

Cu フェライト膜の価電子状態と磁気・電気伝導特性

Magnetic and Electric Properties Related with Valence Band of Cu-Ferrite Films

田中敏彦・小泉義晴

東海大学工学部, 神奈川県平塚市北金目 1117 (☎259-12)

T. Tanaka and Y. Koizumi

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

In copper iron oxide (CuFe_2O_4 : Cu-ferrite), two-fold degeneracy of the $d\gamma$ level of the Cu^{2+} ions on the octahedral site which is the Jahn-Teller center is lifted owing to the Jahn-Teller distortion below 360°C , and has the degeneracy above 360°C . To investigate the $d\gamma$ level, the valence band of Cu-ferrite was analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The $d\gamma$ signal of XPS appeared at a shoulder on the low-energy side in the 3d orbital below 360°C , and disappeared above 360°C . From the width of the $d\gamma$ signal, the Jahn-Teller energy was estimated to be about 0.3-0.4 eV. The properties of the magnetization and electric conductivity of Cu-ferrite changed according to the state of the $d\gamma$ level.

Key words: CuFe_2O_4 , valence band, Jahn-Teller effect, electric conductivity, magnetic property

1. はじめに

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) 効果により室温で正方晶 (低温相) に歪み, 六配位位置の $d\gamma$ 準位の縮退が解けた状態にある. 360°C で立方晶 (高温相) へ構造相転移を起こし, $d\gamma$ 準位は縮退する^{1)~3)}.

フェライトの磁気的電気的特性は主として, 価電子帯を形成する遷移金属イオンの 3d 軌道の電子状態に依存する. X 線光電子分光器 (XPS) による分析はこの価電子状態を調べるのに有効であり, XPS スペクトルと磁性および電気伝導の関係について興味もたれる.

筆者らはすでに Cu-S 膜を作製し, その J-T 効果による相転移が磁化と電気伝導度の温度依存性に及ぼす影響について報告した⁴⁾. それらの温度依存性は J-T 転移点で特異な変化を示した. これは, Cu-S 膜の J-T 歪みによってつくられた新しいブリュアンゾーン (Brillouin zone: 以下 BZ とする) とフェルミ面近傍の電子との相関によるものと考察した. この相関による影響は 3次元のフェルミ面よりも 2次元の場合の方が大きいと考えられる⁵⁾. すなわち新しい BZ によって強い影響を受けるのは面に接する狭い領域の電子である. この領域が空間に対して占める割合は, 3次元的な空間よりも 2次元的な平面の方が大きい. それゆえ, 試料の磁気的電気的特性に及ぼす J-T 歪みの影響は 3次元的な厚膜よりも 2次元的な薄膜の方が強く現れると期待される. そこで本研究ではこれまでの 850 nm よりさらに薄い 200 nm の Cu-S 膜を作製し, J-T 転移点近傍での XPS スペクトルの温度依存性および J-T エネルギーを調べ,

磁気特性および電気伝導特性との関係を明らかにすることを目的とする.

Cu-S 膜の価電子帯の XPS スペクトル分析の結果, 室温で $d\gamma$ 準位は縮退が解かれた状態にあり, J-T 転移点近傍で縮退し, さらに, 室温へ戻すと再び縮退が解かれることを確認した. また, J-T 転移点以下の温度範囲内での電気伝導は実験の結果, Mott および Brenig らの理論によるポーラロンの 2次元的なホッピング機構に基づいていると考えられた^{6), 7)}.

2. 実験方法

本研究では Cu-S 膜を固相反応法による一連の生成過程に基づいて作製した⁴⁾. ただし, 出発試料の Fe 蒸着膜の膜厚は 40 nm とした. これを大気中加熱酸化して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜とし, これに化学量論的組成を考慮して 5 nm の Fe 膜を蒸着して還元し, マグネタイト (Fe_3O_4 : 以下 Fe-S とする) 膜とした. さらに, Fe-S 膜に 22.5 nm の Cu 膜を蒸着し, 蒸着した Cu は真空中 400°C で 480 min 熱処理を施し膜中へ拡散させた. その後, 試料は大気中で, $100\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で 100°C 間隔で加熱酸化して Cu-S 膜とした. 固相反応の諸条件は先の実験結果の知見により⁴⁾, 加熱酸化時の昇温勾配は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし, 所定の時間一定温度で加熱酸化した後, 冷却温度勾配は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ とした⁴⁾. 得られた試料の膜厚は表面粗さ計による測定の結果, ほぼ 200 nm であった.

