

ゾル・ゲル法による強磁性鉄酸化物の作成

蔵之内 真 一

Preparation of Magnetic Iron-Oxide by Sol-Gel Synthesis

Shinichi KURANOUCI

We reported that transparent ferromagnetic iron-oxide films which prepared by sol-gel sythesis and dried gels powder were examined magnetic properties and crystal structure. After heated in atmosphere, the films showed high transparency and week saturation magnetization $4\pi Ms$. We have been obtained large $4\pi Ms$ films by reduction treatment in hydrogen atmosphere and continuously annealed.

The powder samples were compared with maghemite powder which prepared by coprecipitation method. As a result of powder samples comparison, it was found that gels prepared by sol-gel synthesis were very reactive so maghemite was oxidized hematite at low heated temperature.

1. ま え が き

ゾル・ゲル法は、ガラス・セラミックスの低温合成法として知られており、ニューガラスやニューセラミックスといった高度な均質性を要求される新素材関連分野で注目される技術である。この方法は溶媒中に微細なコロイド粒子が分散した状態（ゾル）から、コロイドの凝集により流動性の消失したゲルを経て、焼結により目的の組成のセラミックスを作成する方法であり、液相法の一つである。このため固相法によっては困難な高度の均質性が容易に達成されることや、バルク体や薄膜等多様なものが得られる特長を持つ。またスパッタ、蒸着法といった材料研究の諸手法に比べて生産効率が高く、これらを補う手法として有用であると考えられる。このため、遷移元素を含むガラスコーティング膜⁽¹⁾に始まり、強誘電材料 ($BaTiO_3$ ⁽²⁾, $PbTiO_3$ ⁽³⁾) や、YBCO 系の高温超電導体⁽⁴⁾の作成といった多くの電子機能セラミックスの合成が試みられている。

筆者らはゾル・ゲル法の優れた特長に着目して、磁性材料開発の観点から研究を行ってきた。その一つの試みとしてゾル・ゲル法による高透光性の酸化鉄薄膜の作成について述べると共に、粉体の特性について共沈法による酸化鉄粉体と比較検討したので報告する。

2. 試料作成方法

作成手順を図1に示す。出発原料にはエチレングリコール ($HOCH_2CH_2OH$) と硝酸鉄 III 9 水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を用いた。溶媒のエチレングリコールに対し14~28.5wt %の硝酸鉄を溶解し、還流冷却器付フラスコを用いて窒素雰囲気中で攪はんしながら80°Cに保つと、金属アルコキッドの一種である鉄-エチレングリコラートが生成され、溶液はし

だいに粘度を増して流動性の消失したゲルになる。ゲル化時間は硝酸鉄の濃度を増すと短くなる。

薄膜の作成は、ゲル化前の粘調な液体をガラス基板上にスピコートしてゲル化させ、乾燥して熱処理を施して強固な膜とした。粉末試料には十分に反応の完了したゲルを、ホットプレート上でゆっくりと乾燥させて乳鉢で粉碎したものをを用いた。

また、ゾル・ゲル法で作成した酸化鉄粉末と比較する対象として、共沈法によるマグネタイト粉末 (Fe_3O_4) を作成した。原料には塩化第一鉄 (FeCl_2) と塩化第二鉄 (FeCl_3) を用い、この水溶液を水酸化ナトリウム (NaOH) で中和してマグネタイト沈澱を得た。これを乾燥して試料とした。

