OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

博士学位論文

スピネル型 Cu-Co 系フェライトの作製と磁歪特性の向上

久松　美佑

2026 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
ビジネスエンジニアリング専攻

目次

第 1 章 序論 1
1.1 磁歪および磁歪効果とは 2
1.2 代表的な磁歪材料とその特徴 3
1.3 コバルトフェライト（$CoFe_2O_4$）とは 4
1.4 本論文で深く取り扱う概念の説明 6
1.5 先行研究 11
1.6 本研究の目的と構成 13
第 2 章 Cu-Co 系フェライトの結晶構造、磁気特性および磁歪特性 14
2.1 緒言 14
2.2 実験方法 14
2.3 試料の評価方法 16
2.4 結晶構造の評価 21
2.5 価数の評価 26
2.6 結晶粒界の観察 28
2.7 磁気特性の評価 30
2.8 磁歪特性の評価 40
2.9 小括 43
第 3 章 加熱急冷処理が Cu-Co 系フェライトの磁歪特性に及ぼす効果 47
3.1 緒言 47
3.2 実験方法 48
3.3 試料の評価手法 49
3.4 常温で正方晶の組成（$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$）に及ぼす加熱急冷処理の効果 52
3.5 常温で立方晶の組成（$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$）に及ぼす加熱急冷処理の効果 58
3.6 小括 65
第 4 章 他元素部分置換が Cu-Co 系フェライトの磁歪特性に及ぼす効果 66
4.1 緒言 66
4.2 試料の作製方法 67
4.3 試料の評価方法 68
4.4 結晶構造の評価 69
4.5 磁気特性の評価 70
4.6 磁歪特性の評価 72
4.7 小括 76
第 5 章 結言 77
5.1 研究成果の総括 77
5.2 今後の展望 78
5.3 今後の課題 79
参考文献 80
謝辞 85
研究実績 87

第1章 序論

近年、情報通信技術やメカトロニクス技術の発展に伴い、高感度なセンシング機能と高出力なアクチュエーション機能を兼ね備えたスマートマテリアルへの要求が高まっている。特に、エネルギーを外部から供給することなく周囲環境から回収するエネルギーハーベスティング技術や、微小変位を高精度に制御する精密位置決め技術の分野では、電気・機械・磁気といった複数の自由度を能動的に結合し得る機能性材料の果たす役割は極めて大きい。このような背景のもと、外部磁場の印加によって自発的に形状や寸法が変化する磁性材料、いわゆる磁歪材料が再び注目を集めている。

磁歪材料は、磁場と機械的歪みとの間に強い結合を有することから、センサおよびアクチュエータとして双方向に利用可能であり、非接触駆動や高いエネルギー密度、堅牢性といった利点を併せ持つ。その一方で、磁区構造や結晶方位、応力状態など多くの因子が磁歪応答に複雑に影響を及ぼすため、その挙動を定量的に理解し最適設計へと結び付けるためには、磁歪の発現機構をミクロおよびマクロの両観点から整理することが不可欠である。本章では、まず磁歪および磁歪効果の基本的な概念について概説し、磁歪材料の特徴と応用可能性を整理することで、以降の議論の基盤を与える。

1.1 磁歪および磁歪効果とは

無磁場状態の磁性材料は、自発磁化の揃った磁区を複数形成し、外に漏れる磁束を少なくして全体のエネルギーを下げる。各磁区の内部では、磁歪と呼ばれる磁化方向に依存した結晶格子歪みが生じている。この概念図を図 1-1 に示す[1]。この状態で外部磁場を印加すると磁壁移動と磁化回転が発生し、外部磁場と同じ方向の磁化をもつ磁区が増加する。その結果、外部磁場の方向に磁性材料が伸びる、もしくは縮む。このように、磁性材料に外部磁場を印加すると磁区構造の変化に起因して外形が歪む現象を磁歪効果と呼ぶ。

印加磁場に平行な方向に結晶格子が伸びる歪みを正の磁歪、縮む歪みを負の磁歪と呼ぶ。図 1-2 に磁歪効果の概念図を示した。図 1-2(a)が正の磁歪に起因する磁歪効果、図 1-2(b)が負の磁歪に起因する磁歪効果を表している。

磁性材料の中で著しく磁歪効果が大きい材料を磁歪材料と呼び、センサ、アクチュエータ、振動発電等あらゆる分野での応用が期待されている[2], [3], [4]。

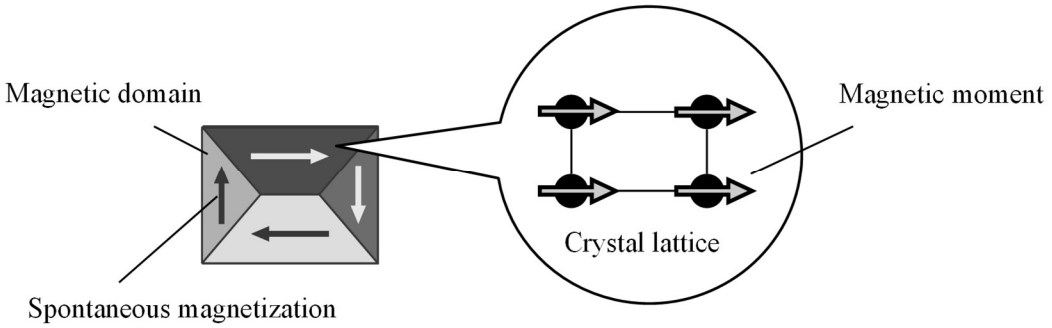

図 1-1 無磁場状態の磁性材料の模式図。

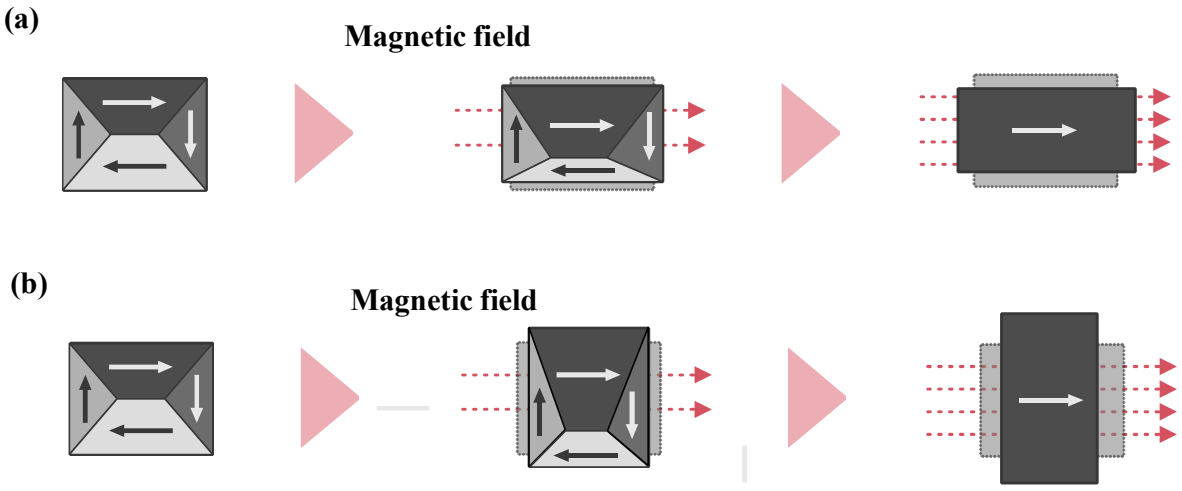

図 1-2 磁歪効果の模式図。(a)正の磁歪に起因する磁歪効果。(b)負の磁歪に起因する磁歪効果。

なお、磁歪には複数の定義が存在する。λ_{100}、λ_{111} は、立方晶の単結晶に対して消磁状態からそれぞれ［100］方向、［111］方向へ磁場を印加し飽和した時のその方向への歪み率を表す。λ_s は、多結晶体の試料に対して、消磁状態から磁場を印加し飽和した時のその方向への歪み率を表す。特に、立方晶強磁性体の場合は、λ_{100}、λ_{111}、λ_s の間に式 1-1 が成り立つ。

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \qquad \text{式 1-1}$$

また、本論文中では、磁場印加方向に対して平行方向の磁歪を平行歪み $\Delta L/L_{//}$、印加磁場方向に対して垂直方向の磁歪を垂直歪み $\Delta L/L_{\perp}$ と定義している。

1.2 代表的な磁歪材料とその特徴

本節では、代表的な磁歪材料として現在最も広く利用されている Terfenol-D（Tb–Dy–Fe 化合物）および Galfenol（Fe–Ga 合金）を取り上げ、それぞれの組成・磁歪応答・機械的特性・デバイス化上の要点を説明する。

1.2.1 Terfenol-D

Terfenol-D は、Tb、Dy および Fe で構成された Laves 相からなる巨大磁歪材料で、1970 年代に米国 Naval Ordnance Laboratory で開発された。Terfenol-D は磁場を印加することで 800–1000 ppm の飽和平行歪みを示しうる[5]。実用材料ではキュリー温度T_cが約 653 K であり、室温〜473 K の比較的広い温度範囲で 1000 ppm を超える高い磁歪性能を維持できることが報告されている。Terfenol-D は高いエネルギー密度を有するが、脆性的で引張強度が低いという機械的特性を併せ持つ。

1.2.2 Galfenol

Galfenol は、鉄の bcc（α-Fe）構造を保持した Fe–Ga 二元合金で、希土類元素を含まない点に大きな特徴がある。Terfenol-D と比較すると飽和平行歪みは 200–250 ppm 程度であり[6]大きく劣るが、キュリー温度T_cが高い（組成に依存するが概ね 923–973 K 領域）。また延性・加工性に優れるため引張・圧縮の両モードで使用可能などの特徴を有することから、構造健全性モニタリングやエネルギーハーベスティング等の実装で扱いやすい[7], [8]。適切な熱処理・急冷による Ga 濃度域の拡張や結晶方位制御が、磁歪特性の向上に有効である。

1.2.3 代表的な磁歪材料まとめ

これらの金属系磁歪材料は、いずれも高い磁歪特性を示すが、希土類元素を含む Terfenol-D は資源的制約や脆性の問題を、また Galfenol は磁歪量が比較的小さいという限界をそれぞれ有している。さらに、金属系材料では環境耐性（酸化・腐食）や高温下での安定性の確保が課題となる場合も多い。

これに対し、酸化物系磁歪材料は、化学的安定性や低コスト性、絶縁性を活かしたデバイス応用の可能性を有することから、次世代の磁歪材料として注目を集めている。その中でも、コバルトフェライト（$CoFe_2O_4$）はフェリ磁性酸化物として高い磁気異方性と比較的大きな磁歪を併せ持ち、金属系材料とは異なる観点からの高性能化が期待されている。次節では、$CoFe_2O_4$ の結晶構造や磁気的特徴を概説し、その磁歪材料としての位置づけについて述べる。

1.3 コバルトフェライト（$CoFe_2O_4$）とは

コバルトフェライト（$CoFe_2O_4$、以下は組成式のみを記す）は希土類フリーかつ高い化学安定性・高キュリー温度・高抵抗率を特徴とし、金属系巨大磁歪材料とは異なる設計自由度をもつ次世代磁歪材料として注目を集めている。

例えば、$Co_{1.1}Fe_{2.2}O_4$ は 300 K において 0.38 MJ/m³ の大きな磁気異方性定数 K_1 を示すことが報告されている[9]。この値は、293 K における Fe_3O_4 の磁気異方性定数 K_1 と比較して絶対値で約 35 倍大きい[9]。さらに、$Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ の 100 方向における磁歪定数 λ_{100} は−590 ppm であり、これは Fe_3O_4 の約 30 倍に相当する[10]。この値は、Galfenol に近い Ga 濃度を有する Fe–18.7 at.% Ga 単結晶の λ_{100} = 265 ppm よりも大きい[11]。

$CoFe_2O_4$ が他のスピネルフェライトと比較して著しく大きな一軸等価の磁気異方性と磁歪を示す主要因は、八面体配位の高スピン Co^{2+}（3d7）に由来する残留（非完全消失）軌道角運動量である[12]。八面体結晶場における Co^{2+}の基底多重項（4T1g）の軌道縮退がスピン-軌道相互作用で部分的に解け、強い磁気結晶異方性エネルギー（第 1 異方性定数 $K_1 > 0$）を生じる。このため $CoFe_2O_4$ の磁化容易方向は〈100〉となり、立方異方性に起因する λ_{100} 成分が卓越する。

本節では、$CoFe_2O_4$ の結晶構造と主な用途、並びに次世代磁歪材料としての位置づけを説明する。

1.3.1 フェライトとスピネル構造の基礎

フェライトは一般に酸化鉄を主成分とするセラミックスで、その多くがフェリ磁性を示す。立方晶スピネル型フェライトでは、酸素イオンが面心立方（fcc）配列をなす。単位胞あたり四面体サイト 8 個、八面体サイト 16 個を有し、これらを金属イオンが占有する結晶構造（空間群 *Fd*-3*m*）をとる。一般式は MFe_2O_4（M は 2 価遷移金属）であり、金属イオンの入り方により正スピネル（M^{2+}が 四面体サイトを占有、Fe^{3+}が 八面体サイトを占有）と逆スピネル（M^{2+}が八面体サイトを占有、Fe^{3+}が 四面体サイトと八面体サイトに分配）に大別される。M^{2+}が Co^{2+}の場合が $CoFe_2O_4$ である。

$CoFe_2O_4$ は通常、逆スピネルに属するが[13]、金属イオン分配は温度履歴や酸素分圧、熱処理条件、急冷条件等の作製条件で連続的に変わる。逆スピネル構造をとる $CoFe_2O_4$ の概念図を図 1-3 に示す。八面体サイトを占有する Co^{2+}の組成を *i* (反転度)で表すと、$CoFe_2O_4$ の組成式は以下のように書ける。

$$(Co^{2+}_{1-i}Fe^{3+}_{i})_A[\,Co^{2+}_{i}Fe^{3+}_{2-i}]_BO_4 \quad (A：四面体サイト、B：八面体サイト)$$

i の変化は磁化・異方性・磁歪に直接影響する。$CoFe_2O_4$ はフェリ磁性を示す。超交換相互作用により、八面体サイトの磁気モーメントは四面体サイトの磁気モーメントと反平行に配向する[14]。よって、正味の磁気モーメントは、八面体サイトの磁気モーメントの大きさから、四面体サイトの磁気モーメントの大きさを差し引くことにより求めることができる。

$CoFe_2O_4$ の基礎物性として、キュリー温度 T_c は約 793 K と高く、室温以上の広い温度範囲でフェリ磁性を示す。バルクの飽和磁化に対応する磁気モーメントはおおむね 3.6 μ_B/f.u. ($M_s = 86\ \mathrm{emu\,g^{-1}}$)である（粒径や欠陥、反転度で変動する）[15]。

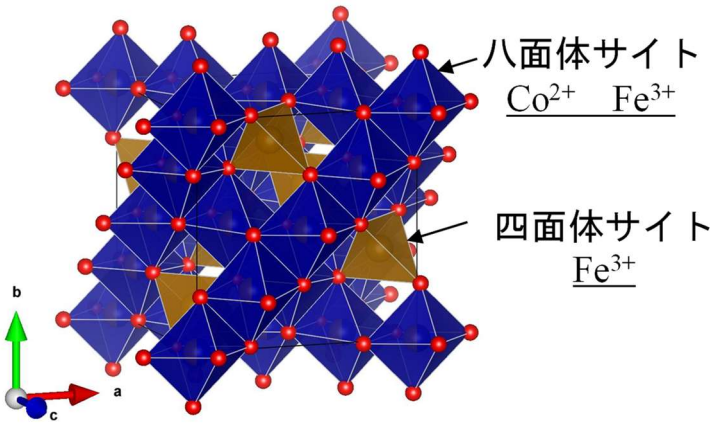

図 1-3 逆スピネル構造をとる $CoFe_2O_4$ の結晶構造。

1.3.2 これまでの主な用途

$CoFe_2O_4$ は電気絶縁性かつ高抵抗率であるため渦電流損失が小さく、さらに耐食性・耐環境性にも優れる。さらに、キュリー温度T_cは 793 K であり、$Nd_2Fe_{14}B$ 磁石よりも高い[16]。この特性に支えられて、$CoFe_2O_4$ は古くから多様な場面で検討・利用されてきた。例えば、磁気-機械結合（磁気弾性）を利用するセンサでは、トルクや応力・圧力の検出、非接触計測において安定に動作しうる。近年、$CoFe_2O_4$ を磁歪相とするエネルギーハーベスタが報告されており[15], [17]、低周波振動エネルギーの回収材料としても検討が進められている。また、磁気-電気複合（磁気電気：ME）デバイスの分野では、$CoFe_2O_4$ を磁歪相、PZT などを圧電相とする積層・複合体において大きな ME 応答が数多く報告されてきた。

以上より、$CoFe_2O_4$ は酸化物ならではの高耐性・高抵抗率という利点を生かして、センサ、アクチュエータ／ハーベスタ、ME 複合体、スピンフィルタ障壁といった広範な応用で有望な材料である。

1.3.3 次世代磁歪材料としての位置づけ

金属系巨大磁歪材料（Terfenol-D など）が示すような非常に大きな変位には及ばないものの、$CoFe_2O_4$ の磁歪量は実用上十分である。さらに、希土類フリーで高いキュリー温度 T_c、高抵抗率、優れた化学的安定性を有し、異方性やカチオン配列を後工程で制御できる設計自由度も備えることから、センサ・ハーベスタ・複合機能デバイスを中心とした次世代用途において高い実装適性を有する。$CoFe_2O_4$ 系の磁歪特性を磁歪材料として応用するために、多くの研究がなされてきた[18], [19], [20]。

一方で、$CoFe_2O_4$ の最大磁歪量はバルクでおおよそ 200–300 ppm 程度とされており、Terfenol-D が 1000–2000 ppm の巨大磁歪を示すことと比べると、一桁程度小さいため、大きな変位を必要とするアクチュエータ用途では不利である。また、$CoFe_2O_4$ は比較的ハードなフェライトとして高い保磁力と大きな磁気異方性を有するため、ヒステリシス損失や磁気損失が比較的大きく、十分な磁歪を得るにはバイアス磁場や駆動磁場の条件設計が重要となる。

1.4 本論文で深く取り扱う概念の説明

本節では、本論文の全体を通じて深く取り扱う諸概念の説明を行う。

1.4.1 ヤーン・テラー効果

ヤーン・テラー効果とは、弾性エネルギーの損失が歪みによる電子系のエネルギーの利得と競合し、歪んだほうがエネルギー的に安定化する現象である。ヤーン・テラー効果は遷移金属の八面体錯体で最もよく見られ、特に六配位の Cu^{2+}で顕著である。（一般的に八面体錯体において d 電子の e_g 軌道が非対称に占有されるときに顕著に起こる。すなわち、二重縮退した基底状態を持つ d^9、低スピン d^7 および高スピン d^4 イオンである。Cu^{2+}は d^9 である。Mn^{3+}、Cr^{2+}でも起こる。）これまでカッパーフェライトのヤーン・テラー効果による正方歪みについて数々の研究が報告されている[21]。

Cu^{2+}が八面体サイトの Co^{2+}と置換した際に起きるヤーン・テラー効果について示す。歪みが生じる前は e_g 軌道および t_{2g} 軌道はそれぞれ縮退しているが、歪みが生じると隣接する原子の p 軌道が作る結晶場の影響により、エネルギー準位が図 1-4 に示すように分裂する。フントの法則に従って電子が詰められていくと、赤色で示した電子の分だけエネルギーが減少し、歪んだほうがエネルギー的に安定になっている。このことより、Cu でヤーン・テラー効果を起こす場合は、二価の化学状態で八面体サイトを占有していることが重要である。

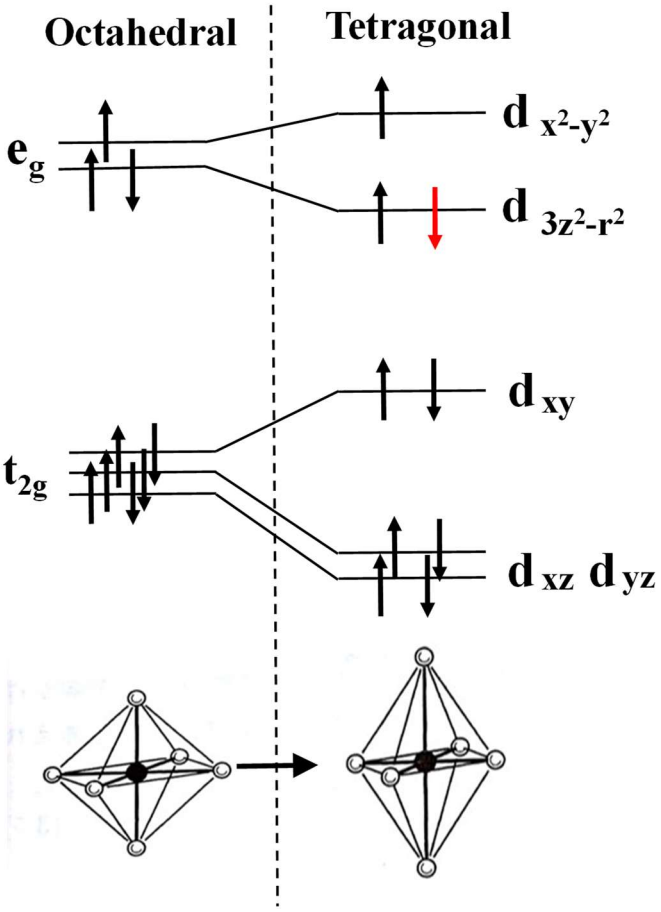

図 1-4 Cu^{2+}のヤーン・テラー効果の模式図($3d^9$)。

1.4.2 磁気弾性効果

磁気弾性効果とは、結晶の歪みによって磁気異方性が誘起される現象である[22]。誘導される一軸異方性定数 K_u は、飽和磁歪定数 λ_s、引っ張り応力 σ を使って、式 1-2 のように表せる。この式より、磁気異方性は飽和磁歪定数と、磁性体の内部に働く応力により決まるということがわかる。

$$K_u = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma \qquad \text{式 1-2}$$

磁気異方性とは、磁性体内部で磁化の向きによって系のエネルギーが変化する性質である。外部磁場が存在しない状態で、磁化がある特定の結晶軸方向を向いたときにエネルギーが最小となる場合、その方向を磁化容易方向と呼ぶ。逆に、エネルギーが最大となる方向は磁化困難方向と呼ばれる。磁化の向きを結晶軸に対して回転させたときに変化する単位体積あたりのエネルギーを磁気異方性エネルギーといい、その向き依存性は磁気異方性定数 K を用いて表される。図 1-5 に、磁化容易方向に自発磁化が向いている磁性体のイメージ図を示した[22]。

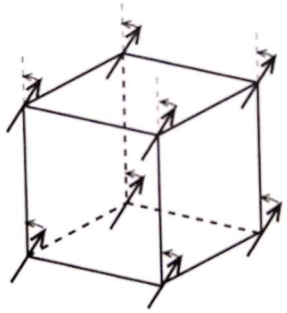

図 1-5 磁化容易方向に自発磁化が向いているイメージ図[21]。

磁気異方性エネルギーE_A は、磁気異方性定数 K により算出することができ、立方晶の場合、α_1、α_2、α_3 を結晶の x [100]、y [010]、z [001]軸に対する磁化方向の方向余弦とすると、磁気異方性エネルギーは式 1-3 のように展開できる。K_1、K_2 を異方性定数とよび単位は J/m^3 である。一般に $K_1 \gg K_2$ であり、簡単のために $K_2 = 0$ とすると、$K_1 > 0$ のとき、磁化容易軸は <100> に、$K_1 < 0$ のとき、磁化容易方向は <111> となる。保磁力の大きさは、磁気異方性定数の大きさに大きく左右される。一般に、磁気異方性定数が向上すると、保磁力も大きくなる。

$$E_A = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \cdots \qquad \text{式 1-3}$$

飽和磁歪定数 λ_s とは、消磁状態 (磁性体が磁気を帯びていない状態＝外部に磁気を出さない状態) から磁場を印加して磁化が飽和したときの磁歪を指し、磁化方向に伸びる場合を正、縮む場合を負にとる。主なスピネル型フェライトの飽和磁歪定数 λ_s を表 1-1 に示す。また、主なスピネル型フェライトの磁気異方性定数を表 1-2 に示す。これらの表が示す通り、$CoFe_2O_4$ はほかの立方晶磁性体と比較して大きな飽和磁歪定数と、磁気異方性定数をもつ。

表 1-1 代表的なスピネル型フェライトの飽和磁歪定数 λ_s [9], [22]。

物質	λ_s (ppm)
Fe_3O_4	40
$NiFe_2O_4$	-17
$MnFe_2O_4$	-5
$CuFe_2O_4$	-20
$CoFe_2O_4$	-110

表 1-2 代表的なスピネル型フェライトの異方性定数 K_1[9], [22]。

物質	温度 (K)	K_1 (10^3J/m^3)
Fe_3O_4	293	-11
$NiFe_2O_4$	293	-6.2
$MnFe_2O_4$	293	-2.8
$CuFe_2O_4$	293	-6.0
$CoFe_2O_4$	293	180

1.4.3 磁歪の原理

図 1-6 に示すように、3*d* 波動関数の電子密度は、*z* 軸方向に伸びるか、*xy* 平面に広がった分布をしている[22]。結晶中においてもこのような異方性があると考えると、電子雲は静電相互作用によりその形状と結晶方向によりエネルギーが異なる。磁気モーメントは、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントにより構成されるが、このうち軌道磁気モーメントは電子雲の *z* 軸方向を向いている。つまり、磁化と結晶方向のなす角に依存してエネルギーが異なり、磁化は結晶の特定の方向を向こうとする。これを結晶磁気異方性という[22], [23], [24]。図 1-7(a)および(b)は BCC 構造の結晶において、円盤状の電子雲を有する原子の磁気モーメントが<100>および<111>方向を向いている様子を示す。最近接原子間の電子雲の距離を考慮すると、(a)の<100>方向に磁気モーメントが揃う方がエネルギーを低くできる。また、このような結晶磁気異方性エネルギーは原子間距離により変化するため、結晶を歪ませることで結晶磁気異方性エネルギーを下げようとする。その結果、弾性エネルギーと釣り合うまで結晶が歪む（図 1-7(c)参照）。このような磁化方向に依存する結晶の歪みを磁歪という[22], [23], [24]。3*d* 遷移金属では、軌道角運動量の凍結という現象により、軌道磁気モーメントはほとんど消失するが、一部生き残った軌道磁気モーメントがスピン磁気モーメントと相互作用することで結晶磁気異方性エネルギーを生じさせる。また、立方晶の場合、<100>方向の磁歪の大きさを磁歪定数 λ_{100}、<111>方向の磁歪の大きさを磁歪定数 λ_{111} と表す。これらの磁歪定数と磁化の方向余弦(α_1、α_2、α_3)から、磁歪歪みテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}^m$ は式 1-4 で表される[25]。

磁歪効果は、このような磁歪というアトミックスケールの現象に起因して発生する[1], [22], [23], [24]。

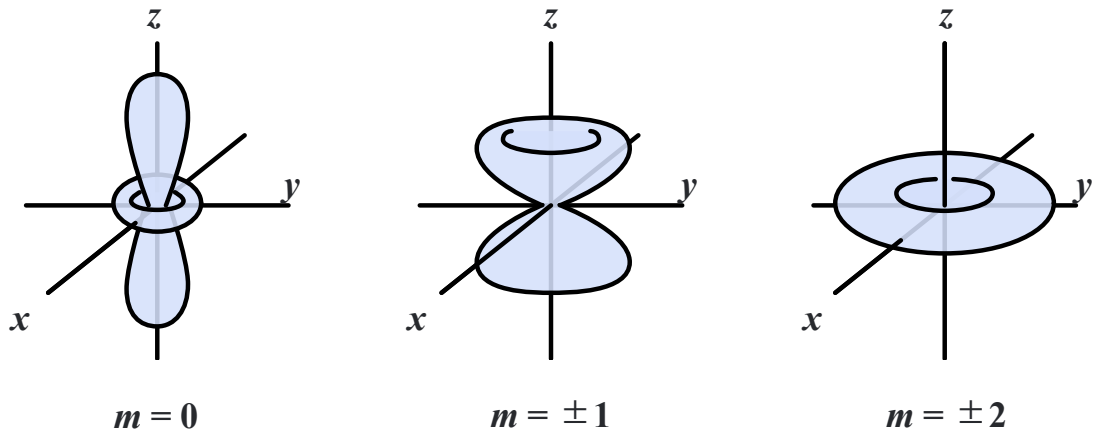

図 1-6 波動関数の電子密度分布（文献[22]を参考に作成）。

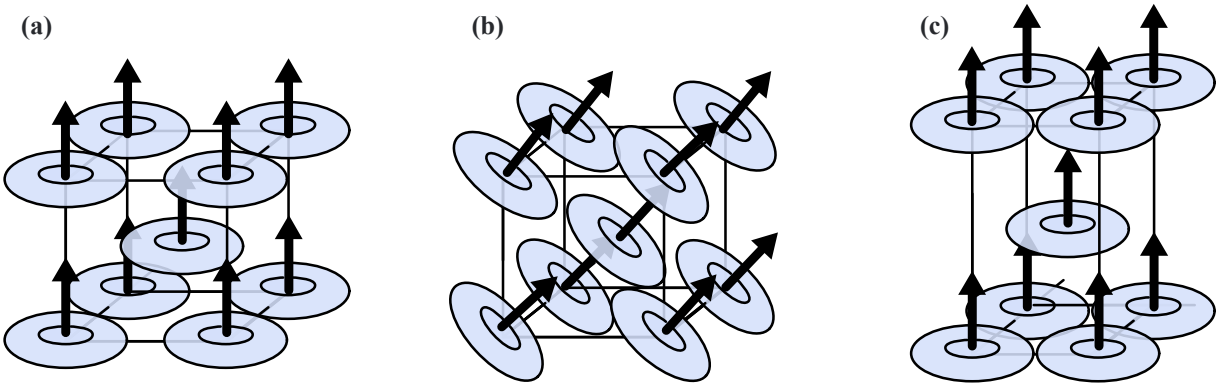

図 1-7 結晶磁気異方性および磁歪の起源のモデル（文献[24]を参考に作成）。

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{m} = \frac{3}{2}\begin{pmatrix} \lambda_{100}\left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}\right) & \lambda_{111}\alpha_1\alpha_2 & \lambda_{111}\alpha_3\alpha_1 \\ \lambda_{111}\alpha_1\alpha_2 & \lambda_{100}\left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3}\right) & \lambda_{111}\alpha_2\alpha_3 \\ \lambda_{111}\alpha_3\alpha_1 & \lambda_{111}\alpha_2\alpha_3 & \lambda_{100}\left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3}\right) \end{pmatrix} \qquad \text{式 1-4}$$

1.4.4 銅フェライト（$CuFe_2O_4$）の結晶構造と磁気特性

本論文では、$CoFe_2O_4$ の Co を一部 Cu で部分置換することでヤーン・テラー歪みを導入した Cu-Co 系フェライト（例：$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$）を主題として扱う。銅フェライト（$CuFe_2O_4$）は、Cu^{2+}に起因するヤーン・テラー歪みが協力的に起こることによって立方晶スピネルから正方晶へと対称性が低下することが示されてきた代表例である。したがって、後章での Cu-Co 系フェライトの特性を理解・考察するための基準材料として、本節では $CuFe_2O_4$ の結晶構造ならびに磁気特性の要点を整理する。

$CuFe_2O_4$ は一般に逆スピネルとして扱われ、八面体サイトに入る Cu の組成を i とすると、以下のように組成式を書ける。

$(Cu^{2+}_{1-i}Fe^{3+}_{i})_A[\,Cu^{2+}_{i}Fe^{3+}_{2-i}]_BO_4$ （A：四面体サイト、B：八面体サイト）

i は作製条件や熱処理方法によって変化する。$CuFe_2O_4$ はフェリ磁性を示し、キュリー温度 T_c は約 728 K とされている[26]。一方、試料の作製条件や熱履歴の違いにより、約 780 K に達する値も観測されている[26]。$CoFe_2O_4$ の場合と同様、超交換相互作用により、八面体サイトの磁気モーメントは四面体サイトの磁気モーメントと反平行に配向する。よって、正味の磁気モーメントは、八面体サイトの磁気モーメントの大きさから、四面体サイトの磁気モーメントの大きさを差し引くことにより求めることができる。

