

受賞記念講演：第44回研究進歩賞（2019年度）

永久磁石用フェライト化合物の La-Co 置換による磁気異方性向上原理の研究

和氣 剛*

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.

The Origin of Uniaxial Anisotropy of La-Co co-Substituted M-type Ferrite

Takeshi WAKI*

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

Received October 17, 2021; Revised January 13, 2022; Accepted January 13, 2022

ABSTRACT

La-Co co-substituted magnetoplumbite-type ferrite is a base material used for high-performance ferrite magnets. The presence of small amount of Co^{2+} dramatically improves the coercivity. The unquenched angular momentum of Co^{2+} must enhance the uniaxial anisotropy of M-type ferrite, however, the Co occupation site, i.e., the oxygen coordination, which is the key of the magnetic anisotropy, has not been revealed. We review the series of works to identify the Co substituted site in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type ferrite.

KEY WORDS

ferrite magnet, La-Co co-substituted M-type ferrite, uniaxial anisotropy, high oxygen pressure

1 緒 言

最近の高性能フェライト磁石と呼ばれるものは、La-Co を共置換したM型フェライトを母材としたものである。ごくわずかな置換量でありながら、非常に効果的に保磁力増強が行われるため注目されている。 Co^{2+} イオンは3d遷移金属イオンではあるが、結晶場中でも軌道角運動量が残存し磁気異方性を示すことが多く、これが母材の一軸磁気異方性を増強し、高い保磁力が得られると理解されている。さらなる性能向上のためには、この一軸磁気異方性増強機構を微視的に理解し、合理的な材料設計指針を構築する必要がある。本稿では、「 Co^{2+} がLa-Co 共置換M型フェライトで、何故一軸磁気異方性を示すのか」を解明するために行なった我々の取り組みについて、経緯を辿りながら紹介する。

2 研究着手の経緯

2.1 La-Co 共置換M型フェライト

フェライト磁石は、鉄酸化物が主成分で低価格、化学的熱的に安定、希土元素の供給リスクが少ない、といった特徴があるため、希土類系磁石とは異なった場面で大量に用いられている。現行のフェライト磁石はM型フェライト ($\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb} \cdots$) を母材としている。M型フェライトは、

Fig. 1 のような結晶構造を有し、空間群 $P6_3/mmc$ に属する。磁性を担うのは Fe^{3+} イオンで、結晶学的に異なる5つのサイト、 $2a$, $4f_1$, $12k$, $4f_2$, $2b$ に位置する。各サイトで酸素配位環境が異なり、 Fe^{3+} イオンは、 $2a$, $12k$, $4f_2$ では酸素6配位の八面体、 $4f_1$ では酸素4配位の四面体、 $2b$ では酸素5配位の三方両錐、各多面体の中心に存在する。 Fe^{3+} はスピン角運動量 $S = 5/2$ で $5\mu_B$ の磁気モーメントを有している。各サイトのモーメントはサイト内で同一方向に配列する一方でサイト間では反強磁性的に配列し、 $12k$, $2a$, $2b$ サイトのモーメントが上向き、 $4f_1$, $4f_2$ のモーメントが下向きとなり、全体として磁気モーメントが残存するフェリ磁性体となる (Table 1)。飽和磁化は組成式あたり $20\mu_B$ で、 c 軸方向が磁化容易軸の一軸磁気異方性を有しているため永久磁石母材となる。

M型フェライト自体は1960年代ごろに永久磁石材料として見出され、性能向上のために各種の元素置換が試みられてきた。その様な中で特筆すべきものは、1999年に報告されたLa-Co 共置換SrM型フェライトである¹⁾。これは、 Fe^{3+} を Co^{2+} で一部置換し、その電荷補償のために La^{3+} で Sr^{2+} の一部を置換するもので、わずか数%のCo置換で、非置換のものに比べ室温の残留磁化が数%、保磁力が20%向上する。また、SrをCaに置き換えたLa-Co 共置換CaM型フェライトでは、さらに性能が向上することが報告されている²⁾。

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

Table 1 Crystallographic Fe sites in M-type ferrite with space group $P6_3/mmc$ and relative magnetic moment directions at the sites.

