$\text{SrO} \cdot (6-x) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長*

五嶋 康雅・高橋 克明

(岡山大学 工学部)

Growth of $\text{SrO} \cdot (6-x) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ Crystals*

By

Yasumasa GOTO and Katsuaki TAKAHASHI

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University)

$\text{SrO} \cdot (6-x) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ solid solution crystals were grown from two series of melts of compositions expressed as $0.85(\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) - 0.15 [\text{SrO} \cdot (6-y_1) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_1 \text{Al}_2\text{O}_3]$ and $0.875(1.5 \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) - 0.125[\text{SrO} \cdot (6-y_2) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_2 \text{Al}_2\text{O}_3]$, where $0 < y_1, y_2 < 6$. The melts were cooled at the rate of $50^\circ \sim 6^\circ \text{C/hr}$ from 1300° to 1100°C . No crystals came out of the melts of y_2 series with y_2 value more than 4.5. From the melt of y_1 series, the solid solution crystals could be obtained for all y_1 values. The concentration ratio of aluminium to iron of the crystals grown from a melt of y_2 series was considerably smaller than the same concentration ratio in the melt from which the crystals was grown. Crystals with the x values of 0.82, 1.51, 3.54, 5.25 were obtained from the melts with the y_1 value 2, 3, 4, 5, respectively. These results suggest that the molar ratio $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ of melts should be less than 1.5 to get crystals with high Al content.

Most of the crystals were hexagonal thin plate with $1 \text{ cm} \sim 0.1 \text{ mm}$ across. The higher the Al content in the crystals, the smaller the crystal size. Other crystalline phase did not precipitate for all composition and temperature range in the present experiment. Lattice parameter and Curie temperature were also measured for the solid solution crystals.

[Received April 23, 1973]

1. 緒 言

硼酸塩は酸化物の単結晶を育成する場合に、非常に好ましいフラックスとして、最もしばしば用いられているといっても過言ではない。フラックスとして用いられる物質の持つべき性質はいろいろあるが、根本的なことは何といても当然のことながら、該当する酸化物を高温においてよく溶解し、しかも温度降下に際して要求せられる種類の結晶を析出することである。あるフラックスは高温において酸化物を溶解するが、温度降下に際して要求外の酸化物を析出したりする。硼酸塩系物質がフラックスとして広く用いられている理由の1つは、融液状態においては網目形成イオンを含むため、組成をかえることにより種々の融液構造のものが造られ、従って溶媒としての性質もほとんど連続的に変えることが可能であり、個々の結晶成長に都合のよいフラックス成分を得ることができるからと考えられる。単一の組成からなるフ

ラックスにおいては、液体構造は定形化されているだろうし、たとえ2種以上の化合物を混合したフラックスを用いたとしても、網目形成イオンを骨格とした硼酸塩融液の構造のように、多様な構造をもちえないであろう。ここに、硼酸塩をフラックスにして用いる場合の可能性の大きさが、一面、複雑さ、むつかしさが含まれていると考える。

酸化物ガラスは一般にガラス網目形成酸化物、網目修飾酸化物、中間酸化物から構成されている。網目形成酸化物以外の成分比が、ある程度高い場合に融液組成により硼酸塩が析出するか、中間酸化物または修飾酸化物、あるいはその複合酸化物が析出するかについての予想の指針ができれば、単結晶育成の分野からいっても大きな進歩である。固溶体の単結晶が析出する場合も同様である。すなわち、析出する結晶の固溶比が、融液中に混合された組成比と一般には一致しないので困る場合が非常に多い。

酸化物固溶体は種々の形で有用に用いられているが、いずれの場合も最も好ましい固溶比を見つけ、それを合成して用いているわけである。この固溶体をガラスから

* 硼酸塩ガラス形成融液からの酸化物固溶体の析出について (I)

Crystallization of Oxide Solid Solution from Glass Forming Borate Melts (I)

析出させたい場合、要求どおりの固溶比のものを得ることは、しばしばむづかしく、試行錯誤の積み重ねでもって、これを得ているのが現状であるといっても過言ではない。これはガラス形成成分を含まない融液からの場合でも同様であるが、この時は固溶体が析出しない場合も多く、これに比して、ガラス形成酸化物を含む融液の場合は、好ましい結果を得る例が多いようである。