$CuFe_2O_4$ の結晶歪みは、八面体サイトに位置する Cu^{2+}が示すヤーン・テラー効果に由来する。理論的にも、結晶歪みは八面体サイトの Cu^{2+}濃度に比例することが導かれている。八面体サイトの Cu^{2+}の濃度が 3/4 程度に減ると、全体として立方晶となる[27]。ただし、立方晶となった場合でも、短距離秩序配列による局所的な歪みは残っている。

$CuFe_2O_4$ の正方歪みは温度にも強い影響を受け、高温側で立方晶スピネル、低温側で正方晶相をとることが知られている。本事項に関しては第 3 章で述べる。

1.5 先行研究

これまでに、$CoFe_2O_4$ の磁気特性の制御を目的とした多数の研究が報告されている[28], [29], [30]。本節では、本研究に関連する先行研究について説明する。

1.5.1 エピタキシャル歪みによる磁気異方性の向上

比較的大きな磁歪定数をもつ $CoFe_2O_4$ の磁気異方性は、磁気弾性結合のために歪みによって敏感に影響を受けることが知られている。先行研究では、MgO 基板に $CoFe_2O_4$ の薄膜を作製して、格子不整合を利用したエピタキシャル歪みによる、磁気異方性の向上が報告されている[31] [32]。

具体的に説明すると、MgO の格子定数の約 2 倍がスピネルフェライトの格子定数よりわずかに大きいため、薄膜面内に引っ張り応力が働き、磁気弾性効果により垂直磁気異方性が発現するという仕組みである（模式図を図 1-8 に示す）。この研究では、エピタキシャル歪みを起こした $CoFe_2O_4$ 薄膜の磁気異方性エネルギーは K_u = 14 Merg/cm^3 （室温）まで向上したと報告されている[33]。さらに、基板を $MgAl_2O_4$ (001) に変え（模式図を図 1-8 に示す）、13 - 80 nm の範囲で膜厚の異なる薄膜を作製し、それぞれの膜厚で K_u を算出したところ、最も歪んだ試料で K_u = -60 Merg/cm^3（室温 300 K）であったことも報告されている[34]。そこで、代表的な磁性体と、作製試料について横軸に $2\pi M_s$、縦軸に K_u をプロットしたものが図 1-9 である[35]。この図を見ると、$MgAl_2O_4$ (001) 基板上の $CoFe_2O_4$ 薄膜は、飽和磁化 M_s から想定される磁気異方性定数よりもはるかに大きな磁気異方性定数をエピタキシャル歪みによる磁気弾性効果によって誘起することに成功しており、その大きさはバリウムフェライトやストロンチウムフェライトといった六方晶フェライトよりもはるかに大きく、希土類磁石 $Nd_2Fe_{14}B$ の磁気異方性エネルギー[16]に匹敵する大きさであることがわかる。しかしながら、基板誘起エピタキシャル歪みは膜厚の増加とともに緩和されてしまう。よって、この方法ではバルク体として $CoFe_2O_4$ を歪ませることはできない。磁石への応用のためにバルク $CoFe_2O_4$ に大きな歪みを導入することが望まれる。

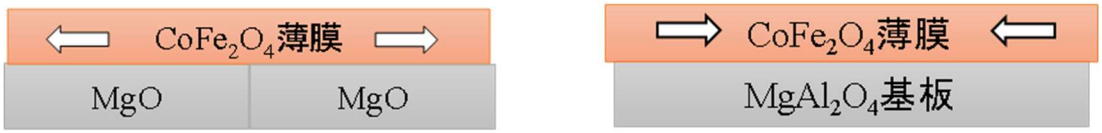

図 1-8 エピタキシャル歪みの模式図(MgO 基、$MgAl_2O_4$ 基板)。

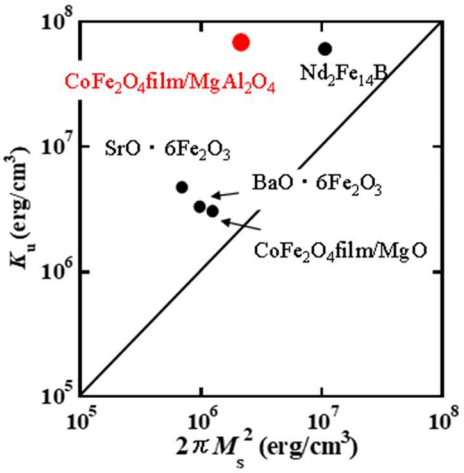

図 1-9 基板上で歪ませたコバルトフェライトの磁気異方性定数と他の磁石との比較[31]。

1.5.2 ヤーン・テラー効果による磁気異方性と保磁力の向上

$CoFe_2O_4$ がエピタキシャル歪みの導入により磁気異方性の向上が見られたことをうけ、薄膜形状でなくとも、$CoFe_2O_4$ の結晶構造を歪ませる研究がおこなわれた。$CoFe_2O_4$ の八面体サイトを占有する Co を Cu で部分置換し、ヤーン・テラー効果を利用して結晶に正方歪みを導入することで、磁気弾性効果を通じて保磁力を高める試みである。

二価の銅イオン(Cu^{2+})が八面体サイトを占有するとヤーン・テラー効果により正方晶歪みが生じることはよく知られている[21]。このヤーン・テラー歪みが協力的に特定の方向に対して起こることで（協力的ヤーン･テラー効果）、$CuFe_2O_4$ は正方晶構造を持っている[21]。これまでに、銅フェライト（$CuFe_2O_4$）の正方晶歪みに関して多くの研究が行われてきた[21]。近年では、共沈法およびフラックス法の両方を用いて、$0.8 \leq x \leq 1.0$ の範囲の $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 粒子が合成されている[36], [37]。特筆すべきは、Cu^{2+}のヤーン・テラー効果を利用することで、$x = 0.9$ の試料において、正方晶構造が得られ、図 1-10 に示すように比較的大きな保磁力 (2200 Oe)を示した点である。この先行研究により、$CoFe_2O_4$ の Co^{2+}を Cu^{2+}で部分置換すると、CuO_6 八面体（八面体配位多面体）のヤーン・テラー歪みが CoO_6 八面体にも伝搬し磁気弾性効果を通じて保磁力が向上し得ることが示された。

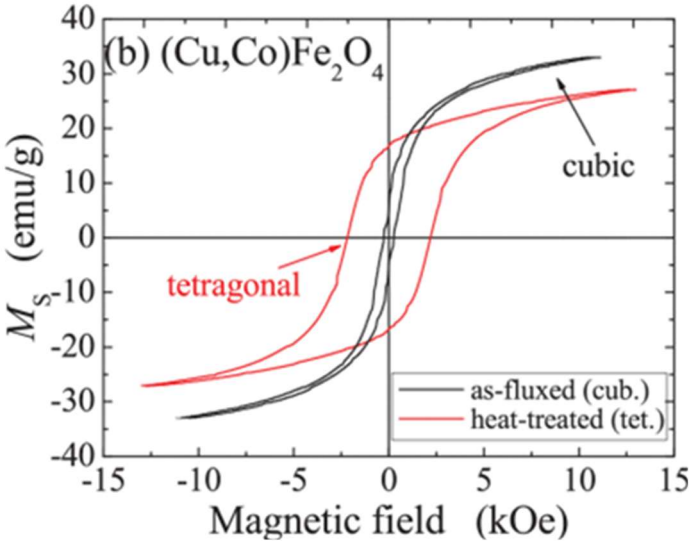

図 1-10 正方歪みを起こした試料の磁場磁化曲線（赤実線）[36]。

1.6 本研究の目的と構成

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弾性効果が誘起され、磁気異方性定数や保磁力の向上が報告されている。すなわち、結晶に歪みが発生すると、磁歪を介して磁気異方性が誘起される。この一軸異方性定数 K_u は、式 1-2 が示すように飽和磁歪定数 λ_s および引っ張り応力 σ に比例する。したがって、$CoFe_2O_4$ の Co を一部 Cu で部分置換したフェライトの結晶構造と磁気特性および磁歪特性の関係性に興味がもたれる。

本研究では、$CoFe_2O_4$ の Co を一部 Cu で部分置換した「Cu-Co 系フェライト」を作製し、結晶構造、磁気特性および磁歪特性を調査した。また、これらの検討により「Cu-Co 系フェライトは特定の組成、結晶構造において優れた磁歪特性を示す」ことを見出した。この結果を受け、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調査した。さらに、Fe^{3+}の他元素部分置換を行うことで、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。

本論文は第 1 章から第 5 章で構成される。

第 1 章では、磁歪材料の現状と課題、本研究の目的について述べた。

第 2 章では $CoFe_2O_4$ の Co を Cu で部分置換した Cu-Co 系フェライト（$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$）の結晶構造、磁化特性および磁歪特性を評価した。

第 3 章では加熱急冷処理により、同組成で異なる結晶構造（立方晶、正方晶）の試料 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ を作製し、Cu-Co 系フェライトの磁歪特性と、結晶構造の関係を明らかにした。さらに、室温で特に優れた磁歪特性を有する $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ に対して、様々な温度条件で加熱急冷処理を実施し、結晶構造の変化を伴わない場合でも磁歪特性に影響があるのかを調べた。

第 4 章では Cu-Co 系フェライトの Fe^{3+}を他元素で部分置換することにより、低印加磁場での磁歪の磁場感受性の向上を試みた。

第 5 章「結言」では、以上の本論文の結果を総括する。

第2章 Cu-Co 系フェライトの結晶構造、磁気特性および磁歪特性

2.1 緒言

本章では、八面体サイトにおいて強いヤーン・テラー効果を示す Cu^{2+} を導入した Cu-Co 系フェライトについて、結晶構造、磁気特性、磁歪特性を系統的に評価し、結晶学的歪み–磁気異方性–磁歪の相関を明らかにする。

第1章で述べたように、$CoFe_2O_4$ の著しい磁歪は八面体サイトの Co^{2+} の残留軌道角運動量に起因する。Cu^{2+} の部分置換は、八面体配位の ヤーン・テラー効果歪みを通じて格子の正方晶化（c/a の逸脱）を誘起し得るため、磁気異方性定数の増大や、磁歪の増強に結びつくことが期待される。

$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ を得るための合成法としては、これまでにいくつかの手法が報告されている[38], [39], [40], [41]。本研究では、$0.0 \leq x \leq 1.0$ の範囲のバルク $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 試料を、バルクフェライト磁石の大規模生産に用いられている固相反応法によって合成した。$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の結晶構造と磁気特性は、温度、雰囲気、冷却速度といった熱処理条件に敏感に影響されることが報告されているため、本研究ではその後の熱処理を施さない試料を用いて、正方晶歪みと保磁力の関係を検討した。加えて、大きな保磁力を得るための鍵となる要因を明らかにすることを目的として、焼成時の熱処理温度の影響についても検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 出発原料

本研究では、目的とする $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ を得るために、必要な金属元素を含む酸化物を出発原料として用いた。実際に使用した原料を表 2-1 に示す。

表 2-1 試料作製に使用した原料。

原料名	化学式	メーカー	純度(%)
α型酸化鉄 (Ⅲ)	α-Fe_2O_3	株式会社レアメタリック	99.999
酸化銅 (Ⅰ)	Cu_2O	和光純薬工業株式会社	99.5
酸化コバルト (Ⅱ)	CoO	和光純薬工業株式会社	90.0

2.2.2 試料の作製手順

試料 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0.0、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0) は一般的な固相反応法により作製した。CoO、Cu_2O および α-Fe_2O_3 を秤量し、ジルコニアボール 500 g、超純水 200 ml とともにテフロン製のボールミル容器 (容量 1000 ml、直径約 11 cm) に入れ、ポットミル回転台（日陶科学株式会社、ANZ-51S）を用いて約 100 rpm で 2 h 混合・粉砕を行った。その後、ろ過を行い、ろ紙上の試料を取り出し、乾燥させ、めのう鉢で 40 分ほどすりつぶした後、油圧ポンプ (理研株式会社、P–1B)を用いて 200 MPa の加圧で円盤状ペレット(直径 7 mm、厚さ約 1.5 mm)に一軸成形し、電気炉 (山田電気株式会社、卓上型高速昇温電気炉、型番：MSFT-1020) で焼成した。焼成は大気雰囲気で行い、昇温時間 5 時間、保持時間 10 時間、降温時間 5 時間で行った。焼成温度は 1223 K、1148 K、1073 K の三通りを実施した。試料作製のフローを図 2-1 に示す。以後、本論文では焼成温度のことを T_a (K)と表す。

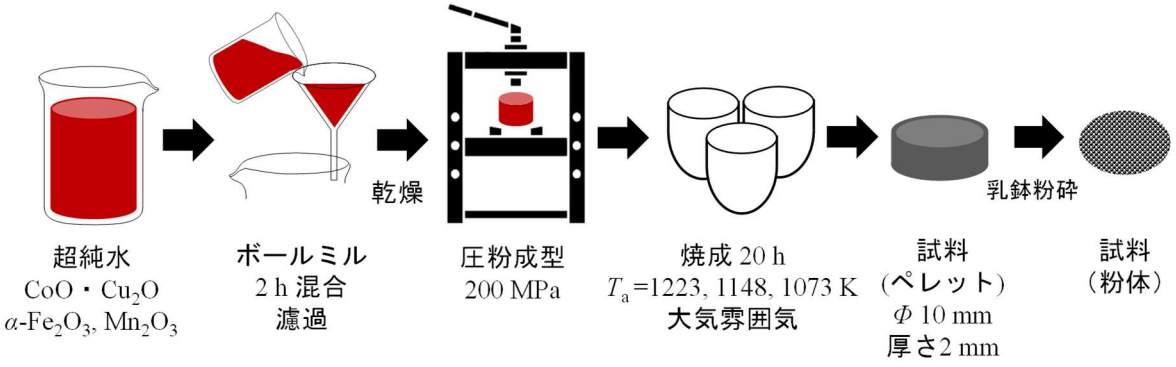

図 2-1 試料作製のフロー。

2.3 試料の評価方法

2.3.1 粉末 X 線回折測定

得られた焼成粉末試料の結晶構造を X 線回折（X-Ray Diffraction、XRD）により同定した。結晶質の物質中では原子・イオンまたは分子が三次元的に規則正しく配列している。X 線回折測定とは、結晶質の粉末試料に照射された単色 X 線が、試料の結晶格子面で回折され、式 2-1 で表されるブラッグの式を満たす特定の角度 θ に強く表れる回折 X 線の強度を計測する方法である。

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad \text{式 2-1}$$

（d：格子面間隔、θ：回折角、λ：波長、n:整数）

物質によって、結晶中での各原子の配列が異なるため結晶の面の間隔が異なり、そのため各々の物質に固有の異なる回折パターンが得られる。回折パターン中の回折線の位置や強度等を、既知の物質から得られたデータベースと比較検討することで試料中に存在する結晶相の同定を行うことが可能である。

本研究では、Cu-Kα 線（λ＝0.15405 nm）の実験室 X 線回折測定装置（Rigaku 製、SmartLab SE diffractometer）を用いて、得られた焼成粉末試料の構成相を同定した。加速電圧 40 kV、ターゲット電流 30 mA、2 θ＝10-120° で、ステップ幅 0.01° 、走査速度 5° /min で測定した。横軸を回折角 2 θ (degree)、縦軸に回折線の強度 (count per second) をとり X 線回折パターンを得た。 図 2-2 に X 線回折装置の外観を示す。



図 2-2 X 線回折装置（Rigaku、SmartLab SE）。

2.3.2 磁化測定

物理特性測定装置（PPMS：Physical Property Measurement System）（Quantum Design、PPMS-KITR）を用いて飽和磁化を測定した。PPMS では、コイルの中で磁化した試料を引き抜いた時に発生する誘導起電力を検出し、試料の位置に対する誘導起電力をフィッティングすることで磁化を求める、引き抜き法が用いられている。

本研究では、焼結体の焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、カプセルに詰め、ストローとキムワイプにより自作したサンプルホルダー（図 2-3 上）に挿入し、それをロッドに取り付けて測定した。測定温度 5 K、最大印加磁場 7 T で測定を行った。カプセルは、図 2-3 左下に示すように、植物性カプセル（株式会社松屋、5 号）を二つ組み合わせることで作製した。装置の外観を図 2-3 右下に示す。

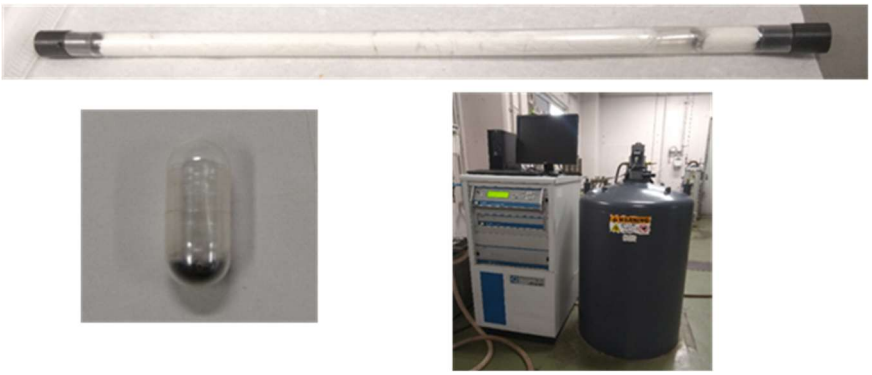

図 2-3 （上）自作したサンプルホルダー。（左下）試料内包カプセル。
（右下）物理特性測定装置 (Quantum Design、PPMS-KITR)。

また、振動試料型磁力計（VSM：Vibrating Sample Magnetometer）（東英工業社、VSM-C7-10）を用いて磁化測定を行った。VSM では一様な磁場中で測定試料を一定の周期で振動させた時の、磁化された磁性体から発生する磁束密度の変化により生じる誘導起電力を検出することで磁化を測定する。使用した装置の外観を下の図 2-4 に示す。本研究では、焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、付属のサンプルホルダー (直径 7 mm、厚さ 5 mm) に詰め、それをロッドに取りつけることで測定を行った（測定温度 300 K、最大印加磁場 1.0 T ）。得られた磁化を、単位質量当たりの飽和磁化に変換した磁場磁化曲線を用いて、飽和磁化及び保磁力を算出した。

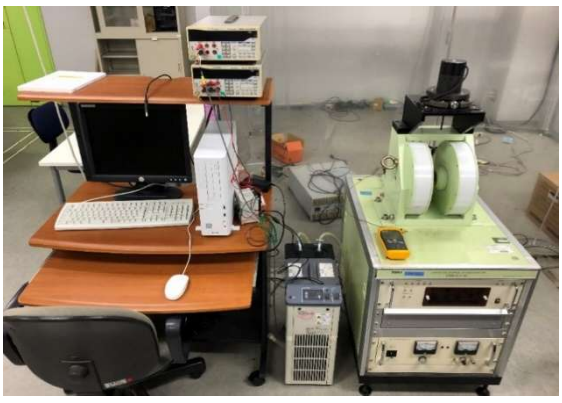

図 2-4 振動試料型磁力計（東英工業社、VSM-C7-10）。

2.3.3 磁歪測定

磁歪は、歪みゲージ法により測定した。磁場は、磁場印加装置として振動試料型磁力計（東英工業社、型番：VSM-3S-15）を用いて印加した。磁場印加範囲は-1.5 ≤ H(T) ≤ 1.5 とした。歪みゲージ（共和電業株式会社、型式：KFGS-03-120-C1-11 L1M2R）は被測定物と一体化して伸びたり縮んだりしなければならないので、歪みゲージ用瞬間接着剤 (共和電業株式会社、型式：CC-33A) を用いて接着を行った。

一般に、金属の電気抵抗の大きさは断面積に反比例し、長さに比例する。金属線を引っ張ると、断面積は減少し、長さは増加するために電気抵抗は大きくなる。また、圧縮すると電気抵抗は逆に小さくなる。金属の伸びまたは縮みと電気抵抗の変化は、一定の定数をもって比例する。歪みを計測したい材料や構造物にこの金属線を接着すれば、構造物の伸び縮みに従って金属線も伸び縮みするので、その電気抵抗の変化を計測することで歪みを求めることができる。

歪みゲージの電気抵抗変化を正確に測定するために、ブリッジ回路を構成し、電気抵抗の変化を電圧の変化に置き換えて測定する。その電圧の大きさはμV 単位と小さいため、一般的には歪みアンプを用いて 5000-10000 倍に増幅する。

本研究では、焼成後の円盤状ペレット（直径 7 mm、厚さ約 2 mm）の任意の端面に歪みゲージを貼り、もう一方の端面に両面テープを貼り付けロッドに接着した。歪みの測定方向に対して平行方向に磁場を印加することで平行歪み（$\Delta L/L_{//}$）を測定し、垂直方向に磁場を印加することで垂直歪み（$\Delta L/L_{\perp}$）を測定した。ペレットおよび歪みゲージ、印加磁場方向の関係を図 2-5 に示す。

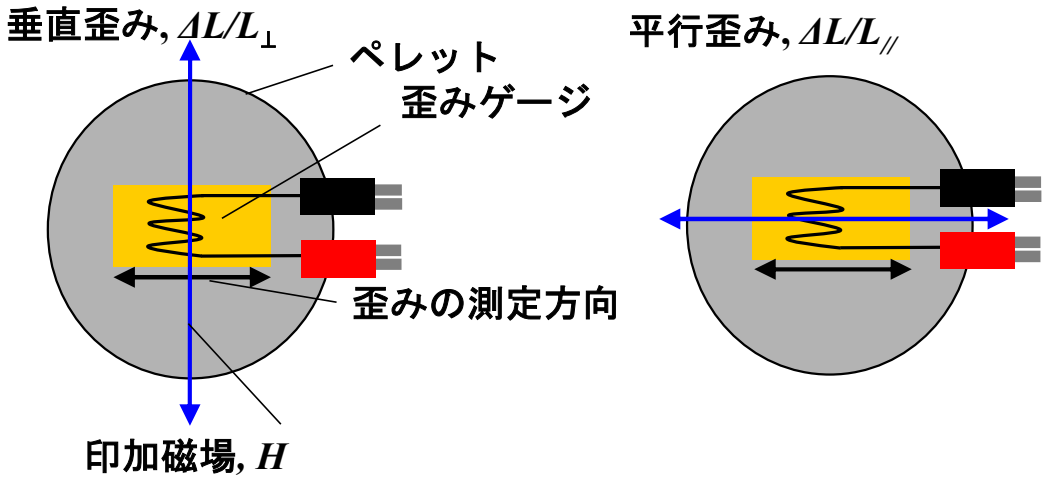

図 2-5 磁歪曲線の測定配置を示す模式図。$\Delta L/L_{//}$および $\Delta L/L_{\perp}$はそれぞれ歪み $\Delta L/L$ の測定方向に平行(//)および垂直(⊥)に磁場を印加して測定した。

2.3.4 走査型電子顕微鏡観察 (SEM 観察)

試料の表面および断面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM：Scanning Electron Microscope)（JSM-7000F 型）を用いた。外観を図 2-6 に示す。電子顕微鏡は、試料に電子線を照射したときに放出される 2 次電子や特性 X 線などを検出することで表面を観察できる装置で、可視光線よりも波長の短い電子線で試料を走査することで、光学顕微鏡による観察よりも小さな対象物を観察できる。2 次電子はエネルギーが非常に小さいため、検出器から遠い位置からの検出は弱い。そのため試料の微細な凹凸を観測できる。また、特性 X 線は、電子線の照射により励起または放出した内殻電子の空孔に外殻電子が遷移することで発生する X 線である。そのエネルギーは遷移前後のエネルギー差であり、元素により固有のエネルギーをもつ。これにより、元素マッピング (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) することができる。

本研究では、焼成後のペレット(直径 7 mm、厚さ約 1.5 mm) を、サンプルホルダーにカーボンテープで固定して観察した。加速電圧は 10-15 kV に設定した。



図 2-6 走査型電子顕微鏡（JSM-7000F 型）。

2.3.5 X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析

分子中や凝集相中にある原子の吸収係数は、吸収端以上のエネルギーにおいて振動構造を取る。これを X 線吸収微細構造（X-ray absorption Fine Structure）という。吸収端付近の数十 eV の領域では内殻準位から別のエネルギー準位への内殻電子の励起による吸収ピークが現れ、吸収原子の価数に関する情報を含む。このような領域を X 線吸収端構造（X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES）領域という。一方、吸収端から数 eV~1500 eV 程度の高エネルギー領域での緩やかな振動構造が生じる。この振動構造は、原子が X 線のエネルギーを吸収すると内殻電子が核の束縛を離れ、飛び出した光電子が近傍原子に散乱されて戻ってくる確率が生じ、放出光電子波と散乱光電子波の干渉の結果、遷移モーメントが変調されることによって生じる。この領域を広域 X 線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS）領域とよび、この振動構造を詳細に解析することで、吸収端近傍の原子種、配位数、原子間距離などの情報が得られる。

XAFS 解析ソフトウェア Athena を用いて、X 線吸収端近傍構造（XANES）測定により得られた吸収スペクトル μ(E)に前処理を行った。まず、プレエッジ領域を直線で近似して減算することによりベースライン補正を行い、続いてポストエッジ領域を多項式でフィットしてステップ高さが 1 となるように規格化した。この処理により規格化 XANES スペクトルを得た。

得られた XANES スペクトルの吸収端エネルギー位置および吸収端近傍のスペクトル形状を、既知価数を有する標準試料の XANES スペクトルと比較することで、試料中金属イオンの平均価数を評価した。本研究では EXAFS 領域の解析は行わず、XANES 領域の情報に基づいて金属イオンの価数評価のみを行った。

本研究では、大型放射光施設あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL11S2 で Co、Cu、Fe の *K* 吸収端の測定を行った。測定には、窒化ホウ素（BN）と焼成粉末試料の所定量を乳鉢で 30 分間混合した後、金型中で直径約 7 mm、厚さ約 1 mm のペレットに圧縮成形したものを用いた。また、XANES 解析のため、同施設が保有する標準試料（直径約 7 mm、厚さ約 1 mm のペレット）の測定を行った。

2.4 結晶構造の評価

2.4.1 結晶相の同定

図 2-7 は、焼成温度 T_a = 1223 K の試料の X 線回折パターンを 25° ≤ 2θ ≤ 45° の範囲で拡大し、指数付けを行ったものである。$x \leq 0.7$ の試料では、立方スピネル構造に対応する 220 および 311 回折ピークが観測される。一方、$x \geq 0.8$ の試料では、正方晶構造に由来する 112 および 103 回折ピークが現れる。したがって、$x \geq 0.8$ の試料では、Cu^{2+}のヤーン・テラー効果に起因する正方晶歪みが導入されていることがわかる。

結晶相同定の結果、x = 0.0、0.5 は立方晶の単相、x = 0.8、0.9 は正方晶の単相であることが判明した。図 2-8 は x = 1.0 の結晶相同定に際して、回折パターンの 2θ = 38° 付近を拡大したものである。x = 1.0 に関しては、2θ = 38° 付近に異相らしきピークが見られたため、正方晶と異相の二相混合状態で存在していると結論づけた。

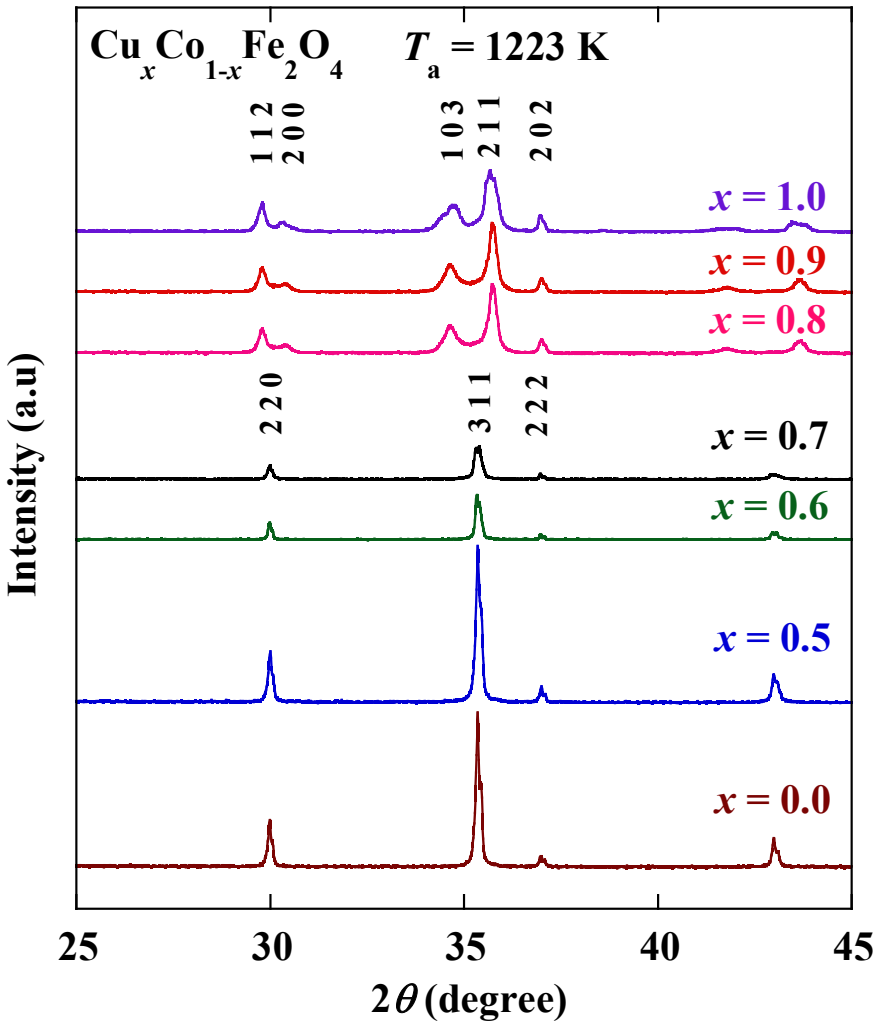

図 2-7 T_a = 1223 K で焼成した試料の X 線回折パターン。

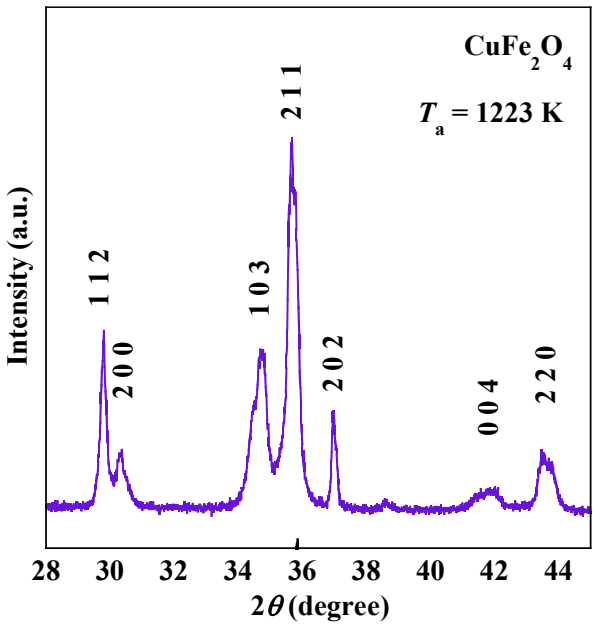

図 2-8 T_a = 1223 K で焼成した試料の X 線回折パターンのうち、2 θ= 38° 付近の拡大図。

図 2-9 は x = 0.6、0.7 の結晶相同定に際して、当該組成の 35° ≤ 2 θ ≤ 37.5° 、62° ≤ 2 θ 64° 付近を拡大したものである。

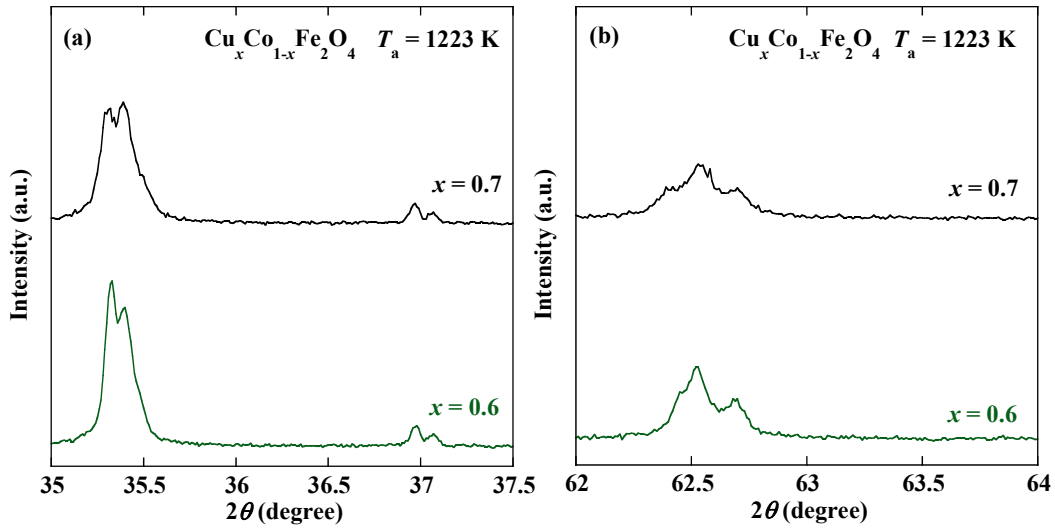

図 2-9 T_a = 1223 K で焼成した試料(x = 0.6、0.7)の X 線回折パターン。
(a) 35° ≤ 2 θ ≤ 37.5° 。(b) 62° ≤ 2 θ ≤ 64° 。

