

氏名(本籍)	まるやま けんいち      ながのけん 丸山 健一              (長野県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第 10号
学位授与の日付	令和4年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	六方晶フェライトBa(Fe <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> ) <sub>12</sub> O <sub>19</sub> の磁気相図とアンチフェロ磁気相の磁気構造解析
論文審査委員	(主査) 教授 内海 重宜 教授 三代沢 正 教授 大島 政英 教授 平田 陽一 教授 松岡 隆志 教授 渡邊 康之 准教授 藤本憲次郎(東京理科大学)

### 論文内容の要旨

#### 論文要旨

酸化物磁性体の一種であ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から、さまざまな産業分野で幅広く応用されている。本研究では、最も汎用性の高いM型六方晶フェライトBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>に着目した。BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>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。BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>は、空間群*P6<sub>3</sub>/mmc*(No.194)に属し、イオン半径の大きいBa<sup>2+</sup>とO<sup>2-</sup>は、結晶の*c*軸に沿って密着した最密充填構造を形成する。一方、磁性の担い手であるイオン半径の小さいFe<sup>3+</sup>は、O<sup>2-</sup>に囲まれた5つのサイトに配置される。即ち、八面体サイト(2*a*, 4*f*<sub>2</sub>, 12*k*)、四面体サイト(4*f*<sub>1</sub>)、5配位サイト(2*b*)に配置され、2*a*、2*b*、12*k*サイトでは*c*軸に平行、4*f*<sub>1</sub>、4*f*<sub>2</sub>サイトでは反平行となり、*c*軸に平行なフェリ磁性となる。また、BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>にSc<sup>3+</sup>を添加したBa(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>では、非磁性Sc<sup>3+</sup>がFeサイトに分布することで、磁気モーメントが角度配列したヘリカル磁性が発現することが知られている。ヘリカル磁性を示す六方晶フェライトは近年、強誘電性も示すマルチフェロイックス物質としても注目されている。マルチフェロイックスは、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、低電力消費の新規デバイスへの応用などが見込まれている。このように、物質の磁性が物理条件に依存してどのように変化するかを知ることは科学的価値が高く、材料としての更なる応用のために大変重要である。これまでBa(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>については、室温において円錐型のヘリカル磁性が発現することや、メスbauer分光によるSc<sup>3+</sup>のサイト選択性の実験など様々な報告がなされてきたが、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、ヘリカル磁性の発現機構および詳細な磁気構造はいまだ未解明のままであり、さらなる研究が望まれている。物質の磁性やミクロな磁気構造の解明に最も有効な手段の 1 つとして、中性子回折が挙げられるが、測定には大型で良質な単結晶が不可欠である。本研究室では、フラックス法により様々な Sc 濃度  $x$  を持つ一連の  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶育成を行った。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。また、近年の技術的な発展によって、様々な物理条件下における中性子回折測定や、微細な磁化測定によって、よりミクロな磁性の解明を進めることが可能となった。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  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 年代に入ってからマルチフェロイックスという新しい物性の発見に至ることで、新規デバイスへの応用、六方晶フェライトのさらなる発展が望まれている。そこで、本研究の目的は、良質で大型の様々な  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶を用いて、様々な Sc 濃度  $x$ ・温度  $T$  における磁氣的性質を中性子回折法と磁化測定から明らかにし、 $x$ - $T$  磁気相図を主にマルチフェロイックスを特徴づける、ヘリカル磁性に着目して作成することである。また、磁気の周期構造を特定し、ヘリカル磁性を特徴づける回転角の Sc 濃度  $x$ 、温度  $T$  依存性を明らかにする。さらに、高 Sc 濃度  $x$  で発現するアンチフェロ磁性における詳細な磁気構造の解明を行う。これらのアプローチで、六方晶フェライトのさらなる発展に貢献することが目的である。

本論文は、全 5 章で構成される。第 1 章の「序論」では、六方晶フェライト全般に関する主な特徴と、本研究の対象である M 型六方晶フェライト  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の結晶構造、および磁気構造について述べる。また、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の Sc 置換型である  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の磁氣的性質に関し、これまでに報告されている研究成果や課題について学術面、および応用面の双方について述べる。また、既存の磁性材料へのマルチフェロイックスの適用事例について具体的に述べる。これらの研究背景を踏まえて、本研究の立ち位置と目的を明らかにしたうえで、学術的、工学的意義について述べる。また、フラックス法による大型で良質な  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶試料の育成方法とその評価手法について述べる。また、J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)BL18 に設置された、中性子単結晶回折装置 SENJU を用いた中性子回折実験装置について述べる。

第 2 章の「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」では、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶試料の磁化および中性子回折測定を用いて作成した  $x$ - $T$  磁気相図について報告する。初めに、本研究で採用した振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer)、および超電導量子干渉計(SQUID)などの磁化測定装置の構成やその特徴について、また、中性子回折で観測される結晶・磁気構造因子や、観測される中性子回折ピークの原理について解説する。

