

相互作用するコバルトナノ粒子系の非線形磁化率

佐光三四郎*・大島 和成**

Non-linear magnetic susceptibility of interacting nanosized Co particle system

Sanshiro SAKO and Kazunari OHSHIMA

要 旨

二次元面内に密に分散し互いに強い相互作用をしあう Co 強磁性粒子系は、低温領域でスピングラス様の磁氣的性質を示すが、今回はスピングラスの重要な特徴の一つとされる非線形帯磁率のガラス転移点近傍での異常発散について、この系でも調べた。その結果、超常磁性温度域から温度の減少にともなって、転移温度近傍に向かう非線形帯磁率の著しい増大がみられることが確認できた。

1. 序

相互作用するスピン系においてそれらがランダムに配置し、低温で相互作用がフラストレートしたまま熱力学的に第二種相転移するスピングラスが、ランダムに分布する強磁性超微粒子系で観測されることが、最近いくつかの三次元系で実験的に¹⁻¹²⁾もコンピューターシミュレーション¹³⁻¹⁴⁾でも報告されている。

常磁性温度域から温度が減少するときスピングラスに凍りつくガラス転移が生じるためには、二つの点が重要な特徴として、理論的にも指摘されている。一つはスピン緩和時間が転移点に向かって発散的に増大し、転移点以下では、緩和時間が短い時間から長い時間まで広く分布し、結果として、ガラス温度域では aging 現象が生じる。

もう一つは、非線形磁化率の発散である^{15, 16)}。三次元の粒子系では実験的にもいくつかの報告がすでになされている^{2, 7)}。前者に関しては前巻¹⁷⁾で磁気緩和率 S の $\ln t$ 変化における待ち時間依存性が、今回使用したと同じ二次元面内に密に分散した Co 粒子系において観測されたことを報告し

た。その粒子系で後者の非線形磁化率の発散に関しても観測されたので、今回はこの点について報告し、前者とあわせて二つの重要なガラス転移の特徴が、Co 二次元系でも、強い磁気双極子相互作用を通じて引き起こされることを示したい。

2. 実 験

試料は真空蒸着初期の島状構造を利用した。4 cm² のマイラーフィルム上に下地として LiF を 20 nm 厚蒸着した上に Co を蒸着し、さらに 20 nm 厚の LiF を上から蒸着し Co 層を LiF でサンドイッチ状にした。信号強度を上げるため Co 層と LiF 層を積み上げ Co の 2 層構造とした¹⁸⁾。

Co の蒸着量をコントロールすることにより、平均粒径と粒子間双極子相互作用量の異なる粒子系を作製できる。今回は膜厚 2.5 nm と 3.0 nm の 2 種の試料で実験した。前者は平均粒径 3.2 nm (以下 3.2 nm 試料) で粒子間双極子相互作用は温度換算で 54K、後者は 4.1 nm (以下 4.1 nm 試料) と 152K であった。これらは電子顕微鏡像による平均粒径と平均粒子間隔より見積もった¹⁹⁾。

