

M型フェライトにおけるFe²⁺の異方性: La-Na M型フェライト

和氣剛, 高尾健太, 田畑吉計, 中村裕之

(京大院工)

The magnetic anisotropy of Fe²⁺ in M-type ferrite: study on the La-Na M-type ferrite

T. Waki, K. Takao, Y. Tabata, H. Nakamura

(Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

1 はじめに

六方晶マグネトプランバイト型フェライト ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$; $A = \text{Ca, Sr, Ba, La, Pb}$) は、永久磁石材料として大量に利用されている。現在主流の材料は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr^{2+} (SrM) と Fe^{3+} の一部を La^{3+} と Co^{2+} でそれぞれ置換したもので¹⁾、 Co^{2+} の残留軌道モーメントが磁気異方性を増強していると考えられており、 La^{3+} は電荷補償のため添加されている。近年、電荷補償は必ずしも La^{3+} と Co^{2+} の間のみで行われるのではなく、 Fe^{3+} の還元により発生する Fe^{2+} も加わって電気的中性が保たれていることが明らかとなった^{2,3)}。 Fe^{2+} も残留軌道モーメントを有するため、磁気異方性に寄与すると考えられるが、最近 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{19}$ で Fe^{2+} の存在により一軸異方性が増強されている⁴⁾と報告され、M型フェライトにおける Fe^{2+} の磁気異方性が注目されている。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) において、系統的に Fe^{2+} の効果が調査されており、 $0 < x < 0.7$ では一軸異方性が低下する一方で、 $0.7 < x$ では増強されることが報告されている⁵⁾。 Fe^{2+} の単イオン異方性が系全体の異方性に影響を及ぼしていると考えられるが、一方で Fe^{2+} の異方性が濃度で決まるとは考えにくく、異方性を決定づける要因の解明が不可欠である。最近、六方晶フェライトの置換 Co^{2+} の磁気異方性が局所歪に敏感である⁶⁾ことが示され、 Fe^{2+} の異方性との関連に興味を持たれる。本研究では Sr-La 系以外で Fe^{2+} を含む M型フェライトとして (NaLa)M⁷⁾ に着目し、その単結晶試料を用いた磁性研究を行った。

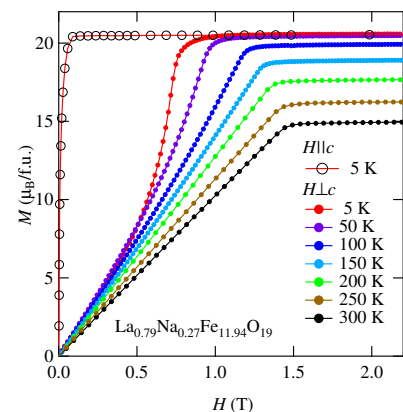


Fig. 1 (NaLa)M の磁化曲線

2 実験方法

(NaLa)M の単結晶試料はセルフフラックス法により合成した。原料は La_2O_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 の粉末を用い、金属組成が $\text{La} : \text{Na} : \text{Fe} = 0.65 : 1.85 : 12$ となるように秤量した。混合した原料を白金のつぼに入れ、電気炉で 1400°C まで加熱した後、 1100°C まで $-2.5^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐冷し、その後室温まで炉冷し単結晶を得た。相同定は粉末 X 線解析により行い、組成については波長分散型 X 線分析にて金属イオン量を定量した。磁化測定は SQUID 磁束計を用い、単結晶試料の磁化容易軸 ($H \parallel c$) 及び困難軸 ($H \perp c$) 方向について行った ($T = 5 - 300 \text{ K}$, $H = 0 - 7 \text{ T}$)。測定した磁化は形状を勘案し反磁場補正を行った。

3 結果および考察

フラックス合成の結果、平板状の単結晶試料を得た。粉末 X 線回折により M 相であることを確認し、格子定数は $a = 5.885 \text{ \AA}$, $c = 22.954 \text{ \AA}$ と文献値⁷⁾とよく一致した。組成については $\text{Na} + \text{La}$ と Fe の比が $1 : 12$ からずれ ($= 1 : 11.3$)、A サイトのイオンが過剰であるが、(CaLa)M でも同様のことが報告されている⁸⁾。金属イオンを 13 で規格化すると $\text{La}_{0.79}\text{Na}_{0.27}\text{Fe}_{11.94}\text{O}_{19}$ となり、 Fe^{2+} の量は 0.46 と見積もられる。 $T = 5 \text{ K}$ の磁化困難軸方向の磁化曲線には 0.7 T 付近でスピンフリップ転移が観測され、温度の上昇とともに線形の振る舞いとなる (Fig. 1)。また、全温度域で $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と比べ異方性が低下している。磁化困難軸方向へのスピンフリップ転移は、 Fe^{2+} の異方性エネルギーに c 軸と垂直方向に極小が存在するためと考えられ、この単イオン異方性が、系全体の異方性を低下させている。 Fe^{2+} の量は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ で異方性磁界が低下している組成のものと同程度である。一方で、軸比 c/a は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x > 0.7$) と同程度で、単純な軸比を異方性を決める因子と解釈することはできない。今後はより詳細な局所構造を検討する必要がある。

References

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **239**, 153 (2016).
- 3) N. Langhof and M. Göbbels, J. Solid State Chem. **182**, 2725 (2009).
- 4) H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, and K. Yoshimura, Phys. Rev. B **95**, 224421 (2017).
- 5) M. K upferling, R. Gr ossinger, M. W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter, and F. Kubel, Phys. Rev. B **73**, 144408 (2006).
- 6) J. Inoue, private communication.
- 7) D. Le Roux, H. Vincent, J. C. Joubert, and M. Vallet-Regi, Mat. Res. Bull., **23**, 299 (1988).
- 8) K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, J. Solid State Chem. **245**, 17 (2017).