

# アモルファス酸化物と強磁性

京都大学工学部 田中 勝久

## Amorphous oxides and ferromagnetism

Katsuhisa Tanaka

Faculty of Engineering, Kyoto University

### 1. はじめに

原子配列が空間的にランダムであり、しかも磁気モーメントの長距離的相関によって強磁性あるいはフェリ磁性を示す固体として、遷移金属-メタロイド系、遷移金属-希土類系のアモルファス合金がよく知られている。これらは、磁化測定、メスbauer効果測定などから明らかにされているように、明確なキュリー温度を持ち、その近傍では臨界指数が定義され、それらに対してスケーリング則も成立する。またスピン波の存在も確認されており、その強磁性状態および強磁性転移は本質的に結晶におけるそれと何ら変わるところがない。一方、イオン結合性のアモルファス固体では磁気モーメント間の局所的結合が負の超交換相互作用による、言い換えれば反強磁性的になる場合が多い。実際多くのアモルファス酸化物およびフッ化物において磁化率の逆数の温度依存性を高温側(キュリー-ワイス則が成り立つ領域)から外挿すると、直線は負の領域で温度軸と交差する<sup>1)-12)</sup>。これに対して、磁気モーメント間の相互作用が強磁性的であるイオン結合性アモルファス固体も数例報告されている。最も初期に研究された物質に気相合成で得られたアモルファス  $\text{FeF}_2$  がある<sup>13)</sup>。  $\text{FeF}_2$  結晶が 78 K にネール温度を持つ

反強磁性体であるのに対して、そのアモルファス相はキュリー温度が 21 K である強磁性体となる。ところがこのアモルファス強磁性体では同時に超常磁性的振舞いが観察され、ブロッキング温度が  $15 \pm 2$  K と見積られている。すなわち、 $\text{Fe}^{2+}$  間に働く磁氣的相互作用は強磁性的であるものの、その相関距離は短く、アモルファス構造全体にわたるものではない。これは原子配列のランダムさゆえに必然的に存在するであろう磁気モーメントのフラストレーションの結果であると思われる。磁気モーメント間の超交換相互作用が主として負であるようなアモルファス酸化物、フッ化物に対しても、磁気転移温度が交流磁化率の測定周波数に依存する、磁化率-温度曲線において磁気転移に対応する磁化率の極大が磁場冷却により消失する、残留磁化が時間に対して  $\log t$  の形で変化するなど超常磁性的の考え方で説明可能な現象が多く見られる<sup>14)-23)</sup>。この点で以上のイオン結合性アモルファス固体の磁気転移はアモルファス合金のそれと比べると全く異質のものであると言える。

さて、アモルファス酸化物においても、いくつかの系で強磁性的な挙動が観察されている。特に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-P}_2\text{O}_5$  系<sup>24)</sup>、 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系<sup>25)</sup>、 $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系<sup>26),27)</sup>、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系<sup>28)</sup>、La

$1-x\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系<sup>29)</sup>などにおいて室温以上の高いキュリー温度と比較的大きな飽和磁化の値が報告されている。ところが、これらの系のアモルファス酸化物がなぜ強磁性となるのか、また、高いキュリー温度が実現しているのはなぜかという点に関して明確な答えは得られていない。特に $\text{Fe}^{2+}$ の電子構造は $d^5$ であるので、超交換相互作用に関するAndersonらの機構<sup>30),31)</sup>を考える限り、強磁性発現のためには $\text{Fe-O-Fe}$ 結合角にかなり特別な制限を設けなければならない。そのような状況はアモルファス構造におけるランダムな原子配列と相入れるものであろうか。ここでは、このような疑問に対する我々の考えを述べる。結論から言えば、これらのアモルファス酸化物の強磁性は、フェリ磁性あるいは強磁性クラスターが担っているものであり、そこに現れる磁性現象は全て超常磁性の範疇で説明できる。

## 2. $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系

この系では最初に融液超急冷法で作製された $x\text{ZnO}\cdot(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x\leq 20$ )組成のアモルファス酸化物に対して強磁性的挙動が観察された<sup>25)</sup>。たとえば $20\text{ZnO}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Fe}_2\text{O}_3$ では、

