

3A13 コバルトおよび酸化コバルトからなるナノ球殻クラスターの磁性

(名大院理¹・名城大²) ○吉川浩史¹, 林田健太¹, 小塚康晴¹, 阿波賀邦夫¹,
坂東俊治², 飯島澄男²

【序】近年、ナノ粒子がメゾスコピック系に特有の性質を示すことから注目を集めている。ナノサイズの磁性体は、単磁区もしくは少数の磁区から形成されるため、バルク体とは異なる大きな保磁力や超常磁性が観測され、その形状に依存した特異な磁区構造や磁気特性から、次世代の記録材料などへの応用が期待できる。最近、新庄らは、厚さ 50nm、直径 100 μm の Ni₈₀Fe₂₀ の円盤状薄膜ドットを作成し、その MFM 測定から、渦状のスピ構造が観察されることを明らかにした[1]。このような現象は、ナノサイズにおいて、その構造が磁区構造に大きな影響を与え、新たな磁気特性につながる可能性を示す。特に、中空球殻形状を持つナノ磁性体では、球殻表面をリングマグネットが覆った場合、極部にスピが残るため、どのような磁区構造を持つかなど非常に興味を持たれる。コバルト化合物が GMR や磁気バブルメモリーなどの興味深い性質を示すことから、我々は、コバルトおよび酸化コバルトのナノ中空球殻クラスターを合成し、その磁性について調べた。

【試料作成】ポリスチレンビーズ(PS)をテンプレートとして、内部が中空であるコバルトおよび酸化コバルト球殻クラスターを作成した[2]。まず、硝酸コバルト、直径 600nm の PS、ポリビニルピロリドン(PVP)、および尿素を含む水溶液を 24 時間、85°C で加熱した。その結果、尿素の加水分解に伴う溶液の pH 上昇が起き、塩基性炭酸コバルトがポリスチレンビーズの表面に均一に沈殿した。その後、遠心分離および水への分散を繰り返して、不純物を取り除いた後、真空乾燥した。これを空气中 500°C で 3 時間か焼することにより、ナノ球殻形状の酸化コバルトを、さらに 3 時間、水素下 500°C でか焼することにより、ナノ球殻形状のコバルト粒子を作成した。なお、現在までに、酸化銅(CuO)および希土類酸化物(Ce₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃)からなるナノ球殻クラスターの合成にも成功している。

【構造】図 1 は、か焼前及びか焼後(酸化コバルトおよびコバルト球殻)の SEM 像を示す。図 1 (a)から、か焼前の球の直径は平均 680nm であり、PS 表面を覆っている塩基性炭酸コバルトの厚みは約 40nm であることが分かった。か焼後(図 1(b), (c))も、球形は崩れておらず、中空形状が保たれていることが示唆された。また、図 2 に示す酸化コバルトおよびコバルト球殻の TEM 像から、内部が蒸発して中空であることが確認された。か焼後の球殻は、熱収縮により、いずれも直径が約 500nm であり、厚みは

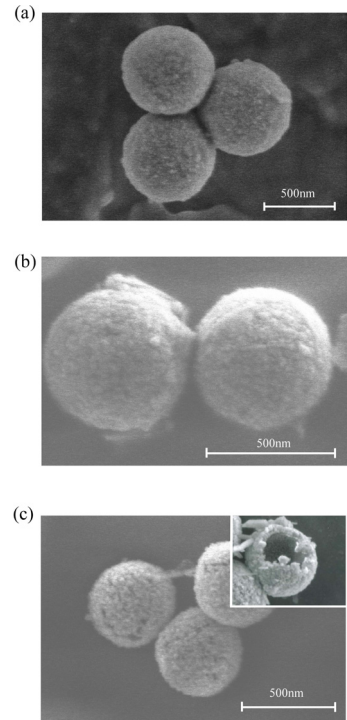


図 1、SEM 写真 (a)か焼前 (b)か焼後(酸化コバルト球殻) (c)か焼後(コバルト球殻)

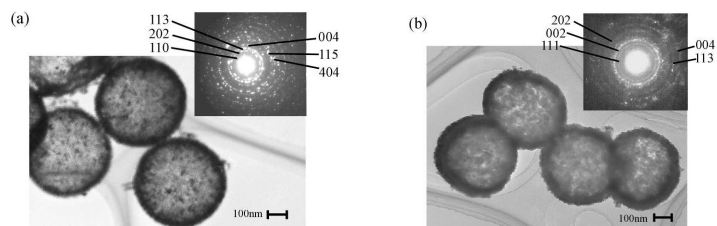


図 2、TEM 写真 (a)か焼後(酸化コバルト球殻) (b)か焼後(コバルト球殻) Inset: 電子線回折像

か焼前とほぼ同じであった。これらの粒子の直径は、動的光散乱分析から求められた値とほぼ一致していた。

次に、粉末 X 線(図 3)および電子線回折(図 2、inset)により、各球殻クラスターの組成および構造を決定した。図 3 に示す粉末 X 線パターンから、酸化コバルトは Co_3O_4 であり、次にこれを 4 時間水素気流下でか焼したものは、立方最密構造のコバルト(fcc-コバルト)であることが分かった。また、粉末 X 線のピークの線幅から、約 20nm のナノ結晶の集合体として球殻が形成されていることがわかった。このことは、SEM および TEM 像からも支持される。

