やさしいニューガラス講座

ガラスの磁気的性質

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

田中勝久

Magnetic Properties of Glasses

Katsuhisa Tanaka

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

1. はじめに

固体の磁気的性質を担うのは固体を構成する 原子やイオンの電子配置や結晶場に依存して生 じる磁気モーメントであり、その集団の挙動が 巨視的な磁性を決定する。結晶では長範囲の規 則性をもって配列した原子やイオンに付随する 磁気モーメントの間にさまざまな磁気的相互作 用が働き, その種類や大きさに依存して磁気 モーメントの配列にも規則的な構造が現れる。 図1は模式的に示した磁気モーメントの配列 であり、強磁性(すべての磁気モーメントが同 じ向きに並んだ状態) やフェリ磁性(大きさや 数の異なる磁気モーメントが互いに逆向きに並 んだ状態)では大きな磁化が生じるため、これ らの磁性を示す結晶は実用的な材料としても重 要になる。磁気モーメントの配列に関するこの ような秩序状態は低温になるほど安定であり, 高温では熱エネルギーが磁気モーメント間の相 互作用に打ち勝つため, 各磁気モーメントが勝 手な方向を向きながら無秩序に運動する常磁性 の状態が現れる1)。

〒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 TEL 075-383-2801

FAX 075–383–2420 E-mail: tanaka@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

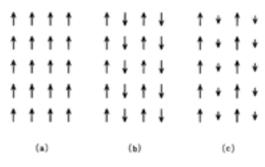


図1 磁気秩序構造における模式的な磁気モーメントの配列。(a)強磁性,(b)反強磁性,(c)フェリ磁性。

強磁性やフェリ磁性のような規則的な磁気モーメントの配列は結晶においてのみ見られるわけではなく、すでに多くの実用化が進んでいるアモルファス合金でも観察される。単体の結晶が強磁性となる Fe, Co, Ni のような遷移元素と B, Si, P などの非金属元素との組合せで合成されるアモルファス合金は強磁性を示し、Fe, Co とランタニド元素とからなるアモルファス合金ではフェリ磁性が観察される。これらは結晶の金属や合金が示す強磁性やフェリ磁性と本質的になんら変わるものではなく、強磁性となるアモルファス合金には明確なキュリー温度(強磁性相と常磁性相の間の2次相転移温度)が現れ、強磁性状態での素励起であ

るスピン波(マグノン)も観察されている2)。

一方,酸化物やハロゲン化物のようなイオン 結合性固体のガラス状態がいかなる磁性を示す かという問題は、アモルファス合金と同様、不 規則格子において磁気モーメントの集団がどの ように振舞うか、また、強磁性やフェリ磁性と いった秩序磁性が存在しうるかなどの観点から 興味深いが, アモルファス合金と比較するまで もなく,酸化物ガラスやハロゲン化物ガラスの 磁気的性質に関する研究例はそれほど多くな い。主な理由として、たいていの場合酸化物結 晶をガラス化すると磁化や磁気転移温度が大幅 に減少し、これまでのところ磁気モーメントの 配列が長範囲秩序を保って強磁性を示す例が確 認されていないことなどが挙げられる。すなわ ち、希土類イオンを高濃度に含有したガラスの 可視・紫外域でのファラデー効果と光アイソ レーターへの応用など一部の例を除けば、実用 化に直接つながるような磁性が酸化物やハロゲ ン化物のガラスでは得られていない。しかし, 酸化物ガラスやハロゲン化物ガラスの磁性は、 格子が完全に不規則な系における磁気モーメン トの集団の秩序構造を調べる上ではある意味で 理想的なモデルとなりうるものであり, また, 最近注目されつつあるメゾスコピックな磁性体 や,超微粒子の集合状態の磁性の理解や応用と いった側面から新たな機能性材料を提供する場 となる可能性も秘めている。本稿では,特に酸 化物ガラスの磁性について著者らの研究結果も 含めて基礎的事項を述べる。ガラスの磁気的性 質に関しては、最近著者らがまとめた非晶質固 体に関する専門書3)にも記述されているので参 照されたい。

2. スピングラスと超常磁性

乱れた系の磁性体の典型的な例としてスピングラス⁴⁾が知られている。酸化物ガラスやフッ化物ガラスの磁性はこのスピングラスが示す磁性とよく似ているので、ここで簡単に紹介して

