

反応性 DC および RF スパッタリング法により単結晶基板上に形成した Fe-N 薄膜における γ' 相の形成

前田悠良¹・今村光佑¹・大竹充¹・磯上慎二²・二本正昭¹・川井哲郎¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹横浜国大, ²物材機構, ³東京藝大, ⁴山形大)

γ' Phase Formation in Fe-N Thin Films Prepared on Single-Crystal Substrates
by Reactive DC and RF Sputtering

Yura Maeda¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Shinji Isogami²,
Masaaki Futamoto¹, Tetsuroh Kawai¹, Fumiyoshi Kirino³, Nobuyuki Inaba⁴
(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS, ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに γ' -Fe₄N 相は、スピン偏極率が大きいことからスピントロニクス応用を目的に注目されている。これまで、Fe₄N 薄膜の形成には、MBE 法に加えて、反応性スパッタリング法も活用されている。反応性スパッタリング法による窒化物薄膜の作製では、DC と RF の放電方式の違いにより結晶性が変化することが報告されており¹⁻³、窒化鉄の場合においても相形成に影響を及ぼすことが考えられる。これまで、DC および RF の両方式により Fe₄N スパッタ膜が形成されているが、同様な実験条件下で放電方式を比較した報告は殆ど無い。本研究では、DC と RF の 2 つのスパッタリング法で、製膜速度が同じになるように投入電力を調整した上で、MgO および SrTiO₃(001) 単結晶基板上に Fe-N 膜の形成を行い、放電方式の違いが相形成、構造、磁気特性に及ぼす影響を詳細に調べた。

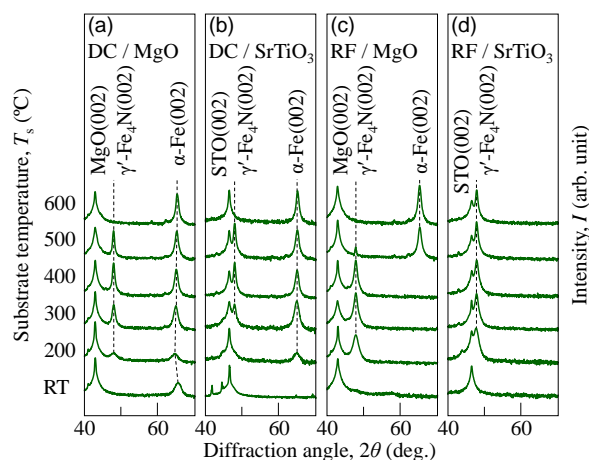


Fig. 1 XRD patterns measured for Fe-N films prepared on (a, c) MgO(001) and (b, d) SrTiO₃(001) substrates by (a, b) DC and (c, d) RF sputtering.

実験方法 膜形成にはDCとRF電源の切り替えが可能な超高真空マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。室温から 600 °C の間の一定温度で MgO および SrTiO₃(001)基板上に 40 nm 厚の Fe-N 膜を形成した。Ar と N₂ の混合ガスの全圧に対する N₂ 分圧比は 5% とした。構造評価には RHEED および XRD, 組成評価には XPS, 磁化曲線測定には VSM を用いた。

実験結果 基板温度 200 °C 以上において、エピタキシャル膜が得られた。Fig. 1 に XRD パターンを示す。2 θ = 48° 付近に γ' 相の形成に対応する Fe₄N(002) 反射, 2 θ = 65° 付近に α 相の形成に対応する Fe(002) 反射が現れている。これらのデータから、 γ' と α 相の体積比を算出した。Fig. 2 に体積比の基板温度依存性を示す。MgO および SrTiO₃ のいずれの基板上に形成した場合においても、DC よりも、プラズマ密度が高い RF を用いることにより、 γ' 相の形成が促進されていることが分かる。更に、MgO 基板よりも格子ミスマッチが小さい SrTiO₃ 基板を用いることで、 γ' 相は更に安定化させられることが分かる。当日は詳細構造と磁気特性の関係についても議論する。

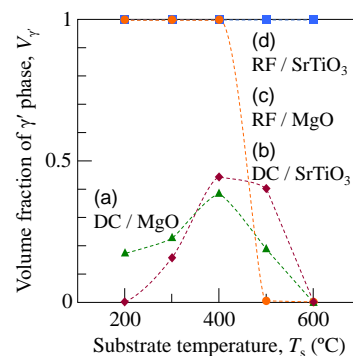


Fig. 2 Volume fractions of γ' phase in Fe-N films prepared on (a, c) MgO and (b, d) SrTiO₃ substrates by (a, b) DC and (c, d) RF sputtering.

- 1) S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, and J. Jiang: *Thin Solid Films*, **519**, 2116 (2011).
- 2) J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. D. T. Zahn, and F. Richter: *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1103 (1996).
- 3) A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje, S. Kouptsidis, and S. Jäger: *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 717 (1995).

