

金属微粒子含有ガリウム置換 ビスマス鉄ガーネット薄膜の磁気光学効果

安達信泰、呉題、五十嵐学、石川政彦、太田敏孝
(名古屋工業大学)

Magneto-optical effect of Ga substituted Bismuth Iron Garnet with metal nano-particles

N. Adachi, M. Igarashi, M. Ishikawa and T. Ota

(Advanced Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology)

はじめに

我々は有機金属分解法(MOD)を用いて磁性ガーネット $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG)や Ga 置換 BIG(BIGG)の結晶合成ができたことを報告してきた。その過程で、緩衝層を導入することでガラス基板上へも大きな磁気光学特性を示す BIG が作製できることがわかってきた。さらに、磁界に対するファラデー回転角の変化率を高めるため、BIG や BIGG に、Au-Ag 合金微粒子を分散させ、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 現象を利用したファラデー回転の増大効果を期待して、金銀ナノ粒子とガーネット薄膜の複合膜の作製を行った。

実験方法

MOD 法を用い、 $\text{Bi} : \text{Fe} : \text{Ga} = 3 : 5 - x : x$ ($x=0 \sim 1.0$) 組成の有機金属溶液を単結晶ガーネット基板および $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (NdYIG)緩衝層を導入したガラス基板上にスパッタリングし、 480°C の熱処理で結晶化させた。また、金属微粒子を導入する際は BIGG をコーティングする直前に Ag、Au をスパッタリし、 480°C において 15 分間熱処理することによって Ag-Au 合金粒子を作製し、その上に BIGG を結晶化させた。

結果と考察

Fig.1 にガラス基板上に析出させた Au-Ag 微粒子の表面 SEM 写真を示す。スパッタ時は、薄膜で形成された状態が、 480°C で熱処理を行うと、ナノ粒子化する。光吸収では、一つの 500nm から 600nm の間で 1 本の吸収ピークが現れることから合金化していると考えている。次にこの上に BIG や BIGG をコーティングさせたところ、Fig.2 に示すように BIGG の膜中に Ag-Au 合金粒子を分散させたガーネット膜は、 $650\text{nm} \sim 750\text{nm}$ 付近の波長領域のファラデー効果が、分散させない膜に比べて大きくなるのが観測された。置換量 $x=0, 0.05$ と 0.2 の BIGG に関して最大 1.6 倍、 $x=1.0$ では 3 倍程度増大し、いずれの試料についても金属微粒子によるファラデー回転の増大効果が観測できた。これらの増大効果は、金属微粒子による局在プラズモン効果と考えている。

参考文献

- 1) T. Ishibashi, T. Yoshida, T. Kobayashi, S. Ikehara and T. Nishi, J. Appl. Phys 113, 17A926 (2013)
- 2) H. Uchida, Y. Masuda, R. Fujikawa, A. V. Baryshev, M. Inoue: J. Mag. Mag. Mat., 321, 843-845 (2009)

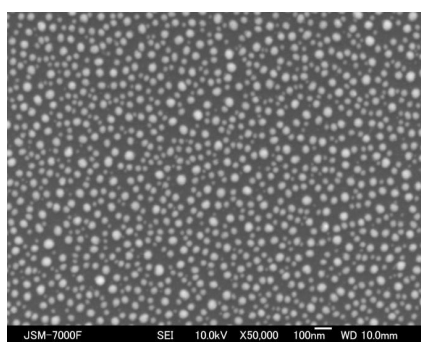


Fig.1 Ag-Au nano-particles on glass substrate

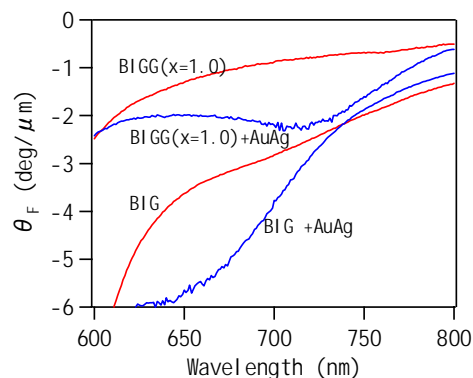


Fig.2. Faraday spectrum of the BIG and BIGG (x1.0) with and without Ag-Au particles on glass substrates.

磁気光学イメージングプレート用 $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の

大面積化と性能評価

劉 琦、婁 庚健、佐々木 教真、石橋 隆幸
(長岡技科大)

Characterization of large $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ thin films on glass substrates for magneto-optical imaging

Q. Liu, G. Lou, M. Sasaki, and T. Ishibashi

(Nagaoka Univ. of Tech.)

1. はじめに

Bi 置換希土類鉄ガーネットは可視光領域において透明かつ大きい磁気光学効果を示すことから、磁気光学イメージングプレート材料として用いられている。これまでに我々は、有機金属分解法(MOD法)により優れた磁気光学特性を示す $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ (NBIG)薄膜をガラス基板上に作製することに成功したことを報告した¹⁾。今回は、 $\phi 3$ インチの大きさのガラス基板上に作製した NBIG 薄膜の評価を行った結果について報告する。

2. 実験方法

3 インチの大きさのガラス基板上に、MOD 法によりバッファー層として厚さ $0.12 \mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2\text{BiFe}_4\text{GaO}_{12}$ (Bi1:NIGG) を作製し、その上に厚さ $0.4 \mu\text{m}$ $\text{NdBi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Bi2:NIG) 薄膜を作製した。バッファー層は、MOD 溶液(高純度化学研究所製 BiFeGaNd-04(1/4/1/2)) の塗布(3000rpm, 60 秒), 乾燥 (100°C , 10 分), 仮焼成 (450°C , 10 分) を 3 回繰り返した後, 本焼成 (700°C , 3 時間) により結晶化を行った。Bi2:NIG 薄膜は MOD 溶液 (BiFeNd-04(2/4/1)) を用い、バッファー層上に塗布から仮焼成の行程を 10 回繰り返した後, 本焼成 (700°C , 3 時間) によって結晶化を行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 に作製した Bi2:NIG ガーネット薄膜の写真を示す。試料の縁では色が濃くなったが、中心部は均一な黄色となった。Fig.2 に波長 512 nm における各々の測定点での Bi2:NIG 薄膜のファラデー回転角を示す。ファラデー回転角の値は、中心部(0,0)で $14.6 \text{ deg./}\mu\text{m}$ であった。ファラデー回転角は薄膜の中心から縁に増えていることが分かった。これらはスピコートによる膜厚の不均一性によるものであると考えられる。詳細については、当日報告する。

謝辞

本研究の一部は、(独)情報通信研究機構の委託研究「革新的な三次元映像技術による超臨場感コミュニケーション技術の開発」により行った。

参考文献

[1] G. Lou, T. Yoshida and T. Ishibashi, Journal of Applied Physics 117,17A749 (2015)

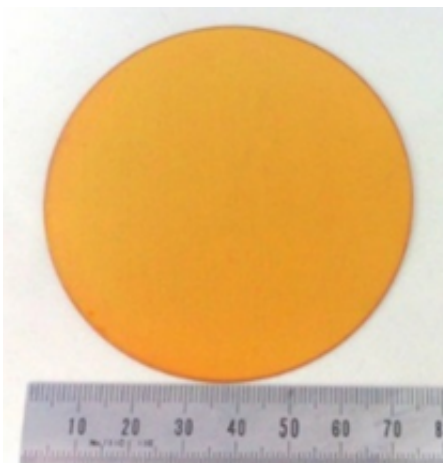


Fig.1 Picture of 3 inch Bi2:NIG films

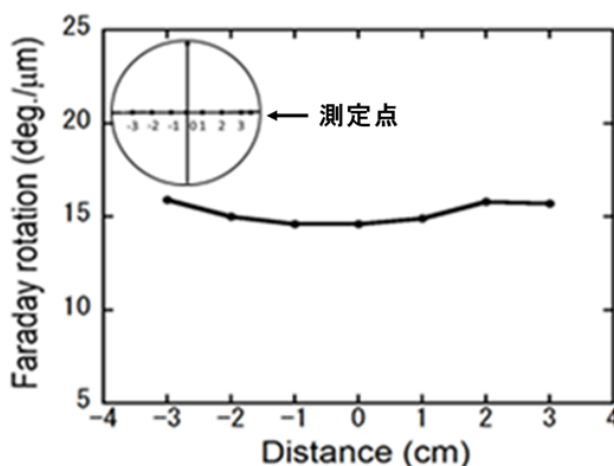


Fig.2 Faraday rotation of Bi2:NIG films on different position

Au/Bi:YIG 周期構造体の光学および磁気光学応答

内田裕久¹, 大木敬介¹, 佐藤春彦², 磯谷亮介³, 斉藤伸², 井上光輝³

(¹東北工業大学, ²東北大学, ³豊橋技術科学大学)

Optical and magneto-optical responses of Au/Bi:YIG periodic structures

H. Uchida¹, K. Ooki¹, H. Sato², R. Isogai³, S. Saito², M. Inoue³

(¹Tohoku Institute of Technology, ²Tohoku University, ³Toyohashi University of Technology)

はじめに

Au ナノ粒子と磁性ガーネット(Bi:YIG)との複合構造体では, プラズモン共鳴波長でファラデー回転角が増大する[1]. 周期的な配列をもつ構造体[2]では, 複数の光吸収バンドが透過率スペクトルに現れ, ファラデー回転角が変化するが, Au ナノ粒子の直径, 周期, 構造によって光学応答が変化する. 本研究では, このような周期的構造体の光学応答を明らかにするため, FDTD 法を用い, 透過率および電界分布を求め, 周期性と光学特性の関係を議論する.