膜厚の制御と測定は水晶振動子型膜厚モニタと表面粗さ計をそれぞれ用いた. 構造解析は X 線回折装置 (XRD) を用いた. 価電子帯の電子状態は XPS で分析した. 磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM), 電気伝導特性は直流 4 端子プローブ法で測定した.

3. 実験結果および考察

3.1 膜の結晶構造

Fe-S 膜に Cu を蒸着した膜を大気中で加熱して酸化した膜の XRD 測定を行った. 酸化温度が 100°C , 200°C の場合, Cu-S 膜は生成されておらず, これは温度が低く反応が不十分のためと考えられる. Fig. 1 は酸化温度を 300°C , 400°C としたときの生成酸化膜の XRD 測定プロファイルを示している. 測定結果は ASTM カードにより同定を行い, 本実験の範囲内では Cu-S 膜が生成されていると考えられる. また, その他の生成酸化物からの回折線は観測されなかった. これは酸化膜が薄いため他の生成酸化物の量が少なく本装置の精度では得られないものと考えられる. Table 1 は Fig. 1 から求めた Cu-S 膜の回

折線の強度と、ASTM カードの公表値を比較したものである。表から結晶成長の仕方に違いが見られ、これは作製方法の違いによるものと推測される。500°C では CuO と α -Fe₂O₃ の回折線が現れており、Cu-S が分解したものと考えられる。Cu-S 膜の一連の実験において、J-T 効果に伴う磁化および電気伝導度の温度依存性は [100] 軸の一軸性の結晶粒が生成し、軸比 c/a (公表値 1.477: ASTM File No. 34-425) が 1.5 以上のとき、顕著に現れている⁴⁾。J-T 歪みは Cu²⁺ イオンを囲む八面体サイトの O²⁻ イオンと結合している d 軌道の z 軸方向の伸びおよび x, y 軸方向の伸縮による振動モードが関与するので、ここでの一軸性の結晶構造の結晶粒と何らかの関連性があると推察される。

3.2 Cu-S 膜の価電子帯の XPS 測定

3.2.1 価電子帯の J-T 効果 Cu-S の価電子帯の XPS スペクトルは Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, および Cu¹⁺ 各イオンの 3d 電子によるものであるが、Cu¹⁺ をつくる Cu₂O の生成量が少なく Cu¹⁺ (3d) スペクトルはバックグラウンド内に隠れているものと思われる。したがって本実験の場合、エネルギー単位から Cu²⁺ (3d) スペクトルがフェルミ準位に最も近い位置に現れ、Cu-S の磁気モーメントおよび電気伝導を支配していると考えられる。そこで Cu-S 逆スピネル構造の六配位の中心に位置する Cu²⁺ イオンに着目して、J-T エネルギーを調べる。Fig. 2 に示すように、Cu²⁺ (3d) 準位は結晶場により d_e (三準位) と d_γ (二準位) に分裂し (ポテンシャルは $d_e < d_\gamma$)、低温相では格子歪みにより結晶場の対称性を下げ、 d_γ 準位の縮退を解いて、エネルギー状態を安定にしている。ここで、Cu²⁺ イオン格子点の集合座標系 Q_j を用い^{9)~10)}、六配位のつくる八面体の基準振動のモード成分のうち、変位 Q_2 (x, y 軸方向の伸, 縮) と Q_3 (x, y 軸方向の縮および z 軸方向の伸) は d_γ 状態と同じ対称性をもち、互いに等しい固有振動数を有する。 Q_2, Q_3 , および基底状態のポテンシャルを V_2, V_3 , および V_0 , 運動量演算子を P_2 および P_3 , 陰イオンの有効質量を m とすると、J-T 効果を表すハミルトニアン H_{J-T} は

$$H_{J-T} = \{P_2^2 + P_3^2\}/2m + K(Q_2^2 + Q_3^2)/2 - V_3 Q_3(3Q_2^2 - Q_3^2) + \{V_0 Q_2 + V_2(2Q_2 Q_3)\} A_x - \{V_0 Q_3 + V_2(Q_2^2 - Q_3^2)\} A_z \quad (1)$$

