

長距離的な強磁性秩序を示す新しい非晶質酸化物

京都大学大学院工学研究科

田中 勝久, 藤田 晃司, 村井 俊介,
赤松 寛文, Zong Yanhua, 竹本 直紘

Novel amorphous oxides with ferromagnetic long-range order

Katsuhisa Tanaka, Koji Fujita, Shunsuke Murai,
Hirofumi Akamatsu, Zong Yanhua, Naohiro Takemoto

Graduate School of Engineering, Kyoto University

磁気モーメントが無秩序に分布した系でありながら長距離的な強磁性秩序を示す物質として一連の非晶質合金が古くから知られている。一方、酸化物やハロゲン化物などイオン結合性固体の非晶質状態では明確な強磁性秩序を確認したとの報告は皆無である。非晶質 FeF_2 や Eu^{2+} を含むケイ酸塩ガラスにおいて磁性イオン間の相互作用が強磁性的になることが示唆されているものの^{1), 2)}、強磁性転移は観察されていない。また、酸化物では、ほとんどの場合において、結晶を非晶質化することにより磁気転移温度が桁違いに低くなる。このような状況に対し、著者らは最近、 $60.0 \text{ EuO} \cdot 11.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 9.5 \text{ SiO}_2$ 組成のガラスが 2.3 K という低温ながら強磁性転移を示すことを見いだした³⁾。また、 $\text{EuO}-\text{TiO}_2$ 系ならびに $\text{EuO}-\text{ZrO}_2$ 系の非晶質酸化物薄膜が明確な磁気転移を示す強磁性体となり、しかも磁気転移温度が結晶相と同等か、むしろ高くなることを明らかにした。加えて、これらの非晶質酸化物が温度の低下にともない強磁性転移を示したあと、さらに低温でスピングラス相に転移する（すなわち、リエントラントスピングラスとなる）ことを見いだした。非

晶質酸化物において強磁性相とリエントラントスピングラス相の存在が確認されたのは、著者らの報告が初めてである⁴⁾。

$\text{EuO}-\text{TiO}_2$ 系ならびに $\text{EuO}-\text{ZrO}_2$ 系の薄膜の合成には主としてパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いた。基板にはシリカガラスを使用し、基板を意図的に加熱することなく薄膜の蒸着を行った。作製した薄膜の組成は、 EuTi_2O_5 , EuTiO_3 , Eu_2TiO_4 , Eu_4TiO_6 , EuZrO_3 である。X 線回折ではいずれの組成の薄膜においても非晶質に特徴的なハローパターンのみが観察され、結晶の析出による回折線は見られない。図 1 は Eu 濃度の最も高い Eu_4TiO_6 (4 ETO)

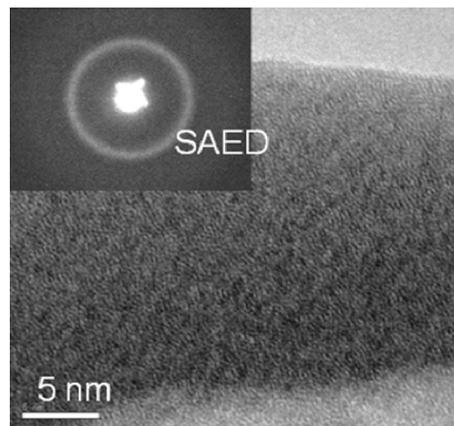


図 1 4 ETO 薄膜の透過型電子顕微鏡写真と電子線回折 (挿入図)

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

TEL 075-383-2801

FAX 075-383-2420

E-mail: tanaka@dipole.7.kuic.kyoto-u.ac.jp

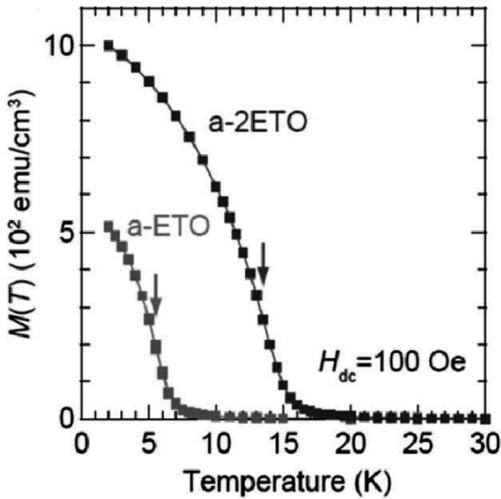


図2 非晶質薄膜 (2ETO および ETO 組成) の磁化の温度依存性

の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真と電子線回折 (SAED) である。いずれもこの試料が非晶質であることを示している。他の組成の薄膜についても同様の結果が得られた。

