

博士論文

六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図とアンチフェロ磁気相の磁気構造解析

工学・マネジメント専攻 丸山 健一
指 導 教 員 内海 重宜

論文著者：工学・マネジメント研究科

工学マネジメント専攻

学籍番号： GH19702

氏 名： 丸山 健一

| | |
|---|----|
| 第 1 章 序論 | 3 |
| 1.1 フェライトの歴史 | 3 |
| 1.2 M 型六方晶フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶・磁気構造 | 7 |
| 1.3 M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性 | 10 |
| 1.4 M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ に関するこれまでの研究 | 11 |
| 1.5 本研究の課題と位置づけ | 15 |
| 1.6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶試料の育成 | 16 |
| 1.7 X 線回折法(XRD)による $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の評価 | 17 |
| 1.8 特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 (SENJU ; J-PARC) | 21 |
| 1.9 本研究の目的 | 26 |
| 1.10 予想される成果 | 27 |
| 第 2 章 M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図 | 31 |
| 2.1 緒言 | 31 |
| 2.2 磁化測定 | 32 |
| 2.2.1 振動試料型磁力計 (VSM) | 32 |
| 2.2.2 SQUID 磁束計 | 33 |
| 2.2.3 ヘリカル磁性材料の磁化曲線 | 34 |
| 2.3 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁化測定 | 36 |
| 2.3.1 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁化曲線 | 36 |
| 2.3.2 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁化の温度変化 | 38 |
| 2.4 中性子回折法 | 40 |
| 2.4.1 散乱長 | 42 |
| 2.4.2 結晶構造因子 | 43 |
| 2.4.3 磁気構造因子 | 45 |
| 2.4.4 核散乱と磁気散乱 | 46 |
| 2.5 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の中性子回折の温度測定 | 47 |
| 2.5.1 室温測定 | 47 |
| 2.5.2 温度変化測定 | 54 |
| 2.6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図 | 68 |
| 2.7 結言 | 69 |
| 第 3 章 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性の回転角に関する研究 | 72 |
| 3.1 緒言 | 72 |
| 3.2 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性の回転角の算出方法 | 75 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.3 | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性の回転角 | 75 |
| 3.4 | 結言 | 78 |
| 第 4 章 | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のアンチフェロ磁気相の磁気構造解析 | 80 |
| 4.1 | 緒言 | 80 |
| 4.2 | 結晶および磁気構造解析 | 80 |
| 4.2.1 | データ処理ソフトウェア | 81 |
| 4.2.2 | 結晶磁気構造解析ソフトウェア | 84 |
| 4.3 | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の空間群・格子定数の決定 | 85 |
| 4.4 | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の室温測定の結晶構造解析 | 86 |
| 4.5 | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のアンチフェロ磁性の構造解析 | 90 |
| 4.6 | 超交換相互作用 | 95 |
| 4.7 | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の超交換相互作用 | 96 |
| 4.8 | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のスピンキャント磁気構造で働く超交換相互作用 | 98 |
| 4.9 | 結言 | 99 |
| 第 5 章 | 結論 | 101 |
| | 投稿論文 | 106 |
| | 学会発表 | 107 |
| | 謝辞 | 108 |

第 1 章 序論

1.1 フェライトの歴史

フェライトは Fe_2O_3 を主成分とする酸化物磁性体であり，その結晶構造および化学組成は磁気特性を支配する基本的な要素として重視される．実用的なフェライトを結晶構造から見たとき立方晶と六方晶に大別できる．六方晶では化学組成が $\text{M}^{2+}\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ であるマグネトプラムバイト (M)，立方晶では $\text{Me}^{2+}\text{O}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であるスピネル型結晶や $\text{R}_3\text{F}_5\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型結晶などに分類される．ここで M^{2+} はアルカリ土類金属， Me^{2+} は鉄族遷移金属，R は 3 価の希土類イオンを示す¹⁾．

フェライトについての研究は 18 世紀半ば以降，ごく一部の科学者によって行われていたが，その後の実用化につながる本格的な研究は，我が国の加藤，武井らによって始められた．両氏は研究過程で Co フェライトと鉄フェライトの固溶体を磁界中で冷却すると磁性が著しく向上するという現象（磁界中冷却効果）を見出した．また Cu フェライトに非磁性の Zn フェライトを混合して焼成すると，磁性が著しく向上することなどを発見した．フェライトは，それまでの合金磁石とは異なり，セラミックス(酸化物)であること，強磁性の一種である“フェリ磁性”であることが大きな特徴とされた．このように，フェライトは科学の領域から技術の領域へと急速な移行を始め，1935 年には Co フェライトと鉄フェライトからなる永久磁石材料の生産（三菱電機株式会社）と，Cu-Zn フェライトからなる永久磁石材料による磁心材料の生産（現 TDK 株式会社の前身，東京電気化学工業株式会社の創立による）が開始され，その後，各種生産技術を駆使することで，工業用磁石としての大量生産に成功した．これが世界最初のフェライト工業の始まりといわれている¹⁾．

その後もオランダのフィリップス社の著名な研究者らにより Mn-Zn, Ni-Zn フェライトに関する基礎研究が精力的に進められ，また，フランスの L. Néel によりフェリ磁性理論（1970 年ノーベル物理学賞）の発表などがこれに続き，酸化物磁性に関する学問的体系化が進められていった．こうして 1960 年代にエレクトロニクス開花の時代を迎え，フェライトは，時代のニーズに不可欠な電子材料として，金属材料に比肩するほどの地位を確立するようになった¹⁾．希土類磁石の実現に続き，現代最強の磁石・ネオジム磁石が発明された．1900 年代中頃には磁石は記録媒体として注目され始めた．デジタル情報化社会において，その性能を飛躍的に高めている．パソコンなどに使われるハードディスクドライブ (HDD) では情報を読み出す磁気ヘッドで磁気抵抗の変化を検出し，電氣的にディスク上の磁化パターンを読み出している．磁化変化に対して大きな磁気抵抗変化を得ることで高容量が実現される．これらの現象は電子の電荷とスピン（磁気）を使ったエレクトロニクス素子として，現在さらなる研究が望まれている．

私たちの身近に多くみられる永久磁石のバリウムフェライトはマグネトプラムバイト構造をもつ六方晶フェライトである³⁾．この M 型六方晶フェライトは前述したように $\text{M}^{2+}\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表されるが，M には Sr, Ba, Pb などが入り，それらの化合物を SrM, BaM, PbM

と略す．中でも強力な保持力を有し，永久磁石材料として重要視されているものは BaM と SrM である ¹⁾．マグネトプラムバイト型のほかに類似する六方晶構造をもつフェライトに組成と構造により，W，X，Y，Z などの型がある．それらの種類について表 1.1.1 に示す ²⁾．

表 1.1.1 六方晶フェライトの種類 ²⁾．

| 六方晶 フェライト | 化学組成 | 構造ブロックの組み合わせ | 単位格子中の 分子式数 |
|--------------|-------------------------------|-------------------|----------------|
| S 型 | $MeFe_2O_4$ | S | 8 |
| M 型 | $BaFe_{12}O_{19} = M$ | RSR*S* | 2 |
| W 型 | $BaMe_2Fe_{16}O_{27} = M+S$ | RSSR*S*S* | 2 |
| Y 型 | $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22} = T+S$ | (TS) ₃ | 3 |
| Z 型 | $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41} = M+Y$ | RSR*S*TS* | 2 |

表 1.1.1 の分子式の Me は Ni^{2+} ， Mn^{2+} ， Co^{2+} など 2 価の鉄族遷移金属を表し，3 種の基本的な構造の組み合わせから成り立っている．即ち，S，S*，R，R*，T，T* は，イオンのサブブロック（副格子）を表す．S ブロック ($2(Me^{2+}Fe^{3+}_2O_4)$ または $2(Fe^{3+}_2O_4)$) は，111 方向に立方最密充填構造を，R ブロック ($BaFe_6O_{11}$) は，001 方向に六方最密充填構造を形成する．一方，T ブロック ($Ba_2Fe_8O_{14}$) は仮想的な構造と組成である．また，R*，S*，T* ブロックは， c 軸に対して R ブロック，S ブロック，T ブロックを 180° 回転した構造となる．例えば M 型六方晶フェライトは， c 軸方向に R ブロックと S ブロックが交互に 2 回積層した構造 (SRS*R*) となる．図 1.1.1～図 1.1.5 に代表的な六方晶フェライトの結晶構造図を示す．

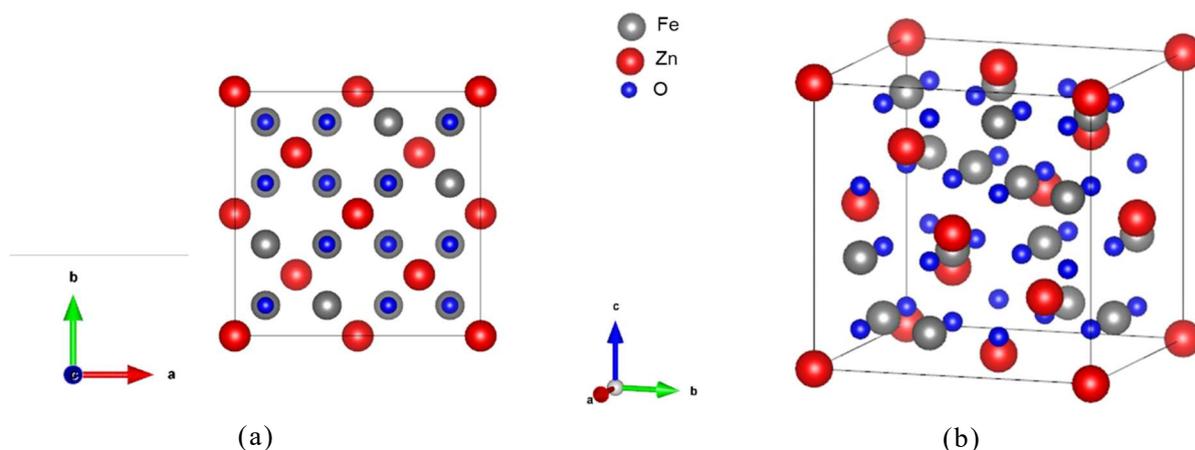


図 1.1.1 S 型フェライト $ZnFe_2O_4$ の (a) 結晶単位格子の c 面投影図，(b) 結晶構造

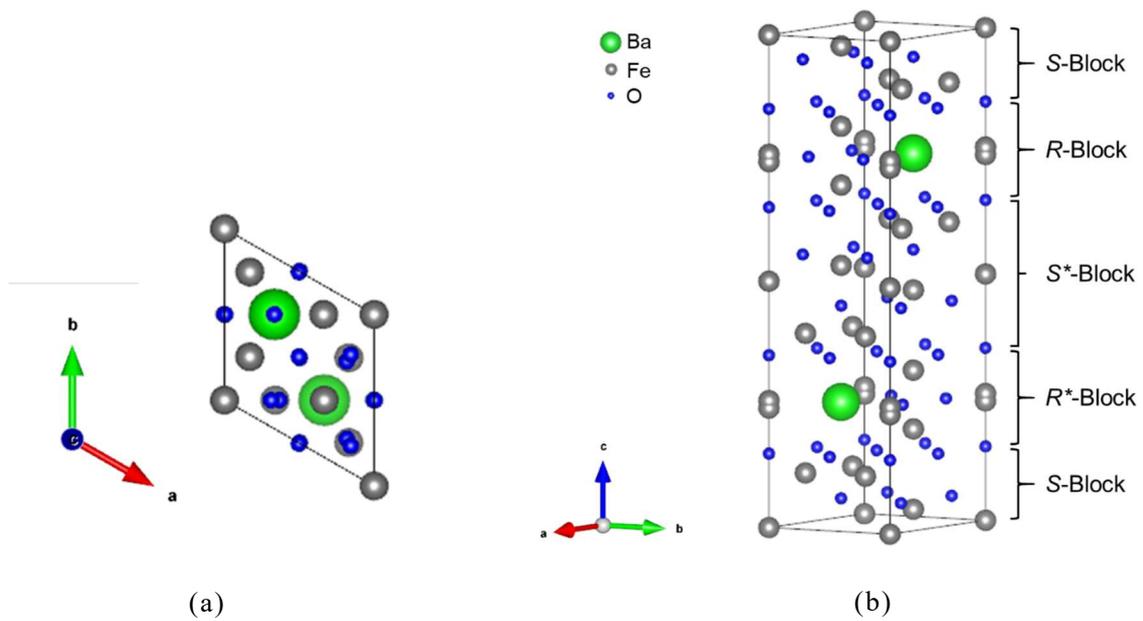


図 1.1.2 M型フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の(a) 結晶単位の c 面投影図, (b) 結晶構造

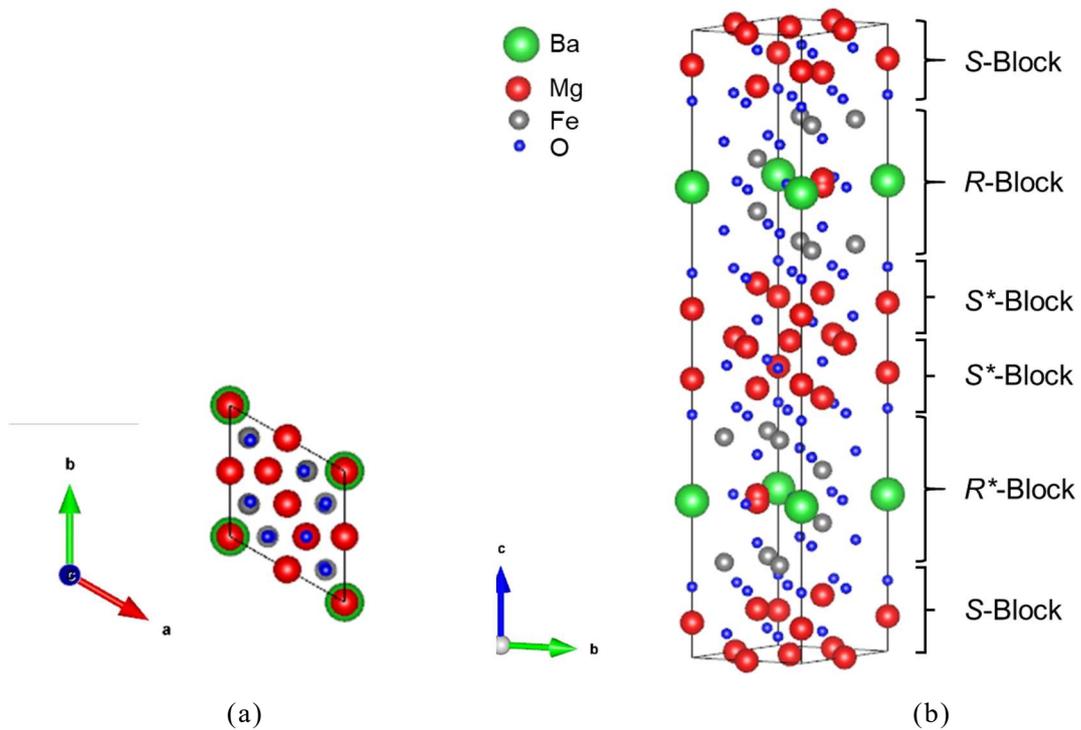


図 1.1.3 W型フェライト $\text{BaFe}_{16}\text{Mg}_2\text{O}_{27}$ の(a) 結晶単位の c 面投影図, (b) 結晶構造

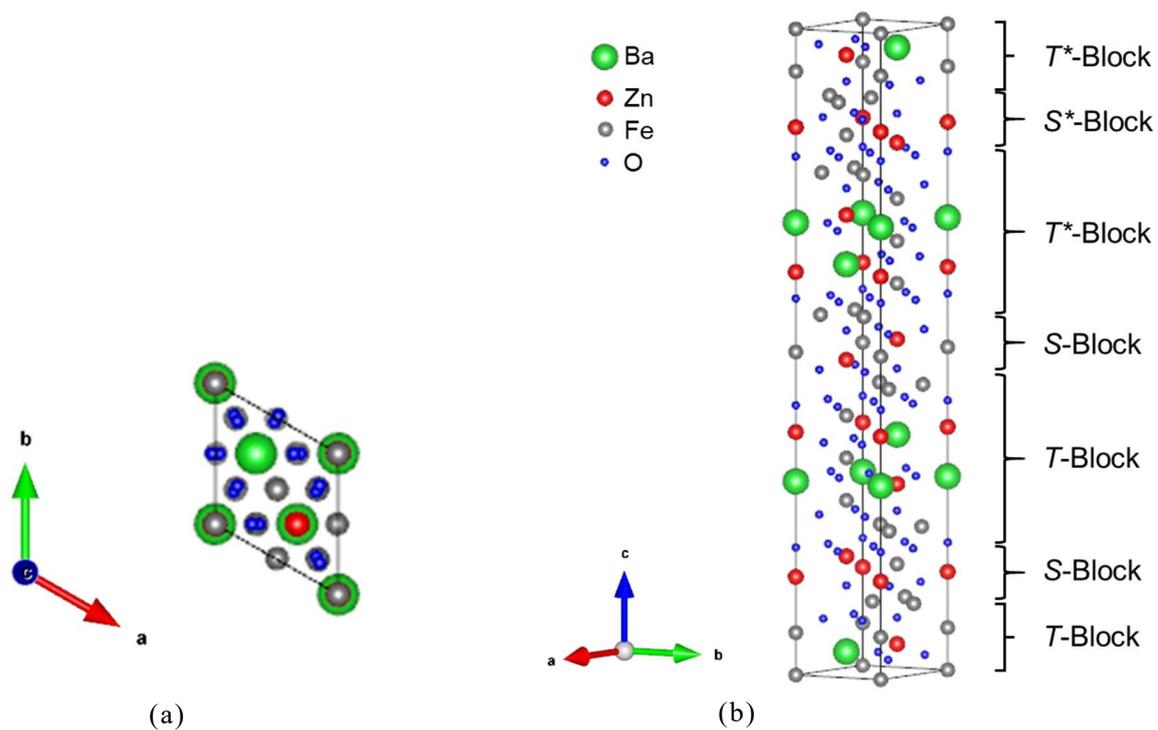


図 1.1.4 Y型フェライト $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の(a) 結晶単位格子の c 面投影図, (b) 結晶構造

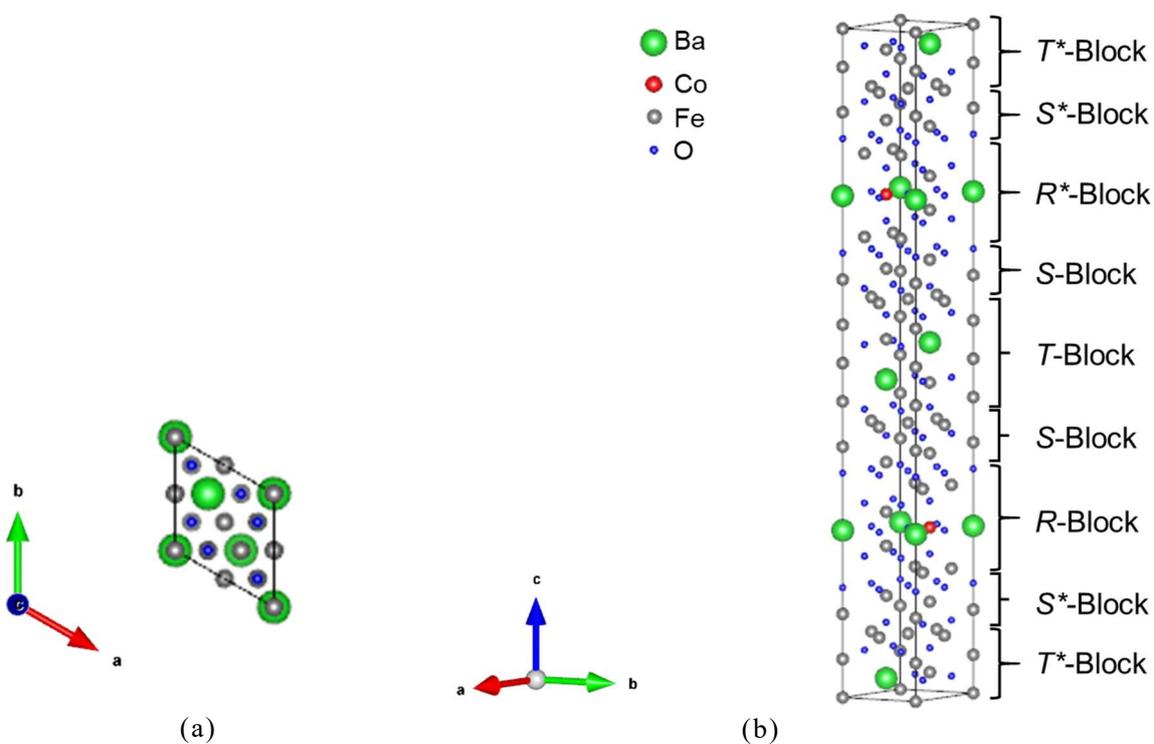


図 1.1.5 Z型フェライト $\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{41}$ の(a) 結晶単位格子の c 面投影図, (b) 結晶構造

1.2 M型六方晶フェライト BaFe₁₂O₁₉の結晶・磁気構造

磁性酸化物材料の一種である六方晶フェライトは、比較的古くから知られているが、その科学的・工業的重要性から研究が盛んに行われている。六方晶フェライトは、高い磁気異方性、強い保磁力、高いキュリー温度、低コストなどの特徴があり、さまざまな産業分野で幅広く応用されている。六方晶フェライトの中でも、M型の BaFe₁₂O₁₉ は、DC モーターやスピーカー、磁気記録媒体などのデバイスに広く使用されており、5G 移動通信システムの電磁波吸収材料としても注目されている。

図 1.2.1 は、空間群 $P6_3/mmc$ (No.194) に属する BaFe₁₂O₁₉ の単位格子の結晶構造を示している^{4, 5)}。図に示すように単位格子内に 2 分子を含んでいる。イオン半径の大きい Ba²⁺ と O²⁻ は、BaFe₁₂O₁₉ 結晶中の c 軸に沿って密着した最密充填構造を形成している。一方、イオン半径の小さい Fe³⁺ は、その周囲の酸素イオンの配置の違いから結晶学的に異なる 5 つのサイトに配置される。すなわち、O²⁻ イオンを頂点として形成される、八面体の層間である八面体サイト ($2a$, $4f_2$, $12k$)、四面体の層間である四面体サイト ($4f_1$)、5 個の O²⁻ イオンが形成する 5 配位サイト ($2b$) に配置される。Fe³⁺ は単独で磁気モーメントを持ち、その値は $5 \mu_B$ である。Fe³⁺ の磁気モーメントの向きは、表 1.2.1 に示すように、 $2a$, $2b$, $12k$ サイトでは c 軸に平行、 $4f_1$, $4f_2$ サイトでは反平行となり、 c 軸に平行なフェリ磁性 ($20 \mu_B$) となる^{4, 6)}。

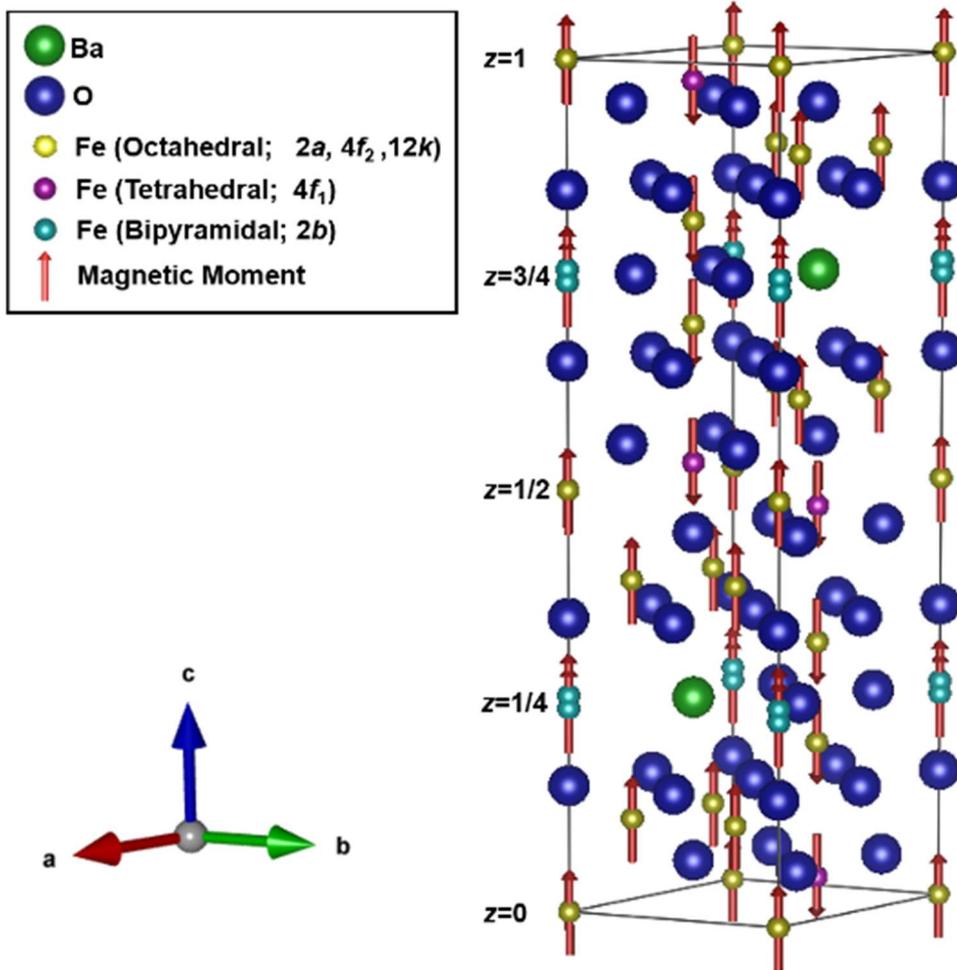


図 1.2.1 BaFe₁₂O₁₉ の結晶単位格子の結晶構造

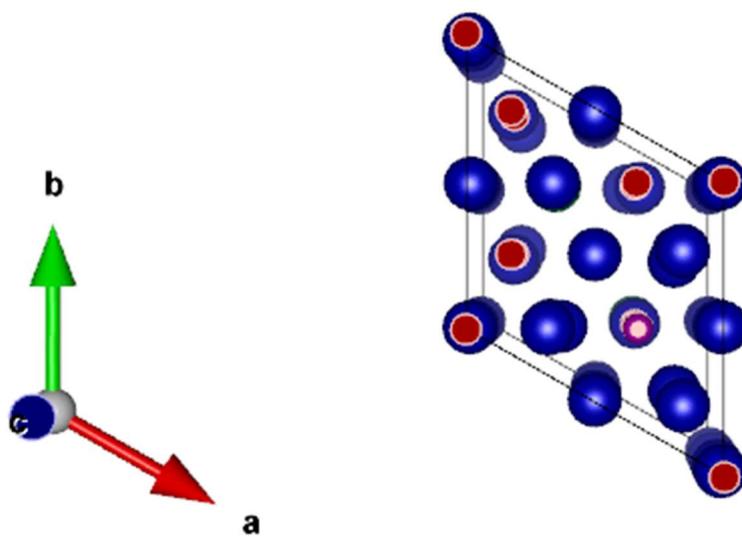


図 1.2.2 BaFe₁₂O₁₉ の結晶単位格子の c 面投影図

表 1.2.1 BaFe₁₂O₁₉ の各 Fe サイトの磁気モーメント

| 結晶構造 | サイト | Fe イオン数(スピン) |
|-------------|-------------------------------|--------------|
| Octahedral | 12 <i>k</i> (Fe5) | 6(↑) |
| | 4 <i>f</i> ₂ (Fe4) | 2(↓) |
| | 2 <i>a</i> (Fe1) | 1(↑) |
| Tetrahedral | 4 <i>f</i> ₁ (Fe3) | 2(↓) |
| Byramid | 2 <i>b</i> (Fe2) | 1(↑) |

1.3 M型六方晶フェライト Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のヘリカル磁性

M型六方晶フェライト BaFe₁₂O₁₉ に非磁性の Sc³⁺を添加した Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ は、非磁性の Sc³⁺が結晶学的に異なる5つの Fe³⁺サイトに分布することで、異なる磁性を示す。特に、六方晶フェライトのヘリカル磁性は強誘電性も同時に示す、マルチフェロイック物質として注目されている。

図 1.3.1(a)に、BaFe₁₂O₁₉ の結晶単位格子の結晶構造と磁気構造を示す。左側の数字は、c軸方向の座標 z である。矢印は Fe³⁺の磁気モーメントを示しており、c軸に平行なフェリ磁性を示している。右側の矢印の図はそれぞれ、図 1.3.1(b)磁気モーメントが同一方向を向くフェリ型、図 1.3.1(c)磁気モーメントが斜めに配向するヘリカル型、図 1.3.1(d)磁気モーメントが互いに打ち消しあう反強磁性型における有効磁気モーメントのモデルを示す。結晶学的に異なる5つの Fe³⁺サイトへの Sc の分布により、これらの異なる磁性を示す。Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の示すヘリカル磁性は、科学的にも工業的にも盛んに研究されている。

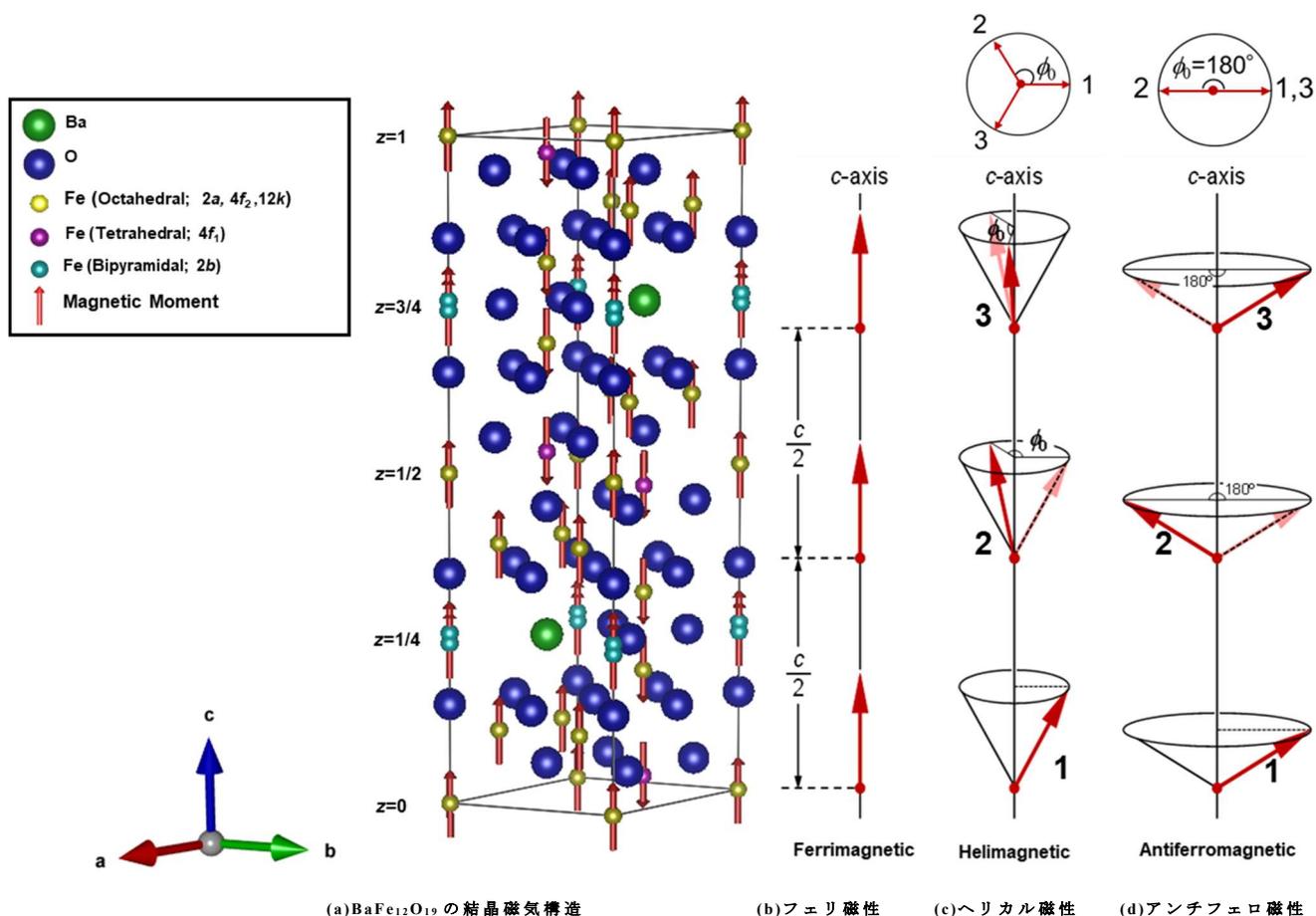


図 1.3.1 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁気構造モデル

1.4 M型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ に関するこれまでの研究

本研究の主題である、Sc置換M型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のこれまでの研究実績について学術面、及び応用面について解説する。

M型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の研究は、1960年代頃から、主にロシアの研究チームにより行われてきた。Perekalinaらは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶の磁化と磁気異方性を調べ、 Fe^{3+} の磁気モーメントの一部が ab 面方向に平行であると結論づけた⁷⁾。その後、Aleshko-Ozhevskii¹らは、単結晶の中性子回折実験を行い、ヘリカル磁性を特徴づける磁気衛星反射ピークを観測した⁸⁾。図1.4.1に、中性子回折実験で観測された $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性を示す。それ以来、磁化測定、中性子回折、メスバウアー分光法などにより、 Fe^{3+} や Sc^{3+} の分布を含む結晶構造や磁気構造の解析が盛んに行われている。Shchurovaらは、外部磁場によって磁気異方性に大きな差が生じることを観測し、2つの磁気副格子が弱い交換相互作用によって接続されているというモデルを提案した⁹⁾。さらに、Aleshko-Ozhevskii^uらによる詳細な中性子回折実験では、 Sc^{3+} が最初に八面体の $4f_2$ サイトを占め、その後、四面体の $2b$ サイトを占めることが明らかにされた^{8, 10)}。多結晶試料^{11, 12)}や単結晶¹³⁾について、メスバウアー分光法を用いて Sc^{3+} のサイト選択性を明らかにする試みがなされており、その結果、 Sc^{3+} は低Sc濃度領域で最初に $2b$ サイトを占有し、その後 $4f_2$ サイトを占有することが明らかになった。図1.4.2に、観測された $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のメスバウアー分光を示す。これは、Aleshko-Ozhevskii¹らによって報告された中性子回折の結果と一致する⁸⁾。

一方、マルチフェロイック材料の研究に関連して、ヘリカル磁性を示す六方晶フェライト系で画期的な成果が得られた¹⁴⁻²⁰⁾。図1.4.3に示すようにマルチフェロイックスとは、電気磁気効果 (ME効果) など、異なる性質を併せ持つ物質である。電場による磁性の制御や磁場による強誘電性の制御などが可能となり、エネルギー散逸の少ない電氣的な作用により磁性を制御できることから、低電力消費の新しい動作原理のデバイスへの応用などが見込まれている。巨視的な電気分極を発生させるには、円錐形のスピン構造が重要であることが明らかになった。徳永らは、磁化測定と中性子回折測定により、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ が室温まで縦型の円錐スピン状態であることを示した。図1.4.4に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ の結晶構造、および磁気構造を示す。また、外部磁場により円錐スピン状態を傾けることで、電気分極を誘起されることが示された²⁰⁾。図1.4.5のように $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ は温度ごとに異なる円錐構造をとり、磁場による電場応答が変化することが示された。図1.4.6に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ の磁場による電気分極の変化の様子を示す。彼らは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ が、磁氣的・電氣的に制御可能なマルチフェロイック材料として有望であると結論づけている。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気および磁気電場特性に関する他の研究としては、Guptaらによる多結晶試料を用いた研究がある。縦方向の円錐形の磁気構造とスピングラス様の相が共存しており、ゼロ磁場でも強誘電性を示すことが分かった^{21, 22)}。

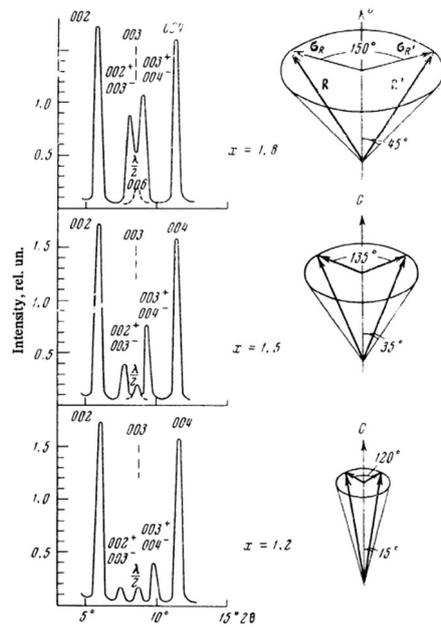


図 1.4.1 中性子回折実験で観測された $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性¹⁰⁾

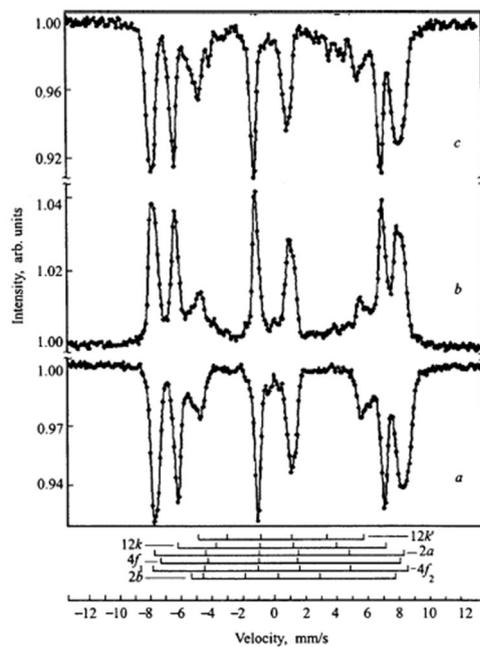


図 1.4.2 メスバウアー分光法による $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の Sc サイト選択性の実験¹³⁾

