

元素置換六方晶フェライトの平衡酸素分圧

Equilibrium Oxygen Pressure of Cation Substituted Hexagonal Ferrites

和氣 剛

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Takeshi WAKI

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Hexagonal ferrites have attracted much attention as magnetic materials, but studies on the phase stability of their cation-substituted forms are rare. In this paper, we report our recent results on the phase stability of hexagonal ferrites, especially focusing on the high oxygen partial pressure.

1. はじめに

フェライトは酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を主成分とした磁性材料の総称で、安価で化学的に安定なため広範に用いられている。機能的な分類として、高透磁率、高周波材料として用いられるものをソフトフェライト、永久磁石になるものをハードフェライトと呼称する。ソフトフェライトとして多く用いられているのはスピネルフェライトで、ハードフェライトは最近のものは六方晶フェライトの一種である M 型フェライトが母材となっている。六方晶フェライトは六方晶の結晶構造を有するフェライトの総称であるが、中には永久磁石だけではなく、面内磁気異方性を示す軟磁性体のフェロクスプラナと呼ばれる高周波材料や、最近ではマルチフェロイック材料として注目されているものがある [1]。

六方晶フェライトは、 $\text{AO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($A = \text{Sr, Ba, Pb}\cdots$, M は小さな 2 価カチオン) の擬三元相図に現れる六方晶の構造を有するものの総称で、組成、積層の違いにより M, X, W, U, Z, Y 等の名前がつけられている。磁性を担うのは主に Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$, $5\mu_B$) で、そのスピンの酸素を介した超交換相互作用により反強磁性的に結合し、サイト数の差によりフェリ磁性体となる。

磁性カチオンが全て Fe の場合、M 型フェライトでは Fe は全て 3 価で比較的容易に合成できるが、それ以外の六方晶フェライトは Fe^{2+} を含むため高温低酸素圧条件でのみ安定である。これは、ウスタイトやマグネタイトと言った Fe^{2+} を含む鉄酸化物と類似し

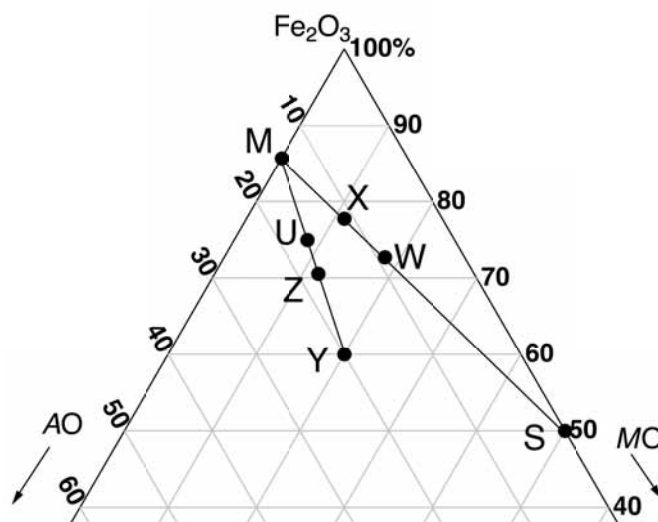


図 1 $\text{AO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ 擬三元相図

た状況にある．Fe-O 二元状態図は古くから研究されており，酸素ポテンシャル図もよく知られている [2]．一方で， Fe^{2+} を含む六方晶フェライトの温度 - 平衡酸素分圧はほとんど研究されておらず W 型で見られる程度である [3]．また， Fe^{2+} を全て安定な 2 価カチオン (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) で置換したものは大気中の合成で得られるとされている [1] が，報告を注意深く検討してみると，ほとんどの場合不純物の存在が見られ，相安定性の検討が十分なされていない．(2022 年 9 月に web of science にて hexagonal ferrite and oxygen pressure/potential で検索してみたところ，50 件程度しか検索にかからず，バルクの相安定性に関わるものは数件のみ．)

