

六方晶 c 面の強磁性共鳴 (1) : 異方性磁場 H_a の角度変化

河本 修, 松島 康*
(レゾナ技研, *岡山大学)

Ferromagnetic Resonance in Hexagonal-Crystal c -Plane (1): Angular Change in Anisotropy Field H_a

O. Kohmoto, Y. Matsushima*
(Resona Lab. *Okayama Univ.)

はじめに

異方性磁場 H_a は磁化容易軸または磁化困難軸から磁化がわずかにずれた時に働く見かけの磁場を表し、強磁性共鳴の式に用いられる。ここでは六方晶の結晶磁気異方性エネルギー G_k の第3項 K_{u3} まで扱い H_a を求める。

異方性磁場の導出

磁化容易軸方向に異方性磁場 H_a がありその軸を z 軸とした時、磁化 M_s がずれる角度を θ とすると、

$$M_s H_a \sin \theta = \partial G_k / \partial \theta \quad (1)$$

と表すことができる[1]。 c 面に磁化がある場合の異方性磁場を求めるには、Fig.1 のように c 軸を x 軸方向とし、 c 面の軸を z 軸に揃える。この場合、結晶磁気異方性エネルギーとその微分は、

$$G_k = -K_{u1} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_{u2} (\sin^4 \theta \cos^4 \phi - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi) + K_{u3} (-3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 3 \sin^4 \theta \cos^4 \phi - \sin^6 \theta \cos^6 \phi) \quad (2)$$

$$\partial G_k / \partial \theta = K_{u1} (-2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi) + K_{u2} (-4 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + 4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos^4 \phi) + K_{u3} (-6 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + 12 \sin^3 \theta \cos \theta \cos^4 \phi - 6 \sin^5 \theta \cos \theta \cos^6 \phi) \quad (3)$$

となる。よって、異方性磁場は、(1)と(3)から、 $\theta \approx 0$ として

$$H_a = -[(2K_{u1}/M_s) + (4K_{u2}/M_s) + (6K_{u3}/M_s)] \cos^2 \phi \quad (4)$$

である。よって、 H_a は磁化の傾く方向の角度 ϕ によって変化する。強磁性共鳴式に用いるには、 $\phi=0$ と $\pi/2$ の時の値が必要であり、それらを求めると、

$$H_a^{zx} = H_a^{\phi=0} = H_a^{\perp c\text{-plane}} = -2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s - 6K_{u3}/M_s, \quad (5)$$

$$H_a^{zy} = H_a^{\phi=\pi/2} = H_a^{\parallel c\text{-plane}} = 0 \quad (6)$$

となる。

得られた式を文献と比較検討する。太田は、文献[2]の表 5.2-1 で、 c 面内では $H_a^{\phi} = 36|K_3|/I_s$ としている。 c 面内には異方性はないので、式(6)のように $H_a^{\phi}=0$ である。松井は、異方性磁場の式を $H_a = (1/M_s) \times (\partial^2 E_k / \partial \theta^2)_{\theta=0}$ とし、 c 面での c 軸方向の H_a を K_{u2} まで扱い $-2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s$ と求めている[3]。式(5)に相当するが、 c 面内の任意方向の H_a の値はこの式では求まらない。式(4)でなければならない。三俣は一軸異方性物質の異方性磁場として $H_a = (2K_u/M_s^2) \mathbf{n}(\mathbf{M}\mathbf{n})$ としている[4]。 M_s と異方性軸方向の単位ベクトル \mathbf{n} のなす角度として $\pi/2$ を代入すると、垂直面で $H_a=0$ となり、式(4)とは大きく異なる。この式は内部磁場とすべきである。また、能勢と佐藤は、 N_x^e と N_y^e を Kittel による Effective demagnetizing factor として、 $H_a = (N_x^e M_x, N_y^e M_y, 0)$ としている[5]。 H_a の方向は、 z 軸に揃えた容易軸（または困難軸）に印加する外部磁場方向なので、 z 軸成分のみである。 H_a が z 軸に垂直な面にあるとするのは誤りである。これは、Equivalent field の誤った解釈である。 H_a の角度変化を表す式(4)は、文献で知られていない。

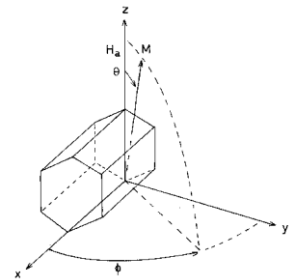


Fig.1 c -axis// x -axis arrangement.

