

亜鉛フェライト薄膜のランダムカチオン分布により誘起される高磁化と磁気光学効果

京都大学 大学院工学研究科 材料化学専攻
藤田 晃司・田中 勝久・平尾 一之

High magnetization and magneto-optical effect induced by random cation distribution in zinc ferrite thin films

Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

近年の光ファイバー通信をはじめとするオプトエレクトロニクスの発展により、光アイソレータなどの光磁気デバイスの重要性が増している。これらのデバイスでは磁気光学効果の一つであるファラデー効果が利用されており、例えば、現在の光通信が行われている波長域（ $\sim 1.55 \mu\text{m}$ ）では、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ や Bi 置換 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ などのガーネット型フェライトの単結晶が実用化されている。これらの結晶では、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の長波長で光吸収が少なく、光通信帯において磁気光学性能指数（単位光吸収当たりのファラデー回転角）が大きくなることが特徴である。一方で、半導体レーザーの短波長化により可視・紫外光域における光アイソレータの開発も重要な課題となる。そのような短波長の領域で有望な材料としては、 $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}$ をベースとした II-VI 族希薄磁性半導体や希土類元素

を高濃度を含む無機ガラスがある。前者は $650 \text{ nm} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 付近の波長で透過率が高く、Er 添加光増幅器の励起光源（ 980 nm ）用の光アイソレータへの応用が期待されている¹⁾。後者は本誌の最近の特集で述べられたように透明な磁性体としての研究の歴史は古く、最近ではファラデー効果と希土類元素の局所構造を関連させた研究や新規組成の探索などが行われている²⁾。

筆者の一人（K. F.）は、これまでガラス物質におけるスペクトルホールバーニングやファラデー効果など、物質に内在するランダム構造を積極的に活用した物性に焦点を当てて研究を進めてきた³⁾。本稿では、周期構造をもつ結晶のカチオン分布に「ランダムネス」を導入することにより磁氣的に新たな秩序相が形成され、磁気光学機能が発現する例を紹介する。具体的には、本来反強磁性体であるスピネル型亜鉛フェライト（ ZnFe_2O_4 ）結晶をスパッタ法で作製したときに観察されるフェリ磁性的挙動とそれに付随して現れる可視域でのファラデー効果について述べる。

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
TEL 075-383-2413
FAX 075-383-2410
E-mail: koji@collon1.kuic.kyoto-u.ac.jp

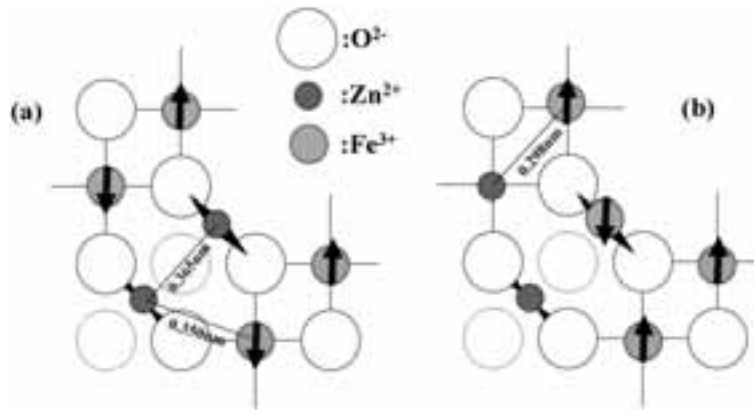


図1 安定相のスピネル ZnFe_2O_4 の結晶構造 (a) と四面体位置の Zn^{2+} と八面体位置の Fe^{3+} がサイト交換した準安定相のスピネル構造 (b)。矢印は Fe^{3+} の磁気モーメントの向きを表す。

