

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420714

研究課題名(和文) 新規な室温マルチフェロイックフェライトの合成と電気磁気特性の制御

研究課題名(英文) Synthesis of novel multi-ferroic ferrites and control of their magnetoelectric properties

研究代表者

菊池 丈幸 (KIKUCHI, TAKEYUKI)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50316048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：室温下でマルチフェロイクスを示すAl置換(Ba, Sr)-Co系Y型フェライトおよびSr-Co系 Z型フェライトについて、Fe源として二つの異なる塩を用いた錯体重合法により合成を試み、塩化物を原料として作製したフェライト粒子の形態は圧粉配向に適した高アスペクト比を有する板状となることを明らかにし、フラックス法等のポスト処理を行うことなく圧粉配向性に優れたマルチフェロイックフェライト板状粒子を得ることができた。さらに、新規なマルチフェロイックフェライトであるZn置換Sr-Co系 Z型フェライトについてメスバウアー分光法による磁気構造の解析を行い、Zn置換量と磁気構造の相関について考察した。

研究成果の概要(英文)：Polycrystalline powder samples of Al-substituted (Ba, Sr)-Co system Y-type hexaferrite and Sr-Co system Z-type hexaferrite were prepared by the polymerizable complex method from two different raw materials of iron: iron chloride and iron nitrate. Morphology of prepared hexaferrites were observed with scanning electron microscope. The shape of powder prepared from iron chloride is plate-like with high aspect ratio suitable for crystallographic orientation by mechanical powder pressing. Moreover, polycrystalline powder samples of Zn-substituted Z-type hexaferrite were prepared by the polymerizable complex method. Their Mössbauer spectra were taken at room temperature with conventional constant-acceleration spectrometer. Obtained Mössbauer spectra were numerically separated into six distinguishable components. The relationship between Mössbauer parameters and magnetic properties has been discussed.

研究分野：無機固体化学

キーワード：機能性セラミックス マルチフェロイクス ヘキサフェライト

1. 研究開始当初の背景

二種類以上の強的(ferroic)な秩序を備える物性はマルチフェロイクスとよばれ、特に強磁性と強誘電性を持ち且つ両者間に強い結合、すなわち電気磁気効果(MagnetoElectric effect: 以下 ME 効果)を示す物質は、多値メモリ、磁気記録用ヘッド、磁気センサ、エナジーハーベスティング等の様々な分野への応用が期待されることから、多くの物質系を舞台として基礎的研究が行われている⁽¹⁾。金属酸化物に限っても Cr_2O_3 をはじめとする種々の酸化物で ME 効果の発現が確認されているが、それらの多くは実用には適していない極低温や強磁場印加下で生じることが知られている⁽²⁾。しかしながら、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型フェライトが室温且つ弱磁場印加下で著しい ME 効果を示すことが報告されて以降⁽³⁾、Z型のみならず類似の結晶構造を持つ種々のヘキサフェライトの ME 効果発現を目指して多くの研究が行われた結果、U型⁽⁴⁾、Y型フェライト^(5,6)においても室温での ME 効果が報告された。先述の $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトは、安定生成する温度範囲が極端に狭いため単相合成が困難であり、X線回折レベルでクリーンな試料を合成した例は無かった⁽³⁾。そこで本研究代表者は、複雑な化学組成を有する酸化物の精密合成に適している錯体重合法⁽⁷⁾を適用することで、この $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ 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報告した^(8,9)。この研究成果に基づいて、錯体重合法を用いた種々の難合成ヘキサフェライトの合成とそれらの電気磁気効果の評価を進めた結果、数種類の新規な室温マルチフェロイックフェライトを見出した。これらマルチフェロイックフェライトにおける ME 効果の起源は、図1に示すように結晶格子の *c* 軸と垂直な円錐上を磁気モーメントが少しずつ回転して長周期の秩序構造を形成する螺旋磁気構造であると考えられており、モーメントが配される円錐の開き角と ME 特性との間には密接な関係がある。この円錐の開き角を自在に制御することができれば、ME 特性を変化させることが可能となる。つまりフェライトの持つ結晶磁気異方性の制御が ME 特性を制御する上で重要となる。そこで研究代表者は $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトのコバルトを亜鉛で置換した一連の固溶体の合成を試み、錯体

