Cu フェライト膜のヤーン-テラー効果

Jahn-Teller Effect of Cu-Ferrite Films

田中敏彦・深江郷史・千葉雅史*・沖村浩史・小泉義晴

東海大学工学部, 神奈川県平塚市北金目 1117 (☎259-12)

*東海大学開発工学部, 静岡県沼津市西野 317 (☎410-03)

T. Tanaka, S. Fukae, M. Chiba,* H. Okimura, and Y. Koizumi

Faculty of Engineering, Tokai Univ., 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12

*Faculty of High Technology, Tokai Univ., 317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410-03

Copper iron oxide (CuFe_2O_4 ; Cu-ferrite) thin films were prepared on a glass substrate by vacuum evaporation and solid reaction, and annealed at 300–500°C in the air. Their crystallographic structures, magnetic properties, and electrical conductivities were investigated. The obtained films were identified by X-ray diffraction analysis as Cu-ferrite films of a tetragonal system with an axial ratio (c/a) of 1.507. The saturation magnetization $4\pi M_s$, coercive force H_c , and Curie temperature T_c were 2.4 kG, 420 Oe, and 460°C, respectively. The temperature dependence of the magnetization and conductivity for the films showed remarkable changes at 360°C, which were considered to be caused by dislocation of the crystal structure due to the Jahn-Teller effect.

Key words: Cu-ferrite, solid reaction, Jahn-Teller effect

1. はじめに

スピネルフェライトは通常、立方晶をとりエネルギー的に安定した状態をつくるが、高温から徐冷した Cu フェライト (CuFe_2O_4 ; 以下 Cu-S とする) は、ヤーン-テラー (Jahn-Teller; 以下 J-T とする) 効果により正方晶 (低温相) に歪むことが知られている^{1)~10)}。これは結晶場の非対称性により軌道の振動が起こり、エネルギーの縮退を解いてより低いエネルギー状態を実現するためと考えられている¹⁰⁾。この正方晶は温度の上昇に伴い、約 360°C で立方晶 (高温相) へ構造転移し、軌道は縮退する¹⁰⁾。しかし、Cu-S の磁化および電気伝導度に対する J-T 効果の影響は観測されていない。

筆者らは、十分に温度制御された磁化測定および電気抵抗測定の各装置を用いることにより、構造転移に伴う磁化と電気伝導度の温度依存性を測定した。その結果、約 360°C で磁氣的転移と電気伝導度の極大現象が観測され、これは J-T 効果による構造転移を示唆しているものと考えられた。

2. 実験方法

Cu-S 膜は低温固相反応を応用して作製した。膜の生成過程を Fig. 1 に示す。まず、Fe (99.99%) を蒸発源試料に用い、電子ビーム蒸着法で Fe 膜を作製した。基板には耐熱性ガラス基板を使用し、膜厚は 200 nm とした。蒸着時の真空度は $2 \times$

10^{-6} Torr 以下とし、蒸着速度は 0.2 nm/s を標準とした。次に、Fe 膜を大気中 400°C で 180 min 加熱酸化して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜とした。この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜に Fe を 40 nm 蒸着した後、真空中 400°C で 360 min 熱処理を行って還元し、 Fe_3O_4 膜とした。さらに、この Fe_3O_4 膜に組成比で Fe:Cu が 2:1 となるように Cu (99.99%) を蒸着し、真空中 400°C で 480 min 加熱拡散処理を行った。

最後に、この Fe_3O_4 膜に Cu を添加した膜を、大気中 300~500°C まで 50°C 間隔で 60 min 加熱酸化して、 CuFe_2O_4 膜へと導いた。得られた Cu-S 膜の膜厚は約 850 nm であった。作製した 6 種類の試料の生成条件を Table 1 に示す。

蒸着中の膜厚制御は水晶振動子型膜厚モニターで行い、成膜後の膜厚は表面粗さ段差計で測定した。さらに、得られた膜の結晶構造は X 線回折 (XRD) 測定を行い、ASTM カードと照合して確定した。Cu-S のフェルミ面近傍の電子分布と組成比の定量は X 線光電子分光器 (XPS) を使用した。膜の表面の微視的構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を、電気抵抗測定は 4 端子法をそれぞれ用いて測定した。

Fig. 1 Schematic illustration of the sample preparation procedure.

Table 1 Summary of the correspondence of the sample numbers with the annealing conditions

Sample number	Annealing temp. [°C]	Cooling rate [°C/min]
No. 1	300	15
No. 2	350	15
No. 3, 6	400	15, 1
No. 4	450	15
No. 5	500	15

3. 実験結果および考察

3.1 固相反応過程の結晶構造

固相反応過程における生成酸化膜の XRD 測定の結果を Fig. 2 に示す。図の (a) は母材の Fe 膜で、(110) 面からの回折線が現れている。(b) は Fe 膜を加熱酸化して α - Fe_2O_3 膜としたもので、コランダム型の回折線パターンを示している。(c) は α - Fe_2O_3 膜を還元した Fe_3O_4 膜である。(d) は Fe_3O_4 膜に Cu を蒸着して真空中で熱処理した膜である。

Fig. 2 Change in the X-ray diffraction pattern at each step in the film preparation.

