

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 7日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656404

研究課題名（和文）

ナノ構造制御による新規磁性材料の開発

研究課題名（英文）

Exploration of new magnetic materials by controlling nanostructures

研究代表者

森 茂生 (MORI SHIGEO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20251613

研究成果の概要（和文）：

本研究では、スピネル型磁性酸化物  $\text{Co}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$  に注目し、熱処理温度や化学組成を変化させることで化学相分離と試料中の歪場制御し、磁性相の  $\text{CoFe}_{1.4}\text{MnO}_4$  と非磁性相の  $\text{CoFe}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$  から成るナノサイズのチェスボード型微細組織の自己形成に成功し、残留磁束密度や保磁力などの磁気特性の向上を達成した。また、レアメタルである Co 元素を他の遷移元素で置換することにより、レアメタルフリーな磁性酸化物の探索を行い、 $\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  でナノスケールサイズのチェスボード型微細組織をもつ硬磁性材料の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Spinel-type magnetic materials with ordered array of two types of rectangular nanorods, characterized as chessboard-type (CB-type) nanodomain structures, have been explored by changing the isothermal annealing time at 648 K. We successfully synthesized magnetic materials with highly organized CB-type nanodomains developed through the isothermal annealing treatment from 10 to 730 hours. By optimizing synthesized conditions, it was revealed that the CB-type nanodomain structures with  $\sim 50 \text{ nm}^2$  in size are formed, consisting of two distinct nanorods with ferromagnetic  $\text{CoFe}_{1.4}\text{MnO}_4$  with the cubic structure and paramagnetic  $\text{CoFe}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$  with the orthorhombic structure. We demonstrated that the formation of characteristic CB-type nanodomains resulted in the development of magnetic properties. In addition, magnetic materials without rare-metal elements were successfully synthesized by partial substitution of Cu for Co in  $\text{Co}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノ構造制御、磁性材料、ローレンツ TEM、電子回折

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物における d 電子の持つ電荷、軌道、スピンという内部自由度を制御することにより、現在までに銅系酸化物における高温超伝導、マンガン系酸化物における巨大磁気抵抗効果や電荷整列、マルチフェロイクス（強誘電・強磁性体）など多彩な物理的特性が見出され、数多くの研究がなされてきている。最近我々は、Mn-Fe 系混合スピネル酸化物において、大きな格子歪を伴う  $Mn^{3+}$  ヤーン・テラー効果と軌道秩序化により、大きさ  $\sim 15\text{ nm} \times \sim 15\text{ nm} \times 200\text{ nm}$  程度の Mn-rich および Fe-rich な 2 種類のナノロッドが規則配列した CB 型ナノ構造を作製することができることを見出した[1,2]。また、この CB 型ナノ構造形成により、形状磁気異方性が増加し、保磁力が増大することも見出した。本研究では擬スピノーダル分解による相分離過程を制御することにより、CB 型ナノ構造をもつ新規な磁性材料の創製を目指す。CB 型ナノ構造をもつ磁性材料は、単磁区構造に起因する高い保持力を持つことが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、擬スピノーダル分解により形成されるナノ組織構造を利用して、磁性遷移金属元素の d 電子軌道自由度を制御するという新しいナノ構造制御法の提案を行うとともに、大きな結晶磁気異方性を有する磁性材料の開発を行う。具体的には、ヤーン・テラー遷移金属元素と磁性遷移金属元素から成る混合スピネル化合物において、擬スピノーダル分解を用いることにより、非磁性相と磁性相を数ナノメートルの大きさからなる CB 型ナノ構造を物質中に自己形成させ、ナノ構造中で磁性遷移金属イオンの一軸性配位を実現することにより、希少元素を含まない高保持力をもつ新規な磁石材料を創製することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) CB 型ナノ構造を新規磁性材料の探索

本研究では、スピネル型磁性酸化物  $Co(Fe,Mn)_2O_4$  に注目し、熱処理温度や化学組成を変化させ、CB 型ナノ構造をもつ新規磁性材料の探索を行った。研究方法は下記の通

