

二次元面内に密に分散した Co 超微粒子系の磁性

佐光三四郎*・大島 和成**

The Magnetic Property of Co Ultrafine Particle System Densely Dispersed on a Two-Dimensional Plane

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 ナノ粒子系の磁化測定実験においてメモリー効果等スピングラス (SG) 特有の現象やスーパーフェロ (SFM) 相の出現が系の磁性に大きな役割りを演じていることがわかった。低温領域で SG 相と SFM 相が共存するリエントラント転移出現についても議論する。高温領域では SFM 相と超常磁性相 (SPM) が共存するなど、これまでの実験とあわせて、粒子間で互いに強く相互作用する強磁性ナノ粒子系の磁性の磁氣的描像について述べる。

1. 序

最近数年来様々な磁性粒子系試料でスピングラス (スーパースピングラス (SSG)) 相の観測が報告され、スピングラス研究は、あらたな展開をみせている。磁性粒子系試料でスピングラス相の報告は強い粒子間磁気相互作用により三次元系に密に分散した粒子系が示す場合¹⁻¹²⁾と粒子表面¹³⁻¹⁸⁾や表面酸化膜とコア物質の界面の異方性交換相互作用スピンの乱れが示す場合¹⁹⁻²²⁾の二つの場合があり、いずれも粒子が小さいことが観測されるための重要なポイントとなっている。

そのなかでも最近二次元面内に密に分散した強磁性ナノ粒子系でスピングラス様の現象が報告され、薄い非磁性物質を挟んで粒子間相互作用するサンドイッチ型多層膜系 (三次元系に近づく) で SG 相特有のメモリー効果も報告されている²³⁻²⁶⁾。またこの二次元系でスーパーフェロ磁性 (SFM) の観測も報告されている。

我々も Co 強磁性ナノ粒子系での磁性研究で SFM の検出やスピングラス様の現象の観測 (aging 効果や磁化率の非線形効果等) について報告して²⁷⁻³¹⁾きたが、スピングラス様の現象については粒子系によるのか表面、界面のスピンの乱れによるのか明確ではないが、様々な観測結果から前者による可能性が強いこともこ

の論文では議論する。その時今回報告する有限温度でのメモリー効果の検出は、二次元スピ系では SG 相は有限温度では観測され得ないとする理論的予想³²⁾に反することになる。

この論文では、今回を含めた Co ナノ粒子系の一連の実験から描ける描像についても考察する。

2. 実験および結果

Co 試料は抵抗加熱による真空蒸着初期の島状構造を利用した。蒸着量は膜厚制御器でコントロールした。今回試料として膜厚制御器での名目上の読み 1.0, 2.0, 2.5, 3.0nm 厚で、平均粒径はそれぞれ 2.0, 2.7, 3.2, 4.1nm であった。図 1 に平均粒径 2.0nm 試料の電子顕微鏡写真を示す。Co 試料は 4cm 角のマイ

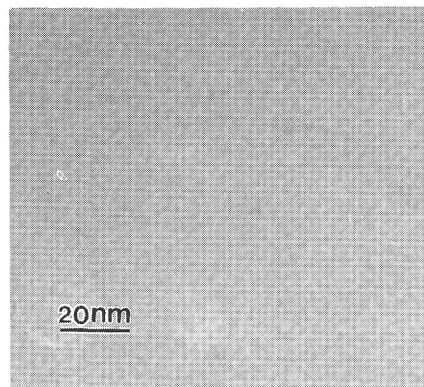


図 1 Co 膜厚 1.0nm 試料の電子顕微鏡写真。

* 三重大大学教育学部物理教室

** 松本歯科大学

ラーフィルム上に LiF を 20nm 蒸着した上に蒸着しその上に再度 LiF20.0nm でカバーした³³⁾。試料は 4mm 角にカットし、それを積み上げたものをゼラチンカプセルに詰めて SQUID 測定を行った。多くは反磁場効果を落とすため試料面が磁場に平行にカプセルに詰めたが、一部磁場に垂直に詰めた。

