

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 6月 7日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760641

研究課題名（和文） 錯体重合法を用いた難合成ヘキサフェライトの単相合成と電気磁気特性の評価

研究課題名（英文） Synthesis of difficult Hexaferrites by the polymerizable complex method and evaluation of their magneto-electric property.

研究代表者

菊池 丈幸 (KIKUCHI TAKEYUKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50316048

研究成果の概要（和文）：室温・弱磁場下で強い電気磁気効果を示す $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ 型フェライトを中心とした新規なヘキサゴナルフェライトについて、Co サイトを種々の 2 価遷移金属イオンで置換した組成について錯体重合法を用いた単相合成を試みた結果、Z 型の Co サイトを Zn で完全に置換することに成功し、U 型では Zn のみならず Cu や Ni でも部分置換に成功した。磁化の温度特性から、Z 型では 75%、U 型では 50% の Co を Zn で置換しても、室温で電気磁気効果を示す可能性が高いことを明らかにした。また Zn 置換量の増加に伴って結晶磁気異方性が弱まることを明らかにし、化学組成による電気磁気効果の制御が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Synthesis of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z-type and $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ U-type hexaferrites with substitution of various divalent ions by polymerizable complex method was investigated. Single-phase of Zn-substituted $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ and $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ hexaferrites were synthesized with various Zn content. Magnetic properties of obtained hexaferrites were evaluated. Temperature dependence of Zn-substituted $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ and $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ hexaferrites suggests the possibility of their Magneto-Electric effect at room temperature. Magnetocrystalline anisotropy of the hexaferrites was weakened by Zn-substitution.

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	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：機能性セラミックス、マルチフェロイクス

1. 研究開始当初の背景

近年、磁気秩序と強誘電性秩序が共存する、いわゆるマルチフェロイクスを示す物質が、基礎・応用研究において注目を集めている。中でも螺旋磁気秩序とよばれる複雑な磁気秩序により強誘電性が誘起される磁気秩序誘起型強誘電体は、電気分極を磁場によって変化させることが可能な巨大電気磁気効果を示すことから、特に高い関心を集めている。これまで磁気秩序誘起型強誘電体による電気磁気効果は低温・強磁場下でしか発現しな

いことから、実用的なデバイスへの応用は困難であると考えられてきたが、2010年に、ヘキサフェライトの一種である $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z型フェライト(以下、 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$)が室温かつ弱磁場下で強い電気磁気効果を示すことが報告されたことで、電気磁気効果を利用した新しい原理の不揮発性メモリなどのデバイスへの応用が現実的なものとなってきた。この $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトは、上述の電気磁気効果が見い出される以前から、優れた高周波磁気特性を利用したマイクロ磁気デバイスや電

磁波吸収体への応用を目指して研究が進められていた。しかしながら、相が安定な温度範囲が極端に狭いことから単相合成が困難であり、従来の報告でも X 線回折レベルで単相と呼べるクリーンな試料の合成例は無かった。そこで申請者は、この $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトの単相を得ることを目的として、合成プロセスに溶液プロセスの一種である錯体重合法を適用することを試みた。この合成法では原料となる塩を全て溶解し、溶液状態を経ることで複数成分を原子サイズレベルで混合し、加熱等により溶媒を高分子化することで不規則に絡み合った高分子鎖に成分金属を均質に分散させたゲルとすることで溶液における混合状態を固定化する。得られたゲルを熱分解することで、成分金属が均質に混合され、高い反応性を有する前駆体粉末を製作することが可能であり、 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトの様な合成困難相の単相合成には有用であると考えられる。種々の条件で合成を試みた結果、錯体重合法による $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトの単相合成に初めて成功し、その磁気特性と高周波応答および電磁波吸収特性を明らかにした。

2. 研究の目的

$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトを含むヘキサフェライトとは、三元酸化物系 $\text{AO-MeO-Fe}_2\text{O}_3$ (A は主に Ba や Sr, Me は 2 価の遷移金属) に属する一連の化合物群の総称であり、構成元素や化学組成の違いにより種々の結晶構造をとり、それぞれに異なる磁気特性を示す。一般に六種類の構造(図 1)が知られているが、それらは S ブロック, R ブロック, T ブロックと呼ばれる三種類の基本構造ブロックの積層構造として記述される(図 2)。