2. スピネル型亜鉛フェライト

化学両論組成をもつ ZnFe_2O_4 結晶は正スピネル型構造をとり、酸化物イオンは立方最密充填（面心立方）構造を形成する。 Zn^{2+} はその隙間の四面体位置、 Fe^{3+} は八面体位置に入る。 Zn 原子は電気陰性度が比較的大きいことに加えて 3d 軌道が満たされているので、 sp^3 混成軌道を形成して安定化しやすい。すなわち、 Zn^{2+} は四面体位置を占有する傾向が強い。したがって、正スピネル ZnFe_2O_4 結晶は、図 1 (a) で示すような八面体位置の Fe^{3+} 同士の酸素を介した負の超交換相互作用により、反強磁性体となる。また、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ の結合角が 90° であるため超交換相互作用は弱く、ネール温度は 10 K と大変低い⁴⁾。言い換えれば、安定相の ZnFe_2O_4 結晶は室温で常磁性体として振舞い、その磁化は低い。ところが、機械的な粉碎や共沈法で作製した ZnFe_2O_4 ナノ結晶や超急冷法で作製した準安定結晶は室温でも比較的高い磁化を示すことが知られている^{5)~12)}。この現象は、図 1 (b) に示すように一部の四面体位置の Zn^{2+} と八面体位置の Fe^{3+} がサイトを交換し、四面体位置と八面体位置の Fe^{3+} 同士に強い超交換相互作用が働くことに

よると考えられている。このような準安定相の ZnFe_2O_4 結晶では、磁気モーメントが完全に打ち消し合わないため実効的な磁化が現れる。

3. 亜鉛フェライト薄膜の磁氣的性質

スパッタ法などの気相合成を用いると、カチオンのランダム分布が容易に実現されると予想される。ここでは、スパッタ法によりガラス基板に室温付近 ($<100^\circ\text{C}$) で作製した ZnFe_2O_4 薄膜の磁氣的性質についての最近の筆者らの研究について述べる^{13)~15)}。以前に報告された超急冷法で作製した亜鉛フェライトの場合、高温での熔融過程を経るため、 Fe^{3+} の一部は Fe^{2+} へ還元され、マグネタイト (Fe_3O_4) が準安定相の ZnFe_2O_4 と固溶して析出する^{10)~12)}。フェリ磁性体である Fe_3O_4 が析出すると、室温での磁化に寄与するが（室温における飽和磁化 92 emu/g）、同時に Fe^{2+} と Fe^{3+} の間のホッピングが生じて可視域の透光性は失われる。本研究では、 ZnFe_2O_4 におけるカチオンのランダム分布による高磁化の実現と可視光域での透光性の確保が目的であり、 Fe^{3+} の還元を抑えるため、薄膜の作製を酸素雰囲気で行った。得られた薄膜の $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折パター

ンを図2に示す。回折ピークはすべてスピネル型の結晶相に帰属され、それ以外の結晶相は観察されない。Scherrerの式に基づく回折ピーク幅の解析から見積もった結晶子のサイズは約10 nmであり、薄膜は超微粒子の集合体から構成されていることがわかった。走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分析(EDX)装置でカチオンの濃度比を調べたところ、Zn/Fe比は0.53であり、ほぼ化学両論組成であった。

超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計(Quantum Design社MPMS2)を用いて室温で測定した ZnFe_2O_4 薄膜の磁化曲線を図3(a)

