

## カルシウム系鉄酸化物の作製および磁気特性

### Preparation of calcium-iron oxides and their magnetic properties

山本達広\*, 神島謙二\*, 柿崎浩一\*, 平塚信之\*

Tatsuhiko YAMAMOTO, Kenji KAMISHIMA, Koichi KAKIZAKI and Nobuyuki HIRATSUKA

We have investigated the synthesis conditions and the magnetic properties of calcium-iron oxides. The samples were prepared by conventional ceramic method with rapid or slow cooling. We have obtained  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  or  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  sintered at  $1200^\circ\text{C}$  in air. Superparamagnetic properties were observed for these samples. The sintering condition with slow cooling gives better crystallinity and higher magnetization for the calcium-iron oxides.

**Keywords:**  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$ , superparamagnetism

#### 1.はじめに

Ca 系鉄酸化物には、永久磁石等で使われている鉄酸化物の六方晶マグネトプランバイト型フェライトの一種である  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の相の存在も考えられている。しかし、その相は不安定であり、純粋な組成では作製できず、 $\text{La}_2\text{O}_3$  を 2~3% 添加して初めて安定化したと報告されている<sup>1)</sup>。また、Ca フェライトは  $1200^\circ\text{C}$  以上で液相が生じ、組成ずれを起こす。文献[2]の  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系状態図には  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  の 3 種の Ca フェライトが記されている。状態図によると、高温安定相である Ca フェライトは室温まで冷却する過程で相分離を起こし、混相となる。したがって、単相を得るためには急冷等の処置が必要となると考えられる。

$\text{CaFe}_4\text{O}_7$  と  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の磁性に関する報告によると、 $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  は反強磁性、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  はフェリ磁性を

示すとされている<sup>3)</sup>。以上の点を踏まえ、本研究ではカルシウム系鉄酸化物である  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の作製を試みた。

#### 2. 急冷処理を含んだ $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ の作製および磁気特性

##### 2.1 実験方法

試料は通常の粉末冶金法によって作製した。出発原料として市販の  $\text{CaCO}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いて、 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  および  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の組成になるように秤量した。これらの粉末を乳鉢で均等になるよう混合した後、得られた混合粉末をペレット状( $12\text{ mm}^\phi$ )に  $1\text{ t/cm}^2$  で一軸加圧し、 $1200^\circ\text{C}$  で 5 時間、大気中で焼成を行った。焼成後の試料は、水中投入による急冷処理を行った。得られた焼結体の磁化値は印加磁界  $20\text{ kOe}$  の振動試料型磁力計 (VSM : Vibrating Sample magnetometer) により測定した。結晶構造は  $\text{Cu-K}\alpha$  特性 X 線 ( $\lambda=1.54050\text{ \AA}$ ) を用いた X 線回折法 (XRD : X - Ray Diffraction) により解析した。

\*埼玉大学大学院 理工学研究科 物理機能系専攻  
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

## 2.2 急冷処理を含んだ $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ の結晶構造

Fig.1 に、Ca:Fe=1:12, 1:4, 1:5 のモル比で急冷作製した試料の X 線回折図を示す。3 つの試料ともピークの鋭さが弱くなっていることから結晶性は低いものと考えられる。Ca:Fe=1:12 のモル比で得られた試料は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  および Unknown の混相であった。また、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したため、 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  を得ることが出来なかった。

Ca:Fe=1:4 のモル比で急冷作製し得られた試料は主相に  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$ 、異相として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  をもつ生成物である。 $\text{CaCO}_3$  が  $825^\circ\text{C}$  で  $\text{CO}_2$  と  $\text{CaO}$  に分解されるため、 $\text{CaO}$  が残留しているものと考えられる。試料中は Ca:Fe=1:4 の存在比であるため、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したことで  $\text{CaO}$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が残留したと考えられる。

Ca:Fe=1:5 のモル比で急冷作製し得られた試料の主相は  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  であり、異相に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が存在している。試料中は Ca:Fe = 1:5 の存在比であるため、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したことで  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が残留した。

