



研究論文

2価イオン安定化W型Srフェライトの単相化阻害要因の検討

中井 慎司^{1*}, 和氣 剛¹, 田畑 吉計¹, 加藤 将樹², 太田 寛人², 中村 裕之¹

¹ 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.

² 同志社大学理工学部機能分子・生命化学科, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3.

Study on Factors Hindering the Single-phase Formation of Divalent-ion-stabilized W-type Ferrites

Shinji NAKAI^{1*}, Takeshi WAKI¹, Yoshikazu TABATA¹, Masaki KATO², Hiroto OHTA² and Hiroyuki NAKAMURA¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

²Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University, 1-3 Tataramiyakotani, Kyo-Tanabe 610-0321, Japan.

Received March 7, 2022; Revised March 22, 2022; Accepted March 31, 2022

ABSTRACT

Me-substituted W-type ferrites ($AMe_2Fe_{16}O_{27}$ with $A = Sr, Ba, \dots$, and $Me = Co, Ni, Zn, Mg, \dots$) can be obtained by standard solid state reaction but always contain secondary phases. Phase stability of $SrMe_2Fe_{16}O_{27}$ with $Me = Co, Ni, Zn$, and Mg sintered in various oxygen pressures of $p_{O_2} = 0.2, 1, 10$ and 387 atm were investigated using X-ray diffraction analysis, wavelength-dispersive X-ray (WDX) analysis, and transmission electron microscopy (TEM). WDX analysis revealed that the W-type ferrites are described as $SrMe_{2-x}Fe_{16+x}O_{27}$ because Fe^{3+} is partially reduced to Fe^{2+} even when synthesis is initiated from $SrMe_2Fe_{16}O_{27}$. Increasing the oxygen pressure suppresses the reduction of Fe^{3+} and the formation of the secondary phases. In addition, TEM analysis shows that the $SrCo_2Fe_{16}O_{27}$ single crystal is free of stacking faults. We conclude that the single-phase formation of the *Me*-substituted W-type ferrites is hampered by the discrepancy between initial and actual chemical composition caused by the appearance of Fe^{2+} .

KEY WORDS

W-type ferrite, hexaferrite, WDX analysis, TEM analysis

1 緒 言

W型フェライト (Fig. 1) は六方晶フェライトの一種で, その組成式は $A^{2+}Me^{2+}_2Fe^{3+}_{16}O_{27}$ ($A^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+}, \dots, Me^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, \dots$) と表される (以降 Me^{2+} の種類に応じて, Me_2W と表記). 空間群は $P6_3/mmc$ であり, 酸素イオンと A カチオンがつくる最密構造の間隙に Fe^{3+} または Me^{2+} が入る. Rブロック ($4Fe_6O_{11}$)²⁻ とSブロック ($2Fe_3O_4$)²⁺ と呼ばれるブロックが c 軸方向に RSSR*S*S* (*は c 軸に対する 180° 回転を意味する) と積層した構造であり, Fe^{3+} , Me^{2+} は7つの結晶学的に異なるサイトを占有し, フェリ磁性を示す.

W型フェライトは, 永久磁石やソフト磁性材料として期待されている²⁾ が, 合成上の困難が伴うことが問題となっている. 例えば, Fe_2W は, Fe^{2+} と Fe^{3+} が同時に含まれるため,

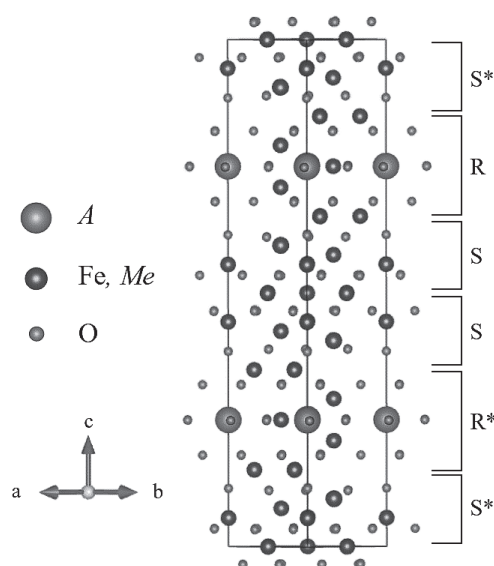


Fig. 1 Structure of W-type hexaferrite drawn by using VESTA¹⁾.

