

研究論文

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの酸素分圧制御による Co 濃度増加及び単相化に関する研究

和氣 剛*, 羽仁 健登, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.

Study on the Increase of Co Concentration and the Purification
of La-Co Cosubstituted M-type Sr Ferrite by Oxygen Partial Pressure Control

Takeshi WAKI*, Kento HANI, Yoshikazu TABATA and Hiroyuki NAKAMURA

Dept. Mater. Sci. and Eng., Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

Received March 4, 2022; Revised March 24, 2022; Accepted March 25, 2022

ABSTRACT

The La-Co cosubstituted M-type strontium ferrite attracts attention as a base material for high-performance ferrite magnets. It is known that the uniaxial magnetic anisotropy of the material is enhanced by increasing the amount of Co by heat treatment under high oxygen pressure, but there is a problem in obtaining a pure sample. The present study investigated the conditions to obtain a single phase with increased La-Co substitution by heat treatments under several oxygen pressures. A single phase of M-type ferrite was obtained up to $x = 0.35$ at $p_{O_2} = 1$ atm, and up to $x = 0.65$ at $p_{O_2} = 10$ atm with the composition formula of $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$. The magnetic anisotropy is enhanced according to the Co concentration in these samples.

KEY WORDS

M-type ferrite, La-Co cosubstituted M-type ferrite, hard ferrite, oxygen pressure

1 緒 言

フェライト磁石は、価格面での優位性、化学的安定性、また絶縁体であること等、高性能な希土類磁石とは異なる特徴を有し現在でも大量に利用されている。一方、磁石としての性能面でも、さらなる向上が求められている。

現行のフェライト磁石の母材はマグネトプランバイト (M) 型フェライト ($AFe_{12}O_{19}$, $A = Ba, Sr, Pb, \dots$, 空間群 $P6_3/mmc$) で、 Fe^{3+} ($S = 5/2$, $5\mu_B$) が結晶学的に異なる 5 つのサイト ($2a\uparrow$, $2b\uparrow$, $4f_1\downarrow$, $4f_2\downarrow$, $12k\uparrow$; wyckoff 記号とモーメントの向き) を占有するフェリ磁性体 (組成式あたりの飽和磁化は $20\mu_B$) であるが、その性能向上のための方法の一つとして元素置換効果が研究されている¹⁾。中でも特筆すべきものは La-Co 共置換で、La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト (La-Co SrM) では、ごくわずかな置換により保磁力が大幅に増大するため注目されている²⁾。永久磁石の保磁力は複合的な要因で決まるが、La-Co SrM 磁石では母材の一軸磁気異方性向上が特に重要である。La-Co SrM では、 Fe^{3+} を一部置換する Co^{2+} の軌道角運動量が磁気異方性増強の起源で、 La^{3+}

はその電荷補償のために Sr^{2+} サイトを置換している²⁾。

最近では Co^{2+} の置換サイトと磁気異方性の相関が解明されつつある³⁻⁵⁾が、大まかな傾向として Co 量が増加すると磁気異方性は向上する⁶⁻⁸⁾。そのため、Co 置換量をどこまで増加させられるかは性能向上の観点から興味のある問題である。

従来電荷補償の観点から La^{3+} と Co^{2+} は等量置換されると考えられていた²⁾が、実際には一部の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、組成は $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ ($x \geq y$) と書くことができる^{6,9)}。現行品の Co^{2+} 置換量は $y = 0.2$ ($x = 0.3$) 程度と考えられるが、 La^{3+} の量を増加させることで Co^{2+} の置換量が増大、大気中の合成では $(x, y) = (0.9, 0.3)$ 程度のマグネトプランバイト相 (M 相) が得られることが判明している⁸⁾。また、反応時の酸素分圧を上げることで Fe^{2+} の発生が抑制され、その分 Co^{2+} の置換量が増加し、酸素気流中の合成では $(x, y) = (0.9, 0.75)$ 程度まで、また、超高酸素圧下では A サイトカチオンを全て La^{3+} に置き換え、 Co^{2+} の濃度を La-Co 共置換で最大化させた $LaFe_{11}CoO_{19}$ も合成可能であることを報告してきた⁸⁾。一方で、それらは必ずしも単相ではなかった。異相の存在は、飽和磁化などの磁性の劣化を招くため、単相化できる条件を解明することは重要である。本研究では、Co 量を従来品より

