研 究

BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉ の 磁 性*

羽 田 紘 一**・小 島 浩**

Koichi Haneda and Hiroshi Kojima : Magnetic Properties of BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉

An investigation on the influence of replacement of Fe³⁺ with Cr³⁺ on the magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ was made. The specimens BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉ (x=0~3.0) were prepared by the ordinary powder metallurgy method. By X-ray investigation, it was proved that a continuous series of solid solutions of the type BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉ are formed, at least up to x=3.0. The lattice parameter a_0 and the volume of the unit cell V_0 decreased monotonically with increasing Cr concentration. Curie temperature T_c and the intrinsic coercive force iH_c , saturation magnetization I_s , and anisotropy constant K , at room temperature were measured for various compositions. The temperature dependence of magnetization was also carried out between the liquid-nitrogen and Curie temperature. These magnetic parameters, except for iH_c , decreased monotonically with the increasing amount of substituted ions. But extremely high intrinsic coercive forces under the effect of Cr ($iH_c=8000$ Oe at x=3.0) were obtained. Intrinsic coercive force of the hard ferrites is expected to increase greatly as the particle size varies from multidomain to single domain. The critical radius R_c for single domain particles was calculated for each composition. It becomes larger when the Cr concentration is increased. But from the changes of K and I_s against x , the increase in anisotropy field could not be expected. It can then be concluded that single-domain behavior is easily obtained in higher Cr concentration powder, even though under the same milling condition. The similar results can be obtained in case of SrFe_{12-x}Cr_xO₁₉ (x=0~4.0).

(Received August 13, 1971)

I 緒 言

BaFe₁₂O₁₉ は, Adelsköld¹⁾ が結晶構造を明らかにした後 Went²⁾ がその磁性を研究してから新しい永久磁石材料として登場したもので, その後 Stuijts³⁾ らによって磁石としての研究がされている.

結晶構造は D_{6h}⁴-P6/mmc に属し, 天然鉱物のマグネトプランバイト (PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O₁₉) と同一であるところからマグネトプランバイト型六方晶系フェリ磁性体として知られている. Went²⁾ らは Néel のフェリ磁性理論と Anderson の超交換理論に基づいて BaFe₁₂O₁₉ の 0°K における磁気飽和値を求めている. それによれば, この物質の磁性は 1 分子中に存在する 12 個の Fe³⁺ イオン中, 8 個 (2a site 1 ヶ, 12k site 6 ヶ, 2b site 1 ヶ) と 4 個 (4f₁ site 2 ヶ, 4f₂ site 2 ヶ) が互いに逆向きのスピンを持ち差引き 4 個分の磁気モーメントが観測され, Fe³⁺ イオン 1 個は 5 μ_B の磁気モーメントをもつから 1 分子あたり 20 μ_B の磁気モー

ントをもつことになるというものである.

このフェライト磁石が高い抗磁力を示す原因は, 結晶磁気異方性定数 K したがって異方性磁場 H_a の高いことにあるとされている. しかしいずれの微粉末磁石も抗磁力 iH_c に関しては理論値と実際に得られた値との間にはまだ相当の差があり, これが基礎的研究の面でも技術的な問題としても興味あるテーマになっている. フェライト磁石の抗磁力 iH_c の値は, 微粉末粒子の大きさが多磁区粒子から単磁区粒子さらに超常磁性粒子とこまかくなることによって大きく変化する. まず多磁区粒子の場合には磁化および減磁過程が, 大方晶壁移動によって進展してしまうために磁化および減磁は比較的低い磁場のもとで容易に起こり磁化の回転は高い磁場で幾分起こるだけとなる. このためヒステリシス環線の幅はせまくなり抗磁力は小となる. 単磁区粒子の場合には個々の

*昭和46年5月本協会春季大会(東京)にて一部発表

Phys. Status solidi (a) vol. 6 (1971) に一部掲載

**東北大学科学計測研究所 仙台市三条町19-1

粒子内の磁化は粒子全域にわたって結晶学的な磁化容易方向にある。このため磁化過程は異方性磁場に抗して磁化の回転によってのみ起こるために高い磁場を必要とし抗磁力は大となる。超常磁性粒子の場合には単磁区粒子には違いないが粒子が小さすぎるために、熱揺動によるエネルギーの方が異方性エネルギーよりも大となり粒子内の磁化は結晶学的に任意の方向をとりうるようになる。そのために常磁性的なふるまいをするようになりヒステリシス環線は得られなくなる。

