強磁性亜鉛フェライトの合成と磁気及び磁気光学特性

安達信泰、中田勇輔、新海圭亮(名古屋工業大学) Preparation and magnetic and magneto-optical properties of of Zinc Ferrite N. Adachi, Y. Nakata, K. Shinkai (Nagoya Institute of Technology)

1.はじめに

可視光領域に高い透過率を示す ZnFe₂O₄は、反強磁性を示すことが知られているが、作製手法により強磁性を示す報告もあり、磁気光学結晶として期待できる¹⁾²⁾。我々は、有機金属分解法により焼成温度 500℃、焼成時間 1h で作製した ZnFe₂O₄ 薄膜が極低温で大きな磁化を示したことを報告した³⁾。この強磁性は、逆スピネル配列に起因すると考えられる。本研究では、さらに結晶化の際の熱処理を様々な条件で行うことで、ZnFe₂O₄ 薄膜の磁気特性の最適化、磁気光学特性を報告する。

2. 実験方法

ZnFe₂O₄薄膜は有機金属溶液(高純度化学)をシリカガラス基板上にスピンコーティングして成膜し、熱処理 結晶化して作製した。有機金属溶液は、Zn と Fe が 1:2 の組成比となるように混合し、溶液滴下後は 100℃で 30min 乾燥し、有機物を分解させるために 300℃で 30min 仮熱処理を行った。これを約 0.3µm の膜厚が得ら れるまで繰り返し、その後、熱処理を行い結晶化させた。熱処理は、温度を 400~1000℃、時間を 1min~12h まで変えて作製した。作製した試料に対し、XRD による結晶評価、SQUID による磁気特性の評価、またファ ラデー回転測定を低温で行った。

3. 結果と考察

結晶化した薄膜は、ZnFe₂O₄単相のスピネル構造を示す多結晶回折ピークのみが観測された。Fig. 1 に各焼 成条件で作製した試料の温度 4K での磁化曲線を示した。どの試料においても保磁力は 700 Oe 程度を示し、 強磁性は同じ磁性相に由来すると考えられる。10kOe の印加磁界において、495℃_1h では 34.1emu/g、500℃_2h では 44.5emu/g の磁化を示した。また、480℃_12h では 37.2emu/g の磁化を示したことから、大きな磁化を示 す焼成条件は、焼成温度 500℃付近・焼成時間 2h 程度から焼成温度 480℃付近・焼成時間 12h 程度の間にあ ると考えられる。また、温度 4~300K における磁気ヒステリシス曲線からアロットプロットからキュリー温 度を 190K 程度と見積もった。80 K におけるファラデー回転を Fig.2 に示す。磁界に対して負の回転角を示 し、膜厚当たりに換算すると、470nm で、-1.8×10³ deg/cm を示し、短波長領域で比較的大きなファラデー効 果を示すことが分かった。

謝辞:メスバウアー分光測定で、名古屋工業大学の壬生教授、田中准教授にお世話になりました。SQUID 測 定で、分子科学研究所の伊木氏、藤原氏らスタッフの皆様にお世話になりました。ここに感謝致します。 References

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

3) N.Adachi et.al. 13aC-9 日本磁気学会第42回学術講演会予稿集



Fig.1 The magnetization curves depending on annealing conditions for $ZnFe_2O_4$ films.



Fig.2. The Faraday Hysteresis curves at 80 K of $ZnFe_2O_4$

急冷により作製した高飽和磁化 Ca-Zn 系スピネルフェライト

橋本順平、柿崎浩一、神島謙二 (埼玉大学)

High saturation magnetization calcium-zinc spinel ferrite prepared by rapid cooling J. Hashimoto, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

緒言

スピネルフェライトは、一般に化学式 MeFe₂O₄(Me = Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, ...)で表される。¹⁾ Mg 以外のアルカリ土類二価イオンは Me サイトに入 らないと考えられていた。しかし先行研究²⁾のW型フェライト組成を 参考に CaZn₂Fe₁₆O₂₇の組成で焼成を行うと高飽和磁化の Ca 系スピネル と α-Fe₂O₃、Ca 系酸化物の混相が得られた。但し、このスピネルの単相 は得られていない。本研究では Ca-Zn 系高飽和磁化スピネルフェライ トの単相を得るための作製条件を検討し、飽和磁化値向上を試みた。

