

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19025

研究課題名（和文）新しい強磁性アモルファス酸化物の合成とマグノンの励起

研究課題名（英文）Synthesis of novel ferromagnetic amorphous oxides and excitation of magnons in them

研究代表者

田中 勝久（Tanaka, Katsuhisa）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80188292

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：希土類酸化物をベースとしたランダム系の酸化物磁性体に関して以下の二つの研究成果が得られた。まず、Tb³⁺を高濃度に含有するAl₂O₃-SiO₂-B₂O₃系酸化物ガラスを作製し、種々の分光学的手法を用いてガラス構造を明らかにするとともに、ガラスが室温において短波長領域で大きな磁気光学効果を示す組成を明らかにした。また、ペロブスカイト型EuZrO₃のEu²⁺をアルカリ土類金属イオンで置換した固溶体の磁性を調べ、Ba²⁺を30 mol%置換した固溶体ではEu²⁺による磁気モーメントが希釈され、またその分布がランダムであるにもかかわらず、極低温ではあるが強磁性が現れることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ガラスに代表されるランダム系の酸化物固体に磁気モーメントが導入されると一般にはスピングラス相のような無秩序な磁気構造が現れ、強磁性のような秩序磁性を得ることは難しい。本研究で合成した固溶体の一種であるEu_{0.7}Ba_{0.3}ZrO₃はEu²⁺に付随する磁気モーメントが空間的にランダムに分布しているにもかかわらず強磁性を示すことを明らかにした点は固体化学や固体物理学の基礎の観点から学術的に意義がある。一方、Tb³⁺高含有ガラスの磁気光学効果は、開発が遅れている可視域から紫外域の光アイソレーターなどを作製する上で実用的に価値のある成果である。

研究成果の概要（英文）：The present study aimed to magnetic oxides containing rare-earth ions in random systems. First, borosilicate glasses containing a large amount of Tb³⁺ ions were prepared, and their glass structures were clarified by utilizing several spectroscopic techniques. Also, the composition of the glass exhibiting a large magneto-optical effect in a short wavelength range at room temperature was suggested. Secondly, magnetic properties of solid solutions of EuZrO₃ with alkaline earth metal (Ca, Sr, and Ba) zirconates were explored. It was found that Eu_{0.7}Ba_{0.3}ZrO₃ exhibits ferromagnetic transition although the magnetic moments due to the Eu²⁺ ions are diluted and randomly distributed in the crystal structure. It should be noted that EuZrO₃ is antiferromagnetic. It is thought that the replacement of Eu²⁺ with Ba²⁺ leads to the expansion of lattice volume and suppresses the antiferromagnetic interaction between Eu²⁺ ions via 4d orbital of Zr⁴⁺.

研究分野：固体化学

キーワード：ランダム系 酸化物 強磁性 希土類 アモルファス 固溶体

1. 研究開始当初の背景

酸化物磁性体は古くから永久磁石、高周波用の磁心、記録媒体、磁性流体、光アイソレーターなどとして実用化されてきた物質群であるが、今なお、新しい現象や特性が見いだされ、強相関電子系の物理と化学、新たな電子デバイスの開拓といった基礎・応用両面から大いに興味を持たれ、研究は国内外で活況を呈している。たとえば、 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 薄膜/Pt電極系のスピンホール効果とマグノン励起ならびにこの現象を利用した電気絶縁体における電気シグナルの伝達、 $SrRuO_3/SrIrO_3$ 多層膜におけるスキルミオン (超微細な磁気異方性構造、超高密度磁気メモリへの応用が考えられている) の生成、 $TbMnO_3$ や $BiFeO_3$ のマルチフェロイック特性、 $(Pr,Ca)MnO_3$ の超巨大磁気抵抗効果などは、その代表例である。このうち、YIG 薄膜/Pt 電極系のスピンホール効果とマグノン励起に関連して、従来、長距離にわたるマグノンの励起は強磁性体、フェリ磁性体、反強磁性体など、磁気モーメントの秩序構造が必須であると考えられていたが、最近、同様の現象がアモルファス酸化物磁性体 (アモルファス YIG) においても観察され¹⁾、注目を集めている。ところが、ごく最近行われた同じアモルファス YIG を用いた実験では、この種のスピン輸送は見られないとの結論が出されている²⁾。このように、アモルファス酸化物磁性体において真にマグノンの励起が可能か否かは未解決の問題である。