Stoner と Wohlfarth⁴⁾ は単磁区粒子からなる微粉末磁石の場合に、次のような仮定のもとで抗磁力 iH_c の理論計算を行なっている。球状の単磁区粒子が任意に配列し粒子間の相互の干渉を考慮せず磁化過程は磁化の回転によってのみ進展するという仮定をした場合に六方晶系フェライトのような一軸異方性の場合には $iH_c = 0.96 [K(T)/I_s(T)]$ で与えられる。なお単磁区粒子となりうる臨界半径 R_c は Kittel⁵⁾ によれば一軸異方性の場合

$$R_c = 9\sigma_w / 4\pi I_s^2 \approx 2(kTcK/a)^{1/2} / I_s^2 \quad (1)$$

である。ここで σ_w , k および a はそれぞれ、単位面積あたりの磁壁エネルギー、ボルツマン定数および鉄イオン間の距離である。ところで六方晶系フェライト粒子では通常その形は球状ではなくむしろ磁化容易方向を板面に垂直にもつ平板状粒子であり、これによる反磁場エネルギーを考慮に入れると次の Hutner⁶⁾ が求めた式が得られる。

$$iH_c = 0.48[2K(T)/I_s(T) - 4\pi I_s(T)] \quad (2)$$

ここで $2K/I_s$ は異方性磁場 H_a に相当する。(1) および (2) の関係式から次のことがいえる。物質の化学組成を置換などにより幾分変えるかあるいは周囲の温度を変えるかしても I_s , K , Tc 相互間に相対的な変化をさせることができれば iH_c は自由に変わることになる。例えば化学組成を幾分かえることによって I_s の減少の割合が K および Tc のそれよりも大きければ iH_c の増加が期待できる。もしこの iH_c の増加の原因が置換による $H_a = 2K/I_s$ の増加にあるとすればそれは実験的には強磁性共鳴の起こる周波数測定から確かめることもできる。

本論文では $BaFe_{12}O_{19}$ の磁性の原因である Fe^{3+} イオンの一部を Cr^{3+} イオンで置換した場合の結晶構造および磁性の変化を調べるとともにこの置換によって iH_c の著しい増加が観測されたのでその原因などについて考察した結果を報告する。

II 試料の作成

合成した試料は $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ で $X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.4, 1.6, 2.0$ および 3.0 の各組成につい

てである。原料には一級試薬の炭酸バリウム ($BaCO_3$), 三二酸化クロム (Cr_2O_3), 酸化第2鉄 ($\alpha-Fe_2O_3$) を用い、所定の組成になるように秤量、播潰機中で30分間混合し粉末のままタンマン管に入れ空気中で $1100^\circ C$ で2時間加熱反応を行なった。冷却後、再び播潰機で30分間粉碎した後 $3.2 t/cm^2$ の圧力で $12mm \times 12mm \times 8mm$ のほぼ立方形に成形した。これを 1250° , 1275° および $1300^\circ C$ の各温度で空気中で30分間焼結した後急冷した。

III 化学分析およびX線解析

化学分析の結果は Table 1 に示すとおりで、配合値と分析値との間にはほとんど差がないことがわかった。

Table 1 Chemical analysis of samples (wt%)
The upper numeral in each column shows the initial composition and the lower one shows the analytical value.

