

# Accounts of Materials & Surface Research

## Single Crystal Growth and Magnetic Phase Diagram of Helimagnetic Hexagonal Ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

Shigenori Utsumi\*, Kenichi Maruyama, Seiya Tanaka

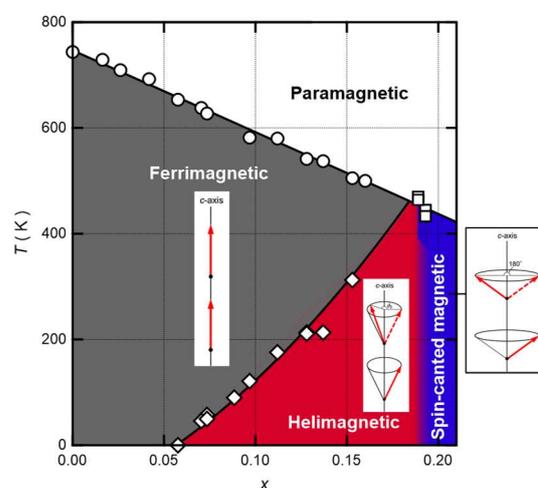
Graduate School of Engineering and Management, Suwa University of Science

5000-1 Toyohira, Chino, Nagano 391-0292, Japan

utsumi@rs.sus.ac.jp

Hexagonal ferrite  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  exhibits helimagnetism and has recently attracted attention as a multiferroic material. Little is known about its detailed helimagnetic structure and the development mechanism of the helimagnetism. In order to solve this subject, it is necessary to grow single crystals of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  and perform a detailed magnetic structure analysis by neutron diffraction. As a first step, we fabricated large and high-crystalline single crystals of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  with various Sc concentrations  $x$  by the spontaneous crystallization method using  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  flux. The obtained crystals are planar with the sizes of  $13 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  and have the well-developed  $\{001\}$  plane. Neutron diffraction and magnetization measurements were performed to

determine the magnetic phase transition temperature of each Sc-concentration crystal. Then, the magnetic phase diagram of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  consisting of ferri-, heli-, spin-canted, and paramagnetic phases with respect to Sc-concentration  $x$  and temperature has been constructed.



**Keyword:** Hexagonal ferrite, Helimagnetism, Single crystal growth, Magnetic phase diagram, Neutron diffraction

Shigenori Utsumi is a professor at Suwa University of Science. He earned his B. Eng., M. Eng., and Dr. Eng. in 1998, 2000, and 2003 from Tokyo University of Science. He was previously a postdoctoral researcher at Chiba University and the University of Concepción, Chile. He joined Faculty of Engineering, Suwa University of Science in 2007 as an assistant professor and was promoted to a lecturer in 2009, an associated professor in 2011, and a professor in 2019. His current research topics include the magnetic properties of hexagonal ferrites and energy storage by carbon nanotubes.

Kenichi Maruyama is now a technician at Department of Mechanical and Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Suwa University of Science. He earned his Dr. Eng. in 2022 from Suwa University of Science. His research interest is the magnetic structure analysis of hexagonal ferrites.

Seiya Tanaka is now a Ph.D candidate at Graduate School of Engineering and Management, Suwa University of Science under the supervisor of Prof. Shigenori Utsumi. His research interest is the single crystal growth and the magnetic structure analysis of hexagonal ferrites.



# ヘリカル磁性を示す六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の 単結晶育成と磁気相図

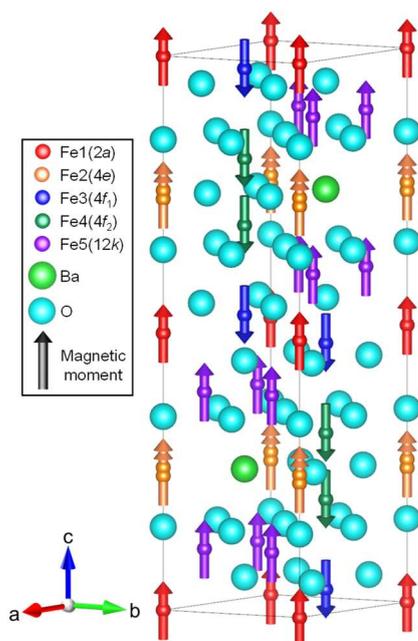
内海重宜, 丸山健一, 田中誠也  
公立諏訪東京理科大学

## 1. はじめに

六方晶フェライトとは、酸化鉄を主成分とした六方晶型の結晶構造を持つ酸化物磁性体の物質群で、現在最も一般的に用いられている磁性材料の一つである。化学組成により、M型 ( $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、W型 ( $\text{AMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ )、Y型 ( $\text{A}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ )、Z型 ( $\text{M}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ )などに分類される。AサイトにはBa, Sr, Pbなどが入り、MeサイトにはMg, Co, Ni, Znなどの2価の陽イオンが入る。高い磁化と保磁力を有し、化学的・熱的・磁氣的に安定、安価であることから、DCモーターやスピーカーなどに使用される永久磁石、磁気記録媒体、磁気カードなど、電子機器や通信・情報技術などの産業分野で幅広く使われている。Braunの結晶学的研究<sup>1)</sup>や、Gorterの磁性研究<sup>2)</sup>以来、多くの研究が行われてきた。近年では、5G移動通信システムの電磁