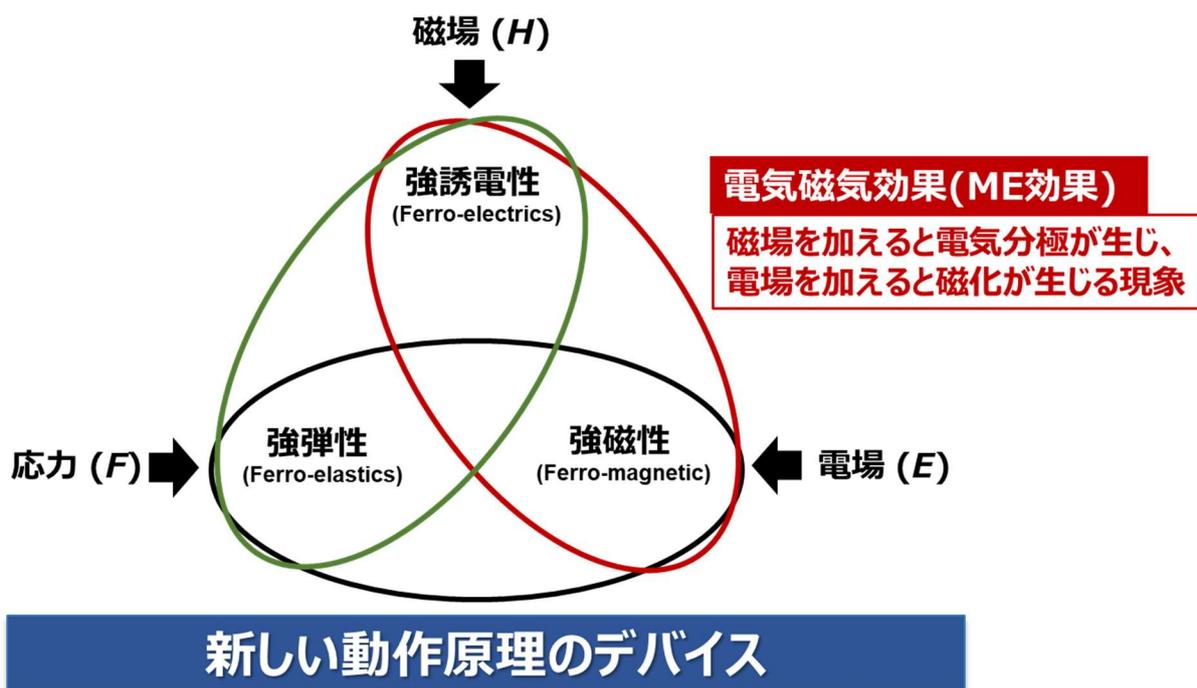


図 1.4.3 マルチフェロイクスの概念図

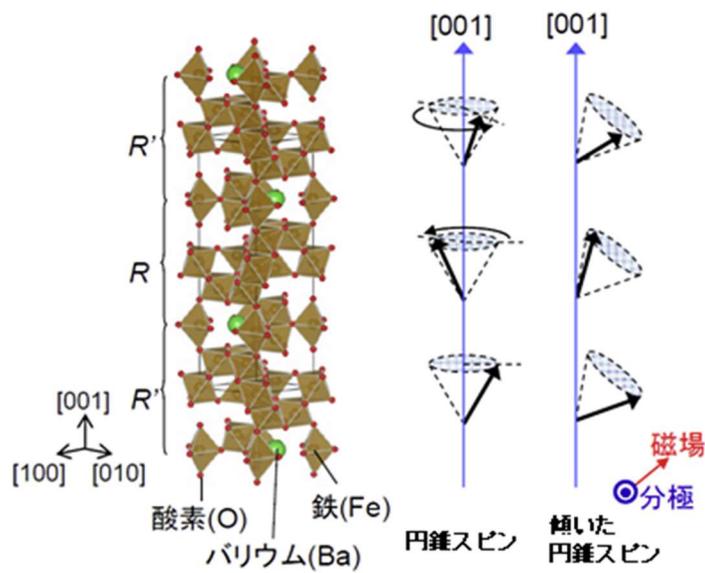


図 1.4.4 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ の結晶構造, および磁気構造 ²¹⁾

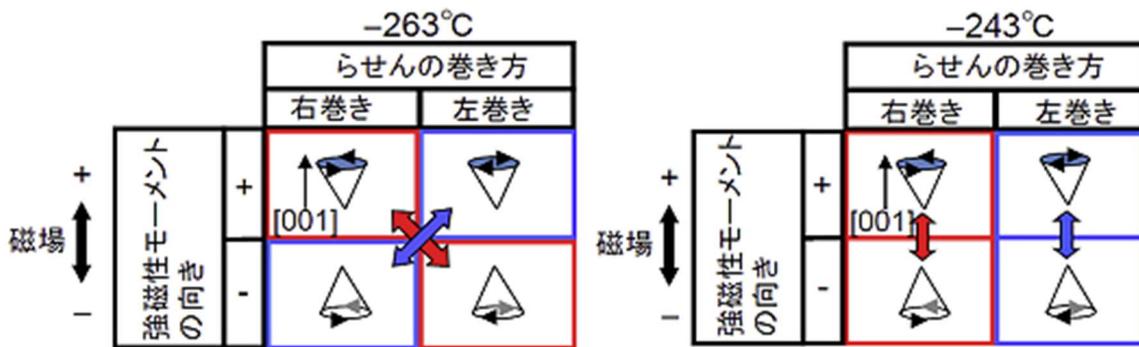


図 1.4.5 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ の低温における磁気構造の変化 ²¹⁾

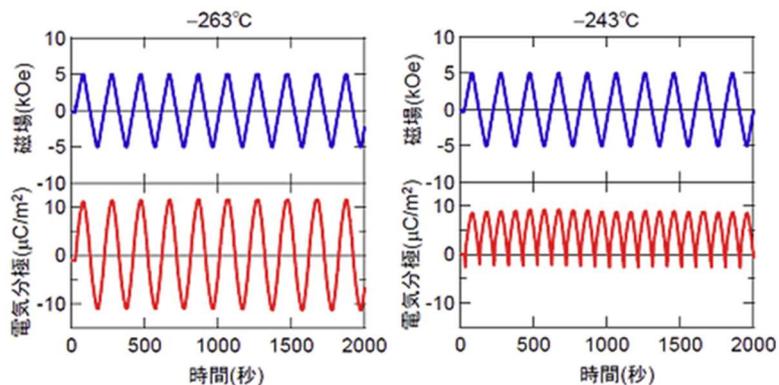


図 1.4.6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ の磁場による電気分極の制御 ²¹⁾

1.5 本研究の課題と位置づけ

これまで、Sc 添加 M 型六方晶フェライトである $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は、磁気構造に関する様々な研究がなされてきた。古くは、中性子回折実験によるヘリカル磁気構造の発見があり、メスバウワー分光によるサイト選択性の研究などがなされてきた。そして、2000 年代になり、マルチフェロイクスという新しい物性の発見に至っている。特に $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は、円錐スピン型と呼ばれる特殊なヘリカル磁性を示し、強磁性体の性質と強誘電体の性質が強く結合するため、電場による磁性の制御や、または磁場による分極制御を利用した新しいデバイスへの応用が期待されている。しかしながら、試料の粗悪さや実験手法の不備などにより、物理条件の変化による磁気構造の変化に関する統一的な研究や、ヘリカル磁性の詳細な磁気構造や、その発現機構は未解明のままであり、研究の余地が十分にあると考えられる。これらの課題を解決することは、六方晶フェライトのさらなる発展や、新しいデバイスへの応用に向け、非常に有意義な研究であるといえる。

本研究では、Flux 法により良質な $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶の育成に成功した。結晶成長過程をその場観察するなど、電気炉に改良を加えることで、育成困難であった大型で高濃度の結晶成長に成功した。一方、3 次元の実験手法（TOF-Laue 法）による高精度化や、実験の自動化・遠隔操作化、デジタル解析（機械学習）など、近年の技術的な発展を背景に、様々な物理条件下における測定や、精密な結晶磁気構造解析を進めることが可能となった。

1.6 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ 単結晶試料の育成

フラックスを用いた自発的結晶化法により、一連の Sc 濃度 x を持つ M 型六方晶フェライト Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の単結晶育成に成功した²³⁾。フラックス法は、物質の融点よりもはるかに低い温度で高品質な単結晶を比較的短時間で育成できるため、広く採用されている手法である。物質の融点が高いことによる弊害として、原料物質の蒸気圧が高すぎるため揮発が激しい、また、原料物質が固化する際に分解や組成の変動が起こる場合や、固化した後の構造変化が起こりやすいなどが挙げられる。これらを防ぐために、目的とする物質をなるべく低い温度で安定相としてとりだす必要がある。このため、原料を融点よりも低い温度で融解できる融剤（フラックス）を使い、この溶液からの析出反応を用いる。よく選ばれるフラックスとしては、低融点で析出後に水、酸、アルカリ等で融解し分離できるものがある。

本研究の単結晶育成では、フラックスに炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を用いた。Na₂CO₃ の融点と Sc はそれぞれ 1124 K と 1814 K なので、Sc とフラックスの融点差が縮まることで、より効果的な結晶成長が可能となった。また、図 1.6.1 のように、結晶生成をその場で観察するなど電気炉に改良を加えた。その結果、大型で良質な Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ 単結晶育成に成功した。得られた結晶を図 1.6.2 に示す。

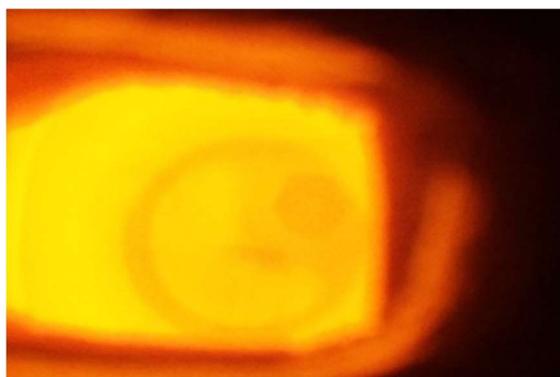


図 1.6.1 観察窓からの結晶成長の様子

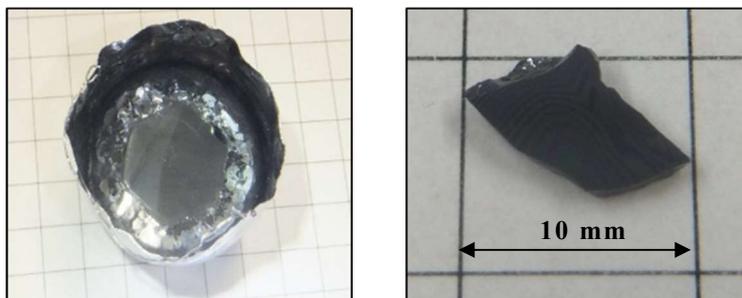


図 1.6.2 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の単結晶

1.7 X線回折法(XRD)による $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の評価

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶，および粉末のXRD測定（Rigaku: MiniFlexII）を行った．入射X線には CuK_α 線を用いた．Gauss関数を用いた回帰曲線により回折ピーク位置を求め，結晶の格子定数を決定した．このときのX線波長 λ は単結晶と粉末において，それぞれ 0.15405 nm および 0.15418 nm である．例として，図1.7.1，および図1.7.2にそれぞれSc濃度 $x=0.0884$ の単結晶のXRDパターンと同じ試料の粉末のXRDパターンを示す．すべての回折ピークに面指数 $002n$ が付与される．単結晶XRDパターンにおける回折ピークの鋭さ，および $\text{K}_{\alpha 1}$ 線と $\text{K}_{\alpha 2}$ の分離は，結晶が良質であることを示す．したがって，得られた結晶は $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の単一相であることがわかる．さらに，単結晶パターンにおける0028回折ピークから，格子定数 $c=2.34338(5)\text{ nm}$ と決定された．同じ試料の粉末XRDの220回折ピークから，格子定数 $a=0.5926(6)\text{ nm}$ と決定された．

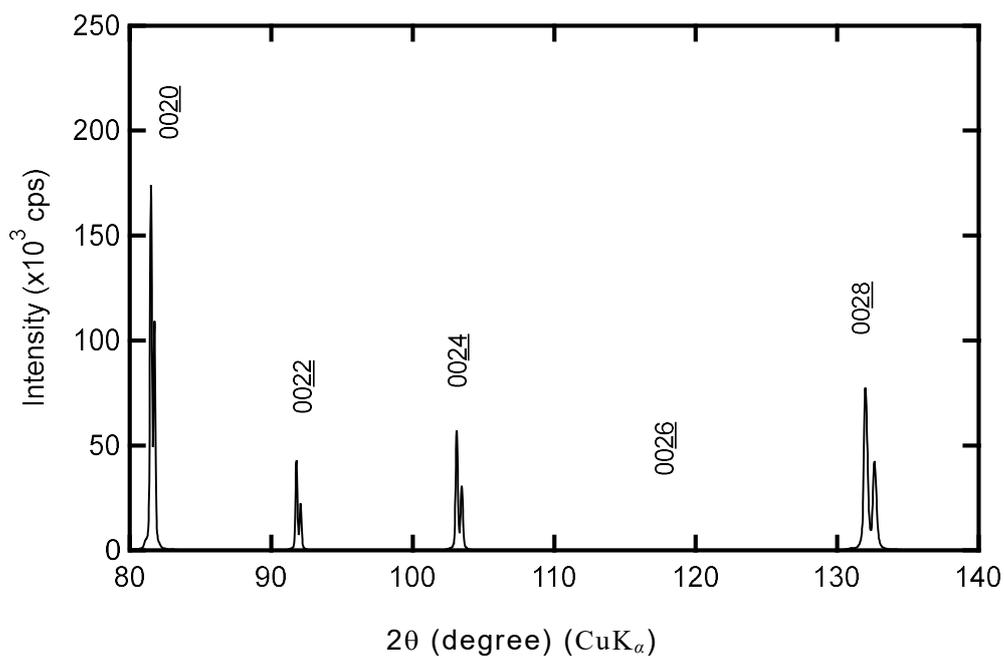


図 1.7.1 Sc 濃度 $x=0.0884$ 単結晶の c 面からの XRD(θ - 2θ スキャン)パターン

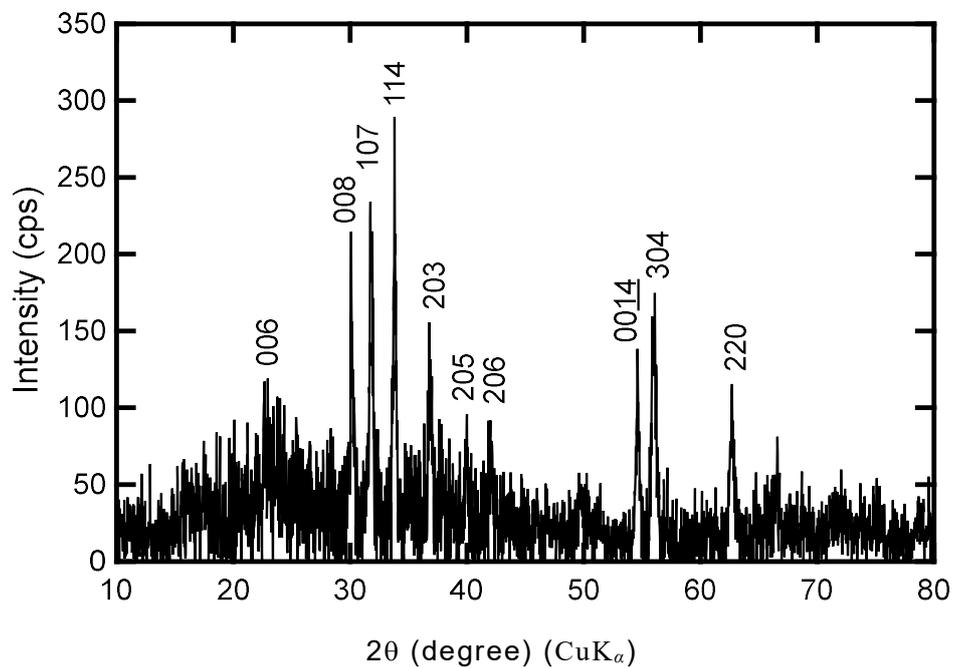


図 1.7.2 Sc 濃度 $x=0.0884$ 粉末の XRD(θ - 2θ スキャン)パターン

表1.7.1に、Sc濃度 x と求めた格子定数の関係を示す。Sc濃度 x を特定するため、EDS測定（JEOL: JSM-6000PLUS）による、元素分析を実施した。測定する試料はメノー乳鉢を用いて粉末にした。粉末試料をアルミ板にカーボンテープを張り付けたものに少量付着させた。測定では白金蒸着は行わず、低真空分析を行った。各試料はそれぞれ異なる位置から倍率は500倍で合計10点のEDSスペクトルを測定し、得られたスペクトルから試料の原子比とSc濃度 x を決定した。図1.7.3.3にSc濃度 x と格子定数 a , c の関係を示す。この結果から、Sc濃度が高くなると格子定数 a , c が増加することがわかる。Sc濃度が高くなるにつれて格子定数 a , c が大きくなるのは、 Sc^{3+} 半径（0.074 nm）が Fe^{3+} 半径（0.065 nm）よりも大きいためである。この結果は、式(1.4)及び(1.5)に示すように、格子定数と組成元素の濃度に比例関係が成り立つ、合金に関するヴェガード則に一致した。

表1.7.1 Sc濃度 x と格子定数の関係

| Sc 濃度 x | 格子定数 | |
|------------|-----------|------------|
| | a (nm) | c (nm) |
| 0 | 0.5896(5) | 2.31934(5) |
| 0.0163(4) | 0.5896(4) | 2.32354(1) |
| 0.0261(9) | 0.5898(5) | 2.32615(4) |
| 0.0418(15) | 0.5909(1) | 2.33053(5) |
| 0.0576(10) | 0.5912(3) | 2.33481(1) |
| 0.0735(20) | 0.5913(5) | 2.34225(4) |
| 0.0884(11) | 0.5926(6) | 2.34338(5) |
| 0.0689(5) | 0.5914(9) | 2.34061(1) |
| 0.0978(11) | 0.5919(4) | 2.34644(6) |
| 0.0704(10) | 0.5915(2) | 2.34208(2) |
| 0.112(1) | 0.5926(5) | 2.34723(0) |
| 0.113(1) | 0.5926(5) | 2.34970(1) |
| 0.137(1) | 0.5933(3) | 2.35751(6) |
| 0.128(3) | 0.5931(3) | 2.35570(5) |
| 0.153(4) | 0.5940(4) | 2.36071(2) |
| 0.184(2) | 0.5947(2) | 2.36412(6) |
| 0.181(2) | 0.5946(3) | 2.36532(6) |
| 0.188(2) | 0.5949(3) | 2.36514(7) |
| 0.192(1) | 0.5951(2) | 2.36541(7) |

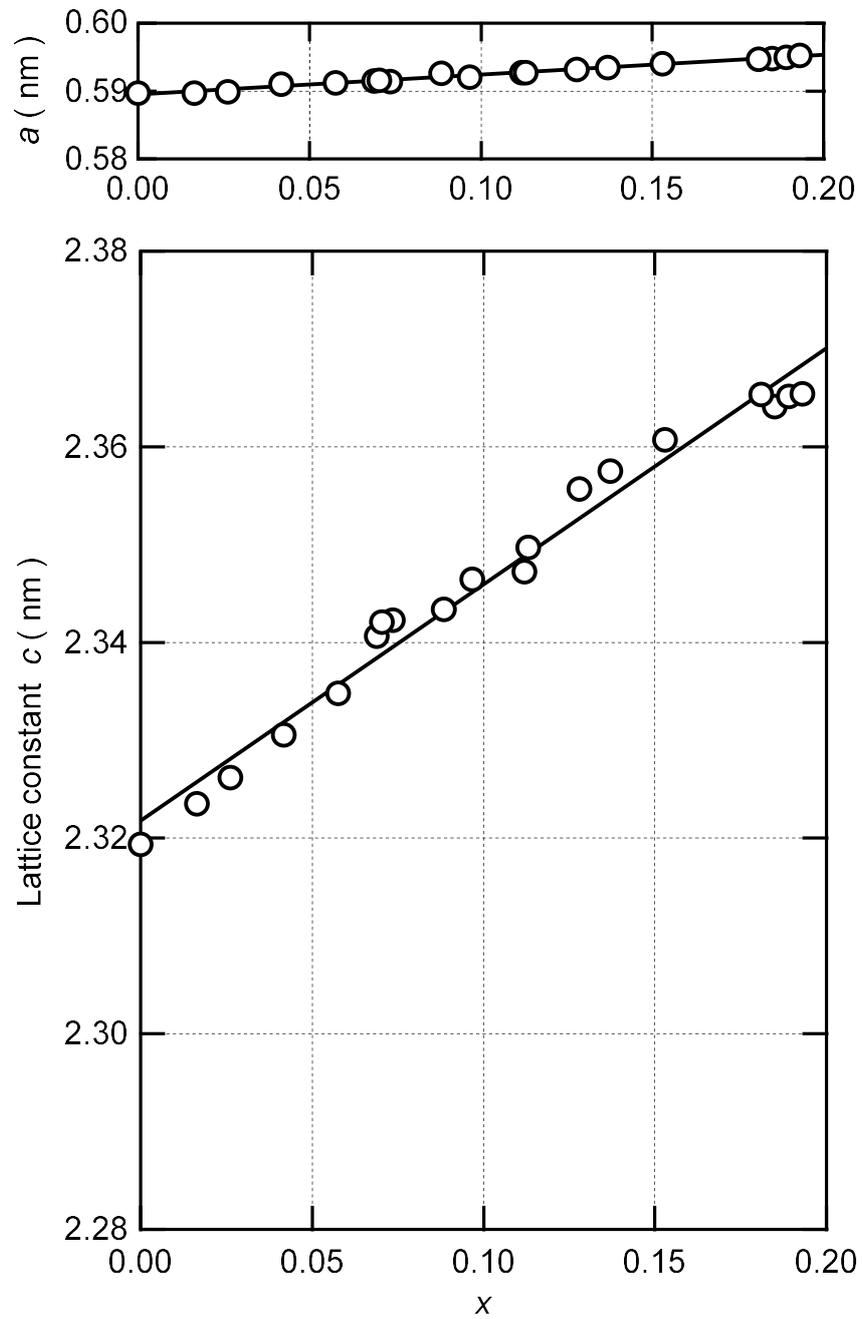


図1.7.3 Sc濃度 x と格子定数 a , c の関係

$$c = 2.321(1) + 0.241(8)x \text{ (nm)} \quad (1.4)$$

$$a = 0.589(1) + 0.029(9)x \text{ (nm)} \quad (1.5)$$

1.8 特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 (SENJU ; J-PARC)

SENJU は、日本加速器研究施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL18 にある、単結晶 TOF ラウエ中性子回折装置である^{24,25)}。極低温や高圧、高磁場などの複合環境下で、格子長 50Å 以下程度の低分子化合物の精密な構造解析を目的とする。使用される中性子ビームは、水銀ターゲットに陽子ビームを照射させ、衝突によって得られるターゲット水銀中の中性子を取り出して利用する (核破砕)。MLF では陽子を 1 秒間に 25 回の間隔で水銀ターゲットに入射しているため 25 Hz のパルス状の白色中性子が得られる。表 1.8.1 に SENJU の主な仕様を示す。

高エネルギーの陽子ビームをターゲット物質に照射すると、核破砕反応によって、中性子を主として、陽子、中間子等の二次粒子が発生する。ここで得られる中性子は、エネルギーの高い速中性子だが、物質科学や生命科学にはエネルギーが低く、遅い中性子を利用する必要がある。このため、軽水や液体水素を材料とする減速体 (モデレータという) をターゲットの近傍に置くことで、ターゲットで発生した速中性子を減速させこれを利用する。モデレータから得られる中性子ビームの強度を増やすには、その周囲に反射体を置く。例えば、反射体によって液体水素モデレータからの中性子は 10 倍以上にも大きくすることができる。これは、反射体の中で中性子が減速・熱化し、モデレータに流入するためである。しかしながら、この減速・熱化に時間を要するために、モデレータから出る中性子は、パルス幅が広がるとともに、その減衰部には長いテイルを引くという特性を示すことになる。一方、物質の構造などを分解能よく高精度で調べる場合には、強度をある程度犠牲にしても、幅の狭い、よりきれいなパルス波形をもった中性子ビームを必要とする。このためには、反射体とモデレータの間を、適当な遮断エネルギーを持ったカドミウム (Cd) や炭化ホウ素 (B₄C) などの中性子吸収板で仕切ると、反射体の中を遠回りして、エネルギーが低下した中性子がモデレータに流入することを阻止できる。この中性子吸収板のことをデカップラー (decoupler) と呼び、これと組み合わせたモデレータのことを非結合型モデレータと呼ぶ。SENJU は非結合型モデレータである。

表 1.8.1 SENJU の仕様

| | |
|---------|---|
| モデレータ種類 | 非結合ポイズン型モデレータ |
| 中性子波長 | 0.04 ~ 0.44 nm (1st frame) |
| | 0.46 ~ 0.88 nm (2nd frame) |
| 中性子強度 | 0.6×10^6 n/s/mm ² (standard mode) |
| | 1.3×10^6 n/s/mm ² (high-intensity mode) |
| 試料位置 | L1=34.8 m, L2=0.8m |
| 最大格子長 | 5 nm |
| 試料サイズ | > 0.5 × 0.5 × 0.5 mm ³ |
| 検出器範囲 | -13° ~ -167°, +58° ~ +167° |

SENJUのビームラインレイアウトの概略図を図 1.8.1 に示す。SENJUのビームラインは、モデレータを通過後の中性子から、最小で波長 $\lambda = 0.04$ nm の中性子が入射できるように設計されている。中性子を発散させないように楕円形のストレートスーパーミラーガイドが減速材から 15.2 m から 31.8 m までを覆っている。ビームの発散とサイズを制御するために中性子ガイドの後続に炭化ホウ素 (B₄C) スリットが 2 つ付いている。帯域幅チョッパー (BWC) によって、1st frame の中性子 (波長 λ が 0.04 nm~0.44 nm) を抽出する。同じように 2nd frame の中性子 (波長 λ が 0.46 nm~0.88 nm) については、2つの BWC で抽出する。また、TOF 法を用いるため中性子発生時刻を決定する必要があるので T₀ チョッパーも設置されている。

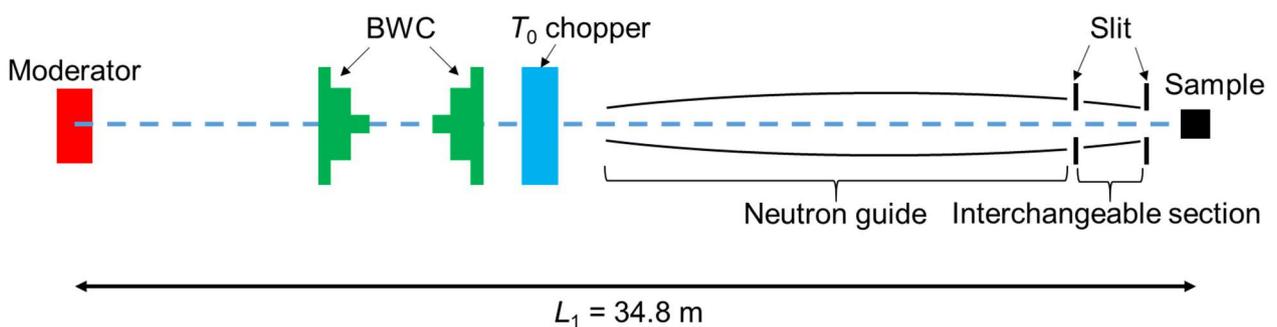


図 1.8.1 ビームラインレイアウトの概略図

図 1.8.2 に SENJU の外観図を、図 1.8.3 に SENJU の検出器の配置の概略図を示す。(a)は試料と検出器を水平方向から見た図で、回折計は試料を囲むように 12 の検出器モジュールで構成されている (南側に 5 つ、北側に 7 つ)。モジュールは試料から 800 mm の位置に

22.5° の間隔で配置されている．(b)は各モジュールを垂直方向から見た図で，3 つの検出器が 22.18° の間隔で配置されている．SENJU の検出器にはシンチレータ検出器が使用されており，1 つの検出器について 256 mm × 256 mm の高感度領域がある．このように 36 個の検出器が試料の周囲に円筒状に配置されている．加えて死角を最小限にするために検出器の下にも 1 つの検出器を配置している．

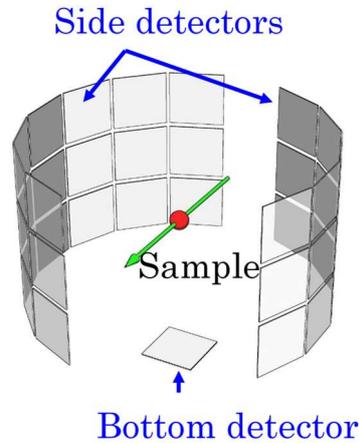
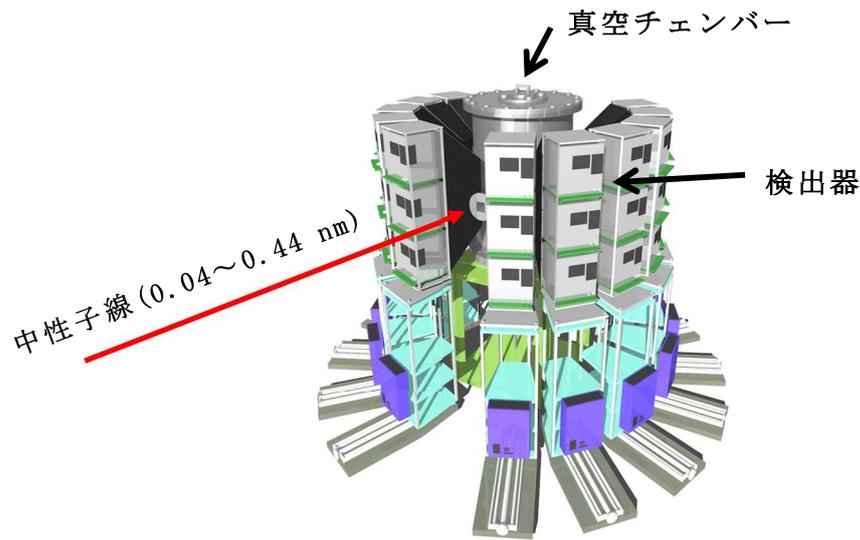


図 1.8.2 SENJU の概略図

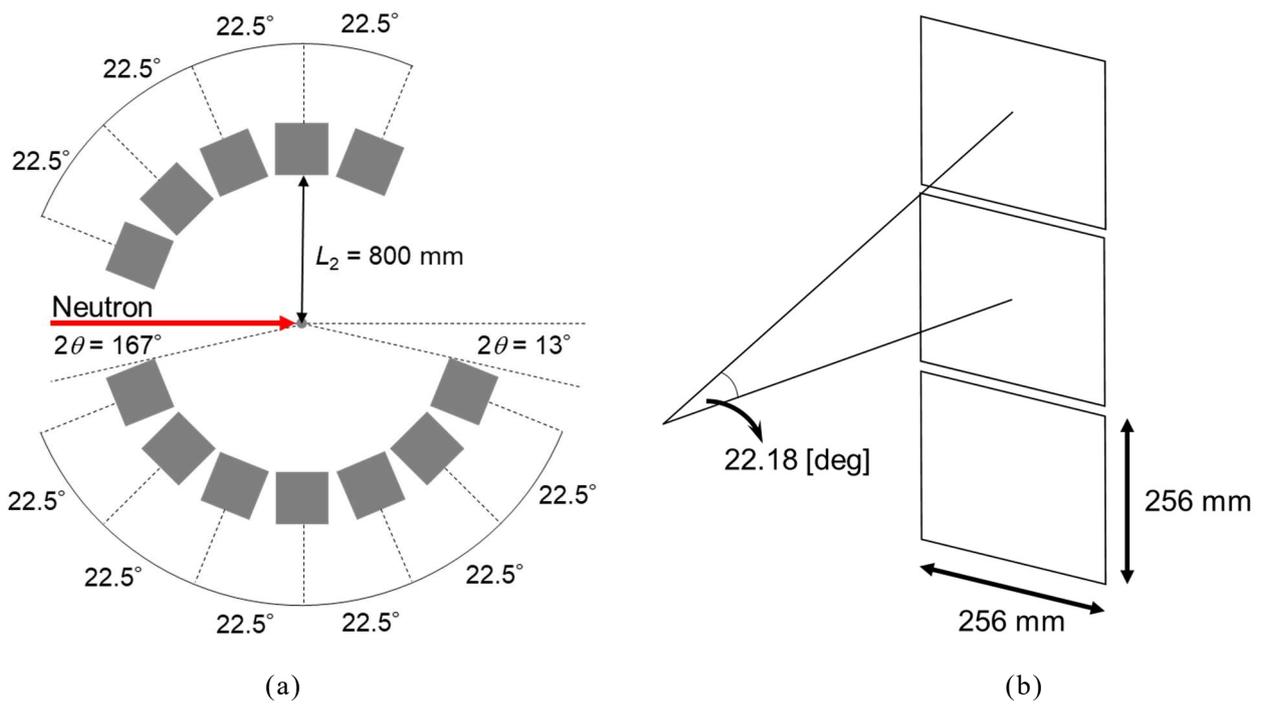


図 1.8.3 検出器の配置の概略図

図 1.8.4 に室温測定用 2 軸ゴニオメーターを示す。SENJU は TOF ラウエ法に基づいているため、1 つの結晶方位で大きな逆格子空間をスキャンできるが、結晶学的に独立した逆格子空間全体をスキャンするには実験中に試料の方向を数回変更する必要がある。低対称の結晶では最低でも 2 軸の回転軸が必要となるため、SENJU では ω 軸と ϕ 軸の 2 軸ゴニオメーターが使われている。また、回転軸はピエゾ回転モーターによって動作する。低温測定の場合は 4 K 冷凍機と 2 軸ゴニオメーターが接続される。

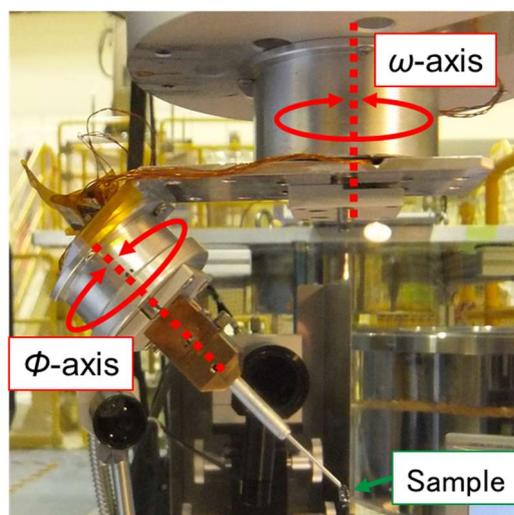


図 1.8.4 室温測定用 2 軸ゴニオメーター

SENJU の最大格子長は 5 nm であり，本研究で使用している試料 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は 2.4 nm 程度であるため解析の条件を十分満たしている．

図 1.8.5 に SENJU で観測された 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す．このように 37 個の検出器上で，複数の回折スポットが観測される．図 1.8.6 に図 1.8.5 の 35 番検出器で観測された， $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す．横軸はミラー指数 l ，縦軸は中性子カウント数である． $002n$ に指数付けされた，核散乱ピークと磁気散乱ピークの混成ピークが観測され， $x=0$ 結晶は 296 K でフェリ磁性であることを示している．

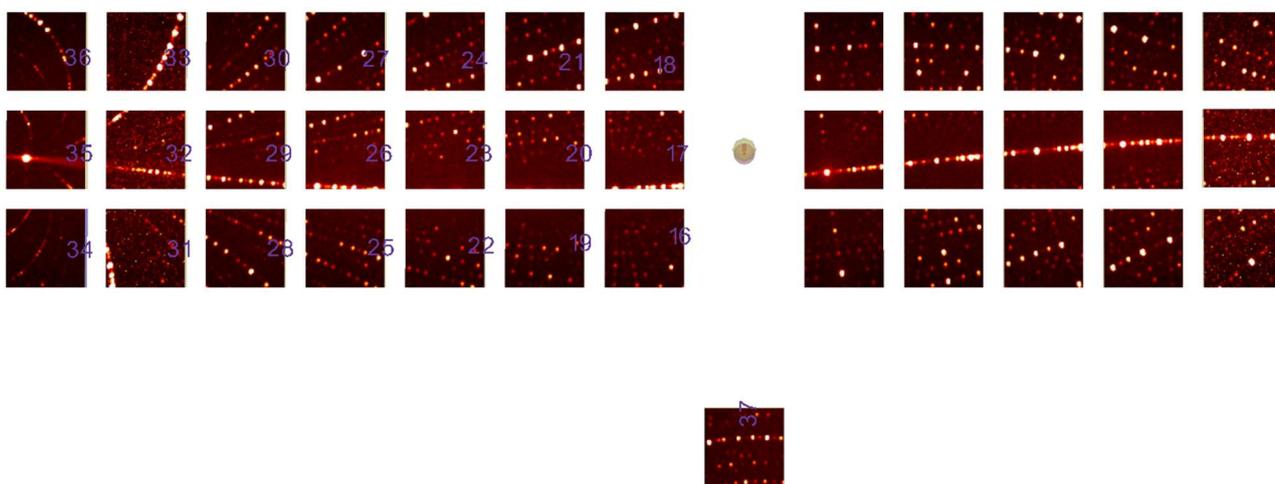


図 1.8.5 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の中性子ラウエ写真．

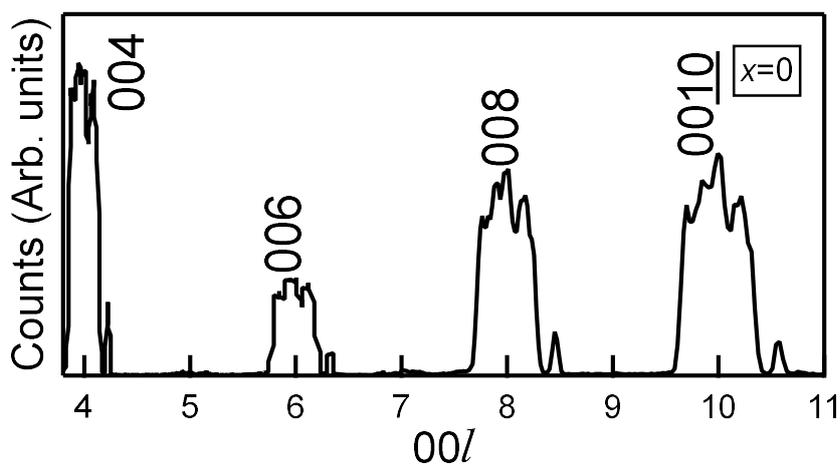


図 1.8.6 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン．

1.9 本研究の目的

本研究の主な目的は、大型で高濃度の M 型六方晶フェライトの単結晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ について、様々な物理条件下でマクロな磁化測定や、中性子回折実験を行い、①磁気相図の完成②磁気の周期構造の特定、および③アンチフェロ磁気相における磁気構造解析を行うことである。なお、③は、ヘリカル磁性相の延長で発現すると考えられる、比較的構造が単純である Commensurate なアンチフェロ磁気構造の解析を実施した。そして、マルチフェロイック材料など、新しい動作原理に基づくデジタルメモリ素子や、低電力消費となる電子デバイス等の研究・開発に貢献することである。

本研究室では、良質な高濃度の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶試料を使用し、磁化測定実験や中性子回折実験を行った。磁化測定には、振動試料型磁力計 VSM と超電導量子干渉計 SQUID を用いることで、極低温～900°Cまでの温度範囲における、高精度な磁気特性評価を行った。また、中性子回折実験は、日本加速器研究施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL18 にある単結晶 TOF ラウエ回折装置 SENJU^{24,25)} を使用し、低温から室温環境下における、多方位の Bragg 反射を収集し、様々な Sc 濃度、温度下における、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気特性の解析を行った。

本論文は全 5 章で構成される。第 1 章の序論では、研究背景、先行研究について述べる。第 2 章では、磁化測定と中性子回折測定による磁気相転移点の決定と磁気相図について報告する。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁化の温度変化を測定し、磁化が極大となる温度、およびゼロとなる温度を特定した。また、Time-of-flight (TOF) -ラウエ単結晶中性子回折を測定し、磁気相転移温度を正確に求めた。これらの結果をもとに作成された、Sc 濃度 x と温度 T からなる、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図について報告する。第 3 章では、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル回転角について報告する。ヘリカル磁性相で発現する、結晶学的に等価な原子サイトにおけるヘリカル回転角 ϕ_0 の、Sc 濃度 x と温度 T 依存性について議論する。第 4 章では、アンチフェロ構造に着目した磁気構造解析について報告する。中性子回折実験で観測される多方位のブラッグ反射を使用して、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の結晶・磁気モデルを決定する。具体的には、原子核からの核散乱を使用して結晶構造を、磁気衛星散乱を使用してアンチフェロ磁気相で発現するスピント磁気構造における、磁気モーメントの大きさと向きをそれぞれ決定する。なお、解析には単結晶回折データ処理ソフトウェアの STARGazer、および結晶磁気構造解析には JANA2006 を使用した。最後に第 5 章で本研究を総括し、今後の検討課題及び展望を述べる。

1.10 予想される成果

本研究で予想される成果について述べる. 図 1.10 に本研究による予想される成果の概略図を示す. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 系の磁気構造に関する研究は, 1960 年代にヘリカル磁性の発見があり 2000 年代からマルチフェロイクスという新しい物性の発見に至っている. そして, デバイスへの応用, 六方晶フェライトのさらなる発展が望まれている.