Aimed composition	Ba	Fe	Cr
$BaFe_{11.6}Cr_{0.4}O_{19}$	12.37 12.39	58.37 58.32	1.87 1.90
$BaFe_{11.0}Cr_{1.0}O_{19}$	12.40 12.43	55.46 55.37	4.70 4.63
$BaFe_{10.6}Cr_{1.4}O_{19}$	12.42 12.45	53.52 53.41	6.58 6.50
$BaFe_{10.0}Cr_{2.0}O_{19}$	12.44 12.47	50.59 50.52	9.42 9.36
$BaFe_{9.0}Cr_{3.0}O_{19}$	12.49 12.52	45.70 45.57	14.18 14.02

これらの試料が $BaFe_{12}O_{19}$ の置換固相であることを確かめるためにX線回折を試みた。焼結体について $CoK\alpha$ 線を用いて回折図形をえがかせた結果、 $X=0 \sim 3.0$ まで $BaFe_{12}O_{19}$ の回折線とすべて対応しそれ以外の相はX線的に検出し得ないことからいずれもマグネトプランバイト相の単相であり、置換固相体が合成されたことがいえる。

Fig. 1 Changes of lattice parameter a_0 and volume of the unit cell v_0 with the composition in $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$.

Fig. 1 に各試料の (220), (127) の回折線から計算した格子定数 a_0 および単位格子 (1 分子) の体積 v_0 を置換量に対してプロットした関係を示す。置換量の増加

とともに a_0 , v_0 の減少が見られるが, Cr^{3+} (0.64 Å) が Fe^{3+} (0.67 Å) よりイオン半径が小さいことを考えれば妥当な結果である。

IV 磁 性 の 測 定

Fig. 2 に室温で測定した iH_c の値を置換量に対してプロットした結果を示す。測定は Princeton Applied

Fig. 2 Intrinsic coercive force iH_c versus composition curves of specimens sintered at various temperatures. The broken line (curve A) shows the calculated curve of iH_c using equation (2).

Research 社製 Model FM-1 のフォナ型試料振動型磁化測定装置⁷⁾を用いて I-H 特性から求めた。飽和磁場として外部磁場 18000 Oe を印加している。どの焼結温度の場合でも Cr の置換量が多くなるにつれて iH_c の著しい増加がみられる。X=0~1.6 の置換量のところ

Fig. 3 Change of saturation magnetization with the composition at room temperature.

では、同一組成では焼結温度の高い方が iH_c は低い傾向にあるが X>1.6 の置換量では焼結温度によらない値をとっている。

Fig. 3 に示した磁気飽和値 I_s は、差動トランスを用いた磁気天秤で測定し外部磁場が 21300 Oe のときの値である。

Fig. 4 は磁化の温度変化を示すものである。a) は液体窒素温度から室温までの結果で外部磁場が 7500 Oe のときを示し、b) は室温からキュリー点までの結果で外部磁場が 8700 Oe のときを示してある。測定法はどちらも磁気天秤で行なっている。

a)

b)

Fig. 4 Temperature dependence of magnetization for various compositions:

- a) liquid-nitrogen temperature to room temperature at 7500 Oe,
- b) room temperature to Curie temperature at 8700 Oe.

Fig. 5 はキュリー点を各組成について測定した結果である。

Fig. 5 Variation of Curie temperature with composition.

Fig. 6 に異方性常数 K を各組成について室温で測定した結果を示す。測定方法は微粉末粒子に磁場をかけてその C 軸方向をそろえた上でパラフィンを通してかためたいわゆる擬単結晶⁹⁾ について磁化曲線を測定して求めている。

Fig. 6 Change of anisotropy constant K with composition at room temperature.