前巻紀要で示した γ に関して定義のグラフの修正したものを図 2 (a) に、そしてバックグラウンド補正をした γ の温度変化を図 2 (b) に示す。高温からゼロ磁場中で測定温度まで冷却 (ZFC) し測定温度に達すると 100 Oe の磁場をかけその磁化変化の時間変化を測定するとき磁場をかけるまえの磁化を M_0 、磁場をか

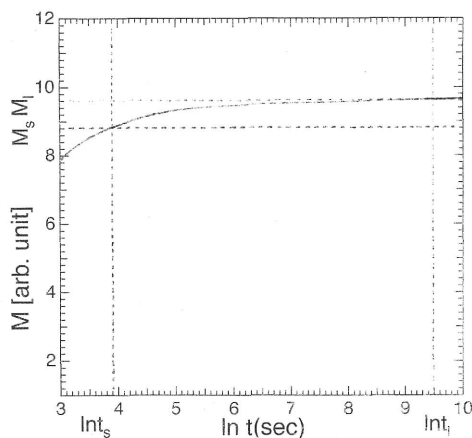


図 2 (a) zero field cooling 後磁場 100 Oe をかけた後の磁化の時間変化の模式図。

図中 M_0 は磁場印加直前の磁化で t は磁場印加直後からの経過時間で t_s は磁化測定開始時約 100sec で M_s はその時の磁化、 t_i は測定の最終時間で 13000sec 位で M_i はその時の磁化。横軸は時間 t の対数値 $\ln t$ (sec) で示す。縦軸単位は任意。

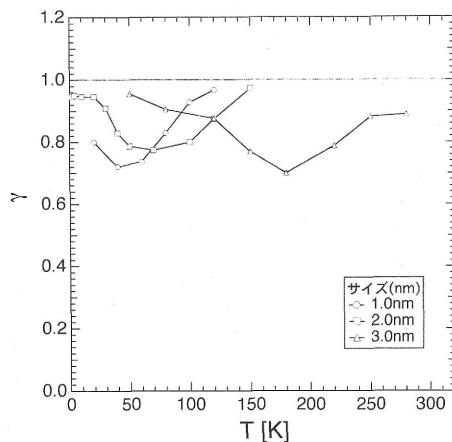


図 2 (b) 平均サイズの異なる Co 膜厚 1.0, 2.0, 3.0nm 試料の γ の温度依存性。 $\gamma = (M_s - M_0) / (M_i - M_0)$ 。

けて約 100sec 後の磁化を M_s 、約 13000sec 後の磁化を M_i とする。そして $\gamma = (M_s - M_0) / (M_i - M_0)$ とする。その γ をサイズの異なる三つの試料でその温度変化を測定した。 $\gamma = 1$ はその温度で測定時間内ではスピン緩和は起こらないことを意味しているの、その温度で測定時間内にスピン緩和はまだ始まっていないか、または測定が始まるまでにスピン緩和はすでに終わっていることを意味する。図で γ が 1 以下の谷の部分はその温度域では盛んにスピン緩和をしたことを示している。谷の深さから緩和するスピンの量は t_i までに緩和するスピン全体の 2~3 割で、残りの 7~8 割は測定が始まるまでに緩和してしまっていると考えられる。

図 3 は膜厚 2.5nm (平均粒径 2.7nm) 試料のスピン緩和率の温度変化を三箇所の経過時間 t で求めたものだが、いずれの t でも同じ傾向を示している。グラフの山の部分は緩和率が大きい温度領域を示している。すなわち 60K 以下の温度では急激に緩和率は低下しそれぞれの経過時間ではスピン緩和時間が長すぎるため、殆ど緩和していないことを意味し、スピングラス温度域に入っていくことを示している。230K 以上の高温域での緩和率の急激な低下はそれぞれの経過時間内にスピン緩和は終わっており、スピン緩和時間の短い超常磁性温度域に入っていくことを意味する。

