

有機金属分解法による強磁性亜鉛フェライトの合成について

安達信泰・中田勇輔・新海圭亮

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29Synthesis of Ferromagnetic Zinc Ferrite Films
Prepared by Metal Organic Decomposition Technique

Nobuyasu Adachi, Yusuke Nakata, Kesuke Shinkai

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The ferromagnetic ZnFe_2O_4 films were synthesized by metal organic decomposition technique. The origin of ferromagnetism of ZnFe_2O_4 is considered to be due to partial formation of inverse spinel structure. By the detail investigations of the annealing conditions such as the annealing temperatures, heating rate, cooling rate and keeping time, we successfully realized the ferromagnetic ZnFe_2O_4 films. The optimum annealing temperature is estimated around 500 degreeC at the present stage. The Faraday rotation of the film showed large value in the short wave length region of visible light.

1. はじめに

鉄を含む酸化物磁性体の総称をフェライトと呼び、1930 年に加藤与五郎と武井武の発明以来^[1]、磁石や変圧器のコア、高周波材や電磁波吸収材といった様々な用途で使用されている材料である。酸化物であり、耐熱性、化学的安定性に優れていることが金属磁性体に比べて優れている。種々のフェライト材料の特性は、20 世紀に調べつくされた印象があるほど、これまでに膨大なデータが蓄積されている^[2]。スピネルフェライトの 1 種である亜鉛フェライト (ZnFe_2O_4) は、それらデータ集の中にも記されており、反強磁性体として一般には認識されていた^[3]。ところが、21 世紀になって、強磁性を示す ZnFe_2O_4 が報告されはじめた^[4, 5]。これらはスパッタ法やパルスレーザ蒸着 (PLD) 法の気相法により作製された薄膜に関する報告で、強磁性の起源は Fe^{3+} イオンの配位位置によるものと考察された。 ZnFe_2O_4 は、立方晶スピネル構造を示し (Fig.1)、 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ という分子式を持つ。ここで、M は 2 価の金属イオンで、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg 等が知られている。単位格子中に 32 個の O^{2-} イオンがあり、 O^{2-} 4 個で囲まれた四面体位置、すなわち、A 位置と O^{2-} 6 個で囲まれた八面体位置、すなわち、B 位置に金属イオンが入る。A 位置に M^{2+} イオン、B 位置に Fe^{3+} イオンが入る構造を正スピネルといい、A 位置に Fe^{3+} イオン、B 位置に残りの Fe^{3+} イオンと M^{2+} イオンが入る構造を逆スピネルと呼んでいる。M = Zn の場合、正スピネル構造をとり、 Zn^{2+} は非磁性イオンで磁気に参加せず、 Fe^{3+} イオンが

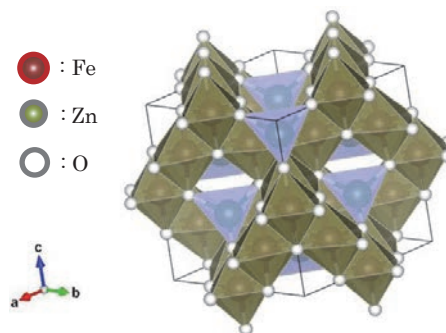


Fig.1. Schematic image of spinel structure created by VESTA^[6].

反強磁性配列するので、磁気モーメントは打ち消しあう、というのがこれまでの認識であった。強磁性を示す ZnFe_2O_4 の原因は、作製条件によって、 Fe^{3+} イオンの一部が A 位置に入る逆スピネル構造をとるためであると考えられた^[4]。A 位置に入る Fe^{3+} イオンと隣接する 2 個の Fe^{3+} イオンが B 位置に入るとき、A 位置と B 位置の Fe^{3+} が互いに強い超交換相互作用により反強磁性配列をすると B 位置の Fe^{3+} は、結果的に強磁性配列し、正味の磁気モーメントが強磁的に振舞う。このような磁性をフェリ磁性と呼ぶ。 ZnFe_2O_4 の熱平衡相として安定な構造は、正スピネルであり、フェライト焼結体が一般に 1000℃ 程度で作製されていたため、正スピネル ZnFe_2O_4 のみの磁性データから、反強磁性体として認識されていたと思われる。実際に、我々が有機金属分解 (MOD) 法を用いて 1000℃ で熱処理した ZnFe_2O_4 薄膜