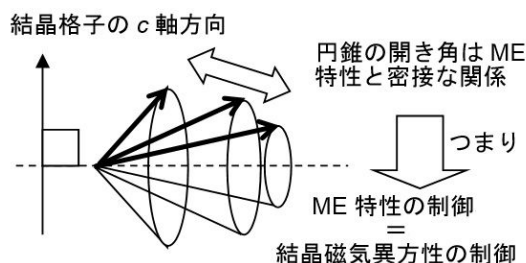


図1 結晶磁気異方性制御による ME 特性制御

重合法を用いることで $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトおよび $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ フェライトの Co を Zn で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 $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ および $\text{Sr}_4\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ の単相合成が可能であることを明らかにするとともに、Zn 置換によりそれらの結晶磁気異方性を変化させることに成功した。しかしながら、錯体重合法により合成したバルク体試料は焼結密度が低く、結晶の選択的な配向も認められないことから磁気秩序により誘起される強誘電性を正確に評価することは困難であった。

2. 研究の目的

先述の新規マルチフェロイックフェライトの共通点は、結晶構造が六方晶系に属した層状構造をもつことから構造的な異方性が強いこと、磁気モーメントは基本的に結晶の *c* 面方向へ向こうとする面内異方性をベースとした、らせん磁気構造という複雑な磁気秩序構造をもつこと、さらにこの磁気構造により誘起される分極のベクトルは *c* 軸方向を向いていることから電気的にも磁気的にも強い異方性をもつという特徴である。そのため物性を主眼においた研究では、単結晶または強磁場により配向させた焼結体試料を作製し、種々の電磁気特性を測定している。一方、合成法に着目すると、多結晶体の合成では多くの場合でコンベンショナルな固相反応法が用いられているが、Z型やU型フェライトはいずれも単相合成が困難なことで知られている相であり、第二相が共存しない高純度なマルチフェロイックフェライトの合成に成功している例は少ない。我々はこれまでに、M型やZ型などのヘキサフェライトの合成法として、水溶液プロセスである錯体重合法⁽⁷⁾が有用であることを報告してきた⁽⁸⁻¹⁰⁾。錯体重合法は、複数の成分元素を分子スケールで混合することができるため、特にマルチフェロイックフェライトのように、物性の制御において種々の元素置換が必要となり構成元素の数が多くなるうに、化学組成の精密な制御が必要とされる場合に有効な合成法といえる。また配向焼結体を得る簡便な手法として、アスペクト比の大きい板状粒子を作製し機械的な圧粉により結晶の向きを揃える方法が知られており、ヘキサフェライトにおいても古くからアルカリハライド等をフラックスとして使用した板状結晶の作製法が考案されている⁽¹⁰⁾。そこで本研究では、室温でマルチフェロイクスを示す Al 置換(Ba, Sr)-Co系 Y型フェライト⁽⁶⁾ および $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトを対象物質とし、原料に種々の塩を用いた錯体重合法による合成を行い、フェライト粒子の形態を圧粉配向に適した高アスペクト比を有する板状に制御することを試み、作製したフェライト粒子を用いて配向焼結体を試作するとともに、それらの配向度と電磁気物性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

フェライト試料の合成は全てクエン酸を用いた錯体重合法により行った。出発原料は、Ba 源として BaCO₃、Sr 源として SrCO₃、Co 源として Co(NO₃)₂・6H₂O、Al 源として Al(NO₃)₃・9H₂O をそれぞれ使い、Fe 源については Fe(NO₃)₃・9H₂O と FeCl₃・6H₂O の二種類の塩を用いて合成を行った。仕込み組成は室温でマルチフェロイクスを示すことが報告されている Al 置換(Ba, Sr)-Co 系 Y 型フェライト⁽⁶⁾ および Sr₃Co₂Z フェライトの定比組成となるよう、それぞれ Ba : Sr : Co : Fe : Al = 1 : 1 : 2 : 11 : 1 および Sr : Co : Fe = 3 : 2 : 24 とした。秤量した原料を全て蒸留水に溶解し、全金属イオン量の 5 倍当量の無水クエン酸を加えたのち、約 393 K まで加熱して脱水縮合による重合を行った。得られたゲルを大気中で約 623 K で 3 時間加熱して熱分解することで前駆体粉末を作製した。得られた前駆体粉末を乳鉢で粉砕した後、アルミナ坩堝またはボートに入れて、1173 K から 1373 K の温度範囲で 5 時間、大気中または酸素気流中にて熱処理を行うことで、目的とする Y 型フェライトの合成を行った。得られたフェライト粉末の評価として、粉末 X 線回折(XRD)による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた微細組織観察、SEM に付帯するエネルギー分散型 X 線分析器(EDX)を用いた組成分析を行った。さらにフェライト粉末を一軸加圧により機械的に圧粉することで配向処理を施したのち、1273 K から 1373 K の温度範囲で 5 時間、酸素気流中にて焼結してバルク体試料を作製した。得られたバルク体試料の配向度は、以下に示す式を用いて算出される Lotgering 配向度 $F^{(1)}$ を用いて評価した。

