

M型フェライトにおけるFe²⁺の異方性: La-Na M型フェライト

和氣剛, 高尾健太, 田畑吉計, 中村裕之

(京大院工)

The magnetic anisotropy of Fe²⁺ in M-type ferrite: study on the La-Na M-type ferrite

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

(Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

1 はじめに

六方晶マグネトプランバイト型フェライト ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$; $A = \text{Ca, Sr, Ba, La, Pb}$) は、永久磁石材料として大量に利用されている。現在主流の材料は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr^{2+} (SrM) と Fe^{3+} の一部を La^{3+} と Co^{2+} でそれぞれ置換したもので¹⁾、 Co^{2+} の残留軌道モーメントが磁気異方性を増強していると考えられており、 La^{3+} は電荷補償のため添加されている。近年、電荷補償は必ずしも La^{3+} と Co^{2+} の間のみで行われるのではなく、 Fe^{3+} の還元により発生する Fe^{2+} も加わって電気的中性が保たれていることが明らかとなった^{2,3)}。 Fe^{2+} も残留軌道モーメントを有するため、磁気異方性に寄与すると考えられるが、最近 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{19}$ で Fe^{2+} の存在により一軸異方性が増強されている⁴⁾と報告され、M型フェライトにおける Fe^{2+} の磁気異方性が注目されている。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) において、系統的に Fe^{2+} の効果が調査されており、 $0 < x < 0.7$ では一軸異方性が低下する一方で、 $0.7 < x$ では増強されることが報告されている⁵⁾。 Fe^{2+} の単イオン異方性が系全体の異方性に影響を及ぼしていると考えられるが、一方で Fe^{2+} の異方性が濃度で決まるとは考えにくく、異方性を決定づける要因の解明が不可欠である。最近、六方晶フェライトの置換 Co^{2+} の磁気異方性が局所歪に敏感である⁶⁾ことが示され、 Fe^{2+} の異方性との関連に興味を持たれる。本研究では Sr-La 系以外で Fe^{2+} を含む M型フェライトとして (NaLa)M⁷⁾ に着目し、その単結晶試料を用いた磁性研究を行った。

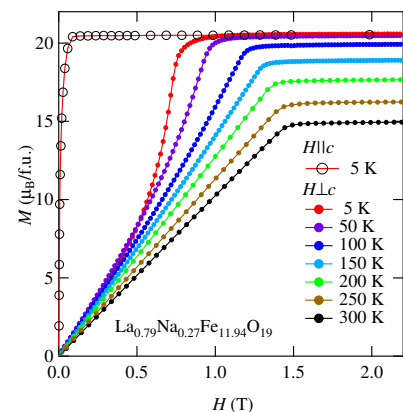


Fig. 1 (NaLa)M の磁化曲線

2 実験方法

(NaLa)M の単結晶試料はセルフフラックス法により合成した。原料は La_2O_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 の粉末を用い、金属組成が $\text{La} : \text{Na} : \text{Fe} = 0.65 : 1.85 : 12$ となるように秤量した。混合した原料を白金のつぼに入れ、電気炉で 1400°C まで加熱した後、 1100°C まで $-2.5^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐冷し、その後室温まで炉冷し単結晶を得た。相同定は粉末 X 線解析により行い、組成については波長分散型 X 線分析にて金属イオン量を定量した。磁化測定は SQUID 磁束計を用い、単結晶試料の磁化容易軸 ($H \parallel c$) 及び困難軸 ($H \perp c$) 方向について行った ($T = 5 - 300 \text{ K}$, $H = 0 - 7 \text{ T}$)。測定した磁化は形状を勘案し反磁場補正を行った。