* Corresponding author, E-mail: waki.takeshi.5c@kyoto-u.ac.jp

も増やした La-Co SrM の単相化を目指し、初期組成、酸素分圧について検討を行った。

2 実験方法

La-Co SrM の多結晶試料 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ は、固相反応法により合成した。金属元素量が目的組成（以降目的組成については x_{nom} , y_{nom} を用いる）になる様に SrCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 の粉末試料を秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて混合した。混合した試料は直径 10 mm のペレットに圧粉整形し、以下の酸素分圧、温度、時間の条件で反応させ、反応が完了するまで数回粉碎と焼結を繰り返した。焼結時の酸素分圧は $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ （大気雰囲気）、 1 atm （酸素気流）、 10 atm （高压酸素）であり、反応温度は 1300°C で、反応時間は 12 時間、温度の昇降は 200°C/h で行なった。得られた試料の相同定は粉末 X 線回折（XRD, X'Pert-Pro, PANalitical）により行った。X 線源は Cu 管球で、モノクロメーターを用い $K\alpha 1$ 線を用いた。試料の組成分析は走査型電子顕微鏡（SEM, S-3500H, HITACHI）に付属した波長分散型蛍光 X 線分析装置（WDX）により行なった。

電子線の加速電圧は 15 kV で、Sr と La は $L\alpha$ 線、Fe と Co は $K\alpha$ 線を用いて、標準試料を用いて定量した。磁化測定には SQUID 磁束計（MPMS, Quantum Design）を用い、磁場中配向（ c 軸に配向）させエポキシで固定した試料の磁化困難方向に外部磁場をかけて磁化曲線を測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 XRD ($x_{\text{nom}} > y_{\text{nom}}$)

Fig. 1 は、 $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ で合成した $y_{\text{nom}} = 0.3$ 試料の XRD パターンである。Sr が含まれない ($x_{\text{nom}}, y_{\text{nom}} = (1.0, 0.3)$) の試料では、M 相は見られず、ヘマタイト相（H 相）、オルソフェライト相（O 相）、スピネル相（S 相）がみられた。H 相と

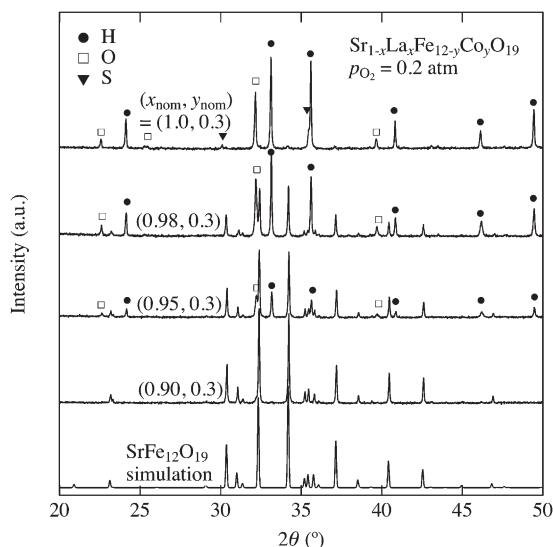


Fig. 1 XRD patterns for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ with $y_{\text{nom}} = 0.3$ synthesized in air ($p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$). H, O, and S correspond to hematite, orthoferrite, and spinel phases, respectively.