$$F = \frac{p - p_0}{1 - p_0}$$

ここで、 p は対象試料、 p_0 は参照試料(無配向試料)の $\{00l\}$ 面の回折強度の総和を $\{hkl\}$ 面の回折強度の総和で除した値であり、単結晶なら $F = 1$ 、無配向試料なら $F = 0$ となる。

また作製した焼結体の電磁気特性について、直流二端子法による抵抗率測定、試料振動型磁力計(VSM)を用いた磁化測定により評価を行った。

4. 研究成果

4. 1 Al 置換(Ba, Sr)-Co 系 Y 型フェライト

種々の温度条件にて Y 型フェライトの合成を行った結果、Fe 源の種類に関係なく 1273 K 以上の温度で熱処理することで、Y 型構造を持つヘキサフェライトの単相試料が得られた。図 2 に Fe 源として(a) 硝酸塩と(b) 塩化物を用いて合成した Y 型フェライトの SEM 観察写真を示す。図 2(b)の塩化物を原料として合成したフェライト粉末は(a)の硝酸塩を原料として合成したフェライト粉末と

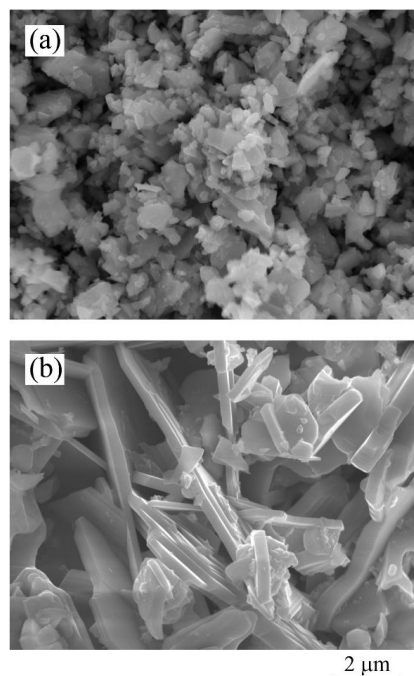


Fig.2 SEM images of Y-type hexaferrites BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ synthesized at 1273 k from (a) nitrate precursor and (b) chloride precursor.

比較して、明らかに板面方向へ著しく結晶成長しており、アスペクト比の高い板状(薄片状)粒子が得られた。このことから、フラックス法の様なポスト処理を行わなくても、塩化物原料を用いた錯体重合法によって粒子形態を制御できることが明らかになった。図 3 は、Fe 源として塩化物を使用し、種々の温度(1323 ~ 1373 K)で 5 時間、酸素気流中で熱処理することで得られた Y 型フェライト粉末の SEM 観察結果である。いずれの温度においても高アスペクト比の板状粒子が得られたが、粒子サイズの分布が広く定量的にアスペクト比を求めるのは困難である。そこで、これらの試料の粉末 X 線回折パターンから Lotgering 配向度を見積もった。一般的に、板状結晶の粉末 X 線回折の測定においては、粉末試料をホルダーに充填する際に加えられる機械的圧力により板状結晶の板面は X 線照射面と平行になり選択配向し易い。従って粉末 X 線回折測定における選択配向の程度から、圧粉配向性が簡易的に評価できると考えた。図 3 に図 2 に示した板状 Y 型フェライト粒子の XRD パターンを、比較用に硝酸塩を用いて 1373 K で合成した試料(d)と併せて示す。硝酸塩から合成した試料はほぼ無配向状態($F = 0.01$)であるのに対し、塩化物から合成した試料では、観測された回折ピークのうち $\{00l\}$ 面の回折強度が相対的に増加していることから、フェライトの結晶は明らかに c 軸配向していることがわかった。また合成温度が上昇するにつれて $\{00l\}$ 面の回折ピークが強くなっており、Lotgering 配向度も $F = 0.06$ (1323 K) から $F = 0.16$ (1373 K) へと増加することが明らかになった。

