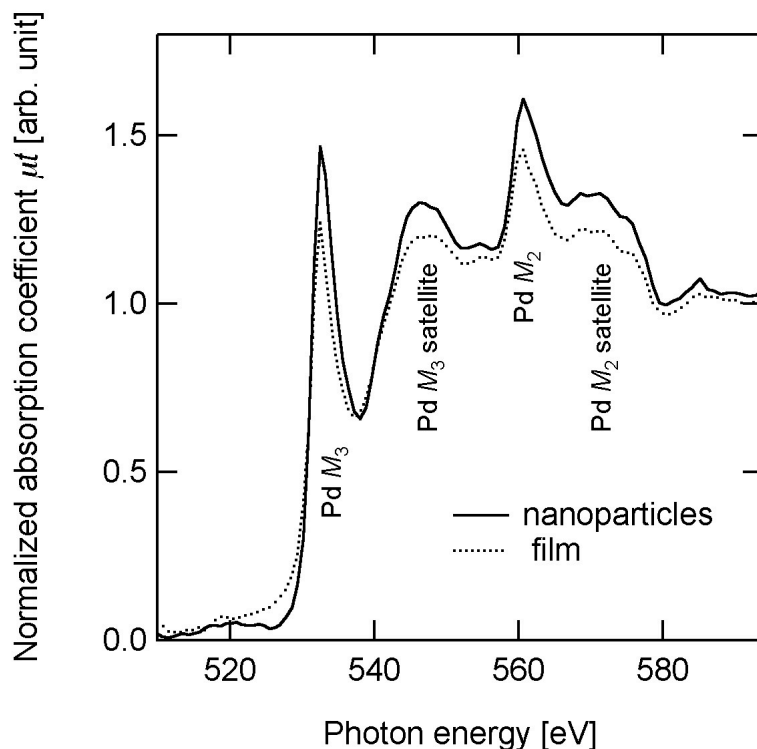


Fig. 3.9 Pd ナノ粒子と Pd 薄膜の XAS スペクトル[28].

Pd $M_{2,3}$ 吸収端では、両吸収端のエネルギーは近く、吸収構造が重なっているため、両者を分離することが困難である。そこで、 M_3 吸収端より低エネルギー側のスペクトルと、 M_2 吸収端よりも高エネルギー側のスペクトルから、 \arctan 関数を用いたフィッティングによって両吸収端の基礎吸収強度の和を見積もり、規格化を行った[29,30]。

基板のスペクトルが除去され、規格化された XAS スペクトルを Fig. 3.9 に示す[28]。532 および 560 eV において明瞭なピークが見られた。これらのエネルギーは Pd $M_{2,3}$ 吸収端と一致するため、これらのピークは Pd $M_{2,3}$ 吸収端のホワイトラインであると考えられる。さらに、各吸収端の高エネルギー側 (~544 および 569 eV) にサテライトが観測された。これは、過去に報告された PdFe バルク[31]と PdNi バルク[32]の $M_{2,3}$ 吸収端における特徴と一致する。理論計算によると、このサテライトは p 軌道と d 軌道の混成に由来するものである[33]。以上の結果から、Pd ナノ粒子の Pd $M_{2,3}$ 吸収端の観測に成功したと考えられる。これらの特徴は、Pd ナノ粒子と Pd 薄膜で一致しており、かつ過去の PdFe と PdNi バルクの報告とも一致していた。各ピークのエネルギーには Pd ナノ粒子と Pd 薄膜で差は見られなかった。一方で、吸収強度は、4 個のピ

ークすべてにおいて、Pd ナノ粒子が Pd 薄膜を上回っていた。ホワイトラインの強度は非占有準位数に比例することが知られている[34-36]。このため、ナノ粒子化によって Pd の 4d バンドの非占有準位数が増大した可能性がある。

試料は Pd のみで構成されているため、非占有準位数の増大は、4d バンドが、5s, 5p などのより高エネルギーのバンドと比べて相対的に高いエネルギーにシフトしたため、4d バンドから電子が移ったためであると考えられる。Pd バルクの状態密度は、フェルミエネルギー E_F の直下にピークを持つ形状であるため、4d バンドの非占有準位数の増大は、フェルミエネルギーにおける状態密度 $DOS(E_F)$ を増大させると考えられる[37,38]。Stoner 理論に従えば、 $DOS(E_F)$ の増大は、強磁性発現に関する Stoner 条件 $I \cdot DOS(E_F) > 1$ を満たし易くさせるため、より強磁性が発現し易い状態をもたらすと考えられる。したがって、XAS において観測されたホワイトラインの増大は、Pd ナノ粒子において、 $DOS(E_F)$ の増大が強磁性の発現に寄与している可能性を示唆する。一方、ホワイトラインのエネルギーには顕著な変化は見られなかった。これは、電子状態が変化しても E_F が変わっていないことを示す。もし 4d バンドまたは高エネルギー側のバンドのシフトが単独で起こる場合、 E_F のシフトを伴うはずである。したがって、4d バンドの高エネルギー側へのシフトと、高エネルギーバンドの低エネルギー側へのシフトが同時に起こり、 E_F のシフトが打ち消されたと考えられる。

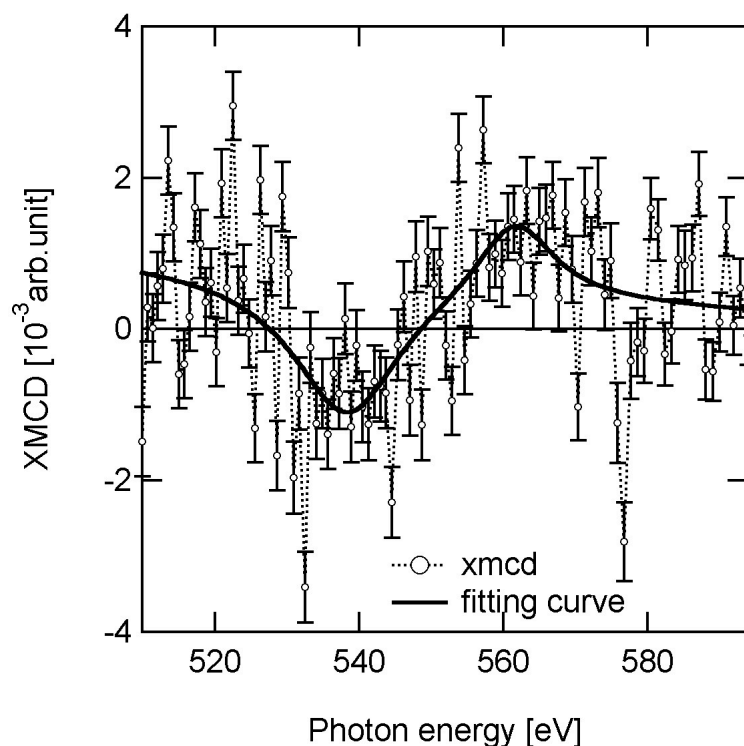


Fig. 3.10 Pd ナノ粒子の XMCD スペクトル. 実線はフィッティング曲線[28].

Fig. 3.10 に Pd ナノ粒子の XMCD スペクトルを示す。また、観測された X 線強度には、その絶対値の平方根の大きさのエラーが含まれると仮定し、見積もられたエラーを図中に示した。測定されたスペクトルには、Pd M_3 および M_2 吸収端に対応するエネルギーにおいて、それぞれ負および正のピークが有意に観測された。このスペクトルにおいては、(3.6) 式に示した通り、磁場以外の要因によるアーティファクトは偏光方向および磁場方向の反転によって打ち消されているはずである。したがって、これは、純粋な Pd における磁気モーメントの存在を明確に示す実験結果である。XMCD のピーク強度は、基礎吸収強度の約 0.1 % であった。XMCD のピーク形状は、 $M_{2,3}$ 吸収端の両方においてホワイトラインよりもブロードであった。このようなブロードなピークは、過去の理論計算[39]および PdFe バルク[31]、PdNi バルク[32]などの実験では報告されていない。また、Pd バルクの $L_{2,3}$ 吸収端における常磁性由来の XMCD スペクトルにおいても、ホワイトラインと同程度の狭いピークのみが観測されている[10]。したがって、本実験において観測されたブロードな XMCD ピークは、Pd ナノ粒子における磁性の Pd バルクからの本質的な変化を示唆する結果である。

次に、得られた XMCD スペクトルについて、軌道磁気モーメントの寄与を見積もるため、総和則に基づく解析を行う。総和則を適用するためには、両方の XMCD ピークの積分強度を Pd M_2 と M_3 吸収端領域に分離して見積もる必要があるが、Pd $M_{2,3}$ 吸収端は比較的エネルギーが近く、かつ XMCD ピークがブロードであるため、両方のピークが重なっている。これを分離するため、本研究ではモデルフィッティングを行った。観測されたピークは裾野の広い形状であったため、ピークのモデルとして Lorentz 関数を選択した。また、線形にドリフトする成分が見られたため、これを線形関数と仮定した。最終的に用いたフィッティング関数 $f(E)$ は、上述の関数の和であり、(3.8) 式で表される。

$$f(E) = a + bE + \frac{2\Delta A_2}{\pi w_2} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_{02}}{w_2}\right)^2} + \frac{2\Delta A_3}{\pi w_3} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_{03}}{w_3}\right)^2}, \quad (3.8)$$

ここで、下付き文字の 2 および 3 は、それぞれ $M_{2,3}$ 吸収端を意味する。右辺の第 1, 2 項は、 a と b を係数としてドリフトを表す項である。 w 、 ΔA 、 E_0 はそれぞれ、ピークの半値幅、積分強度、ピークの位置を表す。フィッティングの結果を Fig. 3.10 に示す。フィッティング曲線は観測されたスペクトルと良く一致しており、XMCD スペクトルの構造が上述のモデルによって良く説明できる。ドリフト成分を除いた XMCD スペクトルと、その積分値を Fig. 3.11 に示す。また、フィッティング結果から算出した XMCD スペクトルとその積分値も同様に Fig. 3.11 に示す。積分値においても、測定

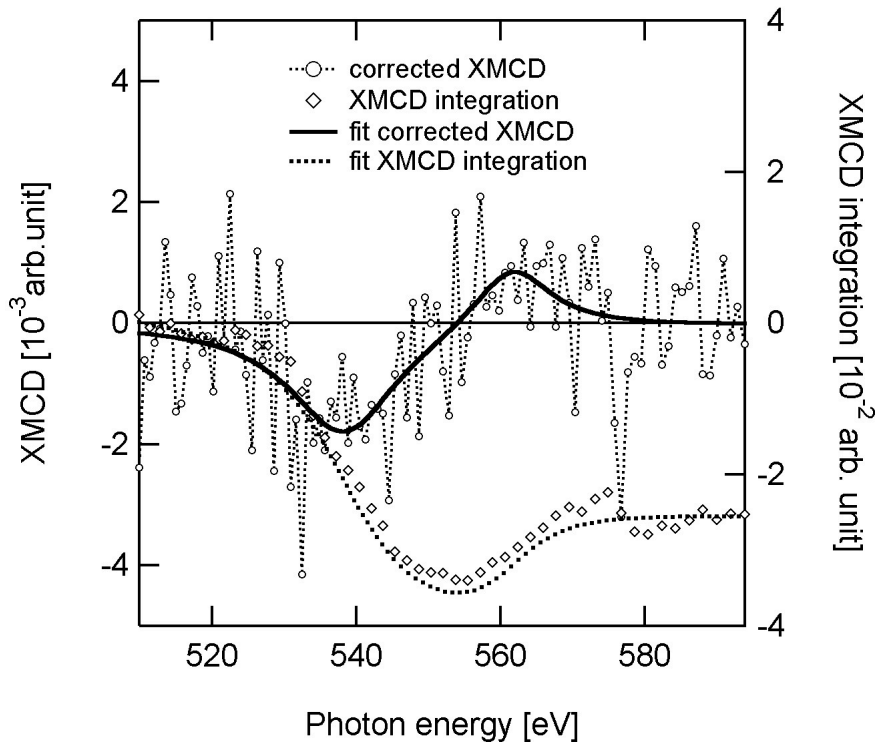


Fig. 3.11 ドリフト成分を除いた XMCD スペクトルと XMCD 積分スペクトル. 実線と破線は、それぞれ XMCD のフィッティング曲線と、その積分値を示す.

値とフィッティングカーブに良い一致が見られた。XMCD 積分値が 0 ではなく有限の値に収束する様子が見られることから、(3.2) 式より軌道磁気モーメントの存在が確認された。

フィッティングにより得られた ΔA_2 と ΔA_3 の値は、(3.2) および (3.3)、(3.4) 式中の M_2 領域と M_3 領域における XMCD シグナルの積分値に対応する。ランダムな方向を向いた粒子の集合において m_T は 0 となることが知られているため、本研究においても $m_T=0$ を適用した[40]。これらの値を (3.4) 式に代入することにより、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの比 m_L/m_S は、 0.17 ± 0.10 と見積もられた。この値は、3d 遷移金属と同等の値であり、Pd においても 3d 遷移金属と同様に軌道角運動量がほとんど消失した状態にあることが示唆される。したがって、希土類金属に見られるような、磁気異方性に対する大きな軌道磁気モーメントの寄与は期待されない。総和則によれば、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの絶対値を見積もることも原理的には可能である。しかし、絶対値の算出には、Pd の 4d バンドにおける非占有準位数が必要となる。Pd バルクにおいては、非占有準位数は理論計算によ

って見積もられているが[41]、バルクとナノ粒子においては、その電子状態と磁性は大きく異なるため、バルクの値をそのまま適用することはできないものと考えられる。これは、Fig. 3.9 に示された Pd ナノ粒子と Pd 薄膜の吸収スペクトルにおいて、ホワイトラインの強度が異なることから明らかである。以上のことから、本実験においては、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを個別に算出しなかった。

3.5. Fe をドーブした Pd ナノ粒子を用いた Pd $M_{2,3}$ 吸収端 XMCD 測定

3.5.1. Fe ドープによる Pd の磁性の増強

前節までの議論から、Pd が磁気モーメントを持つことが XMCD スペクトルから実験的に確認され、軌道磁気モーメントの寄与に関する概略的な見積もりがなされた。また、Pd の 4d バンドからより高エネルギー側のバンドへの電子の移動が、強磁性の発現に寄与する可能性が示唆された。さらに、観測された XMCD のピークは、従来の予測とは異なり、対応するホワイトラインと比較してブロードであった。このブロードニングは、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ており、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。そこで本節では、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 ナノ粒子を用いた研究が行われてきた[42,43]。

本節では、Fe をドーブした Pd ナノ粒子の XMCD 実験を行い、Pd $M_{2,3}$ 吸収端における XMCD シグナルが示す物理現象を突き止め、Pd の電子状態と磁性に及ぼすナノ粒子化の効果を明らかにすることを目的とする。

3.5.2. 実験方法

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。しかしながら、前節までに用いたガス中蒸発チャンバーを用いると、純粋な Pd ナノ粒子に対する Fe の混入が問題となる。これを避けるため、本節では、旧来のガス中蒸発装置を用いて試料作製を行った。この装置の詳細と、PdFe ナノ粒子作製手法の詳細は、参考文献[2]に記されている。以下に具体的な手順を示す。最初に、アーク熔解法により蒸発源とな

る PdFe 合金が作製された。得られた PdFe 合金は、真空封入され、900 °C で 50 時間アニールされ、冷水中で急冷された。このようにして得られた PdFe 合金は真空チャンバー内の W ボート上に置かれ、真空チャンバーは 2×10^{-4} Pa まで真空排気された。その後、チャンバー内に~1000 Pa の Ar ガスが充填され、この中で W ボートの抵抗加熱により PdFe 合金を蒸発させ、PdFe ナノ粒子を生成させた。チャンバーの側面は外部から水冷されており、この内壁に付着した PdFe ナノ粒子を測定用試料とした。得られた試料に対して、TEM による粒径評価と、電子線マイクロアナライザ (EPMA) による組成分析、SQUID 磁力計を用いた磁気測定がなされた。

XMCD 測定は、Pd ナノ粒子と同様に、SPring-8 BL25SU の電磁石 MCD 装置により行われた。PdFe ナノ粒子を超音波によりトルエン中に分散させ、窒化シリコンメンブレン基板上に滴下し、乾燥させて XMCD 測定用試料を得た。試料は ± 1.9 T の磁場が印加され、He フロー型冷凍機により 20 K に冷却された。測定手法として透過法が用いられ、偏光反転と磁場反転の組み合わせによる高精度のスペクトル測定が行われた。入射光のエネルギーは約 500-600 eV であり、Pd $M_{2,3}$ 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、窒化シリコンメンブレン基板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。

3.5.3. 結果および考察

PdFe ナノ粒子の TEM 像を Fig. 3.12 に示す。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。Pd ナノ粒子と同様に、 D_{TEM} をサイズの目安とした。 D_{TEM} は対数正規分布を有し、その平均値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。TEM に付属するエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて、電子線を直径~100 nm に絞って 10 点の組成分析を行った結果、Fe 濃度の平均値と標準偏差はそれぞれ 6.3、1.6 at. % であった。この標準偏差は、Fe 濃度が~25% のばらつきを持つことを意味する。EDX の結果は測定値の~1% の誤差を含む。同様に、EPMA により 1 点の分析範囲を直径 1 μm として 10 点の組成分析を行った結果、Fe 濃度の平均値と標準偏差は、それぞれ 6.9、1.0 at.% であった。EPMA の測定誤差は~0.1 at.% である。したがって、この測定領域においては、試料が~14% の組成のばらつきを含む。EDX と EPMA の結果は分析範囲が異なるが、ほぼ一致する値を示したことから、Pd と Fe は固溶しており、偏析や析出は問題とされないものと考えられる。EPMA 測定の際には標準試料を用いて校正を行っているため、EPMA の結果の方がより信頼性が高い。したがって、本実験における PdFe ナノ粒子の Fe 濃度は 6.9 at.% であると結論する。

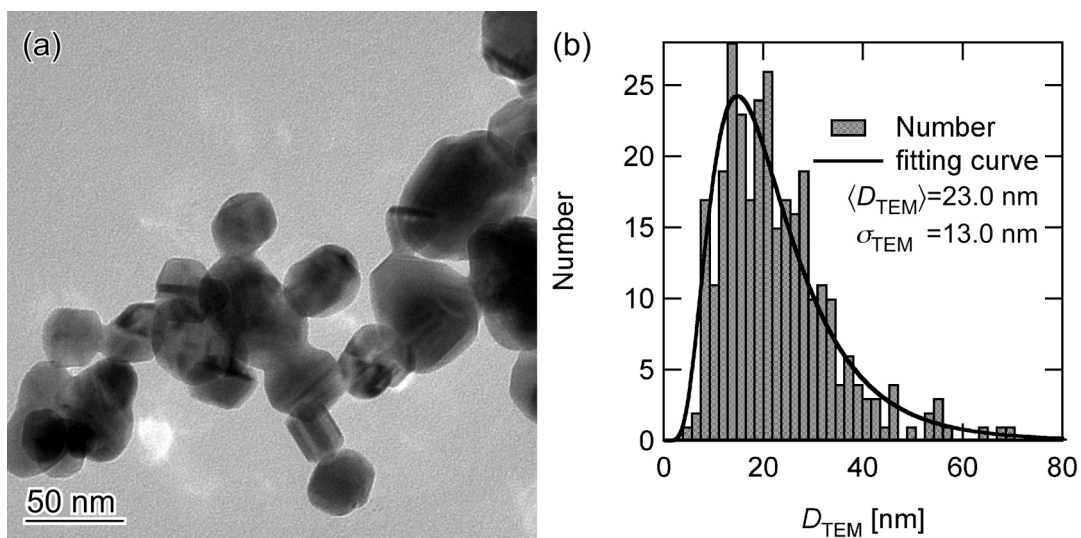


Fig. 3.12 (a)PdFe ナノ粒子の TEM 像. (b)粒径分布.

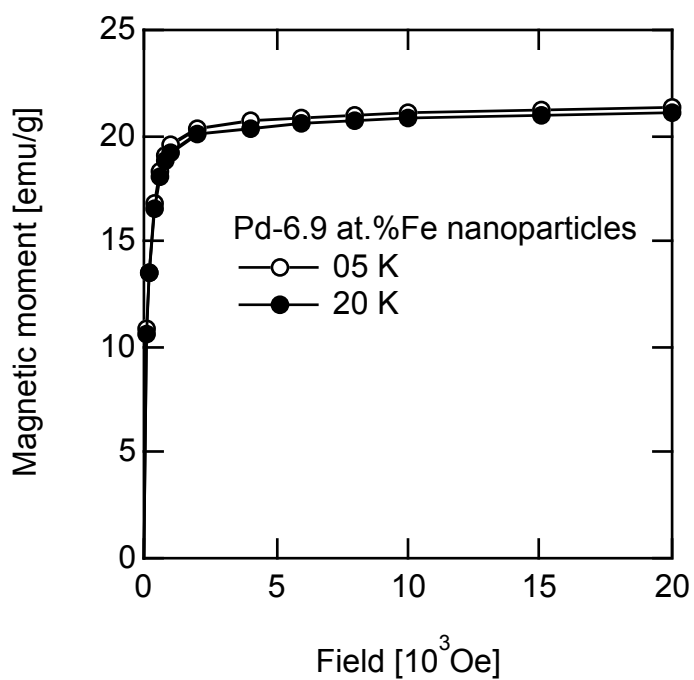


Fig. 3.13 SQUID 磁力計により測定された PdFe ナノ粒子の磁化の磁場依存性.

SQUID 磁力計により測定された磁化の磁場依存性を Fig. 3.13 に示す。これより、20 K において試料は 21.2 emu/g の自発磁化を持つことが分かった。これは、平均 $0.39 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントに相当する。過去の研究において、 $\text{Pd}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}$ 合金は平均して $0.457 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントを持つことと、Pd に誘起される磁気モーメント μ_{Pd} の寄与は $0.26 \pm 0.02 \mu_B/\text{atom}$ であり、全磁化の 57% に相当することが報告された[44]。本実験の PdFe ナノ粒子においても同様の割合で Pd に磁気モーメントが誘起され、ナノ粒子中のすべての Pd が同じ磁気モーメントを持つと仮定すると、Fe によって Pd に平均 $0.22 \mu_B/\text{atom}$ 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。

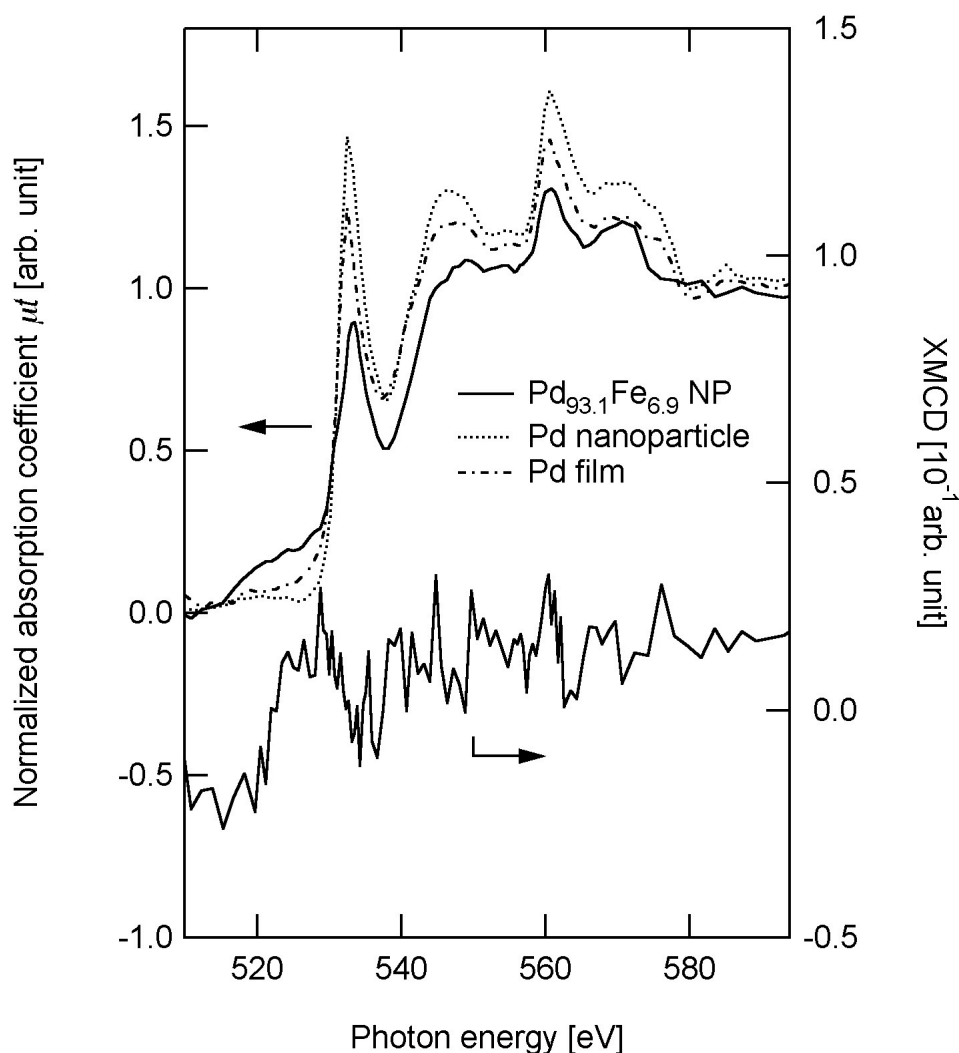


Fig. 3.14 PdFe ナノ粒子の X 線吸収スペクトルおよび XMCD スペクトル。

Fig. 3.14 に PdFe ナノ粒子の X 線吸収スペクトルを示す。得られたスペクトルに対しては、Pd ナノ粒子と同様にバックグラウンドの除去と基礎吸収による規格化が行われた。比較のため、Pd ナノ粒子および Pd 薄膜の X 線吸収スペクトルも Fig. 3.14 に示す。533 および 560 eV 近傍に、それぞれ Pd M_3 および M_2 吸収端が確認された。また、各吸収端の高エネルギー側 (~548 および 570 eV) に、5*p* 軌道と 4*d* 軌道の混成に由来するサテライトピークが観測された。これらの特徴は、Pd ナノ粒子のものと一致する。 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 4*d* 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。ホワイトラインは、ピーク強度、積分強度とも Pd ナノ粒子および Pd 薄膜と比較して小さかった。これは、PdFe ナノ粒子においては Pd の 4*d* バンドの非占有準位数が減少していることを示しており、Fe のドーピングが、ナノ粒子化による非占有準位数の増加と相反する効果をもたらすことを示す。

PdFe ナノ粒子の XMCD スペクトルを Fig. 3.14 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いため、XMCD ピークとノイズの分離が困難であり、スペクトル形状の詳細は不明である。本実験に近い系の実験として、Pd₃Fe バルク[31]や Pd₈Ni₂ バルク、Pd₅Ni₅ バルク[32]などの Pd $M_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定が報告されているが、いずれのスペクトルにおいても XMCD スペクトルには、強度の強い単一のピークのみが見られる。これは、本実験における PdFe ナノ粒子の XMCD スペクトルには見られない特徴である。一方、PdFe ナノ粒子[43]および Pd/Fe 多層膜[45]の Pd $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定において、メインピークの高エネルギー側にサテライトピークが存在することが指摘された。同様のサテライトは、Ni の $L_{2,3}$ XMCD スペクトルにおいても観測された[46]。Ni のサテライトは Ni の基底状態として $3d^{10}$ および $3d^9$ 電子配置に加え、 $3d^8$ 電子配置を考慮することにより説明されており[47]、PdFe ナノ粒子および Pd/Fe 多層膜においても $4d^8$ 電子配置の寄与があるものと考えられている。

これらの過去の研究を踏まえると、PdFe ナノ粒子と PdFe バルクの XMCD スペクトルの違いは、ナノ粒子化によるものとして説明される。PdFe ナノ粒子においては、ナノ粒子化に伴って PdFe バルクと異なる電子配置の寄与が生じ、XMCD スペクトルが PdFe バルクとは異なる複数のピークに分裂する可能性がある。電子配置の変化によって XMCD スペクトルに複数のピークが生じ得ることは、前述の Ni や PdFe バルクにおけるサテライトの例から明らかである[47]。(3.2) 式や (3.3) 式の総和則に示されるように、XMCD スペクトルの積分強度が磁気モーメントと比例するため、ピークの分裂は個々のピークの最大強度を減少させる。スペクトルのエネルギーステップが一定の場合、最大強度の減少はスペクトルの *S/N* の低下を生じる。したがって、本

実験における PdFe ナノ粒子では、ナノ粒子化に伴う XMCD ピークの分裂により、明瞭なピークが観測されなかったと考えることができる。以上の考察に基づくならば、ナノ粒子化による電子状態の変化により、PdFe ナノ粒子においては、電子配置の異なる複数の状態が磁性に寄与することが示唆される。

