



Title	スピネル型Cu-Co系フェライトの作製と磁歪特性の向上
Author(s)	久松, 美佑
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105487
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (久松 美佑)	
論文題名	スピネル型Cu-Co系フェライトの作製と磁歪特性の向上
論文内容の要旨 磁場印加による寸法変化を利用する磁歪材料は、エネルギーハーベスティングや精密位置決め用アクチュエータ、高感度センサなどへの応用が期待されている。市販の磁歪材料であるTerfenol-Dは高い磁歪を示す一方で、希土類元素の資源制約や機械的脆さに課題を有する。これに対し、コバルトフェライト (CoFe_2O_4) は、希土類元素を含まないにもかかわらず高い磁気異方性と磁歪を示す。先行研究により、CoFe_2O_4のCoをCuで部分置換し、結晶にヤーン・テラー歪みを導入することで磁気異方性定数や保磁力が向上したことが報告されている。これは、材料の磁気異方性定数と内部応力が磁歪を介して結合していることに起因する。本研究では、CoFe_2O_4のCoをCuで部分置換したCu-Co系フェライトを作製し、その結晶構造、磁気特性および磁歪特性を調査した。さらに、得られた結果を基に、Cu-Co系フェライトの結晶構造が磁歪特性に及ぼす影響を検討した。また、優れた磁歪特性を示す$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$のFeを他元素で部分置換することで、低印加磁場領域における磁歪の磁場感受性の向上を試みた。 第2章では、$0.0 \leq x \leq 1.0$ のバルク$\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$を固相反応法により作製し、焼成温度を変化させて結晶構造、磁気特性および磁歪特性を系統的に評価した。X線回折測定により結晶相を同定した結果、Cuの部分置換量の増加に伴って、特定組成で結晶構造が立方晶から正方晶へ変化することを明らかにした。磁気特性の組成依存性として、xの増加に伴い飽和磁化は減少し、正方歪みの増大に伴い保磁力は増加することが示された。磁歪測定の結果、立方晶組成 ($x = 0.5, 0.6$) において、文献に報告されているCoFe_2O_4を上回る磁歪特性が得られた一方、正方晶組成では磁歪が急激に減少することが判明した。この結果は、Cu-Co系フェライトの磁歪特性と結晶構造の関係性を示唆している。 第3章では、$\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$における結晶構造と磁歪特性の関係を明確にするため、室温で正方晶の$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$を加熱急冷処理し、高温相を凍結することで、室温で立方晶構造が得られるかを検討した。その結果、1033 Kからの急冷により立方晶試料を得ることに成功した。熱処理前の正方晶試料では、磁歪は磁場増加とともに緩やかに増加し、2.4 Tにおいても極大を示さなかった。これに対し、1033 Kから急冷した立方晶試料では、$\Delta L/L_{\parallel}$ および $\Delta L/L_{\perp}$ とも低印加磁場領域で顕著に立ち上がり、約0.2 Tで極大を示す特徴的な磁歪曲線が得られた。さらに、1033 Kから急冷した試料を再度1033 Kまで加熱し徐冷したところ、結晶構造は正方晶に戻り、磁歪曲線も初期試料と同型に復帰した。したがって、熱処理前後の磁歪曲線の顕著な変化は、結晶方位や粒径変化が主因ではなく、結晶構造の違いに起因することが明らかになった。また、室温で立方晶が安定な$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$においても加熱急冷後に低印加磁場での磁歪の磁場感受性や飽和近辺の磁歪の大きさに明確な差が現れた。これは微視構造の制御により磁歪特性を変調し得ることを示している。 第4章では、$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$のFeを他の三価金属イオンで部分置換し、低印加磁場での磁歪特性の向上を試みた。$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{X}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{In}$) を作製し、立方スピネル単相が得られる組成範囲で磁気特性および磁歪特性を評価した。結晶相を同定した結果、いずれの試料も立方晶構造であることを確認した。磁化測定結果から、$\text{X} = \text{Mn}, \text{Ga}, \text{In}$の試料で低印加磁場における磁化の立ち上がりが顕著に増大し、磁気異方性の低下が生じていることを明らかにした。磁歪測定の結果、$\text{X} = \text{Mn}$およびGa置換試料では$\Delta L/L$-H 曲線の初期勾配が大きく向上し、低印加磁場で大きな磁歪を発現できることが分かった。 本研究ではコバルトフェライトの一部をCuで置換したスピネル型Cu-Co系フェライトに着目し、磁歪特性の向上を試みた。その結果、(i) 立方晶$\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (とくに$x = 0.5, 0.6$) でCoFe_2O_4を凌駕する磁歪特性を実現できること、(ii) 低印加磁場での大きな磁歪は立方晶構造に起因すること、(iii) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$において$\text{Fe}^{3+}$を$\text{Mn}^{3+}$や$\text{Ga}^{3+}$で部分置換することで、磁歪の低下を抑えつつ低印加磁場での磁歪の磁場感受性を向上できることを示した。以上より、Cu-Co系フェライトを用いた希土類フリー磁歪材料において、磁歪量および低印加磁場領域での磁歪の磁場感受性を用途に応じて設計するための具体的な材料設計指針が得られた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (久松美佑)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	中川 貴
	副 査	教授	倉敷 哲生
	副 査	准教授	清野 智史
	副 査	教授	藤枝 俊 (島根大学・先端マテリアル研究開発協創機構)