図 2, 3 の結果より、サイズが大きいほど測定時間内にスピン緩和する温度域は高温側に移動し、急速に緩和時間が長くなる温度域は低温側にシフトしていくことがわかる。

膜厚 1.0nm (平均粒径 2.0nm) 試料の zero field cooling 磁化 (M_{ZFC}) と field cooling 磁化 (M_{FC}) を磁場 20e で測定した結果を図 4 に示す。12K 以下で M_{ZFC} 曲線は温度変化にレスポンスしないように見える。これはスピングラス様のスピン凝縮状態となって緩和

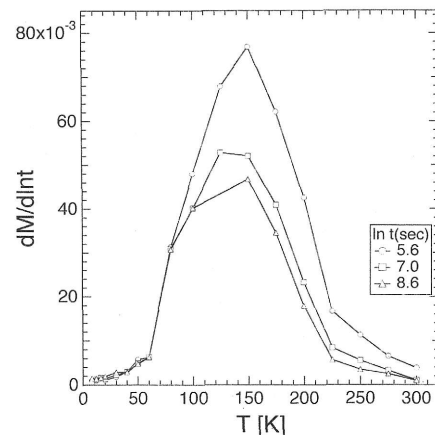


図 3 Co 膜厚 2.5nm 試料 (平均粒径 2.7nm) のスピン緩和率の温度変化。測定は磁場 100 Oe を印加してから三つの経過時点をとった。

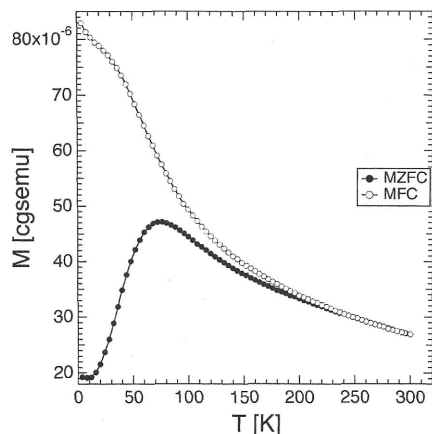


図4 Co 膜厚 1.0nm 試料の M_{ZFC} と M_{FC} の温度変化で測定磁場は 2 Oe。

時間が長くなり印加磁場にレスポンスできない状態になっていると思われる。この影響は同じ温度で M_{FC} 曲線上でもギャップとして観測されている。

いま 200K から 4K まで 2K/min で zero field cooling する途中で 50K と 8K で 10000sec の間待機した後 4K まで冷却し、その後温度を上昇させながら磁化測定をする。すなわち 50K と 8K での停止と待機を除けば M_{ZFC} 測定と同じである。図 5 (a) に 2stop を入れた場合と入れない場合の違いを、図 5 (b) に 2 本の曲線の差 ΔM を示す。50K では何の変化もないが 8K 近辺では停止と待機 (stop and wait) の影響が M_{ZFC} の減少となって現れている。

スピングラスのドロプレットモデル³⁴⁾によればスピングラスの温度領域では停止の瞬間にその状態の熱平衡状態に向かって相互作用するスピン系の熱平衡配列 (熱カオス状態) が進行する。それは随所に生じた平衡に達した液滴 (ドロプレット) が時間とともにその

領域を広げていくプロセスである。待機が終了し温度が変化していてもスピングラス温度領域ではスピン緩和時間が長いので生じたドロプレットは容易に消滅しない。 M_{ZFC} 測定のため再度その温度に達したとき、前の記憶が残っているので冷却過程で stop and wait のない場合と比べて違いが観測される。図 4 の M_{ZFC} 曲線の形から予想されるように 50K では SG 温度領域にないが 8K はその領域にあるとわかる。

