

# Cu<sub>2</sub>O シード層と Co フェライト薄膜のミスフィット改善

佐々木 諒、神島 謙二、柿崎 浩一  
(埼玉大学)

Refinement of the lattice misfit between a Cu<sub>2</sub>O seed layer and a Co ferrite thin film

R. Sasaki, K. Kamishima, K. Kakizaki  
(Saitama Univ.)

## はじめに

Co フェライト(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)は大きな垂直磁気異方性を示すことが報告されており<sup>1),2)</sup>、当研究グループではシード層に(100)配向 Cu<sub>2</sub>O 薄膜を用いることで、垂直磁気異方性を示す Co フェライト薄膜を得る試みを行ってきた<sup>3)</sup>。しかしながら、両者のミスフィットが大きいため(100)面が膜面内に配向した Co フェライト薄膜は得られなかった。そこで、本研究では Mn 置換により Co フェライト薄膜の格子定数を制御することでミスフィット率を低減し、エピタキシャル成長の可能性を模索した。

## 実験方法

試料は RF マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットは Cu 円板および Fe 円板上に Co と Mn チップを貼り付けたものを用いた。基板には石英ガラスを用い、チャンバー内に O<sub>2</sub> および Ar ガスを導入し、投入電力 4.4 W/cm<sup>2</sup> で薄膜を堆積した。Cu<sub>2</sub>O 薄膜は、450°C に加熱した基板上に O<sub>2</sub> ガス分圧 15.0 ~ 16.3 %、全圧 2.0 mTorr で成膜し、Mn 置換 Co フェライト薄膜は O<sub>2</sub> ガス分圧 10%、全圧 4.5 mTorr、基板温度 300°C で成膜し、その後、大気中、800°C で 5 時間熱処理を行った。

## 実験結果

Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ Cu<sub>2</sub>O 薄膜および Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の X 線回折図を示す。Mn 置換量  $x$  は EDX による定量結果である。Cu<sub>2</sub>O 薄膜では、O<sub>2</sub> 分圧 15.9 % の試料で(100)面が膜面内に強く配向した。これより格子定数  $a$  を求めたところ、4.27 Å であった。一方、Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜では、Mn 置換量  $x = 0 \sim 0.2$  すべての試料でスピネル相が生成した。各試料の格子定数は、 $x$  の増加に伴い増大し、ベガード則と概ね一致した。これらの結果より、Cu<sub>2</sub>O とのミスフィット率は  $x = 0.2$  の試料において -1.52% であり、 $x = 0$  の試料のミスフィット率 -1.87% に対し、0.35% 低減することができた。

Fig. 3 は Mn 置換 Co フェライト薄膜の磁化値および保磁力を示す。Mn 置換量  $x$  の増加に伴い磁化値は増加した。これは Mn フェライトの飽和磁化値が Co フェライトよりも大きいこと、およびシェラーの式により算出した結晶子径が 240 から 320 Å に増加したことから、スピネル相の結晶性の向上が原因として考えられる。保磁力は  $x = 0.2$  の試料で膜面直、面内方向ともに他の試料と比べ大きな値であった。前述のように Mn 置換した試料ではスピネル相の結晶性が向上したことから、これが原因の一つであると考えられる。

## 参考文献

- 1) T. Niizeki, Y. Utsumi, H. Yanagihara, J. Inoue, E. Kita; Appl. Phys. Lett., 103 (2013) 162407.
- 2) S. E. Shirsath, X. Liu, Y. Yasukawa, S. Li, A. Morisako; Scientific Reports, 6 (2016) 30074.
- 3) 岩動大樹, 神島謙二, 柿崎浩一; 信学技報 (2021) 18.

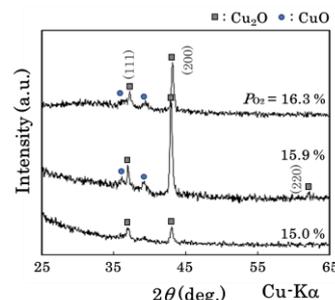


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the Cu<sub>2</sub>O thin films.

