

自己フラックス法を用いた六方晶フェライト単結晶の作製

佐保拓未、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Single crystal growth by self-flux method of hexagonal ferrites

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

1. 緒言

六方晶フェライトは、Sブロック $((2\text{MeFe}_2\text{O}_4)^{0\pm}, (2\text{Fe}_3\text{O}_4)^{2+})$ 、Rブロック $((\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^2)$ およびTブロック $((\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14})^{0\pm})$ の積層構造となっている(Meは二価遷移金属イオン)。これらのブロックの組み合わせにより、様々な構造を形成する。その構造に応じて硬磁性材料にも高周波軟磁性材料にもなりうる。¹⁾ 本研究では、フラックス法を用いて6種類の既知構造の六方晶フェライト単結晶を作製し、その作製条件および磁気特性を調査した。

2. 実験方法

試料は自己フラックス法によって作製した。フラックスとして BaB_2O_4 ($T_m = 1105^\circ\text{C}$)を選択した。原料は BaCO_3 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, B_2O_3 を用いた。六方晶フェライトの化学量論組成通りに秤量し、この組成とフラックスが25 : 75 (75 mol%), 50 : 50 (50 mol%), 75 : 25 (25 mol%)のモル比になるように秤量した。これらを混合し、白金るつぼに充填した。1250°Cで5時間保持した後、10°C/hで1050°Cまで徐冷し、1050°Cからは放冷した。生成物から酸洗浄によりフラックスを除去し、六角板状の単結晶試料を得た。この試料を、大きさによって>1, 1~0.3, <0.3 mmに分けて回収した。得られた試料の結晶相は、粉末X線回折(XRD)を用いて同定し、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は各組成で作製した試料のX線回折図を示す。単結晶の大きさにはばらつきがあったものの、目的の単結晶はすべて得られた。

図2は各試料の熱磁気曲線である。M型とY型は参照データと近いキュリー温度が得られた。²⁾ Z型はM型とY型が積層した構造となっており、キュリー温度はそれらの中間の値となった。また、X型とU型はそれぞれM型とW型またはZ型の中間の積層構造となっているため、キュリー温度も各フェライトの中間の値が得られた。

RブロックとSブロックのみで構成される構造はフラックスが75 mol%で、Tブロックを含むものはフラックスが25, 50 mol%で良質な単結晶が得られた。これは、Rブロックからなる構造とTブロックからなる構造の溶解度が異なっており、Tブロックからなる構造の方が、溶解度が高いためであると考えられる。

六方晶フェライトに含まれるブロックにより、生成のし易さに違いがあることが明らかになった。この結果より、さらに複雑な積層構造をもつフェライト³⁾を作製できる可能性がある。

参考文献

- 1) 平賀貞太郎 他, フェライト 丸善株式会社 (1986) 6, 18.
- 2) 近角聡信 他, 磁性体ハンドブック 朝倉書店 (1975) 636~644.
- 3) J. A. Kohn and D. W. Eckart, Zeit. Krist., 119 (1964) 454.