実験方法

作製方法は粉末冶金法であり、2通りの焼成過程で行った。原料粉 には CaCO₃, ZnO, α-Fe₂O₃を用い、Ca 系副生成物を抑制するため Ca の 少ない Ca0.5Zn2.5Fe16-xO27-8 組成となるように秤量し、湿式ボールミルで 24 時間混合後、乾燥させた。混合粉末を1 t/cm²でディスク状に加圧 成型し、T_s=1200~1300℃で5時間焼成した。焼成後、空冷(-200 K/h.) もしくは水冷により試料を得た。3)試料の結晶構造は粉末X線回折法 で同定し、磁気特性は超伝導量子干渉型磁束計(SQUID)を用いて測定 した。

実験結果

図1にCa_{0.5}Zn_{2.5}Fe_{16-x}O_{27-δ} (0≤x≤7)、T_S = 1300°C、急冷試料のX線 回折図を示す。どの試料もスピネルが主相であった。x=0ではα-Fe2O3 が異相として残存するが、1≤x≤7ではスピネルの単相となった。こ れに対し、空冷(-200 K/h.)の試料では0≤x≤7の範囲でスピネルが生成 したが、いずれも単相は得られず、異相として α-Fe₂O₃、Ca₃Fe₁₅O₂₅が生 (T_S = 1300°C・急冷)の飽和磁化 成した。

図2にCa0.5Zn2.5Fe16-xO27-& (0 ≤ x ≤ 7)、Ts = 1300°C、急冷試料の飽和磁化を示す。300Kではx=1で最大値 93 emu/g であり、1.8 K では x = 3 で最大値 146 emu/g であった。一方、空冷(-200 K/h.)した試料の飽和磁化の 最大値は x = 1 で、300 K 及び 1.8 K においてそれぞれ 48 emu/g および 87 emu/g であった。また、急冷試料は 導電性がありマグネタイト様スピネルであることが考えられるが、低温で通常のZn置換マグネタイト(約140 emu/g)⁴より高い飽和磁化値であった。この結果より、急冷により二価鉄を含むマグネタイト様スピネルが生 成しただけでなく、Caを添加したことによりイオン分布に変化が生じ、磁化が増加したと考えられる。

参考文献

- 1) S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, 97-98 (Oxford Univ. Press, 2001)
- 関川雄大, 柿崎浩一, 神島謙二; 第41回磁気学会学術講演会概要集, 5 (2017) 2)
- 3) E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 356-360 (1954)
- J. J. Went, E. W. Gorter, Philips Tech. Rev. 7, 185 (1952) 4)



(Ts=1300°C・急冷)の X線回折図



Ca系γ型六方晶フェライトの磁気特性に対する Ni, Zn 置換効果

今井大貴、柿崎浩一、神島謙二

(埼大院理工)

NiZn-substitution effect on magnetic properties of Ca-based y-class hexagonal ferrite

H. Imai, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

<u>はじめに</u>

Ca や Fe は地表付近での存在割合が大きく、資源的に豊富で毒性が低いという利点がある。そこで我々は Ca、Fe を用いた磁性体である Ca 系 γ 型六方晶フェライト A₄B₂₀O₃₃ (A, B = Ca, Co, Fe)¹⁰の作製を試みた。Braun らの試料の組成比 Ca : Co : Fe = 22 : 3 : 75 で試料を作製した結果、γ 型フェライトのほかに副生成物として非 磁性物質の CaFe₂O₄が生じ、γ 型フェライト本来の磁気特性を評価できなかった。しかし組成を Ca : Co : Fe = 4.0 : 0.7 : 15.3 とすることで γ 型フェライトの単相試料が作製できることを発見した。²¹ Braun らは二価遷移金 属が Zn の場合には γ 型フェライトは作製できないとしていたため、¹¹本研究では Co を Ni へ変更したうえで Zn 置換を試み、γ 型フェライトの作製条件ならびに磁気特性への影響について調べた。

<u>実験方法</u>

Ca: Zn: Ni: Fe = 4.0: x: 0.7-x: 15.3 となるように CaCO₃, ZnO, NiO, α-Fe₂O₃ を秤量し、遊星ボールミルによる粉砕を行 った後、ディスク状に加圧成型し、1225℃で本焼成した。試 料の結晶構造は粉末X線回折法で同定し、磁気特性は VSM と SQUID 磁束計を用いて測定した。

