

超急冷法で作製した準安定相 YFe_{12}

鈴木啓幸

((株) 日立製作所 研究開発グループ)

Metastable phase YFe_{12} fabricated by a rapidly quenched method

H. Suzuki

(Research & Development Group, Hitachi, Ltd.)

はじめに

Fe 基の ThMn_{12} 型構造 (RFe_{12}) は, Fe 元素の一部を適切な量の M 元素 (M は, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Mo, W など) で置換することで平衡相として存在することが知られている¹⁾。しかし, アップスピンバンドがほぼ占有されている RFe_{12} 構造 (強い強磁性体) への M 元素の置換は, 主にダウンスピンバンドへの電子供給を伴うために, 全体の磁化は Fe 元素の希釈以上に低下することが指摘されている¹⁻³⁾。よって, M 元素を含まない RFe_{12} が生成できたならば高い磁化を有することが期待できる。薄膜法では, SmFe_{12} ⁴⁾ や $\text{NdFe}_{12}\text{N}_x$ ⁵⁾ が作製されて高い磁化を示すことが報告されている。そのため, 準安定相での生成を意図し超急冷法にて, Fe 格子に着目するため R として非磁性元素 Y を選択し, YFe_{12} の作製を検討した。

実験方法・結果および考察

原料の純度は 99.9at % 以上のものを使用した。高周波誘導加熱により原料を熔融し, ロール周速度 25m/s で回転する Cu ロール上に溶湯を出湯した。得られた超急冷薄帯に真空中で 900°C または 1000°C で 0.5 時間の熱処理を実施した。

図 1 には, このようにして作製した超急冷薄帯の粉末 X 線回折の結果を示す。ただし, 赤線は 900°C で熱処理した試料, 黒線は 1000°C で熱処理した試料をそれぞれ示している。 RFe_{12} や R_2Fe_{17} など CaCu_5 型変調構造の相同土は, 回折パターンが似ているため超格子回折パターンで各相を区別する必要がある。そのため, 強度の弱い回折ピークも明瞭に測定することができる放射光源で評価した。結果, 900°C で熱処理した試料には, YFe_{12} と Y_2Fe_{17} と Fe が含まれていることが判明した。一方, 1000°C で熱処理した試料には, Y_2Fe_{17} と Fe のみが含まれており, YFe_{12} は含まれていなかった。これは, YFe_{12} が準安定相であり, 1000°C 0.5 時間の熱処理で Y_2Fe_{17} と Fe に分解したことを示している。また, 生成した準安定相 YFe_{12} のキュリー温度は 212°C であった。⁵⁷Fe のメスバウア分光から, 磁化と相関のある内部磁場には YFe_{11}Ti よりも大きな成分が含まれていることが分かった。