図 1 に平均粒径 3.2 nm 粒子系の場合の電子顕微鏡写真を、図 2 にその粒径分布を示す。1 層の Co 層を挟んだ LiF 越しに観察したものである。

真空中で蒸着された試料は空气中で約 4 mm 角

* 三重大学教育学部物理教育

** 松本歯科大学物理教室

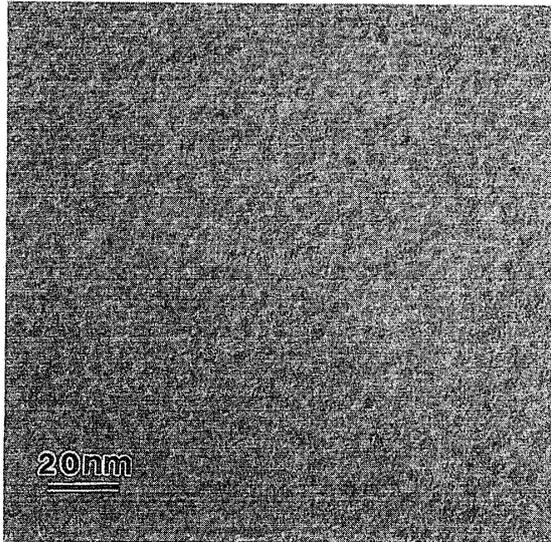


図1 平均粒径 3.2 nm 試料の電子顕微鏡写真。
Co 粒子は媒質として使用した LiF 層でサンドイッチされた状態で観察した

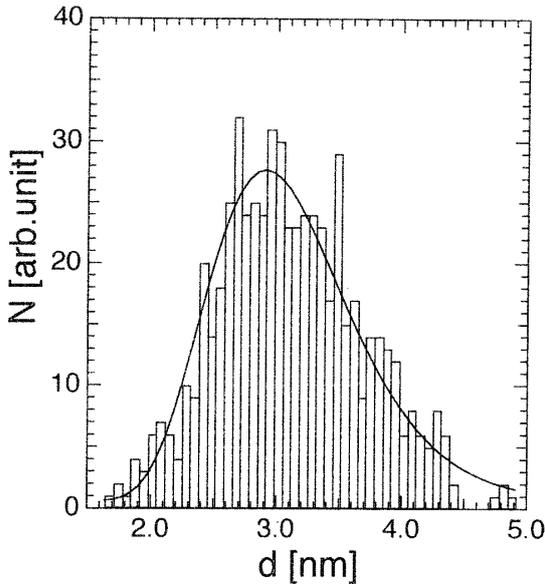


図2 図1の Co 粒子のサイズ分布。実線は fitting させた対数正規分布。

にカットし、重ねたものをカプセルに詰め SQUID 用試料とした。処理中に LiF を通して Co 粒子表面は酸化され安定な酸化膜をもつ core-shell 構造をとり、酸化膜厚は上記の粒径では 0.25 nm および 0.3 nm 程度になることが、電子線回折実験から推測される¹⁷⁾。

なお結晶構造は hcp が主で fcc の粒子がまざる。Co core の平均粒径は、膜厚 2.5 nm と 3.0 nm でそれぞれ 2.7 nm と 3.5 nm と見積もられる。

磁化測定は SQUID 装置 (QUANTUM DESIGN

社の EPMA7) を使って 4K から 400K までの温度域で測定した。両試料とも、400K の超常磁性温度域から磁場 0 のまま 7K まで冷却し (Zero Field Cooling (ZFC))、そこで 20 Oe の磁場をかけその磁場をかけたまま、7K のステップで 399K まで測定した。また 400K で 20 Oe をかけたまま 7K まで冷却し (Field Cooling (FC)) そのまま 7K のステップで温度を 399K まで上昇させながら磁化を測定した。

つぎに、各温度での初期磁化率の測定は 0 から 200 Oe の低磁場で行ったが、超常磁性温度域の 400K から測定温度まで zero field cooling した後、初期磁化率の測定を行った。測定は 20K から 400K までの温度範囲で行った。

3. 実験結果

よく知られているように常磁性物質の単位体積当たりの磁化はランジュバン関数 $L(x)$ を使って $M = N\mu L(x)$ 、 $L(x) = x/3 - x^3/45 + \dots$ とかける。 N は単位体積当たりの磁気原子の数で、 μ はその原子一個の磁気モーメント。 $x = \mu H/kT$ で k はボルツマン定数。 $x \ll 1$ のとき、 $M \approx N\mu^2 H/3 \propto 1/H$ (キュリー則)。

一方、スピン間の相互作用の強いスピングラス理論では常磁性温度域で磁化 M は $M = K_1 H + K_3 H^3 + K_5 H^5 + \dots$ のように H に関して奇数のべき乗展開され、温度を減少させると、非線形磁化率 K_3 は増大し、ガラス転移点近傍で発散することが