2 θ = 35.4° 付近の 2 つのピークは、強度比が 2:1 になっていないことから、ある一つの回折面の $K\alpha_1$ 線、$K\alpha_2$ 線とは考えにくい。また、2 θ = 37° 付近のピークも、ピーク距離が離れているため、$K\alpha_1$ 線、$K\alpha_2$ 線とは考えにくく、また、正方歪みを起こしても、ピークが分裂しない位置であるため、これらのことを前提とすると、二つの異なる立方晶が存在していると考えるのが妥当である。

図 2-10 は、焼成温度 T_a = 1148 K の試料の X 線回折パターンを 25° ≤ 2θ ≤ 45° の範囲で拡大し、指数付けを行ったものである。T_a = 1223 K の場合と同様に結晶相の同定を行った結果、x = 0.0、0.5 は立方晶の単相、x = 0.6 は立方晶の二相、x = 0.7 は立方晶と正方晶の二相、x = 0.8、0.9、1.0 は正方晶の単相で存在していることが判明した。

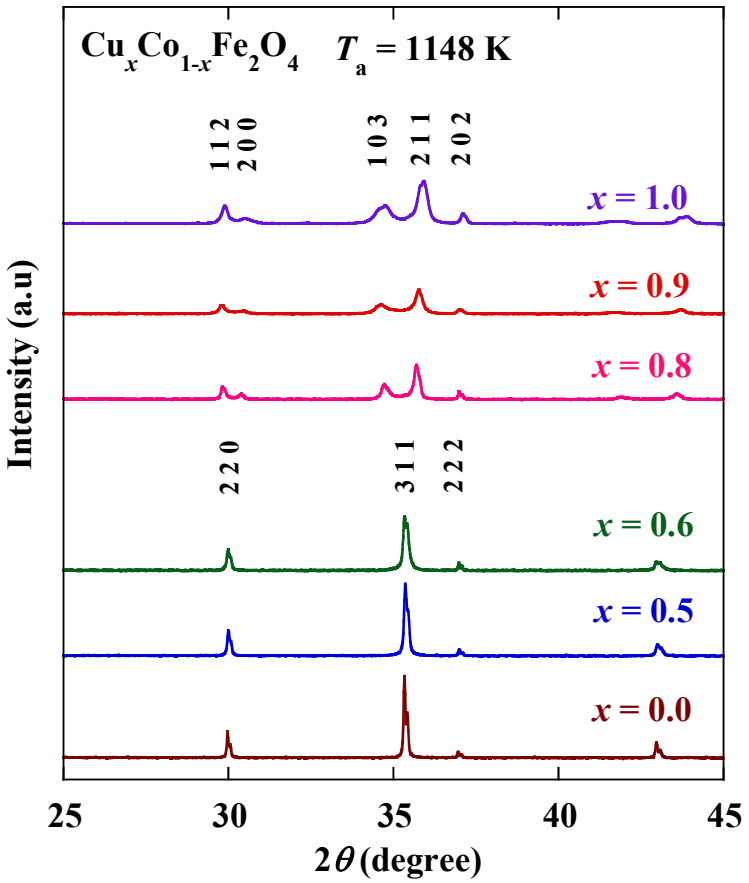

図 2-10 T_a = 1148 K で焼成した試料の X 線回折パターン。

図 2-11 は、焼成温度 T_a = 1073 K の試料の X 線回折パターンを 25° ≤ 2θ ≤ 45° の範囲で拡大し、指数付けを行ったものである。33° 付近に、正方晶でも立方晶でも見られないピークがあることから、x = 0.0、0.5、0.6 は立方晶と異相が混在した状態だと考えられる。35.5° 付近に立方晶のピーク（3 1 1）と正方晶のピーク（2 1 1）がみられることから、x = 0.6、0.7 は立方晶と正方晶の二相で存在していると考えられる。x = 0.8、0.9、1.0 は正方晶の単相で存在していた。

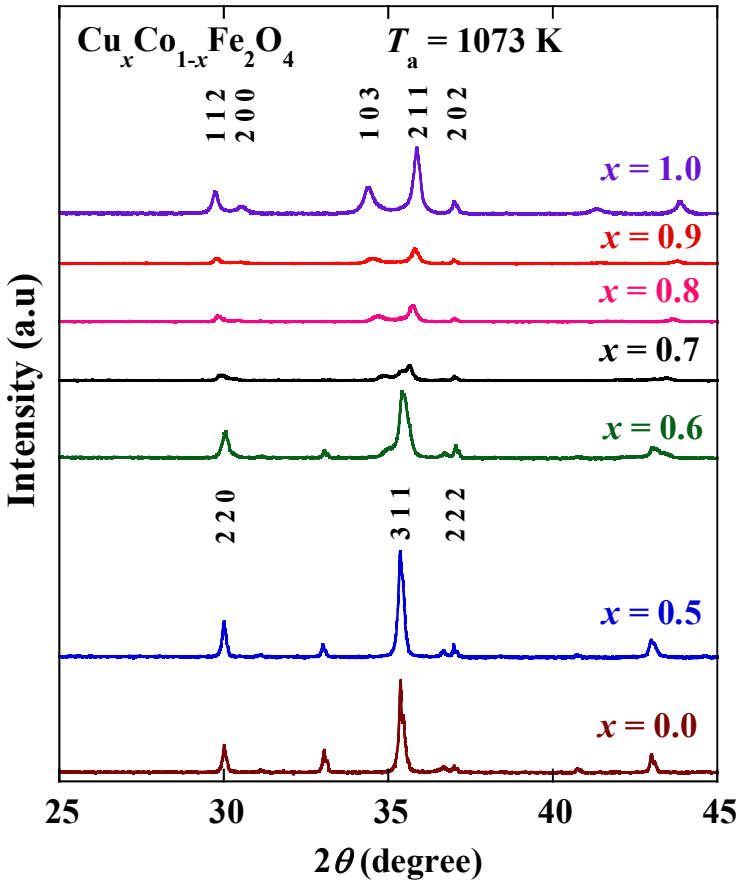

図 2-11 T_a = 1073 K で焼成した試料の X 線回折パターン。

2.4.2 格子定数の算出、正方歪みの評価

図 2-12 (a)(b) は、Cu 濃度 x に対する格子定数 a、b、c および正方晶歪みの程度を表す比 c/a の変化を示す。主要でない相や異相に対応するプロットは図から省略した。

なお、ここで用いる正方晶の格子定数 a、b、c は、空間群$I4_1/amd$の正方晶相に対して得られる格子定数 a_{tet}、b_{tet}、c_{tet} ($a_{tet} = b_{tet}$)を、立方晶相（$Fd\bar{3}m$）との比較が直感的になるように換算した値である。$Fd\bar{3}m$から$I4_1/amd$への相転移に伴い単位胞は面内で 45°回転して定義され、正方晶の a_{tet} は立方晶の面対角方向に対応する。このため、a_{tet} と c_{tet} をそのまま比較すると、見かけ上 a_{tet} が小さくなり、歪みが過大に見積もられる。そこで本研究では、正方晶相について以下のように定義し、換算後の値を便宜的に a、b、c と表記した（c/a もこの定義に基づく）。

$$a = b = \sqrt{2}\, a_{\mathrm{tet}},\quad c = c_{\mathrm{tet}}$$

図 2-12(a)より、T_a = 1223、1148 K では、$x \leq 0.7$ において a、b、c の x 依存性は見られないが、$x \geq 0.8$ において、a、b が縮み、c が伸びる正方歪みが起きる。また、その歪み度合いは x が大きくなるほどに大きくなっている。T_a = 1073 K では $x \geq 0.7$ において正方歪みが起き、同様の傾向をした。

図 2-12(b)より、同組成で比較を行うと、焼成温度が低い方が c/a の値が大きいことが判明した。このことから、ヤーン・テラー効果による格子の正方歪みは、x だけでなく、焼成温度にも依存していることが示唆される。

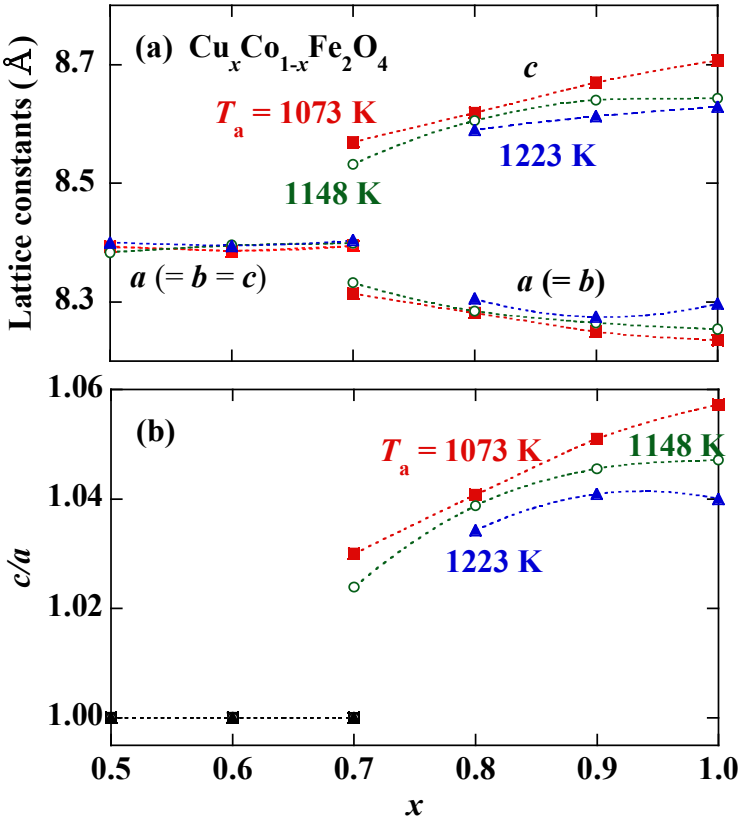

図 2-12 格子定数の組成依存性と結晶歪みの組成依存性。

2.5 価数の評価

第 1 章でも述べた通り、フェライトの性能は元素の価数や配位環境などに大きく依存する。Cu-Co 系フェライトでは、八面体サイトに存在する Cu および Co の価数状態が、結晶の歪みや磁気異方性に大きく影響すると考えられる。具体的には、ヤーン・テラー効果の発現には、八面体サイトに二価の銅が存在することが必要である。また、コバルトフェライトの優れた磁歪特性は、八面体サイトに二価のコバルトが存在し、残留軌道角運動量に由来する大きな磁気異方性が生じることによる。そこで、試料の X 線吸収微細構造を測定し、XANES 領域を解析することで、Cu、Co および Fe の価数を評価した。

T_a = 1223 K の Co-*K* 端、Cu-*K* 端および Fe-*K* 端の XANES スペクトル(x = 0.0、0.5、0.6、0.7、0.8、1.0)を、標準試料のスペクトルとともに図 2-13、図 2-14 および図 2-15 に示す。なお、x = 0.9 は Co の組成比が極端に低く、EXAFS 測定に適したペレットの作製が困難であったため、測定データから除外した。

図 2-13 より、x = 0.0、0.5、0.6、0.7、0.8 の Co-*K* 端 XANES スペクトルは、標準試料 CoO と吸収端の立ち上がり位置およびスペクトル形状が概ね一致していた。以上より、本試料中の Co イオンは二価(Co^{2+})で存在していることがわかった。

図 2-14 より、x = 0.5、0.6、0.7、0.8、1.0 の Cu-*K* 端 XANES スペクトルは、標準試料 $Cu(OH)_2$ と吸収端の立ち上がり位置およびスペクトル形状が概ね一致していた。以上より、本試料中の Cu イオンは主として二価（Cu^{2+}）で存在すると判断した。

図 2-15 より、x = 0.0、0.5、0.6、0.7、0.8、1.0 の Fe-*K* 端 XANES スペクトルは、いずれも標準試料 Fe_2O_3 と吸収端の立ち上がり位置およびスペクトル形状が概ね一致していた。以上より、本試料中の Fe イオンは主として三価（Fe^{3+}）で存在すると判断した。

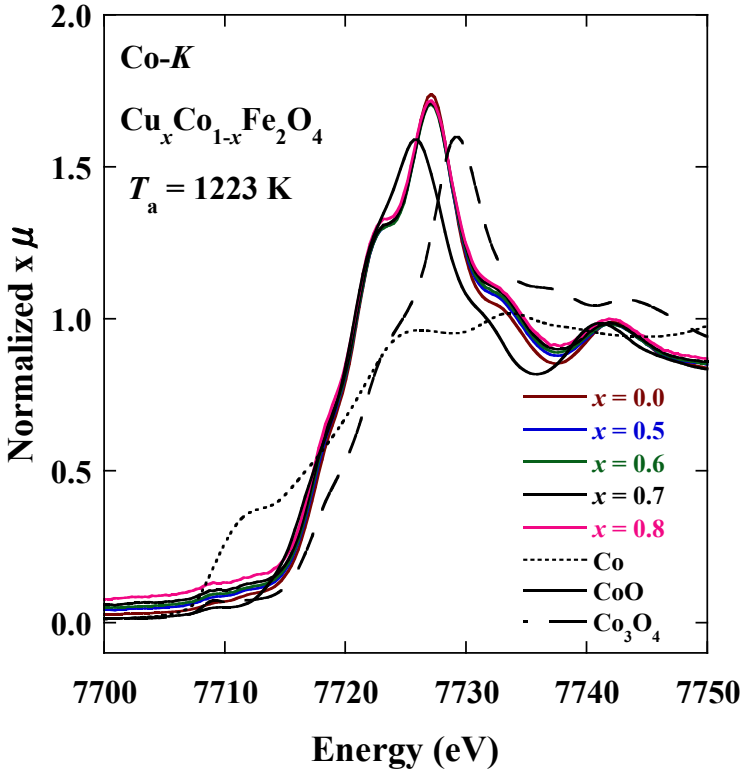

図 2-13 Co-*K* 端の XANES スペクトル (T_a = 1223 K)。

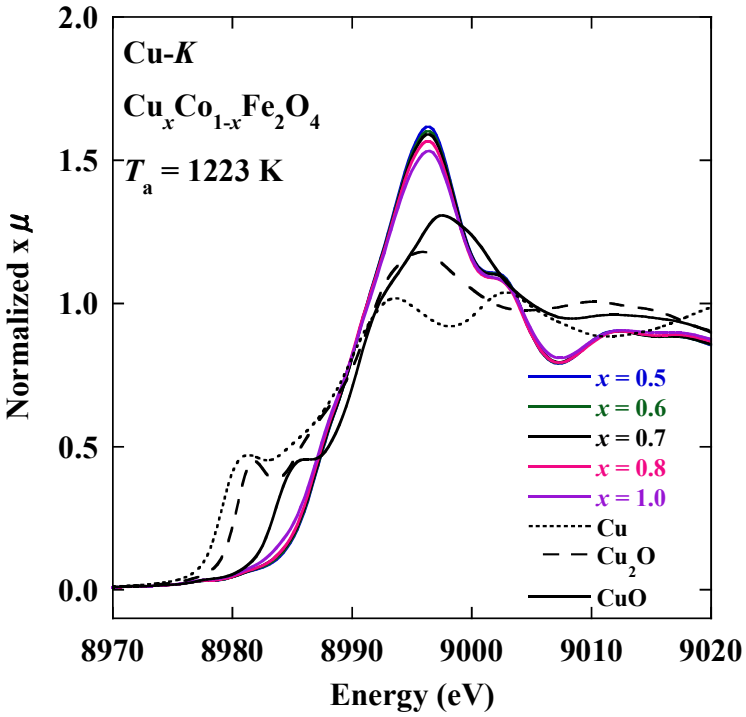

図 2-14 Cu-*K* 端の XANES スペクトル (T_a = 1223 K)。

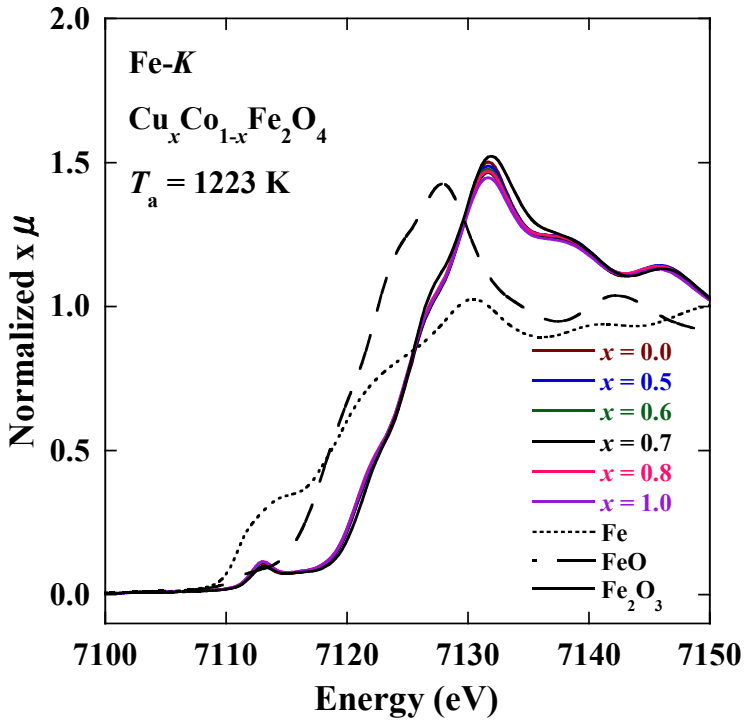

図 2-15 Fe-*K* 端の XANES スペクトル (T_a = 1223 K)。

2.6 結晶粒界の観察

試料の焼成温度や組成によって、結晶粒径に変化があるのか調査するため、バルク状態の試料の表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)によって行った。本節ではその結果を示す。

2.6.1 結晶粒界の焼成温度依存性

x = 0.8 の各焼成温度における表面観察結果を図 2-16 に示す。ここでは典型的な視野の例を示している。結晶粒径は、T_a = 1223 K は、およそ 3 μm - 10 μm、 T_a = 1148 K は 1 μm – 4μm 、T_a = 1073 K はおよそ 0.5μm 程度であった。よって、T_a = 1223 K と T_a = 1073 K とでは、約 6-20 倍の差があることを確認した。

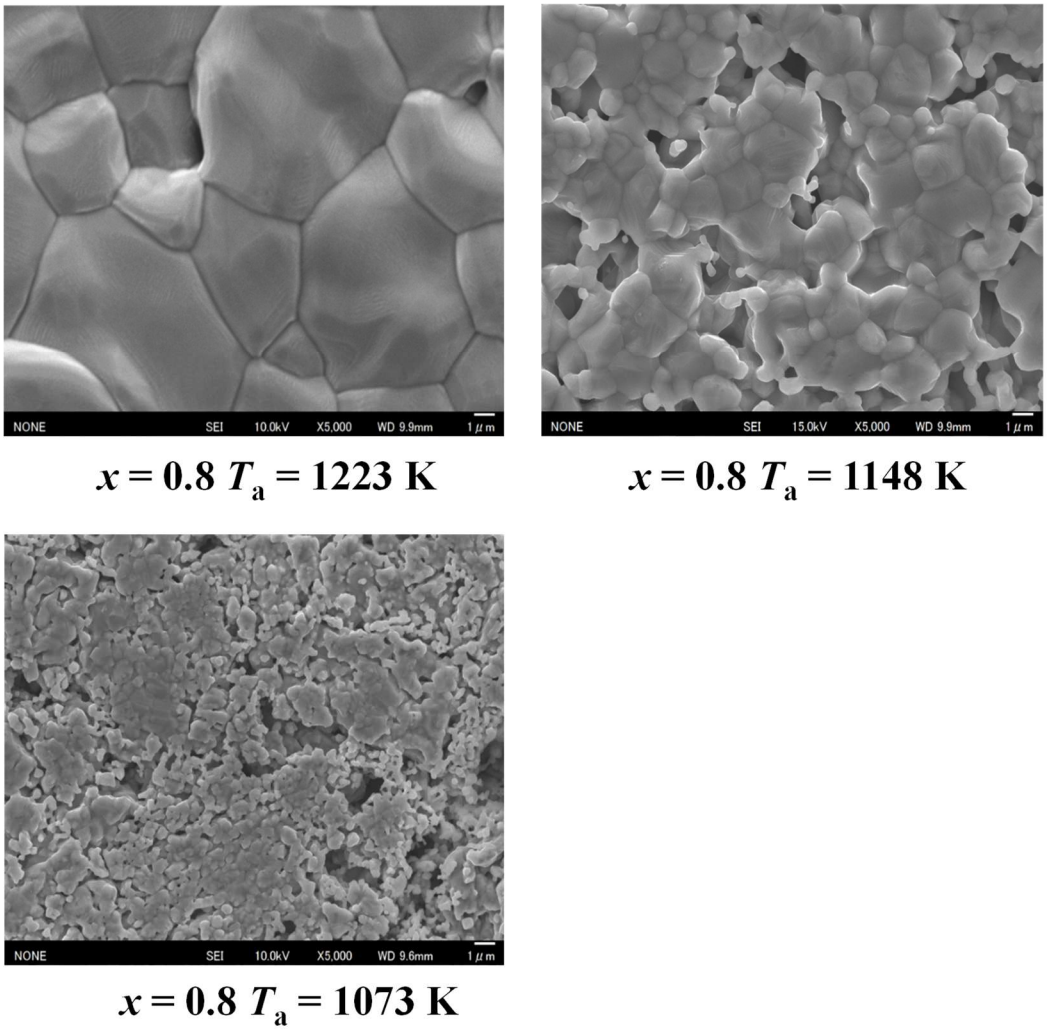

図 2-16 x = 0.8 の各焼成温度における表面観察結果。

2.6.2 結晶粒界の組成依存性

図 2-17 に各組成 (T_a = 1223 K) における表面観察結果を示す。ここでは典型的な視野の例を示している。結晶粒径は、x = 0.0 がおよそ 0.5 μm - 3 μm、x = 0.5 が 1 μm - 4 μm であったのに対し、それ以外の組成はおよそ 3 μm - 10 μm で、有意な違いはみられなかった。このことから、Cu を含有する組成同士では結晶粒径に顕著な組成依存性はないと考えられる。一方、Cu を含有しない x = 0.0 と Cu を含有する組成との間では、粒径に大きな差が見られた。これは、Cu を加えると焼結温度が下がり、その結果焼結が進みやすくなったためと考えられる。

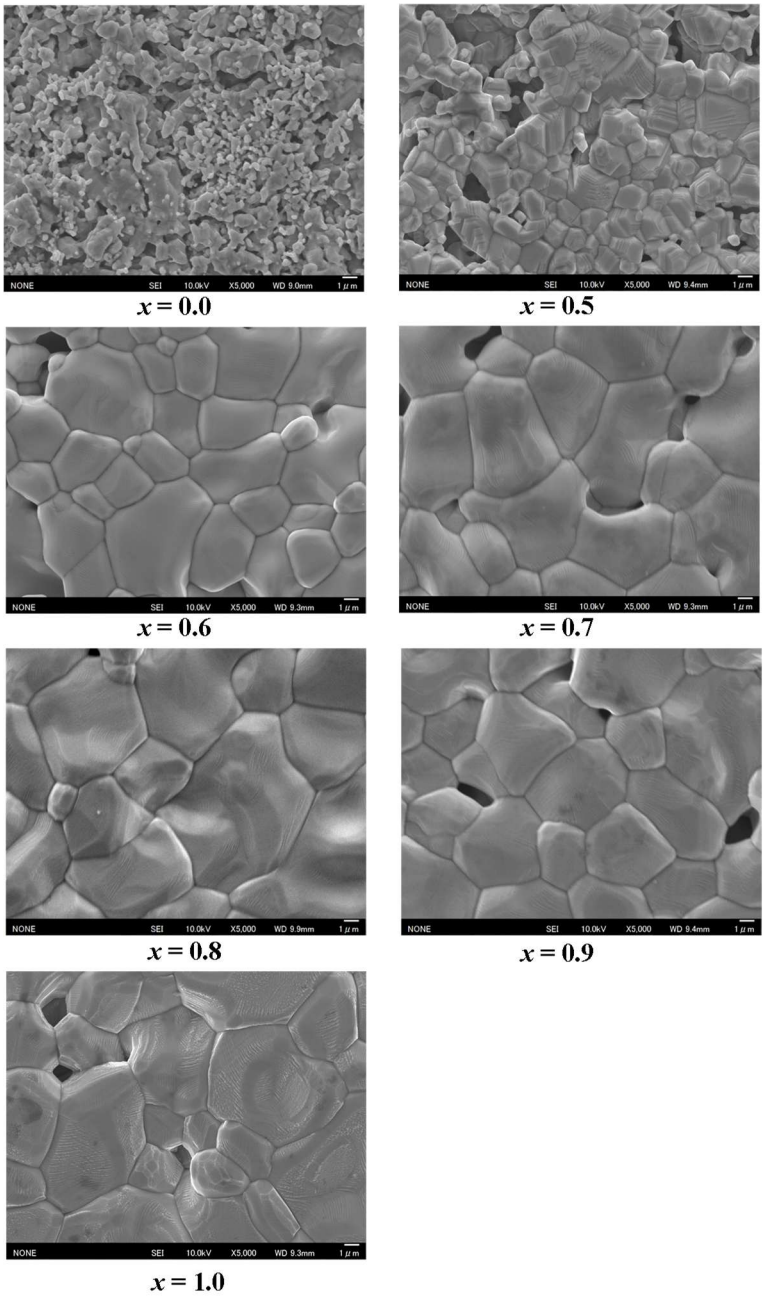

図 2-17 各組成（T_a = 1223 K）における表面観察結果。

2.7 磁気特性の評価

本章では、作製試料の室温（300 K）における磁気特性の組成依存性と、焼成温度依存性について述べる。それらの結果と、X 線回折測定の結果を組み合わせることにより、正方歪みと作製試料の磁気特性について考察した。さらに、極低温（5 K）下での磁化測定を行い、磁場磁化曲線に Fröhlich の式を用いて近似曲線を引くことで、飽和磁化を求め、その値からアンチサイトを導出した。アンチサイトとは、八面体サイトを占有せずに、四面体サイトを占有している Co、Cu の組成を指す。極低温に近づくほど結晶中の磁気モーメントが熱振動による影響を受けなくなり、本来向いていると想定される方向（反平行方向）を向きやすくなるので、アンチサイトの割合をより信頼性高く推定できる。

2.7.1 磁気特性

作製試料 (T_a = 1223、1148、1073 K) の常温における磁場磁化曲線を図 2-18、図 2-19、図 2-20 に示す。いずれの磁化曲線も、最大印加磁場 1 T では十分には飽和していないものの、$CoFe_2O_4$（x = 0.0）の飽和磁化 M_s は、Co を Cu で部分置換することにより減少していると考えられる。$CoFe_2O_4$ の単位胞構造には、8 個の四面体サイトと 16 個の八面体サイトという 2 種類の陽イオンサイトが存在する。四面体サイトは Fe^{3+}で占有され、八面体サイトはその半分が Fe^{3+}、残り半分が Co^{2+}で占有されている。超交換相互作用により、八面体サイトの磁気モーメントは四面体サイトの磁気モーメントと反平行に配向する[14]。そのため、四面体および八面体サイトに存在する Fe^{3+}の磁気モーメント（4.1 μ_B）は互いに打ち消し合う。したがって、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 試料における M_s の減少は、主として、大きな磁気モーメント（3.7 μ_B）をもつ Co^{2+}が、小さな磁気モーメント（1.3 μ_B）をもつ Cu^{2+}で部分的に置換されたことに起因するといえる。

$CoFe_2O_4$ の磁気異方性定数は、$CuFe_2O_4$ のそれよりもはるかに大きい[42]。理論的研究から、$CoFe_2O_4$ における大きな磁気異方性定数は、八面体サイトに存在する Co^{2+}によってもたらされることが報告されている[12]。保磁力 H_c は磁気異方性定数と強く関連しているため[1]、x = 0.0（$CoFe_2O_4$）試料の H_c は、x = 1.0（$CuFe_2O_4$）試料よりも大きい。しかしながら、図 2-18、図 2-19、図 2-20 に示すように、x = 0.9 試料の H_c は、Co^{2+}量が著しく少ないにもかかわらず、x = 0.0 試料よりも大きな保磁力 H_c を示している。同様の結果は、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 微粒子においても報告されている[36], [37]。

x = 0.9 試料の H_c が x = 0.0 試料よりも大きい要因を、焼成温度ごとに以下のように考察した。

① T_a = 1223 K の場合：結晶構造が立方晶から正方晶へ変化し、結晶磁気異方性を増大させたため。

② T_a = 1148 K の場合：正方晶歪みの寄与に加え、T_a 低下により平均粒径が小さくなると考えられる。平均粒径の低下と格子歪みに伴う結晶磁気異方性の増大の両面から H_c が増加したと考えられる。

③ T_a = 1073 K の場合：正方晶歪みの増大に加え、T_a のさらなる低下により平均粒径がより小さくなると考えられる。その結果、平均粒径の低下と格子歪みに伴う結晶磁気異方性の増大がより顕著となり、H_c が各焼成温度の中で最も増大したと考えられる。

保磁力の大きさは磁壁の運動と関連しており[1]、磁壁運動に対するピン止めサイトとして結晶粒界が作用する。よって、平均粒径が低下すると、ピン止めサイトとしての作用が大きくなるため、保磁力が増大すると考えられる。なお、いずれの温度条件においても、Co^{2+}が位置する八面体サイトの歪みに起因する磁気弾性効果により、誘導磁気異方性が付与された可能性も考えられる。この仮説は、EXAFS 解析等により Co^{2+}と最近接酸素原子間距離を評価することで検証可能である。