フェライトは遷移金属カチオンを含む酸化物であるため，価数のゆらぎがあり，その相安定性は温度，酸素分圧に敏感である．安定な 2 価カチオンを置換した六方晶フェライトの平衡酸素分圧は大気圧より高いと予想されるが，低い酸素分圧は比較的容易に制御できる一方で，高圧条件は特殊な装置が必要になり，あまり研究が進んでいないものと思われる．本稿では，元素置換六方晶フェライトの相安定性について酸素分圧，特に高酸素圧条件に着目した最近の我々の研究について紹介する．

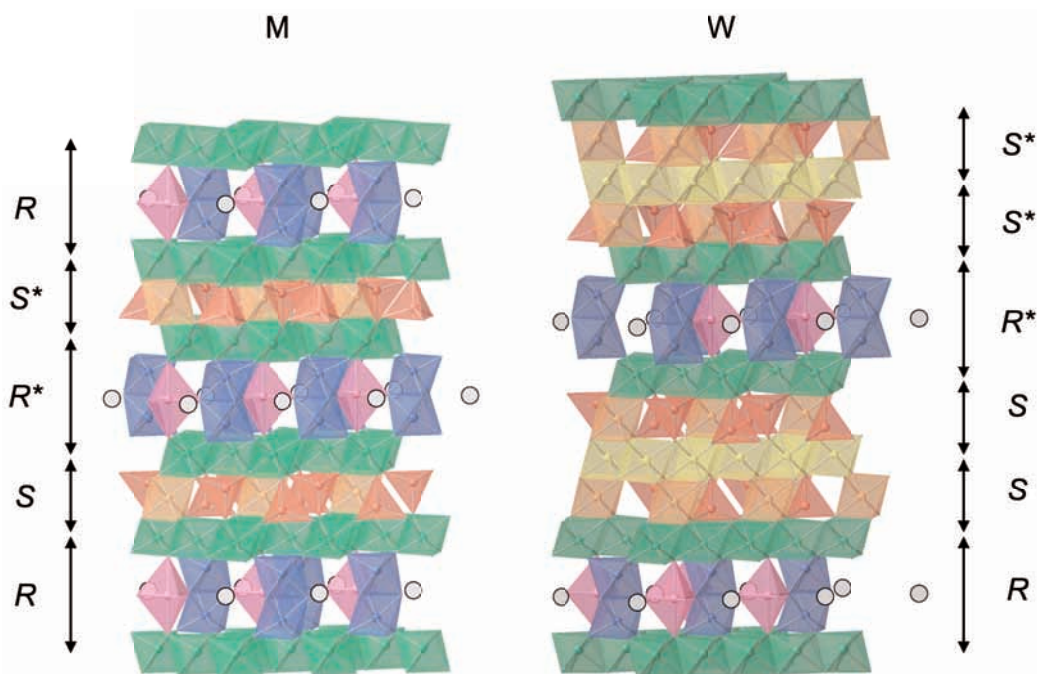


図 2 M 型 (左) および W 型 (右) フェライトの結晶構造

2. La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト

M 型フェライト $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (図 2 左) は，一軸磁気異方性を有するフェリ磁性体で現在のフェライト磁石の主流の母材である． $A = \text{Sr}$ 系に La^{3+} と Co^{2+} を共置換することで，磁化を減少させずに保磁力が向上することが報告され注目を集めた [4]．これは， Fe^{3+} を置換する Co^{2+} の軌道自由度が母材の一軸磁気異方性を増強し，それが結果保磁力を増大させると理解されている．我々はこの Co^{2+} の占有サイト同定や，各サイトでの Co^{2+} が示す磁気異方性などについて詳細に研究を行ない，La-Co 共置換 M 型フェライトの一軸磁気異方性向上機構を解明をしてきた．物理的な詳細は別のレビュー [5] に譲り，本系の相安定性について行った研究について紹介する．

