

新規 18H 型フェライト化合物結晶の発見

神 島 謙 二*

1. はじめに

酸化鉄(ヘマタイト)を主成分とする磁性酸化物であるフェライトは、その室温での自発磁化、低い導電性、および高い耐食性のために、応用上重要な位置を占めている。立方晶スピネル、ガーネット、および六方晶マグネトプランバイト(M型六方晶フェライト)は、フェライトの最も一般的なグループである。六方晶フェライトは、結晶構造に依存して一軸異方性または面内異方性を示し、永久磁石およびマイクロ波吸収体の用途において重要な役割を果たす。

歴史的には、フェライトの本格的な研究は我が国の加藤、武井らによって始められた。彼らは立方晶スピネル型フェライトであるコバルトフェライトを磁場中冷却することで保磁力が著しく向上することを発見し、鉄リッチな組成にすることで残留磁化も増大させることに成功した。また同じく立方晶スピネル型フェライトである銅フェライトと非磁性の亜鉛フェライトを混合して焼成することで透磁率が著しく向上することを発見した。前者は永久磁石材料として、後者は磁芯材料として第二次大戦前から実用化が始まった⁽¹⁾。その後、オランダのフィリップス社の研究者らによりマンガン亜鉛及びニッケル亜鉛フェライトに関する基礎研究が精力的に進められ、フランスのネールによりフェリ磁性理論が確立された。

このようにフェライトの当初の発見の過程は、実用化に至るほどの性能の材料の探索・発見が先であり、その後に基礎研究が行われたものである。従って「実験が先であり理論が後である」と言う実験科学の発展の順番に沿った歴史となっている。これはとりもなおさず「実験的に物質を探索する」ということが、いかに重要であるかということを示している。この材料科学の業界の末席にいる者として、このような

実験的な発見の過程を経験したのでそれを本稿で報告する。

2. 六方晶フェライトの結晶構造と化学的安定性

フェライトの結晶構造はイオン半径の大きい酸素イオンの最密充填が基本であり、その大きいイオンの隙間に小さいイオン半径の遷移金属イオンが入る構造となっている。均質な球の最密充填が面心立方格子をとりうることから、立方格子の立方晶スピネル型フェライトが生成することが理解できる。一方、均質な球の最密充填が六方最密格子を取り得ることから、六方晶構造のフェライトも生成しうる。

六方晶フェライトの代表格は、永久磁石材料であるマグネトプランバイト型バリウムフェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ である⁽²⁾。大きいイオンの配列は六方最密充填配列である R ブロック ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$) と立方最密充填配列である S ブロック (Fe_6O_8) の交互積層になっている。S ブロックは立方晶スピネル型構造と等価である。R ブロックでは六方最密充填の大きいイオンのうち一部の酸素イオンが $\text{O}:\text{Ba}=3:1$ の割合でバリウムイオンと置き換わっている。この R ブロックの中心に、酸素 5 つに囲まれた三方両錘型 5 配位サイトが存在する。この 5 配位サイトが一軸磁気異方性の原因になると考えられている。

より長周期の積層構造の六方晶フェライトも存在する。基本となるのは 3 つの積層単位の、スピネル様 S ブロック ($[\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8]^{0\pm}$ または $[\text{Fe}_6\text{O}_8]^{2\pm}$ 、ここで Me は Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Mg などの二価金属陽イオン)、R ブロック ($[\text{BaFe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$)、および T ブロック ($[\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]^{0\pm}$) であり、それらの積層構造となる(図 1)⁽³⁾。六方晶 c 軸に沿った R ブロックおよび S ブロックの交互の積み重ねにより、マグネトプランバイト M 型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (RSR* S^*)、W 型

* 埼玉大学大学院理工学研究科; 准教授(〒338-8570 さいたま市桜区下大久保255)
Uncovering a New Crystal Structure: 18H-type Ferrite Compounds; Kenji Kamishima* (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama)
Keywords: synthesis of new materials, quaternary oxides, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MeO-TiO}_2$ system, 18H-type hexaferrite, "all or something".
2023年4月28日受理[doi:10.2320/materia.62.594]

BaMe₂Fe₁₆O₂₇(RS₂R*S₂), および X 型 Ba₂Me₂Fe₂₈O₄₆ ([RS₂R*S₂]₃) 構造が出来る. ここでアスタリスクを有するブロックは c 軸の周りに 180° 回転したことを表す. 同様に, T ブロック, S ブロック, および R ブロックの組み合わせで積層することにより, Y 型 Ba₂Me₂Fe₁₂O₂₂ ([TS]₃), Z 型 Ba₃Me₂Fe₂₄O₄₁ (RSTSR*S*T*S*), および U 型 Ba₄Me₂Fe₃₆O₆₀ ([RSTSR*S*]₃) 構造が生成する. これらの構造は BaO-Fe₂O₃-MeO の 3 元系相図(図 2)にまとめられる.