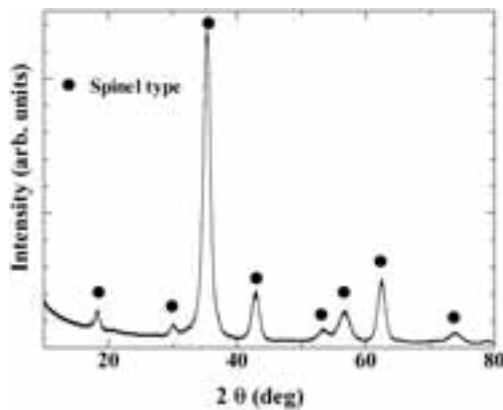


図2 スパッタ法で作製した ZnFe_2O_4 薄膜のX線回折パターン。

に示す。この図はガラス基板の反磁性の効果を補正して表示している。1 kOeの外部磁場の印加で飽和する傾向と小さいが明瞭な磁気ヒステリシスが観測され、室温(300 K)でフェリ磁性的な挙動が見られた。飽和磁化は32 emu/gであり、保磁力は15 Oeである。この薄膜の詳細な磁気的性質を調べるため、零磁場冷却(Zero-Field Cooling, ZFC)と磁場冷却(Field Cooling, FC)において、種々の外部磁場を印加して磁化の温度依存性を測定した。その結果を図3(b)に示す。FCの場合、磁化は温度が低下するとともに単調に増加するが、ZFCの場合には磁化-温度曲線には極大が現れ、外部磁場が大きくなるとともに極大は低温側にシフトする。これは超常磁性あるいはクラスタースピングラスに特徴的な現象である¹⁶⁾。すなわち、この系にフェリ磁性秩序は存在するものの、それはクラスター内に限られ結晶全体にわたるものではない。ZFCにおける磁化-温度曲線の極大に相当する温度はスピン凍結温度(T_f)であり、この温度以下では磁気分極の向きは見かけ上固定される。このとき、磁気分極の向きは結晶全体にわたってお互いにランダムに凍結されるので、温度の低下に伴う磁化の減少が起こる。ZFCにおいて、非常に弱い外部磁場(20 Oe)を印加して測定した磁化-温度曲線の極大に相当する温度から、 T_f は室温以

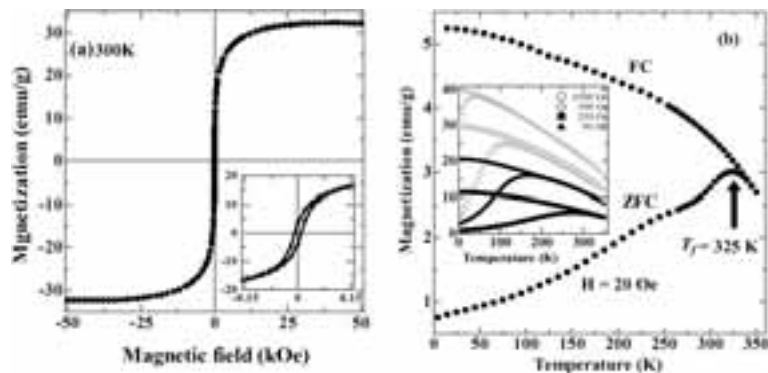


図3 スパッタ法で作製した ZnFe_2O_4 薄膜の300 Kでの磁化曲線(a)とZFCとFCにおける磁化-温度曲線(b)。

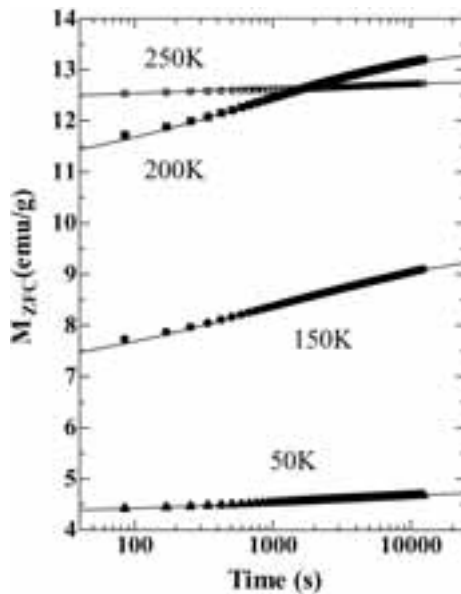


図4 ZFCにおいて種々の温度で測定した磁化の時間発展。印加した外部磁場は 100 Oe である。実線は式(1)を表す。

上 (~325 K) であると見積もられる。

超常磁性あるいはクラスタースピングラスの特徴は T_f 近傍から低温にかけての緩和現象にも見られる (図 4)。ZFC の後に比較的弱い外部磁場 (100 Oe) を印加すると磁化は増加する。その時間発展を

$$M(t) = M_0 - M_r \exp [(-t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

の引き伸ばされた指数関数で表して解析した結果が図 4 の実線である。ここで、 M_0 と M_r は定数であり、 τ は特性緩和時間、指数 $\beta (\leq 1)$ は緩和時間の分布を表すパラメータである。 $\beta = 1$ であれば式(1)は単純な指数型の緩和関数になり、 β が 1 から離れるほど緩和時間は分布をもつことになる。式(1)を用いて図 4 の実験値を解析した結果を表 1 にまとめた。温度が変化しても β はほぼ 0.3~0.35 程度であり、緩和時間にかなりの分布があることがわかる。 τ は温度の低下とともに単調に増加し、低温 (50 K) ではおよそ 1 時間になる。 T_f 以下ではフェリ磁性クラスターの磁気分極の向きはラン