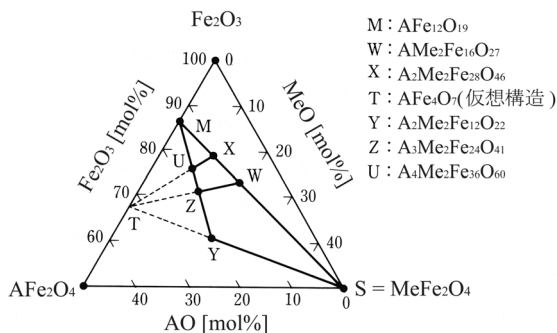


図 1 AO-MeO- Fe_2O_3 系における種々のヘキサゴナルフェライトの化学組成. 6 種類の構造が知られている(T 構造は仮想構造)。

これまでに電気磁気効果が報告された化合物は Y 型構造と Z 型構造であり、両者に共通した基本構造ブロックは T ブロックであることから、磁気秩序誘起型強誘電体となりうるヘキサフェライトの候補は構造中に T ブロックを有する Y 型, Z 型, U 型であると考え

られる。そこで本申請研究では、合成法として主に錯体重合法を用いて、 $\text{SrO-CoO-Fe}_2\text{O}_3$ 系を中心とした様々な物質系において、Z 型, Y 型, U 型構造を有するヘキサフェライトの単相を合成し、それらの磁気特性(静的特性及び高周波応答)を明らかにするとともに、電気磁気効果の発現について詳細に検討を行うことを目的とした。

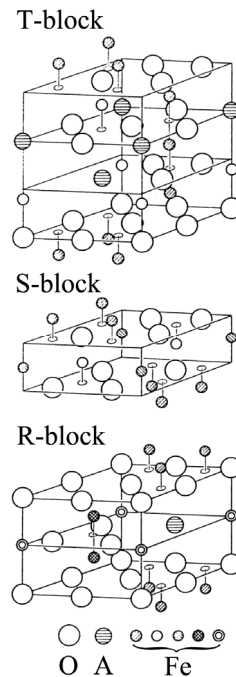


図 2 ヘキサフェライトの基本構造ブロック

3. 研究の方法

計画初年度(平成 23 年度)は、 $\text{SrO-CoO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の Z 型フェライトを基準組成として、錯体重合法を用いて Co サイトへの種々の 2 価遷移金属イオン(Zn, Ni, Mn, Cu)による置換を試みた。さらに $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ フェライトについても、錯体重合法を用いた単相合成を試みた。熱処理を行う雰囲気は基本的に大気中としたが、電気磁気効果の評価を行うためには試料の導電性を可能な限り抑制する必要があるため、ホッピング伝導の原因となりうる Fe^{2+} の生成を抑制するために管状雰囲気炉を用いた酸素雰囲気中での合成も並行して行った。合成した試料について、粉末 X 線回折(XRD)による結晶相の同定および格子定数の精密化、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた微細組織観察、試料振動型磁力計(VSM)を用いた磁化測定、直流 4 端子法による電気抵抗測定等の基礎的物性評価を行った。平成 24 年度は、前年度に最適化した合成条件に基づいて、種々の化学組成、結晶構造を有するヘキサフェライトの電気磁気効果の評価、試料振動型磁力計(VSM)を用いた静的磁気特性(磁化曲線, 磁化の温度依存性など)の測定を実施した。

また磁気デバイス応用に必要不可欠な複素透磁率および複素誘電率の高周波応答特性の評価を行った。ベクトルネットワークアナライザーを使用して、同軸管法による S パラメータ測定(周波数範囲：50MHz~18GHz)を行い、得られた結果から近似計算によって複素透磁率および複素誘電率を算出した。同軸法による測定試料は超音波加工機を使用して、高い寸法精度の加工を行い正確な材料定数の測定を行った。得られた複素透磁率の周波数依存性から、磁壁移動成分と磁化回転共鳴成分を数値計算フィッティングにより分離し、磁化回転共鳴周波数からヘキサフェライトの結晶磁気異方性を見積もることで元素置換が電気磁気効果をはじめとする磁気特性に及ぼす影響について考察した。