O 相は $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の合成時の不純物として見られ、また M 相の分解により生成する¹⁰⁾。また S 相については、格子定数から考えてコバルトフェライトである。Sr を少量入れていくと M 相が現れ、その増加に伴い M 相の割合が増えた。Sr 量が 0.1 のもの ($x = 0.9$) ではわずかに O 相が観測されるが、ほぼ M 相のみの試料が合成できることがわかったが、($x_{\text{nom}}, y_{\text{nom}} = (0.9, 0.3)$) の周辺で組成を微調節しても、不純物相を消すことはできなかった。

$x_{\text{nom}} = 1$ の試料で M 相が得られなかったことについては、 $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の大気中での安定温度領域が $1360\text{--}1400^\circ\text{C}$ 程度と非常に狭い¹¹⁾ ことと関連しており、 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の安定領域が、 1300°C よりも高温であったためと考えられる。また Sr の存在により、安定温度領域が低下し、Sr 量の増加に従い M 相が得られやすくなったものと思われる。しかしながら $x_{\text{nom}} = 0.95, 0.98$ のものでは不純物が多く見られ、これについては、安定温度の下限が反応温度に近い場合、冷却中に分解が起こったものと考えられる。一方で $x_{\text{nom}} = 0.9$ では下限がより低温になり、冷却時の分解が抑制されたと言える。

Fig. 2 は、 $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ で合成した $x_{\text{nom}} > y_{\text{nom}}$ 試料の XRD パターンである。($x_{\text{nom}}, y_{\text{nom}} = (0.92, 0.75)$) の試料では M 相が主相で、不純物相としては H, O 相が見られた。Co²⁺ が過剰の場合は、S 相がしばしば見られるが、この試料では殆ど観測されておらず、酸素圧が高い状態では Co²⁺ がより M 相に取り込まれていることが示唆される。Sr を少し増やした ($x_{\text{nom}}, y_{\text{nom}} = (0.90, 0.75)$) では H 相がさらに減少し、不純物量を減らすことができたが、初期組成の微調節を行っても単相化には至らなかった。WDX により ($x_{\text{nom}}, y_{\text{nom}} = (0.90, 0.75)$) の M 相の組成分析を行ったところ、($x, y = (0.92, 0.75)$) となり、得られた M 相の組成は初期組成と近いことがわかった。

初期組成と分析組成に近いにも関わらず、かなりの量の不純物が見られたということは、反応温度での平衡組成が、初

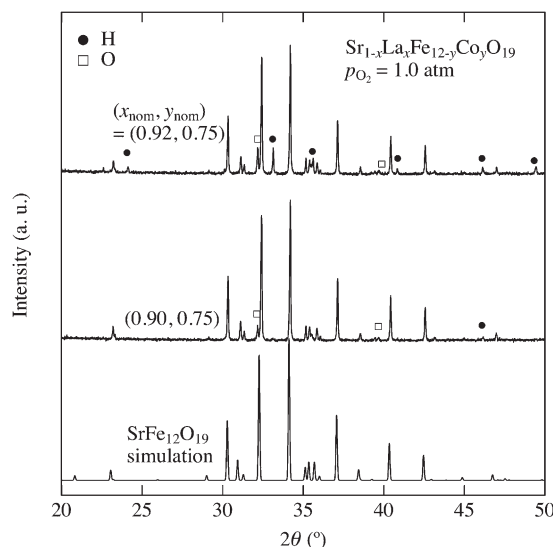


Fig. 2 XRD patterns for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ with $y_{\text{nom}} = 0.75$ synthesized in O_2 gas stream ($p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$). H, O correspond to hematite and orthoferrite phases, respectively.

期組成または分析組成とは異なっているということを示唆している。Fe²⁺が存在する場合、その量は温度と酸素分圧の関数であり、反応温度で単相化されたとしても、冷却過程において平衡組成の変化により分解が起こり得る。また、不純物が少ないものについては、冷却時の平衡組成の変化がM相の完全な分解が起こるほどのものではなく、得られた試料の組成は冷却時にイオン拡散が抑制された時点でのものであったと考えられる。

以上の様に、 $x > y$ の試料では、ある温度での平衡組成を見極めることで、その温度で単相化できる可能性がある。しかしながら、このような試料を単相として取り出すには反応過程全体にわたって精密な温度、酸素分圧制御が必要と考えられる。

