

電界による磁気秩序制御のための $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) 粉体の合成

°五味 学、倉田憲治、沢村俊貴、横田壮司、*壬生 攻
(名古屋工業大学大学院 物質工学専攻、*機能工学専攻)

Synthesis of $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) powder for magnetic order control by electric field

°M. Gomi, K. Kurata, T. Sawamura, T. Yokota and *K. Mibu

(Dept. of Mater. Sci. Engng., and *Engng. Phys. Electro. & Mecha., Nagoya Inst. of Tech.)

まえがき

磁界を必要としない磁気冷凍法として電界による構造相転移に伴う磁気秩序制御の可能なマルチフェロイック材料の利用が考えられる。この材料には、磁気秩序温度を室温を挟んで大幅に変えるため、電界による1次構造転移が要求される。本研究では、このような材料として、FeサイトをGaおよびAl置換した BiFeO_3 (BFO)を取り上げた。従来、このような置換は高温高压合成¹⁾でしか可能でなかったが、我々は常温低压でこれを可能とする新しい手法を開発した²⁾。本発表では置換量と結晶相の関係、磁気特性について報告する。

実験

$\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, x=0\sim 0.5$)粉体は、各成分の硝酸塩を酢酸およびエチレングリコール中に溶解させた溶液を乾燥後、 300°C で硝酸塩を分解したものを前駆体として用いた。これを熱処理し、結晶性の粉体を得た。また、置換に伴う磁気秩序の変化をメスバウアー分光法により調べた。

結果

Fig. 1はGa置換に伴うXRD変化を示す。Ga量 x の増加とともに $x=0.1\sim 0.2$ でBFOの示す菱面体晶相R(空間群R3c)から擬正方晶相T(空間群Cm)へ転移した。従来、Ga置換BFOは高温高压合成でのみ得られていたが、本手法では常圧低温で $x=0.4$ まで単相で得られることがわかった。一方、Al置換では、 $x=0.2$ 付近からT相の生成が見られたが、 $x=0.35$ 付近までR,T混相であり、それ以上の置換では異相の生成が観測された。

Fig. 2は、これらの粉末の室温におけるMössbauerスペクトルを示す。 $x=0$ では、反強磁性体($T_N=643\text{K}$)BFOに特有の非対称な6本の吸収ピークが観察される。Ga置換により新たに成長した擬正方晶相による吸収ピークが中心付近に現れ、 $x=0.2$ 以上ではT相のピークのみになった。これらの結果は、擬正方晶相が、室温では常磁性であることを意味する。T相が低い秩序温度を持つことは、 c 軸方向でのFe-O-Fe間距離が著しく伸び、交換相互作用が減少したとして理解される。強誘電体でのこのような磁気的振舞いは、MPB近傍で磁気的秩序—無秩序状態をR-T相転移を介して電気的に制御可能であることを示唆している。

参考文献

- 1) A.A. Belik, D.A. Rusakov, T. Furubayashi, and E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater., **24**, 3056 (2012).
- 2) J. Yan, M. Gomi, T. Yokota, and H. Song, Appl. Phys. Lett., **102**, 222906 (2013).

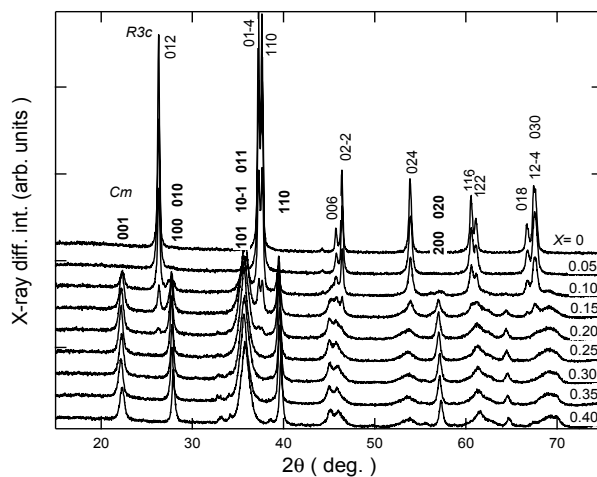


Fig. 1 XRD diagrams of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ powder at 300K.

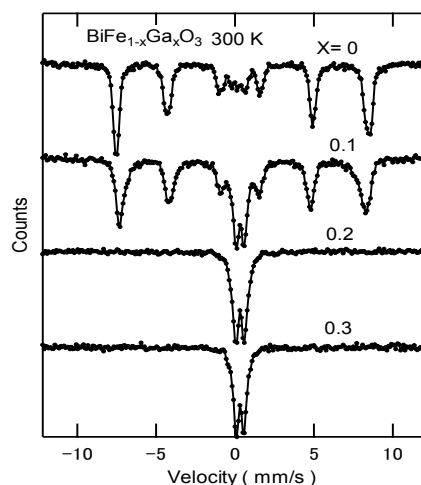


Fig. 2 Mössbauer spectra of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ powder measured at 300 K.