## 2.3 急冷処理を含んだ $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ の磁気特性

Fig.2 に、Ca:Fe=1:12, 1:4, 1:5 のモル比で急冷作製した試料の磁化曲線を示す。Ca:Fe=1:12 のモル比で急冷作成し得られた試料の磁化値は 20 kOe で、3.5 emu/g であった。得られた試料の磁化値は、弱い磁場では強磁性的な挙動を示し、その後、更に磁場を印加すると印加磁場の増加に対し直線的に増加し、常磁性的であった。X 線回折の結果から試料は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  の混相である。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はジャロシンスキー・モリヤの相互作用のため弱強磁性を示し、室温で 1 emu/g 程度の磁化を持つ。そのため得られた磁化曲線において、若干の強磁性的挙動が観測されたものと考えられる。高磁場では常磁性的であることが

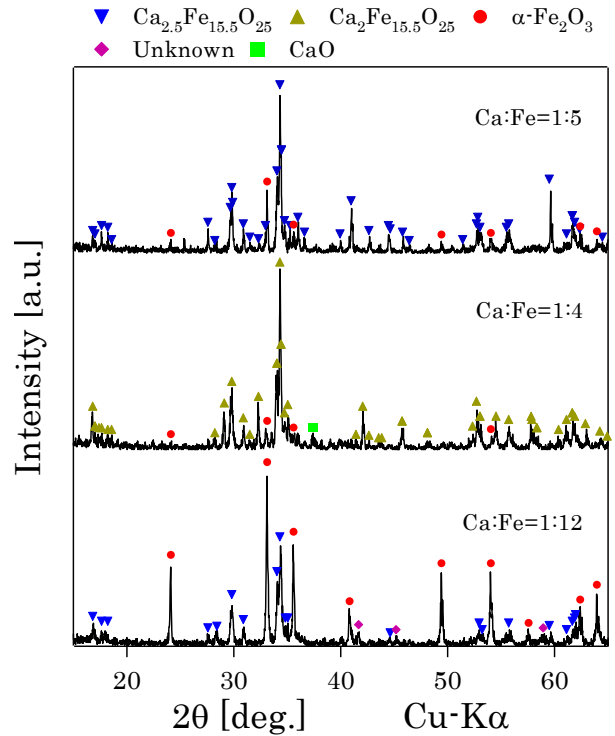


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of rapidly-cooled calcium-iron oxides.

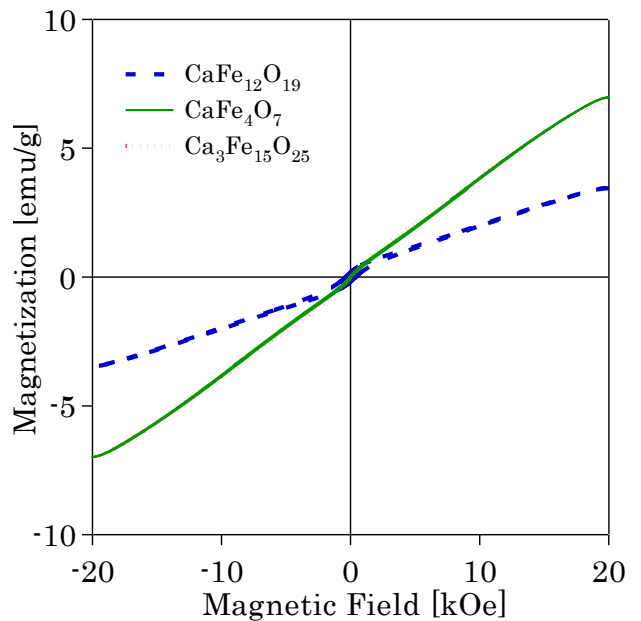


Fig. 2 Magnetization curves at room temperature for rapidly-cooled calcium-iron oxides.