Wyckoff notation	Oxygen coordination	Moment direction
2a	Octahedral	↑
2b	Bipyramidal	↑
4f ₁	Tetrahedral	↓
4f ₂	Octahedral	↓
12k	Octahedral	↑

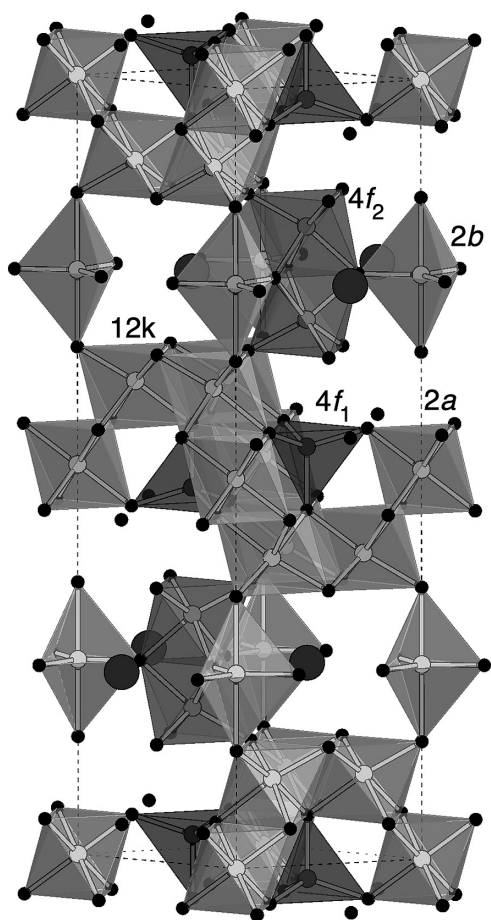


Fig. 1 Crystal structure of M-type ferrite.

保磁力の劇的な向上により、これら La-Co 共置換 M 型フェライトは高性能フェライト磁石と呼ばれ、モーター用途の高付加価値材料として注目されている。永久磁石の性能は残留磁化や保磁力といった特性値で評価されるが、これらは母材の物性値だけでなく結晶粒径および粒界等の組織により決まるため、La-Co 共置換（添加）がどのような機構により保磁力を増強しているかは自明なことではない。Co²⁺ がフェライトの磁気異方性を大きく変化させるということは従来知られ、OP 磁石の母材であるコバルトフェライト CoFe₂O₄ の磁気異方性向上は Co²⁺ の軌道自由度によるものである。このことから、La-Co 共置換 M 型フェライト磁石においても Co²⁺ が母材の一軸磁気異方性を向上させ、保磁力が増大すると考えられる。しかしながら、Co₂W や Co₂Y といったむしろソ

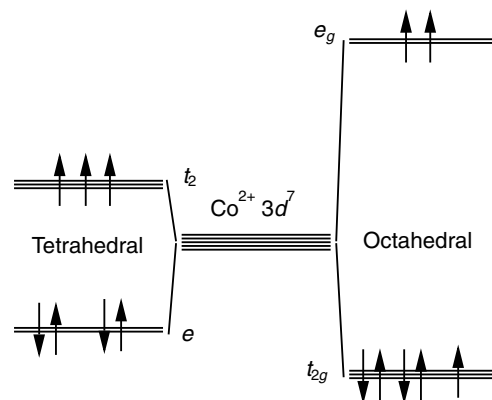


Fig. 2 Schematic crystal field splitting and occupation of Co²⁺ (3d⁷) in tetrahedral and octahedral coordination environments.

フト磁性を示す六方晶フェライトの存在³⁾を考えると、M 型フェライト中で Co²⁺ が一軸磁気異方性を示すかどうかについてはそれほど自明なことではなく、やはり微視的な検討が必要である。

2.2 Co²⁺ 占有サイトと磁気異方性

まず、教科書的な事項を確認する。3d 遷移金属イオンは結晶場中で軌道角運動量が消失することが知られているが、結晶場分裂で軌道の縮退が残る場合、一部軌道自由度が復活し磁気異方性を示すことがある。Co²⁺ の電子配置は 3d⁷ で、Fig. 2 の様に、四面体配位と八面体配位で結晶場分裂の様子が異なる。高スピン状態の電子配置を見ると、四面体配位の場合は二重縮退の e 軌道が電子対で埋められ、三重縮退の t₂ 軌道に電子が平行に 1 つずつ入り半閉殻となり、軌道自由度は残らない。一方で八面体配位の場合は t_{2g} 軌道に電子配置の自由度が残り、さらに低対称化しても縮退が残る可能性がある。その分裂の仕方によって一軸異方性か面内異方性を示すかが決まるが、いずれにせよ一軸であれ、面内であれ、八面体配位された Co²⁺ が磁気異方性を示すと考えるのは自然である。