非晶質 EuTiO_3 (amorphous ETO, a-ETO) および非晶質 Eu_2TiO_4 (a-2ETO) の磁化の温度依存性を図2に示す。印加磁場は 100 Oe である。いずれの非晶質薄膜においても、ある温度以下では磁化が温度の低下とともに急激に増加しており、強磁性体に典型的な磁化-温度曲線を示している。磁化の温度依存性において変曲点となる温度をキュリー温度とみなすと、a-ETO では 5.5 K、a-2ETO では 14 K と見積もることができる。ETO 組成では、結晶相が 5.3 K にネール温度を持つ反強磁性体となるにもかかわらず、非晶質 ETO は強磁性体となり、キュリー温度も結晶のネール温度に匹敵するものとなっている。さらに、結晶相の 2ETO (Eu_2TiO_4) は強磁性体であり、そのキュリー温度が 9 K であるのに対し、非晶質 2ETO のキュリー温度は 14 K となって、同組成の結晶より高くなる。前述のとおり、これまでに作製されている酸化物磁性体の結晶と非晶質の磁気転移温度を比較すると、例外なく非晶質相の方

が桁違いに低い。たとえば、 Fe_2O_3 の結晶相はネール温度が 950 K の弱強磁性体であるが、非晶質 Fe_2O_3 はクラスタースピングラス転移を示し、転移温度は 35.1 ± 0.1 K まで下がる⁵⁾。また、 BiFeO_3 の結晶相は反強磁性体であり、ネール温度は 643 K であるが、非晶質相は 20 K でスピングラス相に転移する⁶⁾。このような例と比べると、EuO-TiO₂系で見られる現象はきわめてめずらしい。EuZrO₃ 組成の結晶と非晶質でも同様の結果が観察されている⁷⁾。

図3(a)に a-ETO の交流磁化の温度依存性ならびに周波数依存性を示す。上側の図は交流磁化の実部、下側は虚部を表している。磁化の実部ならびに虚部はいずれもある特定の温度で最大となり、最大を与える温度は交流磁場の周波数に依存して変化し、周波数の増加にともない高くなる。周波数の逆数 (すなわち、スピンの磁場に応答する緩和時間) と磁化の最大の温度との関係は複雑であり、図3(a)上図の下側の内挿図に示すようにスケーリング則が成り立つように見えるものの、特に高温領域ではスケーリング則に合わない。これは、磁化の最大は主としてスピングラス転移に基づくものの、強磁性転移がスピングラス転移と近いため、その影響が現れて複雑な様相を呈していると解釈できる。一方、図3(b)は 5 Oe の直流磁場を加えると同時に振幅が 1 Oe の交流磁場を印加して磁化の温度依存性を測定した結果であり、上側の図が実部、下側が虚部に相当する。また、いずれもさまざまな周波数の磁場下での測定結果を表している。磁化の実部の温度依存性には明確に二つの極大が現れ、高温側の極大は周波数にまったく依存しないのに対し、低温側の極大の位置は周波数に依存して変化しており、極大を与える温度は周波数が高くなると高温側にシフトしている。低温側の極大は前述のとおりスピングラス転移に対応する。それに対して高温側の極大は周波数依存性がないことから強磁性転移を表す。極大に相当する温度が図2から見積もったキュリー温度と一致することも強磁性転