一方、研究代表者らは Eu^{2+} を高濃度で含有するアモルファス酸化物が明確な相転移を起こして長距離的な強磁性秩序を示すことを複数の系で実証した (図 1)^{3,4)}。また、構造解析に基づき Eu^{2+} が酸素六配位の状態で存在することを見だし、この配位状態の酸化物イオンによる強い結晶場の結果、5d 軌道の分裂が大きくなり、4f スピンが容易に 5d 軌道を介した強磁性的相互作用を行うことで巨視的な強磁性秩序が現れるという機構を提唱した (図 2)⁴⁾。同様の機構は他の希土類イオン、たとえば Sm^{2+} や Ce^{3+} なども予想され、これらの元素を多量に含むアモルファス酸化物は強磁性体となることが期待される。そこで、本研究では、希土類酸化物系の新たな強磁性アモルファス物質を開拓するとともに、磁気モーメントの空間的配列が乱れた系でのマグノン励起を実証することが重要になる。

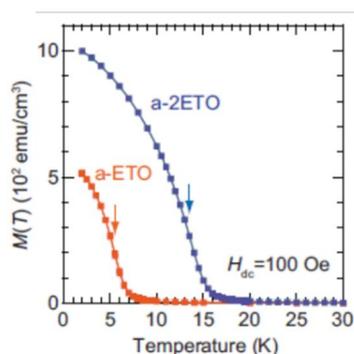


図 1 . 強磁性を示す Eu^{2+} 含有アモルファス酸化物 . 左図 : アモルファス $EuTiO_3$ (a-ETO) と Eu_2TiO_4 (a-2ETO) の磁化の温度依存性 . 右図 : Eu^{2+} の濃度と磁気転移温度の関係^{3,4)}

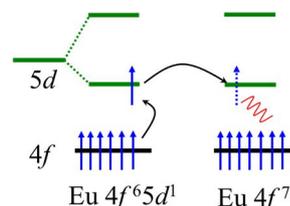


図 2 . Eu^{2+} の 5d 軌道を介した強磁性的相互作用の機構

2. 研究の目的

研究を開始して、マグノンの励起は局在磁気モーメント間に強い磁氣的相互作用が働き、それが長距離にわたって相関していることと等価であること、本研究課題はアモルファス酸化物も含めたランダム磁性系の酸化物において長距離的な強磁性相関が可能かという問題に置き換えられることに気づいた。そこで、一つには 2 価ではない希土類イオン (4f 軌道と 5d 軌道のエネルギー準位がそれほど近くない希土類イオン) を高濃度で含むアモルファス酸化物では強磁性秩序は現れないのか、もう一つには、酸化物結晶で磁気モーメントが空間的にランダムに分布した系で強磁性秩序を実現することは可能か、これら二点を課題として、これらの問いに対する解を得ることを目的に研究を進めた。

3. 研究の方法

高濃度希土類イオンを含むアモルファス酸化物の磁性に関しては希土類元素 (および価数) として 3 価のテルビウムイオン (Tb^{3+}) を選択し、これを高濃度に含む酸化物ガラスを製作して構造を調べるとともに、磁氣的性質と磁気光学効果に関する測定を行った。選択したガラス系は $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 系であり、原料となる酸化物を種々の組成になるように秤量して混合したのち、一般的な熔融急冷法を用いてガラスを製作した。得られたガラスに対して、熱分析、紫外可視赤

外分光、光ルミネッセンス測定、ファラデー効果測定、磁化測定、電子スピン共鳴 (ESR) 測定、X 線光電子分光、マジック角回転核磁気共鳴、ラマン分光を施し、ガラス構造を総合的に解析するとともにガラスの磁性に関して考察した。

一方、EuZrO₃ と CaZrO₃、SrZrO₃、BaZrO₃ との固溶体をそれぞれ固相反応法により合成し、構造と磁性を調べた。Eu²⁺ は原料の Eu₂O₃ を ZrN で還元することによって得た。構造解析には X 線回折測定とリートベルト解析を用いた。磁性は磁化率の温度ならびに磁場依存性を測定して考察した。