3 結果および考察

フラックス合成の結果、平板状の単結晶試料を得た。粉末 X 線回折により M 相であることを確認し、格子定数は $a = 5.885 \text{ \AA}$, $c = 22.954 \text{ \AA}$ と文献値⁷⁾とよく一致した。組成については $\text{Na} + \text{La}$ と Fe の比が $1 : 12$ からずれ ($= 1 : 11.3$)、A サイトのイオンが過剰であるが、(CaLa)M でも同様のことが報告されている⁸⁾。金属イオンを 13 で規格化すると $\text{La}_{0.79}\text{Na}_{0.27}\text{Fe}_{11.94}\text{O}_{19}$ となり、 Fe^{2+} の量は 0.46 と見積もられる。 $T = 5 \text{ K}$ の磁化困難軸方向の磁化曲線には 0.7 T 付近でスピンフリップ転移が観測され、温度の上昇とともに線形の振る舞いとなる (Fig. 1)。また、全温度域で $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と比べ異方性が低下している。磁化困難軸方向へのスピンフリップ転移は、 Fe^{2+} の異方性エネルギーに c 軸と垂直方向に極小が存在するためと考えられ、この単イオン異方性が、系全体の異方性を低下させている。 Fe^{2+} の量は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ で異方性磁界が低下している組成のものと同程度である。一方で、軸比 c/a は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x > 0.7$) と同程度で、単純な軸比を異方性を決める因子と解釈することはできない。今後はより詳細な局所構造を検討する必要がある。

References

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **239**, 153 (2016).
- 3) N. Langhof and M. Göbbels, J. Solid State Chem. **182**, 2725 (2009).
- 4) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, and K. Yoshimura, Phys. Rev. B **95**, 224421 (2017).
- 5) M. K upferling, R. Gr ossinger, M. W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter, and F. Kubel, Phys. Rev. B **73**, 144408 (2006).
- 6) J. Inoue, private communication.
- 7) D. Le Roux, H. Vincent, J. C. Joubert, and M. Vallet-Regi, Mat. Res. Bull., **23**, 299 (1988).
- 8) K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **245**, 17 (2017).

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトにおけるサイト選択 Co 置換: ⁵⁹Co-NMR による研究

中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, C. Meny*
(京大工, *IPCMS)

Site-selective Co substitution in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite: ⁵⁹Co-NMR study

H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Meny*
(Kyoto Univ., *IPCMS)

1 はじめに

フェライト磁石母材の La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ では, Co が複数の Fe サイトを占有することが知られているが, 一軸異方性に寄与するのは特定のサイトの Co であり, それ以外のサイトの Co は磁気特性改善に役立っていない可能性がある. そのため, 限られた Co 量で磁気特性を改善するには, 特定の Co サイトを選択的に置換することが望まれる. 我々は, 以前, ⁵⁹Co-NMR 実験より, Co の占有サイトは少なくとも 3 サイトあり¹⁾, それらのサイトを占有する Co は全て 2 価の高スピン状態にあることを報告した²⁾. また, 様々な実験・計算を通じて, 一軸異方性に寄与するのは四面体配位の 4f₁ サイトの Co である可能性が高まっている³⁾. ところで, 試料作製時の酸素分圧を上げると, Co の固溶限が拡大すると共に, 異方性磁場が Co 組成に対してほぼ線形に増大する⁴⁾. 本研究では, 高圧酸素下 (HIP) で合成し Co 濃度を実用材より大幅に高めた Sr-La-Co 系 M 型フェライトの ⁵⁹Co-NMR 実験を行い, Co のサイト選択性を調べた.

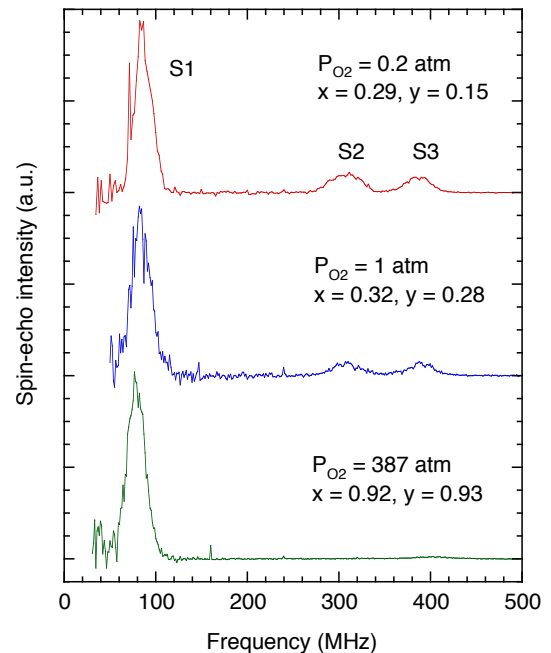
2 実験方法

HIP (酸素分圧 387 atm) で合成した $x = 0.92, y = 0.93$ (WDX 分析組成) の粉末試料⁴⁾ を測定に用いた. ⁵⁹Co-NMR 実験は, Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い, ゼロ磁場, 2 K で行った.