MgO(110)および(111)基板上における γ' -Fe₄N 薄膜のエピタキシャル成長

今村光佑¹・前田悠良¹・大竹充¹・磯上慎二²・二本正昭¹・川井哲郎¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹横浜国大, ²物材機構, ³東京藝大, ⁴山形大)

Epitaxial Growth of γ' -Fe₄N Thin Films on MgO Substrates of (110) and (111) Orientations

Kosuke Imamura¹, Yura Maeda¹, Mitsuru Ohtake¹, Shinji Isogami²

Masaaki Futamoto¹, Tetsuroh Kawai¹, Fumiyoshi Kirino³ and Nobuyuki Inaba⁴

(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS, ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに γ' -Fe₄N は, Fe の fcc 格子の体心位置に N が侵入した構造をとる軟質磁性体で, 負に大きなスピン偏極率を持つことから, 近年はスピントロニクス応用の観点で注目される材料である¹⁻⁴). 最近, 我々は Fe-N 膜を, N₂ 分圧比および基板温度を軸とした広範なスパッタリング条件のもとで MgO(001)基板上に形成して構造を詳細に調べ, γ 相がエピタキシャル成長する条件をまとめた⁴). 一方で, 薄膜を用いて磁気異方性を考慮した物性評価を行う際には, 形状に起因する面直方向の反磁界が妨げとなるため, 面方位を変えて単結晶膜を作製することも重要となる. そこで本研究では, Fe-N 膜を MgO(110)および(111)上に形成する際の基板温度が γ 相のエピタキシャル成長と構造に与える影響について系統的に調べた.

実験方法 超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いて, Ar と N₂ の混合ガス (全圧 0.67 Pa, N₂ 分圧比 5%) 下で Fe ターゲットをスパッタすることにより, 40 nm 厚の Fe-N 膜を MgO(110)および(111)基板上に形成した. このとき, 基板温度を RT~600 °C の間で変化させた. 構造評価には RHEED, XRD, XPS, AFM を, 磁気特性評価には VSM を用いた.

実験結果 MgO(110)および(111)基板上に形成した Fe-N 膜の RHEED パターンを Fig. 1(a)および(b)にそれぞれ示す. いずれの基板上に 200 °C 以下で形成した膜に対してはリング状の回折パターンが認められ, 多結晶膜となっていることが分かる. 低温では Fe あるいは N の基板上における表面拡散が不十分であり, エピタキシャル成長が起きていない. MgO(110)基板上に 300~400 °C, MgO(111)基板上に 300~500 °C で形成した膜の RHEED パターンは Fig. 2(a)および(b)の模式図に示す γ' -Fe₄N 相からの回折パターンとそれぞれ一致しており, γ' 相のエピタキシャル成長はこの温度範囲において起こることが分かる. MgO(110)基板上では膜と基板が同じ方位関係の γ' -Fe₄N(110)[001] \parallel MgO(110)[001], MgO(111)基板上では双晶を伴って γ' -Fe₄N(111)[$\bar{1}$ 10]_A, γ' -Fe₄N(111)[110]_B \parallel MgO(111)[110]の方位関係となっている. そして, MgO(110)基板上では 500 °C 以上で, MgO(111)基板上では 600 °C 以上で形成した膜の回折パターンは Fig. 2(c)および(d)に示す α -Fe 相からのパターンと一致しており, 高温では N の脱離によって α 相がエピタキシャル成長したと考えられる. また, 基板面方位によって, N 脱離の臨界温度が異なっている. 結晶表面の格子間隔や表面自由エネルギーの違いが N の脱離反応に影響を及ぼしていることが考えられ, (110)に比べて(111)結晶の方が N が脱離しにくいことが示唆される. 当日は, XRD による詳細な膜構造の解析に加え, 表面形態および磁気特性についても報告する.

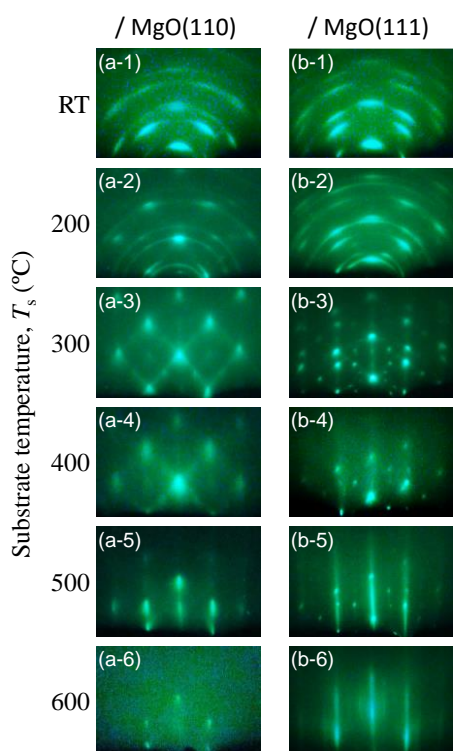


Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe-N films formed on (a) MgO(110) and (b) MgO(111) substrates at (a-1,b-1) RT, (a-2,b-2) 200, (a-3,b-3) 300, (a-4,b-4) 400, (a-5,b-5) 500, (a-6,b-6) 600 °C.

