MOD 法による室温強磁性を示す Mg フェライト薄膜の合成について

安達信泰・成瀬大登・近藤達也

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 10-6-29

Synthesis of Ferromagnetic Magnesium Ferrite Films Prepared by Metal Organic Decomposition Technique

Nobuyasu Adachi, Daito Naruse, Tatsuya Kondo

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

The room temperature ferromagnetic $MgFe_2O_4$ films were synthesized by metal organic decomposition technique. The origin of ferromagnetism of $MgFe_2O_4$ is considered to be due to partial formation of inverse spinel structure. By changing the annealing conditions such as the temperature and keeping time, the annealing conditions at which the magnetization of the$MgFe_2O_4$ films show maximum were optimized. Also, the Faraday rotation of the film showed large value in the short wave length region of visible light.

1. はじめに

加藤与五郎と武井武が 1930 年発明した鉄を含む酸化物磁性体であるフェライトは [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。これまでに膨大なデータが蓄積されているが[2]、製法により、これまで認識されてきた磁性と異なる性質が現れることが最近の報告に出始めている。亜鉛フェライト（MFe_2O_4 : M=Zn）は、その一つで [3]、これまで反強磁性を示すことが知られていたが、室温で強磁性を示す報告がされている [4, 5]。一般にスピネル型フェライト MFe_2O_4 は、立方晶スピネル構造を示し（Fig.1）、$MO \cdot Fe_2O_3$ 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 等を示す。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（A 位置）と O^{2-} 6 個で囲まれた八面体位置（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+} イオンが入り、$ZnFe_2O_4$ の場合、Fe^{3+} イオンのスピン磁気モーメントが反平行に配列し、Zn^{2+} は非磁性イオンなので、反強磁性を示す。しかしながら、合成条件によって A 位置に Fe^{3+} イオン、B 位置に残りの Fe^{3+} イオンと M^{2+} イオンが入る逆スピネル構造が可能であり、それが強磁性として振舞う原因とされている [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。我々は有機金属分解（MOD）法を用いて様々な焼成条件で $ZnFe_2O_4$ 薄膜を作製してきたが、1000℃で熱処理すると、典型的な反強磁性磁気特性の温度依存性を示し、低温合成すると強磁性を示したことから、熱平衡相としては、正スピネル構造が安定で、焼成条件によって、部分的に逆スピネル構造が形成されていると考えている [4]。ただし、MOD 法で作製した $ZnFe_2O_4$ 薄膜は、我々の実験では、キュリー点が Tc=190 K と見積もられた [6]。室温で強磁性を示さない要因は現在、検討しているところだが、一方で、$MgFe_2O_4$ に関しては、Mg^{2+} は Zn^{2+} と同じく非磁性イオンだが、この物質は室温で強磁性を示すことが知られており [8]、短波長側の透過率を測定すると $ZnFe_2O_4$ 薄膜に似ていることから（Fig.2）、この物質を MOD 法において作製し、作製条件による磁気特性の違いについて調べることとした。$ZnFe_2O_4$ をと同じく、計算上、A 位置と B 位置にいる Fe^{3+} の比が 1 : 2 となる

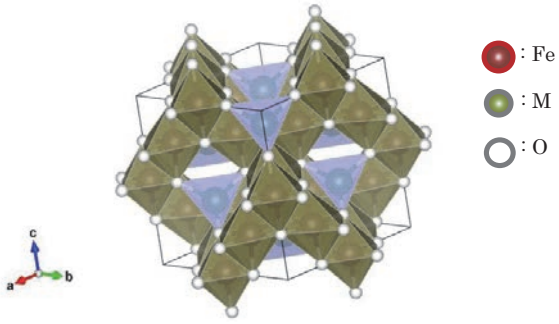

Fig.1. Schematic image of MFe_2O_4 spinel structure created by VESTA [7].

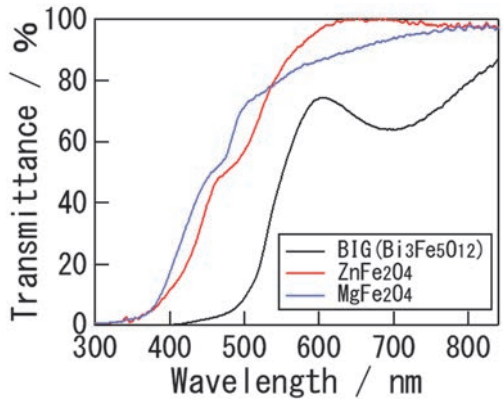

Fig.2. Transmittance of $Bi_3Fe_5O_{12}$, $ZnFe_2O_4$ and $MgFe_2O_4$.

