

異常分散 X 線回折による Co₂Z 型フェライトの結晶構造解析

(阪大・工) 高田 幸生, 福田 泰成, 中川 貴, 山本 孝夫
(住特金) 橋 武司, 島田 武司

【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。Co₂Z 型六方晶フェライト Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ は GHz 領域といった高周波数帯域でも高透磁率を保つため、この帯域での電磁波ノイズ吸収材料として期待されている[1][2]。しかしこの材料は生成時に、Y 型(Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂)や W 型(BaCo₂Fe₁₆O₂₇)といった組成の六方晶フェライトが不純物として混在しやすく、これら不純物の存在によって透磁率が劣化してしまう。我々は過去の研究で、Co²⁺の一部を Fe²⁺で置換させることで Z 相が単相で生成され、それに伴い透磁率が増加することを見出した。しかし、この透磁率特性の向上に向けての指針を得るためには、Co₂Z 型フェライトの結晶構造、特に磁性イオンである Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺の結晶中での分布を解明し、さらにそのルーツを探る必要がある。

しかし実験室系での X 線回折測定では、X 線の散乱力が各原子の全電子数に依存するため、全電子数の近い Co・Fe イオンについての情報を個々に抽出することは非常に難しい。そこで、Fe-K 端付近のエネルギーの X 線を用いた異常分散 X 線回折(AXS: Anomalous X-ray Scatterings)により Fe の原子散乱因子を大きく変化させることで磁性イオンの結晶中での分布を決定した。今回は酸素中で焼成した材料 Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁(x = 0, 0.2, 0.4)について回折実験を行い、得られた回折パターンを Rietveld 解析し、Z 型フェライト結晶中での Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺の分布を決定した。

【実験方法】粉末試料は固相反応法で作成した。出発原料である BaCO₃(99.7%), Co₃O₄(99.9%), Fe₂O₃(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 1273 K・大気中で仮焼成し、ペレット状に成形して 1573 K・酸素中で 16 時間本焼成した。異常分散 X 線回折は SPring-8 内のビームライン BL19B2 を用いた。この材料での Fe-K 端に対応する吸収端のエネルギーで回折測定を行った。測定範囲は 2θ = 3.5° - 4.1°, 7.35° - 7.95°, 34° - 46°とした。得られた回折パターンについて Rietveld 解析し、Z 型フェライト結晶中での Co・Fe イオンの分布を決定した。

【結果と考察】Table 1 に Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁(x = 0)の異常分散 X 線回折パターンを Rietveld 解析した結果を、中性子回折(ND: Neutron Diffraction)パターンの Rietveld 解析結果とともに示す。Fe・Co の占有サイトは全部で 10 種類ある(Me1 ~ Me10)が、双方の解析結果とも、Co はこのうち Me1-B↑, Me4-B↑, Me5-A↓, Me8-B↑, Me10-5↑の特定の 5 サイトのみを占める結果となった。この結果より、異常分散 X 線回折は Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ といった複雑な結晶でも Fe・Co といった磁性イオンの分布を調べるのに有力な手段であることがわかり、Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ 中の Co の分布にはある特定の指向性があることを裏付ける結果となった。Co²⁺の一部を Fe²⁺で置換した材料 Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁(x = 0.2, 0.4)についても解析を進め、中性子回折パターンの Rietveld 解析結果との整合性を検討する。

【参考文献】[1] T. Tachibana, T. Nakagawa, Y. Takada, K. Izumi, T. A. Yamamoto, T. Shimada and K. Kawano: J. Magn. Magn. Mater, Vol. 262 (2003), 248 - 257
[2] J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959), 278 - 283

Table 1. Site distribution of iron and cobalt determined by the Rietveld refinements of neutron diffraction and AXS diffraction patterns of Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁

Label Spin direction	Wyckoff letter	Block	Fractional Occupation Number			
			ND		AXS	
			Fe	Co	Fe	Co
Me1-B↑	2a	T	0.67	0.33	0.74	0.26
Me2-A↓	4f	T	1	-	1	-
Me3-B↓	4e	T	1	-	1	-
Me4-B↑	12k	b ₁	0.82	0.18	0.84	0.16
Me5-A↓	4e	S	0.91	0.09	0.68	0.32
Me6-B↑	4f	S	1	-	1	-
Me7-A↓	4f	S	1	-	1	-
Me8-B↑	12k	b ₂	0.96	0.04	0.98	0.02
Me9-B↓	4f	R	1	-	1	-
Me10-5↑	2d	R	0.82	0.18	0.92	0.08
S-parameter			3.32		2.31	

たかだ ゆきお、ふくた やすなり、なかがわ たかし、やまもと たかお、たちばな たけし、しまだ たけし