

氏名	HAWA ALIMA BINTI ABDUL LATIFF		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第 8971 号		
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Magnetic anisotropy and coercivity of tetragonally distorted spinel ferrite particles via the Jahn-Teller distortion and magnetoelastic coupling (ヤーン・テラー効果と磁気弾性結合による正方晶化フェライトの磁気異方性及び保磁力)		
主査	筑波大学教授	博士(工学)	柳原英人
副査	筑波大学教授	博士(工学)	末益崇
副査	筑波大学教授	博士(工学)	大野裕三
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	三谷誠司

## 論文の要旨

本論文では、新たな永久磁石の候補材料としてスピネル型フェライトに再注目し、その結晶構造を制御することで磁気特性が如何に変化するかについて実験的に明らかにしている。永久磁石材料に求められる磁気特性として、飽和磁化と保磁力が十分に大きいことが挙げられる。保磁力の上限は磁性材料の異方性磁界で定まることから、大きな磁気異方性を有する物質を中心に新規磁石材料の探索が行われてきた。磁気異方性の起源は、一般に結晶の対称性の低下と大きなスピン軌道相互作用の存在が不可欠である。高磁気異方性材料探索の新たなアプローチとして、この論文では磁気弾性定数の大きな材料の正方晶化を提案している。立方晶スピネルフェライトのひとつであるコバルトフェライトは、 $\text{Co}^{2+}$ を起源とする大きな磁気弾性定数を持つ磁性材料であることでも知られている物質である。先行研究では、このコバルトフェライトを薄膜化し、格子定数の異なる下地基板上に成膜することでエピタキシャル歪を導入し、その結果磁気弾性効果を通じて大きな磁気異方性を誘導しうることが報告されている。このとき誘導された一軸性の磁気異方性は、希土類や白金族をといった大きなスピン軌道相互作用を示す元素を含まないにもかかわらず、 $1.5 \text{ MJ/m}^3$ にも達しており、この物質にひずみを導入することで実用材料として魅力的な大きさの磁気異方性が現れることが示されていた。しかしながら薄膜形状の物質は、バルクの永久磁石材料として利用することはできない。したがって磁石材料への展開を考えたとき、Co フェライトに外部から歪を導入するのではなく、自発的に歪を導入する手法の確立が不可欠である。そこで Latiff 氏は、Jahn-Teller 元素を Co フェライトに導入し、Jahn-Teller イオンが結晶格子を歪ませ、 $\text{Co}^{2+}$ の磁気弾性効果を通じて大き

な磁気異方性を誘導することを試みた。そして、Jahn-Teller 歪と磁気弾性効果の結合の有無や、得られたフェライト試料の保磁力解析を行った。

Co フェライトと同じスピネルフェライト系でかつ、 $\text{Cu}^{2+}$ を含む Cu フェライトは典型的な Jahn-Teller 物質であることから、これらの混晶である  $(\text{Cu}_{1-x}, \text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  を微粒子として作製し、組成、熱処理温度を変化させることで、結晶構造が立方晶から正方晶に変化する条件について詳細を調べている。微粒子の作製には、共沈法を用いた。また KBr をフラックスとして、粒成長をおこなった。試料の評価には粉末 X 線回折、電子顕微鏡観察、磁化測定、磁気トルク測定を行なっている。

粉末 X 線回折の結果、適切な熱処理を行うことで、 $x=0$  から 0.15 付近の組成まで正方晶化が生じていることを確認している。 $x$  に比例して正方晶度 ( $\chi = 1-c/a$ ) が減少し、 $x=0.2$  で立方晶 ( $\chi = 0$ ) となった。反対に室温における飽和磁化は  $x$  の増加とともに増えた。異方性磁界を評価するために磁気トルク曲線の回転ヒステリシス損解析をおこなったところ、 $x=0$  の試料を除き、Co を含む試料では保磁力と異方性磁界  $H_A$  が比例する関係を確認している。そして  $H_A$  から磁気異方性定数  $K_u$  を導出し、 $x \chi(x) - K_u$  プロットをすると、正方晶フェライトの試料は、すべて単一の直線上にデータが乗ることを見出した。このことは本系において生じている磁気異方性が  $\text{Cu}^{2+}$  の Jahn-Teller 歪と  $\text{Co}^{2+}$  の磁気弾性効果が結合した結果であると理解して矛盾がないことを示している。

さらに  $(\text{Cu}_{1-x}, \text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  微粒子の保磁力の温度依存性を調べたところ、正方晶化した ( $x=0.1$ ) の試料は  $T=20$  K 程度まで温度の低下とともに単調に保磁力が増加するが、更に温度を下げると保磁力の減少を示すことを見出している。そこで、熱的に磁化反転が生じる活性化体積を考慮した Givord のグローバルモデル (GM) を用いた保磁力機構の解析を行っている。その結果、 $T=50$  K 以下において GM が破綻することを確認している。GM が成り立たない理由として磁化反転に伴う局所昇温の影響を考慮し、従来の GM に修正を加えた新たな保磁力モデルを提案している。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

Cu フェライトは飽和磁化が小さいため、磁石材料としての魅力は乏しいが、典型的な Jahn-Teller 物質であり、この論文の主題である Jahn-Teller 歪と磁気弾性効果の結合による磁気異方性の誘導を実証するのに最適な系であると言える。実験的に得られた結果は、この混晶系において Jahn-Teller 歪と磁気弾性効果が結合していることを示しており、このことから新規永久磁石材料を探索する上でこの物質設計の考え方が有望であるといえよう。この意味で本論文はスピネルフェライトにおける Jahn-Teller 歪による磁気異方性増大の概念検証に成功したものであるといえる。しかしながらこのアイデアを実用材料に展開するためには飽和磁化の減少を伴わない形で Jahn-Teller 歪を導入する必要があり、他の Jahn-Teller イオンの導入が望まれる。

[最終試験結果]

平成 31 年 2 月 13 日、数理工学物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。