論文審査の結果の要旨

磁場印加による寸法変化を利用する磁歪材料は、エネルギーハーベスティングや精密位置決め用アクチュエータ、高感度センサなどへの応用が期待されている。市販の磁歪材料である Terfenol-D は高い磁歪を示す一方で、希土類元素の資源制約や機械的脆さに課題を有する。これに対し、コバルトフェライト (CoFe_2O_4) は、希土類元素を含まないにもかかわらず高い磁気異方性と磁歪を示す。先行研究により、 CoFe_2O_4 の Co を Cu で部分置換し、結晶にヤーン・テラー歪みを導入することで磁気異方性定数や保磁力が向上したことが報告されている。これは、材料の磁気異方性定数と内部応力が磁歪を介して結合していることに起因する。本研究では、 CoFe_2O_4 の Co を Cu で部分置換した Cu-Co 系フェライトを作製し、その結晶構造、磁気特性および磁歪特性を調査している。さらに、得られた結果を基に、Cu-Co 系フェライトの結晶構造が磁歪特性に及ぼす影響を検討している。また、優れた磁歪特性を示す $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の Fe を他元素で部分置換することで、低印加磁場領域における磁歪の磁場感受性の向上を試みている。

第 2 章では、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ のバルク $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を固相反応法により作製し、焼成温度を変化させて結晶構造、磁気特性および磁歪特性を系統的に評価している。X 線回折測定により結晶相を同定した結果、Cu の部分置換量の増加に伴って、特定組成で結晶構造が立方晶から正方晶へ変化することを明らかにしている。磁気特性の組成依存性として、x の増加に伴い飽和磁化は減少し、正方歪みの増大に伴い保磁力は増加することが示された。磁歪測定の結果、立方晶組成 ($x = 0.5, 0.6$) において、文献に報告されている CoFe_2O_4 を上回る磁歪特性が得られた一方、正方晶組成では磁歪が急激に減少することが判明した。この結果から、Cu-Co 系フェライトの磁歪特性と結晶構造の関係性を示している。

第 3 章では、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ における結晶構造と磁歪特性の関係を明確にするため、室温で正方晶の $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を加熱急冷処理し、高温相を凍結することで、室温で立方晶構造が得られるかを検討している。その結果、1033 K からの急冷により立方晶試料を得ることに成功している。熱処理前の正方晶試料では、磁歪は磁場増加とともに緩やかに増加し、2.4 T においても極大を示さなかった。これに対し、1033 K から急冷した立方晶試料では、 $|\Delta L/L|$ および $|\Delta L/L|$ とともに低印加磁場領域で顕著に立ち上がり、約 0.2 T で極大を示す特徴的な磁歪曲線が得られている。さらに、1033 K から急冷した試料を再度 1033 K まで加熱し徐冷したところ、結晶構造は正方晶に戻り、磁歪曲線も初期試料と同型に復帰した。したがって、熱処理前後の磁歪曲線の顕著な変化は、結晶方位や粒径変化が主因ではなく、結晶構造の違いに起因することが明らかになった。また、室温で立方晶が安定な $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ においても加熱急冷後に低印加磁場での磁歪の磁場感受性や飽和近辺の磁歪の大きさに明確な差が現れた。これは微視構造の制御により磁歪特性を変調し得ることを示している。

第 4 章では、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ の Fe を他の三価金属イオンで部分置換し、低印加磁場での磁歪特性の向上を試みている。 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{X}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{In}$) を作製し、立方スピネル単相が得られる組成範囲で磁気特性および磁歪特性を評価している。結晶相を同定した結果、いずれの試料も立方晶構造であることを確認している。磁化測定結果から、 $\text{X} = \text{Mn}, \text{Ga}, \text{In}$ の試料で低印加磁場における磁化の立ち上がりが顕著に増大し、磁気異方性の低下が生じていることを明らかにしている。また、磁歪測定の結果、 $\text{X} = \text{Mn}$ および Ga 置換試料では $|\Delta L/L|$ -H 曲線の初期勾配が大きく向上し、低印加磁場で大きな磁歪を発現できることを明らかにしている。

本研究ではコバルトフェライトの一部を Cu で置換したスピネル型 Cu-Co 系フェライトに着目し、磁歪特性の向上を試みた。その結果、(i)立方晶 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (とくに $x = 0.5, 0.6$) で CoFe_2O_4 を凌駕する磁歪特性を実現できること、(ii)低印加磁場での大きな磁歪は立方晶構造に起因すること、(iii) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ において Fe^{3+} を Mn^{3+} や Ga^{3+} で部分置換することで、磁歪の低下を抑えつつ低印加磁場での磁歪の磁場感受性を向上できることを示した。以上より、Cu-Co 系フェライトを用いた希土類フリー磁歪材料において、磁歪量および低印加磁場領域での磁歪の磁場感受性を用途に応じて設計するための具体的な材料設計指針が得られている。

以上のように、本論文はスピネル型 Cu-Co 系フェライトが非常に大きな磁歪を示すことを世界に先駆けて見出し、その磁歪特性に影響する因子を探索する学術的にも応用的にも優れた内容を含んでいる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。