において、典型的な反強磁性磁化の温度依存性を示し (Fig.2)、文献値^[7]に近い 10K 程度のネール点を示した。

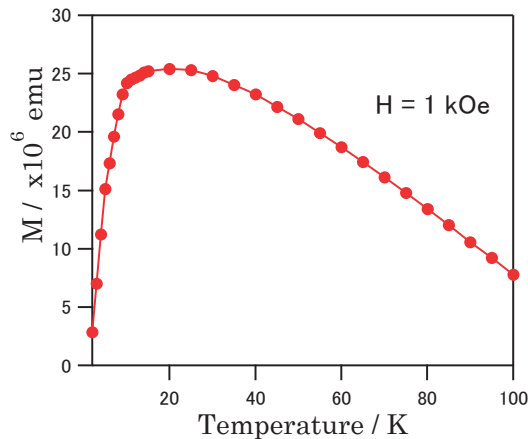


Fig.2. M-T curve of ZnFe_2O_4 film annealed at 1000 °C.

M = Zn の場合、 Fe^{3+} イオンが A 位置にいるのは準安定な状態と考えられ、強磁性を示すのは、1000°C 以下での焼成条件に依存すると考えられる。我々は、磁性ガーネットが可視光短波長領域での強い光吸収により、短波長領域の磁気光学素子として使えないため、新たな候補物質を探索しており、Fig.3 に示すように ZnFe_2O_4

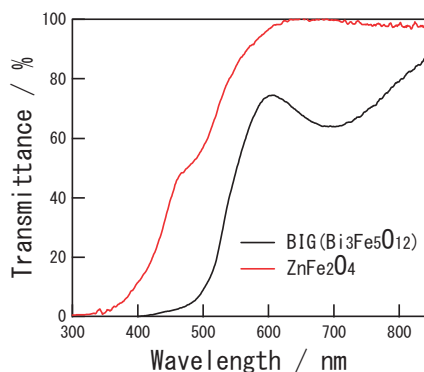


Fig.3. Transmission spectra of ZnFe_2O_4 film and $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film.

が磁性ガーネットに比べて可視光短波長の透過性が高いことに注目した。そこで、MOD 法により強磁性 ZnFe_2O_4 を作製可能か検討することとした。MOD 法では、非晶質状態から結晶化させる過程での熱処理条件（温度、時間）を詳細に制御できることから、準安定相と考えられる逆スピネル構造をもつ強磁性 ZnFe_2O_4 を実現できると考えた。

本研究では、熱処理条件を詳細に検討することで、強磁性 ZnFe_2O_4 を MOD 法で作製できること、さらに、計算上、A 位置と B 位置にいる Fe^{3+} の比が 1 : 2 となると約 77 emu/g の最大磁化を示すことが予想できるので、作製条件で Fe^{3+} のサイト分布を制御し、磁気特性

を最適化することで、新たな磁気光学素子としての強磁性 ZnFe_2O_4 の開発を目指した。

2. 実験方法

有機金属溶液は高純度化学研究所の ZnO 用コート剤 (Zn-05) と Fe_2O_3 用コート剤 (Fe-03) を使用した。括弧内の数字は重量 % を示す。Zn と Fe のモル比が 1 : 2 となるように溶液を調合し基板にスピコーティングした。基板にはシリカガラス基板を用い、有機金属溶液をスピコーティングの後、100°C で 30 分乾燥させ、300°C で 30 分仮焼成させ有機成分を分解させた。このプロセス 10 回繰り返して、300nm 程度の膜厚を得たのちに熱処理結晶化させた。