表 1 ZFC において、種々の温度で 100Oe の外部磁場を印加したときの磁化の増加の時間変化を引き伸ばされた指数関数[式(1)]を用いて解析した結果

T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	β	τ (10^3 sec)
250	12.8	0.38	0.35	0.60
200	13.38	2.79	0.35	0.80
150	9.44	2.15	0.31	1.24
50	4.80	0.53	0.31	3.21

ダムに凍結されているが、それは準安定状態 (見かけ上固定されているだけ) であり、外部磁場の印加で再配列する。

強磁性 (フェリ磁性) あるいは反強磁性微粒子の集合体において、微粒子が互いに磁気的影響を及ぼさないとき、超常磁性が観察される。 $ZnFe_2O_4$ 薄膜の磁性が単なる超常磁性ではないことが交流外部磁場への応答 (交流磁化率) から類推される。ZFC において種々の周波数で測定した交流磁化率の実部 (χ') の温度依存性を図 5(a) に示す。温度を下げていくと、 T_f 近傍で磁気分極の変化が交流磁場に追従できなくなるため磁化率は減少し、ピークが現れる。測定周波数を上げると T_f は高温側にシフトする傾向が見られる。これは、交流磁場の早い変化にクラスターの磁気分極の変化が追従するためには熱エネルギーが必要であることを意味している。交流磁化率の虚部 (χ'') も同様の挙動を示した。この T_f の測定周波数依存性は、通常の超常磁性体においてアレニウスの関係に従って変化するが、 $ZnFe_2O_4$ 薄膜では次のようなフォーゲル-フルチャーの経験式でよく再現される。

$$f = f_0 \exp [-E_a/k_B(T_f - T_0)] \quad (2)$$

ここで f は周波数、 k_B はボルツマン定数であり、 T_0 と E_a はそれぞれ温度とエネルギーの次元をもつパラメータである。図 5(b) には $f_0 = 10^6$ としたときの T_f と $1/\ln(f_0/f)$ の関係を示す。実験値を式(2)で解析した結果が実線であ

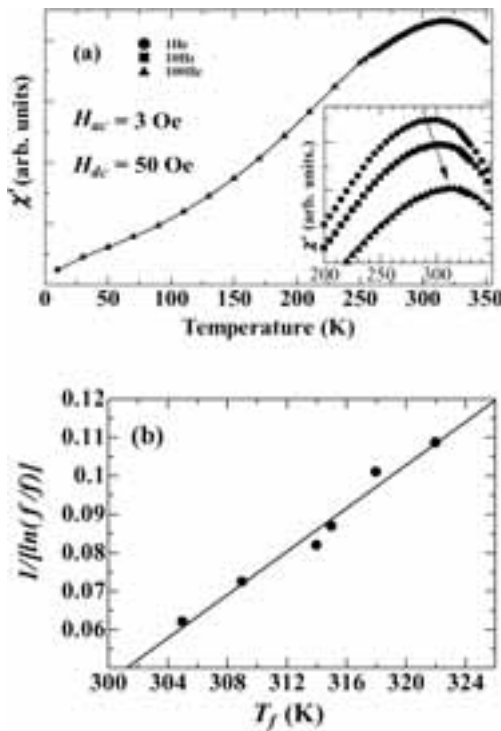


図5 種々の周波数で測定した交流磁化率—温度曲線 (a) とスピンド結温度と測定周波数の関係 (b)。 (b) の実線は式 (2) を表す。

り、その直線の勾配と横軸の交点より $E_a/k_B = 313$ K および $T_0 = 284$ K が求められる¹⁷⁾。 T_0 が物理的に何を意味するかについて理論的な裏付けはないが、フェリ磁性クラスターが温度の低下とともに成長すること、あるいは、クラスター間相互作用を反映していると考えられ、スピンドの凍結が協同的に起こることを示唆している¹⁶⁾。

