

中性子回折による Co_2Z 型フェライトの磁気構造の研究—酸素分圧が与える影響—

高田幸生, 橋 武司*, 中川 貴, 山本 孝夫, 島田 武司*, 川野 眞治**
(阪大院工, 住特金*, 京大原子炉**)

1. Introduction

近年の情報化社会の発展により種々の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。 Co_2Z 型六方晶フェライト $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 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 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の焼成時の酸素分圧を変化させて作製し、酸素分圧が Co_2Z 型フェライトの結晶構造・磁気構造に与える影響を中性子回折パターンの Rietveld 解析から考察した。また、透磁率測定・磁気異方性の評価を行い、Rietveld 解析結果との整合性を探った。

2. Experimental

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 粉末試料は BaCO_3 (99.7%), Co_3O_4 (99.9%), Fe_2O_3 (99.5%)粉末を出発原料とし、固相反応法で作製した。焼成温度を 1573 K とし、焼成時の酸素分圧 P_{O_2} は 21.3, 61.3, 101.3 kPa とした。得られた粉末試料の X 線回折・透磁率を測定した。また、各粉末試料を 1T の回転磁場中で磁場配向させ、透磁率・配向度・異方性磁界の測定を行った。

$P_{\text{O}_2} = 21.3, 101.3$ kPa で作製した磁場配向試料については、東北大金研の二軸型単結晶中性子回折装置 KSD を用いて中性子回折実験を行った。測定範囲は回折角 $2\theta = 5 - 75^\circ$ 、測定間隔は 0.1° であった。Ge モノクロメーターの(311)面を用いて単色化した、波長が 1.527 \AA の中性子を用いた。

各試料の粉末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。回折角 2θ を 3° から 152.9° の範囲で測定した。測定間隔は 0.1° であった。Ge モノクロメーターの(331)面を利用して単色化した、波長が 1.8207 \AA の中性子を用いた。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測定し、得た回折パターンを 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。

3. Results and discussion

Figure 1, 2 に $P_{\text{O}_2} = 101.3$ kPa で作製した磁場配向試料の中性子回折パターンを示す。これらはそれぞれ磁場回転面に垂直な方向と平行な方向に中性子ビームを入射させた際の

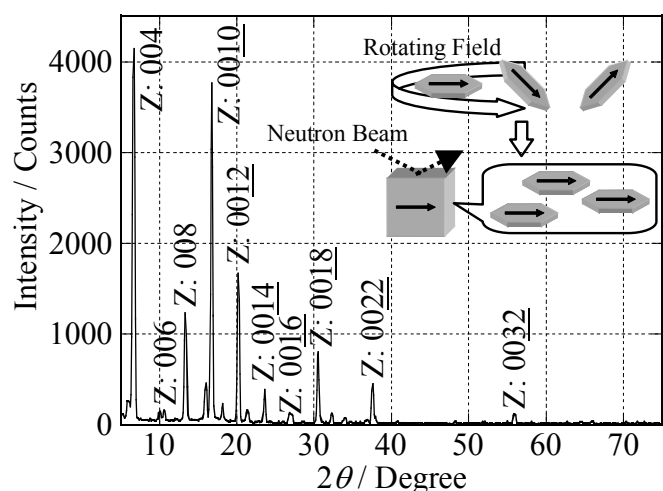


Figure 1. Neutron diffraction pattern of the magnetically oriented sample of $P_{\text{O}_2} = 101.3$ kPa. The neutron beam was incident to the plane parallel to the rotating plane of the static magnetic field in orienting process.

