

LaCo 含有 M 型 Sr フェライトの結晶磁気異方性 Magnetocrystalline Anisotropy of M-Type Sr-Ferrite Containing Lanthanum and Cobalt

西尾博明・飯田和昌・皆地良彦・増澤清幸・川上みゆき・田口 仁
TDK (株) 基礎材料研究所、成田市南羽鳥松7下 570-2 (☎ 286-8588)

H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, and H. Taguchi
Materials Research Center, TDK Corp. 570-2 Matsugashita, Minami-Hatori, Narita 286-8588
(1998 年 10 月 12 日受理、1999 年 1 月 21 日採録)

The magnetic anisotropy constant K_1 and anisotropy field H_A of M-type Sr-ferrite containing La and Co ($\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$) were investigated by the singular-point detection (SPD) method using a pulsed field and SQUID magnetometers, and also by torque measurements. The value of $H_A = 22.2$ kOe was obtained by the SPD method at 298 K. The K_1 value was 4.2×10^6 erg/cm³ at 298 K, which was determined by extrapolation to the high field of the coefficient of the $\sin(2\phi)$ term calculated by Fourier analysis of unsaturated torque curves. This value was 15 % larger than that of conventional Sr-ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) in the temperature range from 77 to 373 K.

Key words: permanent magnet, M-type ferrite magnet, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, magnetocrystalline anisotropy, anisotropy constant, anisotropy field

1. はじめに

M 型 Sr フェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 以下 SrM と略す)の結晶磁気異方性定数(K_1)および異方性磁界(H_A)は、 $K_1 = 3.5 \sim 3.6 \times 10^6$ erg/cm³ ($H_A = 18.5 \sim 19.5$ kOe)と報告されているが^{1)~5)}、フェライト磁石でこれ以上の値は報告されていない。一方、筆者らは、最近 LaCo 含有 Sr フェライト $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ {以下 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ と略す}によって、高い磁気特性を達成した⁶⁾。このため、この組成における K_1 または H_A を、異なる三方法を用いて SrM と比較した。また、不飽和トルク曲線の二回対称成分外挿法を用いて⁷⁾、77-623 K における K_1 を SrM と比較したので、これらの評価結果を報告する。

2. 実験方法

測定に用いた $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ 磁石の作製方法の概要は以下の通

りである⁶⁾。原料として炭酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化コバルトおよび酸化ランタンを、焼結助剤としてシリカおよび炭酸カルシウムを所定量秤量し、溶媒として水を用いてアトライタ中で 2h 混合した。得られたスラリーを乾燥、整粒し、大気中 1200°C で仮焼後、シリカおよび炭酸カルシウムを添加し、乾式振動ミルを用いて粗粉碎を行った。次に、オレイン酸を添加したキシレン溶媒中でボールミルにより 40 h 粉碎し、スラリー濃度を調整後 10 kOe で磁界中プレスを行い、直径 30mm、高さ 17mm の成形体を作製し、大気中 1200 および 1240°C で焼成した。実験に用いた試料の焼成温度 T_2 、焼結密度 ρ 、X 線密度 ρ^* および自記磁束計を用いて測定した 298 K における磁石特性を Table 1 に示す。

磁気異方性は次に示す三方法で評価した。Asi らは、磁化困難方向の高磁界における磁化(J)の磁界(H)による二回微分値 d^2J/dH^2 が特異点を示す磁界が、 H_A に対応することを報告している^{8)~10)}。さらに、Scholl らはこの方法を SPD(singular point detection)法と名付け、Ba フェライト単結晶および多結晶体の H_A を測定し、単結晶においてはトルク法と一致することを報告している¹¹⁾。本研究では、パルス幅 13ms のパルス磁力計を用いて 298 K における磁化困難方向の初磁化曲線を 50 kOe まで測定し、検出信号である dJ/dH を微分して d^2J/dH^2 を求め、その特異点に対応する磁界から H_A を決定した(以下、PULSE-SPD 法と略す)^{7), 12)}。磁化容易および困難方向の測定に用いた試料は、1240°C で焼成した同一の焼結体からそれぞれ加工した。試料の直径および高さ(磁界印加方向)は 8.4mm であり、反磁界係数 $N=0.24$ として反磁界を補正した。