一方, BaO と, 別の遷移金属酸化物である TiO₂ を組み合わせると, キャパシタに広く使用される強誘電性チタン酸バリウムが得られる. これを鉄酸化物と組み合わせることにより, 高い誘電率, 低い誘電損失, および高い自発磁化を有する多機能材料を得ることができないか期待され, BaO-Fe₂O₃-TiO₂ 相図が調査された. この相図は非常に複雑であり, 少なくとも 16 の三元相の存在が示唆された⁽⁴⁾. これらの相の大部分の結晶構造は, 比較的大きなイオン(O²⁻, [Ba²⁺, O²⁻])の層から構成されるブロックの積層を示す. この特徴は, S-ブロック, R-ブロック, および T-ブロックからなる上述の六方晶フェライトと類似している. これらの構造では, Ti⁴⁺ イオンが強く八面体部位を指向し, 一方,

Fe³⁺ イオンは, 四面体部位および八面体部位の両方を占有する. これは, 局所電荷平衡の原理(ポーリングの第 2 法則)と一致する.

しかしながら, 六方晶バリウムフェライトとチタン酸バリウムとの間の関係は判然としない. 現在まで, M 型フェライトの磁気異方性を制御する目的で, 2 つの Fe³⁺ イオンを, Me²⁺ および Ti⁴⁺ イオンで置換した系を除いて, 限られた数の BaO-Fe₂O₃-MeO-TiO₂ 系しか研究されていない. 2 つの Fe³⁺ イオンを Me²⁺ および Ti⁴⁺ イオンで置換することでさえ, 主に安定な M 型構造に限られてきた. おそらく他の六方晶フェライトの構造が M 型フェライトの構造よりも不安定であるためだと考えられる. ここで, 不安定であるがゆえに, 置換により分解し, BaO-Fe₂O₃-MeO-TiO₂ 系の未報告化合物を生成しうる. これにより, BaO-Fe₂O₃-TiO₂ 系と BaO-Fe₂O₃-MeO 系との間の関係をさらに理解することができる.

この研究では, BaO-Fe₂O₃-ZnO-TiO₂ 系における未報告の結晶相に関連する磁性酸化鉄の形成を調査した.

3. 置換系フェライト作製の試み

自発磁化の向上を狙い, Zn₂Y 型フェライト Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ の亜鉛チタン置換を試みた⁽⁵⁾. 図 3 に Ba₂Zn_{2+x/2}Ti_{x/2}Fe_{12-x}O₂₂ の X 線回折図を示す. x=0.5 までは Y 型構造を維持したものの, それ以上ではスピネル相と未知相のピークが現れた. x=2.0 ではスピネル相ピークと未知相のピークのみとなった.

図 4 に Ba₂Zn_{2+x/2}Ti_{x/2}Fe_{12-x}O₂₂ の熱磁気曲線を示す. x=0 から 0.5 までの置換によりキュリー一点が低下した. その後 x

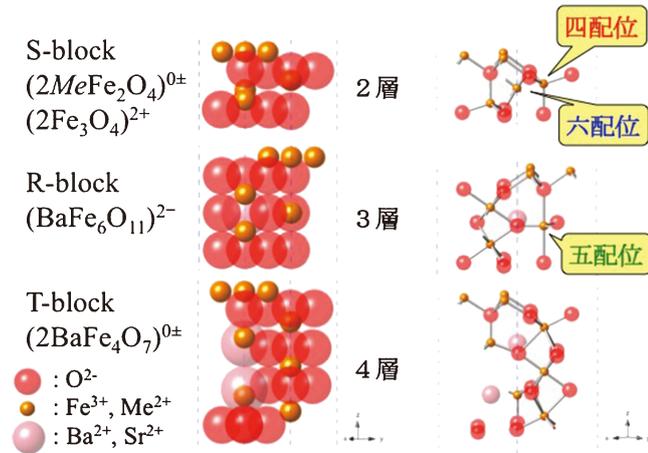


図 1 六方晶フェライトの基本積層ブロック構造. (オンラインカラー)