実験およびシミュレーション結果

電子線描画装置によって, 図 1 に示すような石英基板上に周期的に配列した Au ナノ粒子を作製し, その上に磁性ガーネット Bi:YIG を成膜した複合構造体を作製した. 図 2 に正方配列した Au/Bi:YIG 複合構造体の透過率およびファラデー回転スペクトルを示す[2]. これらは直径が比較的大きな Au ナノ粒子によるものであり, プラズモン共鳴によって複数の光吸収バンドが現れ, 周期が大きくなるとプラズモン共鳴波長は長波長側に移動し, さらにそれらの共鳴波長でファラデー回転角が増大する. しかし Au ナノ粒子の粒径が小さい場合はプラズモン共鳴波長が 1 つになる.

図 3(a)は, Au ナノ粒子の周期 250nm, 直径が小さな 47nm のときの複合構造体の透過率スペクトルの実験結果と FDTD 計算の結果であり, 実験と計算どちらも 670nm 付近で光吸収バンドが現れていることが分かる.(b)は周期 250nm, 粒径が大きな 121nm のときの透過率スペクトルである. 吸収スペクトルが 730nm と 650nm 付近に複数あるのが確認できる.

周期を 250nm とし, 粒径を 30nm から 140nm まで徐々に変えたときの透過率スペクトルを FDTD 法によって求めたところ, 粒径が 120nm のとき, 2つの吸収バンドが最も離れ, かつ長波長側にあり, 粒径が小さくなるとともに, どちらの吸収バンドも短波長側に移動し, 粒径 50nm ではより短波長側にある吸収バンドがなくなるという結果が得られた.

参考文献

- 1) H. Uchida, Y. Mizutani, Y. Nakai, A. A. Fedyanin and M. Inoue: J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 064014 (2011).
- 2) 水谷祐介, 内田裕久, Baryshev Alexander, 井上光輝: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-09-187, 93 (2009).

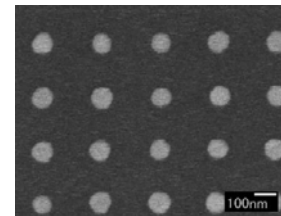


図 1 正方構造に配列した Au 粒子. 周期 300nm, 粒径 103nm

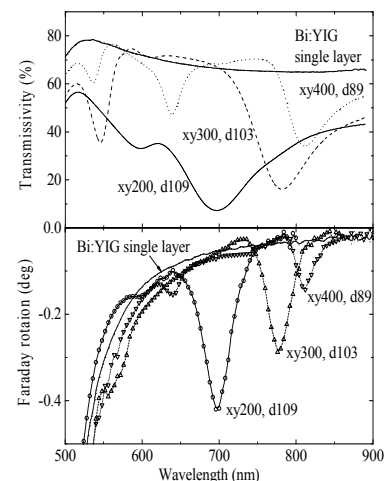


図 2 正方配列 Au/Bi:YIG 構造体の透過率とファラデー回転スペクトル. xy200 は周期, d109 は粒径を示す (単位 nm).

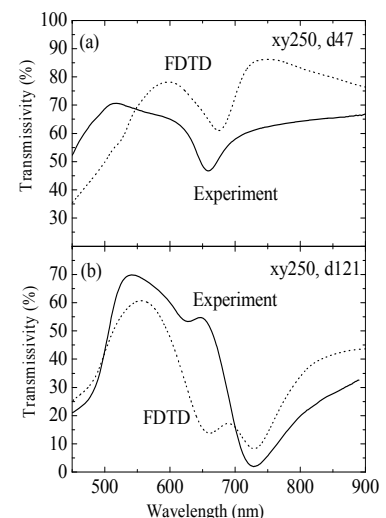


図 3 実験と FDTD 計算によって得られた正方配列 Au/Bi:YIG 構造体の透過率スペクトル. (a) 周期 250nm, 粒径 47nm, (b) 周期 250nm, 粒径 121nm.

分子磁気光学効果を利用した光磁気記録の提案

唐澤正信、石井和之
(東大生研)

Proposal for a magneto-optical memory based on molecular magneto-optical effects

M. Karasawa, K. Ishii
(IIS, Univ. of Tokyo)

緒言 芳香族化合物の場合、無機磁性材料とは異なり、金属イオン由来の d, f 軌道だけでなく、 π 電子軌道も軌道角運動量を有する(図1)。そのため、大きな π 電子系を有するフタロシアニン(Pc, 図2)は、強い磁気光学効果を示す。分子の磁気光学効果は、分子構造の精密制御による波長可変が容易、スペクトルがシャープ等の特長を有する。一方、無機磁性体とは異なり、分子磁気光学効果に室温で磁気ヒステリシスを付加することは困難である。近年我々の研究グループは、強磁性基板上に Pc 薄膜を作製することで、Pc 分子の強い磁気光学効果に、室温で磁気ヒステリシスを付加することに成功した。¹ Pc の照射による昇温で消磁することができれば、①外部磁場による磁気光学効果発現と②Pc の光吸収波長で照射することによる消磁・信号消失という ON/OFF 機能を付加することができる。

そこで本研究では、キュリー温度の低い(Bi, Dy)₃(Fe, Al)₅O₁₂ 薄膜基板を用いて、基板上 Pc の磁気光学効果に ON/OFF 機能を付加することを検討した。

実験結果 (Bi, Dy)₃(Fe, Al)₅O₁₂ 薄膜基板を熱分解法で作製した後、² 基板上に Pc 薄膜を作製した。この基板上 Pc 薄膜において、Pc 由来の磁気円偏光二色性(MCD)信号の磁気ヒステリシスを観測することに成功した。これは、Pc 薄膜の磁気光学効果が基板の表面磁場に応答していることを示している。

次に、640 nm のナノ秒パルスレーザーを用いて、Pc 由来の吸収帯を選択的に照射したところ、基板由来の MCD 信号強度が減少することを見出した。照射後、再度磁場を印加すると、MCD スペクトルは回復する。Pc 薄膜を除いた基板に照射しても MCD 信号強度に変化はなかったことから、照射による基板の消磁は、Pc の光励起による基板の昇温・消磁で説明できる。このように、外部磁場印加と照射により MCD 信号の ON/OFF に成功した。

以上の結果より我々は、分子磁気光学効果の特長を利用した新規磁気光学メモリを考案した(図3)。①吸収波長の異なる3種の分子(テトラアザポルフィリン 600 nm、Pc 700 nm、ナフトロシアニン 800 nm)を磁性基板上へ塗布し磁化(111 信号)→②700 nm で Pc の選択的光吸収・昇温により Pc 磁区の磁化消失→③700 nm での Pc 由来の磁気光学効果が消失→④3 波長で磁気光学効果を測定し 101 信号を認識。この方法を用いれば、分子の種類 N に対して 2^N 個の情報記憶が期待出来る。

参考文献

1. K. Ishii, K. Ozawa, *J. Phys. Chem. C*, 113, 18897 (2009).
2. J. Cho et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 1593 (1989).

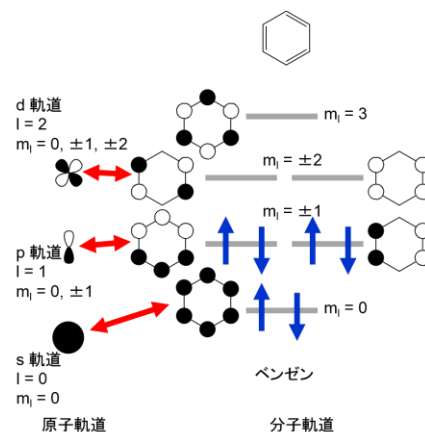
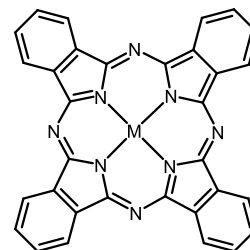
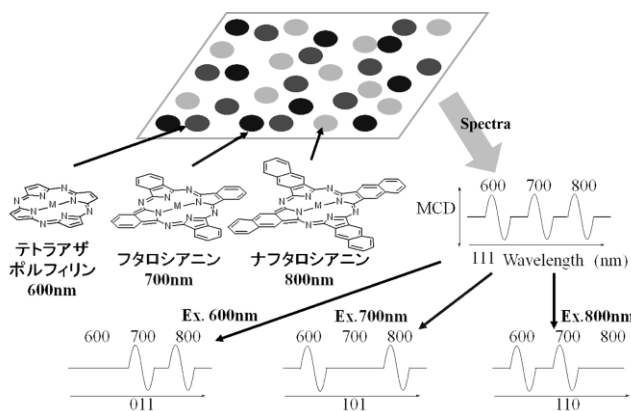
図1、ベンゼンにおける π 電子軌道の角運動量