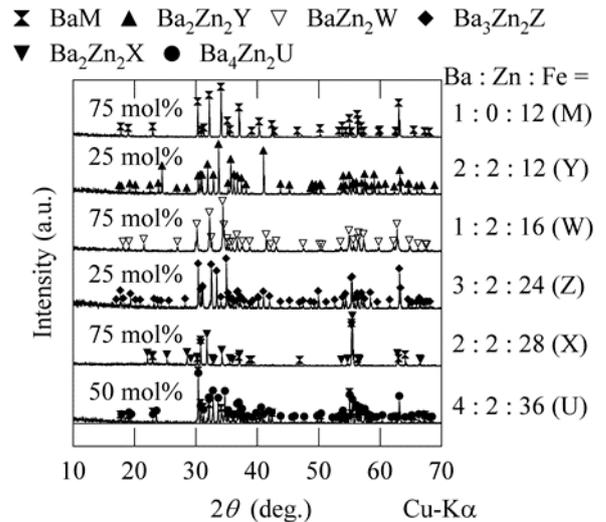


図1. 組成の異なる各試料のX線回折図

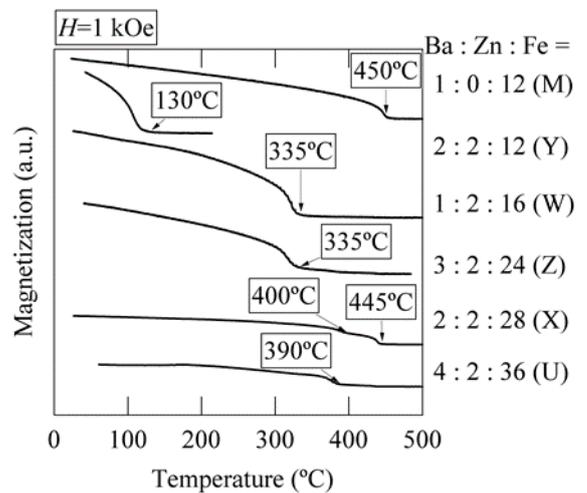


図2. 組成の異なる各試料の熱磁気曲線

エピタキシャル $\text{bcc-Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ 合金薄膜の回転磁界中における磁歪挙動

芹澤伽那^{1,2}・川井哲郎¹・大竹充¹・二本正昭²・桐野文良³・稲葉信幸⁴
 (¹横浜国大, ²中央大, ³東京藝大, ⁴山形大)

Magnetostriction Behaviors of $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ Alloy Epitaxial Thin Films under Rotating Magnetic Fields

Kana Serizawa^{1,2}, Tetsuroh Kawai¹, Mitsuru Ohtake¹, Masaaki Futamoto², Fumiyoshi Kirino³, and Nobuyuki Inaba⁴
 (¹Yokohama Nat. Univ., ²Chuo Univ., ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに Fe および Fe-Co 合金は代表的な軟磁性材料であり、トランスなどの電磁エネルギー変換機器からセンサーなどの磁気デバイスまで幅広く用いられている。これらの応用では、飽和磁化や保磁力などの基本磁気特性に加え、磁歪特性の制御もしばしば要求される。我々は、これまで、結晶方位が異なる MgO 単結晶基板上に $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ (at. %) 合金膜をエピタキシャル成長させ、その磁歪特性を回転磁界を用いて調べてきた¹⁾。本研究では、Co/Fe 組成を変化させることにより $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ 合金膜を形成し、組成が磁歪挙動に及ぼす影響について系統的に調べた。

実験結果 いずれの組成においても、Mg(001), MgO(110), MgO(111)/ Al_2O_3 (0001)基板上には、それぞれ、bcc(001)単結晶, bcc(211)双結晶, bcc(110)複合エピタキシャル膜が形成された。また、磁化曲線を測定した結果, Fe, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 膜の順に磁気異方性が減少する傾向が認められた Fig. 1(a-1)および(a-2)にそれぞれ Fe(001)単結晶膜の bcc[100]および bcc[110]方向に対して観察を行った磁歪の出力波形を示す。いずれの観察方向においても、低磁界強度では、磁気異方性により磁化と回転磁界方向が一致していないため²⁾, Fig. 1(a-1)ではバスタブ状, Fig. 1(a-2)では三角状の波形が現れている。磁界強度の増加に伴い、磁化と磁界方向が一致し、正弦波に近づく傾向が認められる。Fig. 1(b)および(c)に $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ および $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 膜の磁歪波形をそれぞれ示す。磁気異方性の減少に伴い、より低磁界強度で正弦波となっていることが分かる。また、1.2 kOe の磁界印加時の出力波形から求めた Fe, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 膜の磁歪定数(λ_{100} , λ_{111})は、それぞれ、(25×10^{-6} , -24×10^{-6}), (170×10^{-6} , 11×10^{-6}), (70×10^{-6} , 62×10^{-6})となり、バルク結晶³⁾と同様に $x = 30$ の組成付近で大きな λ_{100} が現れることが分かった。当日は、bcc(211)双結晶および bcc(110)複合膜の磁歪挙動についても報告する。