Fig. 3 Change in the X-ray diffraction pattern for the film under various preparation conditions.

Fe_3O_4 膜に Cu を添加した膜を加熱酸化して作製した試料 No. 1~6 の XRD 測定の結果を Fig. 3 に示す。試料 No. 1, 2, 3, 6 では正方晶の Cu-S 膜が生成されている。試料 No. 4 では新たな CuO と α - Fe_2O_3 からの回折線が現れており、試料 No. 5 では CuO と α - Fe_2O_3 の複合酸化膜が生成されている。これは、Cu-S は逆スピネル構造であるが、 400°C 以上では $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}]_2\text{O}_4$ の A サイトの Fe^{3+} イオンと B サイトの Cu^{2+} イオンとの交換移動が起こり、さらに構造的に安定な CuO と α - Fe_2O_3 に分解するためと考えられる。なお、この測定では試料の冷却速度の差異による回折線パターンの違いは観測されなかった。

Table 2 は Fig. 3 の XRD 測定の結果から求めた Cu-S の格子定数と、ASTM カードの公表値を比較したものである。固相反応により作製した Cu-S では軸比 c/a は 1.507 で、ASTM のものに比べて大きく、格子歪みも大きいことがわかる。これは作製方法の相違によるものと推測される。

3.2 Cu-S の価電子帯

Cu-S のフェルミ面近傍の電子分布を知ることは、磁気モーメントおよび電気伝導を検討するのに有効であると思われる。Cu-S 膜である試料 No. 6 の価電子帯付近の XPS スペクトルを Fig. 4 に示す。このスペクトルは約 4 eV および約 7 eV にピークをもち、それぞれ Cu^{2+} イオンと $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})$ イオンの 3d 電子構造を形成している。これは $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})$ イオンの広いバンドギャップの中に Cu^{2+} イオンのバンドが重なり、複雑な電子構造を形成しているものと考えられる。これから Cu-S のバンドギャップは約 3 eV と推測される。また、スペクトルの広がりから、Cu-S の構造的な結合力は比較的弱いものと考えられる。なお、XPS による組成比の定量では $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{O}$ はほぼ 2:1:4 であった。

Table 2 Comparison of the lattice constants and axial ratio

	Experiment	ASTM data*
$a=b$ [nm]	0.5820	0.5844
c [nm]	0.8771	0.8630
c/a	1.507	1.477

(*File number 34-425)

Fig. 4 Narrow XPS spectra of Cu-ferriite thin film.

3.3 固相反応による膜の表面状態

Fe_3O_4 膜に Cu を添加した膜を加熱酸化した膜の表面状態を調べる目的で、SEM による表面観察を行った。試料 No. 1~6 の SEM 写真を Fig. 5 に示す。Fig. 3 で見たように試料 No. 1, 2, 3 は Cu-S 膜であり、ほぼ同じ大きさの結晶粒からなる集合組織を形成し、その粒径は平均 50 nm である。試料 No. 4, 5 は CuO と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の複合酸化膜であり、粒径が大きくなっている。また、試料 No. 6 も Cu-S 膜であるが、冷却速度が遅いため他の Cu-S 膜と比べて粒径が大きく、平均 100 nm である。

3.4 Cu-S 膜の磁気特性の生成温度依存性

試料 No. 1~6 の磁気特性の、生成時の加熱温度依存性を Fig. 6 に示す。加熱温度が 300~400°C では飽和磁化、残留磁化、および保磁力はいずれもほぼ一定である。しかし、400°C 以上では磁化特性が急激に減少している。これは Fig. 3 で示した XRD 測定の結果からわかるように、Cu-S 膜が CuO と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に分解して強磁性を失うためと考えられる。なお、Fig. 3 で Cu-S 膜の (200), (400) 面からの回折線が現れており、1 軸磁気異方性の誘起が期待されるので、膜面垂直方向の磁気特性についても測定した。しかし、垂直方向の磁化特性はほとんど得るには至らなかった。これは *c* 軸優先配向膜ではないこと、および結晶粒が球形であり、いずれも垂直方向への異方性が小さいためと考えられる。また、この測定では試料の冷却速度の差異による磁気特性の違いは観測されなかった。

3.5 磁化と電気伝導度の温度依存性

J-T 効果に基づく低温相から高温相への構造転移が、磁化と電気伝導度に及ぼす影響を調べる目的で、この両者を対応させて測定を行った。

Fig. 5 SEM images of the film surfaces as a function of the film preparation conditions.

