

Effect of target composition on the barium hexaferrite (0001) thin films

Ritesh Patel¹, Yuma Ikeda¹, Sonia Sharmin¹, Eiji Kita^{1,2}, and Hideto Yanagihara¹

¹) Division of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²) National Institute of Technology Ibaraki College, Hitachinaka, Ibaraki 312-8508, Japan

Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; BaM) is a magnetic oxide with the magnetoplumbite structure which has a hexagonal close-packed (hcp) oxygen frame-work structure [1]. In our previous report, the BaM(0001) thin films grown by using stoichiometric ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) target shows lower saturation magnetization (M_s)[2]. The reason for lower M_s is due to change in the composition ratio (Ba:Fe) in the deposited thin films. For applied purposes, the high quality thin film growth technique is required to achieve large magnetization comparable to the bulk. Nevertheless to say, fundamental physical properties of a film are strongly dependent on chemical composition if the film is alloy or compound. In the present study, BaM thin films were investigated by changing target composition to observe the effect on the magnetic properties.

The barium hexaferrite (BaM) (0001) epitaxial thin films were deposited on an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrate by radio frequency (RF) magnetron sputtering. Barium-rich ($\text{BaFe}_{10}\text{O}_x$) target with a diameter of 68 mm was used. The flow rate of Ar was 10 sccm; total pressure inside the sputtering chamber was maintained at 0.41 Pa. Before the deposition, the substrate was annealed under vacuum at the growth temperature of 800 °C for 1 hour. The RF power of the sputtering process was set at 50 W. The BaM(0001) thin films of 23.5, 54.7, 73.6, 104, and 140 nm thicknesses were deposited. The BaM(0001) thin films were post-annealed in the atmosphere at 1000 °C for 10 minutes.

Figure 1(a)-(f) Shows typical θ -2 θ XRD patterns of a sapphire substrate and BaM thin films of different thicknesses after post-annealing. The dominant reflection peaks are (006), (008) and (0014), which indicate excellent c -axis orientation. However, at a higher thickness of 140 nm, BaM thin film shows the additional peaks supposedly assigned as (105), (207), and (315) with very low intensity. It is also found that the value of the lattice parameter c of the BaM thin films deviates from its bulk value 23.18 Å [ICDD PDF 01-084-0757] are shown in Fig. 1(g). In all samples of BaM(0001) thin films using the position of (008) bragg peak, the obtained value remains in the range of 23.1 to 23.18 Å. This indicates the crystallites of the thin films are under some strain. The BaM(0001) thin film of thickness 104 nm shows saturation magnetization (out-of-plane) of 379 emu/cm^3 , which is comparable to that of the bulk value of $M_s = 380 \text{ emu}/\text{cm}^3$ [1]. Although the M_s in the case of stoichiometric target thin films remains almost constant ($\sim 300 \text{ emu}/\text{cm}^3$) for all films [2]. The increased M_s suggest that the strong dependence on the target composition. On the other hand effective uniaxial magnetic anisotropy (K_u^{eff}) shows the similar trend in both cases.