ら、室温で  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  は常磁性を示すと考えられる。しかし、室温下において、ただの常磁性ではここまで高い磁化値を出すことは困難である。したがって、強磁性微粒子が生成し、超常磁性になった可能性が考え

られる。

Ca:Fe=1:4 のモル比で急冷作製し得られた試料の磁化値は 20 kOe で、7.0 emu/g であった。磁化値は印加磁界の増加に対し直線的に増加している。モル比 1 : 12 の場合と同様に、普通の常磁性物質であればこれほどの磁化値が得られることは困難である。得られた試料の X 線回折の結果から、主相である  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が強磁性微粒子として生成し、超常磁性になった可能性があると考えられる。

Ca:Fe=1:5 のモル比で急冷作製し得られた試料の磁化値は、印加磁界の増加に対し直線的に増加しており、これは常磁性的な挙動とみられる。しかし、通常の常磁性にしては高い磁化値が得られた。X 線回折の結果から  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が主相であるため、モル比 1 : 12 の場合と同様に、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  の強磁性微粒子による超常磁性である可能性が考えられる。

## 2.4 結論

Ca フェライトが高温安定相で生成されることから、急冷処理を含んだ試料作製を行った。その結果、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  もしくは  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成した。それらの磁化は大きく、超常磁性の可能性が考えられる。また X 線回折の結果から、得られた 3 つの試料は結晶性が低いと考えられ、急冷処理によって結晶化が不十分になった可能性がある。

## 3. $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ の作製および磁気特性

前節の結果から、 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の作製はもちろんのこと、結晶性の向上を目的として急冷ではなく徐冷処理を含んだ試料作製を行った。

### 3.1 実験方法

試料は通常の粉末冶金法によって作製した。出発原

料として市販の  $\text{CaCO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いて、 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  および  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の組成になるように秤量した。これらの粉末を乳鉢で混合した後、得られた混合粉末をペレット状(12 mm $\phi$ )に 1 t/cm $^2$  で一軸加圧し、1200°C で 5 時間、大気中で焼成を行った。得られた焼結体の磁化値は印加磁界 20 kOe の振動試料型磁力計 (VSM : Vibrating Sample magnetometer) により測定した。結晶構造は Cu-K $\alpha$  特性 X 線 ( $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$ ) を用いた X 線回折法 (XRD : X - Ray Diffraction) により解析した。

### 3.2 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ の結晶構造

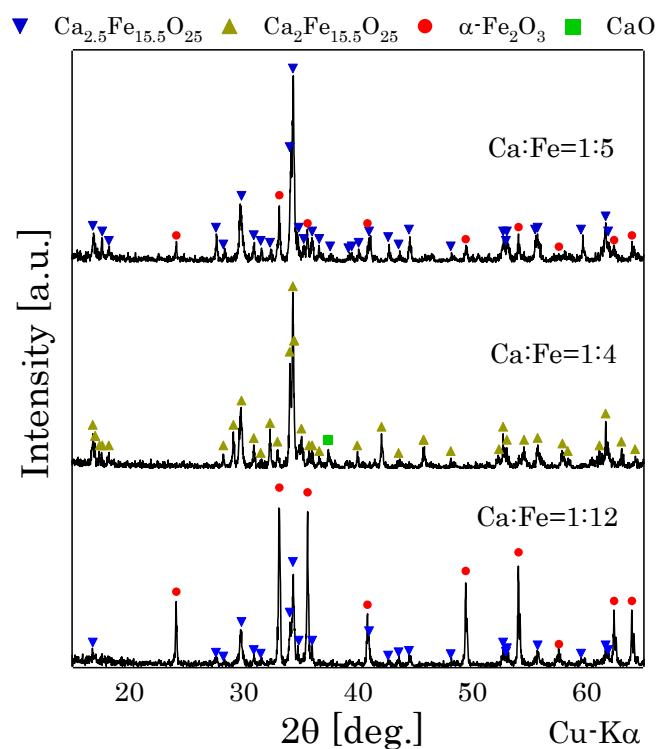


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of calcium-iron oxides.