で与えられる¹⁰⁾。ただし、 K は格子間の結合定数、 A_x, A_z はパウリのスピン行列式である。ここで、Fig. 2 に示したような、変位 Q_2, Q_3 について平面極座標 ($Q_3 = Q \cos \theta, Q_2 = Q \sin \theta$) を導入して、 d_γ のポテンシャル $U_\pm(Q, \theta)$ は、

$$U_\pm(Q, \theta) = KQ^2/2 + V_3Q^3 \cos 3\theta \pm (V_0^2 Q^2 + V_0^2 Q^4 - 2V_0 V_2 Q^3 \cos 3\theta)^{1/2} \quad (2)$$

で与えられる。したがって Cu-S の室温での XPS 測定では、フェルミ準位に近接した d_γ スペクトルの J-T 効果による U_+ , U_- からの分裂スペクトルが観測できると期待される。この場合、 d_e 準位と d_γ 準位はエネルギー的に離れているので、XPS スペクトルに影響はないと考えられる。本実験の範囲内において XRD 測定の結果から一軸性の結晶構造の結晶粒があるとき、J-T 効果に伴う磁化および電気伝導度の温度依存性の特異な変化が顕著に出現することから、J-T 歪みは $\theta=0$ の Q_3 モード ($c/a > 1$) を反映しているものと考えられる。すなわち、従来

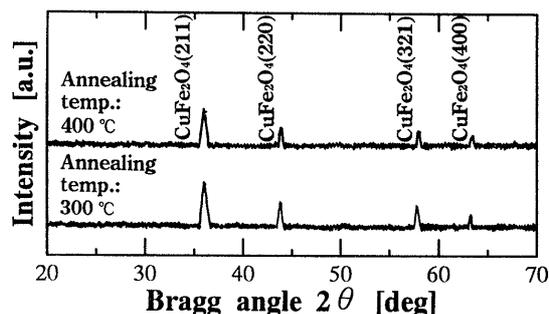


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cu-ferrite films prepared at 300°C and 400°C.

Table 1 Relative intensity of the X-ray diffraction spectra of Cu-ferrite

| (hkl) | Intensity I / I _s | |
|-------|------------------------------|------------|
| | ASTM data* | Experiment |
| (211) | 100 | 100 |
| (220) | 22 | 50 |
| (321) | 24 | 38 |
| (400) | 16 | 25 |

(*File number 34-425)

の高温からクエンチして試料を合成する方法とは異なり、J-T 効果による構造相転移が起こる直近の温度で結晶化と結晶成長をさせているため、正方晶、つまり一軸性の結晶が成長し、その膜中の存在比が非常に大きい。したがって J-T 効果に伴う種々の特性が顕著に観測されると考えられる。通常、J-T エネルギー $E_{J-T} (=U_+ - U_-)$ は約 0.3~0.4 eV である¹⁰⁾。

3.2.2 J-T 効果による価電子状態の温度依存性 Fig. 3 は Cu-S 膜の価電子帯 (3d バンド) の XPS スペクトルプロファイルを示したものである。図の (a), (b) はそれぞれ 300°C, 400°C で作製した Cu-S 膜のものである。フェライトを形成している 3d イオン半径は O²⁻ イオンより小さく、結晶全体にわたって O²⁻ イオンは互いに接触し、2p 軌道の重なりと幅の広い占有エネルギーバンドをつくる。一方、3d イオンは互いに直接接することがないため、局所的な非伝導状態もしくは狭い 3d エネルギーバンドのいずれかをつくる。このため O²⁻ (2p) の XPS スペクトルは 3d の XPS スペクトルのバックグラウンド中に含まれて観測されない。図中の矢印は d_γ 準位のスペクトルの位置を示している。測定温度が室温、300°C では図中の矢印で示すスペクトルの立ち上がりの部分の肩が膨らんでおり、これは d_γ 準位の縮退が解けたためと考えられる。360°C では肩の膨らみが消え縮退が起こり、400°C で測定後、室温に戻すと再び肩の膨らみが現れているのがわかる。これは J-T 効果に伴う d_γ 準位の低温相 (正方晶) での縮退の解除および高温相 (立方晶) への相転移による縮退を示唆するものであり、このことから矢印で示す分裂スペクトルの温度変化によるシフトを測定することにより E_{J-T} を推定した。室温での分裂スペクトルはほぼ 1.8 eV にあり、温度の上昇とともに高エネルギー側へシフトし、ほぼ 2.1~2.2 eV でスペクトルの重なりをもつことから、 E_{J-T} は約 0.3~0.4 eV であると見られる。