La-Co 共置換 M 型フェライトの当初の設計思想は，磁気異方性向上のために Fe^{3+} を Co^{2+} によ

り一部置換し、電荷補償に A^{2+} カチオンを La^{3+} で Co^{2+} と等量置換するというものであった。組成式としては $A_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ のように書ける。 $A = \text{Sr}$ の場合 $x = 0.3$ 程度まで置換でき、性能もそこで最適化されるとされていた [4]。我々は磁気異方性を詳細に調査するため、フラックス法による単結晶合成を試みた。首尾よく共置換単結晶試料を得ることができたが、精密な組成分析を行なったところ、常に La 量が Co 量を上回り、必ずしも等量置換されないということが見出された。例えば La が 0.29 に対し、Co が 0.15 のものが得られた [6]。これは、 Sr^{2+} を La^{3+} で置換した際の電荷が Co^{2+} と Fe^{2+} により電荷補償されていることを示している ($A_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$)。その後、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ 下での TSFZ による単結晶育成で、 $x = 0.4$ まで La と Co が等量置換することができるという報告がなされた [7]。このことは、酸素ポテンシャルを上げることで Fe^{2+} の発生を抑制し Co^{2+} 置換量を増加させられることを示唆していたため、我々は、固相反応法により多結晶試料を合成し、置換量がどこまで上昇させられるかを調査した。

実験では、いくつかの酸素分圧下 ($p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$: 大気中, 1 atm : 酸素フロー中, 10 atm 内燃式高压チャンバー炉, 387 atm : 熱間等方圧加熱装置) で $x = y$ の仕込み組成で多結晶試料を合成し、XRD にて相同定を行い不純物の有無を確認、M 相中の金属組成を WDX にて同定した。

大気圧下での合成では、性能が最適化されているとされた仕込み組成が $x = y = 0.3$ の試料で、XRD によりスピネルフェライトが目立った不純物として確認された。酸素分圧を上げるにつれ XRD で判別できる不純物が現れる置換濃度が上昇し、また WDX による組成分析の面からも $x = y$ の関係が

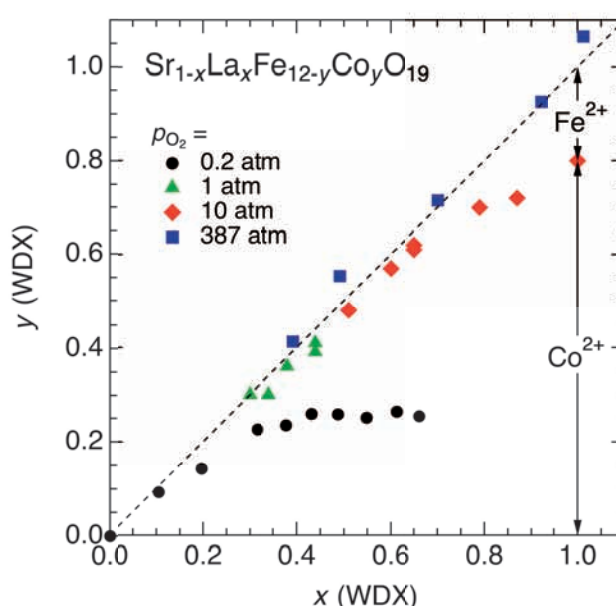


図3 La-Co 共置換 SrM フェライト中の $\text{La}(x)$, $\text{Co}(y)$ 濃度

保たれる濃度が上昇することが判明した (図3)。大気圧下では等量置換できる限度が $x = y = 0.1$ 程度であったものが、 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm}$ では $x = y = 0.65$ 程度まで上限が伸びた。また 387 atm では Sr を La に完全置換した $\text{LaFe}_{11}\text{CoO}_{19}$ が得られた。等量置換可能上限以上の濃度では、La 量は増加するが Co 量は抑制され不純物が見られるようになる。不純物としては、スピネルフェライトとオルソフェライトである。また、ある酸素分圧では、等量置換可能上限濃度以下では任意の濃度の等量置換試料を得ることができる。