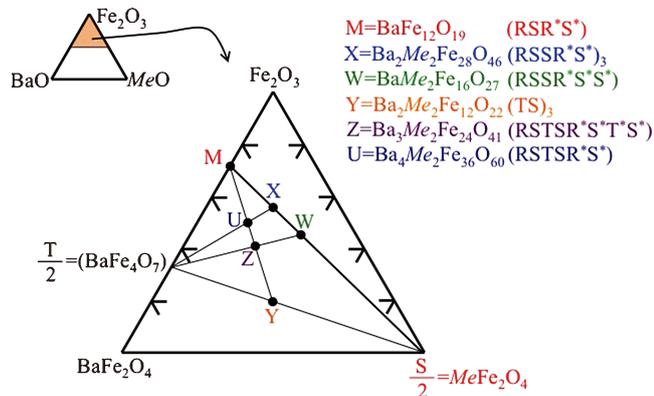


図 2 BaO-Fe₂O₃-MeO 相図と六方晶フェライトの組成. (オンラインカラー)

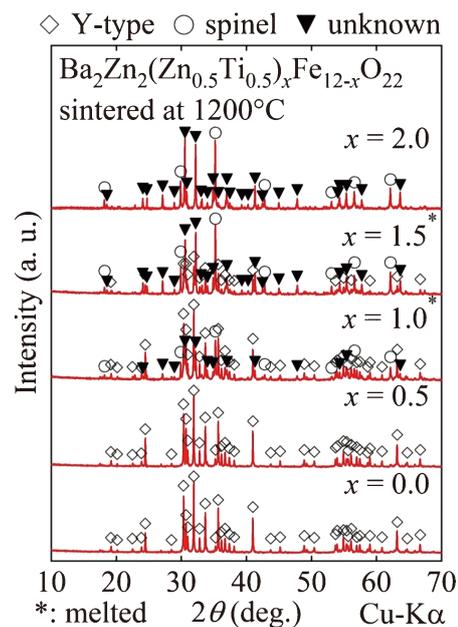


図 3 1200°C で焼成した Ba₂Zn_{2+x/2}Ti_{x/2}Fe_{12-x}O₂₂ の X 線回折図. (オンラインカラー)

=1.5 までの置換ではキュリー点は変化しなかった。これは $x=0.5$ が Y 型フェライトの Zn-Ti 置換の置換限界であることを示している。ところが $x=2.0$ になるともう一段下に新たなキュリー点が現れた。従って、このキュリー点は未知相に由来するものと考えられる。

この $x=2.0$ 組成の試料について、EDX による点分析を試みたところ、組成比が Ba:Zn:Ti:Fe=2.00:1.20:0.94:5.74 \approx 2:1:1:6 という結果が得られた。これは、元の仕込み比 Ba:Zn:Ti:Fe=2:2+x/2:x/2:12-x=2:3:1:10 ($x=2.0$) で亜鉛フェライトの組成 (Zn:Fe=2:4) 分過剰であると考えられる。

ここで組成の仕込み比を Ba:Zn:Ti:Fe=2:1:1:6 に変更してこの未知相の作成を試行した。図 5 に各温度で調整し

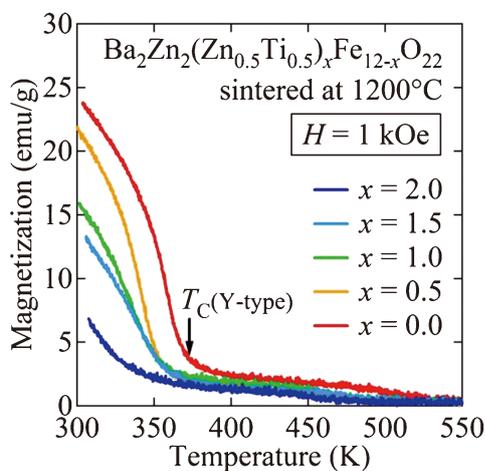


図 4 1200°C で焼成した $\text{Ba}_2\text{Zn}_2(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{22}$ の熱磁気曲線。(オンラインカラー)