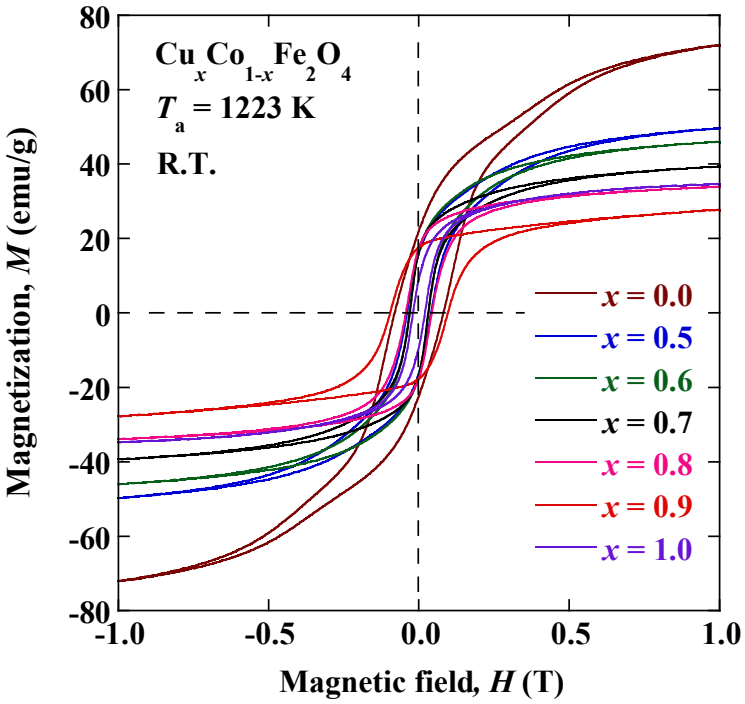

図 2-18 T_a = 1223 K で焼成した試料の磁場磁化曲線。

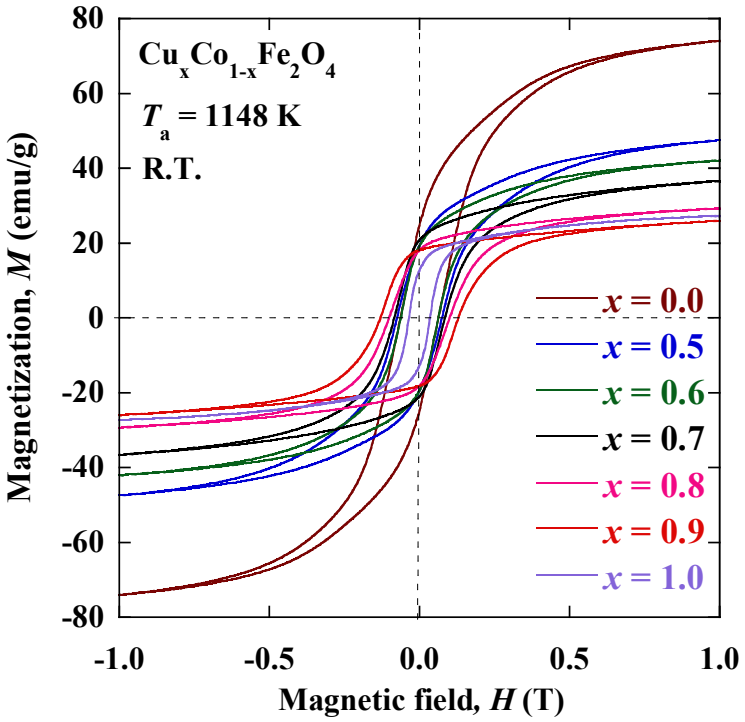

図 2-19 T_a = 1148 K で焼成した試料の磁場磁化曲線。

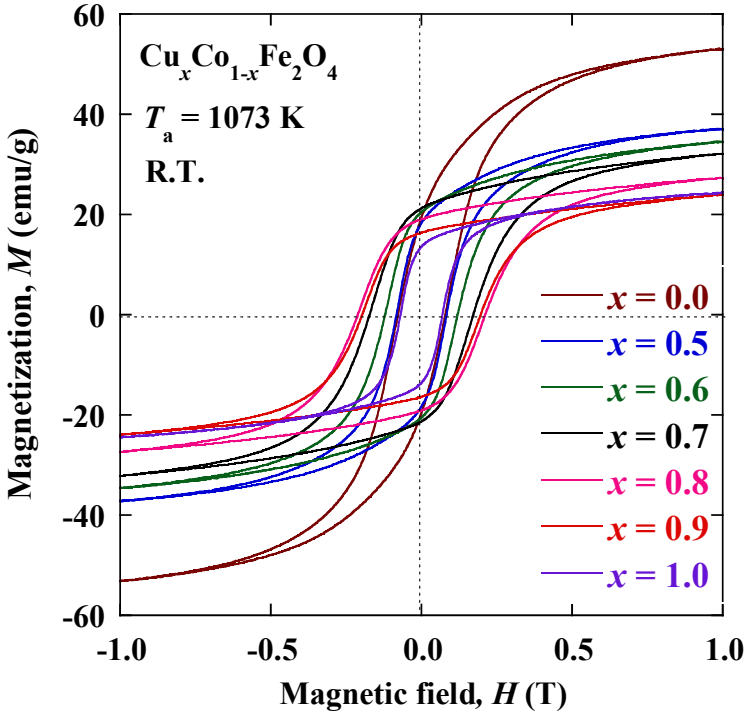

図 2-20 T_a = 1073 K で焼成した試料の磁場磁化曲線。

磁化測定結果から、各試料の飽和磁化と保磁力を算出した。図 2-21 に飽和磁化の焼成温度依存性を、図 2-22 に保磁力の焼成温度依存性を示す。

各試料の飽和磁化 M_s は磁場磁化曲線の磁化が飽和する付近に Fröhlich 式を近似することで算出した[43]。Fröhlich 式は双曲線を表し、M が急激に増加する付近から飽和する部分をよく表すといわれている。Fröhlich 式は以下の式 2-2 のようにあらわされる。ここで、y は磁化 M を表す。

$$y = \frac{H}{a + bH} \qquad \text{式 2-2}$$

右辺の分子、分母を H で除すると、式 2-3 のように変形できる。

$$y = \frac{1}{\frac{a}{H} + b} \qquad \text{式 2-3}$$

飽和磁化 M_s は、印加磁場 H を限りなく大きくした（＝無限大にした）ときの y に等しいので、式 2-3 の H の極限を取ると、以下の式 2-4 のようになる。

$$y = \frac{1}{b} \qquad \text{式 2-4}$$

よって、Fröhlich 式により、磁化曲線で M が急激に増加する付近から飽和する部分の近似を行い、求まった b から飽和磁化 M_s を求めた。以降の飽和磁化の導出方法も同様の方法を用いた。

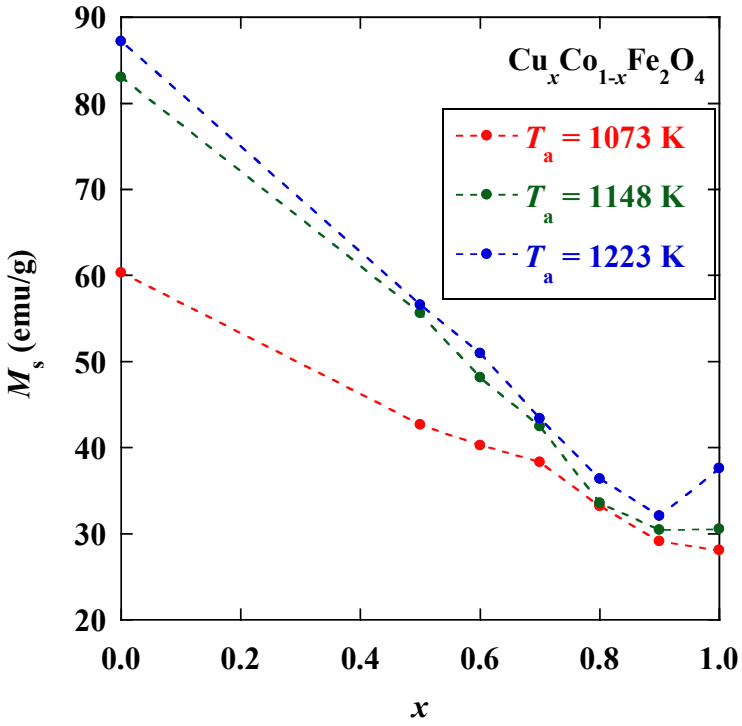

図 2-21 飽和磁化の焼成温度依存性 (x - M_s)。

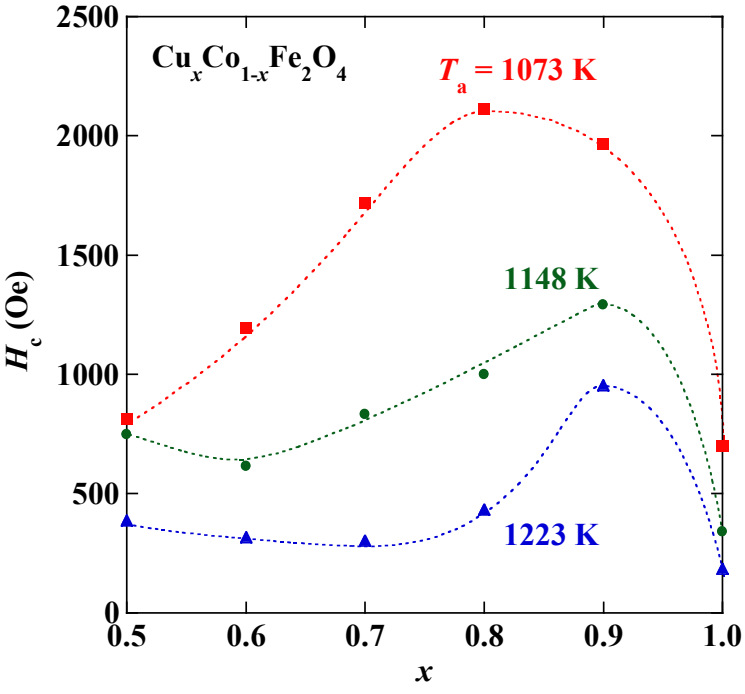

図 2-22 保磁力の焼成温度依存性 (x - H_c)。

図 2-21 より $x = 0.0$ での飽和磁化は 87 emu/g を示し、これは文献値とも整合性を示していた。Cu の部分置換量 x の増加に伴い、飽和磁化 M_s は減少する傾向を示し、$x = 0.9$ では極小値 32 emu/g を示した。$CoFe_2O_4$ は、逆スピネル構造を取り、四面体サイトのほとんどを Fe^{3+}が占め、八面体サイトの半分を Fe^{3+}が、残り半分を Co^{2+}が占めている[13]。八面体サイトと、四面体サイトの磁気モーメントは超交換相互作用により反対方向に向いているため[14]、Fe^{3+}による磁気モーメントは打ち消される。よって、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の飽和磁化 M_s の減少は、Co^{2+} (3.7 μ_B) の一部が、Cu^{2+} (1.3 μ_B) で部分的に置き換わることによって説明できる。

図 2-22 より $x = 0.0$ での保磁力 H_c は 797 Oe であった。$x = 0.7$ で極小値を取ったのち、急激に上昇し、$x = 0.9$ で最大値を取った。$x = 1.0$ の保磁力 H_c は 184 Oe であり、すべての組成の中で最も小さかった。この結果の興味深い点は、x 増加に伴い、高い磁気異方性定数を誘起する二価の Co の組成が減るにもかかわらず $x = 0.9$ で保磁力が最大値を取っていることにある。

また、この結果を X 線回折測定の結果を照らし合わせると、Co を含有する組成において、結晶が立方晶から正方晶に変化する ($x = 0.8$、0.9) のに伴い保磁力が急激な上昇をしていることがわかる。このことから、ヤーン・テラー効果により CuO_6 八面体（八面体配位多面体）が歪むことで CoO_6 八面体が歪みをおこし、磁気弾性効果による誘導磁気異方性の働きにより保磁力が向上したと考えられる。

T_a = 1073、1148 K の飽和磁化は、T_a = 1223 K の結果と同様、x の増加に伴い減少していく傾向が見られた。同じ組成で比較をすると、焼成温度が高いほど飽和磁化は大きくなる傾向が見られた。

T_a = 1073、1148 K の保磁力については、x = 0.7 で保磁力が急激に上昇する傾向が見られ、その組成は結晶が正方歪みを起こした組成と一致していた。同じ組成で比較をすると、焼成温度が低いほど保磁力が大きくなることがわかった。特筆すべき結果として、焼成温度 1073 K において、2111 Oe の保磁力を得ることができた。これは、作製した $CoFe_2O_4$ （T_a = 1223 K） の 2.5 倍以上であり、第一章で紹介した、先行研究による $(CuCo)Fe_2O_4$ ナノ粒子の保磁力 2200 Oe に匹敵する大きさであった[36]。

図 2-23 は 2.4 節で述べた結晶構造の歪み（c/a）に対して保磁力をプロットした図である。図 2-23 より、歪みの増大に伴い保磁力が増加することがわかる。巨視的な磁気弾性理論 [44]によれば、誘起磁気異方性エネルギーは、印加された歪みに単純に比例する。Cu^{2+}のヤーン・テラー効果に起因する正方晶歪みは、磁気異方性の増大に伴って H_c の増加に寄与していることは明らかである。したがって、図 2-22 に示した H_c–x 曲線における極大挙動は、Co^{2+}含有量の減少と c/a 比の増加によって、定性的に説明できる。興味深いことに、図 2-23 に示した H_c–c/a 曲線の傾きは、T_a の低下とともに大きくなる。さらに、同じ c/a において、T_a = 1073 K で合成した試料は、T_a = 1223 K で合成した試料と比較してより大きな H_c を示す。したがって、大きな H_c を得るうえで、T_a の値も重要な因子である。

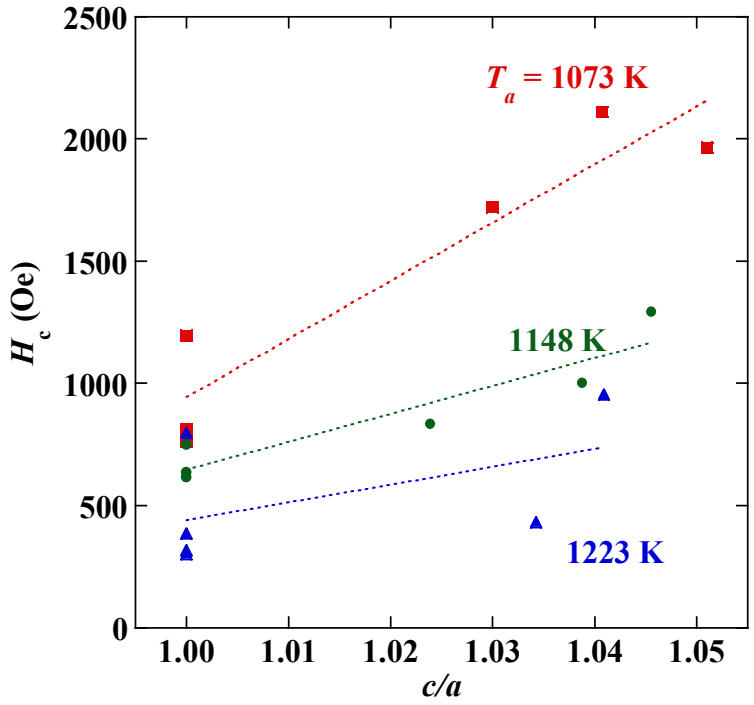

図 2-23 保磁力の結晶構造の歪み (c/a) 依存性。

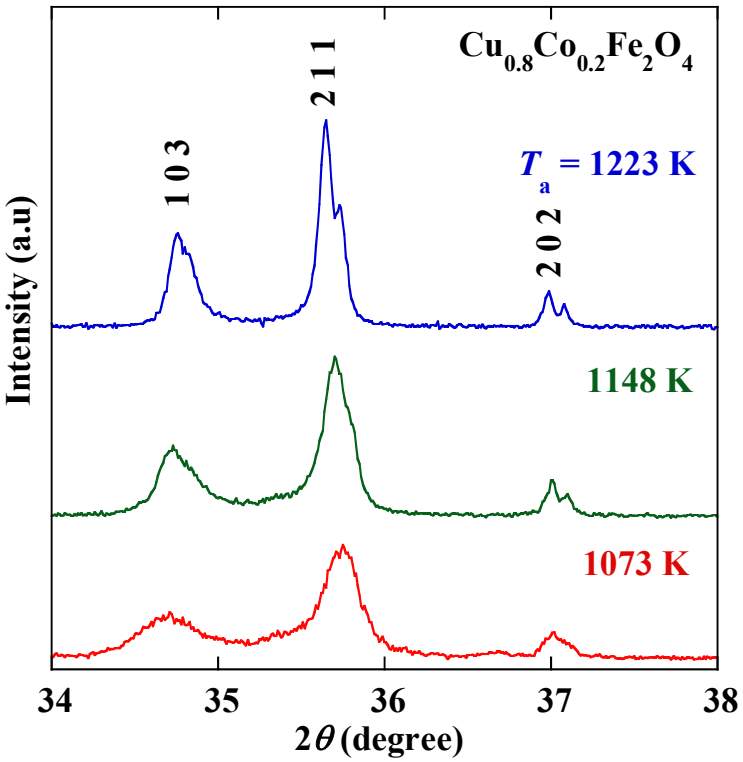

図 2-24 X 線回折パターン ($x = 0.8$)。

図 2-24 は、各焼成温度における $x = 0.8$ の X 線回折測定結果を、各回折パターンの違いが分かりやすいように並べて図示したものである。図 2-24 から、焼成温度が低いほど、回折ピークがブロードになっており、これは、焼成温度が低いほど結晶子サイズが減少することを示している。つまり、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の焼成中における粒成長は、T_a の低下によって抑制されると考えられる。これは図 **2-16** に示した SEM 観察での結果と合致している。保磁力の大きさは磁区壁の運動と関連していることが知られており[1]、磁区壁運動に対するピン止めサイトとして結晶粒界が作用するため、H_c は磁気異方性定数だけでなく結晶粒径にも敏感に影響を受ける[1]。したがって、$T_a = 1073$ K で合成した試料における H_c の大きな値は、正方晶歪みの増大と結晶粒径の減少という 2 つの要因の寄与によるものと結論づけられる。

2.7.2 極低温の磁気特性

T_a = 1223 K で焼成した試料の、極低温状態での飽和磁化の挙動を調べるため、PPMS 装置により極低温下（5 K）における磁化測定を行った。印加磁場 H は、-6 ≤ H(T) ≤ 6 の範囲で測定を行った。以下の図 2-25 に磁場磁化曲線を示す。

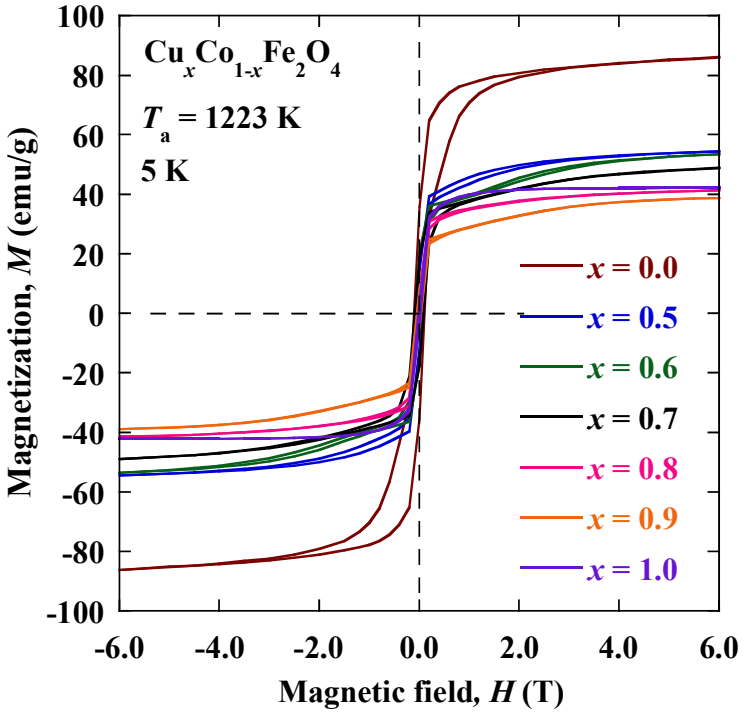

図 2-25 T_a = 1223 K で焼成した試料の 5 K における磁場磁化曲線。

図 2-25 の磁場磁化曲線に Fröhlich 式を適用することによって算出した飽和磁化 M_s を、室温 (300 K) でのデータと併せて図 2-26 に示す。図 2-26 より、すべての組成において極低温下で算出した飽和磁化の方が大きい結果になった。これは、低温に近づくほど、磁気モーメントが熱による格子振動の影響を受けにくくなり、磁気モーメントが反平行方向に整列しやすくなり、正味の磁気モーメントが大きくなるためと考えられる。

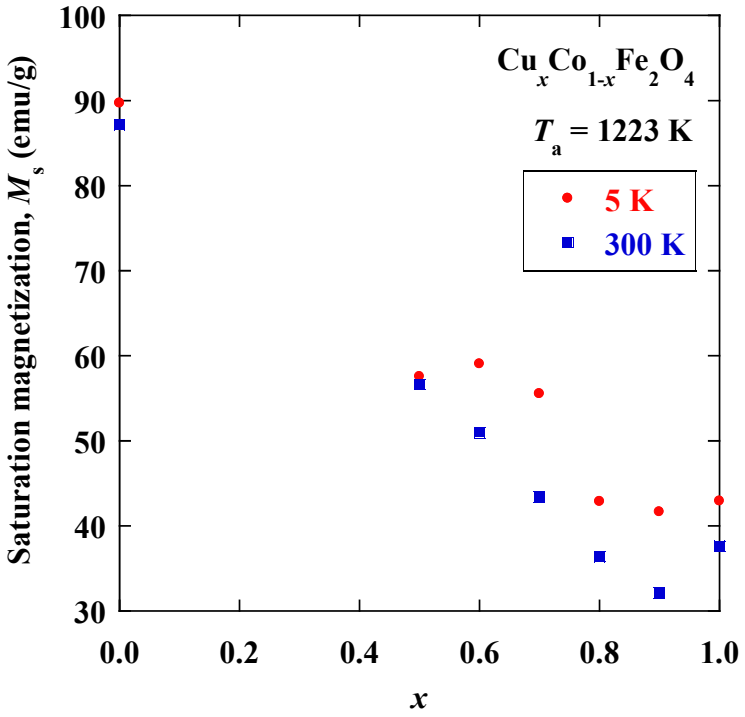

図 2-26 T_a = 1223 K で焼成した試料の極低温(5 K)と室温での飽和磁化の組成依存性。

極低温（5 K）での、飽和磁化 M_s の値を利用して、$CoFe_2O_4$ と、$CuFe_2O_4$ のアンチサイトの簡易な算出を行った。

導出の方法は以下のとおりである。初めに、八面体サイトと四面体サイトの磁気モーメントがきれいな反平行を向いているとし、試料のすべてが正スピネル構造をとったと仮定した場合と、試料のすべてが逆スピネル構造をとったと仮定した場合の飽和磁化を計算し、下の図 2-27 のような直線の式を作成した。（Fe^{3+}の磁気モーメントを 4.1 μ_B、Co^{2+}の磁気モーメントを 3.7 μ_B、Cu^{2+}の磁気モーメントを 1.3 μ_B として計算した[22]。μ_B は磁気モーメントの基礎単位であるボーア磁子を表す。）その後、測定した試料の飽和磁化がその直線上に乗る地点の、横軸を読み取ることで、逆スピネルの割合を算出し、1 からその割合を差し引くことで、アンチサイトの割合（＝正スピネルの割合）を導出した。下図の例の場合、逆スピネルの割合は 90 %、アンチサイトの割合は 10 % と求まる。

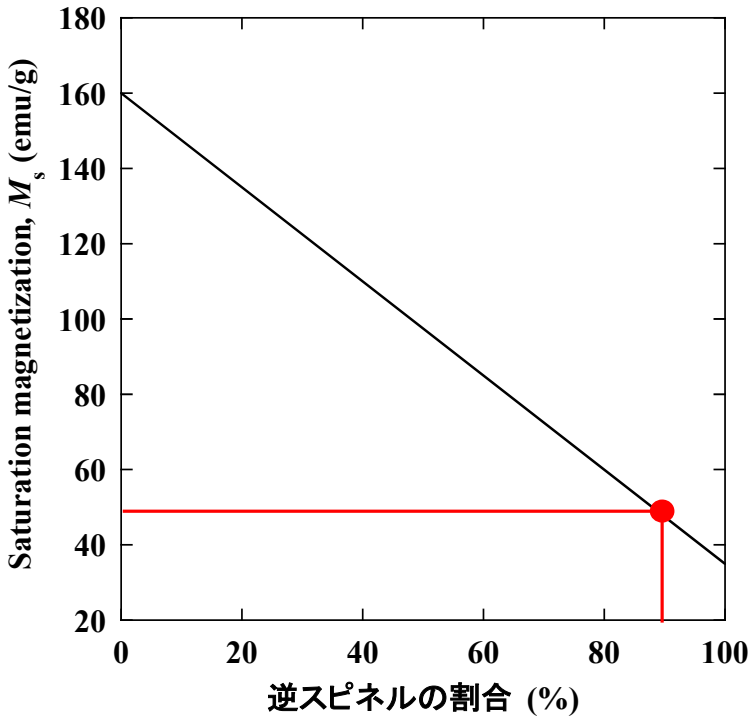

図 2-27 逆スピネルの割合の算出方法のイメージ。逆スピネルが 100 %の場合および逆スピネルが 0 %の場合（すなわち正スピネルが 100%の場合）に理論的に取り得る飽和磁化 M_sを算出し、それら二点を結んだ直線を黒線で示す。作製試料の飽和磁化が 48 emu/g である場合、その値に対応する直線上の位置を赤丸で示す。赤丸から横軸方向に読み取った値を用いることで、作製試料における逆スピネルの割合を概算することができる。

上記の方法により $CoFe_2O_4$ の逆スピネルの割合は 95 % 、アンチサイトの割合は 5.0 %と算出された。また、$CuFe_2O_4$ の逆スピネルの割合は 90 %、アンチサイトの割合は 10 % と算出された。

2.8 磁歪特性の評価

磁歪測定の結果を図 2-28 に示す。$x = 0.0$、0.7 は印加磁場 $H = 1$ T 、$x = 0.5$、0.6 は $H = 0.75$ T ほどで $\Delta L/L_{//} - H$ 曲線が極小値を示した。さらに強い磁場印加で、$\Delta L/L_{//}$は緩やかに増加しながら飽和状態に近づいた。$x = 0.8$、0.9、1.0 の試料では、実験機器の最大印加磁場である H =1.35 T でも歪みが飽和しなかった。さらに、$x = 0.9$ は大きなノイズのようなものが見られた。これは、磁歪が小さいゆえに、磁歪に対するノイズの割合が大きくなってしまったためと考えられる。$x = 1.0$ は、試料が同じ印加磁場でも異なった歪みを示すことがあり、結果的に磁歪曲線がきれいな軌跡を描かなかった。

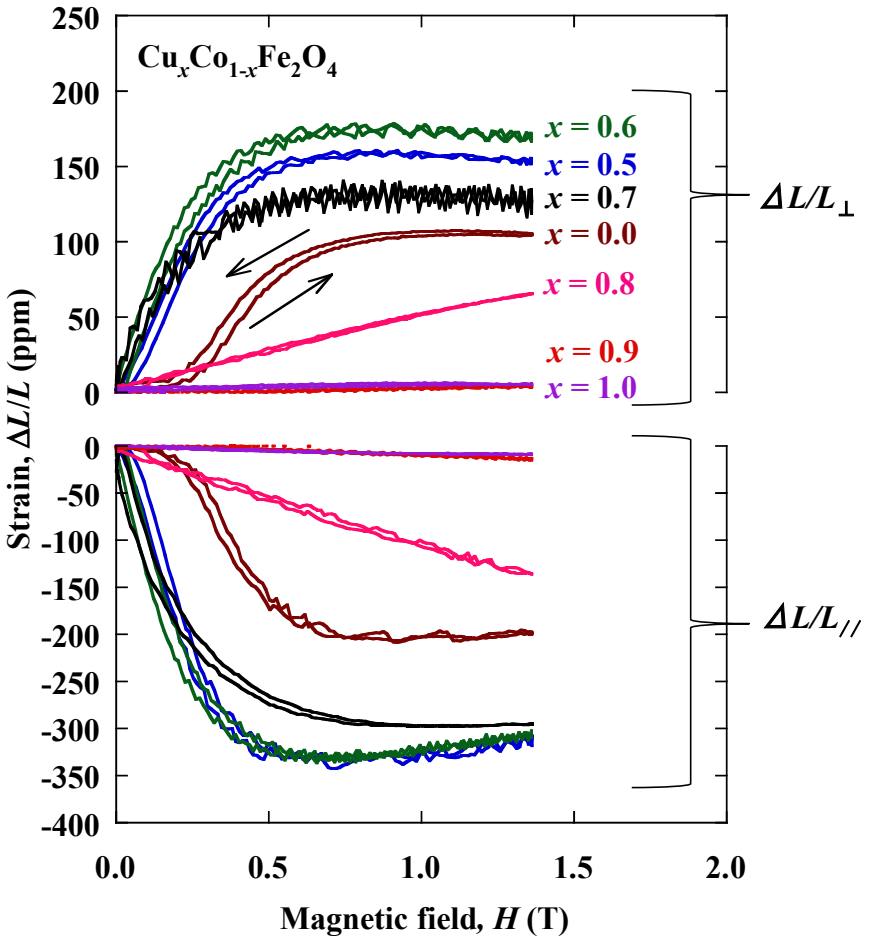

図 2-28 $T_a = 1223$ K で焼成した試料の磁歪曲線。

図 2-29 は、各組成に対して、印加磁場 $H = 1.35$ T での差分歪み $|\Delta L/L_{\perp} - \Delta L/L_{//}|_{1.35\,\mathrm{T}}$ をプロットしたものである。

飽和磁歪 λ_s は立方晶強磁性体の場合、式 2-5 を適用することで算出することができる[1], [45]。$|\Delta L/L_{//}|$ は、磁歪測定方向に平行に磁場を印加して飽和したときの磁歪、$|\Delta L/L_{\perp}|$ は磁歪測定方向に垂直に磁場を印加して飽和したときの磁歪である。

$$\lambda_S = \frac{2}{3}(\Delta L/L_{\parallel} - \Delta L/L_{\perp}) \qquad \text{式 2-5}$$

$x = 0.0$、0.5、0.6、0.7 は立方晶試料であり、印加磁場 1.35 T 地点で十分に飽和していたため、差分歪みの値を式 2-5 に適用することで飽和磁歪の算出を行った。

$x = 0.0$ の飽和磁歪は式 2-5 を使用すると - 200 ppm と求まる。$x = 0.5$、0.6 の飽和磁歪は、約 - 320 ppm を示し、本研究で作製した $CoFe_2O_4$ の 1.5 倍以上もの値を示した。$x = 0.7$ 以上では、x の増加に伴い、差分歪みが著しく低下する傾向を示した。この結果を X 線回折測定の結果と照らし合わせると、結晶相が歪みを起こす前は Cu 置換することで磁歪が大きくなるが、ヤーン・テラー効果による正方歪みを起こすと急激に磁歪が減少することが明らかになった。

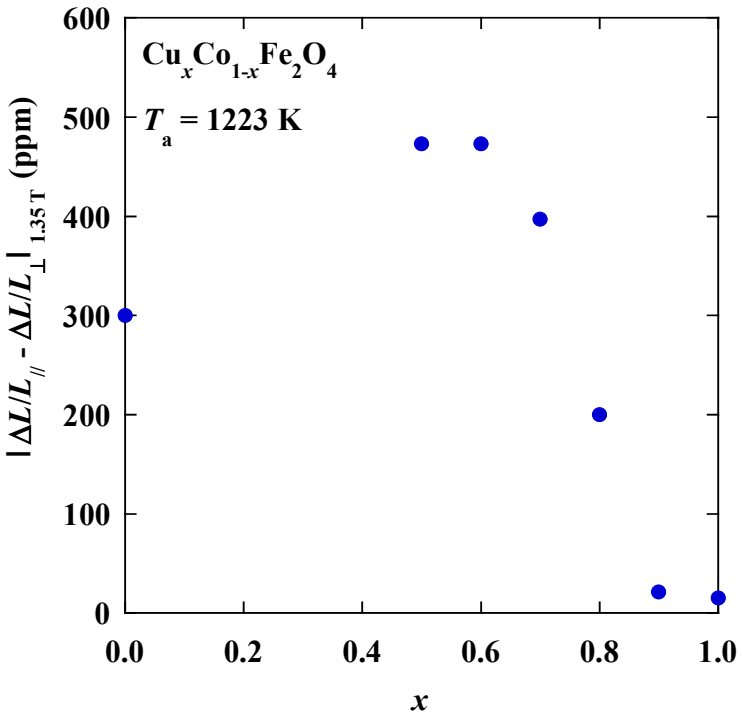

図 2-29 $T_a = 1223$ K で焼成した試料の $|\Delta L/L_{\perp} - \Delta L/L_{//}|_{1.35\,\mathrm{T}}$ の組成依存性。

磁気特性の組成依存性について、x が大きくなるほど飽和磁化 M_s は小さくなり、保磁力は正方歪みが大きくなるのに伴い大きくなることが示された。

磁気特性の焼成温度依存性について、同組成で比較を行うと、T_a が低くなるほど大きな正方歪みを示し、大きな保磁力を示した。この結果は 2.6 節で示した走査型電子顕微鏡による結晶粒径のサイズとも整合していた。特筆すべき結果として、T_a = 1073 K の x = 0.8 が、2111 Oe もの保磁力を示した。これは、作製した $CoFe_2O_4$（T_a = 1223 K） の 2.5 倍以上であり、先行研究による $(CuCo)Fe_2O_4$ ナノ粒子の保磁力 2200 Oe に匹敵する大きさであった[36]。

極低温下の磁気特性について、極低温下でも x の増加に伴い飽和磁化 M_s は小さくなっていたが、どの組成でも室温での値より大きな値を示した。これは、室温と比較して磁気モーメントが熱による格子振動の影響を受けにくくなり、磁気モーメントが反平行に整列しやすくなるためである。極低温下での飽和磁化 M_s の値を用いた計算により、x = 0.0 の Co のアンチサイトは 5 %、x = 1.0 の Cu のアンチサイトは 10 % と求まった。