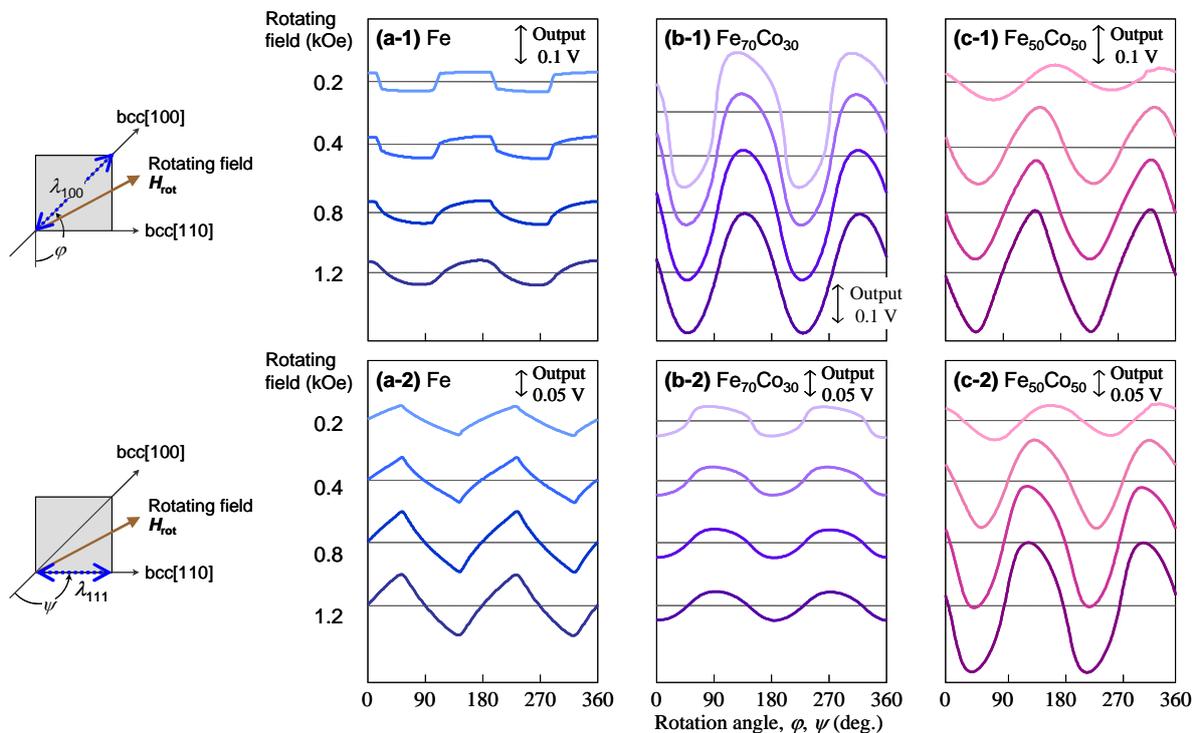


Fig. 1 Output waveforms of magnetostriction for bcc(001) single-crystal (a) Fe, (b) $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, and (c) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ films measured parallel to (a-1)–(c-1) bcc[100] and (a-2)–(c-2) bcc[110] under different rotating magnetic fields.

参考文献

- 1) 芹澤伽那, 川井哲郎, 大竹充, 二本正昭, 桐野文良, 稲葉信幸: 第41回日本磁気学会学術講演会概要集, p.166 (2017).
- 2) T. Kawai, T. Aida, M. Ohtake, and M. Futamoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **39**, 181 (2015).
- 3) 近角聡信: 強磁性体の物理, p.122 (1963).

Thickness and growth temperature dependence of soft magnetic properties of (FeCo)-Si alloy thin films

K. Abe^{1,2}, Shuang Wu^{1,3}, Y. Ariake^{1,2}, I. Kanada^{1,2}, T. Mewes^{1,3}, G. Mankey^{1,3}, Y. Tanaka²,
C. Mewes^{1,3}, and T. Suzuki^{1,4,5}

¹Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487 USA

²Materials Development Center, TDK Corporation, Narita 286-0805, Japan

³Department of Physics and Astronomy, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487 USA

⁴Department of Metallurgical and Materials Engineering, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487 USA

⁵Department of Electrical and Computer Engineering, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487 USA

Iron-based crystalline alloys with low effective damping parameter have potential applications for future high-frequency devices. Recent work on Fe-Co-Al alloy thin films report an effective damping parameter as low as about 0.0004 for a composition of $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{25}\text{Al}_2$ measured by FMR over a frequency range from 12 to 66 GHz.^{1,2,3} Although (FeCo)-Si alloy thin films have been extensively studied,^{4,5} very little information can be found in literature about the relation between effective damping parameter and structural properties. In this paper, the thickness and growth temperature dependences of soft magnetic properties of $(\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25})_{95}\text{Si}_5$ alloy thin films are presented.