二番目の方法は、最大磁界 50 kOe の SQUID 磁力計を用いた。298 K における磁化困難方向の磁化を 100 ± 0.1 Oe 毎に 5 桁まで測定し、磁化の差から d^2J/dH^2 を求め、その特異点に対応する磁界から H_A を決定した(以下、SQUID-SPD 法と略す)。1240°C で焼成した同一の焼結体から、磁化容易および困難方向の試料をそれぞれ、 $1 \times 1 \times 3$ mm の角柱に加工して、測定に用いた。外部磁界は 3mm の長さ方向に加え、 $N=0.11$ として反磁界を補正した。

Table 1 Sintering temperature, density, and magnetic properties of SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ at 298 K.

	$T_2(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho^*(\text{g/cm}^3)$	$J \text{ s(kG)}$	$Br(\text{kG})$	$H_J(\text{kOe})$	Br/Js	H_k/H_J	$(BH)_{\text{max}}(\text{MGoe})$
SrM	1200	4.98	5.10	4.50	4.39	3.77	0.976	0.90	4.73
SrM	1240	5.00	5.10	4.59	4.52	2.20	0.985	0.74	4.10
$(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$	1200	5.04	5.19	4.56	4.45	4.82	0.976	0.83	4.86
$(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$	1240	5.07	5.19	4.77	4.68	3.68	0.981	0.56	4.59

三番目に、トルク曲線を解析する方法を用いた。飽和磁化 J_s と磁化容易方向のなす角を ϕ としたとき、結晶磁気異方性エネルギー E_A は次式で与えられる¹³。

$$E_A = K_1 \sin^2 \phi + K_2 \sin^4 \phi + K_3 \sin^6 \phi + \dots \quad (1)$$

磁化容易方向と磁界のなす角を θ としたとき、磁界によるエネルギーは $-J_s H \cos(\theta - \phi)$ で表されるので¹⁴、磁気トルク L は次式で与えられる^{7, 13}。

$$L = -\partial E_A / \partial \theta = -J_s H \sin(\theta - \phi) \\ = -K_1 \{1 + 2(K_2/K_1) \sin^2 \phi + 3(K_3/K_1) \sin^4 \phi + \dots\} \times \sin 2\phi \quad (2)$$

十分高い磁界で飽和トルク曲線を測定し、Fourier 解析をして $\sin 2\phi$ の係数を求めれば軸結晶磁気異方性定数 K_1 を求めることができる。1200および1240°Cで焼成した焼結体を $\phi 5 \times 0.75$ mmの円板に加工して実験に用いた。28 kOe 程度の磁界では飽和トルク曲線は得られない。本研究では12-28 kOe における不飽和トルク曲線をトルク磁力計を用いて測定し、(2)式を用いて各磁界における二回対称成分を求め、その値を磁界の逆数($1/H$)に対してプロットし、 $1/H=0$ に外挿して K_1 を決定した(以下、 $K_1 \sin 2\phi - 1/H$ 法と略す⁷)。この方法で求めた K_1 を H_A に換算するとき、飽和磁化 J_s の測定値をX線回折で得た真密度 ρ^* を用いて補正し、 $H_A = 2 K_1 / (J_s \times \rho^* / \rho)$ から計算によって求めた。

3. 実験結果

1240°Cで焼成したSrM および $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の298 Kにおけるパルス磁力計による測定結果をFig.1 および2 に示す。外部磁界を50から0 kOe まで減少させた場合の磁化容易方向の磁化曲線を破線で示し、磁化困難方向の初磁化およびその二回微分曲線を実線で示す。二回微分値 d^2J/dH^2 が特異点を示す外部磁界は、SrM では 19.2 ± 0.5 kOe、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ では 23.3 ± 0.7 kOe であった。これらの外部磁界における磁化困難方向の磁化は、それぞれ4.3 および4.4 kGである。反磁界を補正した H_A として、SrM では 18.2 ± 0.5 kOe、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ では 22.2 ± 0.7 kOe が得られた。なお、本法の実験誤差は $\pm 0.5 \sim 0.7$ kOe である。