図2、Pc の分子構造

図3、提案する分子光磁気メモリの模式図¹

熱吸収層を導入した磁性フォトニック結晶への体積熱磁気記録

磯谷 亮介, 鈴木 章太, 河津航大, 後藤 太一, 高木 宏幸, 中村 雄一, Pang Boey Lim, 井上 光輝
(豊橋技術科学大学)

Volumetric Thermomagnetic Recording into Magnetophotonic Crystals with Heat-absorbing Layers

R. Isogai, S. Suzuki, K. Kawazu, T. Goto, H. Takagi, Y. Nakamura, P. B. Lim, M. Inoue

(Toyohashi University of Technology)

はじめに

熱磁気記録は、光を用いて磁性体の磁化を制御できる手法の一つで、磁気光学ディスク、全光スイッチ等に応用されている。我々は、透明な磁性材料である置換型イットリウム鉄ガーネット (BiDyAl:YIG) 膜を用いて、ホログラムを磁化状態の体積分布として記録することに成功している¹⁾。このとき、光は表面から裏面にかけて減衰しながら伝搬するため、表面温度が高く内部に行くにつれ低下する。その結果、表面近傍の過剰な熱が拡散し、本来磁化反転しない領域でも磁化反転が生じるため、最終的に形成される磁気干渉縞がつぶれてしまう。この現象は、体積的な熱磁気記録を行う際に表面付近で顕著に現れ、深さ方向に十分な記録を行う障害となっていた。本発表では、体積熱磁気記録した磁気干渉縞のつぶれを抑制し、明瞭な干渉縞を体積的に形成することを目的に、熱吸収層を導入した多層膜 (ガーネット/熱吸収層: GAM) の磁気干渉縞の評価、及び本手法を磁性フォトニック結晶に適用した結果について報告する。

計算方法

磁気干渉縞を明瞭に記録するためには、GAM の基本要素 BiDyAl:YIG / 熱吸収層の各膜厚を適切に設計する必要がある。今回熱吸収層として Al_2O_3 を使用し、熱磁気記録時の温度上昇と基本要素の膜厚の対応を、有限要素法 (COMSOL Multiphysics) による熱計算で明らかにした。その結果を踏まえ、2 ペアの誘電体多層膜を持つ磁性フォトニック結晶 (MPC) 媒体に GAM 構造を導入した構造 (MPC+GAM 構造) SGGG 基板 / $(\text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2)^2 / \text{GAM} / (\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5)^2$ を設計し、磁気干渉縞の形状及び回折効率を評価した。

実験結果及び考察

MPC のような共振器中に GAM 構造を入れる際には、その総膜厚を共振膜厚にする必要がある。それを踏まえ、熱計算により明らかにした GAM 構造の設計方法に従い、MPC+GAM 媒体の構造を決定し、この媒体に形成される磁気干渉縞を評価した。しかし、まだ磁気干渉縞のつぶれが生じることがあることが分かった。電界分布を調べると、ガーネット/アルミナの界面における光の反射により界面間で光が共鳴しており、結果として、その部分の温度が高くなり、磁気干渉縞がつぶれてしまうことが分かった。

そこで、挿入するアルミナ層の各膜厚をその光学波長の 1/2 の倍数とすることとした。この条件を課すことで、予期しない多重反射が抑制でき、光共振器中の本来の電界分布を維持することができる。230 mJ/cm² の記録エネルギー密度で MPC+GAM 媒体に二光束の干渉縞を形成した際の磁化反転分布を Fig. 1 に示す。MPC 媒体では、表面付近で干渉縞同士が繋がることで実効的な書き込み深さが減少している。一方、MPC+GAM 構造は表面から裏面にかけて明瞭な磁気干渉縞を形成できており、体積的な熱磁気記録に有用であり、MPC の 2.5 倍の回折効率を得られることが分かった。

参考文献

- 1) Y. Nakamura, H. Takagi, P. B. Lim, and M. Inoue, *Opt. Exp.* **22**, pp. 16439–16444 (2014).

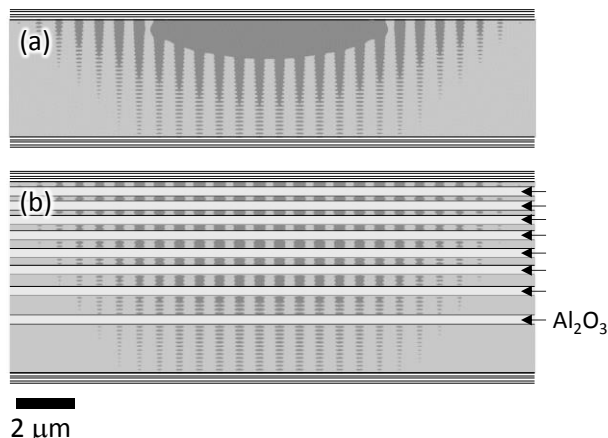


Fig. 1. Magnetic fringes in (a) a two-pair MPC and (b) a two-pair MPC with alumina layers.

Co/Ru 多層膜におけるマグネトリフラクティブ効果の 近赤外域での波長依存性

○佐藤 春彦¹, 水野 翔太², 赤羽 浩一¹, 内田 裕久², 斉藤 伸¹ (¹ 東北大学, ² 東北工業大学)

Wavelength dependence of near infrared on magnetorefractive effect for Co/Ru multilayer films

H. Sato¹, S. Mizuno², K. Akahane¹, H. Uchida² and S. Saito¹ (¹ Tohoku Univ., ² Tohoku Inst. Tech.)

はじめに 光をプローブとした磁気センサは検出部を小型にでき、真空中、液中、あるいは狭空間中での磁界のセンシングが可能となるため注目されている。偏光子や検光子を用いない簡素な光学系で磁気センサを実現するためには、材料の反射率や透過率が磁界によって変化する現象の活用が有効であり、材料開発が待望されている。著者らは強磁性材料では磁化状態を印加磁界に対応させて変化させられることを鑑み、伝導電子のスピンの依存散乱現象の光学特性に表れる効果に注目した。このような観点での先行研究 (マグネトリフラクティブ効果 (MRE) : Magnetorefractive Effect) は、理論報告は 1995 年以降²⁾, 実験報告は 2002 年以降³⁾ にみられ始めている。しかしながら、研究者の主たる目的が磁気抵抗素子における MR 曲線の非接触計測⁴⁾にあるため、センサ応用を念頭においた MRE の材料研究は十分とはいえない。著者らは昨年、磁化の平行/反平行配列を電磁石磁界で確実に実現できる層構成を採用するために、強磁性層に Co, 非磁性層に Ru を選択した RKKY 的層間結合を有する Co/Ru 多層膜を作製し、透過系における MRE (T-MRE) を測定した。本報では、上記 Co/Ru 多層膜の近赤外域における T-MRE の増強現象に注目し、T-MRE の波長依存性について解析したので報告する。

実験結果 Fig. 1 に作製した [Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)]₁₀ 多層膜の波長 900 から 1700 nm までの T-MRE の測定結果をカラーマップで示す。図中の白線は波長 1550 nm を示しており、印加磁界に対する透過率ヒステリシス曲線 (右下挿入図) と対応する。T-MRE は長波長ほど増強されていることが見てとれる。この増強現象についてスピン依存散乱項を考慮して拡張したドルーデ項に基づく誘電率

$$\epsilon_{\text{SAL}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1 - i\omega\tau_{\text{SAL}}}{1 - i\omega\tau_{\text{SAL}}} \left(1 + \frac{\beta_{\text{SAL}}^2 (M/M_S)^2}{(1 - i\omega\tau_{\text{SAL}})^2 - \beta_{\text{SAL}}^2 (M/M_S)^2} \right) \quad \dots (1)$$

を用いて解析を行った。(1)式における τ_{SAL} と β_{SAL} はそれぞれ多層膜全体での平均散乱時間、平均スピン依存散乱係数である。 M/M_S は強磁性層の磁化の方向が平行の場合 1, 反平行の場合 0 で与えられる。(1)式を用いて多層膜の磁化の方向が平行あるいは反平行の場合について、多重反射を考慮した透過率スペクトル (T_P , T_{AP}) を計算した結果を Fig. 2 (a) に示す。Fig. 2 (b) には、 $(T_{AP} - T_P)/T_P$ で定義される T-MRE を示した。 τ_{SAL} , β_{SAL} , ω_p は Co/Cu 多層膜で報告されている値や、Co, Ru の物性値を参考にグラフ中に記載した。これらの計算結果によると、多層膜における T-MRE の波長依存性は長波長化にともない一旦増強されるが、ある波長で極小を迎えることがわかった。このことを考慮すると、Fig. 1 に示した実験結果は Fig. 2 (b) の強調色領域を観測していたことが推察される。当日は近赤外域における T-MRE の増強要因について多重反射に関わる各項に分解して解析した結果を併せて報告する。

参考文献 1) M. N. Baibich et al., *PRL*, **61**, 2472 (1988). 2) J. C. Jacquet et al., *MRS*, **384**, 477 (1995). 3) V. G. Kravets et al., *PRB*, **65**, 054415 (2002). 4) M. Vopsaroiu et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 3127 (2004).