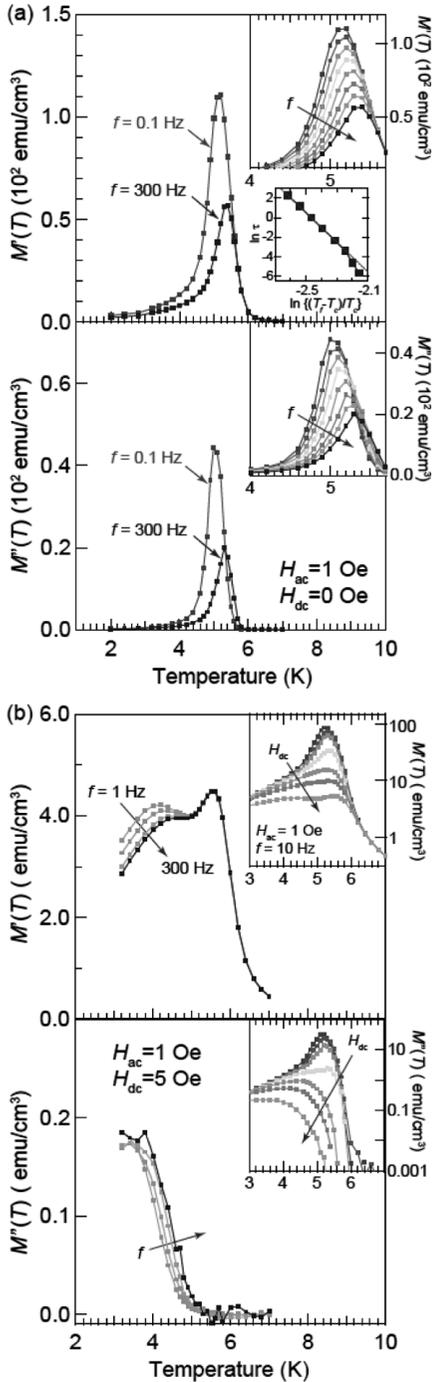


図3 a-ETOの交流磁化の温度依存性と周波数依存性. (a)直流磁場がゼロの場合. (b)5 Oeの直流磁場を印加. (a), (b)とも上側が磁化の実部, 下側が磁化の虚部に相当する.

移を裏付けている。すなわち、a-ETOは、温度の低下にともない常磁性から強磁性への転移ならびに強磁性からスピングラスへの転移を段階的に起こすことがわかる。言い換えると、a-ETOはリエントラントスピングラスである。これは、非晶質酸化物においてリエントラントスピングラス転移を見いだした最初の例である。

結晶の EuTiO_3 が反強磁性であるにもかかわらず、非晶質 EuTiO_3 が強磁性体となる理由について実験と理論の両面から研究を進めており、現段階では以下のことが明らかとなっている。まず、内部転換電子メスバウアースペクトルから、非晶質中に含まれるユロピウムイオンはほぼすべてが Eu^{2+} の状態であることが確認された。また、KEK-PF BL12CでのX線吸収スペクトル (XANES, EXAFS) 測定の結果、 Ti^{4+} の局所構造は結晶とは異なり配位数が4であり、 Eu^{2+} の局所構造は EuTiO_3 よりもむしろ EuO に近いことが明らかとなった⁸⁾。特に Eu^{2+} の配位環境はメスバウアースペクトルのアイソマーシフトから推測される配位数ともよい一致を示した。 Eu^{2+} の局所構造が EuO に近いという事実は、 Eu^{2+} の5d軌道のエネルギー準位が4f軌道の近くまで下がり、5d軌道を介した4f電子同士の強磁性的な相互作用が強く働くことを示唆している。このことは、SPring-8 BL25SUとBL39XUのそれぞれで測定した4f軌道と5d軌道を対象としたX線磁気円二色性の強度の温度依存性が、磁化の温度依存性とみごとに相関することからも支持される。さらに、結晶の EuTiO_3 を対象とした密度汎関数法による第一原理計算から、最近接の Eu^{2+} イオン間の距離が長くなるほど Eu^{2+} の4f電子間では強磁性的な相互作用が支配的となることが明らかとなった⁹⁾。以上の実験ならびに理論計算の結果から、非晶質に特徴的な開放構造と Eu^{2+} の低い配位数が結晶相では実現できない強磁性転移を発現したものと解釈できる。

謝辞

PFでのX線吸収スペクトル測定 (BL 12 C, Proposal No. 2008 G 605) では KEK の野村昌治博士と稲田康宏博士から有益な助言を頂きました。また, SPring-8での軟X線円二色性測定 (BL 25 SU, Proposal No. 2009 A 1737) は JASRI の中村哲也博士の協力を得て行い, 硬X線円二色性測定 (BL 39 XU, Proposal No. 2010 B 1729) では JASRI の鈴木基寛博士, 河村直己博士, 水牧仁一郎博士から親切な指導を受けました。ここに感謝の意を表します。

文献

- 1) F. J. Litterst, J. de Phys. 36, L-197 (1975).
- 2) J. Schoenes, E. Kaldis, W. Thöni, and P. Wachter, J. Magn. Magn. Mater. 11, 139 (1979).
- 3) H. Akamatsu, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 81, 014423 (2010).
- 4) H. Akamatsu, K. Fujita, Y. Zong, N. Takemoto, S. Murai, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 82, 224403 (2010).
- 5) M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, and G. K. Dey, Phys. Rev. B 72, 174408 (2005).
- 6) S. Nakamura, S. Soeya, N. Ikeda, and M. Tanaka, J. Appl. Phys. 74, 5652 (1993).
- 7) Y. Zong, K. Fujita, H. Akamatsu, S. Murai, and K. Tanaka, Phys. Stat. Sol. C (2011) 印刷中.
- 8) Y. Zong, K. Fujita, H. Akamatsu, S. Nakashima, S. Murai, and K. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc. (2011) 投稿中.
- 9) H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, K. Fujita, H. Murakami, K. Tanaka, and I. Tanaka, Phys. Rev. B 83, 1214421 (2011).