* Corresponding author, E-mail: nakai.shinji.37m@st.kyoto-u.ac.jp

本論文はCC BY-NC-NDライセンスによって許諾されています.

ライセンスの内容を知りたい方は,

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja> でご確認ください.

大気中では高温でのみ安定で、室温でW相を得るには急冷が必要である³⁾。また、 Me が大気中の広い温度域で安定な2価イオン(Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , ...)の場合は、急冷せずに大気中でW相が得られることが知られている(以降 Me 安定化W)²⁾が、単相ではないことが報告されている^{4,5)}。 Me 安定化Wが単相化しない原因として仕込み組成と実際の組成が一致しないことが指摘されており⁵⁾、何らかの不定比性が生じているものと考えられるが、それが何に起因するものかは解明されていない。

六方晶フェライトにおいて不定比性はしばしばみられている。例えば、M型Ca-Laフェライトでは、CaやLaといったAサイトカチオンとFeカチオンの比が1:12ではなく、1.1:11.9程度になることが報告されている^{6,7)}。また、M型とY型フェライトの間には、インターグロウス構造により、連続的に広義の不定比性が見られることが知られている⁸⁻¹⁰⁾。Feの価数の揺らぎも仕込み組成と実際の組成の不一致の要因となり、La-Co共置換SrM型フェライトでは、意図しない Fe^{2+} の発生により理想的な組成からのずれが生じることが知られている^{11,12)}。

本研究では、 Me 安定化Wの単相化の阻害要因について、組成と局所構造の観点から検討を行った。

2 実験方法

$Me^{2+} = Co^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} のW型フェライト多結晶試料は、 $p_{O_2} = 0.2$ atm, 1 atm, 10 atm, 387 atmの4つの異なる酸素雰囲気下で固相反応法により合成した。原料は $SrCO_3$ (3N), $\alpha-Fe_2O_3$ (4N), Co_3O_4 (3N), ZnO (4N), NiO (4N), MgO (3N)を使用し、これらを化学量論組成($SrMe_2Fe_{16}O_{27}$)になるように秤量したものを、メノウ乳鉢を用いて十分に混合し、一軸圧縮によりペレット化したものを焼成した。なお、 $SrCO_3$ は秤量の直前まで473 Kで保持したものを使用した。それぞれ数回仮焼きの後、最終熱処理として、 $p_{O_2} = 0.2$ atmのものは大気中で、 $p_{O_2} = 1$ atmのものは酸素気流中で、1473 Kで24時間、 $p_{O_2} = 10$ atmのものは、内熱式高压雰囲気電気炉(クリスタルシステム, HPF-1500-M)を用いて1423 K~1473 Kで12時間、 $p_{O_2} = 387$ atmのものは、熱間等方加圧装置(株式会社神戸製鋼, O_2 -Dr.HIP)を用いて、酸素アルゴン混合ガス($Ar:O_2 = 4:1$) 2000 kgf/cm²下で、1473 K付近で2時間の反応を行った。

Co_2W の単結晶試料は大気中でフラックス法により合成した。 $SrCO_3$ (3N), $\alpha-Fe_2O_3$ (4N), Co_3O_4 (3N), B_2O_3 (3N)を $Sr:Fe:Co:B = 3:14:2:2$ となるように秤量し、よく混合したものをPtのつばに入れ、1613 Kまで200 K/hで昇温し、その温度で20時間保持、その後1223 Kまで2.5 K/h、室温まで100 K/hで降温した¹³⁾。結晶からのフラックスの分離には希塩酸を使用した。

合成した試料の相同定は、粉末X線回折(XRD)(PANalytical X'Pert-Pro)により行った。線源はCu管球で、モノクロメーターにより単色化されたCu $K\alpha_1$ 線を用いた。検出側の波高分析器の検出波長範囲を狭くし、Feの蛍光X