波吸収材料としても注目を集めている。AサイトにBaを持つM型六方晶フェライト  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  は最も一般的なものとして汎用されている。

Figure 1に  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の単位格子の結晶構造を示す<sup>1,3)</sup>。空間群は  $P6_3/mmc$  (No.194) に属し、単位格子内に2分子を含んでいる。イオン半径の大きい  $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  が、*c* 軸に沿って最密充填構造を形成する。イオン半径の小さい  $\text{Fe}^{3+}$  は、結晶学的に異なる5つのサイト、すなわち、八面体サイト ( $2a$ ,  $4f_2$ ,  $12k$ )、四面体サイト ( $4f_1$ )、および bipyramidal サイト ( $4e$ ) に配置される。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  中では  $\text{Fe}^{3+}$  のみが磁気モーメントを持つ。 $\text{Fe}^{3+}$  磁気モーメントの向きは、 $2a$ ,  $4e$ ,  $12k$  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、全体として *c* 軸に共線的なフェリ磁気構造となる<sup>2,3)</sup>。Figure 1に  $\text{Fe}^{3+}$  磁気モーメントの向きを矢印で表したフェリ磁気構造を示した。また、Table 1に  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  のイオンサイトとイオン数、 $\text{Fe}^{3+}$  磁気モーメントの配位と向きをまとめた。



**Figure 1.** Crystal and magnetic structures of a unit cell of Sc-free  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

**Table 1.** Site and number of ions, coordination and orientation of  $\text{Fe}^{3+}$  magnetic moment.

Site	Number	Coordination	Orientation
Ba	2	-	
Fe1(2a)	2	Octahedral	↑
Fe2(4e)	2	Bipyramidal	↑
Fe3(4f <sub>1</sub> )	4	Tetrahedral	↓
Fe4(4f <sub>2</sub> )	4	Octahedral	↓
Fe5(12k)	12	Octahedral	↑
O1	4	-	
O2	4	-	
O3	6	-	
O4	12	-	
O5	12	-	

## 2. Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>のこれまでの研究

M型六方晶フェライト BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> に非磁性イオン 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、磁気モーメントがらせん状に配列したヘリカル磁性が発現する。Figure 2 に有効磁気モーメントで示したヘリカル磁気構造および Sc-rich 結晶で発現するスピんキヤント磁気構造のモデル図を示す。Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> のヘリカル磁気構造は、底面を *ab* 面、高さを *c* 軸方向に持つ円錐型で、らせんは *c* 軸方向に伝播する。らせんの回転角  $\phi_0$  は、*c* 軸に沿って *c*/2 離れた等価な磁気モーメントの *ab* 面内で成す角度で定義し、 $\phi_0$  が 180° に達すると反強磁性成分を持つ磁気構造すなわちスピんキヤント磁気構造が発現する。

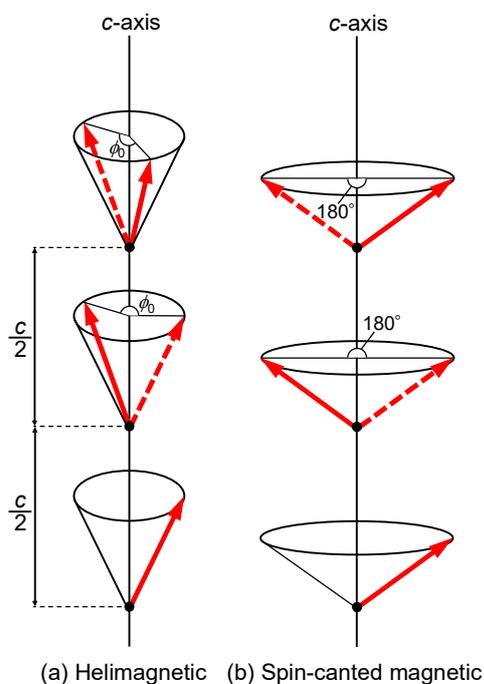
Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> は、学術的にも工業的にも大変興味深い磁性材料であり、盛んに研究されてきた。1960年代に、Perekalina らは単結晶試料のトルクおよび磁化測定を行い、高 Sc 濃度結晶における異常な磁気異方性を発見した<sup>4)</sup>。Aleshko-Ozhevski らは、中性子回折パターンに磁気衛星反射が観測されることから、高 Sc 濃度の Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 結晶がヘリカル磁性を示すことを実証した<sup>5)</sup>。また、Sc<sup>3+</sup> の 5 つのサイトへの