試料の評価は、膜厚や組成、微構造観察に、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS : JEOL JSM7000F)、光学測定には、可視赤外分光光度計 (HITACHI U-4100)、磁化測定には、超伝導量子干渉計 (SQUID : Quantum Design MPMS-7, MPMS-XL7) を用いて行った。

3. 結果と考察

ZnFe_2O_4 の逆スピネル構造が準安定であるとする影響を与える熱処理条件は、焼成温度のほか、昇温時間、焼成時間、降温時間が挙げられる。そこで、焼成温度 600°C 一定のもとで、①昇温速度を変化（室温から 600°C までの昇温時間を (1) 5 分、(2) 1 時間、(3) 2 時間 20 分として 600°C で 1 時間保持後、室温まで 20 分で自然放冷）、②降温速度を変化（600°C まで 5 分昇温後、600°C で 1 時間保持した後、室温までの降温時間を (1) 氷水で急冷 (2) 20 分 (3) 1 時間 (4) 2 時間で降温）③焼成温度での保持時間を変化（室温から 600°C まで 5 分昇温後、保持時間を (1) 5min、(2) 15min、(3) 30min、(4) 1 時間、(5) 2 時間、(6) 3 時間、(7) 6 時間、(8) 12 時間として、室温まで 20 分で自然放冷）させて、磁気特性の違いを比較した。焼成温度を 600°C としたのは、予備実験において、600°C での焼成温度で極低温で強磁性が発現することを見出していたからである。

まず、昇温速度を変化させた①の場合の薄膜の XRD パターンを Fig.4 に示す。スピネル構造由来の回折ピークがどの昇温速度の試料でも観測でき、格子定数の文献値 8.441 Å^[8] に近い値が得られた。降温速度を変化させた②の場合の試料も、すべての試料に関してスピネル構造由来の回折ピークが観測された。これらの試料についての温度 $T = 4\text{K}$ における磁化曲線 (M-H 曲線) を Fig.5 (a)、(b) に示す。但し、SQUID 磁化測定のマシントイムの制限から第 1 象限とその近傍のみの測定を行った。極低温での測定は熱擾乱が少ないため、磁気モーメントの正確な大きさを評価できる。

結果として、どの試料も強磁性的磁化曲線を示し、 $H_c = 700\text{ Oe}$ の保磁力が共通している特長を持つことが

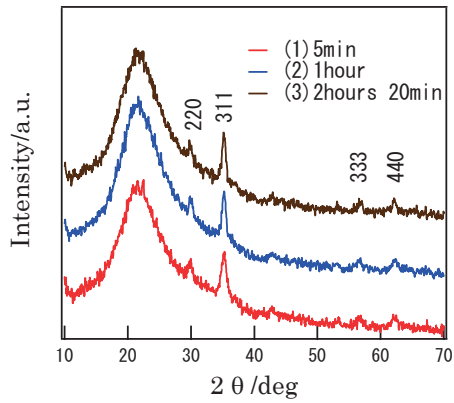
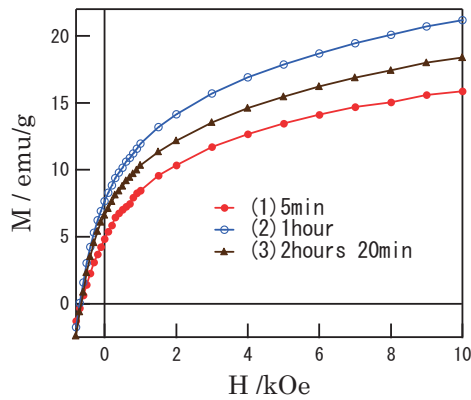
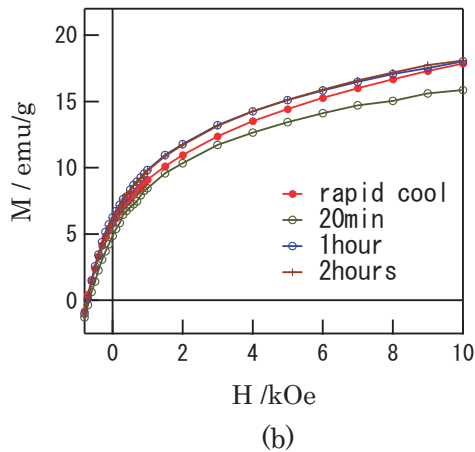