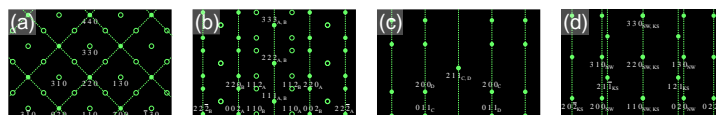


Fig. 2 Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for epitaxial films with orientation relationships of (a) γ' -Fe₄N(110)[001] \parallel MgO(110)[001], (b) γ' -Fe₄N(111)[110]_A, γ' -Fe₄N(111)[110]_B \parallel MgO(111)[110], (c) α -Fe(211)[011]_C, α -Fe(211)[011]_D \parallel MgO(110)[001], and (d) α -Fe(110)[111] \parallel MgO(111)[110] (NW) and α -Fe(110)[001] \parallel MgO(111)[110] (KS).

- 1) M. Tsunoda, Y. Komazaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **2**, 083001 (2009).
- 2) A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 202502 (2009).
- 3) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**, 162 (2014).
- 4) K. Ito, S. Higashikozono, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **455**, 66 (2016).
- 5) 今村光佑, 前田悠良, 大竹充, 磯上慎二, 二本正昭, 川井哲郎, 桐野文良, 稲葉信幸: to be published in *T. Magn. Soc. Jpn.*, **6** (2022).

組成および原子規則度制御による軟磁性 FeAlSi 薄膜実現のための指針

赤松昇馬、中野貴文、角田匡清、安藤康夫、大兼幹彦
(東北大学大学院 工学研究科)

Guidelines for realization of FeAlSi films with soft magnetic properties
by control of composition and atomic ordering

S. Akamatsu, T. Nakano, M. Tsunoda, Y. Ando, and M. Oogane
(Graduate School of Engineering, Tohoku University)

はじめに

センダスト合金 ($\text{Fe}_{73.7}\text{Al}_{9.7}\text{Si}_{16.6}$) [1]は、 Δ_1 バンドのスピンの分極率が高く結晶磁気異方性が小さいため、トンネル磁気抵抗 (TMR) センサーのフリー層への応用が期待できる[2]。しかし、従来は FeAlSi 薄膜のスピントロニクス応用に関する検討は十分でなく、軟磁気特性の発現機構も明確に理解されていなかった。本研究の目的は、FeAlSi 薄膜の組成および原子規則度を制御することで、優れた軟磁気特性を実現することである。

実験方法

薄膜試料は MgO(001) 基板上に DC/RF マグネトロンスパッタリングを用いて成膜した。膜構成は MgO-subst./MgO (20nm)/FeAlSi(30)/Ta(5)である。様々な組成の FeAlSi 膜を成膜し、成膜後 $T_a=300\text{-}600^\circ\text{C}$ で熱処理をおこない、原子規則度を変化させた。試料の結晶構造と磁気特性は X 線回折 (XRD) と振動試料型磁力計により評価した。

実験結果

種々の組成の磁化曲線から異方性磁界 H_k を評価した結果、 T_a の上昇によって結晶磁気異方性 (K_1) の符号反転が確認され、最小の H_k は 0.43 Oe であった。 K_1 の符号反転は、 $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Si}$, $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$, $\text{B}_2\text{-Fe}_3\text{Si}$, $\text{B}_2\text{-Fe}_3\text{Al}$, $\text{A}_2\text{-FeAlSi}$ の様々な規則相の体積比率の変化によるものと推測される。XRD で実験的に評価した D_{03} 相, B_2 相の原子規則度と、各規則相の K_1 のバルク値[3, 4]を用いて、 K_1 の Al 濃度依存性のシミュレーションをおこなった。Fig.1 は、 $K_1 \sim 0$ が得られた膜組成での K_1 の実験結果とシミュレーション結果を示している。バルクのそれも合わせて示した。シミュレーション結果は実験結果と同じ傾向を示しており、 $K_1 \sim 0$ の点は原子規則度が低下するにつれて、Al リッチ組成にシフトすることがわかった。このことから、膜組成と原子規則度を制御し、FeAlSi 薄膜中の規則相のうち、唯一負の K_1 を有する $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$ の体積比率を調整することで、優れた軟磁気特性を有する FeAlSi 薄膜を得られることを見出した。当日の発表では、 $K_1 \sim 0$ が得られた試料の磁気光学 Kerr 効果測定の結果と合わせて、軟磁気特性の発現機構に関する詳細な議論をおこなう。本研究は、FeAlSi 薄膜が TMR センサー素子のフリー層材料として有望であることを初めて示し、TMR センサーの飛躍的な性能向上に貢献すると期待できる。本研究は、JSPS 科研費、東北大学 GP-Spin プログラム、NEDO 先導研究プロジェクト、東北大学 CSIS および東北大学 CIES の支援を受けた。

