

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310077
 研究課題名（和文） ナノスケール 4d/5d 遷移金属の電気・光学・力学的手法による強磁性誘起
 研究課題名（英文） Appearance of ferromagnetism in nanoscaled 4d/5d transition metal induced by electrical, optical and dynamical techniques
 研究代表者
 佐藤 徹哉（SATO TETSUYA）
 慶應義塾大学・理工学部・教授
 研究者番号：20162448

研究成果の概要（和文）：強磁性に近い金属である Pd、Pt などの 4d/5d 遷移金属では、ある状況下でフェルミエネルギーでの状態密度が増大して強磁性が発現する場合がある。特に、低次元構造では、外部からの操作により非磁性から強磁性への磁性制御が可能である。この非磁性強磁性スイッチングを利用することで磁気デバイスが開発できるものと期待される。本研究では、電気・光学・力学的手法により状態密度を変化させて、ストーナー条件を満たすことで強磁性化を行うという原理に基づく 4d/5d 遷移金属の磁性操作に関する基礎を研究した。

研究成果の概要（英文）：Some of 4d/5d transition metals, e.g., Pd and Pt, have nearly ferromagnetic nature, and thus appearance of ferromagnetism is expected through increase in density of states at Fermi energy under a certain condition. When these materials have low-dimensional structures, especially, the magnetic change from nonmagnetic to ferromagnetic states can be manipulated through some extrinsic operation. Such a nonmagnetic to ferromagnetic switching can be used for the development of magnetic devices. In this study, the fundamentals of magnetic manipulation, which is based on the induction of ferromagnetism to satisfy Stoner's criteria by changing the density of states using electrical, optical and dynamical techniques, were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2007 年度 | 6,600,000 | 1,980,000 | 8,580,000 |
| 2008 年度 | 5,400,000 | 1,620,000 | 7,020,000 |
| 2009 年度 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,900,000 | 4,470,000 | 19,370,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ多機能材料、強磁性誘起

1. 研究開始当初の背景

強磁性寸前の金属”と位置づけられる Pd、Pt などの 4d/5d 遷移金属では、ある状況下で強磁性出現の条件であるストーナー条件 $I \cdot \rho(\epsilon_F) > 1$ (I : 交換相互作用、 $\rho(\epsilon_F)$: フェルミ準位における状態密度) が $\rho(\epsilon_F)$ の増大によっ

て満たされ、強磁性体に変化する場合がある。これらの物質では微細構造をとると原子の特殊な配列が生じ、バンドのエネルギー分散が大きく変化する。このため、外部からの働きかけにより ϵ_F が変化することで、d 電子状態密度の鋭い変化を利用して $\rho(\epsilon_F)$ を増大さ

せ、常磁性から強磁性への磁性制御が可能である。この常磁性 強磁性スイッチングを利用することで、新たな原理に基づく磁気デバイスが開発できるものと期待される。

Pd を超微粒子化することで、その表面での二次元的な電子状態により $\rho(\epsilon_F)$ が増大し、室温で安定な強磁性が発現する。しかし、微粒子を用いたデバイス化は難しい。そこで、電気・光学・力学的手法により $\rho(\epsilon_F)$ を増大させて、ストナー条件を満たすことで強磁性化を行うという原理に基づく強磁性操作とそれを用いた磁気デバイスの開発を目指した。類似の研究として、磁性半導体の磁性を光学・電気的手法により操作した報告はあるが、その転移温度は低く、磁化も小さい。これに対し、遷移金属を外的に制御する場合には、室温において安定で大きな磁化を有する強磁性の発現が期待されるが、これまで、同種の研究例は見られなかった。

2. 研究の目的

本研究では、4d/5d 遷移金属に対して、電気・光学・力学的手法により $\rho(\epsilon_F)$ を増大させてストナー条件を満たすことで強磁性化を行うという、新しい原理に基づく強磁性操作とそれを用いた磁気デバイス開発を目指すための基礎研究を行った。

金属の $\rho(\epsilon_F)$ を増大させ強磁性を発現させる方法として、キャリア密度を変化させ、 ϵ_F を状態密度の大きな位置に変化させる方法 A (図 1(a)) および ϵ_F 近傍の状態密度を増大させる方法 B (図 1(b)) がある。本研究では、この 2 つアプローチを実現するように実験手法を選択し、外的手法により 4d/5d 遷移金属の磁性を操作することを目指した。