同様に、298 KにおいてSQUID 磁力計を用いて測定した結果をFig.3 および4 に示す。外部磁界が50から0 kOe までの1 kOe 毎に測定した磁化容易方向の磁化曲線を破線で示し、磁化困難方向の初磁化およびその二回微分曲線を実線で示す。磁化困難方向の磁界は、0~10 および30~50 kOe については1 kOe 毎に、10.1~29.9 kOe については 100 ± 0.1 Oe 毎に等間隔で変化させ、磁化の値を5桁(0.1G)まで測定した。二回微分値 d^2J/dH^2 は、10.1~29.9 kOe における各磁界の前後の磁化の差を求め、さらに、その差を求めて決定した。 d^2J/dH^2 が特異点を示す外部磁界は、SrM では 19.7 ± 0.2 kOe、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ では 23.3 ± 1.0 kOe であった。これらの値から反磁界を補正した H_A として、SrM では 18.7 ± 0.2 kOe、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ では 22.2 ± 1.0 kOe

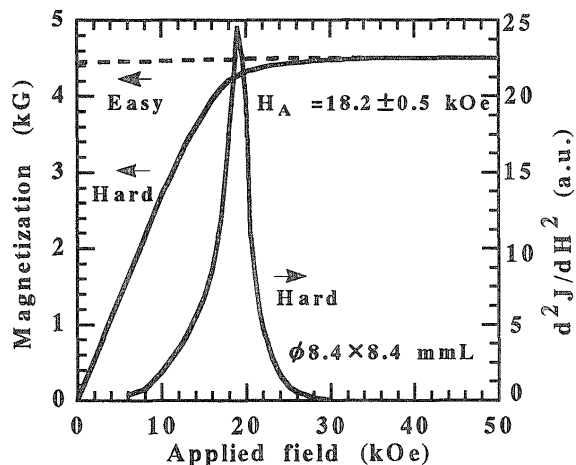


Fig. 1 Magnetization and 2nd derivative curves obtained with a pulsed-field magnetometer for SrM at 298 K.

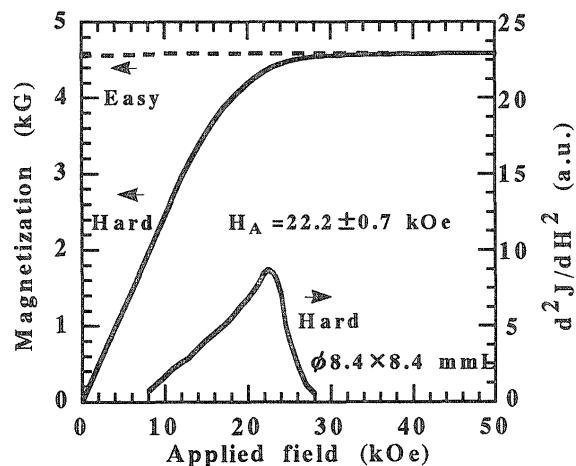


Fig. 2 Magnetization and 2nd derivative curves obtained with a pulsed-field magnetometer for $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ at 298 K.

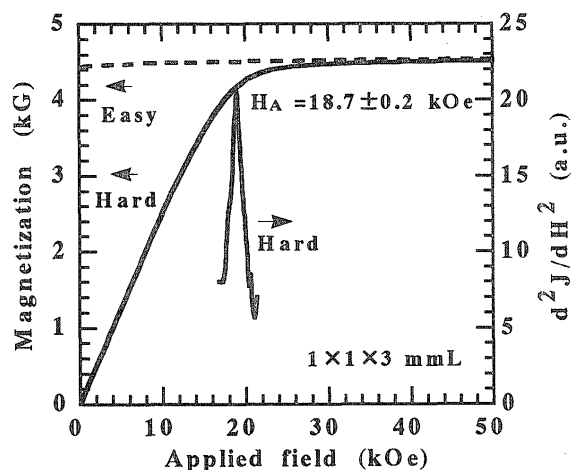


Fig. 3 Magnetization and 2nd derivative curves obtained with a SQUID magnetometer for SrM at 298 K.