強磁性-強誘電性積層体の磁歪が電気磁気効果に与える影響

岩水大樹、籠宮功、柿本健一
(名古屋工業大学)

Influence of magnetostriction on magnetoelectric effect at ferromagnetic-ferroelectric laminated composites

H. Iwamizu, I. Kagomiya, K. Kakimoto
(Nagoya Institute of Technology)

緒言

電気磁気効果(ME 効果)とは、外部印加磁場(電場)によって電気分極(磁気モーメント)が誘起される現象であり、新規高機能電子デバイスへの応用が期待されている。特に強磁性-強誘電積層体は常温で高い ME 効果を示すことが知られている。この積層体は磁性体層で生じた磁歪が誘電体層へ伝搬することによって ME 効果を発現するため、ME 効果の大きさは試料に生じた磁歪の大きさや方向に大きく影響される。より効率よく積層体に磁歪を誘起できれば ME 効果を増大でき、デバイス応用においても有利である。そこで本研究では、強磁性 CoFe_2O_4 -強誘電性 BaTiO_3 積層体に着目し、磁歪に大きな影響を与える要素である、①各層の積層数、および②外部磁場印加方向の 2 点が、積層体の磁歪と ME 効果に与える影響を調べた。

実験方法

CoFe_2O_4 粉末と BaTiO_3 粉末をそれぞれスラリー化した後、テープキャスト法でシート状に成形した。切りだしたシート 10 枚を一層として交互に積層し、両表面が磁性体層となるよう合計 n 層($n=3, 5, 7$)積層した。その後 $1270^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ の条件で共焼結し積層体試料を作製した。得られた積層体試料に直流磁場 H と交流磁場 h_0 を積層面に垂直に印加し、積層面と平行な面に誘起された電気分極を、電圧としてロックインアンプにて検出することで ME 効果を測定した。測定条件は直流磁場強度を $-3000 - +3000$ Oe、交流磁場強度を約 0.7 Oe、周波数を約 600 kHz とした。また同一試料に H 、および h_0 を異なる方向から印加し、磁場印加方向と ME 効果の大きさの関係について調べた。また、ひずみゲージを用いて試料の磁歪量を調べた。

実験結果

Fig.1 に積層数の異なる試料での ME 効果の測定結果を示す。層数が 3 層から 5 層に増える際に ME 電圧が増大しており、それ以降はほぼ一定の値を示した。また、ひずみゲージによる測定でも、同様に 5 層以降は一定の磁歪量を示した。これらのことから 5 層以上積層させることで、誘電体層に十分なひずみが伝搬し、ME 効果が増大したと考えている。次に積層面に垂直な面を電極面とし、外部磁場(h_0, H)の印加方向を変えて ME 効果を測定した結果を Fig. 2 に示す。印加方向 A, B, C, D において、同一試料にもかかわらず生じた ME 電圧が異なっており、本積層体は外部磁場に対して異方性を有していることが分かる。この異方性の原因として、磁性体層の磁歪量だけではなく磁歪方向と圧電特性の相関も関与していると考えており、当日は以上の観点から異方性が生じるメカニズムについて議論する。

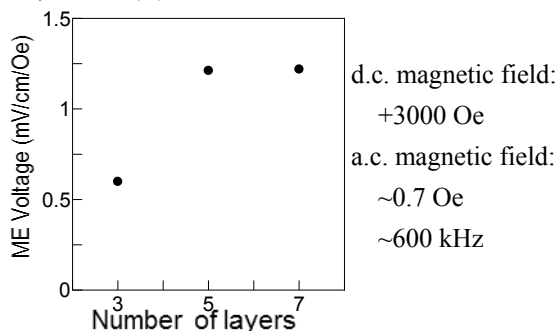


Fig.1 Difference in ME effect by
Number of layers

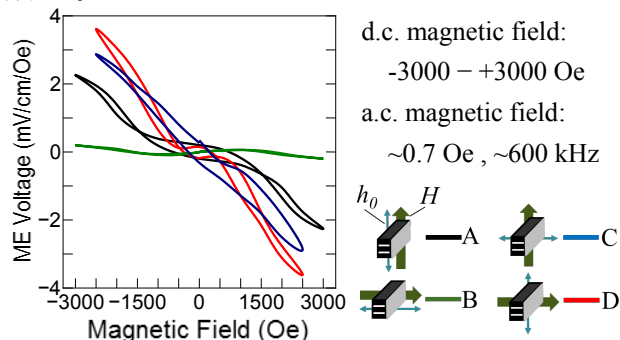


Fig.2 Relation between ME effect and the
applying direction of magnetic field

鉄置換したヒボナイトの作製と磁気特性

名雲洋海、渡邊剛*、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大、*理研)