分布状態と磁気特性への影響について、メスバウアー分光法による研究が行われている<sup>6,7)</sup>。

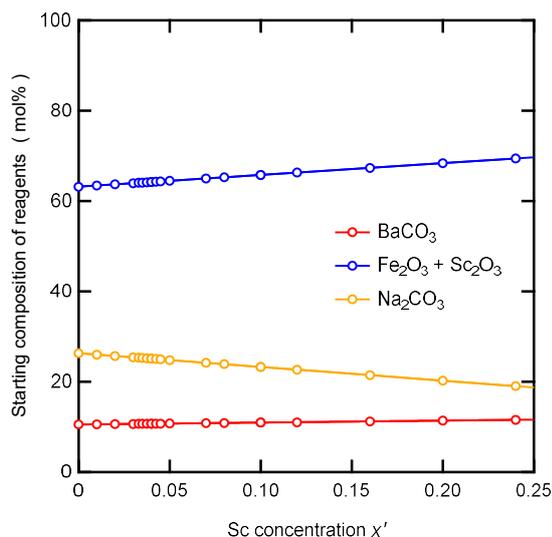
2000年代になり、ヘリカル磁性を示す六方晶フェライト系材料が強誘電性も同時に有し、電気磁気効果 (ME 効果) を示すマルチフェロイック物質として、画期的な研究成果が得られるようになった。<sup>8-14)</sup>。特に Tokunaga らは、Mg を添加した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub> が室温まで縦型の円錐スピン状態であることを示し、外部磁場により電気分極が誘起されることを示した<sup>14)</sup>。さらに、温度ごとに異なる電場応答を示すことが実証され、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の持つ円錐形のヘリカル磁気構造が工業的な応用の面からも重要であることが明らかになってきている。また、最近の研究では、ゼロ磁場でも強誘電性を示すことや<sup>15)</sup>、磁気キャパシタンス効果も確認されており<sup>16)</sup>、電気磁気デバイスへの応用が期待されており、薄膜作製についての研究<sup>17)</sup>も行われている。

## 3. 本研究の目的

上述のように Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> のヘリカル磁性は比較的古くから知られ、近年では応用面でも大変注目されているが、その詳細なヘリカル磁気構造、すなわち、5 つのサイトの Fe<sup>3+</sup> 磁気モーメントの大きさと向き、およびヘリカル磁気構造が発現する機構について未だ解明されていない。その原因の一つは、高い Sc 濃度を持つ Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 単結晶を得ることが難しいことにある。詳細な磁気構造を決定する最良の手段は、中性子回折法による磁気構造解析である。そのためには、大型で良質な単結晶試料が不可欠である。また、中性子回折測定における近年の技術革新も目覚ましい。Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> の詳細なヘリカル磁気構造を決定し、そのヘリカル磁性発現機構を解明する課題解決の第一段階として、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 単結晶の育成に成功したので報告する。さらに、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、磁化の温度依存および様々な温度における中性子回折測定を行い、ヘリカル磁性が発現する Sc 濃度 (*x*) および温度 (*T*) 領域を明らかにする *T*-*x* 磁気相図を作成したので報告する。



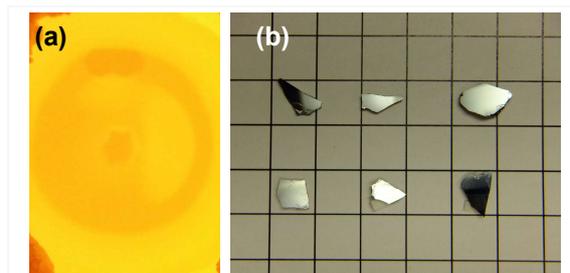
**Figure 2.** Models of (a) the heli- and (b) the spin-canted magnetic structures expressed by the effective magnetic moments (red arrows).



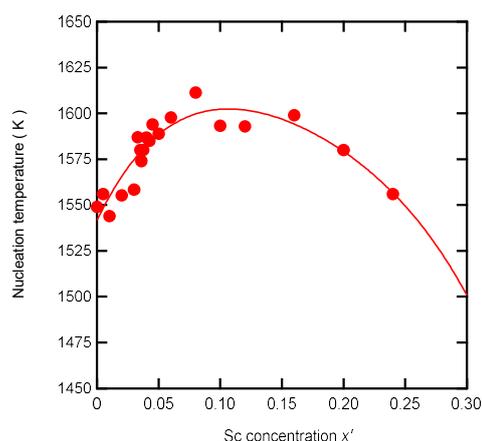
**Figure 3.** Starting composition of reagents for single-crystal growth of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  depending on  $x'$ .

#### 4. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶の育成

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶は、 $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系からの自然結晶化により育成した<sup>18)</sup>。ただし、 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部はフラックスとして働く。出発試薬には、粉末の $\text{BaCO}_3$  (和光純薬特級)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (関東化学特級)、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (信越化学)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (和光純薬特級)を用いた。我々はトライアンドエラーを繰り返し、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶を得るための最適な出発組成をFigure 3のように決定した。ここで、出発組成のSc濃度は、育成される結晶のSc濃度 $x$ とは異なるので $x'$ と示す。 $x'$ の増加とともに、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の組成比を減らすことで $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶を得ることができた。1 mgまで正確に秤量した試薬を白金るつぼに入れ、1693 Kで20時間加熱し試薬をフラックスに十分に溶解させた。その後徐冷を行い、その場観察によりFigure 4(a)に示すような六方晶結晶を確認した直後、0.5 K/hの速度で1373 Kまで徐冷を行い、その後電気炉を止めて室温まで冷却した。熱希硝酸でフラックスを洗い流した後、Figure 4(b)に示すような単結晶試料を得た。得られた結晶の大きさは、最大で13 mm × 8 mm × 2 mmであった。Figure 5には結晶核の晶出温度を示す。核生成温度は、 $x'=0.08$ まで上昇し、



**Figure 4.** Photos of (a) a hexagonal crystal on the surface of a molten solution ( $x'=0.02$  run) and (b) the obtained crystals (scale:  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ).