- 1) F. Brailsford: Physical Principles of Magnetism (D. Van Nostrand, 1966) p.126.
- 2) 太田恵造：磁気工学の基礎 II (共立出版, 1973) p.227.
- 3) 松井正顕：日本応用磁気学会誌 **24** (2000) 1147.
- 4) 三俣千春：磁気工学の解析方法 (共立出版, 2013) p.66.
- 5) 能勢宏, 佐藤徹哉：磁気物性の基礎 (裳華房, 1997) p.125.

六方晶 c 面の強磁性共鳴 (2) : 異方性磁場 H_a を用いた共鳴式

河本 修, 松島 康*
(レゾナ技研, *岡山大学)

Ferromagnetic Resonance in Hexagonal-Crystal c -Plane (2): Resonance Expression using H_a

O. Kohmoto, Y. Matsushima*
(Resona Lab. *Okayama Univ.)

はじめに

強磁性共鳴の Kittel 理論は実効的反磁場係数 N_x^e と N_y^e の導出法が未完成であったが, Kohmoto によって補完された[1,2]. ここでは六方晶 c 面について Kittel 法の N_x^e と N_y^e による共鳴式を異方性磁場 H_a を用いて表す.

共鳴式

Kittel 法による共鳴式と z 軸方向の N_x^e と N_y^e は次の 3 式である[3].

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + N_x^e M_s)(H + N_y^e M_s), \quad N_x^e = (1/M_s^2 \sin^2 \epsilon) [(\partial G / \partial \theta)_{\theta=\epsilon} - (\partial G / \partial \theta)_{\theta=0}]_{\phi=0}$$

$$N_y^e = (1/M_s^2 \sin^2 \epsilon) [(\partial G / \partial \theta)_{\theta=\epsilon} - (\partial G / \partial \theta)_{\theta=0}]_{\phi=\pi/2}$$

c 軸を x 軸に揃えた時の結晶磁気異方性エネルギーは K_{u2} まででは次式である.

$$G_k = -K_{u1} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_{u2} (\sin^4 \theta \cos^4 \phi - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$$

そこで, $N_x^e = -2K_{u1}/M_s^2 - 4K_{u2}/M_s^2$, $N_y^e = 0$ となり, 次の共鳴式が得られる.

$$(\omega/\gamma)^2 = H(H - 2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s) \quad (1)$$

一般的に, Kittel 共鳴式を z 軸の 2 つの H_a で置き換えると次式となる.

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + H_a^{zx})(H + H_a^{zy}) \quad (2)$$

Fig. 1 の z 軸方向の異方性磁場 H_a の角度変化は

$$H_a = -[(2K_{u1}/M_s) + (4K_{u2}/M_s) + (6K_{u3}/M_s)] \cos^2 \phi \quad (3)$$

である. Kittel 法は等価磁場を結晶主軸方向に x 軸と y 軸方向にとっているので, 磁化を z 軸からそれらの 2 つの軸方向に傾斜させた時の H_a をとると ($\phi = \pi/2, 0$), 次式となり(1)に一致する.

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + H_a^{\parallel c\text{-plane}})(H + H_a^{\perp c\text{-plane}}) \quad (4)$$

$$H_a^{\parallel c\text{-plane}} = 0, \quad H_a^{\perp c\text{-plane}} = -2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s, \quad (5)$$

そこで, 式(4)を文献に見られる式と比較検討する.

先ず, Smit-Wijn は(4)と(5)を次式としている[4].

$$(\omega/\gamma)^2 = H(H - H_a^{c\text{-axis}}) \quad (\text{SW18.15})$$

$$H_a^{c\text{-axis}} = 2K_{u1}/M_s \quad (\text{SW11.7})$$

K_{u1} のみを扱うなら $H_a^{c\text{-axis}} = -H_a^{\perp c\text{-plane}}$ なので形式的に同じである. しかし K_{u2} まで扱うと, $H_a^{c\text{-axis}} (= 2K_{u1}/M_s) \neq -H_a^{\perp c\text{-plane}} (= 2K_{u1}/M_s + 4K_{u2}/M_s)$ であり, (SW18.15) は誤りである. 太田も同じ式を記述している[5]. 更に, Fig. 9.3-3 の x 軸方向の H_a の向きは誤りである. また, 近角と山田は“一般に $\omega/\gamma = H + H_a$ で与えられる”としたが[6], 式(2)でなければならない. 高梨は $H_a = 2|K_{u1}|/M_s$ としているが[7], H_a は見かけの磁場なので, 負の値であっても良い. $K_u < 0$ の場合, 式(2)で分かるように H_a は負でなければならない.