この試料に種々の熱処理を施して試料の結晶構造と磁気特性について比較した。

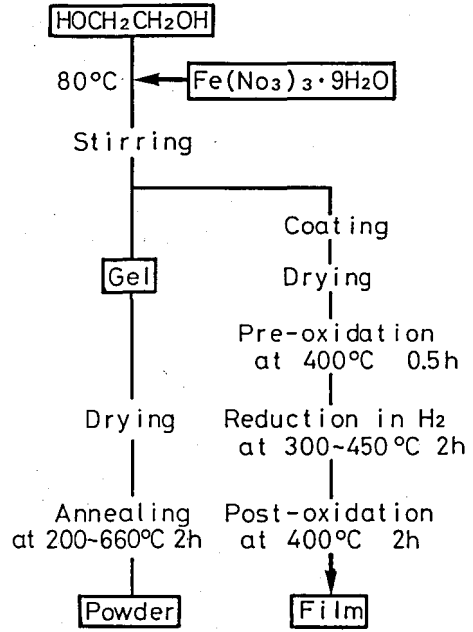


図1 作成フローチャート

3. 薄膜の特性

ゾル・ゲル法によって作成した酸化鉄粉末についての比較をする前に、この方法で作られた薄膜の特性について述べる。薄膜はガラス基板上にゾルをスピコートすることにより形成し、ゲル化・乾燥後の膜厚は約4000Åである。これを熱処理すると、膜厚は2000~2800Åに減少する。このようにして作成された膜は、つづく熱処理によっても剥離しない強固で平滑な膜であり赤褐色で高い透光性を持つ。

図2は薄膜を熱処理温度を変えて大気中5時間熱処理した後のX線回折パターンである。

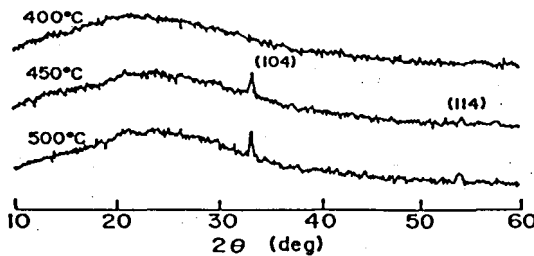


図2 大気中で熱処理した薄膜のX線回折パターン (Cu: $\text{K}\alpha$)

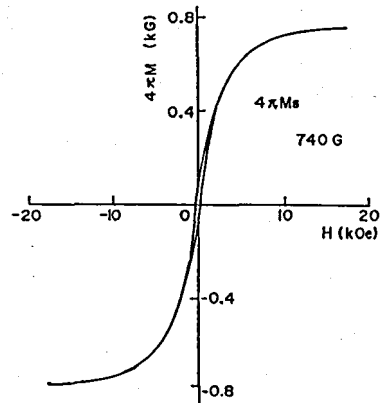


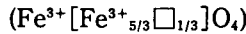
図3 大気中で熱処理した薄膜の磁化曲線

400°C以下では明確なピークが見られず X線アモルファスを示したが、400°C以上では常磁性体であるヘマタイト (α -Fe₂O₃) の回折線が観測された。

図3に400°Cで熱処理した薄膜の磁化曲線を示す。また図4は飽和磁化の熱処理温度依存性である。熱処理温度450°Cのときの試料で得られた最大の飽和磁化 $4\pi M_s = 0.74 \text{ kG}$ はバルクの stoichiometric γ -Fe₂O₃ の値 5.2 kG ⁽⁶⁾ と比較して14%程度と小さい。

このようにX線回折では結晶が観察されないにもかかわらず弱いながら磁化曲線が観察されるのは、薄膜の大部分は α -Fe₂O₃ などの常磁性の結晶あるいはアモルファスで構成され、その中に強磁性の超微粒子が分散しているためと考えられる。これらの測定結果からゾルをスピノコートして作成した薄膜では熱処理によっても結晶化がそれほど進んでいないことがわかる。

強磁性体である γ -Fe₂O₃ は Fe₃O₄ と同様にスピネル構造で、Fe₃O₄ を過酸化したため空格子点をもつ結晶で、



であらわされる。

γ -Fe₂O₃ を約400°C以上に熱すると空格子点が無くなり、常磁性体である菱面体晶の α -Fe₂O₃ に変態する。⁽⁶⁾

上述の薄膜は、大気中での熱処理で酸化が進み α -Fe₂O₃ が形成されていると考えられるので、酸素欠損を作るため、これに水素雰囲気中で還元処理を施してみた。処理を施した試料は、もっとも大きな飽和磁化を示した熱処理温度400°Cのもので、300から450°Cで2時間水素雰囲気中で熱処理して還元処理を行なった。