3 結果および考察

過去に報告した Sr-La-Co 系試料も含めて 3 種類の試料の ⁵⁹Co-NMR スペクトルを図に示す. それぞれ大気中で合成した $x > y$ の試料¹⁾, 酸素雰囲気下で合成した $x \approx y$ の試料²⁾, および HIP 合成した試料の結果である. これらのスペクトルは全て同一のスペクトロメータで測定したものであり, 強度が原子数比になるように必要な補正を加えてある. 概ね 3 種類の信号が観測されるが, 全て 2 価の高スピンの Co の信号であり²⁾, 共鳴周波数の違いは主に軌道磁気モーメントの違いに帰される⁵⁾. すなわち内部磁場はスピン成分より軌道成分の方が大きく, それらの符号が逆のため, 共鳴周波数はそれらの相殺のバランスで決まる. 低周波域の最も強い信号 S1 が四面体配位 4f₁ サイトの Co 由来であり, 高周波域の 2 つの信号 S2, S3 は八面体配位 12k または 2a サイトの Co 由来と考えられる. 酸素分圧が増大すると高周波域の S2 と S3 が抑制される傾向が見られ, HIP 試料では, 信号強度は S1 に集中し, S2 と S3 の強度は強く抑制される (実際には S2 が最も強く抑制される). (現時点では, 12k/2a の Co の価数やスピン状態が変化する可能性を完全には排除できないが) 以上の結果は, HIP 合成の試料では, そのほとんどの Co が 4f₁ サイトを選択的に占有することを強く示唆する. すなわち, 酸素分圧の増大は Co の固溶限を広げると同時にサイト選択性を強める. この結果は, 何らかのパラメータを適切に制御すれば, スピンマイノリティサイトで一軸異方性に寄与する 4f₁ サイトに Co を集められる可能性を示すものであり, 注目される.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ⁵⁹Co-NMR @ 2 K



References

- 1) H. Nakamura et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 346002 (2016).
- 2) 中村裕之他, 第 41 回日本磁気学会学術講演会, 21pC-2 (2017).
- 3) 例えば, 中村裕之, まぐね, **13**, 59 (2018).
- 4) T. Waki et al., *Mater. Res. Bull.* **104**, 87 (2018).
- 5) H. Sakai et al., *Phys. Rev. B*, submitted.

酸素分圧制御によるCe置換SrM型フェライトの合成

井上剛、和氣剛、田畑吉計、中村裕之
(京都大学工学研究科材料工学専攻)

Synthesis of Ce Substituted Sr M-type Ferrite by Controlling Oxygen Pressure
G. Inoue, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto Univ.)

はじめに

M型フェライト($AFe_{12}O_{19}$, $A=Ca, Sr, Ba, Pb$)は、安価かつ化学的熱的に安定であることから、永久磁石として広く普及している。現在主流の製品は、 $SrFe_{12}O_{19}$ のSrとFeがLaとCoで一部置換されたもの($Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$)であり¹⁾、 Co^{2+} が磁気異方性を増強していると考えられている。 La^{3+} は電荷補償のために添加されているが、他の軽希土類(Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+})も代替として可能である。 La^{3+} は Sr^{2+} に対して全率固溶であるが、 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} については固溶限が報告されており²⁾、イオン半径が小さくなるにつれ、固溶しにくくなる。一方、同じく軽希土類であるCeについては、M相中における安定な価数(Ce^{3+} あるいは Ce^{4+})など不明な点が多く、固溶域は明らかになっていない。

