

六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ で発現する

ヘリカル磁性の回転角に関する研究

丸山健一¹, 田中誠也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 一般財団法人総合科学研究機構)

Study on turn angle of helimagnetism appearing in hexagonal ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

K. Maruyama¹, S. Tanaka¹, S. Utsumi¹

R. Kiyanagi², A. Nakao³, K. Moriyama³, Y. Ishikawa³

(¹ Suwa Univ. of Sci, ² J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency,

³ Comprehensive Research Organization for Science and Society)

はじめに

M型六方晶フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ に非磁性イオン Sc^{3+} を添加した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 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。我々はこれまでに、中性子回折および磁化測定により $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の温度 T -Sc 濃度 x の磁気相図を作製した。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル回転角 ϕ_0 は、温度 T と Sc 濃度 x に依存して顕著に変化する。本研究の目的は、中性子回折により $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ で発現するヘリカル回転角 ϕ_0 の温度 T および Sc 濃度 x の依存性を明らかにすることである。

実験方法

試料としてフラックス法により育成した Sc 濃度 $x=0, 0.0576, 0.704, 0.735, 0.884, 0.112, 0.128, 0.153, 0.189, 0.193$ の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶を用いた。J-PARC の材料・生命科学実験施設 (MLF) の BL18 に設置された TOF-Laue 単結晶中性子回折計 SENJU を用いて、様々な温度で中性子回折測定を行った。温度変化は 0.5 K/min の速度で行った。

実験結果

Sc 濃度 $x \geq 0.0704$ 結晶では、(00 l) 中性子回折パターンに $l=2(n \pm \delta)$ で指数付けされる磁気衛星反射が観測された。ここで、 δ は磁気衛星反射の非整合性を表し $0-0.5$ である。例えば $x=0.153$ 結晶の場合、測定温度全体 ($<296 \text{ K}$) にわたって磁気衛星反射が観測されヘリカル磁性を取ることが示唆された。一方、 $x=0.193$ 結晶の場合、 $\delta=0.5$ の磁気散乱ピークと磁気衛星反射が $<296 \text{ K}$ で観測された。ヘリカル回転角 ϕ_0 は、 $\phi_0=2\pi\delta$ の関係から計算できる。Fig.1 に各 Sc 濃度 x 結晶におけるヘリカル回転角 ϕ_0 の温度依存を示す。同じ Sc 濃度では温度上昇に伴い ϕ_0 は減少する傾向を示し、 $90-110^\circ$ で 0 になる閾値があることが示唆された。また、同温度では Sc 濃度が高いほど ϕ_0 は増加し $x=0.193$ で 180° に到達し、アンチフェロ成分を持つ磁性へと変化することが分かった。

謝辞

中性子回折実験は、J-PARC の 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。

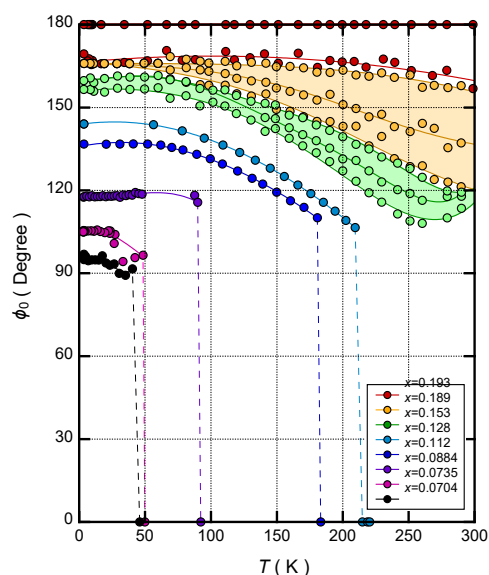


Fig. 1 Temperature dependence of ϕ_0 of the helix for each x -crystal.

第一原理計算による La-Co 共置換 M 型フェライトの Co サイト選択性の検証

小林龍哉¹、和氣剛¹、太田寛人²、池野豪一³、田畑吉計¹、中村裕之¹
(京都大¹、同志社大²、大阪府立大³)

Verification of Co site preference of La-Co-substituted M-type ferrite by first-principles calculation

R. Kobayashi¹, T. Waki¹, H. Ohta², H. Ikeno³, Y. Tabata¹, H. Nakamura¹

(Kyoto Univ.¹, Doshisha Univ.², Osaka Prefecture Univ.³)