膜組成と原子規則度を制御し、FeAlSi 薄膜中の規則相のうち、唯一負の K_1 を有する $\text{D}_{03}\text{-Fe}_3\text{Al}$ の体積比率を調整することで、優れた軟磁気特性を有する FeAlSi 薄膜を得られることを見出した。当日の発表では、 $K_1 \sim 0$ が得られた試料の磁気光学 Kerr 効果測定の結果と合わせて、軟磁気特性の発現機構に関する詳細な議論をおこなう。本研究は、FeAlSi 薄膜が TMR センサー素子のフリー層材料として有望であることを初めて示し、TMR センサーの飛躍的な性能向上に貢献すると期待できる。本研究は、JSPS 科研費、東北大学 GP-Spin プログラム、NEDO 先導研究プロジェクト、東北大学 CSIS および東北大学 CIES の支援を受けた。

参考文献

- [1] H. Masumoto, T. Yamamoto, J. Jpn. Inst. Met. **1**, 127 (1937).
- [2] S. Akamatsu, M. Oogane *et al.*, AIP Adv. **11**, 045027 (2021).
- [3] M. Takahashi *et al.*, J. Jpn. Inst. Met. **10**, 221 (1986).
- [4] T. Kamimori, M. Shida, M. Goto, and H. Fujiwara, J. Magn. Magn. Mater. **54**, 927 (1986).

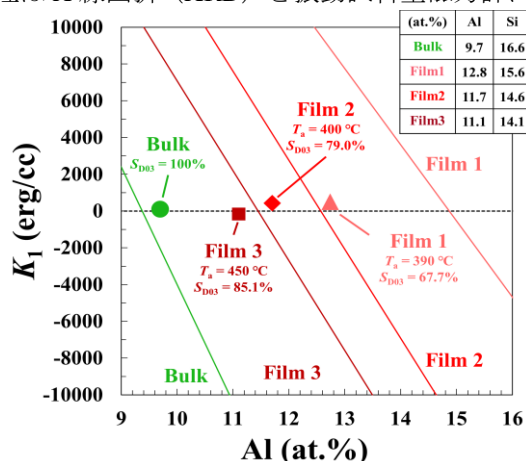


Fig.1: Experimental (plotted points) and simulation (solid lines) results of K_1 dependence on Al concentration.

タンデム法で成膜した強磁性 CoFe-フッ化物ナノグラニューラ膜の一軸異方性

直江正幸、曾根原誠*、遠藤恭**、小林伸聖、荒井賢一
(電磁研、*信州大、**東北大)

Uniaxial anisotropy of ferromagnetic nanogranular films consisting of binary CoFe alloys and fluorides

M. Naoe, M. Sonehara*, Y. Endo**, N. Kobayashi, and K.I. Arai

(DENJIKEN-Res. Inst. Electromagnetic Mater., *Shinshu Univ., **Tohoku Univ.)

はじめに 強磁性のナノグラニューラ膜は一軸磁気異方性を付与すると強い異方性磁界を呈し、かつフッ化物をマトリックス材料とすると高比抵抗となることから、高周波用途に適している^{1,2)}。また、用いる磁性金属の組成を選択することで、高周波特性を調整可能である³⁾。他方、同時スパッタの一種であるタンデム法で成膜すると、本法の基板公転に由来した自己組織化により磁性ナノグラニューラの結晶配向が起り、成膜中に磁界印加しなくとも強い面内一軸異方性を誘導できる⁴⁾。このような背景において、磁化が高い一方で結晶磁気異方性定数が低い二元 CoFe 合金を用いてナノグラニューラ膜の高透磁率化を試みている。その研究過程で、上記の結晶配向で誘導される異方性の方向に CoFe 組成依存性があることがわかった。強磁性ナノグラニューラ膜の異方性要因について、解明の一助になるのと考えられる。