以上の実験結果をまとめると、 ZnFe_2O_4 薄膜の磁性はクラスタースピンドラスあるいは磁気的な相互作用をもつ超常磁性であると考えられる。このような磁性は「ランダムネス」と「フラストレーション」が競合した際に現れる¹⁸⁾。正スピネル型 ZnFe_2O_4 の四面体位置の Zn^{2+} と八面体位置の Fe^{3+} が交換すると、八面体位置の一部を非磁性イオン (Zn^{2+}) が占有し、四面体位置に磁性イオン (Fe^{3+}) が入

る。この結果、八面体位置にランダムネスが導入され、それに付随してフェリ磁性秩序を生む超交換相互作用 (J_{AB}) と反強磁性をもたらす超交換相互作用 (J_{BB}) が混在し、フラストレーションが発生する。この系の特徴は以下で述べるようにカチオンのサイト交換が起こる割合が高いことであり、これにより J_{AB} が J_{BB} よりも支配的になりフェリ磁性が巨視的に観察される。また、 $|J_{AB}|$ は $|J_{BB}|$ より大きいため、スピンド凍結温度は室温付近まで高くなる。

3. 亜鉛フェライト薄膜のカチオン分布と構造

5 K の極低温で測定した ZnFe_2O_4 薄膜の磁化曲線から、飽和磁化として 90 emu/g の値が得られる。主に J_{AB} がこの系の磁気構造を決めると想定すると、その組成式は $(\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_A(\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{1.4})_B\text{O}_4$ と表される。カチオン分布が完全にランダムである場合は組成式が $(\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_A(\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{1.33})_B\text{O}_4$ となるので、この系のカチオン分布が無秩序に近いことがわかる。本来四面体位置を占有する傾向が強い Zn^{2+} が八面体位置に入ることは、Zn-K 吸収端の X 線吸収広域微細構造 (EXAFS) から明らかになる。測定は高エネルギー研究所の光子ファクトリー (KEK-PF) BL-12 で行った。実測のスペクトルから EXAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出し、 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して動径構造関数 (RSF) を得た。図 6 は ZnFe_2O_4 薄膜の RSF であり、比較のため、800°C で熱処理した薄膜および固相反応で作製した ZnFe_2O_4 焼結体の結果も示す。焼結体は SQUID 測定から安定相 (約 10 K のネール温度をもつ反強磁性体) であることが確認されている。焼結体と熱処理なしの薄膜の RSF の違いは最近接のカチオン間距離に対応する 0.3 nm 付近に顕著に現れる。焼結体ではほぼ 1 つのピークが観察されるが、薄膜試料ではそれに加えてより短い距離にもピークが存在する。安定相の正スピネル型構

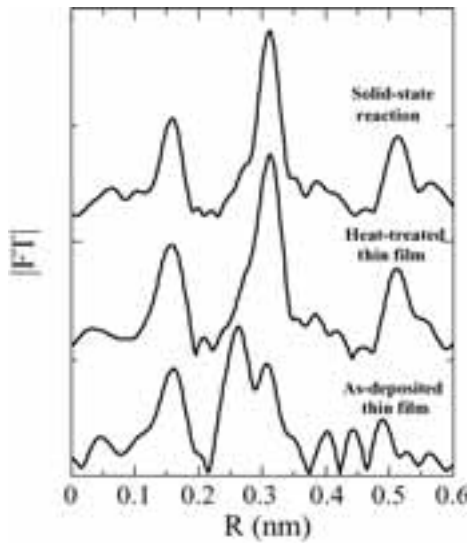


図6 スパッタ法で作製した ZnFe_2O_4 薄膜，それを 800°C で熱処理した ZnFe_2O_4 薄膜，および固相反応で作製した ZnFe_2O_4 多結晶体に対する $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換。位相シフトを考慮していないため，ピーク位置は実際の原子間距離より短くなる。