1999 年の La-Co 共置換 M 型フェライト磁石の発表をうけ、Co の電子状態を知る手がかりとして、Co 置換サイトについていくつかの報告が相次いでなされた⁴⁻⁷⁾。しかしながら測定手法によって結論が異なり、Co 置換サイトについて統一的な見解が得られていない状況であった。まず、Co 置換量のごくわずかであるということや、必ずしも母材の評価を行うには適していない磁石原料として調整されたもの（つまり単相ではない）が用いられているという困難があった。また、Co サイトの特定に関し間接的なブローブを用いているものでは、微視的な観測に基づく同定というよりも、むしろマクロな実験結果である「磁化が増大し磁気異方性が増大すること」を説明するために、マイノリティサイトで八面体配位されている 4f₂ が主たる置換サイトと推定されていた。この様に、Co²⁺ の局所環境（置換サイト）について明確にはなっておらず、Co²⁺ の磁性は微視的に理解されているとはいいがたく、La-Co 共置換 M 型フェライトのさらなる高性能化に向けた合理的な材料設計指針が構築できない様な状況であった。

そこで我々は、La-Co 共置換 SrM フェライト磁石の保磁力増強機構解明のためには、化合物としての La-Co 共置換 SrM 型フェライトの相・磁性研究が必要であることを認識した。そこでまずは、粒界がなく第二相の混入がない単結晶試料を得ること、また、純良な単結晶試料を用い、複数の分析手法により、 Co^{2+} 置換サイトの同定について矛盾のない結論を得ることを目標とした。それが達成されることにより、合理的な材料設計指針が構築されると期待された。

3 化合物としての La-Co 共置換 SrM 型フェライト

3.1 単結晶合成・組成・磁気異方性

上述したように、化合物としての La-Co 共置換 SrM フェライトの相・磁性を調査するには単結晶試料が望ましい。従来 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ や Fe サイトを別の金属イオンで置換した試料の単結晶合成の報告はいくつか報告があったが、La-Co 共置換試料の単結晶合成報告はなかった。我々は、フラックス法による単結晶育成に取り組み、La と Co が共置換されている SrM フェライトの単結晶育成に成功した⁸⁾。

得られた単結晶の評価としてまず行ったのが、相同定及び組成分析である。外形は六角形の単結晶が得られ、得られた単結晶試料の一部を粉碎し粉末 X 線回折により相同定を行ったところ、M 型フェライトであることが確認された。組成分析は、非破壊で行うために電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いた。エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX) では、Fe と Co の信号の分離が困難で微量の Co の検出に難があったが、波長分散型蛍光 X 線分析 (WDX) をもちいることで、同一試料の破壊型分析 (誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光) と定量的によく一致する結果が得られることがわかり、以降この手法により組成分析を行った。これにより金属組成を定量し、M 相中の Co の組成を La 組成に対してプロットしたものが Fig. 3 である。

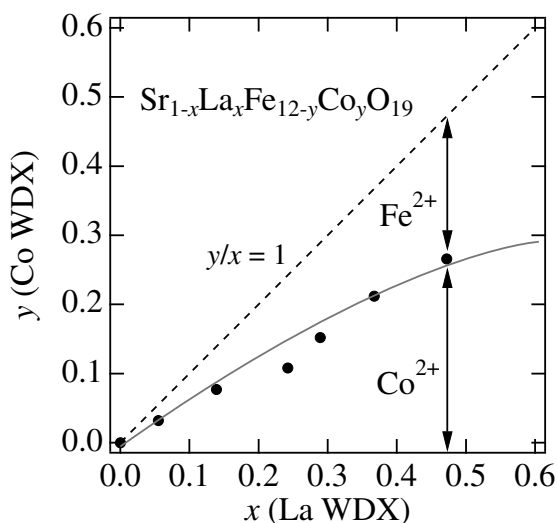


Fig. 3 La and Co concentration in La-Co co-substituted SrM ferrite determined by WDX. The dotted line represents the relation of $x = y$. La^{3+} charge compensation is fulfilled by Co^{2+} and Fe^{2+} in $x > y$ samples.