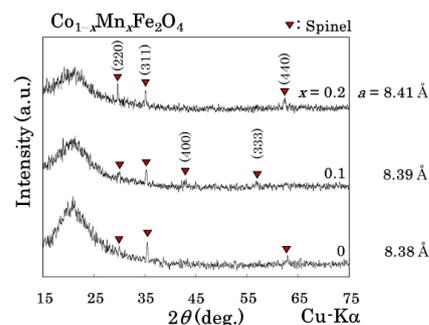


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the Mn-substituted Co ferrite thin films.

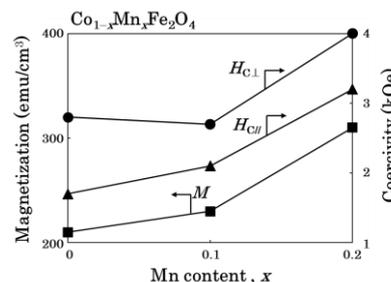


Fig. 3 Magnetic properties of the Mn-substituted Co ferrite thin films.

# MOD 法により作製した Sr 系 M 型フェライト薄膜の磁気特性

川口 真弘、神島 謙二、柿崎 浩一  
(埼玉大学)

Magnetic properties of M-type strontium hexaferrite thin films prepared by metal organic decomposition

M. Kawaguchi, K. Kamishima, K. Kakizaki  
(Saitama Univ.)

## はじめに

微小電気機械システム(MEMS)の構成要素として微小な磁石が求められている。Sr 系六方晶フェライトはコストパフォーマンスに優れた永久磁石材料だが、微小加工が困難であり、MEMS への応用には工夫が求められる。その工夫の一つとして薄膜技術が使われる。本研究では MOD 法を用いた高保磁力の Sr 系六方晶フェライト薄膜の作製を目的とした。その際、Sr がガラス基板に拡散することを防ぐために、ガラス基板上に緩衝膜として ZrO<sub>2</sub> 膜を用いた。

## 実験方法

試料は MOD 法により作製した。出発溶液には Fe、Sr の有機金属塗布材料(SYMETRIX)を用い、Fe/Sr=8.0~9.0 となるように調製した。これを室温で 24 時間攪拌し、スピコート法を用いて、あらかじめ MOD 法により ZrO<sub>2</sub> 薄膜を成膜した石英ガラス基板上に塗布した。その後大気中 400°C で 30 分乾燥させた。塗布と乾燥の工程を 3 回繰り返した後、900°C で 5 時間熱処理を行い、膜厚約 300 nm の SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 薄膜を作製した。得られた膜の結晶構造は X 線回折法(XRD)により解析し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)により膜面内および膜面垂直方向に磁場を印加して測定した。

## 結果および考察

Fig. 1 は Fe/Sr 比の異なる Sr フェライト薄膜の X 線回折図を示す。全ての試料で M 型フェライト相が生成したが、Fe/Sr=9.0 の試料では過剰となった Fe が α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相として生成した。Fe/Sr 比がそれ以下の試料においては一貫して緩衝膜として用いた ZrO<sub>2</sub> 相と SrM 相からの回折線のみであり、異相はない。

Fig. 2 は Fe/Sr 比が 8.4 の試料のヒステリシスループを示す。膜面内および膜面垂直方向ともに大きな保磁力を示し、硬磁性であることがわかる。この膜の膜面垂直方向に測定した保磁力は 5.7 kOe であり、今回成膜した一連の試料の中で最大であった。この値は Masoudpanah らが溶液法で作製した Sr フェライト薄膜<sup>1)</sup>の約 4.8 kOe よりも大きかった。以上のことから Fe/Sr=8.4 の試料が最良であるといえる。一方、磁化値は 275 emu/cm<sup>3</sup> であり、バルク値に比べて若干小さい値であった。これは膜の密度が低いためと考えられる。ただし、膜面内方向と膜面垂直方向の保磁力に大きな差がないことから膜は磁氣的に等方であり、Sr フェライトの大きな結晶磁気異方性を生かすためには結晶配向制御が必要である。

## 参考文献

- 1) S.M. Masoudpanah, S.A. Seyyed Ebrahimi, JMMM., 342 (2013) 128.