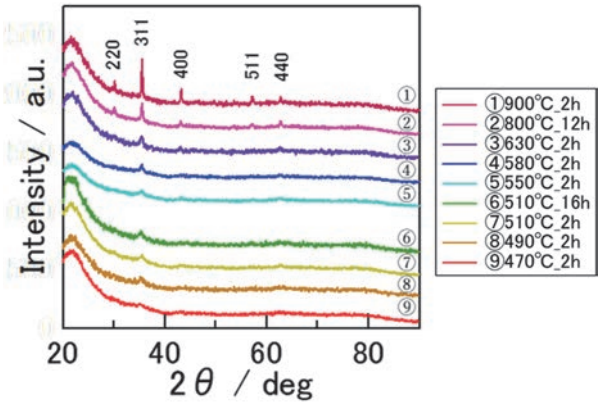

Fig.3. XRD spectra of $MgFe_2O_4$ films at different annealing temperatures.

と約90 emu/gと見積もられる大きな磁化を示すことから、この物質も新たな磁気光学素子の一つとして期待した。

2. 実験方法

有機金属溶液は高純度化学研究所の MgO 用コート剤（SYM-MG05）と Fe_2O_3 用コート剤（Fe-03）を使用した。括弧内の数字は、それぞれ 5mol/L、3wt% を示す。Mg 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ンコーティングした。基板にはシリカガラス基板を用い、有機金属溶液をスピンコーティングの後、100℃で 30 分乾燥させ、300℃で 30 分仮焼成させ有機成分を分解させた。このプロセスを 10 回繰り返し、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

焼成温度を 470℃～900℃まで変化させた $MgFe_2O_4$ 薄膜の XRD パターンを Fig.3 に示す。焼成温度が比較的低い 470℃～550℃の試料ではスピネル構造を示す回折ピークがブロードに現れており、焼成温度が上昇するにつれて回折ピークは鋭くなった。しかしながら、回折ピークの位置に関しては、測定精度内で差異は見られず、いずれの試料においてもスピネル構造を示す多結晶回折ピークのみ確認され [9]、二次相からの回折ピークは観測されなかった。

これらの試料に関して T=300K と T=4K における磁化曲線（M-H 曲線）を Fig.4（a）、（b）に示す。極低温での測定は熱擾乱が少ないため、単位格子が示す磁気モーメントの正確な評価ができる。室温での磁化測定では、470℃の焼成温度で作製した試料では、かろうじて強磁性的なヒステリシス曲線を示した。XRD の結果と併せて、$MgFe_2O_4$ 薄膜の結晶化温度は 470℃付近と見積もられ、

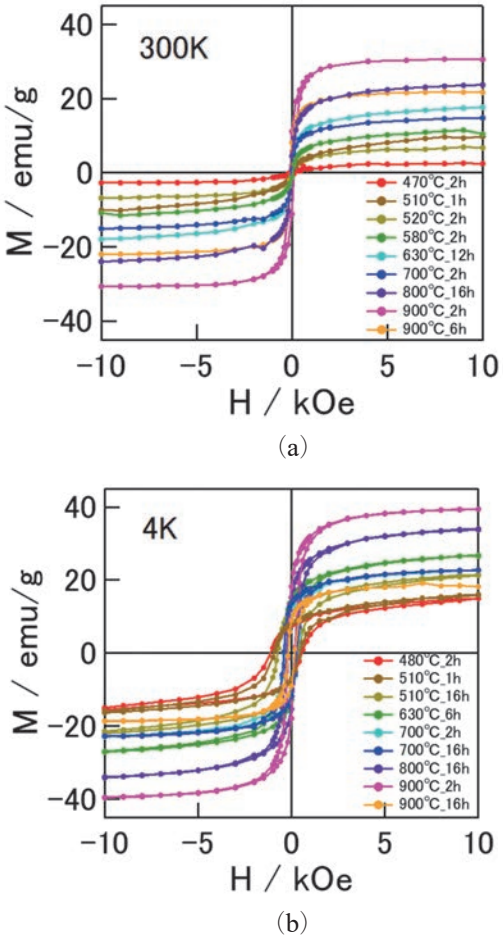

Fig.4. Magnetization curves of $MgFe_2O_4$ films depending on various annealing conditions measured at 300K（a）and 4 K（b）, respectively.