磁化の温度依存性からキュリー温度が450 Kであり、室温での磁化が10 kOeの外部磁場下で17 emu/gに達することが認められた。ところが室温でのメスバウアースペクトルには磁気分裂したピークは現れず、スペクトルは常磁性ダブレットのみからなる<sup>32)</sup>。このことはキュリー温度以下でも磁氣的秩序が構造全体に及んでいないことを明確に示している。すなわち、アモルファス $20\text{ZnO}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Fe}_2\text{O}_3$ は強磁性体ではなく、むしろ超常磁性体であると推測できる。同じ組成のアモルファス酸化物がクラスターイオンビーム法によっても作られている<sup>33)</sup>。基板温度とイオン化電流を一定にして加速電圧を変えた場合、生成する膜は加速電圧が低い時はアモルファスであるが、加速電圧が大きくなるとアモルファス相と結晶相の混在状態となる。X線回折パターンよりこの結晶相はスピネル型構造を持つことが示されている。この膜の飽和磁化は相がアモルファスであるときにはゼロであり、結晶相が現れて初めてゼロでない値をとる。更に、飽和磁化は加速電圧が大きくなり結晶相の割合が増すにしたがって単調に増加する。このことは析出したスピネル型結晶がこの系の強磁性的挙動を担っていることを示唆する。

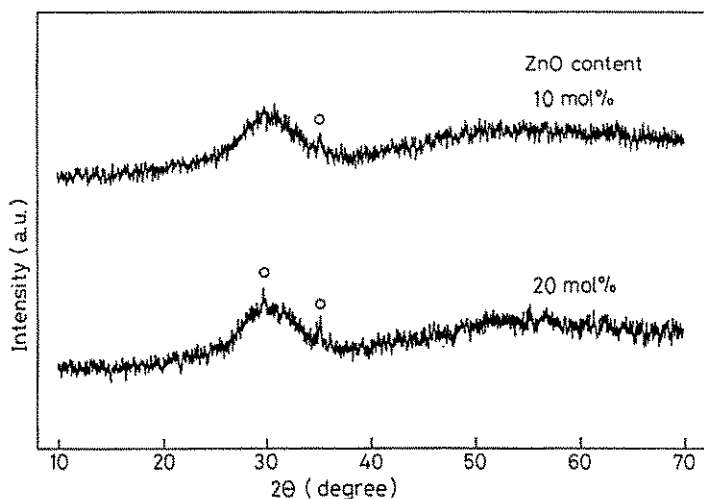


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $10\text{ZnO}\cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $20\text{ZnO}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Fe}_2\text{O}_3$  prepared by the twin-roller quenching method. The open circles denote diffraction peaks assigned to spinel-type structure.

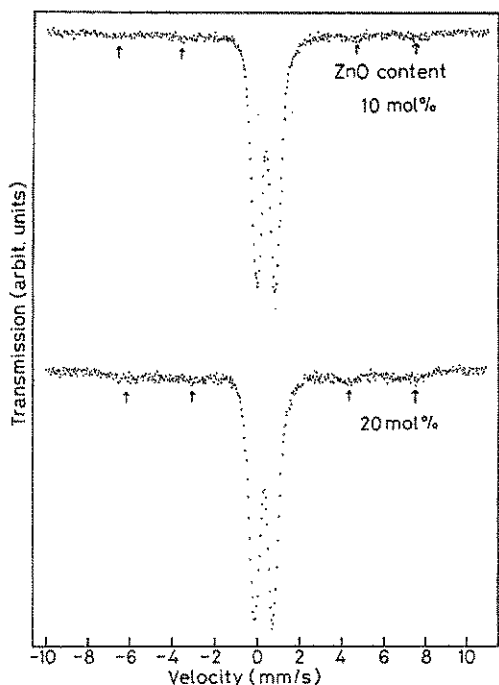


Fig. 2 The room temperature Mössbauer spectra of  $10 \text{ ZnO} \cdot 40 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  and  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  prepared by the twin-roller quenching method. Arrows denote the peaks due to internal field.