線によるバックグラウンドを低下させた。回折角は 0.01671° 刻みで、 2θ が 20° から 50° までの範囲で測定を行った。

組織観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所, S-3500H)を用いて行った。また、走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分析(EDX)装置と波長分散型X線分析(WDX)装置を用いて組成分析を行った。焼結体および単結晶は表面を研磨し、平滑な面をカーボン蒸着して観察した。WDXによる組成の定量分析には、付属の解析ソフト(Oxford Instruments INCA Wave 500)を用いた。ピーク位置の測定には、標準試料として、 SrF_2 単結晶、金属Fe、金属Co、金属Zn、金属Ni、金属Mgを使用し、SrのLa線、Fe、Co、Zn、Niの $K\alpha$ 線、MgのLa線のピーク位置を決定した。強度の測定には、標準試料として $SrFe_{12}O_{19}$ の単結晶、金属Co、金属Zn、金属Ni、金属Mgを使用した。なお、金属Mgは使用する数日前に研磨を行い、表面の酸化を取り除いたものを使用した。試料の測定は、1つの試料につき、3、4点の組成分析を行い、その平均をその試料の組成とした。

Co_2W の微視的な積層の観察は、透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子株式会社, JEM-2100F)により行った。 Co_2W 単結晶試料をイオンミリングしたものに対して、 $[1\bar{1}00]$ 方向と $[11\bar{2}0]$ 方向の2つの方向から、回折パターンの撮影、及び走査型透過電子顕微鏡(STEM)モードによる暗視野像観察を計20か所程度で行った。

3 結果

3.1 XRDによる相同定(多結晶)

Fig. 2は酸素分圧を変えて合成した Me_2W ($Me = Co, Ni, Zn, Mg$)のXRDパターンとその 35° 付近の拡大図である。 Co_2W では、酸素分圧によらずW相が主相として得られた(Fig. 2 (a))。大気中で合成した Co_2W では、不純物としてスピネルフェライトが確認され、酸素分圧の増大にしたがってその強度は減少した(Fig. 2 (b))。一方で $p_{O_2} = 387$ atmで合成した Co_2W にはスピネルフェライトは確認されず、代わりにM型フェライトとヘマタイトが不純物として確認された。

Fig. 2 (c), (d), (e), (f), (g), (h)はそれぞれ Ni_2W , Zn_2W , Mg_2W のXRDパターンとそれらの 35° 付近の拡大図であり、 $p_{O_2} = 10$ atmまでは Co_2W と同様、不純物としてスピネルフェライトが確認され、酸素分圧の増大に伴いその量は減少した。 $p_{O_2} = 387$ atmでは、それぞれ挙動が異なった。 Ni_2W では、スピネルフェライトのピークが消失し、W相単相になった。 Zn_2W では、 $p_{O_2} = 10$ atmよりもスピネルフェライトの不純物ピークが強く現れた。 Mg_2W では、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルフェライトが不純物として確認され、スピネルフェライトのピーク位置は $p_{O_2} = 10$ atmまでのスピネルフェライトのピーク位置とずれていることから、Mgの占有サイトが変化した可能性がある。

酸素分圧により、不純物量及び種類が変化することは、相安定性に遷移金属イオンの価数の揺らぎが関わっていると考えられるのが妥当である。La-Co共置換SrMでは酸素分圧の上昇に伴い、 Fe^{2+} の発生が抑制され、 Co^{2+} 置換量が増加すること