同じ膜厚 1.0nm Co 試料の M_{ZFC} 曲線を、印加磁場を 2, 20, 200, 2000 Oe と変えたときの変化を図 6 (a) に示す。それぞれのグラフは比較しやすいように磁化のピーク値で規格化した。また印加磁場を 2000, 20000 Oe とした場合の M_{ZFC} と M_{FC} 曲線を図 6 (b) に示す。 M_{ZFC} 曲線のピーク温度 T_{max} が磁場の増加にともない高温側にシフトするとともに 2 Oe の場合に見られる 12K 以下のコンスタント部分に温度の低下にともなう上昇が現れ、外部磁場が大きいほど (200 Oe 以上) その上昇も顕著になっている。これは磁場によって SG 相が破れ SG に寄与していたスピンが外部磁場の影響を受けるが、共存する SFM 相は強くブロックされているので、外場の影響をうけにくい。しかし、20000 Oe では図 6 (b) のように影響を強く受け外場に支配されるようになり、 M_{ZFC} も M_{FC} も同じような温度変化をするようになる。また T_{max} 以上の高温領域で 2 Oe の場合はキュリーワイス (CW) 則的变化 ($\propto 1/T$) をするが磁場の増加に伴い CW 則からのハズレは大きくなっている。

膜厚 2.0nm (平均粒径 2.7nm) 試料の磁化曲線を第一象限で 20K から 400K まで温度を変えて測定したものを図 7 (a) に示す。図 7 (b) は低温部分を見易くするために拡大した。測定は磁場を試料面に垂直に掛けて行った。この試料では低温領域で磁化ジャンプが

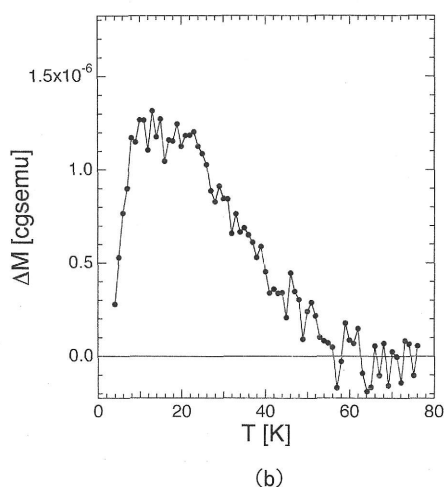
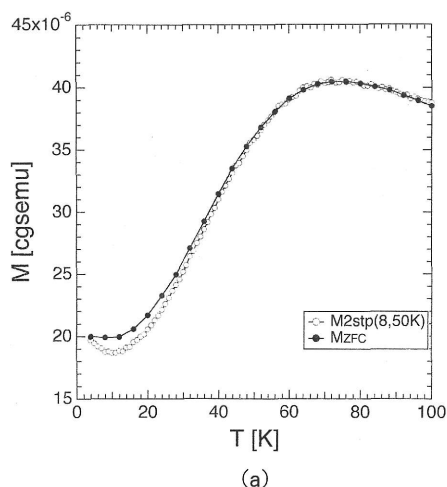


図5 Co 膜厚 1.0nm 試料の M_{ZFC} 曲線 (磁場 2 Oe) と、zero field cooling (2K/min) 中 50K と 8K で 2 度停止し それらの温度で 10000sec ずつ待機した後 4K まで冷却した後 2 Oe の磁場で温度をあげながら測定した磁化曲線 M_{2stop} (8,50K)。

