

小角散乱法によるナノ磁性体の磁気構造解析

物材機構、原子力機構^A、慶大理工^B
NIMS, JAEA, Kyoto Univ.^B

大場洋次郎、篠原武尚^A、奥隆之^A、鈴木淳市^A、佐藤徹哉^B、大沼亘人^B
Y. Oba, T. Shinohara^A, T. Oku^A, J. Suzuki^A, T. Sato^B, M. Ohnuma^B

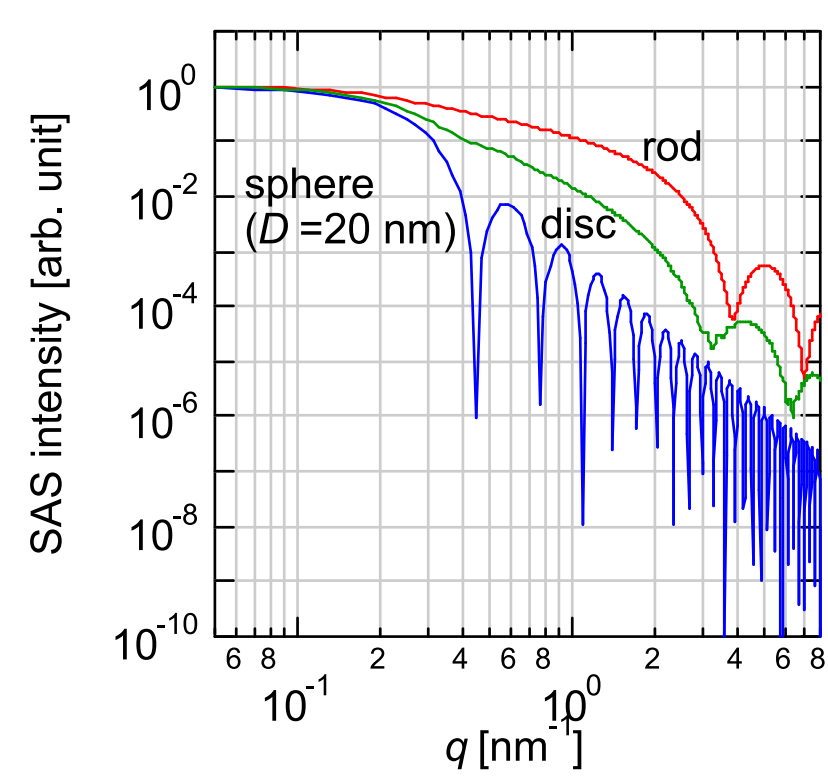
Introduction

★ 中性子小角散乱(SANS)法

● 小角散乱法

● ナノ組織、ナノ構造の解析に有用

● $q \rightarrow 0.005\text{--}1\text{ nm}^{-1}$ ($d \rightarrow 10\text{--}1000\text{ nm}$, SANS-J-II)