Fig.3 に、Ca:Fe=1:12, 1:4, 1:5 のモル比で作成した試料の X 線回折図を示す。これら 3 つの結果では、ピークの形状から急冷の場合と比べて結晶性が向上していると考えられ、結晶化の進行がみられる。

Ca:Fe=1:12 のモル比で得られた試料は  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ではなく、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  の混相であった。試料中は Ca:Fe=1:12 の存在比であるから、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したことで  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が残留したためであると考え

られる。

Ca:Fe=1:4 のモル比で作成し、得られた試料は  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  ではなく主相に  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$ 、異相として CaO をもつ生成物であった。試料中は Ca:Fe=1:4 の存在比であるため、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したことで CaO が残留したと考えられる。

Ca:Fe=1:5 のモル比で作成し、得られた試料の主相は  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  ではなく  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  であり、異相に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が存在している。試料中は Ca:Fe=1:5 の存在比であると考えられるため、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成したことで  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が残留した。

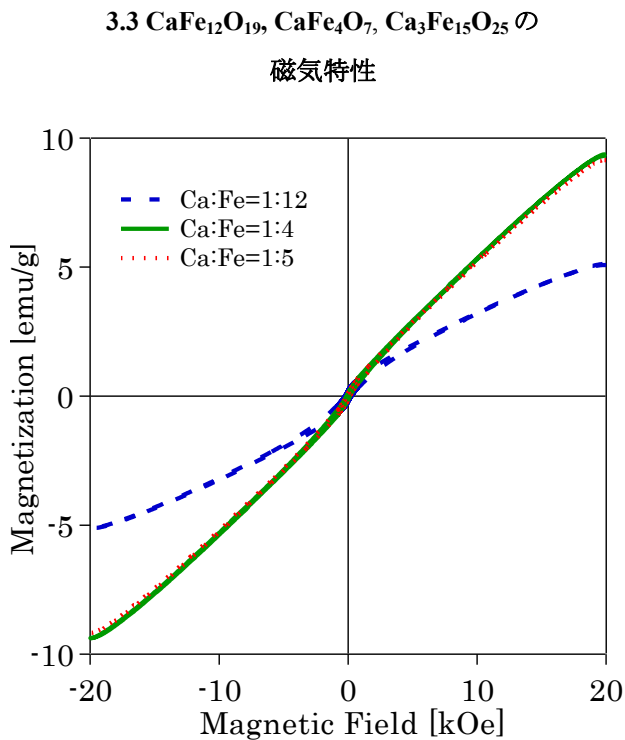


Fig. 4 Magnetization curves at room temperature for calcium-iron oxides.

Fig.4 に、Ca:Fe=1:12, 1:4, 1:5 のモル比で作製した試料の磁化曲線を示す。モル比 1 : 12 の試料で得られた磁化値は 20 kOe で、5.1 emu/g であった。急冷の場合と似た磁化曲線を描いたが、磁化値の増加がみられる。

Ca:Fe=1:4 のモル比で作製した試料においては、磁化値は 20 kOe で、9.4 emu/g であった。急冷で得られた試料と比べ、似た磁化曲線を描いたが、磁化値の増加を示した。

Ca:Fe=1:5 のモル比で作製した試料においては、磁化値は 20 kOe で、9.2 emu/g であった。こちらも同様に、急冷の場合と比べて似た磁化曲線を持ち、磁化値の増加が見られた。

これら 3 つの結果では結晶性の向上による磁化値の上昇がみられた。3 種の試料を通して、常磁性以上の磁化値を示す超常磁性的な挙動が確認された。これは  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  および  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  の強磁性微粒子によるものであると考えられる。またこれらの結果では、Ca 系鉄酸化物が多く生成したもののほど磁化値が大きい。