従来 La-Co 共置換 SrM 型フェライトでは、 Fe^{3+} を Co^{2+} で一部置換し、その電荷補償のために La^{3+} で Sr^{2+} の一部を置換するという材料設計から La と Co が等量導入されていた¹⁾。しかし、我々の組成分析の結果は、M 相中では La と Co が等量ではなく、Co 量が La 量よりも低く抑えられているということを示している。これまでに La-Co 共置換 SrM 型フェライトの La と Co の非等量性に関して La 組成に対し Co 量を若干減らした方が磁石として性能が良い⁹⁾ということや、多結晶試料を持ちいた相研究¹⁰⁾ から示唆があった。また、 ^{57}Fe -メスバウアー分光及び化学滴定による Fe^{2+} の存在の示唆⁴⁾ も加味すると、La-Co 共置換 SrM 型フェライトの中での電荷補償について、 La^{3+} と Co^{2+} の間だけで行われるのではなく、導入した La^{3+} に対して、 Co^{2+} 及び Fe^{3+} が還元されて発生する Fe^{2+} との間で起こっているということが明確になった。

また、単結晶試料が得られたことで、磁化困難軸方向の磁化曲線を直接測定し磁気異方性を曖昧さなく評価することが可能となった。Fig. 4 は単結晶を用いて測定した、磁化容易軸方向及び困難方向の磁化曲線である。どちらの方向でも高磁場で $20 \mu_B$ に飽和 ($=M_s$) するが、容易軸方向は速やかに飽和するのにに対し、磁化困難方向はある程度の磁場が必要となる。磁化困難方向の磁化曲線は、非置換のものでは線形に増加し 17.5 kOe で飽和する一方で、La-Co 共置換をしたものでは、磁化曲線は上凸の振る舞いを示し、飽和に達する磁場が 40 kOe 程度必要となる。磁化容易軸方向と困難方向の磁化曲線が囲む面積 S から、異方性磁界 H_A を $H_A = 2S/M_s$ の様に見積もることができ、その Co 組成依存性を Fig. 4 内挿図に示した。 Co^{2+} の量と異方性磁界には正の相関があり、確かに一軸磁気異方性の向上は Co^{2+} の存在によるものであると言える。

3.2 置換サイト同定

この様に合成され、化学組成と磁気異方性の対応が明確になった単結晶試料を用い、複数の微視的な分析を行うことで置換サイトの同定を行った。

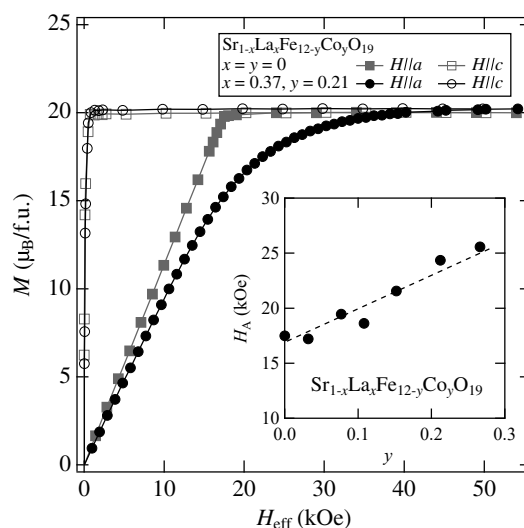


Fig. 4 Magnetization of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ measured at $T = 5 \text{ K}$. Co^{2+} concentration dependence of H_A (inset).

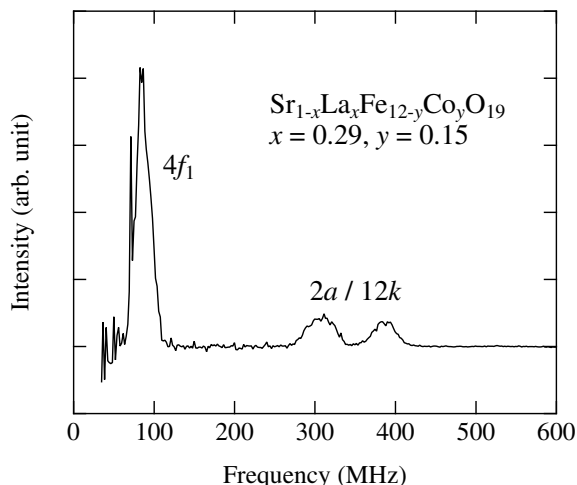


Fig. 5 Zero-field ^{59}Co -NMR spectrum of La-Co co-substituted SrM ferrite.

