

新規磁気秩序誘起型強誘電体酸化物の合成と それらの高配向・高密度焼結体の作製および電気磁気特性の評価

Synthesis of a Novel Magnetically Induced Ferroelectric Oxides, Preparation of High-density and Highly Oriented Sintered Compacts, and Evaluation of Their Magnetolectric Property.

H25助自21

代表研究者 菊池 丈幸 兵庫県立大学 工学研究科 准教授
Takeyuki Kikuchi Associate Professor, Graduate School of Engineering, University of Hyogo

$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z-type and $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ U-type hexaferrites with substitution for Co^{2+} ion by various divalent ions (mainly by Zn^{2+}) were synthesized as a novel magnetically induced ferroelectric oxides. Synthesis of various hexaferrites was done by polymerizable complex method. High purity reagent of strontium carbonate, iron (III) nitrate ennnahydrate, cobalt (II) nitrate hexahydrate and zinc oxide were used as starting materials. They were dissolved in distilled water with citric acid. Prepared aqueous solution was heated for dehydration and gelling. Thermal pyrolysis was carried out by heating the gel. The obtained precursor powders were ground with an alumina mortar and compacted by uniaxial pressing into disk specimens and then heated at temperature range between 1423K and 1483K for 5 hours in air. Phase identification and determination of lattice parameters were carried out by powder X-ray diffraction. 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 were discussed by magnetization measurements by using a vibration sample magnetometer. 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. The complex permeability and permittivity over 0.2-18GHz were measured using a vector network analyzer with transmission-reflection-line (TRL) calibration. For Zn substituted Z-type hexaferrite $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, the initial permeability increased from ~ 7 ($x=0$) to ~ 32 ($x=1.5$) and the spin resonance frequency shifted from ~ 3 GHz ($x=0$) to ~ 200 MHz ($x=1.5$), as the Zn content was increased. Zn substituted U-type hexaferrite also showed similar behavior to Z-type. These results indicate that magnetocrystalline anisotropy of the Z-type and U-type hexaferrites was weakened by Zn-substitution.

研究目的

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、電気磁気効果を利用した実用デバイスが現実的なものとなってきた。 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ は安定生成する温度範囲が狭く一般的な合成法では単相を得ることが困難であるが、合成法として錯体重合法を適用することで比較的容易に単相合成が可能になった。但し、錯体重合法による合成では、得られる焼結体がポーラスな組織を持つことが知られており、 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトの場合でも同様な結果が得られている。得られた焼結体の相対密度は90%程度であり、結晶方位の選択的な配向も認められない。このようなポーラスな焼結体では強誘電性の正確な評価は困難であり、また異方性の強い電気磁気効果の評価するためにも高配向・高密度焼結体の作製が不可欠である。しかしながら、先述のプロセスウインドウの狭さからHIPやCIPなどの焼結手法を安易に用いれば、第2相の生成を抑制することが困難であり適切であるとはいえない。そこで本研究では、強磁性体分野で広く用いられている磁場配向と強誘電体分野で注目を集めている電気泳動法および二段階焼結法を組み合わせることで高配向・高密度焼結体の作製を試みる。すなわち、目的のフェライト相の合成においては、高い反応性の前駆体を得ることができる錯体重合法のアドバンテージを最大限に活用し、種々の構造・組成を有する新規な難合成ヘキサフェライト(Z, U, Y型)の高純度合成を実現し、焼結体の作製においては、セオリーに沿った微粉化による反応性向上と、外場印加(磁場および電場)による配向処理に加えて、高密度なセラミックス作製に適した手法として一般的に認識されてきている二段階焼結法を用いることで、高い配向度と高い密度を実現する。得られた焼結体について、磁場中にお

ける誘電率、分極測定による電気磁気効果の評価を実施し、新規な磁気秩序誘起型強誘電体を見出すことを研究目的とする。

概要

本研究では、室温・弱磁場下で強い電気磁気効果を示す $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z型フェライト(以下 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$)および $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ U型フェライト(以下 $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$)を出発点として、新規な磁気秩序誘起型強誘電体を探索することを目的として、成分元素のひとつであるCoの種々の2価遷移金属による置換を試みた。試料の合成は難合成ヘキサフェライトの単相合成に有効であることがわかっている錯体重合法を用いて行い、単相試料が得られるよう合成条件の最適化を行った。粉末X線回折による結晶相の同定を行った結果、Z型では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でも部分置換が可能であることが明らかになった。Z型、U型ともに、Zn置換をおこなった系に着目し、得られたフェライトの室温下における磁化測定を行った結果、広い組成範囲で電気磁気効果の起源であるとされる螺旋磁気構造に特有の2段階で飽和する磁気ヒステリシスカーブが得られ、また弱磁場下における磁化の温度依存性を測定した結果、Z型では75%、U型では50%のCoをZnで置換しても、螺旋磁気構造への相転移温度は室温より高い温度(350 K以上)であることが明らかになった。従って本研究で合成に成功したZn置換 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ フェライトやZn置換 $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{U}$ フェライトは、室温下で磁気秩序誘起型の強誘電性を示す可能性が高いと考えられる。また高周波帯域(~10 GHz)までの複素透磁率および複素誘電率の周波数依存性を測定した結果、Z型、U型ともにZn置換量の増加に伴って初透磁率が増加し、回転磁化共鳴周波数が著しく低下することが

わかった。これらの変化挙動から、無置換組成でc面方向にある結晶磁気異方性はZn置換量の増加に伴って弱まる傾向にあると考えられる。先述のように、螺旋磁気構造は電気磁気効果の起源であると考えられているが、この磁気構造は結晶磁気異方性と不可分の関係であり、Zn置換量を変化させることで結晶磁気異方性を自在に変化させることが可能になることは、すなわち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ている。将来、ヘキサフェライトの電気磁気効果を応用した様々なマルチフェロイックデバイスを作製する際には、その電気磁気効果を調整する手法として化学組成の制御が有効であり、高精度な化学組成制御ができる錯体重合法が合成法として最適であるといえる。

－以下割愛－

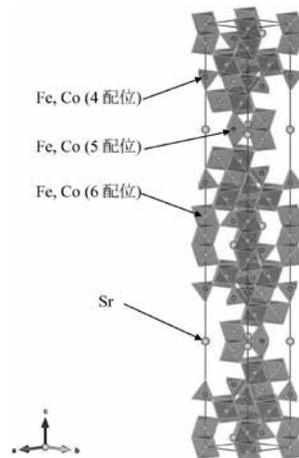


Fig.1 Crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.