結晶化すると室温強磁性を示すと考えられる。また、焼成温度が上昇するにつれて、明瞭なヒステリシス曲線が現れ、飽和磁化が増大する傾向が観測された。ただし、焼成温度 900℃、焼成時間 2 時間で作製した薄膜に比べて焼成時間 900℃、焼成時間 6 時間で作製した薄膜は磁化が減少していることがわかった。この図では示されていないが、焼成時間 1000℃、焼成時間 2 時間では磁化が極端に減少した。最大磁化の大小は、Fe^{3+} の A サイト、

B サイトに占める割合に依存するが、$ZnFe_2O_4$ の場合に似て、最大磁化を得るためには、焼成温度と焼成時間の両方をパラメータにした作製条件の最適化が必要なことを示唆している。一方、4K の磁化曲線では、焼成温度を上昇させると飽和磁化が増大する傾向が観測されるとともに、480℃や 510℃で低温焼成した試料では、Hc=1kOe 程度の比較的大きな保磁力を示すことが明らかになった。

現時点の室温での最大磁化を示す条件は、焼成温度 900℃、焼成時間 2 時間で M=30.7 emu/g となった。これを単位格子あたりの磁気モーメントに換算すると 8.8 μ_B に相当し、文献値 [3] とほぼ同じ値が得られた。極低温で最大磁化は、単位格子あたりの磁気モーメントは 11.5 μ_B に相当する。Fe^{3+} の 1/3 が A サイト、2/3 が B サイトに配置しているときに計算上、最大値約 93 emu/g を示すことが見積もられるが、最大磁化の差がこの A サイトと B サイトの占有率の違いのみからと仮定するとこの値の 43％にとどまる。Fe^{3+} の A サイト占有率を見積もると組成は、

$$[Mg_{0.7}Fe_{0.28}]_{A-site}[Zn_{0.3}Fe_{1.72}]_{B-site}O_4$$

となり、Fe^{3+} の約 14 % 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。今後、MOD 法による焼成条件の最適化の余地が残っていると考えられる。

磁化の温度変化に関して、H=1kOe のもとでの磁界中冷却（field cooling）とゼロ磁界冷却（zero-field cooling）の測定を行ったところ Fig.5 に示すように低温で合成した薄膜は、ゼロ磁界冷却の M-T 曲線にカスプが現れた。カスプが現れる温度は、480℃の低温合成した膜で、50 K 付近に現れ、焼成温度を上昇するとカスプが現れる温度も上昇し、900℃で焼成した薄膜では、カスプは消え、field cooling と zero-field cooling の場合の磁化は一致した。また、510 ℃で焼成した試料に見られるように、同じ温度でも長時間焼成した試料はカスプの現れる温度は高温側にシフトする傾向があり、また、field cooling と zero-field cooling の差は高温で焼成した試料は、小さくなる傾向も観察された。field cooling と zero-field cooling での異なる振る舞いは、Fe_3O_4 でも観測されることは知られているが、その場合はナノ粒子化による超常磁性による熱揺らぎが影響していると考えられている [10]。field cooling と zero-field cooling での異なる振る舞いは、ナノ粒子化による熱揺らぎによる磁化の反転による効果以外に、磁気的な相互作用が競合するゆらぎ（フラストレーション）を起こしている系（三角格子など）にも特徴的に表れる現象でもある [11]。Zn^{2+} や Mg^{2+} は、ともに非磁性イオンであり、強磁性を示す原因は、Fe^{3+} の正味の磁気モーメントからだけなので、フェリ磁性配列する Fe^{3+} の間に磁気的なフラストレーションが起きている可能性も考えられる。A サイトと B サイト間の Fe^{3+} の磁気的なフラストレーションなのか、正味の磁気モーメントを生む B サイト間の磁気的なフラストレーションなのか、あるいは、ナノ粒子化による熱揺らぎによる磁化の反転によるものか、また、なぜ低温合成のときに顕著に現れるかは、現時点で不明でさらに詳しく調べることが必要である。

磁気光学として用いるには、室温での磁気特性が重要なので、これまでに得られた $MgFe_2O_4$ の飽和磁化関する焼成温度と焼成時間を 3D マッピングした図を Fig.6 に示す。900℃で 2 時間焼成する条件が最も大きな磁化を示す傾向が予想できる。最大磁化は、これまでの過去の報告された値と同程度ではあるが、$ZnFe_2O_4$ 薄膜と共通して、磁気特性は焼成温度と時間に強く依存することが明らかになった。

この試料を用いて室温でのファラデー回転の測定を行った結果を Fig.7 に示す。ファラデーヒステリシス曲

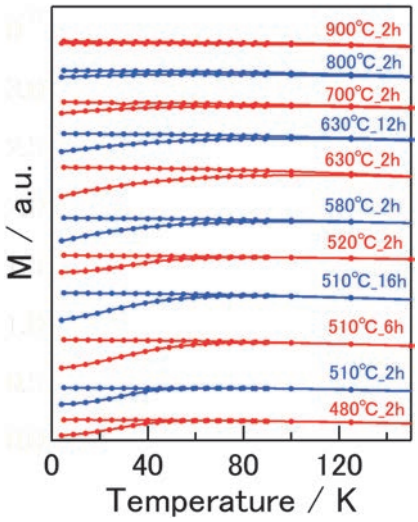

Fig.5. Temperature dependence of magne-tizations of $MgFe_2O_4$ at the magnetic field of H= 1kOe.