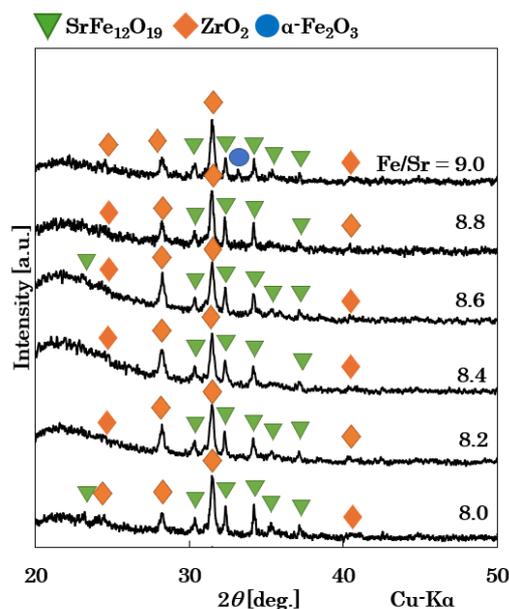


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the ZrO<sub>2</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> films with different Fe/Sr ratio.

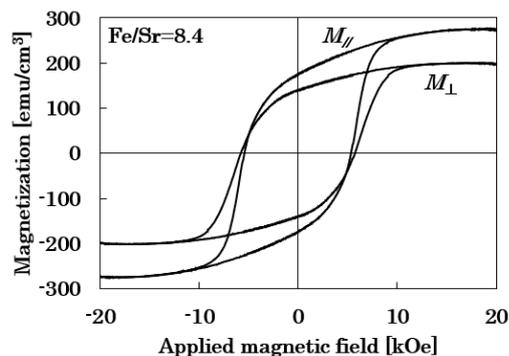


Fig. 2 Hysteresis loop of the SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> film with Fe/Sr ratio of 8.4.

# Li 系 QS 型六方晶フェライトの作製条件の探索

吉島丈史、柿崎浩一、神島謙二  
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Exploring the synthesis conditions of Li-based QS-type hexaferrite

T. Yoshijima, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

## 緒言

QS 型六方晶フェライトは、化学式  $Ba_2Sn_2MeFe_{10}O_{22}$  ( $Me$ : 2 価金属) で表され、反強磁性体でありながら磁場に対し大きな磁化を示すという特異な性質を持つ。<sup>1)</sup> QS 型六方晶フェライトにおける二価金属を Li で置換することでフェリ磁性が発現すれば、デバイスへの応用が期待できる。

本研究では未確認の Li 系 QS 型六方晶フェライトの作製条件の探索を行い、単相試料の作製を試みた。

## 実験方法

原料粉( $BaCO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ )を  $Ba : Sn : Li : Fe = 2 : 2 + x : 0.5 + 0.5x : 10.5 - 1.5x$  ( $-0.8 \leq x \leq 1.0$ ) に秤量し、エタノール湿式ミルで 24 時間混合した。乾燥後、ディスク状に加圧成型し、 $1000 \sim 1250^\circ C$  で 5 時間焼成した。その後ディスク表面を約 0.3 mm 研磨した後に粉碎し、測定を行った。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法により解析し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)、超伝導量子干渉磁束計(SQUID 磁束計)を用いて行った。

## 結果と考察

図 1 は  $1200^\circ C$  で焼成した  $Ba : Sn : Li : Fe = 2 : 2 + x : 0.5 + 0.5x : 10.5 - 1.5x$  試料の X 線回折図である。 $1200^\circ C$  焼成条件では、 $-0.1 \leq x \leq 0.4$  の範囲で単相試料が得られた。 $x \geq 0.5$  の組成では、 $BaSn_2Fe_4O_{11}$  が副相として現れた。 $x \leq -0.1$  の組成では M 型フェライトと  $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$  が副相として現れた。格子定数は、 $x \geq -0.1$  の範囲で  $x$  の増加に対し、 $a = 5.929 \sim 5.943 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.62 \sim 28.71 \text{ \AA}$  と系統的に増加し、 $Li^+(0.59 \text{ \AA})$ ,  $Sn^{4+}(0.76 \text{ \AA})$  の重み付き平均イオン半径が  $Fe^{3+}(0.645 \text{ \AA})$  より大きいことから、 $Fe \rightarrow Sn_{2/3}Li_{1/3}$  置換が要因であると考えられる。 $x \leq -0.1$  の範囲では  $x$  の変化に対し格子定数は変化せず  $Sn_{2/3}Li_{1/3} \rightarrow Fe$  置換は行われていないと考えられる。