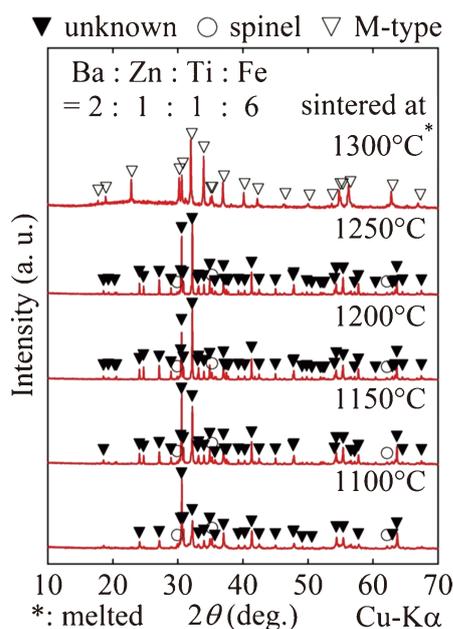


図 5 初期組成 Ba:Zn:Ti:Fe=2:1:1:6 で焼成した試料の X 線回折図。(オンラインカラー)

た X 線回折パターンを示す。1250°C までの焼成ではこの未知相が主相で得られた。これよりこの組成比がこの未知相の組成に近いと考えられる。しかし、結晶構造や正確な組成は不明である。そこで単結晶の育成を試みた。

4. 新構造の発見

Ba:Zn:Ti:Fe=2:1:1:6 の組成比の原料粉とフラックス原料の B_2O_3 を混合して白金坩堝に入れ焼成し、単結晶の育成を試みた。固化したフラックスを塩酸で溶かし単結晶を回収したところ、それらの単結晶は全て M 型フェライトであった。これは B_2O_3 フラックスによってバリウムが奪われて、単結晶の組成がずれたためと考えられる。そこで BaO- B_2O_3 の 2 元系相図⁽⁶⁾を確認したところ、融点 1105°C の BaB_2O_4 という酸化物が存在することを確認した。そのため、この BaB_2O_4 をフラックスとして採用し、バリウムを多くした組成の混合粉で、再度単結晶を育成した。

得られた単結晶の SEM 像を図 6 に示す。この単結晶の組成は Ba:Zn:Ti:Fe=2:0.55:1.0:4.7 になっており、この亜鉛と鉄の仕込み組成からのずれはフラックスと反応したためだと考えられる。この単結晶を粉砕して粉末 X 線回折測定をしたところ、図 7 に示す通り、固相反応で得られたサンプルと同じパターンが得られた。従ってこの単結晶は未知相の単結晶だと考えられる。

この単結晶の単結晶 X 線回折実験をしたところ格子定数が $a=5.838 \text{ \AA}$ (0.5838 nm), $c=43.14 \text{ \AA}$ (4.314 nm) と求められた。典型的な六方晶フェライト中の O^{2-} イオンおよび Ba^{2+} イオンの最密充填により、 $a \approx 5.9 \text{ \AA}$ (0.59 nm) および $c \approx 2.4 \text{ \AA}$ (0.24 nm) \times (整数) の格子定数を与える傾向があるので、単位格子が 18 ($\approx 43.14/2.4$) 層の最密充填 O^{2-} または $[\text{Ba}^{2+}, 3\text{O}^{2-}]$ イオンからなると解釈できる。これは、 $(\text{Ba} + \text{O})_{72}$ に相当する。ここから単位胞あたりの化学式を、組成分析からチャージバランスを考慮し推測すると、 $\text{Ba}_{10.6}\text{Fe}_{24.8}\text{Ti}_{5.30}\text{Zn}_{2.90}\text{O}_{61.4}$ となった。ここで単結晶構造解析ソフト Olex2 を用いて解析したところ電子密度の大きい原子が単位胞内に 10 個あることが判明した。この電子密度が大きい原子がバリウムに相当すると考えられるためバリウムを配置した。その後、各原子の位置関係を考慮した上で、次に電子密度の大きい遷移金属イオン(鉄)を配置し、そして残りの酸素