- 1) O. Kohmoto: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6875.
- 2) 河本修: 強磁性共鳴の理論と実験 (ふくろう出版, 2013).
- 3) O. Kohmoto: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 7299.
- 4) J. Smit, H. P. J. Wijn: Ferrites (Philips, 1959) p. 81.
- 5) 太田恵造: 磁気工学の基礎 II (共立出版, 1973) p.354.
- 6) 近角聡信編: 磁気 (共立出版, 1968) p.324.
- 7) 高梨弘毅: 磁気工学入門 (共立出版, 2008) p.66.

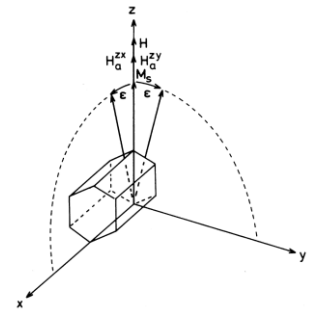


Fig.1 $H_a \parallel H$ arrangement in this study.

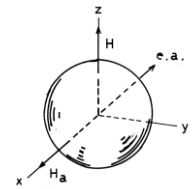


Fig.9.3-3 $H_a \perp H$ arrangement by Ohta [5].

永久磁石材料の微視的評価に向けた強磁性無同調 NMR システムの開発

高尾健太, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之

(京都大学)

Development of a Tuneless NMR System for Microscopic Evaluation of Permanent Magnetic Materials

K. Takao, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura

(Kyoto Univ.)

1 はじめに

永久磁石は自動車や電化製品のモーターをはじめとするさまざまな用途に用いられている。近年これらの製品の小型化、高出力化に伴う永久磁石の高性能化に対する社会的要求が高まってきている。永久磁石の高性能化には磁石母材の磁性を原子レベルで評価し、磁気異方性の起源などを微視的に解明する必要がある。磁石材料開発で用いられる微視的磁性評価法では高い分解能やサイト選択性を有しつつ測定の特権家以外でも容易にアクセスできることが重要である。強磁性体 NMR は各磁性サイトの内部磁場の大きさを周波数に変換して測定する手法で、各磁性サイトからの寄与を分離した高分解能なスペクトルを観測できるという点で大変優れている。一方、強磁性体では内部磁場の大きさが広く分布しているため、NMR スペクトルが数 10–数 100 MHz に亘るほど幅広く存在する。NMR は共鳴実験であるため、各測定周波数で共振回路の同調を取る必要があり、強磁性体 NMR は測定が煩雑になる。また、強磁性体 NMR では各磁性サイトで共鳴条件が異なり、周波数以外に核スピンを励起するために必要な電力依存性も調べる必要があるため、測定時間は膨大になる。以上の理由から強磁性体 NMR は現状では汎用的な分析手法として利用されていない。しかし、これらの困難を克服できれば磁石材料開発における有用な分析手法となり得、そのためには測定をいかに簡略化できるかが鍵となる。

強磁性体 NMR 測定を簡略化する方法として、回路全体の無同調化¹⁾があげられる。無同調回路導入により、回路の同調を取る時間と手間が不要になる。その一方、回路の Q 値が低下し信号感度が著しく悪化するので、磁性材料の主要元素であり、信号が弱い Fe 核 (^{57}Fe : $\gamma/2\pi = 1.376 \text{ MHz/T}$, $N_A = 2.14\%$) の測定手法として適応可能とは考えられてこなかった。この問題は積算手法を従来の周波数を固定して多数回繰り返す方法から脱却し、1 測定ごとに十分離れた周波数へジャンプしていく周波数スイープの積算手法を導入することにより解決できる。周波数スイープの積算では励起した核スピンの熱平衡状態に戻るまでの緩和時間を無視できるように、測定速度が極めて高速になり、積算回数を十分に増やすことができる。そのため、同調 NMR よりも高速かつ高感度になり、それに伴い、励起電力依存性も含めて測定することができる。本研究では永久磁石材料の微視的磁性評価のために、周波数スイープの積算手法を利用した無同調 NMR システムを開発し、その有用性を評価した。