4 . 研究成果

(1) Tb³⁺ 高含有ガラスの磁性と磁気光学効果

Tb³⁺ 高含有ガラスの室温における磁化率は磁場に対して直線的に変化し、常磁性を仮定して計算される磁気モーメントの大きさはほぼ理論値に近い値となった。図 3 (a) はガラスの室温でのファラデー効果測定から得られたベルデ定数と入射光の波長との関係であり、図 3 (b) はベルデ定数の逆数の波長依存性である。ガラスの組成は図中の 15TAS などの記号で表しているが、これらの記号と具体的なガラス組成の関係は表 1 の通りである。テルビウムの原料として Tb₄O₇ を用いており、表 1 では溶融前の混合物に含まれる各成分の割合と、溶融により Tb⁴⁺ がすべて Tb³⁺ に変わると仮定したときの組成を示した。図 3 (a) より短波長側ほどベルデ定数の絶対値 (すなわち、ファラデー回転角の大きさ) は大きくなるのがわかる。短波長領域では Tb³⁺ の f-f 遷移に基づく光吸収が起こる波長以外では透過率が高く、その結果、磁気光学性能指数も大きい。一方、図 3 (b) から、測定波長範囲ではヴァン・ブレック理論が適用できて、有効遷移確率および有効遷移波長が計算できる。後者はいずれの組成でも 270 nm 程度の値となった。これは 4f-5d 遷移に必要なエネルギーに相当する。すなわち、Tb³⁺ 高含有ガラスでは 4f 準位と 5d 準位のエネルギー差が大きく、強磁性的な相互作用は弱いと考えられる。

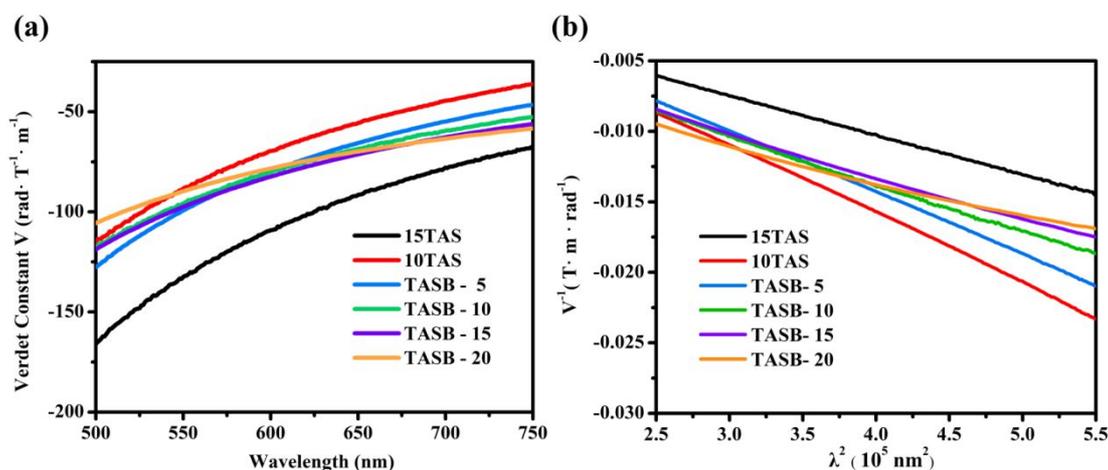


図 3 . Tb³⁺ 含有酸化物ガラスのファラデー効果 . 入射光の波長と (a) ベルデ定数および (b) ベルデ定数の逆数との関係

表 1 . 作製したガラスの組成 . テルビウム酸化物を Tb₄O₇ および Tb₂O₃ を成分として見たときのモル分率が示されている

Sample	Tb ₄ O ₇ /Tb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
15TAS	15/26.1	15/13.1	70/60.8	0
10TAS	10/18.2	15/13.6	75/68.2	0
TASB-5	10/18.2	15/13.6	70/63.7	5/4.5
TASB-10	10/18.2	15/13.6	65/59.1	10/9.1
TASB-15	10/18.2	15/13.6	60/54.6	15/13.6
TASB-20	10/18.2	15/13.6	55/50.0	20/18.2

図3(a)からわかるように、ファラデー効果の大きさはガラス組成に大きく依存している。一つには Tb^{3+} の濃度が重要であり、15TAS ガラスが最も大きなファラデー回転角を持つのは Tb^{3+} 濃度が高いためである。また、ガラス組成によっては一部のテルビウムイオンが 4 価で存在していることも大きな要因である。図4は作製したガラスの室温での ESR スペクトルである。たとえば、10TAS ガラスでは明確に Tb^{4+} のシグナルが観察される。このため、図3(a)に示されているようにファラデー回転角は相対的に小さくなる。

