

Cu 部分置換によるコバルトフェライト (CoFe₂O₄) の磁歪定数の向上

環境エネルギー工学専攻 エネルギー量子工学コース
環境エネルギー材料工学領域 牟田研究室 小杉 静花

1. はじめに

図1に示すように、強磁性体に磁場を印加すると長さ変化(歪み)が生じる(磁歪効果)¹⁾。また、応力の印加により磁気的性質が変化する(逆磁歪効果)²⁾。顕著な磁歪効果や逆磁歪効果を示す磁歪材料は、魚群探知機等の振動子として用いられている。さらに、近年では、生産設備や建造物のモニタリング等を行うIoT技術の無電源ワイヤレスネットワークに対して、磁歪材料を用いた振動発電の応用が期待されている。

現在、Tb-Dy-Fe化合物およびFe-Ga合金が磁歪材料として実用化されている。これらの材料は優れた性能を示すが、高コストであることが応用研究の妨げになっている。そこで、原料コストおよび製造コストの優位性が期待できる金属酸化物系のCoFe₂O₄に注目した。

先行研究において、CoFe₂O₄のCoをCu部分置換すると磁歪特性が向上し、従来材料を遥かに凌駕する大きな歪みが得られることが明らかになった³⁾(図2)。これまでにCoFe₂O₄のCoやFeの他元素での部分置換が行われてきたが、このように顕著に磁歪特性が向上した例はなく、Cu部分置換による磁歪特性の向上のメカニズムに興味もたれる。そこで、歪みの大きさを表す指標である磁歪定数におよぼすCu部分置換の影響を明らかにすることを本研究の目的とした。

本研究では、 λ_s 、 λ_{100} および λ_{111} の3種類の磁歪定数に着目した。 λ_s は飽和磁歪定数と呼ばれ、ランダム配向の多結晶の歪みの大きさを表す指標である。また、 λ_{100} および λ_{111} はそれぞれ単結晶の<100>および<111>方向の磁歪定数であり、 λ_s と下式で関係付けられる。

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \quad (1)$$

つまり、 λ_{100} および λ_{111} は λ_s の大きさを決める重要因子である。本研究では、Cu-Coフェライト(Cu_xCo_{1-x}Fe₂O₄)の多結晶試料を用いて λ_s のCu部分置換量依存性を評価した。そして、単結晶試料の育成を試み、その λ_{100} および λ_{111} を調べた。

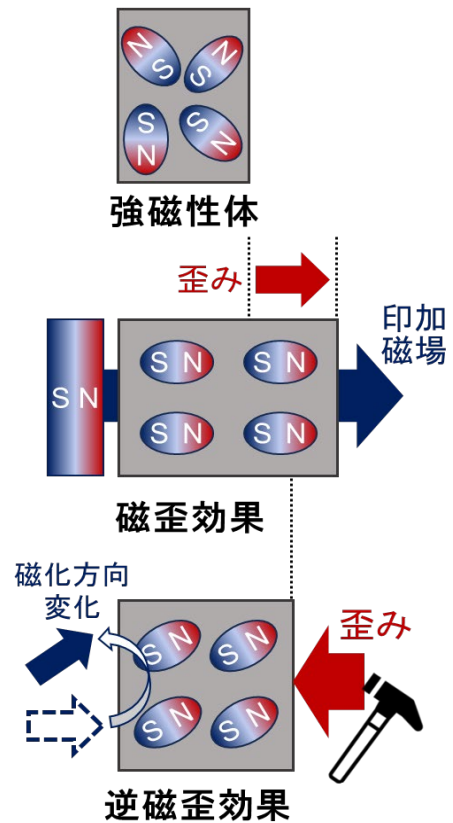


図1:磁歪効果および逆磁歪効果の概念図

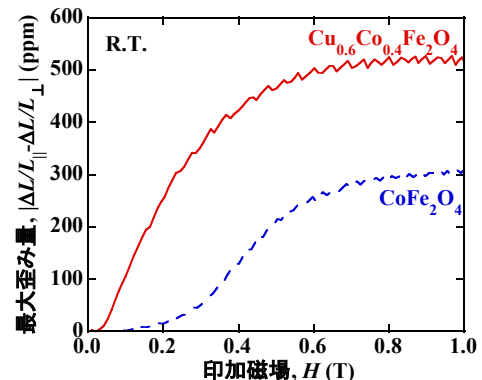


図2:Cu部分置換によるCoFe₂O₄の磁歪特性の向上³⁾

2. 実験方法

α -Fe₂O₃、CoO および Cu₂O を出発原料とし、Cu-Co フェライトの多結晶試料および単結晶試料を作製した。試料の結晶相および結晶方位の決定にはX線回折を利用した。また、磁歪定数の評価には歪みゲージ法を用いた。

