

La-Co 置換 CaM 型フェライトの単結晶育成

和氣剛, 宇治克俊, 岡崎秀祐, 田畑吉計, 中村裕之

(京大院工)

Single crystal growth of La-Co co-substituted CaM-type ferrite

T. Waki, K. Uji, S. Okazaki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

1 はじめに

マグネトプランバイト型フェライト (M 型フェライト; $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) は永久磁石材料として重要な化合物であり、長年置換効果が研究されてきた。現在主流の製品の母材は La-Co 置換 SrM であり、 Co^{2+} が保持力の向上に寄与していると考えられているが、微視的磁気プローブ毎に Co の置換サイトの見え方が異なり、Co の電子状態について統一的な見解が得られていない。これはプローブの特性のみならず、Co の電子状態が合成条件などにも依存する可能性があり、被測定試料の曖昧さも問題であった。我々は組成と磁性の対応を明らかにするため、La-Co 置換 SrM の単結晶育成に取り組んできた。そして、組成について従来の設計前提が成立していないことを明らかにした¹⁾。組成の曖昧さの解消は La-Co 置換 SrM に限らず重要である。最近我々は、高性能磁石 La-Co 置換 CaM²⁾ への展開を念頭に、Co を導入していない La 置換 CaM の単結晶育成を行い、組成について、La にはある程度の固溶域があること、Fe サイトへの Ca の侵入が考えられることを報告した³⁾。本研究では、La-Co 置換 CaM の単結晶育成、その組成及び磁性について報告する。

2 実験方法

La-Co CaM の単結晶試料は CaO フラックス法により合成した。出発原料は CaCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を用い、所定の組成で混合した後、白金ルツボ中で単結晶を育成した。1400°C で 12 時間保持の後、2.5°C/h で 1200°C まで冷却、その後炉冷した。得られた単結晶試料は一部を粉砕して粉末 X 線回折を行い M 相であることを確認した。組成分析は波長分散型 X 線分析装置を用いて行い、強度補正用の参照物質として CaF_2 , LaAlO_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Co 単結晶を用いた。磁性は SQUID 磁束計を用いて評価し、飽和磁化、異方性磁界を見積もった。

3 結果および考察

フラックス法による単結晶育成により、La 及び Co 量の異なる単結晶の合成に成功した。組成分析の結果、 $\text{Ca}_x\text{La}_y\text{Fe}_z\text{Co}_w\text{O}_{19}$ ($x+y+z+w=13$) としたとき、 $z+w \approx 11.9$ となり、Co 非置換系と同様、遷移金属サイトへの Ca の同等程度の侵入が考えられる。また、La の範囲は本実験では $0.37 \leq y \leq 0.59$ で、Co の最大置換量は $w = 0.36$ であった。

Fig.1 は $T = 5 \text{ K}$ における、磁化曲線である。磁化容易軸方向の磁化はすみやかに立ち上がり飽和する一方で、磁化困難軸方向には、組成に応じて非線形な磁化の増大が観測された。 $w = 0$ の試料では不連続な磁化のジャンプが存在するが、NMR 測定の結果よりスピントリップ転移であることがわかっている⁴⁾。Co 置換量が増加するにつれ初期磁化率が小さくなり異方性が増大している。また高磁場側では上に凸の振る舞いが見られ、飽和する磁化が上昇している。磁化容易軸と磁化困難軸の磁化過程が囲む面積から異方性磁界 H_A を見積もった所 (Fig.1 内挿図)、Co 濃度の上昇に従い単調に H_A が上昇する振る舞いが見られ、 $w = 0.36$ の試料では La-Co SrM 系の最大値 (25 kOe, $w = 0.27$) を超える 27.5 kOe とする値が得られた。

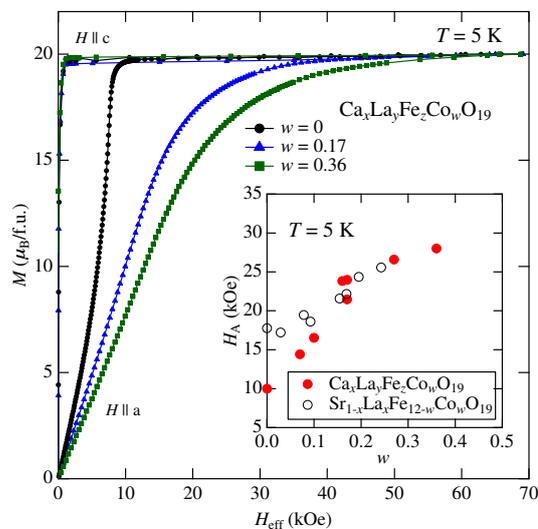


Fig. 1 磁化曲線

References

- 1) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura: *J. Solid State Chem.*, **239**, 153 (2016).
- 2) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, and S. Toyota: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **55**, 541 (2008).
- 3) 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之: 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 9pA-4 (2015).
- 4) 高尾健太, 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之: 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集, 9pA-1 (2015).