次に、VSMによる磁化曲線の結果から、Sc添加による磁気異方性の変化と、低温におけるヘリカル磁性特有にみられる屈曲点について述べる。また、磁化の温度変化磁気相転移温度、および常磁性転移温度を決定する。また、Time-of-flight (TOF) -Laue 単結晶中性子回折測定で核反射の周辺の $(002(n\pm\delta))$ で観測される、磁気衛星反射の温度変化測定から、ヘリカルフェリの磁気相転移温度を決定した。また、 $(002(n\pm 1))$ で観測されるアンチフェロ磁気反射の温度変化から、ヘリカルアンチフェロ磁気相転移温度を正確に決定した。これらの結果をもとに作成された磁気相図から、ヘリカル磁性、アンチフェロ磁性が発現するSc濃度  $x$  と温度  $T$  について考察した。その結果、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、新型メモリやエネルギー変換デバイスなどの次世代デバイスへの応用が期待される結果となった。

第3章の「M型六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のヘリカル回転角」では、磁気構造の周期性について述べる。結晶の磁気構造は、その周期性に着目すると大きく2つに分類できる。すなわち、磁気単位格子が結晶単位格子の整数倍となる Commensurate 構造と、磁気モーメントの向きや大きさが連続的に変化する Incommensurate 構造に分類される。ここでは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のヘリカル磁性が発現する Incommensurate な磁気の周期構造を決定する。磁化測定による周期構造の決定は困難であり、正確な情報を得るには、中性子回折実験を利用する。そ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。具体的には  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の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  $\phi$  の Sc 濃度  $x$  と温度  $T$  依存性を TOF-Laue 単結晶中性子回折測定から回転角と  $x$  および  $T$  依存性を詳細に決定した。

第4章の「M型六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のアンチフェロ磁気相の磁気構造解析」では、高 Sc 濃度結晶で発現するアンチフェロ磁気相の磁気構造解析について報告する。中性子回折測定データを、専用ソフトウェアである STARGazer に入力し、大量の回折ピークについて指数付けなどのデータ処理を行った後、格子定数や空間群などの基本的な結晶パラメータの決定を行った。また、構造解析ソフトウェアである JANA2006 を用いて、結晶および磁気構造解析を行い、原子位置、金属イオン分布、磁気モーメントの大きさと向きをそれぞれ決定した。 $x=0$  の室温における磁気構造解析では、磁気モーメントが  $c$  軸に共線なフェリ磁性となり、Gorter の磁気構造と一致した。また、算出された磁気モーメントの大きさは、磁化測定の結果とほぼ一致し、解析結果が妥当であることが証明された。一方、6 K における  $x=0.193$  結晶の結晶および磁気構造因子の実測値( $F_{\text{obs}}$ )と計算値( $F_{\text{cal}}$ )では、両者は良く一致し、解析の信頼度を表す R 因子は結晶因子で 8%、磁気因子で 16%であった。この結果、 $x=0.193$  (6 K) の磁気モーメントは  $ab$  面に横たわるがわずかに  $c$  軸成分を持つスピント磁気構造であることが分かった。特定の Fe サイトの磁気モーメントのなす角度

が、 $x=0$  と比較し反対の方向を向く結果となった。この Sc 添加による磁気モーメントのなす角度の変化は、新たな超交換相互作用を仮定することで説明される。すなわち、Sc 置換により、新たに仮定した特定の Fe サイト間に働く超交換相互作用が相対的に強化されたため、スピncyント磁気構造が発生したと考えられる。

第 5 章の「結論」では、今後の課題及び展望について述べる。Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> で発現する円錐型ヘリカル磁性の磁気構造解析による磁気モデルの決定が残された課題である。Commensurate な磁性に関する磁気構造解析を進展させ、Incommensurate な磁気構造について Sc 置換優先順、磁気モーメントの向き大きさの決定を行い超交換相互作用の大きさを具体的に算出し、ヘリカル磁性の発現機構を解明することで、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、デジタルメモリ素子や、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。最後に、マルチフェロイックス材料としての、デバイスへ適用可能性について述べ、本論文を締めくくる。

#### 論文審査結果の要旨

(論文審査の要旨)

本論文は、ヘリカル磁性を発現する Sc を添加した M 型六方晶フェライト Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の温度  $T$  および Sc 濃度  $x$  で取りうる  $T$ - $x$  平面の磁気相図を詳細に決定し、ヘリカル磁性の延長相として発現するアンチフェロ磁気相の磁気構造解析を行い、その発現機構を超交換相互作用の立場から考察したものである。