**Figure 5.** Nucleation temperature as a function of  $x'$ .

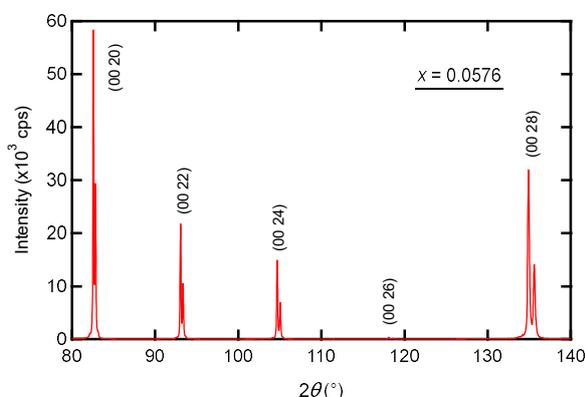
$x'=0.08$  以降は下降するという挙動を示した。この挙動は、以下の2つの要因によって引き起こされると考えられる。一つはFigure 3に示す $\text{Na}_2\text{O}$ 量の減少であり、もう一つは $\text{Fe}^{3+}$ よりもイオン半径の大きな $\text{Sc}^{3+}$ 濃度の増加である。前者は溶媒としてのフラックスが減少するため、核生成温度を上昇させ、後者は局所的な格子歪みにより核生成が困難になり、核生成温度を低下させる。

得られた結晶について、X線回折 (XRD; Rigaku, MiniFlexII, Cu線) による結晶相の同定と格子定数 $a$ ,  $c$ の決定、およびエネルギー分散型X線分光 (EDS; JEOL, JED-2300(S)) による結晶の成分分析とSc濃度 $x$ の決定を行った。Table 2に得られた結晶のSc濃度 $x$ の分析結果を示す。結晶のSc濃度 $x$ は、出発組成のSc濃度 $x'$ よりもほとんどの場合で大きく、 $x=0.19$ 付近で飽和する。 $x'=0.24$ より高いSc濃度では、格子歪みが大きく

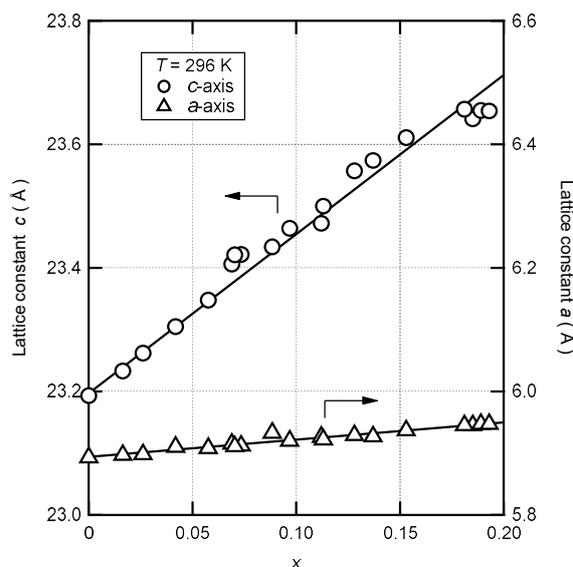
**Table 2.** Comparison of Sc concentration between the starting composition  $x'$  and the obtained crystals  $x$ .

Starting composition	Crystal
$x'$	$x$
0	0
0.01	0.0268
0.02	0.0576
0.04	0.0704
0.05	0.137
0.08	0.128
0.10	0.153
0.16	0.181
0.20	0.189
0.24	0.193

なりすぎてM型六方晶フェライトの結晶構造を維持できなくなるため、結晶品質の高い単結晶が得られなかった。Figure 6に $x=0.0576$ 単結晶の(00 $l$ )XRDパターンを示す。Ba(Fe $_{1-x}$ Sc $_x$ ) $_{12}$ O $_{19}$ は空間群 $P6_3/mmc$ の対称性を持つため、(00 $l$ )パターンには $l=2n$ の回折ピークのみが観測される。ここで、 $n$ は整数である。結晶XRDパターンと結晶の一部を粉末にして測定した粉末XRDパターンから、得られた結晶はBa(Fe $_{1-x}$ Sc $_x$ ) $_{12}$ O $_{19}$ の単一相であることが確認できた。Figure 6に見られる鋭い回折ピークと、CuK $_{\alpha 1}$ 線とCuK $_{\alpha 2}$ 線の分裂は、得られた単結晶試料の高い結晶性を示して