ナノ粒子の大きさ、形状、内部構造

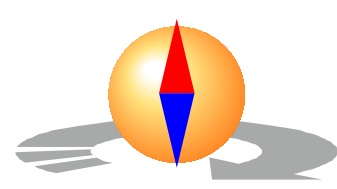
● X線小角散乱(SAXS) 電子による散乱

● 中性子小角散乱

原子核による散乱

磁気モーメントによる散乱

▶ ナノ粒子の磁気構造の観測



● 偏極中性子

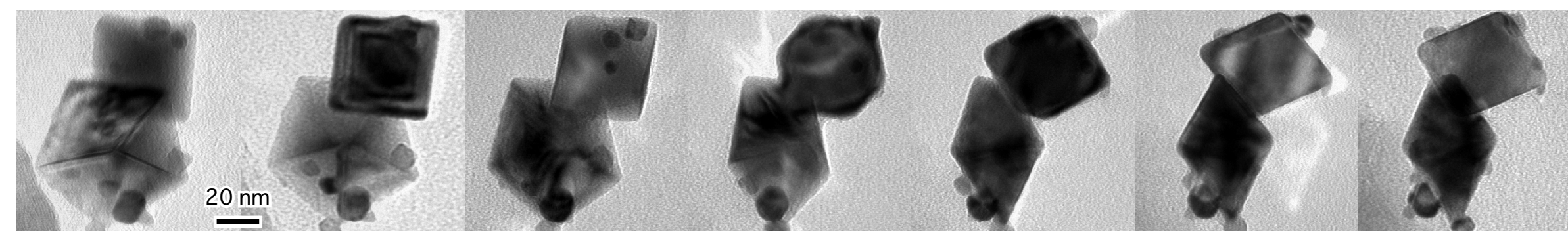
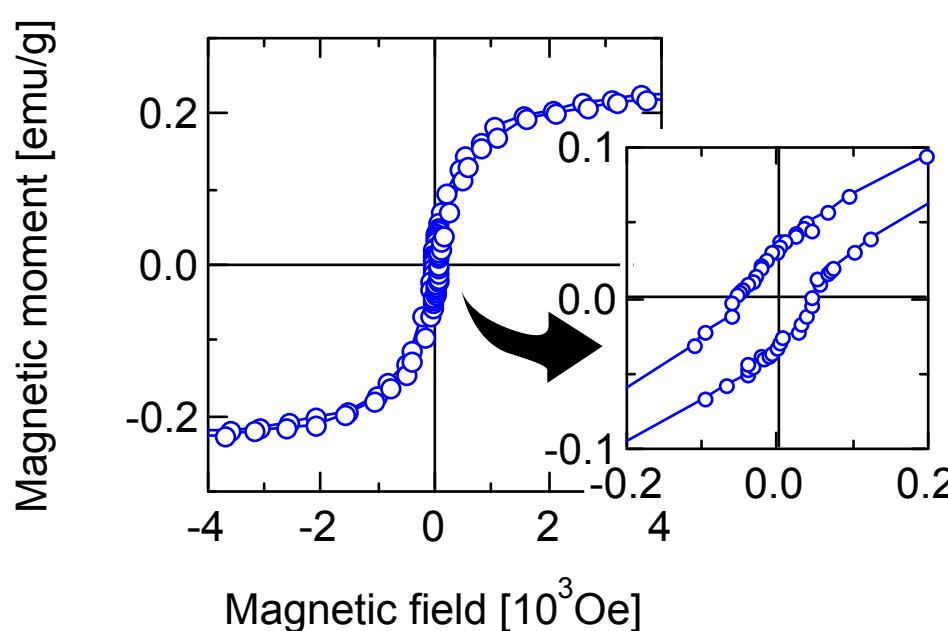
$$\begin{aligned} \text{spin up } I_+ &= F_{\text{nuc}}^2 + 2F_{\text{nuc}}F_{\text{mag}} + F_{\text{mag}}^2 \\ \text{散乱強度} \quad & \text{核散乱} \quad \text{干渉項} \quad \text{磁気散乱} \\ \text{spin down } I_- &= F_{\text{nuc}}^2 - 2F_{\text{nuc}}F_{\text{mag}} + F_{\text{mag}}^2 \end{aligned}$$

多くの場合、核散乱>磁気散乱

偏極中性子の使用により、
磁気散乱を高精度に観測できる

Research 1

★ バルクでは非磁性→ナノ粒子において強磁性を発現[1-3]



● 強磁性の起源の可能性

粒子表面の強磁性(ガス吸着によって減少)
表面効果による電子状態の変化? [1]

粒子内部の強磁性(ガス吸着の影響を受けない)
不均一ひずみによる電子状態の変化? [3]

● 飽和磁化 $M_s \sim 1\text{ emu/g}$

● 保磁力 $H_c \sim 50\text{ Oe}$

● ナノ粒子における強磁性発現メカニズムを
明らかにし、新しい磁性材料の開発へ

Purpose

SANSによるPdナノ粒子の磁気構造の解明

Experiment

★ 試料作製

● 清浄な試料→ガス中蒸発法

作製条件	
高純度Pdパウダー	(99.998 %)
超高真空	(2×10^{-9} Torr)
高純度Arガス	(99.9999 %)
ガス純化器	(H_2O , H_2 , and $\text{O}_2 \leq 1\text{ppb}$)