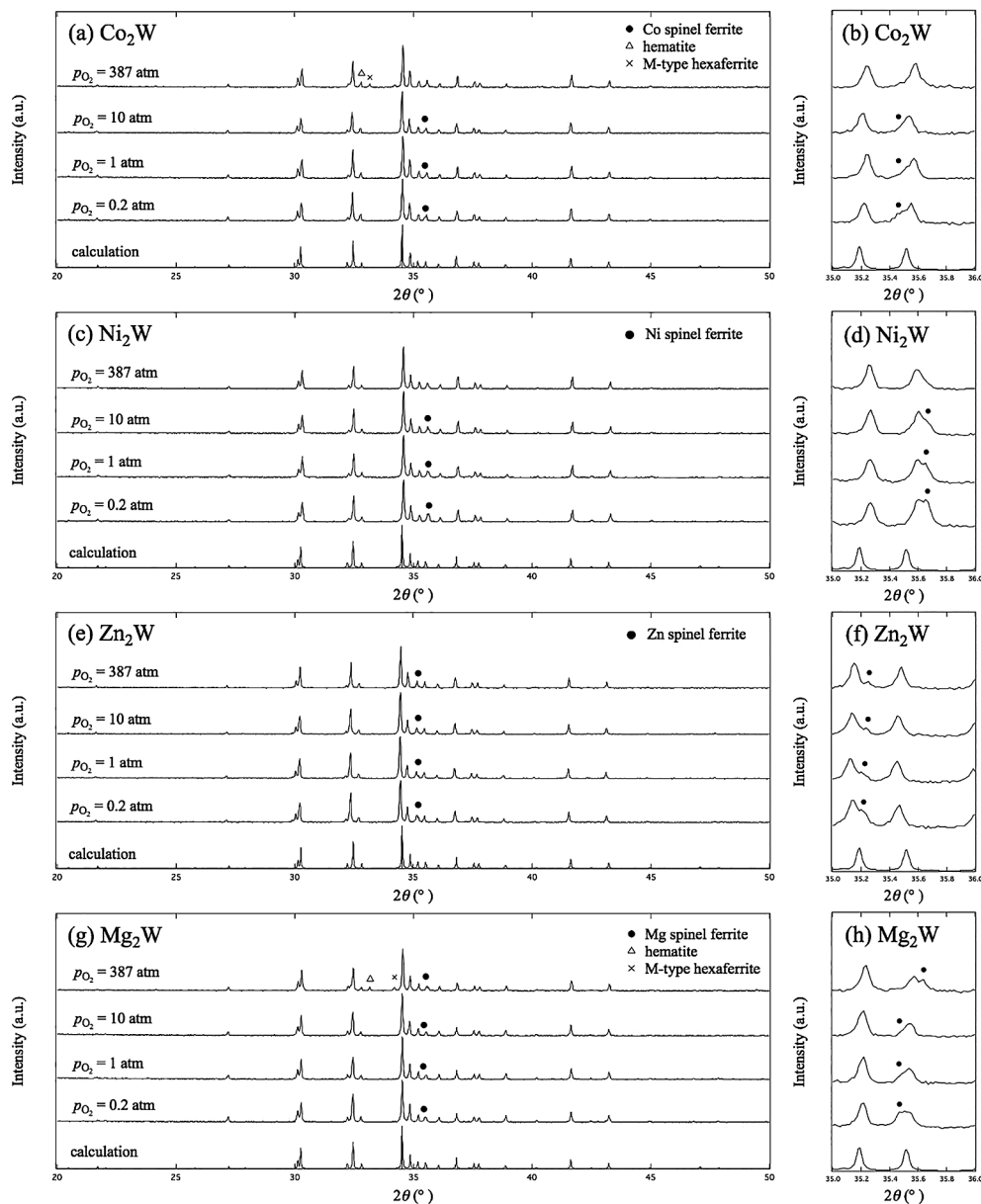


Fig. 2 XRD patterns of W-type hexaferrite ((a), (b)Co₂W, (c), (d)Ni₂W, (e), (f)Zn₂W, (g), (h)Mg₂W) sintered in different partial oxygen pressures. Calculation is based on PDF Card - 00-051-1882.

が知られている¹⁴⁾。Me₂WでもFe²⁺の発生が起きており、酸素分圧上昇によりFe²⁺の発生が抑制され、不純物量が減少したのと考えられる。Ni₂W以外では、 $p_{O_2} = 387$ atmでの挙動は低圧からの単純な外挿では理解できないが、Co₂Wでは、一部のCo²⁺がCo³⁺に酸化し、W相のM相とヘマタイトへの分解が生じたものと考えられる。また、Mg₂Wでは、XRDで4相確認されたが、SrO - MgO - Fe₂O₃の擬三元系を考えると、定温、定圧の条件では熱平衡状態として最大3相までしか共存できないため、それを熱平衡状態と考えるのは不合理で、分解または反応途中であったものと考えられる。熱間等方加圧装置では長時間の高温保持は難しく、反応時間を2時間としたが、他の酸素分圧での反応時間に比べると短く、熱平衡状態に至らなかった可能性が十分に考えられる。また、装置の特殊性により、試料スペースでの温度勾配が激しく、