が得られた。本法の実験誤差は $\pm 0.2 \sim 1.0$ kOe である。

SPD 法により測定した SrM の d^2J/dH^2 はいずれの場合も、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ に比べて鋭い変化を示した。これは結晶の配向度の違いだけでは説明が困難であり、今後の検討課題である。77 K において、SQUID-SPD 法により得られた SrM の H_A は、 17.7 ± 0.4 kOe であった。しかしながら、 H_A 近傍の磁化困難方向の磁化変化が比較的緩やかな $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ では、 d^2J/dH^2 が特異点を示す磁界を特定できず、 H_A を決定できなかった。

磁化困難方向の初磁化曲線を直線近似して高磁界に外挿し、磁化容易方向の磁化曲線との交点から H_A を決定する方法⁷⁾を Fig.1-4 に適用すると、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ は SrM に比べて 12~14% 高い H_A をもつことが確認された。しかしながら、この方法では、直線近似の方法にあいまいさが残るため、絶対値を決定するのは困難と判断した。

トルク曲線の Fourier 解析によって求めた結晶磁気異方性定数を Fig.5 に示す $K_1 \sin 2\phi - 1/H$ 法で $1/H=0$ に外挿した K_1 は、焼成温度 1240°C の試料の場合は、焼成温度 1200°C に比べ、いずれの組成の場合も 0.1×10^6 erg/cm³ だけ高い値となった。これは、粒成長による配向度の向上が主な原因と考えられる。

K_1 に対する K_2 の割合 (K_2/K_1) は、一軸結晶磁気異方性を有する BaM、SrM および PbM の場合は、2~3% 以下とされている^{3),4)}。本実験に用いた SrM および $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の 28 kOe における K_2/K_1 は、焼成温度 1200°C では 2.8%、1240°C では 2.2% であった。したがって、これらの磁石は一軸結晶磁気異方性を有するものと考えられる。1200°C で焼成した SrM および $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の $K_1 \sin 2\phi - 1/H$ 法で求めた K_A の値は、それぞれ 3.5 ± 0.1 および $(4.2 \pm 0.1) \times 10^6$ erg/cm³ であった。本法の実験誤差は $\pm (0.1 \sim 0.2) \times 10^6$ erg/cm³ である。

Fig.6 は、12、15、20 および 25 kOe で測定した 77 K におけるトルク曲線を Fourier 解析することによって求めた K_1 である。1200°C で焼成した SrM および $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の K_1 の値は、それぞれ 4.5 ± 0.1 および $(5.5 \pm 0.1) \times 10^6$ erg/cm³ であった。1240°C 焼成の場合は、1200°C に比べ、いずれも 0.2×10^6 erg/cm³ 高い値であった。

Fig.7 は、1200°C で焼成した SrM および $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の 77-673 K における飽和磁化 J_s および保磁力 H_C の温度依存性である。 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の J_s は、SrM に比べて約 1% 大きい。両試料の平均粒径は $0.55 \sim 0.59 \mu\text{m}$ で、ほとんど同じであるが、373 K 以下における $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の H_C は、SrM に比べて特に大きい値を有している。

Fig.8 および 9 には、77-623 K における K_1 の温度依存性を 30-50 K 毎に測定し、さらに、 K_1 の値を用いて H_A を計算した結果を示した。特に 77-500 K の温度範囲において、 $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ の K_1 および H_A は、SrM に比べて高いことが分かった。

以上のような高い結晶磁気異方性が得られる原因の解明は今後の課題である。例えば、(1) 特定の Fe^{3+} サイトに軌道磁気モーメントを持つ Co^{2+} が入ることによる影響、(2) La^{3+} の Sr^{2+} の置換による Fe^{3+} の電子構造変化などが考えられる。