1. 緒言

M 型フェライト($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \dots$)は、その価格優位性や化学的安定性から一般に広く使われている永久磁石材料である。La-Co 共置換 M 型フェライト($A_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)は、わずかな置換により保磁力が 20% 程度向上し、高性能フェライト磁石としてモーター用途に用いられている。保磁力の向上は、 Co^{2+} による母材の一軸磁気異方性の向上によるが、近年の研究において、一軸磁気異方性の向上に寄与するのは 5 種類の Fe^{3+} サイト ($2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$, $12k$) のうち、四面体配位の $4f_1$ サイトに入った Co^{2+} だけであることが明らかになった²⁾。また、Co 置換量が同程度にあるにもかかわらず、Sr-La-Co 系よりも Ca-La-Co 系の方が、保磁力が大きい³⁾。その違いは、 Co^{2+} のサイト占有率の違いによるものと考えられる。そこで本研究では、第一原理計算を用いて Co 置換 M 型フェライトの Co^{2+} 置換サイトに依存したエネルギーを比較し、A サイト原子の違いによる Co^{2+} のサイト選択性を検証した。

2. 計算方法

5 つの Fe^{3+} サイトそれぞれについて Co 置換した M 型フェライトの全エネルギーを、密度汎関数法に基づく第一原理計算により求めた。計算には平面波基底と Projector Augmented Wave 法を用いた第一原理計算コード VASP⁴⁾を用いた。 $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) の単位胞から $2 \times 2 \times 1$ の超構造を作成し、その中の Fe 原子一つを Co 原子に置換したものを置換体とした。Co を 2 価にするために超構造単位胞あたり電子を 1 個追加し、原子位置のみ構造緩和して計算を行った。 k -mesh は $2 \times 2 \times 1$ 、エネルギーカットオフは 400 eV とした。また、交換相関汎関数は HSE06 を用いた。

3. 結果と考察

DFT 計算によると、 Co^{2+} が $4f_1$ サイトを占有する場合が最安定となることが判明した。 $4f_1$ サイトを置換したときのエネルギーとの差 $\Delta E (= E - E(4f_1))$ は、 $2b$ 、 $4f_2$ サイトでは 1000 meV 程度と非常に大きく、 Co^{2+} はこれらのサイトをほぼ占有しないと考えられ、実験結果とよく符合する。 $2a$ 、 $12k$ サイトでの ΔE は、 $A = \text{Sr}$ に比べ、 $A = \text{Ca}$ では上昇しており、同じ Co^{2+} 濃度において、 $A = \text{Ca}$ では $A = \text{Sr}$ よりも多くの Co^{2+} が $4f_1$ サイトに置換されると示唆される。そのため、同じ Co^{2+} 濃度で Co^{2+} がより多く $4f_1$ サイトを占める $A = \text{Ca}$ の方が $A = \text{Sr}$ よりも一軸磁気異方性が向上し、Sr-La-Co 系よりも Ca-La-Co 系の方がより保磁力が大きいことが説明される。

ΔE (meV)	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$	$12k$
$A = \text{Sr}$	29.5	839.5	0	817.9	138.5
$A = \text{Ca}$	43.1	1627.7	0	945.3	173.6

参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jan. **23**, 1093 (1999)
- 2) H. Nakamura et al., J. Phys.: Mater. **2**, 015007 (2019)
- 3) Y. Kobayashi et al., JJSPM **55**, 541 (2008)
- 4) G. Kresse and J. Furthmüller, Vienna *Ab-initio* Simulation Package, University of Wien, 2001

XAFS 測定による $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の局所構造解析

中川貴、久松美佑、藤枝俊、清野智史、山本孝夫
(大阪大学)

Local structure analysis of $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by XAFS measurement

Takashi Nakagawa, Miyu Hisamatsu, Shun Fujieda, Satoshi Seino, Takao A. Yamamoto
(Osaka Univ.)

はじめに

CoFe_2O_4 薄膜を基板との格子不整合によって歪ませると、磁気弾性効果により保磁力が大きく増大することが知られている¹⁾。そこで我々は Co^{2+} を Cu^{2+} で部分置換をすれば、ヤン・テラー効果に起因する歪みでバルク体でも保磁力を高められると考え、一般的な固相反応法で $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を合成した。その結果、置換量 x が $x < 0.6$ で立方晶の単相が、 $x > 0.7$ で正方晶の単相が得られ、 $x = 0.6 \sim 0.7$ で二相が共存することがわかった。また、Co を含有する正方晶単相の組成では CoFe_2O_4 よりも高い保磁力を示すことを明らかにした²⁾。しかし、各イオンがどのサイトにどれぐらい占有しているのか、また、イオン周辺の酸素の配置が歪んでいるのかなどは分かってはいない。そこで、単相で得られた $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の Cu、Co、Fe の K 吸収端 XAFS 測定を行い、サイト占有率や局所構造を解析した。

