

焼成酸素分圧の Co_2Z 型 Ba フェライト $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の磁気構造への影響

(阪大・工) 高田 幸生、中川 貴、山本 孝夫
 (住特金 阪大・工) 橋 武司
 (住特金) 鳥田 武司
 (京大 原子炉) 川野 眞治

【緒言】近年の情報化社会の発展によって携帯電話や無線 LAN など電子機器の高集積化が急速に進み、動作周波数帯域の MHz 帯から GHz 帯へのシフトに拍車がかかっている。それに伴い放射される電磁波 ノイズも GHz 帯へと高周波化しており GHz 領域でも有用な電磁波 ノイズ吸収材料が求められている。六方晶系 Z 型フェライト $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ はこの高周波領域でも高透磁率を持つ ノイズ吸収材料として期待されているが、実用化のためにはさらなる透磁率の向上が不可欠である。我々は、磁気特性の評価・解明が透磁率特性の向上にとっては重要であるとの観点から、中性子回折実験により陽イオンの占有サイトや分布状態、磁気モーメントの向きを評価し、透磁率との関係を調査している。本研究では基本組成 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ において、焼成時の酸素分圧を変化させて作製した試料について中性子回折実験を行い、得られた回折パターンについて Rietveld 解析を行って、磁性イオン Fe・Co の占有サイトや分布状況、磁気モーメントの傾きへの影響を評価した。

【実験方法】出発原料である BaCO_3 (99.7%)、 Co_3O_4 (99.9%)、 Fe_2O_3 (99.5%)の粉末を化学量論組成となるように配合し、鉄製の Ball-mill で純水を用いて 24 時間混合した。これを乾燥後 1273K で大気中で仮焼成し、ペレット状に成形して 1573K で 16 時間本焼成した。焼成時の酸素分圧は 101.3 kPa、61.3 kPa、21.3 kPa とした。生成相を $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折によって同定し、その Rietveld 解析によって格子定数・原子位置座標を精密化した。中性子回折実験は東北大金研の高エネルギー中性子粉末回折装置 HERMES で行った。測定範囲は回折角 $2\theta = 3^\circ \sim 152.9^\circ$ 、測定間隔は 0.1° であった。中性子は、Ge モノクロメーターの(331)面を利用して波長が 1.8207\AA の単色中性子を用いた。測定は各粉末試料を直径 10mm のバナジウム製の円筒ホルダーに入れて行い、得られた回折パターンを Rietveld 解析して磁性イオンである Fe・Co の分布状態と磁気モーメントの傾きを評価した。また、各試料を 1T の回転磁場中で磁場配向し、透磁率・配向度・異方性磁界の測定を行い、解析結果との整合性を評価した。

【結果と考察】Table 1 に $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ($P_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$, 61.3 kPa , 21.3 kPa)の試料の中性子回折パターンを Rietveld 解析した結果を示す。いずれの試料も磁性イオン Fe・Co の占有サイトは全部で 10 種類ある (Me1 ~ Me10) が、Co はこのうち Me1-B?、Me4-B?、Me5-A?、Me8-B?、Me10-5? の特定の 5 サイトのみを占め、それらの分布状態はさほど差が見られないことがわかった。しかし c 軸からの磁気モーメントの傾きはそれぞれ 83.2° 、 90.0° 、 77.4° とかなり異なりこの点において磁気構造に差が見られた。さらに磁場配向試料の透磁率・配向度・異方性磁界などを測定し、これらの解析結果との整合性を評価する。

Table 1. Site distribution of iron and cobalt determined from the Rietveld refinements of neutron diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ of $P_{\text{O}_2} = 101.3$, 61.3 and 21.3 kPa

Label Spin direction	Wyckoff letter	Block	Fractional Occupation Number					
			$P_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$		$P_{\text{O}_2} = 61.3 \text{ kPa}$		$P_{\text{O}_2} = 21.3 \text{ kPa}$	
			Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
Me1-B?	2a	T	0.67	0.33	0.69	0.31	0.69	0.31
Me2-A?	4f	T	1	??	1	??	1	??
Me3-B?	4e	T	1	??	1	??	1	??
Me4-B?	12k	b ₁	0.82	0.18	0.86	0.14	0.84	0.16
Me5-A?	4e	S	0.91	0.09	0.95	0.05	0.88	0.12
Me6-B?	4f	S	1	??	1	??	1	??
Me7-A?	4f	S	1	??	1	??	1	??
Me8-B?	12k	b ₂	0.96	0.04	0.94	0.06	0.95	0.05
Me9-B?	4f	R	1	??	1	??	1	??
Me10-5?	2d	R	0.82	0.18	0.62	0.38	0.78	0.22
Magnetic moment angle with c-axis			83.2?		90.0?		77.4?	

【参考文献】(1) 橋 武司 他、粉体および粉末冶金、49(2002)、677 (2) 橋 武司 他、粉体および粉末冶金、49(2002)、129

たかだ ゆきお、たちばな たけし、なかがわ たかし、やまもと たかお、しまだ たけし、かわの しんじ