3.3 磁気特性の生成温度依存性

固相反応の酸化温度をパラメータとして得られた膜の磁気特性を Fig. 4 に示す。出発試料は Fe-S 膜に Cu を蒸着した膜で

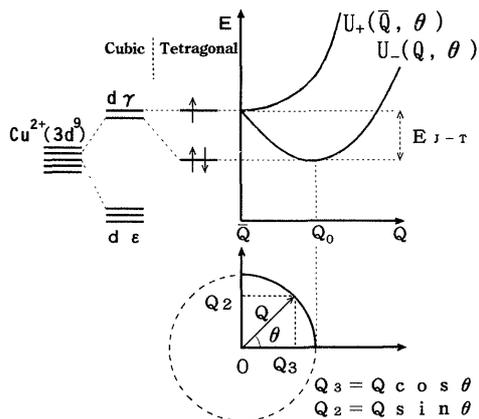


Fig. 2 Schematic diagram of two-fold degeneracy owing to the Jahn-Teller distortion. The $d\gamma$ potential $U_{\pm}(Q, \theta)$, eq. (2), is shown as a function of (Q_3, Q_2) .

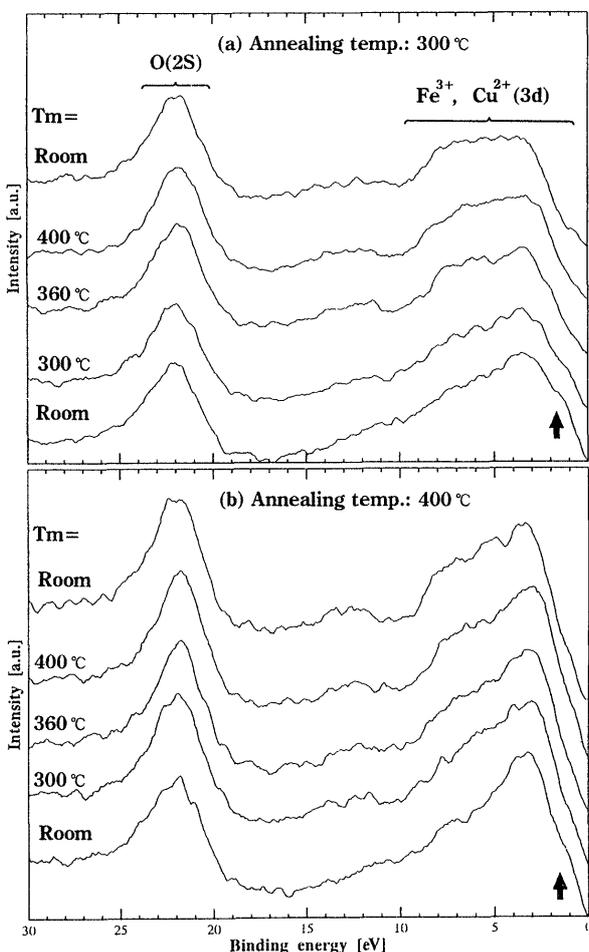


Fig. 3 Temperature dependence of the XPS spectra of Cu-ferrite films prepared at (a) 300°C and (b) 400°C. T_m is the measurement temperature of the samples.

あり、測定値は見かけの値である。酸化温度が 100°C, 200°C の膜は反応が不十分なため、Fe-S 成分が強く影響していると考えられる。ここで 200°C のとき保磁力が極大を示すのは、Fe-S の一部が空格子点を含む γ -Fe₂O₃ や、Cu との反応により非磁性酸化物などを生成し、磁壁移動を抑制するためと推測される。300°C, 400°C の膜は XRD および XPS の測定から Cu-S 膜の生成が確認されており、飽和磁化 ($I_s = 4\pi M_s$) 1.8 kG, 残留