● 大気に曝し、表面の強磁性を
消失させたナノ粒子を用いて、
内部の強磁性のみを観察

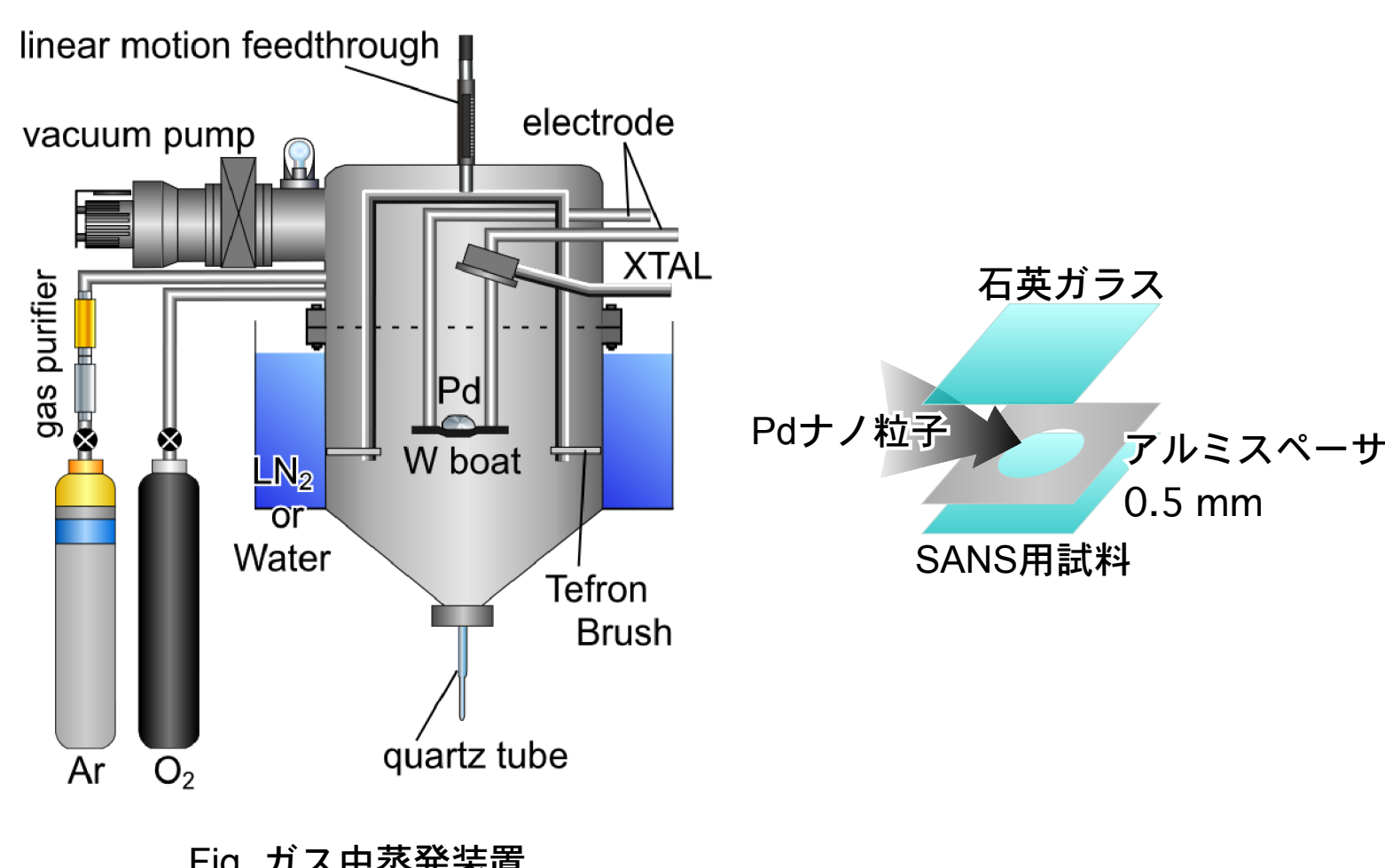


Fig. ガス中蒸発装置.

★ SANS測定

● SANS-J-II (原子力機構 JRR-3M)

● 波長0.65 nm (FWHM=13%)の入射中性子

● スーパーミラー偏極子、RFスピンフリップを使用(偏極効率=0.99)

● 試料の冷却、磁場印加 (5K, 5 T)

● 試料-検出器間距離は2.2 mと10 m($q=0.04\text{--}2\text{ nm}^{-1}$)