これに対して本研究では, 別の角度からのアプローチを試みる. 即ち, ①良質な単結晶育成, ②磁気特性の詳細な解析による磁気相図や磁気の周期構造の特定を行う. ③アンチフェロ磁性やヘリカル磁性の磁気構造を明らかにする. ④そして磁性の発現機構を解明する. 現在, 本研究は既に①良質な単結晶育成に成功している. これらのアプローチで, デバイスへの応用, 六方晶フェライトのさらなる発展に貢献する.

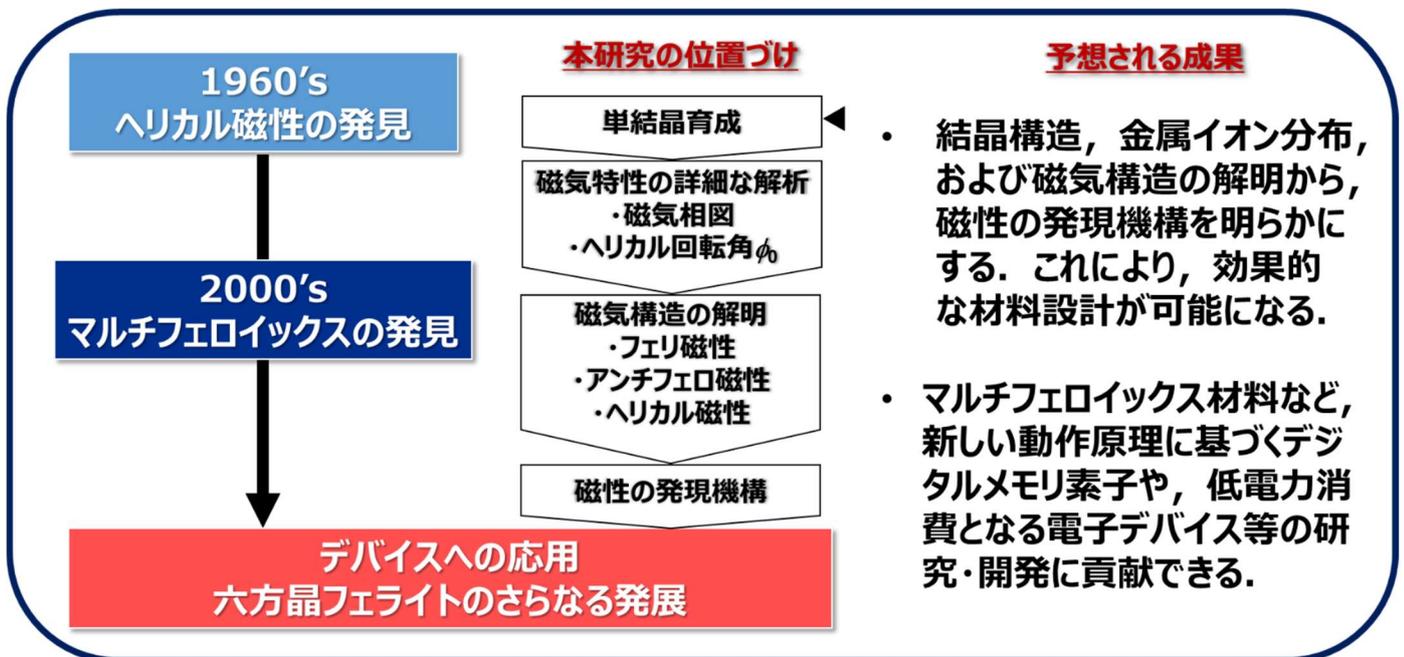


図 1.10 本研究の位置づけと予想される成果

参考文献

- 1) 平尾貞太, 奥谷克伸, 尾島輝彦, “フェライト”, 丸善株式会社 (1986), pp1-4, p12, p17.
- 2) 岡本祥一, 近桂一郎 “マグネトセラミックス”, 技報堂出版株式会社 (1985), p125.-137.
- 3) 本間基文, 日口章, “磁性材料読本”, 株式会社工業調査会 (1998), p174.
- 4) J. Smit, H. P. J. Wijn, Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven, (1959).
- 5) P. B. Braun, The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds, Philips Res. Rep. (1957) 491-548.
- 6) E. W. Gorter, Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures, Proc. IEE. 104 (1957) 255-260, <https://dx.doi.org/10.1049/pi-b-1.1957.0042..>
- 7) T. M. Perekalina, V. P. Cheparin, Ferrimagnetism of hexagonal ferrites, Sov. Phys. Solid State 9 (1968) 2524-2526.
- 8) Aleshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, I. I. Yamzin, V. A. Lyubimtsev, Helicoidal antiphase spin ordering in hexagonal ferrites of the $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ system, Sov. Phys. JETP 28 (1968) 425-430.
- 9) A. D. Shchurova, T. M. Perekalina, S. S. Fonton, Dependence of magnetocrystalline anisotropy on field intensity in hexagonal barium ferrite, Sov. Phys. JETP 31 (1970) 840-841.
- 10) Aleshko-Ozhevskii, I. I. Yamzin, The anomalous intensity distribution in satellites in neutron diffraction investigations of block helicoidal structures, Sov. Phys. JETP 29 (1969) 655-657.
- 11) G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar, Mössbauer investigation of In and Sc substituted barium hexaferrite, Appl. Phys. A26 (1981) 45-50, <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01197677>.
- 12) V. V. Korovushkin, M. N. Shipko, V. G. Kostishin, I. M. Isaev, A. Yu. Mironovich, S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, Structural and magnetic properties of a $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrite, Inorg. Mater. 55 (2019) 1007-1013, <https://dx.doi.org/10.1134/S0020168519100066>.
- 13) A. S. Kamzin, V. L. Rozenbaum, L. P. Ol'khovik, Mössbauer studies of the surface and bulk magnetic structure of scandium-substituted Ba-M -type hexaferrites, Phys. Solid State 41 (1999) 433- 439, <https://dx.doi.org/10.1134/1.1130797>.
- 14) T. Kimura, G. Lawes, P. Ramirez, Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures, Phys. Rev. Lett. 94(2005)137201-1-137201-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.137201>.
- 15) S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura, Lowmagnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet, Science 319 (2008) 1643-1646, <https://dx.doi.org/10.1126/science.1154507>.
- 16) H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, Y. Nishikawa, S. Yano, Y. Kousaka, J. Akimitsu,

- M. Matsuura, K. Hirota, Two distinct ferroelectric phases in the multiferroic Y -type hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 180419-1-180419-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.180419>.
- 17) S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Neutron diffraction studies on the multiferroic conical magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 174418-1-174418-8, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174418>.
- 18) S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, Mutual control of magnetization and electrical polarization by electric and magnetic fields at room temperature in Y-type $\text{BaSr}(\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 022907-1-022907-4, <https://dx.doi.org/10.1063/1.4862432>.
- 19) V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkawa, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, F. Kagawa, Y. Tokunaga, Y. Tokura, Y. Taguchi, Magnetization-polarization cross-control near room temperature in hexaferrite single crystals, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1247-1252, <https://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-09205-x>.
- 20) Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 257201-1-257201-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257201>.
- 21) S. Gupta, S. K. Upadhyay, V. Siruguri, V. G. Sathe, E. V. Sampathkumaran, Observation of magnetoelastic and magnetoelectric coupling in Sc doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ due to spin-glass-like phase, *J. Phys.: Condens. Matter* 31 (2019) 295701, <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ab1798>.
- 22) S. Gupta, S. K. Deshpande, V.G. Sathe, V. Siruguri, Effect of scandium substitution on magnetic and transport properties of the M -type barium hexaferrites. *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152467, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152467>
- 23) S. Utsumi, S. Tanaka, K. Maruyama, N. Hatakeyama, K. Itoh, J. Koike, A. Horikawa, H. Iriyama, H. Kanamaru, Y. Amako, T. Iiyama, R. Futamura, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, N. Momozawa, Flux growth and magnetic properties of helimagnetic hexagonal ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ single crystals, *ACS Omega* 38 (2020) 24890–24897, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.0c03671>
- 24) T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Oikawa, K. Kaneko, T. Kawasaki, I. Tamura, A. Nakao, T. Hanashima, K. Munakata, T. Moyoshi, T. Kuroda, H. Kimura, T. Sakakura, C.-H. Lee, M. Takahashi, K. Ohshima, T. Kiyotani, Y. Noda, M. Arai, SENJU: a new time-of-flight single-crystal neutron diffractometer at J-PARC, *J. Appl. Cryst.* 49 (2016) 120-127, <https://dx.doi.org/10.1107/S1600576715022943>

- 25) T. Ohhara, “Recent Advance of the Neutron Crystal Chemistry by using High Intensity Neutron Beam at J-PARC”, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **56**, 5, (2014), pp.301-306.

第 2 章 M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図

2.1 緒言

これまでのマルチフェロイック材料の研究で、ヘリカル磁性を示す六方晶フェライト系で画期的な成果が得られたている¹⁻⁷⁾。巨視的な電気分極を発生させるには、円錐形のスピン構造が重要であることが明らかになった。徳永らは、磁化測定と中性子回折測定により、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ が室温まで縦型の円錐スピン状態であることを示し、横方向の磁場が電気分極を誘起することを示した⁷⁾。彼らは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ が、磁氣的・電氣的に制御可能なマルチフェロイック材料として有望であると結論づけている。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気および磁気電場特性に関する他の研究としては、Gupta らによる多結晶試料を用いた研究がある。縦方向の円錐形の磁気構造とスピングラス様の相が共存しており、ゼロ磁場でも強誘電性を示すことが分かった^{8,9)}。このように、これまでの様々な研究により、M 型六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ については、室温において円錐スピン構造のヘリカル磁性が発現することが報告されてはいる。しかし、様々な物理条件下における磁性の変化に関しては、さらなる研究が望まれている。ヘリカル磁性の発現する物理条件や、ヘリカル磁気構造の詳細、Fe サイト毎の磁気モーメント詳細など未解明である。特に、ヘリカル磁性が発現する温度領域や Sc 濃度について、統一的な研究はなされていない。

そこで、本研究室で得られた大型で良質な M 型六方晶フェライトの単結晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ について、様々な Sc 濃度、及び温度下におけるマクロな磁化測定を行い、中性子回折実験によって磁気相転移温度を正確に決定し、 x - T 磁気相図を完成させる。

本章で行われた $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の実験概要について説明する。まず①振動試料型磁力計(VSM)による磁化曲線から、ヘリカル磁性の発現を確認する。次に②VSMによる磁化の温度変化から、常磁性転移温度を決定する。③SQUIDによる磁化の温度変化測定から、磁気相転移温度を決定する。④中性子単結晶回折装置 SENJU を使用した TOF-Laue 中性子回折の温度変化測定からヘリカルフェリおよびヘリカルアンチフェロ磁気相転移温度を正確に決定する。以上のアプローチで、 x - T 磁気相図を完成させる。

2.2 磁化測定

磁化測定は、磁性体の特性評価のうえで最も重要な測定の一つである。用いられる磁力計は、磁性体に働く力を測定するタイプと、電磁誘導を利用して誘導起電力を測定するタイプに大別される。よく使われる磁力計は、振動試料型磁力計（VSM）と超電導量子干渉計（SQUID）である。

2.2.1 振動試料型磁力計（VSM）

図2.2.1.1に振動試料型磁力計の装置を示す^{10,11)}。均一磁場中に置いた試料を一定の周波数で振動させ、試料近辺に配置した検出コイルに誘起される起電力を、ロックインアンプを用いて検出する方法である。測定試料を振動させることから振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer, 略してVSM）と呼ばれる¹²⁾。VSMによる磁化測定は相対測定しかできないが、標準試料を用いて測定器固有の定数を決定しておき、自動処理する。なお、標準試料には磁気異方性の小さいNiがよく用いられる¹³⁾。以下に特徴を示す¹⁴⁾。

- (1) 均一磁場中で磁化を測定できるので、強い磁場を印加することができる。
- (2) 磁場がゼロでも磁化測定が可能であるから、残留磁化の測定ができる。
- (3) 感度が高く、磁化の測定範囲が広い。
- (4) 広範囲な温度領域（数K-1000 Kくらい）に渡り磁化の温度変化を容易に測定できる。
- (5) 一般に測定時間が短い。



図2.2.1.1 振動試料型磁力計の装置^{10,11)}。

2.2.2 SQUID 磁束計

SQUID とは， Superconducting Quantum Interference Device（超電導量子干渉素子）の略称で，極めて高い感度を持つ超伝導磁気センサーである．地磁気の 1 億~10 億分の 1 程度の極めて小さな磁束密度を計測できる．SQUID は，超伝導応用技術の中で最も広く使用されている¹⁵⁾．図 2.2.2.1 に，SQUID 磁束計の概略図を示す．

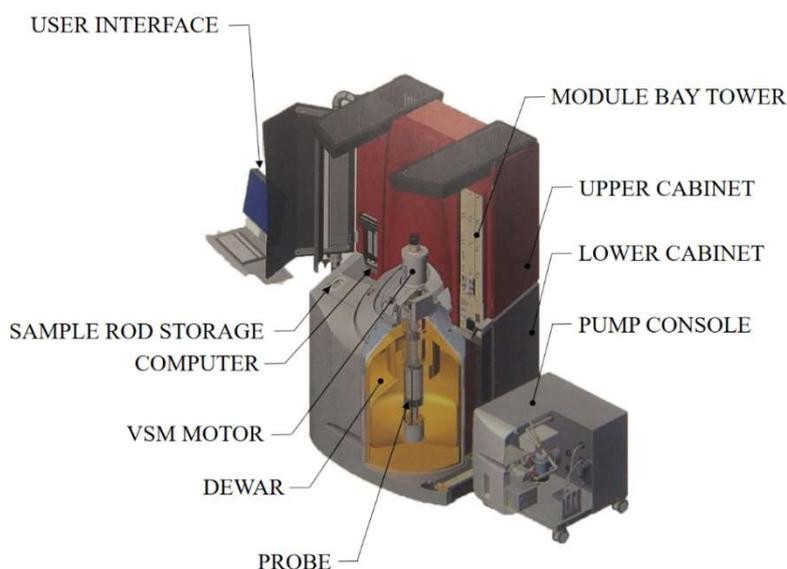


図 2.2.2.1 SQUID 磁束計の概略図¹⁶⁾．

SQUID は，高周波電源（100 MHz 程度）で駆動し，ジョセフソン接合を 1 つだけ含むリングを用いる rf-SQUID と，直流電流源で駆動し，ジョセフソン接合を 2 つ含むリングを用いる dc-SQUID の二つのタイプがある^{14, 17)}．一般に rf-SQUID は外乱に強いが感度は低く，逆に dc-SQUID は，感度は高いが外来雑音に弱い．通常，rf-SQUID を用いる．本実験では，dc-SQUID を用いた．

2.2.3 ヘリカル磁性材料の磁化曲線

ヘリカル磁性材料の磁化曲線には、固有の特徴がみられる。ここでは過去行われた Y 型六方晶フェライト $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁化測定結果を参考に述べる¹⁸⁾。

図 2.2.2.1 に $T=77\text{ K}$ における Y 型六方晶フェライト $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁化曲線を示す。このように、磁場 H_{C1} , H_{C2} , ..., H_{C5} および H_f で、6 個の屈曲点を示す (H_f は磁化 σ が飽和する磁場)。これら臨界磁場における磁気モデルについて、図 2.2.2.2 および表 2.2.2.1 に示す。それぞれ、(a)ヘリカル微変形相、(b)ファンー I 相、(c)ファンー II, III 相、(d)飽和相の磁気相モデルである。このように屈曲点は、磁気モーメントが、ヘリカル微変形相から、磁場 H 方向の飽和相に向けて、段階的に変化するため観測されると考えられる。

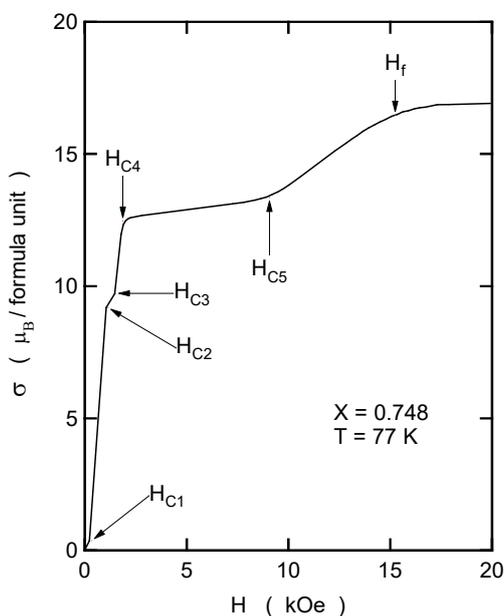


図 2.2.3.1 $T=77\text{ K}$ における $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 単結晶試料 Sr 濃度 $x=0.748$ の磁化曲線。

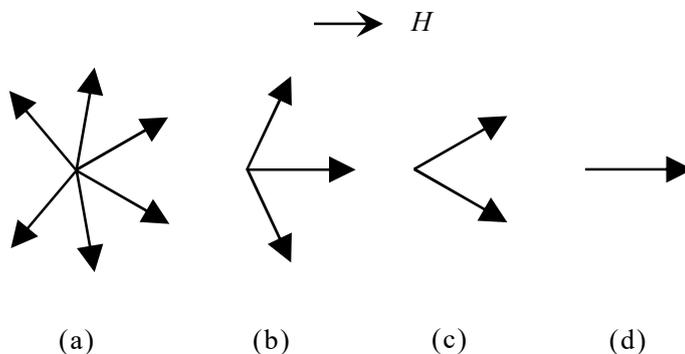


図 2.2.3.2 (a)ヘリカル微変形相、(b)ファンー I 相、(c)ファンー II, III 相、(d)飽和相の磁気相モデル。(矢印は磁気モーメントであり、 c 軸に平行)

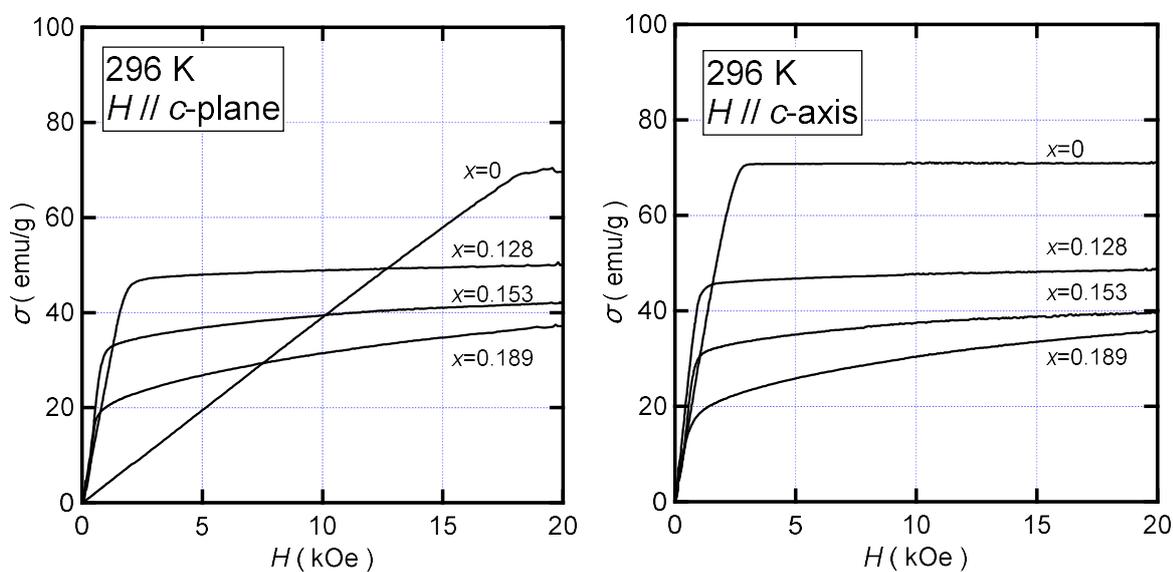
表 2.2.3.1 磁気相モデル.

| | |
|-----------------------|-------------|
| $0 < H < H_{C1}$ | ヘリカル微変形相 |
| $H_{C2} < H < H_{C3}$ | ファン - I 相 |
| $H_{C4} < H < H_{C5}$ | ファン - II 相 |
| $H_{C5} < H < H_f$ | ファン - III 相 |
| $H_f < H$ | 飽和相 |

2.3 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁化測定

2.3.1 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁化曲線

図 2.3.1.1 は、296 K で、(a)*c* 面方向に、および(b)*c* 軸方向に磁場を印加した場合の、 $x=0, 0.128, 0.153, 0.189$ 結晶の磁化曲線である。 $x=0$ 結晶は、強い磁気異方性を示している。*c* 軸方向の σ が反磁場程度で飽和していること、*c* 面方向の σ が 296 K において 18 kOe で飽和していることから明らかである。一方、その他の Sc 濃度結晶に着目すると、*c* 軸方向と *c* 面方向の磁化過程はほぼ一致し、 $x=0$ 結晶のみ強い磁気異方性を示す結果となった。



(a) *c* 面方向に磁場を印加

(b) *c* 軸方向に磁場を印加

図 2.3.1.1 296 K における Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の(a) *c* 面方向および(b) *c* 軸方向に磁場を印加した時の磁化曲線。

図 2.3.1.2 は、77 K で、(a) c 面方向に、および(b) c 軸方向に磁場を印加した場合の、 $x=0$, 0.128, 0.153, 0.189 結晶の磁化曲線である。 $x=0$ 結晶は、296 K と同様に強い磁気異方性を示している。 c 軸方向の σ が反磁場程度で飽和していること、 c 面方向の σ が測定範囲外で飽和することから明らかである。 一方、その他の Sc 濃度結晶に着目すると、296 K と同様に c 軸方向と c 面方向の磁化過程はほぼ一致したが、Sc を多く含む結晶で異常な磁化過程が見られ、比較的低い磁場領域で緩やかな σ の増加と鋭い屈曲点が観察された。 具体的には、 $x=0.128$ 結晶で 1.7 kOe に、 $x=0.153$ 結晶で 0.70 kOe に屈曲点が観測された。 一方、 $x=0.189$ の Sc 高濃度結晶では屈曲点は見られず、緩やかな σ の増加が見られた。 このような低磁場での緩やかな σ の増加と鋭い屈曲点は、ヘリカル磁性に特徴的なものであり¹⁸⁾、77 K の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ では、Sc 高濃度結晶でヘリカル磁性が発現することが示唆された。

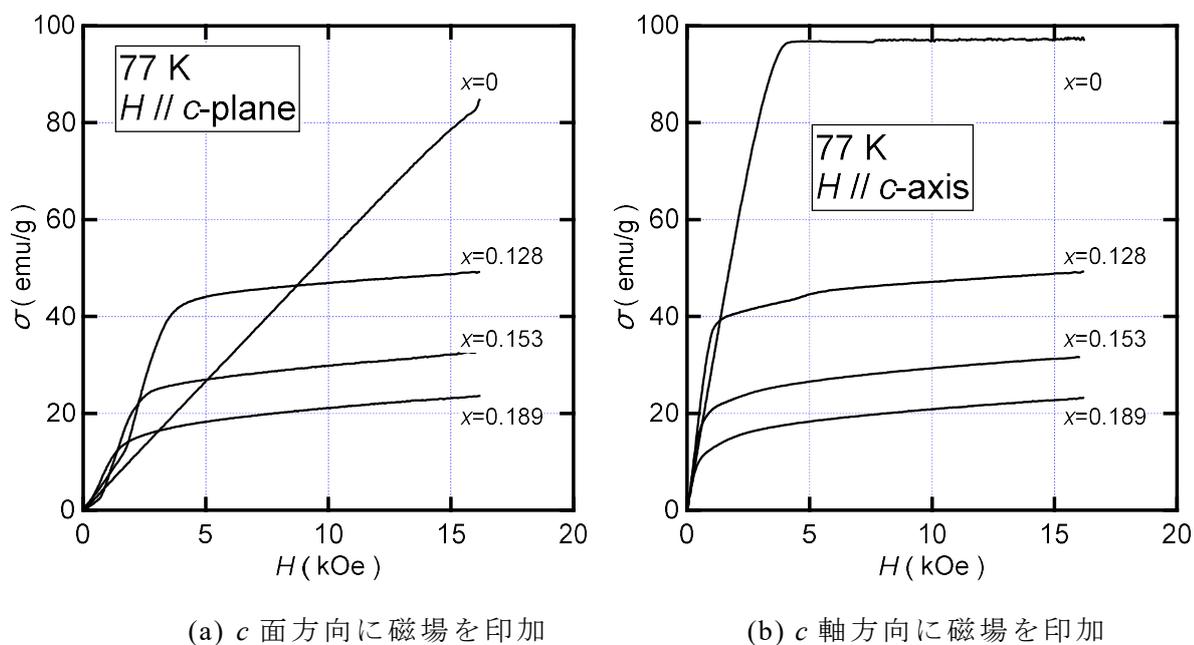


図 2.3.1.2 77 K における $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の(a) c 面方向および(b) c 軸方向に磁場を印加した時の磁化曲線。

2.3.2 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁化の温度変化

図 2.3.2.1 は、5 kOe の外部磁場をかけた $T=2\sim 880$ K の代表的な単結晶の σ の温度変化を示したものである。磁性である Fe³⁺イオンが非磁性である Sc³⁺イオンに置き換わるため、同温度における σ は x の増加とともに減少する傾向である。しかし、 $x=0.0418$ の結晶の低温領域での σ は $x=0$ の結晶よりも大きく、このことはイオン分布の観点から議論されている。 $x\leq 0.0418$ の単結晶の σ の温度依存性は、約 50 K まではほぼ一定で、その後は直線的に減少し、キュリー一点でゼロになるというフェリ磁性を示す。一方、 $0.0735\leq x\leq 0.128$ の単結晶における σ の値は、明確な極大値を示しており、これはヘリカル磁性からフェリ磁性への磁気相転移温度に対応している。 $x=0.0735$ 結晶では、57 K で、 $x=0.0968$ 結晶では、121 K で、 $x=0.128$ 結晶では、213 K で極大値を示した。これらの温度以上では、 σ は直線的に減少し、キュリー一点でゼロになる。Sc 濃度 x が大きい結晶 ($x\geq 0.153$) では、温度変化による σ の減少が大きくなり、極大点が不明瞭となる。さらに温度を上げていくと σ はゼロになる。 $x>0.153$ 結晶におけるこれらの温度が、キュリー一点なのかネール点なのかについては、後の項で詳しく述べる。これら常磁性が発現する温度は、 x が増加するにつれ減少する。

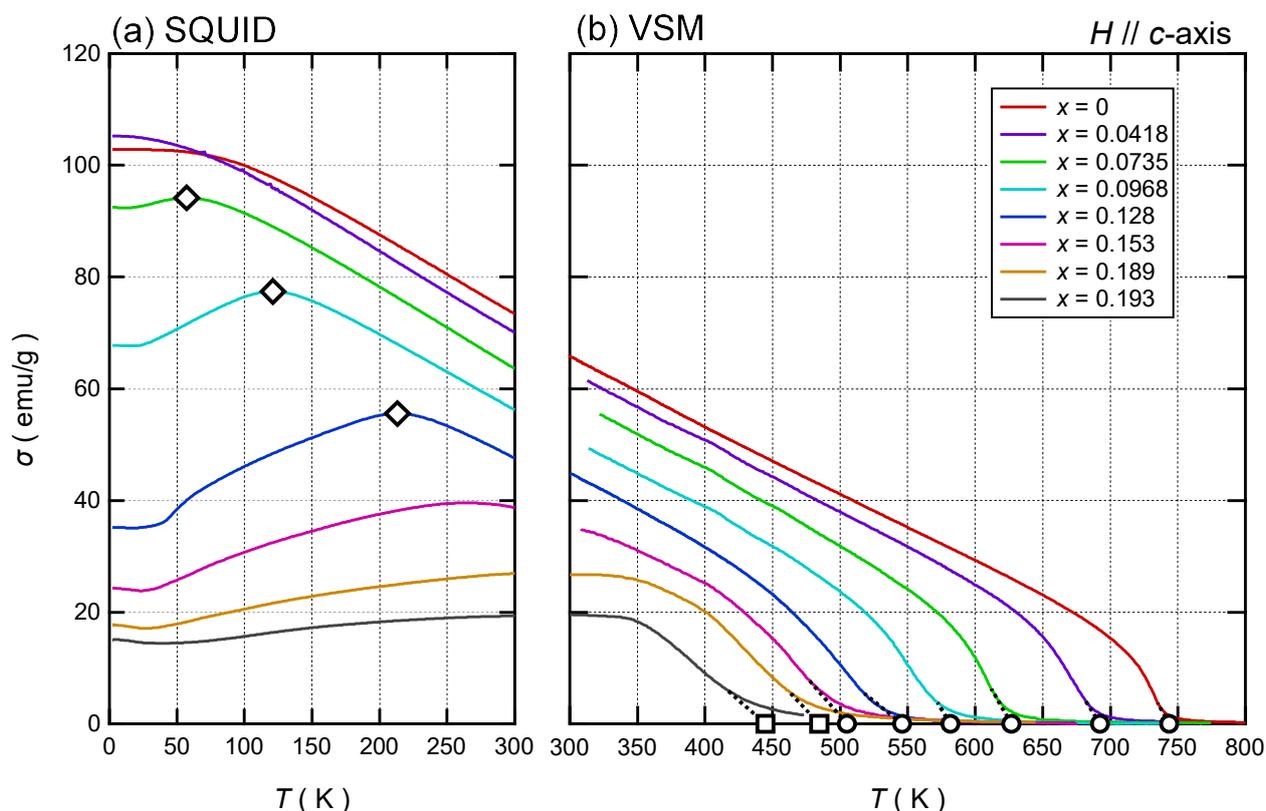


図 2.3.2.1 (a) SQUID と (b) VSM で測定した代表的な単結晶の磁化 σ の温度変化を示す。5 kOe の外部磁場 H を c 軸方向に平行に印加した。

図 2.3.2.2 に磁化測定の結果から作成した磁気相図を示す．横軸を Sc 濃度 x ，縦軸を温度とする． σ が極大となる温度は Sc 濃度とともに増加した．直線の左側がフェリ磁性相となる．常磁性へ転移する温度は，濃度 x の増加に伴い減少した．直線の右側が常磁性相となる．次項より，中性子回折実験により詳細な調査を行う．

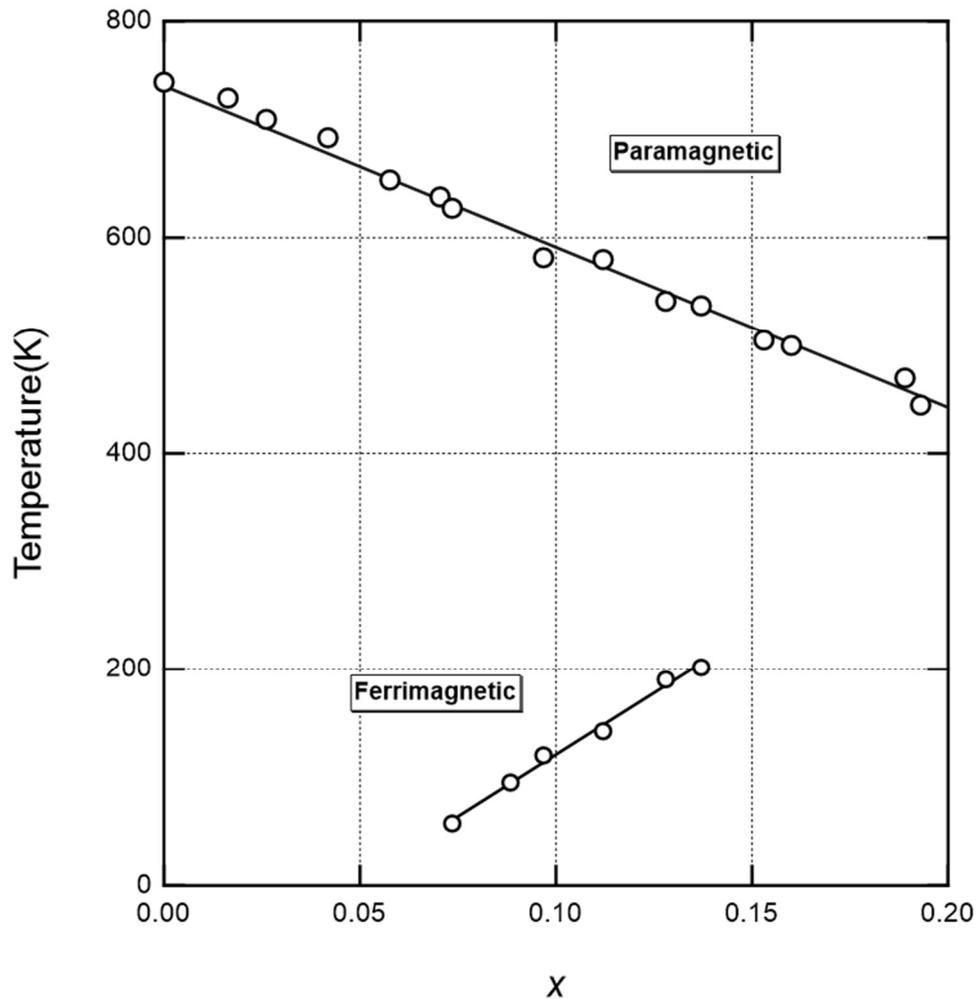


図 2.3.2.2 磁化測定の結果から作成した磁気相図

2.4 中性子回折法¹⁹⁾

中性子回折法とは、結晶による中性子線の回折現象を利用して、物質の結晶構造や磁気構造を調べる手法である。中性子は、原子核に含まれる粒子であるが、それらは原子核中で束縛されている。中性子回折法に必要な自由中性子は、寿命が短いため通常は自然界に存在せず、ウランの核分裂反応から得ることができるが、加速した陽子をターゲットとなる物質の原子核に衝突させ、そこからでてくる中性子を集めることでも利用することができる。

中性子の現象のひとつとして回折が知られている。中性子線のエネルギーを適切に抽出し、その波長を結晶の原子核間距離と同程度とすることで、結晶構造解析に用いることができる。物質に入射した中性子線は、X線と同様にブラッグの回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

(d : 格子定数, θ : 中性子線入射角, n : 整数, λ : 中性子波長)

を満たして回折する。図 2.4.1 に示すように、中性子は、電荷を持たない素粒子である。そのため X 線が電子によって散乱されるのに対して、中性子は物質中のイオンや電子に影響されず、原子核によって散乱される（核散乱）。これにより、低エネルギーの X 線の有効侵入深さが数 μm 程度から 1 mm 未満であるのに対して、中性子回折に用いられる熱中性子の有効な侵入深さは、一般に数 mm から数十 mm と大きくなる場合が多く、物質内部の結晶配列や磁気構造の情報が得られる。特に中性子回折は低分子量の分子でも解析が可能である。また、中性子は X 線と異なり、原子核と相互作用するため、回折強度は同位体間でも異なる。このことから、中性子回折法では例えば H（水素）と D（重水素）を区別することもできる。また、図 2.4.2 に示すように、中性子は $-1.913 M_N$ の核磁気モーメントを持っているため、物質中の磁気モーメントと相互作用を行い散乱される。中性子回折法は、これらの特性を利用して磁性体の磁気構造や磁気モーメントの決定などを行うために用いる手法である。観測される中性子線の散乱強度は、入射中性子線の強度、対象となる結晶の大きさ、及び以降で説明する、結晶・磁気構造因子の大きさに比例する。構造解析では、結晶・磁気構造因子の実験値、および計算値を比較することにより、対象となる結晶の結晶構造、および磁気構造を決定する。