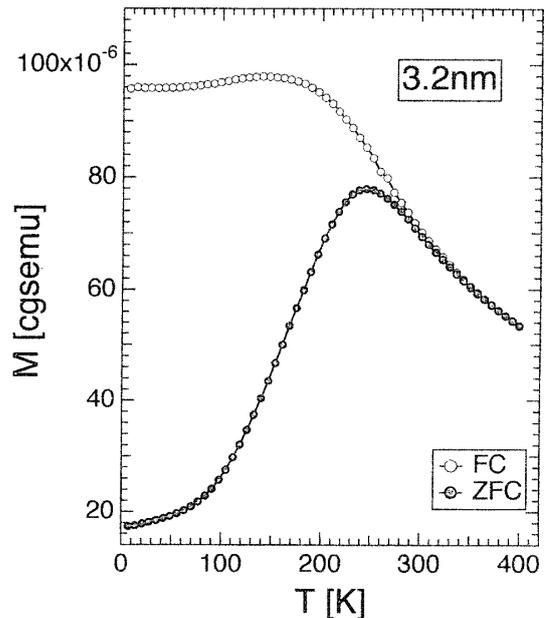


図3 3.2 nm 試料の FC と ZFC 磁化。

示されている^{15,16)}。

3.2 nm 試料の ZFC と FC 磁化は図 3 のようになり、250K でブロッキング現象のため極大を示し、そのブロッキング温度以上ではキュリー則に従う温度変化を示している。また 4.1 nm 試料の ZFC と FC 磁化は図 4 のようになり、ピーク温度は粒子間磁気双極子相互作用の違いを反映して、3.2 nm 試料のものより高温側 (340K) にシフトしている。二つの粒子間磁気双極子相互作用の大きさは前述したように 3.2 nm 試料の場合は温度換算で 54K に、4.1 nm 試料の場合は 152K と概算できるから、隣接粒子の影響が複数重なる時、オーダーとしてピーク温度の大きさは理解できる。

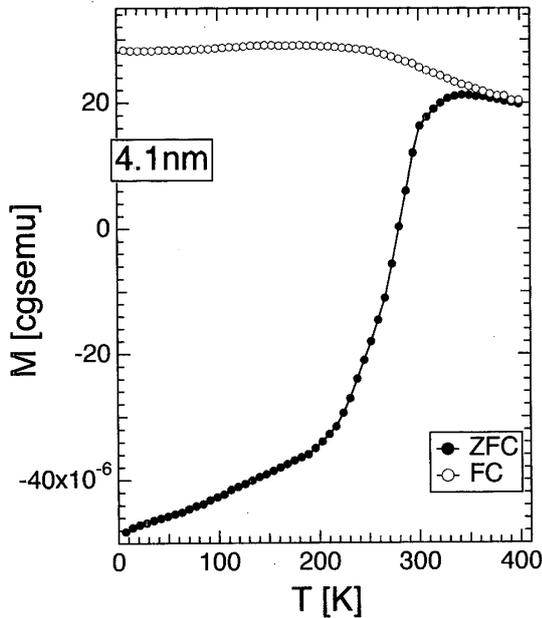


図 4 4.1 nm 試料の FC と ZFC 磁化。

初期磁化の温度変化は 3.2 nm 試料の場合は図 5 のように、4.1 nm 試料の場合は図 6 のようになった。この M-H 曲線を上述の奇数のベキ乗展開式に fitting することにより、各温度での K_1 、 K_3 を求め K_1 と K_3 の温度変化を求めることができる。3.2 nm 試料の場合線形磁化率 K_1 の温度変化は図 7 のように、4.1 nm 試料の場合は図 8 のようになった。また K_3 は 3.2 nm 試料の場合は図 9 のように、4.1 nm 試料の場合は図 10 のようになった。