還元処理を行った薄膜は不透明で金属光沢を持つ。さらにこの膜を再度、大気中で400°C、

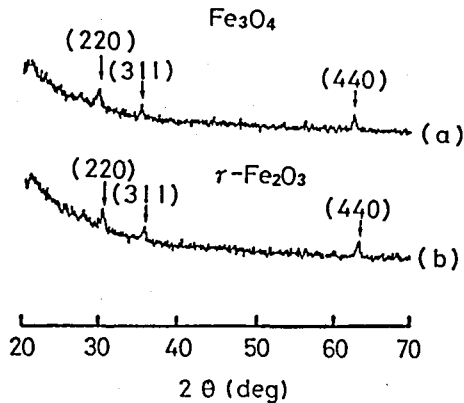


図5 X線回折パターン(Cu: K α)
 (a) 還元処理した薄膜
 (b) (a)を大気中で熱処理した薄膜

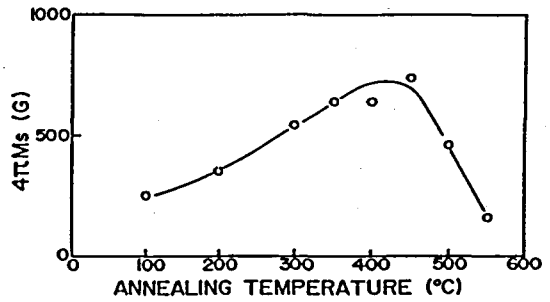


図4 飽和磁化の熱処理温度依存性

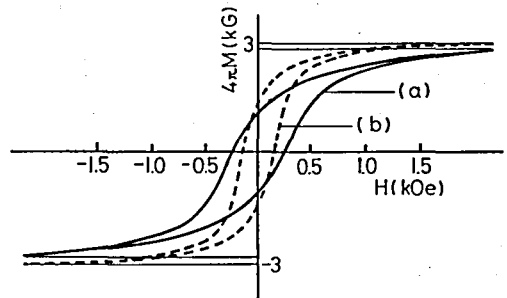


図6 磁化曲線
 (a) 還元処理した薄膜
 (b) (a)を大気中で熱処理した薄膜

3時間熱処理を施すと、還元処理前と同様な赤褐色の透光性の高い膜に戻った。

図5にそれぞれのX線回折パターンを示す。還元処理を行なった膜では(110)方向に配向した Fe_3O_4 のピークが観察され、再度大気中で熱処理すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変態していることがわかる。このことから $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶が還元処理により酸素量の少ない Fe_3O_4 に変態し、さらに酸化処理により $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に結晶構造が変化していると考えられる。

これらの試料の磁化曲線を図6に示す。還元処理後の飽和磁化の最大値は $4\pi\text{Ms}=3\text{kG}$ と、処理前の値の4倍に達し、再度熱処理を施した試料でも同程度の飽和磁化を得た。

さらに熱処理温度を変えて実験を行なった結果、後の大気中での熱処理温度は試料の磁気特性にほとんど影響しないことがわかった。

図7に試料の分光透過特性を示す。(a)は還元処理した膜の分光透過率で、透過率は40%程度と低い。これを再度熱処理したのが(b)で、可視から近赤外域にかけて90%以上の高い透過率を示す。還元処理を行なう前の薄膜の分光透過特性は(b)とほとんど同様であった。