我々の最近の実験結果からも同様の結論が導かれる。Fig. 1 はイメージ炉-双ローラー法で得られた  $10 \text{ ZnO} \cdot 40 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  および  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  組成の  $\text{CuK}\alpha$  線による X 線回折パターンを示す<sup>34)</sup>。  $2\theta = 29.7^\circ$  と  $35.2^\circ$  に回折ピークが見られる (図中の○印)。これらはクラスターオンビーム法で生成した結晶相の回折パターンと同じものであり、それぞれスピネル型構造の(220)面と(311)面からの回折に対応している。Fig. 2 はこれらの試料の室温でのメスバウアースペクトルである。常磁性ダブルレットに加えて、強度は小さいものの磁気分裂したピークが観察される (図中の矢印)。しかもその割合は、スピネル型結晶による X 線回折ピークが強く出ている  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  組成において大きい。また、Fig. 3 に示すように、この結晶相は  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  組成の融液を水中で急冷した試料において、より多く現れている。これに対応して水中急冷法で得た試料の室温でのメスバウアースペクトル (Fig. 4) には超微細構造による吸収ピークが強く現れている。以上の結果をまとめると Table 1 のようになる。要するに  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  組成ではスピネル型結晶の析出量が多いほどメスバウアースペクトルの磁気分裂ピークは強く

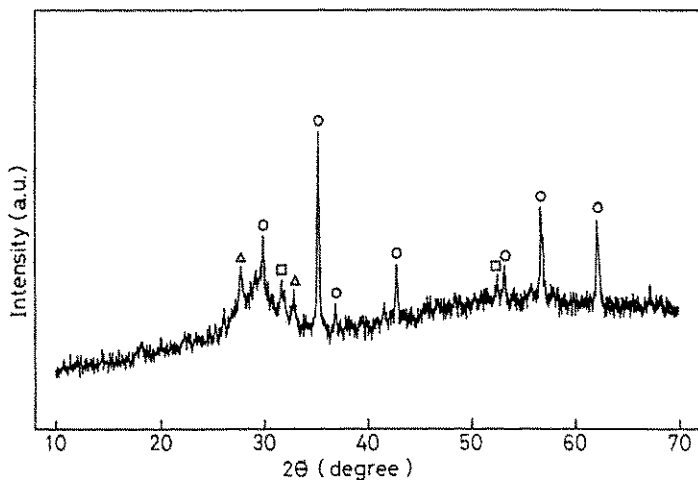


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  prepared by the water-cooling method. (○ : spinel-type ferrite, □ :  $\text{BiFeO}_3$ , △ :  $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ )

なり、飽和磁化も大きくなる。したがって、X線の的にアモルファスとなる融液超急冷法で得られた 20 ZnO·30 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の試料中にはスピネル型構造を持つ微結晶あるいは類似の構造を有するクラスターが存在し、そのフェリ磁性（強磁性ではない）が巨視的に観察されることになる。更にフェリ磁性秩序の範囲がクラスター内に限られるため、超常磁性的挙動が付随して現れてくる。このようなクラスター構造はすでに La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系アモルファス酸化物において提唱されている<sup>35)</sup>。この系ではペロブスカイト型構造を持つ La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶と類似の構造を有するクラスターが B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスマトリックス中に存在し、クラスター内の Mn<sup>3+</sup> と Mn<sup>4+</sup> 間に働く二

重交換相互作用により強磁性的挙動が発現している。

### 3. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系

これらの2成分系では双ローラー法により種々の組成のアモルファス酸化物が作られ、Fe-Oの共有結合性、Fe<sup>3+</sup> イオンサイトの電場勾配の大きさとその分布状態などが調べられている<sup>36),37)</sup>。これらの系において、Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 組成および 35 SrO·65 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成が X 線的にアモルファスであり、かつ室温で強磁性的挙動を示すことが見いだされた<sup>38)</sup>。Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の CuK $\alpha$  線による X 線回折の結果を Fig. 5 に示す。明確な結晶による回折ピークは見られない。Fig. 6 は室温での磁化測定の結果