いずれの場合も超常磁性温度域からの温度の減少とともに増大がみられ、増大していくききは粒子間磁気相互作用を反映して相互作用が強いほど

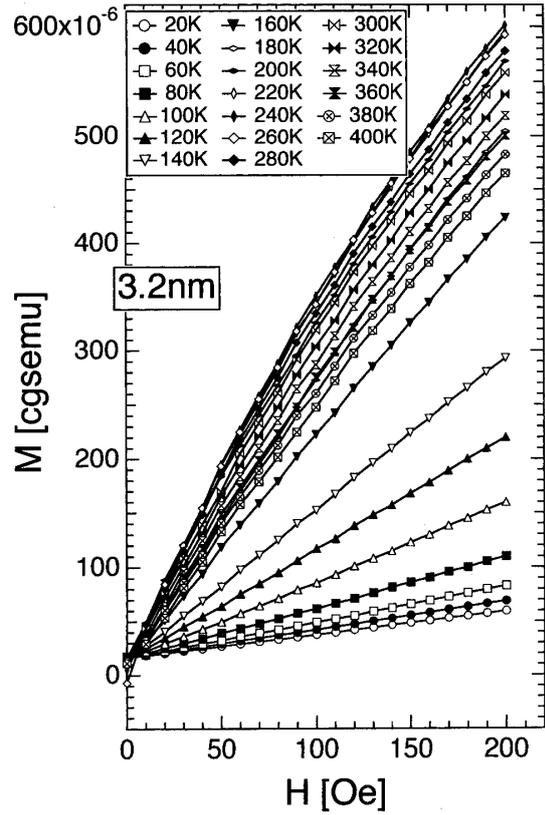


図 5 3.2 nm 試料の初期磁化 (磁化の磁場変化) の温度依存性。

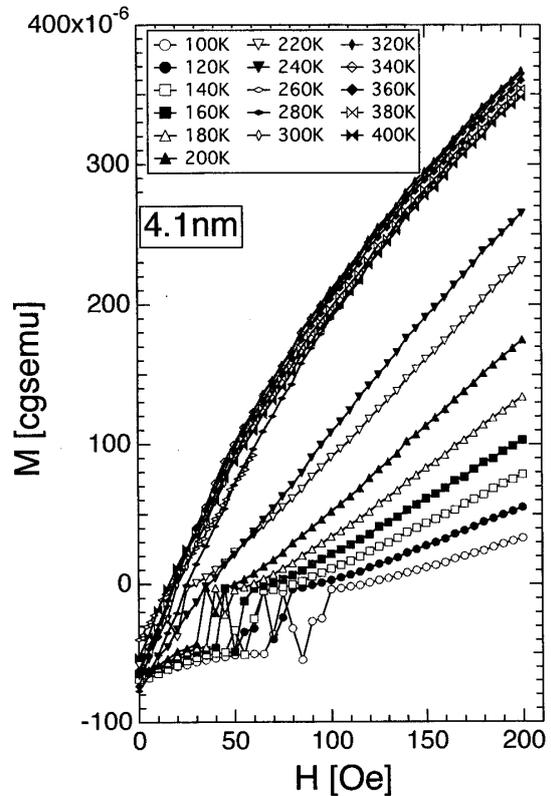


図 6 4.1 nm 試料の初期磁化 (磁化の磁場変化) の温度依存性。

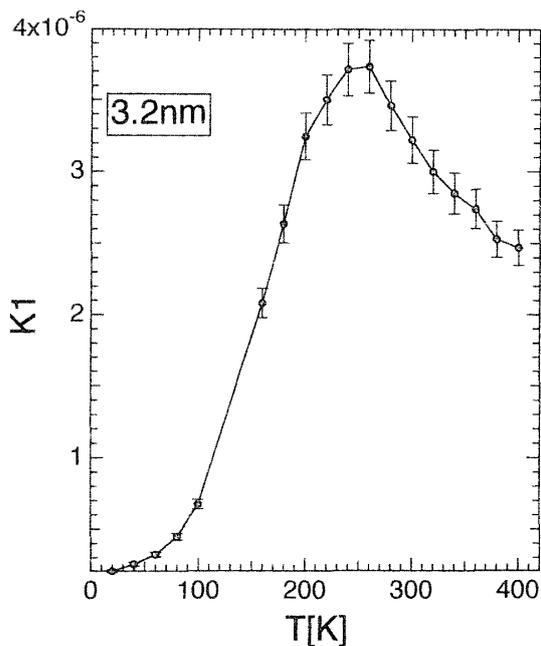


図7 3.2 nm 試料の K_1 の温度依存性。

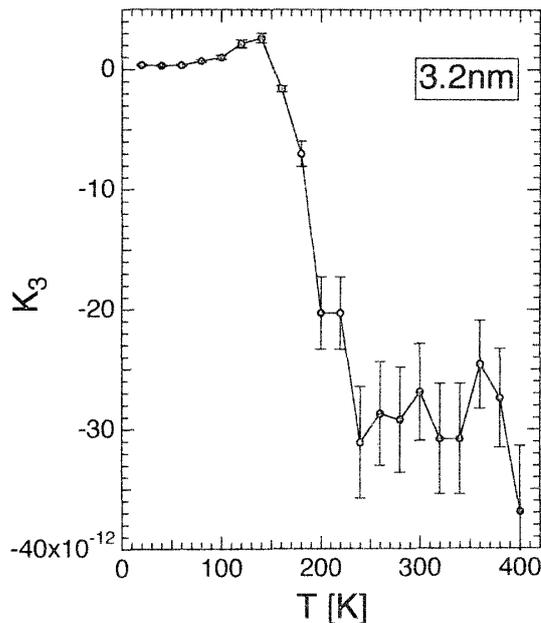


図9 3.2 nm 試料の K_3 の温度依存性。

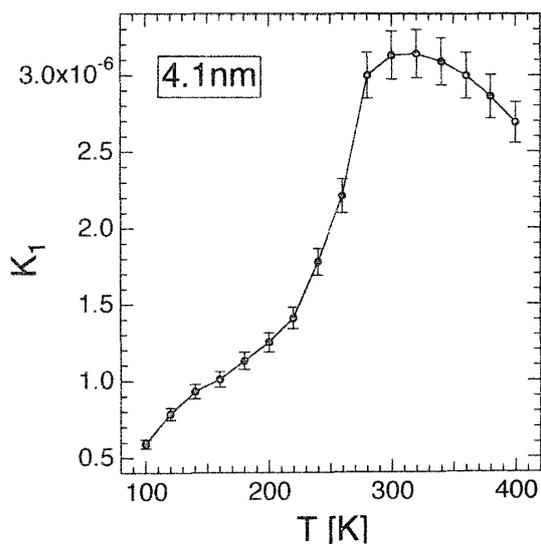


図8 4.1 nm 試料の K_1 の温度依存性。

ZFC のピーク同様高温側に位置していることがわかる。

4. 考 察

SQUID による磁化測定において、一点の測定に要する時間（測定のタイムウインドウ）は我々の場合約120秒であり、それより速い磁化の変化にはレスポンスできず、ブロッキング温度の出現（ZFC 磁化の最大値）の原因となっている。3.2 nm 試料については図3のピーク（ブロッキング温度）と線形磁化率 K_1 のピーク温度（図7）は

測定プロセスはことなるが SQUID による測定条件はあまり変わらないので当然一致するし、4.1 nm 試料についての図4と図8も予想どおり一致している。

つぎに測定された非線形の部分がランジュバン関数の非線形項である可能性について調べた。図11は 3.2 nm 試料の $K_3 \times T^3$ を T に対してプロットしたものである。もし K_3 がランジュバン関数の非線形項であるなら、温度に対して $K_3 \times T^3$ は一定になるはずである。しかし、結果は、温度の減少とともに増大し、図9の K_3 増大と同じ傾向を示していることがわかる。4.1 nm 試料についても同様で図12の $K_3 \times T^3$ の T 依存性も図10も同じ傾向を示している。