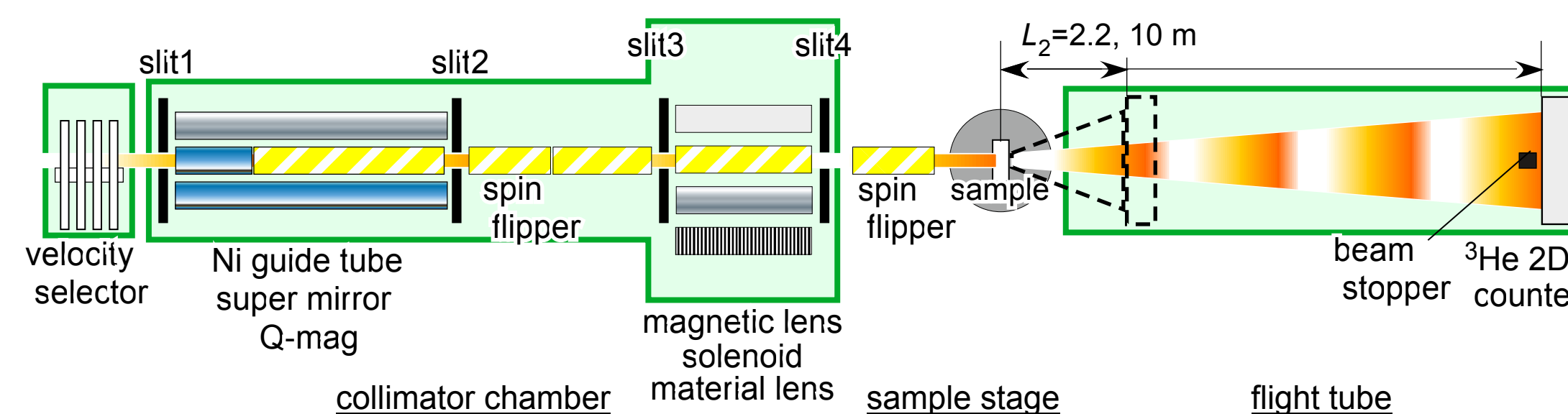
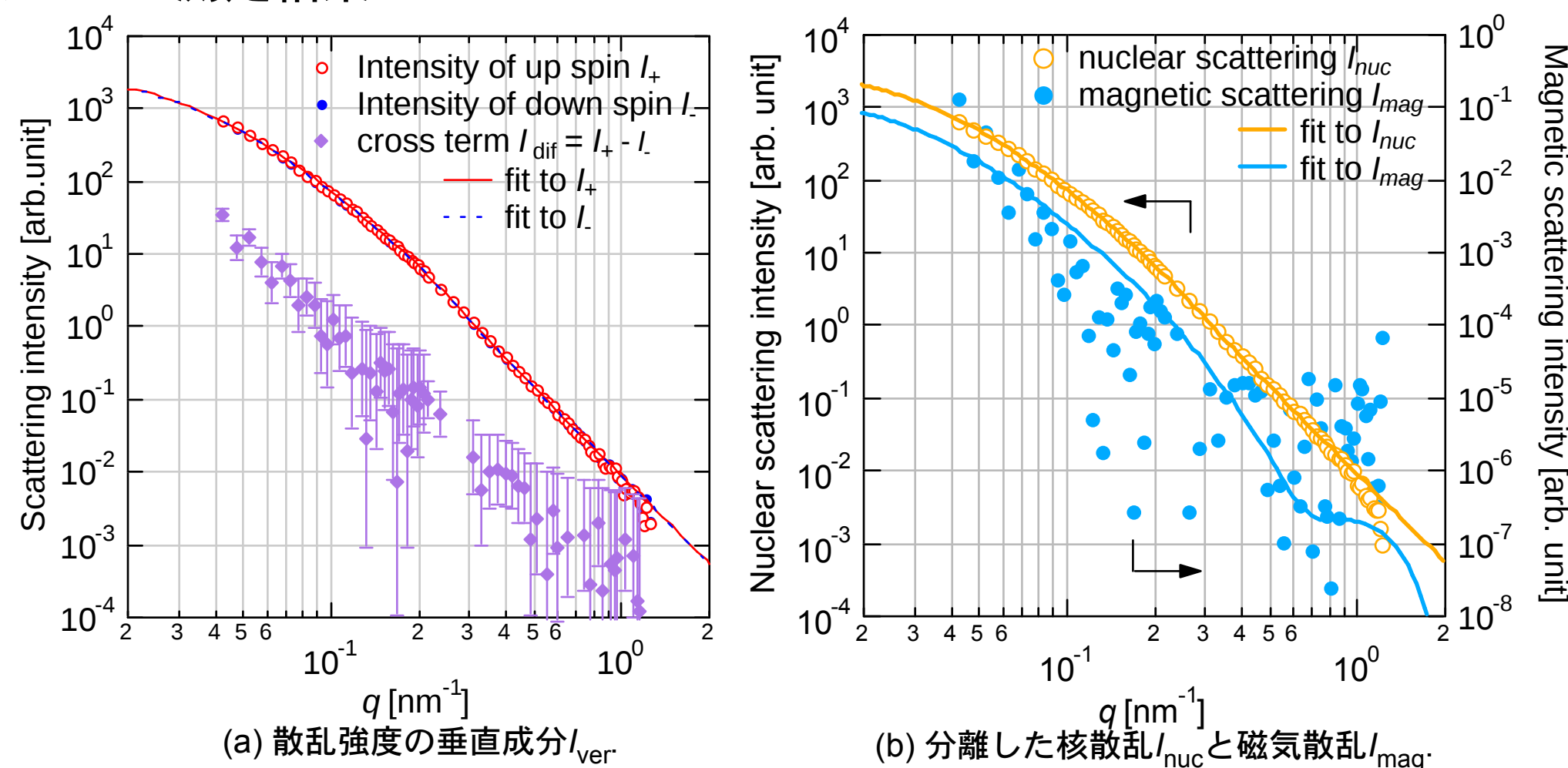


Fig. SANS-J-II.

Results & Discussion

★ SANS測定結果



(a) 散乱強度の垂直成分 I_{ver}

Fig. SANSプロファイル.

