研 究

六方晶 X 型フェライト $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の結晶構造および磁気特性

保坂 伸幸, 山本 義久, 狩野 征爾, 何 浄沙, 稲田 宏, 神島 謙二, 柿崎 浩一, 平塚 信之
 埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255.

Crystal Structure and Magnetic Properties of X-type Hexagonal Ferrite $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$

Nobuyuki Hosaka, Yoshihisa Yamamoto, Seiji Kano, Jingsha He, Hiroshi Inada, Kenji Kamishima,
 Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan

Received August 27, 2009

SYNOPSIS

$\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (Ni_2X) samples were prepared by using a conventional ceramic method. The crystal structure and magnetic properties of the samples were investigated. The X-ray diffraction patterns of the samples sintered at 1250°C and 1300°C were in agreement with the diffraction pattern simulated from the real space coordinates of Ba, Fe and O ions.

The Curie temperature was found to be 478°C, which was different from the Curie temperatures of M-type and Ni_2W -type hexaferrites. The single phase of X-type hexaferrite was obtained at 1250°C, which suggests that the sintering processes should be carefully controlled for the synthesis of the X-type hexaferrite.

The saturation magnetization of Ni_2X -type hexaferrite was higher than that of M-type and W-type hexaferrite at room temperature. Whereas, the coercivity was lower than that of M-type hexaferrite.

KEY WORDS

X-type, hexagonal ferrite, magnetic property, crystal structure

1 緒 言

六方晶フェライトの性質を特徴づけるものは結晶磁気異方性である。その結晶磁気異方性定数が大きい六方晶 M 型¹⁾および W 型^{2,3)}フェライトは永久磁石および面内と垂直磁気記録媒体として広く実用されている。一方、面内方向の結晶磁気異方性定数が小さい Y 型⁴⁾および Z 型^{5,6)}は高周波 (300 MHz – 3 GHz) におけるマイクロ波用デバイス材料として用いられている。

これら各種の六方晶フェライトと同族でありながら X 型フェライトについての研究は非常に少なく、基本的物性も未だ明らかでない。その最大の理由は、X 型が M 型と W 型の中間の組成を持ち、化学組成としては M 型と W 型の重ね合わせになることが挙げられる。すなわち、 $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (X) = $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M) + $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (W) であることに因る。ここで Me は 2 価の金属イオンである。M 型は 1000–1200°C で、また W 型は 1300–1400°C で安定相が形成できるが、X 型はこれらの中間の狭い温度範囲でしか安定相を形成することができない。

このような状況の中でも P.B. Braun⁷⁾ は、少量の M 型を含む試料の回折線から M 型のものを分離、除外して新化合物としての X 型フェライトの X 線回折の実空間座標を報告した。それに基づいて、著者等は CrystalMaker, CrystalDiffract を用いて X 線回折図を求めた。これをさらに 3 次元表示したものが Fig.1 である。この結晶構造モデルでは、X 型の積層構造は、 $(\text{RSR}^*\text{S}^*\text{S}^*)_3$ で六方晶の c 軸に沿って R ブロックと S ブロックが積み重なっている。R は組成 $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$ の 3 酸素層ブロック、S (スピネルブロック) は組成 MeFe_2O_4 の 2 酸素層ブロック、また、アスタリスクは対応するブロックを六方晶の c 軸に対して 180° 回転していることを意味している。

近年になって $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46} : \text{Me}_2\text{X}$ (Me = Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Mg, Zn) の結晶構造および磁気特性が少数であるが報告がされるようになってきた^{8–14)}。これらの中で B.X. Gu の論文^{11,12)}では X 線回折図を示している。X 型を作製しようとして著者等も焼成温度、焼成雰囲気などの作製条件を様々に組み合わせて検討したが P.B. Braun によって示唆された X 型は得られなかった。

Fig.1 Crystal structure of hexagonal X-type ferrite drawn by CrystalMaker based on real space coordinates reported by P.B. Braun.