Fig.4. XRD spectra of ZnFe_2O_4 films at different heating rate. The annealing temperature and keeping time were fixed at 600 degreeC and 1 hour, respectively.



(a)



(b)

Fig.5. Magnetization curves of ZnFe_2O_4 films at different heating rate (a) and cooling rate (b), respectively. The annealing temperature and keeping time were fixed at 600 degreeC and 1 hour, respectively.

明らかになった。磁化が $H=10$ kOe において飽和しないのは、強磁性成分のほかに常磁性成分も含まれているからと考えられる。また、Appendix にて述べるように、Fe の価数は、3 価と考えており、 Fe^{3+} の正味の磁気モー

メントから強磁性が現れると考えている。

また、焼成温度を変化させた③の場合の磁化曲線（磁気ヒステリシス曲線）を Fig.6 に示す。焼成時間に依存して磁化の大きさは変化するものの、 $H_c=700$ Oe の保磁力が共通していることがわかる。

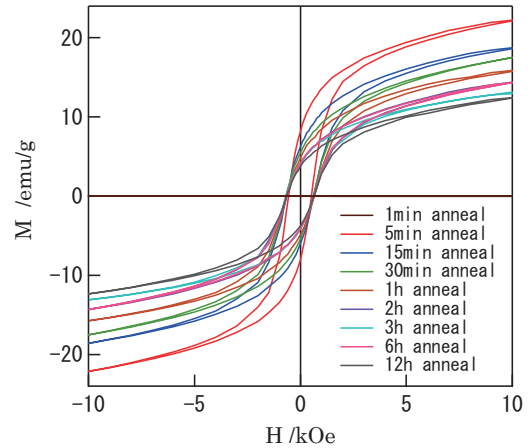


Fig.6. Magnetization curves of ZnFe_2O_4 films at different heating time. The cooling time is fixed at 20 minutes.

以上の結果を 10 kOe での磁化依存性に関してプロットすると Fig. 7 のように示される。急加熱と急冷は、準安定な状態を作るのに大きな影響は現れず、一定焼成温度のもとでの焼成時間に相関があるようにみられた。すなわち、600℃の条件では、焼成時間が短いほど、磁化が増大する傾向が見られ、10 kOe での磁化 $M=22$ emu/g から全体の Fe^{3+} の 10 % 程度が A 位置に存在すると見積もられた。

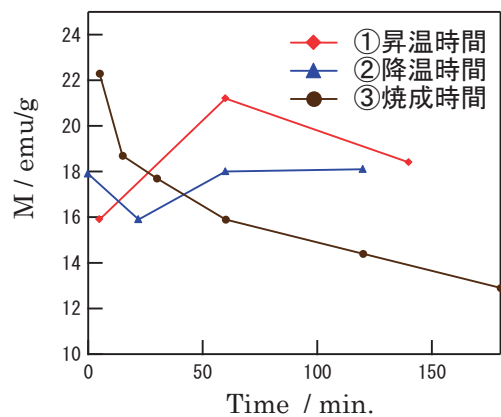


Fig.7. The plots of Magnetizations of ZnFe_2O_4 films in the magnetic field of 10 kOe.