3. 実験結果・考察

3.1 多結晶試料の磁歪特性の評価

多結晶試料の飽和磁歪定数 $-\lambda_s$ のCu部分置換量 x 依存性を図3に示す。Cu部分置換量の増加に伴い、 $-\lambda_s$ の値は増加し、 $x = 0.5 \sim 0.6$ の試料において最大値を示した。 $x = 0.5$ の試料の $-\lambda_s$ の値は250 ppmであった。しかし、 $x = 0.7$ の試料の $-\lambda_s$ の値は $x = 0.0$ の試料の値より小さくなる。結晶相は $0.0 \leq x \leq 0.6$ の試料で立方晶であり、 $x = 0.7$ の試料で立方晶と正方晶の二相混合であった。したがって、立方晶領域において、 $-\lambda_s$ の値はCu部分置換量の増加に伴い、向上する。

CoFe₂O₄はスピネル構造を示す。スピネル構造では、O²⁻により四面体および八面体が形成され、その中心を金属イオンが占有している(図4)。結晶相の変化は、八面体の中心をCu²⁺が占有した際に、八面体が歪んだ方が電子的に安定した状態になるJahn-Teller効果に起因する。つまり、Jahn-Teller効果と $-\lambda_s$ の値は密接に関係することが示唆される。

3.2 単結晶試料の磁歪特性の評価

得られた試料の外観およびLaue写真を図5に示す。試料の外観には、単結晶に特徴的なファセットが見られた。また、Laue写真では中心付近に対して3回対称のLaue斑点が観察された。この斑点はすべて、立方晶スピネル構造の{111}面の回折パターンと一致する。つまり、Cu-Co フェライト単結晶試料の育成に成功した。この単結晶試料を用い、磁歪定数 λ_{100} および λ_{111} を算出した。その結果、 $\lambda_{100} = -573$ ppm および $\lambda_{111} = 76$ ppmであった。(1)式より、Cu部分置換したCoFe₂O₄の大きな負の λ_s は、顕著に大きな負の λ_{100} および小さな λ_{111} に起因する。

4. まとめ

本研究では、Cu-Co フェライトの λ_s 、 λ_{100} および λ_{111} の3種類の磁歪定数を明らかにすることを目的とした。多結晶試料では、立方晶領域においてCu部分置換に伴い、 $-\lambda_s$ の値は増加する。Jahn-Teller効果に起因した正方晶への結晶相の変化により $-\lambda_s$ の値が急激に小さくなることが明らかになった。また、単結晶試料の育成に成功し、その試料から λ_{100} および λ_{111} を評価した。その結果、本研究の単結晶試料の大きな負の λ_s は、顕著に大きな負の λ_{100} および小さな λ_{111} に起因することが明らかになった。今後は、 λ_{100} および λ_{111} の大きさの決定要因の一つである弾性定数の評価に取り組み、CoのCu部分置換による磁歪特性向上のメカニズムを追求していきたい。

参考文献

- 1) J. P. Joule, *Ann. Electr. Magn. Chem.*, **8** (1847) 219-224.
- 2) E. Villari, *Ann. Phys. Chem.*, **126** (1865) 87-122.
- 3) S. Kosugi, *et al.*, *Mater. Trans.*, **64** (2023) 2014-2017.

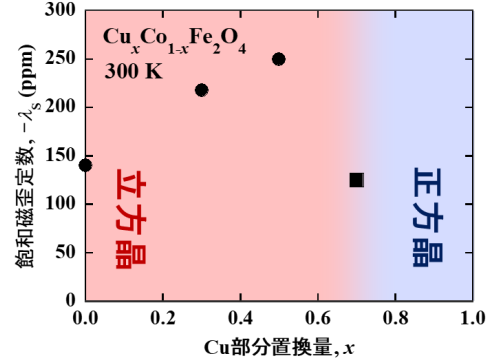


図3: Cu-Co フェライト多結晶試料の飽和磁歪定数 $-\lambda_s$ のCu部分置換量 x 依存性

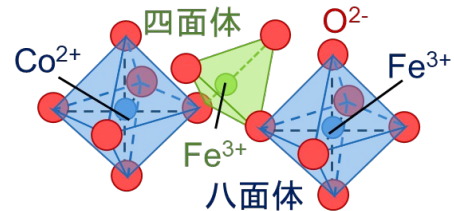


図4: CoFe₂O₄のスピネル構造の概略図

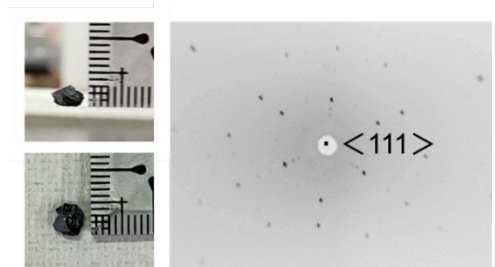


図5: Cu-Co フェライト単結晶試料の外観およびLaue写真