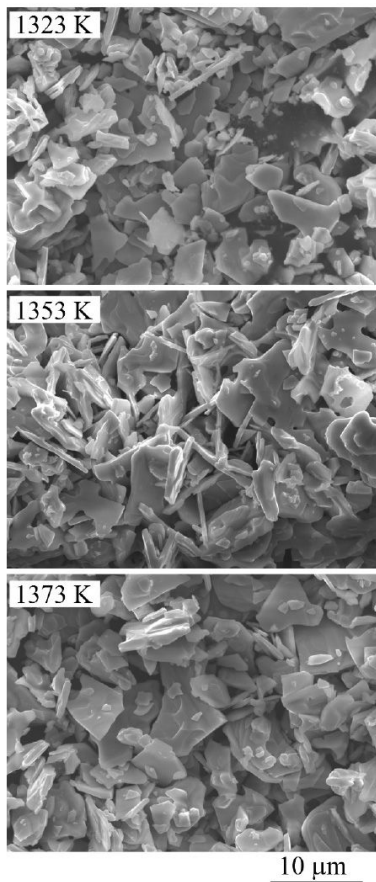


Fig.3 SEM images of Y-type hexaferrites $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ synthesized at various temperatures.

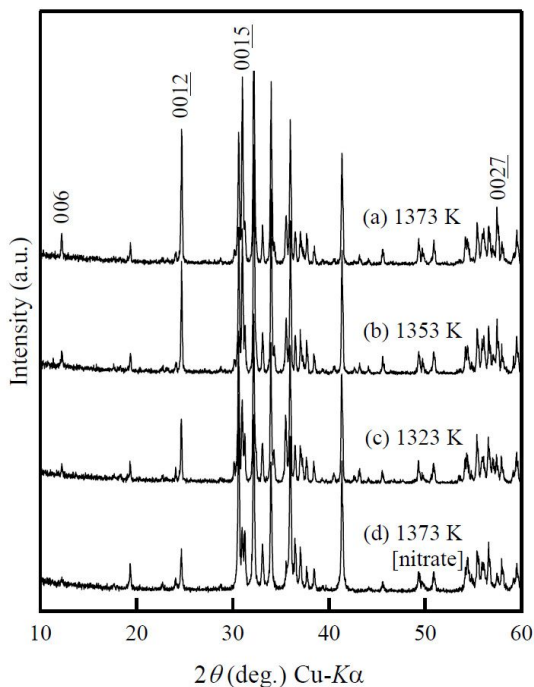


Fig.4 XRD patterns of Y-type hexaferrite $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ synthesized at (a) 1373 K, (b) 1353 K, and (c) 1323 K from the chloride precursor.

この結果から、Y型フェライトの合成温度

は高いほど、板面方向の結晶成長が促進され高アスペクト比の板状粒子となり圧粉配向性が向上することが期待される。最後に 1323 K で合成した Y 型フェライト板状粒子を一軸加圧により配向処理を施したのち、1473 K で 5 時間、大気中で熱処理を行うことで焼結体試料を作製した。

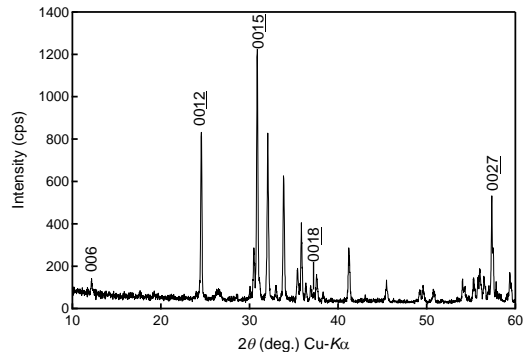


Fig.5 Surface XRD pattern of Y-type hexaferrite $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ sintered at 1473 K for 5h in air.