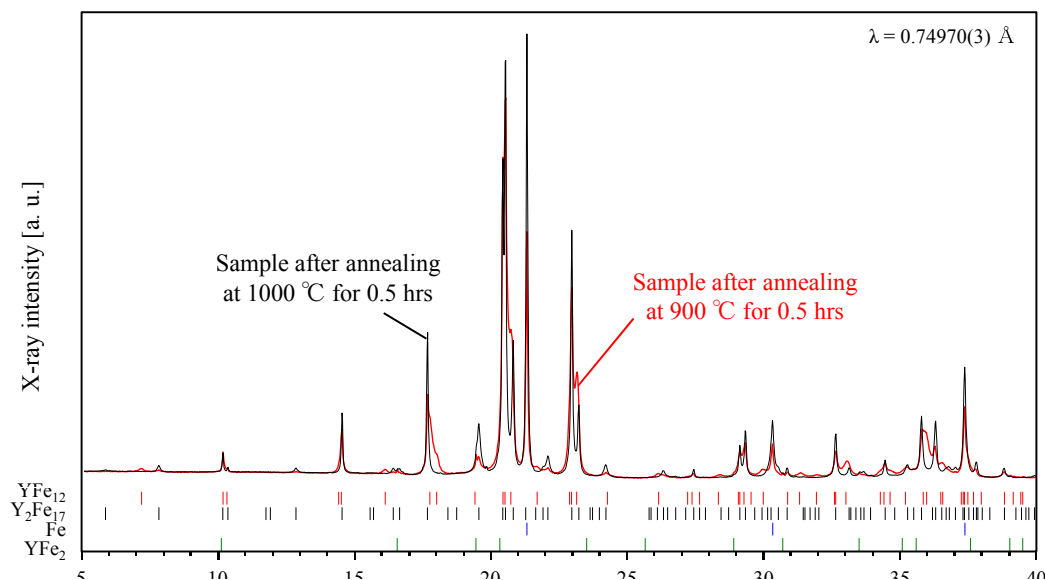


Fig. 1: X-ray powder diffraction patterns of rapidly quenched ribbons after annealing at 900 °C and 1000 °C for 0.5 hours.

References

- 1) Hong-Shuo Li and J. M. D. Coey: *Handbook of Magnetic Materials*, **6**, chapter 1, p.6-15 (1991).
- 2) R. Coehoorn: *Phys. Rev. B*, **41**, 11790 (1990).
- 3) T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, H. Kino and S. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 043702 (2014).
- 4) F. J. Cadieu, H. Hegde, A. Navarathna, R. Rani, and K. Chen: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 875 (1991).
- 5) Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirose, and K. Hono: *Scr. Mater.*, **95**, 70 (2015).

FeCo 薄膜の構造および磁気特性

井波暢人、上野哲朗*、長谷川崇**、石尾俊二**、小野寛太
(高エネ研、*物材機構、**秋田大学)

Structural and magnetic properties of FeCo thin films
N. Inami, T. Ueno*, T. Hasegawa**, S. Ishio**, K. Ono
(KEK, *NIMS, **Akita Univ.)

はじめに

近年、レアメタル、レアアースを含まない磁石材料について研究が進められており、高い結晶磁気異方性および飽和磁化の観点から FeCo 合金は有望な材料の一つである。第一原理計算による体心正方晶型の FeCo 合金の結晶磁気異方性の研究が報告されており、¹⁾ 格子定数比 c/a が 1.25 の場合に磁気異方性が最大となることが予測されている。²⁾ しかしながら、大きな格子歪みを導入する事は難しく、FeCo 合金への添加元素の追加や基板上でのエピタキシャル成長³⁾などの研究が進められている。本研究では、膜厚の異なる FeCo 合金薄膜を作製し、結晶構造および規則度、磁気特性の膜厚依存性について調べた。

実験方法

超高真空スパッタ装置により、MgO 基板上に 20 nm 成膜した Rh バッファ上に、FeCo 薄膜を 0.5 から 20 nm スパッタした。キャップ層として Ru あるいは Ta 薄膜を 2 nm 成膜した。磁気特性は、VSM (LakeShore 7010)を用いて測定した。X 線磁気円二色性(XMCD)測定は、KEK フォトンファクトリーの BL-16A で行い、X 線回折測定は、BL-4C, BL-7C, BL-8A で行った。

実験結果

膜厚が 2 nm の FeCo 試料の X 線吸収スペクトルとその XMCD スペクトルを図 1 に示す。 $\mu+$ および $\mu-$ はそれぞれ右および左円偏光 X 線による吸収スペクトルを示しており、Fe と Co の L3, L2 吸収ピークおよび XMCD 信号をはっきり確認できる。XMCD スペクトルより、磁気光学総和則を用いて Fe と Co のスピンおよび軌道磁気モーメントをそれぞれ求めた。Fe および Co ともに FeCo 膜厚 2 nm 以下では急激にスピンおよび軌道磁気モーメントを失っており、一方で 2 nm 以上では飽和傾向となった。また、X 線回折像より、膜厚に依存して FeCo 薄膜の構造が変化していることを確認できた。

本研究の一部は、JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」の支援により行われた。

参考文献

- 1) T. Burkert, et al., Phys. Rev. Lett. 93, 027203 (2004).
- 2) Y. Kota and A. Sakuma, Appl. Phys. Exp. 5, 113002 (2012).
- 3) T. Ohtsuki, et al., J. Appl. Phys. 115, 043908 (2014).