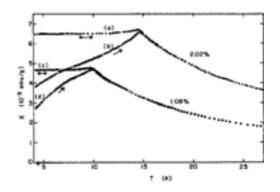


図 2 Cu-Mn 系カノニカルスピングラスの直流磁化率の温度依存性。(a) と(c) は磁場冷却過程であり、(b) と(d) は零磁場冷却過程である。

おく。スピングラスは 1970 年代に Au-Fe⁵⁾ や Cu-Mn⁶⁾ などの合金で実験的に見出され、理論的な考察や計算機実験に基づく検討とともにさまざまな実験が遂行された。これにより、酸化物、硫化物、ハロゲン化物などの結晶において新たなスピングラス相が発見されると同時に、スピングラス相を生み出す磁気転移のからくりが明らかにされてきた。しかし、その全貌は未だ十分に解明されているとはいえず、現在でも活発な研究が続けられている。さらにスピングラスの研究から、ニューロンのネットワーク構造の解析や巡回セールスマン問題の解法といった応用分野が生まれている⁷⁾。

ここでスピングラスの一つの側面を見ておこう。図2はCu-Mn系スピングラスの直流磁化率の温度依存性である⁶⁾。図中の(a)と(c)は室温で磁場を印加して磁場下で冷却しながら磁化率を測定する過程であり、磁場冷却(field cooling, FC)とよばれる。(b)と(d)は零磁場冷却(zero-field cooling, ZFC)とよばれ、まず無磁場下で試料を低温まで冷却してから磁場を印加し、温度を上げながら磁化率を測定する過程である。高温側では両過程において磁化率の温度依存性は一致するが、ある温度以下では両者の挙動が異なる。この挙動の違いが見られる境界の温度がスピン凍結温度であり、ZFC

ではこの温度で磁化率の温度依存性が鋭いカスプ状の変化を示す。FC の場合,スピン凍結温度以下では磁化率はほぼ温度に依らず一定である。また,スピン凍結温度以下の磁化率はZFC の場合よりも FC の場合の方が大きい。

合金のスピングラスでは非磁性(常磁性)の 金属(この場合は Cu)に磁性をもつ原子(こ の場合は Mn) が少量だけ固溶している。磁性 原子は非磁性結晶格子に均一に溶けており,空 間的な分布は無秩序である。また、固溶量が少 ないため、隣接して存在する磁性原子はほとん ど存在しない。このような合金では個々の磁性 原子の磁気モーメントは伝導電子を介して磁気 的な相互作用を行い (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 相互作用または RKKY 相互作用とよば れる), ある温度以下では磁気モーメントが空 間的に互いに無秩序な方向を向いて固定され る。このような「磁気モーメントが無秩序に凍 結した磁気秩序相」がスピングラスである。合 金系のスピングラスは特にカノニカルスピング ラスとよばれる4)。

一方,酸化物ガラスやフッ化物ガラスの磁性 は超常磁性にも類似しており, ガラスの磁気転 移を単純な超常磁性で説明するモデルも提案さ れている8)。超常磁性は強磁性やフェリ磁性の 微粒子が集合した状態が示す磁性であり,磁化 率の温度依存性など巨視的に観察される磁気的 性質はスピングラスのそれとよく似ている。図 3に水熱合成法で作製された ZnFe₂O₄ 微粒子 集合体(粒径は10 nm 程度)の磁化の温度依 存性を示す 9 。安定相の $ZnFe_2O_4$ は正スピネル 型構造をもち、磁気転移温度(ネール温度)の 低い反強磁性体であって室温での磁化はきわめ て低いが、 $ZnFe_2O_4$ の超微粒子や薄膜ではス ピネル型構造に不規則性がもちこまれ、かえっ て室温での磁化が異常に高くなる $^{10)\sim23)}$ 。図 3には ZFC と FC の場合の挙動が示されている が、その様子は図2のスピングラスに類似し ている。ただし、ZFC において磁化が最大を 示す温度付近で,磁化の温度依存性は非常にブ