まず、ナノ粒子において強磁性が発現する機構と磁性に関する詳細な実験的検討を行なった。次に、方法 A として、薄膜に対する電界印加、ナノ粒子表面を被覆した配位子の光異性化による磁性の制御を試みた。さらに方法 B の可能性を探る上で、ナノ粒子に生じるひずみ量と磁性の関係を詳細に調べた。さらに、ナノワイヤーと薄膜について、計算物理を用いて強磁性発現の機構を検討した。

これらを基に、4d/5d 遷移金属ナノ構造体のデバイス化への道を拓くことを本研究の目的とした。

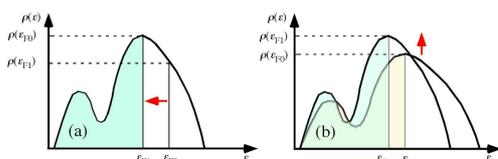


図 1. ϵ_F を変化させる方法 A(a)と状態密度を変化させる方法 B(b)。

3. 研究の方法

(1) PdおよびPtナノ粒子の強磁性発現機構と磁気特性に関する実験的研究

清浄表面を持つPdナノ粒子のX線磁気円二色性測定

ガス中蒸発装置で作成したPdナノ粒子に対して試料を大気に曝すことなくPdの $M_{2,3}$ 吸収端におけるX磁気円二色性 (XMCD) の測定を行なった。Pd由来の強磁性発現の検証と総和則を用いたスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの比の見積りを行なった。また、X線吸収スペクトル (XAS) の解析から強磁性発現の起源を検討した。

中性子小角散乱を用いたPdナノ粒子の内部磁気構造の評価

ガス中蒸発法で作成したPdナノ粒子に対して磁場中で偏極中性子小角散乱測定を行なった。比較のため、同様の試料に対して小角X線散乱測定を行なった。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ナノ粒子の内部磁気構造を検討した。

アルカンチオール分子でコートされたPtナノ粒子の強磁性発現

化学的手法で作成したアルカンチオール分子でコートされたPtナノ粒子の磁性を磁気測定、XMCDおよびXAS測定により調べた。炭素数が異なるアルカンチオールを用い、粒径を1.9~7.3 nmの範囲で変化させ、Ptの $L_{2,3}$ 吸収端における測定を行なった。XMCD測定からPt由来の強磁性発現の検証を行い、XASの解析から強磁性の起源を検討した。

電気的手法を用いたPdナノ粒子の強磁性の観測

化学的手法で作成したPdナノ粒子をクロロホルムに分散させ、100nm間隔で作成したAu-Pd電極間に堆積させることで、自己組織化した2次元ナノ粒子超格子を作成した (図 2)。電極間に直流電圧を印加して磁気抵抗を300Kと5Kで測定した。この測定により、Pd本来の磁気的挙動を電氣的に観測する手法を確立し、磁気抵抗データの解析によりPdのスピン偏極率を求めることを目指した。

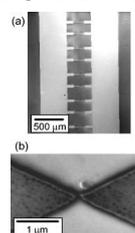


図 2. 基板上に作成した電極。

(2) 電氣的、光学的、および力学的手法による磁性制御の基礎に関する研究

電気的手法によるPd薄膜の磁性制御

電氣的に薄膜の磁性を制御するために、

図3のような素子を作成し、ゲート電圧により変化する磁化の異常ホール効果測定による検出を目指した。一方、電界強度をより高めるために、電解液の電気二重層を利用した電界印加を行なった。磁化測定にはファラデー効果を用いた。試料としてMgO(100)基板上に堆積させた膜厚20 nmの(100)配向Pd薄膜を用いた。電気二重層が形成される範囲で電圧を印加し、ファラデー回転角を測定した。

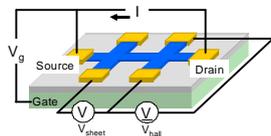


図3. ホール効果測定用素子。

光学的手法を用いたPtナノ粒子の磁性制御

光異性化に伴って双極子モーメントが大きく変化するアゾベンゼンで被覆されたPtナノ粒子の光照射による磁性制御を試みた(図4)。光ファイバーをSQUID磁力計中に導入することで、可視、紫外光照射下での磁化測定を可能とした。また、作成したAZOの光異性化は吸光度測定により確認した。