図 5 に作製した焼結体表面の X 線回折パターンを示す。算出した Lotgering 配向度 F は約 0.33 であり、電磁気特性を評価するには十分な配向度とは言い難い結果であった。同試料の表面の微細組織を SEM により観察した結果 (図 6)、基本的には結晶が配向する傾向にあるが、板面がランダムに向いている部分も多く、また焼結反応の進行も不十分でポーラスな組織であることがわかった。

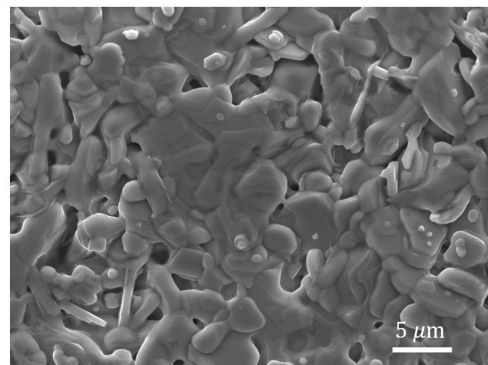


Fig.6 Surface SEM image of Y-type hexaferrite $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ sintered at 1473 K for 5h in air.

次に磁気特性における配向の効果を確認するため、VSM による磁化測定を行った。図 7 に圧粉配向処理を施して焼結した試料の磁場印加方向が異なる 2 種類の $M-H$ カーブを示す。図中(a)はバルク表面に対して平行に、(b)は垂直に磁場を印加して測定した結果である。バルク表面に平行に磁場印加した場合の磁化は垂直に印加した場合と比較して約 25% 高い磁化を示した。この結果は c 面方向を磁化容易軸とする Y 型ヘキサフェライトを c 軸配向したバルク体の測定結果としてはリーズナブルと言える。

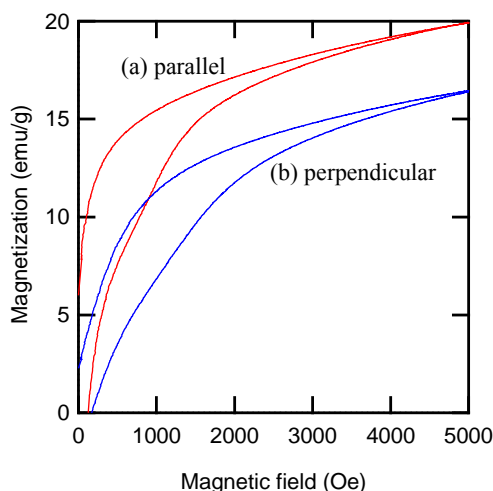


Fig.7 *M-H* curves of oriented Y-type hexaferrite BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂ bulk sample under different direction of applied magnetic field.

一方で、電気特性および焼結密度においては、配向処理による顕著な効果は認められなかった。今後、Y型フェライトの*c*面方向への結晶成長促進のみならず、機械的圧粉による配向処理の条件や焼結温度等の最適化が必要であると考えられる。また Sr₃Co₂Z フェライトの結果も、概して Al 置換 Y 型フェライトと同様の結果であった。

4. 2 Zn 置換 Sr-Co 系 Z 型フェライトのメスbauer分光

室温マルチフェロイックフェライトのひとつである Zn 置換 Sr-Co 系 Z 型フェライト Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ (*x* = 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) についてメスbauer分光法による磁気構造の解析を行った。以下に得られた知見の概要を示す。

・得られたメスbauerスペクトルは6成分の磁気分裂サイトで良いフィッティングを得ることができた

・フィッティングにより得られたメスbauerパラメータから以下の結論を得た。

全ての組成においてアイソマーシフトの平均値は高スピン (*S* = 5/2) の Fe³⁺ の値であり、導電性の原因と考えられている Fe²⁺ の生成は確認できなかった。

四極子分裂の Zn 量依存性から Zn 置換量 *x* = 1.0 ~ 1.5 の間で結晶磁気異方性が面内異方性から一軸異方性へと変化していると考えられる。

内部磁場は Zn 量の増加に伴って減少傾向を示し、Zn 置換により Fe³⁺ の磁気モーメントが低下することが明らかになった。各磁気分裂サイトの分率から Zn 置換量 *x* = 1.0 までの組成範囲では Zn²⁺ の置換サイトは4配位サイトであると考えられる

<引用文献>

(1) Nicora A. Spaldin and M. Fiebig, *SCIENCE*, **309** (2005), 391-392.

