

# 表面が酸化された Co ナノ粒子系の表面スピングラス

佐光三四郎\*・大島 和成\*\*

## Spin-glass State in Oxide Passivated Cobalt Nanosized Particles

Sanshiro SAKO and Kazunari OHSHIMA

### 要 旨

二次元面内に密に分散し、粒子表面が安定な酸化膜 (CoO) で覆われた Co ナノ粒子系において、動的な磁気緩和機構が明確に異なる二つの部分が磁氣的性質のひとつとして観測された。それらは、Co 芯の部分と CoO 殻の異なる部分の磁氣的性質と考えることができる。そのとき、後者の部分が示すスピングラスの性質は界面や表面でのスピンキャンテイングによるランダムスピンに起因するものと考えられる。

### 1. 序

磁性合金や化合物磁性の原子レベルのスピングラスも最近は多く報告されてきており<sup>1-11)</sup> aging (老化) や rejuvenation (若返り) 現象も高い精度での実験報告もでてきている<sup>12, 13)</sup>。スピンはランダムに分布した磁気モーメントの相互作用のフラストレーションによって特徴づけられ、ガラス転移点以下でランダムのまま磁気粒子間の相関が長く伸び、全体としてカオスの凝縮相をとる状態となる。

理論的には二次元系ではスピングラス相はあらわれないということになっているが<sup>14)</sup>、我々の二次元面内に高い密度で分散した Co 強磁性ナノ粒子系試料ではスピングラスや転移の特徴とされる aging 効果も観測され、現実の二次元粒子系が理論での理想的な二次元系とは異なるためだと思われる。

結晶性のナノ粒子において表面原子は結合する隣接原子数が減少するため表面構造がみだれたり、酸化膜とコア (芯) との界面のスピンが乱れるキャンテイング効果<sup>15)</sup> 等も中性子散乱で明らかになっている。我々の Co ナノ粒子試料も表面は

安定な CoO 酸化膜を形成しており、Co 芯と CoO 殻をもつコア-シェル (殻) 構造をとっており<sup>16, 17)</sup>、CoO はバルク状態では 298K のネール点をもつ反強磁性体で Co 強磁性との界面で異方性交換相互作用をするが<sup>18, 19)</sup>、その界面ではスピンのキャンテイングが起こっている可能性がある。このような表面や界面でのスピンの乱れの影響は、ナノ粒子のように表面や界面にしめる原子の粒子全体の原子数に対する割合が高い場合は、ナノ粒子系の磁性全体にその影響が現れる場合も考えられる。

BaFeCoTiO<sub>4</sub> ナノ粒子系<sup>20)</sup> や  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>21)</sup> の場合、その表面でのキャンテイングスピンによるスピングラスが報告されており、我々の Co ナノ粒子系もそのようなスピングラスである可能性もあり、今回はそれを調べるために一連の実験を行った。

### 2. 実験および結果

実験に使用したナノ粒子系試料は真空蒸着初期の島状構造で 20 nm 厚の LiF との交互蒸着によりマイラーフィルム上に Co 層を LiF 層でサンドイッチした状態である。今回使用した試料は膜圧計で測った名目上の厚さ 2.0, 2.5, 3.0 nm で、電子顕微鏡写真による平均粒径は、それぞれ 2.7, 3.2, 4.1 nm であった。以後順番に試料 I、試料 II、試

\* 三重大大学教育学部物理教室

\*\* 松本歯科大学

表 I 電子顕微鏡写真から測定した平均粒子サイズ  $d$  と隣接粒子間距離  $r$ 。  $E_d/k_B$  はそれらの値を使って見積もった双極子-双極子磁気相互作用エネルギー。  $\mu$  は粒子あたりの磁気モーメント。ただし、  $\mu$  は求めるにあたって *hcp* 構造のバルク *Co* の原子あたりの磁気モーメント  $1.70 \mu_B$  を使った。

試料	平均粒子サイズ $d$ (nm)	芯平均サイズ $d_0$ (nm)	$r$ (nm)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$Ed/k_B$ (K)
I	2.7	2.1	4.2	1576	22
II	3.2	2.7	4.3	2623	54
III	4.1	3.5	5.0	5517	152