この考察を純粋な Pd ナノ粒子に応用すると、Pd ナノ粒子の $M_{2,3}$ 吸収端 XMCD スペクトル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と見ることができる。したがって、Pd ナノ粒子においても、複数の電子配置が存在し、磁性に寄与するものと考えられる。Pd ナノ粒子の吸収スペクトルは、 $4d$ バンドからより高エネルギー側のバンドへの電子の移動を示唆するものであったが、このような電子状態の変化がバルクと異なる電子状態を生じさせるものと考えられる。

XMCD スペクトルが複数の電子状態からの XMCD シグナルの寄与が重なったものと見なせる場合、総和則により見積もられた値は、すべての電子状態の磁気モーメントの和となるものと考えられる。これは、前述の Ni や PdFe の磁性が、総和則の適用によって良く説明されることから確認される。

3.6. まとめ

本研究では、Pd ナノ粒子における軌道磁気モーメントの寄与を見積もり、電子状態の変化を通して強磁性の起源を理解することを目的として、Pd ナノ粒子の XMCD 測定を行った。SPring-8 BL25SU ビームラインにその場測定用ガス中蒸発装置を構築し、Pd ナノ粒子の $M_{2,3}$ 吸収端における吸収スペクトルと XMCD スペクトルを観測した。ホワイトラインの解析により、Pd ナノ粒子においては、 $4d$ バンドのエネルギーの上昇とより高エネルギー側のバンドのエネルギーの低下が生じ、 $4d$ バンドから高エネルギー側のバンドへ電子が移動する結果、 $4d$ バンドの非占有準位数が増加していることが分かった。バルクの状態密度に基づくと、 $4d$ バンドにおける非占有準位数の増加は、 $DOS(E_F)$ を増大させ、Stoner 条件を満たす方向に働くと考えられるため、この電子状態の変化は強磁性発現の起源となり得る。XMCD スペクトルにおいては、Pd $M_{2,3}$ 吸収端に対応するブロードなピークが観測された。これは、純粋な Pd が磁気モーメントを持つことを示す結果である。総和則を用いた解析を行った結果、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの割合として、 0.17 ± 0.10 という値が見積もられた。これは、 $3d$ 遷移金属と同程度の値であり、希土類に見られるような巨大な軌道磁気モーメントの寄与は存在しないことが明らかとなった。

Pd の電子状態と磁性に及ぼすナノ粒子化の効果を詳細に観測することを目的として、Fe をドーピングした Pd ナノ粒子の XMCD 実験を行った。その結果、Pd_{93.1}Fe_{6.9} ナノ

粒子の XMCD スペクトルではバルクとは異なり、ピークが不明瞭であった。これは、ナノ粒子化の影響により、PdFe ナノ粒子においては電子配置の異なる複数の状態が磁性に寄与することを示唆する結果である。この結果に基づくと、Pd ナノ粒子において観測されたブロードな XMCD ピークは、磁性に対する複数の電子配置の寄与を示唆しており、ナノ粒子化による電子状態の変化を反映する結果であると考えられる。

第 3 章の参考文献

- [1] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197203 (2003).
- [2] 篠原武尚, “Pd 超微粒子の表面に出現する磁気特性に関する研究”, (慶應義塾大学理工学部 博士学位論文, 2004).
- [3] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Ferromagnetism induced by strain in Pd nanoparticle”, *Phys. Rev. B* **78**, 224417 (2008).
- [4] 中村哲也, “軟 X 線磁気円二色性による磁気材料評価”, まぐね **1**, 108 (2006).
- [5] 城健男, “X 線吸収磁気円二色性”, まてりあ **43**, 298 (2004).
- [6] 渡辺誠, 佐藤繁, “放射光科学入門”, (東北大学出版会, 仙台, 2004).
- [7] 太田恵造, “磁気工学の基礎 II –磁気の応用–”, (共立出版, 東京, 1973).
- [8] 塚本新, “特集「物理からデバイスまでさまざまな分野で活躍する垂直磁化膜」”, まぐね **3**, 453 (2008).
- [9] 小出常晴, “新しい放射光の科学–内殻励起が拓く新物質科学”, 菅野暁, 藤森淳, 吉田博 編, (講談社, 東京, 2000), p. 80.
- [10] A. Rogalev, F. Wilhelm, N. Jaouen, J. Goulon, and J.-P. Kappler, “X-ray Magnetic Circular Dichroism: Historical Perspective and Recent highlights”, *Lect. Notes Phys.* **697**, 71 (2006).
- [11] B. T. Thole, Paolo Carra, F. Sette, and G. van der Laan, “X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [12] Paolo Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, “X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [13] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, “Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [14] J.-P. Kappler, Ph. Ohresser, H. Hori, N. Jaouen, F. Wilhelm, and A. Rogalev, “Field induced Magnetic dichroism in Paramagnetic Solids”, *ESRF Annu. Rep.* HE966 (2002).
- [15] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, “Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [16] 鈴木基寛, 村岡裕明, “Co/Pt 磁性膜の Pt 層に誘起された磁気モーメントとその異方性”, 放射光 **17**, 201 (2004).
- [17] J. Stöhr and H. König, “Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism”, *Phys. Rev.*

- Lett. **75**, 3748 (1995).
- [18] 奥山喜久夫, 中曾浩一, ”ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術”, 小泉光恵, 奥山喜久夫, 目義雄編, 9 (シーエムシー出版, 東京, 2002).
- [19] 賀集誠一郎, ”微粒子ハンドブック”, 神保元二, 小沢英一, 向阪保雄, 小宮山宏, 定方正毅, 吉沢昭宣編, p.250 (朝倉書店, 東京, 1991).
- [20] T. Nakamura, T. Muro, F. Z. Guo, T. Matsushita, T. Wakita, T. Hirono, Y. Takeuchi, and K. Kobayashi, “Development of a soft X-ray magnetic circular dichroism spectrometer using a 1.9 T electromagnet at BL25SU of SPring-8”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147**, 1035 (2005).
- [21] 室隆桂之, “ツイーンヘリカルアンジュレータによる円偏光の高速ヘリシティ反転を用いた軟 X 線円二色性測定”, 放射光 **18**, 238 (2005).
- [22] T. Hirono, H. Kimura, T. Muro, Y. Saitoh, and T. Ishikawa, “Full polarization measurement of SR emitted from twin helical undulators with use of Sc/Cr multilayers at near 400 eV”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147**, 1097 (2005).
- [23] M. A. Tomaz, T. Lin, G. R. Harp, E. Hallin, T. K. Sham, and W. L. O’Brien, “Comparison of x-ray magnetic circular dichroism at the *L* and *M* edges of Mo, Ru, Rh, and Pd”, J. Vac. Sci Technol. A **16**, 1359 (1998).
- [24] J. A. Bearden and A. F. Burr, “Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels”, Rev. Mod. Phys. **39**, 125 (1967).
- [25] V. Chakarian, Y. U. Idzerda, G. Meigs, and C. T. Chen, “Applications of Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism”, IEEE Trans. Magn. **31**, 3307 (1995).
- [26] J. A. Victoreen, “The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient”, J. Appl. Phys. **19**, 855 (1948).
- [27] J. A. Victoreen, “The Calculation of X-Ray Mass Absorption Coefficients”, J. Appl. Phys. **20**, 1141 (1949).
- [28] Y. Oba, H. Okamoto, T. Sato, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Nakamura, T. Muro, and H. Osawa, “X-ray magnetic circular dichroism study on ferromagnetic Pd nanoparticle”, J. Phys. D **41**, 134204 (2008).
- [29] J. Röhler, “L_{III}-absorption on valence fluctuating materials”, J. Magn. Magn. Mater. **47&48**, 175 (1985).
- [30] J. J. Elmers, G. H. Fecher, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, and S. Cramm, “Element-specific magnetic moments from core-absorption magnetic circular dichroism of the doped Heusler allo $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ”, Phys. Rev. B **67**, 104412 (2003).

- [31] S. Suga, S. Imada, A. Yamasaki, S. Ueda, T. Muro, Y. Saitoh, “X-MCD at twin-helical undulator beam line BL25SU of SPring-8”, *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 60 (2001).
- [32] S.-Y. Park, S. Muto, A. Kimura, S. Imada, Y. Kagoshima, T. Miyahara, T. Hatano, T. Hanyu, and I. Shiozaki, “Magnetic Circular Dichroism of Ni–Pd Alloys in Ni $2p$, $3p$, Pd $3p$, and $4p$ Core Excitation Regions: Enhancement of Ni $3d$ Orbital Moment”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 934 (1995).
- [33] J. E. Müller and J. W. Wilkins, “Band-structure approach to the x-ray spectra of metals”, *Phys. Rev. B* **29**, 4331 (1984).
- [34] M. Brown, R. E. Peierls, and E. A. Stern, “White lines in x-ray absorption”, *Phys. Rev. B* **15**, 738 (1977).
- [35] I. Coulthard and T. K. Sham, “Charge Redistribution in Pd-Ag Alloys from a Local Perspective”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4824 (1996).
- [36] P. Srivastava, N. Haack, H. Wende, R. Chauvistré, and K. Baberschke, “Modifications of the electronic structure of Ni/Cu(100) as a function of the film thickness”, *Phys. Rev. B* **56**, R4398 (1997).
- [37] F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, and A. M. Furdyna, “Electronic Structure of Palladium”, *Phys. Rev. B* **1**, 4617 (1970).
- [38] S. S. Alexandre, E. Anglada, J. M. Soler, and F. Yndurain, “Magnetism of two-dimensional defects in Pd: Stacking faults, twin boundaries, and surfaces”, *Phys. Rev. B* **74**, 054405 (2006).
- [39] S. Mankovsky and H. Ebert, “Theoretical description of field-induced magnetic circular x-ray dichroism in nonmagnetic solids”, *Phys. Rev. B* **69**, 014414 (2004).
- [40] J. Stöhr, “X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films”, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 253 (1995).
- [41] Z. W. Lu, S.-H. Wei, and A. Zunger, “Electronic structure of random $\text{Ag}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ and $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ alloys”, *Phys. Rev. B* **44**, 10470 (1991).
- [42] T. Taniyama, E. Ohta, T. Sato, M. Takeda, “Magnetic properties of Pd–2.9 at. % Fe fine particles”, *Phys. Rev. B* **55**, 977 (1997).
- [43] T. Shinohara, M. Shigemene, T. Sato, T. Taniyama, and H. Sakurai, “XMCD Study of Dilutely Fe Doped Pd Fine Particles”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1044 (2005).
- [44] J. W. Cable, E. O. Wollan, and W. C. Koehler, “Distribution of Magnetic Moments in Pd- $3d$ and Ni- $3d$ Alloys”, *Phys. Rev.* **138**, A755 (1965).
- [45] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, and J.-P. Kappler, “Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism at the Pd $L_{2,3}$ edges”, *Phys. Rev. B* **55**, 3663 (1997).

- [46] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, “Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the $L_{2,3}$ edges of nickel”, Phys. Rev. B **42**, 7262 (1990).
- [47] T. Jo and G. A. Sawatzky, “Ground state of ferromagnetic nickel and magnetic circular dichroism in Ni 2p core x-ray-absorption spectroscopy”, Phys. Rev. B **43**, 8771 (1991).

第4章 Pd ナノ粒子内部の強磁性に対する結晶欠陥の影響

4.1. はじめに

前章までに述べたように、清浄な表面を持つ Pd ナノ粒子において強磁性の発現が実験的に観測された[1-3]。この強磁性は、粒子表面に発現する成分と粒子内部に発現する成分に分けられる。粒子表面の強磁性は表面効果を起源とすることが、磁化のサイズ依存性や、ガス吸着実験などの結果から指摘されている。しかしながら、粒子内部の強磁性については、その発現メカニズムは明らかになっていない。

従来の理論的予測をまとめると、Pd ナノ粒子における強磁性の起源としては、大きく分けて、(1) 表面の効果、(2) 低次元化の効果、(3) 結晶構造および結晶欠陥の効果の3種類が知られる。しかしながら、(1) の効果は、粒子表面の強磁性の起源であり、粒子の表面近傍にのみ作用し、表面と内部の磁性が異なることから、粒子内部の強磁性の起源とは考え難い。(2) の効果は、*s* 電子や *d* 電子の空間的広がりと同程度の系において効力を発揮するもので、本研究で扱うナノ粒子のサイズ (~10 nm) においては、影響は小さいと考えられる。したがって、Pd ナノ粒子内部の強磁性に対しては、(3) 結晶構造と結晶欠陥の影響が支配的であると考えられる。結晶構造は、電子状態と密接に関係しており、磁性にも強く関連し、Pd の磁性に対しても影響を及ぼすことは第2章に述べた通りである。これまで、hcp 構造や、空孔、ひずみ、双晶面、積層欠陥による強磁性の発現が予測されている[4-11]。

結晶構造と結晶欠陥を評価する方法として、X線回折 (XRD) 実験が第一に挙げられる。XRD は、結晶構造の同定手法として良く知られるが、さらに、次節に述べるような種々の解析法を適用すると、各種の結晶欠陥の大きさを見積もることにも用いることができる。特に、結晶欠陥は機械的特性にも大きな影響を及ぼすことから、構造用材料や鉄鋼材料などの材料工学分野では、XRD による結晶欠陥の評価が広く用いられている[12,13]。

そこで、本研究においては、XRD 実験により結晶構造と結晶欠陥を調べ、磁性に対するこれらの影響を検討する。

4.2. X線回折による結晶構造の決定と結晶欠陥の見積もり [13-15]

4.2.1. 粉末 X線回折

XRD は、結晶構造の解析手法として最も一般的で、手軽に信頼性の高い結果が得られる強力な測定手法であり、結晶欠陥の解析手法としても同様に威力を発揮する。XRD により得られるプロファイルからは、単純には、Bragg の回折条件で表されるように、回折角 2θ を解析することにより、結晶構造と格子定数を決定することができる。さらに、プロファイルをより詳細に解析することにより、結晶のサイズ、不均一ひずみ、積層欠陥出現率、双晶面出現率といった各種の結晶欠陥の大きさ・量をも定量的に見積もることが可能である。ここではまず、サイズや結晶欠陥の影響を無視できる理想的な結晶の場合から説明を始める。

一般的に、粉末 XRD によって得られる回折強度は、散乱ベクトルの絶対値 q の関数として (4.1) 式で表される。

$$I(q) = |F(q)|^2 |G(q)|^2 p C_{LP}(q) C_{DW}(q) C_{ab}(q), \quad (4.1)$$

ここで、 $F(q)$ と $G(q)$ は、それぞれ構造因子と Laue 条件もしくは Bragg 条件を表す関数である。また、 p 、 $C_{LP}(q)$ 、 $C_{DW}(q)$ 、 $C_{ab}(q)$ は、それぞれ、多重度因子、Lorentz 偏光因子、温度因子、吸収因子である。

次に、本研究における実格子ベクトルや、逆格子ベクトル、散乱ベクトルなどの定義を確認する。実格子ベクトル \mathbf{R} が基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 と任意の整数の組 (m_1, m_2, m_3) を用いて

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.2)$$

と表されるならば、逆格子ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 は

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_{\text{lattice}}}, \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_{\text{lattice}}}, \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_{\text{lattice}}}, \quad (4.3)$$
$$V_{\text{lattice}} = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3,$$

と定義される。ここで、 V_{lattice} は実格子の体積である。(4.3) 式においては、物理学分野では係数 2π を含んだ形で定義されることが多いが、本章では結晶学分野の参考文献において多く使用される、係数 2π を省略した形を用いる。逆格子ベクトル \mathbf{b}_i と

基本並進ベクトル \mathbf{a}_j の間には次式の関係が成り立つ。

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij} \quad (4.4)$$

d_{ij} は Dirac のデルタ関数である。したがって、 \mathbf{b}_i は \mathbf{a}_i 以外の実格子ベクトルに垂直であり、その大きさは \mathbf{a}_i の逆数に等しいという性質を持つ。ミラー指数 (hkl) の面に対応する逆格子点は、

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (4.5)$$

と表される。 \mathbf{H}_{hkl} は (hkl) 面に垂直で、 (hkl) 面における面間隔 d_{hkl} の逆数に等しい大きさを持つベクトルである。

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (4.6)$$

入射 X 線方向と回折 X 線方向の単位ベクトルをそれぞれ \mathbf{s}_0 、 \mathbf{s} とすると、散乱ベクトル \mathbf{q} は、

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}, \quad (4.7)$$

と定義される。ここで、 λ は X 線の波長である。 q と θ の関係は、

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta, \quad (4.8)$$

となる。また、 \mathbf{q} は逆格子空間上のベクトルとして、

$$\mathbf{q} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3, \quad (4.9)$$

とも表される。 (h_1, h_2, h_3) は任意の整数である。この時、任意の結晶において回折ピークが得られる条件を示す Laue 条件は、

$$\begin{cases} \mathbf{qa}_1 = h \\ \mathbf{qa}_2 = k, \\ \mathbf{qa}_3 = l \end{cases} \quad (4.10)$$

と与えられる。(4.10) 式に (4.9) 式を代入すると、

$$\begin{cases} \mathbf{qa}_1 = (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3)\mathbf{a}_1 = h_1\mathbf{b}_1\mathbf{a}_1 = h_1 = h \\ \mathbf{qa}_2 = (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3)\mathbf{a}_2 = h_2\mathbf{b}_2\mathbf{a}_2 = h_2 = k, \\ \mathbf{qa}_3 = (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3)\mathbf{a}_3 = h_3\mathbf{b}_3\mathbf{a}_3 = h_3 = l \end{cases} \quad (4.11)$$

となる。したがって (4.10) 式は、 $(h_1, h_2, h_3) = (h, k, l)$ が成り立つ場合、すなわち散乱ベクトルが (hkl) 面に対応する逆格子点と一致する場合に回折が生じることを示す。理想的な結晶においては、(4.10) 式が満たされる場合のみ回折ピークが観測され得る。単純な解析においては、回折強度の q 依存性が測定され、回折ピークの出現する位置より構造因子が見積もられ、(4.10) 式を用いて結晶構造と格子定数が決定される。本研究においては、次項以降に述べるように、 $F(q)$ と $G(q)$ の q 依存性を詳細に解析することにより、結晶欠陥の定量を行う。そのため、多重度因子、Lorentz 偏光因子、温度因子、吸収因子は、排除すべき要素となる。特に、以下に述べるように、多重度因子以外の要素は q 依存性を持つので、精密な解析のためには補正が必要となる。

Lorentz 偏光因子 $C_{LP}(q)$ は、Lorentz 因子と偏光因子から成る。Lorentz 因子は、回折強度に対する種々の影響のうち、回折角 2θ の三角関数として表される因子をまとめたものである。粉末 XRD の場合、散乱体となる粉末の体積が有限であることと、回折に寄与する散乱体の全体積が q 依存性を示すこと、X 線検出器が有限のサイズを持つことの影響が、Lorentz 因子に含まれる。偏光因子は、入射 X 線の偏光の影響を含む。回折角と q は (4.8) 式の関係にあるため、Lorentz 偏光因子は q 依存性を示す。通常の実験室 XRD 装置に用いられる回転陽極や X 線封入管などの X 線源では、X 線は無偏光である。さらに、回折ピークの積分強度ではなく、回折ピークの幅や形状が解析の対象である場合、Lorentz 偏光因子は、

$$C_{LP}(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}, \quad (4.12)$$

となる。(4.12) 式は、改変された Lorentz 偏光因子と呼ばれる。

温度因子は、熱振動などによる原子位置の揺らぎに伴う回折強度の減少の効果を表しており、(4.13) 式で記述される。

$$C_{DW}(\theta) = e^{-2M}$$

$$M(\theta) = \frac{6h^2T}{mk_BQ^2} \left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \right\}, \quad (4.13)$$

ここで、 h 、 T 、 m 、 k_B 、 Q は、それぞれ、Planck 定数、試料温度、揺らいでいる原子の質量、Boltzmann 定数、Debye 温度である。 x と $\phi(x)$ は、それぞれ、温度比 $x = Q/T$ と、回折面に垂直な方向への原子の変位の大きさを表す関数を表す。

吸収因子は、試料表面から深い領域での回折に対する、試料による X 線の吸収の影響であり、

$$C_{ab}(\theta) = \frac{1}{2\mu} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) \right\}, \quad (4.14)$$

と表される。ここで、 μ 、 t は、それぞれ試料の吸収係数と厚さである。しかしながら、試料が十分に厚い場合には、 $t \rightarrow \infty$ と見なすことができるので、(4.14) 式の右辺第 2 項は 0 となり、 θ もしくは q に依存せず、一定値 $1/2\mu$ となる。

4.2.2. 有限のサイズを持つ結晶による回折

前項の内容は、結晶粒のサイズの影響を無視できる、理想的な結晶の場合であった。そこで次に、結晶のサイズが有限である場合の回折を記述する。この場合、(4.1) 式の $G(q)$ にサイズ減少の効果が現れる。Fig. 4.1 に示すように、試料が平行 6 面体であり、基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 に沿って N_1 、 N_2 、 N_3 個の単位胞が並んだ形状であると仮定する。この時、実格子ベクトル \mathbf{R} が (4.2) 式のように表されるならば、 $G(q)$ は、(4.15) 式の Laue 関数で記述される。

$$|G(q)|^2 = \frac{\sin^2(N_1 \mathbf{q} \mathbf{a}_1)}{\sin^2(\pi \mathbf{q} \mathbf{a}_1)} \frac{\sin^2(N_2 \mathbf{q} \mathbf{a}_2)}{\sin^2(\pi \mathbf{q} \mathbf{a}_2)} \frac{\sin^2(N_3 \mathbf{q} \mathbf{a}_3)}{\sin^2(\pi \mathbf{q} \mathbf{a}_3)}, \quad (4.15)$$

Laue 関数は、(4.10) 式の Laue 条件が満たされるときにのみ極大を示す関数であり、その極大値と積分幅は、 \mathbf{a}_1 方向のみを見ると N_1^2 、 $2\pi/N_1$ となる。他の方向についても同様である。したがって Laue 関数は、 N_1 、 N_2 、 N_3 が小さいほど幅が広くなるという

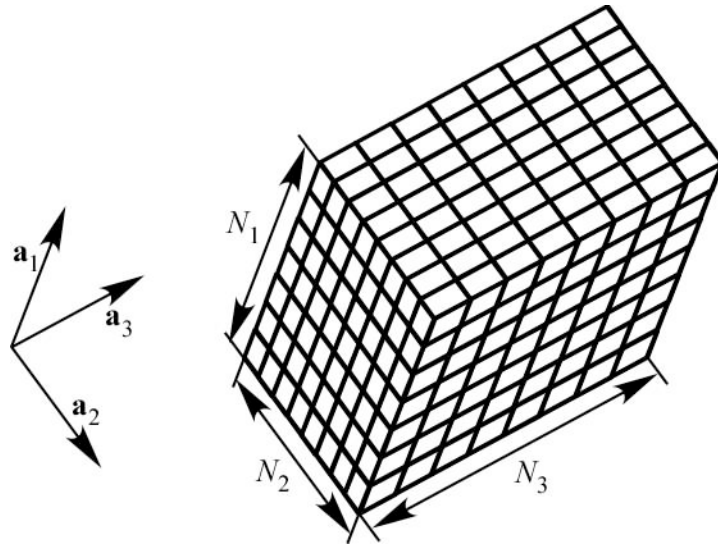


Fig. 4.1 有限のサイズの平行 6 面体の形をした試料.

性質を持つ。このため、一般に結晶粒のサイズが小さくなると回折ピークの幅が広がる。

4.2.3. ひずみの影響

種々の結晶欠陥も、理想的な結晶からの回折強度のずれをもたらす要因となる。本項では、結晶欠陥の中でも回折強度に対して比較的単純な影響を及ぼすひずみについて述べる。

まず、本研究におけるひずみの定義を確認する。現象論的には、ひずみは、応力により誘起された長さの相対的な変化 $\Delta r/r$ のことである。この変化は、原子のスケールにおいては、原子間距離 d の相対的な変化に相当し、(4.16)式のように表される。

$$\varepsilon(r) = \frac{d(r) - d_{ref}}{d_{ref}}, \quad (4.16)$$

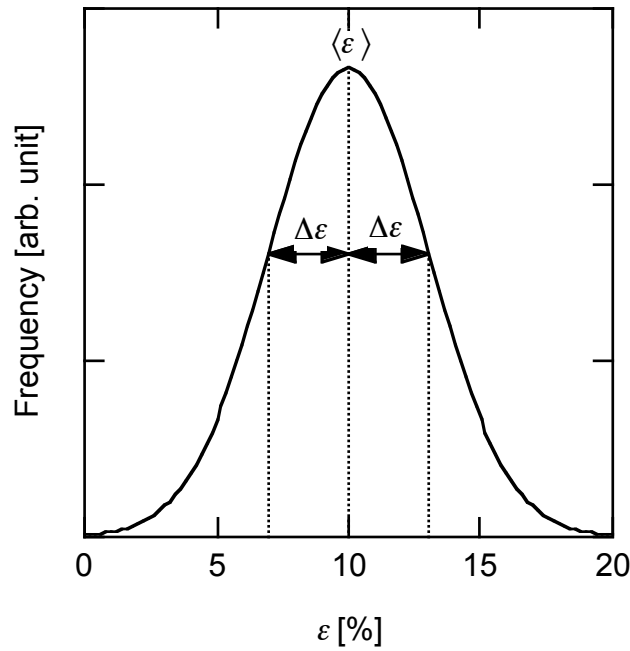


Fig. 4.2 ひずみの度数分布の例. ひずみの分布が Gauss 分布に従い、 $\langle \epsilon \rangle = 10\%$ 、 $\Delta \epsilon = 3\%$ であるとした.