実験方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cu_2O 、 CoO を $x = 0.0, 0.5, 0.8, 1.0$ となるように秤量し、ボールミルで混合後、空气中 950°C で 10 時間焼成した。得られた試料を XRD、VSM で測定し、以前の試料と特性が変わらないことを確認した。得られた $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の Cu、Co、Fe の K 吸収端 XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL11S2 で透過法により行った。

実験結果

XANES スペクトルによりどの組成でも Fe は +3 価、Co および Cu は +2 価であることがわかった。EXAFS 解析の結果、Co と Cu とともに A サイトの占有率は低く B サイトを占有する傾向があり、Cu の方がより B サイトに入りやすいことがわかった。各金属原子と B サイトの 6 個の酸素との原子間距離を右図に示す。 $x = 0$ では、Co も Fe も B サイトの酸素は正八面体となっている。一方で、 $x = 0.5$ の試料は XRD では立方晶の単相であり、Co と Fe の B サイトは正八面体であった。これに対し、Cu の周りの酸素の原子間距離は c 面内の 4 つと c 軸方向の 2 つとは異なり、ヤン・テラー効果により c 軸方向に伸びた状態であることがわかった。Cu の置換量を 0.8 にすると、Co も Fe も正八面体がやや変形することが示唆された。すべて Cu で置換した場合 ($x = 1.0$) は、Fe の周囲の酸素のうち c 軸方向の 2 つとの原子間距離は伸び、Cu と同様に変形していることがわかった。また、Cu の置換量が増加するにつれて、Cu 周囲の正方晶歪が大きくなっていることが示された。

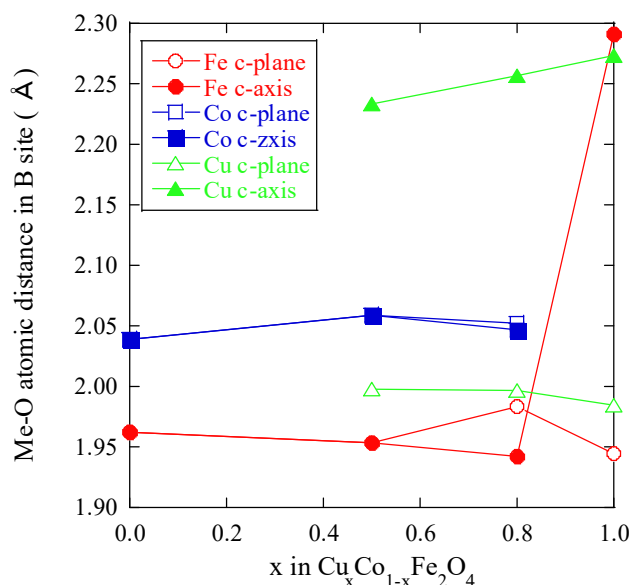


Fig. Atomic distance from metal to oxygen in B site determined by EXAFS analysis.

参考文献

- 1) H. Onoda, H. Sukegawa, E. Kita, H. Yanagihara, IEEE Trans. Magn. **54** (2018) 2502104.
- 2) M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, IEEE Trans. Magn. **57** (2021) 2100804.

Mn_xCoFe_{2-x}O₄ のヤーン・テラー効果による結晶歪みと磁気特性の変化

柏木春穂、藤枝俊、清野智史、中川貴
大阪大学 大学院工学研究科

Crystal distortion due to Jahn-Teller effect and change in magnetic properties of Mn_xCoFe_{2-x}O₄

H. Kashiwagi, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa
Graduate School of Engineering, Osaka University

はじめに

CoFe₂O₄ 薄膜を基板との格子不整合によって歪ませると、磁気弾性効果により磁気異方性が增大する¹⁾。また、基板を用いずに歪みを導入するため、CoFe₂O₄ 微粒子の Co を Mn で部分置換してヤーン・テラー効果に起因する格子歪みを誘起すると磁気異方性が增大し、それに伴って保磁力も増加する²⁾。バルク状態の Mn_xCoFe_{2-x}O₄ においても同様の効果が期待される。そこで、本研究では、固相法で作製した Mn_xCoFe_{2-x}O₄ のヤーン・テラー効果に起因する格子歪みと磁気特性の変化を明らかにする。