**Figure 6.** (00 $l$ ) XRD pattern of the  $x=0.0576$  crystal measured at 296 K. CuK $_{\alpha}$  radiation was used.



**Figure 7.** Lattice constants  $a$  and  $c$  as a function of  $x$ , obtained at 296 K.

いる。結晶XRDの(00 28)回折ピークおよび粉末XRDの(220)回折ピークから決定した296 Kにおける格子定数 $a$ ,  $c$ のSc濃度 $x$ 依存性をFigure 7に示す。 $x$ の増加とともに格子定数 $c$ は大幅な増加を示すが、格子定数 $a$ はわずかに増加する。これは、Sc $^{3+}$ のイオン半径(6配位の場合は0.074 nm)がFe $^{3+}$ のイオン半径(6配位の場合は0.064 nm)よりも大きいためである。 $c$ と $x$ の間の線形関係は

$$c = 23.19(7) + 2.57(7)x \quad (\text{Å}) \quad (1)$$

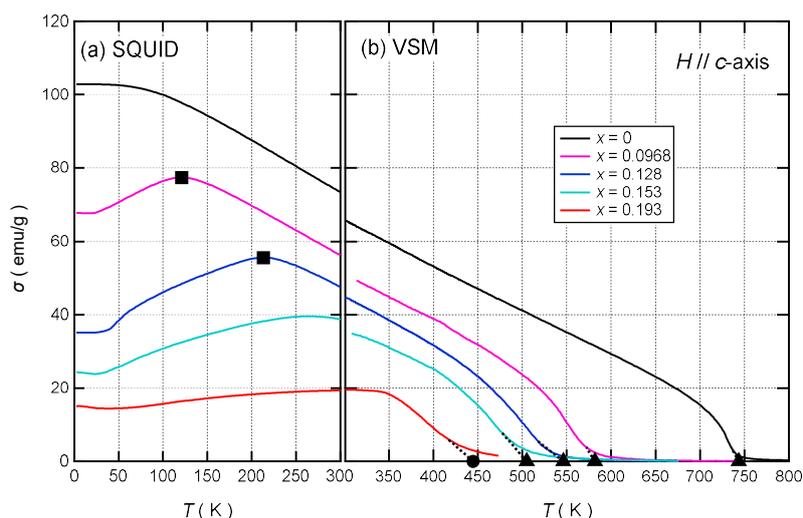
と表せる。同様に、 $a$ と $x$ の間の線形関係は、

$$a = 5.89(4) + 0.27(8)x \quad (\text{Å}) \quad (2)$$

と表せる。 $c$ と $a$ はVegard則に従うが、 $c$ は $x$ に対してより敏感である。これは、Ba(Fe $_{1-x}$ Sc $_x$ ) $_{12}$ O $_{19}$ は $c$ 軸に沿った最密構造であるためである。

### 5. 磁化の温度依存性と磁気相転移温度

育成した Ba(Fe $_{1-x}$ Sc $_x$ ) $_{12}$ O $_{19}$  単結晶試料の磁化 $\sigma$ の温度依存性を超電導量子干渉素子(SQUID)および振動試料型磁力計(VSM)を用



**Figure 8.** Temperature dependence of  $\sigma$  of single crystals measured using (a) SQUID and (b) VSM. The external magnetic field  $H=5$  kOe was applied in parallel to the  $c$ -axis of the crystals.