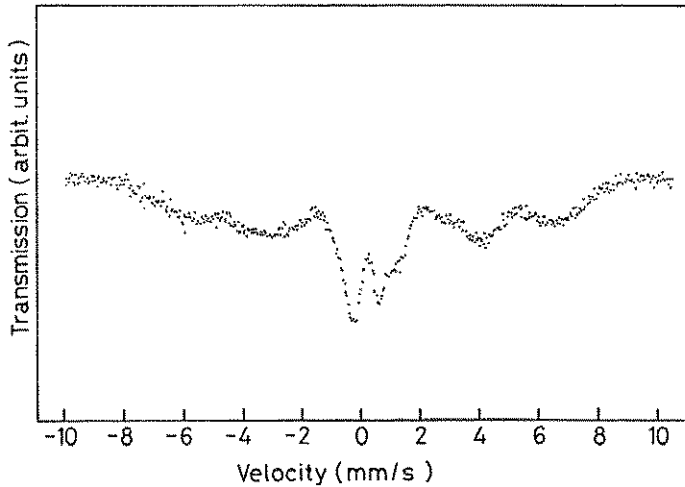


Fig. 4 The room temperature Mössbauer spectrum of 20 ZnO·30 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the water-cooling method.

Table 1 Results of X-ray diffraction analyses, Mössbauer measurements and magnetization measurements for 20 ZnO·30 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by several methods

Method	XRD	Hhf	M (emu/g)
Splat-quenching <sup>a</sup>	Amorphous	not observed	17
Twin-roller <sup>b</sup>	Spinel-type crystal (weak)	weak	—
Water-cooling <sup>b</sup>	Spinel-type crystal (strong)	strong	20 <sup>a</sup>

a. Ota et al.<sup>25)</sup> b. Present work

である。10 kOe での磁化は 4.51 emu/g, 保磁力は 22 Oe である。またアモルファス  $35 \text{ SrO} \cdot 65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  の磁化曲線は Fig. 7 のようになり、10 kOe での磁化は 3.25 emu/g, 保磁力は 250 Oe であった。これらの試料の室温でのメスバウアースペクトルを Fig. 8 に示す、室温での磁化曲線は強磁性的挙

動を示すものの、メスバウアースペクトルは主として常磁性ダブルレットからなる。Fig. 9 に  $35 \text{ SrO} \cdot 65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  のメスバウアースペクトルの温度依存性を示す。温度の低下に伴い、スペクトルには磁氣的に分裂したピークが徐々に成長してくる。95 K では構造全体にわたって磁気モーメント

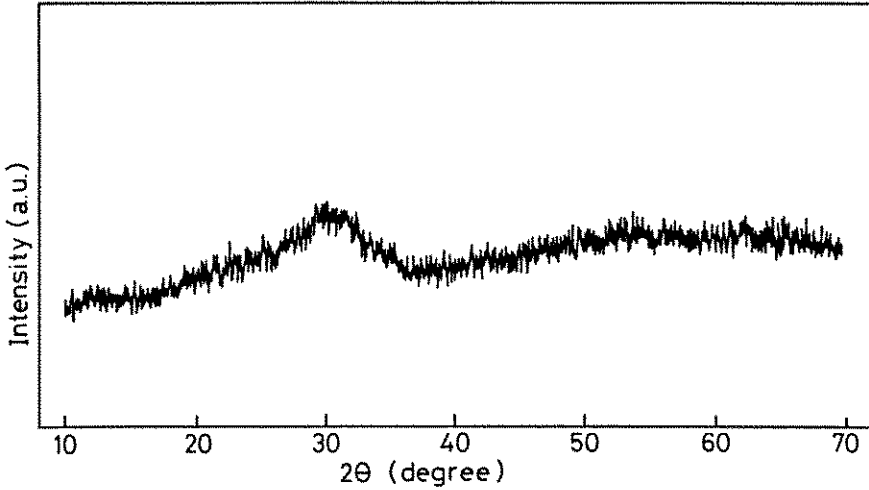


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . No evident peaks due to any crystals are observed.

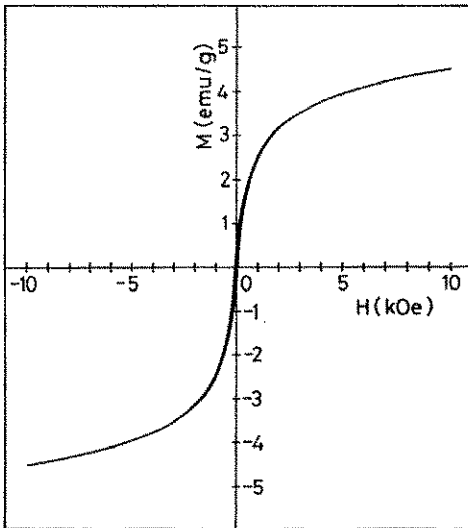


Fig. 6 Magnetization curve of amorphous  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  at room temperature.  $M$  and  $H$  denote the magnetization and the external field, respectively.