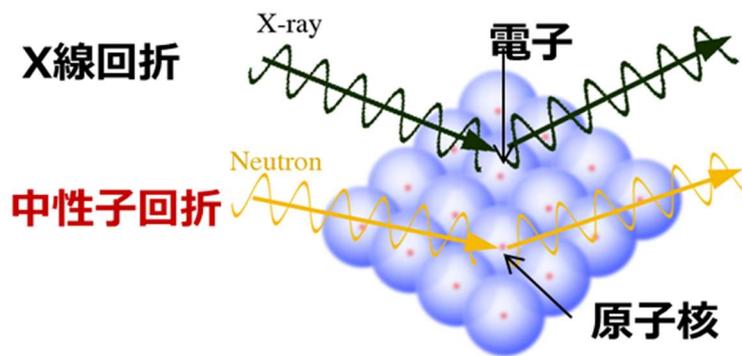


図 2.4.1 原子核からの回折

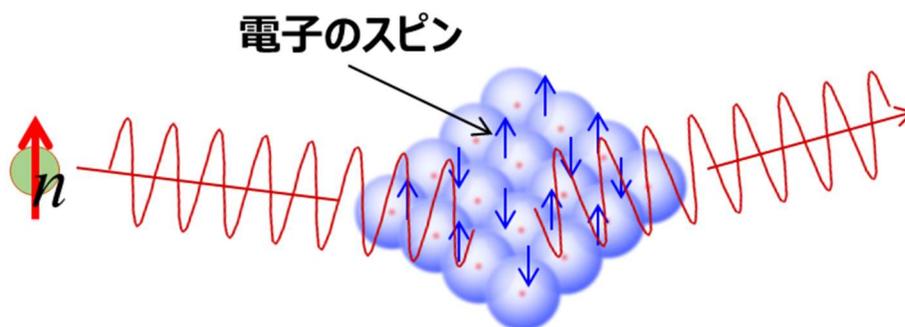


図 2.4.2 磁気モーメントの相互作用による回折

2.4.1 散乱長¹⁹⁾

試料に入射した中性子は、試料を構成する原子の原子核と相互作用して散乱する。この原子核による中性子の散乱の程度を表現する量が、中性子散乱長と呼ばれるものである。これは原子核の核種に固有な量であり、X線の原子形状因子に相当する。しかし、中性子と原子核との散乱過程によるため、中性子散乱長はX線形状因子とは異なる。熱中性子が原子核で受ける散乱には、ポテンシャル散乱と共鳴散乱の両方ある。ポテンシャル散乱は、散乱体（散乱ポテンシャル）によって中性子が弾性散乱を受ける時の散乱で、原子核の大きさにほぼ比例する。共鳴散乱は、中性子が原子核にとり込まれ、複合核をつくり、再び中性子を放出することによる散乱である。よって、散乱長は、散乱過程において、散乱体と中性子がどのような複合核を形成するかに大きく依存することとなる。中性子散乱長は両散乱過程を含んでいる。核力が中性子に対して斥力として働くのか、引力として働くのかで散乱長の正負が決定される。散乱長は、以下のような特徴がみられる。

1. 中性子の波長と比較して原子核の大きさは点とみなせるので、中性子散乱長は散乱角に依らない量となる。
2. 水素、重水素の散乱長が炭素や酸素と較べて同程度であるので、水素の位置の情報が得られる。
3. 水素の散乱長が負の値となっているため、水素を重水素で置換した時の散乱効果は著しく変化する。
4. V（バナジウム）の散乱長は-0.38 fm と小さいため、中性子回折強度がほとんど観測されない。このため、中性子回折実験に用いる試料の容器に使用される。

2.4.2 結晶構造因子¹⁹⁻²¹⁾

結晶構造因子 F は，原子散乱因子 f ，温度因子 T ，ミラー指数 hkl と原子の座標 (x_n, y_n, z_n) の情報を含む因子である。

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n T_n \exp\left(2\pi i \left(\frac{hx_n}{a} + \frac{ky_n}{b} + \frac{lz_n}{c}\right)\right) \quad (2.2)$$

ここで， N は結晶試料中の原子数， a, b, c は単位格子の並進周期は原子座標である。原子散乱因子 f とは，原子（電子）が中性子線を散乱させる能力で，原子番号が大きくなるほど散乱能も大きくなる。実際に原子散乱因子の計算は，以下の多項式により近似した関数を使用する。 $a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4, C$ の値は，International Tables for Crystallography C にすべての元素毎に記載されている。

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-\frac{b_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + C \quad (2.3)$$

各元素の散乱能をみると，原子番号が大きいほど，散乱能が強く， $\sin\theta/\lambda$ が大きくなるに従い散乱能が低下していることが分かる。回折パターンにおいて，低角度領域で回折強度が強く，高角度ほど弱くなる原因はこのためである。

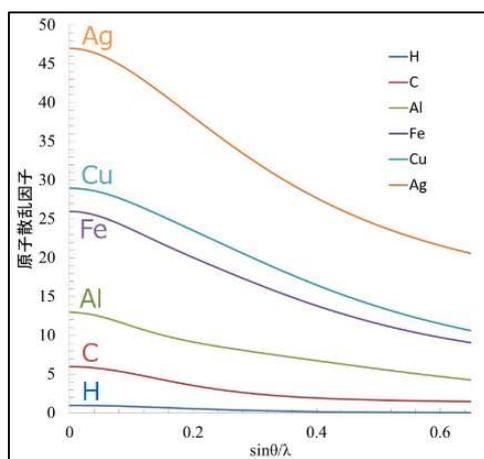


図 2.4.4.1 原子散乱因子の回折角度依存性⁴⁵⁾

一方，原子が規則正しく配列している結晶においても，熱振動により平均位置を中心として変位しており，室温では数%程度，絶対零度においても完全に停止はしない。この熱振動の効果によって，一つの原子による散乱振幅は減衰する。強度計算において，この熱振動に伴う効果を考慮したものが，温度因子（デバイ・ワラー因子）で，下式のように原子散乱因子 f と組み合わせて補正を行う。

$$\langle f \rangle = f_0 T = f_0 \exp\left\{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)\right\} \quad (2.4)$$

(2.4)式中の B は、等方性原子変位パラメータと呼ばれており、熱振動を球体として考えるモデルであり、回転楕円体として考える非等方性原子変位パラメータもある。

2.4.3 磁気構造因子¹⁹⁾

中性子は核スピンの単位で $s=1/2$ の磁気モーメントがあり，試料の核スピンや軌道電子の磁気モーメントと相互作用する．この相互作用による散乱を磁気散乱という．非偏極中性子では核散乱による回折強度と磁気散乱による回折強度を別々に扱うことができる．

$$I_{hkl} = I_{hkl}^{nuclear} + I_{hk}^{magnetic} \quad (2.5)$$

核散乱による強度 $I_{hkl}^{nuclear}$ は，試料結晶中の原子の散乱長から算出される．磁気散乱による強度 $I_{hk}^{magnetic}$ は，磁気形状因子から求めることができる．磁気形状因子は磁性を持った原子だけにある因子であり，磁気構造因子は次の式で求めることができる．

$$F^{mag}(hkl) = C_{mag} \sum_{j=1}^N f_j^{mag}(hkl) |S_j| \sin \alpha_j \exp(-i s_{hkl} \cdot r_j) \quad (2.6)$$

ここで C_{mag} は定数 5.3902fm ， S_j は j 番目の磁性原子の磁気モーメント（単位は） μ_B （ボア）である．角度 α_j は hkl 面法線 Q と原子 j の磁気モーメント S_j のなす角である．

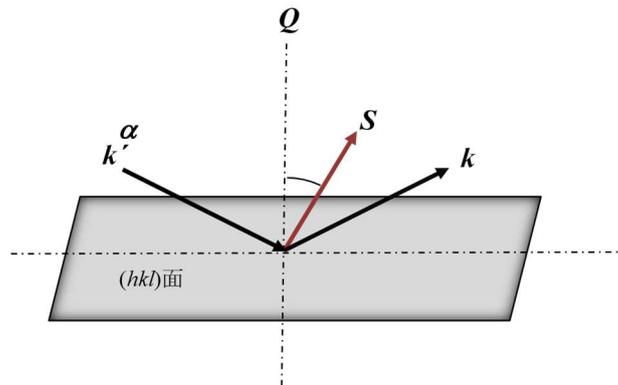


図 2.5.2.2 磁気モーメント S と散乱面のベクトル Q の幾何学的な関係

磁気形状因子 $f_j^{mag}(hkl)$ は磁性を有する電子の分布関数のフーリエ変換であり，X線における原子散乱因子と似た波数依存性を示す．磁性を有する電子は最外殻軌道の電子なので，内核電子よりも広く分布しそのため強い波数依存性を示す．中性子回折に対する磁気散乱の寄与は大きく，磁気モーメントの大きい系では核散乱強度を超えることもある．

2.4.4 核散乱と磁気散乱^{22,23)}

中性子は原子核との核力相互作用と電子の磁気モーメントとの磁気相互作用によって散乱される。ここで、核散乱は入射方向によらずどの方向にも平等に散乱されるのに対して、磁気散乱は電子の磁気モーメントによって変化するので磁性の変化によって得られるピークの位置が大きく変化する。中性子回折測定によって得られる磁気散乱のパターンのモデル図として図 2.7.3 を示す。図中の N が核散乱によるピークで、 M が磁気散乱によるピークである。ピークが現れる位置は中性子の散乱ベクトル Q と逆格子ベクトル τ は磁気モーメントの配列を表す波数ベクトル K を用いて、 $Q = \tau + K$ と表せる。これは $Q = \tau$ のとき核散乱ピークが現れ、 $Q = \tau + K$ のとき磁気散乱ピークが現れることを示している。(a)強磁性では磁気モーメントが一方向を向いているため、 $K = 0$ となり、核散乱と磁気散乱のピークは重なるが、(b)反強磁性成分を持つ磁性、(c)ヘリカル磁性では磁気モーメントが一方向を向いていないため、 $K \neq 0$ となり核散乱とは異なった位置に磁気散乱ピークが現れる。(c)ヘリカル磁性の反射は、核散乱のピークの両側に磁気散乱のピークが現れることから特に磁気衛星反射と呼ばれる。

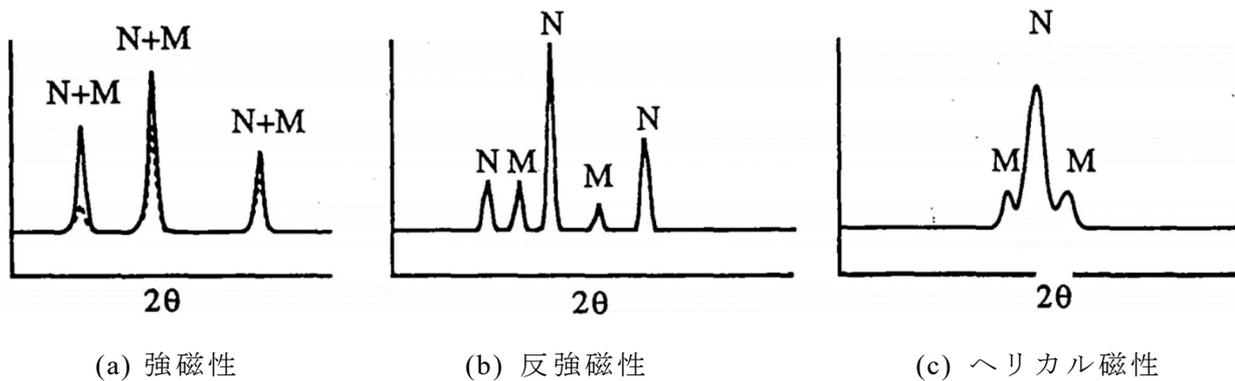


図 2.5.2.1 磁気散乱パターンのモデル図²³⁾

2.5 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の中性子回折の温度測定

Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ は、*c* 軸方向に磁気の周期構造を持つことが知られている。中性子回折におけるヘリカル磁性を特徴づける値 δ が結晶の *c* 軸方向を向くため、 $00l$ 方向の中性子回折パターンの磁気散乱ピークを観察することで、その磁性を正確に知ることができる。つまり、同様の六方晶フェライトに関する過去の研究から²⁴⁻²⁹⁾、核散乱ピークである $00\ 2n$ ピークのみが観測される場合はフェリ磁性、 $00\ 2(n+\delta)$ の非整合な磁気衛星ピークが観測される場合はヘリカル磁性、 $00\ 2(n+0.5)$ の非整合な磁気衛星ピークが観測される場合はアンチフェロ磁性となる。ここで n は整数であり、 $\delta(0 < \delta < 0.5)$ は非整合性を表す。

2.5.1 室温測定

Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の室温 (296 K) における $00l$ 方向の中性子回折パターンを図 2.5.1.1~2.5.1.11 に示す。順番に $x=0$, $x=0.128$, $x=0.153$, $x=0.189$, $x=0.193$ である。以下に、それぞれについて特徴を解説する。

図 2.5.1.1 に 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す。また、図 2.5.1.2 に図 2.5.1.1 から得られた 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す。Sc 濃度 $x=0$ の中性子回折パターンは核散乱ピークと磁気散乱ピークが混成し、 $00\ 2n$ の偶数に指数付けされる回折ピークのみが観測される。このことから、296 K における Sc 濃度 $x=0$ は、*c* 軸に共線なフェリ磁性であることがわかる。なお、 005 , 007 付近に現れているピークは多重散乱によるピークである。

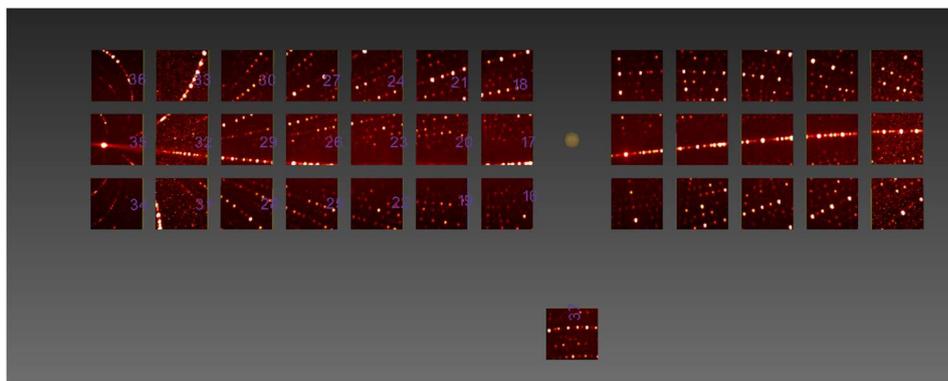


図 2.5.1.1 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の中性子ラウエ写真。

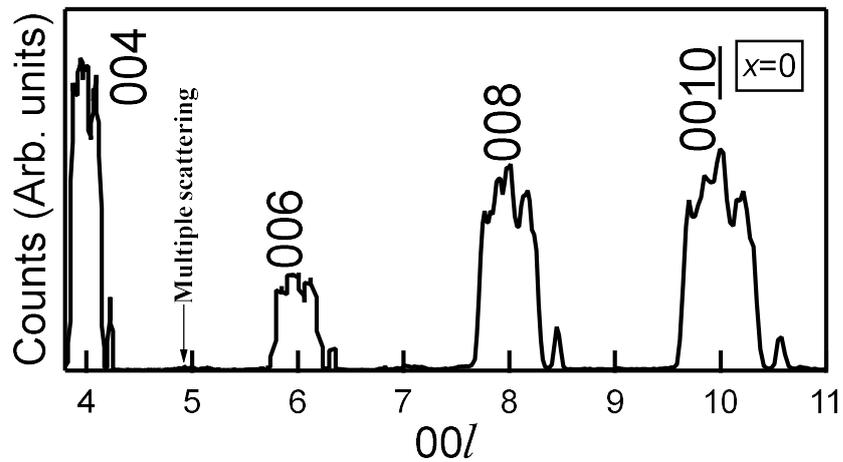


図 2.5.1.2 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

図 2.5.1.2 296 K における Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

図 2.5.1.3 に 296 K における Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す. また, 図 2.5.1.4 に図 2.5.1.3 から得られた 296 K における Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す. Sc 濃度 $x=0.128$ の中性子回折パターンは Sc 濃度 $x=0$ と同様, 核散乱ピークと磁気散乱ピークが混成し, $00\ 2n$ の偶数に指数付けされる回折ピークのみが観測される. このことから, 296 K における Sc 濃度 $x=0.128$ は, c 軸に共線なフェリ磁性であることがわかる. なお, 005 付近に現れているピークは多重散乱によるピークである.

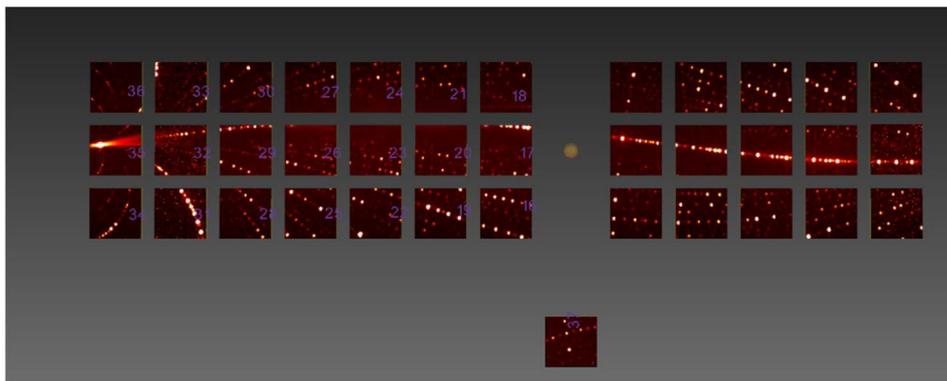


図 2.5.1.3 296 K における Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の中性子ラウエ写真.

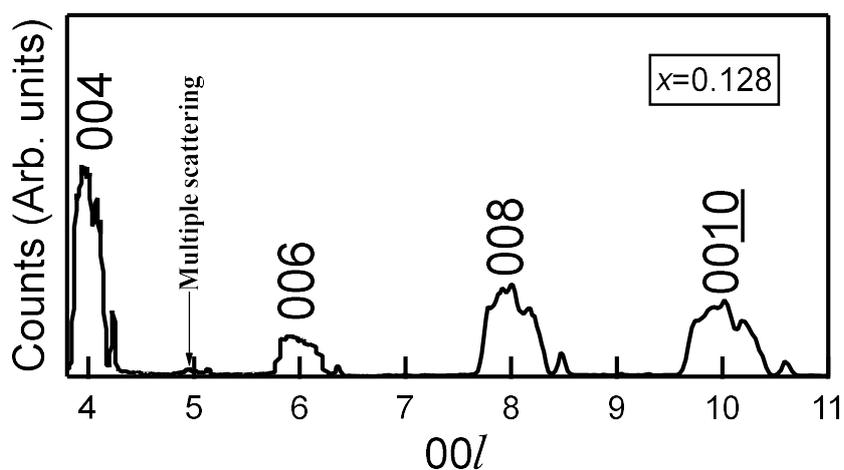


図 2.5.1.4 296 K における Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

図 2.5.1.5 に 296 K における Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す. また, 図 2.5.1.6 に図 3.3.1.5 から得られた 296 K における Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す. Sc 濃度 $x=0.153$ の中性子回折パターンは, $00\ 2n$ の偶数で指数付けされる核散乱ピークの両側に, $00\ 2(n \pm \delta)$ の位置に磁気衛星反射も観測された. このことから, 296 K における Sc 濃度 $x=0.153$ は, c 軸に沿った磁気の周期性に関連する δ で特徴づけられる, ヘリカル磁性であることを示している.

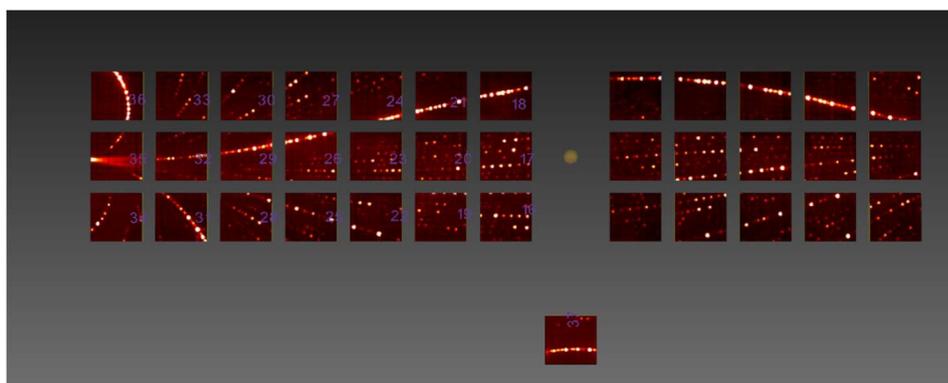


図 2.5.1.5 296 K における Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の中性子ラウエ写真.

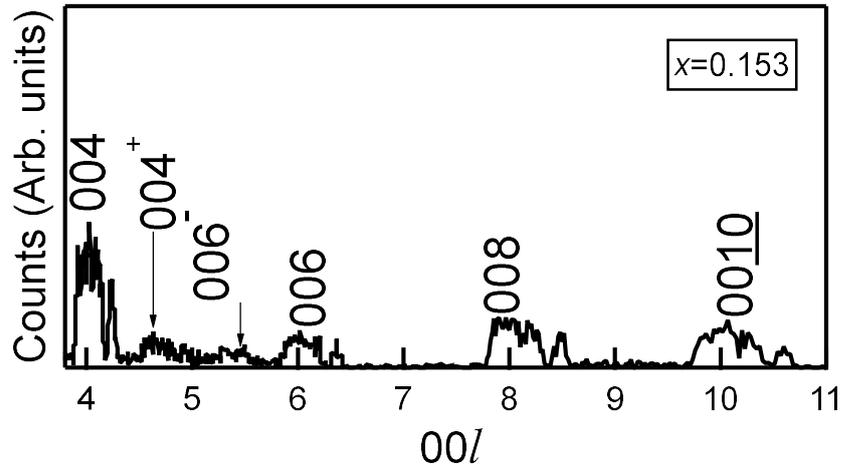


図 2.5.1.6 296 K における Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

図 2.5.1.7 に 296 K における Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す. また, 図 2.5.1.8 に図 2.5.1.7 から得られた 296 K における Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す. Sc 濃度 $x=0.189$ の中性子回折パターンは, $00\ 2n$ の偶数で指数付けされる核散乱ピークの両側である $00\ 2(n\pm\delta)$ の位置に磁気衛星反射も観測された. また, アンチフェロ成分を特徴づける, $00\ 2n\pm 1$ の奇数に指数付けされる回折ピークが現れた. このことから, 296 K における Sc 濃度 $x=0.189$ は, ヘリカル磁性とアンチフェロ成分を持つ磁性が混成した磁性であることがわかる.

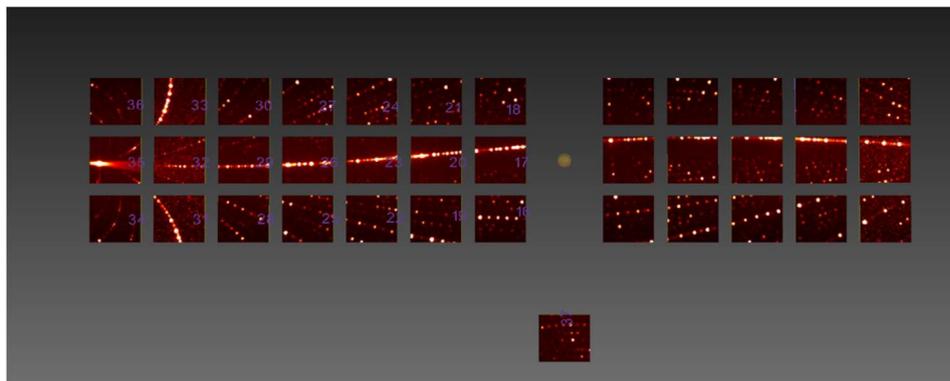


図 2.5.1.7 296 K における Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の中性子ラウエ写真.

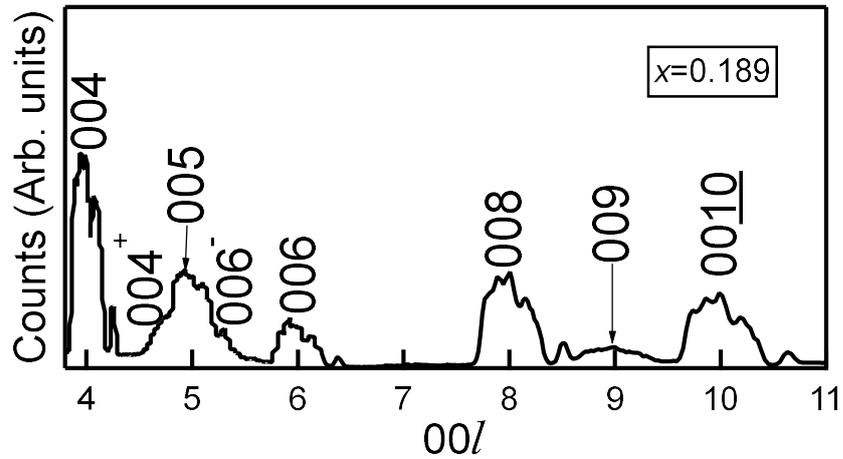


図 2.5.1.8 296 K における Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

図 2.5.1.9 に 296 K における Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の中性子ラウエ写真を示す. また, 図 2.5.1.10 に図 3.3.1.9 から得られた 296 K における Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンを示す. Sc 濃度 $x=0.193$ の中性子回折パターンは, $00\ 2n$ の偶数で指数付けされる核散乱ピークと, $00\ 2n\pm 1$ の奇数に指数付けされる回折ピークが現れた. このことから, 296 K における Sc 濃度 $x=0.193$ は, アンチフェロ成分をもつ磁性であることがわかる.

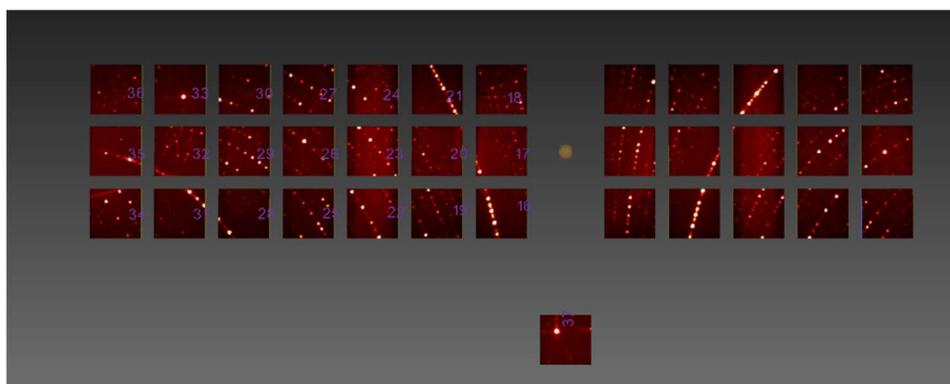


図 2.5.1.9 296 K における Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の中性子ラウエ写真.

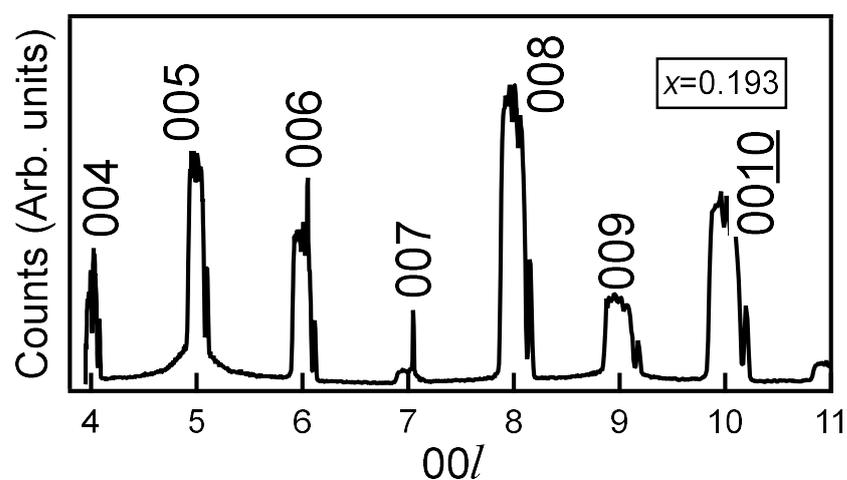


図 2.5.1.10 296 Kにおける Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン.

以上の結果から、室温において $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は、 $x=0\sim 0.128$ でフェリ磁性であり、 $x=0.153$ でヘリカル磁性が発現し、 $x=0.189$ でヘリカル磁性との共存する相を経て、 $x=0.193$ でアンチフェロ成分を持つ磁性となることが分かった。

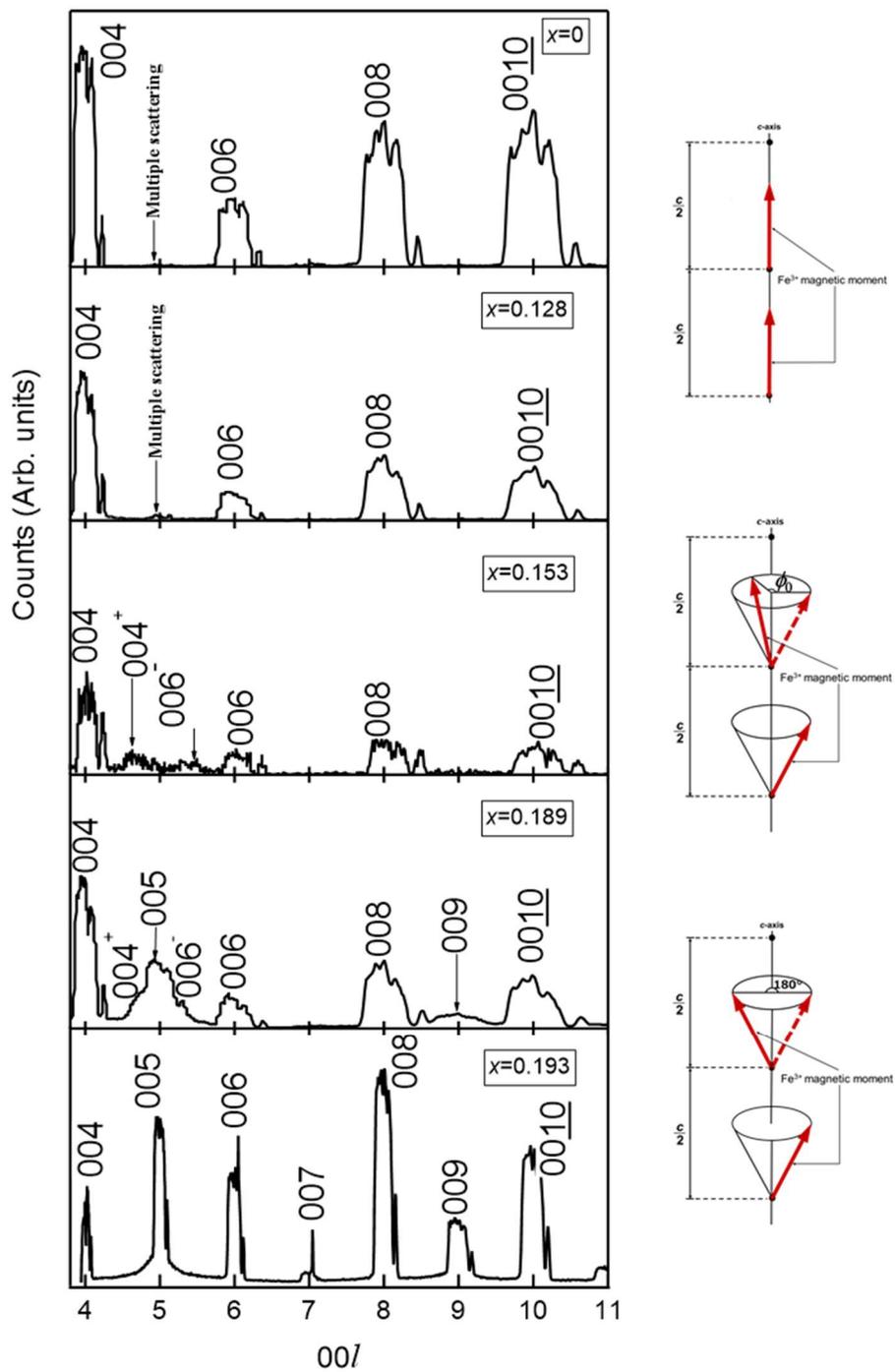


図 2.5.1.11 296 K における $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の $00l$ 方向の中性子回折パターン

2.5.2 温度変化測定

Sc 濃度 $x \leq 0.153$ の温度変化測定

図 2.5.2.1~2.5.2.8 は、各 Sc 濃度 x 結晶における典型的な $00l$ 中性子回折パターンの温度依存性を示したものである。図 2.5.2.1 の $x=0$ 、図 2.5.2.1 の $x=0.0578$ 結晶では、すべての温度で核散乱ピーク $00\ 2n$ のみが観測された。図 2.5.2.3 の $x=0.0704$ 結晶では、99 K、200 K、298 K で核散乱ピーク $00\ 2n$ のみが観測された。4 K の低温において、非整合な磁気衛星反射が観測され、小さいながらもヘリカル磁性の発現を示唆している。図 2.5.2.4 の $x=0.0735$ および図 2.5.2.5 の $x=0.0884$ 結晶も同様に低温の 3 K のみ磁気衛星反射が観測された。一方、図 2.5.2.6 の $x=0.112$ 結晶では 99 K、4 K で $00\ 2n$ の核散乱ピークに対し比較的強い磁気衛星反射が観測された。また、図 2.5.2.7 の $x=0.128$ 結晶では、220 K では核散乱ピーク $00\ 2n$ のみが観測され、202 K 以下では非整合な磁気衛星反射がはっきりと観測された。図 2.5.2.8 の $x=0.153$ 結晶では、296 K 以下のすべての温度で磁気衛星反射が観測された。