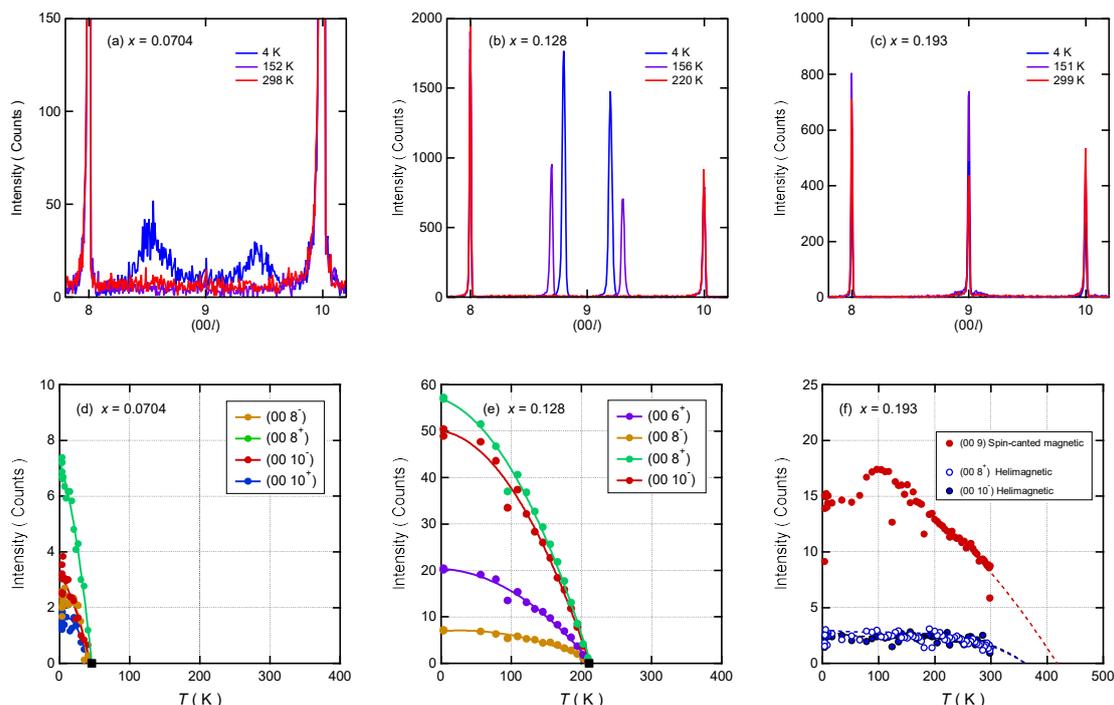
いて測定した。測定は 5 kOe の外部磁場を  $c$  軸方向に印加し、2-300 K は SQUID、300-800 K は VSM を用いて測定した。Figure 8 に磁化  $\sigma$  の温度依存性を示す。磁性イオン  $\text{Fe}^{3+}$  が非磁性イオン  $\text{Sc}^{3+}$  に置き換わるため、同じ温度における  $\sigma$  は Sc 濃度  $x$  の増加とともに減少する傾向にある。 $x=0$  結晶の  $\sigma$  は、50 K 付近まではほぼ一定で、その後直線的に減少し Curie 点  $T_c=744$  K で常磁性転移することが確認された。一方、 $x=0.0968$  および 0.128 結晶の  $\sigma$  は、それぞれ 121 K と 213 K で明らかな極大値を示す。これは後の中性子回折測定の結果から分かることだが、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する。これらの温度以上では、 $\sigma$  は Curie 点  $T_c$  の常磁性転移点まで直線的に減少する。さらに Sc-rich な  $x=0.153$  および 0.193 結晶では、極大点が不明瞭になり、さらに温度が上昇すると減少して常磁性転移を示す。常磁性転移温度は、Sc 濃度  $x$  が大きくなるにつれて減少することが分かる。

## 6. 中性子回折測定と磁気相の決定

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶について、J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) BL18 に設置された time-of-flight (TOF)-Laue 単結晶中性子回折装置 SENJU<sup>19,20</sup>を用いて中性子回折測定を行った。測定温度範囲は 4-300 K、温度変化の速度は 0.5 K/min で実施した。入射中性子波長は 0.4-8.8 Å であった。収集した中性子回折デ

ータは、データ処理ソフトウェア STARGazer<sup>21</sup>を用いて中性子回折パターンおよび UB 行列を作成した。

Figure 9(a)-(c)に、 $x=0.0704$ , 0.128 および 0.193 結晶の典型的な(00 $l$ )中性子回折パターンの温度依存性を示す。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  では、 $c$  軸方向にヘリカル磁性のらせんが伝播するため、(00 $l$ )中性子回折パターンの磁気衛星反射を観察することで、その磁性を正確に知ることが出来る。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の空間群  $P6_3/mmc$  の対称性から、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  $2(n\pm\delta)$ )と指数付けできる incommensurate な磁気衛星ピークが観測される場合はヘリカル磁性、(00  $2(n\pm 0.5)$ )の commensurate な磁気散乱ピークが観測される場合は反強磁性成分を持つ磁性となる。ここで、 $n$  は整数であり、 $\delta$  ( $0 < \delta < 0.5$ ) は非整合性 (incommensurability) を表す数である。 $x=0.0704$  結晶 (Figure 9(a)) では、152 K および 298 K では核散乱ピークのみが観測されたが、4 K では磁気衛星反射が観測され、ヘリカル磁性の発現が確認された。 $x=0.128$  結晶 (Figure 9(b)) では、220 K では核散乱ピークのみが観測される一方、156 K 以下では磁気衛星反射が明瞭に観測されヘリカル磁性の発現が確認された。 $x=0.193$  結晶 (Figure 9(c)) の中性子回折パターンには、弱いながらも incommensurate な磁気衛星ピークが観測されたほか、反強磁性成分の存在を示す(00  $2(n\pm 0.5)$ )の磁気散乱ピークも観測



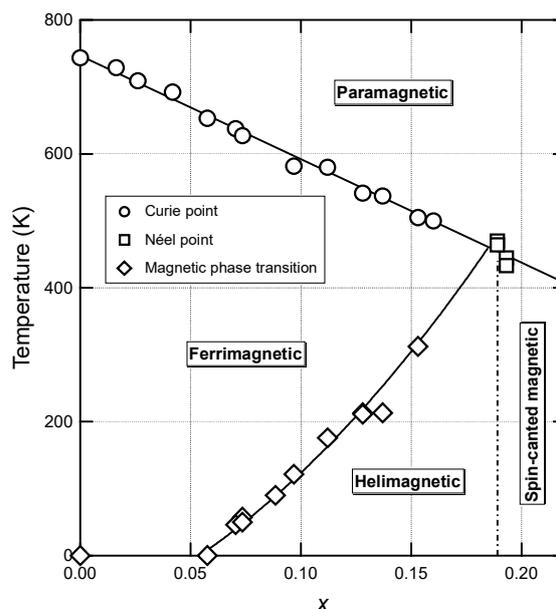
**Figure 9.** Temperature dependence of the (00l) neutron diffraction patterns for (a)  $x=0.0704$ , (b)  $x=0.128$ , and (c)  $x=0.193$ . Intensities of several magnetic satellite peaks as a function of  $T$  for (d)  $x=0.0704$ , (e)  $x=0.128$ , and (f)  $x=0.193$ .

