研 究

Zn²⁺ 安定化 La 含有 M 型フェライトの合成と磁気的性質角田 宏郁^{☆1}, 村上 亮^{☆2}, 高村 仁^{☆3}, 田中 熙巳^{☆4}本間 基文^{☆3}, 岡田 益男^{☆3}^{☆1} 東北大学大学院, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆2} 東北大学大学院, [(現) 三徳金属工業㈱, 〒658 神戸市東灘区深江北町4-14-34]. ^{☆3} 東北大学工学部材料物性学科, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.^{☆4} 東北大学工学部材料物性学科, [(現) 十文字学園女子短期大学, 〒352 新座市菅沢2-1-28].Synthesis and Magnetic Properties of Zn²⁺ Stabilized La M-type FerriteHirofumi Kakuta^{☆1}, Ryo Murakami^{☆2}, Hitoshi Takamura^{☆3}, Terumi Tanaka^{☆4}
Motofumi Homma^{☆3} and Masuo Okada^{☆3}^{☆1} Graduate School, Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-77. ^{☆2} Graduate School, Tohoku University [Present Address: Santoku Metal Industry Co., Ltd., 4-14-34 Fukackita-cho Higashinada-ku, Kobe 658]. ^{☆3} Department of Materials Science, Faculty of Engineering Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-77. ^{☆4} Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University,

[Present Address: Jumonji College, 2-1-28 Sugazawa, Niiza 352].

Received August 19, 1996

SYNOPSIS

The crystal structure and magnetic properties of Zn-stabilized La M-type ferrite with magnetoplumbite structure were studied. The single phase of M-type ferrite was obtained by using conventional ceramic techniques with nominal composition of $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$. It was confirmed that the Zn-stabilized La M-type ferrite had a hexagonal symmetry ($P6_3/mmc$) with lattice constants of $a=0.5890$, $c=2.2926\text{nm}$. The c -axis length was smaller than that of Sr or Ba M-type ferrite. The magnetization of this ferrite is $81.4\mu\text{Wb}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ at room temperature at the applied field of $1200\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, and the Curie temperature is 649K .

KEY WORDS

M-type ferrite, lanthanum-zinc ferrite, Rietveld analysis

1 緒言

希土類元素である La を含有した M 型フェライトとしては La-A 系 M 型フェライト ($A=\text{Na}, \text{K}$), $\text{La}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{11}\text{O}_{19}$ 等が知られている¹⁻⁴⁾. La-Na 系は 1957 年に Summergrad らにより報告され, この系では 2 価陽イオン位置に La^{3+} と Na^{+} を複合置換することにより電荷を補償している. しかし La を含有した M 型フェライトを単相で得るのは困難であるとされており, 磁気的性質はフラックス法により作製された単結晶を用いた測定のみにとどまっている. しかし, 我々の最近の研究により La-Na 系および La-K 系 M 型フェライトにおいても最適組成を検討することにより, 固相反応法においてもほぼ単相の試料が得られた^{5,6)}.

一方, 後者の化合物は La^{3+} の電荷の補償に Fe^{2+} の生成を伴い, 合成には高温焼成と急冷が必要な不安定化合物である. そこで Fe^{2+} を安定な 2 価イオンである Zn^{2+} で置換することにより La 含有 M 型フェライトが安定化する

と期待される. さらに非磁性元素である Zn^{2+} が四面体位置を置換すれば飽和磁化の向上が期待される. 1970 年に Mulay らは $\text{La}^{3+}\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{11}\text{O}_{19}$ 化合物についてその存在を示唆しているが⁷⁾, 結晶構造および磁気的性質については未知の段階である. したがって本研究では Fe^{3+} の一部を Zn^{2+} で置換することにより安定化させた La 含有 M 型フェライトを合成し, その結晶構造および磁気的性質を明らかにすることを目的とする.