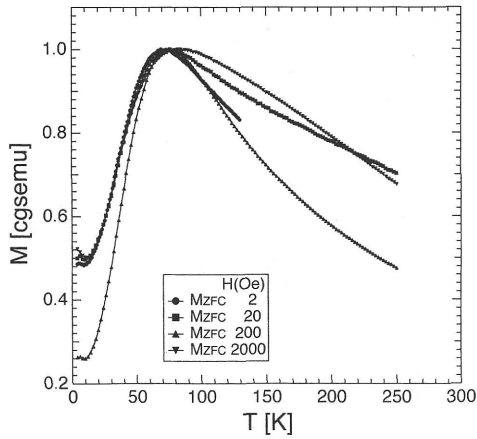


図 6 (a) Co 膜厚 1.0nm 試料の M_{ZFC} の温度変化曲線の印加磁場依存性。測定磁場は (2, 20, 200, 2000 Oe)。

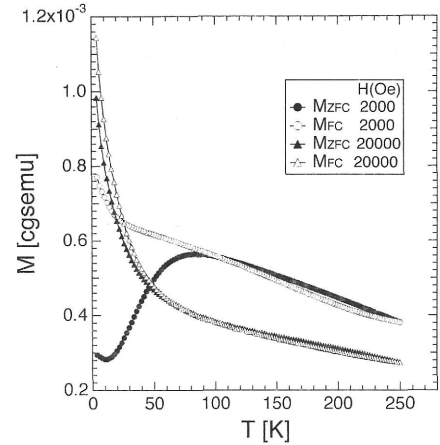


図 6 (b) 同じ試料の 2000, 20000 Oe 測定磁場の M_{ZFC} と M_{FC} の温度変化。

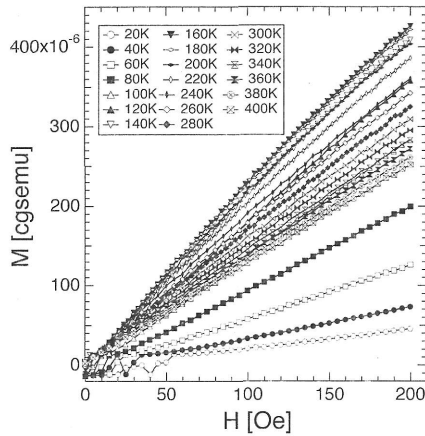


図 7 (a) Co 膜厚 2.0nm 試料の第一象限の MH 曲線の温度変化。

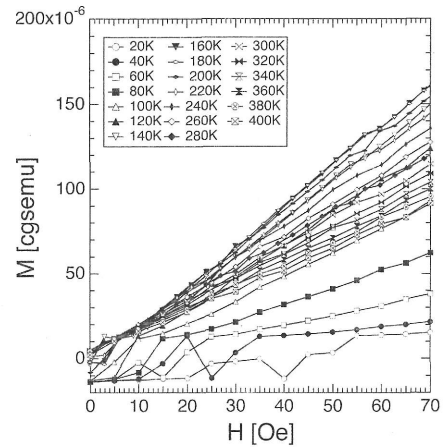


図 7 (b) (a) のグラフの低磁場部の拡大。

観測されたが、このようなジャンプは強磁性結合で繋がった SFM クラスタそれぞれ独立に外場に反応するから、同じサイズの試料でも巨視的として、このような磁化ジャンプを観測するのは難しいが、このサンプルではたまたま観測された。このようなジャンプは明らかな強磁性の存在を示しているが、強い粒子間磁気相互作用（表面スピンを介した交換相互作用）により粒子間ネットワークで繋がれたスーパーフェロ磁性 (SFM) の存在が考えられる。温度が上昇するに従い、より弱い磁場でジャンプがおこるようになるが、かなり高い温度までジャンプは残っている。図 8 (a) では同一試料の M_{ZFC} と M_{FC} 曲線を、図 8 (b) には M_{FC} の残留磁化 M_r の温度変化を示す。ジャンプは T_{max} まで続き、 M_r も T_{max} までのびていることがわかる。すなわち M_{ZFC} のブロッキングの原因は SFM 相の出現によると考えられる。