りである。まず、 $Co_3O_4$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  を出発原料として固相反応法で、多結晶試料  $Co_{0.6}Fe_{0.9}Mn_{1.5}O_3$  を作成した。具体的には、 $Fe_2O_3$  を  $600^\circ\text{C}$  で加熱し前処理をした後、 $950^\circ\text{C}$  で 5 時間、 $1000^\circ\text{C}$  で 10 時間、 $1050^\circ\text{C}$  で 15 時間仮焼し、それぞれ空気中で焼き入れ処理を行った。さらに、 $1150^\circ\text{C}$  で 24 時間本焼を行い、氷水中で焼き入れ処理を行った。また、CB パターンの形成過程を明らかにするために、 $375^\circ\text{C}$  でアニール処理を行った。アニール時間は、0 H, 0.5 H, 1 H, 3 H, 10 H, 80 H, 340 H, 730 H, 1000 H, 1500 H である。得られた試料に対して室温で粉末 X 線測定を行い、結晶構造を評価し、透過型電子顕微鏡を用いて微細構造について調べた。また磁気特性については超伝導量子干渉素子(SQUID)装置を用いて調べ、ローレンツ電子顕微鏡で磁氣的微細構造について調べた。

### (2) レアメタルを含まない磁性材料の探索

本研究では、 $Co(Fe,Mn)_2O_4$  の Co 元素を Cu 等の他の遷移金属で置換することにより、レアメタルを含まない磁性材料の探索を行った。研究方法は下記の通りである。 $Co_{0.6-x}Cu_xFe_{0.9}Mn_{1.5}O_4$  ( $x=0, 0.3, 0.42, 0.6$ ) 試料を固相反応法により作製した。具体的には、 $1273\text{ K}$  で 10 時間仮焼成、その後再度粉碎および混合、圧粉して  $1427\text{ K}$  で 24 時間本焼成を行い、氷水中で焼き入れ処理を行った。また、Cu の置換量がナノスケール組織の形成や磁気特性に与える効果を明らかにするために、熱処理条件として、 $648\text{ K}$  で 10 時間、80 時間の熱処理を行った。作製した各試料について、粉末 X 線回折実験や透過型電子顕微鏡(TEM)観察により結晶構造や微細構造を調べるとともに、試料振動型磁力計(VSM)を用いて磁気特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) CB 型ナノ構造を新規磁性材料の探索

図 1 に、 $Co_{0.6}Fe_{0.9}Mn_{1.5}O_3$  のアニール処理をそれぞれ 0H, 1 H, 10 H 行った試料に対する粉末 X 線プロファイルを示す。 $2\theta=35^\circ$  付近の 311 反射に注目すると、0H の試料では 311 反射の分裂は観察されなかったが、一方 1H 試料では、311 反射の分裂が観察された。このことは、1 時間熱処理を行うことにより、立

立方晶構造から正方晶構造へ構造変化していることを示している。さらに、10H 試料では正方晶構造における回折ピークに加えて、新たに立方晶構造による回折ピークが出現することがわかった。つまり、10H 試料ではスピノーダル分解により立方晶構造と正方晶構造の共存状態が形成されることがわかった。

