Co フェライトアモルファス膜のスピングラス挙動

Spin-Glass Behavior in Co-Ferrite Amorphous Films

奥野志保・橋本 進・猪俣浩一郎・森本せつ*・伊藤厚子*

(株)東芝総合研究所, 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 (☎210)

*お茶の水女子大学理学部, 東京都文京区大塚 2-1-1 (☎112)

S. N. Okuno, S. Hashimoto, K. Inomata, S. Morimoto* and A. Ito*

Research and Development Center, Toshiba Corporation, *Toshiba-cho, Komukai, Saiwai-ku, Kawasaki 210*

*Faculty of Science, Ochanomizu University, *Bunkyo-ku, Tokyo 112*

Amorphous Co-ferrite thin films not containing glass formers were prepared by ion beam sputter deposition. Their magnetic properties were investigated by means of low field dc magnetization and ac susceptibility measurements, which gave evidence of spin glass behavior. Temperature dependence of magnetization in an external field of 50 Oe exhibited an irreversibility below nearly room temperature, which decreased with increasing field. A cusp corresponding to spin freezing temperature was observed at 284 K in ac susceptibility measured at 80 Hz, 1 Oe. Below this temperature, relaxation of thermoremanent magnetization was observed. Besides this transition at 284 K, a sharp peak which suggests another transition was observed at 86 K in ac susceptibility. It is considered that the spin glass ordering with a high spin freezing temperature is mainly caused by amorphousization for strong superexchange interactions.

Key words: amorphous, CoFe_2O_4 , thin film, spin glass, freezing temperature, magnetization, ac susceptibility, relaxation

1. はじめに

アモルファス磁性の研究は希土類-3d 遷移金属系, 3d 遷移金属-メタロイド系などの合金を中心として進められ, 強磁性を示すこれらのものは光磁気記録媒体, ソフト磁性材料などに応用されている. 一方, 酸化物系アモルファス磁性体については研究が少なく, 応用もまだ未知である.

電子のホッピングによる正の符号をもつ 2 重交換相互作用が支配的なアモルファス酸化物磁性体はフェロ磁性を示す. その例としては Fe^{2+} と Fe^{3+} 間の 2 重交換相互作用によりキュリー温度 $T_C = 152$ K のフェロ磁性となる FeGaO_3 アモルファス膜¹⁾, 室温以上の T_C を有する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 急冷アモルファス薄膜²⁾が知ら

れている.

一方, 酸素イオンを介した超交換相互作用が支配的なアモルファス酸化物磁性体は交換相互作用が結合ボンドの状態を反映するため, 磁性は構造・組成に敏感なものとなり複雑な挙動を示す. これらは一般に負の交換相互作用を含むため, アモルファス磁性体のスピン配列はその構造に起因したランダムさとフラストレーションからスピングラスとなることが予想される.

スピングラスとしての挙動が詳細に研究されている系は, 約 15 at.% の Co あるいは Mn イオンを含むアルミノ・シリケートガラスで, 交流帯磁率の周波数依存性を中心に調べられている^{3), 4)}. これらは数 K のスピン凍結温度を持つスピングラスである. また, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ アモルファスの磁性は組成依存性を中心として調べられており,^{5)~7)} Fe_2O_3 の濃度が低い場合 (5 mol%以下) には 1.5 K まで磁気秩序がみられないが, 中程度 (8~30 mol%) になると短距離磁気秩序をもつようになり, スピングラス型の転移をすることが示される^{6), 7)}. これらは溶湯急冷法によって作製されているため, 磁性イオン濃度が高い場合にはガラスマトリックスの中に強磁性粒子が析出した超常磁性となり, ガラス化元素を含まない場合には作製が困難となる.

我々は, イオンビームスパッタ法でガラス化元素を含まない Co フェライトアモルファス膜の作製を試みたところ, 高い凍結温度をもつ特異なスピングラス挙動を有することを見いだした.

2. 実験方法

Co フェライト膜はイオンビームスパッタ法により水冷したガラス基板およびマイラ基板上に約 1 μm の厚さに成膜した. CoFe_2O_4 焼結体をスパッタ用ターゲットとして用い, スパッタ用イオンには加速エネルギー 1 keV の Ar イオンを使用した. 基板のまわりには 0.5×10^{-4}

Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of Co-ferrite amorphous film.

Fig. 2 Transmission electron microscope image and diffraction pattern of Co-ferrite amorphous film.

Fig. 3 Mössbauer spectrum of Co-ferrite amorphous film at room temperature.