Fe^{2+} を含む置換試料は冷却時に分解の恐れがあるため、 $x = y$ の関係が保たれた試料の方が取り扱いが容易である。高濃度に置換した試料では $x = y$ の関係を保つのに必要な酸素圧が対数的に上昇し、Sr を La に完全置換した $\text{LaFe}_{11}\text{CoO}_{19}$ を得るためには $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ atm}$ 程度が必要である。当初の予想に反して、かなりの高酸素圧でも Fe^{2+} の発生を完全に抑制することが困難であることが判明した [8, 9]。

3. 元素置換 W 型フェライト

W 型フェライトの組成式は $AO \cdot 8Fe_2O_3 \cdot 2MO$, $AFe_{16}M_2O_{27}$ と書け、結晶構造としては、図 2 右のように $RSSR^*S^*S^*$ の積層となる。 $M = Fe$ の場合は、室温での飽和磁化が M 型フェライトより 10% 程度高い [10] ために、次世代のフェライト磁石母材として期待されているが、前述したように Fe^{2+} を含むため、高温からの急冷が必要となり合成の難易度が高い。 Fe^{2+} を安定な 2 価カチオンで置換したもの（以下便宜上元素置換 W 型フェライトと呼ぶ）は容易に得ることができ、 $M = Co$ のものは面内磁気異方性を示すために高周波材料としての適用が期待されている。しかしながら定比組成での合成を行うと常に不純物が見られるため、単相化しないことについて何らかの不定比性があると考えられていた [11]。我々は、La-Co 共置換 M 型フェライトでの経験から、元素置換 W 型フェライトにおいても Fe^{2+} の発生を疑い、それが仕込み組成からのズレを引き起こし不純物が発生するものと考えた。

実験では、いくつかの高酸素圧条件下において元素置換 W 型フェライト ($A = Sr$, $M = Mg, Co, Ni, Zn$) を定比組成から合成を行い、XRD および WDX にてその相安定性を調査した [12]。

大気中での合成では、XRD による相同定では不純物としてスピネルフェライトが見られた。また酸素分圧を上昇させるにつれ、その量が減少することが観測された。図 4 には WDX により決定された W 相中の M カチオンの濃度が示されている (Fe と M の物質量の和を 18 に規格化)。まず、A カチオン量と小さいカチオンの総和の比が酸素分圧によらず 1 : 18 で一定であった。これにより、積層欠陥による非化学量論性はないと言える。一方で Fe と M 量の比は酸素分圧に依存し、例えば $M = Co$ の場合大気圧中では 16.2 : 1.8 となり Fe が過剰で電荷の観点からは Fe^{2+} が発生しているものと考えられる。酸素分圧の上昇とともにこれが正規組成に近づく。また $p_{O_2} = 387 \text{ atm}$ では $M = Co$ では正規組成になる一方で、 $M = Mg, Zn$ ではまだ正規組成には至らない。いずれにせよ元素置換 W 型フェライトにおいて、非常に高い酸素圧であっても Fe^{2+} が存在しうることが明らかとなった [12]。

