

Co₂Z 型フェライト(Ba, Sr)₃Co₂Fe₂₄O₄₁ の磁気異方性の評価と中性子回折による磁気構造解析

(阪大院・工^A, 住友特殊金属^B, 京大原子炉^C) 高田 幸生^A, 中川 貴^A, 山本 孝夫^A, 橘 武司^B, 島田 武司^B, 川野 眞治^C

1. Introduction

六方晶系 Z 型フェライト Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ は、UHF 領域(300 MHz – 3 GHz)でも高透磁率を維持するため、携帯電話・無線 LAN・電磁波ノイズ遮蔽材の回路素子として有望視されている。しかし透磁率向上に向け、陽イオン置換や焼成温度・雰囲気最適化が必要となる。我々は、Z 型フェライトの磁気特性の評価・解明が透磁率向上に向けての材料設計にとって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の変化を評価し、透磁率・磁気異方性との相関を調査している。本研究では、基本組成 Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ (Ba₃Z)に加え、Ba の半分もしくは全部をイオン半径の異なる Sr で置換した材料 Ba_{1.5}Sr_{1.5}Co₂Fe₂₄O₄₁ (Ba_{1.5}Sr_{1.5}Z)、Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ (Sr₃Z)について中性子回折実験を行い、回折パターンを Rietveld 解析して Fe・Co の占有サイト・分布状態や磁気モーメントの傾きを決定することで、Ba-Sr 置換による磁気構造の変化を調査した。また、磁場配向した試料を用いて XRD・磁気異方性の評価を行い、解析結果との整合性を調査した。

2. Experimental

試料は出発原料として BaCO₃(99.7%)、SrCO₃(99.8%)、Co₃O₄(99.9%)、Fe₂O₃(99.5%)を用い、固相反応法によって作製した。各試料の焼成条件は Ba₃Z: $T = 1573 \text{ K} \cdot P_{O_2} = 101.3 \text{ kPa}$, Ba_{1.5}Sr_{1.5}Z: $T = 1523 \text{ K} \cdot P_{O_2} = 101.3 \text{ kPa}$, Sr₃Z: $T = 1483 \text{ K} \cdot P_{O_2} = 21.3 \text{ kPa}$ であった。粉末中性子回折実験は東北大学材研の高エネルギー中性子粉末回折装置 HERMES で行った。測定条件は、 $\lambda = 1.823 \text{ \AA}$, $2\theta = 3 - 153^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ であった。得られた回折パターンを Rietveld 解析して陽イオンの分布状態を評価した。さらに粉末試料に純水・PVA を混合し、1 T の回転磁場中でプレスして脱水した後に再度焼成することで磁場配向試料を作製した。得られた配向試料に対して磁気異方性の評価を行った。

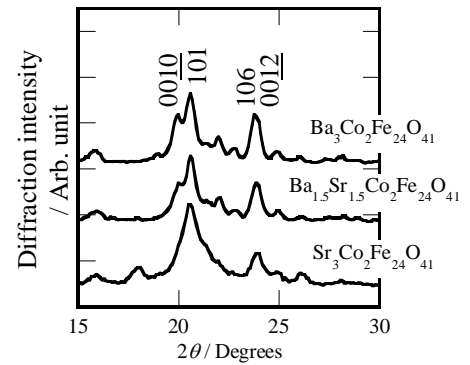


Figure 1. Neutron diffraction peaks due to magnetic scattering.

3. Results and Discussion

Figure 1 に 3 試料の中性子回折パターンを示す。ここで、 $2\theta = 20^\circ$, 24° 付近に観測された回折ピークは磁気散乱によるピークであり、寄与している面指数はそれぞれ(0010)と(101)、(106)と(0012)に相当している。これを見ると、Sr₃Z の回折ピークは(001)に起因している回折ピークが激減しており、磁気モーメントが *c* 面から外れていることが予測された。また、磁場配向試料の XRD と磁気異方性の評価からも同様の考察が得られた。

このような、Ba-Sr 置換による磁気構造の変化を詳細に調査するために、各試料の中性子回折パターンを Rietveld 解析した。その結果を Table 1 に示す。これより、Ba₃Z・Ba_{1.5}Sr_{1.5}Z と Sr₃Z で Co の分布状態が大きく変化していることがわかった。また、*c* 面からの磁気モーメントの傾きも、Ba₃Z: 84.6° , Ba_{1.5}Sr_{1.5}Z: 90.0° , Sr₃Z: 52.3° となり、Sr₃Z の磁気構造が大きく変化していることがわかった。また、この解析結果は、磁気散乱ピークや磁場配向試料の XRD・磁気異方性の評価からの考察と傾向が一致した。

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

Labels	Wyckoff Letter	Block	Fractional Occupation Number					
			Ba ₃ Z		Ba _{1.5} Sr _{1.5} Z		Sr ₃ Z	
			Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
Me1-B	2a	T	0.67	0.33	0.71	0.29	0.81	0.19
Me2-A	4f	T	1	–	0.94	0.06	0.83	0.17
Me3-B	4e	T	1	–	1	–	1	–
Me4-B	12k	b ₁	0.82	0.18	0.82	0.18	0.77	0.23
Me5-A	4e	S	0.91	0.09	0.88	0.18	0.96	0.04
Me6-B	4f	S	1	–	1	–	1	–
Me7-A	4f	S	1	–	1	–	1	–
Me8-B	12k	b ₂	0.96	0.04	0.96	0.04	1	–
Me9-B	4f	R	1	–	1	–	1	–
Me10-5	2d	R	0.82	0.18	0.93	0.07	1	–
Magnetic Moment Angle with <i>c</i> -axis			84.6°		90.0°		52.3°	