3.2 XRD ($x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$)

Fig. 3は酸素気流中 ($p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$) で合成した $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$ の試料のXRDパターンである。この範囲ではどの組成でもM相が主相として観測され、目立った不純物はみられなかった。一方、 $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 0.5$ 以上では、M相の107回折 (32.4°付近) が低角側に裾を引く様な形で非対称となった。M相の107回折の低角側にはO相の121回折があるため、O相がごくわずかに存在していることを示唆する。そのため $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 0.5$ 以上では、M相中で $x = y$ の関係は保たれていないと考えられる。XRDの結果からは、 $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ で単相化される上限は $x = y = 0.4$ 程度である。さらに酸素分圧を上げ $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ で合成したものがFig. 4である。全ての組成で主相はM相であり、 $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ のものに比べて高い濃度で不純物が現れず、 $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 0.7$ 程度から $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$ のものと同様にM相の107回折の裾にO相の121回折が見え始める。さらに濃度を上げていくと、O相に加え、H相の回折も見え始める様になるが、 $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 1$ でもM相が主相とし

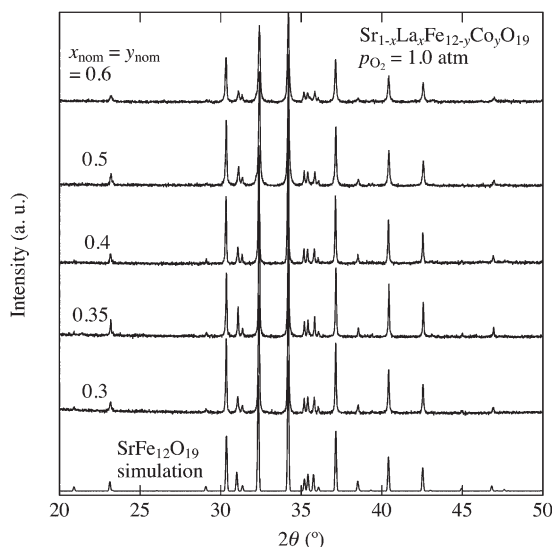


Fig. 3 XRD patterns for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ with $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$ fired at $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ atm}$. Apparent secondary phases other than the M-type ferrite were not observed in all composition range.

て確認され、酸素分圧の上昇に伴い、M相中のCo濃度が上昇していると考えられる。

Fig. 5はXRDの範囲で単相と判断された試料の、格子定数のLa組成 (後述のWDXで決定) 依存性である。La濃度が高まるにつれ、 c 軸は単調に減少し、一方で a 軸はほとんど変化しなかった。これはM型フェライトでは、 c 軸長がAサイトのカチオンの大きさに強く依存し、 a 軸は変化しないという従来の報告とよく一致している。

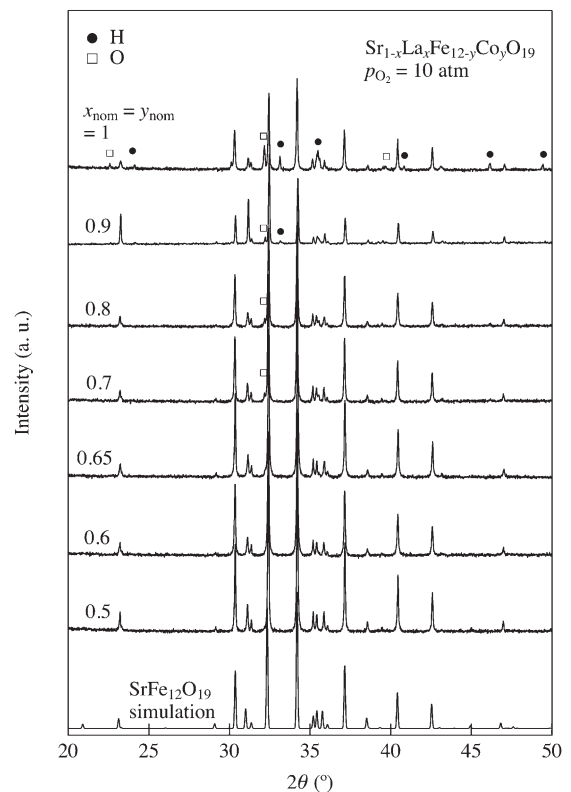


Fig. 4 XRD patterns for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ with $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$ fired at $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$.