実験方法

α-Fe₂O₃、Mn₂O₃ および CoO 粉末を出発原料として用いた。混合粉をペレット化したのち、900 °C の大気雰囲気下で 50 時間保持し、固相反応法によりバルク状態の Mn_xCoFe_{2-x}O₄ を作製した。結晶構造を調べるため、Cu-Kα 線での X 線回折測定を行った。磁化測定は振動試料型磁力計を用いた。

実験結果

Mn_xCoFe_{2-x}O₄ の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。x = 0.0 および 1.0 の試料において立方晶の回折パターンが見られた。また、x = 2.0 の試料においては正方晶の回折パターンが見られた。いずれも単相の試料であった。一方、中間組成である x = 1.6 の試料において、立方晶および正方晶の回折パターンが同時に表れた。すべての組成において、立方晶と正方晶以外の異相は見られなかった。X 線回折パターンから算出した格子定数の Mn 置換量依存性を Fig. 2 に示す。立方晶相において、x の変化による a 軸の格子定数の変化は小さかった。一方、正方晶相においては a 軸および b 軸が縮小し、c 軸は伸長した。この正方歪み c/a は、立方晶と正方晶の二相共存状態である x = 1.2 より徐々に増大し、x = 2.0 で最大値 1.15 を示した。この歪みは Co を Mn で部分置換したことで生じたヤーン・テラー効果に起因する。また、磁化測定の結果より、x = 1.6 の試料は、立方晶単相を示す x = 0.0 と比較して大きな保磁力を示した。つまり、バルク状態においても、保磁力の増加はヤーン・テラー効果に起因する格子歪みと密接に関係することが明らかになった。

参考文献

- 1) H. Onoda et al., *IEEE Trans. Magn.* **54** (2018) 2502104
- 2) S. Yamada et al., *IEEE Trans. Magn.* **56** (2020) 6702618

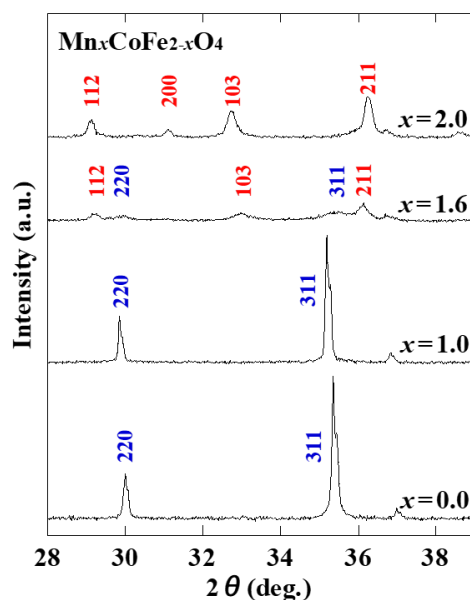


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Mn_xCoFe_{2-x}O₄ with x = 0.0, 1.0, 1.6 and 2.0.

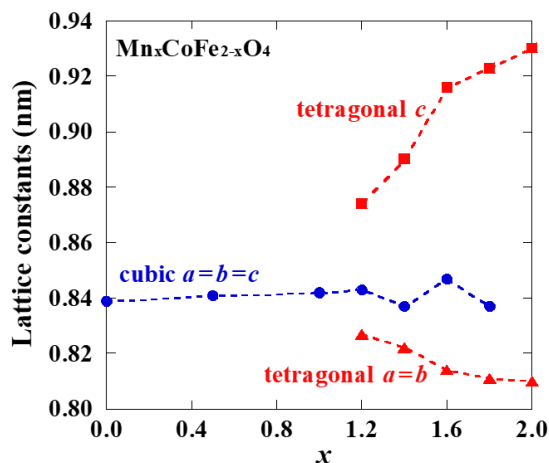


Fig. 2 Mn concentration x dependence of lattice constants.

Zr_{11.5}Fe₅₃Si_{35.5} 組成の新規ハード磁性化合物

山本 浩之, 上田 和浩, 北川 功
(日立製作所 研究開発グループ)

Novel hard magnetic compound with Zr_{11.5}Fe₅₃Si_{35.5} composition.

