

コマブリ マイ

氏 名	駒淵 舞
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1166号
学位授与の日付	2020年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	多軸型結晶磁気異方性をもつ六方晶フェライトの磁性と結晶構造 (Magnetic Properties and Crystal Structure of Hexaferrites with Multiaxial Magnetocrystalline Anisotropy)

論文審査委員	主 査	准教授	浅香 透
		教授	福田 功一郎
		准教授	籠宮 功

論文内容の要旨

スピントロニクス的发展と高度化に伴い、新規磁性材料の開拓が求められている。本研究は、これまでに物性、結晶構造ともに詳細な研究報告がなされていない X 型六方晶フェライト $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{30-x}\text{O}_{46}$ の結晶構造とその特異な磁性との関係についてまとめたものであり、下記の 5 章から構成される。

第 1 章は序論であり、磁性体の基本的事項について記した。また、研究背景として六方晶フェライトの基礎的事項について概説するとともに X 型六方晶フェライトにおける現状と課題について示し、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第 2 章では $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{30-x}\text{O}_{46}$ の単結晶試料をフラックス法により作製し、育成温度・雰囲気による Co 含有量 x の変化について述べた。各条件で育成された単結晶試料について電子線マイクロアナライザを用いて組成分析を行い、Fe-O 系および Co-O 系の平衡酸素分圧・温度相図との対応について考察した。 x が 2 を超える単結晶がみられ、電荷中性則から Co^{3+} が固溶しうることを指摘した。また磁気測定により、キュリー点(~ 760 K)は組成に依存せず、その直下では c 軸を磁化容易軸とする一軸結晶磁気異方性をもつことを示した。温度の低下に伴い、 $[0001]$ 方向の自発磁化をほぼ一定に保ったまま (0001) 面内の磁化成分が急激に発達する変化がみられた。このことから、磁化容易方向が $[0001]$ 方向から変化するスピン

再配列転移が生じたと考えられる。この転移温度は Co 置換量の減少に伴い低下することが確認された。さらに、 $x \geq 1.58$ の試料について、150 K 以下において六方格子(0001)面内における強い磁気異方性が確認された。

第 3 章では $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の結晶構造とその温度変化、および結晶構造中の Co イオンの分布について評価を行った。走査型透過電子顕微鏡を用いた環状暗視野像の取得およびエネルギー分散型 X 線分光法による原子分解能元素マッピングにより、Co イオンがスピネル型の単位構造層(S^*S^* ブロック)に強く局在することを示した。また、単結晶中性子回折データを用いて、Co の占有率を含めた各構造パラメータを精密化し、Co イオン全体のうち 97%が S^*S^* ブロックに分布しており、そのうち約 65%が S^*S^* ブロック中央の八面体サイトに局在することを示した。さらに、その八面体サイトに隣接した八面体サイトおよび四面体サイトにも Co が有意に分布することを示した。これは本系の磁性を議論する上で重要な情報である。単結晶 X 線回折法により格子定数を測定し、340 K 付近において不連続な変化を観測した。この温度は第 2 章で論じたスピン再配列が生じる温度と対応していた。しかしながら 90-843 K の温度範囲において消滅則の変化はなく、空間群 $R\bar{3}m$ で解析可能であった。したがって格子定数の変化は明確な結晶構造相転移によるものではなく、スピン再配列転移による磁歪であることが示唆された。

第 4 章では、ローレンツ顕微鏡法による磁区構造観察と強度輸送方程式を用いた局所磁化分布解析により、第 2 章で観測された特異な結晶磁気異方性について調査を行った。また、第 3 章で示された局在 Co イオンとの関連性について、 Co^{2+} イオンの示す単一イオン異方性の観点から考察した。 $x = 1.58$ の試料において、100 K 付近で(01 $\bar{1}$ 0)面に 180°磁区構造を形成し、その局所磁化は[0001]から[01 $\bar{1}$ 0]へ約 60°傾いた方向に沿っていた。この磁化方向は Co 局在八面体の体対角方向にほぼ等しく、Co 置換スピネルフェライトにおける強い立方磁気異方性との関連が示唆された。また、(2 $\bar{1}$ 10)面には観察面外に向いた磁化容易方向をもつ強い軸性異方性の表れとしてストライプ磁区構造が観測された。結晶学的主軸から傾斜した磁化容易方向が存在し、 c 軸周りの 3 回回転対称性から、3 つの磁化容易軸をもつ多軸型結晶磁気異方性をもつと結論付けた。この多軸結晶磁気異方性は温度上昇とともに減少し、スピン再配列転移点直下ではストライプ磁区構造が形成されなかった。このことから、この温度域では明確な軸性異方性は消失し、 c 軸を円錐軸とする容易円錐型結晶磁気異方性に変化したと結論付けた。さらに、スピン再配列転移点以上では c 軸に沿った 180°磁区構造を形成し、[0001]方向への一軸結晶磁気異方性へと転じたことが確認された。Co 置換量の比較的少ない試料において多軸型結晶磁気異方性は観測されなかったことから、Co が強い軸性結晶磁気異方性の発現に大きく寄与していることが確かめられた。