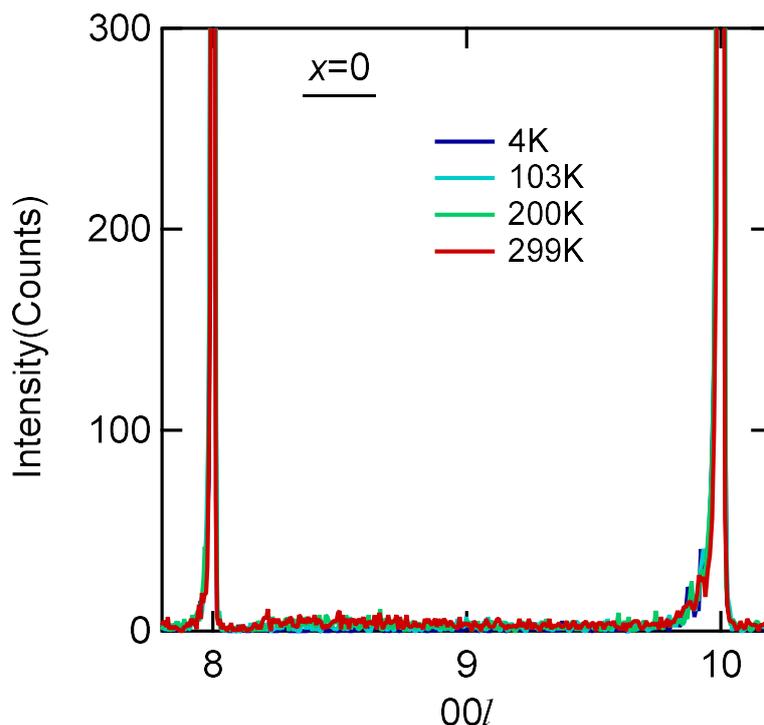


図 2.5.2.1 Sc 濃度 $x=0$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

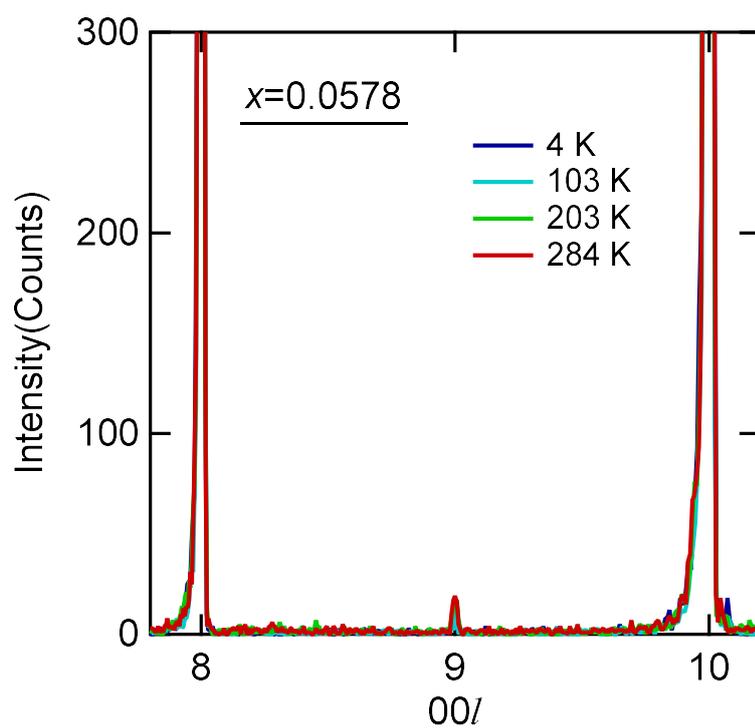


図 2.5.2.2 Sc 濃度 $x=0.0578$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

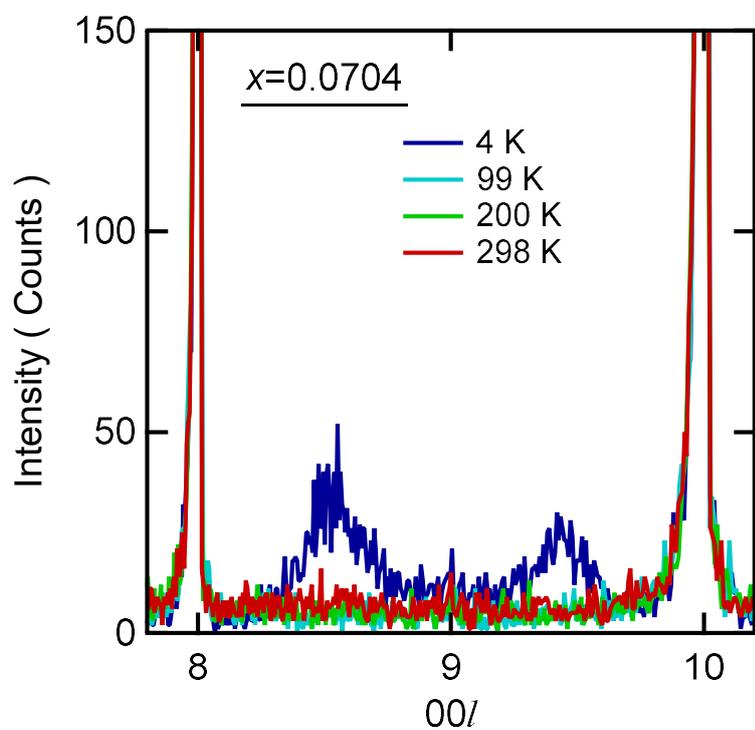


図 2.5.2.3 Sc 濃度 $x=0.0704$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

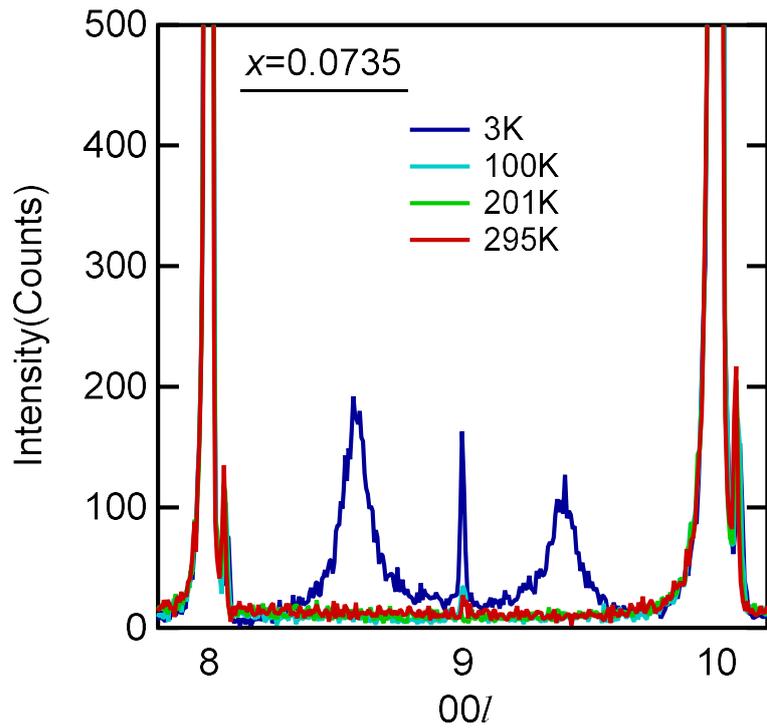


図 2.5.2.4 Sc 濃度 $x=0.0735$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

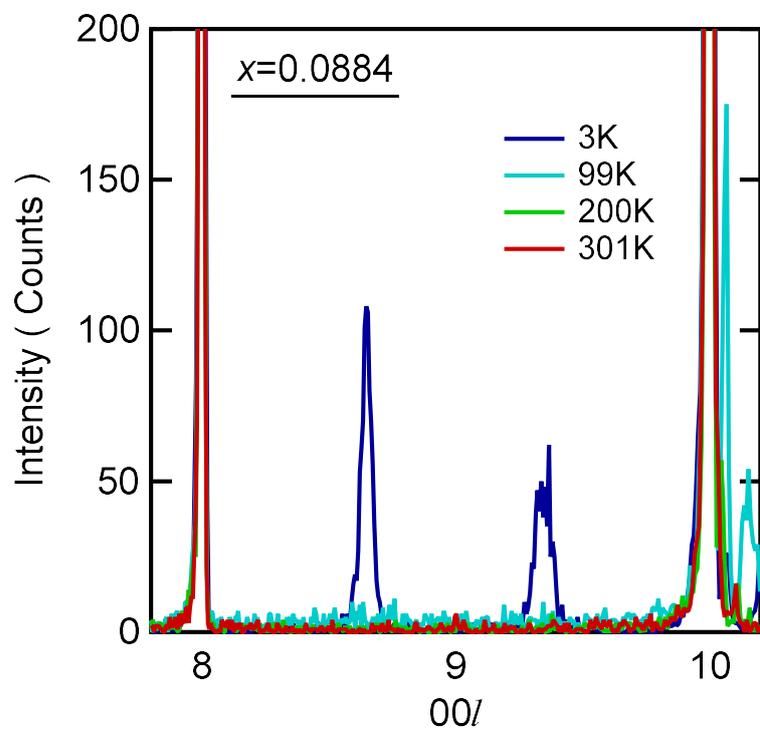


図 2.5.2.5 Sc 濃度 $x=0.0884$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

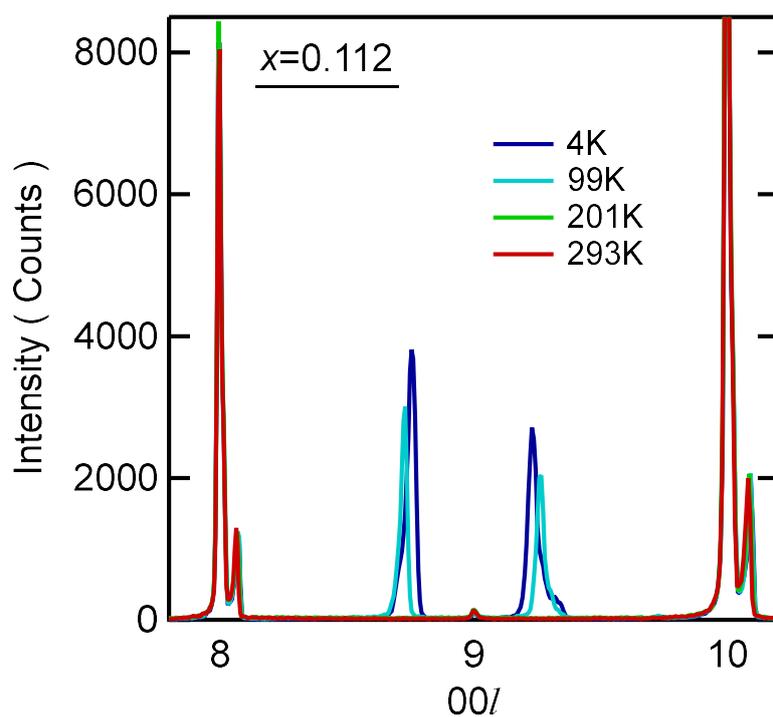


図 2.5.2.6 Sc 濃度 $x=0.112$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

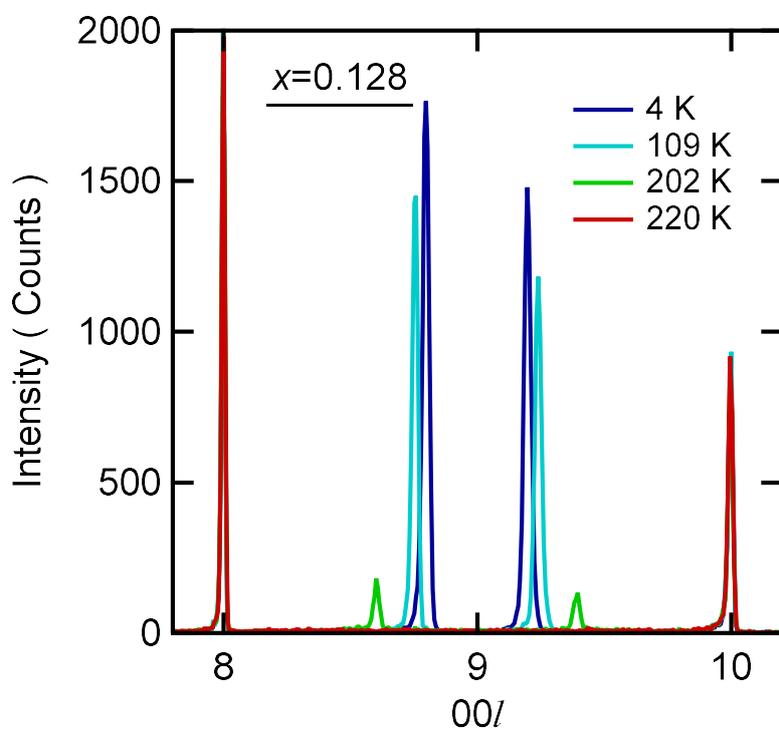


図 2.5.2.7 Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

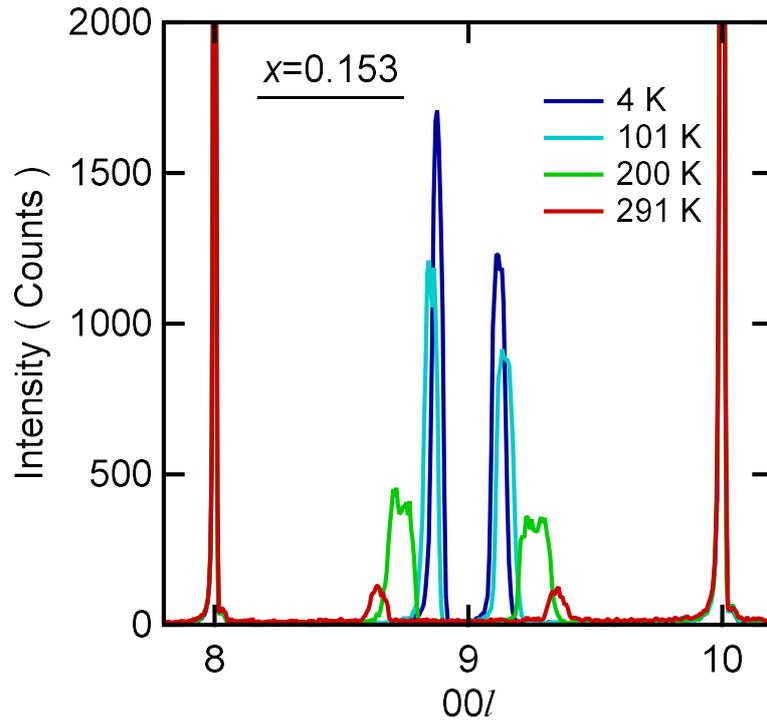


図 2.5.2.8 Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターン¹⁾の温度変化

次に、磁気衛星反射強度の温度変化を示す。磁気散乱ピークが観測される $x \geq 0.0704$ 結晶では、磁気散乱ピークは温度が上昇するとともに減少していき、特定の温度でゼロとなる。この温度がヘリカル磁性からフェリ磁性への磁気相転移温度であり、磁気散乱反射の強度の温度変化から、正確に求めることが可能である。図 2.5.2.9 ~ 図 2.5.2.14 は各 Sc 濃度 x で $00\ 2(n \pm \delta)$ の周辺に現れる複数の磁気散乱ピークの温度変化のグラフである。0010 の核散乱ピークで正規化している。磁気衛星反射のピークは温度の上昇とともに減少し、 $x=0.0704$ では 46 K、 $x=0.0735$ では 50 K、 $x=0.112$ では 176 K、 $x=0.128$ では 211 K、 $x=0.153$ では 313 K でゼロとなり、ヘリカル磁性からフェリ磁性への磁気相転移温度であることが分かった。

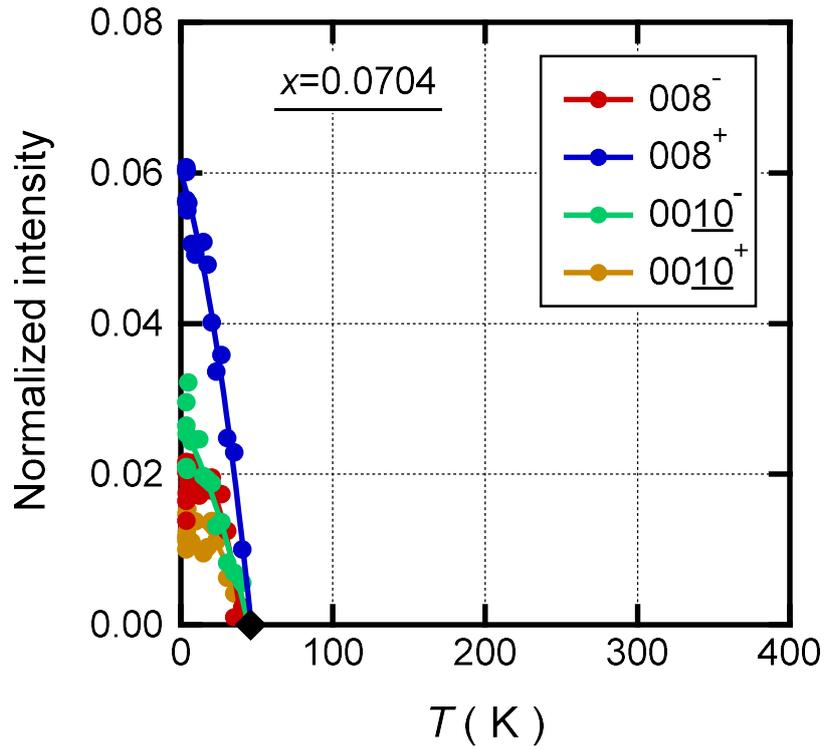


図 2.5.2.9 Sc 濃度 $x=0.0704$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

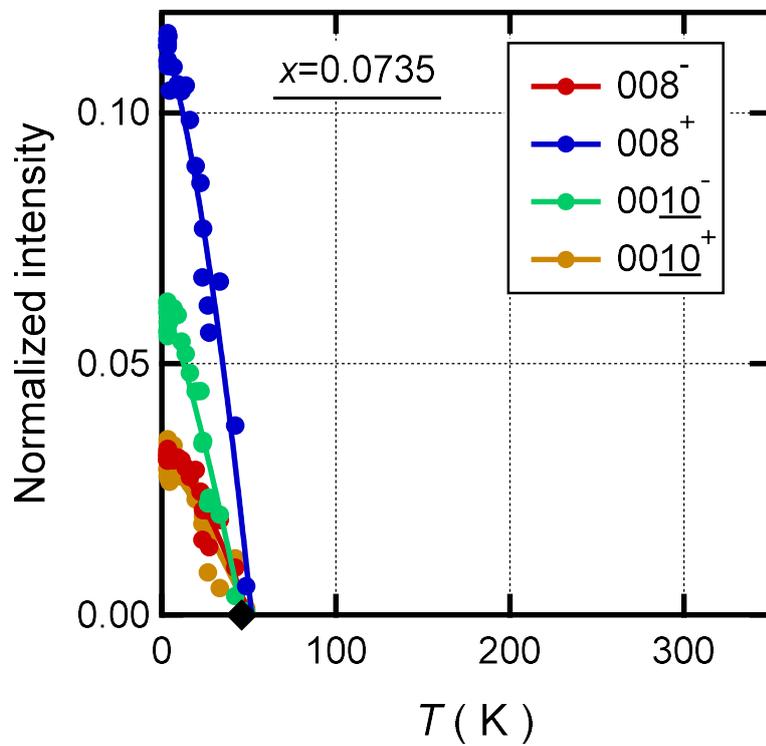


図 2.5.2.10 Sc 濃度 $x=0.0735$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

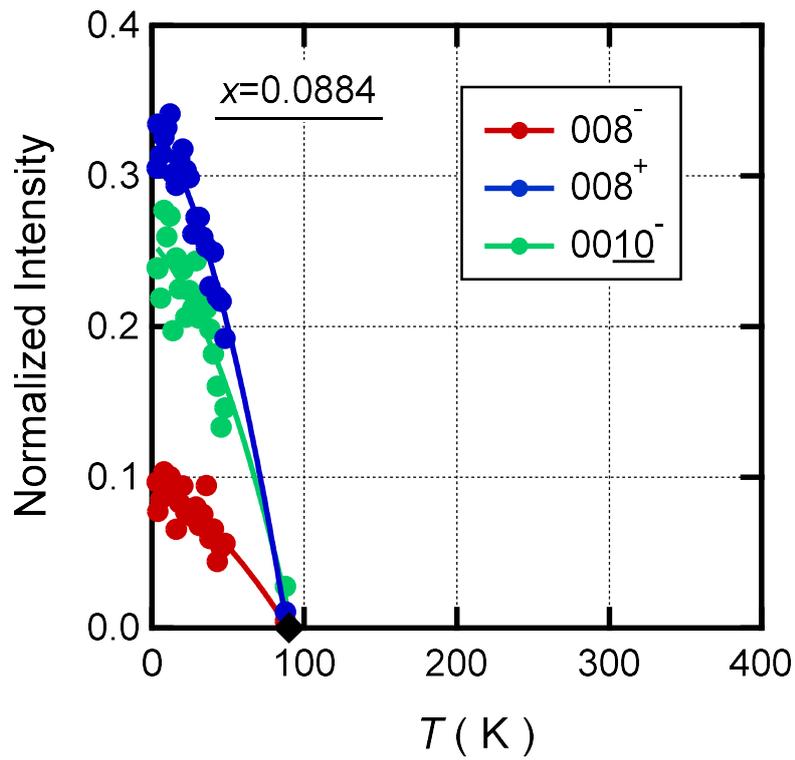


図 2.5.2.11 Sc 濃度 $x=0.0884$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

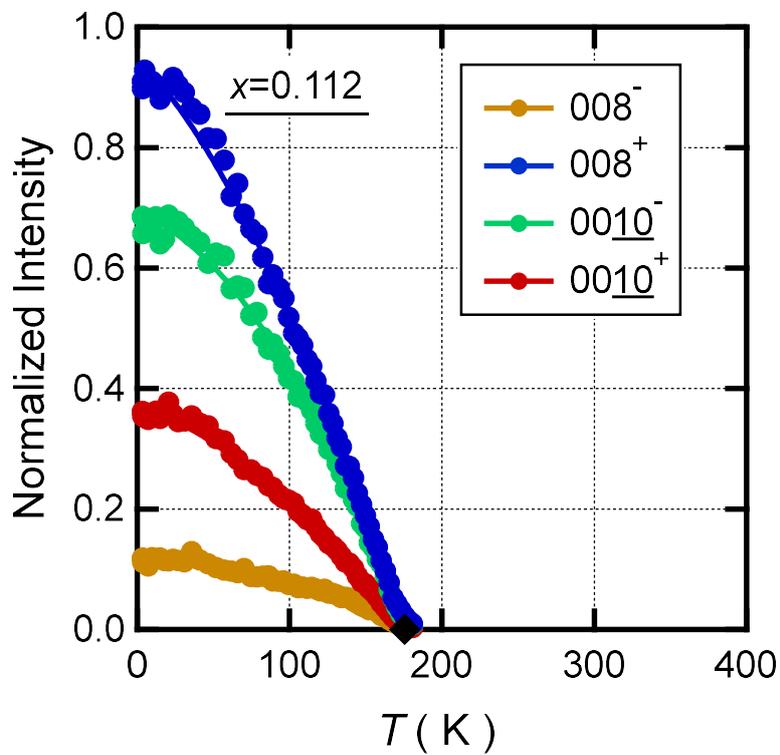


図 2.5.2.12 Sc 濃度 $x=0.112$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

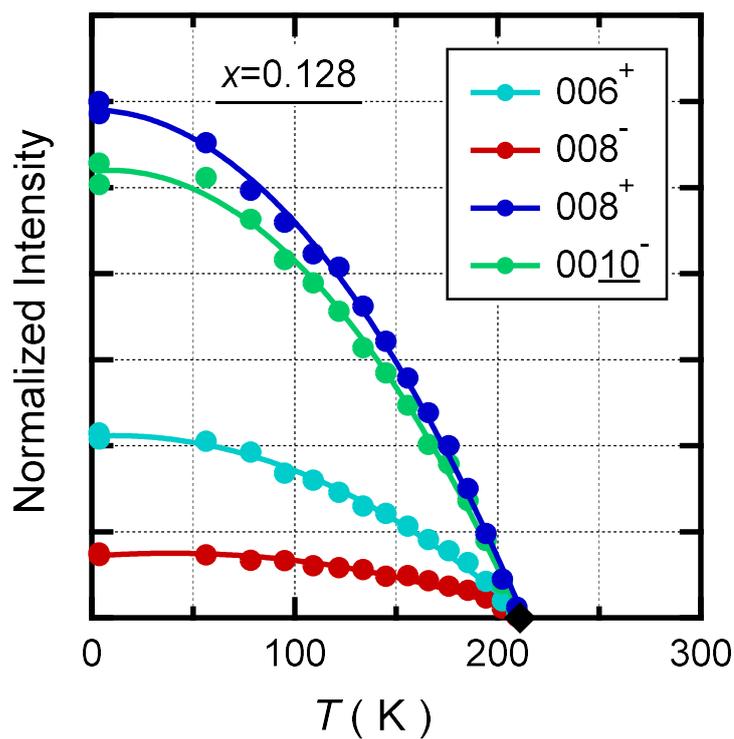


図 2.5.2.13 Sc 濃度 $x=0.128$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

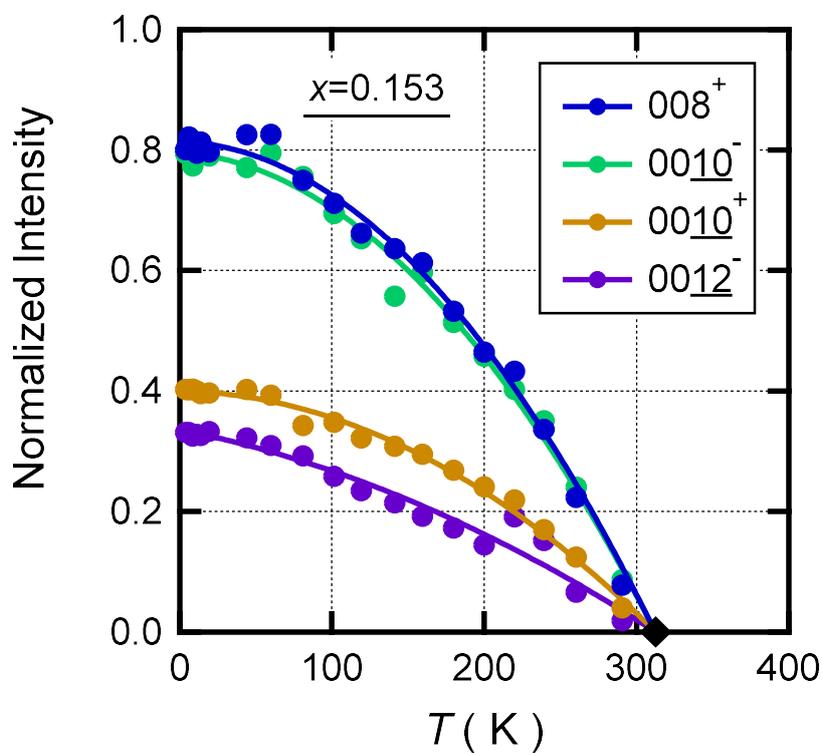


図 2.5.2.14 Sc 濃度 $x=0.153$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のヘリカル磁気構造²³⁾

ここで、中性子回折の温度変化測定から、Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ が具体的にどのようなヘリカル磁気構造となるか検証した。図 2.5.2.15 に代表的なヘリカル磁気構造を示す。これらのヘリカル磁気構造の特徴は、特定の方向に関する磁気モーメントの配列の周期が、原子配列の周期と無関係である Incommensurate 構造である点である。詳細については 4 章で述べる。

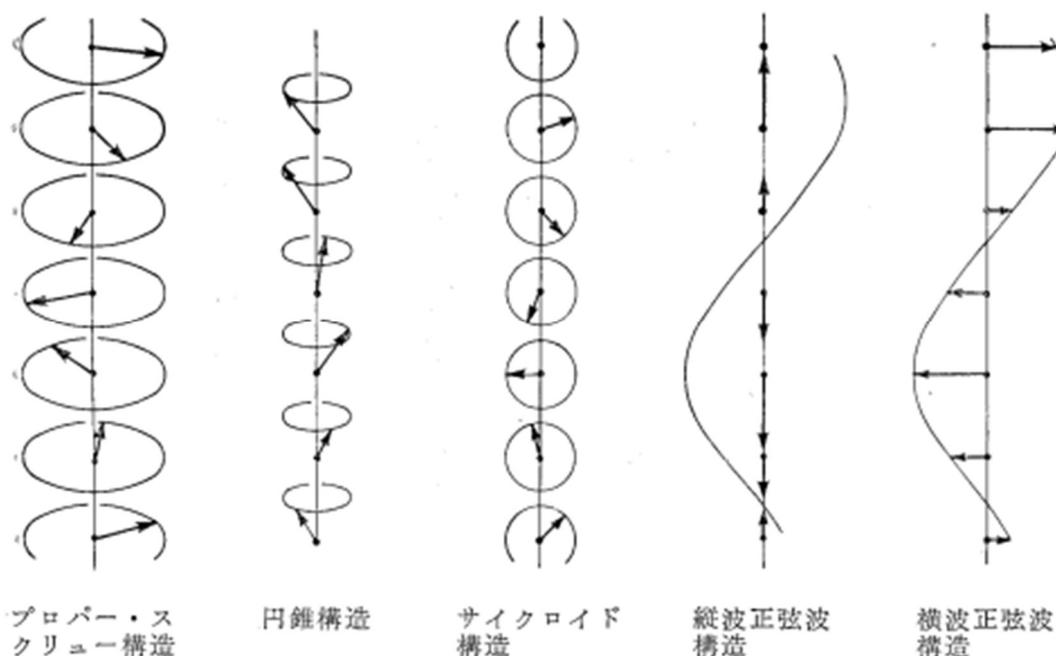


図 2.5.2.15 代表的なヘリカル磁気構造

001 方向の中性子回折データ図 2.5.2.3~図 2.5.2.8 で、磁気衛星反射が観測されることから、磁気モーメントの *ab* 面成分が存在することが示唆される。また、図 2.5.2.16 に *x*=0.128 結晶のミラー指数 130 で指数付けされる結晶面からの回折強度の温度依存性を示す。一般的に、*hk0* 回折ピークには、磁気モーメントの *c* 軸成分が強く反映される。例えば、*x*=0.128 結晶における、ヘリカル磁性とフェリ磁性の磁気相転移温度である 211 K 以下では、温度減少に伴い強度が大きく減少していることから、磁気モーメントの *c* 軸成分が存在することが示唆された。

以上の結果から、Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁気モーメントは、図 2.5.2.17, 図 2.5.2.18 に示すような *ab* 面成分、および *c* 軸成分を持つ、円錐構造のヘリカル磁性であることが示唆された。

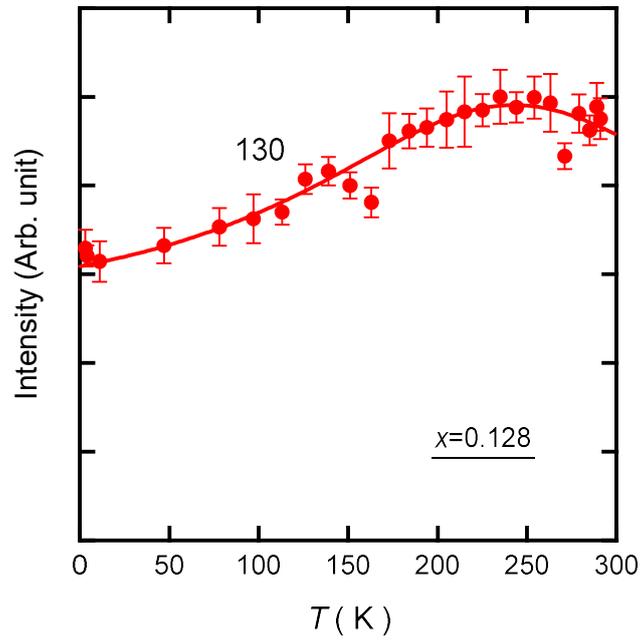


図 2.5.2.16 $x=0.128$ 結晶のミラー指数 130 回折ピークの回折強度の温度依存性

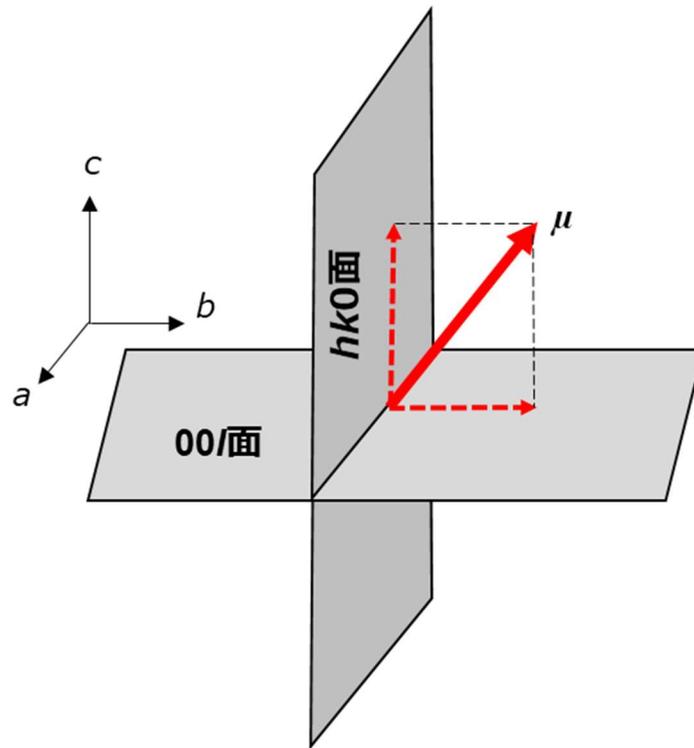


図 2.5.2.17 磁気モーメントと結晶反射面との関係

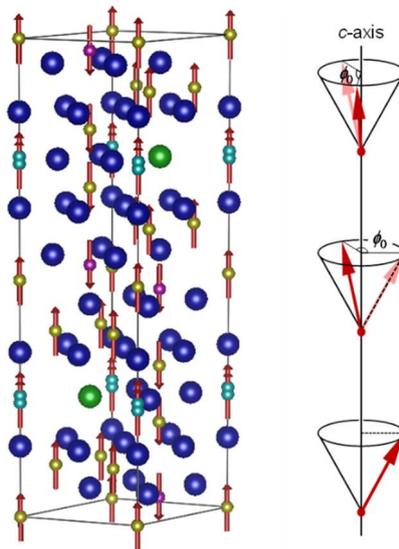


図 2.5.2.18 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の円錐型のヘリカル磁性のモデル図

Sc 濃度 $x \geq 0.189$ の温度変化測定

一方、 $x=0.189$ 結晶では、アンチフェロ磁性成分の存在を示す整合的な $00\ 2(n \pm 0.5)$ 磁気ピークに加え、非整合的な磁気衛星反射が混在した複雑な $00l$ 回折パターンが見られた。図 2.5.2.19 は $x=0.189$ 、図 2.5.2.20 は $x=0.193$ の典型的な $00l$ 中性子回折パターンの温度依存性を示したものである。図 2.5.2.19 の $x=0.189$ 結晶の中性子回折パターンでは、 009 で示される非整合の磁気衛星反射のピークと、整合の磁気ピークが混在していることから、この結晶はヘリカル磁性とアンチフェロ成分を含む磁性が混在していることが示唆される。ここで、アンチフェロ磁性成分を持つ磁性とは、磁気モーメントが完全に ab 面上にあるアンチフェロ磁性や、 c 軸方向に成分を持つスピンキャント磁性のことである。アンチフェロ磁性相における具体的な磁気構造については、4 章で詳しく解説する。

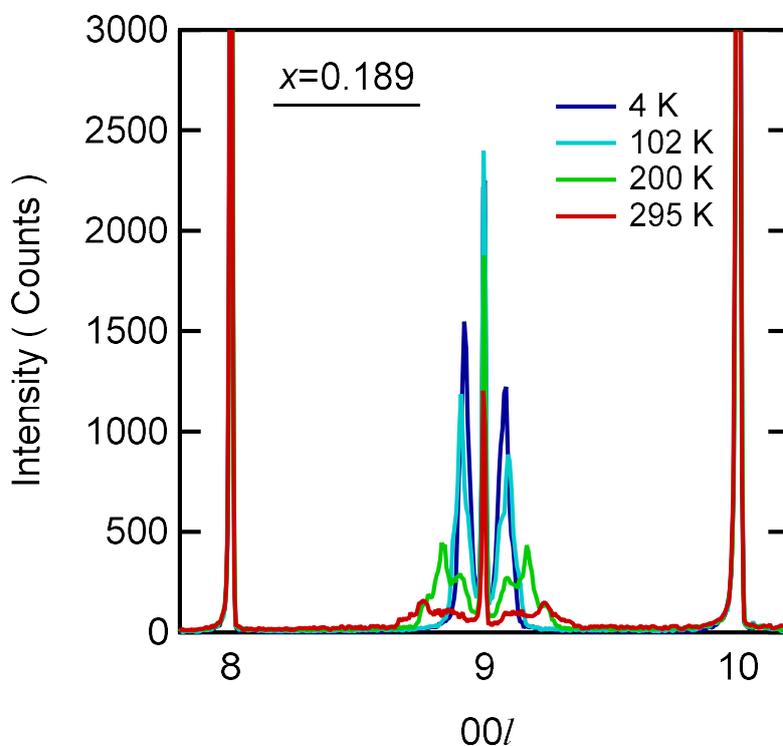


図 2.5.2.19 Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

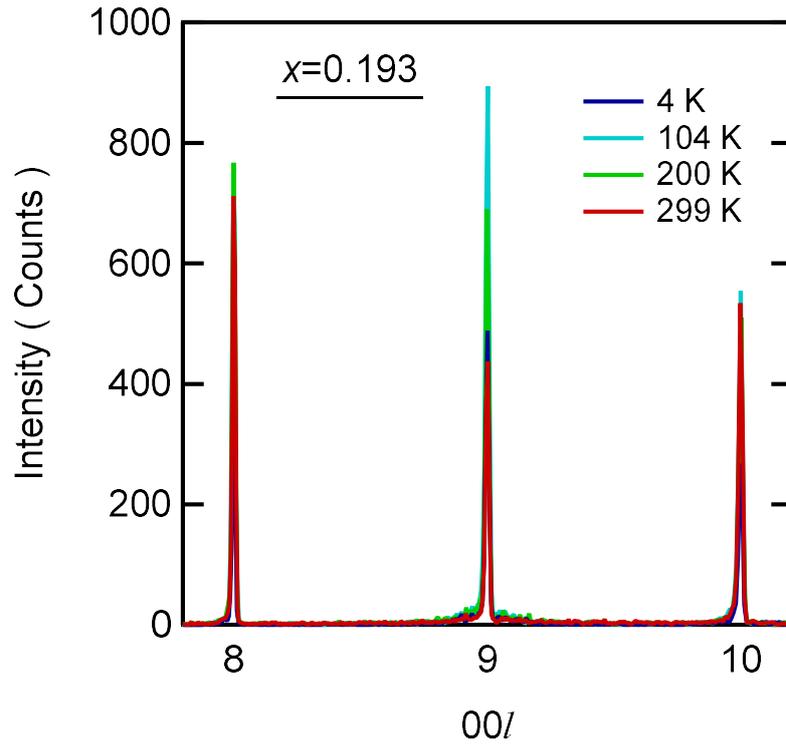


図 2.5.2.20 Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の $00l$ 方向の TOF 中性子回折パターンの温度変化

図 2.5.2.21 は、 $x=0.189$ 結晶の非整合磁気散乱ピークと 009 整合磁気ピークを 0010 の核散乱強度で規格化したものの温度変化を示している。温度が高くなるにつれて、磁気散乱強度は減少する。アンチフェロ成分が消失した 464 K は、磁化測定で得られた常磁性への磁気相転移温度である 470 K とほぼ一致するため、この温度をネール点とみなすことができる。図 2.5.2.22 に示す $x=0.193$ の結晶の $00l$ 中性子回折パターンについても、微小な磁気衛星反射とともに、整合磁気ピーク 009 が見られる。これらの磁気散乱強度は、図 2.5.2.22 に示すように、ネール点に相当するヘリカル磁性成分では 363 K 、アンチフェロ成分は 433 K で消失すると推定された。