ここで、 d_{ref} は原子間距離の基準であり、例えば、ひずみが含まれないと考えられる試料の原子間距離が用いられる。(4.10) 式で記述されるひずみは、場所によって異なる大きさを示す局所的なひずみであり、実際の試料においては、この局所的なひずみが、様々な大きさを持って試料中に分布していると考えられる (Fig. 4.2)。そこで、解析を容易にするために、

$$\begin{aligned} \epsilon(r) &= \frac{\langle d \rangle - d_{ref}}{d_{ref}} + \frac{d(r) - \langle d \rangle}{d_{ref}} \\ &= \langle \epsilon \rangle + \frac{d(r) - \langle d \rangle}{d_{ref}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\Delta \epsilon = \sqrt{\left\langle \left| \frac{d(r) - \langle d \rangle}{d_{ref}} \right|^2 \right\rangle} \quad (4.18)$$

のように変形する。(4.17) 式の右辺第 1 項 $\langle \epsilon \rangle$ は、ひずみの平均値であり、均一ひず

みと呼ばれる。これに対して右辺第2項は、ひずみの平均値からの揺らぎを表す。右辺第2項のみの標準偏差 $\Delta\varepsilon$ ((4.18)式)は、不均一ひずみと呼ばれ、ひずみの分布の広がりを表す値である。粉末XRDでは、試料に含まれるすべてのナノ粒子からの回折を一度に観測するため、大きさの分布を持ったひずみを扱うためには、このような平均値と標準偏差を分布の指標とすると便利である。

均一ひずみと不均一ひずみは、それぞれ回折プロファイルに異なる影響を及ぼす。均一ひずみは、格子定数の均一な拡大(正ひずみ)もしくは縮小(負ひずみ)と同一のものであり、その影響は、回折ピーク位置のシフトとして現れる。回折ピークが生じる場合、(4.11)式より $\mathbf{q}=\mathbf{H}_{hkl}$ が成り立ち、 \mathbf{H}_{hkl} は格子定数の逆数の大きさを持つ。さらに、(4.8)式の関係があることから、格子定数(基本並進ベクトル)が大きいほど回折ピーク位置 θ_B は低角にシフトし、格子定数が小さいほど θ_B は広角にシフトすることがわかる。これに対して、不均一ひずみが存在する場合、Braggピークは、様々な大きさにシフトした回折ピークの重ね合わせであると考えることができる。このため、不均一ひずみは、回折ピークのブロードニングを引き起こす。

4.2.4. Warren-Averbach (W-A) 法による不均一ひずみの見積もり[15-19]

有限サイズの影響と不均一ひずみの影響は、共に回折ピークの幅を広げ、回折プロファイルを変化させる効果を及ぼす。したがって、回折ピークの変化を解析することにより、逆に結晶のサイズと不均一ひずみの大きさを見積もることが可能である。しかしながら、ナノ粒子においては両者の影響が重なって現れるので、定量的な見積もりのためには、両者の影響を分離する必要がある。分離の手法は、回折ピークの幅から見積もる方法と、回折ピークのフーリエ変換から見積もる方法に大別される。前者の例としては、Williamson-Hall法やScherrerの式による解析が知られている。しかしながら、これらの方法では、装置関数に対する補正などの問題があり、精密な解析には不向きである。本節で述べるWarren-Averbach (W-A)法は、後者の例として代表的なものである。W-A法では、回折ピーク幅のみでなくピーク形状すべてが対象となることから精密な解析が可能であり、装置関数に対する補正が容易であるなどの利点があり、一般に、サイズの影響と不均一ひずみの影響における精密な解析手法として認識されている。

以下にW-A法の概要を示す。WarrenとAverbachは、結晶を任意の大きさの変位を持つユニットセルに分割し、各ユニットセル対における散乱強度とひずみの関係を調べることによって、不均一ひずみとサイズの影響を考察した。まず、簡単のため、立方晶の(00*l*)面からの回折ピークのみを考える。局所的にひずみ $\varepsilon(r)$ が存在する場合、

Laue 関数がフーリエ級数展開の形に変形され、散乱強度は、

$$I(2\theta) = K(2\theta) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n(l) \cos(2\pi n h_3) + B_n(l) \sin(2\pi n h_3)\}, \quad (4.19)$$

と記述される。ここで n は、任意のユニットセル対において、原点から一方のユニットセルまでの間に存在するユニットセルの数 m_3 と、原点からもう一方のユニットセルまでの間に存在するユニットセルの数 m_3' の差をとった値である。 h_3 は、(4.9) 式に現れたパラメータと同一である。 $K(2\theta)$ は、Laue 関数以外の項をまとめたもので、構造因子などを含む係数である。一般に、ほぼ等しい量の正ひずみと負ひずみが存在し、回折ピーク形状はほぼ左右対称であると考えられるため、右辺の \sin の係数は小さく、無視される。ひずみとサイズの効果はフーリエ係数 A_n に含まれており、(4.20) 式で表される。

$$A_n(l) = A_n^{\text{size}} \cdot A_n^{\text{strain}}(l) \\ A_n^{\text{strain}}(l) = \exp\left(-\frac{2\pi^2}{a^2} l^2 \langle \varepsilon^2 \rangle\right), \quad (4.20)$$

ここで、 a と $\langle \varepsilon^2 \rangle$ は、それぞれ格子定数とひずみの二乗平均平方根である。 A_n^{size} と $A_n^{\text{strain}}(l)$ は、それぞれサイズとひずみに依存する項であり、フーリエ係数は両者の積として表されることがわかる。さらに、 l に対する依存性を示す成分は $A_n^{\text{strain}}(l)$ のみであるため、複数の l の異なる回折ピークについて A_n を求め、 l との関係を調べることにより、サイズの効果とひずみの効果を分離することが可能である。(4.20) 式の両辺の対数をとると、

$$\ln\{A_n(l)\} = \ln(A_n^{\text{size}}) - \frac{2\pi^2}{a^2} l^2 \langle \varepsilon^2 \rangle, \quad (4.21)$$

となるため、 $\ln\{A_n(l)\}$ を l^2 に対してプロットすると、 $l^2 = 0$ における切片と傾きより、 A_n^{size} と $\langle \varepsilon^2 \rangle$ が得られる。

一般の立方晶(hkl)面による回折の場合、 $A_n^{\text{strain}}(l)$ は (4.22) 式へ拡張される。

$$A_n^{\text{strain}}(h,k,l) = \exp\left\{-\frac{2\pi^2}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \langle \varepsilon^2 \rangle\right\}, \quad (4.22)$$

この場合も A_n において h, k, l に対する依存性を示す成分は $A_n^{\text{strain}}(h,k,l)$ のみとなるため、 $\ln\{A_n(h,k,l)\}$ を $(h^2+k^2+l^2)$ に対してプロットすることにより、 $\langle \varepsilon^2 \rangle$ が得られる。ひずみの分布が Gauss 分布である場合、 $\langle \varepsilon^2 \rangle$ の平方根が標準偏差と厳密に一致するため、 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \Delta\varepsilon$ となる。(111)ピークと(222)ピークのみを用いて $\Delta\varepsilon$ を算出することにより、(111)方向の不均一ひずみ $\Delta\varepsilon_{111}$ を見積もることができる。同様に、(200)ピークと(400)ピークからは(100)方向の不均一ひずみ $\Delta\varepsilon_{100}$ が見積もられる。

さらに、 A_n^{size} から粒径を算出することが可能である。W-A 法によれば、 A_n^{size} の微分は (4.23) 式となる。

$$\left. \frac{dA_n^{\text{size}}}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = -\frac{A_0^{\text{size}}}{\langle n \rangle_A}, \quad (4.23)$$

ここで、 A_0^{size} は $n = 0$ における A_n^{size} の値である。 $\langle n \rangle_A$ は n の面積加重平均値である。したがって、 $A_0^{\text{size}} = 1$ と規格化し、 A_n^{size} と n をプロットすることにより、 $n = 0$ における傾きから $\langle n \rangle_A$ が見積もられる。この値は、X 線が可干渉性を示す長さを表しており、結晶子 (coherent scattering region, CSR) のサイズに対応する。結晶子が表面と積層欠陥、双晶面を境界とするのに対して、ナノ粒子は表面のみを境界とする。そのため、正確には $\langle n \rangle_A$ は粒径と異なる値であり、両者の関係を見極めるためには、積層欠陥と双晶欠陥の見積もりが必要となる。

4.2.5. 積層欠陥の見積もり [15, 18]

fcc 構造では、個々の(111)面上の原子は最密な三角格子状の配列をしており、結晶構造は、(111)面が積層した構造と見なされる。各(111)面は、下の結晶面における隣接する3原子の間にある 3-fold hollow サイト上に次の結晶面の原子が位置するように重なる (Fig. 4.3)。このときの配置から、(111)面は A、B、C の3種類に分けられる。理想的な fcc 結晶では重なり方は ABCABC... となり、hcp 結晶では ABABAB... となる。積層欠陥と双晶面は、それぞれ ABCACA... と ABCACB... という配列で定義される。下線の引かれた層に欠陥が生じている。

fcc 構造を持つ物質については、回折ピークのシフトから積層欠陥の量を見積もることが可能である。この算出法は幾つか提案されているが、最も正確な決定手法と言われるものが、隣接する回折ピーク間の角度の相対的变化を用いる方法である。Warren によれば、(111)/(200)ピーク間の角度と(222)/(400)ピーク間の角度を、試料と同じ物質により作製され、積層欠陥を含まない試料 (標準試料) の値と比較すること

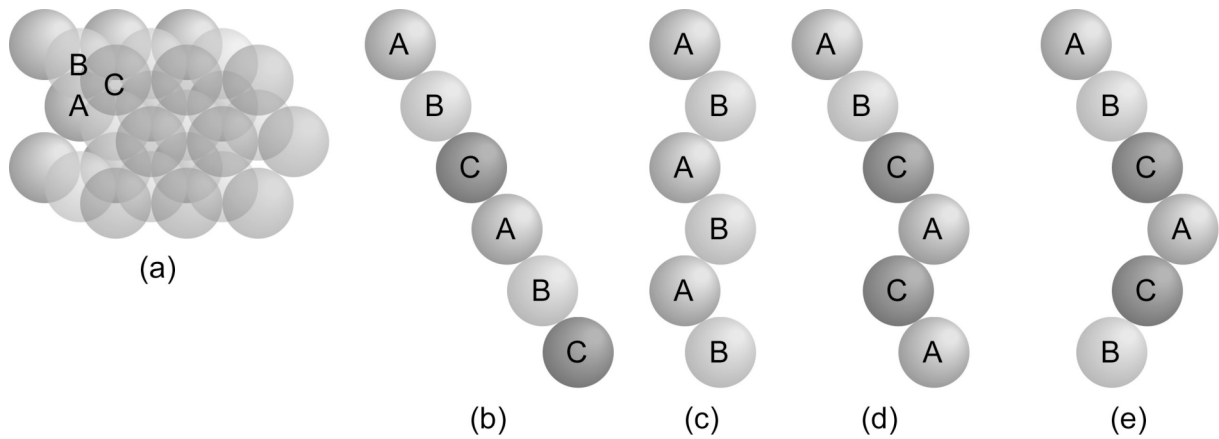


Fig. 4.3 (111)面の積層の仕方. (a)z 軸方向から見た図. (b)z 軸に垂直な方向から見た fcc 構造, (c)hcp 構造, (d)積層欠陥, (e)双晶面.

により、積層欠陥の出現率 α は、

$$\left\{ (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{sample}} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{reference}} \right\}^{\circ} = -\frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \left(\frac{\tan \theta_{200}}{2} + \frac{\tan \theta_{111}}{4} \right), \quad (4.24)$$

$$\left\{ (2\theta_{400} - 2\theta_{222})_{\text{sample}} - (2\theta_{400} - 2\theta_{222})_{\text{reference}} \right\}^{\circ} = +\frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \left(\frac{\tan \theta_{400}}{4} + \frac{\tan \theta_{222}}{8} \right), \quad (4.25)$$

と表される。ここで、左辺の単位が度であることを注意を要する。 α は、 $1/\alpha$ 層に 1 個の割合で積層欠陥が出現することを表す。

これとは別に、Warren と Wagner は、fcc 構造の結晶において積層欠陥と双晶欠陥が $\{111\}$ 方向にのみ出現するならば、これらの出現率と結晶子のサイズ、ナノ粒子のサイズの関係が、(4.26) 式と (4.27) 式で表されることを導いた。

$$\frac{1}{\langle n \rangle_A^{CSR(111)/(222)}} = \frac{1}{\langle n \rangle_A^{NP}} + \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1.5\alpha + \beta}{a}, \quad (4.26)$$

$$\frac{1}{\langle n \rangle_A^{CSR(200)/(400)}} = \frac{1}{\langle n \rangle_A^{NP}} + \frac{1.5\alpha + \beta}{a}, \quad (4.27)$$

ここで、 α と β は、それぞれ積層欠陥と双晶面の出現率である。 $\langle n \rangle_A^{CSR(200)/(400)}$ と $\langle n \rangle_A^{CSR(111)/(222)}$ 、 $\langle n \rangle_A^{NP}$ は、それぞれ W-A 法により見積もられた(100)方向と(111)方向の

結晶子のサイズと、積層欠陥と双晶面の影響を除いた真の粒径である。(4.26) 式および (4.27) 式より、積層欠陥と双晶面の出現確率は、

$$1.5\alpha + \beta = \frac{4a}{4 - \sqrt{3}} \left(\frac{1}{\langle n \rangle_A^{CSR(200)/(400)}} - \frac{1}{\langle n \rangle_A^{CSR(111)/(222)}} \right), \quad (4.28)$$

となる。この式に (4.24) もしくは (4.25) 式より得られた α を代入することにより、 β が見積もられる。また、真の粒径は、

$$\frac{1}{\langle n \rangle_A^{NP}} = \frac{1}{4 - \sqrt{3}} \left(\frac{4}{\langle n \rangle_A^{CSR(111)/(222)}} - \frac{\sqrt{3}}{\langle n \rangle_A^{CSR(200)/(400)}} \right), \quad (4.29)$$

となる。

4.3. 実験方法

前章で述べたように、Pd ナノ粒子の磁性研究においては、ガス中蒸発法が最適の試料作製方法であると考えられる。また、磁性のみではなく Pd の結晶構造も、試料作製手法や不純物の混入などに対して敏感であり、例えば、C や O などの混入によりひずみが生じることが報告されている[20,21]。したがって、Pd ナノ粒子の磁性に対する結晶構造および結晶欠陥の影響を厳密に調べるためには、先行研究と同様の条件において作製された試料を用いる必要がある。そこで、本章においても、試料作製方法としてガス中蒸発法を選択し、蒸発源の高純度化や、超高真空技術を導入した。作製に用いたガス中蒸発装置を Fig. 4.4 に示す。チャンバーはステンレス製であり、継手部分には、主として、TIG 溶接技術、コンフラットフランジ、VCR 継手が使用されており、装置系は超高真空に到達可能な設計である。不活性ガスとして、高純度 Ar ガス (99.9999%) が選択され、さらに、ガス純化器 (大陽日酸、LPI-1-OP、LPI-1-N) により、不純物 H₂、O₂、H₂O の濃度は、1 ppb 以下に抑えられた。排気系として、ターボ分子ポンプと油回転ポンプが使用された。真空度は、低真空領域はピラニゲージ、超高真空領域は Bayard-Alpert 型イオンゲージにより測定された。蒸発源の観察のため、真空チャンバー上部にはビューポートが設置された。蒸発源の温度は、このビューポートを通じて、デジタル放射温度計 (チノー、IR-AH1S) により測定された。

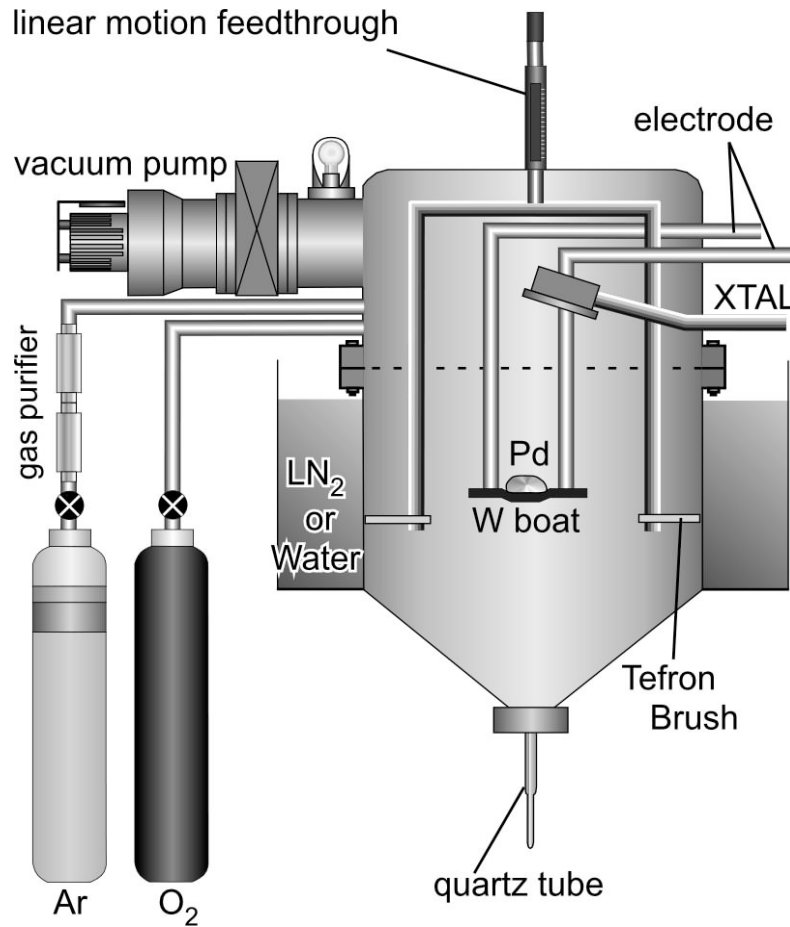


Fig. 4.4 超高純度ガス中蒸発装置[22].

以下に具体的な Pd ナノ粒子の作製手順を述べる。初めに、真空チャンバー内に空のままの W ボート（フルウチ、99.99%）がセットされ、 $\sim 10^{-6}$ Pa まで真空排気された。この状態で W ボートのガス出しがなされた。続いて、真空チャンバーは一旦リークされ、蒸発材料として W ボート上に ~ 200 mg の Pd 粉末（Johnson Matthey、99.998 %）が載せられた。その後、真空チャンバーは再び 10^{-6} Pa まで排気され、真空度を向上させるためにチャンバー全体のベーキングと、イオンゲージや蒸発源のガス出しが行われた。最終的に真空度が 2×10^{-7} Pa まで到達したことが確認された後、冷却剤用シュラウドに液体窒素もしくは水が導入され、チャンバー内に Ar ガスが導入された。この Ar ガス雰囲気中で、W ボートの通電加熱により Pd 粉末が蒸発し、冷却および凝縮の過程を経てナノ粒子が生成した。蒸発後、余剰のガスは 2×10^{-7} Pa まで真空排気された。試料作製の後、次の試料作製の前に、試料同士の混合を防ぐため、真空チャンバーの分解清掃が行われた。

4.3.2. 基礎評価（形状評価および磁性評価）

得られた試料は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて形状・粒径観察がなされた。TEM 用試料として、Pd ナノ粒子を水中で超音波により分散させ、TEM 観察用グリッド（ポリビニルホルマル付き Cu 200-A メッシュ、応研商事）に滴下し、乾燥させたものが用いられた。磁性は、超伝導量子干渉素子（SQUID）磁力計によって測定された。磁気測定用試料として、Pd ナノ粒子を石英管に入れたものが用いられた。バックグラウンドとして石英管の磁化が測定され、磁気測定用試料の結果から差し引かれた。バックグラウンドが除去された磁気測定結果は、ナノ粒子の質量で規格化された。ナノ粒子の重量は、精密天秤（E. Mettler）により測定された。

4.3.3. XRD 測定

回折プロファイルの測定は、粉末 XRD 装置（理学電機、RAD-C）を用いて、集中法光学系により行われた。ガラス基板に詰めた Pd ナノ粒子を測定用試料として用いた。機器誤差の補正用に、Si 粉末が混合された試料についても測定を行った。X 線源と検出器として、それぞれ回転対陰極式 $\text{CuK}\alpha$ 線管球とシンチレーションカウンタが用いられた。検出器の直前にモノクロメータが置かれた。スキャンスピードおよびスキャンステップは $2^\circ/\text{min}$ 、 $0.01^\circ/\text{step}$ とした。測定手法として $2\theta/\theta$ 法が用いられ、 20 - 140° の範囲で回折強度が測定された。装置関数の測定用の標準試料として、 LaB_6 （NIST, SRM660a）が測定された。得られた XRD プロファイルは、装置に付属されているアプリケーションにより、スムージングとバックグラウンドの除去、 $K\alpha_2$ の分離が行われた。平滑化方法とバックグラウンド除去方法として、それぞれ単純移動平均および Sonneveld-Visser の方法が用いられた。このようにして処理された XRD プロファイルは、さらに、Stokes の方法[15,19]を用いて装置関数に対する補正がなされ、Lorentz 偏光因子と温度因子の補正が行われた。

4.4. 結果および考察

4.4.1. TEM 観察

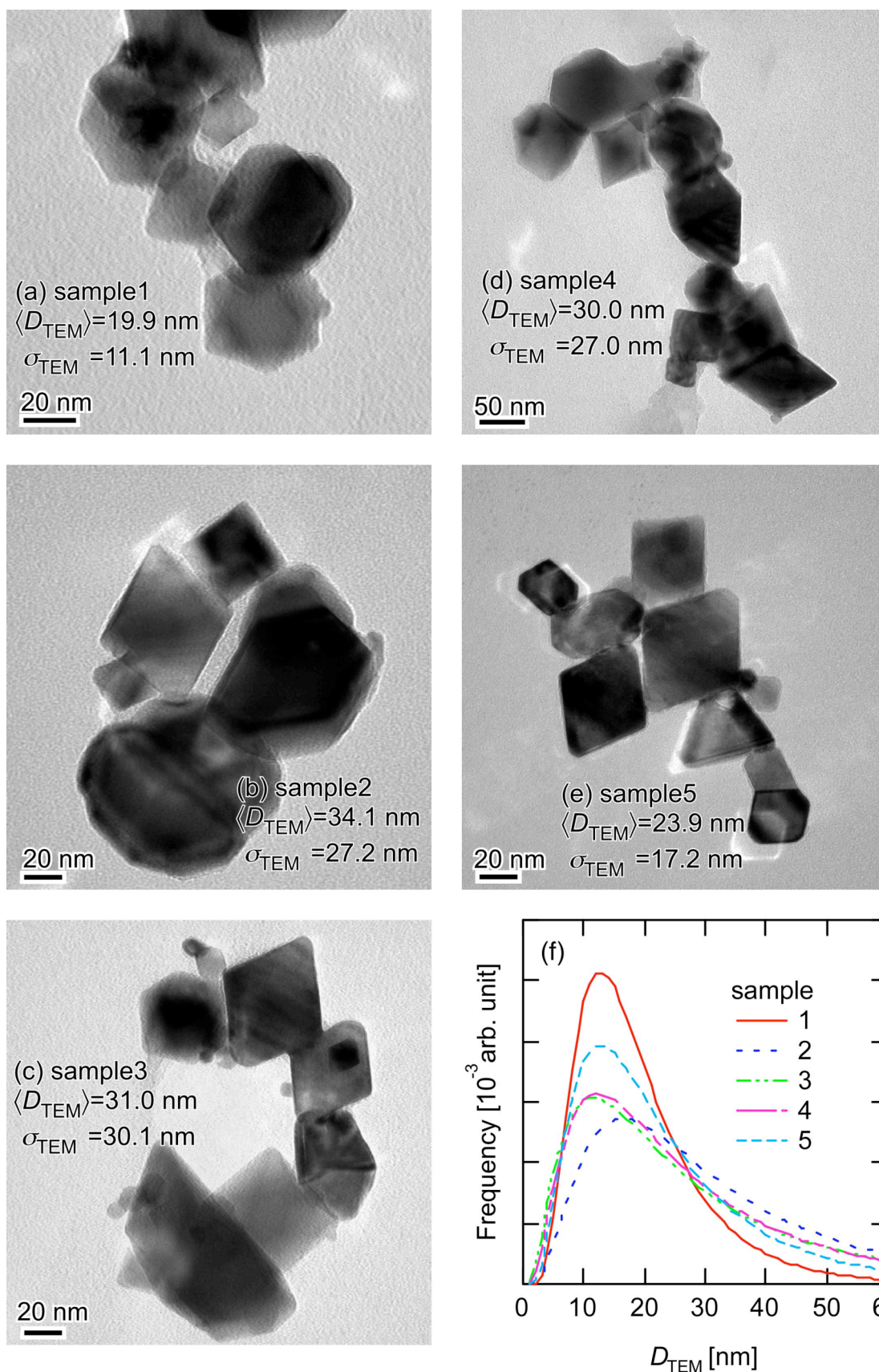


Fig. 4.5 Pdナノ粒子のTEM像. (a)sample1、(b)sample2、(c)sample3、(d)sample4、(e)sample5、
 (f)各試料の D_{TEM} の分布.

Fig. 4.5 に得られた Pd ナノ粒子の TEM 像を示す。すべての試料において、Pd ナノ粒子は八面体と多重双晶を含む明瞭な多面体であった。このような多面体では、直径が定義されないため、サイズの見当として、前章と同様に相対する頂点間もしくは辺間の長さ D_{TEM} を測定した。 D_{TEM} の分布は対数正規分布状であったため、TEM から測定した D_{TEM} の分布を対数正規分布関数でフィッティングすることにより、 D_{TEM} の平均値 $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ と標準偏差 σ_{TEM} が見積もられた。フィッティングにより見積もられた分布関数を Fig. 4.5(f) に示す。試料はいずれも広い粒径分布を有し、各試料の分布は形状が異なるものの、重なる部分が多いことが分かった。

4.4.2. XRD 測定および W-A 法による解析

Fig. 4.6(a) に各 Pd ナノ粒子の XRD プロファイルを示す。XRD プロファイルには Si と Pd バルクのピークに一致するピークのみが明瞭に観測され、それら以外の酸化物などのピークは確認されなかった。このことから、本研究において作製された Pd ナノ粒子は、Pd バルクと同じく fcc 構造であり、大気に曝されたにも関わらず顕著な酸化は見られないことが結論づけられる。試料間で回折ピークの強度比には違いは見られなかったが、回折ピーク位置にはわずかな違いが見られ、回折ピーク幅にははっきりとした違いが見られた。この差の一例として、Fig. 4.6(b) に、各試料の Pd{111} ピークを示す。各ピークは、ピーク高さで規格化され、ピークの中心が一致するようにシフトされている。このようなピーク幅の違いは、試料間に、粒径の違い、もしくは結晶欠陥の大きさの違い、或いはその両方があることを示す。

結晶欠陥の大きさを定量的に調べるため、得られた XRD プロファイルを基に W-A 法による解析を行った。その結果として得られた各結晶欠陥の大きさを Table 4.1 に示す。また、同時に得られた平均粒径 $\langle D_{\text{W-A}} \rangle$ も Table 4.1 に示す。まず、解析の正確さを確認するため、 $\langle D_{\text{W-A}} \rangle$ と $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ の比較を行う (Fig. 4.7)。 $\langle D_{\text{W-A}} \rangle$ は、 $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ の増加に伴って単調に増加した。これは、両者が本質的には同じであることを示す結果である。したがって、本研究の W-A 法が正しいことが裏付けられた。

$\langle \epsilon \rangle$ 、 α 、 β の値は、エラーの範囲でほぼ 0 であった。これに対して、 $\Delta \epsilon$ 、 $\Delta \epsilon_{100}$ 、 $\Delta \epsilon_{111}$ の値は比較的大きな値を示した。また、試料間で値に有意なばらつきが見られた。また、 $\Delta \epsilon$ 、 $\Delta \epsilon_{100}$ 、 $\Delta \epsilon_{111}$ の間には明確な関係は見出せず、結晶構造が斜方晶系や正方晶系ではなく立方晶系であったことから、ひずみはランダムな方向を向いて分布するものと考えられる。

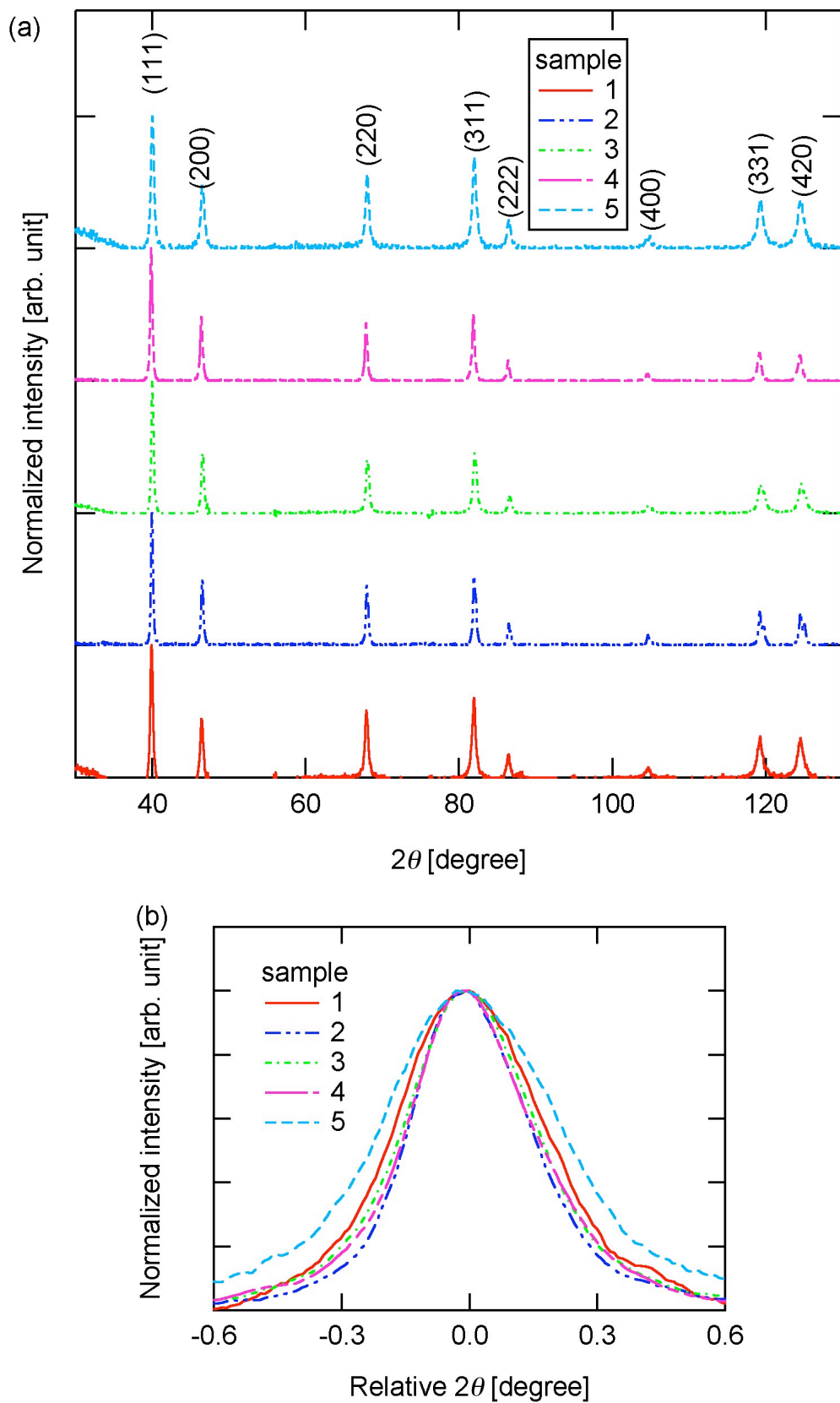


Fig. 4.6 (a) Pd ナノ粒子の XRD プロファイル. ラベルは各ピークに相当する面の Miller 指数を表す. (b) 規格化された各試料の Pd{111}ピーク[23].