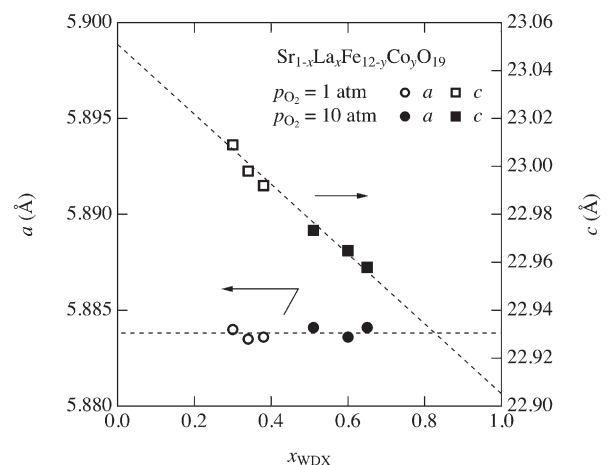


Fig. 5 Lattice constants for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ plotted against La concentration determined by WDX analysis. Dashed lines are guide for eyes.

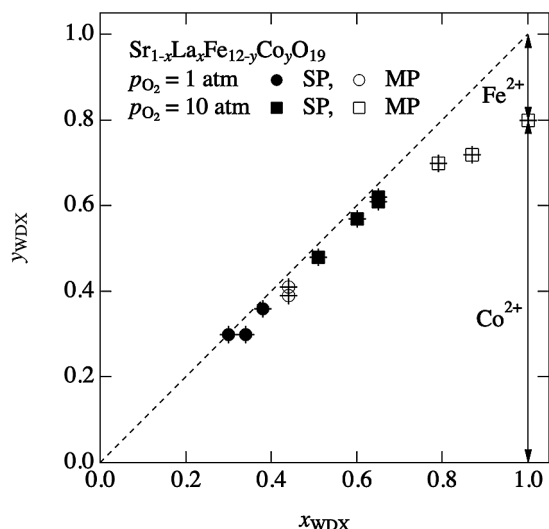


Fig. 6 La (x) and Co (y) compositions determined by WDX for the cases with $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$. Dashed line represents the relation of $x = y$. SP and MP represent single-phase and multi-phase samples judged from XRD patterns, respectively. Points below the dashed line indicate the presence of Fe^{2+} appeared to compensate the extra-charge due to the substitution of La^{3+} for Sr^{2+} .

3.3 組成分析 ($x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$)

Fig. 6 は、 $p_{\text{O}_2} = 1, 10 \text{ atm}$ で合成した $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}}$ 試料において観測された、M 相中の La および Co 濃度 (x, y) をプロットしたものである。点線は $x = y$ の関係を示し、XRD で単相とみられたものはほぼこの線上にプロットされる。異相が生じていたものでは、La 量はほぼ保たれている一方で、点線より下側になり Co 量が低下していることがわかる。電荷補償の観点からは、 La^{3+} 量と、 Co^{2+} 量との差分が Fe^{2+} の発生量と考えられる。 Fe^{2+} の発生量は、酸素分圧および La 濃度に依存している。La 置換量が多いほど Fe^{2+} の発生が多く、酸素分圧が高いほど発生が抑制されている。 $x = y$ の関係が保たれる上限としては、 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ では 0.35、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ では 0.65 程度と考えられる。また Co 量の増大という観点からは、本研究においては、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ で $x_{\text{nom}} = y_{\text{nom}} = 1.0$ の試料で得られた $y = 0.8$ ($x = 1$) が最大であった。

3.4 磁化測定

Fig. 7 は、配向させた試料の磁化困難軸方向の磁化曲線である。エポキシに分散させた粉末試料のため反磁場係数が不明であり反磁場補正は行っていない。最低温度での磁化曲線は上凸の非線形なもので、La-Co SrM では低温でこのような振る舞いが見られる⁶⁻⁸⁾。 $x = y = 0.3$ のものは $H = 60 \text{ kOe}$ 程度で飽和するが、 $x = y = 0.6$ のものは測定範囲の中では飽和せず、磁気異方性がさらに増強されていることが見て取れる。 $T = 300 \text{ K}$ では、SPD 法 (d^2M/dH^2 の極小位置を異方性磁界 H_A とみなす)¹²⁾ により異方性磁界を見積もることができ、 $x = y = 0.3$ では $H_A = 28 \text{ kOe}$ 、 $x = y = 0.6$ では $H_A = 37 \text{ kOe}$ となった。反磁場補正を考慮していないが、M 型フェライトの場合、生じる最大の反磁場は 6 kOe 程度であり、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の異方性磁界は $H_A = 17 \text{ kOe}$ 程度であるため、明らかに Co の置換量の増加に従い異方性が向上したと言える。

