

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420710

研究課題名(和文) 次世代鉄系酸化物磁石の開拓を目指したフェライト単結晶の育成と磁気異方性の評価

研究課題名(英文) Single crystal growth and anisotropic magnetic properties of ferrite materials aiming to develop iron-based oxide magnets for future generations

研究代表者

中村 裕之(Nakamura, Hiroyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00202218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：永久磁石母材であるマグネトプランバイト型フェライトの単結晶をフラックス法で合成し構造および磁気特性を評価した。Ca-La-Coフェライト磁石の母材であるCa-Laフェライトに対してはまず相安定性の評価を行った。その結果正規組成より常に鉄が不足し、何らかの構造異常が存在することが分かった。この結果はメスバウア分光実験でも支持された。また低温域で困難軸方向磁化にメタ磁性的なふるまいを初めて見出した。57Fe-NMRの結果よりこれは12kサイトの容易軸のスイッチ現象である可能性が高い。さらに、La-Co共置換Srフェライトに対して59Co-NMRよりCoの電荷・スピン状態のサイト依存性を議論した。

研究成果の概要(英文)：Structural and magnetic properties of magnetoplumbite-type ferrites, base materials of permanent magnets, were characterized with use of single crystals grown by flux methods. For Ca-La ferrite as the base material of the Ca-La-Co high-performance magnet, phase stability study revealed that the amount of Fe is always less the M-type regular value, suggesting a certain anomaly in the structure. This is supported by 57Fe Mossbauer spectroscopy. A jump in the hard-axis magnetization was found at low temperature. 57Fe NMR study for the single crystal under external field revealed that this phenomenon is related the the switching of the easy axis of the Fe moment at the 12k sit. Site-dependent Co valence and spin state in the La-Co co-substituted Sr ferrite were also discussed on the basis of 59Co NMR.

研究分野：磁性物理・磁性材料

キーワード：フェライト磁石 マグネトプランバイト型 単結晶 フラックス法 メスバウア分光 核磁気共鳴 磁気異方性 メタ磁性

1. 研究開始当初の背景

希土類金属原料の供給逼迫により、元素戦略的な新たな永久磁石材料の開発が強く望まれている。フェライト磁石は、その性能は希土類磁石には劣るものの、安価であることや化学的に安定であることが理由で現在でも民生品として広く用いられている。実際、製造量は、重量比にすると全磁石生産量の8割から9割がフェライト磁石であるといわれている。従って、新たな永久磁石物質探索という観点に立ったとき、ネオジム磁石を凌駕する、あるいはそれに匹敵するような強い磁石の開発を目指すのとは別に、フェライト磁石の高性能化を図ることは意義が大きく、性能の向上がたとえわずかであってもその社会的インパクトは大きい。最近では、希土類磁石の高騰により、従来、希土類磁石を用いていた分野でもフェライト磁石への代替が加速されており、フェライト磁石の高性能化への要請は益々高まっている。

申請者は、平成19年度から24年度上期にかけて、文部科学省地域産学官連携科学技術振興事業地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)「京都環境ナノクラスター」の「高機能金属部材の革新的低環境負荷技術の事業化(研究代表者:松原英一郎)」の枠組みの中で、京都大学工学研究科材料工学専攻と日立金属株式会社との共同研究として行われたプロジェクトに連携研究者的役割で加わり、フェライト酸化物磁石の高性能化を目指した基礎研究に協力してきた。その研究の過程で認識したことは、この分野では極めて複雑な結晶構造や磁気構造を微視的に評価する手段が未確立であり、その確立が特に産業界から強く望まれているという事実である。すなわち、六方晶M型フェライトでは磁性を担う鉄サイトが5サイトあり、そのいずれかを別の元素(具体的にはコバルト)で置換することで性能が向上するが、置換元素がどのサイトを占有するかは実験的に確立しておらず、そのことが磁気特性向上機構の議論や新たな材料設計を阻む原因としてクローズアップされた。すなわち、トライアンドエラーの材料開発を超えて、より合理的な材料設計を行うためには、何よりもまず評価技術の確立が必須である。我々はその要請を受けて、いくつかの大学および研究機関と協力し、その問題に正面からアプローチするために、平成23年度に募集された科学技術新興機構産学共創基礎基盤研究プログラムの「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」に応募し、幸いにも採択され「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」というテーマで評価技術の確立を目指しているところである(以下、JSTプロジェクトよぶ)。本申請の発想は、それら2つプロジェクトを通じて得た知見に基づくものである。