Synthesis and magnetic properties of Fe substituted hibanite
H. Nagumo, K. Watanabe*, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ., *RIKEN)

1. 緒言

六方晶 M 型フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は、高保磁力永久磁石材料として用いられている。この $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ とヒボナイトと呼ばれる $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の構造はよく似ている。

しかし、ヒボナイトの Al を Fe で置換したという報告は、ほとんどない¹⁾。Ca, Al, Fe という地殻に多く含まれている元素から M 型フェライトのような磁気特性を示す材料を作製することは、資源戦略の意味でも有用である。そこで本研究では $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の Al を Fe で置換した材料を作製し、その磁気特性を調べた。

2. 実験方法

出発原料に CaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 を用いて粉末冶金法により試料を作製した。これらの粉末を目的の化学量論組成になるように秤量し、湿式混合、仮焼成、乳鉢粉碎、遊星ボールミル粉碎を経て原料粉を準備した。この原料粉を成型し、電気炉中で 5 時間本焼成して試料を作製した。

作製した試料の構造を粉末 X 線回折法により解析し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。

3. 結果および考察

図 1 は 1300°C で本焼成した試料の X 線回折図を示す。Fe³⁺ のイオン半径が Al³⁺ のイオン半径よりも大きいため、Fe³⁺ イオンの置換量に応じて、母物質の $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ のピークよりも低角度側へずれた。x=0, 1 ではヘマタイト相が主相となり、x \geq 2 ではヒボナイト相が主相となった。

図 2 は 1300°C で本焼成した試料の飽和磁化と保磁力の組成依存性を示す。保磁力の値は x=3 で最大となった。

図 3 は、1300°C で本焼成した試料のキュリー温度の組成依存性を示す。また、M 型フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ のキュリー温度は約 450°C である²⁾。Fe³⁺ イオンが存在するところに Al³⁺ イオンが置換され、超交換相互作用が小さくなり、キュリー温度が低下した可能性がある。

以上より、Fe 置換した $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の作製に成功した。

4. 参考文献

- 1) J. B. MacChesney et al., Int. Conf. Ferrites, Kyoto (1970) 158
- 2) 近角聰信, 強磁性体の物理(上), 裳華房 (1978) 230

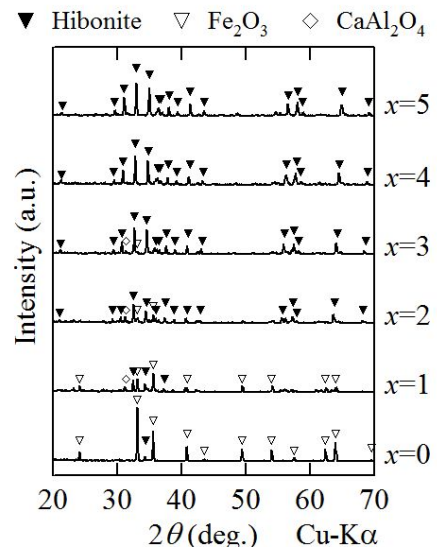


図 1 : $\text{CaAl}_x\text{Fe}_{10-x}\text{O}_{19-\delta}$ の X 線回折図

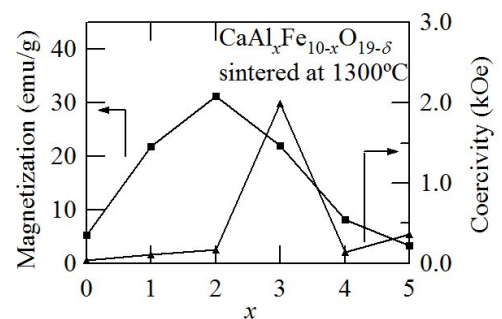


図 2 : $\text{CaAl}_x\text{Fe}_{10-x}\text{O}_{19-\delta}$ の飽和磁化および保磁力の組成依存性

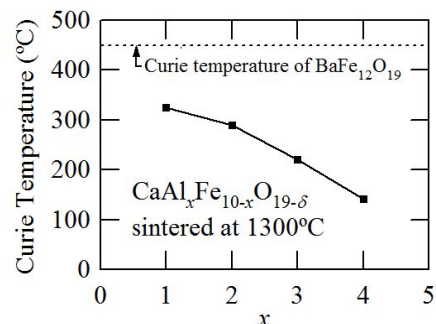


図 3 : $\text{CaAl}_x\text{Fe}_{10-x}\text{O}_{19-\delta}$ のキュリー温度の組成依存性

電界による磁気秩序制御のための $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M= Ga, Al)エピタキシャル薄膜

°五味 学、小寺大喜、京兼広和、熊谷卓哉、横田壮司
(名古屋工業大学大学院 物質工学専攻)

$\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M= Ga, Al) epitaxial thin films for magnetic order control by electric field

°M. Gomi, D. Kodera, H. Kyoukane, T. Kumagai, and T. Yokota
(Dept. of Mater. Sci. and Engng., Nagoya Inst. of Tech.)