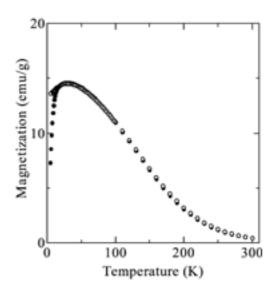


図3 水熱合成法で作製された ZnFe₂O₄ 微粒子集 合体の磁化の温度依存性。零磁場冷却過程(●) と磁場冷却過程(○) が示されている。

ロードなピークを描いており、この点で図2 のスピングラス転移とは対照的である。超常磁 性では各微粒子内の磁気モーメント間の相互作 用は十分に強く強磁性やフェリ磁性の秩序が存 在しているが、粒子が小さいため微粒子のもつ 磁化そのものが熱的に揺らぎ、常磁性とよく似 た振舞いが見られる。高温では磁化が活性化障 壁を越えて向きを変えるためのエネルギーが供 給されるが、低温では熱エネルギーが小さすぎ るため磁化は一定方向を向いて固定される。両 者の状態の境界となる温度はブロッキング温度 とよばれ、図3においてZFCの場合に磁化の 最大が見られる温度に対応する。ZFC におい て,低温で各微粒子の磁化は互いに勝手な方向 を向いて固定されるので,温度が下がるほど磁 化は小さくなる。FC では各微粒子の磁化は外 部磁場の方向を向いて安定化するため, ZFC のときと比べて系全体の磁化は高くなる。図3 では FC の際にも磁気転移温度(ブロッキング 温度) 以下で磁化は温度の低下とともに減少す る傾向があるが、これはブロッキングの際に微 粒子間に多少なりとも磁気的相互作用が働いて いるためであると考えられる。

3. 酸化物ガラスの磁気的性質

酸化物ガラスやフッ化物ガラスの磁気的性質 は前述のスピングラスや超常磁性と類似してい る。磁気転移の機構はもちろんガラスの種類に よって異なる可能性がある。また、これまでの 研究において、さまざまな実験データに基づい て磁気転移がスピングラス転移であると結論づ けられているガラスについても, 非線形磁化率 のような直接的な証拠は提出されておらず、い わゆるカノニカルスピングラスとは異なる磁気 的現象も含めてすべてを矛盾なく説明できるモ デルは知られていない。 すなわち, 結論から言 えば,一部の酸化物ガラスやフッ化物ガラスで はスピングラスとよく似た挙動が見られるもの の, 磁気転移の真の機構は明らかではない。 そ れはスピングラス転移かもしれないし, 超常磁 性のような他の現象かもしれない。少なくとも いくつかのガラスに関してはこういった問題に 対する解答を実験的に示したいというのが、著 者らが現在ガラスの磁性の研究を進めている動 機である。以下では最近著者らが測定を行った Fe_2O_3 - TeO_2 系ガラスの磁気的性質について紹 介しよう24)。ただし、磁気転移を明確に記述 できる実験データはまだ十分でなく, 研究は現 在進行中である。また、酸化物ガラスとフッ化 物ガラスの磁気的性質に関する過去の代表的な 論文を文献 8) および 25)~31) として挙げてお

図 4 は溶融法で作製した Fe_2O_3 - TeO_2 系ガラスの直流磁化率の温度依存性であり、図中の記号の違いは Fe_2O_3 の含有量の違いを表している。FC と ZFC は磁場冷却と零磁場冷却を表す。磁気転移の様子はスピングラスや超常磁性とよく似ているが、転移温度での磁化の鋭いカスプ状の変化はどちらかと言えばスピングラスに近い。磁気転移温度は Fe_2O_3 の含有量が 10, 15, 20 mol% の組成に対してそれぞれ 3.5, 7.3,

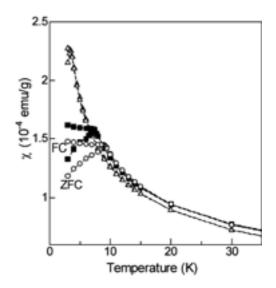


図 4 $x\mathrm{Fe_2O_3}\cdot(100-x)\mathrm{TeO_2}$ 系ガラスの直流磁化率の温度依存性。 $x=10\left(\triangle\right)$, $15\left(\blacksquare\right)$, $20\,\mathrm{mol}\%$ (\bigcirc)である。また,FC と ZFC は磁場冷却と零磁場冷却を表す。

8.9 K である。また、磁気転移温度より高温側の磁化率の逆数を温度に対してプロットすると、磁気転移温度より十分に高い温度領域(これらのガラスでは約150 K以上)では両者の関係は直線で近似できて、いわゆるキュリーワイスの法則

 $x^{-1}=3k_{\rm B}(T-\theta)/(NM_{\rm B}^2\mu_{\rm B}^2)$ (1) に従う。ここで、x は(直流)磁化率、 $k_{\rm B}$ はボルツマン定数、T は温度、 θ は漸近キュリー温度、N は単位体積あるいは質量あたりの磁気双極子の個数、 $M_{\rm B}$ は有効ボーア磁子数、 $\mu_{\rm B}$ はボーア磁子である。漸近キュリー温度は ${\rm Fe_2O_3}$ の含有量が 10, 15, 20 mol%の組成に対してそれぞれ-57, -111, -142 K となる。これらが負の値であることから、 ${\rm Fe^{3+}}$ 間の超交換相互作用は磁気モーメントを互いに反平行に並べていることになる。