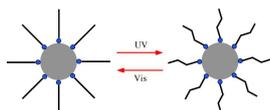


図4. 粒子に吸着したAZOの光異性化。

Pdナノ粒子におけるひずみと磁性の関連の検証

ガス中蒸発法で作成したPdナノ粒子のひずみと欠陥をX線回折(XRD)データの詳細な検討から評価し、発現する磁化との相関を検討し、これまでの理論的研究との比較検討を行なった。

(3) 計算物理の手法を用いたPd及びPtにおける強磁性発現に関する研究

カーボンチューブ中のPdナノワイヤーの磁性

単層カーボンナノチューブ(CNT)中で擬一次元Pdナノワイヤーを成長させる状況を想定して、CNT中でのPdの安定性と磁性を第1原理計算により検討した。Pd単原子鎖および(100)、(110)、(111)断面を持つ擬一次元ナノワイヤーについても計算を行なった。

フリースタンディングなPdおよびPt薄膜の磁性

(100)および(111)面方位を持つPdおよびPt配向膜の膜厚に対する電子状態と磁性の変化を第一原理計算により調べた。計算された電子構造を基に磁化を評価し、スピンおよび波動関数の空間分布を調べることで、磁性発現に関連する電子構造の特徴を検討した。

4. 研究成果

(1) PdおよびPtナノ粒子の強磁性発現機構と磁気特性に関する実験的研究

清浄表面を持つPdナノ粒子のX線磁気円二色性測定

Pdナノ粒子とPd薄膜のXASスペクトルを図5に示す。Pdナノ粒子ではホワイトライン強度が増強し、4dバンドの非占有準位数が増大する。これはナノ粒子の強磁性がナノ粒子化による4dバンドの占有状態変化に起因することを示唆する。図6に示すXMCDスペクトルはPd自体が磁気モーメントを持つことを表し、スピンおよび軌道磁気モーメント m_S と m_L の比 m_S/m_L は 0.17 ± 0.10 と見積られた。

以上より、Pdにおける強磁性発現の起源は、ナノ粒子化にともなう4dバンドの電子占有状態の変化にあると考えられる。

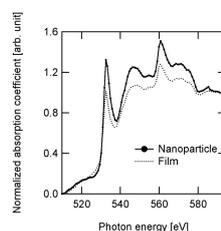


図5. Pdナノ粒子のXASスペクトル。

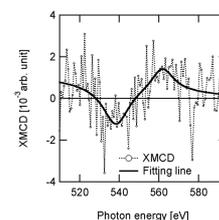


図6. Pdナノ粒子のXMCDスペクトル。

中性子小角散乱を用いたPdナノ粒子の内部磁気構造の評価

図7に示すSANSプロファイルからPdナノ粒子が磁気的に異なるコア領域とシェル領域からなり、コア領域ではシェル領域よりも磁化が大きいことが分かった。一方、コア領域の強磁性は後に述べるひずみによって引き起こされたものと考えられる。シェルの厚さは 4.8 ± 4.1 nmと見積られた。

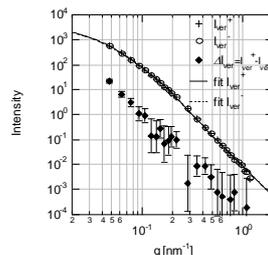


図7. 偏極中性子小角散乱プロファイル。

アルカンチオール分子でコートされたPtナノ粒子の強磁性発現

アルカンチオール被覆Ptナノ粒子はすべて強磁性を示した。キュリー温度は400 K以上、ブロッキング温度は約100 K、磁気異方性エネルギーは約 10^7 erg/cm³と見積られた。Ptナノ粒子のL_{2,3}吸収端近傍でXMCDのピークが観測され、Pt固有の磁化が確認された(図8)。また、大きな軌道角運動量の寄与が認められる。XASスペクトルの解析からナノ粒子ではホウ