試料温度と計測温度に差が生じている可能性も考えられ、このような熱間等方加圧装置を使った合成法での高酸素圧以外の事情に関係するものと思われる。

3.2 SEM-WDXによる組成分析 (多結晶)

WDXにより行った組成分析の結果をFig. 3に、横軸に酸素分圧、縦軸にFeまたはMeの組成式あたりの量で規格化して示す。ここで、 $n(X)$ をX原子濃度とし、W相の組成式あたりのX原子数を $n^*(X) = 18 \times n(X) / (n(Fe) + n(Me))$ と定義した。試料中のW相の判別には、それが主相であることから、SEM像で広い領域を占める部分であることをもとにしたが、組成分析の結果、W相における元素比は、 $n(Sr):n(Fe) + n(Me) = 1:18$ の関係が保たれ、AサイトカチオンとFeサイトカチオンの間の不定比性は見られなかった。またMe安定化Wでは理想的には $n(Fe):n(Me) = 16:2$ であるが、実際には、

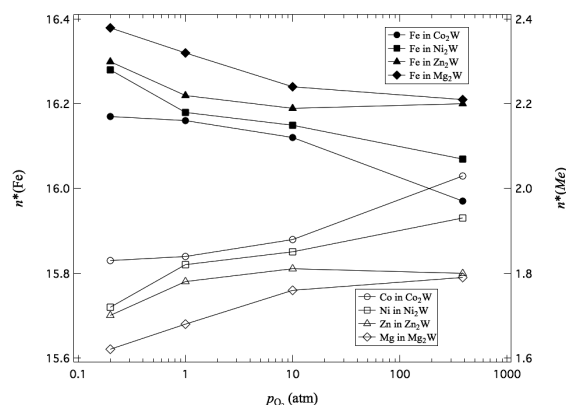


Fig. 3 Fe and Me contents in Me_2W versus partial oxygen pressure at the sintering process. Definition of $n^*(X)$ is given in the text.

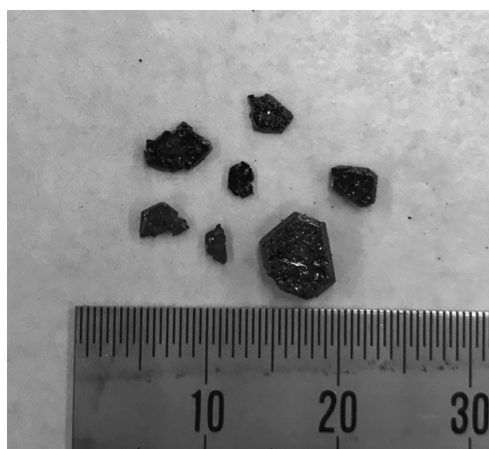


Fig. 4 Co_2W single crystal.

Feの濃度が高く、Meの濃度が低い傾向があることが分かった。理想値からのずれは、大気中で合成した試料で、MeがCo, Ni, Zn, Mgの順に大きくなった。

どのMe安定化Wに対しても、合成中の酸素分圧の増大に伴い、 $n(Sr):n(Fe) + n(Me) = 1:18$ を保ちながら、Feの割合が減ると伴にMeの割合が増え、理想値に近づく傾向がみられたが、 Zn_2W , Mg_2W では、 $p_{O_2} = 387$ atmで合成した試料でも、理想値に達しなかった。一方で、 Ni_2W では、 $p_{O_2} = 387$ atmで、 $n^*(Ni) = 1.93$ と理想値に近づき、 Co_2W では、 $p_{O_2} = 387$ atmで $n^*(Co) = 2.03$ となり、若干理想組成をCo濃度が上回った。

3.3 Co_2W 単結晶評価

Fig. 4はフラックス法により得られた Co_2W 単結晶試料の酸処理後の写真である。単結晶の形状は六角柱であり、サイズは最大で $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 程度であった。酸処理前の結晶表面は清浄であったが、酸処理後の表面にはボイドが多くみられた。

Fig. 5は得られた単結晶試料を砕いて得られた粉末XRDパターンである。主相はW型フェライトであるが、不純物としてスピネルフェライトのピーク、さらに大気中で合成した多結晶試料にはみられなかったM型フェライト、X型フェライトのピークが確認された。