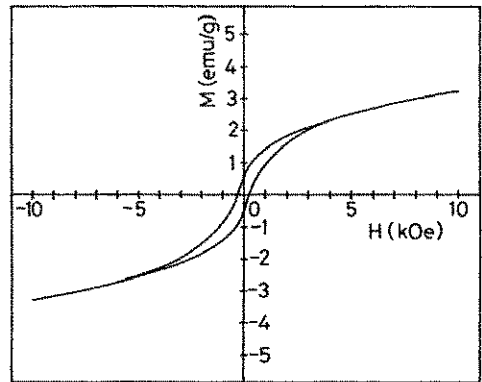


Fig. 7 Magnetization curve of amorphous  $35 \text{ SrO} \cdot 65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  at room temperature.  $M$  and  $H$  denote the magnetization and the external field, respectively.

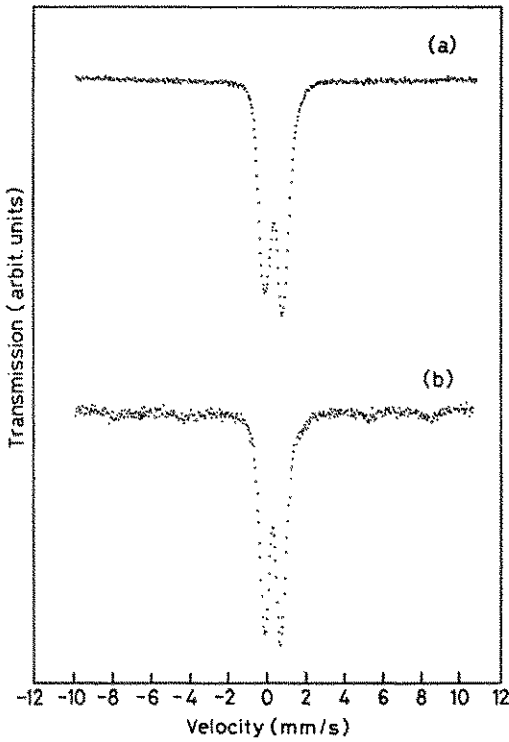


Fig. 8 Mössbauer spectra of (a) amorphous 35 SrO·65 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) amorphous Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at 299 K.

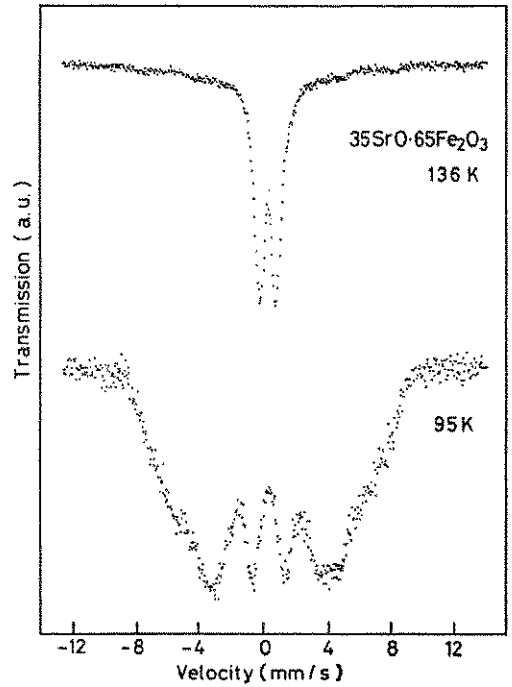


Fig. 9 Mössbauer spectrum of amorphous 35 SrO·65 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 136 and 95 K. The hyperfine structure which is not seen in the spectrum at 299 K (see Fig. 8) is clearly observed. In particular, intense peaks due to internal fields are seen in the spectrum at 95 K.