そこで今回、我々は La^{3+} の代替としてCeに注目し、酸素分圧を制御した条件で、Ce置換SrM型フェライトの合成を試み、本系の安定性を検討した。

実験方法

Ce-SrM($Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$)およびCe-Co SrM($Sr_{1-x}Ce_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$)の多結晶試料($x, y \leq 0.4$)を固相反応法により合成した。 $SrCO_3$, CeO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を所定の量秤量して混合し、ペレットに成型したのち1200~1300°Cで24時間焼結した。反応時は大気中($P_{O_2}=0.2$ atm)、Ar雰囲気中($P_{O_2}<0.01$ atm)、酸素雰囲気中($P_{O_2}=1.0$ atm)と酸素雰囲気中を制御した。これらに加えて、高酸素雰囲気中($P_{O_2}=387$ atm)においてもHIP装置を用いることで焼結を行った。得られた焼結体は一部を粉砕し粉末X線回折により相同定を行い、波長分散型X線分光(WDX)により金属イオン濃度を定量した。

実験結果

粉末X線回折の結果、M相が主相の試料を得ることができた。Ceの仕込み濃度が高くなるにつれ、 Fe_2O_3 および CeO_2 が不純物として現れるようになった。Ceの置換上限は酸素分圧に依存し(高酸素雰囲気中で0.05、酸素雰囲気中で0.10程度、大気中およびAr中で0.25程度)、分圧が低いほど置換上限が向上することが判明した。また、格子定数と置換したCeの濃度の関係を他の軽希土類元素と比較したところ、イオン半径を考えるとM相中に置換したCeの価数は3価である可能性が高いことが判明した。

このことから、 $SrFe_{12}O_{19}$ に対するCeの固溶域は、イオン半径のみならず、酸素分圧に対する Ce^{3+} の価数安定性に強く依存し、高酸素分圧下では著しく置換が抑制されることがわかった。

一方で、 Co^{2+} 置換量の上限は、高酸素分圧下で大きくなり³⁾、酸素分圧に対しCeとCoの置換上限は相反する傾向を示す。今後のCe-Co置換SrMフェライト磁石の実現に向けては、精密な分圧制御が重要になると考えられる。

参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) D. Seifert et al., J. Am. Ceram. Soc. **94**, 2109 (2011).
- 3) T. Waki et al., Mat. Res. Bull. **104**, 87 (2018).

M型フェライトにおける一軸磁気異方性の局所歪み依存性

井上順一郎^{1,2}、中村裕之³、柳原英人¹

(筑波大学理工学域¹、東北大学応用物理学専攻²、京都大学工学研究科)

Local strain dependence of uniaxial magnetic anisotropy in M-type ferrites

J. Inoue^{1,2}, H. Nakamura³, and H. Yanagihara¹

(Inst. Appl. Phys., Univ. of Tsukuba¹, Dept. Appl. Phys. Tohoku Univ.², Kyoto Univ.³)

はじめに 高性能永久磁石の開発は、エネルギー節約型社会実現をめざして達成すべき課題の一つである。実用的磁石として広く使用されている六方晶フェライトの一軸磁気異方性についても、その元素置換効果が詳細に調べられている[1]。特にM型フェライトへの Co^{2+} の導入が効果的であることが注目されている[2]。磁気異方性は、基本的には磁性原子(イオン)のスピン軌道相互作用、およびその周りの格子の低対称性により発現すると考えられる。M型フェライトにおいても、 Fe^{3+} イオンとその周りの酸素からなる局所構造が歪んでいることが知られている[1]。

本研究の目的は電子論に基づいて、M型フェライトにおける磁気異方性発現機構の詳細、一軸磁気異方性に対する局所歪みの効果、および元素置換効果を調べることにある。

計算モデル 磁性イオンとその周りの再隣接酸素イオンを含むクラスターに、p-d混成とスピン軌道相互作用(SOI)を取り入れた1電子モデルを採用する。電子状態の計算には既存のtight-binding法を採用する。SOIとしては原子内SOIを採用する。クラスター内の磁性イオンのシフトおよびクラスターの変形に伴う一軸磁気異方性の変化を計算する。