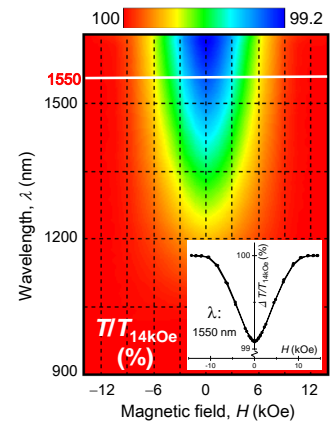


Fig. 1 Experimental MRE plotted against wavelength and magnetic field for a [Co(4)/ Ru(0.7)]₁₀ film. The cross section in the white line corresponds to the normalized transmittance in the inset figure

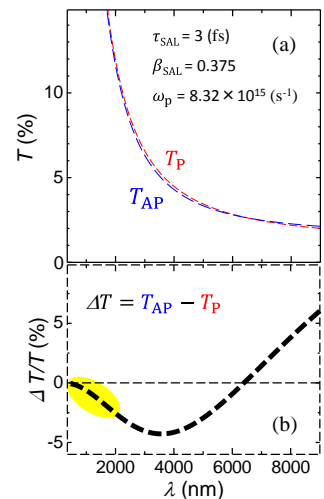


Fig. 2 Simulation of (a) transmittance for parallel and anti-parallel magnetization state and (b) normalized MRE against wavelength

磁区構造再構成のためのリバースモンテカルロ法の拡張

時井真紀、喜多英治、三俣千春*、小野寛太**、柳原英人、松本紳
(筑波大、*物質・材料研究機構、**高エネルギー加速器研究機構)

Expansion of Reverse Monte Carlo method for reconstruction of magnetic domain structure

M.Tokii, E.Kita, C.Mitsumata*, K.Ono**, H.Yanagihara, M.Matsumoto
(Univ. of Tsukuba, *National Institute for Materials Science,
**High Energy Accelerator Research Organization)

磁化過程の解釈には、中性子回折実験で得られた像から磁区構造を得る必要があるが、位相情報が欠落した状態からの再構成は困難である。そこで我々はリバースモンテカルロ法^{1),2)}を用いた磁区構造の可視化を試みた。N×Nサイズの実空間像としてストライプ構造や迷路構造を仮定し逆空間像を求め、リバースモンテカルロ法を用いて計算を行った結果、磁区構造にはずれなどが生じてしまう。そこでFig. 1(a)に示したようにフーリエ像を2N×2Nに拡張し計算を行った結果、位相のずれを軽減することができた。またFig. 1(b)に示すように実験から得られた磁区像では磁区幅などは比較的再現できた。さらに、磁化情報を用いるなど磁区像の初期値の工夫をすることにより、磁化の符号についても制約を与えることができ、より精度の高い再構成手法となることが期待できる。これまでは2次元の磁区構造再構成に対する結果を示したが、最終的にSANSの実験データに対してこの手法を適用することを目標としている。しかし、SANSデータ³⁾ではまず磁気散乱データと角散乱データの分離方法の検討が必要である。そのために今回は、疑似的に様々な3次元磁区構造を生成し、SANSの磁気データと構造データの特徴を系統的に示す。

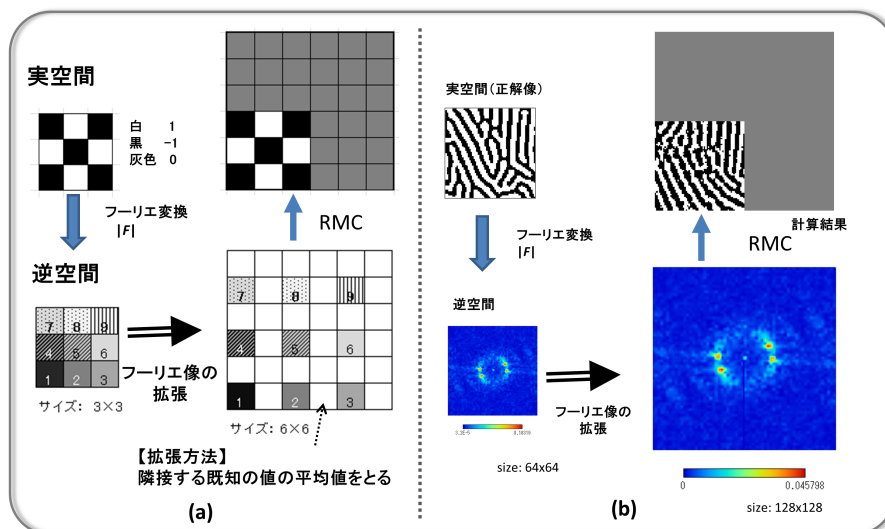


Fig. 1 (a) リバースモンテカルロ法に用いるフーリエ像の拡張方法と (b) 計算結果

謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的次世代高性能磁石」の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) K.Hagita, H.Okamoto, T. Arai, H.Kishimoto, N.Umesaki, Y.Shinohara, Y.Amemiya, AIP Conf. Proc. 368(2006).
- 2) O.Gereben, L.Pusztai and R.L.McGreevy, J. Phys.: Condens.Matter, 22, 404216(2010).
- 3) A. Michels, D. Honecker, F. D'obrlich, C. D. Dewhurst, K. Suzuki, and A. Heinemann, Phys. Rev. B 85, 184417 (2012).

オゾン酸化処理 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の磁性

川和英司、○川中浩史¹⁾、西原美一²⁾、伊賀文俊²⁾

(茨大院理工、産総研¹⁾、茨大理²⁾)

Magnetism of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ oxidized by ozone

E.Kawawa, H.kawanaka¹⁾, Y.Nishihara¹⁾, H.Iga²⁾

(Grad.Sch.Sci&Eng.Ibaraki Univ., Advanced Industry Science and Technology (AIST)¹⁾,
Fac.Sci.,Ibaraki Univ.²⁾)

はじめに

鉄の異常高原子価数を有する $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ は高压酸素下での合成が報告されている¹⁾。母物質の CaFeO_3 は 290K 以下で Fe^{4+} が Fe^{3+} と Fe^{5+} に電荷分離し電荷秩序が起っている。一方で、 SrFeO_3 の鉄イオンは 4 価である。そこで、その合金である $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の鉄イオンは特異な状態となっていると考えられ、その磁性は非常に興味深い。我々は出発物質として $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_y$ の試料を固相反応法により作製し、オゾンによる強い酸化力を利用し、酸素無欠損状態である $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の合成を試みた。今回は磁化率の温度依存性を報告する。

実験方法

固相反応法で作製した $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_y$ の試料を粉末にし、オゾン濃度 3% の酸素雰囲気中で 200°C、700 時間熱処理を行い $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ を作製した。得られた試料の酸素量を粉末 X 線回折により確認し、磁性は SQUID 磁束計で測定した。

実験結果

Fig.1 に磁化率の温度依存性を示す。各組成で反強磁性転移を示すネール点 (T_N) が観測され、 $x=0$ から $x=0.5$ では T_N が上昇していく傾向がみられる。また、 T_N 以上の温度領域で、電荷分離秩序による電荷秩序転移点 (T_{CO}) が観測され、Sr のドーパ量の増加とともに、転移温度は下降している。磁気秩序温度領域以上において、有効磁気モーメントを求めたが、キュリーワイス則に従う局在モデルでは鉄の価数を説明できないことが分かった。Fig.2 にネール点、電荷分離秩序による磁気転移点と組成の関係を示した。 $x=0.6$ で立方晶相と斜方晶相が混合した結晶構造を有している報告がある。 T_{CO} は、Sr 置換により立方晶相と斜方晶相の境界に向かって下がり、Ca リッチ組成で電荷分離が起こっていることが分かった。

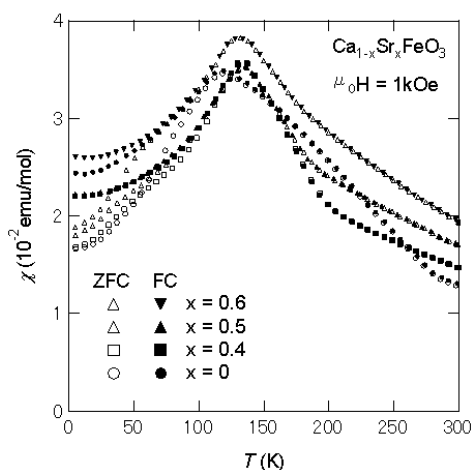


Fig.1. Magnetic susceptibility of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ as a function of temperature

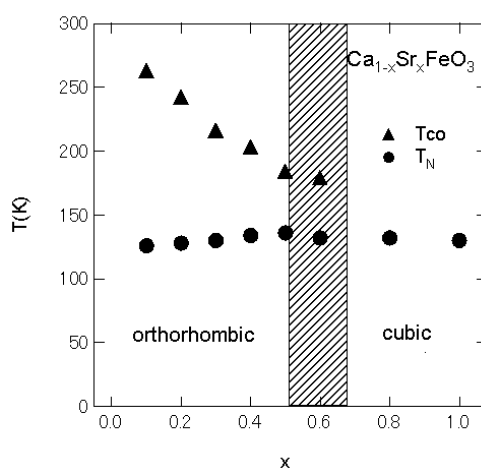


Fig.2. magnetic-phase diagram of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