料Ⅲとする。平均粒子間隔とそれから見積もられる 2 粒子間の双極子磁気相互作用の大きさは表 I に示すようになった<sup>17)</sup>。

磁気測定は SQUID 装置 (QUANTUM DESIGN 社の EPMA7) を使って行った。試料は超常磁性温度域から (試料 I は 300K、試料 II、Ⅲは 400K) ゼロ磁場下で測定温度まで冷却 (10K/分) し、測定温度に達するとその温度でそのまま 100 秒または 10000 秒待機しその後 100 Oe の磁場をかけその磁化の時間変化を測定した。その間の磁化の時間変化は図 1 のイラストのようになる。  $M_0$  は待機時間の後磁場をかける直前の磁化で  $t_s$  は磁場をかけた直後の始めての磁化測定をした時間である。  $t_s$  は測定条件の違いで三つの試料の測定で若干異なった (約 50 秒)。  $t_s$  時の磁化の測定値を  $M_s$  とし、最後に磁化を測定した時間を  $t_1$ 、その時の磁化を  $M_1$  とする。その測定をさまざまな測定温度で行った。試料Ⅲの場合の結果を示すと図 2 のようになる。

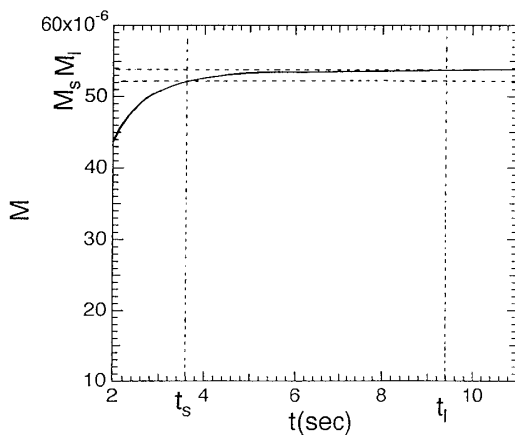


図 1 ZFC 後磁化測定の模式図。  $M_0$  は外部磁場をかける直前の磁化で  $t_0$  はその時の時間とする。  $M_s$  は外部磁場をかけた直後最初に測定した磁化で  $t_s$  は測定した時間、  $M_1$  は最後に測定した時間で、  $t_1$  は測定した時間。

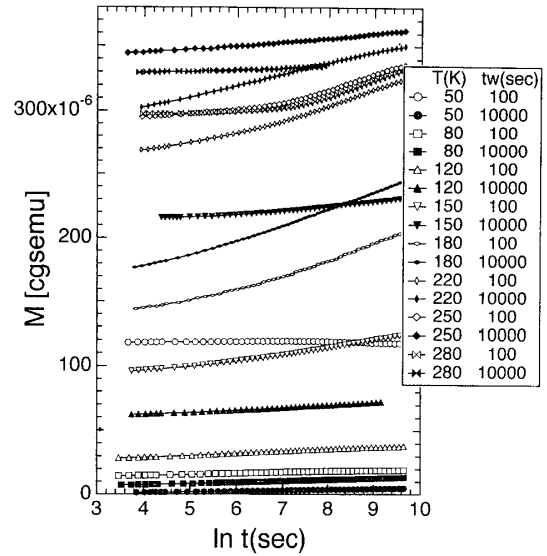


図 2 磁化の時間変化の例を試料Ⅲの測定例で示す。

今、試料 I の場合の  $M_1-M_s$  の温度変化、  $M_1-M_s$  と  $M_s-M_0$  の温度変化、  $\gamma$  値の温度変化をそれぞれ図 3 の (a), (b), (c) として示す。同様に試料 II の場合のそれを図 4 の (a), (b), (c) に、そして試料Ⅲの場合を図 5 の (a), (b), (c) に示す。ここで  $\gamma$  値は  $\gamma = (M_s - M_0) / (M_1 - M_0)$  とする。  $M_1-M_s$  は磁化の測定温度  $t_1-t_s$  (約 10000 秒) 間に变化した磁化の変化分で図 3, 4, 5 の (b) でその値が大きく変化する温度域は、サイズが大きくなり粒子間相互作用が強いほど、高温側に移動していくことがわかる。待機時間が長いほど aging の影響で高温側にズレていくことがわかる。また (b) の  $M_s-M_0$ 、  $M_1-M_0$  の温度変化を見ると、勾配が急に立ち上がる温度近辺にスピングラス転移点が aging 効果の結果<sup>17)</sup> から予想され、転移点以下のスピングラス温度領域では  $M_s-M_0$  も  $M_1-M_0$  も殆ど温度変化しない。その温度領域では緩和時間が長くなっており緩和しにくいことを意味して