された。このことは、 $x=0.193$  結晶にはヘリカル磁性と反強磁性成分を持つ磁性が混成していることを示唆する。ここで、 $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$  の反強磁性成分を持つ磁性とは、磁気モーメントが  $c$  軸成分を持つスピנקヤント磁性であることが分かっている<sup>22)</sup>。Figure 9(d)-(f)は、各結晶における磁気散乱ピーク強度の温度依存性を示す。磁気散乱ピーク強度は温度の上昇とともに減少し、 $x=0.0704$  (Figure 9(d))では 46 K、 $x=0.128$  (Figure 9(e))では 211 K、 $x=0.193$  (Figure 9(f))のヘリカル磁性成分は 363 K で、スピנקヤント磁性成分は 433 K でゼロとなる。これらの磁気散乱ピークの消滅する温度が、ヘリカル磁性またはスピנקヤント磁性から、フェリ磁性または常磁性への磁気相転移温度となる。さらに、 $x=0.193$  のスピנקヤント磁性成分が消失する 433 K は、磁化測定で求めた常磁性への磁気相転移温度 (445 K) とほぼ一致しており、この温度を Néel 温度  $T_N$  と見なすことができる。

### 7. $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$ の磁気相図

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  $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$  の  $T$ - $x$  平面における磁気相図を Figure 10 に示す。常磁性が現れる Curie 温度および Néel 温度は、Sc 濃度  $x$  の増加とともに減少する。ヘリカル磁性は  $x \geq 0.06$  で現れ、フェリ磁性からヘリカル磁

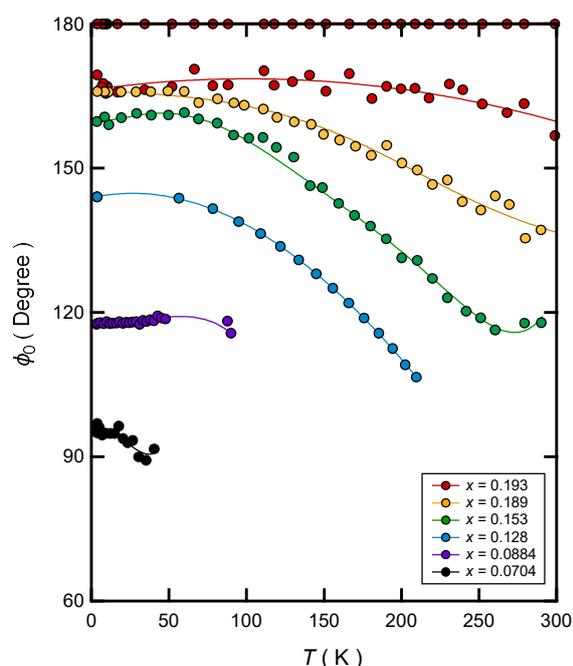


**Figure 10.** Magnetic phase diagram of the  $Ba(Fe_{1-x}Sc_x)_{12}O_{19}$  system in the  $T$ - $x$  plane.

性への磁気相転移温度は  $x$  の増加とともに上昇し、 $x=0.18$  付近で常磁性相転移温度に到達する。ヘリカル磁性の延長としてスピncyant磁性が  $x \geq 0.18$  では現れるが、 $x=0.19$  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とが分かった。なお、 $x > 0.2$  の良質な単結晶が得られないため、より高濃度の磁気相は明らかになっていない。得られた磁気相図から、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  は室温を含んだ比較的広い温度領域でヘリカル磁性が現れるため、マルチフェロイクスなどの実用面で興味深い物質であることが分かる。

### 8. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ のらせんの回転角

ヘリカル磁性におけるらせんの回転角  $\phi_0$  は、Figure 2 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  $c/2$  離れた磁気モーメント同士の  $ab$  面内でなす角度である。 $\phi_0$  は、(00 $l$ ) 中性子回折パターンでの磁気衛星反射の incommensurability  $\delta$  を用いて  $\phi_0 = 2\pi\delta$  の関係から算出できる<sup>23,24</sup>。Figure 11 に様々な Sc 濃度  $x$  結晶における  $\phi_0$  の温度依存性を示す。すべての結晶において  $\phi_0$  は温度の上昇とともに減少する。例えば、 $x=0.128$  結晶の  $\phi_0$  は 3 K で  $143^\circ$  であり、温度の上昇とともに減少し 209 K で  $107^\circ$  に達し