2 実験方法

本研究では市販の汎用 NMR スペクトロメーター (Thamway PROT II 2101) に無同調型プローブヘッドおよびパルスチューブ冷凍機 (住友重機械工業) を組み合わせた測定システムを構築した。同調を取らないため機械的な可動部分を省略でき、測定は全自動で行える。測定システム評価のために、永久磁石材料 M 型フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ を標準試料として、 ^{57}Fe -NMR スペクトルの周波数-励起電力依存性を測定した。

3 結果および考察

Figure 1 は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の ^{57}Fe -NMR 周波数-励起電力 2 次元スペクトルである。従来の同調回路による NMR と同様に M 型フェライトの 5 つの Fe サイト由来の信号が観測され、低周波側から 2b, 12k, 4f₁, 2a, 4f₂ と帰属される。一方、最適な励起電力がサイト依存するという新たな知見を得ることができた。これは、各 Fe サイトにおいて局所的な磁気異方性が異なるということを反映していると考えられる。従来、M 型フェライトの磁気異方性の起源は古典的な双極子磁場によるものと考えられてきたが、個別のサイトの単イオン異方性の重要性を想起させる結果である。このように、新たな測定法によりこれまでになく知見を得ることができるようになり、無同調 NMR は磁性材料の磁気異方性の微視的な評価法としての新たな可能性を切り開くものと期待される。

Reference

- 1) P. Panissod et al., Appl. Magn. Reson. **19** (2000) 447.

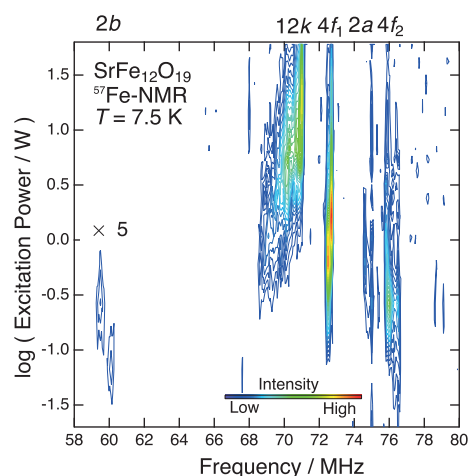


Fig. 1 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の ^{57}Fe -NMR スペクトルの周波数、励起電力依存性

M^{2+} - Ti^{4+} 高濃度置換 BaM フェライトの作製と磁気特性

野村祐太、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Synthesis and magnetic properties of M^{2+} - Ti^{4+} highly-substituted BaM ferrites

Y. Nomura, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

1. 緒言

$BaFe_{12}O_{19}$ (BaM)は高い飽和磁化と保磁力を持ち、永久磁石材料として広く用いられている。磁気特性を変化させるには、イオンの置換は有効であり、BaMの Fe^{3+} を M^{2+} , Ti^{4+} (本研究では $M=Co, Zn$)で置換することによって、磁気特性が著しく変化する。

本研究では、 M^{2+} , Ti^{4+} ($M=Co, Zn$)の置換系を広い組成範囲で作製し、結晶構造の同定、磁気特性の評価を行った。

2. 実験方法

$BaFe_{12-2x}(MTi)_xO_{19}$ の組成に合うように、 $BaCO_3$, CoO , $\alpha-Fe_2O_3$, ZnO , TiO_2 を秤量し湿式混合した。混合粉末を加圧成型し、大気中で $900^\circ C$ で5時間仮焼成を行った。仮焼成後1100 rpmで10分間遊星ボールミル粉碎し、加圧成型を行った試料を $1200^\circ C$, $1300^\circ C$ で5時間本焼成を行った。試料の結晶構造を粉末X線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計及びSQUID磁束計を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

図1は $BaFe_{12-2x}(MTi)_xO_{19}$ のX線回折図である。Zn置換系に関しては $x=5$ まで、Co置換系に関しては全てM型の単相が得られた。3価のイオンを2価と4価のイオンで置換したため、Paulingの第2原理から、構造が不安定化するにも関わらず、高濃度の置換系が作製できた。