標題に示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—アルミネイト固溶体は、特異な磁気的性質をもつものであるが、この系列の単結晶は、今迄作られた報告はない。著者らはこの一連の結晶を育成することに成功したが、硼酸塩融液内で成長する場合、そのバッチ全体の組成をかえたときに得られる結晶内の Fe と Al の固溶比が、興味ある変化を示すことを見出したので報告し、その結果をガラス融液構造に関連づけて説明しようとした。

2. 実 験

2.1 結晶の育成

まず充分に乾燥した試薬特級の SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 を精秤し、すべて mol 比率により

$$0.85(\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) -$$

$$0.15[\text{SrO} \cdot (6-y_1)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_1\text{Al}_2\text{O}_3]$$

および

$$0.875(1.5\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) -$$

$$0.125[\text{SrO} \cdot (6-y_2)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_2\text{Al}_2\text{O}_3]$$

の 2 系列で表示される組成に相当する混合物を作った。

ただし、 $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ なる化合物は存在するが、 $1.5\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ という化合物は、存在するわけではない。ただ、このように便宜上あらわして 1 分子相当としたわけである。また、 y_1 、 y_2 は、いずれも 0 から 6 までの値をとるようにした。前者の系列の組成をもつものを y_1 系列、後者を y_2 系列と略して呼ぶことにする。

これらの特殊な組成を選んだ理由は、先に報告した $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の相関係の研究¹⁾において、 $y_1=0$ なる組成を除いてはいずれもマグネトプランバイト型結晶のみが析出し、しかも析出温度が好都合だからである ($y_1=0$ なる融液からは Fe_2O_3 が析出する)。

これらの混合粉体をシリコニット炉内で白金坩堝の中で熔融し、 1300°C にて数回攪拌した後、4 時間保持してから PID 方式の温度プログラム調節器を用いて、 $50^\circ \sim 6^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で徐冷した。 1100°C に達した時、電源を切り炉内に放冷した。白金坩堝は耐火煉瓦と磁製管、マグネシアなどにより、マッフルし、温度の微小な変化から守るようにした。白金坩堝内の残余のフラックス分を 20%-HCl 溶液で熱して除去し、結晶をとり出した。

2.2 化学分析²⁾

得た結晶の固溶比を測定するために、Fe の定量を行

なった。1 ロットから得られる数個以上の結晶を瑪瑙乳鉢により粉碎し、乾燥し、約 500 mg を精秤して CO_2 ガスを通じながら $12\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液に加熱溶解した後冷却し、小林、中園氏還元器を用いて、亜鉛アマルガムと接触振とうして液中の全鉄を Fe^{2+} に還元する。しかる後、 $0.1\text{NK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準液で滴定して鉄の量を測定した。指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを用いた。この場合の分析精度は $\pm 0.6\%$ であった。

試料粉体が $12\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液に溶解するのには、一般に 4 時間以上を要するが、Al の含量の多いものは数日をもっても溶けない。その時は KHSO_4 をアルミナ坩堝の中で融解し、これに試料を熔解せしめた後、冷却し稀硫酸に溶解した。これ以後の取り扱いは上述のアマルガム法に従った。この場合の分析精度は $\pm 4.0\%$ であった。

2.3 結晶の格子定数の決定

$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ はいずれも六方晶系であり、格子定数は前者は $a=5.876$ 、 $c=23.08$ 、後者は $a=5.580$ 、 $c=22.06\text{Å}$ ³⁾ であり、全率固溶体を作る。Fe、Al の固溶比に従い格子定数が当然連続的に変化するであろうが、過去におけるデータはない。本実験で得た固溶体結晶を充分粉碎し、 $\text{FeK}\alpha$ 線を用いて X 線回折を行ない、これを算出した。用いた回折線は (220)、(127) あるいは (0014) である。

2.4 キュリー点の測定

この系の固溶体は強磁性体であり、いろいろな興味ある磁気的性質をもつと考えられるが、ここでは固溶比との関連を主として検討するために、キュリー点の測定をまず行なった。カーンの電気天秤を利用した磁気天秤を用いて通常のごとく行なった。ただし、分析組成が $x \leq 1.5$ の結晶は、その生じた 1 つ 1 つの結晶につきキュリー点を測定し、同一ロット内の結晶の組成変動を知る目安とし、それ以上の Al を多く含むものは、磁化が弱まるために 1 ロットに生じた数個以上の結晶を混合して測定した。