実験方法 Fig. 1 に模式図を示すタンデム法において、磁性金属陰極は CoFe 合金とし、合金組成 $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ において化学組成 x を 0~94 (at. %)とした。フッ化物陰極には CaF_2 もしくは MgF_2 の緻密焼結体を用いた。陽極に設置のガラス基板を水冷しながら周速 0.33 m/s で公転させた。この基板公転軌道下に配置され、かつ同時にプラズマが立てられた上記両陰極上を基板が通過することで、ナノスケールの相分離構造(ナノグラニューラ構造)を形成しながら膜が堆積する。 1×10^{-5} Pa 以下の真空到達の後、Ar 成膜ガス圧は 1.07 Pa とした。膜中の CoFe とフッ化物との比率は、両ターゲットの投入電力比で制御し揃えた。試料は、静磁化測定、高周波複素透磁率測定、比抵抗測定、XRD などにより評価した。

結果と考察 $x=35 \sim 80$ の範囲で面内一軸異方性が得られ、 $x=0$ および 15 では面内等方性、 $x=94$ では垂直磁化となった。Fig. 2 は、基板公転方向を 0 deg. と定義し、ここから公転の遠心方向を正の角度とした時の磁化容易軸の方向について、 x 依存性を纏めたものである。Co リッチ組成側では容易軸が +90 deg. に近くなった。+90 deg. は、上記の結晶配向で誘導される容易軸の従来方向である。一方、Fe リッチになると 0 deg. に近づき、やがて負の角度となった。これらは、Fig. 2 に併記した CoFe の結晶磁気異方性定数 K_1 の組成依存性⁴⁾に対応しているように見える。タンデム法の膜厚分布に由来した磁気ひずみによる正磁歪材料の異方性成分は、0 deg. 付近に弱く誘導されると推測される。例えば、 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ は CoFe で最も正の磁歪定数 λ が高いが、 K_1 も負に高い。この場合は結晶配向による異方性が優勢で、+90 deg. 方向へ容易軸が向く。他方、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ や $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ は λ が高い一方で K_1 は低いので、結晶配向による異方性が弱くなり、容易軸が 0 deg. 付近に向くものと考えられる。

参考文献

- 1) Naoe, et al.: *IEEE Magn. Lett.*, **5** (2014).
- 2) Naoe, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **391** (2015).
- 3) 直江 他: *電気学会研究会資料*, MAG-13-133 (2013).
- 4) Shih: *Phys. Rev.*, **46** (1934).

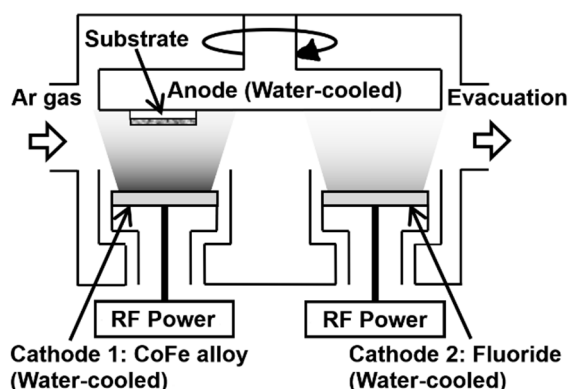


Fig. 1 Schematic view of a tandem sputtering equipment.

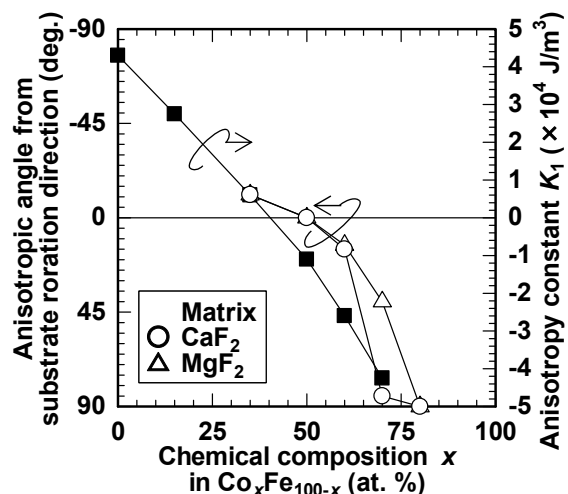


Fig. 2 Anisotropic angle from substrate rotation direction and anisotropy constant as a function of chemical composition x in $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$.

非磁性 Cu 中間層を用いた NiFeMo 薄膜の軟磁性化

平山慶明, 芦澤好人, 中川活二
(日本大学)

Soft Magnetization of NiFeMo Thin Films using Non-magnetic Cu Intermediate Layer
Yoshiaki Hirayama, Yoshito Ashizawa, and Katsuji Nakagawa
(Nihon Univ.)