二つの試料の粒子間相互作用の違いを反映して、増大が向かう点（発散点）が大きく異なっている。測定精度の問題もあり発散点を正確にきめることはできない。前巻¹⁷⁾の分析からも予想されるガラス転移温度（3.2 nm 試料の場合は $\sim 70\text{K}$ 、4.1 nm の場合は $\sim 160\text{K}$ ）に向かっているように思われる。両試料ともガラス転移の特徴として指摘されている非線形磁化の転移点近傍での発散が観測されているように見える。

4.1 nm 試料の図6の初期磁化には磁化ジャンプがみられ、温度の減少とともにジャンプは大きくなり位置は高磁場側にシフトしている。磁化ジャンプは巨視的磁化反転を意味しており、温度の減

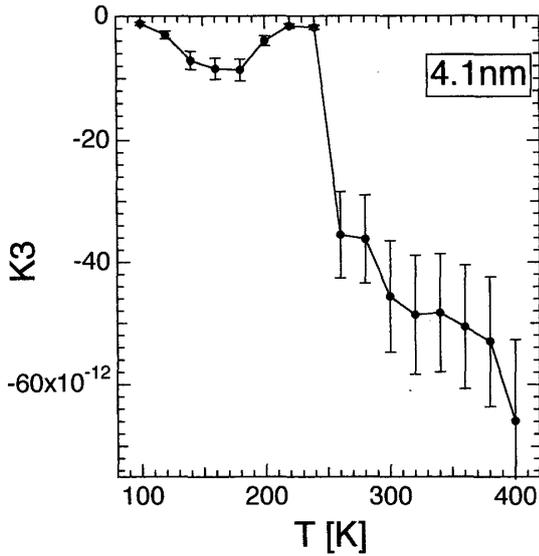


図10 4.1 nm 試料の K_3 の温度依存性。

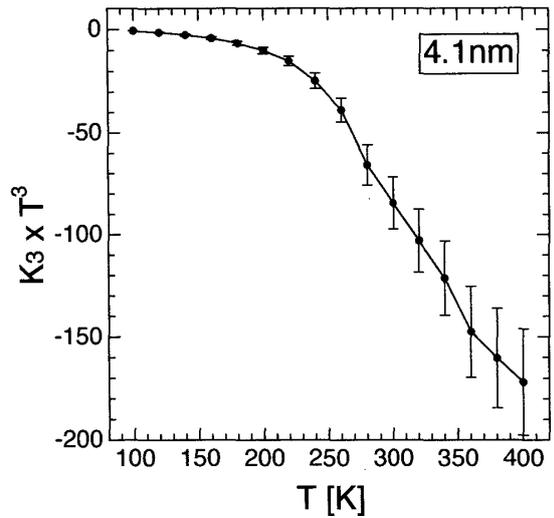


図12 4.1 nm 試料の $K_3 \times T^3$ の温度依存性。

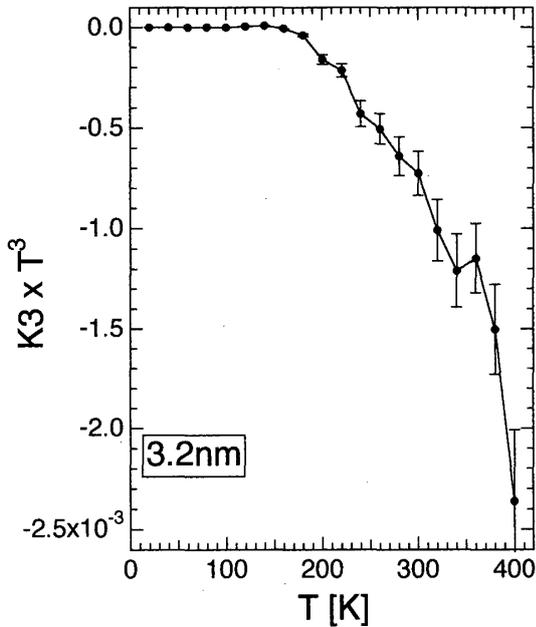


図11 3.2 nm 試料の $K_3 \times T^3$ の温度依存性。

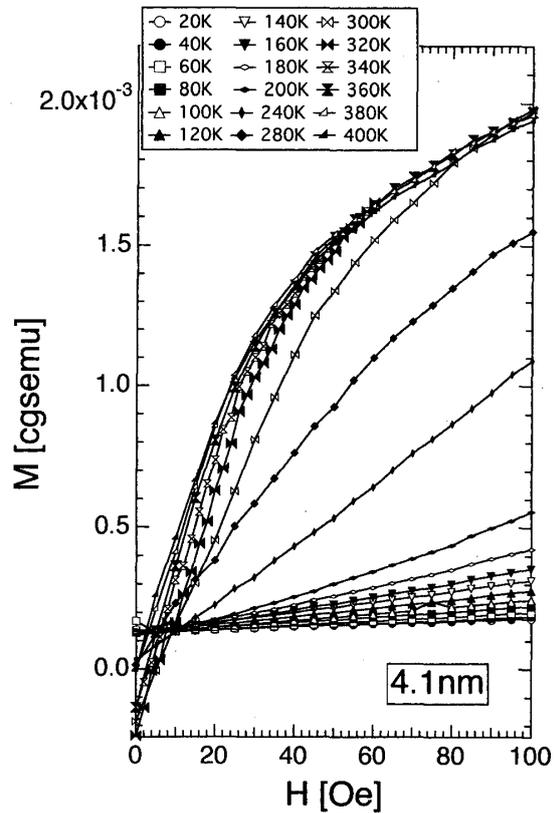


図13 平均粒径 4.1 nm の別試料の初期磁化（磁化の磁場変化）の温度依存性。