これらの結果から Cr の置換量の増加につれ I_s は急激な減少をしているのに対し K および T_c の減少は比較的緩慢であるといえる。

V 考 察

iH_c に関しては緒言で述べたように通常の微粉末磁石では、Stoner-Wohlfarth 模型から得られる理論値と実際に得られた値との間にはかなりの開きがあり理論値に達するような高い iH_c のものは得られていない。その理由の1つには通常の粉碎処理工程で得られる微粉末が単磁区粒子（およそ半径 $0.45 \mu m$ ）にまで細かくは粉碎されず多磁区粒子の状態のものが混在していることに起因している。このため磁化過程が磁壁移動によって容易に起こりうるために抗磁力はあがらず単磁区粒子についての理論式が当てはめられない。しかし Mee ら⁹⁾ は共沈法で作り低温で反応させた直径 $800 \sim 1500 \text{ \AA}$ 、直径と厚みの比15:1の $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $SrFe_{12}O_{19}$ の粉末でそれぞれ $iH_c = 5350 \text{ Oe}$ 、 $iH_c = 5750 \text{ Oe}$ を得ておりこれらは理論値に極めて近く Stoner-Wohlfarth 模型では説明しうることを示した。また Shirk と Buessem¹⁰⁾ は $0.265 B_2O_3 - 0.405 BaO - 0.33 Fe_2O_3$ （モル比）からなるガラスを熱処理することによって $BaFe_{12}O_{19}$ が析出することを見出している。それによれば熱処理の温度を $540^\circ \sim 885^\circ C$ まで変えることによって、得られる粉末粒子径の制御が可能で、多磁区粒子から単磁区粒子、超常磁性的ふるまいの細かい粒子まで得られることを示した。この方法で得られた単磁区粒子の場合にも室温で 5350 Oe の抗磁力を得ており Stoner-Wohlfarth モデルで良く説明されるとしている。これら2つの方法は粒子が細かく、かつ大きさが均一であることの他に、固相反応の試料のような粉碎による欠陥を含まないため、逆磁区の発生¹¹⁾が生じないものと思われる。しかしこれらはいわば例外であった(2)式で予期されるような値は通常の方法

では得られていない。

$BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ の置換量 X をかえた各組成について、(2)式の iH_c を、Fig. 3 と Fig. 6 の実験から求めた I_s および K の値を用いて計算すると Fig. 2 の curve A のようになる。実験値の iH_c の方が curve A よりも幾分高い値をとっている部分もみられるが Fig. 6 の K の測定は擬単結晶について行なったものでありおよそ10%の誤差があることを考慮すれば無視できる。 $BaFe_{12}O_{19}$ では単磁区粒子となりうる臨界半径は $0.45 \mu m$ とされているが(1)式を用いて $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ の X をかえた各組成について臨界半径 R_c を計算すると Fig. 7 のよう

Fig. 7 Calculated value of the critical radius R_c versus composition curve.

になる。ただしここで(1)式の a という項についてはすべての組成につき $3 \text{ \AA}$ とおいて計算している。このように単磁区粒子となりうる臨界半径は各組成によって異なる値をとりしかも Cr^{3+} の量が増加するにつれて大きな値をとっている。このことは、もし試料作成の際の粉碎処理工程で得られる粒子の大きさが、組成によらず一定であるとすれば、置換量の多い方が単磁区粒子になりやすいことを示している。例えば $R_c = 0.7 \mu m$ の粒子は置換量 $X = 2.0$ で単磁区粒子であるが $X = 0.2$ では多磁区粒子となる。したがって置換量の少ないところでは単磁区粒子について計算された iH_c の値よりも低い値を示すことになる。

六方晶系フェライトで置換によって iH_c が増加したという報告は Fe^{3+} イオンを Al^{3+} イオンで置換した例がある。著者の一人¹²⁾ は5%の Al_2O_3 を Ba -, Sr -, Pb -フェライトに加えた場合に $iH_c = 4000 \text{ Oe}$ を得ており、更に Guillaud と Villers¹³⁾ は15%の Al_2O_3 を加えた場合にはおよそ 10000 Oe にまで増加することを報告している。この増加の原因としては Al^{3+} の置換による異方性磁場 H_a の増加が Uitert¹⁴⁾ によって指摘さ

れており、また実験的に Ha の増加は強磁性共鳴吸収によって確かめられている。^{15)***}

しかし Cr³⁺ の場合に異方性磁場 $H_a = 2K/Is$ を、実験から求めた Is と K の値をつかって各組成について計算した場合に、増加はみられない。更に 0.3~0.5 mmφ の多結晶球状試料について強磁性共鳴吸収による予備実験より—これは多結晶試料のため吸収線が広域にわたっており定性的なことしかいえないが—Ha の増加は観測されなかった。これらの結果から iHc の増加に一番寄与していると考えられるは置換量の増加につれ粒子径が単磁区粒子のふるまいに近づいていったことと思われる。このことは Fig. 2 に示す焼結温度と iHc の関係からも確かめられる。Fig. 2 では、同一組成では焼結温度の高い方が iHc は低い傾向にあるが、これは結晶粒子の成長が進展したために微細粒子が減少し、磁壁移動を妨げる粒界が減少したためと考えられる。しかし iHc は $x > 1.6$ の置換量に対しては焼結温度によらない値をとっており、粒子成長を行なわせてもなおかつ単磁区粒子であることを示していると考えると理解できる結果である。これらのことを考慮して実際に作成した試料中の平均の粒子径を推測すると 1250°C 焼結のものは大体 0.55 μm 1300°C 焼結のものは 0.80 μm と推定される。これらのことから Cr の置換による iHc の増加の原因は、置換量の増加につれて多磁区粒子から単磁区粒子のふるまいに移行したことによると結論される。