磁歪測定に関して、試料が正方歪みを起こす前の組成 (x = 0.5、0.6) において、文献の $CoFe_2O_4$ よりも大きな磁歪が得られたが、試料が正方歪みをおこした組成では急激に磁歪が減少していることが判明した。x = 0.5、0.6 の、$CoFe_2O_4$ よりも大幅に大きな磁歪は非常に興味深い。

2.9 小括

本章では、八面体サイトにおいて強いヤーン・テラー効果を示す Cu^{2+} を導入した Cu-Co 系フェライト（$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$）について、結晶構造、磁気特性、磁歪特性を系統的に評価し、結晶学的歪み–磁気異方性–磁歪の相関を明らかにした。2.4 節から 2.6 節までで得られた結果を、焼成温度ごとに表 2-2、表 2-3、表 2-4 に示す。なお、格子定数および結晶歪みについては、主相の値のみを記載した。また、2.7 節から 2.8 節までで得られた結果を、表 2-5 に示す。

X 線回折測定から得られた回折ピークにより結晶相の同定を行うことができた。これにより、Cu の部分置換量を増加していくと、特定の組成で結晶が立方晶から正方晶に変化することが明らかになった。また、正方歪みを起こす直前の組成において、立方晶相が二種類現れることがわかった。

回折ピークから格子定数を算出し、正方歪み（c/a）を算出したところ、Cu の部分置換量の増加に伴い正方歪みは大きくなることが判明した。また、同一組成で比較すると、焼成温度が低くなるほど、結晶は大きな正方歪みを示すことが判明した。

XANES 解析により、Cu、Co が二価、Fe が三価であることが示された。また、走査型電子顕微鏡による表面観察により、作製試料の結晶粒径は焼成温度が低くなるほど小さくなることが示された。また、Cu 含有組成同士では顕著な組成依存性は見られなかった。

磁気特性の組成依存性について、x の増加に伴い飽和磁化 M_s が減少する一方、正方歪みの増大に伴い、保磁力が増加する傾向が明確に認められた。

磁気特性の焼成温度依存性について、同組成で比較を行うと、T_a が低くなるほど大きな正方歪みを示し、大きな保磁力を示した。この結果は 2.6 節で示した走査型電子顕微鏡による結晶粒径のサイズとも整合していた。特筆すべき結果として、$T_a = 1073$ K の $x = 0.8$ が、2111 Oe もの保磁力を示した。これは、作製した $CoFe_2O_4$（$T_a = 1223$ K）の 2.5 倍以上であり、1 章で紹介した先行研究による $(CuCo)Fe_2O_4$ ナノ粒子の保磁力 2200 Oe に匹敵する大きさであった[36]。

極低温下の磁気特性について、極低温下でも x の増加に伴い飽和磁化 M_s は小さくなっていたが、どの組成でも室温での値より大きな値を示した。これは、室温と比較して磁気モーメントが熱による格子振動の影響を受けにくくなり、磁気モーメントが反平行に整列しやすくなるためである。極低温下での飽和磁化 M_s の値を用いた計算により、$x = 0.0$ の Co のアンチサイトは 5 %、$x = 1.0$ の Cu のアンチサイトは 10 % と求まった。

磁歪測定に関して、試料が正方歪みを起こす前の組成 (x = 0.5、0.6) において、文献の $CoFe_2O_4$ よりも大きな磁歪が得られたが、試料が正方歪みをおこした組成では急激に磁歪が減少していることが判明した。$x = 0.5$、0.6 の、$CoFe_2O_4$ よりも大幅に大きな磁歪は非常に興味深い。

表 2-2 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (T_a = 1223 K)の各種データまとめ

（結晶相、格子定数、結晶の歪み、金属イオンの価数、粒径）

T_a (K)	x	結晶相	格子定数(Å)		結晶の歪み	価数			粒径
			a, b	*c*	(*c*/*a*)	Cu	Co	Fe	(μm)
1223	1.0	正方晶＋異相	8.30	8.63	1.04	2		3	3-10
	0.9	正方晶	8.27	8.61	1.04				3-10
	0.8	正方晶	8.31	8.59	1.03	2	2	3	3-10
	0.7	立方晶二相	8.40		1	2	2	3	3-10
	0.6	立方晶二相	8.39		1	2	2	3	3-10
	0.5	立方晶	8.40		1	2	2	3	1-4
	0.0	立方晶	8.39		1		2	3	0.5-3

表 2-3 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (T_a = 1148 K)の各種データまとめ

（結晶相、格子定数、結晶の歪み、金属イオンの価数、粒径）

T_a (K)	x	結晶相	格子定数(Å)		結晶の歪み	価数			粒径
			a, b	*c*	(*c*/*a*)	Cu	Co	Fe	(μm)
1148	1.0	正方晶	8.25	8.64	1.05				
	0.9	正方晶	8.26	8.64	1.05				
	0.8	正方晶	8.28	8.61	1.04				3-10
	0.7	立方晶＋正方晶	8.40		1				
	0.6	立方晶二相	8.40		1				
	0.5	立方晶	8.38		1				
	0.0	立方晶	8.40		1				

表 2-4 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (T_a = 1073 K)の各種データまとめ

（結晶相、格子定数、結晶の歪み、金属イオンの価数、粒径）

T_a (K)	x	結晶相	格子定数(Å)		結晶の歪み	価数			粒径
			a, b	*c*	(*c*/*a*)	Cu	Co	Fe	(μm)
1073	1.0	正方晶	8.24	8.71	1.06				
	0.9	正方晶	8.25	8.67	1.05				
	0.8	正方晶	8.28	8.62	1.04				0.5
	0.7	正方晶＋立方晶	8.40	8.57	1.03				
	0.6	立方晶＋正方晶＋異相	8.39		1				
	0.5	立方晶＋異相	8.39		1				
	0.0	立方晶＋異相	8.39		1				

表 2-5 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の各種データまとめ（飽和磁化、保磁力、$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{1.35\,T}$）

T_a (K)	x	室温	室温	極低温(5 K)		$\lvert\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}\rvert_{1.35\,T}$
		M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	(ppm)
1223	1.0	37.6	184	42.9	215	15
	0.9	32.1	953	41.7	513	21
	0.8	36.4	432	42.9	441	200
	0.7	43.4	302	55.6	946	397
	0.6	50.9	317	59.1	812	473
	0.5	56.6	386	57.6	585	473
	0.0	87.2	797	89.7	1080	300
1148	1.0	30.5	342			
	0.9	30.5	1292			
	0.8	33.6	1000			
	0.7	42.5	833			
	0.6	48.1	615			
	0.5	55.6	750			
	0.0	83.0	636			
1073	1.0	28.1	701			
	0.9	29.1	1963			
	0.8	33.2	2112			
	0.7	38.3	1719			
	0.6	40.3	1194			
	0.5	42.7	812			
	0.0	60.3	763			

第3章 加熱急冷処理が Cu-Co 系フェライトの磁歪特性に及ぼす効果

3.1 緒言

$CoFe_2O_4$ の Co を Cu で部分置換した Cu-Co 系フェライト（$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$）では、室温において $x \leq 0.6$ の組成域において立方晶スピネル構造が得られ、室温で最大約 511 ppm（1 T、磁場方向の切り替えによる）の大きな磁歪が報告されている[46]。一方、$x \geq 0.8$ では常温で正方晶スピネル構造が安定し、1 T の磁場を印加しても磁歪曲線は飽和しない。つまり、磁歪曲線の形状が立方晶相とは明確に異なる。これらの結果は、結晶構造（立方／正方）と磁歪の磁場感受性との間に密接な関係が存在することを示唆している。

$CuFe_2O_4$ は温度上昇に伴い 633 K で正方晶構造から立方晶構造へヤーン・テラー相転移を示すことが知られている[47], [48]。図 3-1 に *c/a* の温度依存性を示す。また、$CuFe_2O_4$ を 1033 K 以上から急冷することで、室温で立方晶を得られることも報告されている[49]。このことから、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 系において Co 濃度の違いにより結晶構造が異なるのは、Co 濃度の増加に伴いヤーン・テラー相転移温度が低下したためだと推測される。

本章では、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ における結晶構造と磁歪特性の関係を明確化するために、室温で正方晶の $x = 0.8$（$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$）に加熱急冷処理を施すことで、室温で高温相である立方晶構造の凍結を試みた。そして、同一組成下で磁歪曲線の形状、特に低印加磁場での磁歪の感受性の違いを比較した。加熱温度は、既往研究で報告されている 633-1033 K 前後の温度を選定して実施した。さらに、常温で立方晶を有する組成 $x = 0.5$ ($Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$)に対しても同様の加熱急冷処理を行い、結晶構造に変化が生じない場合でも、急冷操作によるサイト秩序や応力状態の変化が磁歪特性に及ぼす影響を検討した。これにより、構造変化を伴う場合（$x = 0.8$）と伴わない場合（$x = 0.5$）の双方から、加熱急冷処理が磁気特性および磁歪特性に与える本質的要因を明らかにすることを目指した。

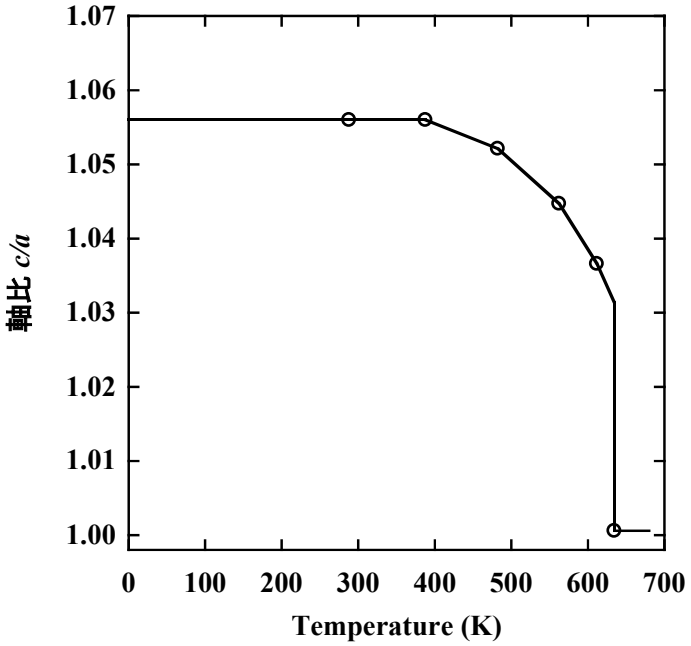

図 3-1 $CuFe_2O_4$ が温度上昇に伴い 633 K で正方晶構造から立方晶構造へヤーン・テラー相転移を示す様子。縦軸は正方晶構造における軸比 c/a を示す[27]

3.2 実験方法

3.2.1 出発原料

本研究では、$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ を作製するために、表 3-1 に示す材料を出発原料として用いた。

表 3-1 試料作製に使用した原料。

原料名	化学式	メーカー	純度(%)
α型酸化鉄 (Ⅲ)	α-Fe_2O_3	株式会社レアメタリック	99.999
酸化銅 (Ⅰ)	Cu_2O	和光純薬工業株式会社	99.5
酸化コバルト (Ⅱ)	CoO	和光純薬工業株式会社	90.0

3.2.2 試料の作製手順

CoO、Cu_2O および α-Fe_2O_3 を秤量し、ジルコニアボール 500 g、超純水 200 ml とともにテフロン製のボールミル容器 (容量 1000 ml、直径約 11 cm) に入れ、ポットミル回転台（日陶科学株式会社、ANZ-51S）を用いて約 100 rpm で 2 h 混合・粉砕を行った。その後、ろ過を行い、ろ紙上の試料を取り出し、乾燥させ、めのう鉢で 40 分ほどすりつぶした後、油圧ポンプ (理研株式会社、 P–1B)を用いてペレット状 (直径 10 mm、厚さ約 2 mm) に押し固め、電気炉 (山田電気株式会社、卓上型高速昇温電気炉、型番 : MSFT-1020) で焼成した。焼成は大気雰囲気で行い、焼成温度は 1223 K とした。昇温時間 5 時間、保持時間 20 時間、降温時間 5 時間の条件で熱処理を行った。本処理により得られたディスク状ペレットを初期試料と以下表記する。

加熱急冷処理機構の概念図を図 3-2 に示す。赤外線導入加熱装置を用いて、得られた初期試料を石英ホルダーの上に載せ、試料上面へ赤外線を照射して加熱した。この時、赤外線が直接照射された面をオモテ面、直接照射されていない面をウラ面と以後表記する。オモテ面の試料温度は Pt-Rh 熱電対により測定した。

赤外線照射を開始すると、試料温度は約 2 分で所定の熱処理温度($Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$: 633 K および 1033 K、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$: 533 K、633 K、733 K および 1033 K)まで上昇する。所定の熱処理温度で 1 時間保持した後、赤外線照射を停止することで試料を急冷した。この時、数十秒で 400 K 以下まで冷却された。これにより各種急冷試料を得た。

急冷処理後、試料のオモテ面およびウラ面それぞれをX線回折測定した。さらに、オモテ面に接着剤(共和電業株式会社、型式 : CC-33A)で歪みゲージ（共和電業株式会社、型式 : KFRB-05-120-C1-11 L1M3R）を貼り付け、磁歪測定を行った。各種測定が終わった後の試料から歪みゲージを取り外し、再度赤外線導入加熱装置で同温度まで加熱後、徐冷を行った。行った後のペレットも同様に X 線回折測定、磁歪測定を行った。

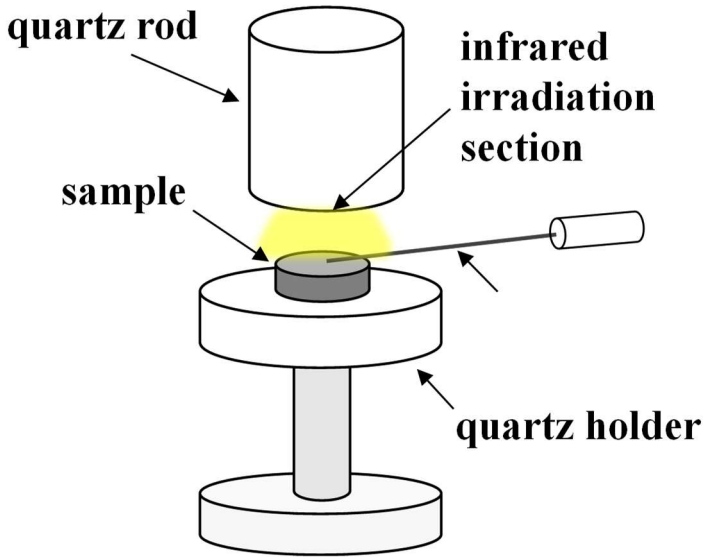

図 3-2 加熱急冷処理機構の概念図。

3.3 試料の評価手法

3.3.1 X 線回折測定

Cu-Kα 線（$\lambda = 0.15405$ nm）の実験室 X 線回折測定装置（Rigaku 製、SmartLab SE diffractometer）を用いて、得られた試料の結晶相の同定を行った。第 3 章では、急冷により生じる結晶構造の空間的不均一性を評価するため、粉末化せず、ペレットのオモテ面およびウラ面を直接 X 線回折測定した。加速電圧 40 kV、ターゲット電流 30 mA、$2\theta = 10\text{-}120°$ で、ステップ幅 0.01°、走査速度 5°/min で測定した。

3.3.2 磁化測定

物理特性測定装置（Physical Property Measurement System、PPMS）（Quantum Design、PPMS-KITR）を用いて極低温における磁化測定を行った。装置の外観を図 2-3 右下に示す。PPMS では、コイルの中で磁化した試料を引き抜いた時に発生する誘導起電力を検出し、試料の位置に対する誘導起電力をフィッティングすることで磁化を求める、引き抜き法が用いられている。

本研究では、焼結体の焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、カプセルに詰め 、ストローとキムワイプにより自作したサンプルホルダー（図 2-3 上）に挿入し、それをロッドに取り付けて測定した。測定温度 5 K、最大印加磁場 7.0 T で測定を行った。カプセルは、図 2-3 左下に示すように、植物性カプセル（株式会社松屋、5 号）を二つ組み合わせることで作製した。得られた磁化を、単位質量当たりの飽和磁化に変換して磁場磁化曲線を作成し、Fröhlich の近似曲線を用いて飽和磁化を算出した。

また、振動試料型磁力計（東英工業社、VSM-C7-10）を用いて磁化測定を行った。使用した装置の外観を図 2-4 に示す。本研究では、焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、カプセルに詰め、それをロッドに取りつけることで測定を行った（室温、最大印加磁場 2.5 T ）。得られた磁化を、単位質量当たりの飽和磁化に変換して磁場磁化曲線を作成し、ヒステリシス曲線の挙動の評価を行った。

3.3.3 磁歪測定

磁歪測定は、歪みゲージ法を用いて実施した。磁場印加には、振動試料型磁力計（東英工業社、VSM-3S-15）を用いた。第三章以降では、加熱急冷処理や組成変化に伴う磁歪特性の変化をより正確に評価するため、第二章とは異なり、$-2.5 \leq H\,(\mathrm{T}) \leq 2.5$ の範囲で測定を行った。歪みゲージ（共和電業株式会社、型式 : KFRB-05-120-C1-11 L1M3R）は被測定物と一体化して伸びたり縮んだりしなければならないので、歪みゲージ用瞬間接着剤 (共和電業株式会社、型式 : CC-33A) を用いて接着を行った。歪みゲージは

ディスク状ペレットの、赤外線を照射した面に貼り付けた。歪みの測定方向に対して平行方向に磁場を印加することで平行歪み（$\Delta L/L_{//}$）を測定し、垂直方向に磁場を印加することで垂直歪み（$\Delta L/L_{\perp}$）を測定した。ペレットおよび歪みゲージ、印加磁場方向の関係を図 2-5 に示す。

第 2 章では、2 線式平行ビニル線を付したリード線付ひずみゲージを用いていたが、この場合、温度変動に伴うリード線抵抗変化を結線上補償できないため、出力の零点ドリフトが生じやすい。これに対し第 3 章以降では、3 線式平行ビニル線を付したリード線付ひずみゲージへ変更し、3 線式結線により温度によるリード線抵抗変化分を補償することで、測定の安定性と再現性を向上させた。ただし本変更は、主としてリード線抵抗の温度依存に起因する見かけ歪みの低減を目的としたものであり、試料自体の温度変化による真の歪みを補償するものではない。

3.4 常温で正方晶の組成（$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$）に及ぼす加熱急冷処理の効果

3.4.1 結晶構造の評価

図 3-3、図 3-4(a)(b)に各種 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ 試料の X 線回折測定の結果を示す。図 3-3 は、初期試料と、633 K 急冷試料、1033 K 急冷試料のいずれもオモテ面を計測して得られたスペクトルである。図 3-3 より、初期試料は、単相の正方スピネルと同定された。633 K から急冷した試料でも回折パターンは 初期試料と同一であり、正方晶相が維持される。一方、1033 K から急冷した試料では、直接赤外照射を受けたオモテ面が単相立方スピネル相へと相転移した。1033 K 急冷試料の格子定数は $a = 8.39$ Å と見積もられ、$x \leq 0.7$ の立方単相試料で報告されている値とほぼ一致する。このことから、1033 K から急冷を行うことで、高温相である立方相が室温で安定化したものと推測される。

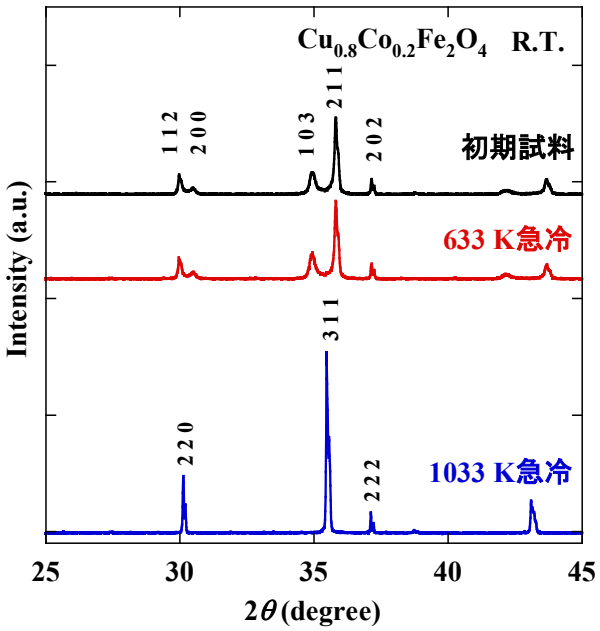

図 3-3 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の X 線回折パターン
（633 K 急冷試料、1033 K 急冷試料および初期試料）。

図 3-4(a)は、初期試料と、1033 K から急冷したペレットのオモテ面、ウラ面および 1033 K から急冷したペレットを、さらに 1033 K まで加熱し、徐冷処理を行った後の試料のオモテ面の結果を示している。図 3-4(b)は、1033 K 急冷オモテ面と、1033 K 急冷ウラ面の X 線回折データの、35.5° 付近を拡大表示したものである。図 3-4(b)より、1033 K から急冷を行った試料のウラ面側では正方相に特有の（103）、（211）ピークが弱く残存した。本研究の加熱系では、赤外線照射時に ウラ面 の温度は オモテ面よりも低く、立方晶構造を十分に安定化させるには至らなかった可能性がある。また、冷却過程においてもウラ面 の冷却速度が オモテ面よりも遅く、立方晶を安定化させるには不十分であった可能性が考えられる。しかしながら、ウラ面における正方晶相のピーク強度は立方晶相のピーク強度に比べて非常に小さい。したがって、1033 K から急冷を行った試料は、全体としては立方晶相が支配的な試料であるといえる。

さらに、図 3-4(a)より、1033 K から急冷を行った試料を 1033 K から徐冷（5 h）して得られた試料は、正方晶構造の単相として指数付けできた。このことより、$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の結晶構造が熱履歴に対して可逆であることが確認された。

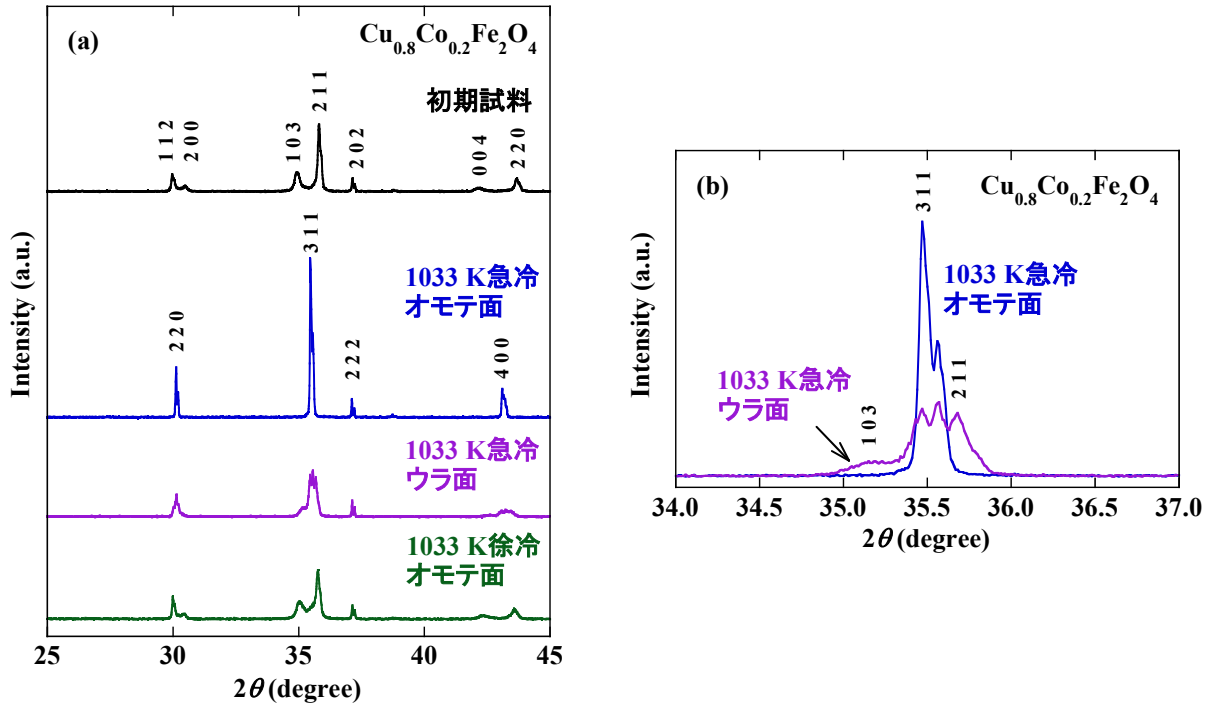

図 3-4 (a)1033 K 急冷試料のオモテ面/ウラ面、1033 K 徐冷試料のオモテ面、ならびに初期試料の X 線回折パターン。(b) 1033 K 急冷試料のオモテ面/ウラ面の X 線回折パターン（2 θ= 35.5° 付近の拡大図）。

3.4.2 磁歪特性の評価

図 3-5 に、初期試料と、633 K 急冷試料の磁歪曲線を示す。また、図 3-6 に、初期試料と、1033 K 急冷試料、1033 K で急冷後 1033 K で徐冷を行った試料の磁歪曲線を示す。図中の矢印は、磁場上げ下げと、その磁歪曲線の対応を示している。

磁歪の磁場依存性は、上記の構造差に敏感に応答した。正方相（初期試料、633K 急冷試料、1033 K 急冷後 1033 K 徐冷試料）では、平行歪み（$\Delta L/L_{//}$）は負の磁歪により磁場増加とともに緩やかに減少し、垂直歪み（$\Delta L/L_{\perp}$）は緩やかに増加する。いずれの曲線も極大を示さず、2.4 T でも飽和しない。これに対して、立方相（1033 K 急冷試料）では、$\Delta L/L_{//}$、$\Delta L/L_{\perp}$ とも低印加磁場領域で顕著に立ち上がり、約 0.2 T でそれぞれ極大を示すという特徴的形状が得られた。これは、$x \leq 0.6$ の立方単相で一般に観測される曲線形状とよく一致しており、低印加磁場での磁歪の磁場感受性が結晶構造に強く依存することを示している

磁歪特性が結晶方位に強く依存することは周知である[10]。さらに、$CoFe_2O_4$ の磁歪特性が粒径の影響を受けることも報告されている[50]。結晶構造が磁歪特性に及ぼす影響を明らかにするため、1033 K 急冷試料を再度 1033 K まで加熱し、その後 5 h かけて徐冷した試料（1033 K 徐冷試料）を作製した。1033 K 徐冷試料では、磁歪曲線の挙動が初期試料と同型に復帰した。この結果から、熱処理中の結晶方位や粒径の変化が、磁場に対する歪み感度の変化をもたらしたとは考えにくい。つまり、1033 K 急冷試料の $\Delta L/L$-H 曲線の特徴的な挙動は、立方晶構造に起因すると結論付けられる。

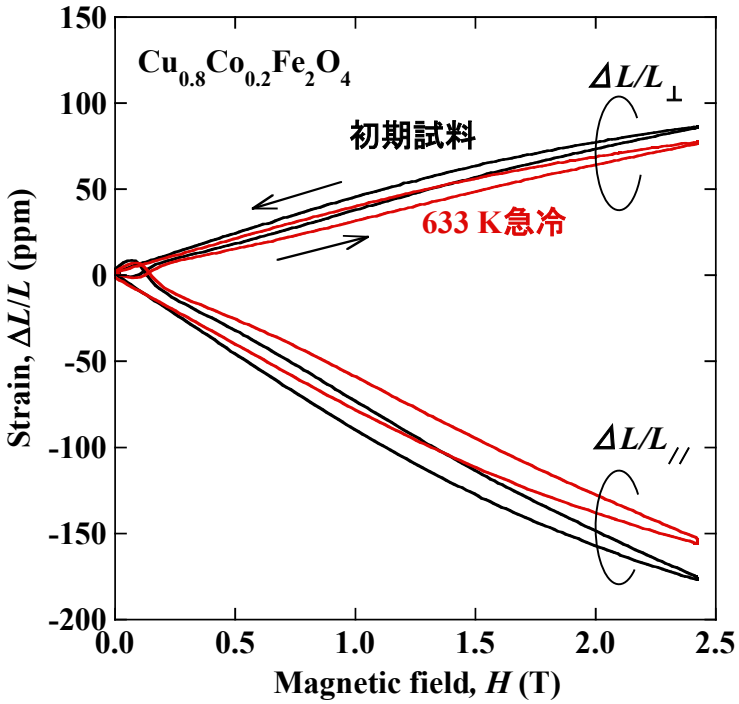

図 3-5 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の、室温での歪み $\Delta L/L$ の印加磁場依存性（初期試料および 633 K 急冷試料）。

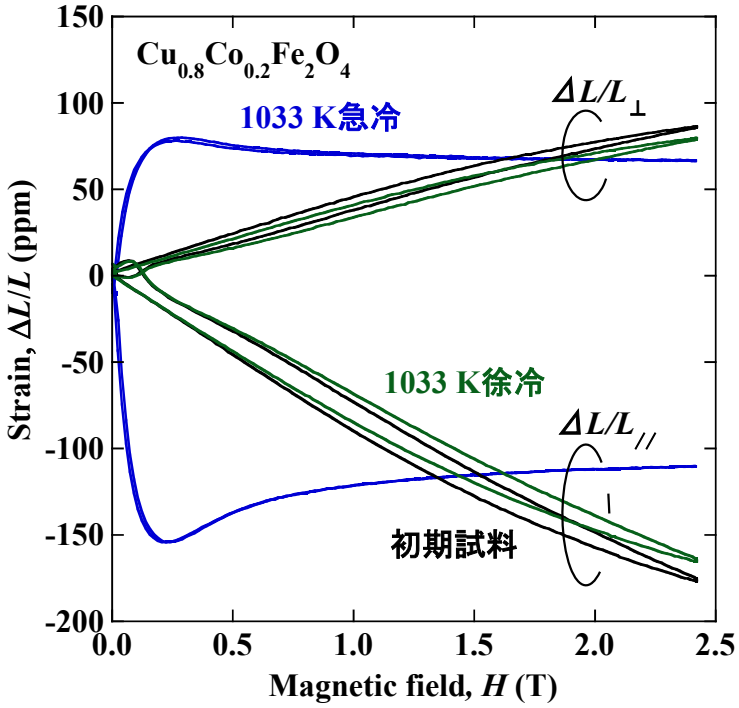

図 3-6 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の、室温での歪み $\Delta L/L$ の印加磁場依存性（1033 K 急冷試料、1033 K 急冷後徐冷試料および初期試料）。

3.4.3 磁気特性の評価

図 3-7 に、各種 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ 試料の室温における磁場磁化曲線を示す。図 3-8 に、各種 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ 試料の極低温(5 K)における磁場磁化曲線を示す。図 3-7 より、1033 K 急冷試料は初期試料と比較して保磁力が低下し、低印加磁場での磁場磁化曲線の傾きが増加していた。一方、633 K 急冷試料ではヒステリシスループに大きな変化は見られなかった。図 3-8 より、加熱急冷処理を実施した試料は、初期試料と比較して大きな飽和磁化を示した。図 3-7、図 3-8 の結果は、加熱急冷処理により、結晶構造の変化だけでなく、サイト占有率の変化が起きている可能性を示唆している。

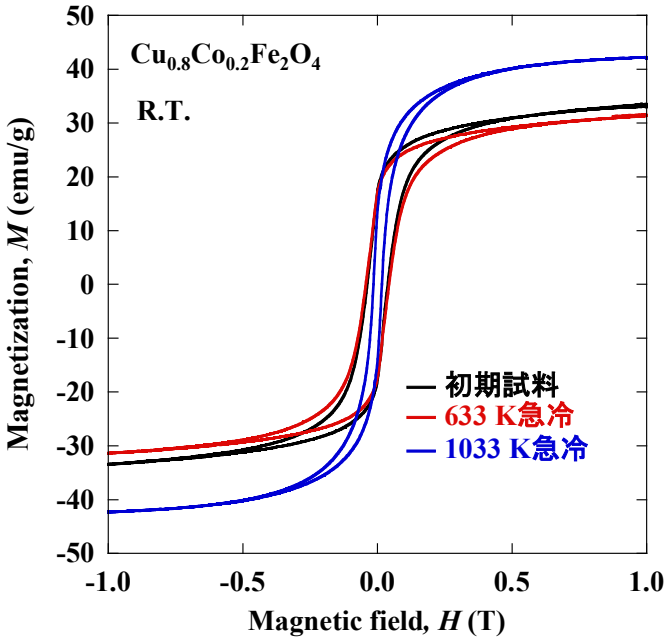

図 3-7 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の室温における磁場磁化曲線
(633 K 急冷試料、1033 K 急冷試料および初期試料)。