参考文献

- 1) T.Takeda et al./ Solid State Science 2. (2000) 673-687

エピタキシャル Fe/Au/Cr 三層膜における 量子井戸形成に起因した熱残留磁化のローダイナミクス

和田詠史、落田佳耶、向井慶太、横山京祐、赤星大介、齊藤敏明
(東邦大)

Slow dynamics of thermoremanent magnetization due to quantum well formation
for epitaxial Fe/Au/Cr trilayers

E. Wada, K. Fukida, K. Mukai, K. Yokoyama, D. Akahoshi, T. Saito
(Toho Univ.)

はじめに

界面磁気フラストレーションの研究は、フラストレーション系や交換バイアス系における物理現象を理解する上で必要不可欠である。これまでに我々は、Fe/Cr 二層膜における数時間にもわたる熱残留磁化(M_{TRM})の緩和(ローダイナミクス)が界面磁気フラストレーションに起因することを報告してきた^{1,2}。我々は本研究で、エピタキシャル Fe/Au/Cr(001)三層膜においても、Fe と Cr の磁気的結合が離れているにも関わらず、界面磁気フラストレーションを示唆するローダイナミクスを観測した。これは Au 量子井戸形成によりスピンド分極した Au 層と Cr 層の界面における磁気フラストレーションを示唆する。

実験方法

MgO(001)/Cr(50 Å)/Au(z Å)/Fe(40 Å)/Au(20 Å)は MBE 法で作製した。まず、MgO 基板を 600°C で 1 時間アニールした後、成長温度 400°C の条件下で Cr, Au, Fe 層を堆積させた。各層堆積の度に RHEED 観察でエピタキシャル成長を確認した。Au 中間層の膜厚 z は $z=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80$ Å とし、 M_{TRM} が z に対してどのように変化するかを SQUID を用いて調べた。この際、まず 300 K で 500 Oe の磁場を印加し、その後 250 K まで 10K/min で冷却し、250K 到達直後に磁場を切り 10000sec 間磁化の時間変化を測定、という手順で行った。

実験結果

M_{TRM} は全ての z の試料において $M_{TRM}=M_0-S\ln t$ の式で表わされるような長時間にわたる緩和(ローダイナミクス)を示した。ここで、 t は時間、 M_0 は定数、 S はローダイナミクスの程度を表す量で磁気粘性と呼ばれる。Fig.1 は飽和磁化 M_S で規格化した S と保磁力 H_C の z 依存性である。 S/M_S は z に対して周期~14.7 Å の振動的振る舞いを示した。更に、この振動は H_C の z 依存性と大変似ていることがわかった。この振動の起源として我々は、「Au 量子井戸形成によりスピンド分極した Au 層と Cr 層界面でのフラストレーションモデル」を提案する。Fe, Au, Cr の Δ_1 バンドに注目すると minority spin に対してのみ Au 量子井戸が形成され、これによって Au 中でスピンド分極が生じる³。このとき、Au/Cr 界面に原子ステップが存在すると、そのスピンド配列から、Fe/Cr 二層膜と同様に^{1,2}、界面磁気フラストレーションが生じ、それによってローダイナミクスが起こるものと思われる。また、振動の周期は理論的に見積もった Au のスピンド分極率の振動の周期 (14.6Å) と良く一致しており、 S/M_S の振動が Au のスピンド分極の振動に起因するという我々のモデルを支持していると言える。

参考文献

- 1) M. Nomura, *et al.*, J. Phys.:Conf. Ser. **320** (2011) 12042.
- 2) T. Hashimoto, *et al.*, Program and abstracts of the 8th international symposium on Metallic Multilayers (MML2013) 186.
- 3) T. Katayama, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **126** (1993) 527

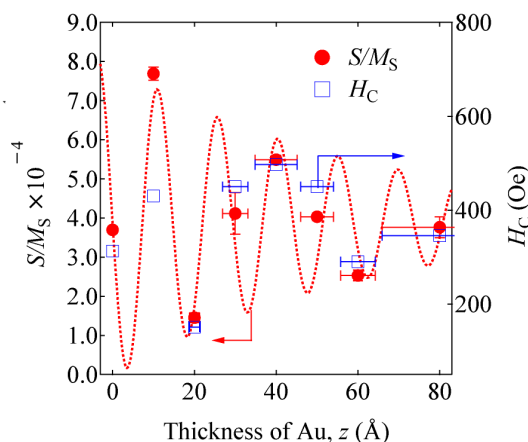


Fig.1 規格化された磁気粘性 S/M_S と保磁力 H_C の Au 膜厚 z 依存性

円柱型磁気クラスターの熱アシストモンテカルロシミュレーション

阪本直道, 寺島顕一, 山口克彦
(福島大学)

Monte Carlo Simulation for thermal assisted reversal process of cylindrical magnetic cluster

N. Sakamoto, K. Terashima, K. Yamaguchi
(Fukushima Univ.)

はじめに

近年, 熱アシストシステムを用いた高密度磁気記録について盛んに研究が行われてきた¹⁾. しかしながら, 熱アシストで磁化が反転する際の温度領域と磁場の関係についての検討は必ずしも充分ではないと思われる. そこで, 本研究では面直方向が容易軸となる円盤型磁性体の一部をくりぬいた円柱型クラスターに対して, モンテカルロ (MC) 法を用いた磁化の反転過程シミュレーションを行い, 温度領域と磁場の関係を解析した

計算手法

クラスターは円柱型で直径が 7, 長さが 39 のものであり, 格子間距離を 1 として単純立方格子状に磁気スピンを設置したものをを用いた. 計算はメトロポリスアルゴリズムによるモンテカルロシミュレーションを行った. モンテカルロシミュレーションを行う際に用いる乱数列は同一条件下では同じものをを用いた.

$$H = -\sum_{near} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_{all} \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - \frac{3}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) + B \sum_i S_i \quad (1)$$

ハミルトニアンは式 (1) を用いた. 第一項が交換相互作用, 第二項が磁気双極子相互作用, 第三項が円柱の長さ方向にける印加磁場によるゼーマンエネルギー項, S_i は i 番目のスピンベクトルである.

結果

Figure 1には3つの温度でのヒステリシスカーブを示した. 温度 kT が上がるにつれて, 保磁力が小さくなっていることが分かる. また, $kT=1.5$ では熱ゆらぎにより保持力が0になっていることも分かる. $kT=0.01$ で保磁力が0.7程度だったため, 加える磁場はそれよりも小さい値にすることにした.

Figure 2 に実線で示したものは無磁場状態で温度を下げていった際に, 円柱の長さ方向下向きに磁化が揃ったものである. kT が 0.6 から 0.5 という低い温度領域では 0.05 といった強い上向きの磁場をかけなければ磁化は反転しなかったが, $kT=1.3$ 付近のキュリー点付近では 0.01 ほどの弱い磁場でも反転が観測できた.

Figure 3 には各温度帯で 3 つの異なる磁場を加えた場合の磁化の反転する割合を示した. kT が 1.2 から 1.1 の間の場合, 小さい磁場でも磁化がすべて反転することが分かる. また, 各磁場に対して, ある温度を過ぎるとすべて反転することがなくなった. つまりこの温度よりも低温で磁場を加えても反転しないことが分かる. 尚, この温度より高温で磁場を加えても, 熱揺らぎにより元の状態に戻るため不必要な磁場強度であることが確認できた.

参考文献

- 1) M.H. Kryder, et.al "Heat Assisted Magnetic Recording", Proceedings of the IEEE, Volume 96, pp.1810-1835 (2008).

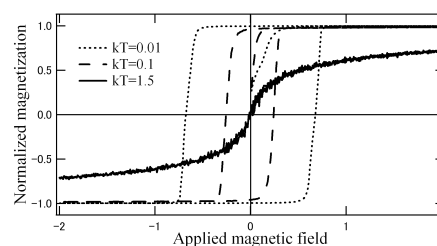


Fig.1. Hysteresis loops of cylindrical cluster.

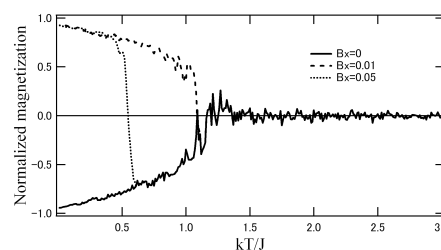


Fig.2 Temperature dependence of normalized magnetization with magnetic fields.

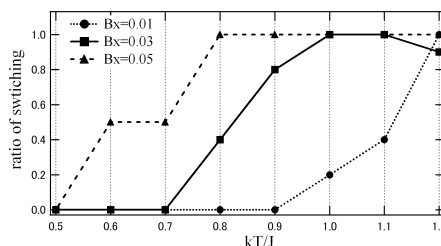


Fig.3 Temperature dependence of probability that reversing of magnetization succeeded for magnetic field.