Table 4.1 XRD より見積もられた各種結晶欠陥の大きさと粒径および磁化[23]

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
$\langle \varepsilon \rangle$ [%]	-0.09 ± 0.32	-0.05 ± 0.34	-0.10 ± 0.31	-0.15 ± 0.39	-0.1 ± 1.5
$\Delta \varepsilon$ [%]	0.50 ± 0.33	0.76 ± 0.04	0.85 ± 0.02	1.11 ± 0.06	1.34 ± 0.41
$\Delta \varepsilon_{100}$ [%]	0.00 ± 0.00	0.90 ± 0.05	0.89 ± 0.04	0.49 ± 0.15	1.79 ± 0.13
$\Delta \varepsilon_{111}$ [%]	0.44 ± 0.31	0.58 ± 0.40	1.44 ± 0.08	0.75 ± 0.04	0.00 ± 0.00
α [%]	0 ± 2	0 ± 2	0 ± 2	0 ± 1	0 ± 7
β [%]	1 ± 4	1 ± 4	1 ± 4	0 ± 2	2 ± 10
$\langle D_{W-A} \rangle$ [nm]	22.1 ± 0.2	30.8 ± 3.8	25.8 ± 0.3	24.7 ± 0.1	24.1 ± 0.5
$\langle D_{TEM} \rangle$ [nm]	19.9 ± 0.6	34.1 ± 1.3	31.0 ± 3.6	30.0 ± 2.0	23.9 ± 2.0
ΔD_{TEM} [nm]	11.1 ± 0.7	27.2 ± 2.5	30.1 ± 8.6	27.0 ± 4.3	17.2 ± 3.5
M_s [emu/g]	0.030 ± 0.009	0.294 ± 0.001	0.392 ± 0.005	1.035 ± 0.005	1.152 ± 0.012

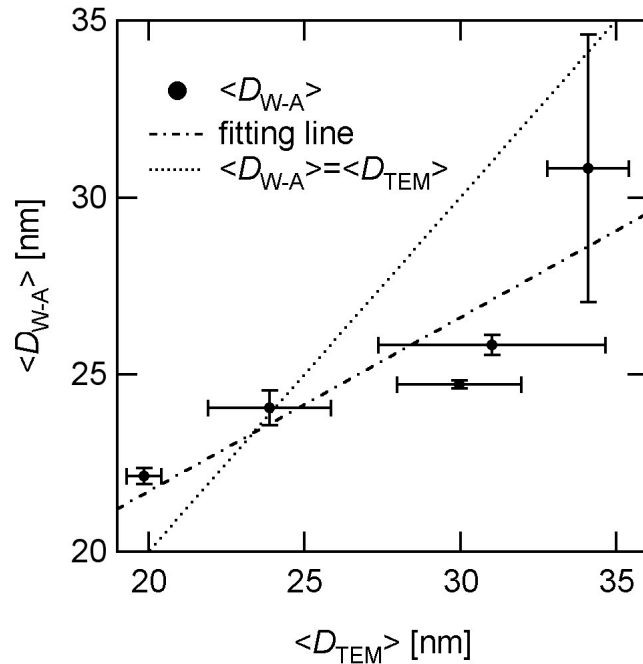


Fig. 4.7 $\langle D_{W-A} \rangle$ と $\langle D_{TEM} \rangle$ の関係. 一点鎖線と点線は、それぞれ 1 次関数によるフィッティングラインと $\langle D_{W-A} \rangle = \langle D_{TEM} \rangle$ となる直線を表す[23].

4.4.3. ひずみの起源

W-A 法から Pd ナノ粒子にひずみが含まれることが分かったが、 $\langle \varepsilon \rangle$ が小さく、 $\Delta \varepsilon$ が大きいという結果は、Pd ナノ粒子中には様々な大きさのひずみが分布しており、正ひずみと負ひずみが同じ割合で存在するということを表す。このようなひずみの起源を考察する。これまでに、ガス中蒸発法を用いて作製された Pd ナノ結晶がバルクと比較して大きな不均一ひずみを持つことが、複数の研究グループによって報告されている[24-27]。このため、試料作製に用いたガス中蒸発法が、ひずみの総量が増大した原因の一つである可能性がある。Pd ナノ粒子は、蒸発源から生じた Pd の蒸気が非平衡状態で再凝縮することによって生成され、粒子同士が互いに衝突することによって成長する。したがって、各種の欠陥を含む比較的エネルギーの高い結晶構造が、Pd ナノ粒子中に生じる可能性がある。

Reimann らは、非平衡状態で作製された Pd ナノ結晶におけるひずみの起源を、Nazarov のモデルを用いて説明した[26]。これによると、微細結晶粒材料においては、結晶粒の界面が不規則な転位のネットワークを含んでおり、この転位が結晶粒内部にランダムな応力場を形成することによって、結晶粒内部に不均一ひずみが誘起される[28]。このモデルにしたがうならば、不均一ひずみの大きさは粒界における転位密度の平方根に比例し、粒径の平方根に反比例するため、粒径の減少に伴って不均一ひずみが増大することが示される。本研究の Pd ナノ粒子はフリースタANDINGであり、粒界を持たないが、粒子表面が粒界の代わりとなる可能性がある。Fig. 4.5 に示した Pd ナノ粒子は、粒子表面が主として(100)および(111)結晶面で構成される多面体であり、これらの表面は異なる表面エネルギーを持つことが知られている[29]。粒界における転位の代わりに、これらのエネルギーの異なる粒子表面が一つの粒子上に混在することによっても、粒子内部に局所的に大きさの異なる応力場が形成され、不均一ひずみが誘起される可能性がある。しかしながら、本研究においては、不均一ひずみと粒径の間には単純な関係は見られなかった (Fig. 4.8)。これは、本研究の Pd ナノ粒子においては Nazarov のモデルが適用できない可能性を示す。しかし一方では、これは各試料における表面状態の違いによるものとして説明することも可能である。過去の研究において、全表面積に対する各結晶面の出現確率は試料によって異なり、単調な粒径依存性を示さないことが明らかになっている[1]。各結晶面の出現確率の変化は、粒子内部に形成される応力場を変化させ、粒界における転位密度の変化と同様に不均一ひずみに影響を与えると考えられる。したがって、本研究の結果は各試料における結晶面の出現確率の違いによって、不均一ひずみの粒径依存性が打ち消されたものと考えられることができる。

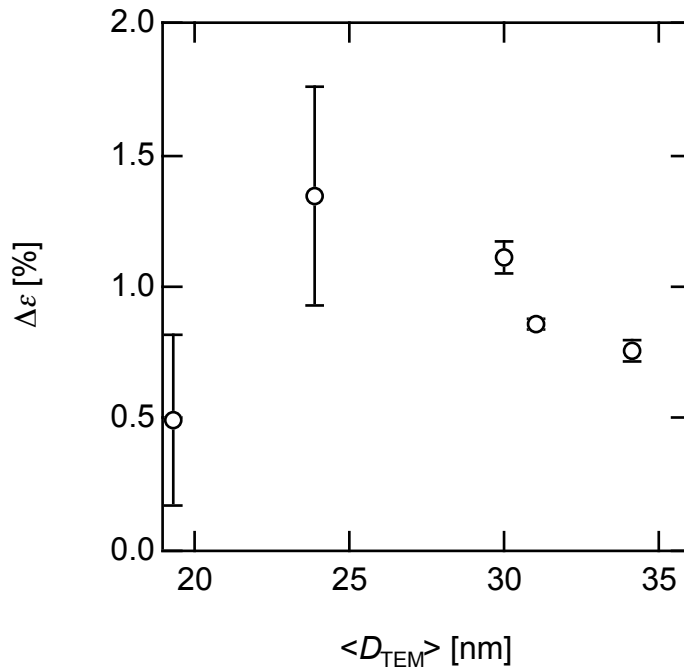


Fig. 4.8 $\Delta \epsilon$ と $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ の関係.

他の報告においては、CやOなどの不純物の格子間への侵入や、基板による擬似格子整合の効果などが指摘されている[20,21,30]。しかし、本研究におけるPdナノ粒子は、不純物の極めて少ない環境において作製されており、基板を持たないため、これらの影響はないものと考えられる。

次に、ナノ粒子程度のサイズにおいては、ひずみと双晶面を含む結晶構造が安定となるという報告がある[29,31,32]。一般的に、ナノ粒子のエネルギーは、凝集エネルギーと表面エネルギー、結晶欠陥のエネルギーの合計として表される。凝集エネルギーは体積に比例し、表面エネルギーは表面積に比例する。ナノ粒子においては、全体積に対する表面積の割合が大きく、表面エネルギーの寄与が大きくなるため、ナノ粒子は表面積の小さな形状をとる。ナノサイズで多く見られる多重双晶粒子は、ひずみと双晶面を含む構造を持つが、表面積が小さくなるため、全エネルギーは小さくなる。このようなナノサイズ特有の事情のため、ナノ粒子は、最安定状態においてもひずみや双晶などの結晶欠陥が含まれる可能性がある。井野は、多重双晶20面体と10面体粒子においては、安定状態において格子定数が半径方向に縮み（負ひずみ）、周方向に広がる（正ひずみ）ことを理論的に予測した（Fig. 4.9）。このような正負のひずみの共存は、本実験において観測された不均一ひずみのみの増大の原因となり得る。し

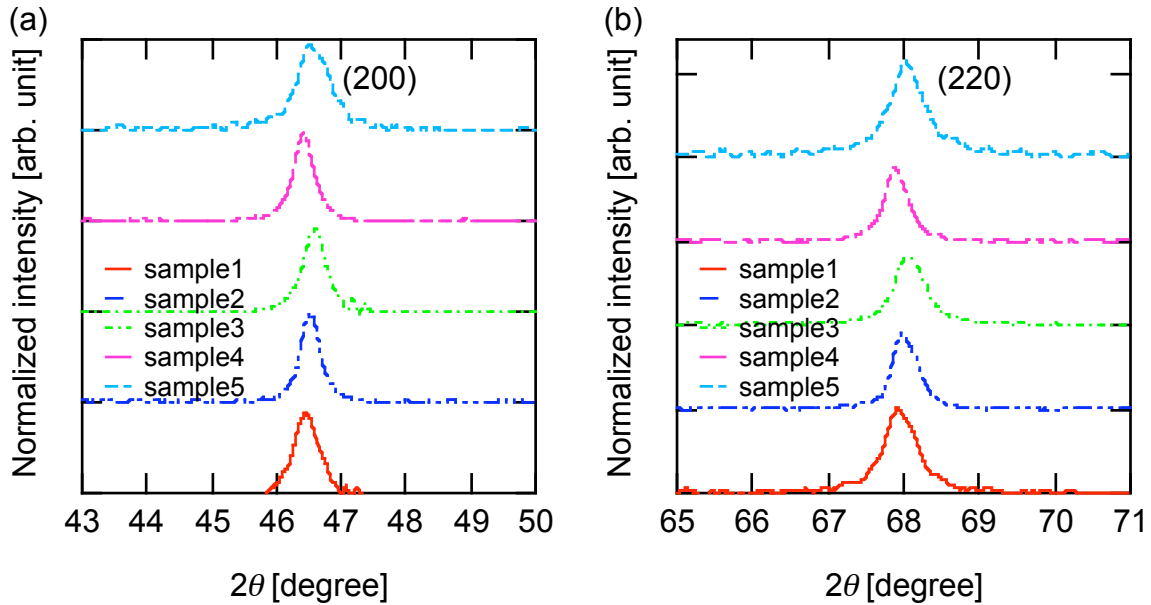


Fig. 4.10 XRD プロファイルの拡大図. (a) (200)ピーク. (b) (220)ピーク. いずれのピークにおいても、正方晶に見られるピークの分裂は明瞭には観測されなかった.

4.4.4. 磁気測定結果

次に、Pd ナノ粒子の磁気測定結果を示す。過去の報告によると、Pd ナノ粒子の磁化は、磁場の増加に対して飽和する成分と、線形に増加する成分に分けられ、それぞれのが、強磁性成分と常磁性成分に対応づけられることが知られている[1-3]。本実験では、試料の量が少なく、バックグラウンドの常磁性的な磁化と、Pd ナノ粒子の持つ常磁性成分を分離することが困難であったため、常磁性成分に関しては議論しない。強磁性成分の大きさを見積もるため、磁化の磁場依存性を測定し、磁化がほぼ飽和したと見なされる高磁場側 2-5 T の間で、磁化を線形関数でフィッティングを行った。このフィッティング直線を零磁場まで外挿した切片が、自発磁化 M_s の大きさを表すと考えられる。このようにして見積もられた自発磁化の温度依存性を Fig. 4.11 (a) に示す。試料は大気に曝されたものであるため、過去の Pd ナノ粒子表面へのガス吸着実験の報告と同様に、試料表面の強磁性成分は消失していると考えられる[1-3]。このガス吸着による強磁性の消失は、光電子分光による Pd 表面の電子状態の観測によっても示唆されている[33]。それゆえ、見積もられた自発磁化は、すべて表面の影響を受けない粒子内部の強磁性成分であると見なすことができる。自発磁化の絶対値は試料間で ~ 0.01 から ~ 1.5 emu/g 程度の違いがあった。一方、自発磁化の温度依存性はどの試料においても同様であり、温度の増加に対してわずかに減少するが室温でも自発磁化のほとんどが残存する様子を示した (Fig. 4.11(b))。試料 1 のみ高温側で異常な振る

舞いが見られるが、これは、試料1の磁化が小さく、かつ試料の量が少ないため、測定のエラーが大きいためである。

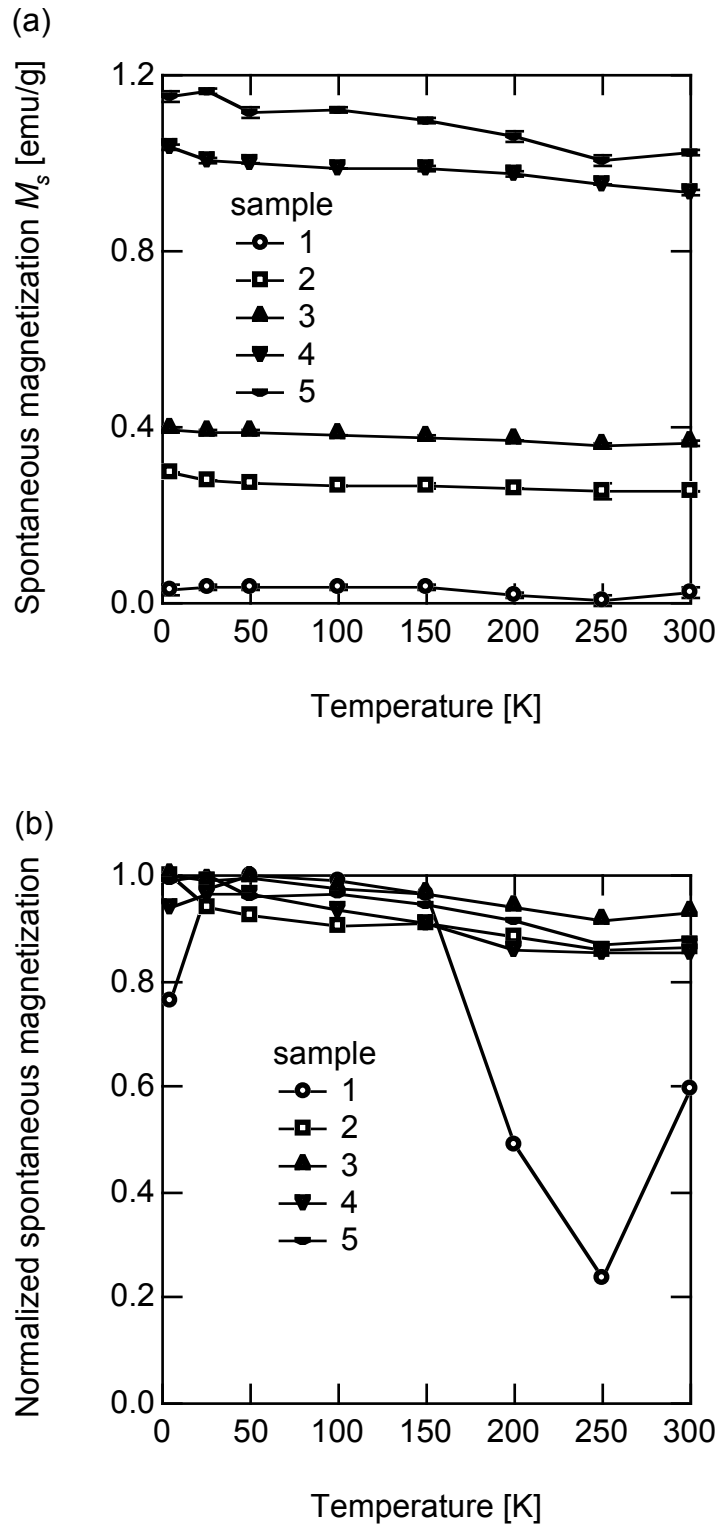


Fig. 4.11 (a) M_s の温度依存性. (b) M_s の最大値を 1 として規格化した図.

4.4.5. 強磁性に対する結晶欠陥の影響

強磁性に対する結晶欠陥の影響を考察する。Table 4.1 に挙げた値の中で、 $\langle \epsilon \rangle$ 、 α 、 β は上述の通り値が小さく、自発磁化の大きさと明瞭な関係が見られなかったため、これらの影響は無視できるものと考えられる (Figs. 4.12(a)-(c))。 $\langle D_{W-A} \rangle$ および $\langle D_{TEM} \rangle$ に関しては、本実験で作製された試料が標準偏差にして 10 nm 以上の広い粒径分布を持つことを踏まえると、試料間の有意差が認められないため、自発磁化に対するこれらの影響は無視できる (Fig. 4.12(d))。

これに対して、 M_s は $\Delta \epsilon$ の増大に対して、ほぼ直線的に単調な増加を示すことが観測された (Fig. 4.13)。これは、 $\Delta \epsilon$ が Pd ナノ粒子内部の強磁性の発現に寄与することを強く示す結果である。両者の関係を線形関数を用いてフィッティングすると、切片は ~ 0.6 % となった。一方、 M_s と、 $\Delta \epsilon_{100}$ および $\Delta \epsilon_{111}$ との間には、単調な関係は見られなかった。

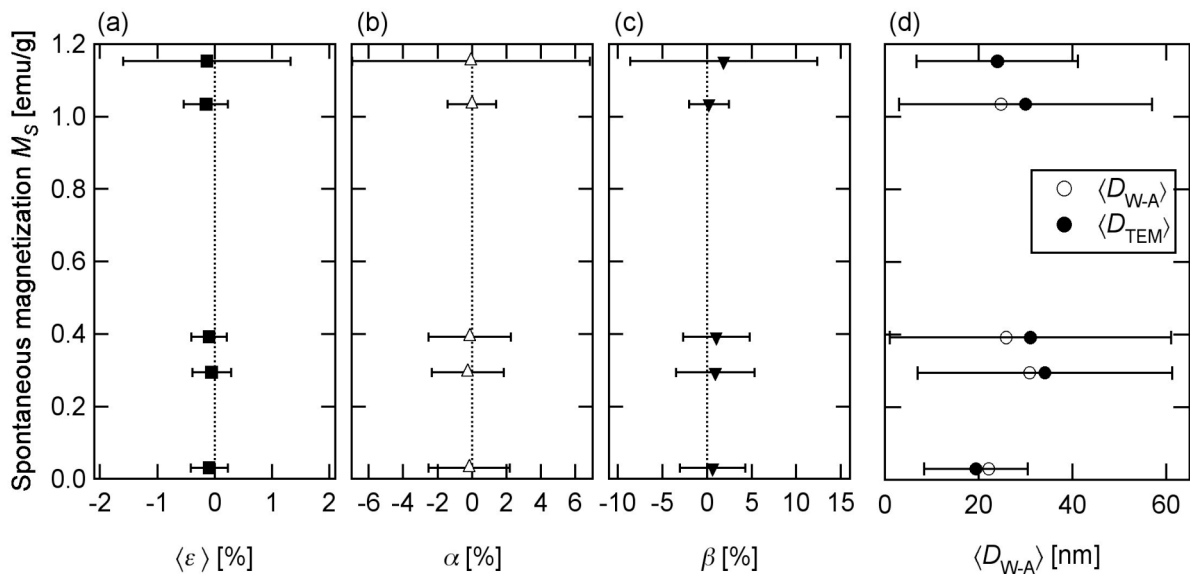


Fig. 4.12 M_s と各結晶欠陥および粒子サイズの関係. (a) $\langle \epsilon \rangle$ との関係. (b) α との関係. (c) β との関係. (d) $\langle D_{W-A} \rangle$ との関係. (d)における横軸のエラーバーは TEM 観察より見積もられた粒径分布の標準偏差を表す。

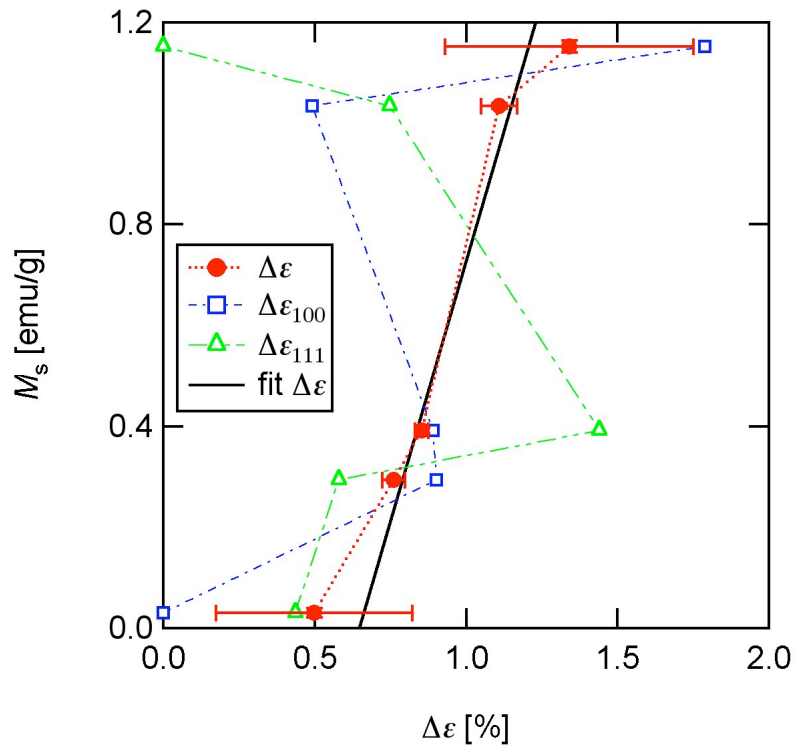


Fig. 4.13 M_s と $\Delta\epsilon$ および $\Delta\epsilon_{100}$ 、 $\Delta\epsilon_{111}$ との関係. 実線は $\Delta\epsilon$ に対する線形関数によるフィッティング.

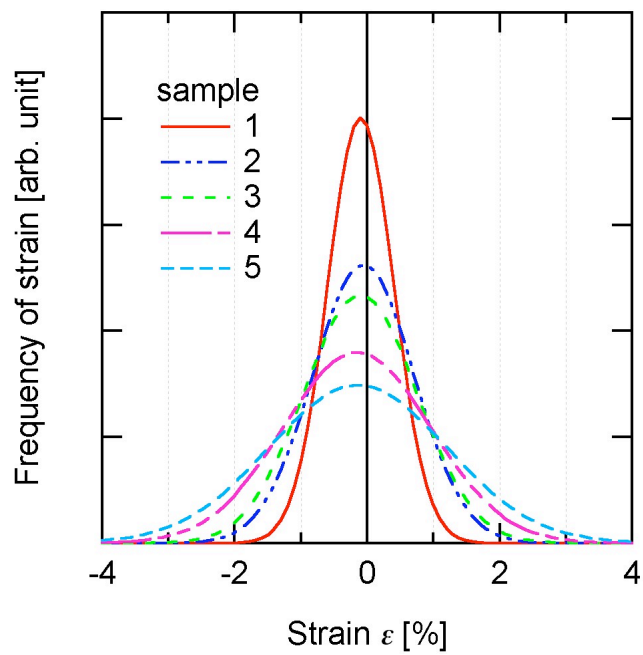


Fig. 4.14 Pd ナノ粒子におけるひずみの大きさの分布.

4.4.6. 不均一ひずみによる強磁性発現メカニズム

このように、Pd ナノ粒子内部の強磁性の発現に関しては、不均一ひずみが重要な働きをすることが示唆された。不均一ひずみの定義に立ち戻ると、この結果は、ひずみの分布が広いことが強磁性の起源となることを意味するが、これだけでは物理的な解釈としては不十分である。そこで、不均一ひずみが強磁性の発現に寄与するメカニズムを考察する。これまで、Pd におけるひずみと強磁性の関係は、理論計算によって数多く研究されてきた。例えば、Pd バルクにおいては、格子定数が全方位に均一に 5-10 %以上広がると自発磁化が出現し、ひずみがこれよりも小さい場合には自発磁化は現れないという強磁性のひずみ依存性が予測されている[4-6,11,34]。このひずみと強磁性の関係は、原子間距離の増大により 4*d* バンド幅の減少と状態密度の増大が生じるため、Fermi 準位における状態密度 $DOS(E_F)$ が増大し、Stoner 条件が満たされることによると解釈される (Table 4.2)。このような理論計算における格子定数の拡大は、実験的には均一ひずみ $\langle\epsilon\rangle$ に相当し、結晶の対称性は変化せず、正ひずみが等方的に生じることを意味する。

これらの理論計算の報告から、単純には、強磁性の発現にはあるしきい値 ϵ_{th} (5-10 %) 以上の正ひずみが必要であり、それ以外のひずみは磁性に寄与しないというモデルが導かれる。これを検証するためには、試料に含まれるしきい値以上のひずみの量と自発磁化の関係を明らかにする必要がある。不均一ひずみは、ひずみの大小ではなく、ひずみの大きさの分布における標準偏差を意味する値であり、Fig. 4.2 に示したように、均一ひずみと不均一ひずみの値からひずみの分布が分かる。そこで、

Table 4.2 Pd バルクにおける均一ひずみと Stoner パラメータ I 、自発磁化 μ 、 $DOS(E_F)$ [34].