3. 結 果

3.1 成長結晶の状況と固溶比

y_1 系列においては、 $y_1=1, 2, 3, 4, 4.5, 5, 5.5$ の組成をもつ融液からは、すべてマグネトプランバイト型固溶体のみが成長した。また、 $y_1=0$ なる組成の融液からは、 Fe_2O_3 が生長し、 $y_1=6$ のものからは結晶といえるものは得られなかったが、粉末状の $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ がわずかに得られた。マグネトプランバイト型結晶のいくつかの写真を図-1 に示す。Al の含有量が多くなるほど大きな結晶は得られにくい。色調は Al の少ないものほど黒色で不透明であり、Al が多く入るにつれ、茶色から最後にほとんど無色透明なものに変化する。いずれも六

a) $\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$

b) $\text{SrO} \cdot 2.8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{Al}_2\text{O}_3$

c) $\text{SrO} \cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.1\text{Al}_2\text{O}_3$

d) $\text{SrO} \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.6\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. Photomicrographs of crystals $\text{SrO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$.

角板状の形状をしており、かなり厚さの薄いものであるが、成長したままのものでは、偏光顕微鏡で観察しても磁区は認められなかった。

y_2 系列についてもほとんど同様のことがいえるが、後述するように、 $y_2=4.5$ の組成より Al が多く含まれた融液からは結晶は析出せず、ほとんどガラス状の物質のみが白金坩堝中に残存した。

化学分析の結果、得られたマグネトプランバイト型固溶体結晶 $\text{SrO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶比のパラメータ x および $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ の比をそれぞれの母融液のそれらと対応させて表-1 と表-2 に示す。全般的に x の値は結晶成長過程での徐冷速度には、本実験の範囲内ではそんなに依存しないといえる。 y_1 系列からは y_1 の値を変えることにより、 $0 < x < 6$ の間のいずれの値をもつ固溶体も得られる反面、 y_2 系列の融液からは、 $x \approx 2.7$ 以上の固溶体は成長しなかった。また、両系列において同じ y の値の融液からは y_1 系列の方が Al を多く固溶した結晶が得られることも明らかである。

結晶中の $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ の比率が、母融液のそれとど

Table 1. Solid solubility parameter x of $\text{SrO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals in relation to the nominal composition of melts of y_1 series; $0.85(\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) - 0.15[\text{SrO} \cdot (6-y_1)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_1\text{Al}_2\text{O}_3]$.

Melt composition		Composition of grown crystals					
		Cooling rate		12.5°C/h		6°C/h	
		25°C/h					
y_1	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$
1.0	0.17	0.42	0.07				
2.0	0.33	0.82	0.14				
3.0	0.50	1.51	0.25				
4.0	0.67	3.54*	0.59	3.20*	0.53		
4.5	0.75			4.74*	0.79		
5.0	0.83			5.25*	0.86	5.13*	0.85
5.5	0.92					5.60*	0.93

* analyzed after dissolving the crystals in molten KHSO_4 (see text)

Table 2. Solid solubility parameter x of $\text{SrO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals in relation to the nominal composition of melts of y_2 series; $0.875(1.5\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) - 0.125[\text{SrO} \cdot (6-y_2)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y_2\text{Al}_2\text{O}_3]$.

Melt composition		Composition of grown crystals					
		Cooling rate		37°C/h		6°C/h	
		50°C/h					
y_2	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$	x	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$
0.5	0.083	0.14	0.023				
1.0	0.17			0.22	0.037		
1.5	0.25	0.37	0.062				
2.0	0.33			0.64	0.11		
2.5	0.42	0.97	0.16				
3.0	0.50	1.07	0.18	1.06	0.18	1.08	0.18
3.5	0.58	1.49	0.25				
4.0	0.67	1.84	0.31				
4.0	0.67	2.00	0.33			1.99	0.33
4.5	0.75					2.68	0.45

Fig. 2. Relation between chemical composition of grown crystals and that of mother melts.