LaFe₁₂B₆化合物の遍歴電子メタ磁性転移と カイネティックアレスト

藤枝 俊、深道和明、鈴木 茂
(東北大 多元研)

Itinerant-electron metamagnetic transition and kinetic arrest of LaFe₁₂B₆ compound

S. Fujieda, K. Fukamichi and S. Suzuki
(IMRAM, Tohoku University)

背景

SrNi₁₂B₆型構造の LaFe₁₂B₆化合物は 4.2 K で磁場誘起 1 次相転移、すなわちメタ磁性転移を示すことが報告されている^{1,2)}。しかし、これらの研究は強磁性不純物相を含む試料で行われたので、転移の詳細は明らかでない。我々は、酸化物形成に起因して欠損する La を化学量論組成よりも数%過剰に調整することにより、強磁性不純物相を含まずに LaFe₁₂B₆化合物を作製することに成功した。本研究では、LaFe₁₂B₆化合物のメタ磁性転移の温度依存性とカイネティックアレストについて議論する。

実験方法

LaFe₁₂B₆化合物は、各元素を Ar 雰囲気下でアーク溶解して得た溶解凝固試料を石英管に真空封入し、1173 K で 10 日間の均質化熱処理を施して作製した。磁化測定には SQUID 磁力計を用いた。また、Mössbauer 効果は ⁵⁷Co 線源を用いて測定した。

実験結果

LaFe₁₂B₆化合物の磁化率の温度曲線は 36 K 近傍でカブを示し、5 K の Mössbauer スペクトルは 5.4 T 程度の内部磁場 (= 0.38μ_B/Fe) を示した。これらの結果から、本化合物はネール温度 $T_N=36$ K の遍歴系の弱い反強磁性である。各温度に無磁場中冷却して測定した磁化曲線の変極点から求めたメタ磁性転移磁場の温度依存性を Fig. 1 に示す。また、同図にはネール温度 T_N の磁場依存性も点線で示す。本化合物の特徴は、反強磁性状態からだけでなく、 T_N 以上の常磁性状態からも強磁性状態へのメタ磁性転移を示すことである。反強磁性—常磁性転移は 2 次でありエントロピー変化は小さく、臨界終点(Critical Endpoint:CEP)ではメタ磁性転移に影響を及ぼさないために温度—磁場曲線には変化がない。なお、15 K 以下の反強磁性状態では昇磁過程(B_c^{up})でのみメタ磁性転移が生じ、減磁過程(B_c^{down})において、動力学的な拘束(Kinetic Arrest)が生じるために転移は観測されなくなる。

各温度に無磁場中冷却した後、3 T の磁場を印加して測定した磁化の時間変化を Fig. 2 に示す。Fig. 1 から明らかなように印加磁場は 10 K における転移磁場より小さいが、時間の経過とともに磁化は増加する。また、同様の振る舞いは 9 K でも観測され、温度が低いほど磁場印加による磁化の増加は小さく緩慢になる。つまり、本化合物の反強磁性状態から強磁性状態へのメタ磁性転移は、温度の低下に伴い急激に遅延し、カイネティックアレストは顕著になる。

参考文献

- 1) M. Rosenberg et al.: J. Alloys Compd. **182** (1992) 145.
- 2) Q. A. Li et al.: J. Alloys Compd. **256** (1997) 82.

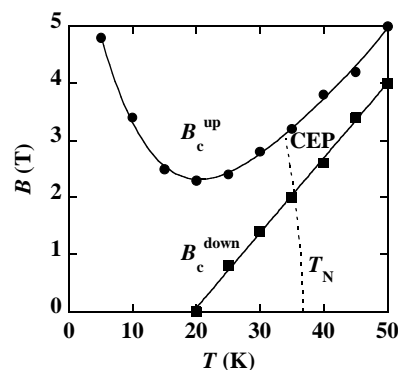


Fig. 1 Temperature dependence of the critical fields B_c^{up} and B_c^{down} of metamagnetic transition in the increasing and decreasing magnetic fields, respectively. The dashed line indicates Néel temperature T_N .

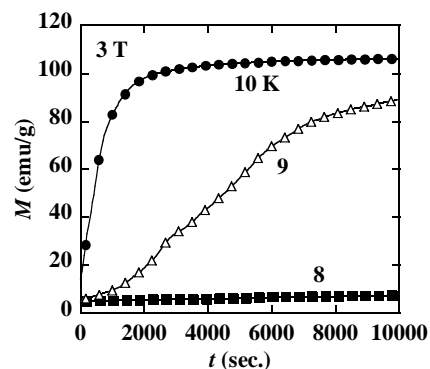


Fig. 2 Time dependence of magnetization under a magnetic field of 3 T. The magnetic field was applied after zero-field cooling.

MgAl₂O₄ (001) 基板上にエピタキシャル成長した NiFe₂O₄ 薄膜の負の垂直磁気異方性

松本光玄、田結荘健、久松裕季、井上順一郎、Sonia Sharmin、柳原英人、喜多英治
(筑波大学 物理工学域)

Negative perpendicular anisotropy in NiFe₂O₄ (001) epitaxial film grown on MgAl₂O₄(001)
M. Matsumoto, T. Tainosho, Y. Hisamatsu, J. Inoue, S. Sharmin, H. Yanagihara, and E. Kita
(Inst. of Appl. Phy. Univ. of Tsukuba)

はじめに

CoFe₂O₄ の強い磁気異方性は、Co²⁺ の 3d⁷ の電子状態がその起源であると考えられている。我々は *t*_{2g} 軌道のみを考慮した 1 イオンモデルを用いて、CoFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の異方性の発現機構を調べたところ、正方歪を導入した後も *t*_{2g} 軌道の縮退が残る事で大きな軌道角運動量が生じるために、スピン軌道相互作用を通じて大きな一軸性の異方性が現れる事が分かった[1]。そこで今回、電子数が一つ多い電子状態を持つ NiFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の異方性について調べた。MgAl₂O₄(001) を下地基板として面内圧縮歪を導入した NiFe₂O₄ は、Ni²⁺ の 3d⁸ が *t*_{2g} 軌道を全て占有しているにもかかわらず、大きな負の垂直磁気異方性が発現することが実験的に明らかになったので報告する。

実験方法

ターゲットには NiFe 合金 (1:2 atm 比) を用いた反応性 RF マグネトロンスパッタリングにより成膜を行った。試料膜厚が 9 nm から 79 nm の計 5 試料を成膜した。成膜した試料は X 線回折法による格子定数評価、磁化測定、磁気トルク測定を行った。

実験結果

Fig. 1 に膜厚 41 nm の試料の磁化曲線を示す。2つの磁化曲線を面内磁化膜であることが分かる。磁界印加方向が面直に垂直の場合においては大きな異方性磁界が現れ、磁気異方性定数は -6.0 Merg/cm³ と見積もられた。Fig. 2 に同試料の磁気トルク曲線を示す。宮島の方法[2]を用いて飽和磁化、磁気異方性定数をそれぞれ求めると、230 ± 1 emu/cm³、-7.6 ± 0.1 Merg/cm³ となり、磁化曲線から得られた値と良く一致した。また磁気異方性の起源がエピタキシャル歪に伴う磁気弾性効果によるもの、並びに NiFe₂O₄ が等積変形をしていると仮定して、X 線回折法により得られた面直方向格子定数 *a*_⊥ = 0.856 nm を用いて計算を行うと、*K*_{me} = -4.5 Merg/cm³ が得られた。これらの結果は、エピタキシャル歪のように導入された歪みが大きい場合には、逆磁歪効果による磁気異方性の現象論的な取扱いが不十分であることを示唆している。

参考文献

- [1] J. Inoue et al., 2014 Mater. Res. Express 1 046106
[2] H. Miyajima et al., J. Appl. Phys.1974,47, 4669-4671

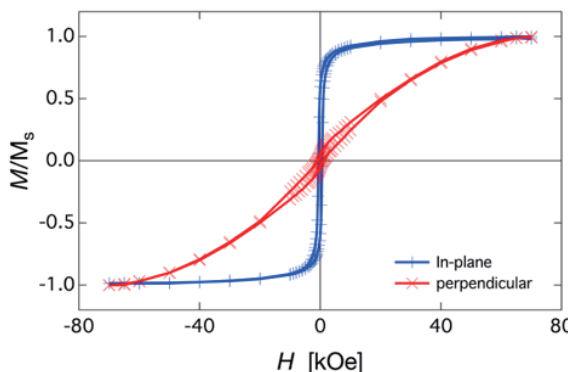


Fig. 1 膜厚 40.8[nm] の試料の磁化曲線

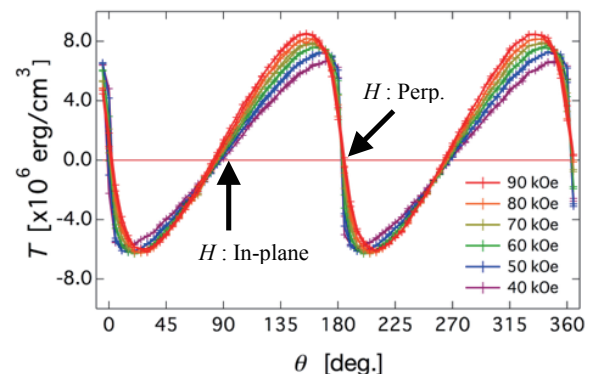


Fig. 2 膜厚 40.8[nm] の試料の磁気トルク曲線

4d 置換スピネルフェライト(001)薄膜の作製と磁気特性

久松裕季, 岡美嶺人, 関場大一郎, Sonia Sharmin, 柳原英人, 喜多英治
(筑波大)

Magnetic properties of 4d-element-replaced spinel ferrite(001) thin films.