図 2 は  $1200^\circ C$  で焼成した  $Ba : Sn : Li : Fe = 2 : 2 + x : 0.5 + 0.5x : 10.5 - 1.5x$  試料の室温磁化曲線である。 $x \geq -0.1$  の組成は反強磁性的なふるまいを示した。 $x < -0.1$  の組成は保磁力を示し、これは副相として生成した M 型フェライトによるものと考えられる。 $x$  の増加に対する磁化の低下は、 $Fe \rightarrow Sn_{2/3}Li_{1/3}$  置換による全体の磁気モーメントの減少が原因であると考えられる。

## 参考文献

- 1) M.C. Cadée *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 62 (1986) 367.

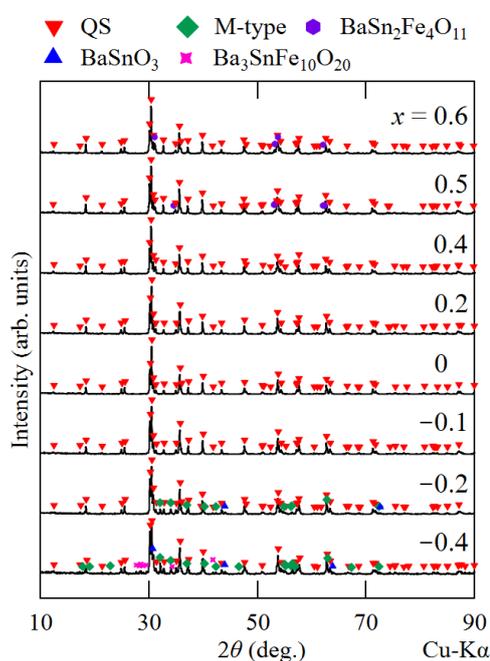


図 1  $Ba_2Sn_{2+x}Li_{0.5+0.5x}Fe_{10.5-1.5x}O_{22}$  ( $T_S = 1200^\circ C$ ) の X 線回折図

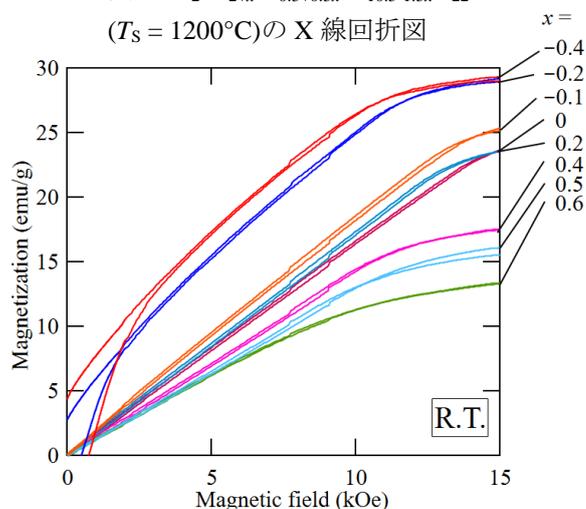


図 2  $Ba_2Sn_{2+x}Li_{0.5+0.5x}Fe_{10.5-1.5x}O_{22}$  ( $T_S = 1200^\circ C$ ) の室温磁化曲線

## 2価鉄を含むQS型フェライトに関する研究

落合 響、柿崎 浩一、神島 謙二  
(埼玉大学)

Investigation of QS-type ferrite containing divalent iron cations

H. Ochiai, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

### はじめに

QS型六方晶フェライトは $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{MeFe}_{10}\text{O}_{22}$ で表される<sup>1)</sup>。また、反強磁性的な挙動を示すが一般的な反強磁性体と比較すると磁場に対して大きな磁化を示すことが知られている<sup>2)</sup>。先行研究では2価イオンとしてNi、Cu、Mg、Mn、Cd、Co、Zn等を置換したQS構造フェライトが研究されてきた。本研究では、これまでに作製報告のない2価イオンとして $\text{Fe}^{2+}$ を用いたQS構造フェライトの作製条件と磁気特性の調査を行った。また、一般的な反強磁性体より大きな磁化を示すことから非磁性イオンによる置換によってフェリ磁性の発現が期待されるため、 $2\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}\text{Sn}^{4+}$ で置換することも試みた。