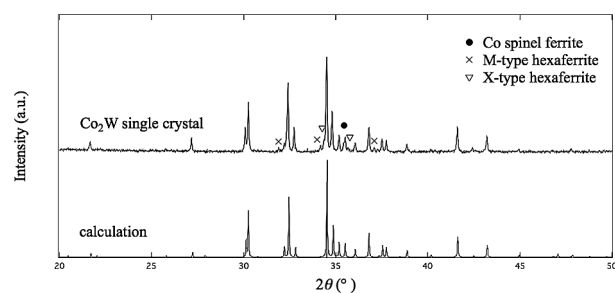


Fig. 5 XRD patterns of the crushed Co_2W single crystal. Calculation is based on PDF Card - 00-051-1882.

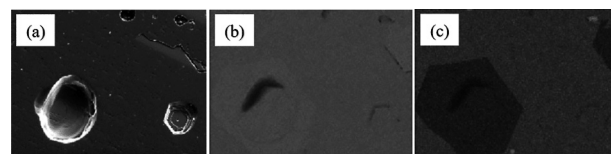


Fig. 6 (a) SEM image of the surface of the Co_2W single crystal and its element mappings of (b) Fe and (c) Co.

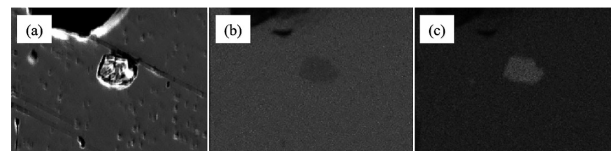


Fig. 7 (a) SEM image of the inner part of the Co_2W single crystal and its element mappings of (b) Fe and (c) Co.

単結晶試料の表面付近のSEM像 (Fig. 6 (a)) およびSEM-EDXによる元素マッピング (Fig. 6 (b), (c)) から、結晶表面ではボイドが見られ、そのボイドの周辺にW相に比べFe濃度が高くCo濃度が低い六角形の領域が確認された。組成分析の結果、この相はM型フェライトであった。単結晶試料をよく研磨することで露出させた結晶深部のSEM像 (Fig. 7 (a)) および元素マッピング (Fig. 7 (b), (c)) から、結晶深部には主相のものと結晶方位が異なる、Srが含まれない異相が確認された。これは組成分析の結果、スピネルフェライトと予想される。酸処理後、試料表面で見られたボイドはこれら異相が脱離して生じたものと考えられる。また、X型フェライトと考えられる相も試料中に見られた。組成分析の結果、 Co_2W のCo量は、多結晶試料に比べ、若干少ないことが分かった (Table 1)。

Co_2W 単結晶試料には4つの相が存在しているが、これは定温、定圧のSr-CoO- Fe_2O_3 の擬三元系を考えると熱平衡状態とするのは不合理であり、 Fe^{2+} の発生や化合物の分解を考えるのが妥当である。一般的に酸化物中の Fe^{2+} は高温で安定で、冷却時に Fe^{3+} に酸化され、分解が起こることが多い。 Co_2W 結晶中に見られた異相は、単結晶が出来た時点で Fe^{2+} が含まれる組成であったものが、冷却中に一部分解したことにより生じたと考えられる。 Co_2W 単結晶試料は、ボイドが多く見られたものの、外見からは単結晶と判断されるが、XRDによる相同定、SEM-EDXによる元素マッピング、

Table 1 Sr, Fe, Co content of Co_2W and impurities in the Co_2W single crystal. Their contents are normalized so that $\text{Fe} + \text{Co} = 12$ (M-type hexaferrite), 30 (X-type hexaferrite), 18 (W-type hexaferrite), or 3 (spinel ferrite).

