

Co 及び Co_3O_4 サブマイクロメートル中空球の磁性

(名大院理¹・名城大²) ○吉川 浩史¹, 小塚 康晴¹, 大西 基聖¹, 阿波賀 邦夫¹, 坂東 俊治², 飯島 澄男²

【序】 ナノからサブマイクロメートルサイズの磁性体は、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磁性が観測され、次世代の磁性材料などへの応用が期待できる。最近 Zhu らは、直径 200nm、リング幅 20nm のコバルトナノリングにおいて、磁場によりリング内の磁気ドメインが誘起され、vortex 構造から onion 構造へ磁区構造が変化することを明らかにした[1]。このような現象は、ナノからサブマイクロメートルサイズにおいて、その形状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。なかでも、中空球殻形状を持つサブマイクロメートルサイズの磁性体では、どのような磁区構造が形成されるかなど非常に興味を持たれる。さらに、このサイズはタンパク質とほぼ同じ大きさのため、ドラッグデリバリーなど生命科学への応用も可能と考えられる。これまで我々は、直径約 500nm、厚み 40nm の様々な金属及び金属酸化物(ccp-Co、 Co_3O_4 、CuO、NiO、 Ce_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3)からなるサブマイクロメートル中空球の作成に成功し、その磁気的性質を調べてきた。その結果、直径 500nm Co_3O_4 中空球において、中空球殻形状に由来すると思われる大きな自発磁化が観測された[2]。本研究では、 Co_3O_4 中空球で観測された自発磁化のサイズ効果とその緩和について詳細に検討し、また ccp-Co と hcp-Co 中空球を分けて合成し、それぞれの磁気的性質について検討を行なったので報告する。

【試料作成】 ポリスチレンビーズ(PS)をテンプレートとして、酸化コバルトおよびコバルト中空球を作成した[3]。まず、硝酸コバルト、PS、ポリビニルピロリドン、及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 PS の表面に均一に沈殿した。これを洗浄および真空乾燥後、空气中 500°C で 3 時間か焼することにより、酸化コバルト中空球を得た。また、水素下 500°C でか焼することで、コバルト中空球を作成した。

【酸化コバルト(Co_3O_4)中空球】

テンプレートとする PS の直径を変更することにより、直径 250, 410, 550 nm の酸化コバルト中空球を作成した。図

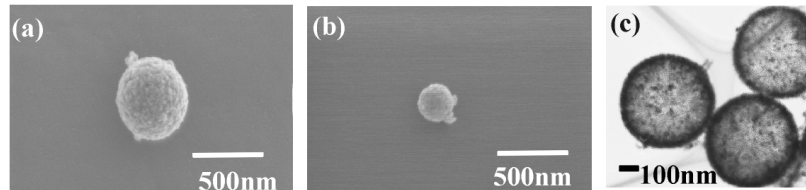


図 1、(a)550nm Co_3O_4 中空球の SEM 像 (b)250nm Co_3O_4 中空球の SEM 像 (c)550nm Co_3O_4 中空球の TEM 像

1 に示す SEM 像から、か焼

後も球形は崩れておらず、中空形状を保っていることが示唆された。また、550nm 酸化コバルト中空球の TEM 像(図 1)より、PS が蒸発して中空球が形成されていることが確認された。粉末 X 線回折より、酸化コバルトは Co_3O_4 であり、粉末 X 線のピークの線幅から約 20nm のナノ結晶が球殻を形成していると分かった。各サイズの Co_3O_4 中空球の磁気測定を行った結果、FC 磁化の測定において $T_N(30 \text{ K})$ 以下で大きな自発磁化が見られ、その値は

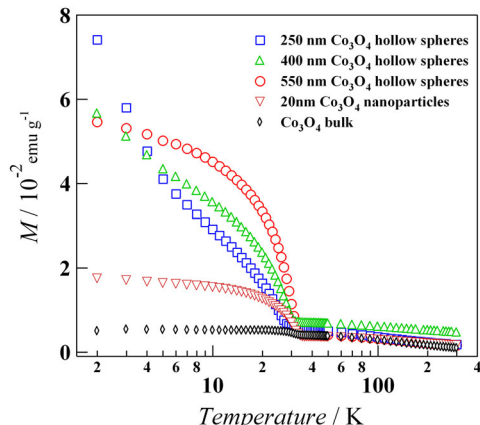


図 2、 Co_3O_4 中空球の FC 磁化の温度依存性

20 nm ナノ粒子およびバルクの Co_3O_4 よりも大きかった(図 2)。中空球では、格子欠陥の増大によりドメイン境界上に残って凍結するスピンの多くなったためと考えられる。また、その挙動は各サイズによって異なっていた。サイズが小さくなるほど、2K における磁化が大き一方で、温度の上昇に伴う磁化の落ち込みも早い。前者の挙動については、サイズの減少に伴い格子欠陥が増えることに起因すると考えられる。また、後者については熱による影響を受けやすくなるためではないかと考えられた。このように、球殻形状に由来する新たな性質を見出した。この磁気挙動をさらに解明するため、最も熱の影響を受けやすいと考えられる直径 250 nm Co_3O_4 中空球の磁気緩和測定を行なったので当日報告する。