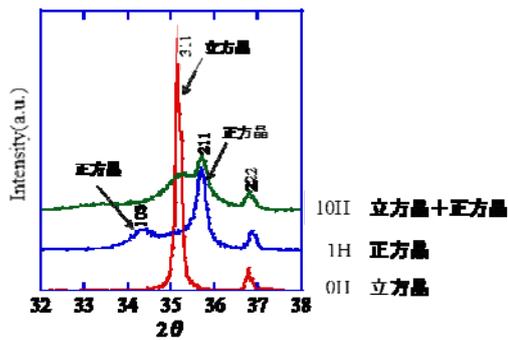


図 1.  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$  の粉末 X 線プロファイル

そこで、 $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$  のアニール処理に伴う微細構造の変化を明らかにするために、透過型電子顕微鏡観察を行った。図 2 に室温での 0H および 10H 試料の電子回折図形および微細構造を示す。図 2(a) の挿入図に示す電子回折図形中には、立方晶構造による基本格子反射に加えて、 $\langle 110 \rangle$  および  $\langle 1-10 \rangle$  方向に延びる特徴的なストリーク状の散漫散乱が観察された。そこで、ストリーク状の散漫散乱を与える微細構造について明らかにするために、080 回折スポットを用いて暗視野像観察を行った。図 2(a) に示すように、 $\langle 110 \rangle$  および  $\langle 1-10 \rangle$  方向に伸びる明暗の筋状のコントラストが観察された。このコントラストは、ツイードパターンと呼ばれる局所的な格子歪みに起因するコントラストであることから、立方晶構造中に局所的に正方晶構造が形成されていることを示している。次に、アニール処理による微細構造の変化について調べた。図 2(b) に 10H 試料から得られた電子回折図形および微細構造を示す。電子回折図形に示すように、080 スポットに注目すると回折スポットが 4 つに分裂していることが見出された。これはスピノーダル分解により、

立方晶構造と正方晶構造に相分離が起こり、格子定数が異なる立方晶構造と正方晶構造の存在に起因している。また、明視野像観察から、立方晶構造と正方晶構造がナノスケールで CB 型パターンを形成していることがわかった。

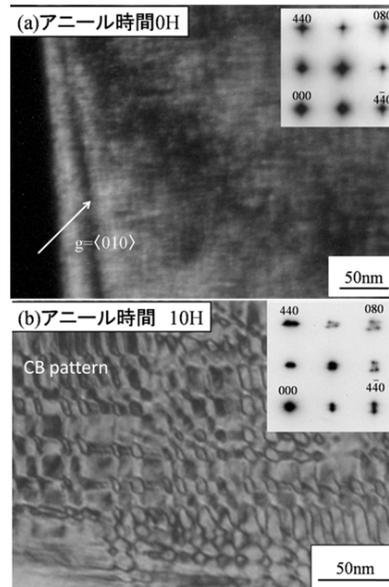


図 2  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$  の電子回折図形と微細構造 (a) 0H 試料 (b) 10H 試料

そこで、CB 型パターンを形成している状態での磁気特性を調べるために、80H および 730H 試料での磁気ヒステリシス曲線の測定を行った。図 3 に示すように、アニール処理時間を長くすることにより保磁力が大きくなるとともに、磁気転移温度が上昇することが明らかとなった。(図 4)