<u>実験結果及び考察</u>

図1はZn置換Ni- γ 型フェライト試料のX線回折図を示す。 すべての組成において γ 型フェライト単相となった。Braun ら は二価遷移金属をZnとした場合、通常 γ 型フェライトは作製 できず、Y₂O₃等の添加が必要であると指摘した。¹⁾しかし本研 究の組成においては、二価遷移金属をZnのみとした試料 (x=0.7)についても γ 型フェライトが単相で得られた。

図2は各試料の熱磁気曲線を示す。いずれの試料でもキュ リー点は一つであり、試料に含まれる強磁性体はγ型フェラ イトのみだった。これはX線回折図の結果と矛盾せず、また 得られた磁気特性がγ型フェライトのみに起因することを示 す。Niのみのγ型フェライトのキュリー点は233℃であり、 Znの置換量が増加するに従いキュリー点は減少した。そして Znのみのγ型フェライトではキュリー点は103℃となった。 キュリー点の減少は磁性イオンであるNiを非磁性イオンであ るZnに置換したことで、酸素を介した磁性イオン間の超交換 相互作用が弱くなったことに起因すると考えられる。

参考文献

- P. B. Braun and W. Kwestroo, Philips Res. Repts., 15, 394 (1960)
- 今井大貴、柿崎浩一、神島謙二;第9回CSJ化学フェス タ予稿集, P9-115 (2019)



図1 組成 Ca: Zn: Ni: Fe = 4.0: x: 0.7-x: 15.3、 Ts=1225°Cの試料のX線回折図



⊠ Ba₃Fe₁₀TiO₂₀

unknown

 \diamond h-BaTiO₂

• 18H-type

M-type

LiTi 置換 18H 型六方晶フェライトの作製

高橋久由、柿崎浩一、神島謙二 (埼玉大学 大学院 理工学研究科) Synthesis of LiTi substituted 18H-type hexaferrite H. Takahashi, K. Kakizaki, K. Kamishima (Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

<u>緒言</u>

18H 型六方晶フェライトは、S ブロックとT ブロックからなるY 型六方晶フェライトのT ブロックに六方晶チタン酸バリウム3化学 式分の層が挟まった積層構造である。本研究室の先行研究において 18H 型の組成を $Ba_5Me_{2x}Ti_{3x}Fe_{12+2x}O_{31}$ としたとき、x = 0.5で最適組 成となることがわかっている。¹⁾本研究では二価金属を $Li^+_{2/3}Ti^{4+}_{1/3}$ で置換した 18H 型フェライトを作製した。

<u>実験方法</u>

作製方法は2つあり、1つ目の作製方法は乾式焼成法である。原 料 粉 と し て BaCO₃, Li₂CO₃, TiO₂, α -Fe₂O₃ を 用 い て Ba₅(Li_{2/3}Ti_{1/3})_{2-x}Ti_{3-x}Fe_{12+2x}O₃₁($x = 0.125 \sim 1.250$)の化学量論組成になる ように秤量し、乳鉢で乾式混合を行った。得られた試料を加圧成型 し、1100^oC で 5 時間本焼成した。2 つ目の作製方法はエタノール焼 成法であり、エタノールを分散媒とした湿式混合を行った。これら の作製方法により得られた試料について粉末 X 線回折法により試 料の結晶構造を解析し、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気特性 を測定した。

結果と考察

図 1 に乾式焼成法で作製した $Ba_5(Li_{2/3}Ti_{1/3})_{2-x}Ti_{3-x}Fe_{12+2x}O_{31}$ 試料の X 線回折図を示す。 $0.125 \le x \le 1.25$ の範囲で 18H 型が生成した。 しかし、いずれも単相は得られず、異相が残った。最も単相に近い のは x = 0.5 の試料であり、これが最適な組成であると考えられる。

図2にx = 0.5の組成で乾式焼成法とエタノール焼成法により作製 した試料(Ba₅(Li₂₃Ti_{1/3})_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁)のX線回折図を示す。エタノー ル焼成法で作製した試料は単相であった。このことから、Liを用い た18H型の作製には、エタノール焼成法が適していると考えられる。