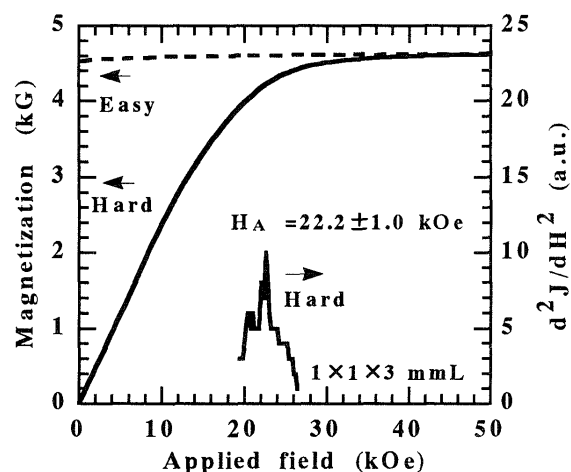


Fig. 4 Magnetization and 2nd derivative curves obtained with a SQUID magnetometer for $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ at 298 K.

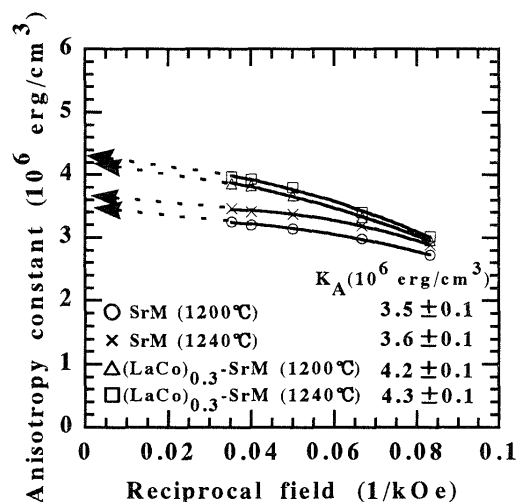


Fig. 5 Plots of the anisotropy constant versus the reciprocal field for SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ at 298 K.

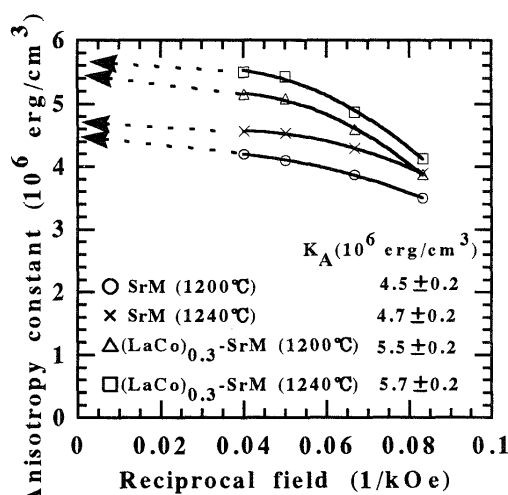


Fig. 6 Plots of the anisotropy constant versus the reciprocal field for SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$ at 77 K.

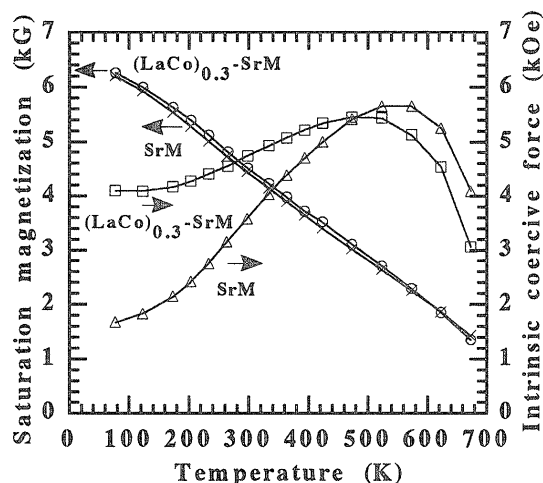


Fig. 7 Temperature dependence of the saturation magnetization and the intrinsic coercive force for SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$.