Multilayers of $[\text{Fe}(0.35 \text{ nm})/\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}(1.1 \text{ nm})/\text{Si}(0.14 \text{ nm})] \times N$ were sputter-deposited onto MgO (100) single crystal substrates using DC magnetron sputtering, where N is the number of repetitions. Deposition was carried out in Ar atmosphere of 4 mTorr. The substrate-deposition temperature T_s was varied from ambient to approximately 300 °C. An in-plane field of 50 Oe was applied during deposition to induce a uniaxial magnetic anisotropy. A 5 nm thick Ru layer was over-coated to prevent oxidation. Structural analyses were performed by XRD and TEM. Measurements of magnetic properties were carried out by VSM and longitudinal MOKE. The magnetization dynamics was evaluated by ferromagnetic resonance (FMR) at room temperature over a frequency range from 12 to 66 GHz.

Figure 1 shows the dependence of (a) saturation magnetization M_s , (b) coercivity H_c , and (c) effective damping parameter α_{eff} on film-thickness d at different T_s . It is seen that M_s tends to decrease slightly with d from about 1,700 to 1,500 emu/cm^3 , while H_c initially increases with d , and then decreases. The α_{eff} rapidly decreases with d , and then slightly increases for both the deposition temperatures.

The work is in part supported by the MINT-TDK collaboration program.

References

- 1) I. Kanada et al., AIP Advances, 7, 056105 (2017).
- 2) Y. Ariake et al., IEEE Trans. Magn., 53, 11 (2017).
- 3) Y. Ariake et al. AIP Advances 8, 056119 (2018).
- 4) M. Hayakawa et al., IEEE Trans. Magn., 23, 5 (1987).
- 5) L. Xi et al., Physica B 405,608 (2010).

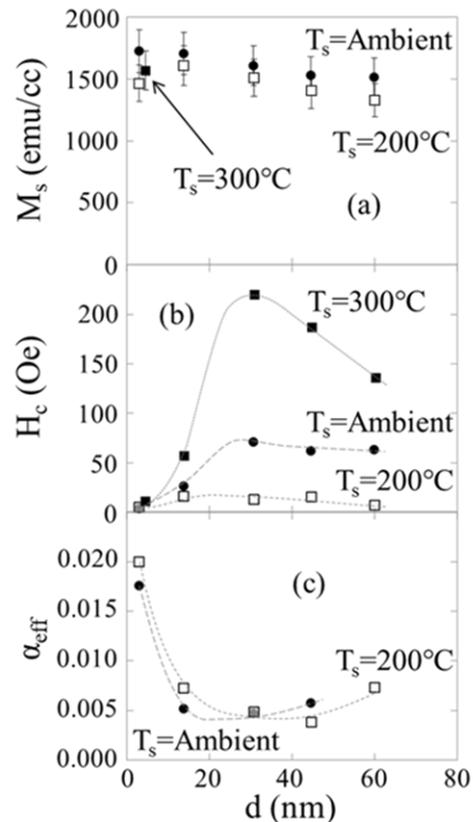


Fig. 1 Thickness dependence of (a) saturation magnetization M_s , (b) coercivity H_c , and (c) effective damping parameter α_{eff} for $(\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25})_{95}\text{Si}_5$ films deposited onto MgO(100).

有機金属分解法による亜鉛フェライトの合成と磁気特性

安達信泰、中田勇輔、太田敏孝
(名古屋工業大学)

Preparation and Magnetic Properties of ZnFe_2O_4 by MOD Technique

N. Adachi, Y. Nakata, T. Ota (Nagoya Institute of Technology)

1.はじめに

ZnFe_2O_4 は、可視光領域に透過性のあるフェライトの一つであり、反強磁性を示すことで知られている。最近、急冷法やPLD法により作製した ZnFe_2O_4 結晶では、強磁性を示す報告がなされている^{1,2)}。我々は、有機金属分解法により、保磁力を示す ZnFe_2O_4 薄膜が作製できることを見出した。もともとのイオン配置は、 Zn^{2+} イオンが四面体位置、 Fe^{3+} イオンが八面体位置にあるが、一部の Fe^{3+} イオンが四面体位置に入ることによってフェリ磁性の準安定相ができると考えられている。本研究では、熱処理結晶化過程を磁化の温度変化、磁気共鳴の実験を行い、結晶化過程の違いによる ZnFe_2O_4 薄膜の磁気特性の変化を調べることを目的とした。