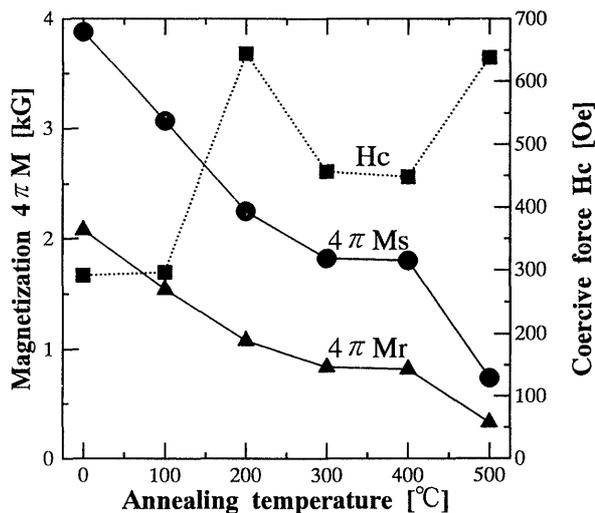


Fig. 4 Annealing temperature dependence of the magnetic properties of the oxide films.

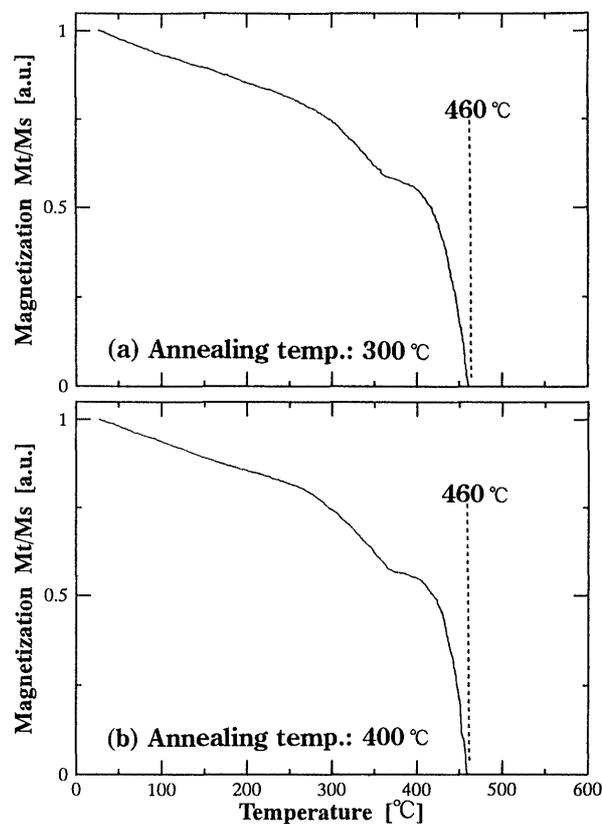


Fig. 5 Temperature dependence of the magnetization of Cu-ferrite films prepared at (a) 300°C and (b) 400°C.

磁化 ($I_r = 4\pi M_r$) 0.8 kG, および保磁力 (H_c) 450 Oe を得た。500°C の膜は Cu-S の分解が起こり、磁化が急激に減少している。

3.4 磁化の温度依存性

Cu-S 膜の磁化の温度依存性を Fig. 5 に示す。図の (a), (b) はそれぞれ 300°C, 400°C で作製した Cu-S 膜のものである。キュリー一点 T_c はどちらも 460°C である。また、360°C 近傍で磁化の転移点が見れているのは、J-T 効果による相転移のためであると考えられる⁴⁾。磁気特性に及ぼす J-T 効果に関して、い

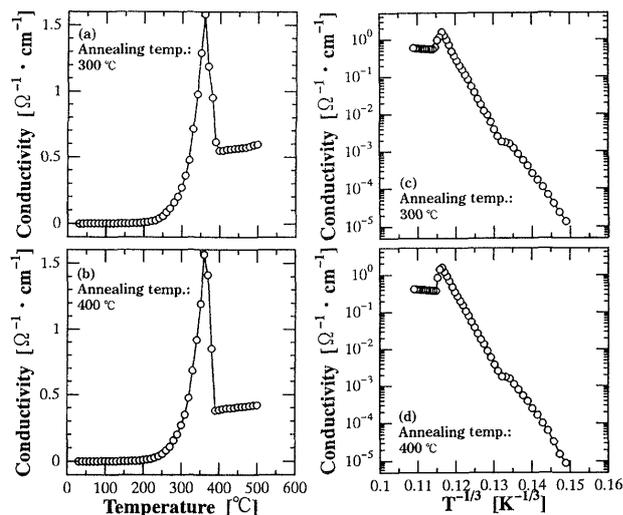


Fig. 6 Temperature dependence of the electric conductivity of Cu-ferrite films prepared at 300°C and 400°C: (a), (b) σ vs. T ; (c), (d) σ vs. $T^{-1/3}$.