Zn置換系に関して $x=6$ でM型が得られないのは、主生成物であるスピネル Zn_2TiO_4 が Co_2TiO_4 と比べて化学的に安定であるため、 Zn_2TiO_4 が生成されてしまうためだと考えられる。^{1), 2)}

図2は $BaFe_{12-2x}(MTi)_xO_{19}$ のキュリー温度のグラフである。置換量が増えるごとにキュリー温度は直線的に減少することが分かった。また、Zn置換系はCo置換系に比べてキュリー温度の下がり方が急であった。それは非磁性イオンであるZn, Tiを置換したため、磁性イオン間の相互作用が低下したためと考えられる。

4. 参考文献

- 1) A. Yankin et al.: *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**, 139-143 (1999).
- 2) J. Yang et al.: *Mater. Charact.*, **37**, 153-159 (1996).

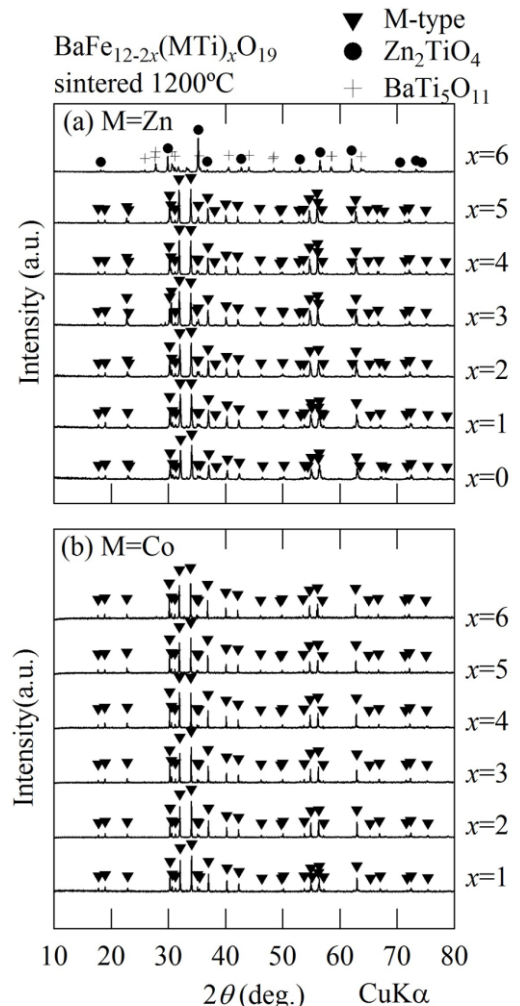


図1 $BaFe_{12-2x}(MTi)_xO_{19}$ のX線回折図
(a) $M=Zn$, (b) $M=Co$)

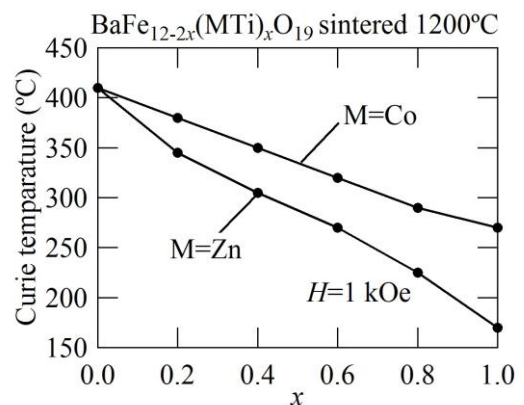


図2 $BaFe_{12-2x}(MTi)_xO_{19}$ のキュリー温度

Ca-Sr 系 W 型六方晶フェライトの作製及び磁気特性

関川雄大、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Synthesis and Magnetic Properties of Ca-Sr based W-type hexaferrite

T. Sekigawa, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

1. 緒言

Ca は Ba や Sr に比べて、地殻に豊富に存在し、毒性も少ない為、資源面と環境面で有用な物質である。だが Ca 単体の六方晶フェライトは存在せず、Ca-La 系¹⁾や鉄置換型ヒボナイト ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)²⁾などの M 型フェライトについて報告されてきている。但し、その他の六方晶構造のフェライトについて、Ca 系はあまり報告されていない。本研究では W 型フェライトである $\text{SrMg}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ に Ca を置換した物質の作製を試み、作製した試料について、結晶構造と磁気的性質を調べた。