イトライン強度が大きく、5dバンドの非占有状態が多くなる。これが強磁性発現の起源と考えられる。

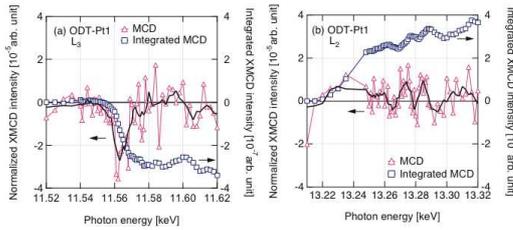


図 8. Pt ナノ粒子の XMCD スペクトル

以上、Pt ナノ粒子の強磁性は被覆分子と粒子間の電荷移動により $\rho(\epsilon_F)$ が増大することで発現し、軌道磁気モーメントの寄与により大きな磁気異方性が発現する。

電気的手法を用いたPdナノ粒子の強磁性の観測

Pdナノ粒子の電流—電圧特性は300 Kでは直線であるが、5 Kでは非線型性を示し、閾値電圧以下ではクーロンブロッケイドにより電流が殆ど流れない(図9)。図10に示す磁気抵抗 $\Delta R/R_{max}$ の磁場依存性には、保磁力に対応する磁場でピークが現れ、Pdの磁気特性が明確に認められる。また、 $\Delta R/R_{max}$ の値より、Pdの伝導電子の分極率は約4%と見積られた。

以上より、Pdナノ粒子の強磁性が電氣的に検出され、本研究の研究手段として電氣的測定が利用可能であることが分かった。

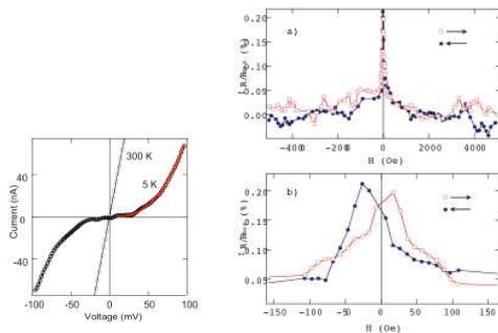


図 9. Pdナノ粒子の I-V特性。

図 10. Pdナノ粒子の磁気抵抗の磁場依存性。

(2) 電氣的、光学的、および力学的手法による磁性制御とその基礎に関する研究

電気的手法によるPd薄膜の磁性制御

Pd薄膜にゲート電圧を $\pm 100V$ 印加した場合と印加しない場合のホール電圧の磁場依存性を図11に示す。また、 $\pm 100V$ を印加したときのホール電圧の差を図12に示す。結果的にゲート電圧の影響は観測されず、10 nm程度の膜厚の薄膜では電圧印加により強磁性を発現させることができなかった。

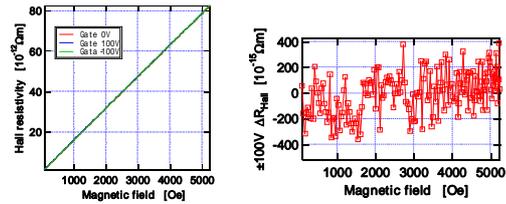


図 11. Pd薄膜のホール電圧の磁場依存性。 図 12. $\pm 100V$ 印加時のホール電圧の差。

次に、電解液中の電気2重層を利用して(100)配向Pd薄膜に電圧を印加して磁化の挙動を調べた。電気2重層が形成される電圧範囲で電圧を周期的に変化させながらファラデー回転角を測定したが、電圧に追従する変化を明確に観測するには至らなかった。Pd薄膜を用いた磁性制御を実現するためには、さらに高い電界強度が必要である。

光学的手法を用いたPtナノ粒子の磁性制御

AZOを吸着させたPtナノ粒子は光の照射前においても強磁性を示した。この試料に対して紫外光と可視光を照射して磁化測定を行った(図13)。飽和磁化と保磁力に顕著な変化は観測されなかった。しかし、粒径の制御などにより、Ptナノ粒子における非磁性—強磁性転移を観測できる可能はある。

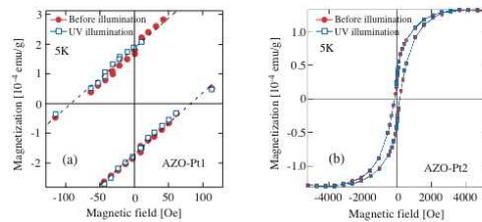


図 13. 5Kにおける紫外光と可視光の照射下で測定した磁化の磁場依存性。

Pdナノ粒子におけるひずみと磁性の関連の検証

Pdナノ粒子の(111)ピークの形状を解析した結果、不均一ひずみ $\Delta\epsilon$ が大きいことが分かった。図14に示すように、約0.6%以上の $\Delta\epsilon$ において自発磁化が見られ、自発磁化は $\Delta\epsilon$ の増加とともに直線的に増加する。この結果を過去の理論研究と比較すると、得られたひずみ量は自発磁化の大きさに対して小さすぎる。これは、Pdの強磁性が予測よりも小さな正ひずみにより発現する可能性を示唆する。これにより、ひずみによるPdの磁性制御の実現の可能性が示唆される。