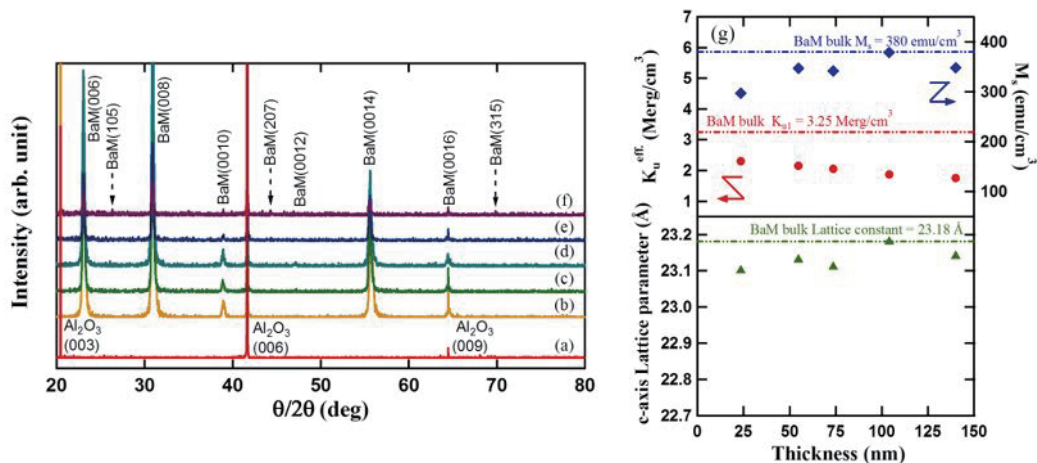


Fig. 1(a) XRD patterns of a sapphire substrate, (b-f) XRD patterns of BaM thin films with thickness of 23.5, 54.7, 73.6, 104 and 140 nm after post-annealing, (g) Plot of saturation magnetization (M_s) (out-of-plane), effective uniaxial anisotropy (K_u^{eff}) and c -axis lattice parameter of BaM(0001) vs different thickness.

Reference

- 1) B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials (Wiley, New York, 2009).
- 2) Y. Ikeda et al, The 64th JSAP Spring Meeting, **14p** (2017) P10-52.

La-Co 共置換 M 型フェライトの Co の価数・スピン状態： ^{59}Co -NMR による研究

中村裕之, 高尾健太, 岡崎秀祐, 和氣剛, 田畑吉計, 酒井宏典*, C. Meny**
(京大工, *原子力機構, **IPCMS)

Valence and spin states of Co in La-Co cosubstituted M-type ferrite: ^{59}Co -NMR study

H. Nakamura, K. Takao, S. Okazaki, T. Waki, Y. Tabata, H. Sakai*, C. Meny**

(Kyoto Univ, *JARA, **IPCMS)

はじめに

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ の $x > y$ の試料に対する ^{59}Co -NMR 実験では、少なくとも 3 種の信号が観測される (占有サイトが 3 種以上ある) が、特に低周波域 (90 MHz 付近) の最も強い信号の帰属・解釈に曖昧さを残していた [1]。そこで、 $x > y$ の試料以外に組成の異なる 2 試料を用意し、それらの比較実験から低周波信号の帰属の解明を試みた。

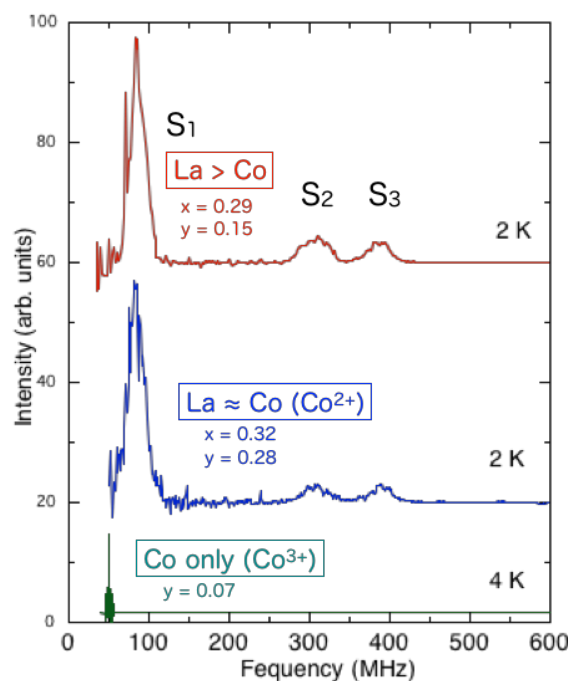
実験方法

使用した試料は全て Na_2O フラックス法で作製した単結晶を粉末にしたものである。2 試料の一方は x と y がほぼ等しい試料 (育成時の酸素分圧 1 atm)。他方は Co のみ置換した試料 ($x = 0$) である。ゼロ磁場の広周波数域 NMR 実験は Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い、Co のみ置換試料の低周波域 NMR 実験は原子力機構および京大で行った。