まず ^{59}Co 核を用いた核磁気共鳴 (NMR) の結果について示す。強磁性体では内部磁場が存在するため外部磁場をかけずに NMR 信号を観測することができ、信号の周波数は観測核位置での内部磁場の大きさに相当する。La-Co 共置換 SrM 型フェライトでは 3 種類の信号 ($\sim 80, 310, 380$ MHz) が観測された (Fig. 5)^{11,12)}。内部磁場の違いは占有サイトの違いと考えることができ、磁氣的に異なる 3 種の Co が存在することが示唆される。また強度は占有数に相当し、80 MHz 付近の信号が最大強度を持つため、これが主要な Co 置換サイトである。この信号は磁場中での信号のシフトの様子からマイノリティスピンサイトのものであることまではわかる¹²⁾が、価数やスピン状態を含め、結晶学的な置換サイトの同定には至らなかった。

また、単結晶を用いた ^{57}Fe メスバウア分光^{13,14)} からは、信号強度と Fe の各サイトでの占有数の比例関係が成立していないことが明らかとなった。以前報告されていた ^{57}Fe メスバウア分光測定を用いた Co 占有サイトの議論では、Fe の信号強度の変化から間接的に Co 占有サイトを推定^{4,5)} しており、この様なサイトの同定は不適切であったと考えられる。磁場中でのスペクトルの分裂の様子から、各サイトでの局所的な磁気異方性を評価することができる。Co²⁺ 置換サイト近接の Fe は磁気異方性が向上するため、磁場中での各 Fe サイトの局所的な磁気異方性が見積もりから、Co²⁺ は $4f_1$ 及び $2a$ サイトに置換されていると推定された。また、Co の K_β X 線発光分光から、Co は全て 2 価の高スピン状態であることが確認された¹³⁾。

Co 置換サイトの直接的な決定は、放射光を用いた部分蛍光収量法により行われた¹⁵⁾。実験的には La-Co 共置換 SrM 型フェライトに特徴的なスペクトルが観測されたが、そのスペクトルの解釈には第一原理計算によるスペクトルの再現が必要で、Co²⁺ の主たる占有サイトは四面体サイトの $4f_1$ で、八面体サイトの $12k$, $2a$ に少量置換していると結論された。また、この第一原理計算では Co²⁺ が各サイトを置換した際のエネルギー、Co スピン方向の評価も同時に行なっており、

Co²⁺ のスピンの向きはどのサイトにおいてもホストサイトの Fe³⁺ のスピンの向きと同一向きであり、置換サイトとしては $4f_1$ が最安定、 $2a$, $12k$ がそれに次いで安定で、 $4f_2$ 及び $2b$ については 1 eV 程度エネルギーが高く、事実上置換しないであろうことが示唆された。

また、中性子回折は Fe と Co のコントラストがよくつくため、直接サイトの同定が可能である。我々の実験ではないが、これまで報告されているもの^{6,16)}では、どちらも $4f_1$ が主要な置換サイトとされており、今回の我々の結果と符合する。

以上のことから Co は複数のサイトに置換されており、 $4f_1$ が主で $2a$, $12k$ が次いで置換されているという結論に至った。また、上記の測定の議論を元に、 ^{59}Co -NMR の信号は、その強度から 80 MHz 付近のものが $4f_1$ (置換 Co の約 3/4)、300–400 MHz の 2 つを八面体サイトの $2a$ 及び $12k$ のそれぞれどちらかに対応づけることができる。Co は全て 2 価の高スピン状態であることから、四面体サイトと八面体サイトで周波数が大きく異なるのは軌道モーメントの違いによるものと考えられる。

マイノリティスピンサイト ($4f_1$) を Co²⁺ ($S = 3/2, 3\mu_B$) が多く占有するということは、フェリ磁性体の飽和磁化を増大させることに繋がり、これは残留磁化の増大とよく符合する。しかしながら、磁気異方性という観点では疑問が残る。上述した様に単純な結晶場の考察からは、主要な置換サイトである四面体配位の $4f_1$ サイトの Co²⁺ からは磁気異方性は期待できず、八面体配位の $2a$, $12k$ に置換した Co²⁺ の磁気異方性が重要と考えられる。すなわち、 $2a$, $12k$ サイトにわずかに置換された Co²⁺ が磁気異方性向上に重要で、 $4f_1$ を占めるほとんどの Co²⁺ は磁気異方性には寄与していないと考えることができてしまう。