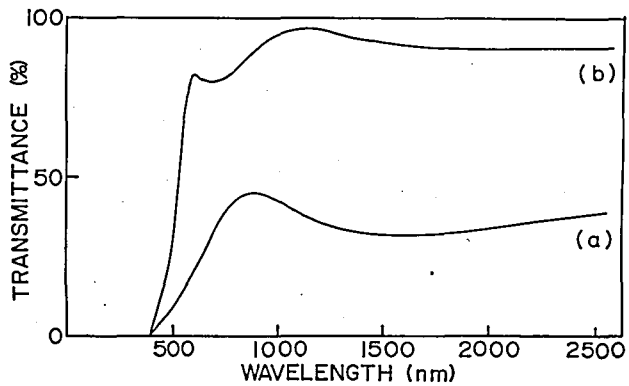


図7 分光透過特性

(a) 還元処理した薄膜

(b) (a)を大気中で熱処理した薄膜

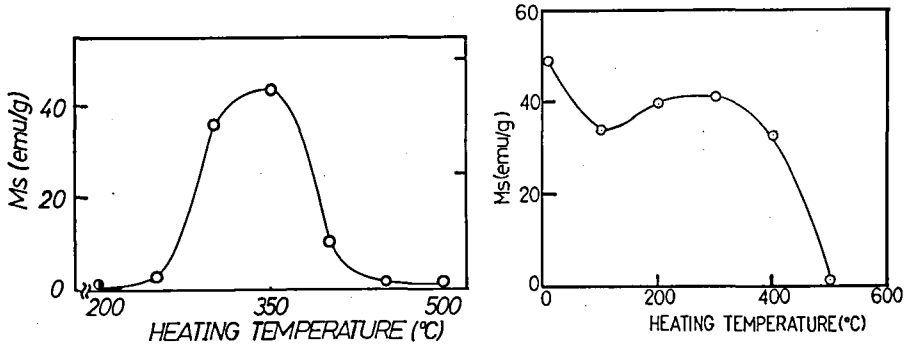
4. 粉体の特性

上述のように、還元処理と再度の大気中熱処理により可視から近赤外にかけて透明で大きな飽和磁化を持つ薄膜が得られる。しかしながらゲルから乾燥して大気中で熱処理した膜では小さな飽和磁化しか現れず、X線回折測定によっても大きな結晶の形成が観察されなかった。しかしながら、熱処理温度を上げることにより $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成長が見られることから上述したように $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (超微粒子)の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変態が起こっていると考えられる。

このように薄膜ではX線回折によって結晶構造の解析ができない。そこで、ゾル・ゲル法で得られたゲルと通常の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末で、熱処理による結晶構造の変化の比較をおこなった。作成法の所で述べたように、ゲルはゆっくり乾燥して溶媒を除き粉末とした。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は共沈法により作成した Fe_3O_4 を 200°C で熱処理して得た。これらを乳鉢で粉砕して大気中で種々の温度で10時間、熱処理をおこなった。

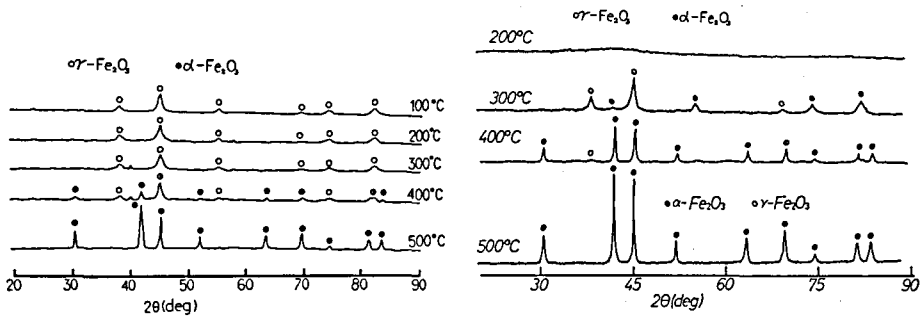
図8にゲル(a)と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)の飽和磁化の熱処理温度依存性を示す。ゲルから得た粉末を熱処理したものの(a)の飽和磁化は 300°C で急増し、 400°C の熱処理で急激に減少する。一方、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を熱処理したものの(b)は 400°C まで 35emu/g 程度の大きさであるが、 500°C の熱処理でやはり急激に減少した。

これらの試料の結晶構造を調べるためにX線回折測定をおこなった。測定は、鉄を大量に含む試料では蛍光X線の励起によるバックグラウンドの増加でP/Bが悪くなるのを防ぐた



(a) ゲルを熱処理した試料 (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を熱処理した試料

図8 粉末試料の飽和磁化の熱処理温度依存性



(a) ゲルを熱処理した試料 (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を熱処理した試料

図9 粉末のX線回折パターン(Fe: $K\alpha$)

め, Fe 線源を用いて行った. 図9にゲル(a)と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)の熱処理温度によるX線回折パターンの変化を示す. ゲルから得られた粉末(a)では300 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理で, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の他に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が同時に形成されているのがわかる. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は400 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理で急激に成長する一方, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は姿を消し500 $^{\circ}\text{C}$ ではほとんど観察されなくなる. また, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を熱処理した試料(b)では, 300 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理までは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみで400 $^{\circ}\text{C}$ 以上で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に結晶構造が変化している.