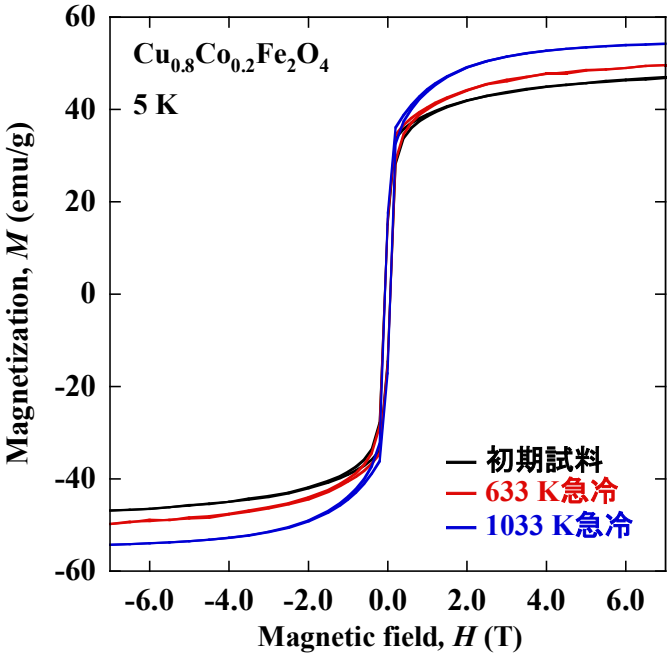

図 3-8 $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の極低温(5 K)における磁場磁化曲線
(633 K 急冷試料、1033 K 急冷試料、ならびに初期試料)。

図 3-7、図 3-8 の結果を受け、加熱急冷処理がサイト占有率にどのように影響するか、他の組成の実験結果も踏まえて考察を行った。図 3-9 に、1033 K 急冷試料および 633 K 急冷試料の飽和磁化を示した（$x = 0.0$、0.5、0.8、1.0）。本図面において、$x = 0.0$ ($CoFe_2O_4$)に着目すると、高温から急冷するほど、八面体サイトの Co^{2+}が増加する傾向が読み取れる。また、$x = 1.0$ ($CuFe_2O_4$)に着目すると、高温から急冷するほど八面体サイトの Cu^{2+} が減少する傾向が読み取れる。$CoFe_2O_4$ と、$CuFe_2O_4$ で起きているサイト占有率の変化の挙動が、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ にも起こると考えると、高温から急冷するほど八面体サイトの Co^{2+}が増加し、Cu^{2+}は減少すると予測できる。

本結果を受け、結晶構造の変化を伴わない急冷処理においても、サイト占有率の変化により、試料の磁歪特性が変化する可能性が得られた。この結果を受け、室温における磁歪特性の最適組成である $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ にも加熱急冷処理を行い、磁歪特性に及ぼす影響を調べた。その結果は次節で述べる。

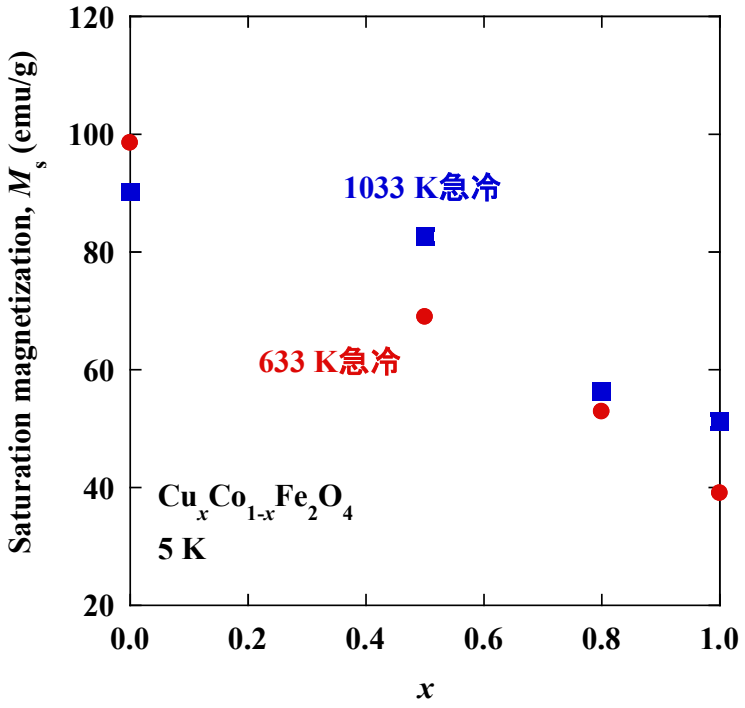

図 3-9 $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$,（$x = 0.0$、0.5、0.8、1.0）における飽和磁化 M_s の x 依存性（1033 K 急冷試料および 633 K 急冷試料）。

3.5 常温で立方晶の組成（$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$）に及ぼす加熱急冷処理の効果

$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 系では、室温において $x \leq 0.6$ の組成域で立方晶単相が得られることが知られている。また、$x = 0.6$ では 1 T の磁場の印加方向を切り替えることにより約 511 ppm の差分歪みが得られるなどの優れた磁歪特性が報告されている。本節では、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 系で磁歪特性が優れている $x = 0.5$ に対して加熱急冷処理を実施し、結晶構造の変化を伴わない場合でも、加熱急冷処理によるサイト秩序や応力状態の変化が磁歪特性に影響を及ぼすかを検討した。

3.5.1 結晶構造の評価

図 3-10 に $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ のX線回折結果を示す。X 線回折では処理前後を通じて立方スピネルの回折パターンが維持され、正方相に特有な（103）、（211）ピークの出現は認められなかった。格子定数 a は 8.39 Å 近傍の値に保たれ、構造の相変化を伴わずに熱履歴のみが付与された状態が得られた。したがって、後述の磁歪変化が観測される場合には、それはサイト秩序や残留応力、欠陥分布といった微視的要因に起因するものとして評価できる。

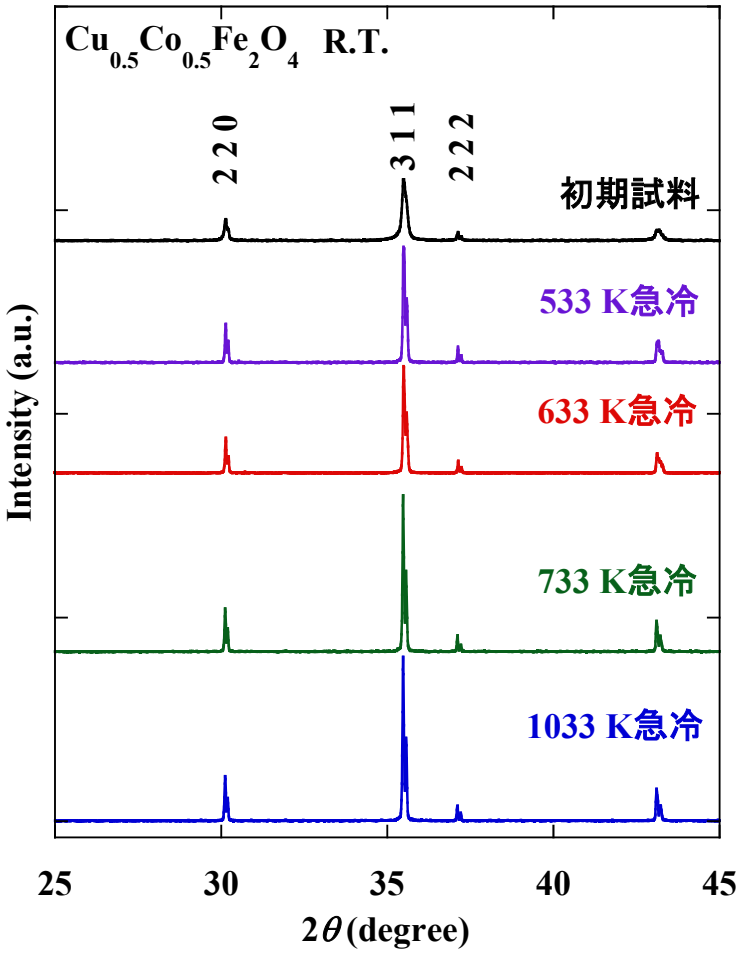

図 3-10 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の X 線回折パターン（533 K 急冷試料、633 K 急冷試料、733 K 急冷試料、1033 K 急冷試料および初期試料）。

3.5.2 表面状態の観察結果

急冷処理を行った $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の SEM 観察結果を図 3-11 に示す。各像は、代表的な視野の一例として、いずれもペレットのオモテ面を観察したものである。全体としては、いずれの急冷条件においても多結晶粒からなる焼結組織が確認され、粒径は 1-10 μm 程度の範囲に分布しているように見える。また、粒界近傍には空隙（気孔）に相当すると考えられる暗部が点在している。

一方で、急冷温度の違いにより、粒の輪郭の鋭さや粒界の滑らかさ、ならびに開いた気孔の見え方に差が生じている可能性がある。例えば、633 K 急冷試料では粒の表面にファセット様の形態が残って見えるのに対し、1033 K 急冷試料では粒界が相対的に滑らかで、表面がより緻密に見えた。これらは視野の取り方によるばらつきの影響も含むため、本結果のみから急冷温度依存性を断定することは難しいが、急冷条件が微視組織（粒界形状、気孔形態、残留応力状態など）に影響し得ることが示唆される。

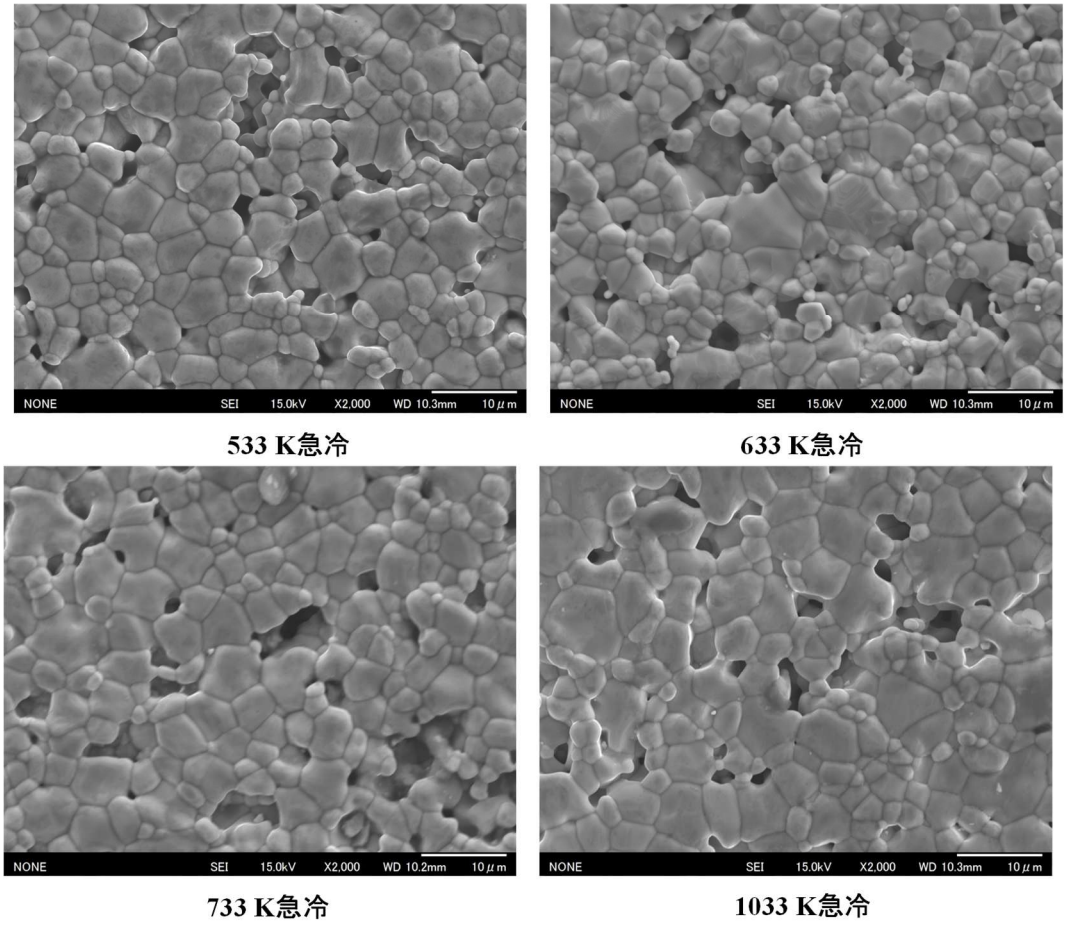

図 3-11 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の SEM 観察結果
（533 K 急冷試料、633 K 急冷試料、733 K 急冷試料および 1033 K 急冷試料）。

3.5.3 磁気特性の評価

図 3-12 に、各種 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 試料の室温における磁場磁化曲線を示す。

図 3-12 より、1033 K 急冷試料は初期試料と比較して保磁力が低下し、低印加磁場での磁場磁化曲線の傾きが増加していた。また、高印加磁場領域における磁化が増大していた。533 K 急冷試料では、初期試料と比較して保磁力が低下した一方、高印加磁場領域における磁化は減少していた。633 K 急冷試料および 733 K 急冷試料ではヒステリシスループに大きな変化は見られなかった。

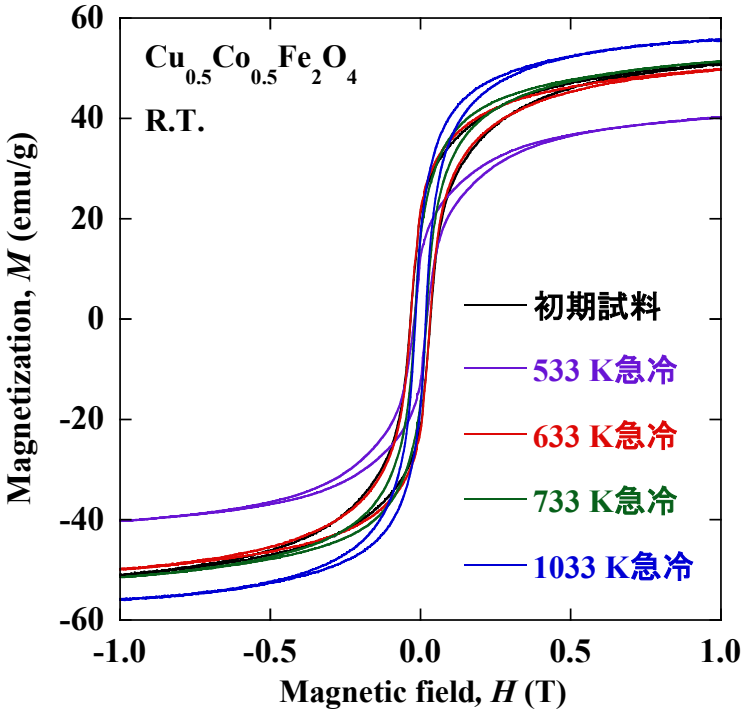

図 3-12 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温における磁場磁化曲線（533 K 急冷試料、633 K 急冷試料、733 K 急冷試料、1033 K 急冷試料および初期試料）。

3.5.4 磁歪特性の評価

各種 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 試料の磁歪測定結果を図 3-13(a)に示す。いずれの試料の磁歪曲線も低印加磁場での高い磁場感受性を持ち、さらに印加磁場 0.5 T 近傍で$|\Delta L/L|$が極大をとる曲線形状が再現された。磁歪曲線の比較から、急冷温度の違いによって、低印加磁場での磁歪の磁場感受性や飽和近辺の歪みの大きさに差が現れることが確認された。この差は、結晶構造が不変であることから、結晶配向の変化や粒径効果のみでは説明しにくく、急冷に伴うサイト再配列（反転度の変調）、残留応力の再分配、欠陥密度の変化といった微視構造の変化に由来する可能性が高い。これは、構造不変条件下でも磁歪の感度やヒステリシスを熱履歴で調整し得るという設計上の示唆を与える。なお、立方相が高い低印加磁場での磁歪の磁場感受性を示すという一般的傾向は、$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の 1033 K 急冷試料（立方晶構造）で観測された、印加磁場約 0.2 T で$|\Delta L/L|$が極大を示す傾向とも整合している。

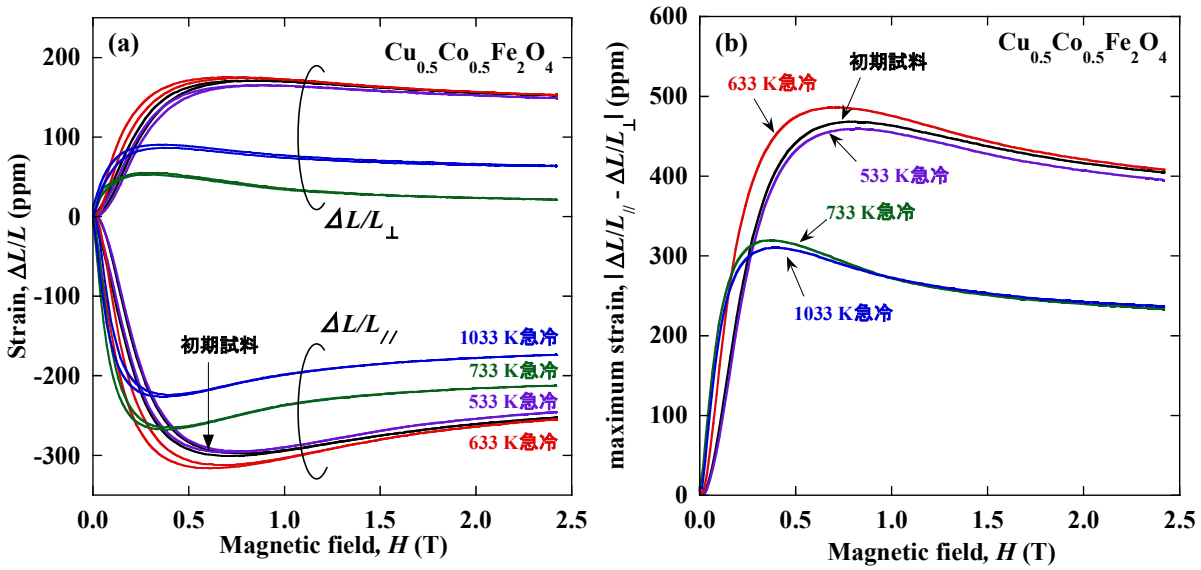

図 3-13 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の(a)室温での歪み $\Delta L/L$ の印加磁場依存性。(b)差分歪み$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$の印加磁場依存性（533 K 急冷試料、633 K 急冷試料、733 K 急冷試料、1033 K 急冷試料および初期試料）。

図 3-14 に $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ の急冷温度依存性を示す。$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ は急冷温度が 533 K から 633 K に増加するにつれて増大し、急冷温度が 633 K から 1033 K に増加するにつれて急激に減少した。この傾向から、最も高い$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ を得られる熱処理温度は 633 K 近傍にあることが推測される。

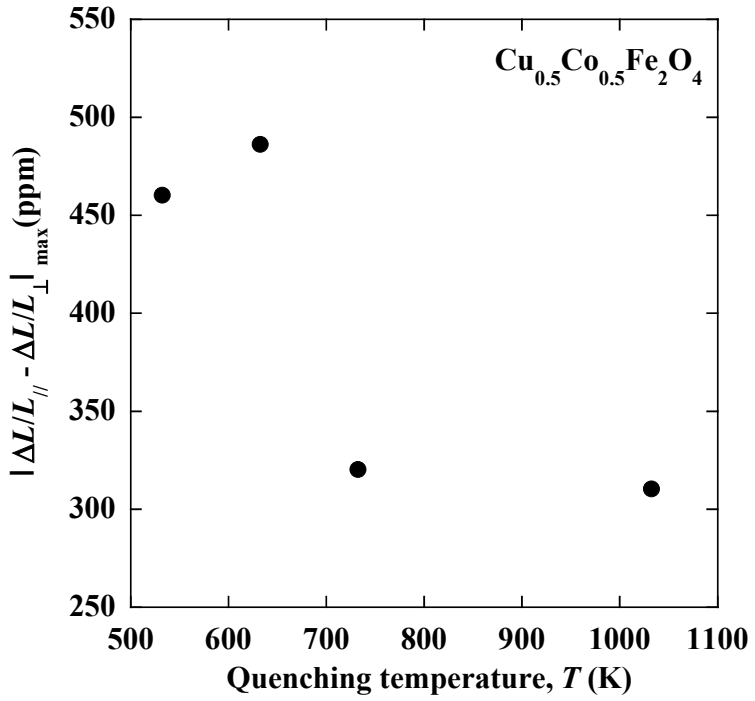

図 3-14 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ の急冷温度依存性。

633 K 急冷試料は、初期試料と比較して低印加磁場より高い歪みが得られることが分かった。633 K 急冷試料を赤外線導入加熱装置で 633 K まで加熱し 5 h かけて線形に徐冷処理をすることで、磁歪特性が急冷前の挙動に戻るのかを確かめた。図 3-15(a)に各種試料の磁歪曲線、図 3-15(b)に差分歪みの印加磁場依存性を示した。(a)より、633 K 急冷後徐冷試料の歪みはいずれも（平行歪み、垂直歪み）、633 K 急冷試料と比較して、低印加磁場での磁歪の磁場感受性が低下し、初期試料の磁歪曲線に近い挙動を示した。(b)より、低印加磁場での差分歪みは初期試料と似た挙動を示したが、飽和近辺 (H = 2.5 T)での差分歪みは、633 K 急冷試料とほぼ同等であった。この結果から、焼き戻しにより磁歪特性を急冷処理前に戻すことはできないことが判明した。この結果は、急冷処理による $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の磁歪特性の変化は、急冷に伴うサイト再配列（反転度の変調）、残留応力の再分配、欠陥密度の変化といった微視構造の変化に由来する可能性が高い。

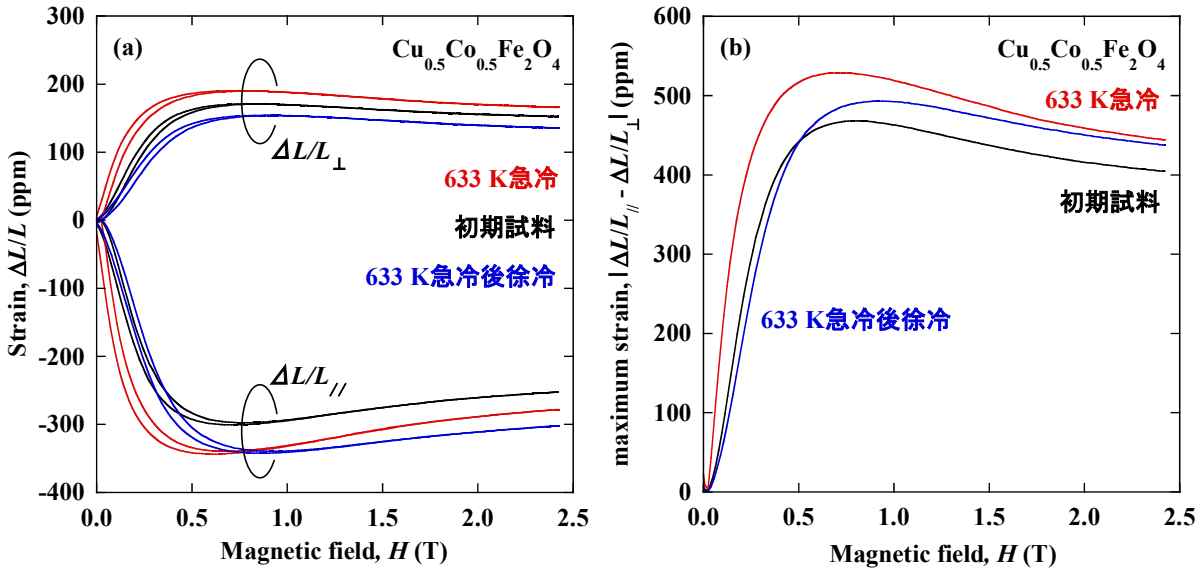

図 3-15 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の(a)室温での歪み $\Delta L/L$ の印加磁場依存性。(b)差分歪み $|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$ の印加磁場依存性（633 K 急冷試料、633 K 急冷後徐冷試料および初期試料）。

試料の加熱急冷処理は、赤外線を円柱状のペレットの任意の端面に照射することで行っている。よって、赤外線の照射を行った面（オモテ面）と行わなかった面（ウラ面）では、熱処理時の表面温度が異なる。赤外線の照射面と非照射面とで磁歪特性が変化するかを検証するため、633 K 急冷試料のウラ面に歪みゲージを貼り付け、磁歪測定を行った。図 3-16 に、その磁歪測定結果を、初期試料と 633 K オモテ面の磁歪測定結果と並べて示す。本図より、633 K 急冷ウラ面の磁歪曲線は初期試料とほぼ同じ挙動を示した。この結果は、赤外線照射による熱処理効果が試料厚み方向に十分には伝播しておらず、磁歪特性の変化が主として照射面近傍の局所的な熱履歴に由来する可能性を示す。

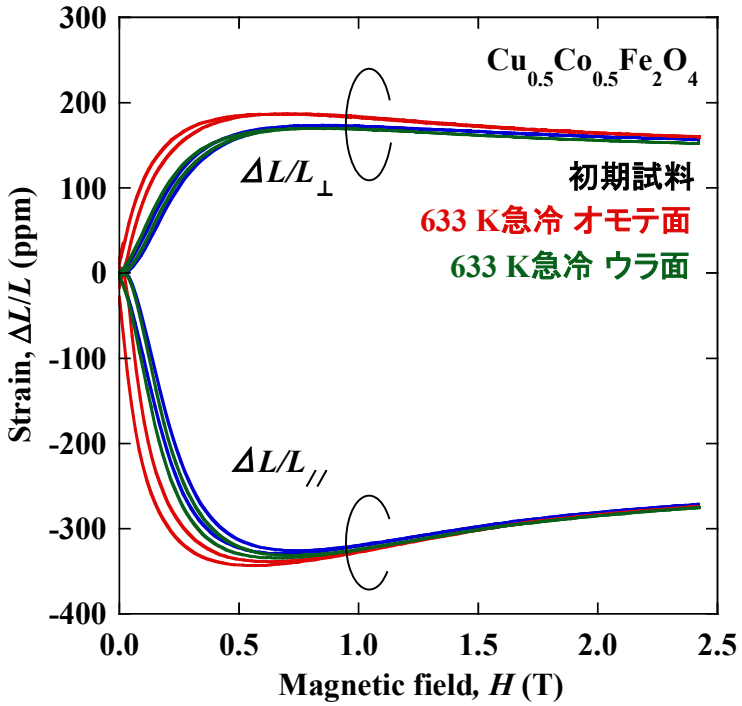

図 3-16 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温での歪み $\Delta L/L$ の印加磁場依存性（633 K 急冷試料オモテ/ウラ面および初期試料）。

3.6 小括

本章では、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ のうち、室温で正方晶構造の $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ および室温で立方晶構造の $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ を対象として、赤外線導入加熱装置を用いた加熱急冷処理が結晶構造および磁歪特性に及ぼす影響を検討した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ について、初期試料は単相の正方スピネル構造を示し、633 K から急冷した試料でも回折パターンは初期試料と同一であり、正方晶相が維持されることが確認された。一方、1033 K から急冷した試料では、赤外線が直接照射されたオモテ面で単相の立方相への相転移が生じた。さらに、本試料を再度 1033 K まで加熱し、5 h かけて徐冷処理を行うことで、正方晶の試料が得られた。これにより、$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の結晶構造が熱履歴に対して可逆であることが示された。$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ の磁歪特性は、上記の結晶構造の違いに敏感に応答した。正方晶相の試料（初期試料、633 K 急冷試料、1033 K 急冷後 1033 K 徐冷試料）では、平行歪み（$\Delta L/L_{//}$）は負の磁歪として磁場増加とともに緩やかに減少し、垂直歪み（$\Delta L/L_{\perp}$）は緩やかに増加し、いずれの曲線も極大を示さず 2.4 T においても飽和しなかった。これに対して、立方晶相の試料（1033 K 急冷試料）では、$\Delta L/L_{//}$、$\Delta L/L_{\perp}$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。この挙動は、$x \leq 0.6$ の立方単相で一般に観測される曲線形状とよく一致している。また、1033 K 急冷試料を再度 1033 K まで加熱し徐冷した試料では磁歪曲線が初期試料と同型に復帰したことから、熱処理中の結晶方位や粒径の変化が主因ではなく、立方晶／正方晶という結晶構造の違いが低印加磁場での磁歪の磁場感受性を規定していると結論付けられる。

$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ に対して 533–1033 K の範囲で加熱急冷処理を行い、得られた試料はすべて立方晶構造を示した。また、オモテ面の SEM 観察においても、急冷温度による特筆すべき表面形態の差異は観察されなかった。$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の磁歪測定では、いずれの試料においても低印加磁場で高い磁場感受性を示し、印加磁場 0.5 T 近傍で $|\Delta L/L|$が極大をとる曲線形状が再現された。一方で、急冷温度の違いにより、低印加磁場での磁歪の磁場感受性や飽和近辺の歪みの大きさには明瞭な差が現れた。$|L/L_{//} - L/L_{\perp}|_{max}$ は急冷温度が 533 K から 633 K に増加するにつれて増大し、633 K から 1033 K に増加するにつれて急激に減少した。このことから、最も高い$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ を得るための熱処理温度は 633 K 近傍に存在することが示唆された。さらに、633 K 急冷試料は初期試料と比較して低印加磁場から高い歪みが得られたが、これを 633 K まで再加熱し 5 h かけて徐冷した試料では、低印加磁場での磁歪曲線は初期試料に近い挙動を示す一方、飽和近辺($H = 2.5$ T)での差分歪みは 633 K 急冷試料とほぼ同等であった。この結果から、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ における磁歪特性の変化は可逆的ではないことが示された。すなわち、急冷に伴うサイト再配列（反転度の変調）、残留応力の再分配、欠陥密度の変化といった微視構造の変化が磁歪特性に影響を及ぼしている可能性が高いと考えられる。

以上の結果より、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ においては、$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ のように結晶構造が正方相と立方相の間で可逆に変化する場合には、結晶構造の違いが低印加磁場での磁歪曲線の形状および磁場感受性を支配する主要因であることが明らかとなった。また、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ のように結晶構造が不変な条件下においても、加熱急冷処理による微視構造の変化により磁歪の感度や差分歪みを変調し得ることが示された。

第4章 他元素部分置換が Cu-Co 系フェライトの磁歪特性に及ぼす効果

4.1 緒言

$CoFe_2O_4$ 多結晶体はフェライトの中で優れた磁歪特性を有するものの、十分な磁歪を得るためには比較的強い印加磁場が必要である。低印加磁場における磁歪の磁場感受性を高めるために、Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、In、Er などの金属元素の部分置換による特性改善が広く検討されてきた[20], [40], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60]。しかし、こうした感度向上は、しばしば歪み量の低下を伴う。$CoFe_2O_4$ 系に匹敵する大きな歪み量を維持しつつ、より低磁場で歪みを発現できる材料が実現できれば、有望な磁歪材料として期待できる。

$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ については、$0.0 \leq x \leq 0.25$ の範囲で、磁場方向と歪み測定方向を平行にしたときの歪みが Sekhar らにより調べられている[40]。彼らは、Co の一部を Cu で置換することによって低磁場領域での歪みの磁場感受性が向上する一方で、歪み量は減少することを報告している。固相反応法で作製した $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ は $0.0 \leq x \leq 0.8$ において立方晶の単相であることも報告されている[46]。

第二章での研究により、固相反応法により作製した $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ において磁歪特性が著しく向上することを見いだした[46]。液相法で合成した $0.0 \leq x \leq 0.5$ の $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ナノ粒子においても、同様の磁歪特性の改善傾向が Hou らにより報告されているが、その差分歪みは $x = 0.3$ で約 250 ppm にとどまっている[61]。

前章までの結果を踏まえ、本章では Cu-Co フェライトにおいて室温で最も優れた磁歪特性を有する $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ に着目し、Fe の一部をさまざまな三価金属イオン（Mn^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}）で部分置換した試料 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ を作製して、磁歪特性を調査した。これらの部分置換元素はそれぞれ優先サイトやイオン半径が異なるため、磁歪効果に異なる影響を及ぼすと考えられる。さらに、有効な材料設計指針を得ることを目的として、これらの置換イオンの優先サイトについても検討した。