B.X. Gu の X 線回折図^{11,12)}と同じものは得られたが、これは配向した W 型であると著者等は考えた。そこでさらに作製条件の検討を重ねた結果、P.B. Braun によって示唆された回折図に該当するものが得られた。その作製条件、結晶構造および基本的な電磁気特性について報告する。

2 実験方法

$\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (Ni_2X) 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 BaCO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および NiO を用い、化学量論組成になるように秤量した。これらの粉末をボールミルで 24 時間湿式混合し、湿式遊星ボールミルで 30 分間、混合・粉砕した後、乾燥した。この混合粉を円板状に一軸加圧成型し、 900°C で 5 時間、大気中で仮焼成した。これを湿式遊星ボールミルで 30 分間粉砕し、乾燥した。得られた粉末を、 0.7 tcm^{-2} で外径 9 mm 、内径 4.5 mm のトロイダル状に成型した後、 $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ で 5 時間、大気中で本焼成した。

得られた焼結体の結晶構造は $\text{Cu-K}\alpha$ 特性 X 線 ($\lambda = 1.54050\text{ \AA}$) を用いた X 線回折法 (XRD) により測定した。焼結体の組成

Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) W-type hexaferrite, (b) X-type hexaferrite reported by B.X. Gu and (c) X-type hexaferrite drawn based on real space coordinates reported by P.B. Braun.

はエネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (EDX) により測定し、X 型の組成比は $\text{Ba}:\text{Ni}:\text{Fe} = 2.00:1.83:28.30$ になっていた。また、焼成による組成比の変動がないことも確認した。結晶粒子の状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。磁化値、保磁力および磁化の温度依存性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

3 結果および考察

3.1 結晶構造

Fig.2 (a) はすでに報告されている W 型の回折図である⁷⁾。(b) は B.X. Gu によって報告された X 線回折図である^{11,12)}。著者等が窒素雰囲気中 1200°C で作製した試料の回折図も (b) とほぼ一致していた。また (c) は P.B. Braun の実空間座標⁷⁾に基づいて作製した X 型の回折図である。

(b) は (c) の X 型とは明らかに異なっている。むしろ回折角度は (a) の W 型に酷似している。したがって、著者等は (b) は c 軸に配向した W 型と判断した。

そこで X 型の回折図に合致する試料を実験方法に従って作製した。とくに結晶相が大きく変化した焼成温度依存性について Fig.3 に示す。Fig.3 は大気中 5 時間本焼成して作製した $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ 組成の試料の X 線回折図である。 1200°C で焼成した試料の結晶相は主相の M 型フェライトとスピネルの混相である。 1250°C および 1300°C で焼成した試料の X 線回折図は実空間シミュレーションで得られた X 線回折図 (Fig.2 (c)) との一致が確認された。 1250°C においては X 型の単相が得られた。また、 1300°C の本焼成温度では W 型が生成し始め、 1350°C で焼成した試料は W 型の単相となる。H.J. Van Hook は $\text{BaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系における酸素雰囲気 1 気圧下中での状態図を報告している¹⁵⁾。これによると、X 型の組成において $1315\sim 1455^\circ\text{C}$ で M 型相が生成する。 $1455\sim 1495^\circ\text{C}$ のわずか 40°C の狭い温度領域で X 型が生成する。さらに 1495°C 以上になる

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ sintered at 1200–1350 °C.

Fig.4 SEM image of Ni_2X hexaferrite sintered at 1250 °C.

とW型が生成すると述べている。これは酸素雰囲気1気圧中での状態図であるので、これを大気中1気圧で焼成したとすると、これらより低い温度で生成すると推測される。この状態図からX型の生成温度領域が非常に狭く、単相を得にくいことが確認された。

1300 °Cで得られた単相 Ni_2X 試料の格子定数は、 $a = 0.590$ nm, $c = 8.411$ nmである。P.B. Braunが報告した $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の格子定数は $a = 0.588$ nm, $c = 8.411$ nmである⁷⁾。

Fig.4は1250 °Cで焼成した Ni_2X 試料の表面SEM像を示す。六方晶系フェライトでよく見られるように、一部の粒子が六角板状になっていることが確認できる。この六角板状粒子径は約10 μmである。

3.2 高温磁化特性

一般的に強磁性体は高温になるに従い、磁気モーメントが無秩序になり、キュリー温度において自発磁化が消失する。その際、 M - T 曲線で磁化の急減する点はキュリー点のある

Fig.5 Temperature dependence of magnetization of $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ sintered at (A) 1200 °C, (B) 1250 °C and (C) 1350 °C.