造では [図 1 (a) 参照]， Zn^{2+} と最近接カチオンの組み合わせは $\text{Zn}^{2+}(\text{A})-\text{Zn}^{2+}(\text{A})$ と $\text{Zn}^{2+}(\text{A})-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ の 2 組しか存在せず (A と B はスピネル構造の四面体位置と八面体位置を表す)，それらのイオン間距離はそれぞれ 0.365 nm ， 0.350 nm と計算される。フーリエ変換の際に位相シフトの補正は行っていないのでピーク位置が実際の原子間距離より短くなることを考慮すると， 0.3 nm 近傍のピークは主にこれらの寄与によるものである。熱処理なしの薄膜で観察される 0.25 nm 付近のピークは [図 1 (b) 参照]， $\text{Zn}^{2+}(\text{B})-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ あるいは $\text{Zn}^{2+}(\text{B})-\text{Zn}^{2+}(\text{B})$ によるものであり (計算上は 0.298 nm)， Zn^{2+} の八面体位置 (B サイト) の占有を明確に示している。このような準安定相 ZnFe_2O_4 は 800°C の熱処理により安定相へ変化するため，その RSF は焼結体のそれと同様の形状となる。実際， 800°C で熱処理した薄膜の室温での磁化曲線は常磁性的に振舞った。

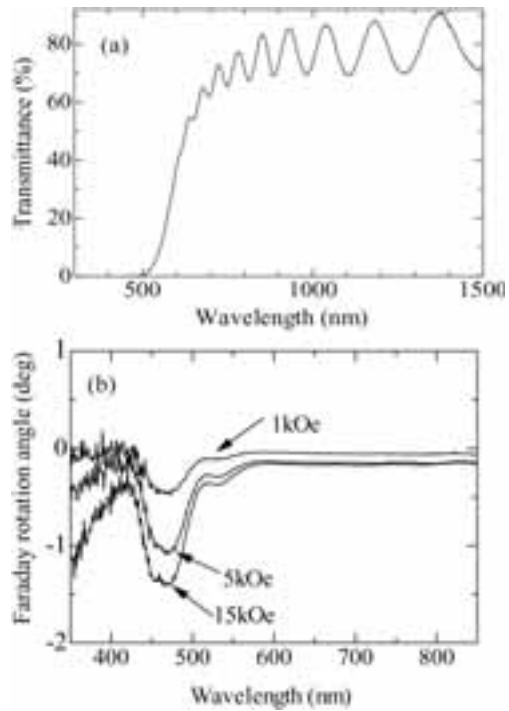


図7 スパッタ法で作製した ZnFe_2O_4 薄膜の透過スペクトル (a) と種々の外部磁場下でのファラデー回転角の波長依存性 (b)。

4. 亜鉛フェライト薄膜のファラデー効果

ZnFe_2O_4 薄膜 (膜厚 $1.06\ \mu\text{m}$) の透過スペクトルを図 7 (a) に示す。600 nm より長い波長領域では透過率は高く， Fe^{2+} と Fe^{3+} のホッピングの影響は無視できる。すなわち， Fe_3O_4 の析出あるいは固溶はこの系ではほとんど起こっていない。600 nm より短波長領域での透過率の急激な減少は， Fe^{3+} の 3d 軌道の電子が， Fe^{3+} の 4s 軌道から主に構成される伝導帯へ励起されるためである。ファラデー効果はこの Fe^{3+} の $3d^5 \rightarrow 3d^4 4s$ 遷移に基づいて起こる。図 7 (b) に室温でのファラデー回転角の波長依存性を示す。470 と 530 nm 付近に回転角のピークが観察される。470 nm 付近のファラデー回転角は，5 kOe と 15 kOe の外部磁場下でそれ

ぞれ -1.0×10^5 と -1.3×10^5 deg/cm となる。これまで研究されたフェリ磁性フェライトに関して言えば、例えば、 Fe_3O_4 薄膜のファラデー回転角の大きさは 632.8 nm で 3.9×10^4 deg/cm であると報告されており¹⁹⁾、 NiFe_2O_4 や CoFe_2O_4 薄膜の場合、ファラデー回転角は同じ波長で Fe_3O_4 薄膜の半分程度である^{19),20)}。また、ガーネット型 $\text{Gd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0-1.4$) 結晶のファラデー回転角は x に依存して変化し、 x が増加するにつれて 5.0×10^3 から 1.2×10^5 deg/cm へ増加する²¹⁾。 $\text{BaFe}_{10.48}\text{Co}_{0.78}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ 薄膜では、ファラデー回転角の大きさは 780 nm で 7.5×10^3 deg/cm である²²⁾。 ZnFe_2O_4 薄膜はこれらのフェライト化合物と同程度のファラデー回転角を有することがわかる。