4.2 試料の作製方法

4.2.1 出発原料

本研究では、$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ を作製するために、表 4-1 に示す材料を出発原料として用いた。

表 4-1 試料作製に使用した原料。

原料名	化学式	メーカー	純度(%)
α型酸化鉄 (Ⅲ)	α-Fe_2O_3	株式会社レアメタリック	99.999
酸化銅 (Ⅰ)	Cu_2O	和光純薬工業株式会社	99.5
酸化コバルト (Ⅱ)	CoO	和光純薬工業株式会社	90.0
酸化マンガン (Ⅲ)	Mn_2O_3	STREM	99
酸化クロム (Ⅲ)	Cr_2O_3	高純度化学研究所	99.9
酸化アルミニウム (Ⅲ)	Al_2O_3	キシダ化学	99.0
酸化ガリウム (Ⅲ)	Ga_2O_3	富士フイルム和光純薬株式会社	99.99
酸化インジウム (Ⅲ)	In_2O_3	富士フイルム和光純薬株式会社	99.9

4.2.2 試料の作製手順

$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$（X＝Mn、Al、Cr、Ga、In）を一般的な固相反応法で作製した。$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の合成には CoO、Cu_2O、α-Fe_2O_3 を用い[62]、置換系ではさらに Mn_2O_3、Al_2O_3、Cr_2O_3、Ga_2O_3、In_2O_3 を加えた。所定量をジルコニアボール 500 g、超純水 200 ml とともにテフロン製のボールミル容器 (容量1000 ml、直径約 11 cm) に入れ、ポットミル回転台（日陶科学株式会社、ANZ-51S）を用いて約 100 rpm で 2 h 混合・粉砕を行った。その後、ろ過を行い、ろ紙上の試料を取り出し、乾燥させ、めのう鉢で 40 分ほどすりつぶした後、油圧ポンプ (理研株式会社、 P–1B)を用いて 200 MPa の加圧でペレット状（直径約 10 mm、厚さ約 2 mm）の円板ペレットに一軸成形した。焼成は大気雰囲気で行い、焼成温度は 1223 K とした。昇温時間 5 時間、保持時間 20 時間、降温時間 5 時間の条件で熱処理を行った。比較として、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ および $CoFe_2O_4$ も同条件で作製した。得られた円盤ペレットの平坦面に歪みゲージ（共和電業株式会社、型式：KFRB-05-120-C1-11 L1M3R）を接着剤(共和電業株式会社、型式 :CC-33A)で貼り付け、磁歪測定を行った。また、ペレットを乳鉢で粉砕し、得られた粉末を用いて粉末 X 線回折測定、および磁化測定を行った。

4.3 試料の評価方法

4.3.1 粉末 X 線回折測定

Cu-Kα 線（$\lambda = 0.15405$ nm）の実験室 X 線回折測定装置（Rigaku 製、SmartLab SE diffractometer）を用いて、得られた粉末試料の結晶相の同定を行った。加速電圧 40 kV、ターゲット電流 30 mA、 $2\theta = 10$-120°で、ステップ幅 0.01°、走査速度 5°/min で測定した。

4.3.2 磁化測定

物理特性測定装置（Physical Property Measurement System、PPMS）（Quantum Design、PPMS-KITR）を用いて極低温における磁化測定を行った。装置の外観を図 2-3 右下に示す。PPMS では、コイルの中で磁化した試料を引き抜いた時に発生する誘導起電力を検出し、試料の位置に対する誘導起電力をフィッティングすることで磁化を求める、引き抜き法が用いられている。

本研究では、焼結体の焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、カプセルに詰め 、ストローとキムワイプにより自作したサンプルホルダー（図 2-3 上）に挿入し、それをロッドに取り付けて測定した。測定温度 5 K、最大印加磁場 7.0 T で測定を行った。カプセルは、図 2-3 左下に示すように、植物性カプセル（株式会社松屋、5 号）を二つ組み合わせることで作製した。得られた磁化を、単位質量当たりの飽和磁化に変換して磁場磁化曲線を作成し、Fröhlich の近似曲線を用いて飽和磁化を算出した。

また、振動試料型磁力計（東英工業社、VSM-C7-10）を用いて磁化測定を行った。VSM では一様な磁場中で測定試料を一定の周期で振動させた時の、磁化された磁性体から発生する磁束密度の変化により生じる誘導起電力を検出することで磁化を測定する。使用した装置の外観を下の図 2-4 に記す。本研究では、焼成後のペレットをめのう鉢で 20 分ほど粉砕して得られた粉末を、カプセルに詰め、それをロッドに取りつけることで測定を行った（室温、最大印加磁場 1.0 T ）。得られた磁化を、単位質量当たりの飽和磁化に変換して磁場磁化曲線を作成し、ヒステリシス曲線の挙動の評価を行った。

4.3.3 磁歪測定

磁歪測定は、歪みゲージ法を用いて実施した。磁場印加には、振動試料型磁力計（東英工業社、VSM-3S-15）を用い、印加磁場は$-2.5 \leq H\ (\mathrm{T}) \leq 2.5$ の範囲とした。歪みゲージは被測定物と一体化して伸びたり縮んだりしなければならないので、歪みゲージ用瞬間接着剤 (共和電業株式会社、型式 ：CC-33A) を用いて接着を行った。歪みゲージはディスク状ペレットの任意の端面に貼り付けた。ペレットおよび歪みゲージ、印加磁場方向の関係を図 2-5 に示す。

4.4 結晶構造の評価

図 4-1 に $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ および $CoFe_2O_4$ の X 線回折測定結果を示す。すべての $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ は $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ と同一の立方スピネル構造を示し、不純物相は検出されなかった。したがって、Fe^{3+}の一部を Mn^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}で置換できている。

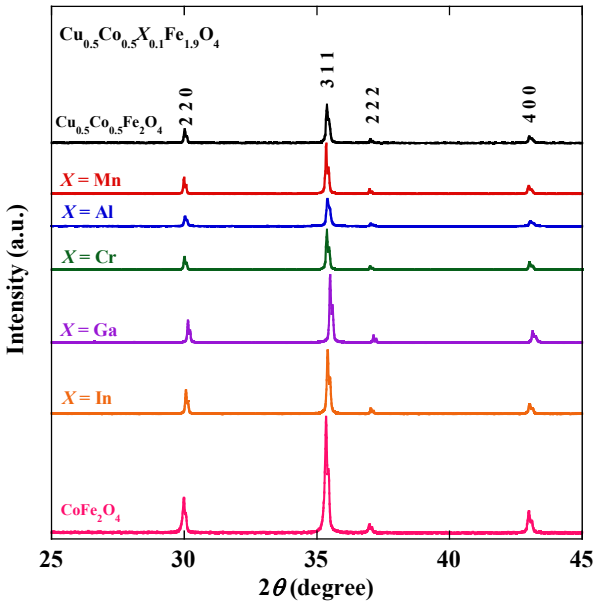

図 4-1 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ および $CoFe_2O_4$ の X 線回折測定結果。

表 4-2 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 試料の結晶構造、室温における保磁力および 5 K における飽和磁化。

samples	Crystal structure	H_c (Oe) R.T.	M_s (μ_B/f.u.) 5 K
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	Cubic	365.78	56.3
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	Cubic	242.60	57.4
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Al_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	Cubic	369.30	50.7
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Cr_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	Cubic	324.48	52.4
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Ga_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	Cubic	34.02	56.9
$Cu_{0.5}Co_{0.5}In_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	Cubic	130.17	56.4

4.5 磁気特性の評価

図 4-2 に $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温における磁化曲線を示す。図 4-2(a)より、印加磁場 1 T では、磁場磁化曲線は飽和しないことがわかる。図 4-2(b)より、X＝Mn、Ga、In 置換により、低印加磁場での磁化の磁場感受性が増大していることがわかる。この結果は、X＝Mn、Ga、In 置換により試料の磁気異方性が低下し、ソフト化が進んだことを示唆している。室温における磁化曲線から導出した保磁力を表 4-2 にまとめる。

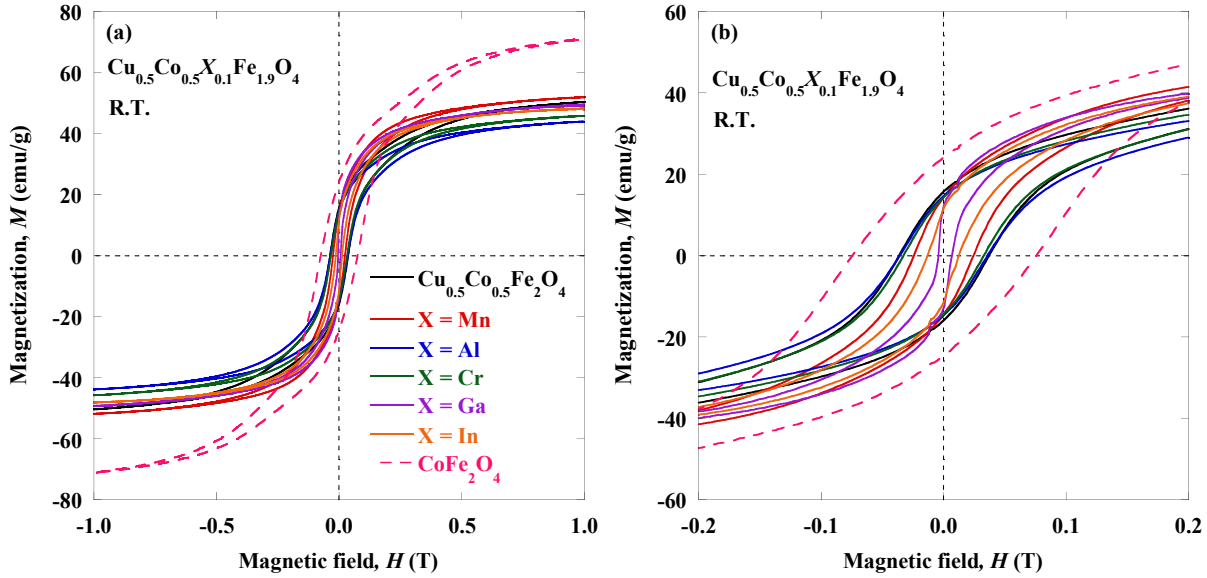

図 4-2 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温における磁化曲線。
(a)-1.0 ≤ H (T) ≤ 1.0。(b) -0.2 ≤ H (T) ≤ 0.2 (低印加磁場領域の拡大図)。

図 4-3 に $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の 5 K 磁化曲線を示す。磁化測定には物性測定装置（PPMS）を用いた。X＝Mn、Cr、Ga、In は 7 T での磁化が初期試料より大きく、X＝Al は小さい。立方スピネルの単位胞は四面体サイト 8 個と八面体サイト 16 個から構成され、超交換相互作用により四面体サイトと八面体サイトの磁気モーメントは反平行に整列する[14]。したがって、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ はフェリ磁性を示し、その正味モーメントは四面体サイトの総モーメント−八面体サイトの総モーメントで与えられる。固相反応で合成した $CoFe_2O_4$ の Co^{2+} は八面体サイトを優先的に占有し[63]、$CuFe_2O_4$ の Cu^{2+}も八面体サイトを優先的に占有することが知られている[64]。ゆえに、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ においても Co^{2+}と Cu^{2+}は主に八面体サイトを占めると推測される。磁化曲線は 7 T でも飽和に達しなかったため、高磁場領域を Fröhlich 式でフィッティングして M_s を算出した[65]。表 4-2 に算出した M_s を示した。表 4-2 より、各 X＝Ga、In は無置換試料 $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ より M_s が増加し、X＝Al は減少した。Al^{3+}/Ga^{3+}/In^{3+} はいずれも非磁性であることを踏まえると、Ga^{3+}と In^{3+}は主に四面体サイト、Al^{3+}は主に八面体サイトに入ることを示唆する[52]。これは、$CoFe_2O_4$ において同様の部分置換を行った先行研究の結果とも整合する。また、Cr^{3+}、Mn^{3+}は八面体サイトに入りやすく、Co^{2+} を 四面体サイトへ押し出すことが報告されている[66], [67]。$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ でも同様の挙動を仮定すると、X＝Cr、Mn の M_s 増大は、Mn^{3+}、Cr^{3+} の磁気モーメントが Co^{2+}と同等以上（Fe^{3+} よりは小）であることから説明できる。

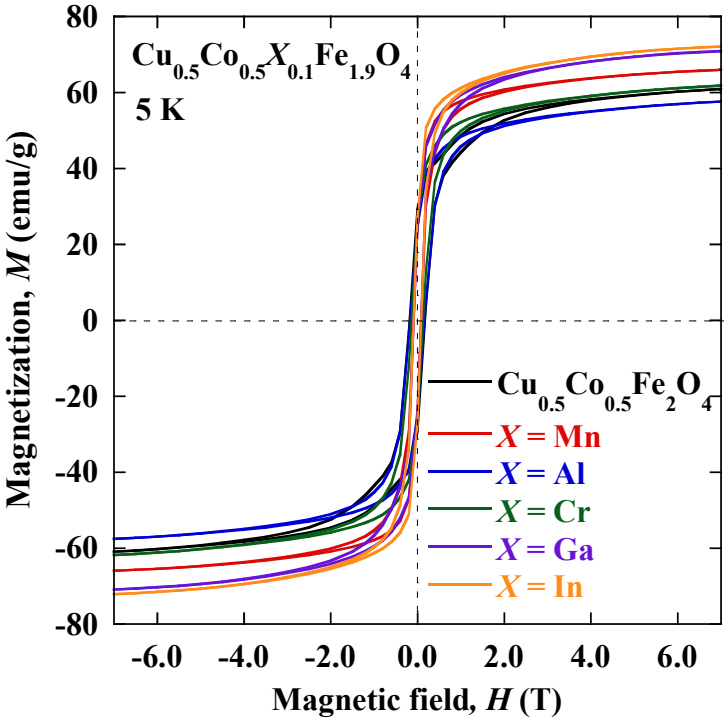

図 4-3 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の 5 K における磁化曲線。

4.6 磁歪特性の評価

図 4-4 に、室温の $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温での歪み $\Delta L/L$ の磁場依存性を示す。ペレット上面に貼付したゲージで、歪み測定方向に平行（//）および垂直（⊥）の磁場を印加したときの $\Delta L/L_{//}$ と $\Delta L/L_{\perp}$を測定した。負の磁歪を示すため、$\Delta L/L_{//}$ は磁場印加とともに減少し、特定の磁場で極小をとった後に緩やかに戻る。これは $CoFe_2O_4$ 系多結晶で知られる特徴で、以下のように説明される[19]。$CoFe_2O_4$ 系では<100>方向の磁歪定数が最大であるため、無印加磁場状態では 6 つの <100> 方向へ磁気モーメントがランダムに分布している。磁場を印加すると、磁気モーメントは磁場方向に最も近い<100>へ優先的に整列して$|\Delta L/L_{//}|$が増加する。さらに磁場を強めると、モーメントは磁場方向へ揃い、<100>から離れるため$|\Delta L/L_{//}|$は減少する。このようなメカニズムは $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ にも適用できる。1.0 T における $\Delta L/L_{//}$は、X＝Mn、Al、Cr、Ga、In のいずれも初期試料より小さい。注目すべきは、X＝Ga、Mn、In で、低印加磁場での磁歪（垂直歪み、平行歪み両方）の磁場感受性が初期試料よりも向上していることである。

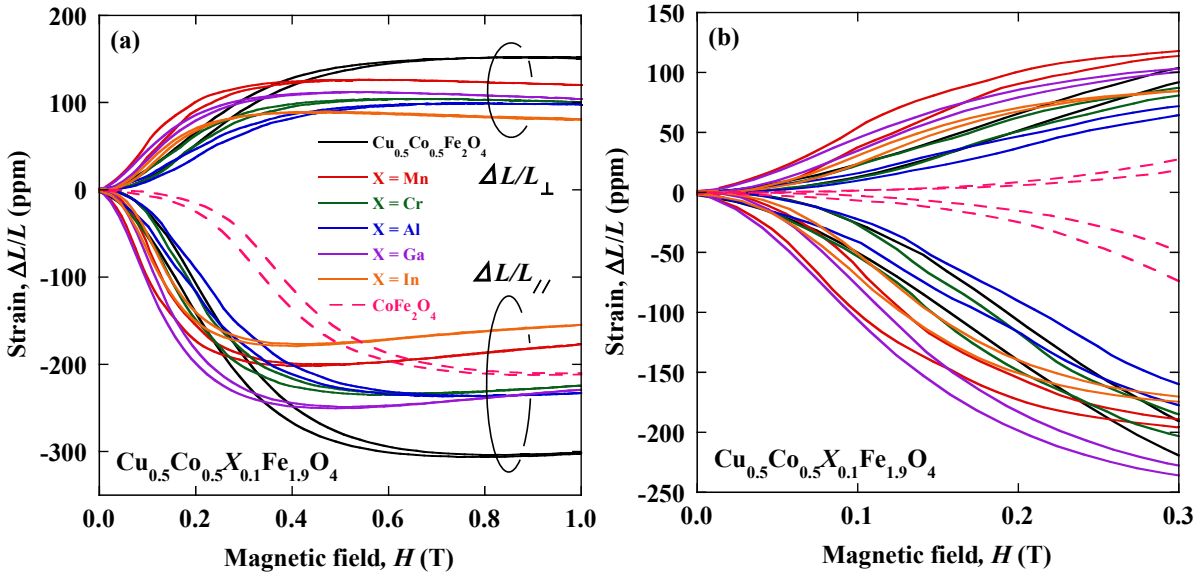

図 4-4 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の室温での歪み $\Delta L/L$ の磁場依存性。(a)$0.0 \leq H\,(\mathrm{T}) \leq 1.0$)。(b)$0.0 \leq H\,(\mathrm{T}) \leq 0.3$ (低印加磁場領域の拡大図)。

磁化方向を歪み測定方向に対して平行方向から垂直方向に切り替えると、その印加磁場で得られる歪みが最大になる。図 4-5 は、図 4-4 から計算した $|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$–$H$ を示す。$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$は磁場とともに増加し、$H$ = 0.85 T で最大を示す。磁歪材料としては、より小さな H でより大きな$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$を得ることが望ましい。図 4-6 は、$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$、$CoFe_2O_4$ の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ と H^* の関係を示す。ここで、$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ は$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$の最大値を表し、$H^*$は、$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ を与える印加磁場を表す。四面体サイトを優先的に占有する X＝Ga、In は、八面体サイトを優先的に占有する X = Al と比べ H^*が大幅に小さい。すなわち、四面体サイトを非磁性イオンで置換すると H^*を下げるのに有効である。一方、X = In の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ は X = Ga、Al よりかなり小さい。これは、In^{3+}の大きなイオン半径や 5s/5p 価電子といった In の特性が不利に働く可能性を示唆する。参考に表 4-3 に各種三価金属イオンのイオン半径を示す[68]。X = Cr、Mn でも H^*は X = Al より強く低下していた。これは、Cr^{3+}、Mn^{3+}が八面体サイトを優先的に占有し、Co^{2+}の一部を四面体サイトへ移動させたためと考えられる。以上より、Fe^{3+}を Mn^{3+}、Ga^{3+}で部分置換することが、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の歪み量の低下を抑えつつ、磁歪の磁場感受性を向上するのに有効であることが示された。

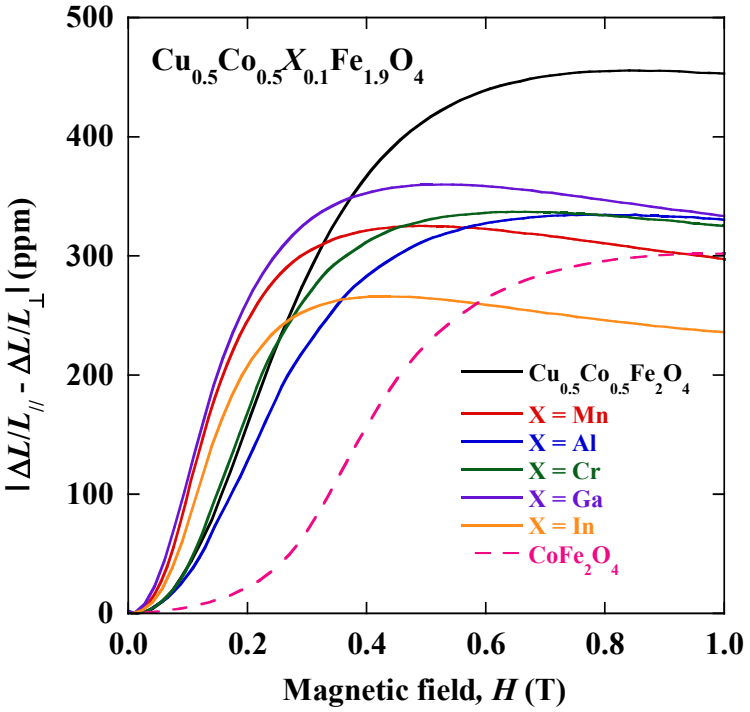

図 4-5 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の差分歪み$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|$の印加磁場依存性。

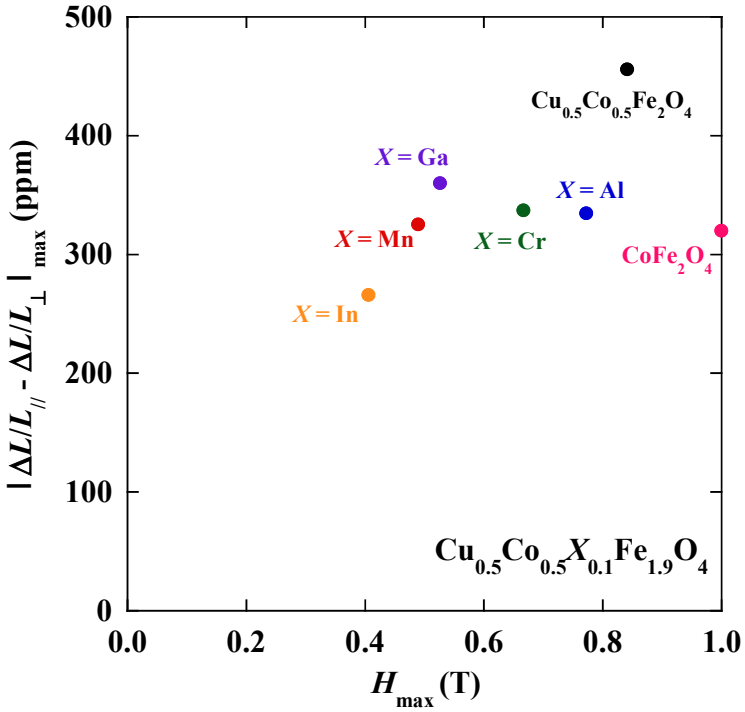

図 4-6 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ と H^*の関係。比較のため、$CoFe_2O_4$ のデータも併記した。

表 4-3 各種三価金属イオンのイオン半径[68]。
（Fe^{3+}、Mn^{3+}、Cr^{3+}については、high-spin 状態の値を用いた）

イオン	イオン半径 (Å)	
	4 配位	6 配位
Fe^{3+}	0.49	0.645
Mn^{3+}	0.54	0.65
Al^{3+}	0.39	0.53
Cr^{3+}	0.53	0.62
Ga^{3+}	0.47	0.62
In^{3+}	0.62	0.80

歪み量を印加磁場で微分して表すことで、試料間における磁歪の磁場感受性を比較しやすくなる。この値を、磁場感受率と定義する。図 4-7 に、差分歪みの印加磁場過程における磁場感受率を示す。図 4-7 より、$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ はいずれも $CoFe_2O_4$ と比べて、より小さい印加磁場で、より大きな磁場感受率の極大値を示した。$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ と $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ を比較すると、Al 置換では、磁場感受率が極大を示す印加磁場はほとんど変化せず、極大値は低下した。Cr 置換では、磁場感受率の極大値および極大に到達するために必要な印加磁場のいずれにも、大きな変化は認められなかった。一方、Mn、Ga、In 置換試料は、いずれも印加磁場 0.1 T において磁場感受率が極大を示した。これは、置換前試料が磁場感受率の極大に到達するために必要な印加磁場のおよそ半分である。また、極大値も置換前試料と比較して増大した。Mn 置換試料と Ga 置換試料を比較すると、低印加磁場領域における磁場感受性は、わずかに Ga 置換試料の方が高いことが分かった。しかしながら、磁場感受性の極大値は、Mn 置換試料の方が顕著に大きかった。本結果は、Fe を Mn または Ga で部分置換することが $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の磁歪の磁場感受性を向上に有効であるという、前述の結論を支持している。

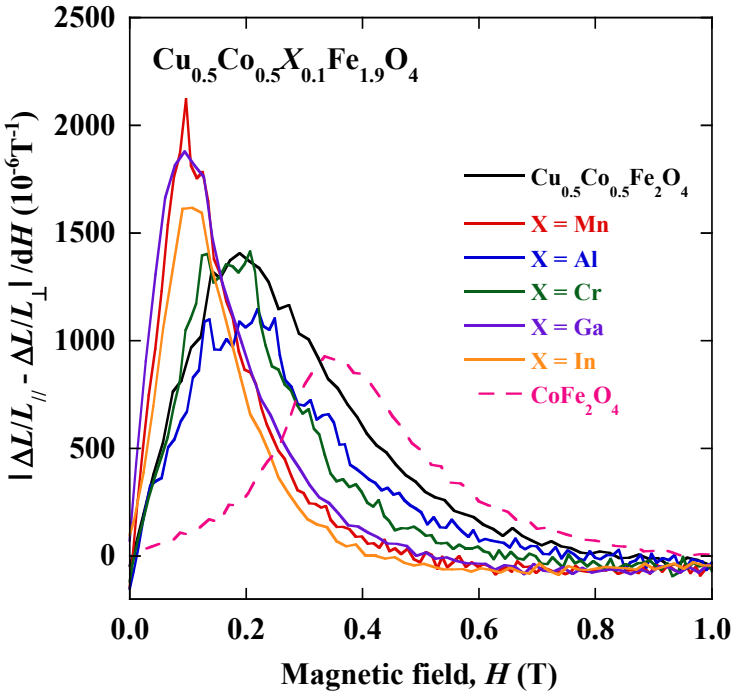

図 4-7 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ および $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の $|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|/\mathrm{d}H$ の印加磁場依存性。比較のため、$CoFe_2O_4$ のデータも併記した。

4.7 小括

本章では、より低印加磁場でより大きな磁歪を示す材料設計を目指して、Cu-Co 系フェライトの Fe の一部を各種三価金属イオンで部分置換した。具体的には、室温で最も優れた磁歪特性を示す $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ に着目し、$Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$（X＝Mn、Al、Cr、Ga、In）を固相反応法で作製し、その結晶構造、磁気特性および磁歪特性を評価した。

粉末 X 線回折測定の結果、すべての $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ は $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ と同一の立方スピネル単相であった。したがって、Fe^{3+}の一部を Mn^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}で置換できている。

磁化測定の結果、室温の磁化曲線では X＝Mn、Ga、In 部分置換により低印加磁場での磁化率が増大し、磁気異方性の低下が示唆された。5 K 磁化測定結果から求めた飽和磁化 M_s は、X = Ga, In で増大し、X＝Al で減少した。いずれの置換イオンも非磁性であることを踏まえると、Ga^{3+} と In^{3+} は主に四面体サイト、Al^{3+} は主に八面体サイトを占有すると推察される。この傾向は、$CoFe_2O_4$ の部分置換の先行研究とも整合する。また Cr^{3+}, Mn^{3+} は八面体サイトに入りやすく Co^{2+} を四面体サイトへ押し出すことが報告されており、本試料でも同様のサイト再分配が生じて M_s の増大につながっていると考えられる。

磁歪測定では、いずれの試料も $CoFe_2O_4$ 系多結晶で知られる負の磁歪挙動を示し、X = Ga、Mn、In で低印加磁場における歪みの磁場感受性が向上した。四面体サイトを優先的に占有する X＝Ga、In は八面体サイトを優先的に占有する X＝Al と比較して $|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ 到達に必要な H^*を大きく低減し、四面体サイトを非磁性イオンで置換することが低磁場駆動に有効であることが示された。一方、X = In では$|\Delta L/L_{//} - \Delta L/L_{\perp}|_{max}$ が小さく、大きなイオン半径や 5s/5p 価電子といった In の特性が不利に働いた可能性も示唆された。

以上より、Fe^{3+} を三価イオン（とくに Mn^{3+}、Ga^{3+}）で部分置換することが、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ における磁場感度の向上に有効であり、高性能磁歪材料の設計指針を与える。

第5章 結言

5.1 研究成果の総括

本研究は、希土類フリーで比較的大きな磁気異方性および磁歪を示すコバルトフェライト($CoFe_2O_4$)に着目し、その一部を Cu で置換したスピネル型 Cu-Co 系フェライトの作製および磁歪特性の向上を目的として行った。

第 2 章では、$CoFe_2O_4$ の Co を Cu で部分置換した $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 試料を固相反応法により作製し、焼成温度が結晶構造、磁気特性および磁歪特性に及ぼす影響を調査した。その結果、Cu^{2+}のヤーン・テラー効果に起因する正方晶歪みは $x \geq 0.7$ の組成域で得られ、$x = 0.8$ 近傍で保磁力が顕著に増大した。つまり、正方晶歪みによる磁気異方性の増大に起因して保磁力が増大することを示唆する結果を得た。また、歪みと磁気異方性を結びつける磁歪特性を調べた結果、$x = 0.5$ および 0.6 の飽和磁歪は約- 320 ppm であり、本研究で作製した $CoFe_2O_4$ よりも 1.5 倍以上の値を示した。また、$x = 0.7$ 以上では、x の増加に伴い磁歪の磁場感受性は急激に低下した。つまり、1 T の印加磁場で得られる歪み量は、立方晶では Cu 部分置換量の増加に伴い増加するが、協力的ヤーン・テラー効果により正方晶になると急激に減少する。すなわち、Cu-Co フェライトの磁歪特性は結晶構造と密接に関係することが明らかになった。

第 3 章では、結晶構造が磁歪特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、加熱急冷処理による結晶構造の制御に取り組んだ。具体的には、室温で正方晶の $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ と立方晶の $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ を対象に加熱急冷処理を行った。$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ 試料は、1033 K からの急冷により、主相は正方晶から立方晶に変化した。この $\Delta L/L_{//}$– H 曲線および $\Delta L/L_{\perp}$–H 曲線は低磁場領域で高い感度を示し、約 0.2 T 付近で極大を示した。さらに 1033 K で追加熱処理を行った後徐冷すると、結晶構造は再び正方晶構造へと戻り、磁歪曲線も加熱急冷処理前と同様の特性を示した。したがって、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の低印加磁場領域における磁歪の高い磁場感受性は、立方晶構造に起因する。また、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 試料に対して同様の加熱急冷処理を行ったところ、立方晶構造は維持され、顕著な粒径変化も観測されなかった。しかし、磁歪曲線を比較すると、急冷温度の違いにより低印加磁場での磁歪の立ち上がりや飽和近傍での歪み量に有意な差が生じることが明らかになった。このような振る舞いはサイト秩序（反転度）、残留応力場、欠陥分布といった微視構造の変化に由来することが示唆される。以上より、第 3 章では、$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ では同組成で正方晶から立方晶へ結晶相が相転移すると、低印加磁場領域での磁歪の磁場感受性が大きく向上することを示した。また、室温で立方晶が安定な試料でも、同様に加熱急冷処理を行い、微視構造を調整することで、磁歪の磁場感受性や歪みの大きさを制御可能であることを示した。

第 4 章では他元素部分置換による磁歪特性の最適化を検討した。本研究では、立方晶スピネル構造の単相を有する $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$（X＝Mn、Al、Cr、Ga、In）試料の磁歪特性を調査した。低磁場領域における $|\Delta L/L|$–H 曲線の磁場感度について、X = Mn および Ga 試料で顕著な向上が観測された。これらの試料では、非磁性の Ga^{3+}が四面体サイトを占有し、一方で磁性をもつ Mn^{3+} は主として八面体サイトを優先的に占有することで、Co^{2+}が 四面体サイトへ移動することが示唆された。結果として、Fe^{3+}を 三価イオン、とりわけ Mn^{3+}および Ga^{3+} で一部置換することは、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ における歪みの磁場感度を向上させるうえで有効な手法である。