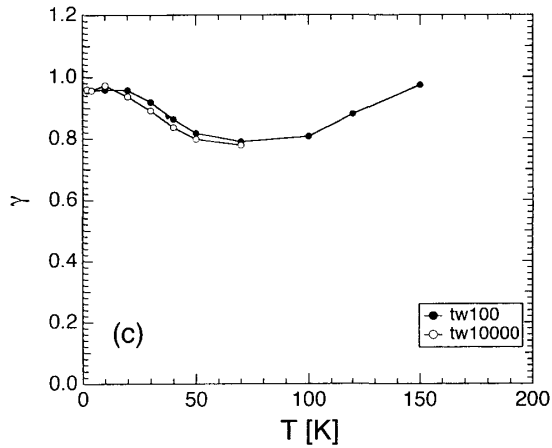
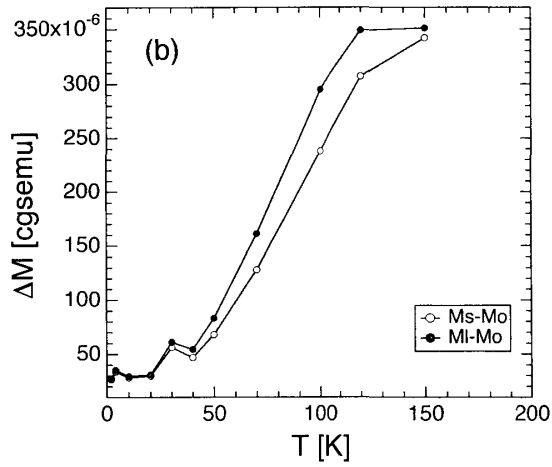
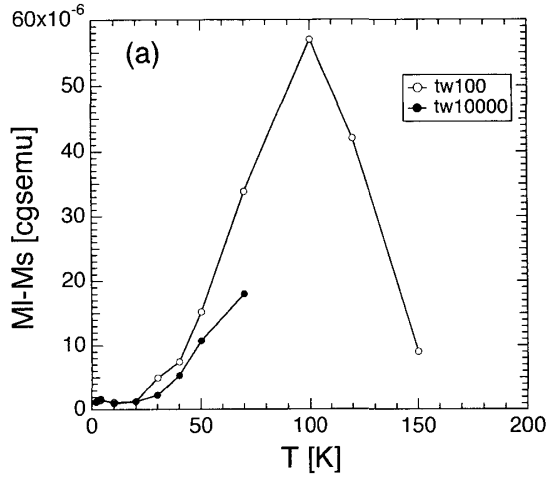


図3 (a) は試料Ⅰの  $M_I-M_S$  の温度変化で  $tw$  は待機時間である。(b) は  $M_S-M_0$  と  $M_I-M_0$  の温度変化。(c) は  $\gamma$  値の温度変化。

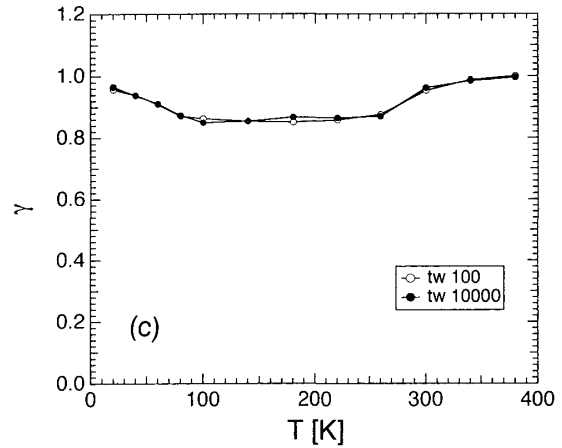
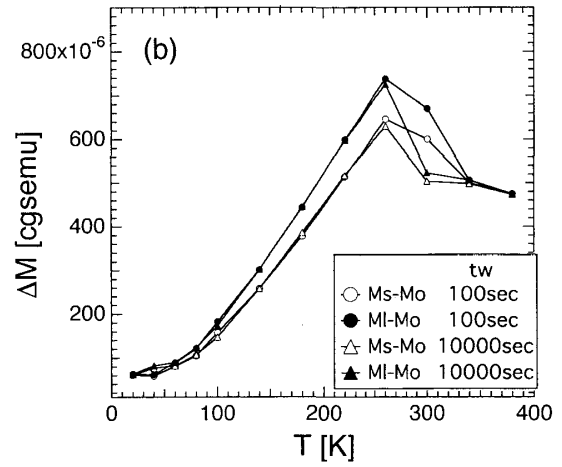
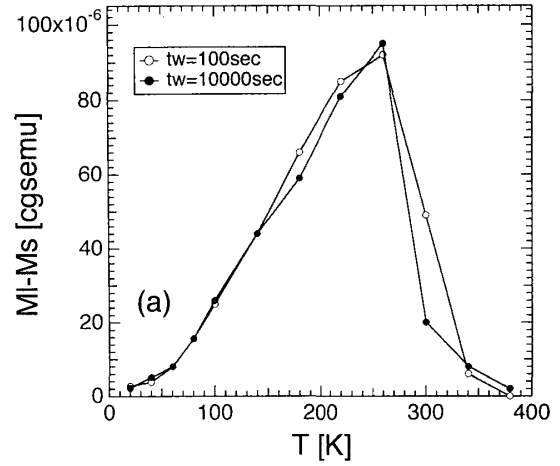