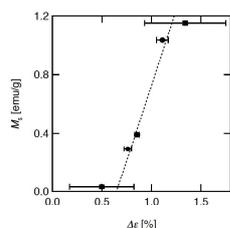


図 1 4. $\Delta\varepsilon$ と自発磁化の関係。

(3) 計算物理の手法を用いたPd及びPtにおける強磁性発現に関する研究

カーボンチューブ中のPdナノワイヤーの磁性

Pd単原子鎖は、原子間距離が2.5から3.6 Åの範囲で強磁性秩序を発現し、最も安定な原子間距離2.5 Åにおいて最大の磁気モーメント $\sim 0.9\mu_B$ を持つ。Pd単原子鎖をCNTに挿入した場合には磁気モーメントは減少する。(100)、(110)、(111)断面を持つ擬一次元Pdナノワイヤーを(14,0) CNTと(8,8) CNT中に挿入した場合、(111)面を断面に持つPdワイヤーを前者に挿入した場合には強磁性が発現するが、同程度の原子間距離を持つように(100)面を断面に持つPdワイヤーを後者に挿入した場合には強磁性は発現しなかった。

フリースタンディングなPdおよびPt薄膜の磁性

図 1 5 に示すように(100)面および(111)面方位を持つPd薄膜の磁気モーメントは、原子層数の増加と共に振動的に変化する。(100)薄膜では Γ 点近傍に位置するフラットバンドが(図 1 6)、磁気モーメントが増大する原子層厚でフェルミエネルギーと交差する(図 1 7)。これは、(100)薄膜における大きな磁気モーメントは、フラットバンドがフェルミエネルギーを交差する時に $\rho(\epsilon_F)$ が増大することで発現することを意味する。

(111)薄膜の磁化にはK点近傍のバンドが関係することが分かった。また、(100)面および(111)面方位を持つPt薄膜についても同様の計算を行ない類似の結果を得た。以上より、PdとPtでは原子層数に伴うバンドの移動が、フェルミエネルギーにおける状態密度を変化させ、これが強磁性の安定性の膜厚依存性を生み出す。

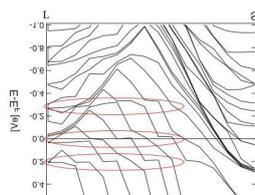


図 1 5. Pd 薄膜の磁気モーメントの原子層数依存性。

図 1 6. (100)面配向したPd薄膜のバンド図

図 1 7. (100)、(111)面配向したPd薄膜のフラットバンドエネルギーの原子層数依存性。

これより、適当な膜厚の薄膜を用いることで、これらの金属の磁性を効率的に制御できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計25件)

N. Hiraoka, Y. Oba, T. Watanabe, H. Maki, Y. Einaga and T. Sato, Redox-induced modification of magnetism in Ni thin film, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, Vol.7, 2009, pp.787-790.

Takao Okamoto, Hideyuki Maki, Yojiro Oba, Shin Yabuuchi, Tetsuya Sato, Eiji Ohta, Electrical detection of ferromagnetism in Pd nanoparticles by magnetoresistance measurement, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.106, No.2, 2009, pp.023908/1-5.

Yojiro Oba, Takenao Shinohara, Takayuki Oku, Jun-ichi Suzuki, Masato Ohnuma, Tetsuya Sato, Magnetic interparticle structure in ferromagnetic Pd nanoparticle, Journal of Physical Society Japan, 査読有, Vol.78, No.4, 2009, pp.044711/1-6.

Yojiro Oba, Tetsuya Sato, Takenao Shinohara, Ferromagnetism Induced by Strains in Pd Nanoparticles, Physical Review B, 査読有, Vol.78, No.22, 2008, pp.224417/1-5.