実験結果

図にゼロ磁場スペクトルの結果を示す。La-Co 共置換試料では $x > y$ と $x = y$ で強度比も含めてほぼ同じ結果が得られた。S2, S3 の共鳴周波数は Co^{2+} のスピン磁気モーメント $3 \mu_B$ に順当な値である (^{59}Co の核磁気回転比 10.03 MHz/T)。S1 の共鳴周波数が異常に小さい解釈としては、低スピン状態の Co^{3+} が存在する可能性と、 Co^{2+} の信号であるものの軌道モーメントがつくる磁場とスピンモーメントが磁場が相殺し内部磁場が小さくなっている可能性 (通常スピン成分の超微細結合定数は負で軌道成分のそれは正) が残されていた [1]。y/x 比の異なる La-Co 共置換 2 試料の結果がほぼ同じであるという事実は、S1, S2, S3 の信号が全て Co^{2+} 由来の信号であることを示唆する。また、Co のみ置換の試料中には Co^{3+} のみが存在すると考えられるので、同試料で S1, S2, S3 のいずれも観測されないという事実も、S1, S2, S3 が全て Co^{2+} 由来であることを示唆する。結局、S1 の共鳴周波数が異常に小さい理由としてスピン・軌道磁場相殺説が有力となった。また、Co のみ置換試料ではさらに低い周波数に信号が観測されることから、その試料中の Co^{3+} は低スピン状態にある可能性が大きい。

[1] H. Nakamura et al., J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016) 346002



^{57}Fe -NMR による M 型 Ca-La フェライトのスピントリップ転移の観測高尾健太, 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
(京都大学)Observation of Spin Flip Transition of Ca-La M-type Ferrite by ^{57}Fe -NMRK. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura
(Kyoto Univ.)**1 背景**

六方晶マグネトプランバイトフェライト (M 型フェライト) は c 軸が磁化容易軸の一軸異方的なフェリ磁性体で, 安価で化学的に安定なため, 永久磁石材料として大量に用いられている. 現行のフェライト磁石の母材は M 型 Sr フェライトに La-Co 共置換し, 保磁力を増大したものが主流であるが¹⁾, 近年, La-Co 置換をした M 型 Ca フェライトが Sr 系に比べて約 20% 保磁力が増大するという報告がなされ²⁾, 興味を持たれている. 一方, 化合物としての M 型 Ca フェライトについては, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は平衡状態図上に存在せず, Ca と La の混晶系が安定することは知られていたが, 詳細な相安定性や物性などの基本的性質は明らかではなかった. 最近我々は M 型 Ca-La フェライトの安定組成を明らかにし, また単結晶を得ることに成功した⁴⁾. 単結晶試料を用いた磁化測定からは, 磁化困難軸方向においてメタ磁性転移が起こることを明らかにした. 通常の一軸反強磁性体の場合, メタ磁性転移は磁場を磁化容易軸にかけたときに起こるが, 本系では磁化困難軸方向にかけたときに起こることが特異的である. 我々はこれまでに M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の ^{57}Fe -NMR 測定を行い, 磁場中で磁気構造が変化することを報告している⁵⁾. 本研究では, メタ磁性転移と磁気構造変化の相関を微視的に解明するため, 単結晶試料を用いて, 詳細な磁化困難軸方向の ^{57}Fe -NMR スペクトル測定を行った.

2 実験方法

M 型 Ca-La フェライトの単結晶試料は自己フラックス法により作製した. 測定に用いた単結晶試料の組成は波長分散型 X 線分光 (WDX) で決定し $\text{Ca}_{0.59}\text{La}_{0.51}\text{Fe}_{11.91}\text{O}_{19}$ であった. また, 磁化測定からその試料のメタ磁性転移磁場は 0.8 T (5 K) であった. ^{57}Fe -NMR には平板状の単結晶試料を用い, 外部磁場を c 軸に垂直に印加した. $H = 0 - 2$ T の範囲で磁場を固定し, 各磁場で周波数掃引スペクトルを測定した.