### 実験方法

2価鉄を除いた原料粉( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ )を目的組成から2価鉄を差し引いた分だけ秤量、混合した。その後、1 mm $\phi$ のジルコニアボールで遊星ミル粉碎、混合し試料を乾燥させた。700°Cで脱気処理を行った後、目的組成となるように $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を混合し、直径12 mm $\phi$ のディスク状に1.0 ton/cm<sup>2</sup>で加圧成型した。成型後、試料を石英管に入れ内圧2.0 Paで真空封入を行い、この石英管を1000~1200°Cで5時間加熱した。試料の結晶構造は粉末X線回折法を用いて同定し、振動試料型磁力計で磁気特性を測定した。

### 実験結果

Fig. 1に $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Fe}^{2+}_{1+x}\text{Fe}^{3+}_{10-2x}\text{O}_{22}$ (1200°C焼成)のX線回折図を示す。置換量 $x = -0.1, 0, 0.1, 0.2$ においてQS型フェライトが単相となった。

Fig. 2に1200°Cで本焼成を行った試料の印加磁場1 kOeにおける熱磁気曲線を示す。置換量 $x = 0, 0.1, 0.2$ でのネール温度は約410 K、 $x = -0.1$ でのネール温度は422 Kであった。また、 $\text{BaSn}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{5.47}\text{O}_{22}$ のネール温度は420 K<sup>2)</sup>と報告されており、今回の試料と近い値であった。さらに置換量 $x$ が大きくなるにつれてネール温度が減少した。これは今回得られた試料で $\text{Fe}^{2+}\text{Sn}^{4+}$ の置換が進んだためだと考えられる。

### 参考文献

- 1) M. C. Cadée *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 62 (1986) 367
- 2) M. C. Cadée *et al.*, J. Solid State Chem. 40 (1981) 290

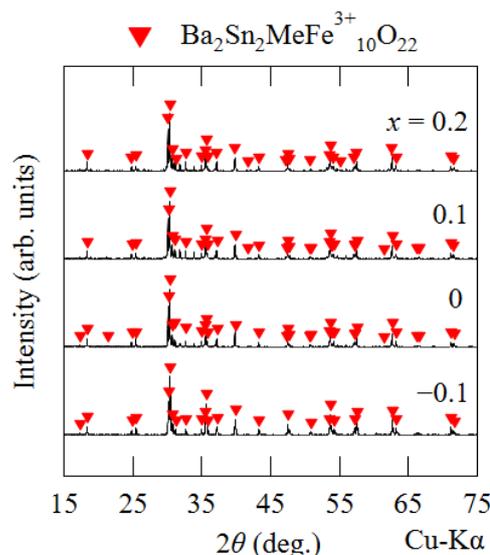


Fig. 1  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Fe}^{2+}_{1+x}\text{Fe}^{3+}_{10-2x}\text{O}_{22}$  の X線回折図

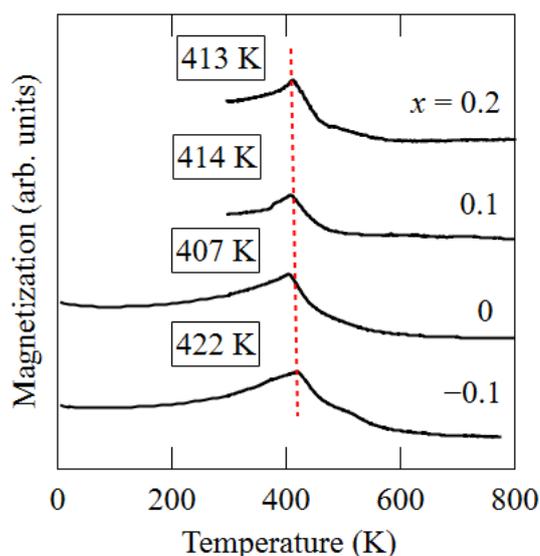


Fig. 2  $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Fe}^{2+}_{1+x}\text{Fe}^{3+}_{10-2x}\text{O}_{22}$  の 1 kOe における熱磁気曲線