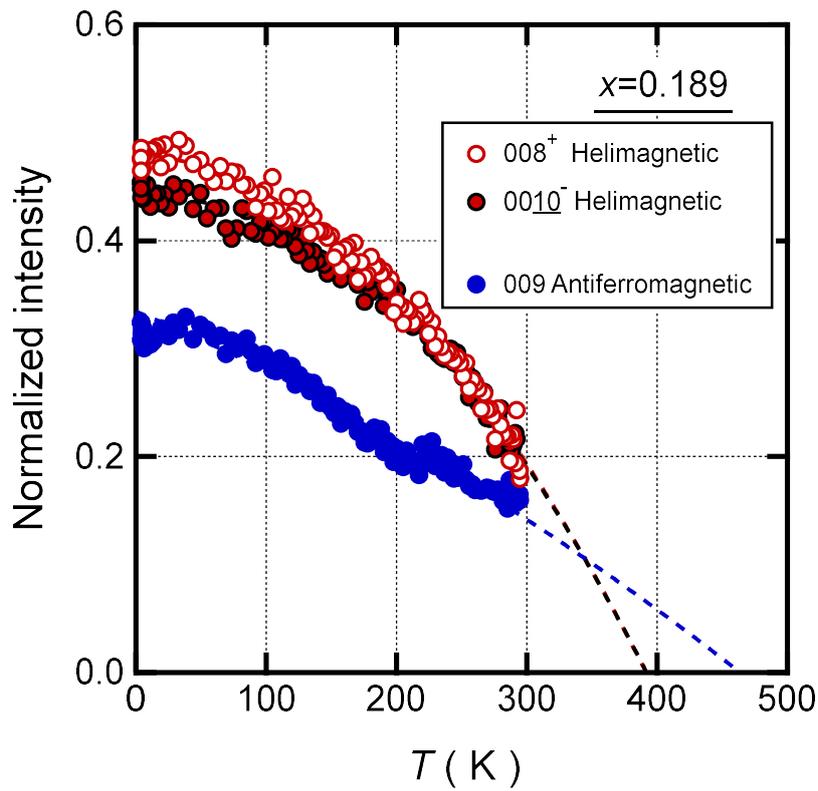


図 2.5.2.21 Sc 濃度 $x=0.189$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

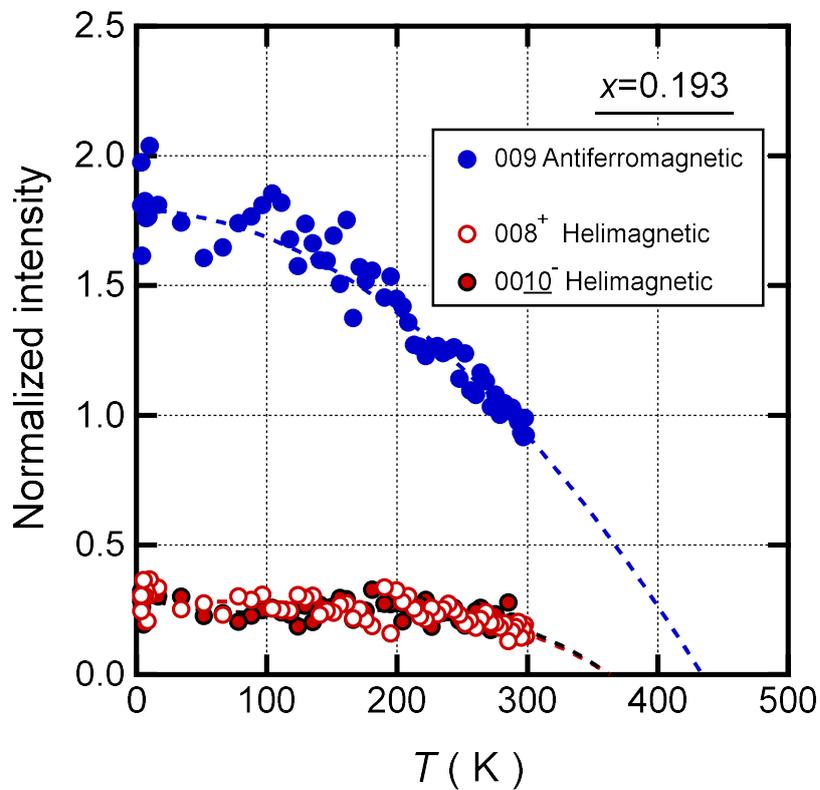


図 2.5.2.22 Sc 濃度 $x=0.193$ 単結晶の磁気散乱ピーク強度の温度変化

2.6 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の磁気相図

図 2.6.1 は、前述の磁化測定および中性子回折実験の結果に基づいて作成した、Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の T - x 平面における磁気相図である。常磁性が現れる温度（Curie 温度または、Néel 温度）は、Sc 濃度 x の増加とともに減少する。 $x \geq 0.06$ でヘリカル磁性が現れ、ヘリカル磁性からフェリ磁性への磁気相転移温度は Sc 濃度 x の増加とともに上昇し、 $x=0.18$ における常磁性相転移温度付近に到達する。アンチフェロ磁性相は $x \geq 0.18$ ではヘリカル磁性の延長として現れるが、 $x=0.19$ 付近ではヘリカル磁性と共存し、370 K 以上では単独で現れる。このため、 $x \geq 0.18$ の常磁性相転移温度は Néel 温度であることが分かった。既報¹⁷⁾の通り、 $x \geq 0.2$ では単結晶が得られないため、より高濃度の磁気相を明らかにすることはできない。得られた磁気相図から、Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ は室温を含んだ比較的広い領域でヘリカル磁性が現れるため、実用面で興味深い物質であることがわかる。

表 2.6.1 Sc 濃度 x と Curie 点、Néel 点および磁気相転移点との関係。

| Sc 濃度 x | Curie 温度 T_C (K) | Curie 温度 T_C (K) | 磁気相転移温度(K) 中性子回折 | 磁気相転移温度(K) SQUID |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | 744 | | - | - |
| 0.0163 | 729 | | - | - |
| 0.0261 | 709 | | - | - |
| 0.0418 | 692 | | - | - |
| 0.0576 | 653 | | 0 | - |
| 0.0704 | 637 | | 46 | - |
| 0.0735 | 627 | | 50 | 57 |
| 0.0884 | - | | 90 | - |
| 0.0968 | 582 | | - | 121 |
| 0.128 | 546 | | 211 | 213 |
| 0.137 | 537 | | - | 213 |
| 0.153 | 505 | | 313 | 264 |
| 0.160 | 500 | | - | - |
| 0.189 | | 470 | 446 | - |
| 0.193 | | 445 | 440 | - |

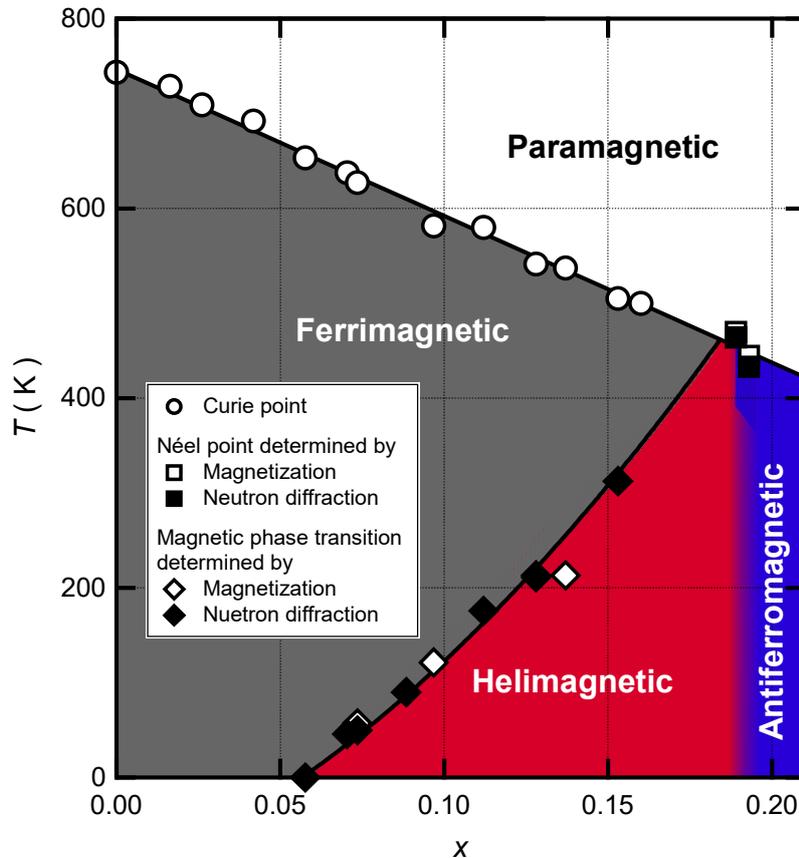


図 2.6.1 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図

2.7 結言

様々な Sc 濃度 x の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶に対して、マクロな磁化測定、および TOF 中性子回折実験を行った。マクロな磁化測定により、磁気相転移温度および、常磁性転移温度を決定した。また、中性子回折の温度変化実験によって、ヘリカル磁性からフェリ磁性、常磁性への磁気相転移温度を決定し、 T - x 平面における $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図を作成した。磁気相図によると、 $x \geq 0.06$ でヘリカル磁性が発現する。ヘリカル磁性が発現する温度範囲は、Sc 濃度の増加とともに拡大していき、室温においては $x=0.15$ でヘリカル磁性が現れた。さらに、ヘリカル磁性からフェリ磁性への磁気相転移温度の境界は、 $x=0.18$ で常磁性の磁気相転移の境界と衝突し、Néel 温度となる。 $x=0.19$ ではアンチフェロ磁性相が発生し、ヘリカル磁性との共存範囲を超えた連続相となる。常磁性相転移温度は、Sc 濃度 x の増加とともに直線的に低下する。

このように、室温を含む比較的広い領域でヘリカル磁性が発現するため、マルチフェロイックスを応用したデバイスへの応用が期待できる結果となった。これらは、学術的に意義があるだけでなく、将来における次世代の材料設計にも有用である結果となった。

参考文献

- 1) T. Kimura, G. Lawes, P. Ramirez, Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures, *Phys. Rev. Lett.* 94(2005)137201-1-137201-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.137201>.
- 2) S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura, Lowmagnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet, *Science* 319 (2008) 1643-1646, <https://dx.doi.org/10.1126/science.1154507>.
- 3) H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, Y. Nishikawa, S. Yano, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Matsuura, K. Hirota, Two distinct ferroelectric phases in the multiferroic Y -type hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 180419-1-180419-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.180419>.
- 4) S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Neutron diffraction studies on the multiferroic conical magnet $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 174418-1-174418-8, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174418>.
- 5) S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, Mutual control of magnetization and electrical polarization by electric and magnetic fields at room temperature in Y-type $\text{BaSr}(\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 022907-1-022907-4, <https://dx.doi.org/10.1063/1.4862432>.
- 6) V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkawa, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, F. Kagawa, Y. Tokunaga, Y. Tokura, Y. Taguchi, Magnetization-polarization cross-control near room temperature in hexaferrite single crystals, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1247-1252, <https://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-09205-x>.
- 7) Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 257201-1-257201-4, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257201>.
- 8) S. Gupta, S. K. Upadhyay, V. Siruguri, V. G. Sathe, E. V. Sampathkumaran, Observation of magnetoelastic and magnetoelectric coupling in Sc doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ due to spin-glass-like phase, *J. Phys.: Condens. Matter* 31 (2019) 295701, <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ab1798>.
- 9) S. Gupta, S. K. Deshpande, V.G. Sathe, V. Siruguri, Effect of scandium substitution on magnetic and transport properties of the M -type barium hexaferrites. *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152467, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152467>
- 10) “振動試料型磁力計 ソフトウェア取扱説明書” , 株式会社玉川製作所, (2009) .

- 11) 株式会社 玉川製作所 (2020) , <http://www.tamakawa.co.jp/vsm/vsmkoukandosisutemu> (2021年11月12日アクセス) .
- 12) Harry E. Burke, 監訳 河本修, “磁気現象ハンドブック”, 共立出版株式会社 (1995), p79, p80.
- 13) 電気学会 マグネティック技術委員会, “磁気工学の基礎と応用”, コロナ社 (2000), p26, p27, p175, p176.
- 14) 近桂一郎, 安岡弘志, “実験物理学講座6 磁気測定I”, 丸善株式会社 (2000), pp.64-77.
- 15) 河野丈治, “SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)”, エネルギア総研レビュー No.29, (2012) .
- 16) “磁気特性計測システム 取扱説明書”, 日本カンタム・デザイン株式会社, (2013) .
- 17) 田中三郎, “電子情報通信学会「知識ベース」”, 電子情報通信学会 S2群—2編—6章 (ver.1/2011.1.17) , (2011) .
- 18) N. Momozawa and Y. Yamaguchi, Field-Induced Commensurate Intermediate Phases in Helimagnet $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(x=0.748)$, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1292 (1993).
- 19) 梶谷剛, “結晶構造学 上級編”, 株式会社アグネ技術センター (2015), pp.1-9, pp. 75-82.
- 20) C.KITTEL, “個体物理学入門 上”, 丸善株式会社(1998), pp.30-60.
- 21) XRD Info for X-Ray Diffraction Analysis , “美しい結晶の世界へようこそ” <http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~xrd-info/information.html> (2021年11月12日アクセス)
- 22) 星埜禎男, “中性子回折”, 槇書店 (1961), pp.1-26, pp. 45-47.
- 23) 星埜禎男, “Screw spin 構造による中性子回折効果”, JPS, 18, 3, (1963), p.125.
- 24) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, and M. Mita, Modification of Helix in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Due to Applied Magnetic Field, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 3895 (1985).
- 25) Aleshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, I. I. Yamzin, V. A. Lyubimtsev, Helicoidal antiphase spin ordering in hexagonal ferrites of the $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ system, Sov. Phys. JETP 28 (1968) 425-430.
- 26) S. Hoshino and Y. Yamada, Butsumi 18, 122 (1963) [in Japanese].
- 27) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, and M. Mita, Magnetic Structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0-1.0$) J. Phys. Soc. Jpn. 54, 771 (1985).
- 28) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, and M. Mita, Magnetic Structure Change in $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 1350 (1986).
- 29) N. Momozawa, Neutron Diffraction Study of Helimagnet $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 4007 (1986).

第 3 章 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のヘリカル磁性の回転角に関する研究

3.1 緒言¹⁾

結晶の磁気構造は，単位格子セルとの関係から一般的に commensurate 構造と incommensurate 構造の 2 種類に分類される．commensurate 構造とは，単位磁気構造セルが単位格子セルの整数倍となっている磁気構造のことである．例えば，永久磁石などの強磁性（図 3.1.1 フェロ磁性）では，すべての磁気モーメントが同じ方向に配列し，単位磁気構造セルが単位格子セルに一致する．一方，隣り合う磁気モーメントが反対方向を向いて互いに打ち消しあって配列する反強磁性（図 3.1.1 反強磁性）では，単位磁気構造セルが単位格子セルに対して 2 倍の大きさを持つことになる．また，複数の磁気モーメントが同じ軸方向を向くが，その大きさが異なるフェリ磁性（図 3.1.1 フェリ磁性）や，大きさは同じだが，対称な 2 つの方向を向くスピncyant 磁性（図 3.1.1 スピncyant 磁性）などは commensurate 構造に分類される．一方，incommensurate 構造は，磁気モーメントの大きさと向きが連続して変化する構造であり，単位格子セルとの対応関係は存在しない．代表的なものとしては，スクリュウ構造（図 3.1.1(a)）や正弦波構造（図 3.1.1(b)）などがあげられる．また，incommensurate 構造は試料全体では磁化が打ち消しあうため，磁化測定による，アンチフェロ磁性との区別は困難であり，磁気構造の正確な情報を得るには，中性子回折実験が利用される．物質の磁化の周期性は，バンド構造などの基本的な物性と関係するため，物性理解のための重要な情報となる．

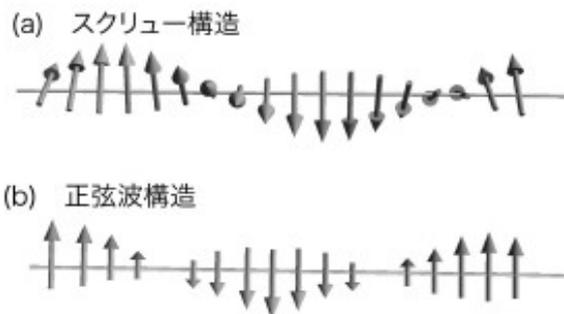
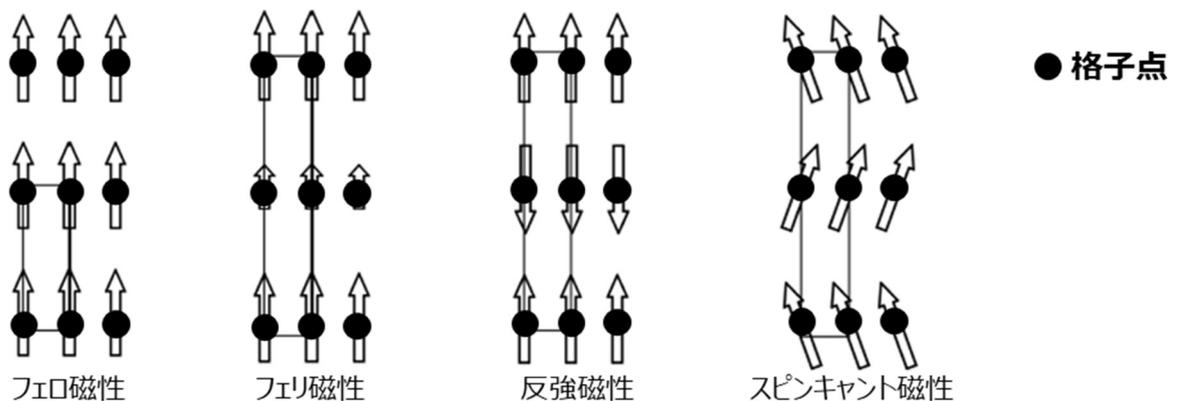


図 3.1.1 結晶の磁気構造モデル図

逆格子空間における，磁気の周期構造を解説する．図 3.1.2 は，Sc 濃度 $x=0.128$ 結晶の温度毎の Laue 回折パターンを，逆格子空間に展開した図である．データ分析ソフトウェアである STARGazer²⁾を使用した．横軸 $h=0$ の列に着目すると，フェリ磁性である 285 K の Commensurate 構造では， c 軸上の格子点である $l=2n$ 上のみ，回折スポットが強く観察される．一方，ヘリカル磁性である 70 K の Incommensurate 構造では，格子点上に乗らない磁気衛星反射によるスポットが c 軸方向に 2δ ($0 < \delta < 0.5$) だけ離れた場所に観測される．3 K では 2δ の幅がさらに増加して観測される．逆格子空間では，磁気の周期構造に応じてこのようなスポットが観測されることになる．

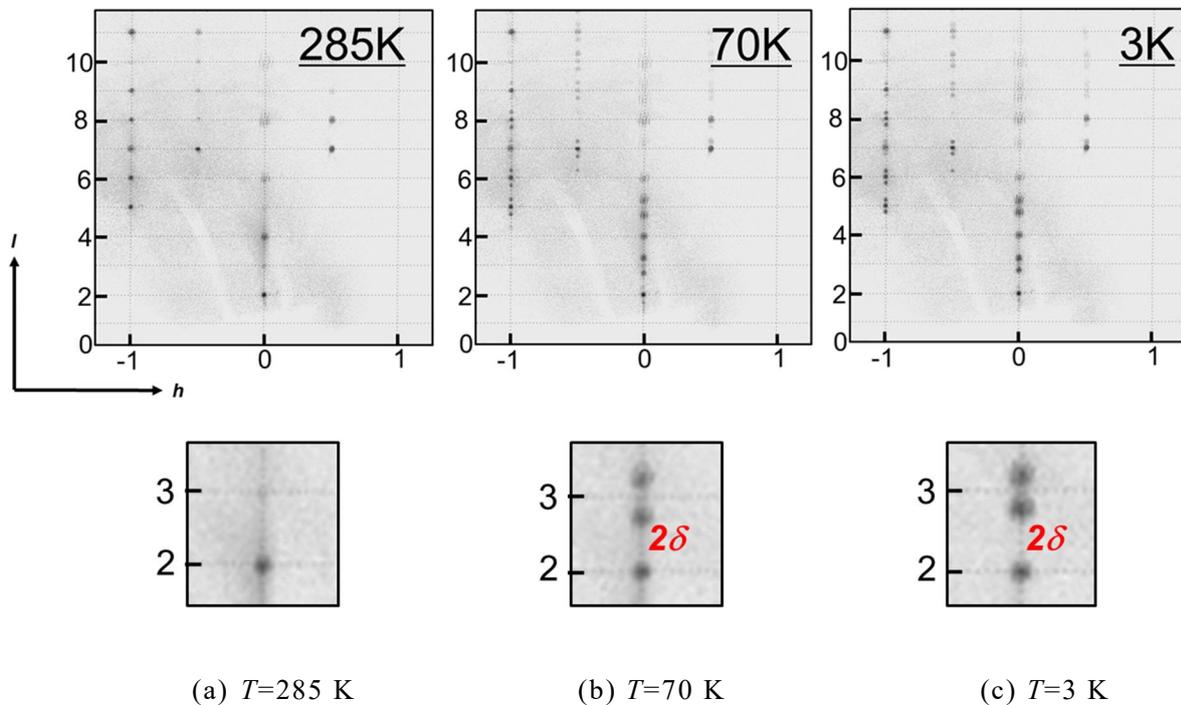


図 3.1.2 $x=0.128$ 結晶の回折パターンを逆格子空間に展開した図

本章では、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の Incommensurate な磁気の周期構造を決定する。磁化測定による決定は困難であるため、正確な情報を得るには、中性子回折実験を利用する。具体的には、TOF-Laue 中性子回折の温度変化測定で観測される、磁気衛星反射の変位 δ から、ヘリカル磁性を特徴づける結晶学的に等価な磁気モーメントの回転角 ϕ_0 について、Sc 濃度 x と温度 T 依存性を詳細に決定する。磁気の周期構造は磁気特性に関連するため重要な情報となる。

第 1 章で述べたように、ヘリカル磁性体の回転角 ϕ_0 はマルチフェロイック特性と重要な関係性を持つ。 ϕ_0 に代表されるらせん構造は、磁気に対する電気応答を決定する重要なパラメーターとなるため、 ϕ_0 の温度特性は材料特性を決める重要な情報となりうる。

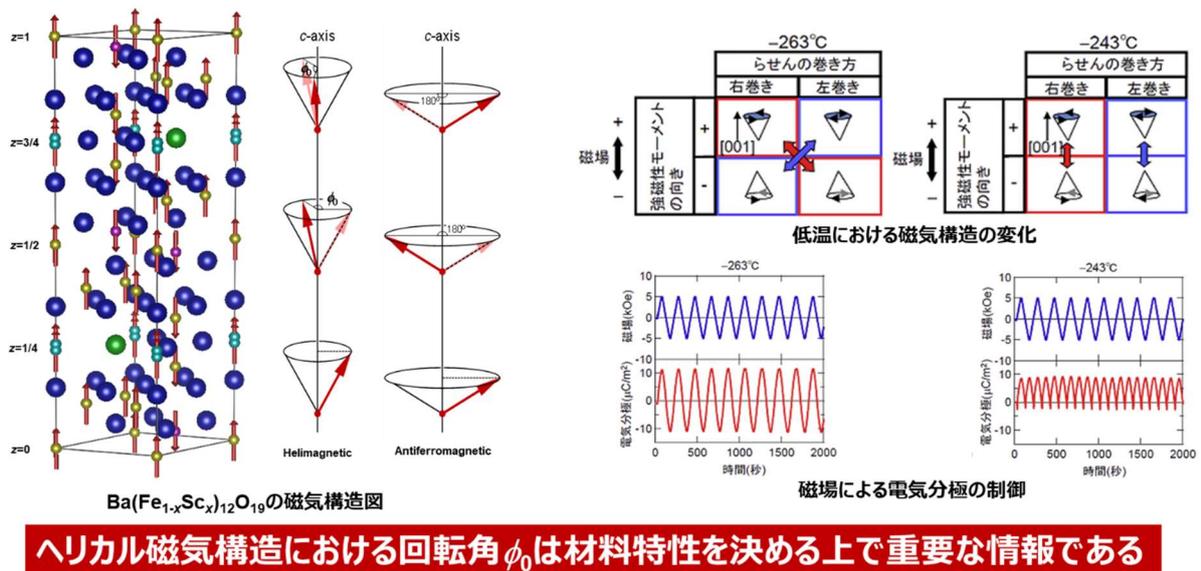


図 3.1.3 ヘリカル磁性体の回転角 ϕ_0 とマルチフェロイック特性

3.2 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のヘリカル磁性の回転角の算出方法

図 3.2.1 (b)は $x=0.128$ 結晶の $00l$ 中性子回折プロファイルの温度変化である．磁気衛星反射は $00\ 2n$ の核散乱ピークからの非整合な変位 2δ で観測される．このときの δ が磁気構造の incommensurate な周期性を表す量である．ヘリカル磁性における回転角 ϕ_0 は，図 3.2.1 (a)に示すように，結晶学的に等価な磁気モーメントが ab 面の c 軸方向に $c/2$ だけ離れた磁気モーメント同士の c 面内でなす角度とされる． ϕ_0 は上記の $00l$ 中性子回折パターンの非整合性を利用して， $\phi_0=2\pi\delta$ の関係から算出される²⁻⁴⁾．

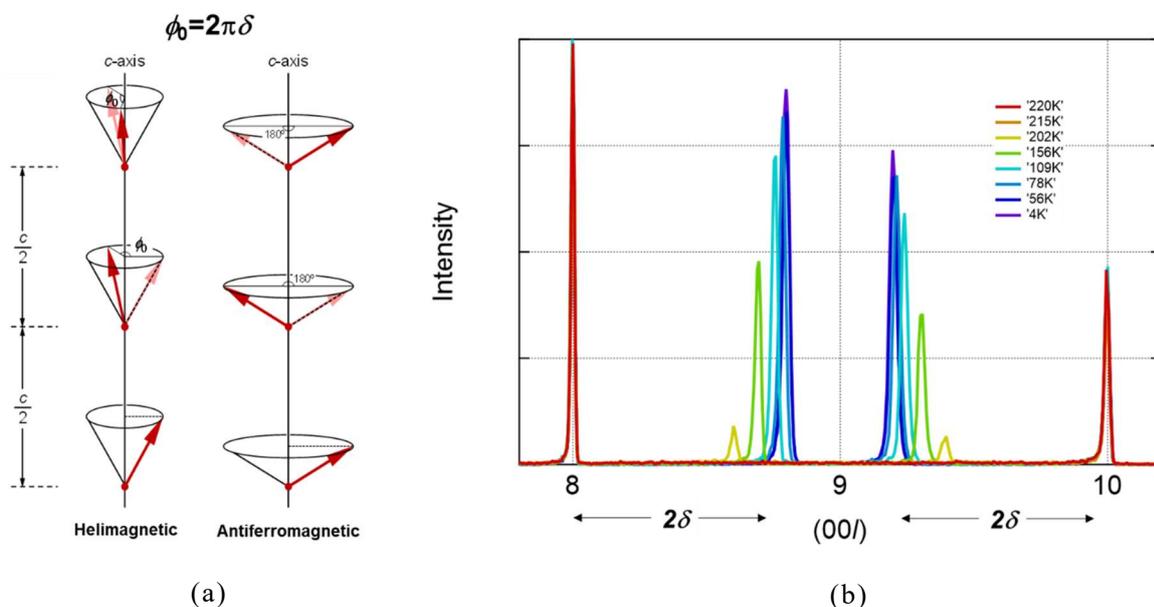
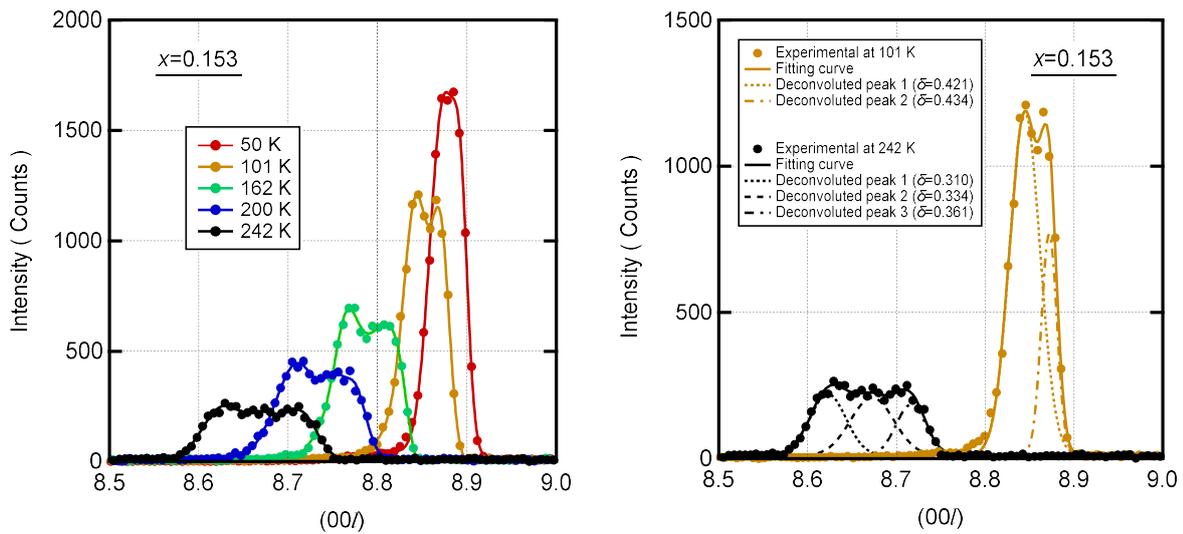


図 3.2.1 (a) $x=0.128$ 結晶のヘリカル回転角 ϕ_0 (b) $00l$ 中性子回折パターン

3.3 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のヘリカル磁性の回転角

Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の各 Sc 濃度 x における，結晶学的に等価な磁気モーメントのなす回転角 ϕ_0 の温度変化を算出した．算出には，図 2.5.2.1 ~ 図 2.5.2.8，図 2.5.2.19，図 2.5.2.20 の各 Sc 濃度 x の，中性子回折プロファイルの温度変化から各温度における変位 δ を抽出し， $\phi_0=2\pi\delta$ の関係から算出した．ここで， $x=0.153$ の結晶では，図 3.3.1 (a)に示すように，複数の非整合性を持つ磁気散乱の混成により，幅広い磁気散乱ピークが観測される．複数の非整合が共存していることは，単結晶中の Sc 分布が不均一であること，温度が高くなると，熱振動が活発になるため，ピークが広がるためと考えられる．図 3.3.1 (b)に示すように，ブロードな磁気散乱ピークを 2 つまたは 3 つのガウシアンピークに分離し，回転角 ϕ_0 を抽出した．図 3.3.2 は，各結晶の ϕ_0 の温度依存性を示したものである．色のついた帯は，分離を行った複数の incommensurate 磁性の範囲を示している．すべての結晶において ϕ_0 は温度

の上昇とともに減少する．例えば， $x=0.128$ 結晶の ϕ_0 は 3 K で 143° であり，温度の上昇とともに徐々に減少し，209 K で 107° に達した後消失する．さらに，図 3.3.2 から， ϕ_0 は $0 < \phi_0 < 90$ または $170 < \phi_0 < 180$ の値取らないことが分かる．図 3.3.3 は，6, 150, 200, 300 K における ϕ_0 の x 依存性を示している． ϕ_0 の開始点は，6 K で $x=0.06$ ，300 K で $x=0.15$ であり， x の増加に伴って 6 K の 90° ，300 K の 120° から閾値を超えて 170° に達し，再び閾値を超えて 180° ，すなわちアンチフェロ磁性相に至る．



(a) $x=0.153$ 結晶の $(00l)$ 方向の中性子回折パターン

(b) 磁気散乱ピークの分離

図 3.3.1 (a) $x=0.153$ 結晶の $00l$ 中性子回折パターンの温度依存性 (b) 磁気散乱ピークを 2 つまたは 3 つのガウス型ピークに分離した図

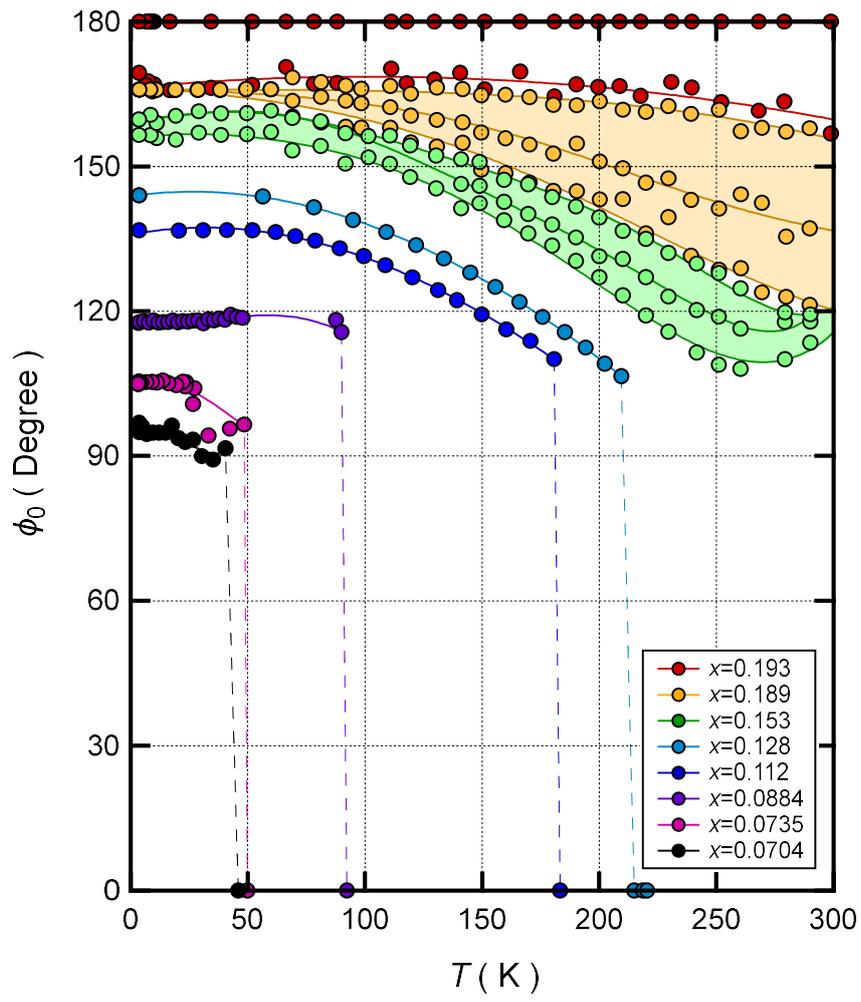


図 3.3.2 (a) Sc 濃度 x 結晶における ϕ_0 の温度依存性

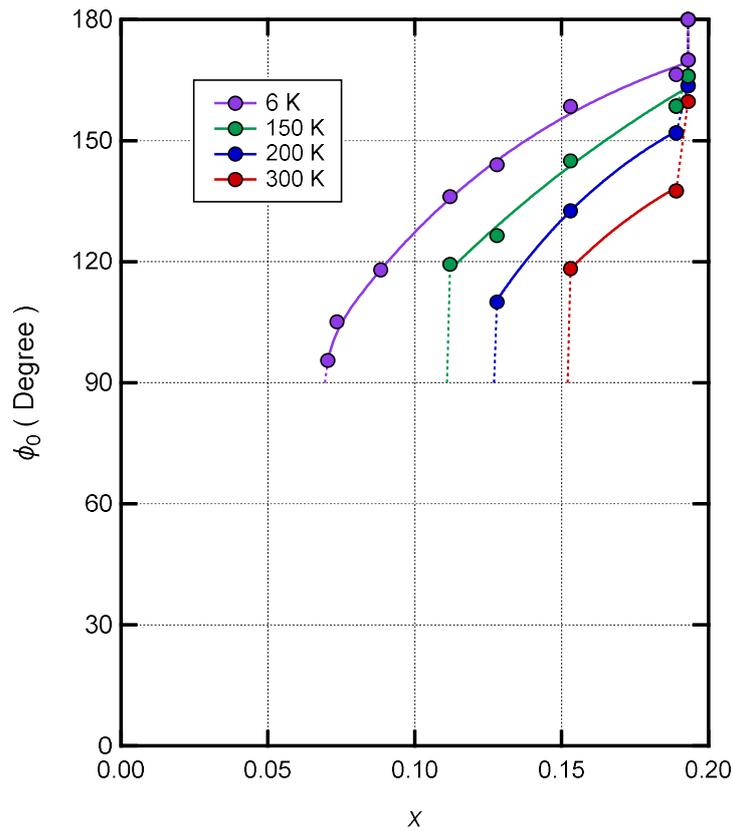


図 3.3.3 6, 150, 200, 300 K における ϕ_0 の Sc 濃度 x 依存性

3.4 結言

中性子回折の温度変化測定をもとに， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル回転角 ϕ_0 を算出した．ヘリカル回転角 ϕ_0 は，温度の上昇とともに減少する傾向を示した． $x > 0.153$ では，Sc 分布の不均一性に起因する複数の incommensurate な磁性が混在していることが分かった．さらに， ϕ_0 には明確な閾値があり， $0^\circ \sim 90^\circ$ と $170^\circ \sim 180^\circ$ の値をとることはできないことが示唆され， $x \geq 0.153$ では低温側で閾値に向けて収束する結果となった．

また，同温度における ϕ_0 の Sc 濃度依存性では， x の増加とともに ϕ_0 は incommensurate な領域で増加していき， 0.193 以上では 180° のアンチフェロ成分をもつ commensurate な磁性となることが分かった．本実験により，Sc 濃度と温度で特定される， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 結晶の磁気の周期を特徴づける回転角 ϕ_0 が明らかとなった．回転角 ϕ_0 に代表されるらせん構造は，マルチフェロイックス特性である，磁気に対する電気応答を決定する重要なパラメーターとなるため，材料設計の応用面でも重要な意義を持つ．また，磁気の周期性は，結晶の基本的な物性と関係するため， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の物性理解のために重要であると考えられる．

参考文献

- 1) 大山研司, 中性子による磁気構造解析の実際, RADIOISOTOPES, 59, 477-490 (2010), https://www.jstage.jst.go.jp/article/radioisotopes/59/8/59_8_477/_pdf (2021年11月12日アクセス) .
- 2) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, M. Mita, Modification of Helix in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Due to Applied Magnetic Field, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3895-3903, <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.54.3895>
- 3) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, M. Mita, Magnetic structure change in $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 1350–1358, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.1350>.
- 4) N. Momozawa, Neutron diffraction study of helimagnet $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 4007–4013, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.4007>

第 4 章 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のアンチフェロ磁気相の磁気構造解析

4.1 緒言

これまで、中性子回折および磁化測定により Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の温度 T , Sc 濃度 x の磁気相図を作製した。これによると, Sc 濃度 $x \geq 0.06$ の領域でヘリカル磁性が発現し, 共存領域を経て, $x \geq 0.19$ でアンチフェロ成分を持つ磁性相が発現することが分かった。また, 中性子回折の温度変化測定で観測される磁気衛星反射をもとに, 結晶学的に等価な磁気モーメントが c 軸方向に $c/2$ だけ離れた磁気モーメント同士のなす角度であるヘリカル回転角 ϕ_0 を算出した。これによると, 同温度における ϕ_0 の Sc 濃度依存性では, x の増加とともに ϕ_0 は Incommensurate な領域で増加していき, 0.193 以上では 180°のアンチフェロ成分をもつ commensurate な磁性となることが分かった。本章の目的は, 中性子回折測定データを解析して, Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の Sc 濃度 $x=0.193$ の Incommensurate 磁気構造で発現する, アンチフェロ成分を持つ磁気構造を決定することである。これまで述べてきたように, 六方晶フェライト Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ は複雑な系であり, さらに Incommensurate な磁性であるヘリカル磁気構造では, 扱うパラメータが増加し, さらに複雑な系を扱うことになる。このため, まずはフェリ磁性やアンチフェロ磁性にみられる Commensurate 磁気構造について解析を実施する。手順としては, $x=0$ の室温のフェリ磁性に関して磁気構造解析を実施し, その妥当性を検証する。すなわち, 中性子回折データを結晶磁気解析ソフトウェアにインプットし, 原子位置, 磁気モーメントの向き・大きさなどミクロな結晶・磁気構造を決定する。同様な手法により, 高 Sc 濃度 $x=0.193$ 結晶で発現するアンチフェロ磁気相のスピNCYANT 磁気構造を決定する。各 Fe サイトの Sc イオン分布, および磁気モーメントの向き・大きさを決定する。その結果から, アンチフェロ磁気構造における競合する超交換相互作用について考察する。