このように, この二つの試料はいずれも熱処理により $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変態を起こす. しかし, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を処理した試料は400 $^{\circ}\text{C}$ で変態するのに対して, ゾル・ゲル法により作成した試料では低い熱処理温度でも $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同時に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が形成され, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態も普通より低温度で起こっていることがわかった.

5. 検 討

ゾル・ゲル法で作成した薄膜では大気中で熱処理しても実用的に有用な大きさの飽和磁化を持つ強磁性薄膜は得られない. しかしながらこの薄膜を一旦還元処理して, 再び大気中で熱処理した試料は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を形成し可視から近赤外にかけて透明で, かつ大きな飽和磁化をもつ. 他方, ゲルを乾燥して粉末としてその結晶構造を調べてみると, 普通よりも低い熱処理温度で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が形成され $\gamma\text{-}\alpha$ 変態も低温度で起こることがわかった. このことから

薄膜では、同時に形成される常磁性体の α - Fe_2O_3 が γ - Fe_2O_3 の成長を妨げるとともに、 γ - α 変態が起こり強磁性相が成長しないため小さな飽和磁化しか現れないと考えられる。特に薄膜ということと乾燥したゲルは多孔質であること⁽⁶⁾が、大気との境界面積を大きくして酸化を進め α - Fe_2O_3 の形成を早めていることも考えられる。

このように、薄膜に大気中で熱処理を施しただけでは大きな磁化をもつ膜は得られないが、 α - Fe_2O_3 の生成を抑え γ - Fe_2O_3 の膜が形成できれば十分に大きな磁化を持った薄膜を得ることができる。そこで酸化を防ぐために真空中や、不活性気体中で熱処理、あるいは、なるべく低温で処理できるように薄い膜を重ね塗りすることが考えられる。

6. むすび

ゾル・ゲル法による電子機能セラミックス作成の研究の一つとして、酸化鉄薄膜と粉体に関して磁気特性と結晶構造の検討をおこなった。薄膜では還元処理と再度の熱処理により可視から近赤外に架けて透明で、室温の飽和磁化が $4\pi\text{Ms}=3\text{kG}$ に達するものが得られる。これは同様に透明な磁性体である YIG (1.7kG) に比べ大きく、大きな磁気光学効果を持つことが期待される。一方、粉末の検討によりゾル・ゲル法により酸化鉄を作成すると、低い熱処理温度でも酸化が進んで α - Fe_2O_3 が形成されてしまうことが分かった。

今後、 α - Fe_2O_3 の形成を抑えて γ - Fe_2O_3 薄膜を形成すると共に、他の強磁性酸化物（バリウムフェライト： $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、ストロンチウムフェライト： $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、等）の薄膜化についても検討したい。

参 考 文 献

- (1) H. Dislich: J. Non-Crystal. Solids, 57, (1983), 371-388.
- (2) S. Sakka and T. Kokubo: J. Appl. Physics, Vol. 22, Supplement 22-2, (1983) 3-7.
- (3) E. Wu, K. C. chen and J. D. Mackenzie: Mat. Res. Soc. symp. Proc., Vol. 32, (1984) 169-174.
- (4) E. A. Hayri, M. Greenblatt, K. V. Ramanujachary and M. Nagano: J. Mater. Res., Vol. 4 No. 5, (1989), 1099-1102.
- (5) 近角: 強磁性体の物理, (1978), 裳華房
- (6) 作花: ゾル・ゲル法の科学, (1988), アグネ承風社