のように関連するかをみるために、両比率をプロットして図-2を得た。ただし、冷却速度は正確に言えば異なるものが同じ記号で記入されているが、詳しくは表-1,2を参照していただきたい。y₁系列において、y₁=4~4.5の融液組成を境にして、結晶中にAlが急に入りやすくなる傾向がみられる。この点はあとで考察するように、かなり重要な示唆を含んでいるのではないかと考えられる。

3.2 格子定数とキュリー点

格子定数は1ロットから得られた結晶を数個以上粉末にして測定したが、いずれのロットについても回折線の幅は広がっておらず、したがって、ロット内の各結晶および1つの結晶内での組成のゆらぎは、非常に少ないものと考えられる。もちろんこのことについては、要すれば詳しく何らかの手段をもって調べてみなければならない。ロット内の結晶の格子定数の測定結果を同じロットの結晶の化学分析組成と対比してプロットすると図-3のようになる。固溶の全領域において、両格子定数ともベガードの法則に従って変化しているといえる。

キュリー点と化学組成の関係は図-4に示される。先に記したように、 $x \leq 1.5$ の組成の試料は、その1つ1つの結晶片のキュリー点を測定でき、1ロットの増塙上

Fig. 3. Hexagonal lattice parameters as a function of aluminium content of grown crystals.

Fig. 4. Ferromagnetic Curie point as a function of aluminium content of grown crystals.

部、中部、底部3ヵ所から得た結晶を比較した。いずれの場合も、1ロットから得た結晶のキュリー点は、最高5°Cの偏差がみられた。この差は組成の変動に換算すると、 $x = \pm 0.025$ であることになり、かなり等質の結晶が析出することが分った。徐冷停止温度を低めると、組成ゆらぎが増加するかも知れない。Al含量の高い $x > 4$ の結晶は、強磁性体に特有な磁化-温度曲線を示さない。詳細は現在研究中である。

4. 考 察

最近、六方晶フェライトのもっている特殊な磁区(バブルドメイン)を記憶素子として応用しようとする目的で、Al³⁺などの非磁性イオンをFe³⁺に置換した固溶体結晶の育成が試みられるようになった。Van Uitert⁴⁾は、PbO-PbF₂-B₂O₃系をフラックスとしてPbO·(6-x)Fe₂O₃·xAl₂O₃単結晶を作り、xの値として、最高約2までのものを得ている。同じフラックスによるSr, Ba系の固溶体単結晶は得られなかった。

Fe³⁺とAl³⁺が競合して固溶体を形成して析出する場合に、2者の固溶比を決定する要因は複雑であり、融液中での各種イオンの結合状態や結晶内での各イオンの状態が関与する。各イオンの配位数や結合エネルギーの検討がまず必要であろうが、用い得る過去のデータは十分ではない。

SrO·6Fe₂O₃の結晶構造は複雑であり、Fe³⁺の位置も酸素配位数は4, 5, 6と3種ある⁵⁾。これにAl³⁺が置換するときには、まずそのうちの酸素6配位の位置に入ることが、磁性のデータから結論されている⁶⁾。しかし、Al³⁺の含量が多くなると、他の4, 5配位の位置も占めるようになる。

他方、本実験のものと類似の組成をもつCaO-B₂O₃-Al₂O₃系ガラスのNMRの実験により、Bishopら⁷⁾は、CaO/Al₂O₃ ≥ 1.5 の組成においては、Al³⁺は全部網目形成イオンとして4配位の状態で結合しており、CaO/Al₂O₃ < 1.5 においては、Al³⁺の一部は網目修飾イオ

ンとして存在することを結論しており、他の研究者たちもこれを支持している。Fe³⁺ については、Bukrey ら⁸⁾ はメスパワー法により、また、Catchings ら⁹⁾ は ESR により、いずれも Na₂O-B₂O₃-Fe₂O₃ 系ガラス中では、Fe³⁺ は酸素 6~8 配位の結合状態にあり、網目修飾イオンとして存在していることを示している。

Fe₂O₃ と Al₂O₃ を共に含むガラス中での両イオンの状態については研究がなされていない。いま SrO/Al₂O₃ の比により、Al³⁺ の結合状態がちがってくると仮定して、簡単にこの実験結果を解析してみる。y₁ 系列では 0 < y₁ < 4 において SrO/Al₂O₃ > 1.5 であり、y₁ > 4.5 においてその比は 1.48 以下となる。また、y₂ 系列では、0 < y₂ < 6 の全域において SrO/Al₂O₃ > 1.5 である。図-2 の結果にみられるように、y₁ 系列では融液の y₁ の値が小さいうちは、それから析出する結晶の Al/(Al+Fe) 比は、母融液のその比よりずっと小さい。液中の y₁ 値が増し、4 あるいは 4.5 に達すると、析出結晶の Al/(Al+Fe) 比は急増する。この液中では SrO/Al₂O₃ < 1.5 に低下するので、修飾イオンとしての結合状態にある Al³⁺ が多くなり始めることに起因するのかもしれない。つまり、網目形成イオンとして液中に存在する Al³⁺ は、結合が強く安定であるので、析出結晶中に組みこまれにくいということは考え得ることである。y₂ 系列の融液では、いつも SrO/Al₂O₃ > 1.5 であるから、ほとんどすべての Al³⁺ はこの状態にあり、結晶の組成は実験結果のように Al³⁺ 不足になってくるであろう。