2 実験方法

試料は固相反応法により作製された. 配合組成は $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ を基本組成とし, $\text{Zn}:\text{Fe}$ 比を変化させた $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0.2-1.6$) も作製した. 原料としては La_2O_3 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使い, 総量が 60g になるよう所定の組成で秤量を行ない, 混合はボールミルで行なった. 以上のように混合された粉末を乾燥させたのち, 仮焼成試料として $30\text{mm}\phi \times \text{約 } 10\text{mm}$ の円柱状に成形し, このペ

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ fired at T K for 3 h (T=1490, 1538, 1573, 1636).

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ fired at 1573K for 3 h ($x=0.2-1.0$).

レットを 1273K で 1 時間仮焼成した。この仮焼成したペレットを鉄鉢で 1mmφ 以下に粗粉碎したのち、ボールミルを用いて微粉碎した。この粉碎された粉末を乾燥させたのち、 $20 \times 10 \times \text{約} 10\text{mm}$ のペレットに成形した。このペレットを大気中で 3-100 時間焼成した。また、一部の試料は焼成後微粉碎され、さらに圧粉・焼成する工程を繰り返した。

測定方法は相の同定に粉末 X 線回折法 (X 線源 Fe-Kα) を用いた。Rietveld 解析^{8,9)} にはモノクロメーターを用いた粉末 X 線回折法 (X 線源 Cu-Kα) により測定された X 線プロファイル用い、解析プログラム FAT-RIETAN94^{10,11)} により解析した。組成分析および組織観察には SEM-EDX を用い、また磁化の測定には最大印加磁場 $1200\text{k A} \cdot \text{m}^{-1}$ の V.S.M. を用いた。

3 実験結果および考察

はじめに基本組成として $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ を選び、M 型フェライト相 (以下 M 相) の生成温度範囲を検討した。Fig.1 は 1490-1636K で 3 時間焼成した $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ 試料の X 線回折図を示す。焼成温度が 1470 K, 1538 K およ

び 1636K の試料において M 相からの回折線は確認できず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、 LaFeO_3 相およびスピネル相からの回折線が確認された。一方、1573K で焼成した試料からは M 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、 LaFeO_3 相およびスピネル相からの回折線が確認された。これより M 相の生成は 1573 K 近傍の狭い温度領域でのみ行なわれると判断される。しかし、この温度では M 相は生成するものの、異相として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、 LaFeO_3 相およびスピネル相からの回折線も確認された。そこでつぎに M 相の分率が最大になる最適組成を検討した。Fig.2 に 1573K で 3 時間焼成した $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0.2-1.0$) の X 線回折図を示す。x の値が 0.2 および 0.4 の試料において M 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相およびスピネル相からの回折線が確認された。また、x の値が 0.6-1.0 の試料では M 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、 LaFeO_3 相およびスピネル相からの回折線が確認された。すなわち基本組成 ($x=1.0$) から Zn の量比が減少し、かつ Fe の量比が増加するに伴い、M 相の体積分率が増加し $x=0.4$ で最大となることがわかる。この $x=0.4$ ($\text{LaZn}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$) 試料に対し Rietveld 解析を試みた結果、各相の量比は M 相 : 65mass%, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相 : 28mass%, スピネル相 :

7mass%と算出された。また Photo.1 には $\text{LaZn}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$ 試料の SEM 像を示す。EDX 分析により母相は M 相であり、白い斑点状の組織が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相および LaFeO_3 相であると推察され、この M 型フェライトの組成は $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ と求められた。以後、この分析組成を最適組成とし、つづいて焼成条件を検討した。Fig.3 には $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ 試料を 1573K で 3-100 時間焼成した X 線回折図および 50 時間で複数回焼成した X 線回折図を示

Photo. 1 SEM image of $\text{LaZn}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ fired at 1573K for 3 - 100 h, for 50 h twice, and 50 h three times.

Fig. 4 Plot of Rietveld profile analysis of $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$.

The observed data are shown as dots, the calculated pattern at the end of the Rietveld refinement is shown by the continuous curve in the same field. The short vertical bars at mid-figure are Bragg-reflection position markers, upper markers are those of M-type ferrite and lower markers are those of spinel. The bottom dots are the differences plot between observed data and calculated data.