はじめに

高周波電流を通電した磁性体に外部磁界を印加することによる透磁率変化を介し、インピーダンスが変化する現象を利用した GMI センサは高感度化や産業応用が議論されている^[1]。我々は、飽和磁化が大きく、優れた軟磁気特性を有する NiFeMo 薄膜において、多層薄膜構造を利用したさらなる軟磁性化に着目した。一般に、強磁性体内に形成される磁壁は材料の磁気異方性や膜厚によって変化し、膜厚が厚いところでは磁壁のスピンの膜面内方向で回転する Bloch 磁壁となり、薄くなると磁壁の部分の反磁場が大きくなり磁壁上下に現れる磁極による静磁エネルギーが増すためスピンは膜面内で回転する Néel 磁壁となる。ここで、非磁性層を強磁性層で挟んだ構造においては、強磁性層間結合により、Néel 磁壁対が形成されることで、軟磁気特性の向上が報告されている^[2]。そこで本研究では、NiFeMo 薄膜の磁壁構造の制御による軟磁性化を目指し、磁気特性の非磁性 Cu 膜厚依存性について検討した。

実験方法

NiFeMo / Cu / NiFeMo 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法を用いて SiO₂ 基板に成膜した。NiFeMo 薄膜の作製には Ni₇₉Fe₁₆Mo₅ (at.%) の合金ターゲットを用いた。また、非磁性中間層 Cu の膜厚 d_{Cu} は 1 nm, 1.5 nm, 3 nm とし、NiFeMo 薄膜の膜厚は 50 nm 一定とした。作製した磁性薄膜には振動試料型磁力計 VSM を用いて薄膜の面に平行な方向の静的磁気特性を測定した。

実験結果

NiFeMo / Cu / NiFeMo 薄膜の保磁力 H_c を d_{Cu} に対して Figure 1 に示す。いずれの d_{Cu} においても数 A/m の H_c を示した。一方、比較として示した NiFeMo 単層 100 nm の $H_c = 1.7$ kA/m を点線で示した。単層 100 nm を中間層で 50 nm に区切ることで、 H_c が 3 桁低減した。したがって、NiFeMo と Cu の 3 層構造により、単層で Bloch 磁壁の膜厚を用いても、磁壁結合によって軟磁性化したことが示唆される。

謝辞 本研究は、平成 31 年度理工学部プロジェクト研究助成金の支援を受けた。

参考文献

- 1) H. Kikuchi, S. Yabukami, M. Yamaguchi, K. I. Arai, and T. Suzuki: *J. Magu. Soc. Jpn.*, **26**, 562, (2002).
- 2) H. Clow : *Nature*, **194**, 1035, (1962).

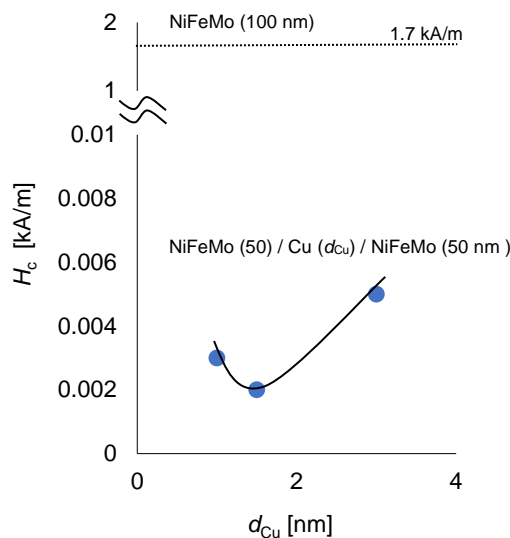


Figure 1. H_c of NiFeMo / Cu / NiFeMo trilayer films as a function of d_{Cu} .

亜鉛フェライト薄膜のコバルト置換による磁気特性の制御

安達信泰・難波研一・中田勇輔・新海圭亮 (名古屋工業大学)

Control of Magnetic Properties due to Co substitutions for Zinc Iron Ferrite Film

N. Adachi, K. NaniwaY. Nakata, K. Shinkai (Nagoya Institute of Technology)

1. 緒言

我々は、反強磁性体として知られていた ZnFe_2O_4 に関して、有機金属分解(MOD)法で部分的に逆スピネル構造を作ることによってフェリ磁性化し、最大の磁化を得る条件を探索してきた¹⁾。本研究では、コバルト置換による $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ に関して磁化や保磁力を制御する試みについて報告する。

2. 実験方法

薄膜は、MOD 法を用いて、シリカガラス基板上にスピナーコート法で作製した。溶液滴下後は、 100°C で乾燥し、 300°C で仮熱処理を行った。必要な膜厚までこの工程を繰り返した後、熱処理結晶化させた。焼成温度は焼成温度を 500°C から 800°C の範囲で行った。作製した試料に対し、XRD(RIGAKU: RINT1000)による結晶の評価、FE-SEM(JEOL:JES600F)による微構造観察、SQUID(Quantum Design: MPMS-7)による磁化測定、ESR(Bruker EMS/E500)測定を行った。