くつかの酸化物についてその磁化率が J-T 転移点で変化することが見だされており、また、正方晶と立方晶とは結晶場の対称性の違いから磁気異方性に違いがでてくることが予想されている²⁾。本実験の結果はこれらのことを反映しているものと考えられる。

3.5 電気伝導度の温度依存性

Cu-S 膜の電気伝導度の温度依存性を Fig. 6 に示す。図の (a), (b) はそれぞれ 300°C, 400°C で作製した Cu-S 膜のものであり、どちらも 360°C で電気伝導度の極大を示し、その後、温度の上昇とともに、いったん急激に減少してから、さらに、熱による Cu-S の構造破壊を起こすまで単調な増大傾向を示している。この現象は試料の膜厚が薄い場合に顕著となる。電気伝導に及ぼす J-T 効果に関して、電気抵抗が J-T 転移点で変化することが見だされている³⁾。本実験の結果も J-T 転移点において同様の現象が起こっているものと推察される。

作製した Cu-S 膜の電気伝導機構を調べる目的で、Mott の理論に基づいて検討すると⁶⁾、電気伝導がスモールポーラロンのホッピング機構による場合、電気伝導度 σ は温度 T の指数関数 $\sigma \propto \exp\{-(T_0/T)^{1/(n+1)}\}$ の関係で表される。ただし、 n は伝導路の次元数であり、 $n=1, 2$, および 3 のとき、それぞれ 1 次元、2 次元、および 3 次元的な伝導過程を意味する。この理論に従って Fig. 6 の (a), (b) を再プロットしたものが Fig. 6 の (c), (d) である。その結果、 $n=2$ の場合と良く一致しており、本

実験の範囲内での Cu-S 膜の伝導度特性は温度 $T^{-1/3}$ 則に従っていることがわかる。このことから電気伝導は 2 次元的なホッピング機構に基づいていると解釈される。実験結果から算出した J-T 効果によるスモールポーラロンのホッピングの活性化エネルギーは約 0.8 eV であった。また、 $0.135 \text{ K}^{-1/3}$ (130°C) 近傍に見られる変化は何らかの不純物による影響であると推察される。

4. まとめ

固相反応により作製した Cu-S 膜の磁化と電気伝導度の温度依存性に及ぼす J-T 効果による特異な変化は、膜厚が薄く、かつ、[100] 軸の一軸性の結晶粒が成長しているとき、顕著になると考えられた。これらの条件を満たす膜の諸特性として以下のことを確認した。

- (1) Cu^{2+} イオンの $d\gamma$ 準位は J-T 歪みにより室温で縮退が解けており、360°C 以上で縮退し、室温へ戻ると再び縮退が解ける。このことから J-T 効果は温度に対して可逆的であると考えられる。
- (2) 磁化の温度依存性の測定から、360°C 近傍で構造相転移に伴う磁気変態点が見れる。
- (3) 電気伝導は Mott 理論のスモールポーラロンの 2 次元的なホッピング機構に従う。

文 献

- 1) H. A. Jahn and E. Teller: *Proc. Roy. Soc. London*, **A161**, 220 (1937).
- 2) 宮原将平: 物性, **6**, 99 (1965).
- 3) Xiao-Xia Tang, A. Manthiram, and J. B. Goodenough: *J. Solid State Chem.*, **79**, 250 (1989).
- 4) 田中敏彦, 深江郷史, 千葉雅史, 沖村浩史, 小泉義晴: 日本応用磁気学会誌, **20**, 265 (1996).
- 5) H. P. Myers: *Introductory Solid State Physics*, Chapter 7 (Talor and Francis, London, 1990).
- 6) N. F. Mott: *Philos. Mag.*, **19**, 835 (1969).
- 7) W. Brenig, G. H. Dohler, and H. Heyszenau: *Philos. Mag.*, **27**, 1093 (1973).
- 8) M. D. Sturge: *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Vol. 20, Chapter 3 (Academic Press, New York, 1967).
- 9) M. D. Kaplan and B. G. Vekhter: *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*, p. 106 (Plenum Press, New York, 1995).
- 10) H. J. Zeiger and G. W. Pratt: *Magnetic Interaction in Solids*, p. 208 (Clarendon Press, Oxford, 1973).

1996 年 10 月 15 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録