Table 1 Refined site occupation factor: g, fractional coordination:

x, z and isotropic thermal parameter: B of LaZn_{0.5}Fe_{11.3}O₁₉.

atom	site	g	x	z	B x 10 ² nm ²
La	2d	1	0.667	0.250	1.908
Fe(1)	2a	1	0	0	0.256
Fe(2)	4f(1/2)	0.5	0	0.242	0.256
Fe(3)	4f	1	0.333	0.268	0.119
Fe(4)	4f	1	0.333	0.190	0.296
Fe(5)	12k	1	0.169	-0.109	0.381
O(1)	4e	1	0	0.152	0.670
O(2)	4f	1	0.333	-0.056	0.670
O(3)	6h	1	0.187	0.250	0.670
O(4)	12k	1	0.162	0.053	0.670
O(5)	12k	1	0.507	0.156	0.670

す。複数回焼成した試料とは焼成後、ボールミルにより微粉碎された試料をふたたび圧粉して焼成する工程を繰り返したものである。また焼成は Zn の揮発を抑制するために、試料を同組成の粉末で覆い行なった。焼成が 1 回の試料は焼成時間が長くなるに伴い M 相からの回折線が増大してゆくが、50 時間焼成試料と 100 時間焼成試料を比較すると両者にはそれほど差異が認められない。また、焼成を複数回行なった試料は異相からの回折線がほとんど確認されなくなり、特に 3 回の焼成を行なった試料については X 線回折からは単相と認められる。これは粉碎工程を繰り返すことにより、Photo.1 において確認された LaFeO₃ 相や α-Fe₂O₃ 相が細かく分散され、つづく焼成において効率的に反応が進むものと考えられる。

つづいてほぼ単相で得られた 1573K, 3 回焼成した LaZn_{0.5}Fe_{11.3}O₁₉ 試料に対し Rietveld 解析を試みた。この解析結果を Fig.4 に示す。この解析において本系化合物の空間群は Sr, Ba-M 型フェライトと同様の P6₃/mmc と決定された。また精密化後の R 因子は R_{wp}=9.46%, R_p=7.28% と十分低い値に収束した。R_{wp}, R_p はそれぞれ重み付き R 因子, パターン R 因子と呼ばれ次の式で定義される。

$$R_{wp} = [\sum_i w_i (y_i - f_i(x))^2 / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

$$R_p = (\sum_i |y_i - f_i(x)|) / \sum_i y_i$$

ここで y_i は i 番目のステップの観測強度, w_i は重み (1/y_i), f_i(x) は i 番目のステップでの計算強度である。Rietveld 解析の結果, 4mass% 程度のスピネル相が残存

Table 2 Bond strength and effective valencies

of LaZn_{0.5}Fe_{11.3}O₁₉.

	O ²⁻ (1)	O ²⁻ (2)	O ²⁻ (3)	O ²⁻ (4)	O ²⁻ (5)	effective valence
La ³⁺		0.13 × 6			0.24 × 6	2.2
Fe ³⁺ (1)			0.44 × 6			2.6
Fe ³⁺ (2)	0.42 × 1		0.65 × 3			[2.4]
Fe ³⁺ (3)		0.71 × 1		0.80 × 3		3.1
Fe ³⁺ (4)			0.48 × 3		0.62 × 3	3.3
Fe ³⁺ (5)	0.54 × 1	0.42 × 1		0.37 × 2	0.55 × 2	2.8

していたことが示唆された。図中 ' | ' で示される位置が M 相 (上段) とスピネル相 (下段) の回折線である。格子定数は a 軸が 0.5890nm, c 軸が 2.2926nm であり Sr フェライト (a 軸: 0.5885nm, c 軸: 2.3047nm) に比べ c 軸方向に収縮しているが, 両者のイオン半径 (La³⁺: 0.136nm, Sr²⁺: 0.144nm)¹²⁾ の差に起因していると推察される。この解析結果より求められた占有率: g, 占有サイト: x, z および等方性熱振動パラメータ: B を Table 1 に示す。Zn は Fe と区別せずフィッティングの段階では位置を決定しなかった。また, 三方両錐位置に属する Fe (2) サイトは従来 Sr, Ba-M 型フェライトの構造解析において報告されているように, z = 0.25 から変位しており 4f (1/2) サイトと決定された。つぎに Brown の方法により各位置の有効電荷を求めた¹³⁾。これは精密化された構造パラメータから陽イオン-陰イオン間の原子間距離を算出し, その値から陽イオン-陰イオン間の結合強度 S_{ij} を求め, その結合強度を配位している酸素イオンすべてに対し合計した値を有効電荷とする方法である。結合強度 S_{ij} は経験的に次式で与えられている。