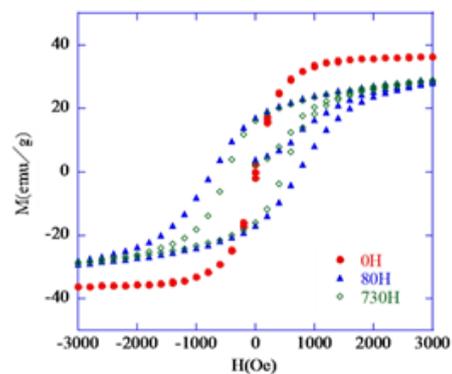


図 3,  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$  の室温でのヒステリシス曲線

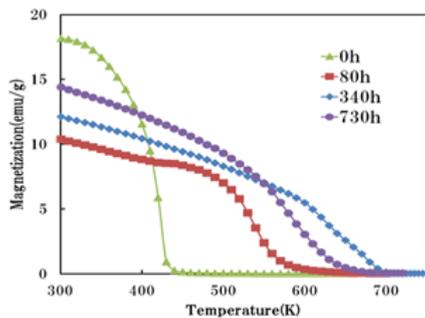


図 4

4,  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$  の磁気転移温度のアニール処理時間依存性

(2)レアメタルを含まない磁性材料の探索

$\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0.30$ ) 試料の微細構造および粉末 X 線回折プロファイルを図 5 に示す。図 5(a)は、1423K で 24 時間本焼性を行った後、氷水中で焼き入れ処理した試料から得られた暗視野像および電子回折パターンである。電子回折パターン中には、立方晶構造による基本格子反射に加えて、 $\langle 110 \rangle$  方向に伸びる特徴的なストリーク状の散漫散乱が観察された。そこで、ストリーク状の微細構造を与える微細構造について明らかにするために、040 回折スポットを用いて暗視野像観察を行った。図 5(a)に示すように、 $\langle 110 \rangle$  方向に伸びる明暗の筋状のコントラストが観察された。このコントラストは、ツイードパターンと呼ばれる局所的な格子歪に起因するコントラストであることから、立方晶構造中に局所的に正方晶構造が形成されていることを示している。次に、648K で 80 時間アニール処理を行った試料の微細構造について調べた。図 5(b)に 648K で 80 時間アニール処理した試料から得られた明視野像および電子回折パターンを示す。電子回折パターンの中での 080 スポットに注目すると、回折スポットが 2 つに分裂していることが分かった。これはスピノーダル分解により化学的相分離が起こったために生じた立方晶構造と正方晶構造の共存状態の存在によるものである。また明視野像観察から、立方晶構造と正方晶構造が約 100nm サイズで CB 型パターンを形成していることが分かった。また、図 5(c)に示す粉末 x 線回折パターンから、0 時間および 10 時間アニール処理した試料では、立方晶構造による回折ピークのみが存在

しているが、一方、648K で 80 時間アニール処理した試料では、立方晶構造による回折ピークに加え、正方晶構造に起因する回折ピークが出現していることが分かった。このことから、図 5(b)に示す CB 型パターンは、従来  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [1]で見出されている化学的相分離により形成された立方晶構造と正方晶構造によるものであることがわかった

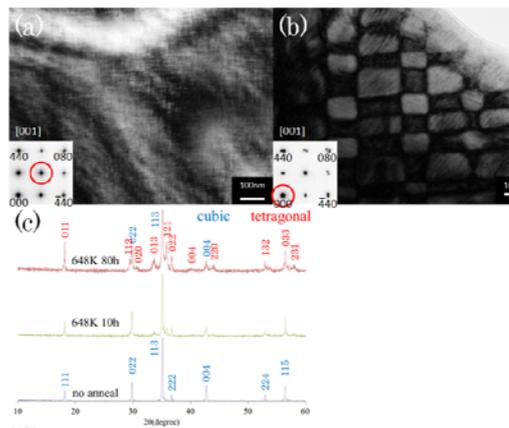


図 5.  $\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  試料における (a),(b)微細構造と(c)XRD プロファイル  
(a) 0 時間アニール試料  
(b) 80 時間アニール試料

次に、 $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ( $x=0.60$ )試料の微細構造および粉末 X 線回折プロファイルを図 2 に示す。図 6(a)に示す 0 時間アニール試料の電子回折パターン中には、 $\langle 110 \rangle$  方向に伸びるストリーク状の散漫散乱は存在せず、基本格子反射のみが観察された。また、微細構造観察像においては、 $\langle 110 \rangle$  方向に伸びる幅 10nm 程度のストライプ状の微細構造が観察された。電子回折パターン中には基本格子反射が分裂していることから、正方晶構造による双晶構造が形成されていることが分かった。また、図 6(c)に示す XRD プロファイルでは、0 時間および 10 時間アニール処理した試料では、立方晶構造による回折ピークのみが存在しており、一方、648K で 80 時間アニール処理した試料では、正方晶構造に起因する回折ピークのみが出現していることが分かった。このことから、648K で 80 時間アニール処理することにより、立方晶構造から正方晶構造へと構造相転移し、約 10nm 程度の幅を持つ $\langle 110 \rangle$  方向に伸びるストライプ状の双晶構造が形成されたと考えられる。

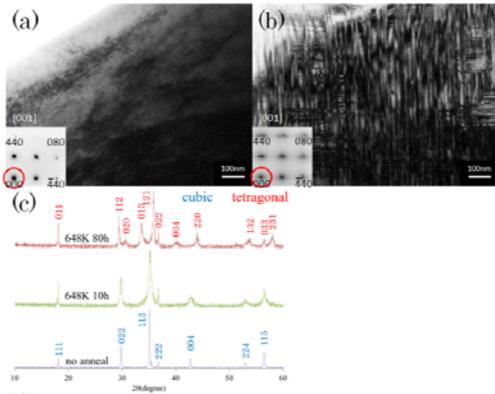


図 6,  $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  試料における(a),(b) 微細構造と(c)XRD プロファイル  
(a)0 時間アニール試料  
(b)80 時間アニール試料