Torr の酸素ガスを流して反応性雰囲気中で成膜を行った。膜の構造は X 線、電子線回折および、 ^{57}Fe のメスバウアー吸収スペクトルにより調べた。膜の組成分析は化学分析により行った。アモルファス膜の磁気特性は、SQUID を用いて磁化の温度変化および時間変化を、また一般的誘導法により 80 Hz、1 および 10 Oe の交流磁場中で交流帯磁率測定を行った。

3. 実験結果

アモルファス膜は成膜速度 10 A/min 以下の場合に得られた。10 A/min 以上ではスピネル構造をもつ Co フェライトの結晶が出現した。成膜速度はイオンビーム量で制御したが、ビーム量が増すと、イオンガンの熱輻射により基板温度が上昇して結晶化が促進されると考えられる。Fig. 1 に、Co フェライトアモルファス膜の X 線回折パターンを示すが、結晶質に対応したピークは見

Fig. 4 Temperature dependence of dc magnetization.

られない。また Fig. 2 の透過電子顕微鏡像からコントラストのない平坦な膜面が観察され、電子線回折パターンはハローを示している。Fig. 3 に、298 K における Co フェライトアモルファス膜の ^{57}Fe メスバウアー吸収スペクトルを示すが、非常に対称性のよいダブルレットから成り、Fe イオンは常磁性であることが明らかである。化学分析の結果、膜の組成は Co/Fe=1/2 であった。

印加磁場 50 Oe における磁場中冷却後 (FC) および無磁場中冷却後 (ZFC) の 4.2 K から 300 K までの磁化の温度変化を Fig. 4 に示す。これらは熱履歴を示しており、FC の磁化は 200 K を最高としてそれ以下ではほぼ一定の値をとり、ZFC 時の磁化は約 230 K をピークとして低温で減少した。両者で差の現れる温度は磁場印加開始温度の 300 K 付近と非常に高温であり、これ以下でスピンの凍結が示唆される。この差が現れる温度は磁場の増加とともに低温側にシフトした。

Fig. 5 には 80 Hz、1 Oe の交流磁場中で測定した帯磁率の温度依存性を示す。284 K にカスプ状のピークが、そして 86 K にシャープなピークが観測される。磁化の温度変化と考え合わせ、284 K のカスプはスピン凍結温度であることが分かる。一方、86 K のピークに対応したものは Fig. 4 の磁化には見られず、さらにこの温度微分にも変化が見られなかった。このピークは、10 Oe の場合には、77 K から 110 K の温度範囲では観測されなくなり、強い磁場依存性を示した。

次に、このサンプルを 300 K から 50 Oe の磁場中で磁場冷却して 180, 150, 120 K に達した後、磁場を取り除いた時の熱残留磁化の時間変化および 300 K において 50 Oe を印加した直後からの磁化の時間変化を調べた。300 K においては時間変化が見られなかったが、

Fig. 5 Temperature dependence of ac susceptibility.

180 K 以下で Fig. 6 に示すようなスピングラス特有の長時間緩和が観測された。180 K は交流帯磁率による凍結温度 284 K 以下であり、凍結温度以下で長時間緩和が起こっていると考えられる。熱残留磁化の時間変化は、両対数グラフ上ではほぼ直線上に乗ることからべき乗則 $M_{TRM} = A t^{-\alpha}$ に乗せて 1 秒経過時の残留磁化すなわち係数 A を求めると、Fig. 7 が得られる。図中に二つの異なる温度領域が観測される。高温側は温度の増加とともに単調に減少し、約 280 K で残留磁化がゼロとなり常磁性になることが分かる。すなわち、この温度が凍結温度であり、交流帯磁率による値と一致した。低温側では残留磁化は温度によらずほぼ一定値となっている。これら二つの境界は約 93 K であり、これもまた交流帯磁率で見られた低温側のピークに対応している。各測定から得られた転移点を Table 1 にまとめた。

以上のように、本系はスピングラスの特徴である (i) 磁化の熱履歴 (ii) 凍結温度の磁場依存性 (iii) 交流帯磁率のカブ (iv) 残留磁化の長時間緩和を示したことから、高い凍結温度をもつスピングラスであると考えられる。また低温側にも相変化を示唆する現象がみられる特異な挙動を示した。

4. 考 察

本アモルファスの構造は、Fig. 3 のメスバウアスペクトルにおけるアイソマーシフト $\delta = 0.35$ mm/s、四重極分裂 $\Delta Q = 1.05$ mm/s から、Fe イオンは酸素に囲まれた歪んだ四面体のネットワークを形成していると考えられる。結晶質の Co フェライト中の Fe イオンが四面体位置と八面体位置とを半数ずつ占有することと異なっている。このことは、溶湯急冷法で作製したアモルファス中の Fe イオンの短距離構造が結晶質のものと類似する⁵⁾のと対照的であり、イオンビームスパッタ法による気相からの急冷の特徴と思われる。このように対称性の

Fig. 6 Time dependence of thermoremanent magnetization.

Fig. 7 Temperature dependence of thermoremanent magnetization at 1 s after removing external field.