(2) $EuZrO_3$ 系固溶体の強磁性

X 線構造解析から見積もられた $EuZrO_3$ 系固溶体の格子体積の組成依存性を図5に示す。格子体積は Eu^{2+} のアルカリ土類金属イオンによる置換量とともに単調に変化しており、 Eu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} のイオン半径から類推できる通り、 Ca^{2+} と Ba^{2+} による置換では、格子体積はそれぞれ減少および増加しており、 Sr^{2+} による置換では格子体積は変化しない。また、図中には各組成の固溶体の構造を空間群で示した。 $(Eu,Ca)ZrO_3$ および $(Eu,Sr)ZrO_3$ 固溶体では組成が変化しても結晶構造は変わらず直方晶であるが、 $(Eu,Ba)ZrO_3$ 固溶体では Ba^{2+} の濃度の増加とともに構造は $Pbnm$ から $Ibmm$ 、 $I4/mcm$ を経て $Pm-3m$ まで変化する。

図6は各固溶体の磁化率の温度依存性である。

Eu^{2+} 濃度の高い組成ではいずれの固溶体でも反強磁性転移が見られ、アルカリ土類金属イオンの濃度が増えると Eu^{2+} に起因する磁気モーメントの数密度が減少するためネール温度は低下し、やがて測定温度範囲内で磁気転移が見られなくなる。すなわち、系は極低温まで常磁性状態となる。一方、 $(Eu,Ba)ZrO_3$ 固溶体ではやや様相が異なり、 $Eu_{0.7}Ba_{0.3}ZrO_3$ 固溶体では 3.1 K で強磁性転移が観察される。実際、この組成の磁化率が高温において Eu^{2+} によるキュリー - ワイス常磁性と Eu^{3+} によるヴァン・ブレック常磁性の和で記述されると考え、以下の式(1)~(3)を用いて磁化率の温度依存性を解析すると、ワイス温度として 0.67 K が得られる。

$$\chi = n\chi_{Eu^{2+}} + (1 - n)\chi_{Eu^{3+}} + \chi_0 \quad (1)$$

$$\chi_{Eu^{2+}} = \frac{NM_B^2\mu_B^2}{3k_B(T - \theta_W)} \quad (2)$$

$$\chi_{Eu^{3+}} = \frac{N\mu_B^2}{3k_B} \times \frac{24/a + (13.5 - 1.5/a)e^{-a} + (67.5 - 2.5/a)e^{-3a} + (189 - 3.5/a)e^{-6a}}{1 + 3e^{-a} + 5e^{-3a} + 7e^{-6a}} \quad (3)$$