4. 研究成果

(1) Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ Z 型ヘキサフェライトへの種々の元素置換

Sr₃Co₂Z フェライトの Co を種々の 2 価遷移金属で置換した出発組成において、錯体重合法を用いて Z 型フェライトの合成を試みた結果、図 3 に示すように置換元素を Zn とした場合のみ、Co を完全に置換することができ、中間組成も含めた全率固溶体である Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ の単相合成が可能であることが明らかになった。また置換元素を Ni, Mn, および Cu とした場合も一定量の置換が可能であることが明らかになったが、全置換組成における単相試料を得ることは出来なかったことから、これらの組み合わせでは固溶域が狭いことが明らかになった。

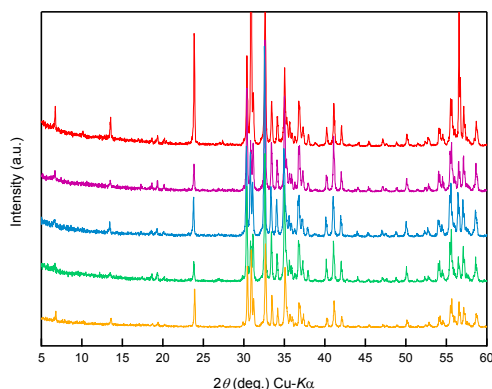


図 3 錯体重合法により合成した Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ ヘキサフェライトの XRD パターン(下から順に x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0). 全ての組成において Z 型構造以外の回折ピークは観測されず、単相試料が得られた。

(2) Sr₄Co₂Fe₃₆O₆₀ U 型ヘキサフェライトへの種々の元素置換

Sr₄Co₂Z フェライトの Co を種々の 2 価遷移金属で置換した出発組成について、Z 型と同様に合成を試みた。図 4 に置換元素を Zn と

した場合の XRD パターンを示す。U 型フェライトでも Z 型と同様に、Co を完全に置換することができ、中間組成も含めた全率固溶体である Sr₄Co_{2-x}Zn_xFe₃₆O₆₀ の単相試料を合成することができた。また置換元素を Ni, Mn, および Cu とした場合、Z 型と比較して、より広い組成範囲で U 型構造単相の試料を得ることができた。

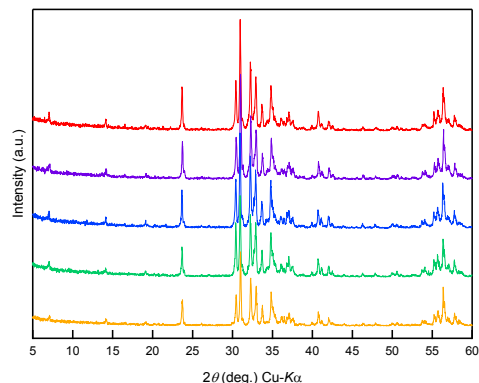


図 4 錯体重合法により合成した Sr₄Co_{2-x}Zn_xFe₃₆O₆₀ ヘキサフェライトの XRD パターン(下から順に x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0). 全ての組成において U 型構造以外の回折ピークは観測されず、単相試料が得られた。

(3) Zn 置換 Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ Z 型ヘキサフェライトの磁気特性

Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ の弱磁場下(印加磁場 0.05 T)における磁化の温度依存性(図 5)を測定した結果、Zn 置換量が増加するに従って、電気磁気効果の起源とされている螺旋磁気秩序構造への相転移温度(図中 ▼)は低温側へシフトするが、75%の Co を Zn で置換(x = 1.5)してもなお、相転移温度は室温以上にあり、室温下で ME 効果を示すことが明らかになった。