2. 実験方法

薄膜は、有機金属分解(MOD)法を用いて、シリカガラス基板上に作製した。溶液滴下後は、 100°C で乾燥し、 300°C で仮熱処理を行い、必要な膜厚まで、この工程を繰り返し、最後に、 600°C で ZnFe_2O_4 を熱処理結晶化させた。作製した試料に対し、XRDによる結晶の評価、SEMによる表面と断面と微構造観察、SQUIDとESRによる磁気特性の評価を行った。

3. 結果と考察

結晶化した薄膜は、単相の ZnFe_2O_4 を示す多結晶回折ピークのみが観測され、二次相によるピークは観測されなかった。EDSによる組成分析ではZnやFeの濃度偏析が見られなかったことから、組成比の均一な膜を得ることが確認できた。Fig.1に作製した膜の1000 Oeでのfield cool時のM-T曲線を示す。自然放冷した膜では15 K付近にカスプが現れ、ネール点と考えられる転移が観測されたが急冷した膜では、低温での磁化率の減少は見られなかった。4KでのM-H曲線では、Fig.2に示すように700 Oe程度の保磁力を示す強磁性ヒステリシス曲線が観測され、急冷した膜は自然放冷した膜よりも大きな磁化が観測された。磁気共鳴のスペクトルの温度変化では、極低温領域では、ゼロ磁場で共鳴が起きている振る舞いが観測され、温度上昇とともに共鳴磁界が高磁場側にシフトする結果が得られた。反強磁性相と強磁性相が共存し、四面体位置の Fe^{3+} イオン置換量が強磁性の原因と考えれば、熱処理過程でその割合を制御できる可能性が考えられる。

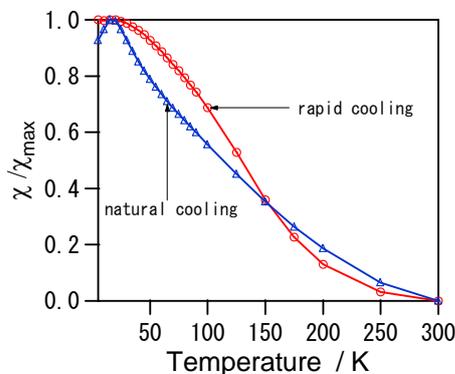


Fig.1 The field-cool M-T curve of ZnFe_2O_4 film under the magnetic field of 1000 Oe

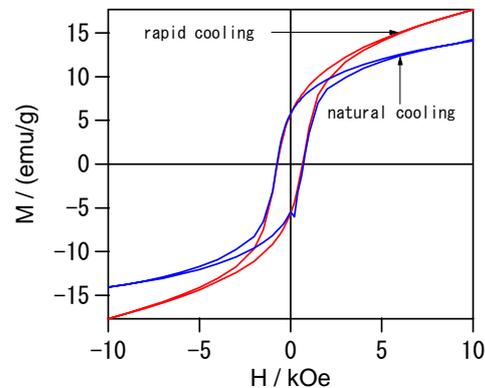


Fig.2. The H-H curves at 4 K of ZnFe_2O_4 films annealed at 600°C .

参考文献

- 1) K. TANAKA et.al., J. Phys. Chem Solids Vol 59, No. 9, pp. 1611-1618 (1998)
- 2) N. Wakiya et.al. J. Mag. Mag. Mat. 310 (2007) pp.2546-2548

DES 浴から作製した Fe-Ni 膜の浴添加剤による軟磁気特性改善

柳井武志, 山口知輝, 森村隆夫, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Improvement in soft magnetic properties of Fe-Ni films prepared in DES-based plating baths with additives
T. Yanai, T. Yamaguchi, T. Morimura, M. Nakano, H. Fukunaga (Nagasaki University)

はじめに

電解めっき法は、①高速成膜可能、②装置が簡素、③常温・常圧下での成膜が可能、などの利点を有しており、磁性膜作製の手法として魅力的な方法の一つである。磁性めっき膜に関する報告は、これまでに多くの研究者によってなされているが一般的に、水を溶媒とするものが多い。水は安価で扱いやすい溶媒であるが、比較的低電位で水の電気分解が生じるため、例えば希土類元素のような析出電位が大きく卑な元素を析出させることは困難である。そこで我々は、水に替わる新しい溶媒としてイオン液体の一種である深共晶溶媒 (DES: Deep Eutectic Solvent) に着目し、検討を重ねてきた。最近の DES 浴から作製した Fe-Ni 膜に関する研究で、一級アミンを浴添加することで Fe-rich 組成膜にて大きく軟磁気特性が改善できることがわかってきた[1-2]。本稿では、一級アミン添加剤としてアミド硫酸アンモニウムを用いた際の結果について報告する。