Cr イオンの置換位置については、Fig. 3 に示したように磁気飽和値が置換量の増加に伴って単調に減少してくることおよび Fig. 4 に示した液体窒素温度からキュリー点までの磁化の測定で熱的揺動による原子磁気モーメントの配列のみだれをすくなくしても、置換量の違いで磁化の変化は平行していることから推察して、Cr イオンは BaFe₁₂O₁₉ の dominant moment に寄与している Fe イオンすなわち 2a site および 12k site のいわゆる八面体位置に置換されと考えられる。Bertaut ら¹⁶⁾ は、SrFe₁₀Cr₂O₁₉、SrFe₈Cr₄O₁₉ を合成し、中性子線回折の実験から Cr イオンの置換位置について、SrFe₁₀Cr₂O₁₉ の場合には 2a および 12k site、SrFe₈Cr₄O₁₉ の場合には 2a、12k および 4f₂ site のいわゆる八面体位置と結論している。他方、四面体位置に置換されやすいイオンもあるわけであって著者らは¹⁷⁾ BaFe₁₂O₁₉ の場合に磁化の測定から、In³⁺、Zn²⁺、Ge⁴⁺、Nb⁵⁺、V⁵⁺ および Ta⁵⁺ はいくらかは 4f₁ site のいわゆる四面体位置への嗜好性をもって示した。

なお著者ら¹⁸⁾ は BaFe₁₂O₁₉ ($H_a = 17000$ Oe) よりも異方性磁場が高い¹⁹⁾ とされている SrFe₁₂O₁₉ ($H_a = 20000$ Oe) の場合についても Cr による置換を試み iHc の変化については BaFe₁₂O₁₉ の場合と全く同じ増加の仕方であることを既に見出し、異方性磁場の違いは iHc

の値に影響を及ぼさないことを確かめた。

BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉ の硬磁性材料としての磁石特性を検討するために磁束計を用いた継鉄法によって B-H 特性を調べた。その結果は Fig. 8 に示す通りで、残留磁

Fig. 8 (a) Remanence Br, (b) coercive force bHc, and (c) maximum energy product (BH) max. versus composition curves.

束密度 Br、実用上の抗磁力 bHc、最大エネルギー積 (BH)max. は置換量とともに減少している。ただその減少の仕方は、Cr³⁺ が磁性イオンであるために Al³⁺ の場合より緩慢である。なお著者ら¹⁸⁾ は SrFe_{12-x}Cr_xO₁₉ の磁石特性を同じ方法による B-H 特性と試料振動型磁化測定装置を用いた I-H 特性の両方から求めており、それによれば $x = 0 \sim 1.4$ の範囲で bHc は単調に増加する。これらのことから六方晶系フェライトへの Cr³⁺ の置換は材料の観点からは興味あることと思われる。

終わりに化学分析を快よくひきうけて下さった東北金属(株)の関係者諸氏に対し厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) V. Adelsköld: Arkiv för kemi, Mineralogi och Geologi, 12A (1938), 1.
- 2) J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter and G.W. van Oosterhout: Philips tech. Rev., 13 (1952), 194.
- 3) A.L. Stuijts, G.W. Rathenau and G.H. Weber: Philips tech. Rev., 16 (1954), 141.
- 4) E.C. Stoner and E.W. Wohlfarth: Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 240 (1948), 599.
- 5) C. Kittel: Rev. mod. Phys., 21 (1949), 541.
- 6) R.A. Hutner: 4th Progr. Rep., Signal Corp. Project, (1953), No. 32-2005 D.
- 7) S. Foner: Rev. sci. Instrum., 27 (1956), 548.
- 8) J. Smit and H.P. J. Wijn: Ferrites, Philips technical library Eindhoven (1959), 225.
- 9) C.D. Mee and J.C. Jeschke: J. appl. Phys., 34 (1963), 1271.
- 10) B.T. Shirk and W.R. Buessem: J. Amer. Ceram. Soc., 53 (1970), 192.
- 11) Von G. Heimke: Z. angew. Phys., 17 (1964), 181.