そこで、アニール処理に伴う微細構造変化と磁気特性との相関を明らかにするために、 $\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0.30$ ) 試料を用いて、648K で 0 時間、10 時間および 80 時間アニール処理を行った試料を用いて磁気測定を行った。図 7 に、 $\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0.30$ ) 試料の磁気ヒステリシス曲線を示す。アニール処理時間が 0 時間および 10 時間の試料では、保持力はほぼゼロであり軟磁性材料であるが、CB 型パターンが形成されている 80 時間のアニール処理を施した試料では、100(Oe)程度の保持力が存在していることが分かる。

次に  $\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  試料について、 $x=0, 0.3$  および  $0.6$  試料における 648K で 80 時間アニールした試料を用いて磁気モーメントの大きさの温度依存性を調べた。図 8 に印加磁場を 5 Oe として測定した磁気モーメントの大きさの温度依存性を示す。図 4 から理解できるように、 $x=0$  試料では磁気転移温度は約 580K であるのに対して、Cu 置換量( $x$ )が増加するとともに、磁気転移温度は低下し、 $x=0.3$  試料および  $x=0.6$  試料では、それぞれ約 450K と約 460K であった。

$\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  において、 $x=0.3$  試料の 80 時間アニール処理を施した試料では、図 1(b)に示すように、CB 型ドメインが形成されていたが、一方、 $x=0.6$  試料の 80 時間アニール処理を施した試料では、正方晶構造による双晶構造が形成されていた。つまり、アニール

処理による保磁力の増加は、CB 型ドメインの形成により形状磁気異方性が大きくなり、 $\langle 001 \rangle$ 方向に容易磁化をもつ単磁区構造が形成されたことに起因していると考えられる。

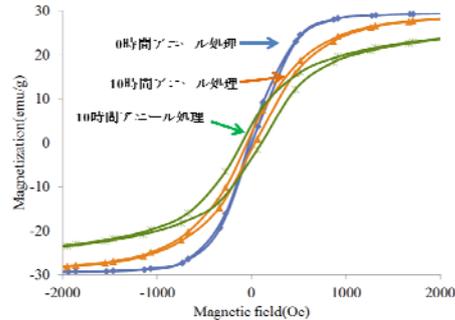


図 7.  $\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の磁気特性

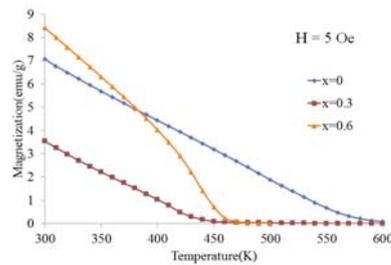


図 8.  $\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  試料( $x=0.0, 0.3, 0.6$ )の磁気モーメントの温度変化

本研究では、 $\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.3, 0.42, 0.6$ )試料を作製し、アニール処理に伴う微細構造の変化と磁気特性との相関について調べた。その結果、以下に示すような知見が得られた。

(1)  $\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  試料において 648K で 80 時間アニール処理を施した試料では、立方晶構造と正方晶構造から成る約 100nm サイズの CB 型ドメイン構造が形成された。磁気測定の結果から、CB 型ドメイン構造では、形状磁気異方性が大きくなり、 $\langle 001 \rangle$ 方向に容易磁化をもつ単磁区構造が形成されていることが示唆された。

(2)  $\text{Co}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  において、Cu 置換量( $x$ )を増加させていくと、立方晶構造と正方晶構造から CB 型ドメイン構造から、正方晶構造による双晶構造が形成されることが分かった。このことから、Cu 置換量( $x$ )の増加に伴い、立方晶構造から正方晶構造へ構造相転移することが分かった。

[1] S. Yeo *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89, 233120 (2006),