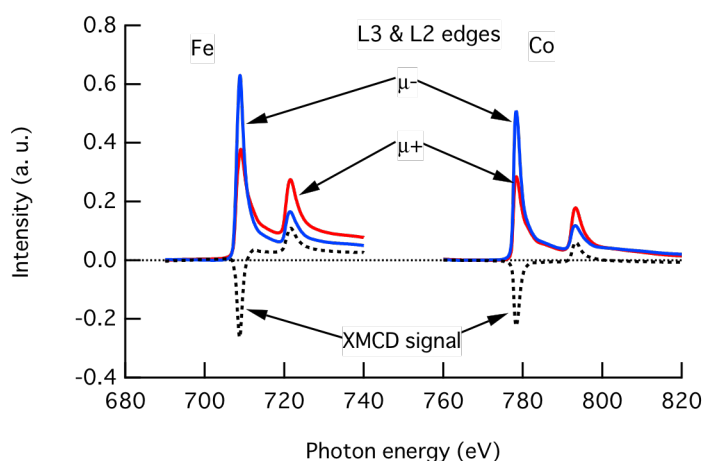


図 1: FeCo 薄膜の X 線吸収スペクトルおよび XMCD

ヤーン・テラー効果による(Cu,Co)Fe₂O₄微粒子の正方晶化と磁気特性

Hawa Latiff、岸本幹雄、Sonia Sharmin、喜多英治、柳原英人
筑波大学数理物質科学研究科

Tetragonal distortion and magnetic properties of (Cu,Co)Fe₂O₄ particles via Jahn-Teller effect
H. Latiff, M. Kishimoto, S. Sharmin, E. Kita and H. Yanagihara
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

Introduction

Cobalt ferrite (CFO) can exhibit large magnetic anisotropy, K_u under certain symmetry reduction conditions. Extraordinarily large K_u of almost 10 Merg/cm³ obtained by introducing a tetragonal distortion ($c/a < 1$) in the structure has been reported in epitaxially strained CFO thin films [1]. Since epitaxial strain is limited to thin films, development of the material in the form of nanoparticles is necessary for bulk production. The introduction of lattice distortion via Jahn-Teller (JT) effect by substituting Cu²⁺ ion in the B-sites of spinel Fe₃O₄ particles has been proposed [2]. However, due to the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ at high temperature, no JT distortion could be confirmed. To explore the JT distortion, the B-site ion of the spinel ferrite has to be highly stable in the divalent state, such as for Co²⁺. In this study, we report the fabrication of cobalt substituted copper ferrite and the effect of tetragonal distortion on its magnetic properties.

Experimental procedures

(Co,Cu)Fe₂O₄ particles were prepared by coprecipitation and flux methods. The aqueous solutions containing Co²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ were mixed with NaOH aqueous solution, and heated at 95°C for 3 h to form a precipitate. This was then mixed with KBr flux, and heated at 850°C for 3 hours. The obtained particles were next rinsed with water to remove the KBr flux. Finally, the particles were subjected to heat treatment at 900°C for 2 h, followed by furnace cooling. Characterizations were performed using x-ray diffraction (XRD) and a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature.

Results

Figure 1 (a) shows the XRD patterns for (Cu,Co)Fe₂O₄ particles after flux treatment. The structure is that of a cubic spinel structure with faint traces of CuO. After heat treatment at 900°C for 2 h, tetragonal spinel phase could be confirmed (Fig.1 (b)). The single phase showed that both Co and Cu were completely substituted into the spinel structure. Fig. 2 shows the magnetization curves of the particles. It can clearly be seen that the cubic-tetragonal transformation results in a high increase of coercivity. The saturation magnetization values show good agreement with that of an inverse spinel. For the tetragonal (Cu,Co)Fe₂O₄ particles, the saturation magnetization was 26 emu/g, whereas the coercivity was about 2000 Oe.