2. 実験方法

本研究の試料は粉末冶金法で試料を作製した。化学量論組成通りに秤量した原料粉を湿式ボールミルで 24 時間混合し、900℃、5 時間仮焼成した。仮焼成粉を 1100 rpm で 10 分間、遊星ボールミルで粉碎し、1200℃~1300℃ で 5 時間本焼成した。得られた試料は粉末 X 線回折法 (XRD) を用いて結晶の構造を解析し、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁気特性を測定した。

3. 結果と考察

図 1 は置換量 $x=0\sim0.5$ における 1250℃ の粉末 X 線回折図である。Ca の添加量が $x=0.5$ までは W 型の単相になった。なお $x=0.6$ では W 型のほかに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とスピネルの混相になり、 $x=0.7\sim1.0$ ではスピネルと他の物質の混相になった。

図 2 は 1250℃ の置換量 $x=0\sim0.5$ における飽和磁化値と保磁力の置換量依存性である。保磁力については Ca の添加量によって変化は見られないが、飽和磁化値については $x=0.2$ までは Ca の添加量が増加するにつれて増加し、 $x=0.2$ 以上では減少する。

図 3 は 1250℃ の置換量 $x=0\sim0.5$ における 1250℃ の熱磁気曲線である。この曲線を見るとキュリー点が 1 つだけ確認できる。そのため作成した試料は磁気的に単相であると考えられる。また Ca を $x=0.4$ までは Ca を置換してもキュリー温度は 430℃~440℃ 付近で大きく変化せず、 $x=0.5$ ではキュリー温度が下降した。

以上の研究の結果より、W 型フェライトに Ca を置換することに成功した。 $x=0.5$ が単相になる最大の置換量である。

4. 参考文献

- 1) M. Shigemura *et al.* J. Magn. Soc. Jpn. 41 (2017) 10-13.
- 2) H. Nagumo *et al.* J. Magn. Soc. Jpn. 41 (2017) 20-24.

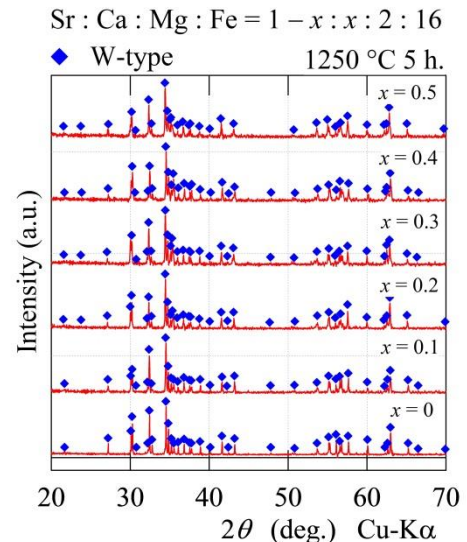


図 1: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ の粉末 X 線回折図

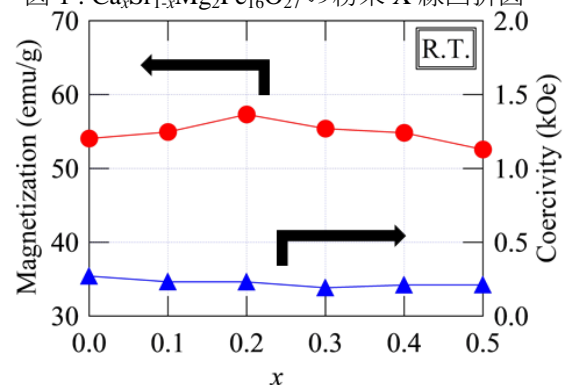


図 2: Ca 置換 W 型フェライトの飽和磁化値と保磁力

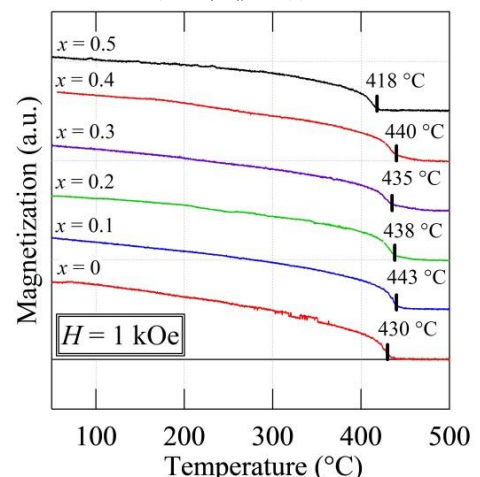


図 3: Ca 置換 W 型フェライトの熱磁気曲線

Mg-Zn-Ti スピネルフェライトの作製と磁気特性

袁 燦、柿崎浩一、神島謙二

(埼玉大学)