以上の考えは、Fe³⁺ の状態を考慮していない。これは正しくないのは明らかであろうが、Al³⁺ と共存するときは、析出結晶の固溶比を決定する因子としては、Al³⁺ の結合状態がかなりの重要性をもつことを暗示する。また、Fe³⁺ と Al³⁺ が、結晶内でどのような配位状態で存在するかということも重要な因子になろうが、今回取扱ったマグネトプランバイト型構造は、この点を検討するには複雑すぎる。他の系における類似の実験結果が、今少し集積されるのを待たねばならない。

ともあれ、本実験で取扱った組成、温度の範囲では、y₁=0 (この融液からは Fe₂O₃ が析出する) 以外の全域において、マグネトプランバイト型固溶体のみが析出することが分り、この目的のためには良い融液系である。

5. 総 括

1) 0.85 (SrO·B₂O₃)-0.15 [SrO·(6-y₁)Fe₂O₃·y₁Al₂O₃]、および 0.875 (1.5 SrO·B₂O₃)-0.125 [SrO·(6-y₂)

Fe₂O₃·y₂Al₂O₃] の mol 比をもつ融液を 50°~6°C/h の速度で、1300°C から 1100°C まで徐冷して、SrO·(6-x)Fe₂O₃·xAl₂O₃ 固溶体単結晶を得た。上式の y₁ を 0 から 6 と変化させたときは、x が 0 から 6 と変わった結晶が得られたが、y₂ を同様に 0~6 に変えても、x は 0 ~2.6 の範囲の結晶しか析出しなかった。

2) この間の y₁, y₂ と結晶の固溶比 x との関係は、図-2 に示した。

y₁=4~4.5 付近において x が急増する。これは y₁ > 4.5 の融液中では、SrO/Al₂O₃ < 1.5 になることに関連があるものと考ええる。この場合の固溶比を大きく左右する因子の 1 つとして、融液中で Al³⁺ が網目形成イオンとなっているかどうかをあげることができる。

3) 徐冷速度を変えても、得られる結晶の固溶比はほとんど変化しない。1 ロットから得られる個々の結晶の固溶比は、キュリー点で調べる限り、x の値にして最高 0.05 の変動を示すのみである。

4) 固溶体結晶の格子定数、キュリー点を測定し、図-3, 4 に示す結果を得た。

5) 本実験で取扱った範囲では、y₁=0 の融液から Fe₂O₃ が析出することを除くと、他の全域において、マグネトプランバイト型固溶体結晶のみが析出するので、この目的のためには、優れた融液であることが明らかとなった。

最後に本研究の遂行にあたり、本学科学学生であった稲葉好則、武本 治、野々上 正充の諸氏の熱心なご助力があったことを記し謝意を表します。

文 献

- 1) 五嶋康雅, 高橋克明, 窯協 80 [9] 358-64 (1972).
- 2) 石橋雅義, “定量分析実験法” 富山房 (1950) p. 376-91.
- 3) K. Kato, H. Saalfeld, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **109**, 192 (1968).
- 4) L.G. Van Uitert, D.H. Smith, W.A. Boner, W.H. Grodkiewicz, G.J. Zyzdik, *Mat. Res. Bull.* **5** [6] 455-63 (1970).
- 5) J. Smit, H.P.J. Wijn, “Ferrites” Philips Technical Library (1959) p. 182.
- 6) L.G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.* **28** [3] 317-19 (1957).
- 7) S.G. Bishop, P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses* **7** [3] 73-81 (1966).
- 8) R.B. Bukrey, P.F. Kenealy, G.B. Beard, H.O. Hooper, *J. Appl. Phys.* **40** [11] 4289-93 (1969).
- 9) R.M. Catchings, H.O. Hooper, *Bull. Am. Phys. Soc.* **II**, **11**, 188 (1966).

(4/23/1973 受付)