References

- [1] T. Niizeki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 162407 (2013).
- [2] H. Latiff *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, submitted on May 6, 2016.

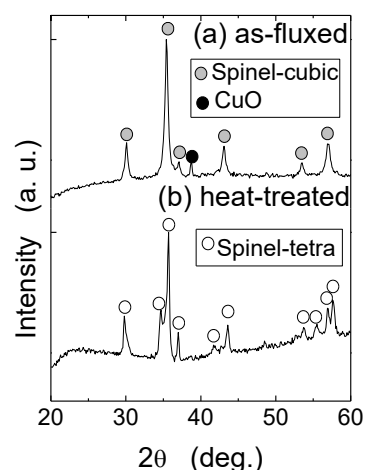


Fig.1. XRD patterns of (a) as-fluxed and (b) heat-treated (Cu,Co)Fe₂O₄ particles

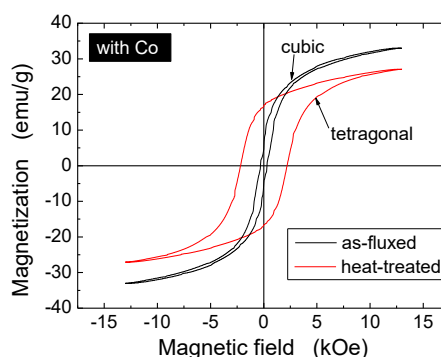


Fig.2. Magnetization curves of the as-fluxed, and heat-treated (Cu,Co)Fe₂O₄ particles.

M 型 Sr フェライトの磁気異方性への Co^{2+} , Fe^{2+} の寄与

谷奥泰明、森下翔、植田浩明、道岡千城、吉村一良
(京大院理)

Contribution of Co^{2+} and Fe^{2+} to the magnetic anisotropy of M-type Sr ferrite

Y. Tanioku, H. Morishita, H. Ueda, C. Michioka and K. Yoshimura

(Graduate school of Science, Kyoto University)

はじめに

永久磁石はモーターやエレクトロクス材料等、生活や社会に幅広く用いられている。永久磁石に求められる要素としては、安価で容易に成型が出来ることや、より高い保持力を持つということが挙げられ、こういった特徴を兼ね備えている物質として $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が挙げられる。

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ はマグネトプランバイト (M) 型構造を有し、Fe はすべて 3 価である。また、c 軸を磁化容易軸とするフェリ磁性体である。この物質の一部の Fe^{3+} を Co^{2+} に、その電荷補償のため同量の Sr^{2+} を La^{3+} に置換することで異方性磁界 H_A が上昇すると報告されている¹⁾。しかしながら、この置換体に関する過去の研究のほとんどは多結晶試料を用いているため、粒径や配向などの影響を無視できない。そこで我々は、単結晶を用いることで上記影響を取り除いた磁気異方性の評価およびその起源の解明を目指している。

前回の学術講演会²⁾では、我々は La のみを置換した単結晶および La と Co を同量置換した単結晶の困難軸方向の磁化過程と、それから見積もった H_A を報告した。置換量の少ない試料では純良な単結晶試料の育成に成功し、その H_A を見積もった。La のみ置換した試料については H_A の減少を観測した。なお、この試料については電荷補償の関係から、La 置換量と同量の Fe^{3+} が Fe^{2+} へ置換されている。一方、La および Co を同量置換した試料では、 H_A の増大を観測し、また興味深い点として、低温 (5 K) での困難軸方向の磁化過程において、飽和に近づくにつれ、磁化曲線の傾きが徐々に減少するふるまいが観測された (Fig. 1)。そこで今回我々は、様々な La, Co 置換試料において磁化曲線の形状についての解析を行い、異方性磁界の増大の起源について究明した。