	Sr	Fe	Co
M-type hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)	1.00	11.93	0.07
X-type hexaferrite ($\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$)	1.96	28.12	1.88
W-type hexaferrite ($\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)	1.00	16.21	1.79
Spinel ferrite (MeFe_2O_4)	0.00	2.13	0.87

SEM-WDX による組成分析の結果、実際には複数の異相（包有物）が Co_2W の結晶中に存在しており、相や組成の均一性という観点からは単結晶とは言えないものとなっていることが分かった。

3.4 局所構造解析 (Co_2W)

Fig. 8 (a) は $[1\bar{1}00]$ 方向から電子線を入射した Co_2W の回折パターンであり、 c^* 方向へは、明確な周期性が見られた。回折スポットは丸く、ストリークを引いていないため、積層欠陥の存在の可能性は低いと考えられる。Fig. 8 (b) は $[1\bar{1}00]$ 方向からの STEM による暗視野像であり、 c 軸方向の積層構造が確認された。暗視野像では、電子密度が高い所が明るく表示されることから、拡大図により、結晶構造との対応は Fig. 8 (c) に示すように解釈できる。

Fig. 9 (a) は $[11\bar{2}0]$ 方向から電子線を入射した Co_2W の回折パターン、Fig. 9 (b) は STEM による暗視野像、Fig. 9 (c) はその拡大図および W 型フェライトの構造との対応を示したもので、 $[1\bar{1}00]$ 方向からのものと同様のことが言える。

$[1\bar{1}00]$ 方向から及び $[11\bar{2}0]$ 方向から、暗視野像を合計約 20 か所撮影したが、この範囲で積層欠陥は確認されなかった。

4 考 察

本研究においても、詳細な XRD の結果、 Me 安定化 W が従来の合成法では単相化しないことが確認された。WDX による組成分析の結果から、W 相中では、 $n(\text{Sr}):n(\text{Fe}) + n(\text{Me}) = 1:18$ の関係が保たれ、A サイトカチオンと Fe サイトカチオンの不定比性による組成ずれは起きていない。また STEM を用いて Co_2W 単結晶試料の積層構造を直接観察しても積層欠陥は確認されなかった。そのため、A サイトカチオンと Fe サイトカチオンの不定比性や積層欠陥は Me 安定化 W の単相化の阻害要因ではないと考えられる。一方で、 $n(\text{Fe}):n(\text{Me})$ は理想組成の 16:2 に比べて Fe が多く、 Me が少ない。また、合成中の酸素分圧を増大させることで、異相の量が減りつつ、組成のずれは小さくなった。すなわち、 Me_2W で常に不純物が見られる原因は、 Fe^{2+} が安定な 2 価イオンですべて置き換わるという前提が成立せず、 Fe^{2+} が一部発生し実際の組成が初期組成からずれるためであることを示唆している。

以上のことを踏まえて、 Me 安定化 W を単相化するには、 Fe^{2+} の発生を考慮して仕込み組成の Me と Fe の比を理想組成からずらす方法と、合成中の酸素分圧を増大させ、 Fe^{2+} の発生を完全に抑制して、理想組成にする方法の 2 つが考えられる。 Fe^{2+} の発生を踏まえて仕込み組成を $\text{SrMe}_{2-\delta}\text{Fe}_{16+\delta}\text{O}_{27}$ にずらして合成する場合、 δ は酸素分圧と温度の関数となっているため、合成時の反応温度、雰囲気での δ の見極めや、冷却時の酸素分圧の動的な制御が求められる。一方で、酸素分圧を増大させ、 Fe^{2+} の発生を十分に抑制すれば、 Fe^{2+} の存在による降温過程での分解は抑制されると期待される。ただし、少なくとも数 100 atm の高酸素圧が必要であり、また、 Co^{2+} 等のイオンを含む場合は適切な圧力範囲の見極めも必要となる。

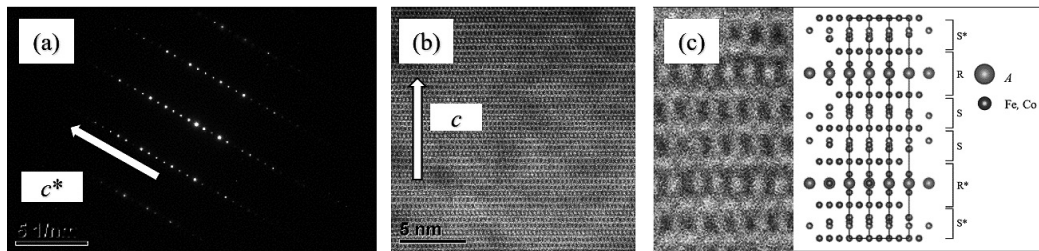


Fig. 8 (a) TEM diffraction patterns of Co_2W along $[1\bar{1}00]$ and (b) STEM image along $[1\bar{1}00]$. (c) Close up of (b) and its corresponding structure along $[1\bar{1}00]$.