	Scalar relativistic				Fully relativistic		
	I (Ry)	μ (μ_B /atom)	$DOS(E_F)$ (/spin·atom·Ry)	$I \cdot DOS(E_F)$	μ (μ_B /atom)	$DOS(E_F)$ (/spin·atom·Ry)	$I \cdot DOS(E_F)$
$1.00a_0$	0.0534	0	15.11	0.81	0	14.76	0.79
$1.05a_0$	0.0522	0.117	18.12	0.95	0.003	17.66	0.92
$1.10a_0$	0.0511	0.225	23.98	1.23	0.177	21.21	1.08

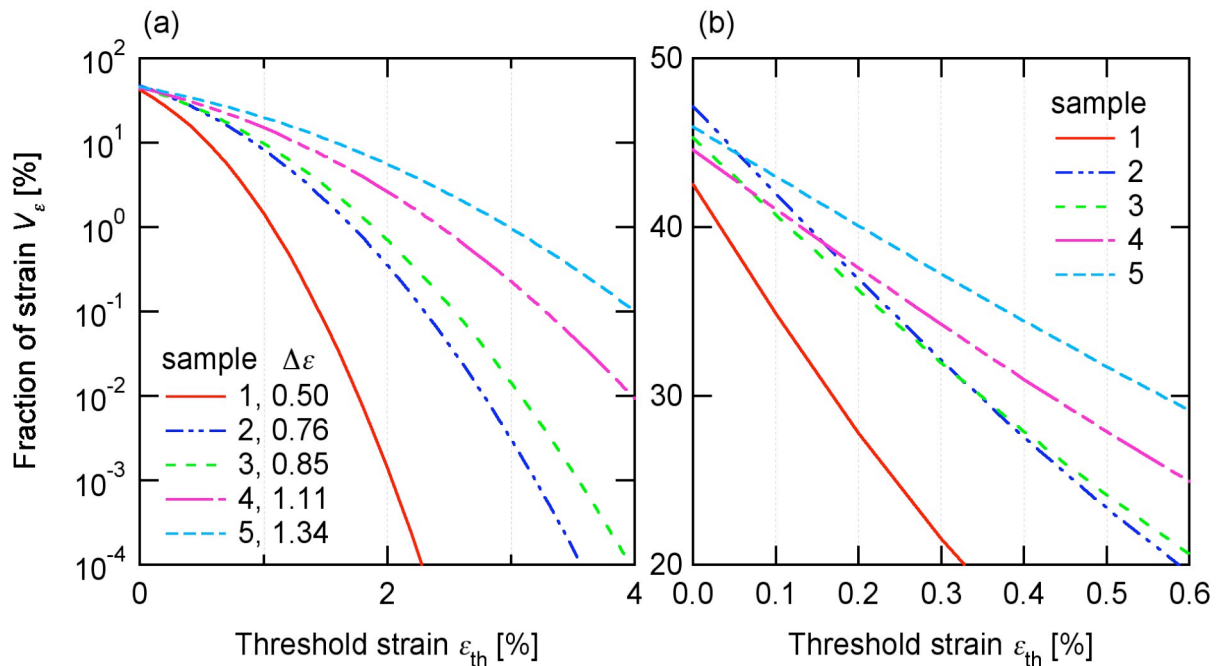


Fig. 4.15 (a) V_ϵ と ϵ_{th} の関係. (b) $\epsilon_{th} \sim 0.4\%$ 付近の拡大図

まず、試料に含まれる ϵ_{th} 以上のひずんだ結合の割合を均一ひずみおよび不均一ひずみから見積もることとする。W-A 法では、ひずみは Gauss 分布にしたがう大きさの分布を持つことが仮定されている。そこで、本研究においてもひずみが Gauss 型の分布を持つと仮定し、各試料の $\langle\epsilon\rangle$ と $\Delta\epsilon$ を基にひずみの分布関数を作成した (Fig. 4.14)。 $\langle\epsilon\rangle$ はすべての試料においてほぼ $\epsilon = 0\%$ であり、分布形状は $\Delta\epsilon$ の大きさによってほぼ決定されることが分かる。この分布関数から、原子間の全結合に対するひずんだ結合の割合 V_ϵ を求めるためには、 ϵ_{th} 以上の範囲で分布関数を積分すれば良い。Fig. 4.14 の分布関数を数値積分することによって得られた $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ を ϵ_{th} の関数として Fig. 4.15 に示す。これによると、 $\epsilon_{th} < \sim 0.4\%$ の領域では、各試料の $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ は交差しており、 $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ と $\Delta\epsilon$ の相関は単純ではないが、 $\epsilon_{th} > \sim 0.4\%$ の領域では、 $\Delta\epsilon$ の大きな試料ほど $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ も大きいことが分かる。

幾つかの ϵ_{th} におけるしきい値 $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ と M_s の関係を Fig. 4.16 に示す。 M_s と $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ の間には、明瞭な正の相関が見られる。本来は、磁気モーメントの大きさがその起源となるひずみの大きさに依存するのであれば、 $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ を見積もる際の積分において分布関数に何らかの重み付けが必要となるはずであり、上述の議論からは、 M_s と $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ の関係の詳細は明らかではない。分布関数の単純な積分は、磁気モーメントの大きさ

がひずみの大きさに依存しないことを仮定したことに相当する。しかしながら、Fig. 4.14 の分布関数と Fig. 4.15 の $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ から明らかなように、 $\epsilon < \sim 0.4\%$ の領域に大きな重み付けがなされない限り、 $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ と M_s の間に見られる正の相関は変化しない。このような ϵ の小さい領域のみが巨大な磁気モーメントを持つことは不自然である。したがって、Fig. 4.16 は、試料中の原子間結合のうち、 ϵ_{th} 以上にひずんだ結合のみが強磁性発現に寄与することを表しており、上述のモデルの正当性を示唆する結果である。

しかしながら、得られた $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ の絶対値は、従来の理論的考察にしたがうと、5-10% 以上のひずみのみが強磁性を発現させると考えるには小さ過ぎる値である。そのため、従来の予測よりも小さなひずみも、強磁性の発現に寄与する可能性が考えられる。また、別の可能性として、従来の理論的研究で扱われてきた均一ひずみと、本研究で主に観測された不均一ひずみの違いが、強磁性の発現に対してさらなる影響を及ぼすことが考えられる。均一ひずみは、結晶格子の等方的で均一な拡大もしくは縮小を意味する。これに対して、上述の結果から、Pd ナノ粒子中では、種々の大きさのひずみが、ランダムに試料中に分布していると考えられる。このため、局所的には、結晶格子の異方的なひずみが生じると考えられる。また、不均一ひずみが大きくなるほど、

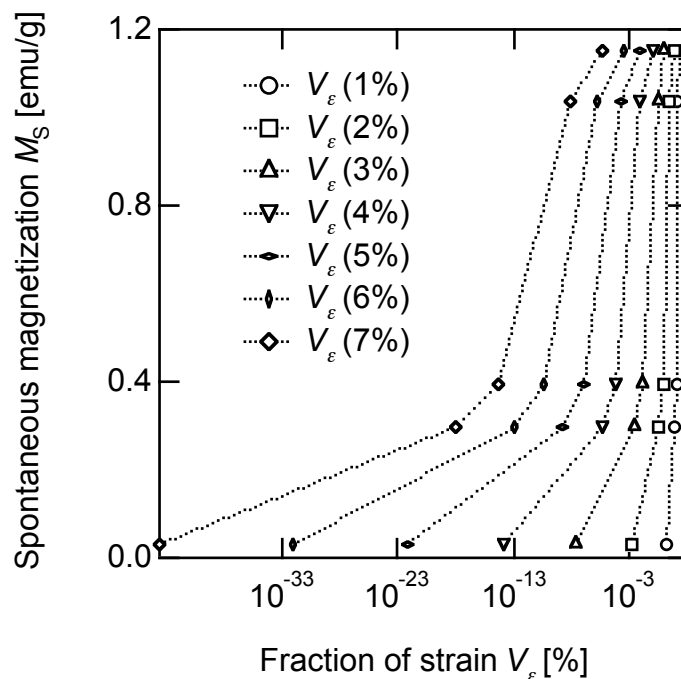


Fig. 4.16 M_s と $V_\epsilon(\epsilon_{th})$ の関係.

結晶格子の異方的なひずみが増大すると考えられる。このような異方的なひずみは、その周囲の原子に局所的な対称性の変化をもたらす (Fig. 4.17)。結晶の対称性は、電子状態を決定する要因であり、磁性と深く関連する。例えば、バルク Pd は元来 fcc の対称性を有するが、これと近い構造である hcp においては、 $DOS(E_F)$ が増大し、強磁性が発現することが理論的に予測されている[9-11]。不均一ひずみは、このような対称性の変化を通して強磁性の発現に寄与する可能性がある。結晶の対称性の変化は、積層欠陥や双晶欠陥の周囲においても生じるはずであるが、本研究の Pd ナノ粒子では、これらの出現確率が極めて小さかったために、これらの影響が現れなかったと考えられる。

Stoner 理論に基づいて以上の考察を整理すると、 ϵ_{th} 以上にひずんだ結合を持つ Pd 原子の近傍において、原子間距離の増大もしくは対称性の変化に起因する電子状態の変化が生じていると考えることができ、この電子状態の変化が、局所的な $DOS(E_F)$ の増大をもたらし、Stoner 条件を満たすため強磁性が発現すると説明される。不均一ひずみの増大に伴って、 ϵ_{th} 以上のひずみを持つ Pd 原子の数が増加し、強磁性の発現する領域が増大する。したがって、粒子の全体積で規格化すると、自発磁化の増大が観測されることが考えられる。

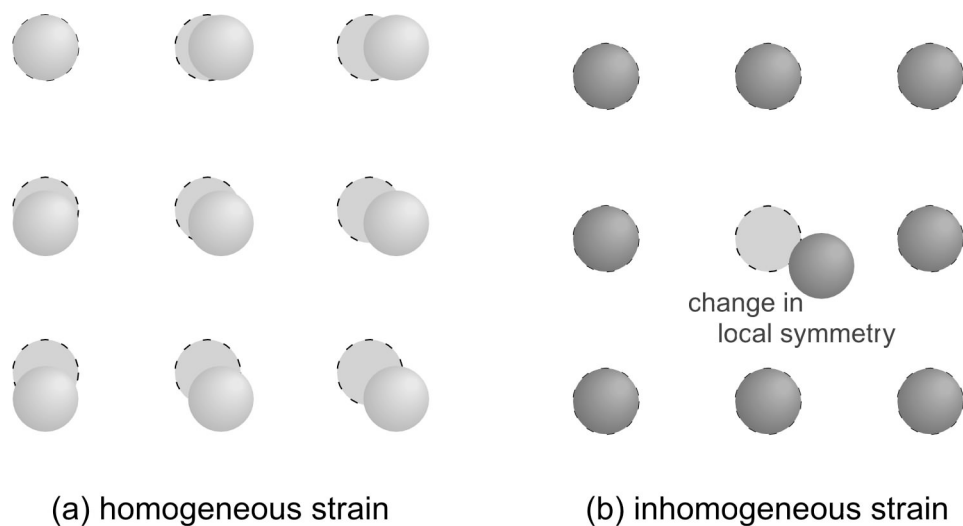


Fig. 4.17 異方的なひずみによる結晶格子の対称性の変化. (a)均一ひずみによる結晶格子の変化. (b)不均一ひずみによる結晶格子の変化.

第3章において XMCD 実験より得られた結果を踏まえると、不均一ひずみによる $DOS(E_F)$ の増大は、Pd 4d バンドにおける非占有数の増大から予測された $DOS(E_F)$ の増大と一致する。上述の議論から、Pd ナノ粒子中には種々の大きさのひずみがランダムに存在すると考えられるが、これらのひずみによって誘起される電子状態の変化は粒子中において一様ではないと考えられる。したがって、第3章において示唆された複数の電子状態の寄与は、不均一ひずみに起因するものとして説明することができる。

本研究では、最小の不均一ひずみ 0.5% の試料においても、 M_s は有意な値を持つことが観測された。また、Fig. 4.13 に示した M_s と $\Delta\varepsilon$ の関係においては、直線フィッティングにより、~0.6% の切片が見積もられた。これらの結果は、単純には、強磁性が一定以上の不均一ひずみを持つ試料において発現し、不均一ひずみがそれよりも小さい試料においては発現しないというしきい値 $\Delta\varepsilon_{th}$ の存在を伺わせる。もし個々のひずんだ結合が独立して別々に強磁性の発現に寄与するのであれば、不均一ひずみは、ひずんだ結合の数の割合を表す値であるので、 $\Delta\varepsilon = 0$ でない限り試料中にひずみが存在するため、しきい値 $\Delta\varepsilon_{th}$ の存在は考え難い。一方で、複数のひずんだ結合が共同して強磁性の発現に寄与すると仮定するのであれば、 $\Delta\varepsilon_{th}$ が存在する可能性がある。本研究の結果からは、この点に関しては結論を出すことができない。

これまでの議論からは、ひずみによる強磁性の発現はナノ粒子に限定される現象ではないと考えられるため、バルクや薄膜などの形態においても、ひずみの形成により強磁性が発現することが予測される。特に薄膜においては、エピタキシャル成長などの手法により、正ひずみを持った Pd を比較的容易に作製できる可能性があるため、強磁性を発現させ得る系として期待される。

4.5. まとめ

この章では、Pd ナノ粒子内部の強磁性に対する結晶構造および結晶欠陥の影響を調べるため、XRD 実験により結晶構造の決定と結晶欠陥の定量を行い、磁気測定結果との比較検討を行った結果を述べた。W-A 法を用いた解析の結果、Pd ナノ粒子中において均一ひずみ、積層欠陥出現率、双晶面出現率は小さいが、不均一ひずみは大きいことが分かった。また、ひずみは異方性を持たず、試料中にランダムに存在するものと考えられる。この特徴的な結晶欠陥の発生は、ナノ粒子化に伴うひずみの安定化によるものと考えられる。磁気測定により見積もられた自発磁化の大きさと結晶欠陥の大きさを比べることにより、不均一ひずみの大きさと磁化の間の正の相関が見出された。これは、試料中のひずみの大きさの分布が広い程自発磁化が大きいことを意味する。過去の理論計算による研究に基づき、ひずみのうち、 ε_{th} 以上の大きさを持つ

正ひずみのみが強磁性を発現することを仮定すると、原子間の全結合に対する ϵ_{th} 以上ひずんだ結合の割合が大きい程自発磁化が大きいと考えることができる。したがって、Pd ナノ粒子の内部における強磁性の起源は、ナノ粒子中にランダムに存在するひずみであることが示唆される。しかしながら、過去の理論的研究に基づくと、Pd ナノ粒子中に存在するひずみの量は、発現した自発磁化の大きさに対して小さ過ぎると考えられる。このため、理論的研究による予測よりも小さな正ひずみも強磁性の発現に寄与する可能性がある。また、理論的研究においてこれまで扱われなかった、ランダムに存在するひずみによる局所的な結晶対称性の変化が強磁性の発現に寄与する可能性が考えられる。

第 4 章の参考文献

- [1] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, “Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [2] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, “Ferromagnetism of gas-evaporated Pd fine particles in mesoscopic size”, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e1181 (2004).
- [3] Y. Oba, T. Sato, T. Shinohara, “Gas Adsorption on the Surface of Ferromagnetic Pd Nanoparticles”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 439 (2006).
- [4] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, “Magnetism in fcc rhodium and palladium”, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
- [5] H. Chen, N. E. Brener, and J. Callaway, “Electronic structure, optical and magnetic properties of fcc palladium”, *Phys. Rev. B* **40**, 1443 (1989).
- [6] L. Vitos, B. Johansson, and J. Kollár, “Size-dependent paramagnetic-ferromagnetic phase transition in palladium clusters”, *Phys. Rev. B* **62**, R11957 (2000).
- [7] N. Takano, T. Kai, K. Shiiki, and F. Terasaki, “EFFECT OF COPIOUS VACANCIES ON MAGNETISM OF PD”, *Solid State Commun* **97**, 153 (1996).
- [8] F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizalez, and A. Vega, “Twining effects in the magnetism of small Pd clusters”, *Solid State Commun* **133**, 573 (2005).
- [9] E. Hüger and K. Osuch, “Ferromagnetism in hexagonal close-packed Pd”, *Europhys. Lett.* **63**, 90 (2003).
- [10] E. Hüger and K. Osuch, “Pd bonded on Nb(001): Dependence of noble metal and ferromagnetic characteristics on film thickness”, *Phys. Rev. B* **72**, 085432 (2005).
- [11] S. S. Alexandre, E. Anglada, J. M. Soler, and F. Yndurain, “Magnetism of two-dimensional defects in Pd: Stacking faults, twin boundaries, and surfaces”, *Phys. Rev. B* **74**, 054405 (2006).
- [12] 山中高光, “粉末 X 線回折による材料分析”, (講談社, 東京, 1993).
- [13] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, “X 線構造解析 原子の配列を決める”, (内田老鶴圃, 東京, 1998).
- [14] B. D. Cullity, “カリティ新版 X 線回折要論”, 松村源太郎訳, (アグネ承風社, 東京, 1980).
- [15] C. E. Krill, R. Haberkorn, and R. Birringer, in “Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology”, ed. H. S. Nalwa, 155 (Academic Press, San Diego, 2000).
- [16] B. E. Warren and B. L. Averbach, “The Effect of Cold-Work Distortion on X-ray

- Patterns”, *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).
- [17] B. E. Warren and B. L. Averbach, “The Separation of Cold-Work Distortion and Particle Size Broadening in X-Ray Patterns”, *J. Appl. Phys.* **23**, 497 (1952).
- [18] B. E. Warren, “XRAY STUDIES OF DEFORMED METALS”, *Prog. Met. Phys.* **8**, 147 (1959).
- [19] 早川元造, “結晶解析ハンドブック”, 日本結晶学会編, 273 (共立出版, 東京, 1999).
- [20] R. Lamber, S. Wetjen, and N. I. Jaeger, “Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles”, *Phys. Rev. B* **16**, 10968 (1995).
- [21] R. Würschum, S. Groß, B. Gissibl, H. Natter, R. Hempelmann, and H.-E. Schaefer, “FREE VOLUMES AND THERMAL STABILITY OF ELECTRO-DEPOSITED NANOCRYSTALLINE Pd”, *Nanostruct. Mater.* **9**, 615 (1997).
- [22] 小松克伊, private communication.
- [23] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Ferromagnetism induced by strains in Pd nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **78**, 224417 (2008).
- [24] M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. Müller-Stach, and G. Wallner, “Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by x-ray-diffraction techniques”, *Phys. Rev. B* **44**, 2452 (1991).
- [25] P. G. Sanders, A. B. Witney, J. R. Weertman, R. Z. Valiev, and R. W. Siegel, “Residual stress, strain and faults in nanocrystalline palladium and copper”, *Mater. Sci. Eng. A* **204**, 7 (1995).
- [26] K. Reimann and R. Würschum, “Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction”, *J. Appl. Phys.* **81**, 7186 (1997).
- [27] C. E. Krill and R. Birringer, “Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis”, *Philos. Mag. A* **77**, 621 (1998).
- [28] A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, “ON THE NATURE OF HIGH INTERNAL STRESSES IN ULTRAFINE GRAINED MATERIALS”, *Nanostruct. Mater.* **4**, 93 (1994).
- [29] 井野正三, “金属物性基礎講座 第14巻 薄膜・微粒子の構造と物性”, 日本金属学会編, 363 (丸善, 東京, 1974).
- [30] K. Heinemann and H. Poppa, “IN-SITU TEM EVIDENCE OF LATTICE EXPANSION OF VERY SMALL SUPPORTED PALLADIUM PARTICLES”, *Surf. Sci.* **156**, 265 (1985).
- [31] S. Ino, “Stability of Multiply Twinned Particles”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1559 (1969).
- [32] S. Ino, “Stability of Multiply-Twinned Particles”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 941 (1969).
- [33] P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire, G. Krill, and A. Amamou, “INTERACTION OF

OXYGEN AND HYDROGEN WITH PALLADIUM”, Surf. Sci. **107**, 533 (1981).

- [34] L. Fritsche, J. Noffke, and H. Eckardt, “A relativistic treatment of interacting spin-aligned electron systems: application to ferromagnetic iron, nickel and palladium metal”, J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 943 (1987).

第5章 Pd ナノ粒子の内部磁気構造

5.1. はじめに

これまでの実験結果より、Pd ナノ粒子の強磁性は、表面状態の影響に敏感な成分と、表面の影響を受けない成分の2種類に分けられることが示唆された。これらは、それぞれ粒子表面に出現する強磁性と粒子内部に出現する強磁性に対応し、粒子表面における表面効果と、粒子内部に分布するひずみを起源とすると考えることができた。しかしながら、これまでに用いられた SQUID 磁力計と透過法による X 線磁気円二色性測定のような磁気測定手法では、粒子内の磁気構造に関する空間的な情報は観測されないため、Pd ナノ粒子における表面と内部から成る磁気構造モデルの妥当性を十分に検討することはできなかった。一方、Pd ナノ粒子内部の磁気構造が明らかとなれば、強磁性の起源に関する新たな知見が得られるものと期待される。

このようなナノ粒子の磁気構造を観測するための手法としては、中性子小角散乱 (SANS: small-angle neutron scattering) 法が最適である。小角散乱は、散乱ベクトルサイズ q が $0.005\text{-}10\text{ nm}^{-1}$ 程度の領域に現れる散乱であり、試料に内在する $1\text{-}1000\text{ nm}$ 程度の構造を反映した情報を持つため、本研究で扱うようなナノ粒子の構造解析に有用な実験手法である[1-4]。特に、中性子は磁気モーメントを持ち、試料の磁気モーメントとの磁氣的相互作用によって散乱されるため、その利用は磁気構造の検討に適している。このため、中性子小角散乱法は、他の測定手段により得ることの困難な、ナノ粒子内部の磁気構造に関する空間的な情報が得られる強力な測定手法である。これまでも、Co、Fe、Tb、マグヘナイトなど多くの磁性体ナノ粒子について SANS 実験が行われており、その有用性が実証されてきた[4-7]。

そこで本研究では、Pd ナノ粒子内部の磁気構造を明らかにし、強磁性の発現メカニズムに関する知見を得るため、偏極中性子を用いた Pd ナノ粒子の SANS 実験を行った。

5.2. 偏極中性子小角散乱法

5.2.1. 粒子状試料の小角散乱[2-4,8]

前節で述べたように、小角散乱実験は、 $q = 0.005\text{-}0.01 \text{ nm}^{-1}$ 程度の領域に現れる散乱を観測する実験手法である。小角散乱実験では、 $\sim 1 \text{ nm}$ ($\sim 2\pi/10 \text{ nm}^{-1}$) から $\sim 1000 \text{ nm}$ ($\sim 2\pi/0.005 \text{ nm}^{-1}$) 程度の構造が観測対象となる。同じく散乱実験の1種である回折実験は $q = \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の領域の散乱を観測するが、この領域には、結晶構造などの、実空間における $\sim 0.1 \text{ nm}$ の構造の情報が主に含まれる。これに対して小角散乱実験は、ナノ粒子やグラニューラなどのサイズ、形状、密度揺らぎなどの、回折実験の対象から外れた、より大きな構造を明らかにする実験手法である。特に、中性子を用いた小角散乱法では、中性子の磁気散乱を利用することにより、同様のサイズの磁気構造を解析することが可能である。

以下に、粒子状試料における小角散乱の考え方を述べる。一般に、粒子状試料に対する中性子の小角散乱強度 $I(q)$ は、(5.1) 式で表される。 \pm の符号は、入射中性子のスピンの方向を表しており、スピンの方向が磁場と平行である場合を+、反平行である場合を-とする。

$$\begin{aligned} I^\pm(q) &= F^{\pm 2}(q,r) \\ &= |F_N(q,r) \pm F_M(q,r) \sin \alpha|^2, \\ &= |F_N^2(q,r) \pm 2F_N F_M(q,r) \sin \alpha + F_M^2(q,r) \sin^2 \alpha| \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで、 r と α は、粒子のサイズ、および散乱ベクトル \mathbf{q} と印加磁場方向のなす角である。 $F_N(q,r)$ は核散乱形状因子であり、粒子のサイズと形状によって決まる関数である。 $F_M(q,r)$ は磁気散乱形状因子であり、磁気モーメントの構造を反映する。(5.1) 式より、 $F_M(q,r)$ が存在すると、散乱方向によって強度に異方性を生じることが分かる。また、中性子スピンの方向が磁場と平行な場合と反平行な場合で散乱強度が異なる。また、 $F_M(q,r)$ は磁気散乱長密度 $\Delta\rho_M$ を含んでおり、 $\Delta\rho_M$ を見積もることにより、(5.2) 式を用いて磁気モーメントの大きさを見積もることが可能である[7-9]。

$$\Delta\rho_M = \gamma r_0 \frac{M}{2\mu_B}, \quad (5.2)$$

ここで、 γ と r_0 はそれぞれ中性子の磁気回転比と電子の古典半径である。また、 μ_B はボーア磁子である。 $F_N(q,r)$ と $F_M(q,r)$ の具体的な表式は、球状粒子や棒状粒子、円盤状粒子などに対しては理論的に導出されている。

試料にサイズ分布がある場合、形状因子は、サイズ分布関数 $N(r)$ が畳み込まれた形式となる[1,10,11]。また、試料中に複数の粒子が存在する場合、粒子間相関 $S(q)$ を考

慮する必要がある。これらを合わせると、(5.1) 式は、

$$I^\pm(q) = S(q) \int_0^\infty \left| F_N^2(q,r) \pm 2F_N F_M(q,r) \sin \alpha + F_M^2(q,r) \sin^2 \alpha \right| N(r) dr, \quad (5.3)$$

と修正される。 $S(q)$ は、複数の粒子からの散乱における干渉の効果である。粒子が孤立して存在する場合、または多数の粒子が完全にランダムに分布する場合には、 $S(q)$ は1となり、考慮する必要は無い。多数の粒子が、空間的な相関を持って存在する場合には、 $S(q)$ は q に依存した関数となるため、精密な解析の際には考慮されなければならない。粒子の場合には、一般に、 $S(q)$ は振動しながら1に収束する関数となる。

実際の測定においては、さらに、装置の分解能関数 $R(q,q')$ を考慮して、小角散乱強度は(5.4)式となる[12]。

$$I^\pm(q) = \int_0^\infty R(q,q') S(q') \int_0^\infty \left| F_N^2(q',r) \pm 2F_N F_M(q',r) \sin \alpha + F_M^2(q',r) \sin^2 \alpha \right| N(r) dr dq'. \quad (5.4)$$

5.2.2. Porod の法則[13,14]

q の大きな領域では、粒子の表面の構造が散乱プロファイルに反映される。表面が平滑な粒子では、 $I_{nuc}(q)$ と q の両対数プロットは、 q の大きな領域において-4の傾き(Porod 勾配)を示す。領域内において散乱長密度の熱揺らぎが存在すると、Porod 勾配は-4よりも大きな値を取る。一方、散乱長密度が有限の厚さの界面領域にわたって緩やかに変化する場合、Porod 勾配は-4よりも小さな値となる。この「界面の厚み」の効果によって、観測される散乱長密度分布 $\Delta\rho_{obs}(r)$ は、本来の散乱長密度分布 $\Delta\rho(r)$ と平滑化関数 $h(r)$ の畳み込みとして、

$$\Delta\rho_{obs}(r) = \Delta\rho(r) * h(r) = \int_{-\infty}^\infty \Delta\rho(u) h(r-u) du, \quad (5.5)$$

と表される。ここで、*は畳み込みを表す記号である。小角散乱強度は散乱長密度のフーリエ変換の自乗であるため、本来の粒子の小角散乱強度を $I(q)$ とすると、観測される小角散乱強度 $I_{obs}(q)$ は、

$$\begin{aligned}
I_{obs}(q) &\propto \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\rho_{obs}(r) \exp(iqr) dr \right\}^2 \\
&= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \{ \Delta\rho(r) * h(r) \} \exp(iqr) dr \right]^2, \\
&= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\rho(r) \exp(iqr) dr \right\}^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} h(r) \exp(iqr) dr \right\}^2 \\
&= I(q) \cdot H^2(q)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

となる。 $H(q)$ は $h(r)$ のフーリエ変換である。ここで、二つの関数の畳み込みのフーリエ変換が、それぞれの関数のフーリエ関数の積となることを用いた。(5.6) 式より、「界面の厚み」の効果は、小角散乱強度に対する $H^2(q)$ の積となることが分かる。 $h(r)$ と $H(r)$ の表式として、constant-gradient モデル、sigmoidal-gradient モデル、semi-sigmoidal-gradient モデル等が提案されている。

5.3. 実験方法

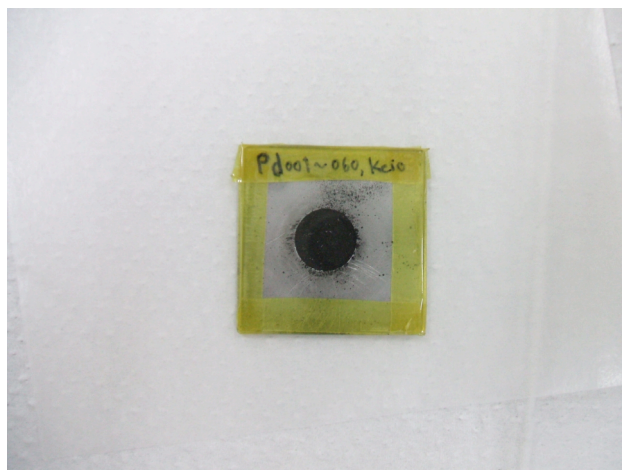
Pd ナノ粒子にはガス中蒸発法を用いた。試料は第 4 章に示したものと同一の装置を用いて、全く同じ手法で作製された。粒子内部の強磁性領域に着目するため、大気に曝すことによって、粒子表面の強磁性を壊した試料が用いられた。

ナノ粒子の基礎的な評価として、透過型電子顕微鏡 (TEM) による形状観察と超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁力計によるマクロな磁化測定を行った。

磁気構造解析の手掛かりとするために、物質・材料研究機構に設置された小角 X 線散乱 (SAXS) 装置を用いて、Pd ナノ粒子の SAXS 測定を行った。X 線は電子によって散乱されるため、中性子の核散乱と同様に、ナノ粒子のサイズと形状に関する情報が得られる。2 枚のアルミホイルにナノ粒子を挟み、SAXS 測定用試料 (sample 1) とした。また、粒子間相関の効果を調べるため、超音波を用いてエタノールにナノ粒子を分散させ、この溶液をアルミホイルに滴下し、乾燥させることで、凝集の影響の低減を試みた。この分散させた試料として、エタノールに対するナノ粒子の濃度が濃いもの (sample 2) と薄いもの (sample 3) の 2 種類用意した。また、アルミホイルのみの測定を行い、その結果をそれぞれの結果からバックグラウンドとして差し引いた。入射 X 線として、Cr $K\alpha$ 線 (波長 $\lambda_{saxs}=0.228970$ nm) を用いた。X 線の減衰を減らすため、光路はロータリーポンプにより真空に保たれた。

中性子小角散乱実験には、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置された中性子小角散乱装置 SANS-J-II を用いた。測定用試料と測定系の概略図を Fig. 5.1 に示す。2 枚の熔融石英 (厚さ 0.5 mm) にアルミ (厚さ 0.5 mm) のスペーサーとナ

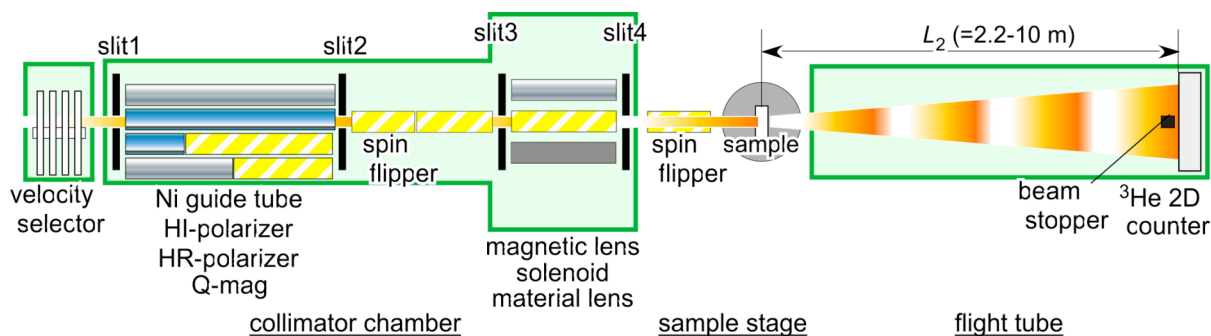
ノ粒子を挟み、SANS 測定用試料とした。また、熔融石英を 2 枚重ねたものをバックグラウンドとして測定した。冷却効果を上げるため、これらの測定用試料は He ガス雰囲気中でアルミケースに封入された。入射中性子は速度選別器によって単色化され、



(a) SANS 測定用試料.