方法

様々な組成の La, Co 置換 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶を溶媒移動型浮遊帯域法 (TSFZ 法) により育成し、磁化困難軸方向の磁化過程を測定した。また磁気異方性に対する Co^{2+} および Fe^{2+} の寄与を明らかにするため、低温における磁化過程から磁気異方性エネルギーを算出し、解析を行った。

結果

様々な置換試料の磁気異方性エネルギーを解析したところ、 Co^{2+} イオンおよび Fe^{2+} イオンの軌道の効果によって磁化曲線の形状が変化することが明らかになったので本講演で報告し、議論する。

参考文献

- 1) K. Iida *et al.*, J. Magn. Soc. Japan **23**, 1903-1906 (1999).
- 2) 森下 翔 他、日本磁気学会 学術講演会 第 39 回。

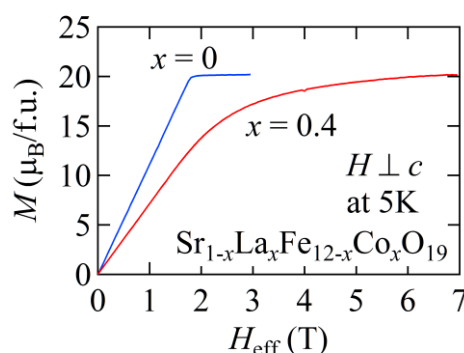


Fig. 1 Magnetization process

交番磁気力顕微鏡を用いたフェライト磁石の破断面における 直流および交流磁化成分の磁気イメージング

曹永澤, 江川元太, 吉村哲, 齊藤準
(秋田大学)

Magnetic imaging of DC and AC components of magnetization at fractured surface
of ferrite magnet by alternating magnetic force microscopy

Y. Cao, G. Egawa, S. Yoshimura, H. Saito
(Akita Univ.)

はじめに 我々が開発した交番磁気力顕微鏡 (Alternating Magnetic Force Microscopy; A-MFM) は, 従来の磁気力顕微鏡では困難であった, 試料表面近傍での高分解能磁場測定を可能にした顕微鏡であり, さらに直流磁場のゼロ検出ならびに極性検出が可能な特長を有する. 昨年, A-MFM に磁気飽和のない超常磁性探針を組み合わせることで, 強い直流磁場を発生する永久磁石が計測できることを報告した¹⁾. A-MFM は探針に交流磁場を印加して探針の磁化を周期的に変化させることで試料の直流磁化成分との間に生じる交番磁気力を利用して, 試料の直流磁化成分を画像化する. 超常磁性探針では磁化が交流磁場の方向のみに周期的に変化するので, 直流磁場の計測軸を交流磁場方向と一致させた計測精度に優れた磁区観察が可能であり, 永久磁石の破断面においても磁区構造が明瞭に観察できる. さらに, 試料の磁化に交流磁場に追従して可逆的に変化する成分がある場合には, 探針の交流磁化との間で磁場周波数の 2 倍の周波数の引力が生じるので, 試料の交流磁化成分の画像化も同時に可能になる. 永久磁石において交流磁場印加時に磁化が変化しない成分 (直流磁化成分) と磁化が可逆的に変化する交流磁化成分とを同時観察することは, 磁化反転機構を考察する上で有用と考えられる. ここで, 交流磁化成分の強度は交流磁化率に比例すると考えられる. 本発表では, フェライト磁石の破断面において本手法を適用した結果を報告する.

方法 A-MFM は市販のプロープ顕微鏡 (日立ハイテクサイエンス製, L-trace II) の試料ステージの下に交流電磁石を設置して構成し, 交流磁場を試料ステージに垂直方向に印加して, 直上の超常磁性探針 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-FeCo}$ 探針を自作) を励磁し, Sr フェライト異方性焼結磁石 (結晶粒径: 約 $1\mu\text{m}$, 保磁力: 約 3 kOe) の破断面を大気雰囲気中で観察した.