図3に乾式焼成法とエタノール焼成法により作製したx=0.5の試料(Ba₅(Li₂₃Ti_{1/3})_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁)の熱磁気曲線を示す。乾式焼成法では キュリー点が2ヶ所存在した。低温側が18H型で、高温側がLiTi 置換系のM型フェライトに由来するものだと考えられる。エタノ ール焼成法では、M型フェライトのキュリー点は消失し、磁気的に も単相になった。

乾式混合ではなくエタノール湿式混合を行うことで局所的な組 成ずれによる副生成物の生成を抑制できたと考えられ、エタノール 焼成法により単相のLiTi置換18H型六方晶フェライトが得られた。

$T_{\rm s} = 1100^{\circ}{\rm C}$ x = 1.250a Milling and a start of the st A Barren . x = 0.875units) (arb. tile korely a x = 0.500Intensity trickater this day x = 0.12520 30 40 50 60 10 70 2θ (deg.) Cu-Ka $\boxtimes 1$ Ba₅(Li_{2/3}Ti_{1/3})_{2-x}Ti_{3-x}Fe_{12+2x}O₃₁ \mathcal{O} X 線回折図 \diamond *h*-BaTiO₃ • 18H-type \bigtriangledown M-type $T_{\rm s} = 1100^{\circ}{\rm C}$ dry mix (arb. units) tikkinle i ime hei Intensity ethanol ball mill 20 30 40 50 60 70 10 2θ (deg.) Cu-Ka $\boxtimes 2$ Ba₅(Li_{2/3}Ti_{1/3})_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁ OX 線回折図 H = 1 kOe $T_{\rm S} = 1100^{\circ}{\rm C}$ 20



参考文献

1) K. Watanabe, T. Fujihara, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima : J. Phys. Soc. Jpn. 89, 014704, pp. 1-5 (2020).

Sr 置換 18H 型六方晶フェライトの作製

神治樹、柿崎浩一、神島謙二 (埼玉大学 大学院 理工学研究科) Synthesis of Sr substituted 18H-type hexaferrite H. Kan, K. Kakizaki, K. Kamishima (Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

緒言

六方晶フェライトは M 型や Y 型などがあり、これらは S ブロック((2MeFe₂O₄)^{0±},(2Fe₃O₄)²⁺)、R ブロック((BaFe₆O₁₁)²⁻)、T ブロック ((Ba₂Fe₈O₁₄)^{0±})を組み合わせた積層構造である(Me は二価遷移金属 イオン)。先行研究において、S ブロックとT ブロックで構成され る Y 型の T ブロック間に六方晶 BaTiO₃(*h*-BTO)3 化学式から成る 層が挟まってできた構造である 18H 型六方晶フェライトを見出し た¹⁾。18H 型の最適組成は Ba₅Me_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁ であることが分かっ ている。本研究では、18H 型六方晶フェライトに含まれるアルカ リ土類金属の Ba を Sr に換えて作製条件の探索を試みた。

実験方法

原料粉 SrCO₃, BaCO₃, ZnO, α-Fe₂O₃, TiO₂ を化学量論組成 (Sr_xBa_{5-x})Zn_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁となるように秤量した。これらを湿式ボー ルミルで24時間混合し、乾燥させた。混合粉末を1 t/cm²のディ スク状に加圧成型し、1250°Cで5時間本焼成した。試料の結晶構 造は粉末 X 線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM)を用いて測定した。

結果と考察

図 1 に 1250°C で焼成した(Sr_xBa_{5-x}) $Zn_{1.5}Ti_{2.5}Fe_{13}O_{31}$ (0.00 $\leq x \leq$ 0.80)のX線回折図を示す。全ての試料で18H型が生成したものの、 $x \geq 0.20$ の試料では異相である立方晶 SrTiO₃(*c*-STO)相のピークが 観測された。

図2に1250°C で焼成した(Sr_xBa_{5-x})Zn_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁ (*x*=0.00~0.15) の熱磁気曲線を示す。単相が得られた試料ではキュリー温度が 100°C 付近であり、Sr 置換により 18H 型六方晶フェライトのキュ リー点は、ほぼ変化しなかった。

Sr 系 18H 型六方晶フェライトの生成限界が低いのは、STO の晶 系によるものと考えられる。18H 型は六方晶 *h*-BTO 層が挟まって できた構造である一方、六方晶 *h*-STO は存在しない。これにより 18H 型六方晶構造に固溶し難く比較的生成しやすい立方晶 *c*-STO が副生成物として生じたと考えられる。