計算結果 表1にBa-ferriteとSr-ferriteに対する計算結果を示す。Ideal構造とは、各クラスター形状が立方晶フェライトのものと同じである。Ideal構造に対する K_u の計算値は実験値と比較し小さいが、 Fe^{3+} から予想される値より大きい。これはp-d混成による結果である。局所的に歪んだ現実的結晶構造に対する K_u の計算値は実験値にかなり近い。局所歪みの重要性を示す結果である。

図2は、 $4f_1$ サイト(4面体クラスター内のサイト)に導入された Co^{2+} イオンの一軸異方性の歪依存性を示す。Sr-ferriteの Fe^{3+} の位置は $dz = 0.002$, $[c/a]_{\text{ratio}} = 1.07$ である。したがって、この位置に存在する Co^{2+} は負の一軸異方性を与える[3]。一軸異方性の増大のためには、4面体の大きな歪または磁性イオンのシフトが必要であることがわかる。六方晶フェライトの磁気異方性の実験的検証には、高精度の歪測定が必須である。同様に第一原理計算においても高精度の計算が要求されることになる。

表1 M型フェライトの一軸異方性係数 K_u の計算値と実験値。各クラスターの形状が立方晶フェライトのものと同じしている場合をideal構造としている。単位は M erg/cm^3

	Ideal str.	Ba	Sr
K_u (cal)	0.95	2.45	2.60
K_u (exp)	---	3.25	3.57

謝辞 本研究は産学共創基礎基盤研究

プログラムの援助で行われた。

参考文献

[1] 中村裕之、Mag. Jpn. **13**, 59 (2018).

[2] 小林善徳、Mag. Jpn. **13**, 68 (2018).

[3] J. Smit and H. P. J. Wijn, Philips Research Report "Ferrites" (1959).

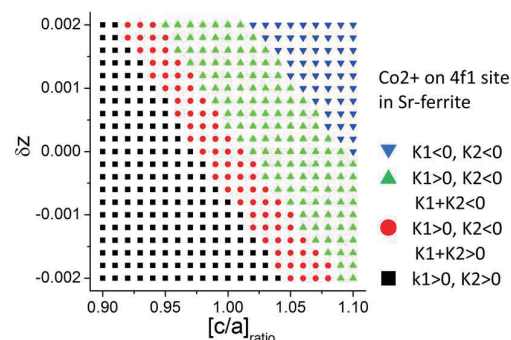


図1 $4f_1$ サイト上の Co^{2+} イオンの示す局所磁気異方性の計算値。 δz はクラスター内 Co^{2+} イオンのz軸方向のシフト(0.001が1%に対応)、 $[c/a]_{\text{ratio}}$ はc/aの理想値で規格化された値である。

Co フェライト薄膜の結晶配向制御及びその磁気特性

馬闌¹, 原佑輔¹, Sagar Shirsath², Danyang Wang², 森迫昭光¹, 劉小晰¹

(¹信州大学, ²ニューサウスウェールズ大学)

Magnetic properties of Co-ferrite/Fe-Co bilayers

C. Ma¹, Y. Hara¹, S. Shirsath², D. Wang², A. Morisako¹ and X. Liu¹

(¹Shinshu University, ¹University of New South Wales)

はじめに

スピネル構造を有する Co フェライトはスピントロニクス及び人工マルチフェロイックの材料として注目を集めている。高い抵抗率と高キュリー温度を有するため、Co フェライト薄膜は絶縁フェライトと非磁性電極を組み合わせるとスピン偏極電流を生成することができ、いわゆるスピンフィルタにおいて有用である。また、Co フェライトではマルチフェロイック構造を有する強磁性相の間で大きな磁歪効果を示す。更に、Co フェライト薄膜の興味深い特性を実現するためには、(001)配向及び垂直磁気異方性を有する薄膜が不可欠である。これまで、Co フェライトのヘテロエピタキシャル成長において SrTiO₃や MgO などの単結晶基板を用いたが、実用的な観点から我々は SiO₂/Si 基板上に(001)配向を有する Co フェライト薄膜の作製を試みた。