(b) 分離した核散乱 I_{nuc} と磁気散乱 I_{mag}

● 磁場と垂直方向の正、負極中性子の散乱に差→磁気散乱

● 核散乱は球状粒子の特徴

● 磁気散乱は核散乱と異なるプロファイル→粒子内の磁化が一様でない

★ モデルフィッティングによる解析

- ★ 核散乱は一樣な球状粒子
- ★ 粒子表面の強磁性(酸素により消失)と粒子内部の強磁性
→磁気散乱はコア-シェル構造
確認のため、コアの磁化>シェルの磁化とは仮定しなかった
- ★ シェル厚さは一定
- ★ 粒径分布は対数正規分布
- ★ 粒子間相関はlocal monodisperse approximationモデル[4]

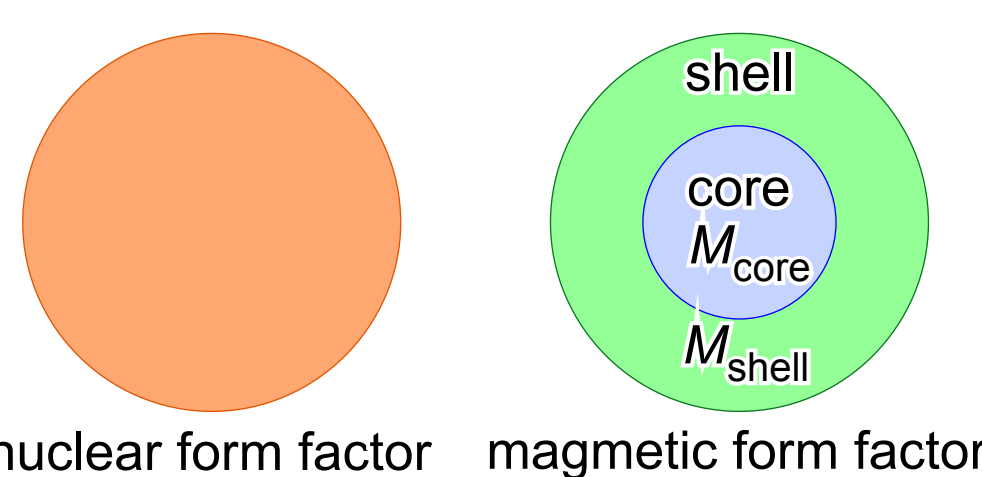


Fig. Pdナノ粒子の散乱長密度モデル.

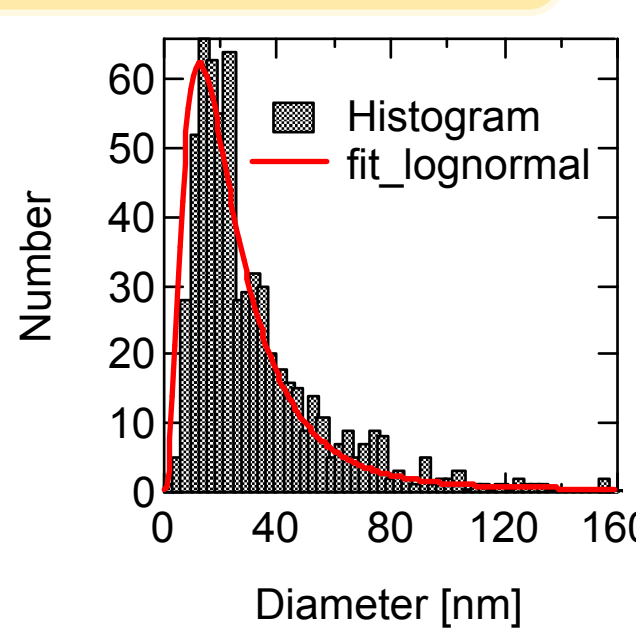


Fig. Pdナノ粒子の粒径分布.

★ 解析結果

★ 平均粒径および標準偏差 ----- 19.8 nm, 14.1 nm
TEM観察による値 ----- 16.3 nm, 5.4 nm

★ シェル(表面領域)厚さ ----- $4.8 \pm 4.1\text{ nm}$

★ 磁気モーメント: コア M_{core} ----- $0.012 \pm 0.003\text{ }\mu_B/\text{atom}$
シェル M_{shell} ----- $0.003 \pm 0.007\text{ }\mu_B/\text{atom}$

コアのみが強磁性と考えると、飽和磁化 $M'_{\text{core}} = 0.006 \pm 0.003\text{ }\mu_B/\text{atom}$
SQUID磁力計で得られた飽和磁化 $M_{\text{SQUID}} = 0.0051 \pm 0.0003\text{ }\mu_B/\text{atom}$
SQUID磁力計の値に近い

磁化の大きなコアと磁化の小さなシェル
から成るコア-シェル構造

★ コアは、ひずみを起源とする粒子内部の強磁性領域
シェルは表面の強磁性が消失した領域

Research 2

★ $\text{Co}_x(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100-x}$ ナノグラニュー膜