【コバルト中空球】金属コバルトには、大きく分けて α 相(ccp-Co)と β 相(hcp-Co)の二相があることが知られている。420°C以下では

hcp-Co が、それ以上の温度では ccp-Co が安定であることが知られている。なかでも hcp-Co は、その大きな磁気異方性のため注目を集めている。本研究では、直径 550nm の ccp- 及び hcp-Co 中空球を分けて作成することを試みた。その結果、塩基性炭酸コバルトで被覆された PS を H_2/N_2 下 400°C もしくは 500°C で 1 時間か焼した場合には ccp-Co が、 Co_3O_4 中空球を H_2/N_2 下 400°C で 1 時間か焼した場合には hcp-Co のみが選択的に得られることを TEM 像(図 4)及び粉末 X 線回折(図 5) より明らかにした。各中空球の磁化曲線を測定した結果、図 6 に示すように、hcp-Co と ccp-Co 中空球で大きな保磁力の違いが観測され、hcp 相と ccp 相の混合であるバルク Co よりも大きな値を示した。また、図 7 のように、保磁力は温度変化を示した。

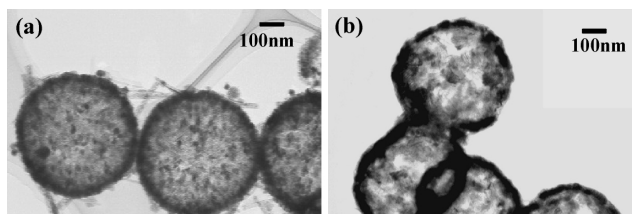


図 4、550nm Co 中空球の TEM 像(a)ccp-Co(b)hcp-Co

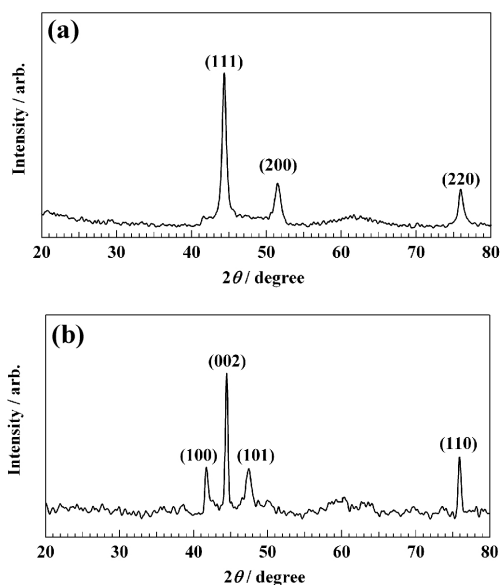


図 5、550nm Co 中空球の粉末 X 線パターン (a)ccp-Co 中空球 (b)hcp-Co 中空球

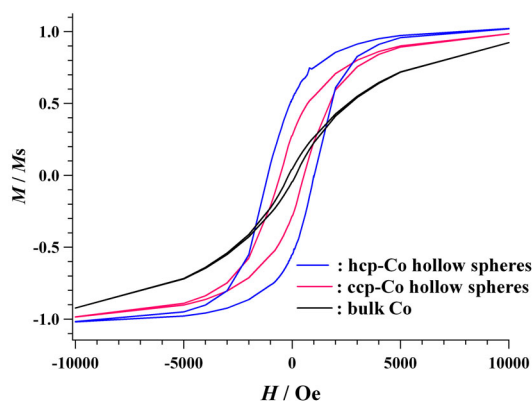


図 6、Co 中空球の磁化曲線(at 2K)

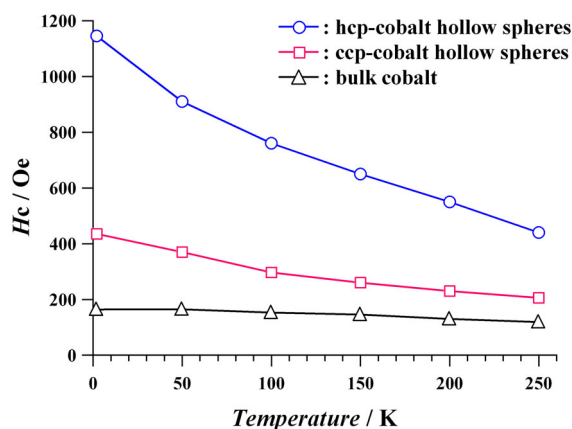


図 7、Co 中空球の保磁力の温度変化

- [1] F. Q. Zhu et al. *Adv. Mater.*, **16**, 2155 (2004).
 [2] H. Yoshikawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5287 (2004).
 [3] N. Kawahashi, H. Shiho, *J. Mater. Chem.* **10**, 2294 (2000).