ヘリカル磁性を示す Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> は、強誘電性も示すマルチフェロイックス材料としても注目されている材料である。応用研究が盛んに行われている一方で、詳細なヘリカル磁気構造や金属イオン分布、ヘリカル発現の機構については未だ不明のままである。本論文では、研究室で育成された Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 単結晶試料について、様々な温度  $T$  と Sc 濃度  $x$  で磁化および中性子回折測定を行い、詳細な  $T$ - $x$  磁気相図を作成、ヘリカル磁性を特徴づけるヘリカル回転角  $\phi_0$  の温度  $T$ ・Sc 濃度  $x$  依存性を明らかにした。さらに、中性子回折データの結晶・磁気構造解析から Commensurate なアンチフェロ磁気相を取る  $x=0.193$  結晶の  $T=6$  K におけるキャントスピン磁気構造を決定し、その発現機構を超交換相互作用の立場から考察した。本論文の成果は、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> のみならず、酸化物磁性体の更なる学術的研究、応用発展に寄与するものである。

本論文は、全 5 章で構成されている。

第 1 章の「序論」では、BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の結晶・磁気構造について説明し、研究対象である Sc 置換型 Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> のこれまでに報告されている研究成果や課題について学術面および応用面から述べている。これらの研究背景を踏まえて、本研究の位置付けと目的を明らかにし、本論文の学術的・工学的意義について述べている。

第2章の「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」では、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶試料の磁化および中性子回折測定により作成した  $T$ - $x$  磁気相図について報告している。振動試料型磁力計 (VSM) による磁化曲線に Sc 添加による磁気異方性の変化とヘリカル磁性特有の屈曲点が観測され、VSM および超電導量子干渉計 (SQUID) による磁化の温度変化から磁気相転移温度および常磁性転移温度を決定した。Time-of-flight (TOF)-Laue 単結晶中性子回折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決定した。これらの結果を基に作成された  $T$ - $x$  磁気相図から、ヘリカル磁性、アンチフェロ磁性が発現する Sc 濃度  $x$  と温度  $T$  について考察している。

第3章の「M型六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のヘリカル回転角」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している。ヘリカル磁性は結晶学的に等価な磁気モーメントの成す角  $\phi_0$  で特徴づけられ、マルチフェロイックをはじめとする材料の特性を決める重要な情報である。 $\phi_0$  は TOF-Laue 単結晶中性子回折パターンの磁気衛星反射の位置  $\delta$  を用いて、 $\phi_0=2\pi\delta$  の関係から求められ、 $\phi_0$  と Sc 濃度  $x$  および温度  $T$  依存性を詳細に決定した。さらに、高 Sc 濃度結晶では複数の  $\phi_0$  を取りうることを、 $\phi_0$  は  $0$ - $90^\circ$  および  $170$ - $180^\circ$  を取りえないことを明らかにし、今後の材料設計に大変有意義な情報をもたらす結果を得た。

第4章の「M型六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のアンチフェロ磁気相の磁気構造解析」では、Sc 濃度  $x=0.193$  結晶の  $T=6$  K で発現する Commensurate なアンチフェロ磁気相の磁気構造解析について報告している。TOF-Laue 中性子回折データから STARGazer により格子定数や空間群を決定した。結晶・磁気構造解析ソフトウェア JANA2006 を用いて、原子位置、金属イオン分布、磁気モーメントの大きさと向きを決定した。結晶および磁気構造因子の実測値 ( $F_{\text{obs}}$ ) と計算値 ( $F_{\text{cal}}$ ) は良く一致し、 $R$  因子は結晶因子で 8%、磁気因子で 16% であった。この結果、 $x=0.193$  結晶の  $T=6$  K における磁気構造は、磁気モーメントがわずかに  $c$  軸成分を持つスピncyント磁気構造であることが分かった。この Sc 添加による磁気モーメントの角度配列は、新たに発見した bipyramidal ( $2b$ ) と八面体位 ( $12k$ ) 間の超交換相互作用を仮定することで説明される。すなわち、Sc 置換により  $2b$ - $12k$  間の超交換相互作用が強化されたため、スピncyント磁気構造が発現したと結論付けている。

第5章の「結論」では、本論文の総括と今後の課題および展望について述べている。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  で発現する Incommensurate なヘリカル磁性の磁気構造解析が残された課題である。ヘリカル磁性の発現機構を解明することで効率的な材料設計を可能とし、最後にマルチフェロイックス材料としてのデバイスへ適用可能性について述べ、本論文を締めくくる。

以上のように、本論文は、六方晶フェライト  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の  $T$ - $x$  磁気相図とヘリカル回転角  $\phi_0$ 、さらには Commensurate なキヤントスピン磁気構造を明らかにし、その発現機構を考察したものであり、磁性材料および材料科学分野における学術的事実の把握と解析方法の確立、磁性材料の発展研究に貢献するところが大きいと高く評価出来る。よって本論文は、博士 (工学) の論文として、十分価値あるものと認められる。