● Co粒子の磁気特性

(Nb_2O_5)マトリックスの電気特性

粒子-マトリックス界面における相互作用

複合機能性の発現

Purpose

小角散乱によるナノ構造解析

Results & Discussion

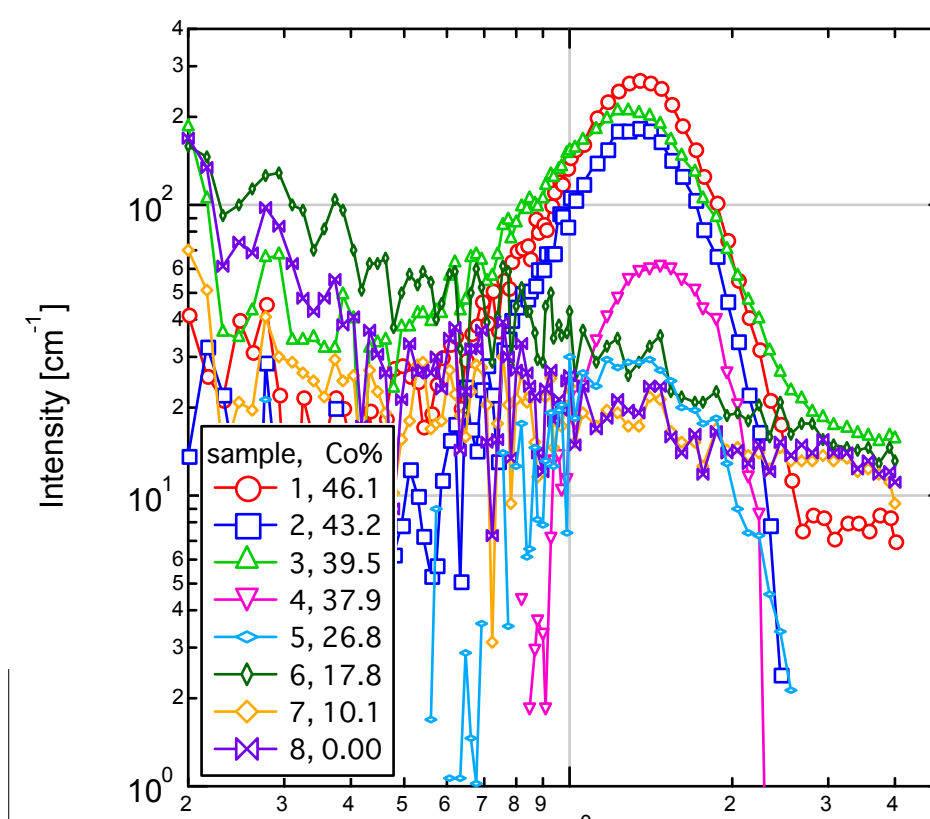


Fig. SAXSプロファイル.

★ Co濃度の高い試料においてピークが観測された

★ ピーク→粒子間相関の効果
粒子が生成、比較的密に粒子が存在

★ Co濃度の低い試料においては不明瞭な散乱のみ

★ ピークの見えた試料のみ解析

★ モデルフィッティングによる解析

- ★ 一樣な球状粒子
- ★ 粒径分布は対数正規分布
- ★ 粒子間相関はlocal monodisperse approximation[4]
- ★ フラットなバックグラウンド
→マトリックスによる散乱

★ 絶対強度化されているため、散乱長密度 $\Delta\rho$ と
粒子数密度 d_N の積を見積もることが可能

$$I_{\text{sample}}(q) = \Delta\rho^2 d_N \int_0^\infty [V(r)F(q,r)]^2 N(r)S(q,r)dr$$