(b) 試料ゴニオメータ上の超伝導電磁石. 右側が上流.



(c) SANS-J-II 概略図.

Fig. 5.1 SANS-J-II の写真と概略図.

波長 λ_{SANS} と波長分解能（半値全幅）はそれぞれ 0.65 nm と 13 %であった。速度選別器から出射した中性子は偏極ミラーによって偏極された。中性子の偏極方向は、偏極ミラー下流に設置された RF スピンフリップパーで変更可能である。中性子の減衰を低減するため、これらの中性子光学素子は真空チャンバー中に収められ、ロータリーポンプとルーツポンプによって ~ 1 Pa の真空に保たれた。試料は 5 K に冷却され、超伝導磁石を用いて 5 T の磁場中で測定された。中性子の検出器として、 ^3He 位置敏感型検出器を用いた。ダイレクトビームによる検出器の飽和を防ぐため、検出器中央には直径 40 mm のビームストッパーが置かれた。試料の下流には上流の光学素子と同様の真空チャンバーが設置され、検出器までの光路は真空に保たれた。試料と検出器間の距離 L_2 は、2.2 および 10 m とした。

5.4. 結果および考察

5.4.1. 基礎評価

Pd ナノ粒子の TEM 観察結果を Fig. 5.2 に示す。Pd ナノ粒子は八面体、五角十面体等を含む明瞭な多面体であった。このため、前章までと同様に、サイズの見安として、最長辺の長さ D_{TEM} を測定した。 D_{TEM} の分布は対数正規分布に従うため、TEM から測定した粒径分布を対数正規分布関数でフィッティングすることにより、 D_{TEM} の平均値 $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ と標準偏差 σ_{TEM} が見積もられた (Table 5.1)。以下の測定には、すべてこの試料を用いた。

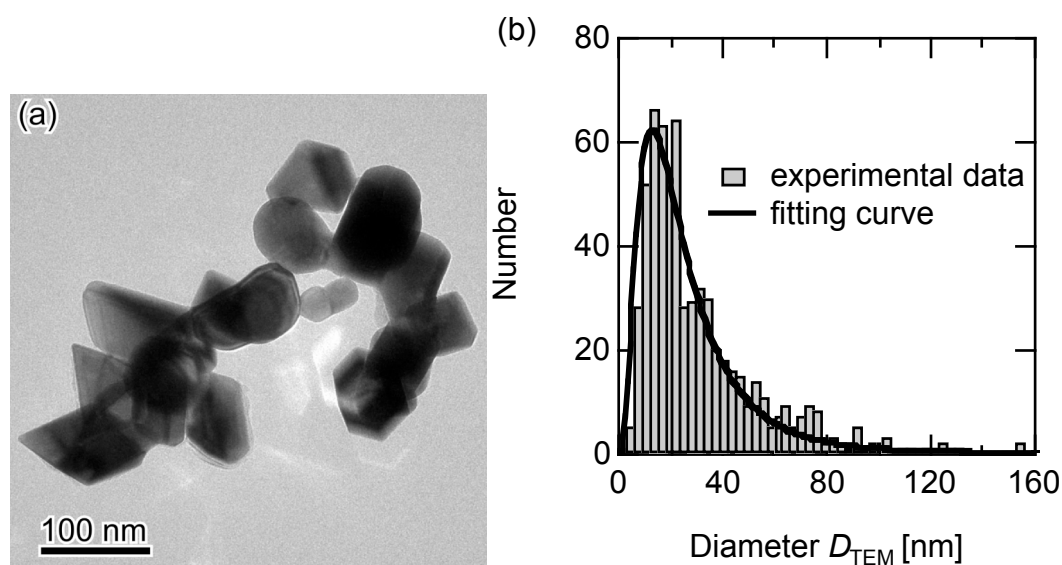


Fig. 5.2 SANS 測定を行った Pd ナノ粒子の TEM 像 (a) と粒径分布 (b) .

Table 5.1 TEM および SQUID 磁力計より見積もられた各パラメータ.

平均粒径 $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$	[nm]	27.4 ± 1.0
粒径分布の標準偏差 σ_{TEM}	[nm]	21.4 ± 1.9
5K における自発磁化 M_{ferro}	$[10^{-3} \mu_{\text{B}}/\text{atom}]$	5.11 ± 0.31
	[emu/g]	0.268 ± 0.016
5 K, 5 T における全磁化 $M_{\text{SQUID}}(5\text{T})$	$[10^{-3} \mu_{\text{B}}/\text{atom}]$	9.54 ± 0.22
	[emu/g]	0.501 ± 0.011
5 K, 5 T におけるシェルの磁化 $M_{\text{para}}(5\text{T})$	$[10^{-3} \mu_{\text{B}}/\text{atom}]$	4.44 ± 0.37
	[emu/g]	0.233 ± 0.020

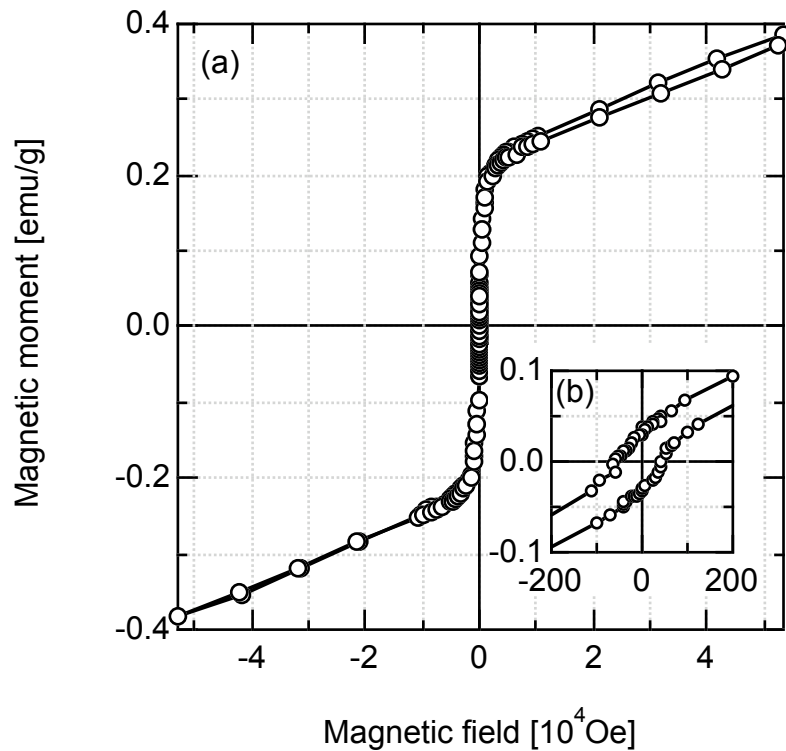


Fig. 5.3 (a) SQUID 磁力計による磁化のヒステリシス曲線. (b) 原点付近の拡大図.

SQUID 磁力計による磁化の磁場依存性測定の結果を Fig. 5.3 に示す。室温におけるヒステリシスが確認され、保磁力は 50 Oe であった。また、磁場に対して飽和する磁化成分と直線的に増加する磁化成分が観測された。これらの結果は過去の結果と一致する[15]。試料は大気に曝されており、粒子表面の強磁性は消失しているため、観測された飽和磁化は粒子内部に起源を持つ成分である。磁気測定の結果を SANS の結果と比較するため、ナノ粒子全体が一様磁化を持つと仮定し、SQUID 磁力計で測定された磁気モーメントを試料の重さで割った値を、磁化 M_{SQUID} とした。強磁性成分と常磁性成分を分離するため、磁場が 2-5 T の範囲で M_{SQUID} を 1 次関数を用いてフィッティングし、磁場 $H = 0$ まで外挿することによって飽和磁化 M_{ferro} を求めた。 M_{SQUID} から M_{ferro} を差し引いた残りの磁化は、常磁性成分 M_{para} であると考えられる。 M_{SQUID} と M_{ferro} 、 M_{para} の温度依存性を Fig. 5.4 に示す。 M_{ferro} は温度の上昇とともにわずかに減少する様子が見られた。 M_{para} は ~100 K でピークを示し、それ以上の温度では温度の上昇に伴って単調に減少した。この M_{para} の振る舞いは、常磁性体であるバルク Pd の磁化率の温度依存性と同様である。5 K、5 T における M_{SQUID} は約 0.501 ± 0.011 emu/g であり、そのうちの 0.268 ± 0.016 emu/g が M_{ferro} であると思われた。

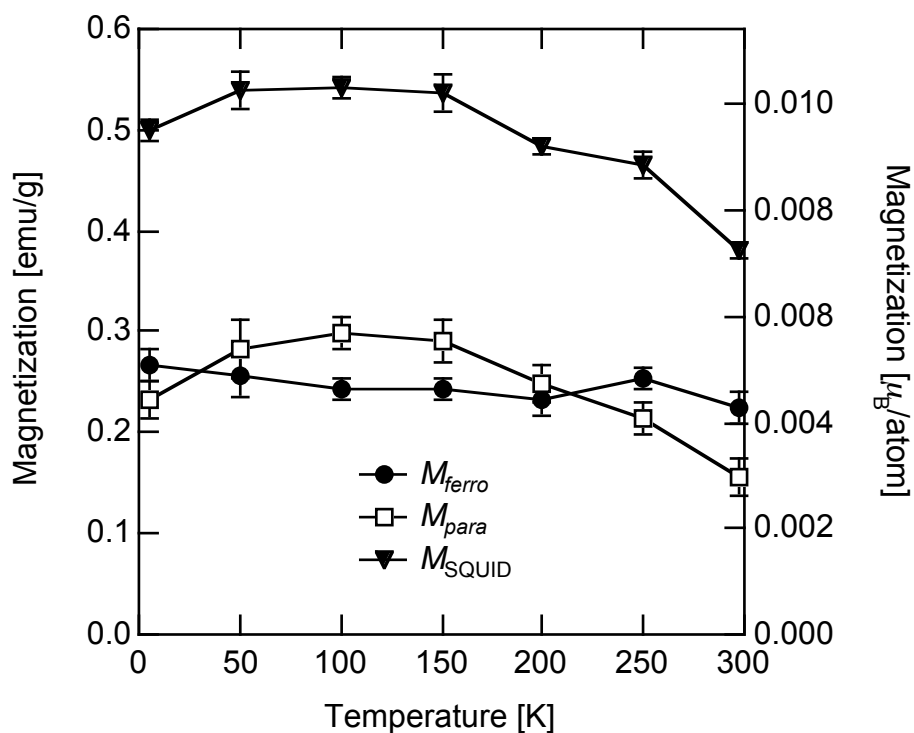


Fig. 5.4 M_{SQUID} と M_{ferro} 、 M_{para} の温度依存性. 左右の縦軸は、それぞれ emu/g と $\mu_{\text{B}}/\text{atom}$ で表した磁化の大きさを示す.

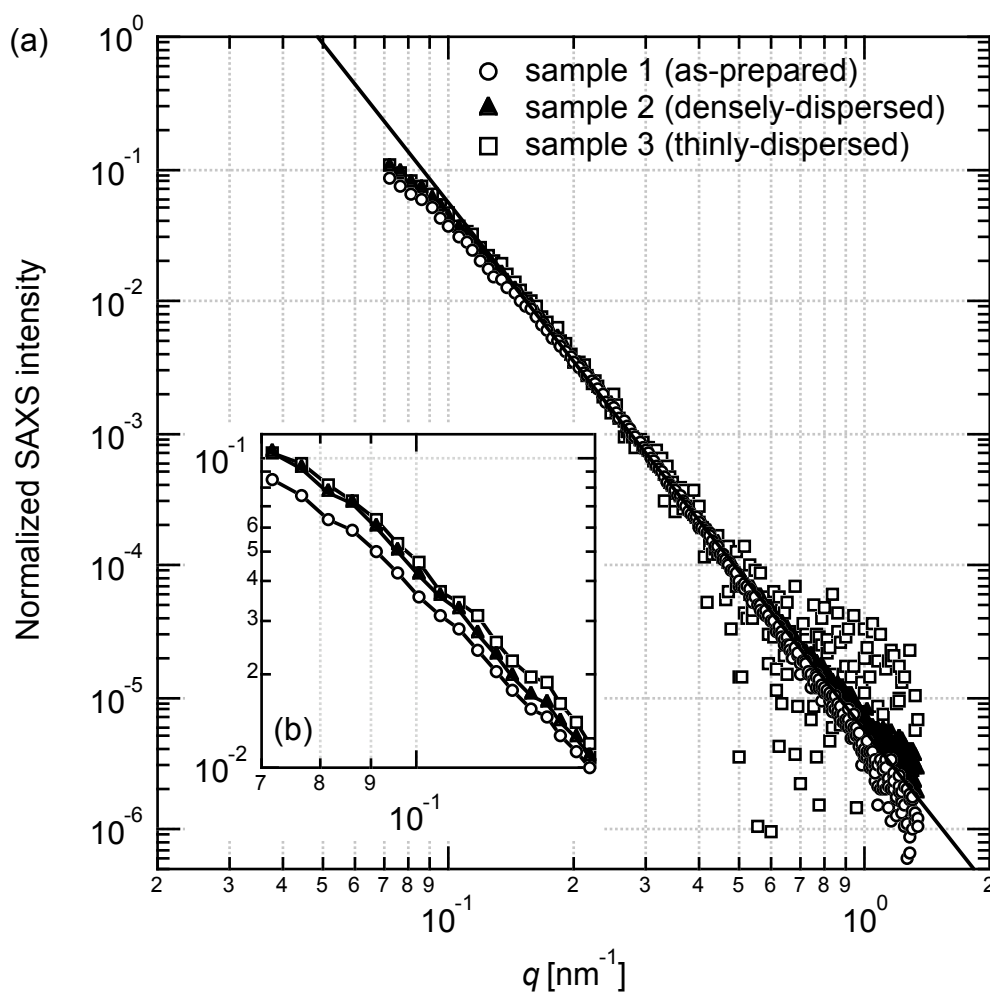


Fig. 5.5 (a)規格化された SAXS プロファイル. 目安として、 q^{-4} に比例する関数を図中に実線で示した. (b)は $q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の拡大図.

5.4.2. SAXS 実験の結果

SAXS 測定によって得られた小角散乱強度の q 依存性を Fig. 5.5 に示す。粒子間相関の影響を調べるため、凝集状態の試料 (sample 1) と、濃度の高い分散試料 (sample 2)、濃度の低い分散試料 (sample 3) を測定した。また、プロファイルの形状を比較するため、 $0.2 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の領域の強度で各プロファイルを規格化した。いずれの散乱プロファイルにおいても、散乱強度は q が大きい領域で q^{-4} に比例する挙動を示し、 $q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の付近で q^{-4} から外れて折れ曲がり始め、より q が小さい領域では徐々に緩やかな傾きを持つ様子が観測された。これらは、球状試料の散乱の特徴と一致する[2-4]。したがって、Pd ナノ粒子は、TEM では多面体粒子として観察されたが、小角散乱の解析においては球状粒子であると見なすことができる。

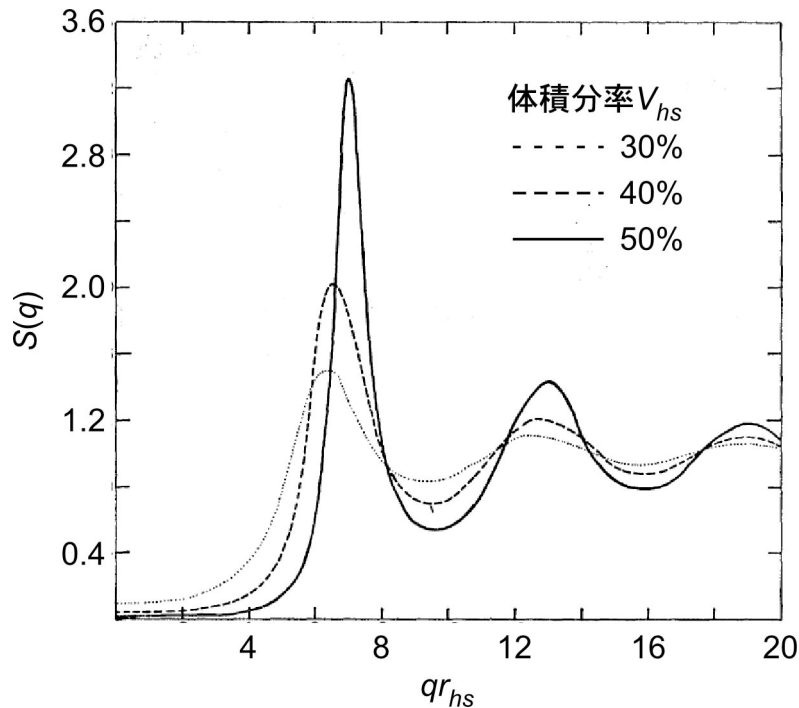


Fig. 5.6 相互作用半径 r_{hs} の粒子における $S(q)$ [10].

sample 1 のプロファイルでは、 0.07 nm^{-1} 近傍の q の小さい領域において、分散試料 (sample 2, 3) のプロファイルよりも強度が弱くなる傾向が見られた。これは、粒子間相関 $S(q)$ の効果であると考えられる[10,11]。Ashcroft らのモデルによれば、粒子間相関の効果は、 q に対して振動する関数として与えられ、 q の小さい領域では強度が小さく、 q の大きい領域では強度が大きくなる (Fig. 5.6)。また、粒子の体積分率が低いほど、 $S(q)$ の振幅は小さくなり、 q の小さい領域と大きい領域の強度差も小さくなる。(5.3) 式に示したように、観測される散乱強度 $I(q)$ は、 $S(q)$ と形状因子の積として表されるため、 $S(q)$ の影響は、 $I(q)$ においても、 q に対する振動と、 q の小さい領域と大きい領域の強度差として観測される。このため、最も体積分率の大きな sample 1 において、 $S(q)$ による q の小さな領域の散乱強度の抑制が最も顕著に現れたと考えられる。また、 $S(q)$ は体積分率が大きい程振幅の大きなピークを示し、そのピーク位置は粒子のサイズに依存する。したがって、プロファイルの解析を行う際、粒子間相関の影響が正しく考慮されないと、SANS の解析を誤る可能性がある。

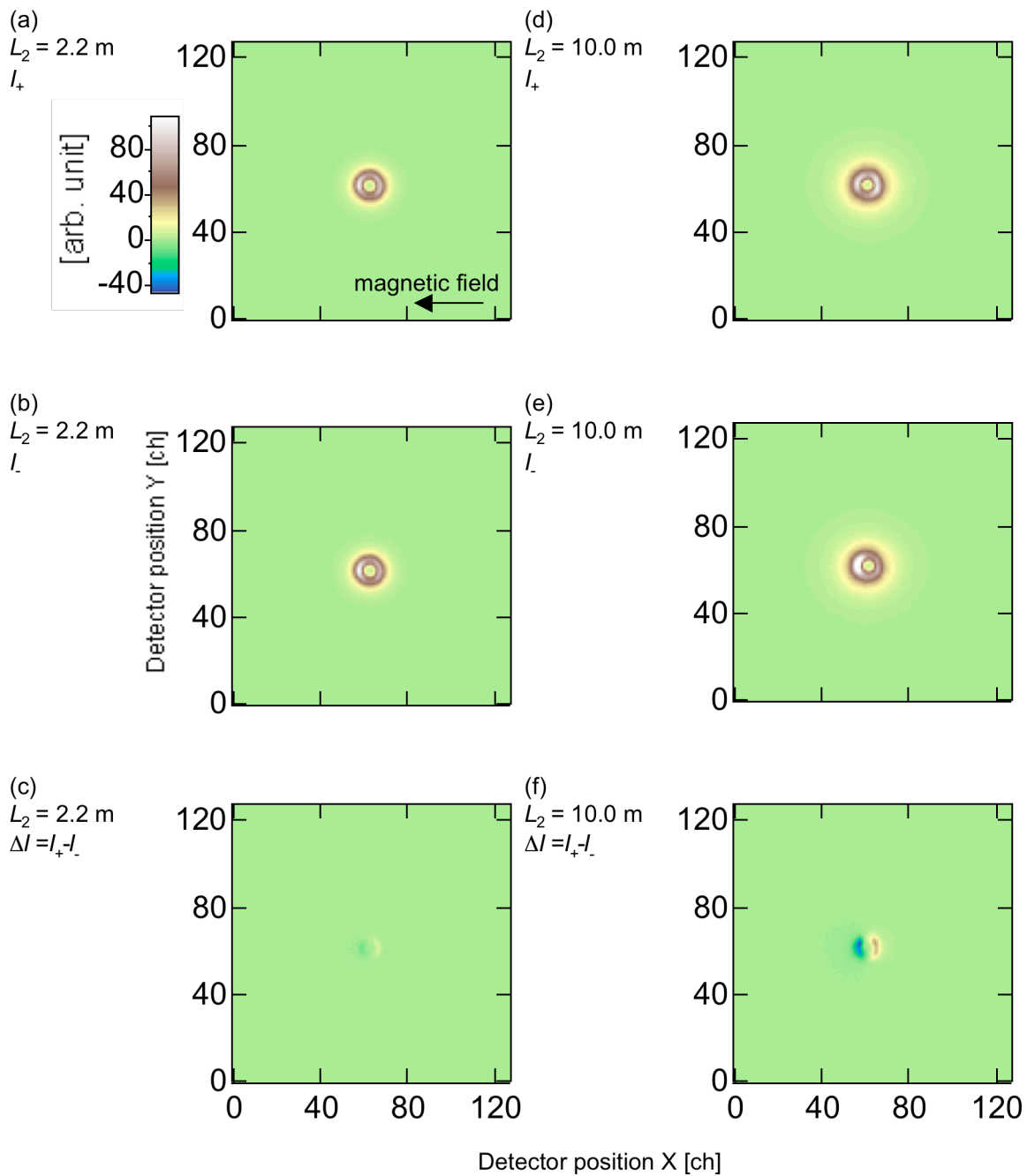


Fig. 5.7 Pd ナノ粒子の SANS 強度の二次元プロファイル.

5.4.3. SANS 実験の結果

SANS 測定によって得られた Pd ナノ粒子の散乱強度の二次元プロファイルを Fig. 5.7 に示す。これらのプロファイルは、(Pd ナノ粒子+試料セル) の散乱プロファイルから、試料セルのみの散乱プロファイルを差し引いたものであるため、Pd ナノ粒子による散乱強度のみが反映されたものである。中央に強度の低い部分が見られるが、これはビームストッパーに起因するものである。Figs.5.7 (a)、(b)、(d)、(e)には、ビームストッパーの影となる領域を除いて、散乱プロファイルが明確に確認された。以上のことから、 $L_2=2.2$ および 10 m の両方において、Pd ナノ粒子による散乱が明確に観測されたと結論される。しかしながら、(5.4) 式に示した通り、磁気散乱は磁化の方向に対して異方的な振る舞いをするはずであるが、Fig. 5.7 においては、磁場に対して平行な散乱成分 I_{hor} と垂直な散乱成分 I_{ver} の間には明瞭な差は観測されなかった。また、磁気散乱が存在する場合、中性子の偏極方向が+か-であるかによってプロファイルが異なるはずであるが、Fig. 5.7 においては、+スピン中性子の散乱 I^+ と-スピン中性子の散乱 I^- の差 $\Delta I = I^+ - I^-$ も、やはり明瞭には観測されなかった。SQUID 測定の結果より、5 T では飽和磁化のほぼすべてが磁場方向に揃っていると考えられるため、磁場方向に向かない磁気モーメントが磁場方向のモーメントと同程度存在するとは考え難い。したがって、散乱プロファイルが等方的であった原因は、磁気散乱成分 I_M が核散乱成分 I_N と比較して微小であるためであると考えられる。

上述の通り、Fig. 5.7 の二次元の散乱プロファイルにおいては、視覚的に明瞭な差が見られず、その解析が困難である。そのため、以降の議論では、散乱強度 I の q 依存性を用いて、より詳細な検討を行う。試料の磁気モーメントは磁場方向に揃っていると考えられるため、 $I_{hor}=I_N$ となる。 I_{hor} の q 依存性を Fig. 5.8 に示す。SANS のプロファイルの特徴は、定数倍のスケールファクターを除き、SAXS で得られたプロファイルとほぼ一致した。これより、SAXS と同様に、試料が球状粒子と見なせることが分かる。 1 nm^{-1} 以上の q 領域においては、 $I_{hor}(q)$ が q^{-4} に比例する直線からやや離れる傾向が見られた。Fig. 5.8 において、 $I_{hor}(q)$ は q^{-4} よりも下方に離れているため、(5.6) 式で表される「界面の厚み」の効果が現れていると解釈することができる[14]。そこで、界面構造を調べるため、 $I_{hor}(q)$ と q^4 の積を求めた (Fig. 5.9)。 $I_{hor}(q)q^4$ は q の大きな領域においても一定値にならず、 q の増加とともに減少する様子が見られた。Porod 則が成り立つ領域では (5.7) 式の近似式が成り立つ。

$$I(q) = \frac{K_P}{q^4}, \quad (5.7)$$

ここで、 K_P は Porod 定数と呼ばれる比例定数である。界面の厚みの効果が寄与する場合、観測される散乱強度は、(5.6) 式より、

$$I_{obs}(q) = I(q) \cdot H^2(q) = \frac{K_P}{q^4} H^2(q), \quad (5.8)$$

$$I_{obs}(q)q^4 = K_P H^2(q)$$

となる。界面構造が sigmoidal モデルで表されると仮定すると、 $h(q)$ 及び $H^2(q)$ は (5.9) 式のようなガウス関数となる[9,10]。

$$h(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2t_{surf}^2}\right), \quad (5.9)$$

$$H^2(q) = \exp(-t_{surf}^2 q^2)$$

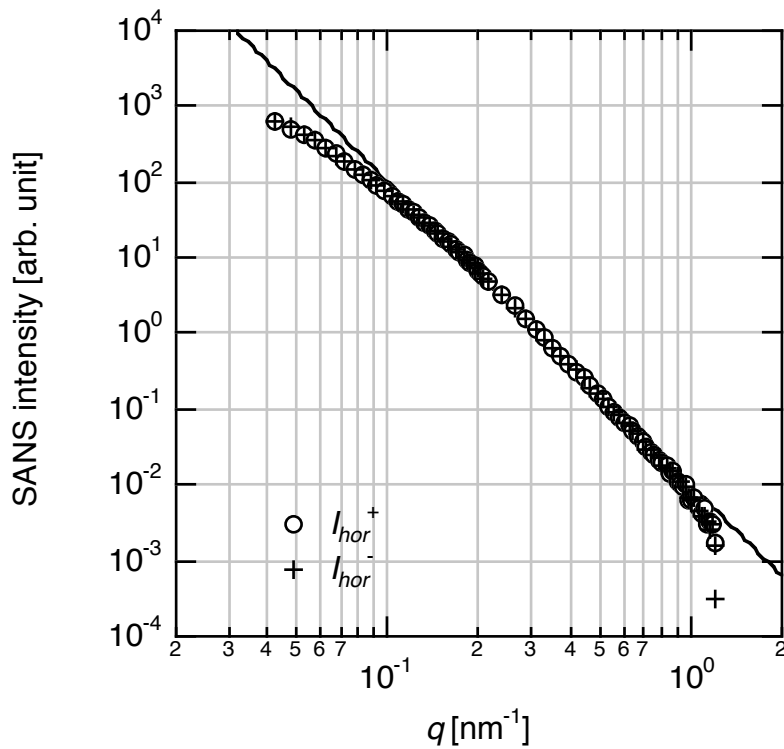


Fig. 5.8 I_{hor} の q 依存性. 目安として、 q^{-4} に比例する関数を図中に実線で示した.

t_{surf} はガウス関数の標準偏差に相当するパラメータであり、界面領域の厚さの目安となる。以上より、(5.8) 式に (5.9) 式を代入した関数を用いて、 $I_{hor}(q)q^4$ に対するフィッティングを行った。フィッティングの結果を Fig. 5.9 に示す。フィッティング曲線が $I_{hor}(q)q^4$ の特徴を良く表していることが分かる。 q の小さな領域でデータがフィッティングから外れるが、これは (5.7) 式の近似がこの領域で成り立たないためであると考えられる。 t_{surf} は 0.65 ± 0.17 nm と見積もられた。Pd の格子定数は 0.389 nm であり、この値は約 3 原子層の厚さに相当する。したがって、ナノ粒子の表面に数原子層の厚さの界面領域が存在すると考えられる。これは、ナノ粒子の表面近傍において、散乱長密度が緩やかに変化することを示唆する結果である。しかしながら、Pd ナノ粒子の粒径は ~ 20 nm であるため、界面領域の厚さは粒径に対して $\sim 3\%$ となり、ナノ粒子の形状解析においては無視できるものと考えられる。

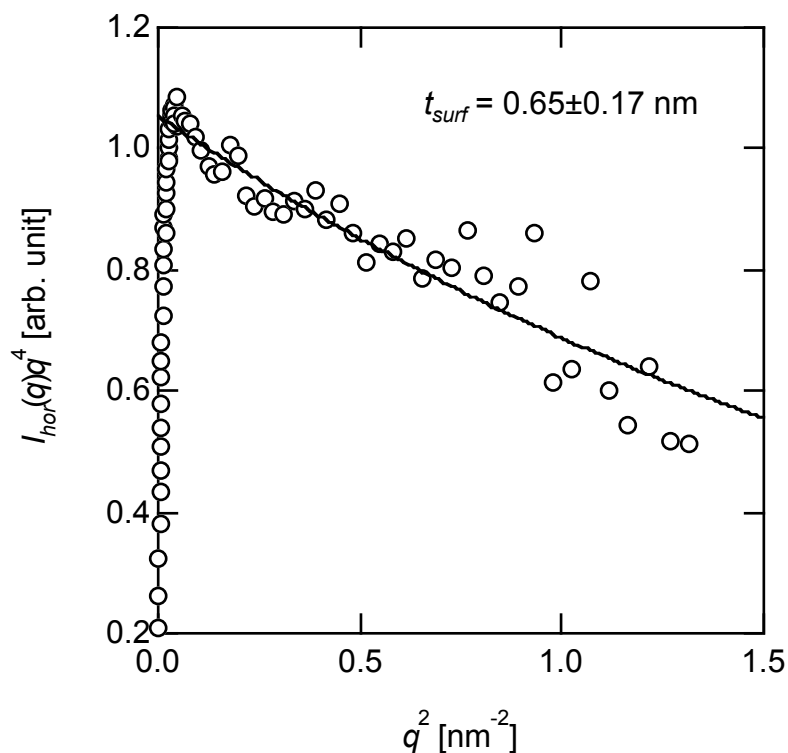


Fig. 5.9 $I_{hor}(q)q^4 - q^2$ プロット. 実線はフィッティング曲線を表す.