実験方法

10 g の塩化コリンと 10 g のエチレングリコールを無色透明になるまで攪拌したものを DES とした。この DES に塩化鉄と塩化ニッケルを合計で 15 g 加えた。膜の組成は、塩化鉄と塩化ニッケルの重量比によって任意の組成に調整した。このめっき浴にアミド硫酸アンモニウムを 3 g 添加した。浴温度は 100°C、電流密度は 66.7 mA/cm² とし、Cu 基板上に Fe-Ni 膜を成膜した。

実験結果

Fig.1 に保磁力の Fe 組成依存性を示す。Fig.1 には、水溶媒の結果[3]およびマイクロマグネティクス理論で計算した保磁力の計算値も示している。Fig.1 より、DES 浴から作製した Fe-Ni 膜は Fe 組成の増加に伴い、保磁力が減少した。一方、水溶媒の結果および計算値は Fe₂₅Ni₇₅ 付近の組成で低保磁力を示しており、保磁力の Fe 組成に対する振る舞いが大きく異なることが了解される。Fig.2 に Fe₈₀Ni₂₀ 膜の TEM 像を示す。Fig.2 より、柱状の組織が形成されていることが了解される。このような柱状構造は Fe-poor な組成の膜では観測されなかった。よって、Fig.1 の保磁力の変化は Fe 組成の増加に伴い、ランダムな多結晶組織が柱状組織へ変化することが一つの要因として考えられる。Fe を多く含む組成領域で低保磁力を示す現象は結晶磁気異方性や磁気歪みからは予測できない DES 浴の特異的な現象である。本点に関しては現在も検討を継続しており、今後その要因を明らかにしていく予定である。

参考文献

- [1] T. Yanai, T. Yakaguchi *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **53** (2017) #2004404.
[2] T. Yanai, T. Akiyoshi *et al.*, *AIP Advances*, **8** (2018) #056437.
[3] T. Shimokawa, T. Yanai *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **48** (2012) 2907.

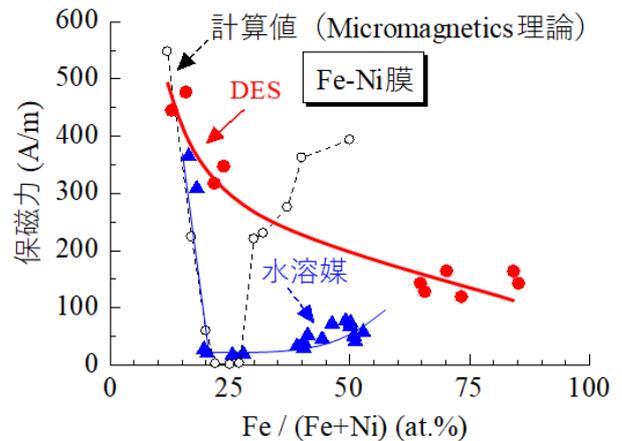


Fig.1 保磁力の Fe 組成依存性

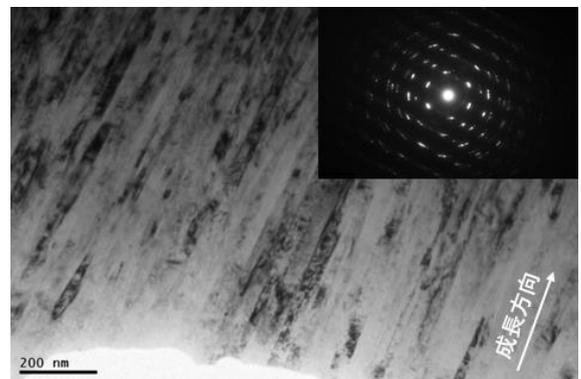


Fig.2 Fe₈₀Ni₂₀ 膜の TEM 像

鉄系金属微粒子へのシリカコートに関する基礎検討

稲垣 悠太郎, 杉村 佳奈子, 藪 直希, 佐藤 敏郎, 曾根原 誠
(信州大学)