以上より、Sr 置換 18H 型六方晶フェライト (Sr_xBa_{5-x})Zn_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁の単相作製限界は $x \le 0.15$ であることが分かった。

$T_{\rm s}$ =1250°C \checkmark 18H-type \diamond c-STO x = 0.80West and the state of the second Intensity (arb. units) 0.60 Les and the second second 0.40 0.20 a la miller la Tam a Baller a der ett 0.15 Y 0.10 TYTE TO WAR AND A THE TOWN 0.00 Unite Service a Trans There a strend a 10 20 30 40 50 60 70 2θ (deg.) Cu-Ka \boxtimes 1 (Sr_xBa_{5-x})Zn_{1.5}Ti_{2.5}Fe₁₃O₃₁ \mathcal{O}

X線回折図



参考文献

1) K. Watanabe, T. Fujihara, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima: J. Phys. Soc. Jpn. 89, 014704, 1 (2020).

六方晶フェライト Ba(Fe1-xScx)12O19の磁気相図

丸山健一(院生)¹,田中誠也(院生)¹,内海重宜¹,鬼柳亮嗣²,中尾朗子³,森山健太郎³,石川喜久³ (¹公立諏訪東京理科大学大学院,²日本原子力研究開発機構,³総合科学研究機構)

Magnetic phase diagram of hexagonal ferrite $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$

K. Maruyama¹, S. Tanaka¹, S. Utsumi¹, R. Kiyanagi², A. Nakao³, K. Moriyama³, Y. Ishikawa³

(¹Suwa Univ. of Sci, ²Japan Atomic Energy Agency, ³CROSS)

<u>はじめに</u>

六方晶フェライト BaFe₁₂O₁₉に非磁性イオン Sc³⁺を添加した Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉では,磁気モーメントが角度 配列したヘリカル磁性が発現する。六方晶フェライトで発現するヘリカル磁性は強誘電性も示すマルチフェ ロイックスとしても注目されている。我々は,様々な Sc 濃度 x を持つ Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉の良質な単結晶の育 成に成功している^[1]。本研究では,育成した Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉単結晶試料について中性子回折および磁化測定

を行い, T-x磁気相図を作成したので報告する。

<u>実験方法</u>

Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉単結晶試料はフラックス法により育成した。J-PARCの物質・生命科学実験施設(MLF)BL18に設置された,中性子単結晶回折装置SENJUを用いて,TOF-Laue中性子回折測定を様々な温度で行った^[2]。温度変化の速度は0.5 K/minとした。入射中性子波長は0.4-8.8Åである。また,試料振動型磁力計(VSM)を用いて磁化の温度変化を測定した。外部磁場は5 kOe とし, *c*軸方向に印加した。



Fig. 1 Temperature dependence of (00l) neutron diffraction pattern for the *x*=0.128 crystal.

<u>実験結果</u>

(00/)中性子回折パターンの温度依存の一例として, x=0.128 結晶 の結果を Fig.1 に示す。(00 $2(n+\delta)$)で指数付けされる磁気衛星反射 が 212 K 以下で観測され、ヘリカル磁性とフェリ磁性の磁気相転 移温度が 212 K であることが分かった。ここで δ は磁気衛星反射の 非整合性を示す。x=0.153 結晶では全測定温度範囲(<296 K) で磁 気衛星反射が観測された。これら中性子回折と磁化の温度変化の 結果に基づいて作成した Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉の磁気相図を Fig.2 に示 す。ヘリカル磁性は Sc 濃度 x>0.06 の領域で観測され、高 Sc 濃度 領域ではヘリカル磁性と反強磁性が共存した範囲があり、さらに 高 Sc 濃度範囲では反強磁性相のみ観測された。

謝辞

中性子回折実験は、J-PAR・MLF のユーザープログラム(課題番号 2018B0073, 2019A0211, 2019B0098, 2020A0034)の下で行われた。

参考文献

[1] S. Utsumi et al., ACS Omega in print.

[2] T. Ohhara et al., J. Appl. Crystallogr. 2016, 49, 120–127.



Fig. 2 Magnetic phase diagram of $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$ in the *T*-*x* plane.