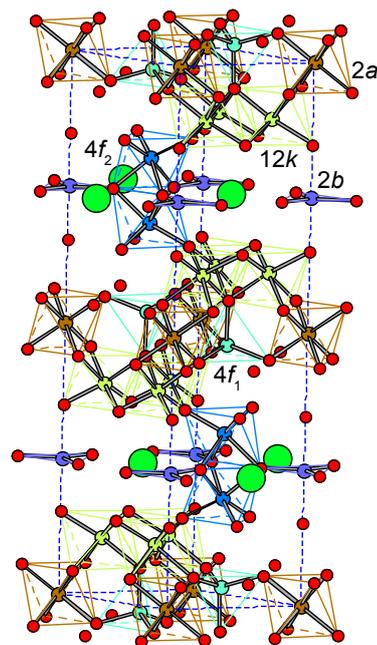


図1: フェライト磁石母材の結晶構造であるマグネトプランバイト型構造(緑: Sr, 青: Fe, 赤: O)。鉄は5サイトある(12k, 4f1, 4f2, 2a, 2b)。

永久磁石の開発には大きく分けて2つのステップが存在する。1つは物質の本質的な性質としての自発磁化や磁気異方性が優れた物質を見出すステップであり、もう1つは、結晶の粒径・配向や析出物をコントロールし、保磁力の高い材料を作り込んで行くための製造プロセスの開発である。前者は固体化学的あるいは物性物理学的な研究に相当する。通常、このステップは新たな物質が発見されると集中的に行われ、製品が世に出る際には基礎研究の役割は終了している。しかし、我々が上記の2つのプロジェクトを通じて学んだことは、こと六方晶M型フェライト磁石に関しては、基礎研究、特に単結晶を用いた物質本来の性質の評価、が未だ不完全であり、基礎の理解が、今後の新たな材料開発への近道になり得るという点である。この部分がこれまで放置されてきたのは、単結晶の作製が困難であったためである。我々は、JSTプロジェクトの中心的課題の1つとして単結晶の育成を掲げ、いくつかの手法を検討したが、幸運にも、フラックスとしてNa₂CO₃を用いるフラックス法で比較的容易に置換系の単結晶が得られることがわかった。JSTプロジェクトの目的は評価技術の確立であり、また平成25年度末で終了するため、次のステップとして実際のモノを対象とした研究に歩を進めたいと考えている。これが本申請の動機であり、本申請書の内容はその第1歩という位置づけである。JSTプロジェクトで、容易な単結晶育成法が見出されたことは基礎科学的な観点からは極めて意義が大きく、これまで違った次元で物性評価が可能

になったことを意味する。本研究では、実用材周辺の置換系に対し、単結晶を用いて特に磁気異方性を評価し、保磁力の機構の解明や次世代磁石の開発指針の提案等を念頭において、ワンランク上の系統的な物性の理解を目指す。

2. 研究の目的

フェライト磁石の単結晶育成環境（雰囲気制御が可能なもの）を新たに整備し、実用材周辺の置換系単結晶を系統的に作製し、磁気特性の組成依存性を評価する。また基礎研究の立場から重要と考えられる別の元素の置換系に対しても同様の実験を行い、コバルト系との比較対照を行う。それらの結果を元に、置換元素の役割を議論し、異方性増大の機構の解明や、磁気特性向上の指針の提案を目指す。

3. 研究の方法

フラックス法によるフェライト単結晶育成の環境（雰囲気制御が可能なタイプ）を新たに整備し、実際に置換系の単結晶を系統的に作製する。現有炉では大気中での育成のみが可能であるが、育成環境の自由度を増やし、育成可能な結晶のバリエーションを広げることが目的として、雰囲気制御が可能な電気炉を導入する（この導入が本研究の目玉である）。具体的な置換元素としては、コバルトに加えて、今後の検討を経て基礎的な観点から有用であるものをいくつか選択する。育成した単結晶を用いて、磁気特性（磁化およびメスバウア分光）を評価する。以上の測定結果を前提に、磁気相図の確立、磁気特性に対する添加元素の役割の同定、さらには磁気特性改善の新たな指針の獲得を目指す。