1箇所になる。また、キュリー温度の測定は強磁性物質固有の値であるため、異相の有無を確認するのにも有効な手段である。

Fig.5は $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の組成で1200–1350 °Cで焼成した試料を1 kOeの比較的小さな磁場を印加しながら測定した磁化の温度依存性を示す。1200 °Cで焼成した試料(A)は2段階で磁化が減少していく。まず450 °Cで磁化が減少するが、これはM型フェライトのキュリー温度と一致する。また、この試料の磁化が590 °Cまで残存しているのはスピネル相: $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_c = 595$ °Cの存在によるものと考えられる。このことはFig.3に示した生成結晶相と対応している。1250 °Cで焼成した試料(B)の磁化の減少曲線は単調であり、キュリー温度は478 °Cの1点である。これもFig.3に示したX線回折図と対応している。このキュリー温度からもX型フェライトの単相であると判断した。1350 °Cで焼成した試料(C)は510 °Cにキュリー温度があり、これは Ni_2W 型フェライトのそれ¹⁰⁾と一致する。また、B.X. Guが Ni_2X として報告したキュリー温度は513 °Cであることから¹¹⁾、報告された物質は Ni_2W 型フェライトであると考えられる。

フェライトの磁性イオン間の磁気的交換相互作用は酸素イオンを経由する超交換相互作用である。キュリー温度は、分子場モデルで考えると超交換相互作用の強弱によって決定される。M型(RSR^*S^*), X型($\text{RSR}^*\text{S}^*\text{S}^*$)₃, W型($\text{RSSR}^*\text{S}^*\text{S}^*$)フェライトはいずれもRブロックとSブロックからなる結晶構造であり、積層構造が異なっている。すなわち、M型、X型、W型の順に積層構造はSブロックが1つずつ増えると考えられることができる。したがってM型、X型、W型の順にキュリー点が高くなるのはSブロックを形成している NiFe_2O_4 の高いキュリー点に関係すると考えられる。

3.3 電磁気特性

Fig.6は $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ の組成で1200–1350 °Cで焼成した試料の室温における飽和磁化値および保磁力を示す。 Ni_2X の単

Fig.6 Dependence of magnetization and coercivity of $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ on sintering temperature.

相が得られた1250°Cで焼成した試料の磁化値は73.2 emu/gであり, 他のM型やW型の結晶相がある場合と比較すると最も高い飽和磁化値である. この飽和磁化値は報告されているM型の磁化値の71.0 emu/g, および Ni_2W の磁化値52 emu/gよりも大きい¹⁶⁾.

著者等はX型フェライトがc軸方向に大きな一軸異方性をもつRブロックを含むため, 硬磁性であると予想していた. しかし, Ni_2X の保磁力は, 硬磁性として知られているM型の保磁力の2000~4000 Oeと比べると415 Oeと小さく, 半硬磁性を示す. この理由については今後検討していく.

Fig.7は複素透磁率(実数部 μ' , 虚数部 μ'')の周波数依存性を示す. Ni_2X の初透磁率は10 MHzにおいて2.5である. これは, 高周波デバイスとして実用化が見込まれる Co_2Z 型フェライトの透磁率の16.4⁶⁾と比較すると低い値である.

Ni_2X の透磁率では2つの磁気共鳴が確認される. この2つの磁気共鳴は磁壁共鳴と回転磁化共鳴であるとも考えられるが, 十分な検証はなされておらず今後の課題として検討していく.