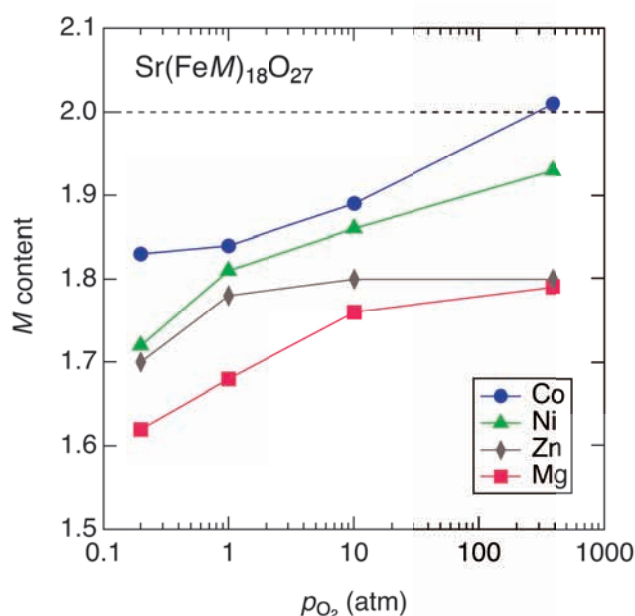


図 4 W 型フェライト中の M 量の酸素分圧依存性

4. 最後に

六方晶フェライトにおいて、不安定な Fe^{2+} を全て安定 2 価カチオンで置換して化合物を安定化しようとした際に、単酸化物の類推から可能なように思えるのにもかかわらず、実際はそうではなく、かなりの高酸素圧まで Fe^{2+} が共存するという事実を La-Co 置換 M 型フェライトと元素置換 W 型フェライトの 2 つのケースについて紹介した。

Fe^{2+} は Fe-O ポテンシャル図中では大気圧程度の酸素分圧以下でしか存在しないにも関わらず、

元素置換六方晶フェライト中では $p_{O_2} = 100 \text{ atm}$ 程度まで存在するのは、意外と感じるかもしれない。 Fe^{2+} を安定 2 価カチオンで完全に置き換えるに必要な酸素圧は、六方晶フェライト中に Fe^{2+} が発生する形の分解反応（還元反応）を考えその平衡式の熱力学量から算出できる。残念ながら現在のところこの分解反応は特定されておらず、またその熱力学量も不明であり、定量的な解析は今後の課題であるが、この分解生成物が安定なために非常に高い酸素圧が必要となっていると考えられる。

このような状況は、今回注目した系に限らず小さな 2 価カチオンが必要な全ての六方晶フェライトに共通している。 Fe^{2+} の発生は電気伝導性をもたらすため、元素置換六方晶フェライトの高周波材料やマルチフェロイック材料への適用を考えた場合には、この意図していない Fe^{2+} の発生というものは無視できないことであろう。

謝辞

本研究テーマは京都大学大学院工学研究科材料工学専攻磁性物理学研究室の中村裕之教授、田畑吉計准教授、(元、現)大学院生の岡崎秀祐氏、羽仁健登氏、中井慎二氏、同志社大学理工学部の廣田健名誉教授、加藤将樹教授、太田寛人准教授との共同研究です。また酸素分圧制御に関してご示唆ご議論いただいた京都大学大学院理学研究科化学専攻金相学研究室の吉村一良教授、植田浩明准教授、道岡千城助教に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- [1] R. C. Pullar Prog. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
- [2] B. Sundman, J. Phase Equilibria, **12**, 127 (1991).
- [3] T. Reimann, T. Schmidt, J. Töpfer, J. Am. Ceram. Soc. **103**, 324 (2019).
- [4] K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- [5] 中村裕之, 粉体及び粉末冶金 **67**, 78 (2020).
- [6] A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **239**, 153 (2016).
- [7] H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura, Phys. Rev. B **95**, 224421 (2017).
- [8] T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, H. Nakamura, Mat. Res. Bull. **104**, 87 (2018).
- [9] 和氣剛, 羽仁健登, 田畑吉計, 中村裕之, 粉体および粉末冶金 **69**, 288 (2022).
- [10] F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, M. A. H. Huyberts, J. Appl. Phys. **51**, 5913 (1980).
- [11] C. Stergiou, G. Litsardakis, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2362 (2011).
- [12] 中井慎二, 和氣剛, 田畑吉計, 加藤将樹, 太田寛人, 中村裕之, 粉体および粉末冶金 **69**, 455 (2022).

著者略歴



和氣 剛 (WAKI Takeshi)

2001 年 3 月 京都大学理学部 卒業

2006 年 3 月 京都大学理学研究科化学専攻 博士後期課程修了

2006 年 4 月–2008 年 3 月 東京大学物性研究所 拠点形成特任研究員

2008 年 4 月– 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教