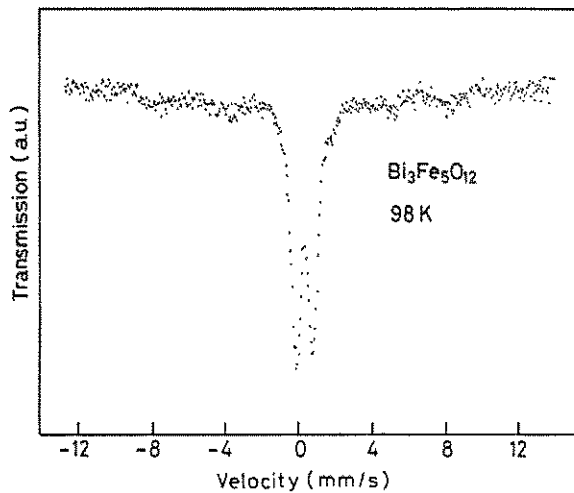


Fig. 10 Mössbauer spectrum of amorphous Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at 98 K.

の凍結が起こっている。同様の温度依存性が  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  にも見られる (Fig. 10)。以上の現象は基本的に超常磁性で説明できる。我々は  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  では同じ組成を有するガーネット型結晶<sup>39)</sup>の微粒子あるいはクラスターが、 $35\text{SrO}\cdot 65\text{Fe}_2\text{O}_3$  ではマグネトプラムバイト型  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  結晶の微粒子あるいはクラスターが存在していると考えている<sup>38)</sup>。特に後者では  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  の本質的に大きな保磁力が  $35\text{SrO}\cdot 65\text{Fe}_2\text{O}_3$  に比較的大きな保磁力をもたらしているものと考えられる。

#### 4. おわりに

上述以外の系の磁性も同様の考え方で説明できる。実際、 $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系のメスバウアースペクトルの温度依存性は  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  や  $35\text{SrO}\cdot 65\text{Fe}_2\text{O}_3$  のそれと同じである。それではアモルファス酸化物あるいはハロゲン化物において、結晶の  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{EuO}$  あるいはアモルファス合金などと同様の強磁性(すなわち相転移による強磁性)が発現し得るか否かという疑問が生じる。この問題に正確に答えるためには、これら遷移金属高含有アモルファス酸化物の化学構造に加えてその電子構造を知る必要があるが、最初に述べた通り、ランダムな原子配列と局所的な超交換相互作用の機構に基づく限り磁気モーメントのフラストレーションは避けられないように思われる。このような問題はアモルファス磁性材料、特に磁気光学材料の開発を考える上でも重要な課題である。今後の研究に期待したい。

#### 参考文献

- 1) C. J. Schinkel and G. W. Rathenau, *Physics of Non-Crystalline Solids*, edited by J. A. Prins (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965), p. 215
- 2) A. W. Simpson and J. M. Lucas, *J. Appl. Phys.* **42**, 2181 (1971)
- 3) T. Egami, O. A. Sacli, A. W. Simpson, A. L. Terry and F. A. Wedgwood, *J. Phys.* **C5**, L261 (1972)
- 4) E. J. Friebele, N. C. Koon, L. K. Wilson and D. L. Kinser, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**,

- 237 (1974)
- 5) A. M. van Diepen and Th. J. A. Popma, *Solid State Commun.* **27**, 121 (1978)
- 6) E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschütz, J. V. Waszczak, C. A. Wang and J. C. Shelton, *J. Appl. Phys.* **50**, 2883 (1979)
- 7) T. Shigematsu, Y. Bando and T. Takada, *J. Physique* **40**, C2-153 (1979)
- 8) Y. Syono, A. Ito and O. Horie, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 793 (1979)
- 9) I. Ardelean, Gh. Ilonca, M. Peteanu and D. Pop, *Solid State Commun.* **33**, 653 (1980)
- 10) G. Ferey, A. M. Leclerc, R. de Pape, J. P. Mariot and F. Varret, *Solid State Commun.* **29**, 477 (1979)
- 11) G. Ferey, F. Varret and J. M. D. Coey, *J. Phys.* **C12**, L531 (1979)
- 12) J. P. Renard, C. Dupas, E. Velu, C. Jacoboni, G. Fonteneau and J. Lucas, *Physica* **108B**, 1291 (1981)
- 13) F. J. Litterst, *J. Physique* **36**, L-197 (1975)
- 14) R. A. Verhelst, R. W. Kline, A. M. de Graaf and H. O. Hooper, *Phys. Rev.* **B11**, 4427 (1975)
- 15) H. R. Rechenberg, L. H. Bieman, F. S. Huang and A. M. de Graaf, *J. Appl. Phys.* **49**, 1638 (1978)
- 16) J. P. Jamet, J. C. Dumais, J. Seiden and K. Knorr, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 197 (1980)
- 17) A. Bonnenfant, J. M. Friedt, M. Maurer and J. P. Sanchez, *J. Physique* **43**, 1475 (1982)
- 18) J. P. Sanchez and J. M. Friedt, *J. Physique* **43**, 1707 (1982)
- 19) J. P. Sanchez, J. M. Friedt, R. Horne and A. J. van Duyneveldt, *J. Phys.* **C17**, 127 (1984)
- 20) S. K. Mendiratta, R. Horne and A. J. van Duyneveldt, *Solid State Commun.* **52**, 371 (1984)
- 21) J. P. Renard, J. P. Miranday and F. Var-