図4 (a) は試料Ⅱの  $M_I-M_S$  の温度変化で  $tw$  は待機時間である。(b) は  $M_S-M_0$  と  $M_I-M_0$  の温度変化。(c) は  $\gamma$  値の温度変化。

いる。図3, 4, 5の(c)は $\gamma$ 値の温度変化を示すが $\gamma$ 値は全温度域で1に近い値をとるが、それは、 $t_0$ から $t_5$ の間に磁化変化の殆どは終わっており、 $t_5$ から10000秒余り経た $t_1$ までの変化は $t_0$ から $t_5$ までの変化に比べて小さいことを示している。ま

た、 $\gamma$ 値は一定の温度域で1より小さい値(凹部)を取り、その温度域で $M_I-M_S$ の変化が全体の変化分にたいして相対的に大きくなっていることを意味している。

図3, 4, 5のいずれの(c)も低温領域では殆ど

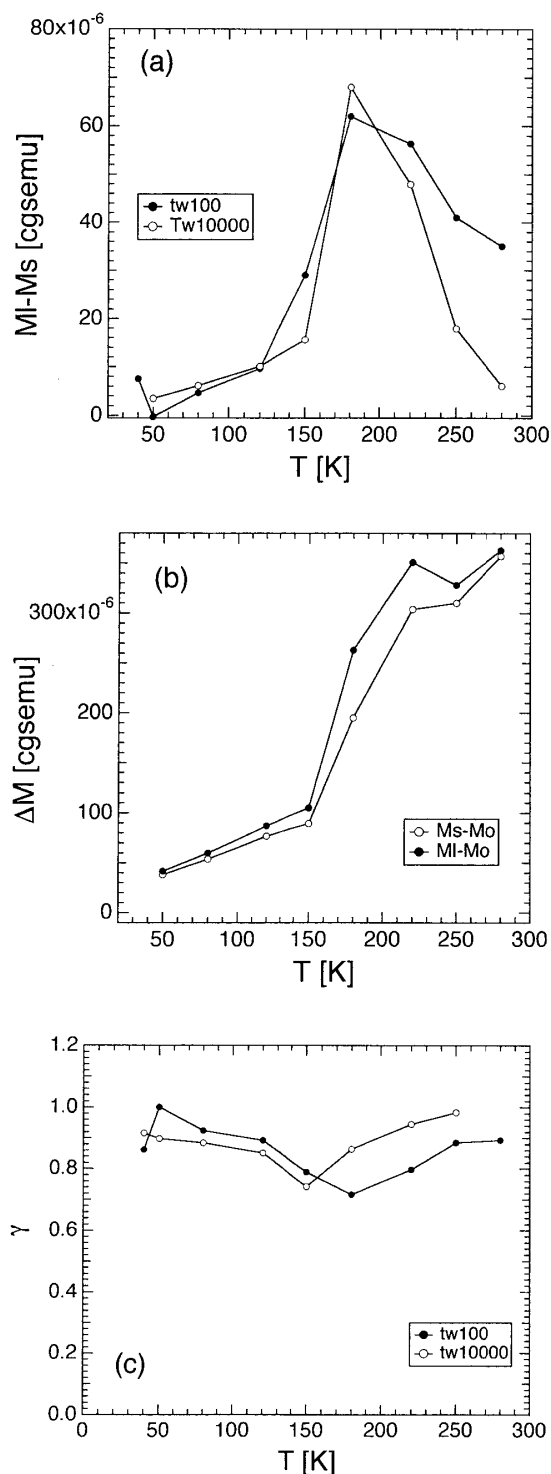


図5 (a) は試料Ⅲの  $M_I-M_S$  の温度変化で  $tw$  は待機時間である。(b) は  $M_S-M_0$  と  $M_I-M_0$  の温度変化。(c) は  $\gamma$  値の温度変化。

1 となり温度の上昇とともに若干 (2 割程度) 減少し、再び温度を上昇させていくと高温で再び 1 に近づくパターンをとる。このパターンは、磁場をかけると速い緩和で大きく磁化反転する部分 A (全反転量の 8 割程度) と磁化反転量が小さい (全