3. 結果と考察

膜厚は FE-SEM の断面観察により 300nm 程度と見積もった。XRD 回折パターンでは、スピネル構造由来する回折ピークのみが得られた。 ZnFe_2O_4 薄膜の場合は、フェリ磁性相の保磁力 H_c は 700 Oe と一定で、作製条件により、飽和磁化 M_s が変化した。現時点で、 500°C _2h 付近、 480°C _12h の範囲で $40\sim 50\text{ emu/g}$ を示し、予想最大飽和磁化 77 emu/g には届かないまでも、低温で大きな磁化が得られている。コバルト置換では、置換率と焼成条件により、飽和磁化と保磁力が大きく変化した。8時間の焼成温度の条件下では、飽和磁化は置換率 x とともにいったん増大したのち、減少する。Fig.1 には、 $x=0.75$ の焼成条件に依存した磁化曲線 ($T=4\text{ K}$) を示す。高温長時間焼成で大きな磁化 ($M_s=60\text{ emu/g}$) を示し、高温短時間焼成で大きな保磁力 ($H_c=5\text{ kOe}$) を示す傾向が見られた。 ZnFe_2O_4 薄膜の場合は、メスbauer分光評価で Fe^{3+} のみの存在を確認できたのに対して、Co 置換の場合の価数は未同定で、2価や3価の存在する可能性がある。また、4面体か8面体サイトに Co イオンが存在する比率によっても M_s は異なる値を持つため、 M_s と H_c の増大あるいは減少理由は、いろいろなモデルが考えられる。キュリー温度 T_c に関しては、どの組成も Arrott plot から約 200 K を示した (Fig.2)。温領域で極小ピークのみが観測されたのは、異方性磁界の増大により、ゼロ磁場ですでに共鳴が起きていることが示唆される。磁気共鳴の観測では、低温で異方性磁界の増大による共鳴磁界の低磁界側へのシフトを半値幅の増大が観測されたことから Co 置換は、保磁力を顕著に増大させることが期待できる。

謝辞: 本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジーブタットホーム事業<分子・物質合成> [課題番号] S-21-MS-1043 の支援により自然科学研究機構 分子化学研究所で実施された。

参考文献

1) N.Adachi et.al. 02PC1 日本磁気学会第 45 回学術講演会予稿集

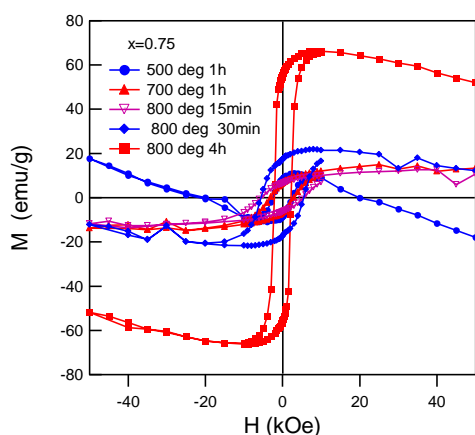


Fig.1 Magnetic hysteresis curves $\text{Zn}(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x=0.75$) annealed various conditions.

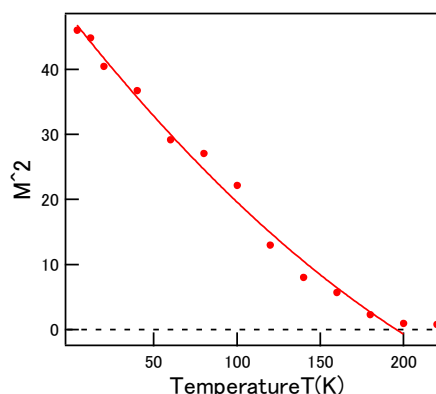


Fig. 2 Arrott plot of $\text{Zn}(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x=1.0$) annealed at 500°C _1H

Fe²⁺, Ti⁴⁺置換六方晶フェライトの作製

中原 想来、柿崎 浩一、神島 謙二
(埼玉大学)

Synthesis of Fe²⁺, Ti⁴⁺ substituted hexaferrites

S. Nakahara, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

緒言

BaFe₁₂O₁₉ (M型) の Fe³⁺サイトを他の3価のイオンで置換する研究は1950年代以降あり¹⁾、異なる価数のイオンを用いて平均価数が3価になるように置換することも可能である。Ba₅Ti₃Me₂₊₂Fe₁₂O₃₁ (18H型) に関して、副生成物への Fe²⁺の混入は示唆されているものの、Me²⁺ = Fe²⁺の18H型は作製されていない²⁾。本研究では六方晶フェライトの Fe³⁺を Fe²⁺と Ti⁴⁺で置換し、Fe²⁺イオンを含むフェライト作製プロセスを吟味するとともに、未だ報告例のないM型での Fe²⁺置換および Fe²⁺を含む18H型の作製を目的とした。