3 結果および考察

Figure 1 は $T = 4$ K で測定した, 各磁場での周波数掃引スペクトルである. $H = 0$ T では, 測定範囲内に 5 つのピークを観測した. 高周波側から Fe の $4f_2$, $2a$, $4f_1$, $12k$ 各サイトからの信号に帰属される. X と表示された信号は, 通常の M 型フェライトの NMR スペクトルに相当するものがなく, Ca-La が混晶しているために生じたサテライトピークと考えられる. 磁場をかけていくと, 各ピークは磁気モーメントの方向に応じ, 高周波側 ($4f_1$, $4f_2$ down spin), 低周波側 ($12k$, $2a$ up spin) ヘシフトするが, メタ磁性転移磁場付近 (0.7 - 0.8 T) で大きく変化し, 0.8 T のスペクトルは高磁場相と低磁場相の成分が共存している. 高磁場相では, $2a$, $4f_1$, $4f_2$ 各サイトの信号は 1 本ずつであるのに対し, $12k$ でのみ 3 本に分裂して観測された.

$2a$, $4f_1$, $4f_2$ サイトは軸対称である一方, $12k$ サイトは軸性ではない. 磁気モーメントが c 軸を向いているときはどの各 Fe サイトでも内部磁場が等価であるためスペクトルは 1 本しか観測されない. 一方, 磁気モーメントが c 面内に向くと $2a$, $4f_1$, $4f_2$ サイトでは軸性のため信号の分裂はないが, $12k$ サイトは非等価になるため信号は 3 本に分裂する. つまり, スピントリップが起こったことを示している.

最近, 各 Fe サイトで $3d^6(\text{Fe}^{2+})$ の状態についてスピントリップ相互作用を考慮した磁気異方性エネルギーの計算がなされ, $2a$ と $12k$ サイトでは c 軸およびその垂直方向の 2 箇所極小が現れることが示された⁶⁾. M 型 Ca-La フェライトは Fe^{2+} が存在するため, その Fe^{2+} の特異な異方性がスピントリップの起源となっているものと考えられる.

References

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23** (1999) 1093.
- 2) Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **55** (2008) 541.
- 3) N. Ichinose and K. Kurihara, J. Phys. Soc. Japan. **18** (1963) 1700.
- 4) K. Uji et al., J. Solid State Chem., **245** (2017) 17.
- 5) 高尾健太ら, 第 39 回 日本磁気学会学術講演会 9pA-1 (2015).
- 6) 井上順一郎 (private communication)

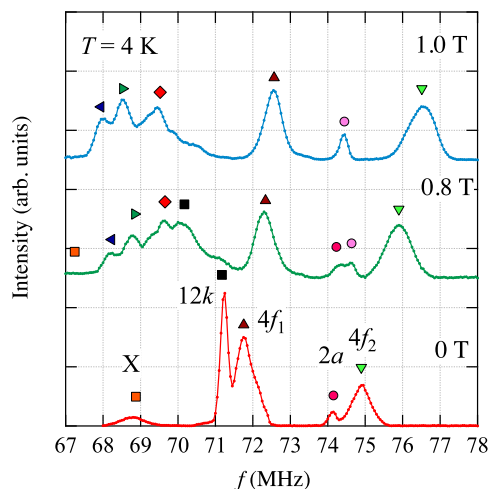


Fig. 1 M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の磁場中 ^{57}Fe -NMR スペクトル