**Figure 11.** Temperature dependence of  $\phi_0$  of the helix for each  $x$  crystal.

消失する。さらに、Figure 11 から、 $\phi_0$  は  $0^\circ < \phi_0 < 90^\circ$  および  $170^\circ < \phi_0 < 180^\circ$  の値を取らないことが分かる。

### 9. まとめと今後の展望

フラックス法により、様々な Sc 濃度  $x$  を持つ  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶を育成した。最大で 13 mm × 8 mm × 2 mm に及ぶ大型で良質な単結晶の育成に成功した。XRD および EDS による評価により、得られた結晶は  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の単一相であり、格子定数  $a, c$  は Vegard 則に従って Sc 濃度  $x$  の増加とともに増加した。得られた単結晶試料について、磁化測定および TOF-Laue 単結晶中性子回折測定を行い、磁気相転移温度を決定した。決定した磁気相転移温度をもとに  $T$ - $x$  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。得られた磁気相図によると、ヘリカル磁性は  $x \geq 0.06$  で発現する。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、室温においては  $x \geq 0.15$  でヘリカル磁性が現れた。さらに Sc 濃度が増加すると  $x \geq 0.19$  でスピncyant磁性がヘリカル磁性との連続相として現れる。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  のヘリカル磁性相は、室温を含む比較的広い Sc 濃度および温度領域で発現するため、マルチフェロイクス特性を利用したデバイスへの応用が期待され、次世代の材料設計に繋がる成果である。現在、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の incommensurate なヘリカル磁気構造の解析を行い、この系におけるヘリカル磁性の発現機構を解明している。六方晶フェライト系材料の更なる発展に繋がる成果となると信じている。

### 10. 謝辞

SQUID による磁化測定は、信州大学・天児寧 教授、飯山 拓 教授、二村 竜祐 助教にご協力いただいた。また、中性子回折実験は、鬼柳 亮嗣 博士、中尾 朗子 博士、森山 健太郎 博士、石川 喜久 博士にご協力いただいた。ここに深謝いたします。

J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) で行われた中性子回折測定は、ユーザープログラム (課題番号 2018B0073, 2019A0211,

2019B0098, 2020A0034)の下で行われた。

### 参考文献

- 1) P. B Braun, *Philips Res. Rep.*, **1957**, *12*, 491-548.
- 2) E. W. Gorter, *Proc. IEE*, **1957**, 255-260.
- 3) J. Smit, H. P. J. Wijn, *Philips Technical Library*, **1959**.
- 4) T. M. Perekalina, V. P. Cheparin, *Sov. Phys. - JETP*, **1968**, *9*, 2524-2526.
- 5) O. P. Aleshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, I. I. Yamzin, V. A. Lyubimtsev, *Sov. Phys. -JETP*, **1968**, *28*, 425-430.
- 6) G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar, *Appl. Phys.*, **1981**, *A26*, 45-50.
- 7) A. S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, *Phys. Solid State*, **1999**, *41*, 433-439.
- 8) T. Kimura, G. Lawes, P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, 137201-1-137201-4,
- 9) S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura, *Science*, **2008**, *319*, 1643-1646.
- 10) H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, Y. Nishikawa, S. Yano, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Matsuura, K. Hirota, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 180419-1-180419-4.
- 11) S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **2010**, *81*, 174418-1-174418-8.
- 12) S. Hirose, K. Haruki, A. Ando, T. Kimura, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 022907-1-022907-4.
- 13) V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkawa, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, F. Kagawa, Y. Tokunaga, Y. Tokura, Y. Taguchi, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 1247-1252.
- 14) Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 257201-1-257201-4.
- 15) S. Gupta, S. K. Upadhyay, V. Siruguri, V. G. Sathe, E. V. Sampathkumaran, *J. Phys. Condens. Matter*, **2019**, *31*, 295701-1-295701-14.
- 16) R. Tang, H. Zhou, W. You, H. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *109*, 082903-1-082903-5.
- 17) Q. Zhu, R. Tang, H. Zhou, J. Zhang, J. Jiang, H. Yang, X. Su, *J. Alloys Compd.*, **2019**, *802*, 522-527.
- 18) 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, *ACS Omega*, **2020**, *38*, 24890-24897.
- 19) 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, *J. Appl. Cryst.*, **2016**, *49*, 120-127.
- 20) T. Ohhara, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **2014**, *56*, 301-306.
- 21) T. Ohhara, K. Kusaka, T. Hosoya, K. Kurihara, K. Tomoyori, N. Niimura, I. Tanaka, J. Suzuki, T. Nakatani, T. Otomo, S. Matsuoka, K. Tomita, Y. Nishimaki, T. Ajima, S. Ryufuku, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2009**, *600*, 195-197.
- 22) 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, *J. Alloys Compd.*, **2021**, *892*, 162125-1-162125-8.
- 23) N. Momozawa, Y. Yamaguchi, M. Mita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1986**, *55*, 1350-1358.
- 24) N. Momozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1986**, *55*, 4007-4013.