4. 研究成果

(1) La-Co 共置換マグネトプランバイト型フェライトのサイト依存コバルト電子状態：⁵⁹Co-NMR による研究

よく知られた永久磁石の母材である La-Co を共置換したマグネトプランバイト型ストロンチウムフェライト (SrFe₁₂O₁₉) の評価済単結晶を粉末化したものに対して、⁵⁹Co 各磁気共鳴を広い周波数範囲に渡って測定した。その結果、高周波域と低周波域の両方に ⁵⁹Co-NMR の信号が観測されたが、これは置換コバルトに高スピン状態と低スピン状態が共存するか、あるいは特定のサイトを占有する Co に軌道磁気モーメントが存在することを示唆する。また、従来、置換 Co は 2 価と考えられてきたが、3 価の Co が共存する可能性が示唆された。これは置換 Co は異なる局所環境をもつ異なる結晶学的サイトに分布し、Co の電子状態はこれまで考えられていたのよりずっと不安定であることが分かった。本研究はフランス・ストラスブールの C. Meny との共同研究であり、⁵⁹Co-NMR 実験はストラスブールの広帯域装置を用い

て行われた。この研究の成果は雑誌 J. Phys.:Condens. Matter に公表予定である。

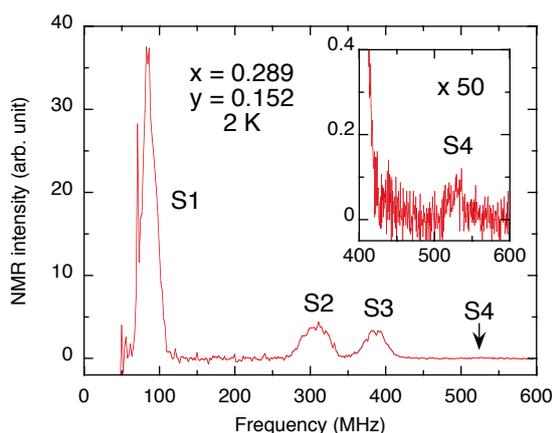


図 2 : La-Co を共置換した SrFe₁₂O₁₉ のゼロ磁場における ⁵⁹Co-NMR スペクトル。温度は 2 K。横軸は周波数であるが、内部磁場の大きさに対応する。（換算係数すなわち核磁気回転比は 10.05 MHz/T）この結果は局所環境の異なる Co が存在することを示している。

(2) Ca-La マグネトプランバイト型フェライトの相安定性、単結晶育成および異方的磁性
Ca-La マグネトプランバイト型フェライト（一般式 Ca_xLa_yFe_zO₁₉）は高性能 Ca-La-Co フェライト磁石の母材である。本系についてはこれまで金属元素の固溶域に関する情報が確立していなかった、そこで、様々な初期組成から多結晶試料を多数合成し、その組成を波長分散型 X 線分光 (WDX) で調べた。1250℃より炉冷した試料に対して、Ca, La, Fe の固溶域は、 $x + y + z = 13$ と仮定して、それぞれ $0.45 \leq x \leq 0.70$, $0.39 \leq y \leq 0.66$, $11.82 \leq z \leq 11.92$ であることがわかった。すなわち、Ca と La はある程度置き換わるが、Fe はほとんど固溶域がない。 $z/(x + y)$ の値は M 型構造の正規値 12 より常に小さく、このことは Ca の Fe サイトへの侵入、あるいは Ca-La-O 積層中の積層欠陥の存在を示唆する。