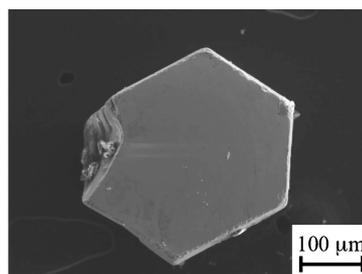


図 6 BaB_2O_4 フラックスで育成した未知相単結晶⁽¹⁰⁾。

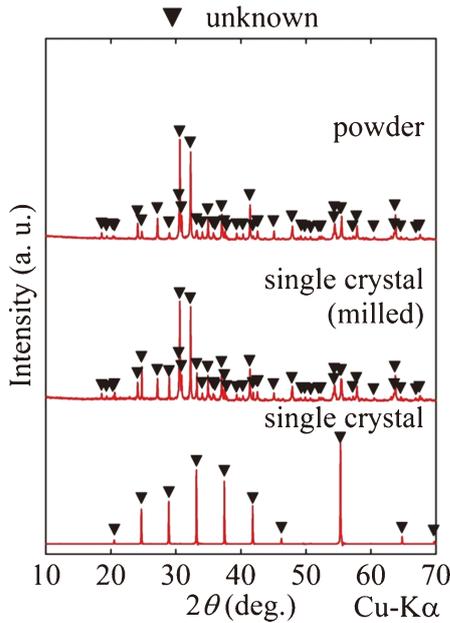


図7 2:1:1:6多結晶試料と粉碎単結晶試料の粉末X線回折図。(オンラインカラー)

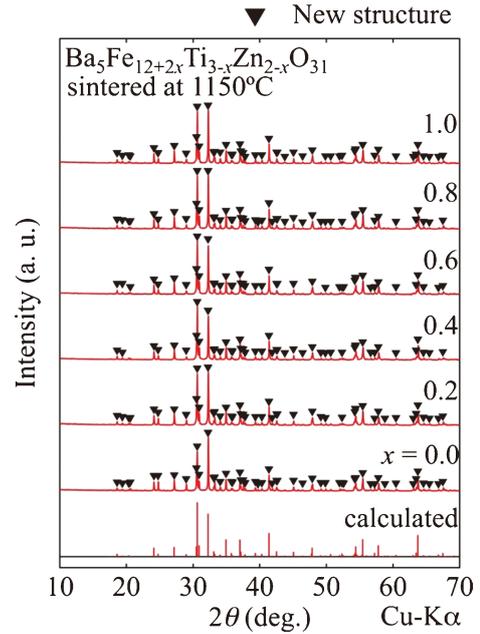


図9 1150°Cで焼結したBa₅Fe_{12+2x}Ti_{3-x}Zn_{2-x}O₃₁ (0 ≤ x ≤ 1.0)のX線回折パターン⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

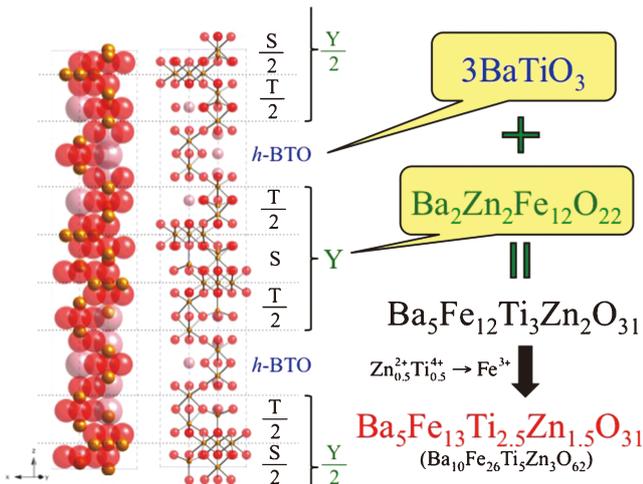


図8 未知相酸化物の結晶構造と化学式⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

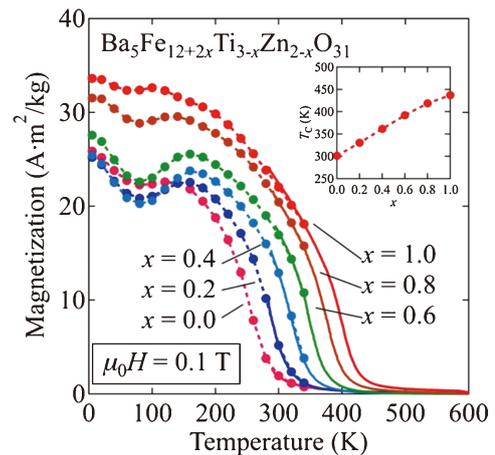


図10 1150°Cで焼結したBa₅Fe_{12+2x}Ti_{3-x}Zn_{2-x}O₃₁ (0 ≤ x ≤ 1.0)の熱磁気曲線⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