[2]C. L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 233110 (2007),

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

(1) Ferromagnetic microstructures in the ferromagnetic metallic phase of  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ , T. Koyama, Y. Togawa, K. Takenaka and S. Mori, J. Appl. Phys., 111, 07B104 (2012). (査読有)

(2) Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet, Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov and J. Kishine, Phys. Rev. Lett, 108, 107202 (2012). (査読有)

(3) Unconventional magnetic domain structure in the ferromagnetic phase of MnP single crystals, T. Koyama, S. Yano, Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Mori, K. Inoue, J. I. Kishine and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn., Vol.81, No.4, p.043701, 2012. (査読有)

(4) K. Kobayashi, T. Koyama, Y. Horibe, T. Katsufuji, S-W. Cheong and S. Mori, Ferroelectric and Structural Antiphase Domains in Hexagonal  $\text{RMnO}_3$ , MRS Proceedings, 1397, mrsf11-1397-p04-26 (2012). (査読有)

(5) 電子顕微鏡を用いた強相関電子系材料の微細構造解析, 森茂生, 顕微鏡 47, No.2, 104-109 (2012). (査読有)

(6) K. Matsumoto, T. Koyama, S. Mori, K. Yoshii, and N. Ikeda, Collapsing processes of charge ordered structure in charge- and spin- frustrated ferrite  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ , J. Phys. Conference Series, 320, 012085 (2011) (査読有)

(7) T. Asaka, S. Mori, Y. Horibe, Multiple-charge modulations in the ferromagnetic insulating state of lightly doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , Phys. Rev. B 83, 174401 (2011) (査読有)

(8) S. Mori, Multiferroic Relaxors: Materials with Both Short-Range Polar and Magnetic Orders, JPSJ Online-News and Comments [April 15, 2011] (査読有)

(9) K. Kurushima and S. Mori, Nanoscale domain structures of  $0.68\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.32\text{PbTiO}_3$  around MPB, Materials Science and Engineering, 18, 092015 1-1-4 (2011). (査読有)

(10) K. Matsumoto, T. Koyama, S. Mori, *et al.*,

Doping effect on the charge ordered structure in Mn-doped  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , Materials Science and Engineering, 18, 092047, 1-4, (2011). (査読有) [学会発表](計 8 件)

(1) 米田和弘, 森茂生, CB型微細構造を有する磁性酸化物の作製と磁気特性, 日本セラミックス協会2013年年会 (2013年3月17日, 東京)

(2) 小林敬介, 小山司, 堀部陽一, 森茂生 六方晶系  $\text{RMnO}_3$  のカイラル的ドメイン構造の TEM 観察, 日本顕微鏡学会 第 67 回学術講演会 (2012 年 5 月 14 日 つくば)

(3) 久留島康輔, 森茂生, 収差補正 STEM による  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  の構造解析, 日本顕微鏡学会 第 67 回学術講演会 (2012 年 5 月 14 日 つくば)

(4) 河口彰吾, 石橋広記, 西原禎文, 井上克也, 土井渉, 森茂生, 久保田佳基, スピネル酸化物  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  の比熱と磁性, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学)

(5) S. Mori, *et al.*, Microstructural Study of  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  with the Perovskite B-site Randomness, PFM-2011 (Vancouver, Canada, 25th, July, 2011)

(6) T. Ozaki, R. Fujii, and S. Mori, Ferroelectric properties and microstructures in  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{ATiO}_3$  (A=Ba, Sr), USA-Japan seminar (Kagoshima, Japan, 7<sup>th</sup>, November, 2011)

(7) K. Kobayashi, T. Koyama, Y. Horibe, T. Katsufuji, S-W. Cheong and S. Mori, Ferroelectric and Structural Antiphase Domains in Hexagonal  $\text{RMnO}_3$ , MRS (Boston, USA, 28th, November, 2011)

(8) 森茂生・尾崎友厚・藤井亮太  $\text{BiFeO}_3$ - $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  混晶における誘電特性と微細構造, 日本セラミックス協会 (2011 年 9 月 8 日, 北海道)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

[その他]

<http://mori-lab.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 茂生 (MORI SHIGEO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20251613