Y. Hisamatsu, M. Oka, D. Sekiba, Sonia Sharmin, H. Yanagihara, and Eiji Kita
(Univ. of Tsukuba)

はじめに

MgO(001)上にエピタキシャル成長させた Co フェライト ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: CFO) 薄膜は、基板との格子不整合 (-0.52%) による磁気弾性効果を通じて高い垂直磁気異方性を示すことがわかっている¹⁾. この高い垂直磁気異方性は、スピン軌道相互作用 (SOI) に起因すると考えられるが、SOI の大きさはスピン軌道相互作用結合定数 λ と軌道磁気モーメント L に比例するため、大きな λ を持つ、すなわち原子番号の大きな元素を導入することでより大きな垂直磁気異方性が実現できるものと考えられる²⁾. そこで本研究では、3d 元素に比して大きな λ を持つ Rh を導入した $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ を作成し、その磁気特性を評価した.

実験方法

二元同時反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ を作製した. 基板温度は 300°C とし、Fe, および Rh の純金属ターゲットを使用して Ar + O₂ 雰囲気中で成膜を行った. このとき、使用する基板を MgO(001) と $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ とで使い分けることで $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ に導入する正方歪みの制御を試みた. 作製した試料に対して反射高速電子線回折 (RHEED) を用いた表面結晶構造の評価、X 線逆格子マップ測定 (RSM) を用いた歪み評価、ラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いた組成比評価、および磁気測定を行った.

実験結果

Fig. 1 に (a) MgO(001), (b) $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$, (c) $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$, および (d) $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ の RHEED 像を示す. どちらの基板においてもその上部に作製した $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の RHEED 像は (b), (d) に示す通り明瞭なストリークとなった. いずれの $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ においても MgO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが現れている. これはスピネル型結晶構造の形成を示唆している. さらに MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークも現れているが、これは表面再

構成によるものと考えられる. (b) では菊池線が現れていることから、平滑で結晶性が高い事が示唆される.

Fig. 2 に 300K において測定を行った $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ ($x = 0.14$) の磁化曲線を示す. 飽和磁化は Fe_3O_4 ($x = 0$) の 500 emu/cm^3 よりも小さい値を示した. 他の組成についても磁気特性の評価を行った結果、飽和磁化は Rh の組成比 x の増加に応じて減少することが分かった. この飽和磁化の減少は Rh のスピン状態が関わっているとみられる.

講演当日は上記に加え、格子歪みの評価と磁気測定の結果に基づき、 $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の磁気特性について議論する.

参考文献

- 1) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 162407 (2013).
- 2) J. Inoue *et al.*, AIP Advances **4**, 027111 (2014).

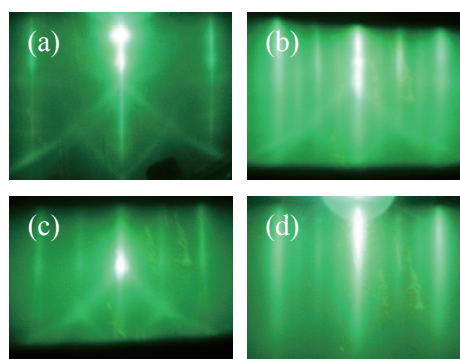


Fig. 1 RHEED images of (a) MgO(001), (b) $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$, (c) $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$, and (d) $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$.

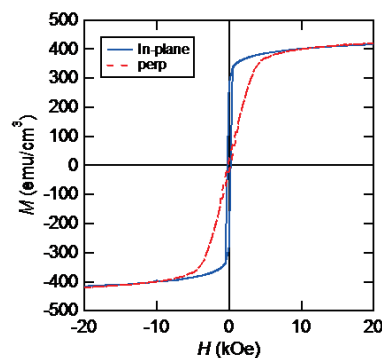


Fig. 2 MH-loops of $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.14$)/MgO(001).

エピタキシャルコバルトフェライト薄膜の大きな負の一軸磁気異方性

田結荘健、松本光玄 久松裕季、井上順一郎、Sonia Sharmin、柳原英人、喜多英治
(筑波大学 物理工学域)

Large negative uniaxial magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films

T. Tainosho, Y. Hisamatsu, J. Inoue, S. Sharmin, H. Yanagihara, and E. Kita

(Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba)

はじめに

我々は大きな磁気弾性効果を示すスピネルコバルトフェライト CoFe_2O_4 (CFO) について、 Co^{2+} ($3d^7$) イオンに対し、 t_{2g} 軌道を用いた電子模型から理論的に磁気異方性と結晶歪みの関係を示した[1]。実際に、 MgO (001) 基板上にエピタキシャル成長させた CFO (001) 薄膜は面内に引張歪みが導入され ($c/a < 1$)、大きな垂直磁気異方性を発現することが実験的に示されている[2]。文献[1]では、逆に面内の圧縮歪みを導入する ($c/a > 1$) ことにより負の垂直磁気異方性を示すことが予測されているが、実験的には示されていない。今回、我々は格子定数 8.039 \AA の MgAl_2O_4 (MAO) (001) を基板として CFO 薄膜を成膜することで、面内の圧縮歪みを導入し、大きな負の垂直磁気異方性を有する CFO 薄膜を得ることができたので報告する。

実験方法

アセトン、エタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄した MAO 基板に、反応性 rf マグネトロンスパッタリング法により $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 薄膜を成膜した。ターゲットには FeCo (3:1 atm 比) 合金を用いた。酸素流量は 6 sccm、基板温度は $500 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、膜厚が約 10, 20, 40, 80, 160 nm のサンプルを成膜した。得られた CFO 薄膜について X 線回折により格子歪を評価し、X 線反射率測定により膜厚を求めた。磁気測定については、SQUID-VSM により磁化曲線を測定 (300 K , $-70000 \text{ Oe} \sim 70000 \text{ Oe}$) し、磁気トルク測定 (300 K , $0 \text{ Oe} \sim 90000 \text{ Oe}$) により磁気異方性定数を算出した。

実験結果

Fig. 1 に膜厚 38.4 nm の試料のトルク測定の結果を示す。磁場を 90000 Oe 印加してもトルクの最大値が飽和していないことから異方性磁界はさらに大きいことがわかる。宮島の方法 [3] に基づき解析したところ、 $K_u = -51.9 \text{ Merg/cm}^3$, $M_s = 433 \text{ emu/cm}^3$ であると算出された。この K_u の絶対値はネオジウム磁石のそれに匹敵する。バルクの CFO では $K_u = 2 \text{ Merg/cm}^3$, $M_s = 425 \text{ emu/cm}^3$ なので、歪みによる磁気特性の変化が著しいことがわかる。また、 M_s の値は磁化曲線から得られた値に一致した。講演では K_u および歪み量に対する CFO 薄膜の膜厚依存性を示し、磁気特性が歪みに影響されている様子を定量的に議論する。

参考文献

- 1) J. Inoue *et al.*, Materials Research Express **1** (2014) 046106.
- 2) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 162407.
- 3) H. Miyajima *et al.*, Jour. of Appl. Phys. **47** (1976) 10.

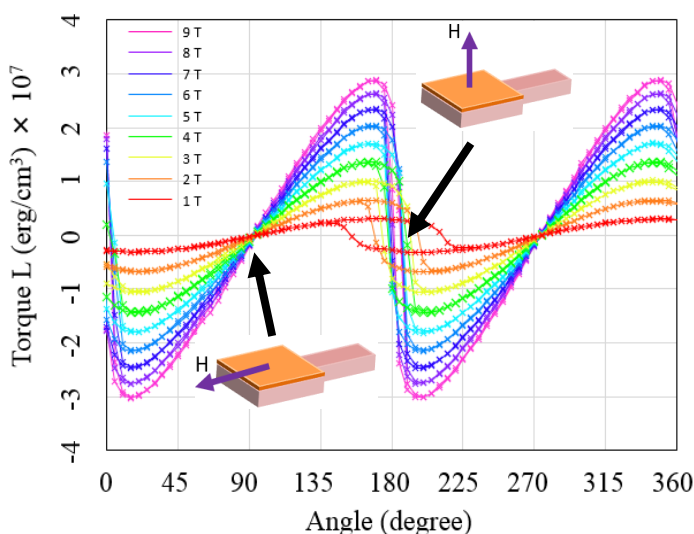


Fig. 1 Out-of-plane torque curves at different fields.