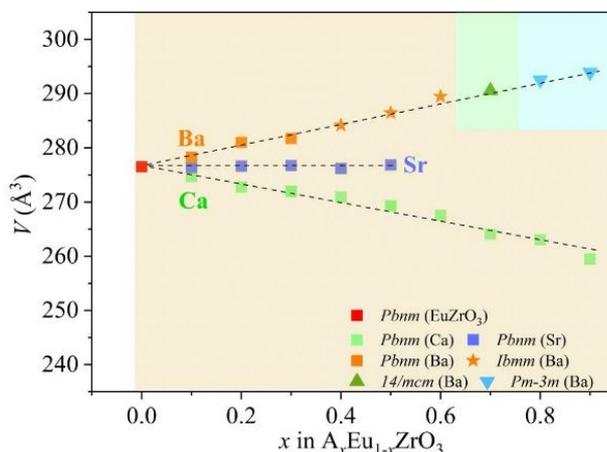


図5 . $EuZrO_3$ 系固溶体の格子体積と組成の関係

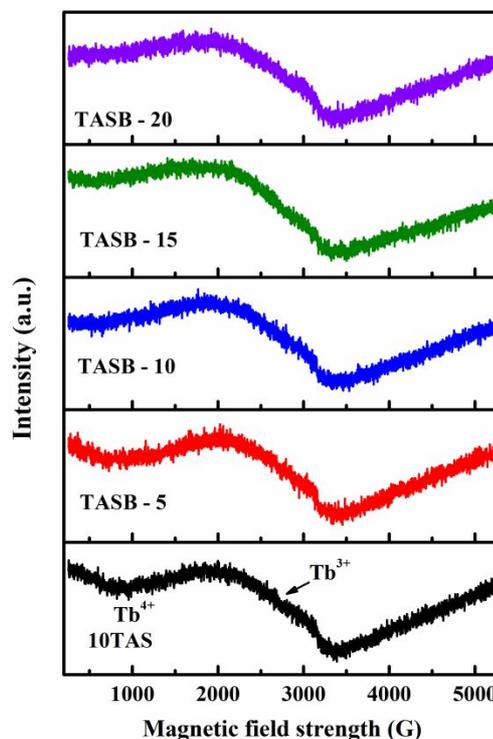


図4 . Tb^{3+} 含有酸化物ガラスの ESR スペクトル

ここで、 χ は磁化率、 n は全ユウロピウムイオンにおける Eu^{2+} の割合でメスバウアー分光により求められた値は 0.94 である。また、 χ_0 は温度に依存しない項、 $\chi_{\text{Eu}^{2+}}$ は Eu^{2+} による磁化率で、式(2)のキュリー - ワイス則において θ_w はワイス温度、 N は磁気モーメントの数、 k_B はボルツマン定数、 μ_B はボーア磁子、 M_B は有効ボーア磁子数で、その理論値は 7.94 である。さらに $\chi_{\text{Eu}^{3+}}$ は Eu^{3+} による磁化率で、式(3)のヴァン・ブレック常磁性で表現される。ここで $a = \lambda/k_B T$ であり、 λ はスピン - 軌道カップリング定数である。 $\text{Eu}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{ZrO}_3$ 固溶体ではキュリー温度が 3.1 K で、ワイス温度が正の値を取ることから、この固溶体では磁気モーメントが空間的にランダムに分布しているにもかかわらず、長距離的な強磁性秩序が現れることが実証された。

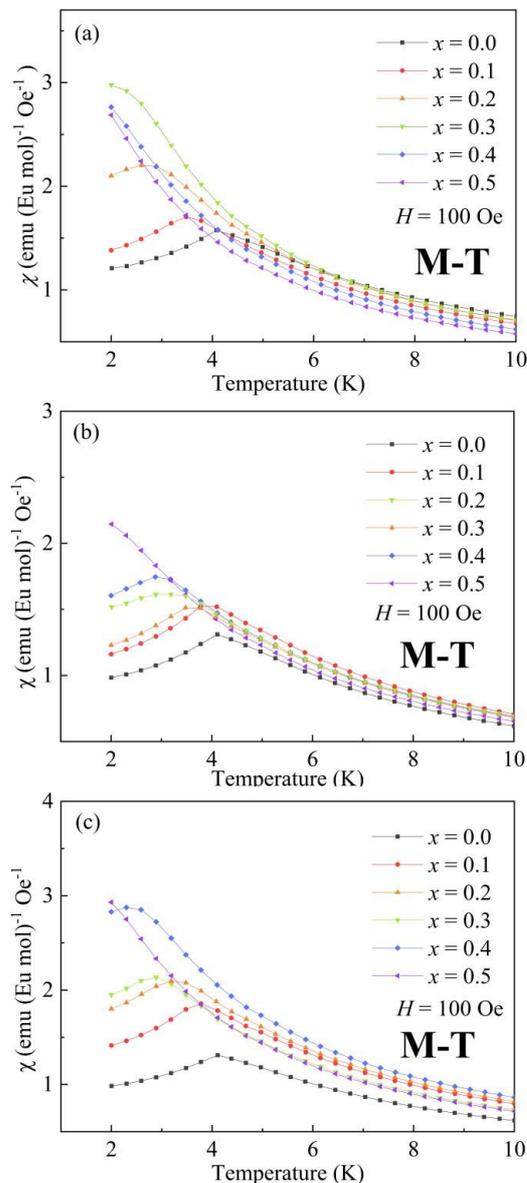


図 6 . (a) $\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{ZrO}_3$ 、(b) $\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x}\text{ZrO}_3$ 、および(c) $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{ZrO}_3$ 固溶体の磁化率の温度依存性

文献

- 1) D. Wesenberg *et al.*, *Nat. Phys.* **13** (2017) 987.
- 2) J. M. Gomez-Perez *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **116** (2020) 032401.
- 3) H. Akamatsu *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 014423.
- 4) H. Akamatsu *et al.*, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 224403.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang Yeming, Murai Shunsuke, Maeno Ayaka, Kaji Hironori, Shimizu Masahiro, Shimotsuma Yasuhiko, Ma Zhijun, Qiu Jianrong, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 105
2. 論文標題 Microstructure and Faraday effect of Tb2O3 Al2O3 SiO2 B2O3 glasses for fiber based magneto optical applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1198 ~ 1209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sihui Li, Shinya Konishi, Takuya Kito, Koji Fujita, and Katsuhisa Tanaka	4. 巻 11
2. 論文標題 Crystal structure and magnetic properties of EuZrO3 solid solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC00888F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Li Sihui, 鬼頭拓也, 小西伸弥, 藤田晃司, 田中勝久
2. 発表標題 EuZrO3系固溶体の結晶構造と磁気的性質
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	村井 俊介 (Murai Shunsuke) (20378805)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Huaihua University	South China University of Technology	Zhejiang University	