を62個配置した。この段階では亜鉛とチタンと鉄の区別はしなかった。この初期構造の化学式はBa₁₀Fe₃₄O₆₂であり、R値は9.54%であった。

この初期構造を最適化することで未知相酸化物の結晶構造を決定した。結晶構造解析から決定した化学式はBa₁₀Fe₂₆Ti₅Zn₃O₆₂であり、空間群P63/mmcの六方晶構造を取る。格子定数は上と同じで、R値は4.97%まで収束した。図8に示すとおり、この構造はY型フェライトのTブロックの間に六方晶チタン酸バリウム構造が挟まった形となっていることが判明した。組成としてはZn₂Y型フェライトBa₂Zn₂Fe₁₂O₂₂に3BaTiO₃を加え、そこでZn_{0.5}Ti_{0.5}をFe1個で置き換えた組成に対応する(Ba₅Fe₁₃Ti_{2.5}Zn_{1.5}O₃₁)。

図9は、1150°Cで焼結したBa₅Fe_{12+2x}Ti_{3-x}Zn_{2-x}O₃₁ (0 ≤ x

≤ 1.0)多結晶サンプルのX線回折パターンを示す。単結晶構造解析で見出した組成はx=0.5に相当するが、この組成範囲で作製した多結晶は単相となった。なお、鉄イオンが少ないx<0でチタンおよび亜鉛イオンが過剰であると、立方晶BaTiO₃(c-BTO)が生成した。一方、鉄イオンが過剰であり、x>1.0でチタンおよび亜鉛イオンが不足していると、単斜晶Ba₃Fe₁₀Ti₂₀が生成した。したがって、限られた組成範囲でこの構造は安定である。

図10にこれらのBa₅Fe_{12+2x}Ti_{3-x}Zn_{2-x}O₃₁ (0 ≤ x ≤ 1.0)の熱磁気曲線を示す。このサンプルのキュリー点は鉄の量に応じて変化し、置換が成功していることを示している。なお100 K前後で磁化のくぼみは、より強磁場を印加することで消失した。そのため磁気異方性の温度依存性に由来するものと

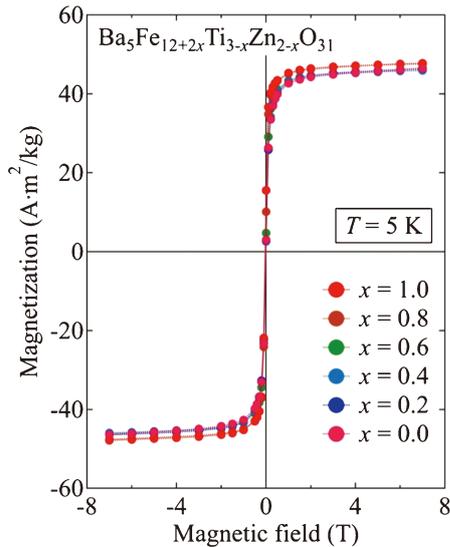


図11 1150°Cで焼結した $\text{Ba}_5\text{Fe}_{12+2x}\text{Ti}_{3-x}\text{Zn}_{2-x}\text{O}_{31}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の磁化曲線⁽¹⁰⁾. (オンラインカラー)

考えられる.

図11は、 $T = 5 \text{ K}$ での $\text{Ba}_5\text{Fe}_{12+2x}\text{Ti}_{3-x}\text{Zn}_{2-x}\text{O}_{31}$ の磁化曲線を示す. 最大磁場 $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ において、 $x = 0$ の $\text{Ba}_5\text{Fe}_{12}\text{Ti}_3\text{Zn}_2\text{O}_{31}$ の磁化は、 $17.6 \mu_B/\text{f.u.}$ ($46.3 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) であり、 $x = 1.0$ の $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{Ti}_2\text{ZnO}_{31}$ の磁化は、 $18.2 \mu_B/\text{f.u.}$ ($47.8 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) であった.