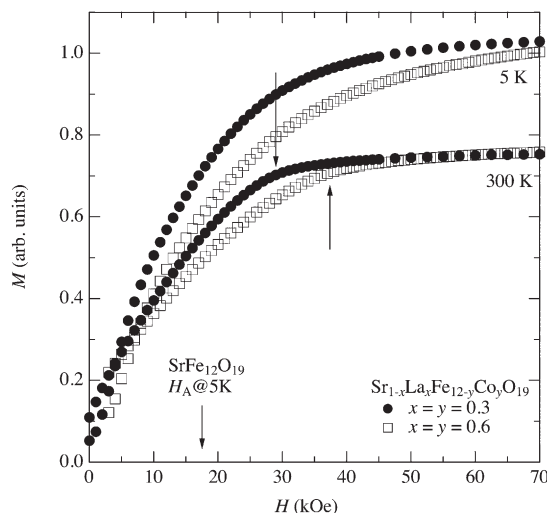


Fig. 7 Hard axis magnetization for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ with $x = y = 0.3$ and 0.6 at $T = 5$ and 300 K .

4 ま と め

Co を増加させた La-Co 共置換 SrM の相安定性について酸素分圧の観点から検討を行った。

Co 置換量の増加という観点からは、La 量が多く、酸素分圧が高い方が良いことが確認された。 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ にすることで $y = 0.8$ ($x = 1$) まで Co 量を増加させることができたが、 $x > y$ の試料においては Fe^{2+} が発生しており冷却過程において分解が起こり、試料の単相化には反応時及び冷却時に精密な酸素分圧及び温度の制御が必要である。また、 $x = y$ の関係が保たれている試料の単相化に成功し、 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ では $x = y = 0.35$ 程度、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ では $x = y = 0.65$ 程度までであることを明らかにした。これらの試料では Fe^{2+} が存在せず冷却時の分解が起こらないため、単相化が容易である。Co の増加に伴い磁気異方性も増大することも確認された。

謝 辞

本研究は文部科学省元素戦略磁性材料研究拠点（課題番号 JPMXP0112101004）及び JSPS 科研費 19K05002 の助成を受けたものである。

文 献

- 1) C. de Julián Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera, B. Belec, D. Makovec, A. Quesada: J. Phys. D: Appl. Phys., **54** (2021) 153001.
- 2) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi: J. Magn. Soc. Jpn., **23** (1999) 1093-1096.
- 3) J. Inoue, H. Nakamura, H. Yanagihara: Trans. Magn. Soc. Jpn., **3** (2019) 12-18.
- 4) J. Inoue, H. Onoda, H. Yanagihara: J. Phys. D: Appl. Phys., **53** (2020) 195003.
- 5) H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Mény: J. Phys.: Mater., **2** (2019) 015007.
- 6) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H.

- Nakamura: J. Solid State Chem., **239** (2016) 153-158.
- 7) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura: Phys. Rev. B, **95** (2017) 224421.
- 8) T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, H. Nakamura: Mater Res. Bull., **104** (2018) 87-91.
- 9) N. Langhof, M. Göbbels, J. Solid State Chem., **182** (2009) 2725-2732.
- 10) V. L. Moruzzi, M. W. Shafer: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960) 367-372.
- 11) D. Seifert, J. Töpfer, F. Langenhorst, J.-M. Le Breton, H. Chiron, L. Lechevallier: J. Magn. Magn. Mater., **321** (2009) 4045-4051.
- 12) G. Asti, S. Rinaldi: J. Appl. Phys., **45** (1974) 3600-3610.