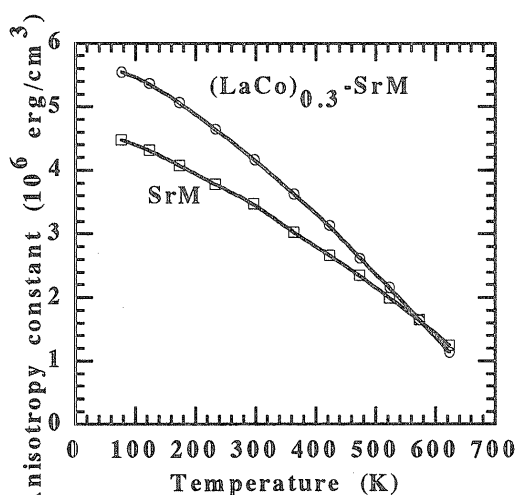


Fig. 8 Temperature dependence of the anisotropy constant for SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$.

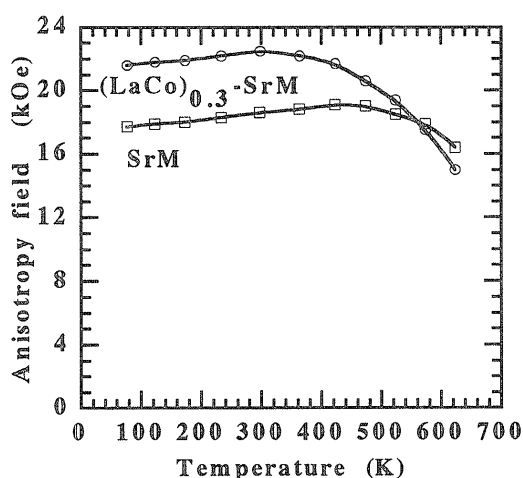


Fig. 9 Temperature dependence of the anisotropy field for SrM and $(\text{LaCo})_{0.3}\text{-SrM}$.

4. まとめ

LaCo含有Srフェライトの298 Kにおける異方性磁界 H_A を、パルスおよびSQUID 磁力計を用いて評価し、 $H_A \approx 22.2 \text{ kOe}$ を得た。また、トルク曲線の解析により得られた磁気異方性定数 K_1 は約 $4.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であることが知られた。これより、LaCo含有Srフェライト($\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$)は、従来のSrフェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)と比較して、1~3%高い飽和磁化をもつと同時に、約15%高い結晶磁気異方性をもつことが初めて見出された。さらに、異方性磁界は、500 K以下の広い温度範囲で向上していることが分かった。

文 献

- 1) L. Jahn and H.G. Muller: *Phys. Status Solidi.*, 35, 723 (1969).
- 2) A. Holz: *J. Appl. Phys.*, 41, 1095 (1970).
- 3) H. Stablein: *Ferromagnetic Materials, A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances* ed E.P. Wohlfath, p.535 (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 4) H. Kojima: *Ferromagnetic Materials, A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances* ed E.P. Wohlfath, p.329 (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 5) R.A. McCurrie and S. Jackson: *J. Appl. Phys.*, 61, 4858 (1987).
- 6) 飯田和昌, 皆地良彦, 増澤清幸, 川上みゆき, 西尾博明, 田口 仁: 第22回日本応用磁気学会学術講演会概要集, 20aE-2 (1998).
- 7) H. Nishio, H. Taguchi, S. Hashimoto, K. Yajima, A. Fukuno and H. Yamamoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 2240 (1996).
- 8) G. Asti and S. Rinaldi: *Phys. Lett.* 28, 1584 (1972).
- 9) G. Asti and S. Rinaldi: *J. Appl. Phys.*, 45, 3600 (1974).
- 10) G. Asti and F. Bolzoni: *J. Appl. Phys.*, 58, 1924 (1985).
- 11) R. Sholl, K. Elk and L. Jahn: *J. Magn. Magn. Matter.* 82, 235 (1989).
- 12) G. Kido, Y. Nakagawa, T. Ariizumi, H. Nishio and T. Takano: *Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Application*, Kyoto, 101 (1989).
- 13) S. Chikazumi: *Physics of Magnetism*, p. 189 (John Wiley & Sons, New York, 1964).
- 14) R.F. Penoyer: *Rev. Sci. Instrum.* 30, 711 (1959).