M_{FC} 磁化曲線は M_{ZFC} 曲線測定後そのまま高温から低

温に向かって field cooling 測定をおこなったが、1.0 nm 膜厚試料の図 4 の場合も、2.0nm 膜厚の図 8 (a) の場合も T_{max} 以上の高温領域における M_{ZFC} 曲線と M_{FC} 曲線は大きなズレがみられるが、これは T_{max} 以上の温度領域でも SFM が存在しその部分が磁場に反応しやすいため履歴差が出ていると考えられる。

3. 考 察

試料作製において膜厚を増加させる（蒸着量を増やす）とき平均粒径は増加し、粒子間磁気相互作用し、それを反映し M_{ZFC} 曲線のピーク温度 T_{max} もこれまで報告したように増加している。³⁵⁾ またスピン緩和率の温度変化のこれまでの我々の報告³⁴⁾ から SG 様転移温度はサイズが大きいほど高温側にシフトしていることがわかっており、今回の実験でも図 2 の γ からわかるようにサイズが小さいほどスピン緩和時間が長く

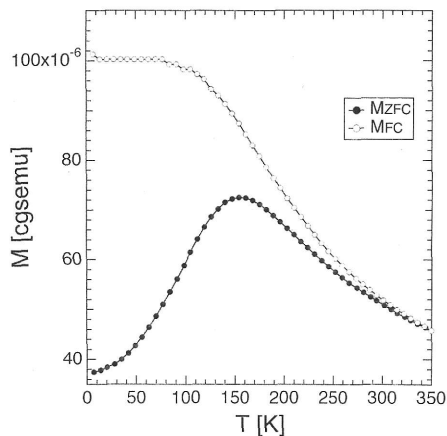


図 8 (a) 図 7 と同じ試料の M_{ZFC} と M_{FC} の温度変化。測定磁場は 20 Oe。

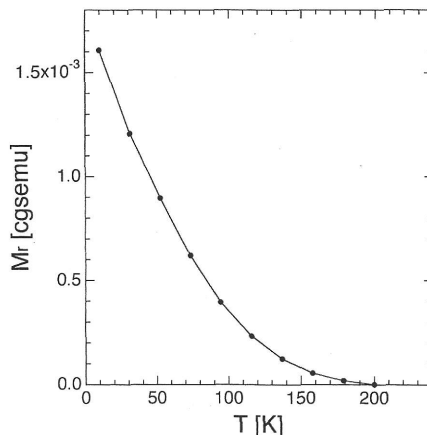


図 8 (b) 図 7 と同じ試料の M_{FC} の残留磁化 M_r の温度変化。

なるため測定時間内に緩和できなくなる温度域は低温側にシフトしていることがわかる。

今回の測定試料のなかでも最もサイズの小さな膜厚 1.0nm 試料のメモリー効果は低温側での観測は上記の結果とあわせて、我々のいずれの測定試料においても低温領域で SG 相への転移はおこっていることを示唆しており、スピン緩和時間が急激に長くなる転移点も平均サイズが小さくなると低温側にシフトしていると判断できる。そして図 7 で示した SFM に起因する磁化ジャンプが測定最低温度から M_{ZFC} 曲線のピーク温度 T_{max} (ブロッキング温度) までおこっていることから低温域では SG 相と SFM 相の共存を、そしてブロッキング現象は SFM 相の顕著化でおこっていることが推測される。また、図 7 のジャンプの原因となる磁化反転の緩和のメカニズムは明らかではないが、図 2 の γ の温度変化から判断されるように 100 Oe の磁場がかかり、最初の磁化測定までの約 100sec の間に、いずれの試料も 7~8 割方緩和が終わっている。この部分は明らかに SSG 相に寄与していないスピン、即ち SFM に寄与しているスピンによる緩和ということになる。磁化のジャンプそのものは短い時間の緩和現象であることを考えると理解できる。

一般に相互作用しない磁気粒子系ではブロッキング温度以上では超常磁性 (SPM) 相になるが、図 6 のような T_{max} 以上での曲線波形の磁場依存性をみると SPM 相と弱いながらも SFM 相の共存が考えられる。以上のことを考えると、我々の Co 粒子系試料において図 9 のような相図を描くことができる。