3.3 高酸素圧効果

ここでは Co²⁺ の置換サイトや磁気異方性のメカニズムから離れて、La-Co 共置換 SrM 型フェライトの La 及び Co の固溶限について言及する。La-Co 共置換 SrM 型フェライトでは当初 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の表記で $x = 0.3$ 程度が固溶限と考えられてきた¹⁾。しかしながら上で確認した様に La と Co は必ずしも等量ではなく、La-Co 共置換 SrM 型フェライトの組成式としては $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ と表現するのが適切である。M 型フェライトを合成する標準的な温度 (1200–1300°C) では、大気圧中で原料であるヘマタイト (Fe_2O_3) のマグネタイト (Fe_3O_4) へ還元は起こらない¹⁷⁾が、M 型フェライト内では La³⁺ の存在により、Fe³⁺ の Fe²⁺ への還元が起こり得る。これまでも $\text{LaFe}_{11}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_{19}$ が存在¹⁸⁾し $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と全率固溶する¹⁹⁾ことが知られている。一方で、Co の置換量に上限があることに関しては、Fe²⁺ の発生が Co²⁺ の置換を阻害していると考えられる。最近、酸素 10 atm 気流中での溶媒移動浮遊帯域法により $x = y = 0.4$ の La-Co 共置換 SrM 型フェライトの単結晶育成が可能という報告²⁰⁾がなされた。これは、反応時の酸素分圧の上昇により、Fe²⁺ の発生を抑制し Co 置換量を増やせることを強く示唆している。そこで、我々はこれらの知見をもとに超高酸素圧下での置換試料合成に取り組んだ²¹⁾。

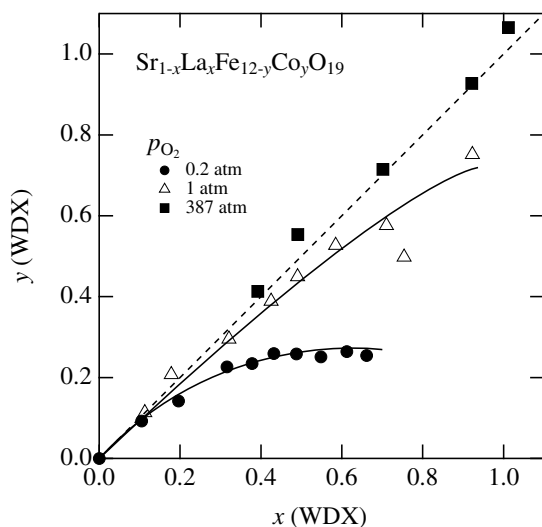


Fig. 6 La and Co concentration measured with WDX for the samples treated at several O_2 pressures. The upper limit of Co concentration increases with increasing O_2 pressure. $x=y$ relation is maintained with $p_{O_2}=387$ atm. The samples with $x>y$ were not in a single phase.

酸素分圧 ($p_{O_2}=0.2, 1, 387$ atm) を変えながら $x=y$ で仕込んだ多結晶試料を固相反応により合成し、試料中の M 相の組成を WDX により分析したものが Fig. 6 である。La はほぼ仕込み通りに入るが、濃度を上げていくと $x=y$ の関係から下側にずれ (Co 量が少なくなる)、第二相 (Co フェライトやオルソフェライト) が現れるようになる。大気中で合成した試料については、La 濃度は上昇するにも関わらず、Co 濃度が 0.25 程度で頭打ちになる。酸素分圧を上げると、Co 置換量の上限値が上がり、 $p_{O_2}=1$ atm では $x=0.92$ の時に $y=0.75$ 程度まで上昇することがわかった。また $p_{O_2}=387$ atm では $x=y$ の関係が $x=y=1$ まで保たれ、 $LaFe_{11}CoO_{19}$ が得られることが明らかとなった。 $p_{O_2}=387$ atm では、仕込み組成を $x>y$ の様にして Co が少ない状態から合成を行っても、M 相の分析組成では La 量と Co 量が等しくなることが判明し、 Fe^{2+} の発生が抑制されることで、 Co^{2+} の置換量の増大がなされることが確認された。

Co 高濃度化した多結晶試料について、磁場中配向させた試料を用い磁化困難方向への磁化曲線を測定を行うことで、磁気異方性を評価した (Fig. 7)。Co の濃度の増加に従い磁気異方性が単調に増加し、広い濃度範囲で Co が一軸磁気異方性向上に寄与することが明らかとなった。 $LaFe_{11}CoO_{19}$ では異方性磁界が $SrFe_{12}O_{19}$ の 3 倍程度まで増加することも判明した。