これらの知見により、Cu 置換量、熱処理条件および Fe サイトの部分置換を組み合わせることで、Cu-Co 系フェライトの保磁力・磁歪量・低印加磁場における磁歪の磁場感受性を設計パラメータとして扱えることが示され、希土類フリー磁歪材料の開発に向けた具体的な材料設計指針が得られた。

5.2 今後の展望

本博士論文では、Cu-Co 系フェライトの結晶構造・磁気特性・磁歪特性の相関を整理し、材料応用に向けた設計指針を提示した。今後は、本論文で得られた知見を「立方晶組成の選定」「Fe の他元素部分置換」「加熱急冷処理によるサイト占有率の調整」という三つの設計要素として統合し、低印加磁場領域での高い磁歪感受性と大きな歪み量を両立する最適条件を模索することが重要である。

まず、第 2 章で得られた結果に基づき、磁歪特性が良好であった立方晶の組成域を中心に Cu 置換量を細かく変化させ、より優れた磁歪特性を有する最適組成を絞り込む。次いで、第 4 章の結果に基づき、Fe を他の元素で部分置換する。そうすることで、歪みの減少を抑えつつ磁歪の磁場感受性を向上させることを目指す。置換する元素は、(i)優先サイトが四面体サイトである非磁性イオン、または（ii）八面体サイトを優先して占有し、結果として、Co^{2+}の一部が四面体サイトへ再分配されることが期待される磁性イオンが望ましいと考えられる。なお、本研究では、Fe の部分置換量を 0.1 に固定していたが、実際には最適置換量は、置換元素ごとに異なると考えられる。したがって、置換元素ごとに置換量を系統的に変化させ、歪み量と低印加磁場での磁歪の磁場感受性を評価することが必要である。これらの検討により、材料設計へ直結する最適組成を特定する。

次に、得られた試料に対して、第 3 章で得られた結果に基づき加熱急冷処理を施し、急冷温度・保持時間・冷却速度の最適化により、サイト占有率（反転度）や残留応力状態を制御して磁歪応答を微調整することが望ましい。とくに、結晶構造が変化しない条件下でも磁歪応答が変調し得る点は、立方晶組成を維持したまま低磁場域の感度を引き上げるうえで重要な示唆を与える。今後は、XRD による結晶相・格子定数評価に加え、必要に応じて局所構造解析を併用し、加熱急冷により変化した微視要因（反転度、欠陥、応力）のうち、どの要因が磁歪感度の向上に支配的かを切り分けることで、プロセス条件をより確実に設計へ落とし込めると考えられる。

以上の検討により、本論文で示した設計要素を段階的に組み合わせることで、希土類フリー磁歪材料として、歪み量と低磁場駆動性の両立に向けた材料設計が可能となる。

得られた材料に結晶配向制御および磁場中熱処理（磁気アニール）による磁区制御を適用することで、さらなる磁歪特性向上の余地がある。例えば、圧粉前の原料粉末をスラリー化して金型に充填し、磁場印加下で成形することで、結晶の磁化容易方向を配向できる可能性がある。これにより、取り出し得る歪み量の増大が期待される。また、加熱急冷処理後の試料に対して磁場中熱処理を施し、誘導磁気異方性を付与することで、平行歪みの増大が期待される。

今後は、本博士論文で得られた材料設計指針に結晶配向制御および磁場中熱処理を組み合わせることで、Cu-Co 系フェライトが有する磁歪材料としての実用ポテンシャルを最大限に引き出すことが可能であると考えられる。

5.3 今後の課題

本研究で得られた設計指針を、材料設計および評価手法としてより確実に一般化するため、以下の課題に取り組む必要がある。

① 出発原料および雰囲気条件の拡張

本研究では、再現性と相形成の明確さを優先し、出発原料として α-Fe_2O_3 を用い、大気中で仮焼・焼成してスピネル相を得た。一方、Fe_3O_4 は Fe^{2+}/Fe^{3+}の混合原子価を含むため、大気中高温では酸化により Fe_2O_3 側へ収束しやすく、Fe^{2+}の寄与を狙った組成設計を行う場合には、酸素分圧制御など雰囲気制御を含めた検討が必要となる。今後、電気化学応用（電極材料としての応用）等も視野に入れる場合には、Fe^{2+}を含む相形成や酸素欠損の取り扱いを含めて、出発原料・雰囲気条件・焼成プロセスが結晶構造および磁気・磁歪特性に及ぼす影響を系統的に評価することが課題である。

② 磁歪評価手法の高度化

本研究では単軸ひずみゲージを用い、磁場印加方向を切り替えることで平行歪みおよび垂直歪みを評価したが、一方、二軸ゲージ（またはロゼットゲージ）を用いることで、同一測定条件（同一磁場・同一温度）下で直交 2 方向の歪みを同時計測でき、連続測定に伴うドリフトの影響をより小さくできる可能性がある。今後は、二軸計測においては試料形状に起因する反磁場や、測定方向の違いに伴う磁化過程の差が結果へ与える影響を考慮しつつ、試料形状の統一や必要な補正方法の整備も含めて、二軸計測の妥当性と有効性を検証し、磁歪評価の精度向上につなげることが課題である。

③ 置換設計の拡張

第 4 章では、$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ に対し Fe^{3+}を三価イオンで部分置換する設計に焦点を絞り、サイト選好性、イオン半径、磁気モーメントの異なる候補（Mn^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}）を比較した。これにより、低磁場域の磁歪応答の改善に有効な置換系が存在することを示した。

一方、Ni^{2+}や Zn^{2+}などの二価イオン置換は、電荷補償やサイト占有の取り扱いが三価置換と異なるものの、反転度や磁気異方性を大きく変化させ得るため、磁歪特性の最適化において重要な検討対象となる。今後は、二価イオン置換を含む組成設計（必要に応じた電荷補償や酸素欠損の扱いを含む）へ対象を拡張し、低磁場駆動性と歪み量の両立に向けた設計指針をさらに一般化することが課題である。

参考文献

[1] R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: Wiley-Interscience, 2000.

[2] F. T. Calkins, A. B. Flatau, and M. J. Dapino, "Overview of Magnetostrictive Sensor Technology," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 18, no. 10, pp. 1057–1066, Oct. 2007, doi: 10.1177/1045389X06072358.

[3] T. Ueno and S. Yamada, "Performance of Energy Harvester Using Iron–Gallium Alloy in Free Vibration," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 10, pp. 2407–2409, Oct. 2011, doi: 10.1109/TMAG.2011.2158303.

[4] Z. Deng and M. J. Dapino, "Review of magnetostrictive materials for structural vibration control," *Smart Mater. Struct.*, vol. 27, no. 11, p. 113001, Nov. 2018, doi: 10.1088/1361-665X/aadff5.

[5] "Terfenol-D - ETREMA Products, Inc.," TdVib, LLC. Accessed: Dec. 03, 2025. [Online]. Available: http://tdvib.com/terfenol-d/

[6] "Galfenol - ETREMA Products, Inc.," TdVib, LLC. Accessed: Dec. 03, 2025. [Online]. Available: http://tdvib.com/galfenol/

[7] V. Berbyuk, "Vibration energy harvesting using Galfenol-based transducer," in *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2013*, SPIE, Apr. 2013, pp. 429–440. doi: 10.1117/12.2009812.

[8] C. S. Clemente, D. Davino, G. Maddaloni, M. R. Pecce, and C. Visone, "A Magnetostrictive Energy Harvesting System for Bridge Structural Health Monitoring," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 101, pp. 20–25, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.101.20.

[9] 近角聡信, 太田恵造, 安達健五, 津屋昇, and 石川義和, Eds., 磁性体ハンドブック（新装版）, 新装版. 東京: 朝倉書店, 2006.

[10] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, "Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites," *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1788–1798, Sep. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1788.

[11] A. E. Clark *et al.*, "Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, pp. 8621–8623, May 2003, doi: 10.1063/1.1540130.

[12] J. C. Slonczewski, "Origin of magnetoelastic effects in cobalt-iron ferrite," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 15, no. 3–4, pp. 335–353, Oct. 1960, doi: 10.1016/0022-3697(60)90256-0.

[13] S. Krupicka and P. Novak, "Oxide spinels," in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 3, Amsterdam, The Netherlands: North-Holland, 1982, pp. 189–304.

[14] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959.

[15] D. P. Pabba *et al.*, "Flexible magnetoelectric PVDF–CoFe2O4 fiber films for self-powered energy harvesters," *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 19, pp. 31096–31105, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.07.054.

[16] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, "Magnetization and magnetic anisotropy of R2Fe14B measured on single crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 873–879, Feb. 1986, doi: 10.1063/1.336611.

[17] C. Nam *et al.*, "Energy harvesting of fully-flexible magnetoelectric composites using a piezoelectric P(VDF-TrFE) and magnetostrictive CoFe2O4 nanofiber," *J. Mater. Chem. A*, vol. 11, no. 2, pp. 559–568, Nov. 2022, doi: 10.1039/d2ta06171f.

[18] I. C. Nlebedim *et al.*, "Effect of heat treatment on the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 14, pp. 1929–1933, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.01.009.

[19] Y. X. Zheng *et al.*, “Study of uniaxial magnetism and enhanced magnetostriction in magnetic-annealed polycrystalline CoFe2O4,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, p. 043908, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3624661.

[20] N. Somaiah, T. V. Jayaraman, P. A. Joy, and D. Das, “Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites—CoFe2−xZnxO4 (x=0, 0.1, 0.2, and 0.3),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 14, pp. 2286–2291, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.02.116.

[21] X.-X. Tang, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, “Copper ferrite revisited,” *J. Solid State Chem.*, vol. 79, no. 2, pp. 250–262, Apr. 1989, doi: 10.1016/0022-4596(89)90272-7.

[22] 志賀正幸, 磁性入門：スピンから磁石まで. Tokyo: 内田老鶴圃, 2007. [Online]. Available: https://search.worldcat.org/title/676533984

[23] 近角聰信, 強磁性体の物理（下）－磁気特性と応用－. Tokyo: 裳華房, 1984.

[24] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*. New York: IEEE Press, 1993.

[25] L. Daniel, O. Hubert, N. Buiron, and R. Billardon, “Reversible magneto-elastic behavior: A multiscale approach,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 56, no. 3, pp. 1018–1042, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jmps.2007.06.003.

[26] T. Okamura and Y. Kojima, “Ferromagnetic Resonance in Copper Ferrite,” *Phys. Rev.*, vol. 86, no. 6, pp. 1040–1041, Jun. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.86.1040.2.

[27] 岡本祥一 and 近桂一郎, マグネトセラミックス, 1st ed. 東京: 技報堂出版, 1992.

[28] S. Ammar *et al.*, “Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 186–192, 2001, doi: 10.1039/b003193n.

[29] M. Rajendran, R. C. Pullar, A. K. Bhattacharya, D. Das, S. N. Chintalapudi, and C. K. Majumdar, “Magnetic properties of nanocrystalline CoFe2O4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 232, no. 1–2, pp. 71–83, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0304-8853(01)00151-2.

[30] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, and A. Ceylan, “Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles prepared by wet chemical route,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 2, pp. 289–295, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.06.003.

[31] B. Schulz and K. Baberschke, “Crossover from in-plane to perpendicular magnetization in ultrathin Ni/Cu(001) films,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 18, pp. 13467–13471, Nov. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.13467.

[32] T. Niizeki *et al.*, “Extraordinarily large perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite CoxFe3−xO4(001) (x = 0.75, 1.0) thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 16, p. 162407, Oct. 2013, doi: 10.1063/1.4824761.

[33] S. A. Chambers *et al.*, “Molecular beam epitaxial growth and properties of CoFe2O4 on MgO(001),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 124–139, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(02)00039-2.

[34] T. Tainosho, J. Inoue, S. Sharmin, M. Takeguchi, E. Kita, and H. Yanagihara, “Large negative uniaxial magnetic anisotropy in highly distorted Co-ferrite thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 9, p. 092408, Mar. 2019, doi: 10.1063/1.5064845.

[35] T. Suzuki, H. Muraoka, Y. Nakamura, and K. Ouchi, “Design and recording properties of Fe-Pt perpendicular media,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, no. 2, pp. 691–696, Mar. 2003, doi: 10.1109/TMAG.2003.808995.

[36] H. Latiff, M. Kishimoto, S. Sharmin, E. Kita, H. Yanagihara, and T. Nakagawa, “Enhanced Anisotropy

in Tetragonalized (Cu,Co)Fe_2 O_4 Particles via the Jahn–Teller Effect of Cu^{2+} Ions," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 53, no. 11, pp. 1–4, Nov. 2017, doi: 10.1109/TMAG.2017.2694047.

[37] H. Latiff, M. Kishimoto, J. Inoue, E. Kita, H. Yanagihara, and T. Devillers, "Strain-induced magnetic anisotropy via the Jahn-Teller effect and the magnetoelastic coupling of tetragonally distorted (Cu,Co)Fe2O4 particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, p. 165380, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165380.

[38] Ph. Tailhades *et al.*, "Cation Migration and Coercivity in Mixed Copper–Cobalt Spinel Ferrite Powders," *J. Solid State Chem.*, vol. 141, no. 1, pp. 56–63, Nov. 1998, doi: 10.1006/jssc.1998.7914.

[39] C. Cao, L. Zhang, S. Ren, and A. Xia, "Effects of copper content on the structural and magnetic properties of spinel (Co,Cu)Fe2O4 ferrites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 6, pp. 2578–2582, Jun. 2014, doi: 10.1007/s10854-014-1913-3.

[40] B. Chandra Sekhar, G. S. N. Rao, O. F. Caltun, B. Dhana Lakshmi, B. Parvatheeswara Rao, and P. S. V. Subba Rao, "Magnetic and magnetostrictive properties of Cu substituted Co-ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 59–63, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.09.028.

[41] C. Villette, P. Tailhades, and A. Rousset, "Thermal Behavior and Magnetic Properties of Acicular Copper-Cobalt Ferrite Particles," *J. Solid State Chem.*, vol. 117, no. 1, pp. 64–72, Jun. 1995, doi: 10.1006/jssc.1995.1247.

[42] N. T. Malafaev, A. A. Murakhovskii, J. A. Popkov, and I. Onyszkiewicz, "A study on magnetocrystalline anisotropy in tetragonal copper ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 89, no. 1, pp. 8–12, Sep. 1990, doi: 10.1016/0304-8853(90)90698-P.

[43] 電気学会, 電気磁気学 第二次改訂版. 1986.

[44] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2009.

[45] 島田寛 and 山田興治, 磁性材料 物性・工学的特性と測定法. 講談社サイエンティフィック, 1999.

[46] S. Kosugi *et al.*, "Enhancement of Magnetostrictive Properties of $CoFe_2O_4$ by Partial Substitution of Cu for Co," *Mater. Trans.*, vol. 64, no. 8, pp. 2014–2017, Aug. 2023, doi: 10.2320/matertrans.MT-M2023063.

[47] H. Ohnishi, T. Teranishi, and S. Miyahara, "On the Transition Temperature of Copper Ferrite," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 14, no. 1, pp. 106–106, Jan. 1959, doi: 10.1143/JPSJ.14.106.

[48] H. Ohnishi and T. Teranishi, "Crystal Distortion in Copper Ferrite-Chromite Series," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 16, no. 1, pp. 35–43, Jan. 1961, doi: 10.1143/JPSJ.16.35.

[49] H. N. Oak, K. S. Baek, and S. J. Kim, "Mössbauer Studies of Superexchange Interaction in Tetragonal CuFe2O4," *Phys. Status Solidi B*, vol. 208, no. 1, pp. 249–255, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3951(199807)208:1%3C249::AID-PSSB249%3E3.0.CO;2-B.

[50] S. D. Bhame and P. A. Joy, "Enhanced magnetostrictive properties of CoFe2O4 synthesized by an autocombustion method," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 137, no. 2, pp. 256–261, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.sna.2007.03.016.

[51] I. C. Nlebedim, R. L. Hadimani, R. Prozorov, and D. C. Jiles, "Structural, magnetic, and magnetoelastic properties of magnesium substituted cobalt ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, p. 17A928, May 2013, doi: 10.1063/1.4798822.

[52] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy, "Effect of size and site preference of trivalent non-magnetic metal ions (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) substituted for Fe^{3+} on the magnetostrictive properties of sintered $CoFe_2$ O_4," *J. Phys.*

Appl. Phys., vol. 50, no. 43, p. 435005, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa8af6.

[53] I. C. Nlebedim and D. C. Jiles, "Suitability of cation substituted cobalt ferrite materials for magnetoelastic sensor applications," *Smart Mater. Struct.*, vol. 24, no. 2, p. 025006, Feb. 2015, doi: 10.1088/0964-1726/24/2/025006.

[54] S. J. Lee *et al.*, "Magnetic and magnetoelastic properties of Cr-substituted cobalt ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, p. 073910, Oct. 2007, doi: 10.1063/1.2794711.

[55] A. Maher Wahba and M. Bakr Mohamed, "Structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Cr-substituted Co0.8Ni0.2Fe2O4 ferrite," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 6127–6135, May 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.064.

[56] J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, J. E. Snyder, and D. C. Jiles, "Manganese-substituted cobalt ferrite magnetostrictive materials for magnetic stress sensor applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 4, p. 044502, Feb. 2005, doi: 10.1063/1.1839633.

[57] S. H. Song, C. C. H. Lo, S. J. Lee, S. T. Aldini, J. E. Snyder, and D. C. Jiles, "Magnetic and magnetoelastic properties of Ga-substituted cobalt ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 09C517, May 2007, doi: 10.1063/1.2712941.

[58] V. R. Monaji and D. Das, "Influence of Zr doping on the structural, magnetic and magnetoelastic properties of cobalt-ferrites," *J. Alloys Compd.*, vol. 634, pp. 99–103, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.084.

[59] R. Nongjai, S. Khan, K. Asokan, H. Ahmed, and I. Khan, "Magnetic and electrical properties of In doped cobalt ferrite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 8, p. 084321, Oct. 2012, doi: 10.1063/1.4759436.

[60] S. G. Kakade, R. C. Kambale, C. V. Ramanna, and Y. D. Kolekar, "Crystal strain, chemical bonding, magnetic and magnetostrictive properties of erbium (Er^{3+}) ion substituted cobalt-rich ferrite ($Co_{1.1}$ $Fe_{1.9-x}$ Er_x O_4)," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 40, pp. 33308–33317, 2016, doi: 10.1039/C6RA03377F.

[61] R. Hou *et al.*, "Magnetic and magnetostrictive properties of Cu-doped cobalt ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 605, p. 172325, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.jmmm.2024.172325.

[62] M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto, "Tetragonal Distortion Due to the Jahn–Teller Effect and Coercivity of $Cu_x Co_{1-x} Fe_2O_4$ Synthesized at Various Annealing Temperatures," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 57, no. 2, pp. 1–4, Feb. 2021, doi: 10.1109/TMAG.2020.3013883.

[63] S. B. Narang and K. Pubby, "Nickel Spinel Ferrites: A review," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 519, p. 167163, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.

[64] M. Siddique and N. M. Butt, "Effect of particle size on degree of inversion in ferrites investigated by Mössbauer spectroscopy," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 19, pp. 4211–4215, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.07.012.

[65] A. E. Kennelly, "Magnetic Reluctance," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, Jan. 1891, Accessed: Dec. 03, 2025. [Online]. Available: https://www.kiphub.com/paper/61e50acd1aed649e7bf62fde

[66] M. Raghasudha, D. Ravinder, and P. Veerasomaiah, "Magnetic properties of Cr-substituted Co-ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel autocombustion method," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 3, no. 1, p. 63, Aug. 2013, doi: 10.1186/2193-8865-3-63.

[67] K. Krieble, T. Schaeffer, J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, and J. E. Snyder, "Mössbauer

spectroscopy investigation of Mn-substituted Co-ferrite (CoMnxFe2−xO4)," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, p. 10F101, May 2005, doi: 10.1063/1.1846271.

[68] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.

謝辞

本研究を完成させるにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻の中川貴教授、藤枝俊教授、清野智史准教授に、心より感謝申し上げます。

中川貴教授には、学部生として研究室に配属された当初より博士後期課程に至るまで、長期にわたり一貫したご指導を賜りました。本研究の立ち上げ段階から、研究テーマの位置付けや方針の立て方、得られた結果の妥当性の検証に至るまで、常に本質に立ち返った示唆に富むご助言をいただきました。特に、X 線回折による作製試料の結晶相同定や XAFS 解析の計画立案およびデータ解釈、そして実験装置の立ち上げに際して多大なるご協力を賜りました。研究が思うように進まず停滞した時期にも、「一つずつ整理していきましょう」と落ち着いて道筋を示してくださり、そのお言葉に幾度も救われました。ここに厚く御礼申し上げます。

藤枝俊教授には、学部 4 年次にご指導を賜って以来、磁歪材料研究の楽しさと奥深さをご教示いただきました。日頃のきめ細やかなご指導に加え、図面の美しい作成方法、データの見せ方、論文や学会発表におけるストーリーの組み立て方など、研究者としての基礎を一から教えていただきました。Cu-Co 系フェライトという、新規磁歪材料としての高いポテンシャルを有する材料を見いだすという、研究者冥利に尽きる経験をさせていただきました。先生と出会っていなければ、ここまで研究に没頭し、国際学会や論文を通じて研究界に貢献したいと強く願うことはなかったと確信しております。心より感謝申し上げます。

清野智史准教授には、論文執筆および国内外の学会発表において、研究の意義と価値をより明確かつ魅力的に伝えるための論理構成や表現方法をご指導いただきました。質疑応答において、限られた時間の中で要点を整理し、冷静に応答するための具体的な技術についても、多くの実践的アドバイスを賜りました。また、ご自身が多忙な研究・教育活動と企業経営を両立されている姿を間近で拝見し、「時間の使い方は工夫によって変えられる」ということを実感いたしました。博士後期課程からは、精神的に不安定になることも多く、苦しい時期もありました。そのような中でも先生はご相談に親身に乗ってくださり、私が抱える問題を解消するために心から協力してくださいました。本当にありがとうございました。

本博士論文の第二章で扱っている研究は、産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代構成の磁石創製の指針構築」で行われた研究の一つです。研究過程においてご助言をくださいました筑波大学の柳原英人教授に、心より感謝いたします。

学生生活を共にした、大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻中川・清野研究室の学生の皆様に感謝いたします。特に、研究を共にしたフェライトチームの皆様に厚く御礼申し上げます。研究室生活において様々な便宜を図ってくださり、事務手続きやスケジュール調整の面から研究活動を支えてくださった秘書の末廣理恵様にも、心より御礼申し上げます。

博士課程の期間は、決して順風満帆ではありませんでした。発達特性や心身の不調の影響により、思うように手が動かず、研究や論文執筆から目を背けたくなった時期も少なくありませんでした。将来への不安に押しつぶされそうになったこともありました。それでも最終的に本論文をまとめることができたのは、先生方や研究室の仲間が、時に厳しく、しかし常に温かく接してくださり、「今の自分にできる一歩」を一緒に考え続けてくださったおかげです。この支えがあったからこそ、長いトンネルのように感じられた博士課程を歩み切ることができました。ここに、そのご厚情に対する深い感謝の念を記しておきたいと思います。

また、本研究の遂行と並行して、私はボードゲーム競技であるオセロにおいて世界大会に参加する機会に恵まれました。競技活動と博士論文執筆の両立は、精神的・身体的に大きな負荷を伴いましたが、その過程で培われた集中力や粘り強さ、対局を通じて得られた多様な価値観は、本研究をやり抜くうえでも大きな助けとなりました。大会参加のためのスケジュール調整や、研究との両立に理解を示してくださった先生方・研究室の皆様、そして遠方から応援してくださったオセロ仲間の皆様に、深く感謝申し上げます。

最後に、大学院進学および博士課程進学にあたり、経済的・精神的な支えを惜しみなく与えてくれた母と継父に、心より感謝いたします。研究が思うように進まず落ち込んでいた時期にも、何度も話を聞き、時には静かに見守り、時には力強く背中を押してくれました。また、日々の生活の中で無条件に寄り添い、癒しを与えてくれたミニチュア・ダックスフンドのさくら、そして研究や執筆で疲弊した心を、その小さな仕草と存在感で和ませてくれたジャンガリアンハムスターのてんにも、この場を借りて感謝の気持ちを記したいと思います。

本論文は、多くの方々の支えと理解、そして温かい励ましの積み重ねのうえに成り立っています。ここにお名前を挙げることのできなかった全ての方々を含め、これまで私に関わってくださった皆様に、心より御礼申し上げます。

2025 年 12 月 5 日
大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻
中川・清野研究室
久松美佑

研究実績

I. 査読論文

1. (学術論文・査読あり)M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto, “Tetragonal Distortion Due to the Jahn-Teller Effect and Coercivity of $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ Synthesized at Various Annealing Temperatures,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol.57, No.2 (2021) 2100804.
2. (学術論文・査読あり)S. Kosugi, M. Hisamatsu, Y. Ohishi, H. Muta, S. Seino, T. Nakagawa, S. Fujieda, “Enhancement of Magnetostrictive Properties of $CoFe_2O_4$ by Partial Substitution of Cu for Co”, *Mater. Trans*., 64 (2023) 2014–2017.
3. (学術論文・査読あり)M. Hisamatsu, S. Kosugi, Y. Ohishi, H. Muta, S. Seino, T. Nakagawa, S. Fujieda “Enhanced strain sensitivity to magnetic field in magnetostrictive Cu-Co ferrites via partial substitution with various trivalent ions,” *Mater. Trans.*, accepted for publication.
4. (学術論文・査読あり)Miu HISAMATSU, Shizuka KOSUGI, Satoshi SEINO, Takashi NAKAGAWA and Shun FUJIEDA, “Relationship between Crystal Structure and Magnetostrictive Properties of $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$”, *Proceedings of 2024 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*, pages 989-993, 2024
5. (学術論文・査読あり) Shizuka KOSUGI, Miu HISAMATSU, Yuji OHISHI, Hiroaki MUTA, Satoshi SEINO, Takashi NAKAGAWA and Shun FUJIEDA, “Temperature Dependence of Magnetostrictive Properties of $Cu_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ below Room Temperature”, P*roceedings of 2024 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*, pages 985-988, 2024

II. 国内学会における発表

1. (口頭発表・査読なし)久松美佑、藤枝俊、清野智史、中川貴、山本孝夫、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ フェライトの結晶構造と磁気特性” 第 43 回日本磁気学会学術講演会、2019 年 9 月 25 日（水）～27 日（金）、京都大学
2. (ポスター発表・査読なし)久松美佑、藤枝俊、清野智史、中川貴、山本孝夫、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の組成・焼成温度制御による保磁力の向上”第五回 IEEE 関西四国磁性研究会、2019 年 11 月 30 日、大阪大学
3. (口頭発表・査読なし)藤枝俊、久松美佑、清野智史、中川貴、山本孝夫、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の Jahn-Teller 効果と磁気的性質”日本金属学会、2020 年 9 月、オンライン開催
4. (ポスター発表（コロナ禍で会議中止のためプロシーディングスのみ掲載）査読あり)M. Hisamatsu, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto, “Tetragonal distortion due to the Jahn-Teller effect and coercivity of $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ synthesized at various annealing temperatures” *Proceedings of INTERMAG2020*, AT-08 (2020).
5. (口頭発表・査読なし)中川貴、久松美佑、藤枝俊、清野智史、山本孝夫、“XAFS 測定による $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の局所構造解析”第 45 回日本磁気学会学術講演会、2021 年 8 月 31 日～9 月 2 日、オンライン開催
6. (口頭発表・査読なし)藤枝俊、久松美佑、藤原康太、小杉静花、清野智史、中川貴、“$CoFe_2O_4$ における Co の Cu 部分置換による磁歪特性の向上”日本金属学会、2022 年 3 月、オンライン開催
7. (口頭発表・査読なし)久松美佑、鈴木光太郎、小杉静花、藤枝俊、大石佑治、清野智史、牟田浩明、

中川貴、“$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の磁歪特性に及ぼす Fe の Mn 部分置換の影響” 日本金属学会 2023 年秋期（第 173 回）講演大会、2023 年 9 月、富山大学

8. (口頭発表・査読なし)久松美佑、小杉静花、藤枝俊、清野智史、中川貴、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の結晶構造と磁歪特性の関係”日本金属学会 2024 年春期（第 174 回）講演大会、2024 年 3 月、東京理科大学
9. (口頭発表・査読なし)小杉静花、久松美佑、藤枝俊、寺井智之、大石佑治、牟田浩明、清野智史、中川貴“Cu-Co フェライト単結晶の育成とその磁歪特性”日本金属学会 2024 年春期（第 174 回）講演大会、2024 年 3 月、東京理科大学
10. (口頭発表・査読なし)久松美佑、“博士後期課程進学を決めた理由と今後のキャリアプラン” 日本セラミックス協会マテリアル・ファブリケーション＆プロダクション・デザイン研究会、2024 年 3 月
11. (口頭発表・査読なし)久松美佑、小杉静花、藤枝俊、清野智史、中川貴、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の磁歪特性に及ぼす加熱急冷処理の影響” 日本セラミックス協会マテリアル・ファブリケーション＆プロダクション・デザイン研究会、2024 年 3 月
12. (口頭発表・査読なし)久松美佑、小杉静花、藤枝俊、清野智史、中川貴、“$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ の磁歪特性に及ぼす磁場中熱処理の効果”、日本金属学会 2024 年秋期（第 175 回）講演大会、2024 年 9 月、大阪大学
13. (口頭発表・査読なし)小杉静花、久松美佑、藤枝俊、大石佑治、牟田浩明、清野智史、中川貴、“室温以下における $Cu_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ の磁歪特性”日本金属学会 2024 年秋期（第 175 回）講演大会、2024 年 9 月、大阪大学
14. (口頭発表・査読なし)久松美佑、小杉静花、藤枝俊、寺井智之、清野智史、中川貴、“$Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ の磁歪特性に及ぼす加熱急冷処理の効果”、第 48 回日本磁気学会学術講演会、2024 年 9 月、秋田大学
15. (口頭発表・査読なし)小杉静花、久松美佑、上垣直人、藤枝俊、寺井智之、大石佑治、牟田浩明、清野智史、中川貴、“Cu-Co フェライト単結晶の磁歪特性”第 48 回日本磁気学会学術講演会、2024 年 9 月、秋田大学
16. (口頭発表・査読なし)小杉静花、久松美佑、”Cu-Co フェライト単結晶の磁歪特性の温度依存性”、日本金属学会 2025 年春期(第 176 回)講演大会口頭発表
17. (ポスター発表・査読なし)小杉 静花、久松美佑、他“Cu 部分置換した $CoFe_2O_4$ 単結晶の育成とその磁歪特性”、 第 20 回マテリアル・ファブリケーション＆プロダクション・デザイン研究会 ポスター発表
18. (口頭発表・査読なし)久松美佑、鈴木光太郎、小杉静花、大石佑治、清野智史、牟田浩明、藤枝俊、中川貴、“立方晶スピネル型 $Cu_{0.5}Co_{0.5}X_{0.1}Fe_{1.9}O_4$（X＝Al, Ga, Cr, Mn, In）の磁歪特性”日本金属学会 2025 年秋期（第 177 回）講演大会、2025 年 9 月、北海道大学

III. 国際会議における発表

1. (ポスター発表・査読あり) 15P-T16-03 M. Hisamatsu, S. Kosugi, S. Seino, T. Nakagawa, S. Fujieda, “Relationship between Crystal Structure and Magnetostrictive Properties of $Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$”, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, October 2024, PACIFICO YOKOHAMA, Japan
2. (ポスター発表・査読あり) Shizuka KOSUGI, Miu HISAMATSU et al., “Temperature Dependence of Magnetostrictive Properties of $Cu_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ below Room Temperature”, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, October 2024, PACIFICO YOKOHAMA, Japan
3. (口頭発表・査読なし) 24pC-5 M. Hisamatsu, S. Kosugi, K. Suzuki, Y. Ohishi, S. Seino, H. Muta, T. Nakagawa, S. Fujieda, “Influence of Partial Substitution of Mn on Magnetostrictive Properties of $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$” International Conference of Asian Union of Magnetics Societies, Okinawa Convention Center, Japan

IV. 受賞歴

1. 久松美佑、他、大阪大学大学院ビジネスエンジニアリング研究　優秀賞　ポスター賞
2. 久松美佑、日本磁気学会　令和元年度学生講演賞（桜井講演賞）
3. 久松美佑、ビジネスエンジニアリング専攻　優秀修士論文賞

V. その他

1. 久松美佑, 日本学術振興会特別研究員（DC1） 採択 2023 年 4 月-2026 年 3 月