粒子間磁気相互作用としては強磁性単磁区粒子間に働く双極子相互作用と隣接する粒子と接触する表面を通じての交換相互作用の二つが考えられるが、SFM を引き起こすほどの強い粒子間磁気相互作用としては後者がより効果的に働くと考えerほうが自然であると思

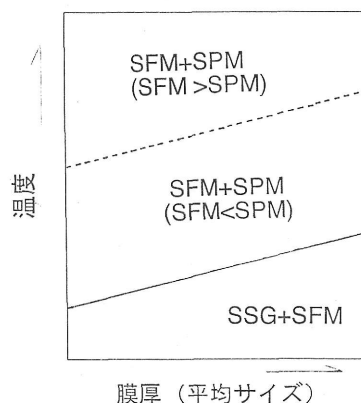


図 9 Co 粒子系の相図。実線は SSG 転移温度 T_s を示し、破線はブロッキング温度 T_b を示す。不等号はどちらが効果的に状態を支配しているかを示す。

われる。したがって、我々の試料の場合接触した反強磁性の CoO 酸化膜を通しての交換相互作用³⁶⁾ や薄い LiF 非磁性膜を通しての交換相互作用が考えられる。常磁成薄膜や非磁性薄膜を挟んで磁性原子が交換相互作用をすることは実験的にも明らかにされている。^{37,38)}

現に我々の図 10 に示す 2.0nm 膜厚試料の場合 30000 Oe 下での 4K までの field cooling の後測定した磁化曲線を見ると粒子の酸化表面 (CoO) との異方性交換相互作用に起因すると思われる磁化曲線のセンターシフトが 4K で 1300 Oe 観測された。このことから、粒子間の交換相互作用として CoO が反強磁性を示す低温域では粒子表面に生じた CoO 反強磁性が強磁性 Co コア間の交換相互作用に効いていることがわかる。CoO のネール温度はサイズが小さいためバルクの 292K よりかなりひくくなっているが、³⁵⁾ そのネール温度以上でも常磁性またはキャンティングしているスピが粒子間の交換相互作用の橋渡しをしていると考えられる。

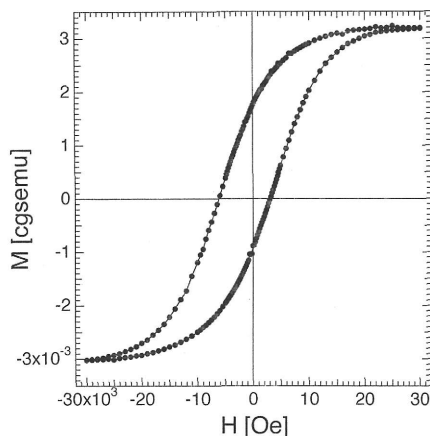


図 10 Co 膜厚 2.0nm 試料 (図 7 と同一試料) の 30000 Oe 下の field cooling 磁化曲線。

理論的に二次元に分散したスピン系ではスピングラスは起こらないとされているが、我々の今回の実験では M_{ZFC} 曲線のピーク温度 T_{max} のサイズ依存性や急激にスピン緩和時間が長くなる SG 転移点近傍のサイズ依存性が、サイズの増加にともなう粒子間相互作用の増加から予想される傾向と一致しており、それらの実験事実は理論の予想に反して二次元スピン系で有限温度で SG 転移が起こっていることを強く示唆していると考えられる。

結論として、今回の実験ではスピングラスの特徴とされるメモリー効果が、スピンの凝縮していると思われる温度領域で、二次元面内に密に分散した粒子系試料である膜厚 1.0nmCo 試料で観測され、より強い粒子間磁気相互作用をもつ、より厚い膜厚試料 (2.0, 2.5, 3.0nm) でもサイズに依存する SG 転移点をもつことが緩和率の実験等から強く示唆された。また SFM 相が広い温度領域にわたって生じていることも明らかになった。これらの事実から、SG 温度領域には SFM が共存し、SG 転移点以上では SFM 相と SPM 相が共存し、 M_{ZFC} のブロッキング温度を境に SPM 相は弱くなり、SPM 相の領域が温度の上昇とともに増大していく、そのような描像が描けることがわかった。

文 献

1) T. Jonsson, P. Svedlindh, and M. F. Hansen, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3976.

