

中性子回折、X線異常分散、XAFSによるCo₂Z型Baフェライトの構造解析

中川貴、高田幸生、祐谷将人、橘武司*、島田武司*、川野眞治**、山本孝夫
(阪大院工、住特金*、京大原子炉**)

<緒言>

X線回折は物質の結晶構造を調べる一般的な手段として広く使われている。ところが、原子番号の隣接する元素を含む場合には、散乱因子の差が小さいので、それらの元素が結晶中のどのサイトをどれくらい占有しているのかを解析することは容易ではない。Co₂Z型Baフェライト(Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁)は数百MHzまで高透磁率を維持するので、積層デバイスやGHz領域のノイズ吸収体として期待されている⁽¹⁾。限界周波数の高周波化や透磁率の向上を目的に、金属元素をさまざまな別の元素で置換する研究が数多く報告されている⁽²⁾。磁性体の開発においては、磁性イオンが結晶中にどのように分布しているかを知ることが非常に重要である。Z型フェライトの結晶構造⁽³⁾は図1に示すように非常に複雑であり、上述の理由からFeとCoの分布はこれまで明らかにされていなかった。このような場合に構造を解析するツールとして、散乱径が原子番号に依存しない中性子による回折、構成元素の吸収端での異常分散を利用したX線回折、吸収端前後の吸収スペクトルを測定し着目元素近傍の短距離秩序を解析するXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)などが有効である。これらの測定は互いに相補的な情報を与える。本報告では、中性子回折、X線異常分散、XAFSの手法によるBa₃Co₂Fe₂₄O₄₁の構造解析の結果を示し、磁化測定、透磁率測定の結果と比較してその妥当性を評価する。

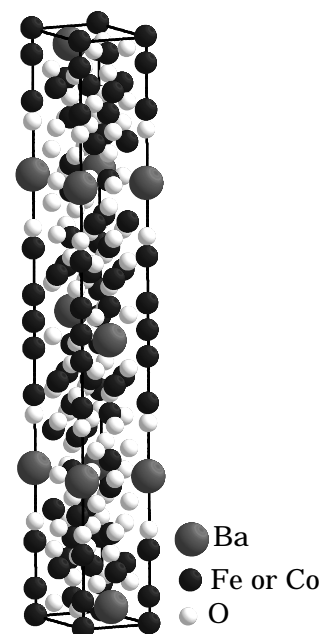


図1 Z型フェライトの単位格子

<実験>

Ba:Co:Feが原子比で3:2:24になるようにBaCO₃、Co₃O₄、Fe₂O₃粉末を秤量し、20時間ボールミルで混合した。ペレットに成型し、酸素中1573Kで16時間焼成した。生成物のX線回折測定から主成分がZ型フェライトであることを確認した。粉末中性子回折は東北大金研の所有するHERMESを用いて、回折角2θが3°から152.9°の範囲で0.1°間隔に測定した。Fe-K吸収端での異常分散X線回折はSPring8のBL19Bビームラインの8軸回折系を用いて7121.0eV(Fe-K端)と7099.0eVのエネルギーのX線で測定した。中性子回折と異常分散X線回折で得られたデータはRietan2000⁽⁴⁾を用いて解析した。また、Ba-K端およびFe-K端のX線吸収スペクトルをSPring8のBL01B1のXAFS解析用ビームラインで、Ba-L_{III}端およびCo-K端のX線吸収スペクトルはPhoton FactoryのBL12Cで測定した。試料の室温磁化測定はSQUID磁化計で-5~5Tの範囲で測定した。透磁率の周波数依存性はネットワークアナライザを用いてSパラメーター法で評価した。

<結果と考察>

X線吸収端直上のスペクトルはXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と称され、標準試料のスペクトルとの比較から対象元素の価数を評価することができる。測定した試料のBa-L_{III}端、Fe-K端、Co-K端のXANESスペクトル解析より、Baは二価、Feは三価、Coは二価であることがわかった。この結果は、中性子回折における磁性イオンの磁気モーメントの大きさを評価する際に重要な情報である。また、吸収端から数eV以降に観測される吸収係数の振動はEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)と称され、このスペクトルには吸収元素近傍の短距離秩序が反映される。

Co₂Z 型 Ba フェライト中では、Co と Fe の占有サイトは対称性の違いから 10 種類に分類されるが、酸素の配位数で分類すると 4 配位、5 配位、6 配位の 3 通りとなる。酸素の配位数により結合距離が異なるので、この結合距離をもとに Co-K 吸収端の EXAFS 解析を行ったところ、Co は 4 配位のサイトに 10%、5 配位のサイトに 4%、6 配位のサイトに 87%入っているという結果が得られた。