Satoru Ohno, Yojiro Oba, Shin Yabuuchi, Tetsuya Sato, Hiroyuki Kageshima, Magnetism of Single-Walled Carbon Nanotube with Pd Nanowire, Journal of Physical Society Japan, 査読有, Vol.77, No.10, 2008, pp.104713/1-6.

Y. Oba, H. Okamoto, T. Sato, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Nakamura, T. Muro, H. Osawa, X-ray magnetic circular dichroism study in ferromagnetic Pd nanoparticle, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, Vol.41, No.13, 2008, pp.34024/1-5.

Kenta Seki, Hiroaki Kura, Tetsuya Sato, Tomoyasu Taniyama, Size dependence of martensite transformation temperature in ferromagnetic shape memory alloy FePd, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.103, No.6, 2008, pp.063910/1-9.

〔学会発表〕(計4件)

平成21年9月 佐藤寛之、佐藤徹哉、清浄な表面を持つAuナノ粒子の磁性、日本物理学会 2009年秋季大会、熊本大学、2009年9月25日

山田都照、影島博之、佐藤徹哉、第一原理計算によるPt薄膜の磁性」日本物理学会、2009年秋季大会、熊本大学、2009年9月25日

大場洋次郎、佐藤徹哉、篠原武尚、奥隆之、鈴木淳市、Pdナノ粒子内部の磁気構造と強磁性発現メカニズム、日本物理学会第64会年次大会、立教大学、2009年3月28日

平岡徳将、大場洋次郎、渡辺剛志、牧英之、栄長泰明、佐藤徹哉、電気化学反応を用いたNi薄膜の磁気異方性制御、日本物理学会第64会年次大会、立教大学、2009年3月27日

坂本泰浩、大場洋次郎、藏裕彰、須田理行、牧英之、栄長泰明、佐藤徹哉、表面修飾された強磁性Ptナノ粒子の磁気特性、日本物理学会第64会年次大会、立教大学、2009年3月27日

Norimasa Hiraoka, Yojiro Oba, Takeshi Watanabe, Hideyuki Maki, Yasuaki Einaga, and Tetsuya Sato, Redox-induced modification of magnetism in transition metal thin film, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Waseda Univ. (Japan) 2008年11月11日

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、岩手大学、2008年9月21日

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、岩手大学、2008年9月21日

坂本泰浩、藏裕彰、須田理行、牧英之、栄長泰明、佐藤徹哉、表面修飾されたPtナノ粒子における強磁性発現、日本物理学会第63回年次大会、近畿大学、2008年3月23日

Y. Oba, H. Okamoto, T. Sato, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Nakamura, T. Muro, and H. Osawa, X-ray magnetic circular dichroism study in ferromagnetic Pd nanoparticle, 6th international conference of fine particle magnetism (ICFPM), Rome (Italy) 2007年10月10日

浦山太一、影島博之、佐藤徹哉、第一原理計算による二次元系Pdの磁性発現に関する研究、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学、2007年9月22日

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、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学、2007年9月21日

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、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学、2007年9月21日

岡本崇生、藪内真、牧英之、佐藤徹哉、太田英二、谷山智康、2次元配列させたPdナノ粒子の磁気特性および電気伝導性、第68回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、2007年9月5日

平岡徳将、牧英之、佐藤徹哉、カーボンナノチューブに内包したPdナノワイヤーの作製、日本材料科学会平成19年度学術講演大会、東京工業大学、2007年5月25日

Takao Okamoto, Shin Yabuuchi, Hideyuki Maki, Tetsuya Sato, Eiji Ohta, Tomoyasu Taniyama, Magnetism and conductance of Pd nanoparticles, 1st International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC) and 2nd International Conference on Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (JTMC), Shonan Village Center (Japan) 2007年5月24日

〔その他〕

学科および研究室ホームページ

<http://www.appi.keio.ac.jp/annrep1/2007/sato.html>

<http://www.az.appi.keio.ac.jp/satohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 徹哉 (SATO TETSUYA)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：20162448

(2) 研究分担者

牧 英之 (MAKI HIDEYUKI)
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：10339715
篠原 武尚 (SHINOHARA TAKENAO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用部門・博士研究員
研究者番号：90425629
影島 博之 (KAGESHIMA HIROYUKI)
日本電信電話株式会社NTT物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・主任研究員
研究者番号：70374072
栄長 泰明 (EINAGA YASUAKI)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：00322066

(3) 連携研究者

該当なし