大きく崩れた状態では、M(磁性イオン)-O(酸素イオン)-M ボンドのなす角度およびボンド長は各ボンドごとに変動する結果、交換相互作用の大きさ・符号も変動し得る状態となる。このとき例えば、正・負の交換相互作用ボンドが偶数個の交換相互作用ボンドをもつループにランダムに配置されるとフラストレーションが生じる。一方また、ドボルジカルな無秩序化によって奇数個の交換相互作用ボンドをもつループが生じ、それらに負の交換相互作用ボンドが配置することによってフラストレーションが生じる。このようにして本系にはスピングラスとなるための条件であるフラストレーションとランダムさが導入されると考えられる。

本系の交流帯磁率から得られた凍結温度は 284 K で、これまでのアモルファス酸化物磁性体の中で最も高温となった。スピン凍結温度 T_f は、異方性 D が存在する三次元ハイゼンベルグ模型では

$$T_f \sim J \cdot (D/J)^{1/4}$$

となり⁸⁾、交換相互作用の絶対値 J に大きく依存する。結晶質の Co フェライトは 790 K と高いキュリー点をもつことから分かるように大きな J を有している。アモルファス化するとその大きさは一般に低下するものの、元

Table 1 Transition temperatures obtained from dc magnetization, ac susceptibility, and thermoremanent magnetization.

	TRANSITION TEMPERATURE (K)	
	HIGHER	LOWER
DC MAGNETIZATION	R.T.	—
AC SUSCEPTIBILITY	284	86
THERMOREMANENT MAGNETIZATION	280	93

の J が大きいことが高い T_f を生じさせている主原因と考えられる。これに対し、異方性あるいは交換相互作用が競合する混晶系スピングラスの場合、元の結晶の T_c 、 T_N は一般に低いため、これを反映して混晶の T_f も低温である。また、磁性イオンを15at%程含むアルミノシリケートの場合も、結晶における J の値が小さいことが、数Kと低い T_f の原因と考えられる。このように、超交換相互作用が支配的な系のアモルファス体スピングラスの特徴は、元の結晶に T_c の高いものを選ぶことで高い T_f を得やすい点と思われる。

なお、本系はCoイオンを含むため、酸素の八面体に囲まれたCoイオンの1イオン異方性によるランダム磁場効果の可能性も考慮する必要がある。これはスピン凍結に対し、上記のフラストレーション効果の相乗効果となっていると考えられる。

交流帯磁率には、210 Kで急激な曲が見られる。この挙動と284 Kのカスプは、リエントラントスピングラスと報告された結晶質スピネルフェライト、 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ における帯磁率の変化⁹⁾と類似していることから、284 Kを T_N 、210 Kを T_f と類推することもできる。しかしながら、本系のように超交換相互作用が支配的なアモルファス体では、双平行なスピン構造は本質的に存在し得ないため、リエントラントスピングラスとは考えにくい。また、284 Kの他に見られた86 Kにおけるピークの存在も、一見リエントラント転移を想起させるが、180 Kにおいて長時間緩和が見られているこ

とから、やはりリエントラント転移とは考えにくい。このピークは強い磁場依存性を示していることから、86 Kもまた284 K同様、スピングラス転移の可能性がある。これは高温側のスピングラス相から別の相への転移、あるいは別々の転移点を持つ二つの相が共存したものと解釈される。

5. ま と め

磁性イオンを濃厚に含むCoフェライトアモルファス膜をイオンビームスパッタ法で作製した。その磁性は283 Kと高い凍結温度を有するスピングラス挙動を示した。また、低温側(86 K)にも転移を示唆する変化が見られたが、この原因解明については今後の課題である。

謝 辞 交流帯磁率測定では東京工業大学理学部応用物理学科の松本宏一・小川雅嗣両氏、そしてSQUIDの使用に際しては(株)東芝総合研究所、福島伸・丹生ひろみ両氏にご協力いただきました。深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. M. D. Coey, E. Devlin and R. J. Gambino: *J. Appl. Phys.*, **53**, 7810 (1982).
- 2) K. Inomata, S. Hashimoto and S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L883 (1988).
- 3) F. S. Huang, L. H. Bieman, A. M. de Graaf and H. R. Rechenberg: *J. Phys. C*, **11**, L271 (1978).
- 4) L. E. Wenger, C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt and J. A. Mydosh: *Phys. Lett. A*, **77**, 378 (1980).
- 5) Y. Syono, A. Ito and O. Horie: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 793 (1979).
- 6) A. Bonnenfant, J. M. Friedt, M. Maurer and J. P. Sanchez: *J. de Physique*, **43**, 1475 (1982).
- 7) J. P. Sanchez and J. M. Friedt: *J. de Physique*, **43**, 1707 (1982).
- 8) B. W. Morris, S. G. Colborne, M. A. Morre, A. J. Bray and J. Canisius: *J. Phys. C*, **19**, 1157 (1986).
- 9) K. Muraleedharan, J. K. Srivastava, V. R. Marathe and R. Vijayaraghavan: *J. Phys. C*, **18**, 5355 (1985).

1990年1月8日受理, 1990年3月13日採録