Basic investigation on silica coating iron-based metal particles

Y. Inagaki, K. Sugimura, N. Yabu, T. Sato, M. Sonehara
(Shinshu University)

はじめに

電気エネルギーの効率的な運用の要であるパワーエレクトロニクス分野では、高速スイッチング・低 ON 抵抗の特徴を有する SiC/GaN 次世代パワーデバイスの利用に注目が集まっている。SiC/GaN パワーデバイスを用いることで、高効率・小型軽量を両立したスイッチング電源の実現が望めるが、数 MHz 以上を駆動周波数とする磁心材料が Ni-Zn フェライトに限られているのが実情である。筆者らは MHz 帯磁心材料である鉄系メタルコンポジット磁心を提案した。磁心中において粒子を跨いで流れる渦電流による渦電流損失の増加を防ぐために粒子表面に高抵抗被膜を形成し、電氣的に絶縁する必要がある。我々はこれまで、大気中熱酸化、シリカコーティング、酸溶液処理を提案した¹⁾³⁾。本稿では、シリカコーティングについて報告する。

実験方法

本稿では異なるメディアン径の鉄系アモルファス合金粉(以下 Fe-AMO)にシリカコーティングを行い、液相加水分解法(Stöber 法)を採用した。エタノール中に粉末を入れ、超音波洗浄機および攪拌棒を用いて粉末を分散させ、十分な処理時間コーティングを行うことにより粒子に被膜を形成した。

実験結果

Fig. 1 にシリカコーティング Fe-AMO の粒子の断面 SEM 像を示す。Fig. 1 より、シリカ被膜が形成されることが確認できる。Table 1 に 3 種類の Fe-AMO のメディアン径および比表面積を示し、Fig. 2 にそれぞれの Fe-AMO にシリカコーティングを行い、被膜の厚さを測長した結果を示す。横軸は粉末 1 g に対する TEOS の量を 0.04-0.32 [ml/g] の範囲で変化させた際の膜厚である。Fig. 2 より、何れの粒径の粉末においても膜厚は飽和し、粒径が小さいほど飽和領域の膜厚は厚くなることから、線形領域において、同じ TEOS の量でも比表面積が小さいほど膜厚が厚くなることから、線形領域での膜厚は比表面積に依存することが分かる。以上より、シリカコーティングにより形成される被膜は、TEOS の量や粉末のメディアン径、比表面積を加味することで制御が可能であることが明らかになった。

参考文献

- 1) K. Sugimura, et al, *AIP Advances*, **6**, #055932 (2016).
- 2) K. Sugimura, et al, *Annual Conf. IEEJ Fund. and Mat.*, 5-B-p2-2 (2016).
- 3) N. Yabu, et al, *41th Annual Conf. Meeting Magn. Jpn.*, 21pc-8 (2017).

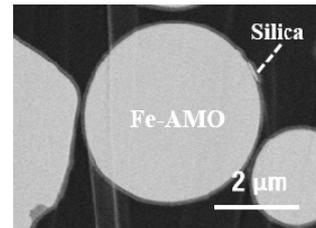


Fig.1 Silica coating on Fe-AMO($D_{50}=3.36 \mu\text{m}$)

Table.1 Three kinds of Fe-AMO

	Fe-AMO		
	3.36	5.16	11.13
Median diameter	μm	μm	μm
Specific surface area	m^2/g	m^2/g	m^2/g

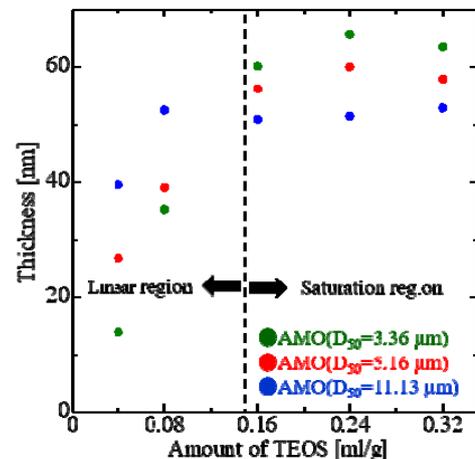


Fig.2 Silica coating on three kinds of Fe-AMO

自然長格子(LaO)ZnPn (Pn=P, As, Sb)の弱い室温強磁性

高瀬浩一、下村大河、高野良紀

(日本大学理工学部)

Room temperature weak ferromagnetism of the natural superlattice (LaO)ZnAs

K. Takase, T. Shimomura, Y. Takano

(College of Science and Technology, Nihon Univ.)