Preparation and Magnetic Properties of Mg-Zn-Ti Spinel Ferrites

S. Yuan, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

1. 緒言

$\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ¹⁾、 $\text{Mg}_{1+y}\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ²⁾などの三元系スピネルフェライトはすでに探索されていた。しかし、四元系のスピネルフェライトはまだ系統的に探索されていない。本研究では四元系スピネルフェライト($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$)_{1+y} $\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($x=0.00\sim 1.00$, $y=0.00\sim 1.00$)の作製、結晶構造の同定および磁気特性について調査した。

2. 実験方法

MgO, ZnO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 を原料として用いて、目的の化学量論組成になるように秤量した。これらを湿式混合した原料粉を加圧成型し、900~1500°C で5時間焼成した。試料の結晶構造をX線回折(XRD)により同定し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて調査した。

3. 結果と考察

図1に($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$)_{1+y} $\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ の相図を示す。1300°Cまでの焼成で Mg_2TiO_4 以外のほとんどのスピネルが単相で作製できた。なお、 Mg_2TiO_4 は1600~1700°Cの高温焼成で単相のスピネルが得られるという報告があり²⁾、本実験での焼成温度では低温だった可能性がある。

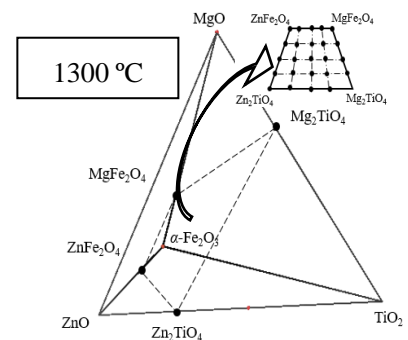
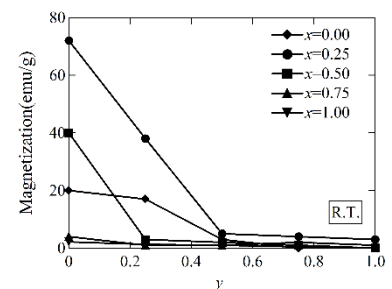
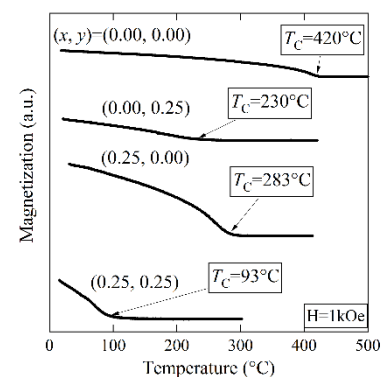
図2は室温での飽和磁化を示す。非磁性のTiイオンの割合が多いほど磁化が低くなった。磁気モーメントのないTiイオンが八面体(B)サイト指向だということが予測できる。一方、非磁性のZnイオンを $x=0.00$ から $x=0.25$ まで増やしたときに磁化が増大した。これは、Znイオンが四面体(A)サイトに入って下向きスピンを打ち消したからだと考えられる。 $x=0.50$ 以上では、Znを増やすにつれて磁化が減少した。これは磁性イオンであるFeイオン間の超交換相互作用のパスを断ち切っていくためだと考えられる。また、 $y=0.50$ 以上はほとんど磁化が現れなかった。

図3では室温で自発磁化のある組成の試料の熱磁気曲線を示す。ZnとTiが多いほど、キュリー温度が低温にシフトする。これもZnイオンとTiイオンが入ることで、Feイオン間の超交換相互作用が妨げられたからだと考えられる。

以上より、Mg-Zn-Ti スピネルフェライトを作製し、磁気特性の制御に成功した。

参考文献

- 1) H. H. Joshi and R. G. Kulkarni, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 2138-2142.
- 2) E. Woermann, B. Brezny, and A. Muan, *Am. J. Sci.*, 267A, (1969) 463-479.

図1 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$)_{1+y} $\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ の相図図2 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$)_{1+y} $\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ の室温での飽和磁化図3 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$)_{1+y} $\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ の熱磁気曲線