また、さまざまな Ca/La 比の Ca_xLa_yFe_zO₁₉ の単結晶の育成にも、自己フラックス法を用いて成功した。その結晶に 1 つに対して誘導結合プラズマ原子放射分光 (ICP) による組成分析を行い、上記 WDX による組成分析の信頼性を確認した。また、単結晶を用いて磁気異方性を直接評価した。その結果、飽和磁化やキュリー温度は金属元素の組成にほとんど依存しないことがわかった、また、低温域で困難軸方向の磁化に鋭い上昇、すなわちメタ磁性的な転移をはじめて見出した。これはスピン再配列転移と考えられ、La 置換に伴う Fe²⁺ の出現と関連すると考えられる。本研究の成果は雑誌 J. Solid State Chem. に投稿中である

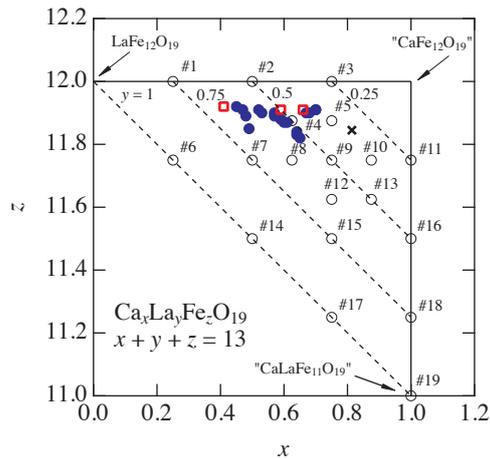


図3 : Ca-La フェライトの組成図. 白丸が初期組成を表し, 黒丸, 四角, ×はそれぞれ多結晶試料の分析値, 単結晶試料の分析値, 文献値 (Lotgering and Huyberts 1980) である.

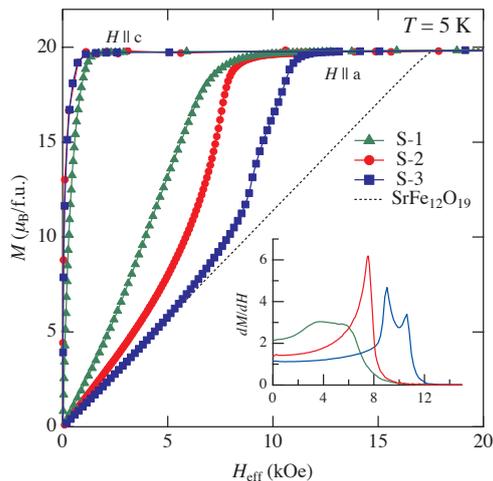


図4 : Ca-La フェライト単結晶の磁化曲線, 3つの試料の容易軸方向と困難軸方向のデータを示す (S-1: $x = 0.66, y = 0.43, z = 10.93$. S-2: $x = 0.58, y = 0.51, z = 10.93$. S-3: $x = 0.41, y = 0.67, z = 11.04$). 挿入図は困難軸方向の磁化の磁場微分を表す. 試料 S-2 で最もシャープな以上が観測され, S-3 ではそれが2段階になる.

(3) マグネトプランバイト型 Ca-La フェライト単結晶のメスバウア研究

高性能永久磁石の母材であるマグネトプランバイト型 Ca-La フェライトの単結晶に対して ^{57}Fe メスバウア分光を適用した. マグネトプランバイト型構造中に存在する5つの結晶学的異なる Fe サイトに存在する Fe^{3+} に対応する5成分のサブスペクトル以外に少なくとも2つの成分が存在することがわかった. その1つは, 内部磁場の大きさやアイソ

マーシフトから考えて, La 置換に伴う電荷補償で出現した Fe^{2+} によるものと考えられる. Ca-La フェライトでは Fe の組成が常に 12 より小さくなることが知られているが, もう1つの成分はこの点と関連すると考えられる. すなわち, Ca の一部が特定の Fe サイトを占有するか, あるいは, Ca-La-O の積層にある頻度で積層欠陥が存在する可能性がある. 六方晶フェライトはいくつかの「ブロック」の組合せで様々な構造のバリエーションができることが知られているが, Ca-La 系は何らかの長周期構想を持つ可能性も示唆される. 本研究の成果は雑誌 Hyperfine Interaction に投稿中である.