はじめに

希土類層状オキシニクタイト(LaO)ZnPは、ブロッケン層のLaO層と伝導層のZnP層が結晶のc軸方向に交互積層した層状物質で、酸素は4つのLa原子に、Znは4つのPn原子に四面体的に囲まれた構造を有している。Znの3d軌道は10個の3d電子によって全て占められており、このため、この物質は磁性をもたない。

今回、我々は、Znを欠損させることでホールを導入し、磁気モーメントの誘起を試みた。Znを欠損させると、Pn原子のp軌道に不対電子が生じるか(c)、Znの3d軌道に不対電子が生じる(d)と期待され、もし、うまくZnに不対電子が生じるなら、これがもとで磁気モーメントが生じる期待される。逆に、(c)の場合だと、価電子帯を構成するp軌道に不対電子が導入されるので、キャリアの導入により電気抵抗が減少すると考えられる。

実験方法

試料は全て多結晶体であり、固相反応法を用いて作成した。試料の磁化はMPMSを用い、電気抵抗はPPMSを用いて測定した。

実験結果

Fig. 2に今回の試みの一例として、プニコゲンにPを選択した場合である(LaO)Zn_{1-x}Pの電気抵抗の温度依存性(a)と室温での磁化の磁場依存性(M-H)(b)を示す。電気抵抗はZn欠損導入により著しく低下するが、温度依存性は全ての試料で半導体的なままである。一方、M-Hカーブには、x=0.3で小さなヒステリシスが観測され、強磁性が観測された。

発表当日には、Pn=As, Sbの結果も紹介するとともに、室温で観測される弱い強磁性の起源について議論する。

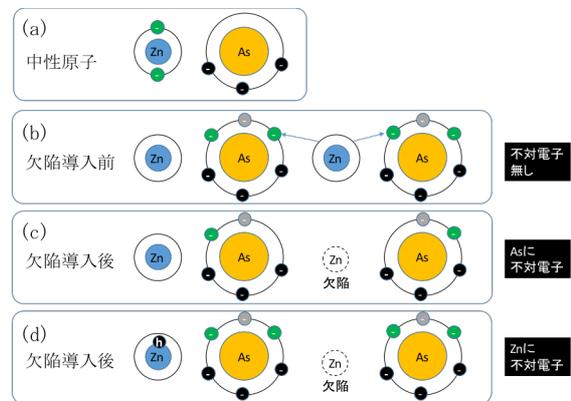


Fig. 1 Conceptual diagram of hole doping

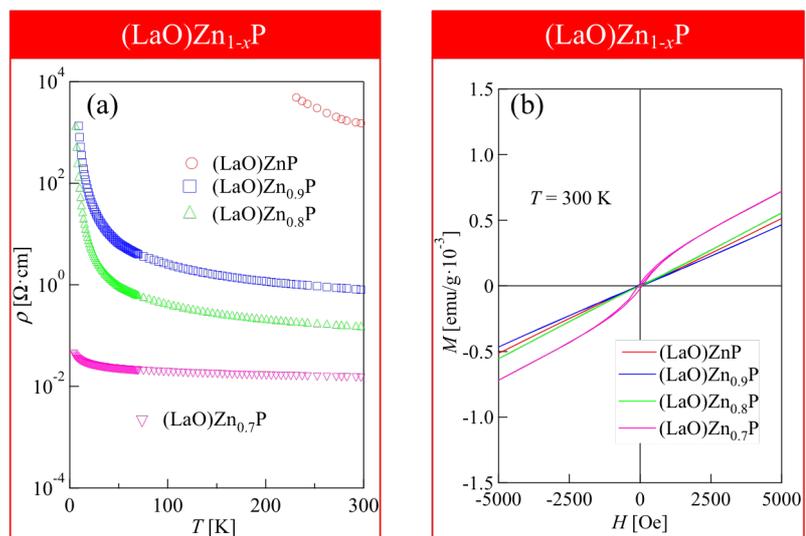


Fig. 2 Temperature dependence of electrical resistivity (a) and magnetic field dependence of magnetization at room temperature (b)