4.2 結晶および磁気構造解析

結晶・磁気構造解析により, 中性子回折実験より得られたデータから, 結晶, 磁気構造のパラメータの決定する。解析には, データ分析ソフトウェアである STARGazer, 構造解析ソフトウェアである JANA2006, 結晶構造可視化ソフトウェアである VESTA を使用する。まず, 中性子回折データをデータ分析ソフトウェアである STARGazer に入力して, 結晶の空間群の決定や, 格子定数の決定 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) など, 結晶の基本的な物性を決定する。次に, STARGazer から出力される, 統合ファイルである *.inregrate ファイルを, 構造解析用ソフトウェアである JANA2006 に入力し, 原子核による回折ピークに含まれる結晶構造因子の実測値と, 想定されるモデルにおける計算値の比較から, 各 Fe サイトにおける, Sc イオン分布の決定を行う。結晶構造モデルが決定した後, 磁気による回折ピークに含まれる磁気構造因子に関する同様な比較から, 各 Fe サイトにおける, 磁気モーメントの向きや大きさの決定を行う。図 4.2.1 に結晶磁気構造解析の全体フローを示す。

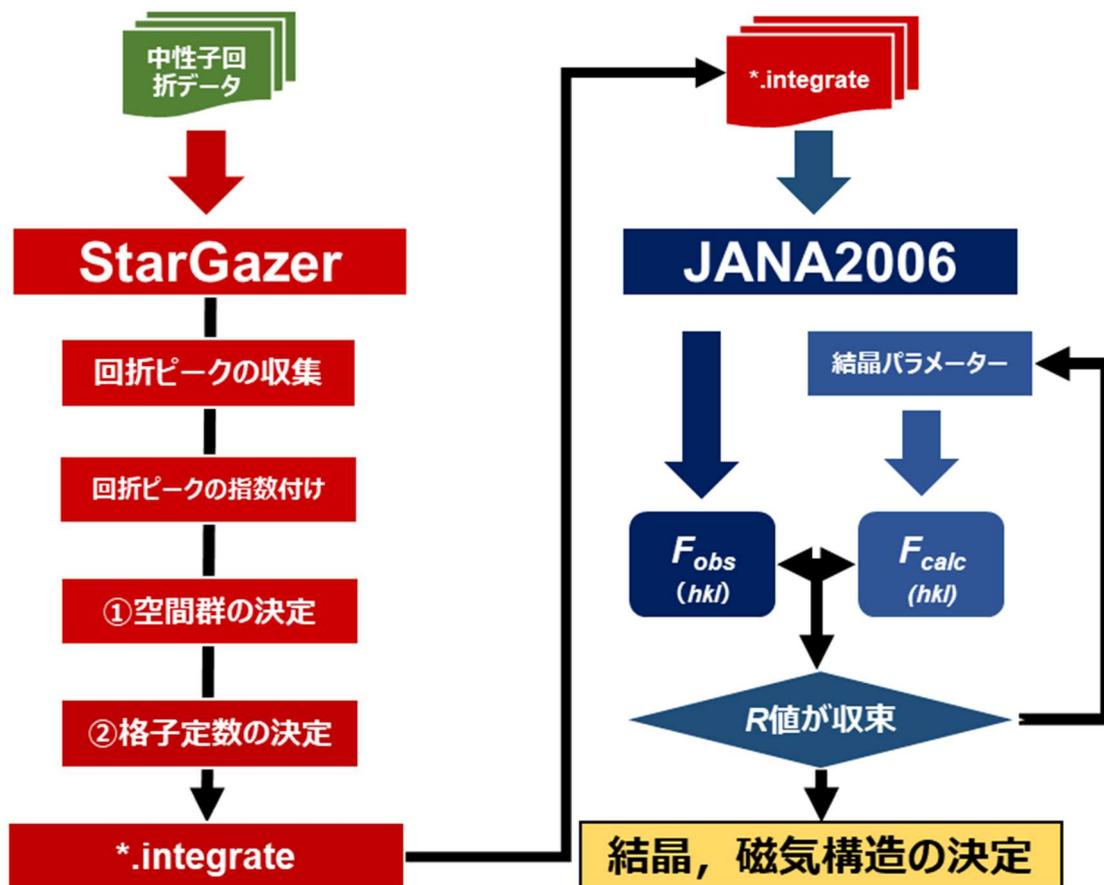


図 4.2.1 結晶・磁気構造解析の全体フロー

4.2.1 データ処理ソフトウェア

STARGazer¹⁾は、中性子単結晶回折装置 SENJU で用いられている Linux 上で動作するデータ処理ソフトウェアである。中性子回折実験で得られた 3 次元 (x , y , TOF) 回折データから UB 行列の精密化を行い、面指数 hkl で特定される回折ピークの収集を行う。また、回折ピークから、空間群の決定や、格子定数の決定 (a , b , c , α , β , γ) など、結晶の基本的な物性を決定する機能を持つ。また、STARGazer には、データを可視化する GUI 機能も用意されており、MultiViewer と ReciproMapper の 2 つがある。MultiViewer は、37 個の検出器で捉えた hkl 回折ピークを、3 次元回折データとして表示する機能である。ReciproMapper は、得られた回折データから逆格子空間上にスポットとして表示させる機能である。図 4.2.1.1 にデータ処理過程のフローチャートを示す。図中の数字が処理工程の番号である。

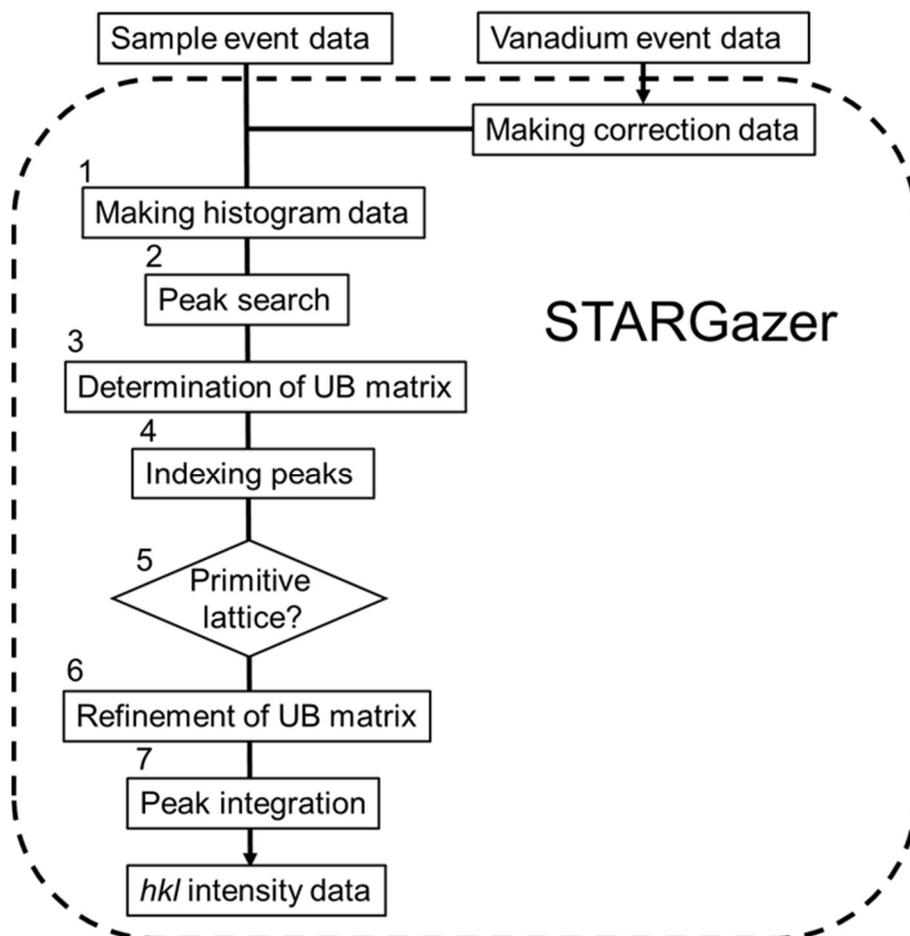


図 4.2.1.1 データ処理過程のフローチャート

図 4.2.1.1 の処理工程にしたがって各処理ごとの機能概要を述べる。

1. EvenToHist

主に 2 つからなる。1 つ目の機能は、イベントデータ（生データ）をヒストグラムデータ（補正データ）に変換する機能である。イベントデータでは、座標(x , y , TOF)における中性子カウントがゼロであるデータについても過剰に記録されている。これらの過剰な情報を削減し、データサイズの圧縮を行う。もう 1 つの機能は、各検出器内のピクセルの検出効率のばらつきや、波長ごとの中性子ビーム強度の差と波長ごとの検出効率の差を補正する機能である。補正にはバナジウム球に中性子を照射したデータを用いる。

2. FindPeaks

3 次元ヒストグラムデータから、設定した閾値以上の反射ピークを収集する。また、TOF のピーク位置から中性子波長を計算し、各ピークの逆格子座標に変換する。

3. FindCell

FindPeaks で求めた逆格子座標と単位格子長（XRD の結果から 2.4 nm を使用）から UB 行列を決定する．ここで UB 行列とは，データの x, y , TOF 座標系を逆格子座標系である h, k, l 座標系に変換する行列のことである．

4. IndexPeaks

FindCell で決定した UB 行列，各ピークの逆格子座標，ゴニオメーターの角度から，各回折ピークに対し指数付けを行う．指数付けは逆格子空間で観測された回折ピークと計算された回折ピーク位置間の距離を最小二乗法で計算し，既定の閾値よりも低い場合に付けられる．

5. ReducedCell

基本格子として求めた UB 行列を用いて，選択した格子タイプの変換行列を作製する． $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は六方晶系なので Hexagonal を選択する．

6. LsUBMat

指数付きのピークを使用して UB 行列の精密化を行う．新しい UB 行列 \mathbf{UB}_N は次のように計算される．

$$\mathbf{UB}_N = \mathbf{UB}_0 \cdot (\mathbf{UB}_t)^{-1} \quad (2.20)$$

ここで \mathbf{UB}_0 は FindCell で決定した UB 行列で， \mathbf{UB}_t は ReducedCell で決定した変換行列である．FindPeaks で決定した観測ピークの位置から， \mathbf{UB}_N を使用して予測されるピーク位置までの距離を，最小二乗（Least-squares）法を用いて最小化する．決定された UB 行列の精度は観測値と計測値間のミラー指数の差 εhkl によって評価され，閾値（ $\varepsilon hkl = 0.1$ ）未満の値であるとき一致と判断する．正確でない場合は FindPeaks まで戻り，ピークの閾値を変化させて同じように LsUBMat まで求めて閾値未満になるまで繰り返す．

7. PeakIntegration

検出器ごとに hkl 回折強度を収集するし統合ファイルである*．Integrate を生成する．格子タイプによって消滅則に従わない回折ピークは除外される．また，ユーザー指定の分解能範囲，検出器座標範囲，TOF 範囲に対応する回折ピークのみ収集される．回折強度の積分方法としては加算積分法またはプロファイル積分法が選択できるが，プロファイル積分法はタンパク質回折データ用に開発されたものであり，加算積分法を用いた．

4.2.2 結晶磁気構造解析ソフトウェア

JANA2006²⁾は、磁性体の粉末、単結晶問わず、X線回折、中性子回折、電子線回折による構造決定を行うための汎用プログラムである。変調構造の精密化に特化したプログラムから、標準的な結晶学と高度な結晶学を含む普遍的なプログラムへと発展してきた。JANA2006は、Windows用PCで動作する対話型プログラムである。ユーザーは対話型形式で結晶に関連するパラメータを設定し、各種のコマンド選択をすることで解析を実行ことになる。本プログラムは、単結晶または粉末試料から収集した複数の回折データに対して、同時に構造を精密化することができる特徴を持っている。

JANA2006は、単結晶や粉末のX線回折、シンクロトロン放射光、中性子回折データを扱うことができる。また、電子回折データにも対応している。このように様々なデータソースを組み合わせて入力データに使うことが可能である。データ入力に続く次のステップは、回折ピークのセットから、可能な対称操作を抽出し、その結果から結晶の空間群を決定することになる。入力された単位格子パラメータの精度限界内で、可能な限り高い格子対称性操作を検索することから始まる。元の結晶単位格子の6倍の体積を持つ単位格子までのすべての互換な対称性をテストする。さらに、これらの過程で抽出された対称操作の組み合わせにより、消滅測に従うべき反射が抽出される。入力データとの比較を行い、最適な結晶空間群が抽出されることになる。

結晶の空間群や結晶パラメータを入力後に、結晶・磁気モデルの決定が行われる。最小二乗法を用いた電子密度や磁気モーメントの精密化が行われる。入力データの hkl 回折ピークから、結晶構造因子、および磁気構造因子の実験値を読み取り、想定される結晶磁気モデルによる計算値との信頼度因子 R による比較が行われ、最適なモデルが抽出されることになる。

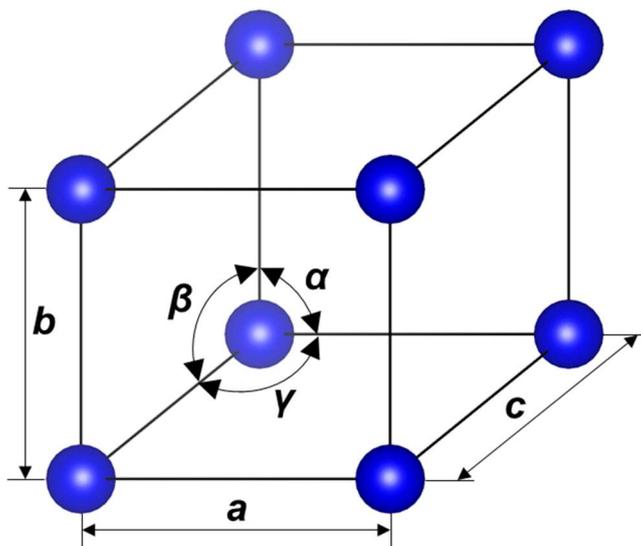
なお、選択された結晶の基本パラメータは、開始時にデフォルトで有効となるが、対称性の制限のために精密化できないパラメータを常に固定化することになる。対称性によって制限されないパラメータは、GUI上で修正コマンドが用意されている。

4.3 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の空間群・格子定数の決定

データ処理ソフトウェア STARGazer で算出された, Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の結晶の格子定数を表 4.3.1 に示す. 空間群は $P6_3/mmc$ (No.194 六方晶 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$), 格子定数はこのようになり, Sc 濃度に比例する結果となり, いずれも妥当な結果となった.

表 4.3.1 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の格子定数 ($\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$)

| Sc 濃度 x | $a = b$ (nm) | c (nm) |
|-----------|--------------|-----------|
| 0 | 0.5880(3) | 2.3161(9) |
| 0.128 | 0.5916(1) | 2.3517(4) |
| 0.153 | 0.5933(2) | 2.3557(8) |
| 0.189 | 0.5931(1) | 2.3605(4) |
| 0.193 | 0.5946(2) | 2.3667(5) |



4.4 BaFe₁₂O₁₉ の室温測定の結果の結晶構造解析

結晶磁気構造解析ソフトウェア JANA2006 で解析された、室温における BaFe₁₂O₁₉ の結晶・磁気構造因子の実験値 (F_{obs}), 及び計算値 (F_{cal}) の比較結果を図 4.4.1 に示す. 横軸が中性子回折実験における結晶・磁気構造因子の観測値, 縦軸が想定モデルにおける計算値である.

約 2260 個の hkl 回折ピークの比較を行った結果, 信頼度 R 因子が 8 の低い値を示した (GOF=7, wR =10). また, 室温における, BaFe₁₂O₁₉ の分子式あたりの原子座標を表 4.4.1 に, 磁気モーメントを表 4.4.2 に示す. この結果得られた, 結晶磁気構造図を図 4.4.2 に示す. 表 4.4.1 に示す通り, 5つの異なる Fe サイト毎の磁気モーメントが算出され, $2a$, $2b$, $12k$ サイトでは c 軸に平行, $4f_1$, $4f_2$ サイトでは反平行となり, c 軸に平行なフェリ磁性となった. また, 磁気モーメントの合計の値は $15.43 \mu_B$ となり, 図 4.4.3 に示す通り, 磁化測定から算出された磁気モーメントの値に近い値を示した. グラフは, 実線が磁化測定による磁気モーメントの大きさを, 赤い点が構造解析の結果算出された磁気モーメントの大きさである. これにより, 室温におけるフェリ磁性 BaFe₁₂O₁₉ の解析結果が妥当であることが証明された.

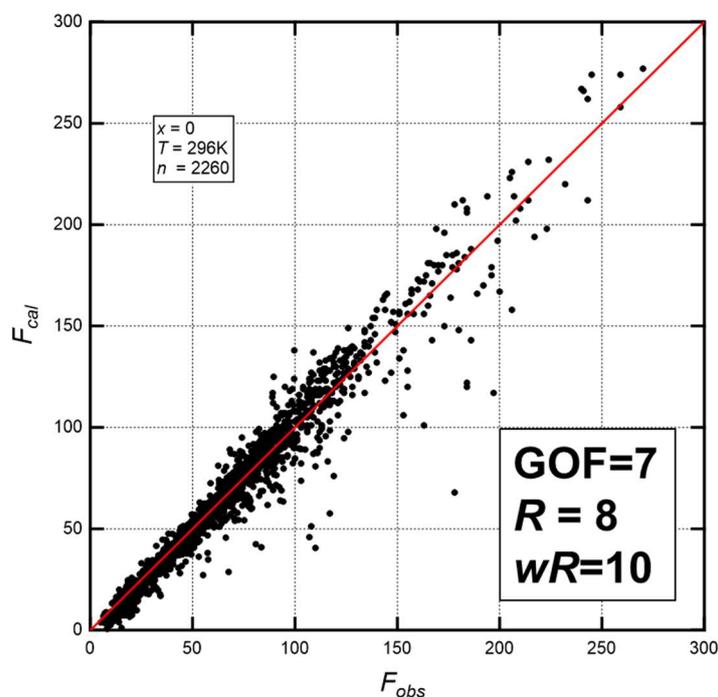


図 4.4.1 室温における BaFe₁₂O₁₉ の結晶・磁気構造因子の実験値 (F_{obs}), 及び計算値 (F_{cal}) の比較結果

表 4.4.1 BaFe₁₂O₁₉ の分子式あたりの原子座標

| 原子 | サイト占有率 | 分率座標 | | |
|-------------------------------|----------------|----------|----------|-----------|
| | Site occupancy | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
| Ba1 | 0.087(3) | 2/3 | 1/3 | 1/4 |
| Fe1(2 <i>a</i>) | 0.093(3) | 1 | 1 | 0 |
| Fe2(2 <i>b</i>) | 0.101(3) | 0 | 0 | 0.257(2) |
| Fe3(4 <i>f</i> ₁) | 0.162(4) | 2/3 | 1/3 | -0.027(1) |
| Fe4(4 <i>f</i> ₂) | 0.161(7) | 1/3 | 2/3 | 0.189(1) |
| Fe5(12 <i>k</i>) | 0.466(9) | 0.831(0) | 0.662(0) | 0.108(0) |
| O1 | 0.147(3) | 0 | 0 | 0.3495(1) |
| O2 | 0.201(1) | 2/3 | 1/3 | 0.054(1) |
| O3 | 0.245(8) | 0.181(2) | 0.362(0) | 1/4 |
| O4 | 0.473(1) | 0.843(1) | 0.686(0) | -0.051(1) |
| O5 | 0.497(0) | 0.502(0) | 0.004(0) | 0.148(1) |

表 4.4.2 BaFe₁₂O₁₉ の分子式あたりの原子座標, および磁気モーメント

| 結晶構造 | サイト | Fe イオン数(スピン) | 磁気モーメント(μ_B) 標準偏差 |
|-----------|-------------------------------|--------------|----------------------------|
| 八面体 | 12 <i>k</i> (Fe5) | 6(↑) | 3.866(2) |
| | 4 <i>f</i> ₂ (Fe4) | 2(↓) | -4.558(1) |
| | 2 <i>a</i> (Fe1) | 1(↑) | 4.091(2) |
| 四面体 | 4 <i>f</i> ₁ (Fe3) | 2(↓) | -4.462(1) |
| Five-fold | 2 <i>b</i> (Fe2) | 1(↑) | 4.020(2) |
| 計 | | | 13.267(3) |

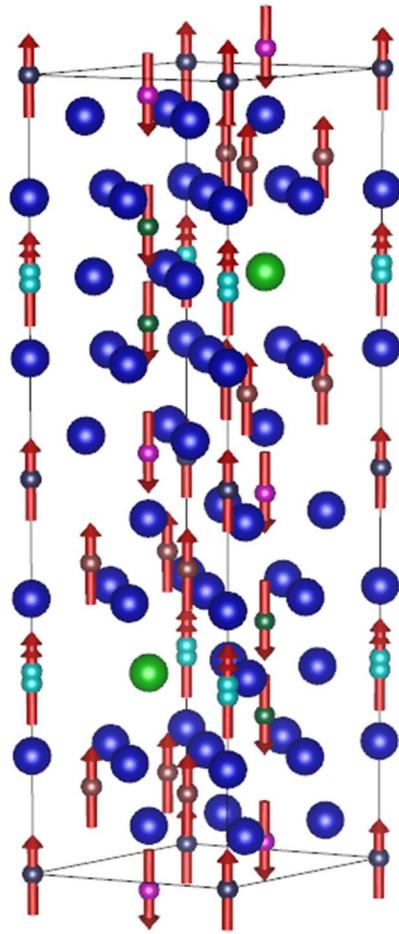


図 4.4.2 室温における BaFe₁₂O₁₉ の結晶・磁気構造図

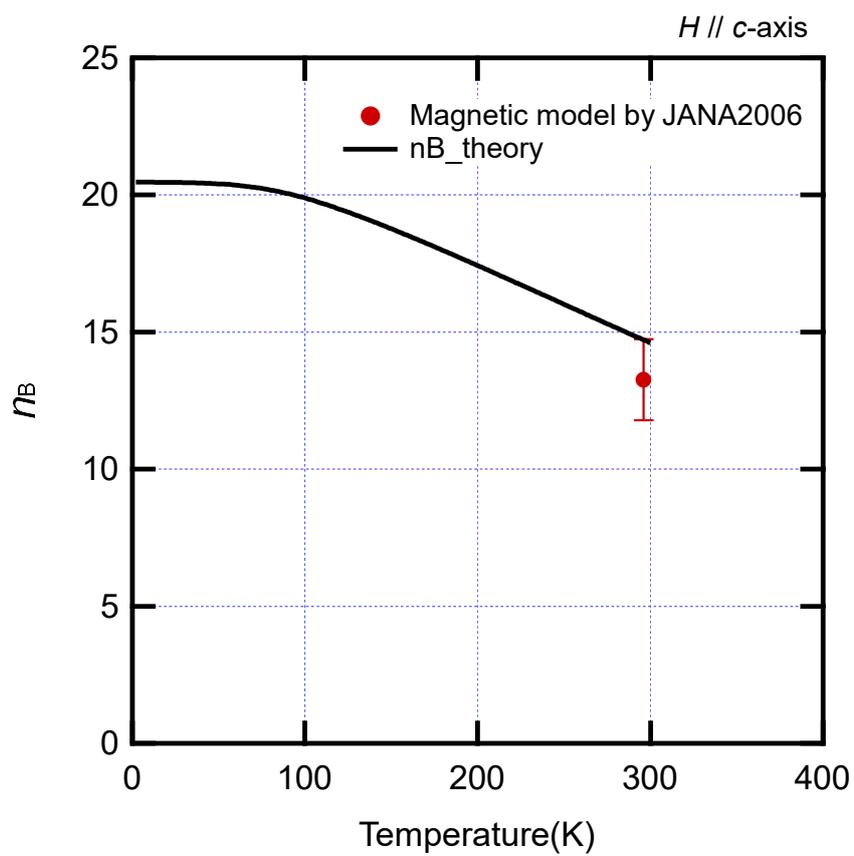


図 4.4.3 磁化測定から算出された磁気モーメントと磁気構造解析による磁気モーメントの比較

4.5 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のアンチフェロ磁性の構造解析

これまで、 $x=0$ の室温におけるフェリ磁性について磁気構造解析を実施し、その妥当性を検証した。その結果、原子位置、磁気モーメントの向き・大きさなどミクロな結晶・磁気構造について値が一致し、解析結果の妥当性が証明された。よって、これらの磁気構造解析の手法を Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ の $x=0.193$ アンチフェロ磁性の構造解析に適用する。磁気構造解析を行う前処理として、磁気空間群の選択を行う必要がある。磁気空間群は結晶の空間群に対して、磁気モーメントの対称性が加味されるため、結晶の空間群とは別の磁気空間群が候補となる。例えば、図 4.5.1 に示すように、磁気モーメントにおける鏡面对称操作は、操作後のスピンの向きにより区別される操作が存在することになる。このような磁気対称性を加味した結果、結晶の空間群である $P6_3/mmc$ とは別の幾つかの磁気空間群が JANA2006 による対称操作の絞り込み機能によって図 4.5.2 のように抽出された。

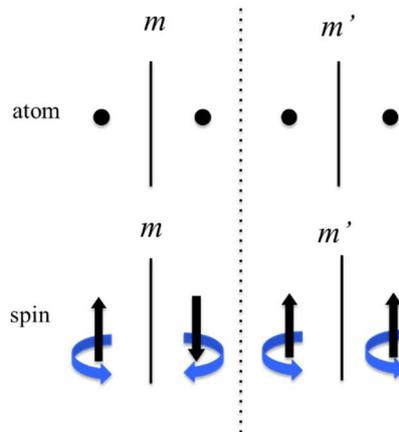


図 4.5.1 磁気空間群における、磁気モーメントの鏡面对称操作

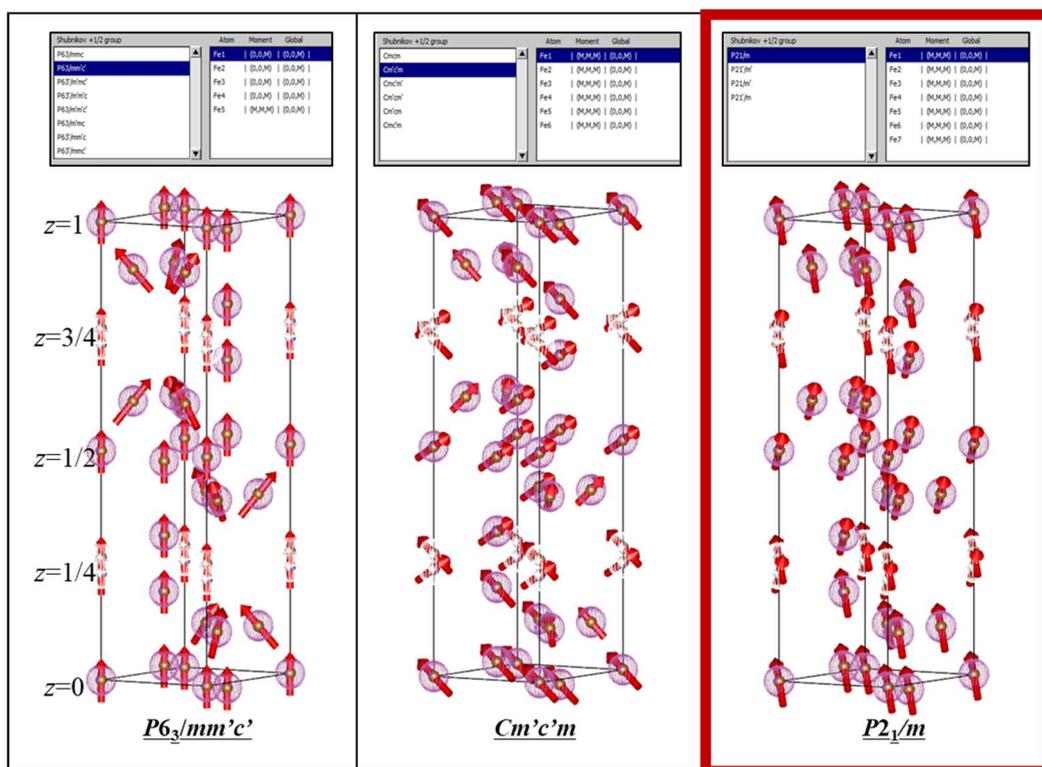


図 4.5.2 JANA2006 で候補となった磁気空間群

中性子回折実験では、観測される回折ピークの指数付けや構造因子の算出において、装置の検出器の不備や、測定限界に起因するノイズパターンを、結晶磁気構造による回折パターンと誤って認識される場合がある。例として、装置由来による多重散乱を、結晶による回折ピークと認識するケースや、検出器からそれることで、実際とは異なる歪なパターンを回折ピークと認識するケースなどがある。このような不正に認識された回折ピークによる結晶・磁気構造因子は、観測値と計算値に大きな差異が生じることとなり、信頼度因子を著しく劣化させ、正確な結晶磁気構造モデル抽出の妨げとなる。不正に取得された回折ピークの除外を効率的に行うため、本研究では AI による解決を試みた。すなわち、正しい回折ピークと誤った回折ピークを教師データとして採用し、AI に学習訓練させることで、機械学習モデルを作成し、不正な回折ピークの除外を試みた。図 4.5.3 にその概念図を示す。

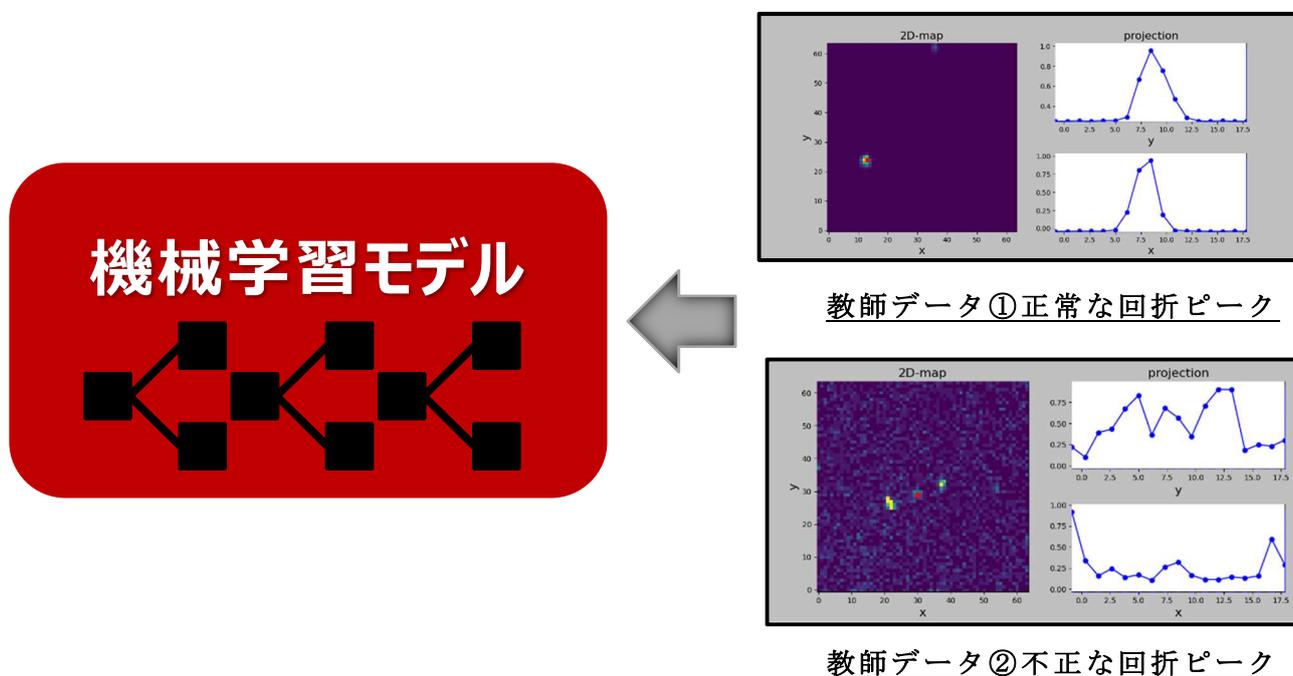


図 4.5.3 不正な回折ピークを識別する学習モデルの作成

作成した機械学習モデルを 6 K における $x=0.193$ の中性子回折プロファイルに適用し、不正なピークの除外を試みた。不正な回折ピークを除外しない初期値の状態では、回折ピーク数が 5087 個、構造因子の信頼度因子が $R=12$ であった。これに機械学習モデルを適用して不正なピークを除外したところ、回折ピーク数が 4430 個、構造因子の信頼度因子が $R=8$ まで削減することができた。

6 Kにおける, $x=0.193$ の中性子回折データから得られる結晶・磁気構造因子の観測値と, 想定モデルの計算値の比較結果を図 4.5.4 に示す. 約 4430 個の hkl 回折ピークの結晶構造因子, 磁気構造因子の比較が行われ, R 因子が低い値を示した ($GOF=6$, 結晶 $R=6$ $wR=7$, 磁気 $R=16$ $wR=17$).

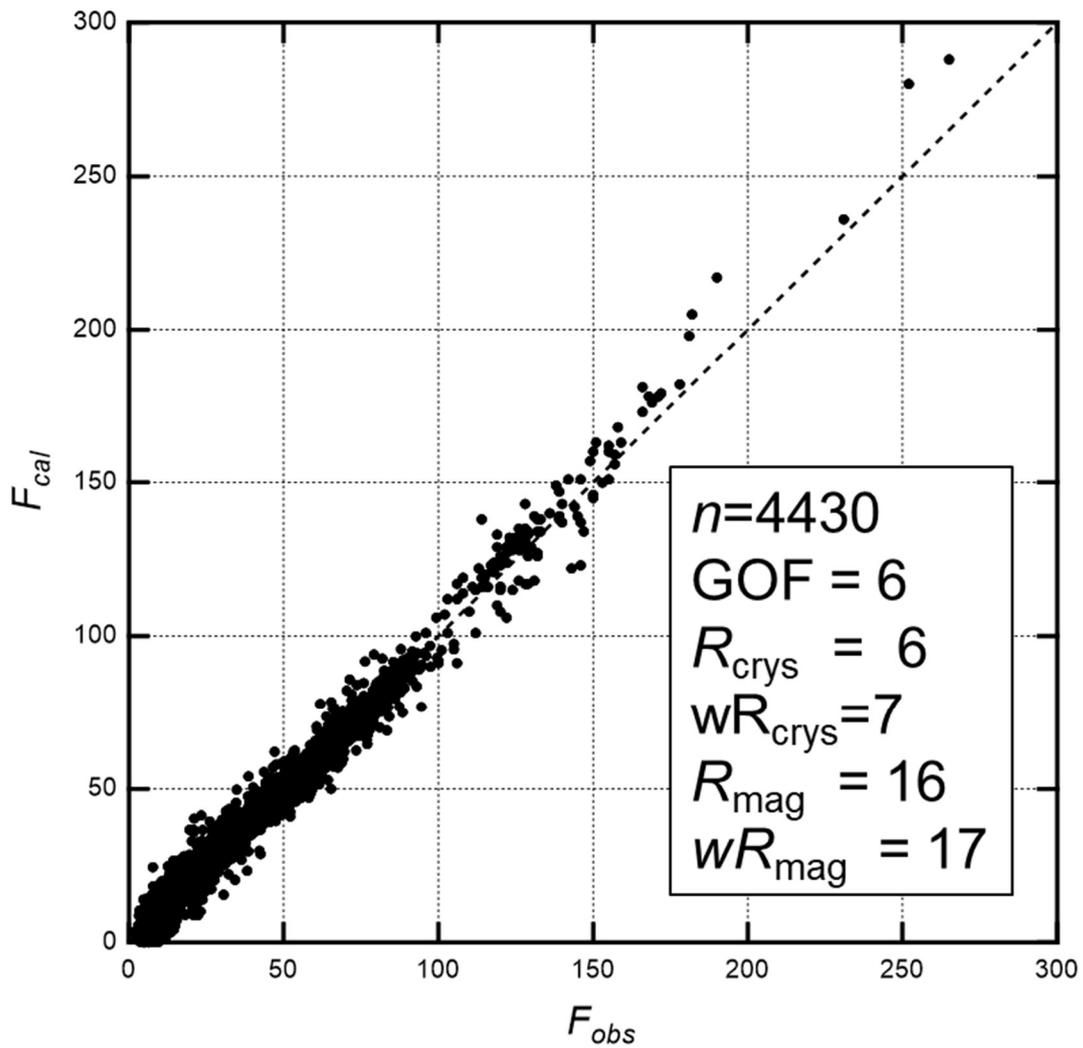


図 4.5.4 6 K における, $x=0.193$ の中性子回折データから得られる結晶・磁気構造因子の実験値(F_{obs}), および計算値(F_{cal})の比較結果

以上の結果から得られた, $x=0.193$ のアンチフェロ磁気構造の解析結果を表 4.5.1 に示す. それぞれの鉄サイトにおける Sc 濃度, 磁気モーメントの向き大きさが決定された. 図 4.5.5 は具体的に出力した磁気モデルになる. 磁気モーメントは c 軸成分をわずかに持つ, ab 面に横たわる結果となり, このような想定したスピント磁気構造となった. また, 解析の結果, Sc は相対的に $4f_2$ に優先的に置換されることが分かった.