4 結 言

$\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (Ni_2X)を通常の粉末冶金法で作製し, 結晶構造および磁気特性を調べた. その結果, 以下の結論が得られた.

- (1) 1250°Cおよび1300°Cで焼成した試料は, 実空間シミュレーションから得られたX線回折図よりX型と判断した. また, キュリー温度は478°Cであり, M型および Ni_2W 型フェライトとは異なるキュリー温度であった. その中でも1250°Cで焼成した試料ではX型単相を得ることができた. X型単相が得られる焼成温度領域は非常に狭く, 厳密な作製プロセスが必要である.
- (2) 本研究で作製した Ni_2X 型フェライトは半硬磁性的な磁気

Fig.7 Frequency dependence of initial permeability μ' and μ'' of Ni_2X sintered at 1250°C.

特性を示した. M型に比べて磁化値は高くなるが, 保磁力は大きく減少した. 結晶構造中に一軸異方性をもつRブロックが存在するにもかかわらず比較的低い保磁力となるのは粒径および結晶磁気異方性の影響によると考えられるが, その詳細は今後検討していく.

文 献

- 1) J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, and G.W. van Oosterhout: "Ferroxdure, a class of permanent magnetic materials", *Philips techn. Rev.*, **13**(1952)194-208.
- 2) F.K. Lotgering, P.H.G.M. Vromans, and M.A.H. Huyberts: "Permanent-magnet material obtained by sintering the hexagonal ferrite $\text{W} = \text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ ", *J. Appl. Phys.*, **51**(1980)5913-5918.
- 3) H. Yamamoto: "Research on ferrite magnet materials", *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **43**(1996)5-12.
- 4) G. Albanese, M. Carbuicchio, and A. Deriu: "Influence of the cation distribution on the magnetization of Y-type hexagonal ferrites", *Appl. Phys.*, **7**(1975)227-238.
- 5) G. Albanese, A. Deriu, and S. Rinaldi: "Sublattice magnetization and anisotropy properties of barium cobalt iron oxide ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) hexagonal ferrite", *J. Appl. Phys.*, **9**(1976)1313-1323.
- 6) W. Egawa, K. Kamishima, K. Kakizaki, and N. Hiratsuka: "High-frequency and magnetic properties of Mn-Ti substituted Co_2Z ferrite", *J. Magn. Soc. Jpn.*, **33**(2009)222-226.
- 7) P.B. Braun: "The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds", *Philips Res. Rep.*, **12**(1957)491-548.
- 8) A. Tauber, J.S. Megill, and J.R. Shappirio: "Magnetic properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ and $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ single crystals", *J. Appl. Phys.*, **51**(1980)491-548.

- Phys., **41**(1970)1353-1354.
- 9) B.X. Gu, H.X. Lu, and Y.W. Du: "Magnetic properties and Moessbauer spectra of X-type hexagonal ferrites", J. Magn. Magn. Mater., **31-34**(1983)803-804.
- 10) S. Dey and R. Valenzuela: "Magnetic properties of substituted W and X hexaferrites", J. Appl. Phys., **55**(1984)2340-2342.
- 11) B.X. Gu: "Magnetic properties of $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (Me_2 -X, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{and Zn}$) hexaferrites", J. Appl. Phys., **70** (1991)372-375.
- 12) B.X. Gu: "Magnetic properties of X-type $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Mn}$) hexagonal ferrites", J. Appl. Phys., **71** (1992)5104-5106.
- 13) G. Xiong and Z.H. Mai: "Preparation and magnetic properties of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ nanocrystals", J. Appl. Phys., **88**(2000)519-523.
- 14) Z. Haijun, Y. Xi, and Z. Liangying: "The preparation and microwave properties $\text{Ba}_2\text{Zn}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ hexaferrites", J. Magn. Magn. Mater., **241** (2002)441-446.
- 15) H.J. Van Hook: "Thermal stability of barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)", J. Am. Ceram. Soc., **47**(1964)579-581.
- 16) J. Smit, H.J.P. Wijn: Ferrites, John Wiley & Sons, New York, (1959)195.