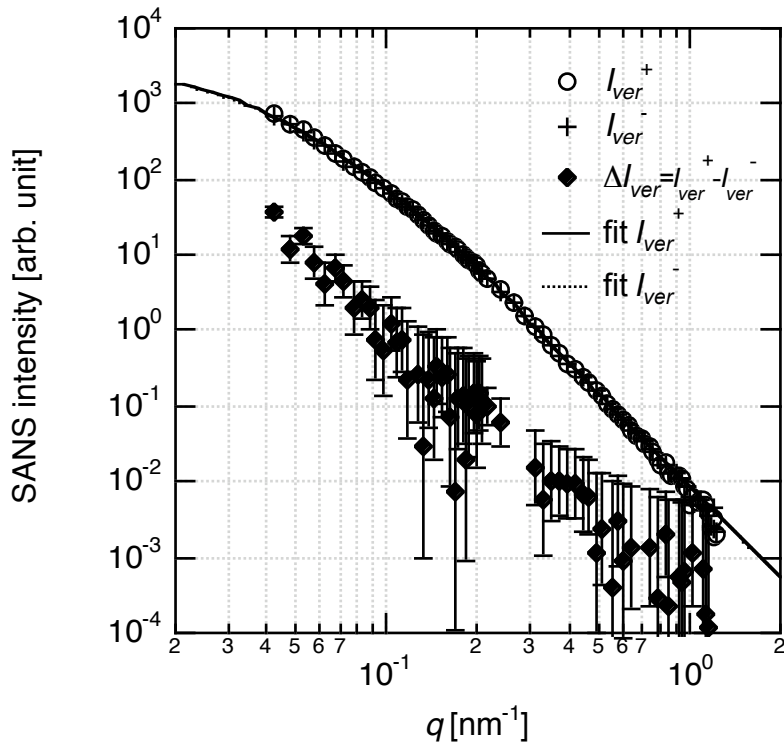


Fig. 5.10 I_{ver}^+ 及び I_{ver}^- の、 ΔI_{ver} の q 依存性[16].

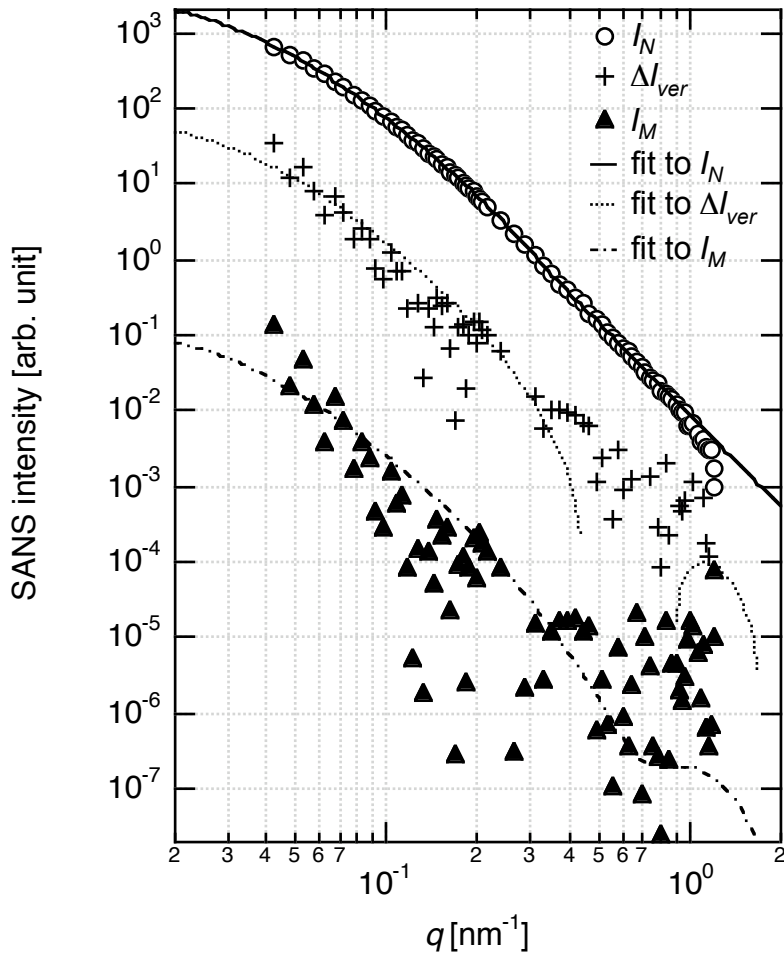


Fig. 5.11 I_N 及び ΔI_{ver} 、 I_M の q 依存性.

磁場と垂直な方向の正極中性子の散乱成分 I_{ver}^+ と負極中性子の散乱成分 I_{ver}^- 、両者の差 $\Delta I_{ver} = I_{ver}^+ - I_{ver}^-$ を Fig. 5.10 に示す。中性子の偏極方向に依存した散乱がわずかながら見られた。したがって、磁気散乱が観測されたものと考えられる。(5.4) 式より、 ΔI_{ver} は磁気散乱関数と核散乱関数の積である。そこで、 $I_{hor} = I_N$ と見なして、 I_{hor} と ΔI_{ver} から磁気散乱 I_M を分離した。これらの I_N 、 ΔI_{ver} 、 I_M を Fig. 5.11 に示す。 I_M は $0.6\text{-}1.0\text{ nm}^{-1}$ 近傍にプラトー状の構造を持ち、 I_N と異なるプロファイルの特徴を示した。これは、粒子内部のすべての Pd が同じ大きさの磁気モーメントを持っておらず、粒子内部に磁気構造が存在することを示唆する。

5.4.4. モデルフィッティングによる SANS プロファイルの解析

Pd ナノ粒子の磁気構造に関してより詳細な情報を得るため、(5.4) 式を用いてモデルフィッティングによる解析を行った。(5.4) 式を適用するためには、 F_N 、 F_M 、 R 、 S 、 N のモデル関数を決めなければならない。そこで、より精密なモデルを構築するため、過去の研究も含め、これまでの実験から得られた Pd ナノ粒子の性質を以下にまとめる。

- a. ナノ粒子は、基板や表面修飾剤を含んでおらず、Pd のみで構成される。
- b. 清浄表面を持つ Pd ナノ粒子においては、粒子表面の強磁性と、粒子内部の強磁性の 2 種類の強磁性が混在する。
- c. 本実験においては、試料は大気に曝されたため、粒子表面の強磁性は失われており、粒子内部の強磁性のみが残存する。
- d. 粒子表面の強磁性が消失したことにより、粒子表面には磁性を持たない領域が存在する。これは、表面状態の変化に起因する効果であるため、表面領域の厚さは、粒子のサイズによらず、表面からの深さによって決まると考えられる。すなわち、表面領域の厚さは、粒子のサイズに依存せず、一定値であると考えられる。
- e. TEM で観察された Pd ナノ粒子は、対数正規型のサイズ分布を持つ多面体であったが、SAXS で観測されたプロファイルは、本実験の q 領域においては Pd ナノ粒子が球状粒子と見なされることを示した。

以上の結果を踏まえ、以下に具体的な関数を示す。はじめに、核散乱関数 $F_N(q,r)$ は、一様な散乱長密度を持つ球状粒子であると見なし、(5.10) 式とした[3,4]。

$$F_N(q,r) = V_{total} \Delta\rho_N F_p(q,r), \quad (5.10)$$

$$F_p(q,r) = 3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3}, \quad (5.11)$$

$$V_{total} = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (5.12)$$

$F_p(q,r)$ と V_{total} は、それぞれ球状粒子の散乱関数と粒子の体積であり、(5.11)式と(5.12)式で表される。 $\Delta\rho_N$ は核散乱長である。本実験で用いた試料は、Pdのみで構成されているため、 $\Delta\rho_N$ としては、Pdバルクと同じ $5.91 \times 10^{-15} \text{ m}$ を用いた[17]。

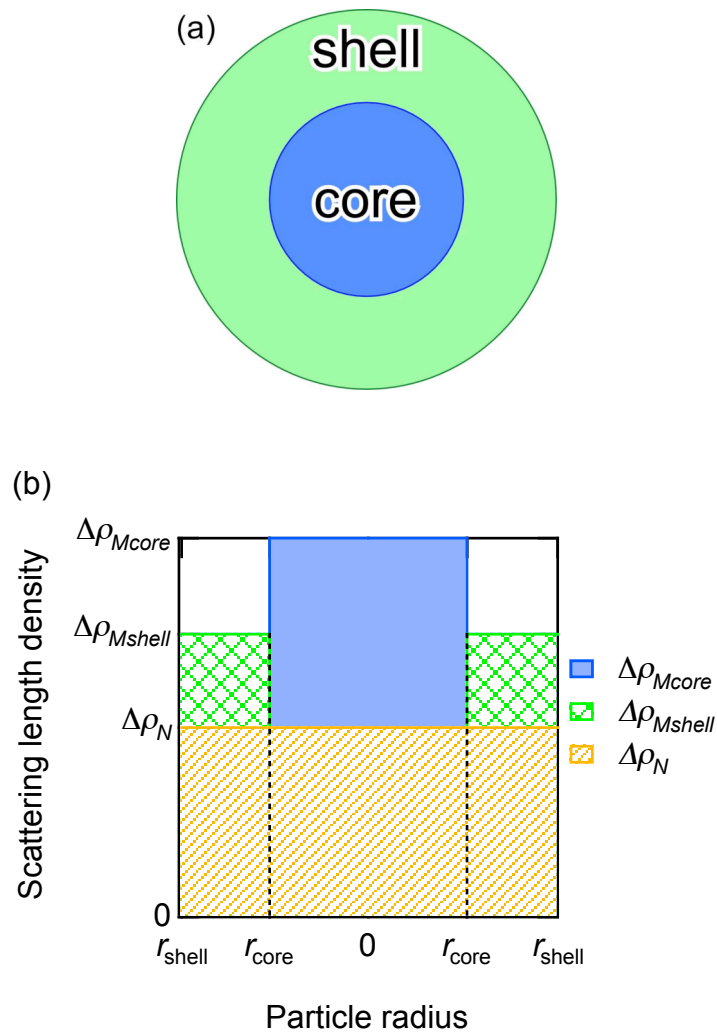


Fig. 5.12 (a)コア-シェルモデルの模式図. (b)散乱長密度の内部構造.

次に、磁気散乱関数 $F_M(q,r)$ を考える。磁気モーメントを担う電子は Pd ナノ粒子の内部に存在するため、その磁気構造は、ナノ粒子の形状と同様か、ナノ粒子よりも小さいサイズの構造を持つと考えられる。 I_M が I_N と異なるプロファイルを示したことから、 I_M と同様に磁気構造が、一様な球状の構造を持つと考えることは不適當である。ここで、前段落に記した Pd ナノ粒子の性質 d. より、Pd ナノ粒子の磁気構造として、磁性を失った表面領域を持つ構造を考える。それゆえ、 F_M としてコア-シェルモデルを選択した[4]。これは、Fig. 5.12 に示すように、球状粒子内部が異なる磁性を持つコアとシェルから成る 2 層構造であるとするモデルであり、 F_M は (5.13) 式で表される。

$$F_M(q,r) = \{\Delta\rho_{Mshell}(V_{total} - V_{core}) + \Delta\rho_{Mcore}V_{core}\}F_p(q,r), \quad (5.13)$$

$$V_{core} = \frac{4}{3}\pi(r - t_{shell})^3, \quad (5.14)$$

$\Delta\rho_{Mcore}$ と $\Delta\rho_{Mshell}$ 、 t_{shell} は、それぞれコアとシェルの磁気散乱長、シェルの厚さを示す。前段落の Pd ナノ粒子の性質 d. より、 t_{shell} は一定値であるとした。 V_{core} はコアの体積であり、(5.14) 式で表される。分解能関数 $R(q,q')$ としては、Gauss 関数と Lorentz 関数の合成である pseudo-Voigt 関数 ((5.15) 式) が用いられた。

$$R(q,q') = n \frac{2}{\pi w_q} \left\{ 1 + 4 \frac{(q-q')^2}{w_q^2} \right\} + (1-n) \frac{2}{w_q} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ -4 \ln 2 \frac{(q-q')^2}{w_q^2} \right\}, \quad (5.15)$$

ここで、 w_q 、 q' 、 n は、それぞれ、半値全幅、平均値、Gauss 関数と Lorentz 関数の混合比である。これらの 3 個の値をパラメータとし、試料が存在しない場合に検出器に入射する中性子の強度プロファイルを、(5.15) 式を用いてフィッティングすることにより、 $R(q,q')$ を決定した。得られた値は、それぞれ、 $w_q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ 、 $n = 0.003$ であった。SAXS の結果から、特に $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域において、 $S(q)$ の影響が無視できないと考えられる。そこで、 $S(q)$ として、(5.16) 式で表される local monodisperse hard sphere model を選択し、 $S(q)$ の影響を考慮した[10,11]。

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24V_{hs}g(r_{hs}q)/(r_{hs}q)}$$

$$g(x) = A(\sin x - x \cos x)/x^2, \quad (5.16)$$

$$+ B\{2x \sin x + (2-x)\cos x - 2\}/x^3,$$

$$+ C\left[-x^4 \cos x + 4\{(3x^2 - 6)\cos x + (x^3 - 6x)\sin x + 6\}\right]/x^5$$

$$\begin{aligned}
A &= (1+2V_{hs})^2 / (1-V_{hs})^4 \\
B &= -6V_{hs}(1+V_{hs}/2)^2 / (1-V_{hs})^4 . \\
C &= V_{hs}A/2
\end{aligned}$$

(5.16) 式は、 $S(q)$ が、相互作用半径 r_{hs} と粒子の体積分率 V_{hs} によって定まる関数であることを示す。TEM 観察の結果を踏まえ、 $N(r)$ としては、対数正規分布 (5.17) を用いた。 r_m と w はそれぞれ中位数と対数標準偏差であり、平均粒径 $\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ と標準偏差 σ_{SANS} は (5-18) 式となる。

$$N(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wr} \exp\left\{-\frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{2w^2}\right\}, \quad (5.17)$$

$$\langle D_{\text{SANS}} \rangle = 2r_m \exp(w^2/2),$$

$$\sigma_{\text{SANS}} = 2r_m \sqrt{\exp(w^2)\{\exp(w^2)-1\}}. \quad (5.18)$$

SQUID 磁力計の測定結果との比較を行うため、フィッティングによって得られたパラメータから、(5.19) 式に基づいて平均の磁化 M_{SANS} を計算した。 M_{SANS} は、粒子中のすべての Pd が等しい磁気モーメントを持つと仮定し、磁気モーメントを平均化した値であり、SQUID 磁力計によって観測される磁化 M_{SQUID} と同じ物理的意味を持つ量と考えられる。

$$M_{\text{SANS}} = \frac{M_{\text{shell}}(V_{\text{total}} - V_{\text{core}}) + M_{\text{core}}V_{\text{core}}}{V_{\text{total}}}, \quad (5.19)$$

これらの関数をすべて合わせると、パラメータの数が多いため、フィッティング結果が局所解に収束する可能性がある。これを避けるため、まず核散乱のみを考え、 $F_M = 0$ として (5.4) 式を用い、 I_{hor} のみに対するフィッティングを行い、 $F_M(q)$ 、 $S(q)$ 、 $N(r)$ を決定した。続いて、これらの得られた関数を用いて、 $F_M(q)$ のフィッティングを行った。この際、 M_{core} および M_{shell} を任意の値に固定してフィッティングを行い、(5.20) 式で表される χ^2 の値を算出した。

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{I_{\text{cal}} - I_{\text{obs},i}}{w_{\text{obs},i}} \right)^2. \quad (5.20)$$

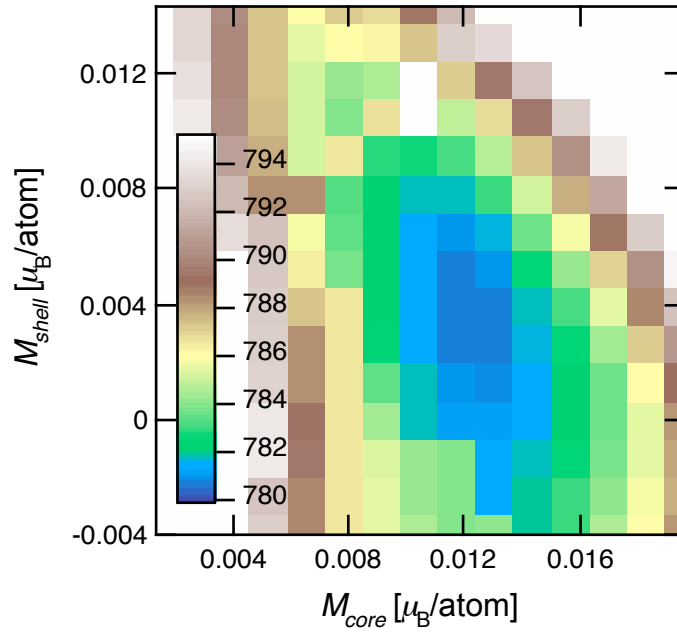


Fig. 5.13 コアとシェルの磁気散乱長密度と χ^2 の関係.

ここで、 I_{cal} はフィッティングパラメータを任意の値に固定した際の計算値であり、 $I_{obs,i}$ および $w_{obs,i}$ は実験値および $I_{obs,i}$ の標準偏差である。 χ^2 が小さい程フィッティング曲線と実験データが良く一致する。 M_{core} および M_{shell} を変化させた時の χ^2 の値を Fig. 5.13 に示す。これによると、 $(M_{core}, M_{shell}) = (0.004, 0.012)$ の付近で χ^2 が最小となることが分かる。したがって、Fig. 5.13 の範囲では、この付近の領域に最も妥当な解が存在すると考えられる。

得られたパラメータを Table 5.2 に示す。Fig. 5.10 に I_{ver}^+ と I_{ver}^- のフィッティング曲線を示す。フィッティング曲線は、実験値と良い一致を見せた。これは、上述のフィッティングモデルが、Pd ナノ粒子の性質を良く表すことを意味する。Fig. 5.11 に、得られたパラメータを基に計算した I_N と、 ΔI_{ver} 、 I_M のフィッティング曲線を示す。 I_N に対しては、フィッティング曲線と実験値の一致する様子が明瞭に確認された。 ΔI_{ver} と I_M に対しては、実験値の S/N が不十分であるために構造の詳細は議論できないが、実験値の傾きはフィッティング曲線によって良く説明される。また、 I_M の $0.6-1.0 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に見られるプラトーは、フィッティング曲線においてもプラトーとして再現されている。フィッティング曲線におけるプラトーはコア-シェル構造に起因する特徴であるので、この結果は、Pd ナノ粒子の磁気構造がコア-シェル構造によって良く説明されることを示す。 M_{SANS} の値は、エラーの範囲で M_{SQUID} と一致した。

Table 5.2 SANS より見積もられた各パラメータ.

平均粒径 $\langle D_{\text{SANS}} \rangle$ [nm]		19.8 ± 1.1
粒径分布の標準偏差 σ_{SANS} [nm]		14.1 ± 0.9
シェルの厚さ t_{shell} [nm]		4.8 ± 4.1
コアの体積比 $V_{\text{core}}/V_{\text{total}}$		1.1
自発磁化 M_{ferro}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.00511 ± 0.00031
	[emu/g]	0.268 ± 0.016
常磁性成分 M_{para}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.00444 ± 0.00037
	[emu/g]	0.233 ± 0.020
合計の磁化 M_{SQUID}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.00954 ± 0.00022
	[emu/g]	0.501 ± 0.11
コアの磁化 M_{core}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.012 ± 0.003
	[emu/g]	0.63 ± 0.15
シェルの磁化 M_{shell}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.003 ± 0.007
	[emu/g]	0.15 ± 0.39
コアとシェルの平均の磁化 M_{SANS}	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.008 ± 0.004
	[emu/g]	0.41 ± 0.20
実効的な自発磁化 $M_{1\text{eff}}$	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.005
	[emu/g]	0.25
実効的な自発磁化 $M_{2\text{eff}}$	[$\mu_{\text{B}}/\text{atom}$]	0.006
	[emu/g]	0.33
体積分率 V_{hs} [%]		5
相互作用半径 r_{hs} [nm]		24

Fig. 5.14 に得られた $S(q)$ のプロファイルを示す。また、 $S(q)$ のパラメータを Table 5.2 に示す。 $S(q)$ は、 $\sim 0.1\text{-}0.3 \text{ nm}^{-1}$ にかけて急激な立ち上がりとピークを示し、その絶対値は、より q の大きい領域では振動しながら ~ 1.0 に収束し、小さい領域では ~ 0.68 に収束した。全プロファイルに対する $S(q)$ の影響を調べるため、フィッティングにより得られた核散乱プロファイル I_N と、得られたパラメータを基に、 $S(q) = 1$ として (5.4) 式を用いて計算した核散乱のプロファイル $I_{N\text{cor}}$ を Fig. 5.14 に示す。 I_N が $I_{N\text{cor}}$ よりも小さいことから、 $S(q)$ が、 q の小さい領域において散乱強度を抑制する効果を及ぼすことが分かる。この振る舞いは、SAXS の結果から得られた傾向と一致する。したがって、本解析手法において $S(q)$ の影響が正しく考慮されていることが裏付けられる。 $S(q)$ のピークとその後に続く振動は、 I_N と $I_{N\text{cor}}$ の両方において観測されなかった。これは、この振動の振幅が小さいためであると考えられる。

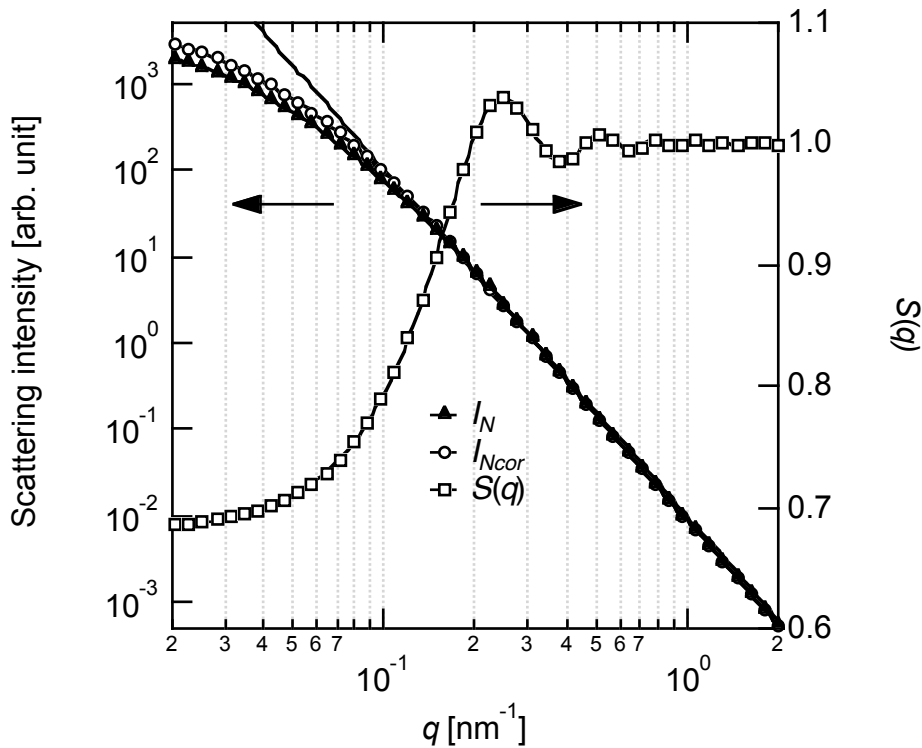


Fig. 5.14 I_N 及び I_{Ncor} 、 $S(q)$ の q 依存性. 実線は、 q^{-4} に比例する曲線を示す.

5.4.5. シェル領域形成の起源

Fig. 5.13 を見ると、 χ^2 を小さい領域では、 $M_{core} > M_{shell}$ となる傾向が見られた。これは、Pd ナノ粒子が、コア領域に大きな磁化を持ち、粒子表面に磁化の小さい領域を有するという磁気構造を持つことを表す。この磁性の小さいシェル領域の存在は、ガス吸着によって粒子表面の強磁性が消失することを示した過去の実験と一致する [15,18,19]。しかしながら、今回 SANS 測定から得られたシェルの厚さは 4.8 nm (~25 原子層) であり、過去に磁化のサイズ依存性から見積もられた表面強磁性層の厚さ (2-5 原子層) とは異なる。このような磁性を失ったシェル領域と表面強磁性領域の厚さの差を理解するため、本項では、シェル領域形成の起源について検討することにより、磁性に対する表面状態の影響を考察する。

まず初めに、ガス吸着の影響としては、酸化が考えられる。しかしながら、Pd は元来常温では酸化し難い物質であり [20]、XRD の結果に酸化物のピークが一切観測されなかったことから、シェルのすべてが酸化していることは考え難い。また、酸化物を形成した場合、核構造が Pd と異なるため、核散乱もコア-シェル型となるはずである。しかしながら、核散乱にはそのような特徴は見られなかった。これらのことから、シェル領域が酸化物によって形成される層である可能性は否定される。

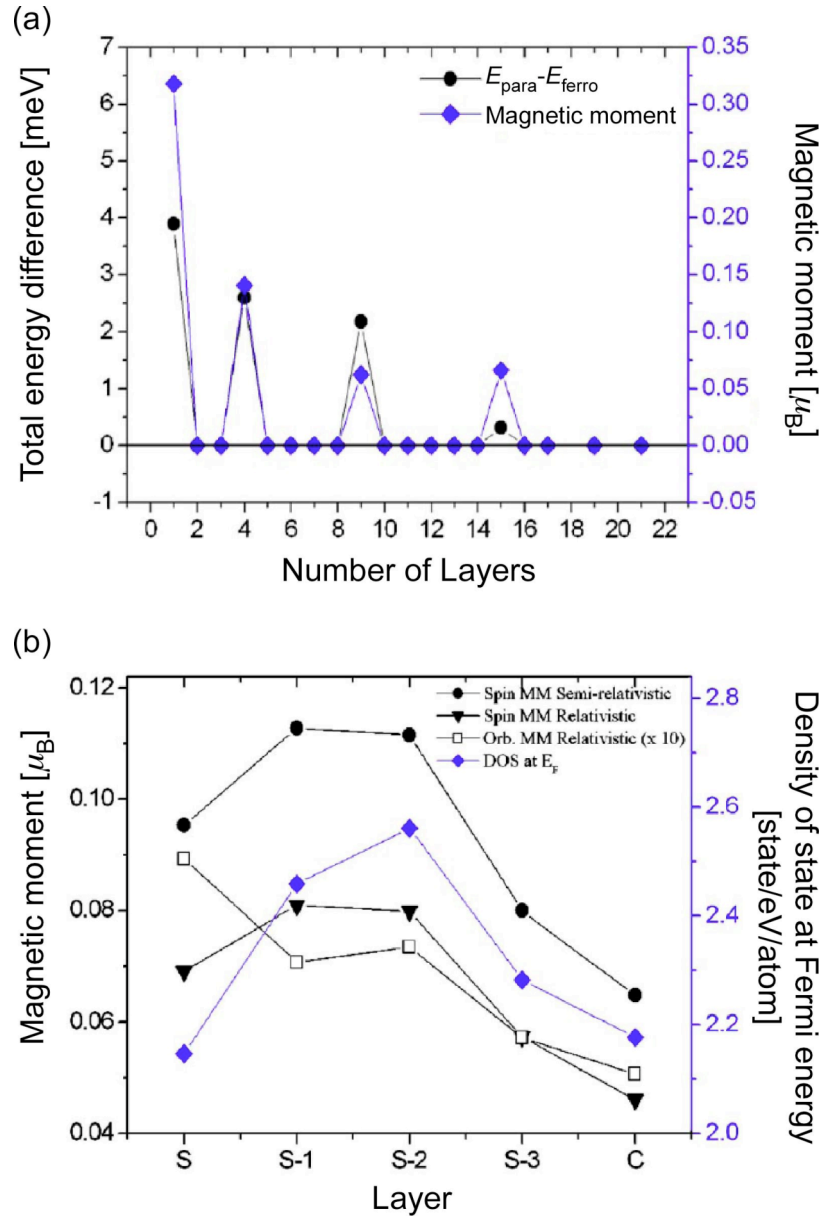


Fig. 5.15 Pd 薄膜における磁性に対する量子井戸の効果. (a)自発磁化とエネルギー差 ($E_{\text{para}} - E_{\text{ferro}}$)の膜厚依存性. E_{para} と E_{ferro} は、それぞれ常磁性状態と強磁性状態のエネルギーを表す. (b)膜厚9原子層のPd薄膜における各層の磁気モーメント[21].