Y型フェライトと結晶構造が類似していることから、図12に示すようなコリニアスピン配置モデルを想定した. このスピン配置は、Y型六方晶フェライトのスピン配置を参考にしたものである⁽⁷⁾. h-BTOブロック内では、遷移金属イオン間がほぼ90度の結合を伴うため、グッドイナフ-金森則⁽⁸⁾によって、強磁性相互作用を伴うと仮定した. これより単位胞の半分で1化学式に相当し、9つの上向きスピンサイト、8つの下向きスピンサイトを含む形になる. $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{Ti}_2\text{ZnO}_{31}$ ($x = 1.0$) で具体的な配置を考えると、 Zn^{2+} イオンはSブロック中の四面体 $Me(2)$ サイトを指向し、 Ti^{4+} イオンはh-BTOブロック中の $Me(7)$ サイトを指向することが単結晶構造解析から示唆されている. 磁化の実測値 $18.2 \mu_B/\text{f.u.}$ からすると、チタンが $Me(7)$ サイトに91%配置して、残りが上向きスピンの $Me(3)$ サイトに配置していると考えればこの磁化値を説明できる. したがって、単結晶構造解析で得られたイオンのサイト指向性と、この磁気配列モデルと、巨視的な磁化は互いに矛盾しない.

一方、 $x = 0$ まで Zn^{2+} および Ti^{4+} イオンの量を増加させても、化学式あたりの磁気モーメントは低温では大きく変化しなかった. これは、非磁性 Zn^{2+} イオンが主に下向きスピン四面体サイトである $Me(2)$ サイトに入り、非磁性 Ti^{4+} イオンが上向きスピン八面体サイトである $Me(3)$ サイトに入ることによって、上向き・下向きスピンの数の差を相殺する傾向があったものと考えられる. このようにスピン配列のモデルも想定しているので、中性子回折実験による磁気構造の決定を

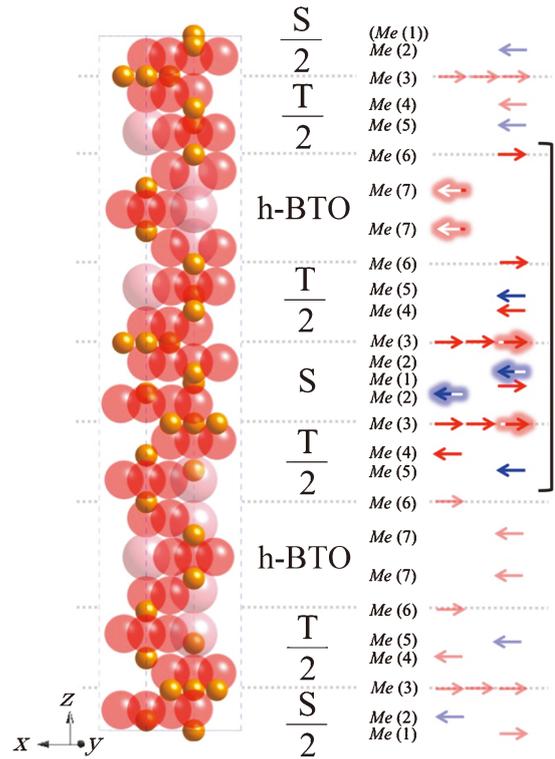


図12 $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{Ti}_2\text{ZnO}_{31}$ ($x = 1.0$) のスピン配列モデル(太線片かっことで括弧しているとところが1化学式に相当)⁽¹⁰⁾. (オンラインカラー)

今後行えたらと考えている.

5. おわりに

本研究では未知相酸化物磁性体を見出し、その構造を決定した. しかし、このようにY型フェライトの構造と六方晶チタン酸バリウムブロックの構造が積層する可能性について既に予想されていたことが、結晶構造・化学式決定後に判明した. 当該論文ではX線回折実験データがなく、ブロックの積層の予想だけされており、18個の大きいイオンが積み重なって単位胞を形成することから18H型と命名していた⁽⁹⁾. それに倣い、本研究でも18H型と呼称する(未知相発見当初、K型フェライトと我々のグループ内で呼称していたが、残念ながら命名権は失った形となった).

とはいえ、我々もこの仕事をした甲斐があり、我々の構造解析データ発表⁽¹⁰⁾後、その応用の可能性について示された. Liらは、多結晶Mg-Zn系18H型六方晶フェライトのZn:Mgの原子比を変更することにより、Mg-Zn系18H型六方晶フェライトのマイクロ波特性を調整できることを示した⁽¹¹⁾. 彼らは、この18H型六方晶フェライト基板を用いたパッチアンテナを試作し、アンテナの小型化と帯域幅が拡張できることを実証したため、今後の応用展開が期待される.

これまで未知相の発見の経緯について述べたが、このような流れの研究を本グループでは別の系でも行ってきた. リチウム系のY型フェライトおよびその置換系の作成を試みた