結果 Fig. 1 に消磁状態の c 面の破断面において, 超常磁性探針を用いて観察した A-MFM 像を示す. 試料空間に印加した交流磁場の振幅は 200 Oe である. 図(a)の表面形状像では, 表面凹凸は約 $1.5\mu\text{m}$ であり, 通常の磁気力顕微鏡では磁区の識別が困難であったが, 図(b), (c)の垂直方向の直流磁場の強度像および極性像に見るように, 消磁状態での磁区構造が明瞭に観察できることがわかる. ここで極性像では垂直磁場の上向き/下向き (表面磁極の極性) が明瞭として明瞭に識別できる. 図(d)で示した試料の交流磁化成分から発生する垂直方向の交流磁場の強度像の明部は, 磁化が交流磁場により可逆的に変化する交流磁化率の大きな箇所に対応している. 講演では, 実験手法の詳細, および試料の直流磁化成分と交流磁化成分との大きさの相関, ならびに結晶粒との関係について検討した結果を述べる. 測定試料は日立金属(株)様からご提供いただきました.

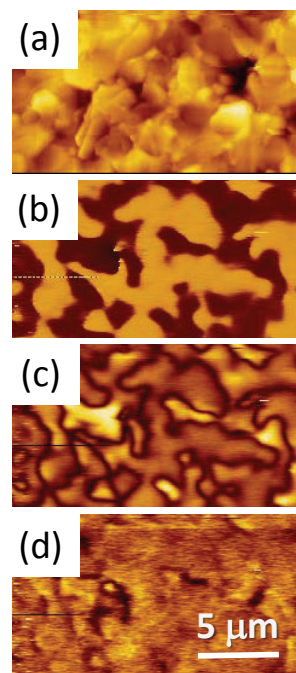


Fig.1 (a) topographic image, (b) polarity image and (c) intensity image of DC magnetic field and (d) intensity image of AC magnetic field for fractured surface of sintered Sr ferrite magnet.

参考文献 1) 中山 他, 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 8pD-1 (2015).

SrZn_xFe_{2-x}-W 型六方晶フェライトの磁気特性

代永 彩夏, 中川 貴, 小林 義徳*, 大田 慧, 清野 智史, 山本 孝夫
(大阪大学, *日立金属)

Study on magnetic properties and local structure of SrZn_xFe_{2-x}-W-type hexagonal ferrite

A. Yonaga, T. Nakagawa, Y. Kobayashi*, K. Ota, S. Seino, T. A. Yamamoto
(Osaka University, *Hitachi Metals, Ltd.)

1. 研究目的

フェライト磁石は、自動車や家電製品などのモーター用途が大半を占める。SrMe₂-W 型フェライト (SrMe₂Fe₁₆O₂₇、Me²⁺:2 価の金属イオン) は、Me²⁺ = Fe²⁺ の場合 ¹⁾Sr-M 型フェライト (SrFe₁₂O₁₉) よりも飽和磁化が約 10 % 高く、異方性磁界も Sr-M 型フェライトと同等なため、次世代の異方性磁石材料として期待される。W 型フェライトは Me の種類や組み合わせによって磁気物性が異なることが報告されている²⁾。結晶格子内における Me²⁺ の占有サイトが磁気物性に影響を及ぼすと考えられるが、それらの相関を明らかにした事例は少ない。これらの相関を理解することは、W 型フェライトのさらなる高性能化のための材料設計を行う上で重要であると考えられる。そこで本研究では、Zn 置換によって飽和磁化、異方性磁界を変化させた W 型フェライトの磁気物性評価と Zn²⁺・Fe²⁺ の占有サイトの解析により、前記フェライトの磁気物性と局所構造との相関関係を検証する。