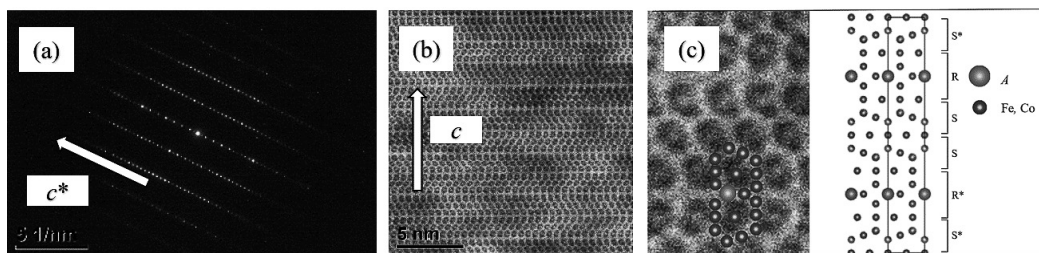


Fig. 9 (a) TEM diffraction patterns of Co_2W along $[11\bar{2}0]$ and (b) STEM image along $[11\bar{2}0]$. (c) Close up of (b) and its corresponding structure along $[11\bar{2}0]$.

5 結 言

SrMe_2W ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$) を異なる酸素雰囲気で合成し, XRD, WDX, STEM を用いた分析により, Me 安定化 W が単相化しない要因について検討を行った. その結果, Me 安定化 W の組成は Fe^{2+} の発生により理想組成 $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ からずれ, $\text{SrMe}_{2-\delta}\text{Fe}_{16+\delta}\text{O}_{27}$ となり, 初期組成と実際の組成が一致しないことが原因であることが分かった. 理想組成の試料を得るには, 超高酸素圧 (~ 100 atm) による Fe^{2+} の発生の抑制が必要である. また, Fe^{2+} を含み, 理想組成からずれている試料は, 降温過程で分解することが示唆された.

謝 辞

TEM 観察は京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教育研究支援室の鹿住健司氏に協力いただいた. また, 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) の助成を受けたものである.

文 献

- 1) K. Momma, F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44** (2011) 1272-1276.
- 2) R. C. Pullar: Prog. Mater. Sci., **57** (2012) 1191-1334.
- 3) T. Reimann, T. Schmidt, J. Töpfer: J. Am. Ceram. Soc., **103** (2019) 324-334.
- 4) M. I. Mørch, J. V. Ahlburg, M. Saura-Múzquiz, A. Z. Eikeland, M. Christensen: IUCrJ, **6** (2019) 492-499.
- 5) C. Stergiou, G. Litsardakis: J. Magn. Magn. Mater., **323** (2011) 2362-2368.
- 6) F. K. Lotgering, M. A. H. Huyberts: Solid State Commun., **34** (1980) 49-50.
- 7) K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: J. Solid State Chem., **245** (2017) 17-22.
- 8) J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook Jr.: Science, **172** (1971) 519-525.
- 9) J. van Landuyt, S. Amelinckx, J. A. Kohn, D. W. Eckart: J. Solid State Chem., **9** (1974) 103-119.
- 10) C. Delacotte, G. F. S. Whitehead, M. J. Pitcher, C. M. Robertson, P. M. Sharp, M. S. Dyer, J. B. Claridge, G. R. Darling, D. R. Allan, G. Winter, M. J. Rosseinsky: IUCrJ, **5** (2018) 681-698.
- 11) N. Langhof, M. Göbbels: J. Solid State Chem., **182** (2009) 2725-2732.
- 12) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: J. Solid State Chem., **239** (2016) 153-158.
- 13) H. Graetsch, F. Haberey, R. Leckebusch, M. S. Rosenberg, K. Sahl: IEEE Trans. Magn., **MAG-20** (1984) 495-500.
- 14) T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, H. Nakamura: Mater. Res. Bull., **104** (2018) 87-91.