SrZn_xMn_{2-x}-W 型六方晶フェライトの磁気物性と局所構造

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

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

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

研究目的

フェライト磁石は、低コストで化学的に安定な特長を持つため、モーター用途として多く利用されている。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、異方性磁界はSr-M型フェライトと同等なため、次世代の磁石材料として期待される。Fe²⁺よりもMn²⁺は磁気モーメントが大きいことに着目して、SrMn_xFe_{2-x}-W型フェライトの飽和磁化を調査し、Mnの置換量が増えるにつれて磁化が低下することを報告した²⁾。その原因として、結晶格子内においてMn²⁺は、ダウンスピンサイトに占有するためと考察した。そこで、ダウンスピンサイトへの優先占有が示唆されるZnを部分置換することで³⁾、Mnをアップスピンサイトに占有させ、磁化を向上させることを目指した。本研究では、SrZn_xMn_{2-x}-W型フェライトの物性評価とZnとMnの占有サイトの解析により、磁気物性と局所構造との相関関係を検証した。

実験

組成がSrZn_xMn_{2-x}Fe₁₆O₂₇(x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2)となるように、α-Fe₂O₃、SrCO₃、ZnO、Mn₂O₃を秤量し、ボールミル(湿式)で2h混合した。乾燥した混合試料を坩堝に入れ、焼成温度を1523~1623 K、大気分圧で10h焼成を行った。得られた焼成粉について、PPMS(Quantum Design)を用いて3Kの飽和磁化を、超伝導VSMを用いて室温で異方性磁界を評価した。また、あいちシンクロトロン(BL5S2)で放射光X線回折を行い、リートベルト解析にて構造解析を実施した。さらに、SPring-8のBL01B1で、広域X線吸収微細構造(EXAFS)測定を実施した。

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Znの置換量に対する、3Kの飽和磁化と室温の異方性磁界の変化を示す。Znの置換量の増加に伴い、飽和磁化は増加した。このことから、ダウンスピンサイトへのZnの占有が示唆された。また、異方性磁界はx = 1.0の試料で最小値となった。図3にリートベルト解析から得た、Znの占有数の変化を示す。この結果からもダウンスピンサイトへのZnの占有が示唆された。当日は、放射光X線回折のリートベルト解析と、EXAFSにより解析したMnとZnの占有サイトと磁気物性との相関について議論する。

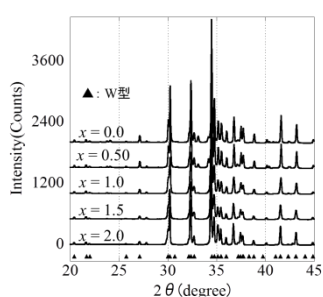


Fig1. Synchrotron X-ray diffraction pattern of SrZn_xMn_{2-x}Fe₁₆O₂₇

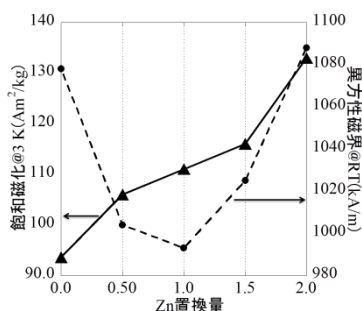


Fig2. Magnetic properties of SrZn_xMn_{2-x}Fe₁₆O₂₇

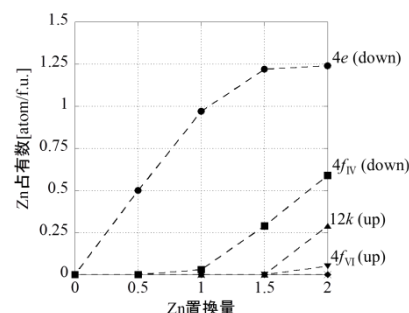


Fig3. Number of Zn per formula unit in SrZn_xMn_{2-x}Fe₁₆O₂₇

参考文献

- 1) 佐川 真人: 永久磁石 -材料科学と応用-, pp.188, 2007.
- 2) 大田 慧: 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成 28 年度春季大会 (2016) P.15.
- 3) 代永 彩夏: 日本磁気学会講演概要集 平成 28 年度秋季大会 (2016) P. 141.