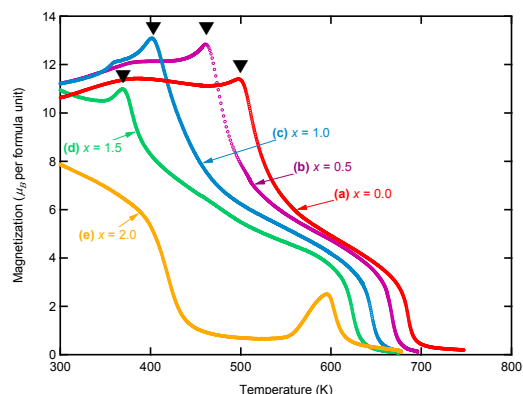


図 5 錯体重合法により合成した Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ Z 型ヘキサフェライトの磁化-温度曲線

また同試料の室温における複素透磁率スペクトルの実数部を図 6(a)に、虚数部を図

6(b)に示す. Zn 置換量が増加するに従って, 室温における透磁率が著しく増加するとともに磁気共鳴周波数が低周波側へシフトしており, Z 型ヘキサフェライトの結晶磁気異方性が Zn 置換によって著しく抑制されていることが示唆された. そこで, 以下の式を用いて複素透磁率スペクトルの周波数分散を磁壁移動成分と磁化回転共鳴成分に分離し, 算出された回転磁化共鳴周波数と初透磁率および飽和磁化の値から, 各組成のヘキサフェライトの結晶磁気異方性を見積もった.

$$\mu(f) = 1 + \chi_{sp}(f) + \chi_{dw}(f)$$

$$\chi_{sp}(f) = K_{sp}/[1 + j(f/f_{sp})]$$

$$\chi_{dw}(f) = K_{dw} \cdot f_{dw}^2 / [f_{dw}^2 - f^2 + j\beta f]$$

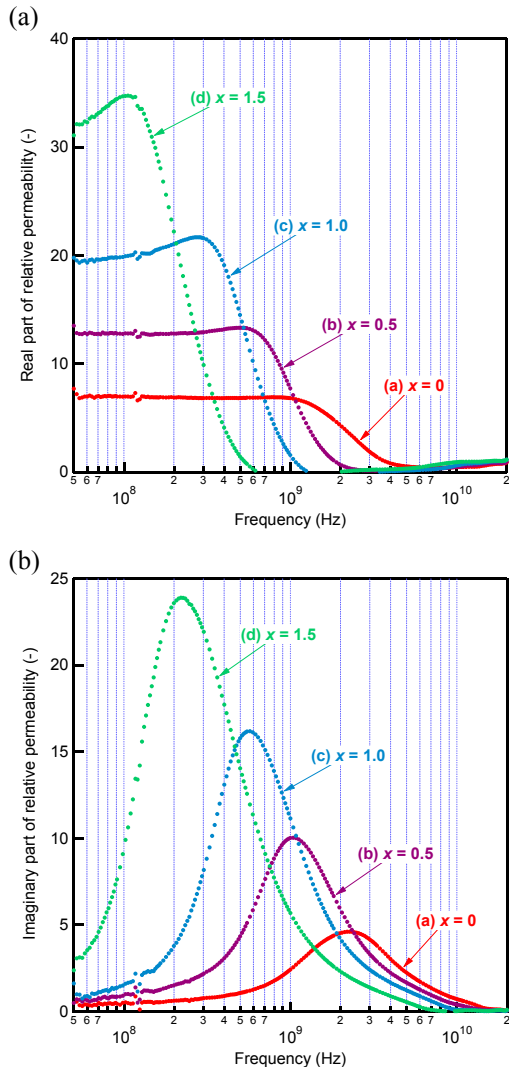


図 6 錯体重合法により合成した $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ヘキサフェライトの室温における複素透磁率スペクトルの実数部(a)と虚数部(b).