表 4.5.1 $x=0.193$ のアンチフェロ磁気構造解析の結果

| サイト | Sc 濃度 | a | b | c | 磁気モーメント (μ_B) |
|--------|----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| $2a$ | 0.012(0) | -5.210(0) | -0.660(0) | 0.890(0) | 4.990(0) |
| $2b$ | 0.018(8) | -5.270(1) | -3.470(1) | 0.730(1) | 4.690(1) |
| $4f_1$ | 0.018(8) | 5.260(0) | 1.97(0) | 0.66(1) | 4.65(1) |
| $4f_2$ | 0.095(0) | 5.070(0) | 5.000(1) | 0.410(1) | 5.050(1) |
| $12k$ | 0.050(4) | -5.210(1) | -0.660(1) | -0.730(1) | 4.960(0) |

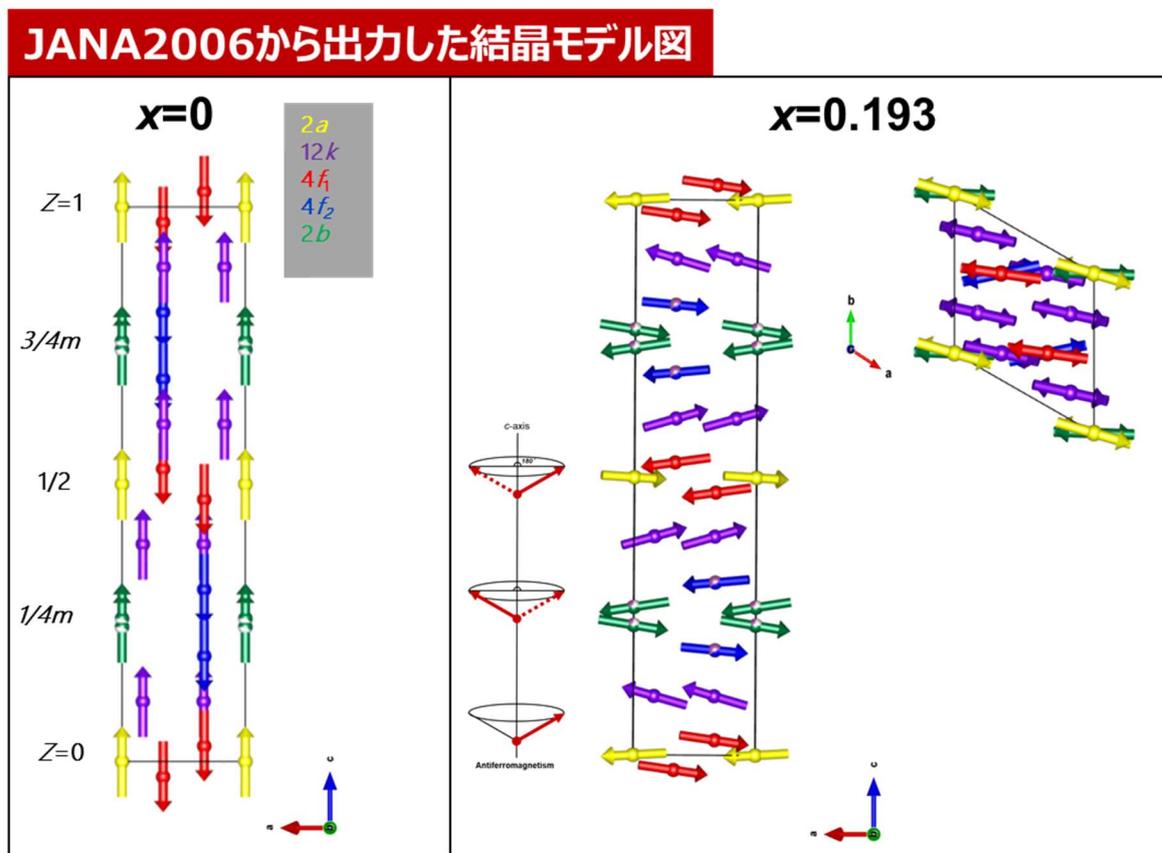


図 4.5.5 6 K における, $x=0.193$ の磁気構造図

4.6 超交換相互作用

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のアンチフェロ磁気構造を理解するため、ここでは磁性イオン間に働く超交換相互作用について解説する。物質の磁性の起源は、原子を構成する電子にある。電子の磁性は、軌道運動による軌道磁気モーメントと、自転によるスピン磁気モーメントで構成されている。これら磁気モーメントの間に見かけの力が働いて、磁気モーメントを平行、または反平行にすると自発磁化が発生する³⁾。交換相互作用の考え方は、磁性体のスピン配列を理解する基礎となっている^{4,5)}。酸化物では、磁性イオンの間に O^{2-} があるので相互作用は少し複雑な機構となり、酸素の $2p$ 電子を媒介にして働く^{3,6)}。このように O^{2-} を挟んで磁性イオン同士が行う交換相互作用を超交換相互作用という³⁾。これは、Kramers によって導入された概念であり、P. W. Anderson によって説明された⁷⁾。その要点は、 O^{2-} は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ という電子構造を持っているが、その 1 つの p 軌道は図 4.6.1 に示すような両側の磁性イオン Fe_i^{3+} , Fe_j^{3+} まで伸びている。その p 軌道の 1 つの電子が磁性イオンであり、例えば Fe_i^{3+} イオンに移行し、そのイオンが $3d$ 軌道に移る可能性がある。その際に、その電子のスピンは磁性イオンの中で Hund 則を満たさなければならないので、磁性イオンの $3d$ 電子数が半数 (5 個) 以上であれば、移行した電子のスピンは磁性イオンの全スピンと逆向きでなければならない。他方、 p 軌道に残された対の電子は Pauli の禁制律によって移行した電子と反対のスピンを持つが、この電子は、他の磁性イオン (この場合 Fe_j^{3+}) と負の交換相互作用をおこない、磁性イオンのスピンを逆向きから、結果として Fe_i^{3+} と Fe_j^{3+} とのスピンは反平行になる。

超交換相互作用による磁気モーメント間のエネルギー E_{ij}^{ex} は式(4.1)で表される。

$$E_{ij}^{ex} = -J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \quad (4.1)$$

ここで J_{ij} は一組の磁気モーメント間の相互作用の強さを表す定数である交換積分、 \mathbf{S} は磁気モーメント、 i, j は層番号を表す。 J_{ij} の正負に従って、2 つのイオンの全磁気モーメントは平行か反平行になる。 J_{ij} の大きさと符号は、磁性イオン Fe_i^{3+} , Fe_j^{3+} の種類、 Fe_i^{3+} , Fe_j^{3+} , O^{2-} の位置関係すなわち、 $\text{Fe}_i^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Fe}_j^{3+}-\text{O}^{2-}$ の距離 (Bond length) と $\text{Fe}_i^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_j^{3+}$ の角度 (Angle) に依存する。それらの関係として特徴的なことを以下に示す。

- (1) $\text{Fe}_i^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_j^{3+}$ の角度が 180° に近いとき J_{ij} の符号は負でありその絶対値は最も大きい。
- (2) $\text{Fe}_i^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_j^{3+}$ の角度が 90° の場合には、磁性イオン同士の軌道が重なり合うので J_{ij} は原子間距離に依存して正または負の小さな値をとる。
- (3) Fe^{3+} イオン間の超交換相互作用は他のイオン間に比べて大きい⁶⁾。

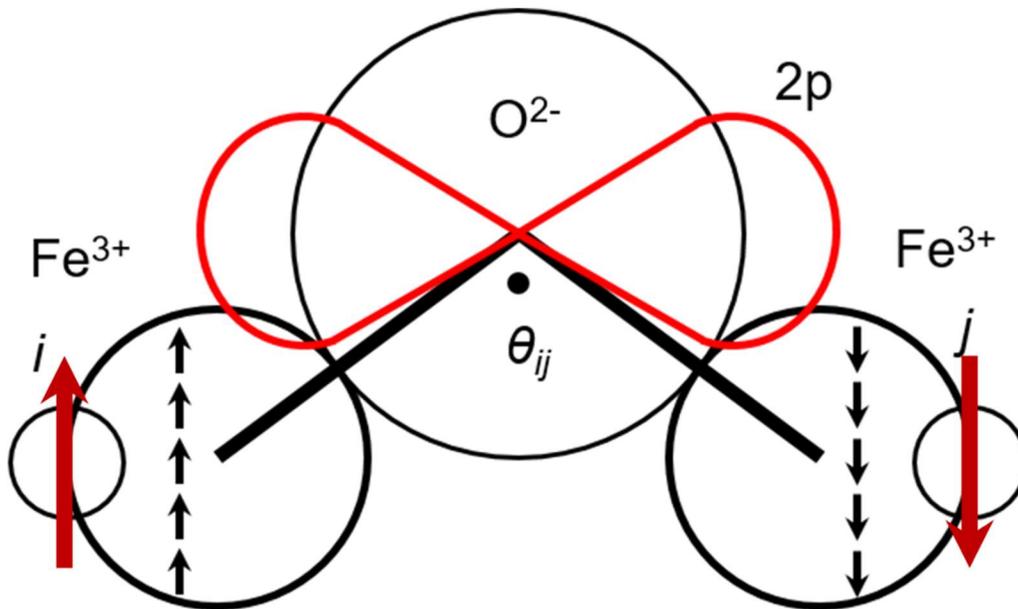


図 4.6.1 Fe³⁺磁気モーメントの超交換相互作用^{17, 19)}

4.7 BaFe₁₂O₁₉ の超交換相互作用

図 4.7.1 に BaFe₁₂O₁₉ の $\bar{1}10$ 断面図を示す. 空間群は $P6_3/mmc$ (No.194) に属す. \times は対称中心, $-$ は鏡映面, $\bar{3}$ は 3 回軸を表す. S, S*, R, R* はイオンのサブブロック (副格子) である. j はイオンの層番号, $z=0, 1/4, 1/2$ は結晶における c 軸方向の座標を表す. 単位格子は c 軸に沿って 2 つの等価な (S_{1/2}RS*_{1/2}) ブロックに分割される. 一つの (S_{1/2}RS*_{1/2}) ブロックが 1 分子式に相当する. イオンは $z=0$ から $1/4$ の範囲で, $j=1-11$ 層の順序で累積し, $z=1/4$ から $1/2$ の範囲で, $j=11-1$ 層の順序で積み重なる. BaFe₁₂O₁₉ の磁性の担い手は, 図 4.7.1 の $j=1, 2, 5, 8, 9$ 層の Fe 磁気モーメントである. また, c 軸の磁気異方性をもつ. 表 4.7.1 から磁気モーメントは, $j=1, 5, 9$ 層では 0° を, $j=2, 8$ 層では 180° の方向を向く. これらの磁気構造は超交換相互作用によって決定される⁸⁾.

図 4.7.1 での実線とその間の点は, BaFe₁₂O₁₉ における 4 つの超交換相互作用 Fe(1)-O(3)-Fe(2), Fe(2)-O(3)-Fe(5), Fe(5)-O(6)-Fe(8), Fe(8)-O(11)-Fe(9) を示す. さらにこれまでの研究でイオンの結合距離と結合角度を基に新たに見出した超交換相互作用 Fe(5)-O(7)-Fe(9) を赤線で示す. また, これら 5 つの超交換相互作用をまとめたものを表 4.7.1 に示す. 負の超交換相互作用では O²⁻ を挟んだ Fe³⁺ 同士が, 磁気モーメントを反平行に向けることにより安定化する. しかし, 平行に配列している磁気モーメントは, 超交換相互作用の立場からは不安定である. これに反して, 超交換相互作用 Fe(5)-O(7)-Fe(9) の磁気モーメント

は平行に配列している．これは，他の超交換相互作用 Fe(5)-O(6)-Fe(8)，Fe(8)-O(11)-Fe(9)と比較して Fe(5)-O(7)-Fe(9)は弱いためであると考えられる．超交換相互作用 Fe(5)-O(7)-Fe(9)を相対的に強めることができれば，平行に配列している Fe(5)-O(7)-Fe(9)の磁気モーメントは角度配列することが見込まれる．

Sc³⁺を添加した Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ では磁気モーメントが斜めに配列したヘリカル磁性が発現する．これは，Fe(5)-O(7)-Fe(9)が相対的に強いられ，3つの超交換相互作用 Fe(1)-O(3)-Fe(2)，Fe(5)-O(6)-Fe(8)，Fe(8)-O(11)-Fe(9)が競合するためであると考えられる．

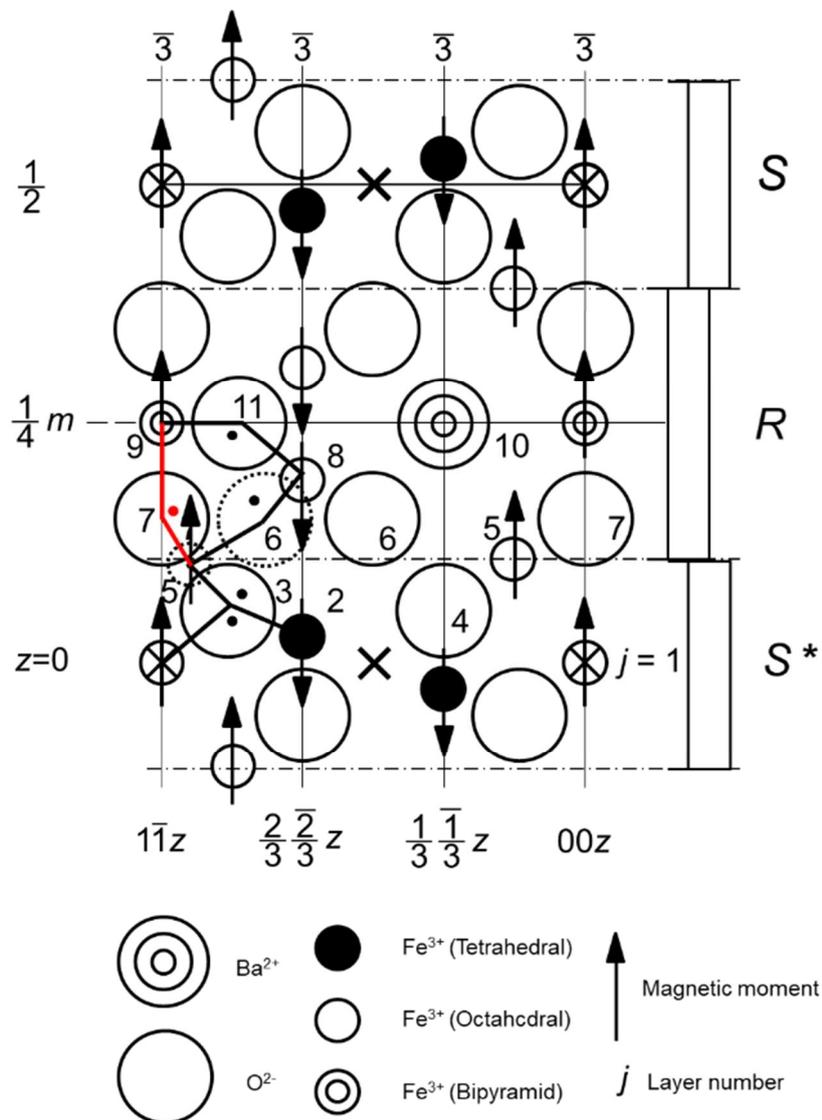
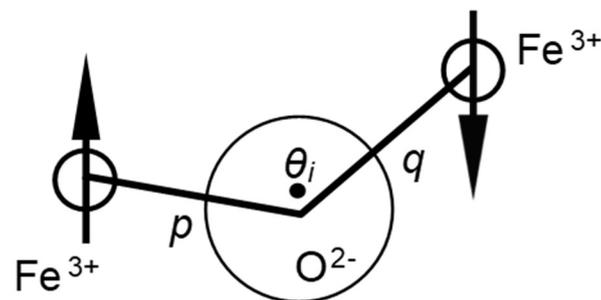


図4.7.1 BaFe₁₂O₁₉の(110)断面図．

表 4.7.1 BaFe₁₂O₁₉ における 5 つの超交換相互作用の path ⁷⁾.



| Configuration | Bond length (nm) | | Angle (degree) |
|-------------------|------------------|----------|----------------|
| | <i>p</i> | <i>q</i> | $^{\circ}$ |
| Fe(1)-O(3)-Fe(2) | 0.2 | 0.19 | 125 |
| Fe(2)-O(3)-Fe(5) | 0.19 | 0.211 | 121 |
| Fe(5)-O(6)-Fe(8) | 0.193 | 0.197 | 128 |
| Fe(8)-O(11)-Fe(9) | 0.207 | 0.188 | 133 |
| Fe(5)-O(7)-Fe(9) | 0.198 | 0.214 | 119 |

4.8 Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉ のスピncyant磁気構造で働く超交換相互作用

$x=0.193$ のスピncyant磁気構造について、超交換相互作用で働く磁気モーメントのなす角度の変化に着目し、スピncyant磁気構造の発生について考察する。表 5.5.2 は鉄サイトにおける磁気モーメントの角度になる。図 4.8.1 に $x=0.193$ の $\bar{1}\bar{1}0$ 断面図を示す。Fe(*j*)を *j* 層目の Fe³⁺の位置を表すとすると、 $x=0$ における Fe(5)-Fe(9)間の磁気モーメントのなす角度は 0° 、Fe(8)-Fe(9)間では 180° となる。一方、 $x=0.193$ では、Fe(5)-Fe(9)間では 142° 、Fe(8)-Fe(9)間では 16° となり、 $x=0$ と反対の方向を向く結果となった。これらの磁気モーメントのなす角度の Sc 添加による変化は、新たな Fe(5)-Fe(9)間に働く超交換相互作用を仮定することで説明される。即ち、Sc 置換により、新たに仮定した Fe(5)-O(7)-Fe(9)に働く超交換相互作用が相対的に強化されたため、スピncyant磁気構造が発生したと考えられる。

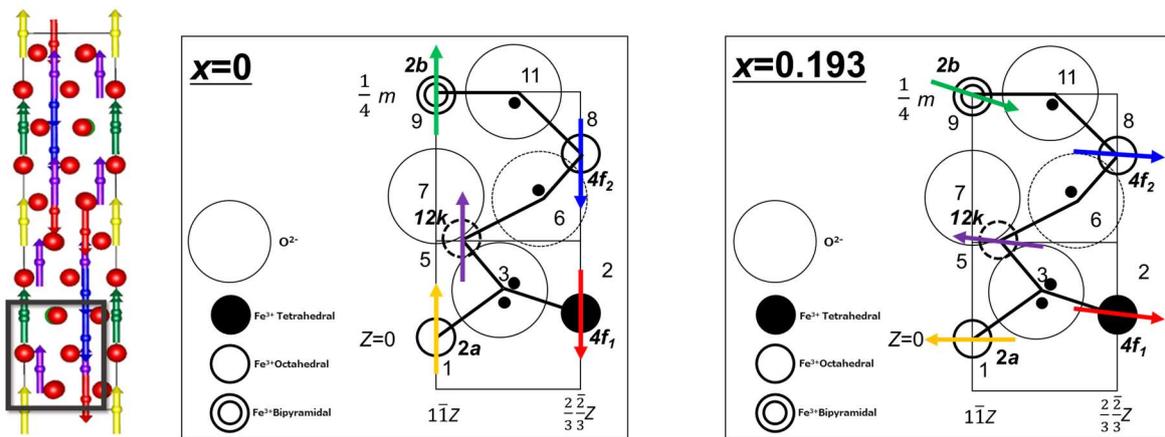


図 4.8.1 $x=0.193$ の $1\bar{1}0$ 断面の拡大モデル図

表 4.8.1 $x=0,0.193$ における鉄サイト間の磁気モーメントの成す角度

| Sc 濃度 | 磁気モーメントのなす角度 | | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| パス | Fe(1)-O(3)-Fe(2) | Fe(2)-O(3)-Fe(5) | Fe(5)-O(6)-Fe(8) | Fe(8)-O(11)-Fe(9) | Fe(5)-O(7)-Fe(9) |
| $x=0$ | 180° | 180° | 180° | 180° | 0° |
| $x=0.193$ | 162° | 166° | 140° | 23° | 142° |

4.9 結言

結晶, および磁気構造解析により, 空間群, 格子定数を決定した. 296 K における $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の分子式あたりの磁気モーメントが磁化測定の結果と一致した. また, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.193$) のアンチフェロ磁気相の磁気構造解析を実施した. その結果, 信頼度因子 R が結晶で $R_{\text{crystal}}=8$, 磁気で $R_{\text{magnetic}}=16$ の高信頼度の磁気モデルが決定された. これによると, 各サイトの磁気モーメントは, わずかに c 軸成分を持つスピンキャント磁気構造となった. また, $2b$, $4f_2$ サイトに優先的に Sc が置換されることにより, 想定した Fe(5)-O(7)-Fe(9) の超交換相互作用が相対的に強化され, スピンキャント磁気構造が発生したと考えられる. すなわち, Fe(5)-O(7)-Fe(9) の超交換相互作用の存在が示唆された.

参考文献

- 1) T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Oikawa, K. Kaneko, T. Kawasaki, I. Tamura, A. Nakao, T. Hanashima, K. Munakata, T. Moyoshi, T. Kuroda, H. Kimura, T. Sakakura, C.-H. Lee, M. Takahashi, K. Ohshima, T. Kiyotani, Y. Noda, M. Arai, SENJU: a new time-of-flight single-crystal neutron diffractometer at J-PARC, *J. Appl. Cryst.* 49 (2016) 120-127, <https://dx.doi.org/10.1107/S1600576715022943>
- 2) Václav Petříček, Michal Dušek and Lukáš Palatinus, Crystallographic Computing System JANA2006: General features, journal *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 5 (2014) 229, <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
- 3) 太田恵造, “磁気工学の基礎 I”, 共立出版株式会社 (1973), p9, p10, p178, p192, p193.
- 4) 一ノ瀬昇, “フェライト技術の系統化”, 独立行政法人 国立科学博物館 (2009), p149.
- 5) 小林久理眞, “したしむ磁性”, 株式会社朝倉書店 (1999), p47.
- 6) 平尾貞太, 奥谷克伸, 尾島輝彦, “フェライト”, 丸善株式会社 (1986), pp1-4, p12, p17.
- 7) J. Smit and H. P. J Wijn, “Ferrites”, Philips' Technical Library (1959).
- 8) S. Utsumi, D. Yoshida, N. Momozawa, “Superexchange Interactions of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ System Studied by Neutron Diffraction.”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 034704 (2007).

第 5 章 結論

M 型六方晶フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ に非磁性の Sc^{3+} を添加した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ は、非磁性の Sc^{3+} が結晶学的に異なる 5 つの Fe^{3+} サイトに分布することで、様々な異なる磁性を示すことが知られている。特に、特定の物理条件下で発現するヘリカル磁性は、同時に強誘電性も示すことから、次世代のエレクトロニクス素子への応用が期待されるマルチフェロイックス物質として注目されている。このため、様々な条件下における磁性の変化に関しては、さらなる研究が望まれている。しかしながら、ヘリカル磁性が発現する物理条件（温度領域や Sc 濃度）などについて、統一的な研究はなされていない。このような現状に対し、本研究では、大型で良質な M 型六方晶フェライトの単結晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ を使用して、様々な Sc 濃度、及び温度下でマクロな磁化測定を行い、磁気転移温度および、常磁性転移温度を決定した。また、詳細な中性子回折の温度変化実験から、様々な Sc 濃度 x 結晶における、磁気相転移温度を正確に決定し、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の温度 T 、Sc 濃度 x で決定される磁気相図を明らかにすることに成功した。この結果、磁気相図上でヘリカル磁性が発現する領域に着目すると、室温を含む比較的広い領域でヘリカル磁性が発現することが分かり、新型メモリやエネルギー変換デバイスなどの次世代のエレクトロニクス素子への応用が期待できる結果となり、学術的にも工業的にも意義のある結果となった。

また、様々な Sc 濃度 x における中性子回折の温度変化測定から、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の *Incommensurate* な磁気周期構造を決定した。具体的には、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の円錐型ヘリカル磁性を特徴づける、結晶学的に等価な磁気モーメントの回転角 ϕ_0 の Sc 濃度 x と温度 T 依存性を調査し、詳細に決定した。これによると ϕ_0 は、温度上昇とともに減少する傾向を示した。また、 $x > 0.15$ では高温側で複数の ϕ_0 を示した。このことは、熱振動、及び Sc 濃度の不均一性による影響が考えられる。また ϕ_0 は、低角で $0^\circ \sim 90^\circ$ 、高角で $170^\circ \sim 180^\circ$ の範囲は取らないことが分かった。 ϕ_0 は温度が低下すると大きくなるが、それ以上は取れない閾値が存在するため、低温側で閾値に向けて収束する結果となった。

また、結晶磁気構造解析により、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のフェリ磁性やアンチフェロ磁性などの *Commensurate* 構造における結晶・磁気構造を詳細に決定することに成功した。その結果、アンチフェロ磁性である $x = 0.193$ (6 K) の磁気構造は、磁気モーメントが ab 面に横たわる、がわずかに c 軸成分を持つスピncyアント磁気構造であることが分かった。磁気構造解析の結果算出された、各 Fe サイト間の磁気モーメントのなす角度を算出し、 $x = 0$ のフェリ磁性と $x = 0.193$ のスピncyアント磁気構造との比較を行った。その結果、新たに Fe(5)-O(7)-Fe(9) の超交換相互作用の存在が示唆された。すなわち、 $2b$ 、 $4f_2$ サイトに優先的に Sc が置換されることにより、想定した Fe(5)-O(7)-Fe(9) の超交換相互作用が相対的に強化されることで、スピncyアント磁気構造が発生したと考えられる。

また、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の強誘電性の可能性について検証した。本研究では、実験による電気分極の測定は実施していないが、イオンの原子配置から電気分極の傾向を調査した。

図 5.1.2 は、X 線構造解析の結果算出された、室温における各 Fe サイトにおける Fe-O 間の原子間結合距離の Sc 濃度 x の依存性である。この結果、 $2b$, $4f_2$ サイトで Sc 濃度増加に伴い、結合距離の相対的なズレが顕著となり、室温における $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のマルチフェロイックスの可能性が示唆される結果となった。

残された課題は、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の Incommensurate な磁気構造の解明である。すなわち、本研究で成功した、Commensurate な磁性に関する磁気構造解析を発展させ、Incommensurate な磁気構造における Sc 置換優先順、磁気モーメントの向き大きさを決定し、超交換相互作用の大きさを具体的に算出することで、ヘリカル磁性の発現機構を解明することである。更なる展望として、表 5.1 のような、マルチフェロイックス材料を用いた、新しい動作原理に基づく、デジタル素子や、低電力消費となる電子デバイス等の効率的な材料設計へ繋げる。

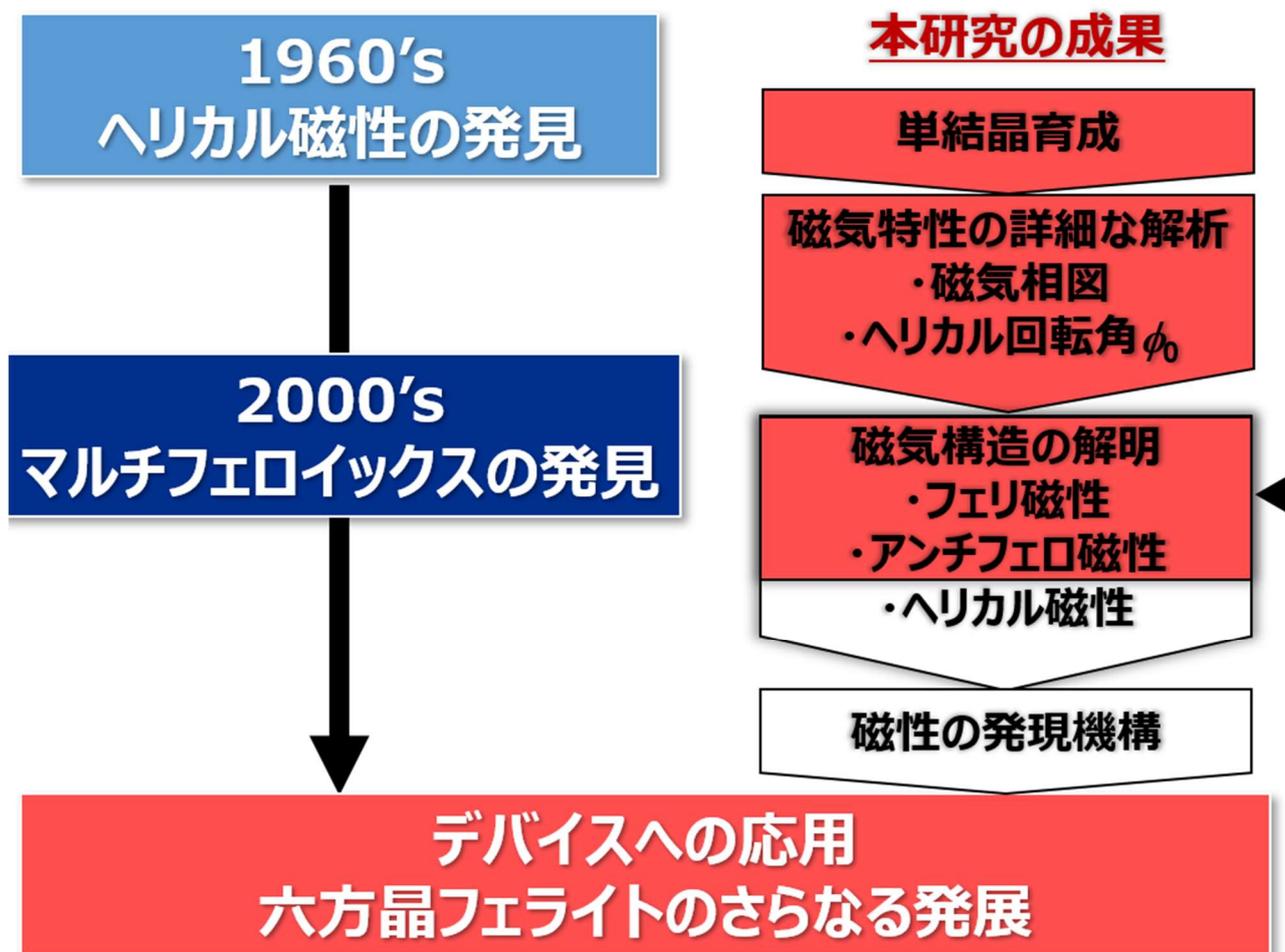
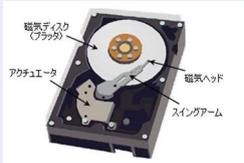
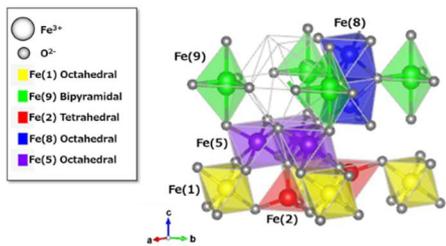


図 5.1.1 本研究の成果と残された課題

表 5.1 デバイスへの可能性とマルチフェロイクス効果¹⁾

| 素子名 | 機能 | マルチフェロイクス効果 |
|--|--|---|
| <p>可変インダクタ</p>  | <p>ネジ構造のフェライトコア位置を変化させることにより、インダクタンスの容易な変更を実現したコイル素子である。</p> | <p>電界の印加によって磁化を変化させることが可能となる、高速、低消費電力素子を実現される。</p> |
| <p>磁気ヘッド</p>  | <p>磁気テープに、電気信号を磁気信号として記録させる素子、記録されている磁気信号を電気信号に変換する素子、および磁気信号を消去する素子である。</p> | <p>電気信号と磁気信号双方の効率的な変換が可能になり、高速、低消費電力素子を実現される。</p> |
| <p>磁気センサ</p>  | <p>一般的に磁界の大きさや変化量を電気信号として変換することで磁気を測定する素子である。</p> | <p>これまでにない微小磁場による電気分極が制御できるため、より高感度の磁気センサーが実現される。</p> |
| <p>不揮発性メモリ</p>  | <p>データの記憶に用いられる半導体メモリの分類の一つで、外部からの電力供給がなくても記憶内容を維持することができるメモリ素子である。</p> | <p>電気のプラスかマイナスの 2 択による記録情報に加え、磁極の N 極 S 極が増えの 4 択となり、4th ビットに増加する。記録情報の高密度化が期待できる。</p> |



Ba(Fe_{1-x}Sc_x)₁₂O₁₉の磁気構造の一部

FeサイトのFe³⁺~O²⁻ 間結合距離

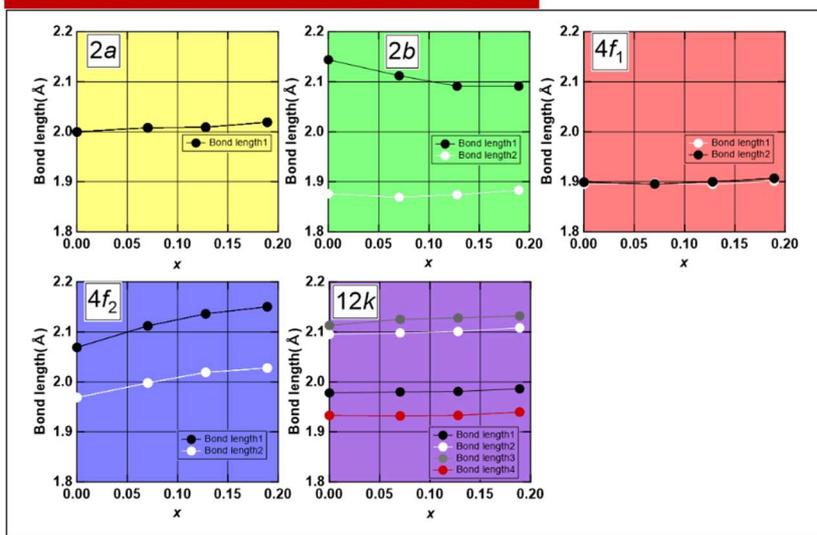


図 5.1.2 各 Fe サイトの原子間結合距離 (Fe³⁺~O²⁻間)

参考文献

- 1) “電子部品 村田製作所”, <https://www.murata.com/ja-jp/products/> (2022年2月10日アクセス) .

投稿論文

主論文

1. K. Maruyama, S. Tanaka, S. Natori, I. Bizen, K. Amemiya, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, Y. Amako, T. Iiyama, R. Futamura, S. Utsumi, Magnetic phase diagram of helimagnetic $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) hexagonal ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*, 892, 162125, (2021), pp. 162125-1-162125-8.

→1章, 2章, 3章に関する論文

2. K. Maruyama, S. Tanaka, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, S. Utsumi, Helimagnetism of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ studied by magnetization measurement and neutron diffraction, *JPS Conference Proceedings*, 33, 011061, 011061-1 - 011061-1-6 (2020).

→2章, 3章に関する論文

参考論文

1. S. Utsumi, S. Tanaka, K. Maruyama, N. Hatakeyama, K. Itoh, J. Koike, A. Horikawa, H. Iriyama, H. Kanamaru, Y. Amako, T. Iiyama, R. Futamura, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, N. Momozawa, Flux Growth and Magnetic Properties of Helimagnetic Hexagonal Ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals, *ACS Omega*, 5, 38, 24890-24897 (2020).

→1章に関する論文

学会発表

- 1) 田中誠也（発表者），丸山健一，内海重宜，鬼柳亮嗣，石川喜久，“ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.153$, $T=4\text{ K}$) の incommensurate ヘリカル磁気構造解析”，2021 年度量子ビームサイエンスフェスタ，2022 年 3 月
- 2) 丸山健一（発表者），田中誠也，内海重宜，“六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のアンチフェロ磁気構造”，2021 年材料技術研究協会討論会，2021 年 12 月 2 日，オンライン
- 3) 丸山健一（発表者），田中誠也，鬼柳亮嗣，中尾朗子，森山健太郎，石川喜久，内海重宜，“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”，第 45 回日本磁気学会学術講演会，2021 年 9 月 1 日，オンライン
- 4) 丸山健一（発表者），田中誠也，鬼柳亮嗣，中尾朗子，森山健太郎，石川喜久，内海重宜，“六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図”，第 44 回日本磁気学会学術講演会，2020 年 12 月 15 日，オンライン
- 5) 田中誠也（発表者），丸山健一，内海重宜，“六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の磁気相図と結晶構造解析”，2020 年材料技術研究協会討論会，2020 年 12 月 4 日，オンライン
- 6) 丸山健一（発表者），田中誠也，桃澤信幸，内海重宜，“中性子回折および磁化測定による六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のヘリカル磁性の研究”，2019 年材料技術研究協会討論会，2019 年 12 月 5 日，日本大学駿河台キャンパス
- 7) 田中誠也（発表者），丸山健一，内海重宜，“六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶育成と磁気的性質”，第 43 回日本磁気学会学術講演会，2019 年 9 月 27 日，京都大学吉田キャンパス
- 8) K. Maruyama(Presenter), S. Tanaka, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, S. Utsumi, Helimagnetism of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ studied by magnetization measurement and neutron diffraction, The 3rd J-PARC Symposium, Sept. 24th , 2019, Main Hall, Tsukuba International Congress Center.

謝辞

本研究を進めるにあたり，非常に魅力的で興味深い研究テーマを与えていただき，日頃から熱心なご指導ご鞭撻を賜りました，公立諏訪東京理科大学工学部機械電気工学科 内海重宜教授に心から感謝致します。

また，公立諏訪東京理科大学工学部機械電気工学科 大島政英教授，平田陽一教授，渡邊康之教授，同工学部情報応用工学科 三代沢正教授，同共通・マネジメント教育センター 松岡隆志教授，並びに東京理科大学理工学部先端化学科 藤本憲次郎准教授の諸先生方より本論文の内容について，懇切丁寧なご指導を賜りました。諸先生方に対し，心から感謝の意を申し上げます。

また，本研究は単結晶育成を公立諏訪東京理科大学工学部機械電気工学科，単結晶のVSMによる磁化測定を長野県工業技術総合センター，SQUIDによる磁化測定を信州大学理学部理学科 物理学コース 天児寧教授の研修室にて行わせて頂きましたことを，ここに感謝致します。

また，SQUIDによる磁化測定で便宜を図っていただき，本研究に多大なご協力を賜りました，信州大学理学部理学科 化学コース 飯山拓教授，二村竜祐助教に深く御礼申し上げます。

中性子回折実験は J-PARC の物質・生命科学実験施設でユーザープログラム（課題番号 2018B0073，2019A0211，2019B0098，2020A0034）の下で行われました。

また，中性子回折実験において日本原子力研究開発機構 鬼柳亮嗣様，一般財団法人総合科学研究機構 中尾朗子様，森山健太郎様，石川喜久様には具体的な解析手法や，数々の有益なご意見を賜りました。心から感謝致します。

最後に，共に研究活動を行った博士課程の田中誠也君，学部の金丸始君，雨宮佳祐君，備前郁哉君，岡村匠真君，及び藤倫太郎君，内海研究室の方々，本論文の執筆にあたり，サポートして下さった全ての友人・家族に心から感謝の意を申し上げます。