5. おわりに

スパッタ法で作製した ZnFe_2O_4 薄膜のフェリ磁性的挙動と可視域でのファラデー効果について紹介した。正スピネル型 ZnFe_2O_4 のカチオン分布がランダムになる結果、フラストレーションが生じ、フェリ磁性クラスターが形成される。観察された磁性現象はこのフェリ磁性クラスターの存在に基づいて説明できるが、スピン凍結温度近傍での動的挙動がガラス物質のガラス転移温度付近の振舞いに類似している点は基礎的な観点から面白い。実用的な視点からは、第三成分の添加によりスピン軌道相互作用を大きくして磁気光学効果を増大させる試みや、室温付近の低い基板温度での成膜を利用してフェリ磁性クラスターをガラスに分散させた材料の作製などに興味もたれる。ガラス相の導入により、飽和磁化は減少するものの、軟磁性特性が得られ、低磁場下で応答する磁気光学材料が期待される。

謝 辞

本研究は、大学院生の中嶋聖介氏との共同

研究で得られた成果をまとめたものである。EXAFS 測定にご協力して頂いた京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の田中功教授に感謝致します。本研究の一部は、科学研究費補助金（萌芽研究）と NEDO のナノガラス技術プロジェクトの支援を受けて進められている。

参考文献

- 1) 小野寺晃一, 大場裕行, 川村卓也, 応用物理 **70**, 300 (2001).
- 2) 田中勝久, NEW GLASS **18**, No. 4, 14 (2003).
- 3) 例えば, 藤田晃司, 化学と工業 **54**, No. 2, 152 (2001).
- 4) 近角聰信, 強磁性体の物理 (上), 裳華房 (1978) p. 222.
- 5) Yu. T. Pavljukhin, Ya. Ya. Medikov and V. V. Boldyrev, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 1317 (1983).
- 6) C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault and J.-M. Greneche, *J. Phys.: Condense. Matter*, **12**, 7795 (2000).
- 7) T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda and H. Asano, *Solid State Commun.*, **81**, 5 (1992).
- 8) B. Jeyadevan, K. Tohji and K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.*, **76**, 6325 (1994).
- 9) T. Sato, K. Haneda, M. Seki and T. Iijima, *Appl. Phys. A*, **50**, 13 (1990).
- 10) K. Tanaka, Y. Nakahara, K. Hirao and N. Soga, *J. Magn. Magn. Mater.*, **131**, 120 (1994).
- 11) K. Tanaka, M. Makita, K. Hirao and N. Soga, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, No. S1 (Supplement) 77 (1998).
- 12) K. Tanaka, M. Makita, K. Hirao and N. Soga, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1611 (1998).
- 13) K. Tanaka, S. Nakashima, K. Fujita and K. Hirao, *J. Phys.: Condense. Matter*, **15**, L469 (2003).
- 14) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka and K. Hirao, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S961 (2004).
- 15) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka and K. Hirao, submitted; S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, and I. Tanaka, in preparation.
- 16) J. A. Mydosh, *Spin glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993);

- 小口武彦, 物理学最前線 8, 共立出版 (1984);
西森秀稔, 物理学最前線 11, 共立出版 (1988).
- 17) 図 5(b) の実験結果にアレニウス則を適用すると,
 $f_0 = 10^{45}$ と $E_a/k_B = 10^6$ K が得られ, 物理的に受け入れがたい値になる。
- 18) S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F*, **5**, 965 (1975).
- 19) N. F. Borrelli and J. A. Murphy, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1120 (1971).
- 20) M. H. Francombe, J. E. Rudisill and R. L. Coren, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1215 (1963).
- 21) H. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1903 (1975).
- 22) H. Nakamura, F. Ohmi, Y. Kaneko, Y. Sawada, A. Watada and H. Machida, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3346 (1987).