次に、ガス吸着による表面層の結合状態の変化と、表面の構造再構成の影響を考える。Pd では、酸素の吸着によって構造再構成が生じることが知られている[22-25]。このような変化は、微小であるため XRD では検出されないが、電子状態と磁性に影響を与え得ると考えられる。しかし、表面の構造再構成が生じる範囲は、表面から数原子層程度であり、本研究により見積もられたシェル領域の厚さよりも薄い。それゆえ、構造再構成により、シェル領域の厚さが~25 原子層の深さに到達するメカニズムは説明できない。表面の効果が数十原子層にわたる例として、量子井戸の効果が報告されている。Hong らは、1 から 21 原子層までの厚さの Pd 薄膜における磁性を、理論計算によって検討した[21]。この報告では、磁性は膜厚方向に 5.97 原子層の周期を持つ量子井戸状態の影響を受け、強磁性が周期的に出現することが予測された (Fig. 5.15(a))。また、強磁性が出現した薄膜においては、磁気モーメントは一様でなく、スピン磁気モーメントは最表面層と中心の層で小さくなり、軌道磁気モーメントは最表面層で最も大きくなることが報告された (Fig. 5.15(b))。量子井戸状態に関する同様の議論は、Mirbt と Niklasson らによっても報告されている[26,27]。Pd ナノ粒子においても、表面がポテンシャル障壁となった量子井戸状態が形成され、表面の影響が、より深い原子にまで到達する可能性が考えられる。すなわち清浄表面を持つナノ粒子においては、量子井戸状態が形成されて、幾つかの原子層において強磁性が発現し、ガス吸着したナノ粒子においては、構造再構成などの表面状態の変化が異なる量子井戸状態をもたらす、これが磁化の小さい表面層に対応すると考えられる。

5.4.6. コア領域の磁性

上述の議論から、シェル領域は、ガス吸着の影響を受けた層であることが導かれる。また、これと反対に、コア領域は、表面状態の影響を受けない層であると考えられる。これを踏まえ、本項では、Pd ナノ粒子の磁気構造についてより詳細な理解を得るため、磁気モーメントのより定量的な議論を行い、コア領域の磁性を考察する。

5.4.4 におけるモデルフィッティングの結果、コア領域は磁化が大きく、シェル領域は磁化が小さいことが分かった。このコア領域における大きな磁化は、粒子内部の強磁性を起源とするものであり、シェル領域の磁化は、ガス吸着により磁性が消失した状態に対応すると考えることができる。そこで、単純に、強磁性成分はコア領域のみ存在し、シェル領域の磁化は常磁性成分であるとするモデルを仮定する。この場合、コアには、強磁性成分と常磁性成分が混在するとするモデルと、コアには強磁性成分のみが存在するとするモデルの 2 種類が考えられる。

前者の場合、強磁性成分の大きさは、 $M_1 = (M_{core} - M_{shell})$ となる。この値の妥当性を

検討するためには、SQUID 磁力計を用いて求められた強磁性成分 M_{ferro} と値を比較すれば良い。しかし、SQUID 磁力計は粒子全体を測定しており、得られた磁気モーメントは試料全体の重さで規格化されているので、コアにのみ自発磁化が存在するとする SANS の結果を踏まえると、 M_{ferro} は過小評価である。そこで、 M_{ferro} と M_1 の比較を行うため、 M_1 を粒子の全体積で規格化し直し、実効的な自発磁化 $M_{1eff} = M_1 \times V_{core}/V_{total}$ を見積もった。後者の場合は、強磁性成分の大きさは $M_2 = M_{core}$ となる。この場合にも、 M_1 と同様に実効的な自発磁化 $M_{2eff} = M_2 \times V_{core}/V_{total}$ が見積もられた。得られた M_{1eff} と M_{2eff} の値は、それぞれ 0.25、0.33 emu/g となった。

M_{1eff} の方が SQUID 測定の結果 ($M_{ferro} = 0.268$ emu/g) に近い値であるが、エラーを考えると、詳細な議論は困難である。また、上述のモデルは非常に単純化されており、近似解に過ぎない。しかしながら、これらの値の一致は、強磁性はコア領域にのみ存在するという上述のモデルの妥当性を示唆する。したがって、コア領域の磁性はひずみによる粒子内部の強磁性を起源とすることが同時に示唆される。

5.5. Pd ナノ粒子内部の強磁性に対する不均一ひずみの影響の再評価

第4章の XRD 実験の結果より、Pd ナノ粒子内部の強磁性は粒子中に分布したひずみを起源とすることが示唆された。ひずみの空間的な分布は実験から明らかではないが、粒子中にはひずみの発生が制限される要素は存在しないので、ひずみはナノ粒子全体にわたって一様に分布するものと考えられる。また、第4章における磁気測定は SQUID 磁力計によるものであり、粒子内部の強磁性は、ひずみと同様にナノ粒子全体にわたって発現することが仮定された。

一方、前節までの SANS 実験の結果は、ガス吸着した Pd ナノ粒子の内部において、磁化の大きさは均一ではなく、粒子内部の強磁性がコア領域にのみ存在することを示唆するものであった。したがって、第4章において見積もられた自発磁化 M_s は、ナノ粒子全体の重さで規格化されているため、過小評価されているものと考えられる。また、各試料の粒径分布が異なるため、過小評価の度合いも各試料で異なると考えられる。そこで本節では、 M_s に補正を加え、粒子内部の強磁性とひずみの関係を再評価する。

自発磁化の補正のため、まず、Pd ナノ粒子の磁気構造はコア-シェル型であるとした。前節と同様に、シェル領域は表面状態の変化に起因する領域であると考えられるため、シェル領域の厚さ t_{shell} は、粒子のサイズによらず一定値であると仮定した。また、 t_{shell} の大きさは、SANS 実験の結果より、4.8 nm とした。以上を踏まえて、補正された自発磁化 M_{scor} は、

$$M_{scor} = M_s \times \frac{V_{total}}{V_{core}}, \quad (5.21)$$

と表される。ここで、 V_{total} と V_{core} は、それぞれナノ粒子の全体積とコア領域の体積であり、 t_{shell} の値と、第4章においてTEMから見積もられた各試料の粒径分布から見積もられた。

得られた M_{scor} と不均一ひずみの関係 $\Delta\varepsilon$ をFig. 5.16に示す。 M_{scor} は $\Delta\varepsilon$ の増大に対して単調に増加した。これは、不均一ひずみがPdナノ粒子内部の強磁性の発現に寄与することを強く示す結果である。この傾向は第4章においても同様に見られたが、ここでは強磁性領域の磁化がより正しく評価されていると考えられるため、この結果はより信頼できるものである。以上のことから、Pdナノ粒子内部の強磁性はひずみを起源とすることが改めて示唆された。

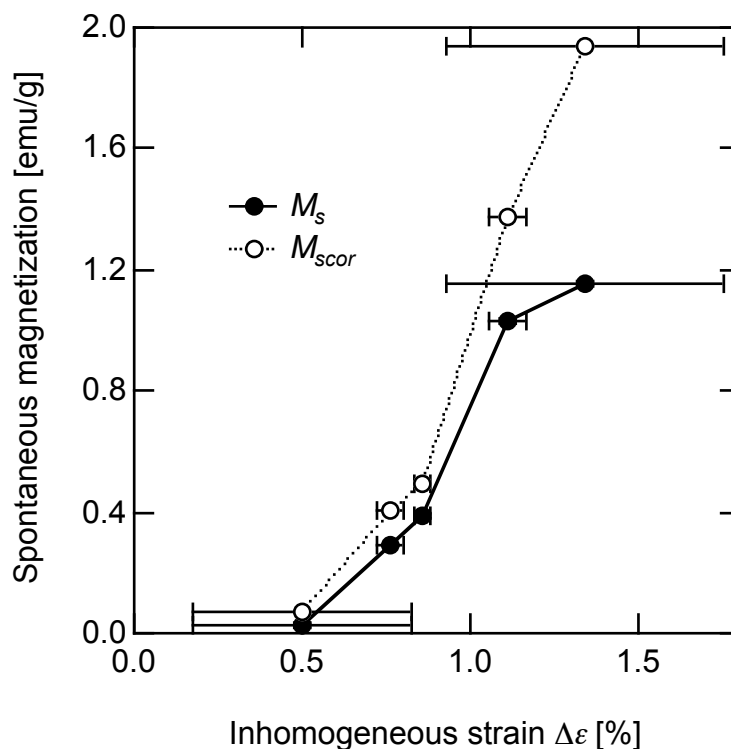


Fig. 5.16 M_s , M_{scor} と $\Delta\varepsilon$ の関係.

5.6. まとめ

従来の実験から、Pd ナノ粒子表面の強磁性と、表面の影響を受けない粒子内部の強磁性の存在が示唆されていたが、磁性領域の空間的な情報が無かったため、この描像の妥当性と、磁気構造の詳細は不明であった。本研究においては、これらを明らかにするため、Pd ナノ粒子の SANS 実験を行った。その結果、偏極中性子を用いた高精度な実験により、Pd ナノ粒子の微小な磁気散乱が観測された。モデルフィッティングを用いた散乱プロファイルの解析により、Pd ナノ粒子の磁気構造は、粒子表面（シェル）と粒子内部（コア）の2種の磁性領域から成るコア-シェル構造であると見なせ、コア領域はシェル領域よりも大きな磁化を持つことが明らかとなった。シェル領域は、大気の吸着により、磁性が消失した層であると考えられる。シェル領域の厚さは、 4.8 ± 4.1 nm と見積もられた。この結果は、粒子表面の状態の影響が、表面近傍の数層のみではなく、~25 原子層に及ぶ可能性を示唆する。従来の実験結果から、粒子表面の強磁性と粒子内部の強磁性が混在するモデルが考えられてきたが、それぞれの強磁性成分が、空間的に粒子表面と粒子内部に存在するか否かについては不明であった。本研究の結果を踏まえると、粒子表面には強磁性の消失したシェル領域が物理的に存在し、粒子内部の強磁性はコア領域にのみ存在することが新たに分かった。

本章の結果に基づくと、第4章で得られた磁化の大きさはナノ粒子全体の重さで規格化されていたため、自発磁化の大きさが過小評価されていた。シェル領域の厚さが試料によらず一定であるとしてこれを補正した結果、不均一ひずみの増大に伴って自発磁化が大きくなることが改めて示された。したがって、SANS 実験の結果は、Pd ナノ粒子内部の強磁性はひずみに起因するという結論を支持する。

第 5 章の参考文献

- [1] 鈴木淳市, “中性子小角散乱”, 日本結晶学会誌 **46**, 381 (2004).
- [2] 松岡秀樹, “小角散乱の基礎—X 線・中性子の小角散乱から何がわかるか—”, 日本結晶学会誌 **41**, 213 (1999).
- [3] 大沼正人, 鈴木淳市, “X 線及び中性子小角散乱による先端金属材料の微細組織解析”, 分析化学 **55**, 381 (2006).
- [4] A. Wiedenmann, “Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures using polarized neutrons”, *J. Appl. Cryst.* **33**, 428 (2000).
- [5] J. F. Löffler, H. B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz, and A. Wiedenmann, “Magnetization processes in nanostructured metals and small-angle neutron scattering”, *Phys. Rev. B* **71**, 134410 (2005).
- [6] S. M. Yusuf, J. M. De teresa, M. D. Mukadam, J. Kohlbrecher, M. R. Ibarra, J. Arbiol, P. Sharma, and S. K. Kulshreshtha, “Experimental study of the structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **74**, 224428 (2006).
- [7] G. Balaji, S. Ghosh, F. Döbrich, H. Eckerlebe, and J. Weissmüller, “Small-Angle Neutron Scattering of Nanocrystalline Terbium with Random Paramagnetic Susceptibility”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227202 (2008).
- [8] G. L. Squires, “INTRODUCTION TO THE THEORY OF THERMAL NEUTRON SCATTERING”, (Dover, New York, 1996).
- [9] J. Suzuki, K. Takei, Y. Maeda, and Y. Morii, “Small-angle neutron scattering study of magnetic microstructures in Co–Cr films”, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 116 (1998).
- [10] N. W. Ashcroft and J. Lekner, “Structure and Resistivity of Liquid Metals”, *Phys. Rev.* **145**, 83 (1966).
- [11] J. S. Pedersen, “Determination of Size Distributions from Small-Angle Scattering Data for systems with Effective Hard-Sphere Interactions”, *J. Appl. Cryst.* **27**, 595 (1994).
- [12] T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha, “Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering”, *Phys. Rev. B* **33**, 269 (1986).
- [13] W. Ruland, “Small-Angle Scattering of Two-Phase Systems: Determination and Significance of Systematic Deviations from Porod’s Law”, *J. Appl. Cryst.* **4**, 70 (1971).
- [14] M.-H. Kim, “Modified Porod’s law estimate of the transition-layer thickness between two phases: test of triangular smoothing function”, *J. Appl. Cryst.* **37**, 643 (2004).

- [15] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, "Surface ferromagnetism of Pd Fine Particles", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- [16] Y. Oba, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, M. Ohnuma, and T. Sato, "Magnetic intraparticle structure in ferromagnetic Pd nanoparticle", (submitted).
- [17] H. Rauch and W. Waschkowski, "NEUTRON DATA BOOKLET", ed. A.-J. Dianoux and G. Lander, 1.1-1, (Old City Publishing, Philadelphia, 2003).
- [18] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *J. Magn. Magn. Mater* **272-276**, e1181 (2004).
- [19] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 439 (2006).
- [20] 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, "岩波理化学辞典第4版", p.997, (岩波書店, Tokyo, 1987).
- [21] S.C. Hong, J. I. Lee, and R. Wu, "Ferromagnetism in Pd thin films induced by quantum well states", *Phys. Rev. B* **75** 172402 (2007).
- [22] T. W. Orent and S. D. Bader, "LEED and ELS study of the initial oxidation of Pd(100)", *Surf. Sci.* **115**, 323 (1982).
- [23] S.-L. Chang and P. A. Thiel, "Oxygen on Pd(100): Order, reconstruction, and desorption", *J. Chem. Phys.* **88**, 2071 (1988).
- [24] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer, and K. Hayek, "Surface and subsurface oxygen on Pd(111)", *Surf. Sci.* **445**, 380 (2000).
- [25] G. Zheng and E. I. Altman, "The oxydation of Pd(111)", *Surf. Sci.* **462**, 151 (2000).
- [26] S. Mirbt, B. Johansson, and H. L. Skriver, "Quantum-well-driven magnetism in thin films", *Phys. Rev. B* **53**, R13310 (1996).
- [27] A. M. N. Niklasson, S. Mirbt, H. L. Skriver, and B. Johansson, "Quantum-well-induced magnetism in thin films", *Phys. Rev. B* **56**, 3276 (1997).

第6章 結論

本研究では、Pd ナノ粒子における強磁性の起源を明らかにすることを目的として、3 種の実験により Pd ナノ粒子の磁性と電子状態を調べた。電子状態の変化と軌道磁気モーメントの寄与を調べるため、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。磁性に対する結晶欠陥の影響を検討するため、X 線回折 (XRD) 実験を行った。粒子内部の磁気構造を調べ、強磁性の起源に関する知見を得るため、中性子小角散乱 (SANS) 実験を行い、ナノ粒子内部の磁気構造について検討した。以下に、本研究によって明らかとなった結果をまとめる。

1. XMCD 実験により得られた Pd ナノ粒子の X 線吸収スペクトルを解析した結果、Pd ナノ粒子においては、4d バンドの非占有準位数がバルクよりも増加することが示唆された。これは、ナノ粒子化によって 4d バンドからより高エネルギー側のバンドへ電子が移動するためであると考えられる。バルクにおける理論計算に基づくと、Pd の 4d バンドにおける非占有準位数の増加は Fermi 準位における状態密度 $DOS(E_F)$ を増大させ、Stoner 条件を満たす方向に働くものと考えられる。それゆえ、この電子状態の変化が、ナノ粒子化による強磁性発現を反映するものであると考えられる。
2. Pd ナノ粒子の XMCD スペクトルには、Pd $M_{2,3}$ 吸収端に、それぞれ正と負の対称なピークが観測された。これは、Pd ナノ粒子における XMCD シグナルが観測されたことを示し、純粋な Pd が磁気モーメントを持つことを示唆する。観測された XMCD ピークは、PdFe バルクや Pd バルクにおいて報告されたものと比較してブロードであった。これは、Pd ナノ粒子の電子状態と磁性が、Pd バルクと本質的に異なることを示唆する結果である。総和則を用いた解析により、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの割合は、 0.17 ± 0.10 であることが見積もられた。したがって、Pd ナノ粒子では軌道磁気モーメントの強磁性に対する寄与は、3d 遷移金属と同程度であり、希土類金属に見られるような軌道角運動量の復活は生じないことが分かった。

Pd_{93.1}Fe_{6.9} ナノ粒子の Pd $M_{2,3}$ 吸収端における XMCD スペクトルは、過去に報告された PdFe バルクのスペクトルとは異なり、明瞭なピークを持たなかった。これは、PdFe ナノ粒子においてはバルクと異なる複数の電子配置が磁性に寄与することを示唆する。これより、純粋な Pd ナノ粒子において観測されたブロードな XMCD ピ

ークは、複数の電子配置の寄与が重ね合わされたものであることが示唆される。したがって、Pd ナノ粒子中においては、多数の異なる電子状態が混在し、磁性に寄与している可能性がある。

3. XRD 実験の結果、Pd ナノ粒子の内部に比較的大きな不均一ひずみが存在することが分かった。このひずみはナノ粒子において結晶欠陥が安定化されることに起因するものであり、局所的に生成し、粒子中にランダムに分布するものと考えられる。試料の磁気測定結果と結晶欠陥を比較すると、自発磁化の大きさと不均一ひずみの間に正の相関が見られた。これは、ひずみによって Pd ナノ粒子内部に強磁性が発現することを示唆する結果である。しかしながら、過去の理論的研究に基づくと、Pd ナノ粒子中のすべての原子間の結合に対するひずんだ結合の割合は、発現した自発磁化の大きさと比べて小さ過ぎると考えられる。このため、従来の理論的予測よりも小さなひずみ、もしくは理論的研究において扱われていなかった異方的なひずみによる局所的な結晶対称性の変化が強磁性の発現に寄与する可能性がある。
4. 偏極中性子を用いた高精度な SANS 実験の結果、大気に曝された Pd ナノ粒子において磁気散乱が確認された。モデルフィッティングを用いた解析により、Pd ナノ粒子の磁気構造は、磁化の大きなコアと磁化の小さなシェルの2層から成るコア-シェル構造として説明されることが分かった。シェル領域は、 4.8 ± 4.1 nm の厚さを有し、大気の吸着によって磁性の消失した層であると考えられる。したがって、ナノ粒子の表面状態の影響が、表面近傍に留まらず、 ~ 25 原子層に到達することが示唆される。Pd 薄膜において予測された量子井戸の効果により、このように深い領域まで及ぶ表面の影響が説明され得ることから、Pd ナノ粒子においても量子井戸が磁性に寄与している可能性がある。強磁性成分はコア領域にのみ存在し、残りの部分は常磁性であると仮定すると、SANS 実験により得られた磁化は SQUID 磁力計により測定された磁化と一致した。したがって、コア領域の磁化は、粒子内部に分布するひずみを起源とする強磁性によるものであると考えられる。

本研究により、既存の概念を変え得るナノ磁性材料の開発や、ナノ粒子における磁性のデザインという新たな応用手法の実現に関する指針が得られた。今後は、より実用材料に近い系において本研究で示された強磁性発現メカニズムが適用され、優れた機能性を示すナノ磁性材料が生み出されることが期待される。

謝辞

本論文は、主に慶應義塾大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻機能デザイン科学専修佐藤研究室において行われた研究をまとめたものであり、慶應義塾大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻にて審査を受けた。

本研究を遂行するにあたり、何物にも代え難い貴重な御指導を賜りました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 佐藤徹哉教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、貴重な御意見を頂きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 太田英二教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、貴重な御意見を頂きました慶應義塾大学理工学部応用化学科 今井宏明教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多大なる御指導・御協力ならびに貴重な御意見を頂きました独立行政法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン 鈴木淳市博士に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、貴重な御意見を頂きました慶應義塾大学理工学部化学科 栄長泰明准教授に深く感謝いたします。

本研究における X 線磁気円二色性実験を行うにあたり、大型放射光施設 SPring-8 での実験に御協力頂き、研究生活において多大なる御指導を賜りました財団法人高輝度光科学研究センター利用研究促進部門分光物性 II グループ 中村哲也博士、室隆桂之博士、大沢仁志博士、福本恵紀博士に深く感謝いたします。また、同実験を支えて下さったトヨタ自動車株式会社 大野暁氏、株式会社リコー 岡本啓明氏に深く感謝いたします。

本研究における偏極中性子小角散乱実験を行うにあたり、研究用原子炉 JRR-3 ガイドホールでの実験に御協力頂き、随所において多大なる御指導を賜りました独立行政法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン 奥隆之博士、篠原武尚博士に深く感謝いたします。また、同実験を支えて下さった DOWA ホールディングス株式会社 菊地隆之氏に深く感謝いたします。

本研究における X 線小角散乱測定を行うにあたり、実験に御協力頂き、貴重な御意見を賜りました独立行政法人物質・材料研究機構 大沼正人博士に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、貴重な御意見を頂きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 牧英之助教に深く感謝いたします。

本研究における試料分析を快く引き受けて下さり、またその解析方法について貴重

著者の寄与となる発表論文および学会講演

定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

1. Y. Oba, H. Okamoto, T. Sato, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Nakamura, T. Muro, and H. Osawa, “X-ray magnetic circular dichroism study on ferromagnetic Pd nanoparticle”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 134204 (2008).
2. Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Ferromagnetism induced by strains in Pd nanoparticles”, *Physical Review B* **78**, 224417 (2008).
3. Y. Oba, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, M. Ohnuma, and T. Sato, “Magnetic intraparticle structure in ferromagnetic Pd nanoparticle”, (submitted).

定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

1. T. Oku, T. Shinohara, T. Kikuchi, Y. Oba, H. Iwase, S. Koizumi, J. Suzuki, and H. M. Shimizu, “Application of a neutron-polarizing device based on a quadrupole magnet to a focusing SANS instrument with a magnetic neutron lens”, *Measurement Science and Technology* **19**, 034011 (2008).
2. Satoru Ohno, Yojiro Oba, Shin Yabuuchi, Tetsuya Sato, and Hiroyuki Kageshima, “Magnetism of Single-Walled Carbon Nanotube with Pd Nanowire”, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 104713 (2008).

国際会議論文（査読付きの **full-length papers**）

1. Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Gas Adsorption on the Surface of Ferromagnetic Pd Nanoparticles”, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **4**, 439 (2006).

その他の国際会議発表

1. Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Specification of Ferromagnetic Region in Pd Nanoparticles by Structural Analyses”, International Conference on Magnetism, Kyoto, Japan, August 2006.
2. T. Date, Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, “Magnetization dependent on orientation of crystal face in Ni nanoparticles”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Saitama, Japan, November 2005.
3. N. Hiraoka, Y. Oba, T. Watanabe, H. Maki, Y. Einaga, and T. Sato, “Redox-Induced Modification of Magnetism in Transition Metal Thin Film”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Tokyo, Japan, November 2008.

国内学会発表

1. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd 超微粒子の磁性に対するガス吸着の影響」、日本物理学会 2003 年秋季大会、2003 年 9 月 (岡山大、岡山).
2. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd 超微粒子の強磁性に対する O₂ ガス吸着の影響」、日本物理学会第 59 回年次大会、2004 年 3 月 (九州大、福岡).
3. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd 超微粒子の強磁性に対する O₂ ガス吸着の影響 II」、日本物理学会 2004 年秋季大会、2004 年 9 月 (青森大、青森).
4. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd 超微粒子の表面に発現する強磁性—ガス吸着の影響」、日本物理学会第 60 回年次大会、2005 年 3 月 (東京理科大、千葉).
5. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd 超微粒子の強磁性に対する結晶欠陥の影響」、日本物理学会 2005 年秋季大会、2005 年 9 月 (同志社大、京都).
6. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「粒子形状および結晶構造解析による Pd ナノ粒子の強磁性領域の特定」、日本物理学会第 61 回年次大会、2006 年 3 月 (愛媛大、愛媛).

7. 大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「Pd ナノ粒子の強磁性発現に寄与する結晶欠陥の効果」、日本物理学会 2006 年秋季大会、2006 年 9 月 (千葉大、千葉).
8. 大場 洋次郎、岡本 啓明、佐藤 徹哉、中村 哲也、大沢 仁志、室 隆桂之、篠原 武尚、鈴木 淳市、「Pd ナノ粒子の X 線磁気円二色性実験」、日本物理学会 2007 年年次大会、2007 年 9 月 (北海道大、札幌).
9. 大場 洋次郎、篠原 武尚、奥 隆之、鈴木 淳市、佐藤 徹哉、「Pd ナノ粒子の偏極中性子小角散乱実験」、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 (岩手大、盛岡).
10. 渡辺 敬太、藏 裕彰、大場 洋次郎、佐藤 徹哉、「ポリオールプロセスで作成した $L1_0$ -FePd 超微粒子の磁性」、日本物理学会 2004 年秋季大会、2004 年 9 月 (青森大、青森).
11. 篠原 武尚、奥 隆之、鈴木 淳市、大場 洋次郎、佐藤 徹哉、清水 裕彦、「集光型偏極中性子小角散乱法による Pd 超微粒子の磁気構造」、日本中性子科学会第 4 回年会、札幌、2004 年 12 月(北海道大、札幌).
12. 大野 暁、大場 洋次郎、佐藤 徹哉、田口 明仁、影島 博之、篠原 武尚、「Pd ナノワイヤにおける強磁性発現機構の第一原理計算による研究」、日本物理学会第 61 回年次大会、2006 年 3 月 (愛媛大学、愛媛).
13. 岡本 啓明、大野 暁、大場 洋次郎、佐藤 徹哉、篠原 武尚、「ESR による Pd ナノ粒子の軌道角運動量の評価」、日本物理学会第 61 回年次大会、2006 年 3 月 (愛媛大学、愛媛).
14. 岡本 啓明、大場 洋次郎、佐藤 徹哉、「ESR による Pd ナノ粒子の磁性と軌道角運動量の評価」、日本物理学会 2007 年年次大会、2007 年 9 月 (北海道大、札幌).
15. 平岡 徳将、大場 洋次郎、渡辺 剛正、牧 英之、栄長 泰明、佐藤 徹哉、「金属 - 電界液界面に生じる電気二重層を用いた遷移金属薄膜の磁性制御」、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 (岩手大、盛岡).

その他

1. 佐藤徹哉, 大場洋次郎, 篠原武尚, “フリースタンディングな Pd ナノ粒子に出現する強磁性”, まぐね **1**, 601 (2006).