保磁力が焼成条件に依存せず、 $H_c=700$ Oe を示すのは、強磁性相が共通していること、すなわち、A 位置の Fe^{3+} と隣接する 2 個の B 位置に Fe^{3+} があり、フェリ磁性配列している相であることを示唆している。A-B 原

子間の距離は、格子定数の変化が見られないので一定と考えられ、A-B 間の Fe^{3+} どうしに働く超交換相互作用も変わらないため、保磁力は変わらず、逆スピネル構造の割合のみが変わることで磁化が変化すると考えられる。

以上の結果を踏まえ、焼成条件のパラメータを焼成温度と焼成時間の二つとして、細かな条件を変化させて作製した薄膜の磁気特性を Fig.8 に示す。常磁性成分が含まれるために、 $H=10$ kOe における磁化に関して、焼成時間と焼成温度を 3 次元プロットした。

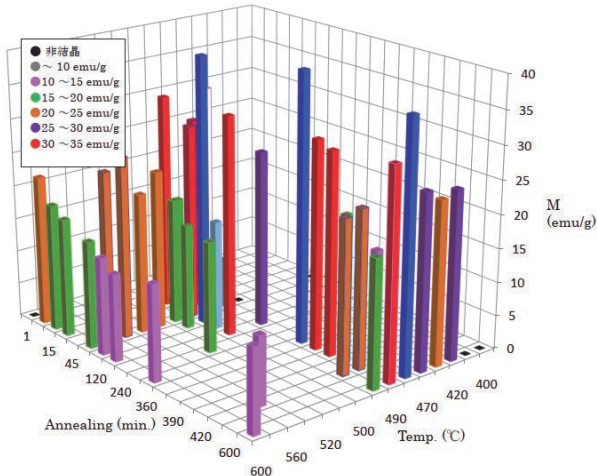


Fig.8. The 3D plots of magnetizations@10 kOe of ZnFe_2O_4 films at the different annealing temperatures and time.

495℃、1h 焼成した薄膜の 10 kOe での磁化 $M = 34$ [emu/g] から Fe^{3+} の A サイト占有率を見積もると組成は、



となり、 Fe^{3+} の約 15 % が A サイトに配置していると算出されるが計算上の最大値を示す 33% には、まだ及ばないが、Fig.8 からわかる傾向として、400℃以下では結晶化が起きないこと、400℃から 600℃の間では、温度焼成高いと、短い焼成時間のとき磁化が大きくなり、また、500℃付近にもっとも磁化が大きくなる最適焼成温度があると考えられる。

また、ここでは述べていないが、磁化の温度特性の詳細な測定から、キュリー温度の評価も行っており^[9]、 $T_c \approx 190$ K と見積もった。このことから室温では常磁性状態であり、報告^[4,5]にあるような室温強磁性を MOD 法で作製した薄膜は、現時点で示していない。

しかしながら、Fig.9 に示すように液体窒素温度でのファラデーヒステリシス曲線の測定では、波長 470nm で磁界に対してマイナスに回転する大きな値を示している。常磁性成分がヒステリシス曲線に加算されているため右上がりの傾向を示しているが、強磁性成分に着目す

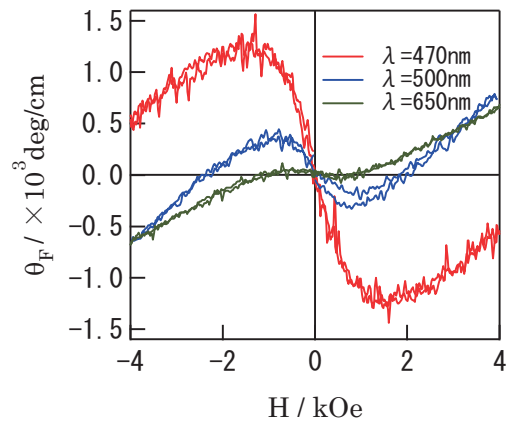


Fig.9. The hysteresis curves of ZnFe_2O_4 films at the different wavelength at the temperature of 80 K.