少とともに粒子間相互作用の影響は強まり、巨視的反転の領域が増大するために磁化ジャンプは大きくなり、反転のためにはより大きな磁気的エネルギーが必要となるため、位置も高磁場側にシフトすると思われる。これも前巻で報告した場合と同様¹⁷⁾ 希薄合金 CuMn や AgMn²⁰⁾ におけるスピングラス領域での巨視的な磁化反転と類似しており、ガラス相における準安定状態間遷移による可能性も考えられる。

同じ 3.0 nm 厚の Co 蒸着により作製した別試料の初期磁化の温度変化を図13に示す。同じ条

件で作製した試料にも平均粒径や粒子間隔に誤差があり、粒子間相互作用に違いが生じる。この試料の場合は ZFC 磁化のピークは 380K にあられ、400K までの温度上昇でも充分超常磁性になれないため特に低温で残留磁化が残っている。しかし、図6の試料より粒子間相互作用は強いが図6と図

13を較べると基本的によく似た磁場依存性を示している。しかし、後者の場合はこの磁場範囲では磁化ジャンプはあらわれていない。

我々の低温での磁化曲線測定では、一般に相互作用が強いほど磁化ジャンプはでやすく、である場合は必ずしも同じ磁場位置にでるとは限らず、複数出現する場合もある。図14の場合は相互作用が弱い平均粒径 2.7 nm 試料であるが、100K まで磁化ジャンプがでているケースである。このような磁化ジャンプの不規則性そのものがランダムとフラストレーションで特徴づけられるスピングラス相の特徴といえるかもしれない。