【磁性】 酸化コバルト球殻クラスターの磁気測定を行った。図 4 は、FC および ZFC 磁化の温度依存性(500e、昇温測定)を示す。ZFC 磁化曲線は、30K 付近にブロードなピークを持ち、 $T_N=30\text{K}$ の反強磁性体であるバルクのコバルト(Co_3O_4)の磁氣的挙動と一致した。しかし、30K 以下において、 Co_3O_4 球殻クラスターの FC 磁化と ZFC 磁化には、大きな違いが見られた。通常、バルクのコバルトは反強磁性体であるため、FC と ZFC 磁化に違いは現れない。同様の現象は、最近、20nm の Co_3O_4 ナノ粒子でも観測されており、表面スピンのアンバランスなどに起因するものと考えられる。今回作成した球殻の方が、ナノ粒子より FC 後の残留磁化が数倍程度大きいことから、ナノサイズ効果に加えて中空化効果が現れた可能性も考えられる。また、FC 磁場が大きいほど、FC 後に残る磁化が大きくなることも明らかとなった。

一方、コバルト球殻クラスターの室温での磁化曲線(図 5)は、急速な飽和を示し、保磁力は 40 Oe 以下で、バルクのコバルトと同様にソフトな強磁性体であった。現在、鉄のナノ粒子(約 20nm)による磁気勾配の観測やスピン SEM による磁区構造の観測を試みており、詳細は当日報告する。

[1] T. Shinjo et al. *Science*, **289**, 930 (2000).

[2] N. Kawahashi, H. Shiho, *J. Mater. Chem.* **10**, 2294 (2000).

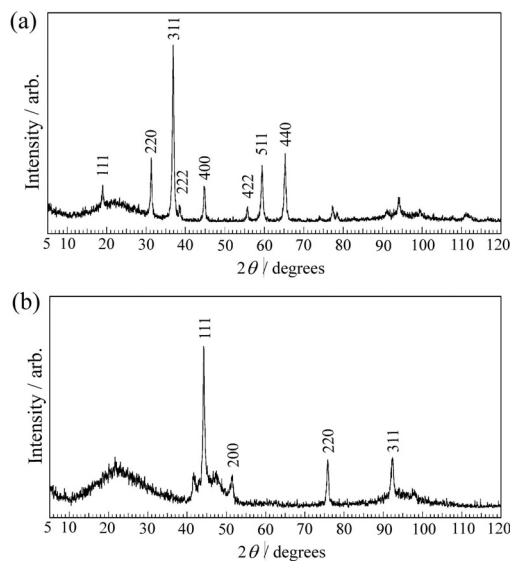


図 3、粉末 X 線パターン(a)酸化コバルト球殻 (b)コバルト球殻

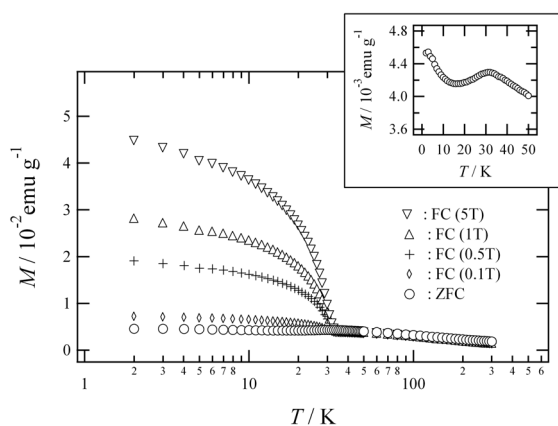


図 4、酸化コバルト球殻の ZFC および FC 磁化の温度依存性 Inset: ZFC の拡大図

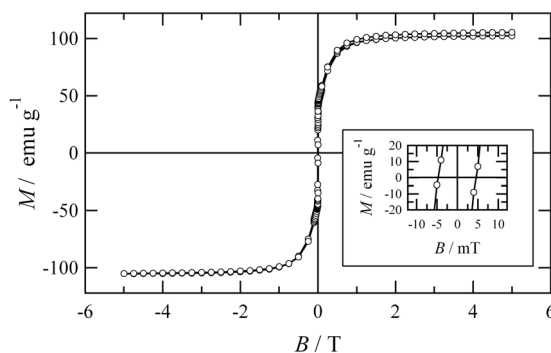


図 5、コバルト球殻の磁化曲線 Inset: 低磁場部の拡大図