# W型Srフェライト単磁区粒子の保磁力

中井慎司、和氣剛、田畑吉計、中村裕之  
(京都大学)

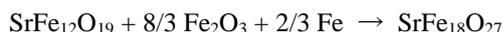
Coercivity of W-type Sr ferrite single-domain particles  
Shinji Nakai, Takeshi Waki, Yoshikazu Tabata, Hiroyuki Nakamura  
(Kyoto University)

## はじめに

W型Srフェライト ( $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ , SrW) は、室温で高い飽和磁化 (77~79 emu/g) と十分な異方性磁場 (17~19.5 kOe) を持ち<sup>[1,2]</sup>、次世代のフェライト磁石母材として注目されている。これまでに最大エネルギー積( $BH$ )<sub>max</sub> = 5.3 MGOe のSrW磁石が報告されているが、SrWが大気中で不安定であることに起因し、焼結磁石化の際に複雑なプロセスが必要で、組織制御が難しく、期待されるほどの性能が得られていない<sup>[3]</sup>ことが課題である。最近我々は封管法を用いることで、高温安定相であるSrWを炉冷条件でも分解させずに得られることを報告した<sup>[4]</sup>。本研究では封管法を用いて調整したSrW単磁区粒子化試料の保磁力を評価した。

## 実験方法

SrWの多結晶試料を固相反応法により合成した。原料に  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Feを用い、以下の式に基づいて秤量、混合したものを石英管に真空封入し、1250 °Cで12時間、反応させた。



得られた試料を直径0.5 mmのジルコニアビーズとともに遊星ボールミルを用いて600 rpmで30分間湿式粉碎し、単磁区粒子化した。粉碎後の試料は再度石英管に真空封入し、1000 °Cで1時間の熱処理を行い、歪を取り除いた。得られた試料は粉末X線回折(XRD)を用いて相同定をした。また、単磁区粒子化試料は無配向でパラフィンで固定し、振動試料型磁力計(VSM)により室温でヒステリシスループを測定した。

## 実験結果、考察

得られたSrW多結晶試料のXRDプロファイルを図1に示す。ボールミルによる粉碎前は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が不純物として含まれていたが、粉碎、熱処理後は不純物としてM型Srフェライトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が確認された。これは試料が粉碎時に一部酸化されたことを示唆している。

単磁区粒子化試料のヒステリシスループを図2に示す。飽和磁化は76 emu/gであり、不純物発生に伴い飽和磁化の僅かな減少が見られた。一方で、保磁力は4 kOeであり、SrWの物性値<sup>[2]</sup>から求められる保磁力の理論値6.0 kOeと比較して、十分な保磁力が得られた。講演では様々な粉碎条件により作製した試料の磁気特性を、粒径分布測定を踏まえて考察する。

## 参考文献

[1] S. Dey and R. Valenzuela, J. Appl. Phys., **55** (1984) 2340. [2] H. Ueda et al., J. Phys. Soc. Jpn., **87** (2018) 104706. [3] 豊田幸夫、粉体および粉末冶金, **44** (1997) 17. [4] 中井慎司 他、日本セラミックス協会2024年年会、[3E05].

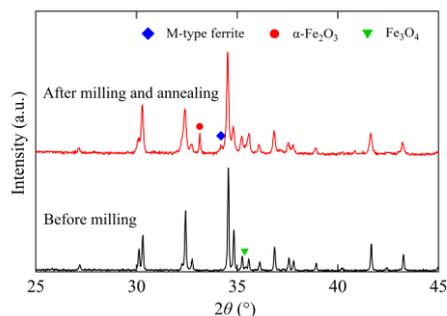


Fig. 1 XRD profiles of the samples.

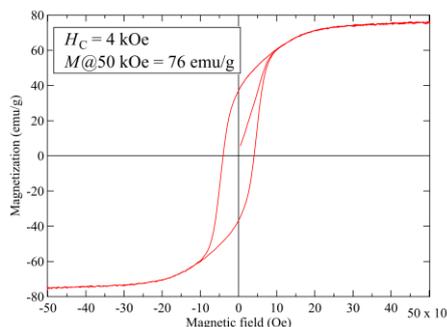


Fig. 2 Hysteresis loop of the sample after milling and annealing process.