$$S_{ij} = (d_{ij}/R)^{-N}$$

$$R(\text{La}^{3+}) = 0.2167\text{nm} \quad R(\text{Fe}^{3+}) = 0.178\text{nm}$$

$$N(\text{La}^{3+}) = 6.5 \quad N(\text{Fe}^{3+}) = 5.7$$

ここで d_{ij} は i 原子-j 原子間の距離, R および N は経験的に求められている定数である¹³⁾。各イオン間の結合強度および各陽イオンの有効電荷を Table 2 に示す。Fe イオンの有効電荷は Fe (1), Fe (2), Fe (5) サイトにおいて 3 よりも小さい値となっているが, Zn²⁺ の位置決定にはより詳細な検討を要する。

つづいてほぼ単相で得られた LaZn_{0.5}Fe_{11.3}O₁₉ 試料に

Fig.5 Magnetization curve of $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$. Fig.6 Temperature dependence of the magnetization of $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$.

ついて磁気的性質を調べた。Fig.5に1573Kで3回焼成した $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ 試料の最大印加磁場 $1200\text{ k A} \cdot \text{m}^{-1}$ における磁化曲線を示す。 $1200\text{ k A} \cdot \text{m}^{-1}$ における磁化の値は $81.4\mu\text{Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ と求められた。Fig.6に同試料の熱磁曲線を示す。これよりM相のCurie温度は649Kと求められた。また、曲線が2段であることからスピネル相の存在が示唆された。

4 まとめ

Zn^{2+} 安定化La含有M型フェライトの合成法を検討するとともに、その結晶構造および磁気的性質を調べ、以下のことが明らかとなった。

- (1) Zn^{2+} 安定化La含有M型フェライトは組成を $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ とし、50時間焼成、粉碎の工程を3回繰り返すことによりほぼ単相として得られた。
- (2) 組成を $\text{LaZn}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_{19}$ とし、50時間焼成、粉碎の工程を3回繰り返すことにより得られた試料の印加磁場 $1200\text{ k A} \cdot \text{m}^{-1}$ における磁化の値は $81.4\mu\text{Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、キュリー温度は649Kと求められた。

文献

- 1) R. N. Summergrad, and E. Banks : J. Phys. Chem. Solid, 2 (1957) 312.
- 2) A. M. van Diepen, and F. K. Lotgering : J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 1641.
- 3) F. K. Lotgering : J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 1633.
- 4) M. Drogenik, D. Hanzel, and A. Moljk : J. Mater. Sci., 8 (1973) 924.
- 5) 村上亮, 嶋邦弘, 高村仁, 田中熙巳, 岡田益男 : 日本応用磁気学会誌, 20 (1996) 213.
- 6) R. Murakami, K. Shima, H. Kakuta, H. Takamura, T. Tanaka, M. Okada, M. Fukuda, M. Sano, and K. Kamino : Mater. Trans. JIM, 37 (1996) 499.
- 7) V. N. Mulay, and A. P. B. Sinha : Indian J. Pure Appl. Phys., 8 (1970) 412.
- 8) H. M. Rietveld : J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
- 9) R. A. Young, and D. B. Wiles : J. Appl. Cryst., 15 (1982) 430.
- 10) 泉富士夫 : 日本結晶学会誌, 27 (1985) 23.
- 11) 泉富士夫 : 鉱物学会誌, 17 (1985) 37.
- 12) R. D. Shannon : Acta Cryst., A32 (1976) 751.
- 13) I. D. Brown, and Kang Kun Wu : Acta Cryst., B32 (1976) 1957.