4 磁気異方性向上サイトの特定

高酸素圧下での合成により、高 Co 濃度の試料が得られ、広範囲に渡り磁気異方性と Co 置換サイトの対応を観測できるようになった。上述した様に、 ^{59}Co -NMR は直接 Co 置換サイトを決定はできないが、一度スペクトルとサイトの対応づけができると、分解能よくサイトの占有率を評価できる良いプローブである。いくつかの Co 濃度の異なる試料について

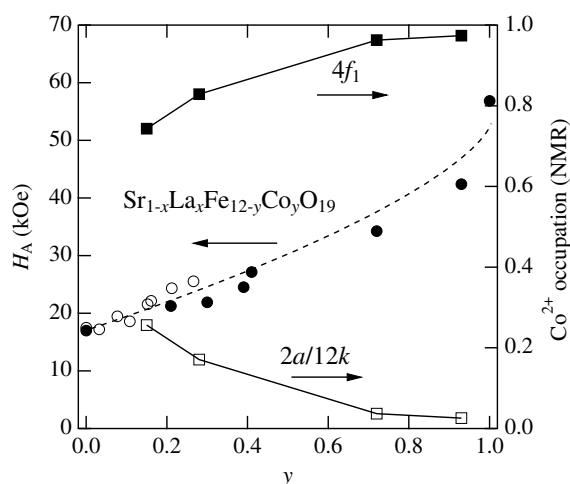


Fig. 7 (Left panel) H_A for the polycrystalline samples synthesized under high oxygen pressures (solid circles), plotted with H_A for the single crystals synthesized under ambient pressure (open circles). (Right panel) The fraction of Co^{2+} occupation site determined by NMR intensity.

スペクトルを観測したところ、各サイトの占有率が常に一定というわけではないことを見出した²²⁾。 $y(\sim x)=0.9$ の試料については、 Co^{2+} はほぼ $4f_1$ サイトを占有しており、マクロな磁化測定から磁気異方性が大きく増強されていることを考えると、 $4f_1$ の Co^{2+} が一軸磁気異方性を示していると実験的に結論することができる。 $4f_1$ サイトの Co^{2+} と磁気異方性に直接相関があることを示したのはこれが初めてと思われる。

しかしながら、やはり上述した様に教科書的な結晶場の考察からは、四面体配位の Co^{2+} には軌道自由度が残らないため、 $4f_1$ サイトの Co^{2+} が磁気異方性の起源と納得し難い。この理解には、高度な理論的な支援が必要であった。井上による Co^{2+} 周辺の O^{2-} を含めた電子軌道クラスタ計算の結果、 $4f_1$ サイトでは四面体の局所的な歪みにより一軸磁気異方性が誘起されるということが示された^{23,24)}。また一方で八面体配位サイトにおいては、どのような歪みによっても容易面型 (または中間角度が安定) の磁気異方性にしかならないことも示された。これらのことは、 $2a$ や $12k$ サイトに入った Co^{2+} の存在は一軸磁気異方性向上には不利であることを示唆している。

以上により、La-Co 共置換 M 型フェライトにおいて、 Co^{2+} は主に四面体配位の $4f_1$ サイトを置換し、それが一軸磁気異方性を示していることが明らかとなった。

5 今後の展望、結言

本稿では、La-Co 共置換 M 型フェライトの一軸磁気異方性増強起源を解明するために我々が行った一連の研究について、経緯を辿りながら紹介した。最終的には、四面体サイト $4f_1$ に置換された Co^{2+} が一軸磁気異方性増強に寄与していると結論された。また、同時に八面体サイト $2a$ 、 $12k$ サイトに少量置換されている Co^{2+} は一軸磁気異方性増強や飽和磁化増強には不利に働く。La-Co 共置換 M 型フェライトのさらなる高性能化に向けた合理的な材料設計指針を得るという

のが我々の目標であったが、「置換される Co^{2+} を 4f サイトに集中させる」ということが今後の材料開発の指針となる。La-Co 共置換 M 型フェライトの一軸磁気異方性増強起源について結論を得ることができたが、ある一つの画期的な結果により問題が解決したというよりは、紆余曲折を経た上での多くの積み重ねにより議論の収束をみたと言える。一連の研究についてまとめる機会を頂けたことに感謝申し上げたい。