図 5 は 20 mol%の Fe_2O_3 を含む Fe_2O_3 - TeO_2 系ガラスの交流磁化率の実部の温度依存性である。交流周波数は、1, 20, 40, 900 Hz と変化させた。この場合は ZFC を行っており、磁化率

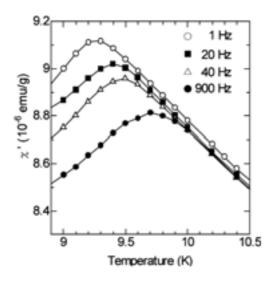


図 5 20 mol%の Fe_2O_3 を含む Fe_2O_3 - TeO_2 系ガラスの交流磁化率の実部の温度依存性。

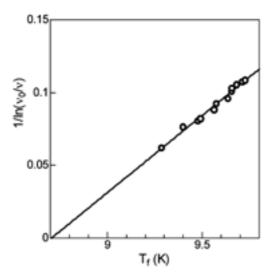


図 6 20 mol%の Fe_2O_3 を含む Fe_2O_3 - TeO_2 系ガラスの交流磁化率の周波数 ν とスピン凍結温度 (磁気転移温度) T_f との関係。直線は式(2)のフォーゲル—フルチェの経験式を表す。

の最大として磁気転移が観察され、磁気転移温度は周波数とともに増加する。図 6 は交流磁化率の周波数 ν とスピン凍結温度(磁気転移温度) $T_{\rm f}$ との関係を表したもので、図中の白丸が実験データであり、直線はフォーゲル一フル

チァの経験式

$$v = v_0 \exp\left[-\frac{E}{k_{\rm B}(T_{\rm f} - T_0)}\right] \tag{2}$$

を用いて描いたものである。ここでEと T_0 は それぞれエネルギーと温度の次元をもつパラメーターで,このガラスの場合, $\nu_0=10^7$ Hz, $E/k_B=9.4$ K, $T_0=8.7$ K である。式(2)の関係はスピングラスにおいても見られ,同時に相互作用のある超常磁性でも観察される。パラメーターのEや T_0 の物理的な意味は定かではないが,相互作用のある超常磁性の場合,Eは微粒子の磁化が反転するときの活性化エネルギー, T_0 は微粒子間の磁気的相互作用の大きさを反映する。

これらの磁気的性質を説明する一つのモデル は以下のようなものである。十分高温の状態で は熱エネルギーが磁気モーメント間の相互作用 に勝るのでガラスは常磁性を示すが、温度の低 下とともに短範囲の磁気的相互作用の強い領域 (磁性イオンの濃度の高い領域) において磁気 的な秩序が現れ出し, その大きさは温度の低下 とともに増加する。この短範囲の秩序は磁気 モーメントの反強磁性的あるいはフェリ磁性的 配列によるものであろう。磁気転移温度ではガ ラス全体にわたって局所的な磁化あるいは個々 の磁気モーメントの向きが無秩序に凍結され る。ここでの説明は曖昧さを含むが, 現時点で はそれ以上の詳細は不明であり、 著者らはそれ を明らかにするべく低温でのダイナミクスなど の測定を続けている。

4. おわりに

最初にも述べたように酸化物ガラスの磁性が 直接何らかの応用に結びついている例は現時点 ではほとんどない。しかし,酸化物ガラスの基 礎的な磁性を調べることは,磁性をもつ超微粒 子(今時の術語ではナノ粒子)の高密度の集合 体に関する情報を得る上で重要であり,その先 には磁性超微粒子集合体を用いた高密度磁気記 録材料への応用がある。また、大きさの揃った 超微粒子の規則的な配列は新しい磁性現象を導 く可能性があり32)、最近の超微細加工技術の 進歩と相まって、酸化物ガラスはそのような場 を提供する格好の物質となるかもしれない。応 用面にかかわらず、現在でもまだ完全には理解 されていないスピングラスや、相互作用の強い 超常磁性系において最近報告されている新しい 理論や実験に関連して、酸化物ガラスやフッ化 物ガラスに見られるユニークな、しかしほとん ど解明が進んでいない磁性を明らかにすること は十分に意義があると著者は考えている。そこ には間違いなく相転移と緩和現象の醍醐味があ る。

