

産学共創基礎基盤研究プログラム 令和元年度事後評価結果

1. 研究課題名：電子論に基づいたフェライト磁石の高磁気異方性化指針の確立

2. 研究代表者：柳原 英人（筑波大学 数理物質系 教授）

3. 研究概要

本研究課題は、磁気異方性を決定づける結晶場とスピン軌道相互作用を制御することにより、スピネル型フェライトに巨大な一軸性の磁気異方性を誘導し、新規な酸化物磁石材料を創生しようとする研究である。具体的には、以下の6つの目標を掲げて研究が進められた。

- ① Co^{2+} 等の軌道角運動量を有する遷移金属イオンを含むスピネル型フェライト薄膜に、基板との格子不整合を利用して正方歪を導入することにより、一軸性の磁気異方性を誘導し、その値を最大化する。
- ② X線磁気円二色性（XMCD）や磁気光学効果（MOKE）等の手法を駆使し、実験・理論の両面から薄膜試料を総合的に理解することで、正方歪と遷移金属イオン種に関する高磁気異方性化の指針を確立する。
- ③ スピネル型フェライト微粒子に、ヤーン・テラー（JT）効果を利用して正方歪を導入し、高磁気異方性を有するスピネル型フェライト微粒子を作製し、磁石材料としての可能性を示す。
- ④ 結晶構造、局所歪等を制御した合金粒子やコンポジット粒子の合成方法を確立する。
- ⑤ スピネル型フェライトで得られた知見を六方晶型フェライトやペロブスカイト型フェライトに展開することで、さらなる高磁気異方性化を試みる。
- ⑥ 薄膜及び微粒子に関して得られた実験的、理論的な知見を総合的に取り扱い、フェライト材料における高磁気異方性化の指針を確立する。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果

(1) 薄膜における磁気異方性の最大化と磁気異方性に及ぼす遷移金属イオン種の影響解明

MFe_2O_4 (M: Co, Mn, Rh 等) エピタキシャル成長薄膜に、基板との格子不整合を利用して正方歪を導入し、誘導される一軸性の磁気異方性の大きさを系統的に調べた。その結果、Mイオンを4d遷移金属イオンとした場合には、イオンが低スピン状態となり、高い磁化と磁気異方性は得られないことを明らかにした。一方、Mイオンを Co^{2+} とした CoFe_2O_4 においては、+3.5%の歪が導入された時に最大で 4 MJ/m^3 、-4%の歪の導入により -6 MJ/m^3 の磁気異方性を誘導することに成功した。この異方性エネルギーは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性エネルギーに相当する大きさであり、スピネル型フェライトで高磁気異方性を得た結果とし

て評価される。

さらに、誘導された磁気異方性定数と歪の関係から磁気弾性定数を決定し、その値がバルクの値と同程度であることを示した。

(2) JT 効果を利用した高磁気異方性スピネル型フェライト微粒子の作製

$(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x \geq 0.9$) 微粒子においては、JT 効果による正方歪が生じ、保磁力、異方性磁界が増大することを示した。この結果は、格子歪を生じさせるイオンと大きな磁気弾性効果を生み出すサイトが結合しうることを実験的に示しており、JT 効果による異方性誘導が可能であることを示した結果と評価される。

一方で、大量の Cu^{2+} は磁化を低下させる。これを抑制するために Cu^{2+} に代わるイオンを検討したが、磁化低下の解決には至っていない。

(3) コンポジット粒子の合成方法の確立

$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Li})\text{Fe}_2\text{O}_4$ において、 $63.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$ の飽和磁化および 508 kA/m の保磁力を発現させることに成功した。この結果を元に、 CoNiLi フェライトと FeCo で構成されるコンポジット材料を作製したが、フェライトと FeCo 間で十分な磁気結合を得るには至っていない。 CoNiLi フェライトにおける高保磁力のメカニズム解明やナノコンポジット化は今後の課題である。

(4) 得られた知見の六方晶型フェライトへの展開及びフェライト材料における高磁気異方性化の指針確立

スピネル型フェライトや六方晶型フェライトにおける格子歪による誘導磁気異方性を計算するために、磁性遷移金属イオン周辺の酸素及び第一近接のカチオンまで含んだクラスターについて、タイトバインディング法を用いる手法を開発した。この方法をM型六方晶型フェライトの磁気異方性の計算に適用し、実験値に近い計算結果を得ると共に、磁気異方性に大きく影響を与えるサイトについても明らかにした。

さらには、同方法のY型六方晶型フェライトにおける磁気異方性の定量的計算への適用も試みたが、フェライト材料全体をカバーする高磁気異方性化指針の確立までには至っていない。

4-2. 今後の研究に向けての期待

薄膜材料においては希土類-3d 遷移金属化合物にも匹敵する高い磁気異方性を得ることに成功した。この結果をバルク材料へと繋げるために、JT 効果を利用して高異方性の微粒子を作製することを提唱し、原理的にはそれが可能であることを示した。一方で、JT 効果で異方化したスピネル型フェライト微粉は、その磁化が低く、実用磁石とできる特性は得られていない。微粉のナノコンポジット化等を含めて、薄膜での成果が微粒子に展開され、新規の実用フェライトバルク磁石の作製に繋がることを期待したい。

スピネル型フェライトで得られた知見を六方晶型フェライトへと展開した。今後、研究が進化し、フェライト材料全体をカバーする高異方性化のための指針が構築されることを期待したい。

4-3. 総合評価

総合評価 A

軟磁性材料として利用されているスピネル型フェライトに高い一軸性の磁気異方性を誘導し、新規な磁石材料を創製すると共に、得られた知見を六方晶型フェライト等にも展開し、フェライト材料における高磁気異方性化の指針を確立しようとするものである。

薄膜材料の研究においては、基板との格子不整合を利用して、 $-6\sim 4$ MJ/m³の異方性エネルギーを有する CoFe₂O₄ 薄膜を得た。この値は希土類-3d 遷移金属合金の異方性エネルギーに相当するものである。また、JT 効果を利用して、スピネル型微粒子に正方歪を発生させ、一軸性の磁気異方性を誘導できることを実験的に示した。これらの点は、新規なフェライト磁石材料の創製に関する基礎的知見として高く評価される。また、得られた知見を、六方晶型フェライト等の磁気異方性の計算にも展開した点も評価される。

一方で、実用的な磁石材料と使用可能なスピネル型フェライト磁粉の開発や六方晶型フェライト体をカバーする高異方性化の指針確立については、今後の課題として残されている。

以上を総合的に考慮し、研究成果は目標通りだった、と評価した。

以上