まず、固相反応により作製した CuO 膜の電気伝導度の温度依存性を Fig. 7 に示す。電気伝導度の転移点が約 130°C に現れている。これは CuO が低温相の単斜晶から高温相の正方晶へ転移するためと推測される。

次に、試料 No. 1, 3, 6 の磁化と電気伝導度の温度依存性を Fig. 8 に示す。図の上段は磁化を、下段は電気伝導度を示す。すべての試料にわたってキュリー点は約 460°C であった。また、磁化と電気伝導度のいずれも約 360°C で転移現象が現れており、特に、試料 No. 6 においてはその現象は顕著である。磁化については、正方晶から立方晶への構造転移によりバンド構造にずれが生じ、それに伴って磁気モーメントが変化するためと考えられる。一方、電気伝導度はバンド構造に支配され、バンド構造は結晶構造で決まるので、同じ物質系でも構造転移により変化するものと考えられる。

キャリアの伝導タイプの判定は熱起電力法により行った。その結果 Cu-S は n 型半導体で、キャリアは電子であった。その伝導度は $1n(\sigma_1/\sigma_2) = -(E_g/2k)(1/T_1 - 1/T_2)$ の関係で示される。ただし、 E_g はエネルギーギャップ、 k はボルツマン定数、 $(T_1, \sigma_1), (T_2, \sigma_2)$ は電気伝導度の特性曲線の任意の 2 点である。この関係を Fig. 8 の試料 No. 6 の測定結果に適用すると、正方晶の領域で E_g は約 3.3 eV となり、XPS 測定の結果で推測した値とはほぼ一致する。

Fig. 6 Annealing temperature dependence of the magnetic properties of the oxide films.

Fig. 7 Temperature dependence of the conductivity for CuO film.

Fig. 8 Temperature dependence of the magnetization and conductivity for the oxide films: sample numbers 1, 3, and 6.

3.6 電気伝導度の圧力依存性

酸化物の電気伝導がイオン（特に、 O^{2-} イオン）の移動による時、電気伝導度 σ は圧力 P （酸素分圧）によって変化する。このことを検証する目的で、温度をパラメータとして電気伝導度の圧力依存性を測定した。Fig. 9 は試料 No. 6 について、温度を 100, 200, 300, および 350°C に設定し、 σ と P の関係を測定したものである。350°C 以下では明らかに σ は P の変化に対して不変であり、イオンの移動は起こっていないと解釈される。400°C 以上の σ - P 特性は、測定する周囲の温度に支配され、全体として P に対してゆっくりと変化することが観測された。これは Cu-S の A サイトの Fe^{3+} イオンと B サイトの Cu^{2+} イオンとの交換移動によるものと推測され、Fig. 3 の XRD 測定の結果を反映しているものと考えられる。

4. ま と め

固相反応により Cu-S 膜を作製し、その J-T 効果と磁性および電気伝導の関係調べた結果、以下のことがわかった。

(1) Cu-S 膜の磁化および電気伝導度の温度依存性の測定では、360°C で特異なふるまいを示しており、これは正方晶（低温相）から立方晶（高温相）への構造転移によるものと解釈される。また、キュリー点は 460°C である。

(2) 固相反応により作製した Cu-S 膜では軸比 c/a は 1.507 であり、ASTM カードの公表値より 2% 大きく、これは J-T 効果による歪みが大きいためである。

(3) 電気伝導は低温相において負の抵抗温度特性が現れ、 n 型の半導体的性質を示すことがわかった。電気伝導特性よりバンドギャップは 3.3 eV である。

本研究では、Cu-S 膜において発生する J-T 効果による構造転移と、磁氣的転移ならびに電気伝導度の極大現象の関係を明らかにした。

Fig. 9 Pressure dependence of the conductivity measured at various temperatures for Cu-ferrite film.

文 献

- 1) H. A. Jahn and E. Teller: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 220 (1937).
- 2) G. I. Finch, A. P. B. Sinha, and K. P. Sinha: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A242**, 28 (1957).
- 3) J. D. Dunitz and L. E. Orgel: *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20 (1957).
- 4) E. P. Wohlfarth (ed.): *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chapter 4 (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- 5) S. Miyahara and H. Ohnishi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 1296 (1956).
- 6) H. Ohnishi, T. Teranishi, and S. Miyahara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 106 (1959).
- 7) J. Kanamori: *J. Appl. Phys.*, **32**, 145 (1960).
- 8) H. Ohnishi and T. Teranishi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16**, 35 (1961).
- 9) S. Miyahara and K. Muramori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16**, 1490 (1961).
- 10) 宮原将平: *物性*, **6**, 99 (1965).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録