★ Co粒子と(Nb_2O_5)マトリックスの $\Delta\rho$ を仮定して d_N を算出

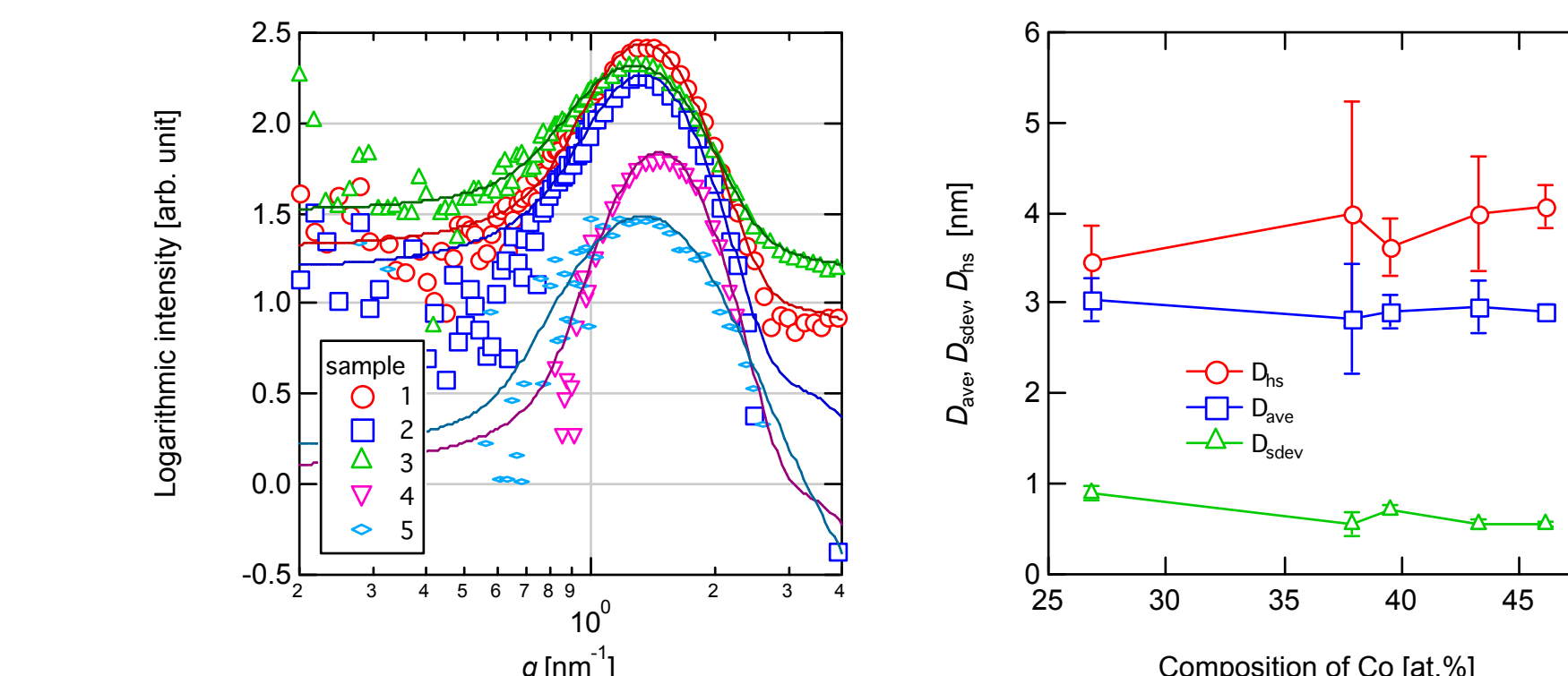


Fig. フィッティング曲線.

Fig. 粒径のCo濃度依存性.

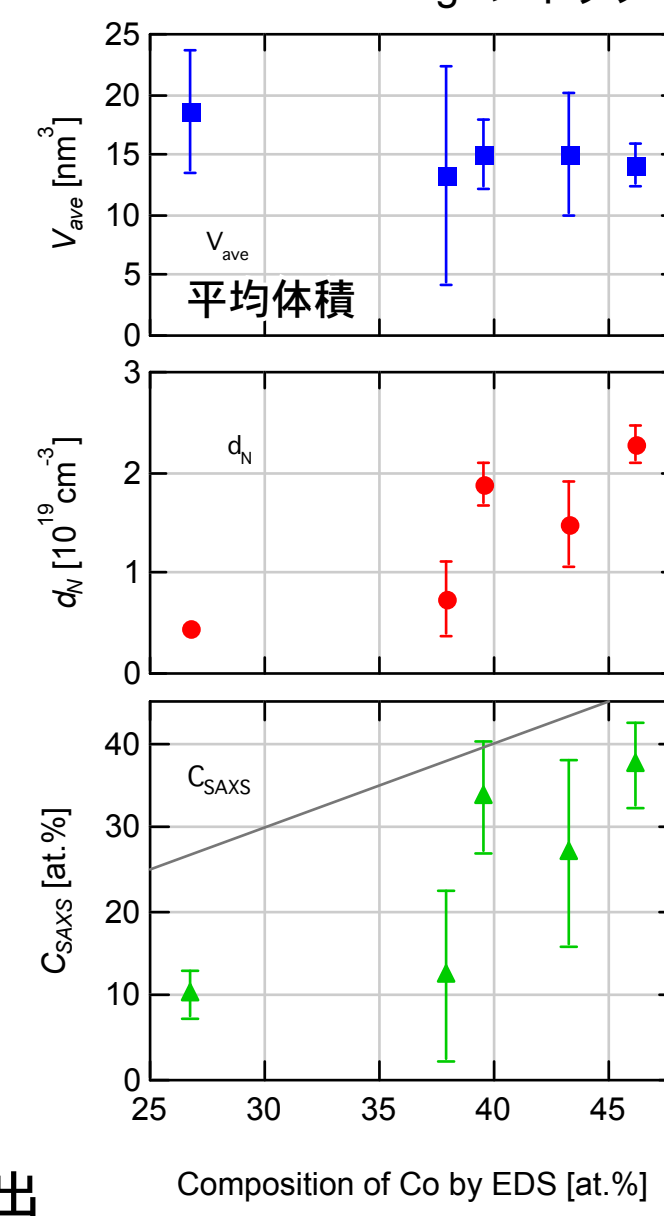


Fig. $V_{\text{ave}}d_N$, C_{SAXS} のCo濃度依存性.