Fe 欠損 Ca 系 M 型フェライトの最適作製条件の研究

茂村将尚、渡邊剛*、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学、*理研)

Study of optimum preparation conditions of Fe-deficient Ca-based M-type ferrite

M. Shigemura, K. Watanabe*, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ., *RIKEN)

1. 諸言

六方晶フェライトの一種である M 型フェライトは主に永久磁石に用いられる材料である。 $M^{2+}Fe_{12}O_{19}$ という化学式をとり、代表例として M^{2+} の位置にアルカリ土類元素である Ba, Sr などが入る。同じアルカリ土類元素である Ca は地球上に存在する元素の割合が Ba, Sr よりも多い。Ca を用いて新規の M 型フェライトを作製することによって、資源面で有用な材料を生み出すことができる。本研究は、Ca, La で置換した M 型フェライトを作製し、結晶構造、磁気特性を調べ、最適作製条件を探索した。

2. 実験方法

試料は粉末冶金法を用いて作製した。出発原料は、 $CaCO_3$, La_2O_3 , $\alpha-Fe_2O_3$ を用いて、 $Ca_xLa_{1-x}Fe_yO_{19-\sigma}$ ($x=0.7\sim 0.9$, $y=2.0\sim 10$) の化学量論組成になるように秤量した。これらの粉末は湿式ボールミルで混合、乾燥、加圧成型した後、 $900^\circ C$ で 5 時間仮焼成した。焼成した試料は遊星ボールミルを用いて 1100 rpm で 10 分間粉碎し、加圧成型した後、 $1200^\circ C\sim 1300^\circ C$ で本焼成した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法を用いて解析し、磁気特性は振動試料型磁力計を用いて測定した。組成分析は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) で測定した。

3. 結果および考察

図 1 は室温での $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_yO_{19-\sigma}$ ($y=2.0\sim 9.1$) の飽和磁化値を示す。 $y\geq 3.0$, 焼成温度 $1250^\circ C$ 以上で大きな飽和磁化値を示す。飽和磁化の大きい試料について EPMA 組成分析を行ったところ、 $Fe/(Ca+La)$ の比率が約 8~9 であることを見出した。したがって、高い焼成温度で Ca 過剰相が溶出した可能性がある。図 2 は $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$ ($x=0.7\sim 0.9$) の試料を $1250^\circ C$ で焼成した時の X 線回折図である。 $x=0.7, 0.8$ では、目標の M 型フェライトの構造がほぼ単相で生成した。 $x=0.9$ ではヘマタイトと M 型フェライトの混相となった。

図 3 は $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$ ($x=0.7\sim 0.9$) の熱磁気曲線を示す。作製した試料のキュリー温度は $400^\circ C$ 付近である。Ba, Sr の M 型フェライトのキュリー温度はそれぞれ $450^\circ C$, $460^\circ C$ であり、本研究の結果は M 型構造固有のキュリー温度であると考えられる。

以上より、Ca 含有率 x を高め、La 含有率 $1-x$ を抑えた上で、高い飽和磁化をもつ M 型フェライト構造を維持できる組成は、 $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$ である。

4. 参考文献

平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦, フェライト, 丸善株式会社 (1986) 17, 129

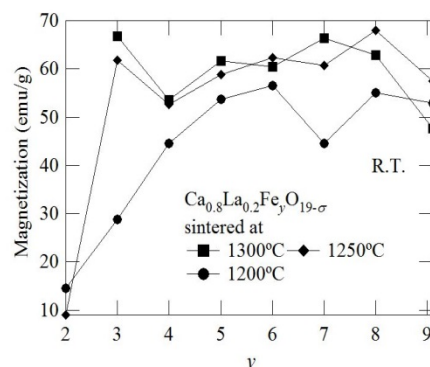


図 1 $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_yO_{19-\sigma}$ ($y=2.0\sim 9.1$) の飽和磁化値

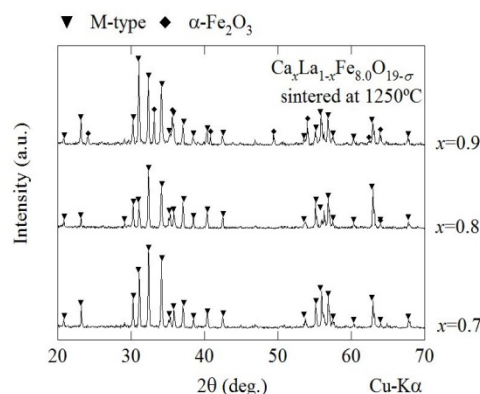


図 2 $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$ の X 線回折図

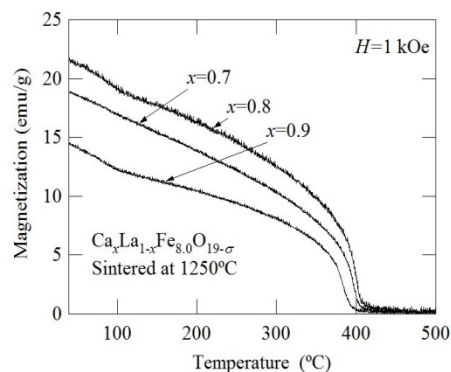


図 3 $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$ の熱磁気曲線

新規積層構造をもつ六方晶フェライトの作製と磁性

渡邊一哉、渡邊剛*、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大、*理研)

Synthesis and magnetic properties of hexaferrite having new stacking structure

K. Watanabe, K. Watanabe*, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ., *RIKEN)

1. 緒言

六方晶フェライトの結晶構造は、 $S=(2MeFe_2O_4)^{0\pm}$ または $(2Fe_3O_4)^{2+}$, $R=(BaFe_6O_{11})^{2-}$, $T=(Ba_2Fe_8O_{14})^{0\pm}$ といったブロックの積層で記述できる(Meは二価金属陽イオン)。SブロックとRブロックが積み重なった結晶では、M(=RS)型、X(=RSRSS)型、W(=RSS)型作製の報告がある¹⁾。しかしRSSSの積層構造(化学式 $BaMe_4Fe_{20}O_{35}$)という報告はまだない。本研究ではこの化合物を Me_4-RS_3 とし、この作製と磁気特性の調査を行った。

2. 実験方法

原料粉 $BaCO_3$, ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$ を $Ba:Zn:Fe=1:4:20$ となるように秤量した。これらを湿式ボールミルで24時間混合し、乾燥した。混合粉を 1 t/cm^2 のプレス機でペレット状に成型し、 900°C で5時間仮焼成した。焼結体を遊星ボールミルで10分間、 1100 rpm で微粉碎し、再度加圧成型した。そして $1275\sim 1325^\circ\text{C}$ で5時間本焼成した。

試料の結晶相をX線回折(XRD)によって同定した。さらに電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)で試料の組成を分析した。また熱磁気曲線を振動試料型磁力計(VSM)で測定した。

3. 結果と考察

本焼成温度 $1275\sim 1325^\circ\text{C}$ で焼成した試料のXRDパターンを図1に示す。試料の主相は Zn_2W と $ZnFe_2O_4$ である。 1300°C , 1310°C 本焼成試料には RS_3 特有のピークがある。

1300°C 本焼成試料の組成分析では、 $Ba:Zn:Fe=1.00:4.79:29.0$ という組成の粒子を見出した。この粒子のSEM像を図2に示す。形状は六方晶特有の平板状である。ほかにも Zn_2W , $ZnFe_2O_4$, Zn_2Y 組成の粒子が存在した。

図3に 1300°C 本焼成試料の熱磁気曲線を示す。グラフから3種類の強磁性体の存在がわかる。 140°C は Zn_2Y^{2+} 、 310°C は $Zn_2W^{1)}$ のキュリー温度である。報告されているBa-Zn系の六方晶フェライトには 510°C というキュリー温度はない。すなわちこれは Zn_4-RS_3 のキュリー温度と考えられる。

以上より、 1300°C の本焼成で、六方晶フェライト Zn_4-RS_3 の微結晶が生成したと考えられる。そのキュリー温度は 510°C であった。

参考文献

- 1) R. O. Savage et al., J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 13.
- 2) J. Smit et al., Ferrites (John Wiley and Sons, 1959) 197.

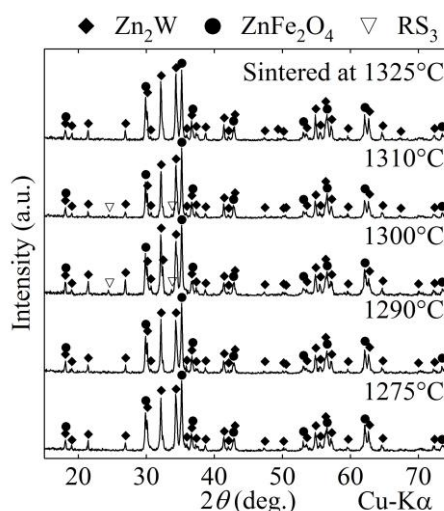


図1 (Ba:Zn:Fe=1:4:20)本焼成試料のXRDパターン

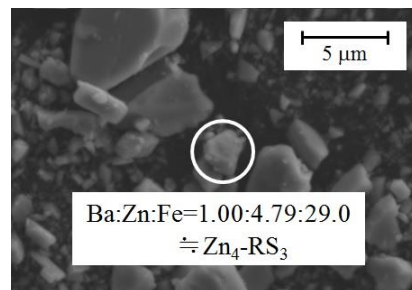


図2 1300°C 本焼成試料のSEM像

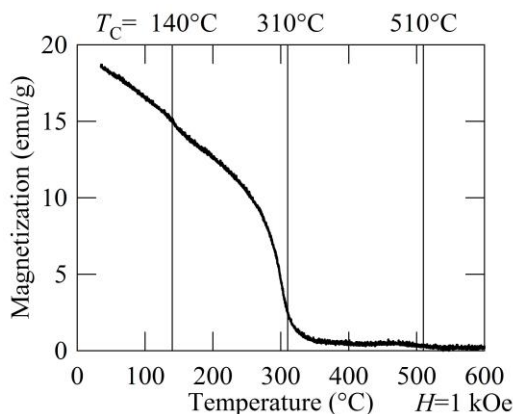


図3 1300°C 本焼成試料の熱磁気曲線