H. Yamamoto, K. Ueda, and I. Kitagawa
(Hitachi, Ltd. Research & Development Group)

研究背景

xEV 等の電動化アプリケーションの拡大に伴い高性能希土類磁石のニーズが高まる中、将来の希土類元素の供給量不足の懸念から、希土類レス・希土類フリーの新磁石化合物探索も重要な研究である。Zr-Fe-Si の三元系では多数の三元化合物が報告されており¹⁾、最近では ThMn₁₂ 構造の ZrFe₁₀Si₂ 相や²⁾、六方晶 Zr(Fe,Si)₂ ラーベス相が高い磁気異方性を有することが報告されている³⁾。本研究ではこのように多元化合物の出現が期待される Zr-Fe-Si の三元系に着目し、新たな希土類フリー化合物の発見を目的に材料探索実験を行った。

実験方法

本研究では、Fig. 1 の三元組成プロットに示すように、Fe : 35~80mol% の組成範囲で合計 45 試料を作製した。合金試料は Ar 雰囲気中のアーク溶解を用いて作製した。得られた合金を管状炉に導入し、200 Pa の Ar ガスフロー雰囲気において 1050°C × 24h の熱処理を実施した。熱処理後の合金試料を破砕し、数 mm サイズの小片を樹脂含浸・研磨した後、SEM と極 Kerr 顕微鏡により組織観察を実施した。また、合金試料を 75μm 以下の粉末状に粉砕し、それを用いて VSM と熱磁気天秤による磁気特性評価および XRD による結晶構造評価を行った。さらに詳細な結晶構造評価として TEM を用いた電子線回折評価を行った。

実験結果

Fig.2 に典型的な試料の特性評価結果を示す。Fig.2(a)(b) より合金中にメイズ状の磁区模様を示す領域が確認され、Zr : 11.5 at%、Fe : 53.0 at%、Si : 35.5 at% 組成のハード磁性相 (相 X) が存在すると判った。この合金の磁気特性は Fig.2(c) に示すように保磁力のあるヒステリシス曲線を示し、熱磁気天秤の測定から相 X の T_c は 260°C であると判った。また、相 X に相当する XRD ピークパターン (Fig.2(d) 赤矢印) は、既存データベースに登録されている粉末 XRD パターンでは整合できなかった。そこで合金中から FIB で抽出した微小結晶を電子線回折で分析した結果、相 X は直方晶系と判明し、過去に報告のない新規磁性化合物と結論付けた。

参考文献

- 1) C.P. Wang et. al., Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 34, No.4, 277 (2013).
- 2) A.M. Gabay et. al., Journal of Alloys and Compounds, 657, 5, 133 (2016).
- 3) D. Goll et al, Physica Status Solidi - Rapid Research Letter, 12, 1700221 (2017).

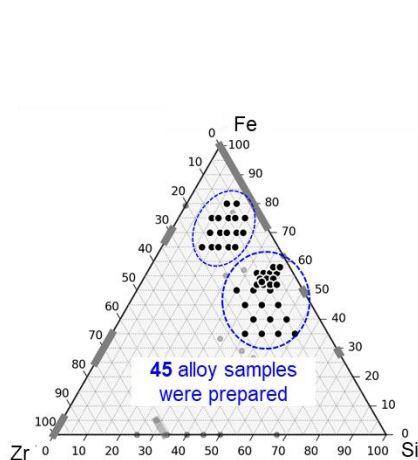


Fig.1. 作製した合金試料の組成 (仕込み組成)

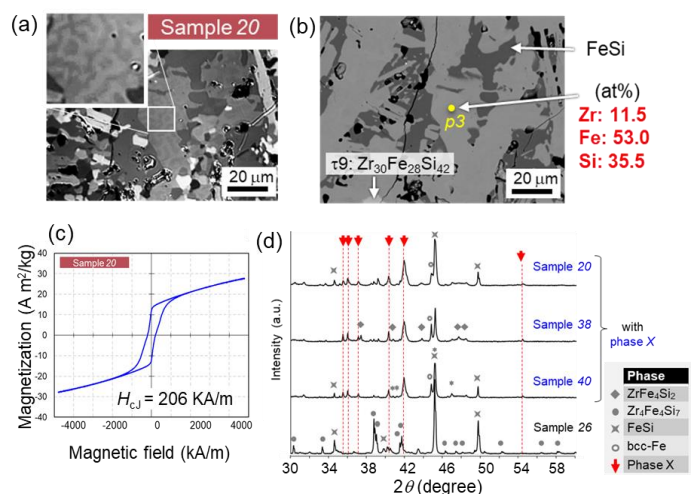


Fig.2. 典型試料の(a)極 Kerr 顕微鏡像、(b)BSE 像と EDX 分析、(c)*M-H* 曲線、(d)XRD パターン