2. 実験

出発原料 α-Fe₂O₃ (99.99 %), SrCO₃ (99.99 %), ZnO (99.0 %) を用い、SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) の化学量論組成となるように、それぞれボールミル (湿式) で 2 h 混合した。乾燥した混合試料を焼成温度 1473 ~ 1573 K、焼成雰囲気中の酸素分圧 5 × 10⁻⁴ ~ 2 × 10⁻¹ atm で 10 h 保持で焼成を行った。得られた焼成粉について、超伝導 VSM を用いて磁気特性を評価した。また、あいしンクロトロン BL5S2 で放射光 X 線回折、J-PARC の iMATERIA で中性子回折を測定し、リートベルト解析により構造解析を行った。

3. 実験結果

図 1 に作製した 5 試料の放射光 X 線回折パターンを示す。角度分解能の高い放射光 X 線回折測定においても、W 型フェライトのほぼ単相と見なせる試料が作製できていることがわかった。図 2 に 5 試料の磁気物性を示す。x = 0.5 の試料では、磁化が向上しながら異方性磁界の値は x = 0 の場合と同程度となった。この磁化の向上は、非磁性である Zn²⁺ のダウンスピンサイトへの占有によるものと推察される。測定した飽和磁化と異方性磁界との積による近似的な異方性定数が x = 0 よりも向上していることから磁石としての最適組成が存在することがわかった。また、x > 0.5 の試料では異方性磁界、及び異方性定数が大幅に減少している。これは、非磁性である Zn²⁺ の置換により超交換相互作用が弱まり、結晶磁気異方性が低下しているためと推察される。公演当日は 5 試料の放射光 X 線回折、中性子回折パターンについてリートベルト解析を行い、Zn²⁺・Fe²⁺ の占有サイトとその分布状態を調査し、磁気物性との相関についても議論する。

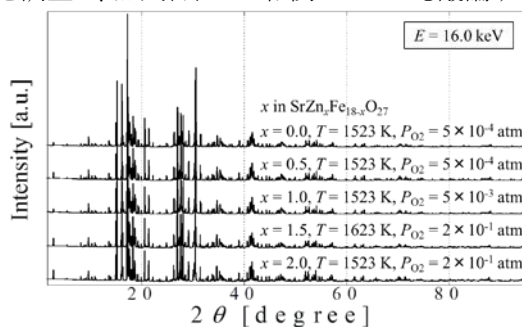


図 1. SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ の放射光 X 線回折パターン

4. 参考文献

- 1) 佐川 真人：永久磁石 -材料科学と応用-, pp.188, 2007.
- 2) S. Dey, R. Valenzuela : Adv. Ceramics , Vol.16, pp.155-158, 1985.

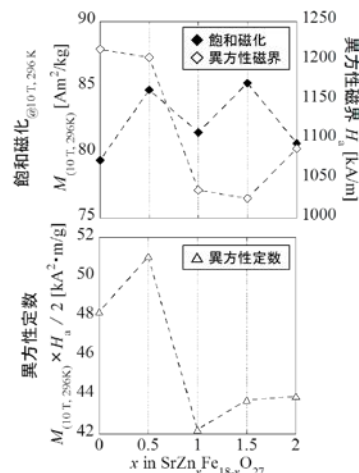


図 2. SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ の磁気物性

MOD 法を用いた Mo 置換 Co フェライトの作製と評価

猪狩 知樹, 目黒 燎, 柳原 英人*, 喜多 英治*, 石橋 隆幸
(長岡技術科学大学, *筑波大学)

Preparation and characterization of Mo-substituted Co-ferrite thin films prepared by MOD method

Tomoki Ikari, Akira Meguro, Hideto Yanagihara*, Eiji Kita*, Takayuki Ishibashi
(Nagaoka Univ. of Tech., *Univ. of Tsukuba)

はじめに

最近、スピネル型フェライトのひとつであるコバルトフェライトが、単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜が大きな磁気異方性を示すことが報告された¹⁾が、特定の電子配置を持つ 4d 遷移金属元素を導入することで、さらなる磁気異方性の増大が期待されている。そこで本研究では、Mo を置換導入したコバルトフェライト薄膜の作製と評価を行った。