2) T. Jonsson, P. Nordblad, and P. Svedlindh, Phys. Rev. B **57**(1997) 497.

3) T. Jonsson, M. F. Hansen, and P. Svedlindh, J. Magn. Magn. Mater. **226-230** (2001) 1315.

4) P. E. Jonsson, S. Felton, P. Svedlindh, and P. Nordblad, Phys. Rev. B **64** (2001) 212402.

5) D. Fiorani, A. E. Tesla, E. Tronc, F. D'Orazio, and M. Nogues, J. Magn. Magn. Mater. **226** (2001) 1942.

6) J. -O. Anderson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, and P. Nordblad, Phys. Rev. B **56** (1997) 13987.

7) 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. Mater. **187** (1998) L139.

8) T. Jonsson, J. Mattson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4138.

9) W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, R. E. Rosenweig, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2721.

10) H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. B **80** (1998) 177.

11) H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4332.

12) H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 6106.

13) R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and Jr, S. Forner, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 394.

14) M. G. del Muro, X. Battle, and A. Labarta, Phys. Rev. B **59** (1999) 13584.

15) B. Martinetz, X. Obrador, L. I. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 181.

16) A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, and R. Caciuffo, Phys. Rev. B **58** (1998) 5181.

17) E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chaneac, M. Nogues, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Greneche, and J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000) 63.

18) A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, and R. Caciuffo, Phys. Rev. B **58** (1998) 5181.

19) L. Del. Bianco, A. Hernando, and D. Fiorani, Phys. Stat. Sol. **189** (2002) 533.

20) L. Del Bianco, A. Hemado, M. Multigner, and C. Prados, J. Appl. Phys. **84** (1998) 2189.

21) L. Del. Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti, L. Savini, and S. Signoretti, Phys. Rev. B **66** (2002) 174418.

22) E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chaneac, M. Nogues, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Greneche, and J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000) 63.

23) W. Kleemann, O. Petravic, and Ch. Binek, Phys. Rev. B **63** (2001) 134423.

24) S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek, W. Kleemann, J. B. Sousa, S. Cardoso, and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **65**(2002) 134406.

25) S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso, and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **67** (2003) 214422.

26) S. Sahoo, O. Petravic, Ch. Binek, W. Kleemann, J. B. Sousa, S. Cardoso, and P. P. Freitas, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 6729.

- 27) 佐光三四郎、大島 和成、三重大学教育学部研究紀要第 51 卷 (2000) 1.
- 28) 佐光三四郎、大島 和成、三重大学教育学部研究紀要第 52 卷 (2001) 1.
- 29) 佐光三四郎、大島 和成、三重大学教育学部研究紀要第 53 卷 (2002) 41.
- 30) 佐光三四郎、大島 和成、三重大学教育学部研究紀要第 54 卷 (2003) 9.
- 31) 佐光三四郎、大島 和成、三重大学教育学部研究紀要第 55 卷 (2004) 55.
- 32) D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **36** (1987) 8937.
- 33) S. Sako and K. Ohshima, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 6523.
- 34) D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **38** (1988) 386.
- 35) S. Sako, K. Ohshima, and M. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 2134.
- 36) J. Nogues, Ivan, K. Schller, J. Magn. Magn. Mater. **192** (1999) 203.
- 37) A. Hernando and T. Kulik, Phys. Rev. B **49** (1994) 7064.
- 38) C. L. Platt, M. R. McCartney, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **61** (2000) 9633.