まえがき

最近、磁気熱量効果を利用した室温磁気冷凍技術が注目され、大きなエントロピー変化が期待できる1次磁気相転移を示す金属材料を中心に盛んに研究されているが、磁気冷凍には強力な磁界によるスイッチが必要となる。我々は、このような磁界を必要としない磁気冷凍法として電界による構造相転移に伴う磁気秩序制御の可能なマルチフェロイック材料の利用を考えている。本研究では、このような材料として、FeサイトをGaおよびAl置換した BiFeO_3 エピタキシャル薄膜の結晶相とモルフォトロピック相境界(MPB)の存在について検討した。

実験

エピタキシャル薄膜は、 $\text{Bi}_{1.15}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M= Ga, Al, $x=0\sim 0.5$)ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法により、(001) SrTiO_3 (STO)基板上に、基板温度 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar}/\text{O}_2=4/1$ 、 1 Pa にて作製した。結晶構造はXRD、逆格子マッピングにより評価した。

結果

Fig.1は、 450°C で成長させた $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 膜のXRD図である。 $x=0$ ではBFO菱面体晶相Rの[001]ピークが観察されるが、 x の増加とともに 39° 付近に擬正方晶T相の[001]ピークが急速に成長する。 $x=0.2$ では、T相のみがきれいに成長している。この相は、逆格子マッピングにより、厳密にはc軸が若干a軸方向に傾いた単斜晶(Mc)であることが明らかとなった。このようなT相は、従来、 LaAlO_3 等の格子定数の小さな基板を用いて圧縮応力誘起で生成することが知られていたが¹⁾、Ga置換によりそのような制約はなくなった Fig.2はGa置換に対する作製相図を示す。 $x=0.1$ 付近にMPBを持ち、 $x=0.4$ 以上ではGa置換による構造不安定性のため異相の生成が始まる。

参考文献

- 1) R.J. Zeches, et al., Science, **326**, 977 (2009).

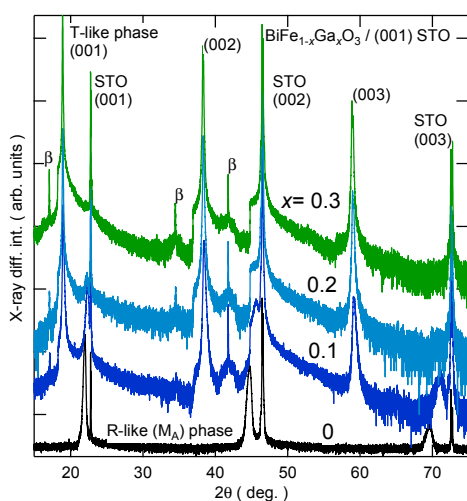


Fig. 1 XRD spectra of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ epitaxial thin films grown on (001) SrTiO_3 at 450°C .

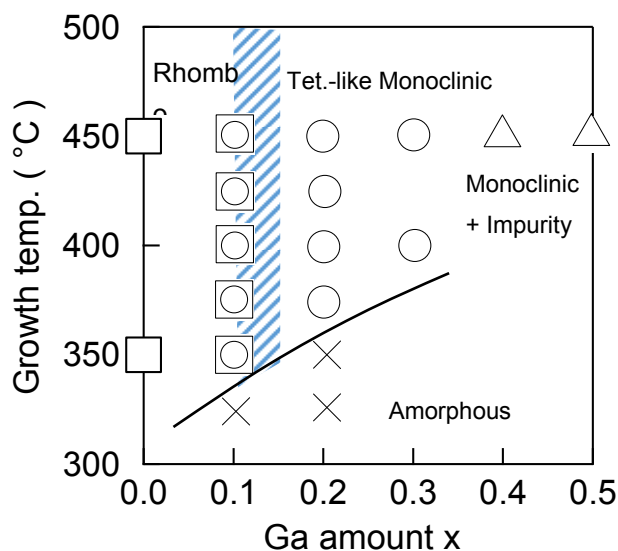


Fig. 2 Preparation phase diagram of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ epitaxial thin films grown on (001) SrTiO_3