● サイズは組成に依存せず、ほぼ一定

● Co濃度の増大に伴って d_N が増加

平均体積 V_{ave} と d_N からCo濃度 C_{SAXS} を計算

● C_{SAXS} はEDSの値よりも小さく見積もられた

● $\Delta\rho$ が小さい可能性→ マトリックス中のCo
Co粒子の酸化

● より詳細な解析のためには、中性子とX線の
比較や、磁気散乱の測定等により、 $\Delta\rho$ の情報
を得る必要がある

Experiment

★ 試料作製&評価

Table 各試料の厚さと組成.

sample	Co (at.%)	$t_{\text{amorphous}}$ (μm)
1	46.1	1.31
2	43.2	1.24
3	39.5	1.33
4	37.9	1.16
5	26.8	1.15
6	17.8	0.90
7	10.1	1.41
8	0.0	0.89
#7059	0.0	0

★ SAXS測定

● Mo-K α →比較的高い透過率、Fe, Coも測定可能

● 多層膜ミラーを用いて集光

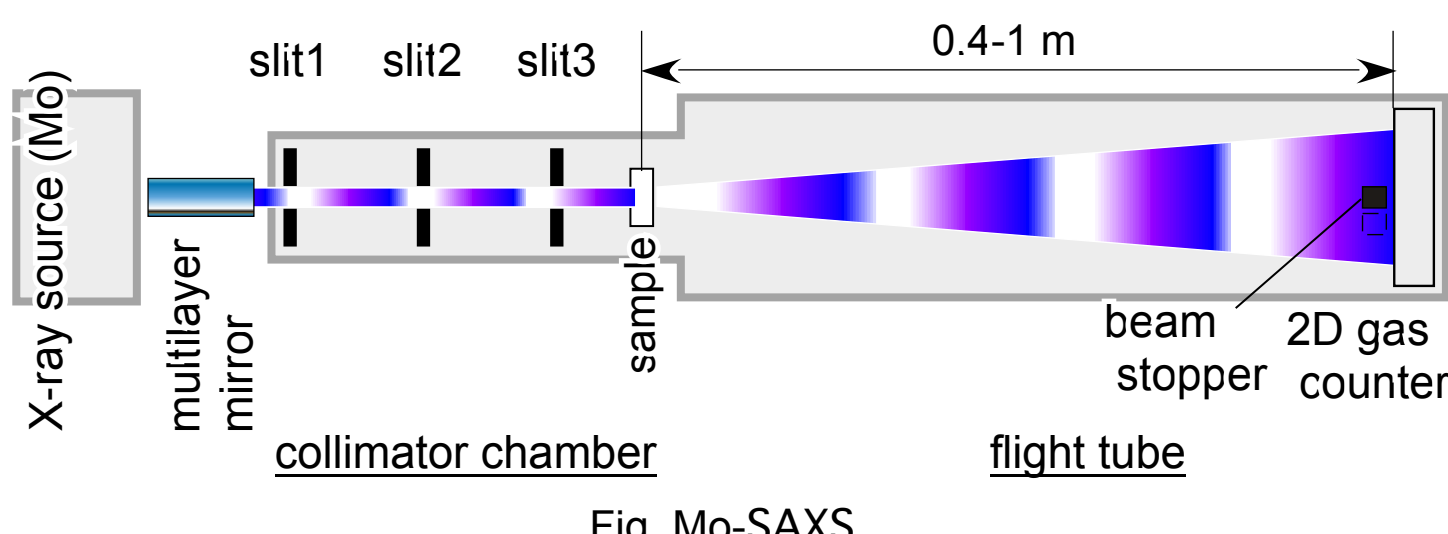


Fig. Mo-SAXS.

Summary

偏極中性子を用いたSANS実験は、磁気構造を調べるための強力な実験手法である。SANS実験により、Pdナノ粒子内部の磁気構造はコア-シェルモデルで説明され、磁化の大きなコアと、磁化の小さなシェルから成ることが分かった。 $\text{Co}_x(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100-x}$ ナノグラニューのSAXS実験より、Co濃度の増大に伴ってCo粒子数が増加することが示唆された。より詳細な解析には、SANS測定が必要である。

Reference

- [1]T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003).
- [2]T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, e1181 (2004).
- [3]Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, Phys. Rev. B **78**, 224417 (2008).
- [4]J. S. Pedersen, J. Appl. Cryst. **27**, 595 (1994).