れば、ファラデー回転の大きさは、現在、アイソレータで用いられている性能に匹敵する値である^[10]。なんらかの方法で、室温強磁性が作製できれば、次世代の可視光短波長領域での磁気光学素子として、期待できると考えている。

4. まとめ

MOD 法により部分的な逆スピネル構造をもつ強磁性 ZnFe_2O_4 を合成できた。薄膜が示す磁化は、焼成温度と焼成時間に大きく依存して変化し、現時点で、500℃付近に大きな磁化を示す焼成条件があると見積もられた。気相法による報告例にある室温での強磁性は示していないが、磁気光学効果を評価した結果、低温で大きなファラデー回転を可視光短波長領域で示していることから、あらたな磁気光学材料として期待できる。

Appendix

Fe の価数の評価は、メスバウアー分光（ラボラトリ・イクイップメント LN-6400）で行った。室温でのスペクトルを Fig. 10 に示す。ゼーマン分裂が見られず、室

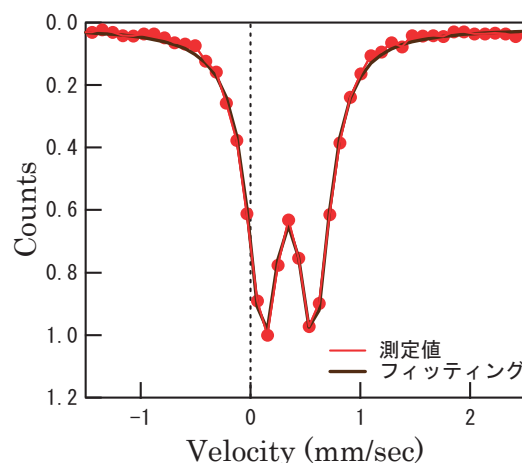


Fig.10. The Mössbauer spectrum of ZnFe_2O_4 film annealed at 495℃ 1 hour.

温では、常磁性状態であり、フィティングパラメータを表 I に示す。アイソーマシフト IS と四重極シフト QS の値が Fe^{3+} に特有の値であることから^[11]、試料は Fe^{3+} のみが含まれていると結論した。

Table I Fitting parameters of Mössbauer spectrum of ZnFe_2O_4 film prepared annealed at 495°C 1 hour.

	IS δ (mm/s)	QS Δ (mm/s)	Lorentzian Width Γ (mm/s)	Area (%)
Fe^{3+}	0.35	0.46	0.35	100.0

謝辞 SQUID 磁化測定において自然科学研究機構分子科学研究所のナノテクノロジープラットフォーム (S-19-MS-1045, S-20-MS-1041, S-21-MS-1043) のサポートにて行われました。センタースタッフに感謝します。また、メスバウアースペクトルの測定は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (S-20-NI-0012) のサポートにて行われ、名古屋工業大学、壬生攻教授、田中雅章准教授にお世話になりました。感謝申し上げます。

References

- [1] 加藤与五郎, 武井 武, 日本鉱業会誌, 46, 167 (1930)...
- [2] 近角 聡信・太田 恵造・安達 健五・津屋 昇・石川 義和 (編)「磁性体ハンドブック」(朝倉書店 1975)
- [3] 近角 聡信著 「強磁性体の物理」上巻 pp.219 (裳華房 1978)
- [4] K.Tanaka et.al. , J. Phys.: Condens. Matter 15, L469-L474 (2003)
- [5] N.Wakiya et.al. , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, pp.2546-2548 (2007)
- [6] K. Momma, and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr, 44, 1272 (2011)
- [7] 近角 聡信・太田 恵造・安達 健五・津屋 昇・石川 義和 (編)「磁性体ハンドブック」(朝倉書店 1975) pp.612
- [8] PDF 00-022-1012
- [9] N. Adachi et.al. Journal of Ceramics Society of Japan 132, pp.624-652 (2024)
- [10] 光産業技術振興協会 (監修)「光エレクトロニクス材料マニユアル」(オプトロニクス社 1986) pp.89
- [11] J.H.Rodriguez et.al. , J. Phys. Chem., Vol. 100, No.16, pp6849-6862 (1996)