ここで, f は外部磁場の周波数, K_{sp} は静的スピン磁化率, f_{sp} は回転磁化共鳴周波数, K_{dw} は磁壁移動成分の静的磁化率, f_{dw} は磁壁共鳴周波数, β は磁壁移動のダンピングファクターである. 一般的に c 面を磁化容易面とするヘキサフェライトの回転磁化共鳴周波数 f_{sp} は次式に示すように c 軸方向と c 面方向の異方性磁界 H_{A1} と H_{A2} の差, すなわち結晶磁気異方性の強さに依存する.

$$f_{sp} = \frac{|\gamma| \cdot M_S}{3\pi(\mu_i - 1)} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{H_{A2}}{H_{A1}}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{H_{A1}}{H_{A2}}} \right)$$

ここで, μ_i は初透磁率, M_S は飽和磁化, γ はジャイロ磁気定数 ($-176 \times 10^9 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) である. 結晶磁気異方性の強弱を示す上式の括弧内を異方性パラメータ A とおくと,

$$A = \frac{3\pi \cdot f_{sp} \cdot (\mu_i - 1)}{|\gamma| \cdot M_S}$$

と整理することができる. 図 7 に異方性パラメータ A を Zn 量に対してプロットしたグラフを示す. Zn 置換量の増加に対して, 直線的に異方性パラメータが減少していることが明らかとなり, Z 型ヘキサフェライトの結晶磁気異方性は Zn 置換量の調整により精度よく制御することが可能であると考えられる.

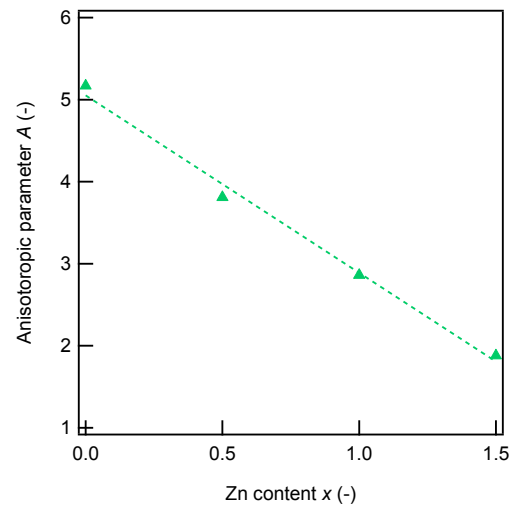


図 7 錯体重合法により合成した $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ヘキサフェライトの磁気異方性パラメータの Zn 置換量依存性

(4) Zn 置換 $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ U 型ヘキサフェライトの磁気特性

$\text{Sr}_4\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ の弱磁場下 (印加磁場 0.05 T) における磁化の温度依存性 (図 8) を測定した結果, Z 型ヘキサフェライトで見られた傾向と同様に, Zn 置換量が増加するに従って螺旋磁気秩序構造への相転移温度 (図中 \blacktriangledown) は低温側へシフトしたが, Zn 置換を行ってい

ない組成($x=0.0$)における磁気相転移温度が Z 型と比較して低温(~ 370 K)であるため、室温以上で電気磁気効果を示す組成範囲は狭く、50%の Zn 置換($x=1.0$)が限界であることが明らかになった。

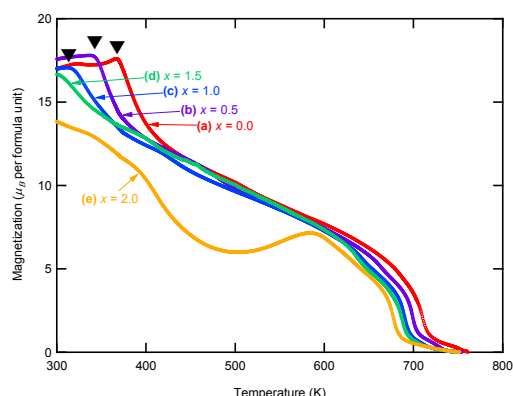


図 8 錯体重合法により合成した $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ U 型ヘキサフェライトの磁化-温度曲線

同試料についても、Z 型と同様に複素透磁率スペクトルを測定し、詳細な解析を実施した。しかしながら、U 型の複素透磁率の周波数分散は Z 型のそれとは大きく異なっており、同様のモデルでは磁壁移動成分と磁化回転成分とに分離することが出来なかった。Zn 置換量に対する変化傾向（初透磁率の増加と磁気共鳴周波数の低下）は類似していることから、Z 型と同様に Zn 置換による結晶磁気異方性の弱화가推測されるが、定量的な評価を行うには、複素透磁率スペクトルについて新たな解析モデルを構築し、さらに詳細な解析を行う必要がある。