実験方法

Fe²⁺以外の原料粉 (BaCO₃, α-Fe₂O₃, TiO₂) を目的組成から Fe²⁺を差し引いた分だけ秤量、混合した。混合後、1 mm^φ のジルコニアボールを用いた遊星ボールミル (1100 rpm, 600 sec.) で粉砕し、乾燥させた。700°C で脱気処理を行った後、目的組成となるように Fe₃O₄ を混合、これを内径 3 mm^φ、外径 10 mm^φ のトロイダル形状に 0.5 t/cm² で加圧成型した。成型後、試料を石英管に入れて内圧 1.0 Pa 以下で真空封入を行い、この石英管を 1000~1200°C で 5 h. 加熱した。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

Fig. 1 に 1200°C で本焼成を行った BaFe³⁺_{12-2x}(Fe²⁺Ti⁴⁺)_xO₁₉ の X 線回折図を示す。置換量 $x = 1.0, 2.0, 2.2$ において M 型の単相が得られた。

Fig. 2 に 1200°C で焼成した試料の室温における磁化曲線を示す。置換量が増えるにしたがって、強磁性から常磁性へと変化した。この変化は Fe³⁺が Ti⁴⁺が置換されたことで、超交換相互作用が部分的に弱まったためであると考えられる。よって Fe³⁺が Fe²⁺、Ti⁴⁺で置換されたと言える。

Fig. 3 に 1000~1200°C で焼成した Ba₅Ti⁴⁺₃(Fe²⁺Ti⁴⁺)_{2+x}Fe³⁺_{12-2x}O₃₁ ($x = -1.0$) の X 線回折図を示す。18H型は Y型に BaTiO₃層を3つ加えた構造であり、その18H型が主相として得られた。副生成物としては Y型フェライト相と BaTiO₃相が生成したが、1200°C の焼成ではほぼ単相の試料が得られた。このことから、Fe²⁺が固溶した18H型を作製できたと言える。

参考文献

- 1) A. H. Mones, E. Banks; *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 217 (1958).
- 2) Q. Li *et al.*; *Acta Mater.*, **231**, 117854 (2022).

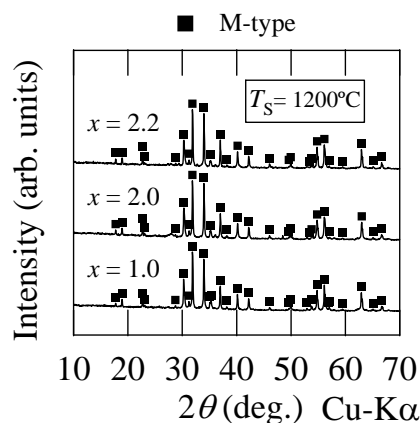


Fig. 1 BaFe³⁺_{12-2x}(Fe²⁺Ti⁴⁺)_xO₁₉ の X 線回折図

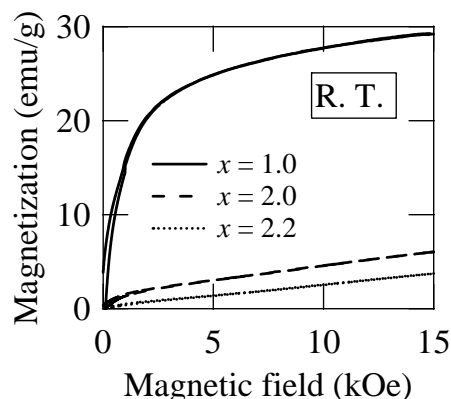


Fig. 2 BaFe³⁺_{12-2x}(Fe²⁺Ti⁴⁺)_xO₁₉ ($T_S = 1200^\circ\text{C}$) の磁化曲線

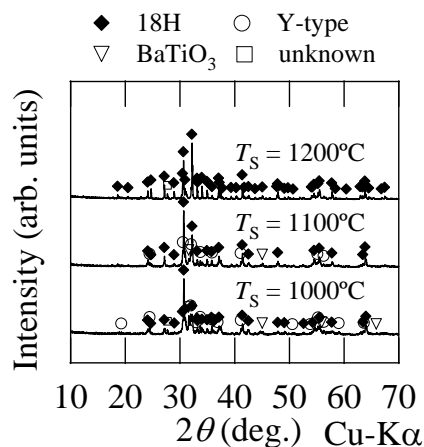


Fig. 3 Ba₅Fe³⁺_{12-2x}Ti⁴⁺₃(Fe²⁺Ti⁴⁺)_{2+x}O₃₁ ($x = -1.0$) の X 線回折図