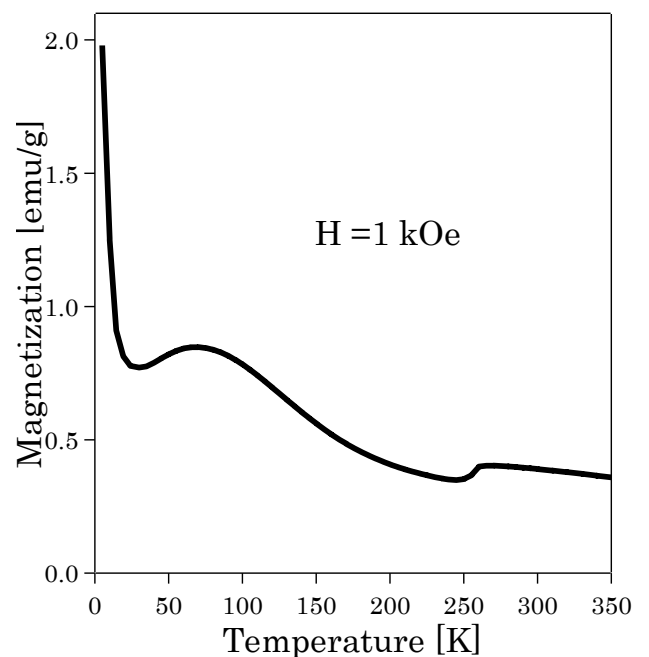


Fig. 5 Temperature dependence of the magnetization for a sample with Ca : Fe = 1 : 12.

Fig.5 に SQUID による 5–350 K における Ca:Fe=1:12 のモル比で作製した試料の磁化温度曲線を示す。260 K 付近での磁化の減少は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  によるものであり、この点(モーリン温度)以下では弱強磁性が消失すると知られている<sup>4) 5)</sup>。70 K 付近における磁化のブロードな山は、測定前に、ゼロ磁場下で室温から 5 K に温度を低下させた際、一部の強磁性微粒子がフリージングを起こした可能性がある。それから磁場を印加して、測定を開始しているため、キュリー則に従う強磁性微粒子と従わないものが混在していると考えられる。その場合、温度上昇に伴い、フリージングを起こしてい

ない強磁性微粒子はキュリー則的に磁化が減少する。フリージングを起こしている強磁性微粒子は、温度上昇に伴いフリージングが解消され、磁化が上昇する。完全にフリージングが解消されてからは通常のキュリー則に従い、温度上昇に伴い磁化が減少する。これが山状になる原因である。それらの足し合わせになるため、Fig.5 のような磁化温度曲線が得られたものと考えられる<sup>6)</sup>。このフリージングは強磁性微粒子で見られる現象であり、この結果からも、得られた試料が強磁性微粒子である可能性が考えられる。

### 3.4 結論

徐冷処理により、Ca 系鉄酸化物として  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  と  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成された。急冷処理と比べ、結晶性の向上とそれに伴った磁化値の増加が確認された。磁化温度曲線の測定において、強磁性微粒子特有のフリージング現象を示した。これは、得られた試料が強磁性微粒子である可能性を示唆している。

## 4. まとめ

本研究では Ca 系鉄酸化物である  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  を  $1200^\circ\text{C}$  で焼成し、急冷もしくは徐冷処理を行った後、試料を回収し、それらの結晶構造および磁気特性について検討した。得られた結果を以下に示す。

- ①  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  および  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  の作製において、急冷もしくは徐冷のどちらの場合であっても Ca 系鉄酸化物として  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成した。
- ②  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  の作成において、急冷もしくは徐冷のどちらの場合であっても Ca 系鉄酸化物として  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  が生成した。
- ③ 急冷と徐冷の作製の違いによる結果を比較すると、徐冷作製における結晶性の良さから、磁化値の増大が確認された。
- ④ 得られた試料は、常磁性的な挙動を示したが、磁化は非常に高い値であった。これは強磁性微粒子

による超常磁性である可能性を示している。また磁化のフリージングも確認され、これもまた強磁性微粒子で見られる特徴である。したがって、カルシウム系鉄酸化物の強磁性微粒子が生成したものと考えられる。今後、更に詳細に磁気特性を検討し、強磁性酸化物を探索してゆく予定である。

### 参考文献

- 1) N. Ichinose, K. Kurihara J. Phys. Soc. Jpn. 18 (1963), 1700
- 2) B. S. Boyanov, J. Min. Met. 41 B (2005), 68-69.
- 3) R. Gerardin, E. Millon, A. Bonazebi, J. F. Brice, F. Jeannot, O. Ecrard, J. Phys. Chem. Solids 49, No. 4 (1988), 343.
- 4) J. Morin, Phys. Rev. 78 (1950), 819
- 5) T. Nagata, M. Yama-ai and S. Akimoto, Nature 190 (1961), 620
- 6) F. J. Lazaro et al, Phys.Rev.B. 53 (1996) 13934.