(5) 結言

錯体重合法を適用することで、室温下で電気磁気効果を示す Z 型および U 型ヘキサフェライトへの種々の元素置換が初めて可能となり、これまでに合成された例の無い様々な新規ヘキサフェライトの合成に成功した。特に Co サイトを Zn で置換した系では、全ての組成域で Z 型および U 型構造の単相合成を、世界に先駆けて実現した。

本申請研究で合成に成功した新規なヘキサフェライトは、幅広い組成範囲で室温下でのマルチフェロイクスを示し、かつ化学組成の制御により Intrinsic な性質の一つである結晶磁気異方性を大幅に制御可能であることから、結晶磁気異方性と不可分な電気磁気特性においても、化学組成の調整による精密な特性制御が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) T. Kikuchi, S. Yoshida, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Synthesis of U-type strontium hexaferrite by polymerizable complex method, *Key Engineering Materials*, 査読有, pp. 227-230, (2013).
- (2) T. Tainaka, T. Kikuchi, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Synthesis of the $\text{Sr}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z-type ferrite by polymerizable complex method, *Key Engineering Materials*, 査読有, pp. 231-234, (2013).
- (3) T. Kikuchi, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Synthesis of Z-type hexaferrite in the Sr-Me-Fe-O (Me = Cu, Co, Zn) system by polymerizable complex method, *Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society*, 査読有, 2011, 1095.

[学会発表] (計 14 件)

- ① 菊池丈幸, 錯体重合法による $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z 型フェライトの合成, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度春季大会, 2011 年 5 月 31 日, 早稲田大学.
- ② T. Kikuchi, Synthesis of Z-type hexaferrite in the Sr-Me-Fe-O (Me = Cu, Co, Zn) system by polymerizable complex method, ECerS XII -12th Conference of the European Ceramic Society, 2011.6.20, Stockholm (Sweden).
- ③ 吉田慎二, 錯体重合法を用いた $\text{Sr}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Me=Co, Cu, Zn) の合成, 第 6 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2011 年 7 月 29 日, イーグレひめじ.
- ④ 田井中拓也, 錯体重合法を用いた $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ への元素置換の試み, 第 6 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2011 年 7 月 29 日, イーグレひめじ.
- ⑤ 田井中拓也, 錯体重合法を用いた $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の合成と磁気特性, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日, 北海道大学.
- ⑥ 田井中拓也, 錯体重合法による $\text{Sr}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z 型フェライトの合成, 第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2011 年 10 月 29 日, 東京大学駒場 II リサーチキャンパス.
- ⑦ 菊池丈幸, 錯体重合法によるストロンチウム系 U 型ヘキサフェライトの合成, 第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2011 年 10 月 29 日, 東京大学駒場 II リサ

- ーチキャンパス.
- ⑧ 田井中拓也, 錯体重合法による $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z型ヘキサフェライトの合成および磁気・電気特性, 第7回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2012年7月13日, 神戸大学.
 - ⑨ 田井中拓也, 錯体重合法で合成した $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z型ヘキサフェライトの磁気・電気特性, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月20日, 名古屋大学.
 - ⑩ T. Tainaka, Magnetic Properties of $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z-type Ferrite Synthesized by Polymerizable Complex Method, PM2012 YOKOHAMA - Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 2012.10.14-18, Yokohama (Japan).
 - ⑪ 田井中拓也, 錯体重合法により合成した Sr系ZおよびU型ヘキサフェライトの電気・磁気特性, 第51回セラミックス基礎科学討論会, 2013年1月9日, 仙台国際センター.
 - ⑫ 菊池丈幸, $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の複素透磁率, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013年3月17日, 東京工業大学.
 - ⑬ T. Kikuchi, Synthesis of Zn-substituted $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ and $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ Hexaferrites by Polymerizable Complex Method, The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), 2013.4.15-19, Okinawa (Japan).
 - ⑭ T. Kikuchi, Electromagnetic properties of Zn-substituted Z-type and U-type strontium cobalt hexaferrites, ECerS XIII -13th Conference of the European Ceramic Society, 2013.6.23-27, Limoges (France), 発表予定.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 丈幸 (KIKUCHI TAKEYUKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50316048