***1969年9月ミラノで開かれた 2nd European conference on hard magnetic materials で G.S. Krijtenburg は H_a の増加と単磁区粒子の臨界径の増大を指摘している

- 12) H. Kojima: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955), 507.
- 13) C. F. C. Guillaud and G. Villers: CR Acad. Sci. (France), 242 (1956), 2817.
- 14) L. G. van Uitert: J. appl. Phys., 28 (1957), 317.
- 15) F. K. Du Pre, O. J. Bitetto and F. G. Brockman: J. appl. Phys., 29 (1958), 1127.
- 16) E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet and S. Pickart: J. Phys. Radium, 20 (1959), 404.
- 17) H. Kojima and K. Haneda: Internat. Conf. on Ferrites Summaries (1970), 7A3-4.
- 18) to be published.
- 19) H. Kojima and K. Gotô: Proc. Internat. Conf. Mag. (Nottingham), (1964), 727.

学術合同講演概要集頒布について

去る2月23日～24日開催の標語講演概要集の残部がありますので希望される方は代金を添えて事務局へお申し込み下さい。

三講演会場集録 1,000円(千共)

○焼結金属に関する学術講演会

1. 微粒 WC-Co 合金について (東京大工学部) 林 宏爾
2. 高結合材超硬合金の機械的特性 (住友電工) 原 昭夫
3. 焼結鉄の機械的性質 (第4小委員会昭和45, 46年度調査報告)
(九州大工学部) 徳永 洋一
4. アトマイズ鉄粉の製造とその理論 (川崎製鉄) 岸 高寿
5. アルミニウム焼結合金の摺動摩擦材への応用 (鉄道技研) 熊谷 正博

○磁性材料に関する学術講演会

1. コバルト・ニッケル・リー磁気記録体における微粒子磁性
(東京工大名誉教授) 星野 愷
2. 磁性硫化鉄 Fe_3S_4 について (科学技術庁無機材質研) 山口 成人

○焼結電子材料に関する学術講演会

1. 強誘電体における表面波の応用 (東京都立大) 小笠原直幸
2. オプトエレクトロニクス材料の進歩 (日本電気) 内田 禎二
3. 新しい超電導化合物 一特に積層構造をもつ化合物一
(大阪大産業科学研) 金丸 文二

なお昨年度開催の学術合同講演会概要集の残部も若干残っております。

三講演会場集録 500円(千共)

○磁性材料に関する学術講演会

1. Mn-Zn 単結晶フェライトの超仕加工
(慶応義塾大工学部) 米津 栄, 元谷和雄, 漆原俊夫
2. 磁性材料の機械的性質一特に弾性について (京大工学部) 曾我 直弘
3. フェライト焼結体のクリープについて (京都工繊大) 西川 友三

○焼結金属に関する学術講演会

1. ホットプレス・フェライトヘッドの摩耗
(松下電器産業無線研) 岡崎千里, 広田栄一
2. 焼結鉄の衝撃特性 (九州大工学部) 徳永洋一, 黒木英憲
3. 液相焼結に関する基礎理論とそれらに基づいて推察される諸現象
(第4小委員会昭和43～44年度調査報告) (早稲田大鋳物研) 渡辺 悦尚

○焼結電子材料に関する学術講演会

1. 強誘電性磁器における粒界の問題 (電々公社電気通信研) 和久 茂
2. マグネシア磁器について (名古屋工業技術試験所) 佐野 資郎
3. 厚膜抵抗体 (日本大生理工学部) 石留 美吉