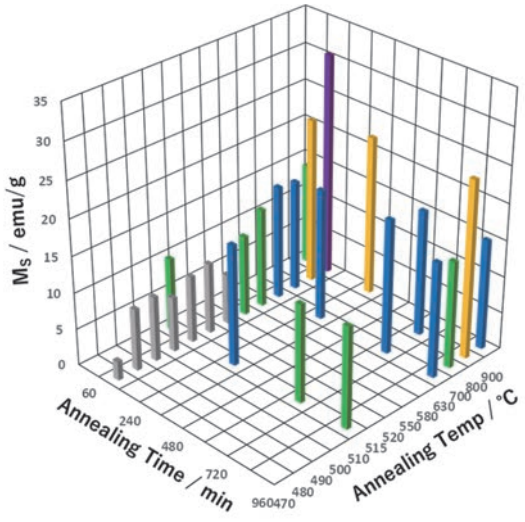

Fig.6. The 3D plots of saturation magnetiza-tions of $MgFe_2O_4$ films at the different annealing temperatures and time.

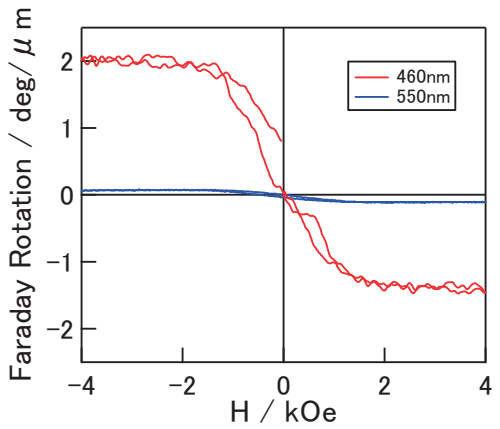

Fig.7. The hysteresis curves of $MgFe_2O_4$ films at the different wavelength at the room temperature.

線の測定では、磁界に対して、負のファラデー回転を示し、波長 470nm において波長 550nm の場合と比較して大きな値を示している。この値は、現在、アイソレータで用いられている性能に同程度の値である [12] ことから、可視光短波長領域での磁気光学素子として、期待できると考えられる。

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 $MgFe_2O_4$ を合成でき、この物質は MOD 法で作製した $ZnFe_2O_4$ 薄膜とは異なり、室温で強磁性を示した。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、900℃付近で 2 時間程度焼成した薄膜が、最も大きな磁化を示した。磁気光学効果を評価した結果、室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。

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-21-MS-1043, JPMXP1223MS1044, JPMXP1224 MS1034）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。

References

［1］加藤与五郎, 武井　武, 日本鉱業会誌 **46**（1930）pp. 167
［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（裳華房 1978）pp.219
［4］K.Tanaka, S. Nakashima, K. Fujita and K. Hirano. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, (2003) L469-L474
［5］N.Wakiya, K. Muraoka, T. Kadowaki, T. Kiguchi, N. Mizutani, H. Suzuki and K. Shinozaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**（2007）pp.2546-2548
［6］N. Adachi, T. Kondo, K. Naniwa and K.Shinkai, *J. Ceramic Soc. Japan* **132**（2024）pp. 649-652
［7］K. Momma, and F. Izumi, *J. Appl. Crystallography* **44**（2011）pp. 1272-1276
［8］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
［9］PDF 01-074-8054
［10］H.Sasaki, O.Perez, B.Jeyadevan, K.Tohji and A. Kasuya, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **49**（2002）pp.135-140
［11］A. Fukaya, Y. Fudamoto, I. M. Gat,1 T. Ito,M. I. Larkin, A.T. Savici,Y. J. Uemura, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, M.T. Rovers, K. M. Kojima, A. Keren, M. Hanawa, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **91**（2003）207603
［12］光産業技術振興協会（監修）「光エレクトロニクス材料マニュアル」（オプトロニクス社 1986）pp.89