

XAFS による Z 型フェライトの結晶構造解析

祐谷将人^{A*}、山之内雅也^A、小薄孝裕^A、橘武司^A、中川貴^A、山本孝夫^A、江村修一^B

A 大阪大学工学研究科 B 大阪大学産研

m-yuya@stu.nucl.eng.osaka-u.ac.jp

研究背景・目的

近年の電子機器の高集積化、高周波化に伴い、それらのノイズも高周波化してきており、高周波ノイズ対策が重要になってきている。現在高周波電磁遮蔽用材料として六方晶系 Z 型 Ba フェライト($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)が注目されている。基本組成 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 中の Co を Fe で一部置換することによって、Z 型単相を形成する温度・酸素分圧領域が広がり、高周波磁気特性が向上することを著者らの研究グループは明らかにした^[1]。磁気特性の向上は、Fe 置換による Z 型結晶中での磁性イオンの分布の変化に起因すると考えられる。よりよい特性を持つ材料を開発していくためには、Co を Fe で置換することで金属イオンのサイトの占有率がどのように変化するかを明らかにすることが重要である。

$\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ は非常に複雑な結晶構造で、酸素が 4 配位、5 配位、6 配位、12 配位するサイトが存在し、各磁性イオンがどのサイトを占有するかは正確にはわかっていない。実際にこの物質は C 軸方向への配向性が強く、Co と Fe が並びの原子番号の元素であるので X 線回折のみでは正確な構造解析が難しい。また、京大原子炉実験所の KUR の B2 ビーム孔での中性子回折も行ったが、角度分解能の問題からピークがブロードになり、磁気散乱からそれぞれの金属の占有サイトと原子価を確定するまでには至らなかった。

XAFS 測定ならば、各元素固有の吸収端での EXAFS スペクトルを抽出することで、それぞれの金属近傍の局所構造を解析することができる。Z 型構造の 4 配位、5 配位、6 配位、12 配位サイトの最近接酸素の距離は、それぞれ 1.79、1.70、2.07、2.93 であり、EXAFS 解析においても分離可能である。本研究では $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ の Ba、Fe の各 K 端 EXAFS 解析から各金属イオンの占有サイトの解析を行った。

実験

BaCO_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 の粉末を Co の置換量 x が 0, 0.2, 0.4, 0.6 になるように調整し、それぞれを 20 時間ボールミルで混合した。できた混合物をペレットに成型し、それぞれの組成比の混合物に対して、酸素分圧 101.3 kPa、温度 1573 K の条件で炉で 16 時間焼結して $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ を作成した。

Fe、Ba の各 K 端 XAFS 測定を SPring8 の BL01B1 で行った。X 線を単色化するモノクロメータとして Si(311)面を用いた。検出器に使用するガスは Ba K 端の測定には、 I_0 測定用に Ar (75%) + Kr (25%)を、 I 測定用には Kr (100%)を用いた。また、Fe K 端の測定には、 I_0 測定用に N_2 100 (%)を、 I 測定用には N_2 (75%) + Ar (25%)を用いた。

結果と考察

Ba, Fe, いずれの元素の XANES スペクトルにも組成変化による違いは見られなかった。電気的中性が保たれていることを考えれば、Co を Fe に置換すると 2 価の Fe が現れるはずだが、置換量のもっとも多い $x=0.6$ の試料でも、全 Fe に対する 2 価の Fe の割合はわずか 2.44% なので、Fe の XANES スペクトルに明瞭な変化が現れなかったと考えられる。

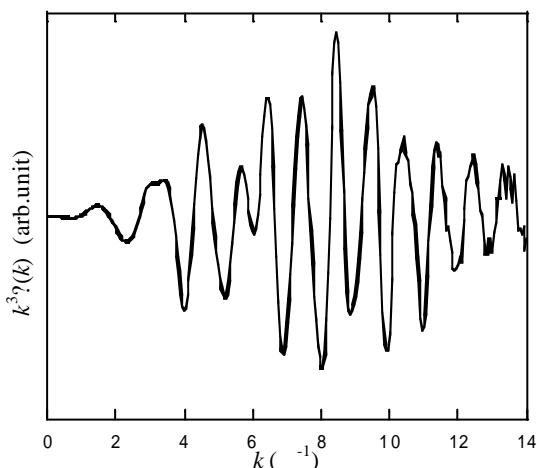


図 1573 酸素分圧101.3kPa $x=0$ で作成した $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ の k^3 の重みをかけた BaK 端 EXAFS 関数

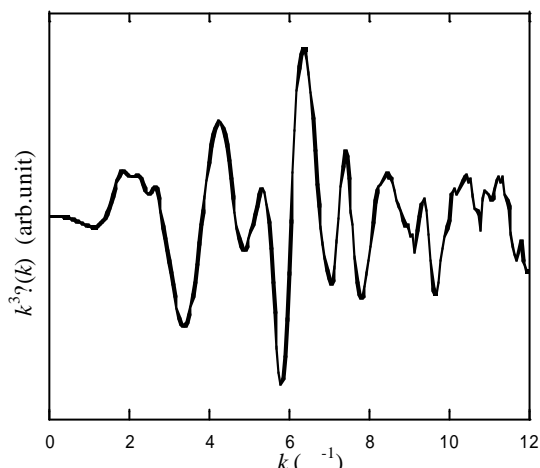


図 1573 酸素分圧101.3kPa $x=0$ で作成した $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ の k^3 の重みをかけた FeK 端 EXAFS 関数

Co の EXAFS スペクトルには Fe の吸収端の影響が残っており解析は困難であるため、Ba、Fe の K 端 EXAFS 解析から金属の分布を調べた。各金属の X 線吸収スペクトルから EXAFS 振動 $\chi(k)$ を求めた。各元素の k^3 の重みをかけた $\chi(k)$ を図に示す。求めた $\chi(k)$ に対し、Ba では k が $3.1 \sim 13.68 \text{ }^{-1}$ を、Fe では $3 \sim 11.55 \text{ }^{-1}$ をフーリエ変換し動径分布関数(RDF)を求めた。次に RDF に対し、Ba では r の範囲 $0.64 \sim 2.57$ を、Fe では $0.6 \sim 2.6$ の範囲を抽出し逆フーリエ変換した。これらと FEFF7.02 code から求めた理論モデルとのフィッティングを行った。フィッティングには解析ソフト FEFFIT を用いた。

Ba の RDF の最近接酸素によるピークの位置から Ba は酸素 12 配位のサイトのみに入ると予想される。BaK 端のフィッティングより Ba が酸素 12 配位のサイトのみに入っていることが確かめられた。12 配位のサイトが Ba で占められたので Fe、Co は残った酸素 4、5、6 配位のサイトに入っていると考えられる。そこで FeK 端の EXAFS スペクトルを酸素 4 配位、5 配位、6 配位のサイトの EXAFS スペクトルの和であるとして FeK 端フィッティングを行い、それら 3 種類のサイトの Fe の存在比を計算した。

基本組成においては Co は大部分が酸素 6 配位のサイトを占有しており、若干量が酸素 4、5 配位のサイトを占有していることがわかった。Co を置換していくと、ほぼ均等にすべてのサイトの Co が置換されていることがわかった。

[1] T.Tachibana, K.Izumi, A.Kawai, M.Kano, T.Nakagawa, T.A.yamamoto, T.Shimada, S.Kawano, Proceeding of The 8th International Conference on Ferrites (ICF8), Kyoto and Tokyo, JSPPM, 888-890, 2000