体の 2 割程度) ながらゆっくり反転する部分 B の二つの緩和機構が共存していることを強く示唆している。そのように考えるとゆっくり緩和する部分は平均粒径が増大 (試料 I から III へ) するにたがって、高温領域に移動していくことがわかる。低温領域のスピンガラス状態でも  $t_s$  までに速い緩和時間を持つ反転量の大きな部分 A 部はすでに反転を終わっており、B 部は緩和時間が非常に長くなっているため  $t_1$  時間経っても殆ど緩和していない。スピンガラス転移点以上に温度が上昇すると B 部が緩和し始めるため (c) に見られるように  $\gamma$  値が低下し始める。さらに温度が上昇し B 部が超常磁性になり緩和時間が短くなると B 部も  $t_s$  までに反転を終えるようになる。そのような高温領域に達すると  $\gamma$  値は再び 1 に近づく。したがって、図 3, 4, 5 と試料の磁気相互作用が強くなりスピンガラス転移点が増加するにつれてそれぞれの (c) にみられるように凹部は高温側に移動していると考えられる。

このように Co 粒子が磁気緩和時間の異なる二つの部分からなると考えるとその大きさからも緩和の速い A 部はコアの Co 部分が寄与し、スピンガラスを示す遅い緩和の B 部には CoO との界面や表面のキャンティングをおこしているランダムスピン系が B 部に寄与していると考えることができる。その場合でも B 部への同一粒子による A 部からの異方性交換相互作用や隣接粒子のコア Co による磁気的影響も当然考えられるので、A、B 部は複雑に影響しあっていると思われる。

### 3. 結 論

最近報告されているナノ粒子系のスピンガラスは殆ど個々の粒子のもつ磁気モーメント (単一磁区) の粒子間磁気相互作用に起因するランダムスピン系と考えられているが、粒子サイズが小さいほど粒子表面の影響は無視できなくなる。どのように清浄雰囲気で作成されていても表面キャンティングはさけられないが、我々の試料の場合のように空気中で時間単位で酸化され、安定な酸化膜が形成されている場合、コア (Co) とシェル (CoO) の部分が動的な緩和の違いとして分離して観測され特にシェルの部分はスピンガラスの性質を示すと解釈することも可能である。

文 献

- 1) M. G. del Muro, X. Vattle, and Labata: Phys. Rev. B **59**, 13584 (1999).
- 2) C. Djurberg, P. Svedlindh and P. Nordblad: Phys. Rev. Lett. **79**, 5114 (1997).
- 3) T. Jonsson, J. Mattson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh: Phys. Rev. Lett. **75**, 4138 (1995).
- 4) J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, F. Lucan, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tron, J. P. Jolivet: J. Magn. Magn. Mat. **187**, L139 (1998).
- 5) T. Jonsson, P. Nordblad and P. Svedlindh: Phys. Rev. B **57**, 497 (1998).
- 6) H. Mamiya, I. Nakatani and T. Furubayasi: Phys. Rev. Lett. **80**, 177 (1998).
- 7) T. Jonsson, P. Svedlindh and M. F. Hansen: Phys. Rev. Lett. **81**, 3876 (1998).
- 8) J. Zang, C. Boyd and Welli Luo: Phys. Rev. Lett. **77**, 390 (1996).
- 9) H. Mamiya and I. Nakatani: J. Appl. Phys. **81**, 4733 (1997).
- 10) B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet and C. Monty: Phys. Rev. Lett. **80**, 181 (1998).
- 11) S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen and S. Linderoth: Phys. Rev. **52**, 287 (1995).
- 12) S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso and P. P. Freitas: Phys. Rev. B **67**, 214422 (2003).
- 13) S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek and W. Kleemann: Phys. Rev. B **65**, 134406 (2002).
- 14) D. S. Fisher and D. A. Huse: Phys. Rev. Lett. **56**, 1601 (1986).
- 15) Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard: Phys. Rev. Lett. **67**, 248 (1991).
- 16) S. Sako and K. Ohshima: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 6523 (2000).
- 17) 佐光三四郎・大島和成：三重大学教育学部研究紀要 **53**, 41 (2002).
- 18) W. H. Meikelejohn and C. P. Bean: Phys. Rev. **102**, 1413 (1956); *ibid.* **105**, 904 (1957).
- 19) L. Yipping, G. C. Hadjipanayis and C. M. Sorensen: J. Appl. Phys. **67**, 4502 (1990).
- 20) M. Garcia del Muro, X. Battle and A. Labarta: Phys. Rev. B **59**, 13584 (1999).
- 21) B. Martinez, X. Obrador, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty: Phys. Rev. Lett. **80**, 181 (1998).