実験方法

Mo 置換 Co フェライトを作製するため、有機金属分解 (MOD) 法を用いて、組成比が Co:Mo:Fe = 0.65 : 0.10 : 2.25 である薄膜をガラス基板上に作製した。MOD 溶液は、Fe、Co、Mo 用の溶液 (Fe-03、Co-03、Mo-03 : 高純度化学研究所製) を目的の組成比になるように混合して用いた。MOD 溶液を基板に塗布した後、乾燥 (100℃、10min) および仮焼成 (450℃、30min) を、大気中と窒素導入下の二種類の雰囲気条件で行い、本焼成を 700℃で行った。作製した試料は、X 線回折装置、磁気光学スペクトロメータ、試料振動型磁力計 (VSM) により評価した。

実験結果および考察

X 線回折測定により、大気中で仮焼成を行った試料では、常磁性体である α -Fe₂O₃ のピークが確認されたが、窒素雰囲気下で仮焼成を行った試料では、 α -Fe₂O₃ のピークは観察されず、Co フェライトの 311 回折ピークが確認できた。

磁気光学カー回転角スペクトルを Fig.1 に示す。600nm 付近の構造についての違いはあったものの、いずれの試料においても 500~750nm の領域において、これまでの Co フェライトの測定データと似た構造が得られていた。このことから、いずれの試料でも Co フェライト薄膜が作製できていたと推測できる。また、熱処理を窒素下で行った試料は大きな信号強度を示した。

Fig.2 に測定波長 600nm の磁気光学カー回転角ヒステリシス曲線を示す。大気中仮焼成試料が約 3.0kOe の保磁力を示していたのに対し、乾燥を大気中、仮焼成と本焼成を窒素雰囲気中で行った試料は、約 5.5kOe とより大きな保磁力を示し、すべて窒素雰囲気中熱処理を行った試料では約 7.5kOe と高い保磁力が得られた。この結果より、MOD 法を用いた Mo 置換 Co フェライトの作製は、乾燥・焼成を窒素導入下で行うことが有効であることがわかった。この原因は、Mo の過剰な酸化が抑えられたためと考えられる。

参考文献

- 1) T. Niizeki et al, Appl. Phys. Lett. 103, 162407(2013)

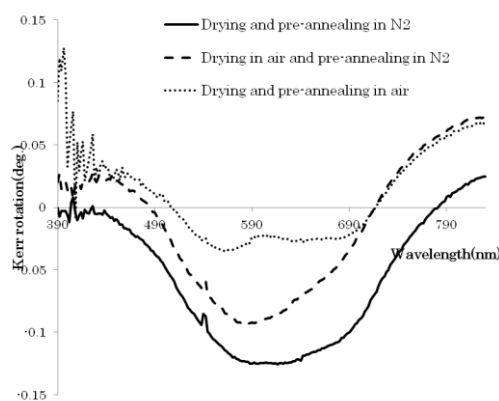


Fig.1 Kerr spectra of
Co_{0.65}Fe_{2.25}Mo_{0.10}O₄
thin films.

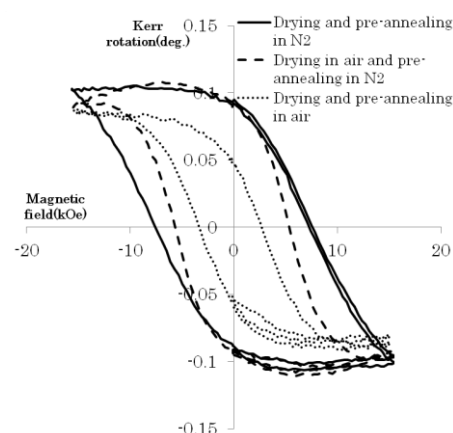


Fig.2 Kerr hysteresis loops of
Co_{0.65}Fe_{2.25}Mo_{0.10}O₄
thin films measured at 600nm.