実験方法

薄膜形成には対向ターゲット式パターニング装置(FTS)を用いて、熱酸化シリコン(SiO₂/Si)基板上に Co-Fe-O/Co-Fe 薄膜を作製した。但し、試料作製時に基板加熱を施さない。

作製した試料に VSM を用いて磁気特性を測定し、X 線回折装置(XRD)による結晶構造の解析を行った。

実験結果

Fig. 1 に膜厚が 60 nm を有する Co フェライト薄膜の磁化曲線を示す。(a)に FeCo 下地層を有しない試料、及び(b)は 3 nm の FeCo 下地層を有する試料とする。FeCo 下地層なしの試料では約 110 emu/cc の飽和磁化を有するが、バルクの Co フェライトと比較するとほぼ 1/4 である。これは結晶膜中に非磁性結晶相を有することを示す。しかし、FeCo 下地層 3 nm を有する試料では飽和磁化が急激に増加した。X 線回折の測定結果からは FeCo 下地層を用いて基板加熱しなくても結晶化しスピネル構造を有することを明らかにした。この結果からは、FeCo 下地層がスピネル構造の結晶化温度を劇的に低下させたことを示唆している。また、全ての試料を 800 °C で 2 時間熱処理を施すことにより保磁力が劇的に増加した。Fig. 1(c)に FeCo 下地層を有しない試料、及び(d)に FeCo 下地層 3 nm を用いた試料のそれぞれの熱処理後の結果を示す。両方の試料とも優れた垂直磁気異方性を示すが、FeCo 下地層を用いた試料はより小さい面内保磁力を示し、更に優れた垂直磁気異方性を示した。Fig. 2(a)は FeCo 下地層を有しない試料、及び(b)に FeCo 下地層を用いた試料の熱処理後の X 線回折結果を示す。FeCo 下地層を有しない場合は(311)面が最も強い回折線であるが、FeCo 下地層を有する試料では(004)面が最も強い回折線であることを示した。また、面内 X 線回折法によって

$a=b=8.43 \text{ \AA}$, $c=8.35 \text{ \AA}$ と結晶格子のパラメータを算出した。これは、立方晶スピネル構造の c 軸を圧縮したことを示唆する。このような圧縮結晶構造は Co フェライトに大きな保磁力をもたらす要因である。

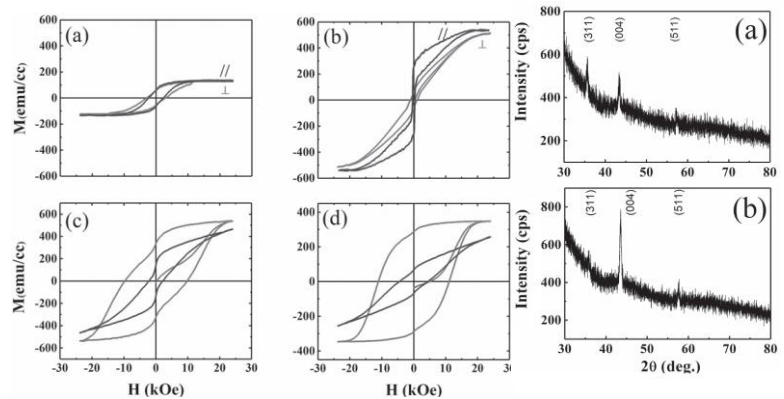


Fig. 1. Hysteresis loops of 60 nm thick Co-ferrite (a) as-deposited Co-Fe-O films without FeCo underlayer, (b) with 3 nm thick FeCo underlayer, (c) annealed Co-Fe-O film without FeCo underlayer and (d) annealed Co-Fe-O films with FeCo underlayer.

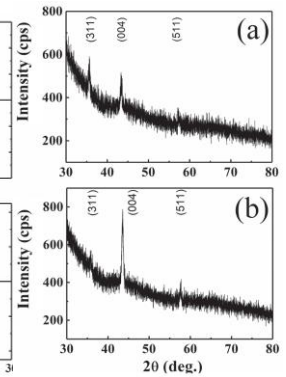


Fig. 2. XRD results of (a) annealed films without FeCo underlayer and (b) annealed films with FeCo underlayer.