参考文献

- 磁性の基礎に関する参考書として,近角聰信, 強磁性体の物理上下(裳華房,1978,1984), 金森順次郎,磁性(培風館,1969)など.
- 2) アモルファス合金の磁性に関する参考書として、 増本健編著,鈴木謙爾,藤森啓安,橋本功二, アモルファス金属の基礎,(オーム社,1982) など.
- 3) 平尾一之, 那須弘行, 田中勝久, 非晶質フォト ニクス材料(裳華房, 2003).
- 4) 小口武彦,スピングラスとは何か(物理学最前線8,共立出版,1984).
- V. Cannella and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B 6, 4220 (1972).
- S. Nagata, P. H. Keesom and H. R. Harrison, Phys. Rev. B 19, 1633 (1979).
- 7) 西森秀稔,スピングラスのゲージ理論(物理学 最前線21,共立出版,1988).
- 8) R. A. Verhelst, R. W. Kline, A. M. De Graaf and H. O. Hooper, Phys. Rev. B 11, 4427 (1975).
- K. Tanaka, M. Katsuta, S. Nakashima and K. Fujita, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Meta. 52, 221 (2005).
- 10) Yu. T. Pavljukhin, Ya. Ya. Medikov and V. V. Boldyrev, Mater. Res. Bull. 18, 1317 (1983).
- C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guerault and J.-M. Greneche, J. Phys.: Condens. Matter 12, 7795 (2000).
- T. Sato, K. Haneda, M. Seki and T. Iijima, Appl. Phys. A 50, 13 (1990).
- 13) T. Sato, K. Haneda, T. Iijima and M. Seki,

- Ferrites, Proc. Sixth Inter. Conf. On Ferrites, The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Tokyo and Kyoto, p. 984 (1992).
- 14) B. Jeyadevan, K. Tohji and K. Nakatsuka, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Meta. 41, 109 (1994).
- J. F. Hochepied, P. Bonville and M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B 104, 905 (2000).
- 16) G. F. Goya and E. R. Leite, J. Phys.: Condens. Matter 15, 641 (2003).
- 17) S. D. Shenoy, P. A. Joy and M. R. Anantharaman, J. Magn. Magn. Mater. 269, 217 (2004).
- 18) K. Tanaka, Y. Nakahara, K. Hirao and N. Soga, J. Magn. Magn. Mater. 131, 120 (1994).
- K. Tanaka, M. Makita, K. Hirao and N. Soga, J. Magn. Soc. Jpn. 22, Supplement, No. S1, 77 (1998).
- 20) K. Tanaka, M. Makita, Y. Shimizugawa, K. Hirao and N. Soga, J. Phys. Chem. Solids 59, 1611 (1998).
- 21) K. Tanaka, S. Nakashima, K. Fujita and K. Hirao, J. Phys.: Condens. Matter 15, L469 (2003).
- 22) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka and K. Hirao, J. Ceram. Soc. Jpn., Supplement, 112, S961 (2004).
- 23) S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka and K. Hirao, J. Phys.: Condens. Matter 17, 137 (2005).
- 24) K. Tanaka, H. Akamatsu, S. Nakashima and K. Fujita, J. Non-Cryst. Solids, submitted.
- 25) E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz, J. V. Waszczak, C. A. Wang and J. C. Shelton, J. Appl. Phys. 50, 2883 (1979).
- 26) T. Shigematsu, Y. Bando and T. Takada, J. de Phys. 40, C2-153 (1979).
- 27) A. M. Van Diepen and Th. J. A. Popma, Solid State Commun. 27, 121 (1978).
- 28) J. P. Renard, J. P. Miranday and F. Varret, Solid State Commun. 35, 41 (1980).
- H. Laville and J. C. Bernier, J. Mater. Sci. 15, 73 (1980).
- 30) S. K. Mendiratta, R. Horne and A. J. Van Duyneveldt, Solid State Commun. 52, 371 (1984).
- 31) J. P. Sanchez, J. M. Friedt, R. Horne and A. J. Van Duyneveldt, J. Phys. C 17, 127 (1984).
- 32) 間宮広明,中谷 功,古林孝夫,日本物理学会 誌 **60**,547 (2005).