第 5 章では第 2-4 章の内容を総括した。

論文審査結果の要旨

本論文はSr系X型六方晶フェライト ($\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{30-x}\text{O}_{46}$) の結晶構造とその特異な磁性との関係についてまとめたものである。X線回折、中性子回折、透過型電子顕微鏡を用いた精密構造解析および磁気測定とローレンツ顕微鏡法によるマクロ・ミクロ磁気測定により、新しく多軸型磁気異方性を見出し、それを構造・組成と関連付けて論じている。

Sr系X型六方晶フェライトの単相試料を得ることは困難であるという背景のもとに、本論文では $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{30-x}\text{O}_{46}$ の単結晶試料をフラックス法により作製することに取り組んでいる。大型単結晶試料の育成に成功し、さらにFe-O系およびCo-O系の平衡酸素分圧-温度相図の考察から育成温度・雰囲気により結晶中のCo含有量 x を変化させた単結晶試料を作製している。Co含有量が異なる試料の磁気測定からはキュリー点(~ 760 K)が組成に依存しないことを見出した。また、比較的Co含有量が多い $x \geq 1.58$ の試料において、150 K以下で六方格子(0001)面内における強い結晶磁気異方性を観測した。

$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の結晶構造と構造中のCoイオンの分布について評価を行った。走査透過型電子顕微鏡法とエネルギー分散型X線分光法 (STEM-EDS) による原子分解能元素マッピングにより、Coイオンがスピネル型の単位構造ブロック (Sブロック) に強く局在することを示した。さらに単結晶中性子回折により、Coの占有率を含めた各構造パラメータを精密化し、Coイオン全体のうち97%がS*S*ブロック (以下ダブルSブロック) に分布しており、そのうち約65%がダブルSブロック中央の八面体サイトに局在することを示した。その八面体サイトに隣接した八面体および四面体サイトにもCoが有意に分布する一方で、シングルSブロックの八面体サイトはほとんどCoが占有しないことを示した。

ローレンツ顕微鏡法による磁区構造解析により、 $x = 1.58$ 試料の低温相の結晶磁気異方性について検討を行った。100 K付近で(2-1-10)面において 180° 磁区構造を観測し、その局所磁化は[0001]から[01-10]へ約 60° 傾いた方向に沿っていること、また、ダブルSブロックの八面体における(Fe,Co)-Oの結合方向とこの磁化方向が一致することから、Co置換スピネルフェライトにおける強い立方磁気異方性との関連を指摘した。また、(01-10)面において観察されたストライプ磁区構造より、強い軸性異方性の存在を明らかにし、結晶学的観点から c 軸周りに 120° ごとの3つの磁化容易軸をもつ多軸型結晶磁気異方性をもつと結論付けた。この磁気異方性は温度上昇とともに減少し、 c 軸を円錐軸とする容易円錐型結晶磁気異方性に変化したとしている。さらに、スピン再配列転移点以上では c 軸に沿った 180° 磁区構造を形成し、[0001]方向への一軸結晶磁気異方性へ転じると結論付けた。Co置換量の比較的少ない試料において多軸型結晶磁気異方性は観測されなかったことから、ダブルSブロックに局在したCoイオンが強い軸性結晶磁気異方性の発現に関与していることを確認している。

以上、本論文は工業的にも重要な六方晶フェライトの磁性と結晶構造の相関について、精緻で確度の高い研究を展開した結果、学術的に意義深い知見を得ており、新しい多軸型結晶磁気異方性についても明らかにしている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。