回折パターンである。磁場回転面に垂直な方向からの回折パターン(Fig. 1)は(00*l*)面からの、平行な方向からの回折パターン(Fig. 2)は(*hk*0)面からの回折ピークが強調されていることが見られた。Co₂Z 型フェライトは *c* 面方向に磁化容易方向を持つこと、配向の方法が回転磁場であることから、 $P_{O_2} = 101.3$ kPa で作製した試料の持つ磁気モーメントはほぼ *c* 面に平行な方向を向いていることが分かった。

酸素分圧が磁気構造に及ぼす影響については、各試料を HERMES で粉末中性子回折を行い、得られた回折パターンの Rietveld 解析から解明した。各試料における Fe と Co の結晶内での分布と *c* 軸からの磁気モーメントの角度について得られた結果を Table 1 にまとめた。これより、Fe と Co の分布については焼成時の酸素分圧による影響はほとんどなく、どの酸素分圧でも Co イオンは特定の 5 サイトのみを占有することが分かった。しかし、*c* 軸からの磁気モーメントの角度については酸素分圧による影響が見られ、 $P_{O_2} = 21.3, 101.3, 61.3$ kPa の順に大きくなることが分かった。さらにこれらの解析結果は、磁場配向試料を用いた配向度の評価、透磁率測定結果、磁気異方性の評価との整合性を得た。詳細は当日発表する。

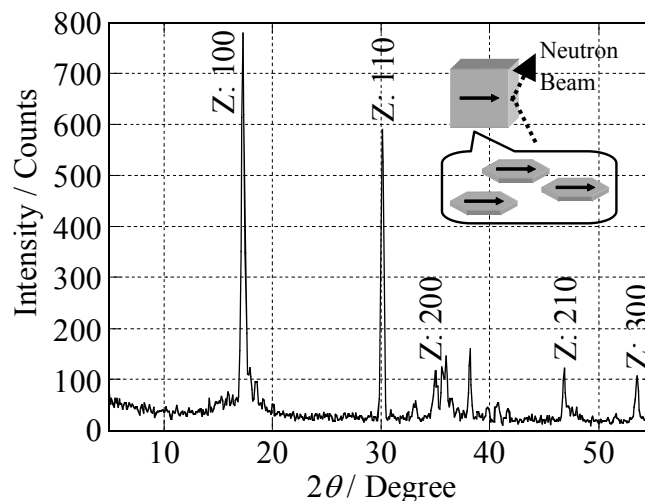


Figure 2. Neutron diffraction pattern of the magnetically oriented sample of $P_{O_2} = 101.3$ kPa. The neutron beam was incident to the plane normal to the rotating plane of the static magnetic field in orienting process.

Acknowledgements

高分解能粉末中性子回折装置 HERMES・単結晶中性子回折装置 KSD での実験にあたり、親切なご指導を賜りました東方綾助手、大山研司助教授、根本啓次技官、山口泰男教授に深く感謝致します。

Table 1. Site distribution of iron and cobalt ions in the Z-type crystal and magnetic moment angle against *c*-axis of each sample.

Label Spin direction	Wyckoff letter	Block	Fractional Occupation Number					
			$P_{O_2} = 101.3$ kPa		$P_{O_2} = 61.3$ kPa		$P_{O_2} = 21.3$ kPa	
			Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
Me1-B↑	2 <i>a</i>	T	0.67	0.33	0.69	0.31	0.69	0.31
Me2-A↓	4 <i>f</i>	T	1	–	1	–	1	–
Me3-B↓	4 <i>e</i>	T	1	–	1	–	1	–
Me4-B↑	12 <i>k</i>	b ₁	0.82	0.18	0.86	0.14	0.84	0.16
Me5-A↓	4 <i>e</i>	S	0.91	0.09	0.95	0.05	0.88	0.12
Me6-B↑	4 <i>f</i>	S	1	–	1	–	1	–
Me7-A↓	4 <i>f</i>	S	1	–	1	–	1	–
Me8-B↑	12 <i>k</i>	b ₂	0.96	0.04	0.94	0.06	0.95	0.05
Me9-B↓	4 <i>f</i>	R	1	–	1	–	1	–
Me10-5↑	2 <i>d</i>	R	0.82	0.18	0.62	0.38	0.78	0.22
Magnetic moment angle with <i>c</i> -axis			84.6°		90.0°		78.1°	