謝 辞

本研究は多くの方々との共同研究によりなされたものです。とりわけ、著者の所属研究室である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には、本テーマの開始時より研究の意義、方向性についてご指導ご議論頂きました。また、田畑吉計准教授及び、本テーマを担当した歴代の大学院生諸氏には、共同で実験の遂行及び実験結果の検討をしていただきました。京都大学大学院理学研究科の吉村一良教授、植田浩明准教授、道岡千城博士には試料合成にあたりご助言、ご議論頂き、高酸素圧下での合成については同志社大学の廣田健教授、加藤将樹教授にご協力頂きました。 ^{57}Fe メスバウア分光では、兵庫県立大学小林寿夫教授、池田修悟准教授、永澤延元博士、また第一原理計算には大阪府立大学の池野豪一准教授にご協力頂き、核磁気共鳴実験では日本原子力研究開発機構の酒井宏典博士及びフランス IPCMS Strasbourg の Christian Mény 博士にお世話になりました。深く御礼を申し上げます。井上順一郎名古屋大学名誉教授には、微視的観点による磁気異方性についてご教授ご議論頂きました。本研究は科学技術振興機構の産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」の支援を受け、「鉄系酸化物磁石の飛躍的高機能化を目指した微視的評価技術の開発と保磁力機構の解明（研究代表中村裕之）」及び「遷移金属元素の価数に着目した鉄系酸化物磁石の実用材周辺の基礎科学とその高性能化に向けた物質設計指針の提案（研究代表 中村裕之）」の課題のもと行われたものである。

文 献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi: J. Magn. Soc. Jpn., **23** (1999) 1093-1096.
- 2) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, S. Toyota: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 541-546.
- 3) R. C. Pullar: Prog. Mater. Sci., **57** (2012) 1191-1334.
- 4) G. Wiesinger, M. Müller, R. Grössinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, J.-M. Le Breton, J. Kreisel: phys. stat. sol. (a), **189** (2002) 499-508.
- 5) A. Morel, J.-M. Le Breton, J. Kreisel, G. Wiesinger, F. Kools, P. Tenaud: J. Magn. Magn. Mater., **242-245** (2002) 1405-1407.
- 6) J.-M. Le Breton, G. Wiesinger, C. T. Blanco, O. Isnard, J. Teillet, R. Grössinger, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud: Proc. ICF8, (2000) 199-201.
- 7) M. W. Pieper, F. Kools, A. Morel: Phys. Rev. B, **65** (2002) 184402.
- 8) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: J. Solid State Chem., **239** (2016) 153-158.
- 9) L. Lechevallier, J.-M. Le Breton, J. Teillet, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud: Physica B, **327** (2003) 135-139.
- 10) N. Langhof, M. Göbbels: J. Solid State Chem., **182** (2009) 2725-2732.
- 11) H. Nakamura, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, C. Mény: J. Phys.: Condens. Matter, **28** (2016) 346002.
- 12) H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takao, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: Phys. Rev. B, **98** (2018) 054403.
- 13) M. Oura, N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, N. Hiraoka, H. Kobayashi: J. Appl. Phys., **123** (2018) 033907.
- 14) N. Nagasawa, M. Oura, S. Ikeda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, H. Kobayashi: J. Appl. Phys., **128** (2020) 133901.
- 15) H. Kobayashi and H. Ikeno in preparation.
- 16) Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi, T. Nakagawa: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011) 285-290.
- 17) B. Sundman: J. Phase Equilib., **12** (1991) 127-140.
- 18) V. L. Moruzzi, M. W. Shafer: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960) 367-372.
- 19) D. Seifert, J. Töpfer, F. Langenhorst, J.-M. Le Breton, H. Chiron, L. Lechevallier: J. Magn. Magn. Mater., **321** (2009) 4045-4051.
- 20) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura: Phys. Rev. B, **95** (2017) 224421.
- 21) T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, H. Nakamura: Mat. Res. Bull., **104** (2018) 87-91.
- 22) H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Mény: J. Phys. Mater., **2** (2019) 015007.
- 23) J. Inoue, H. Nakamura, H. Yanagihara: T. Magn. Soc. Jpn., **3** (2019) 12-18.
- 24) J. Inoue, H. Onoda, H. Yanagihara: J. Phys. D: Appl. Phys., **53** (2020) 195003.