ret, Solid State Commun., **35**, 41 (19880)

22) C. Dupas, K. le Dang, J. P. Renard, P. Veillet, J. P. Miranday and C. Jacoboni, J. Physique **42**, 1345 (1981)

23) K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ. **52**, 281 (1990)

24) M. Sugimoto and N. Hiratsuka, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 197 (1982)

25) N. Ota, M. Okubo, S. Masuda and K. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 293 (1986)

26) S. Nakamura and N. Ichinose, J. Non-Cryst. Solids **95 & 96**, 849 (1987)

27) 三寺正雄, 三村正直, 太田進啓, 増田修二, 創造科学技術推進事業増本特殊構造物質プロジェクト研究概要集 (新技術開発事業団, 1986), p. 7

28) Y. Nagata, T. Inoh and K. Ohta, IEEE Trans. Magnetics **MAG-23**, 2317 (1987)

29) K. Inomata, S. Hashimoto and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L883 (1988)

30) P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350 (1950)

31) J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959)

32) K. Suzuki, H. Onodera, M. Sakurai, S. Masuda, A. Matsumoto and H. Sadamura, IEEE Trans. Magnetics **MAG-22**, 1090 (1986)

33) 松本明, 貞村英昭, 創造科学技術推進事業増本特殊構造物質プロジェクト研究概要集 (新技術開発事業団, 1986), p. 79

34) K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, submitted

35) E. Matsubara, Y. Waseda, S. Hashimoto and K. Inomata, Phys. Stat. Sol. (a) **117**, K1 (1990)

36) K. Tanaka and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **95 & 96**, 255 (1987)

37) K. Tanaka, K. Kamiya, T. Yoko, S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **109**, 289 (1989)

38) K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, J. Appl. Phys. **69**, 7752 (1991), in press

39) T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando, Y. Isozumi and T. Okuda, J. Magn. Magn. Mater. **92**, 261 (1990)

#### [筆者紹介]



田中 勝久 (たなか かつひさ)  
 昭和59年3月 京都大学工学部  
 工業化学科卒業。  
 昭和61年3月 同大学院修士課程修了。  
 同年4月 三重大学工学部助手。  
 平成元年4月 京都大学工学部助手, 現在に至る。  
 平成3年3月 京都大学工学博士

#### [連絡先]

〒606-01 京都市左京区吉田本町  
 京都大学工学部工業化学教室  
 TEL 075-753-5541

#### Abstract

Magnetism of amorphous oxides which show ferromagnetic character with high Curie temperature and large saturation magnetization is described. As an example, magnetic properties observed for the specimens  $20 \text{ ZnO} \cdot 30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  and  $35 \text{ SrO} \cdot 65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  are mentioned in detail. The common feature in these materials is that hyperfine structure in Mössbauer spectra is barely observed at room temperature although the magnetization curve tends to saturate at relatively low external fields at room temperature. The intensity of peaks due to the hyperfine structure increases gradually as temperature is decreased. These phenomena are explainable in terms of the superparamagnetic behavior of microcrystals or clusters which exist in these materials. It is concluded that the ferromagnetic character of these materials arise from ferro- or ferromagnetism of the clusters.