また、Fe-K 端の X 線異常分散を利用した回折測定 of Rietveld 解析では、対称性も考慮した 10 のサイトのそれぞれの Co 占有率を求めることが可能で、個々のサイトの原子座標を評価することができた。詳細は当日報告するが酸素の配位数で分類すると、Co は 4 配位サイトに 30%、5 配位サイトに 4%、6 配位サイトに 66%入ることが示された。測定試料の Z 型の含有率は 88.3%、W 型が 10.3%、Y 型は 1.5%であった。

中性子回折の Rietveld 解析の結果を図 2 に示す。測定結果と解析結果がよく一致していることがわかる。XANES で得られた価数をもとに Fe の磁気モーメントを 4.3 μ_B 、Co の磁気モーメントを 3.4 μ_B として解析した。得られた原子座標は X 線異常分散の解析値とよく一致した。また、異常分散の結果同様 Fe と Co の占有する 10 のサイトのうち特定の 5 サイトのみに Co が入ることが明らかになった。Co は 4 配位サイトに 9%、5 配位サイトに 9%、6 配位サイトに 83%入るという結果が得られ、これらの値は全く別の評価である EXAFS から得られた結果と非常によく一致している。中性子回折の結果からは磁気モーメントは六方晶の結晶構造の c 軸に対して 84.6° の角度となっており、磁化容易方向がほぼ c 面であることが示された。各成分の含有比率は Z 型が 90.4%、W 型が 8.5%、Y 型が 1.1%で異常分散の解析から得られた比率とよく一致している。

磁化測定および透磁率測定とこれらの結果の相関については当日報告する。

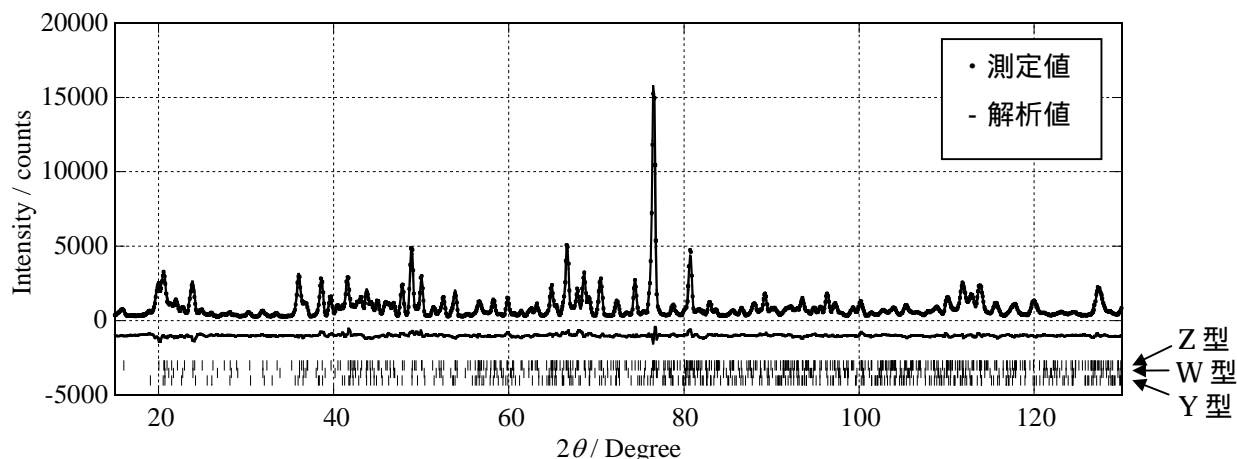


図 2 合成したフェライトの中性子回折プロファイルと Rietveld 解析の結果

<謝辞>

高分解能粉末中性子回折装置 HERMES での実験にあたり、ご指導いただいた東北大学の東方綾先生、大山研司先生、根本啓次先生ならびに山口泰男先生に深く感謝いたします。XAFS 測定の際に大変お世話になった SPring8 の宇留賀朋哉氏と Photon Factory の野村昌治先生に心から感謝いたします。また、異常分散 X 線回折測定の指導に多くの時間をいただいた SPring8 の佐藤眞直氏、北野彰子氏、本間徹生氏、廣沢一郎氏に大変感謝しています。

<参考文献>

- (1) J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites," Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, 1959, pp. 278-283.
- (2) T. Tachibana *et al.*, *Proceedings of the Eighth International Conference on Ferrites, Kyoto and Tokyo, Japan*, JSPPM(2000)888.
- (3) P. B. Braun, *Philips Res. Rep.* 12(1957)491.
- (4) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum.* 321-324 (2000) 198.