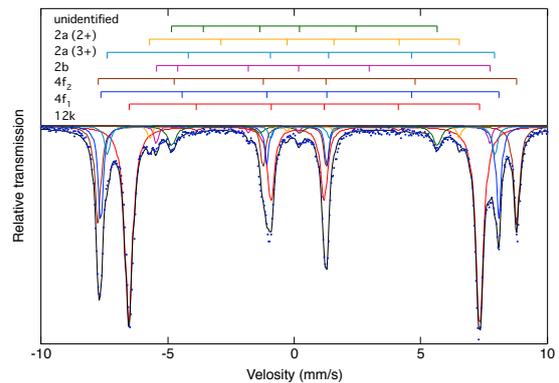


図5 : Ca-La フェライト単結晶の ^{57}Fe メスバウアスペクトル. 温度は室温. c 軸がガンマ線と平行の条件. 題2, 題4の吸収線が存在しないことから, 磁気モーメントがc軸に平行(または反平行)であることがわかる. 実線は7成分を仮定したフィットを行った結果.

(4) Ca-La マグネトプランバイト型フェライトのメタ磁性の起源: ^{57}Fe -NMRによる研究

Ca-La マグネトプランバイト型フェライトで見出された困難軸方向のメタ磁性の起源を調べるために, 単結晶を用いて磁場中で ^{57}Fe 核の NMR 実験を行った. その結果, 転移磁場で 12k サイトの局所磁場が不連続に変化することを初めて微視的に捉えた. このことは 12k サイトのスピン再配列に対応するが, この転移はフェリ磁性の反平行結合が壊れることには対応しないので, スピンの容易軸が磁場によって変化したと解釈すべきである. 12k サイトの局所主軸は c 軸からずれているが, 本結果は 12k サイトの異方性軸が不安定であり, 容易に変化しうることを示している. このことは六方晶フェライトにおいて, 軸性と面内の異方性が容易に入れ替わることの説明を与える.

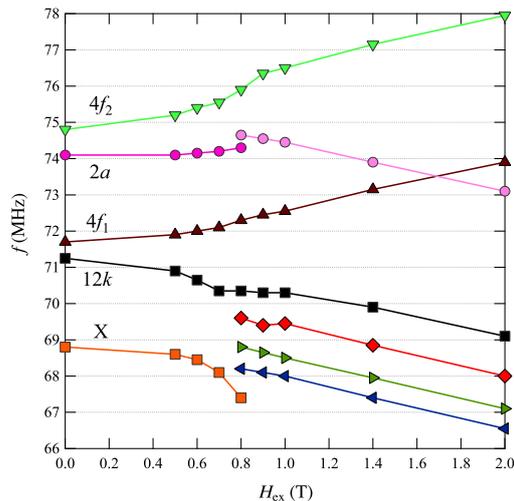


図5 : Ca-La フェライト単結晶の ^{57}Fe -NMR 共鳴周波数の磁場依存性. 温度は 4 K. 12k サイトの共鳴が 0.8 T 付近で不連続に分裂・変化する.

(5) 総括

本研究を通じて、マグネトプランバイト型フェライト中の 3d 遷移金属元素 (Fe, Co) の電荷や電子状態が従来考えられていたより不安定であることが明らかになった。また、構造の自由度も大きいことが認識された。このことはそれらの自由度を積極的に制御することで磁気特性を変化させることができることを示唆しており、次世代磁石開発に 1 つの指針を与えるものである。

なお、JST の産学共創基礎基盤研究プログラムの援助でフェライト磁石関連の研究を平行して進めているが、以上および以下の業績にはその成果は含めていない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Hiroyuki Nakamura, Aiko Shimoda, Takeshi Waki, Yoshikazu Tabata, and Christian Meny, Site-dependent cobalt electronic state in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type ferrite: ^{59}Co nuclear magnetic resonance study, J. Phys.: Condens. Matter 査読有, 28 (2016) accepted for publication.

[学会発表] (計 7 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 裕之 (NAKAMURA, Hiroyuki)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00202218

(2) 研究分担者

田畑 吉計 (TABATA, Yoshikazu)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00343244

和氣 剛 (WAKI, Takeshi)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50463906

(3) 連携研究者

なし