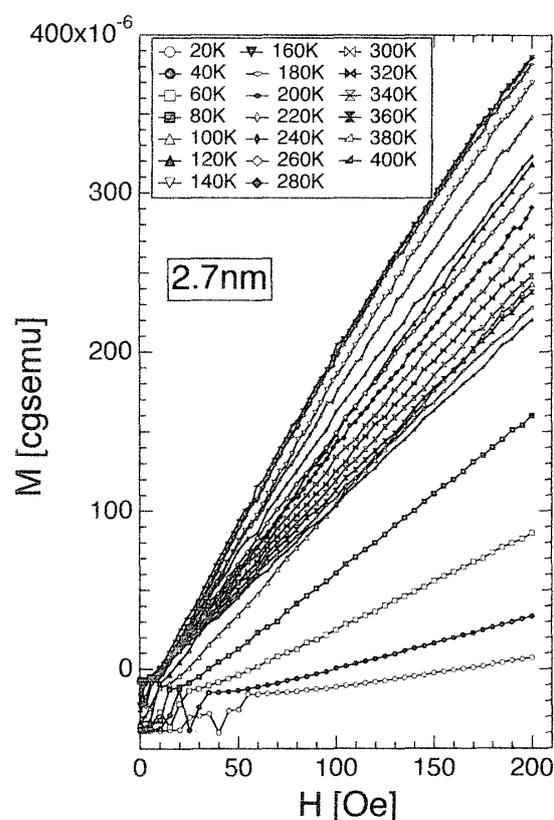


図14 平均粒径 2.7 nm の初期磁化（磁化の磁場変化）の温度依存性。

5. ま と め

強い粒子間相互作用をする Co 強磁性ナノ粒子系においても磁性希薄合金等にもみられるスピングラス相の出現の有無を SQUID 測定により調べたが、スピングラス転移の大きな特徴の一つとされる非線形磁化の転移点近傍での発散様の増大が観測された。またより相互作用の強い系において、スピングラス相の性質を示すと思われる磁化ジャンプが初期磁化にもみられるケースがあることも示した。

謝 辞

実験にあたって、SQUID 装置、液体ヘリウムおよび低温関連機器の利用に関して便宜をはかっていただいた分子科学研究所に謝意を表します。また、電子顕微鏡使用にあたっては、H9000を利用していただいた三重大学電子顕微鏡センターにも感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Mamiya, and I. Nakatani: *J. Apply. Phys.* **81**, 4733 (1997).
- 2) H. Mamiya I. Nakatan, and T. Furubayashi: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 177 (1998).
- 3) C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bodker, and S. Morup: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
- 4) J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, and J. P. Jolivet: *J. Magn. Magn. Mat.* **187**, L139 (1998).
- 5) D. Fiorani, A. M. Testa, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, and M. Nogues: *J. Magn. Magn. Mat.* **226**, 1942 (2001).
- 6) T. Jonsson, J. Mattson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
- 7) T. Jonsson, P. Svedlindh, and M. F. Hausen: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3976 (1998).
- 8) T. Jonsson, P. Nordblad, and P. Svedlindh: *Phys. Rev.* **B57**, 497 (1997).
- 9) P. E. Jonsson, S. Felton, P. Svedlindh, and P. Nordblad: *Phys. Rev.* **B64**, 212402 (2001).
- 10) W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosenweig: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2721 (1991).
- 11) M. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4332 (1999).
- 12) J. L. Dormann, L. Spinn, E. Tron, J. P. Jolivet, F. Lucali, F. D'Orazio, and D. Fiorani: *J. Magn. Magn. Mat.* **183**, L255 (1998).
- 13) J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. bunde: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 167 (2000).
- 14) J.-O. Anderson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, and P. Nordblad: *Phys. Rev.* **B56**, 13983 (1997).
- 15) M. Suzuki: *Prog. Theor. Phys.* **58**, 1151 (1977).
- 16) J. Chalupa: *Solid State Commun.* **22**, 315

- (1977).
- 17) 佐光三四郎、大島和成：三重大学教育学部研究紀要、53巻、41 (2001).
- 18) S. Sako, and K. Ohshima: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 6523 (2000).
- 19) S. Sako, K. Ohshima and M. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2134 (2001).
- 20) J. J. Prejean, J. Joliclere, and P. Monod: J. Physique **41**, 427 (1980).