(2) D. I. Khomskii, *Physics* **2** (2009), 20.
 (3) Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, *Nature Materials* **9** (2010), 797-802.
 (4) K. Okumura, T. Ishikura, M. Soda, T. Asaka, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011), 212504.
 (5) T. Kimura, G. Lawes, and A. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 137201.
 (6) S. Hirose, K. Haruki, A. Ando and T. Kimura, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014), 022907-1-4.
 (7) M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (8) (2009) 857-862.
 (8) T. Kikuchi, T. Nakamura, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Y. Ikeda, M. Nakamura, M. Miki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29** (5) (2004) 2305-2308.
 (9) T. Kikuchi, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, *Mater. Res. Bull.*, **46** (2011) 1085-1087.
 (10) Jpn. Patent, JP1128331.
 (11) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9** (1959), 113.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

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, **566** (2013), pp. 227-230.

T. Tainaka, T. Kikuchi, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Synthesis of the Sr₃Zn₂Fe₂₄O₄₁ Z-type ferrite by polymerizable complex method, *Key Engineering Materials*, 査読有, **566** (2013), pp. 231-234.

〔学会発表〕(計14件)

菊池丈幸, 平野翔太郎, 小舟正文, 中西真, 藤井達生, 錯体重合法を用いた Al 置換(Ba, Sr)-Co 系 Y 型ヘキサフェライトの粒子形態制御, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016/3/14-16, 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区).

T. Kikuchi, M. Kobune, M. Nakanishi, T. Fujii, Mössbauer study of Sr₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ Z-type hexaferrite, 2015 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2015), 2015/12/15-20, ホノルル (アメリカ合衆国).

菊池丈幸, 平野翔太郎, 小舟正文, 中西真, 藤井達生, マルチフェロイックフェライトの高配向焼結を目指した粒子形態制御の試み, 第53回粉体に関する討論会, 2015/9/28-30, 高山市民文化会館 (岐阜県高山市).

菊池丈幸, 小舟正文, 中西真, 藤井達生, Sr₄Me₂Fe₃₆O₆₀ (Me = Co, Ni, Cu, Zn) U

型ヘキサフェライトの合成，日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム，2015/9/16-18，富山大学五福キャンパス（富山県富山市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生， $Sr_4Co_{2-x}Zn_xFe_{36}O_{60}$ の磁気・電気特性，第 10 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会，2015/7/24，京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザ（京都府宇治市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生， $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ Z 型ヘキサフェライトの生成過程，日本セラミックス協会 2015 年年会，2015/3/18-20，岡山大学津島キャンパス（岡山県岡山市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生，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，化学工学会姫路大会，2014/12/8-9，じばさんびる（兵庫県姫路市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生，高田 潤，池田靖訓，Zn 置換 Z 型ストロンチウムフェライトのメスパウアー分光スペクトル，日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム，2014/9/9-11，鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生，高田 潤，池田靖訓，メスパウアー分光法による $Sr_3Co_{2-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$ Z 型ヘキサフェライトの磁気構造の解析，第 9 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会，2014/7/25，大阪府立大学中百舌鳥キャンパス学術交流館（大阪府堺市）。

菊池文幸，小舟正文，中西 真，藤井達生，高田 潤，池田靖訓， $Sr_3Co_{2-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$ 中の Fe イオンの化学状態，日本セラミックス協会 2014 年年会，2014/3/17-19，慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川県横浜市）。

菊池文幸，中村龍哉，中西 真，藤井達生，高田 潤，池田靖訓，Zn 置換による $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ の結晶磁気異方性制御，第 8 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会，2013/7/26，龍谷大学瀬田学舎（滋賀県大津市）。

T. Kikuchi, T. Tainaka, T. Nakamura, M. Kobune, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, 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, リモージュ（フランス）。

T. Kikuchi, T. Nakamura, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Magnetic properties of cobalt and tin substituted barium hexaferrite fine powders prepared by polymerizable complex method, ECerS XIII -13th Conference of the

European Ceramic Society, 2013/6/23-27, リモージュ（フランス）。

T. Kikuchi, T. Nakamura, M. Kobune, T. Yamasaki, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada and Y. Ikeda, Synthesis of Zn-substituted Sr_3Co_2Z and Sr_4Co_2U Hexaferrites by Polymerizable Complex Method, The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), 2013/4/15-19, 沖縄コンベンションセンター（沖縄県宜野湾市）。

〔その他〕

イノベーションジャパン 2015 - 大学見本市出典，出展研究者：菊池文幸，展示タイトル：水溶液プロセスによる種々の電磁気セラミックスの合成，2015/8/27-28，東京ビッグサイト（東京都江東区）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 文幸 (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