

高温中性子回折によるCo₂Z型フェライトの磁気構造の温度依存性の調査

(阪大院^A, NEOMAX^B, KURRI^C, JAERI^D)高田 幸生^{A*}, 中川 貴^A, 福田 泰成^A, 山本 孝夫^A, 橋 武司^B, 川野 眞治^C, 石井 慶信^D, 井川 直樹^D

*: Corresponding Person TEL: (06)6879-7886 FAX: (06)6879-7886 E-mail: y-takada@stu.nucl.eng.osaka-u.ac.jp

1. Introduction

Co₂Z型BaフェライトBa₃Co_{1.8}Fe_{24.2}O₄₁

◆c面内に磁化容易方向を持つフェロックスプレナー

◆実用化に向けて
→ **フェロックスプレナーの特性を維持し得る温度帯域の調査**

◆Philipsグループ
磁気異方性の温度依存性の調査 → 磁化容易方向の変化を示唆

◆高温X線回折
RIGAKU Rint2100/Ultima+, Cu-Kα線
2θ = 15 - 100°, Δ2θ = 0.02°
T = 294 - 773 K

◆HRPD (High Resolution Powder Diffractometer)
日本原子力研究所JRR-3内に設置
モノクロメーター: Ge(331), コリメーター: 6'-20'-6'
試料位置での中性子数: 10⁵ / cm²s
λ = 1.823 Å
2θ = 2.5 - 162.5°, Δ2θ = 0.05°
プリセットタイム: 500 sec.

◆電気炉(294 - 773 K, 50 and/or 100 K間隔)
真空中で測定(10⁻⁴ - 10⁻⁵ mbar)

◆15φのパナジウムホルダーに試料を充填

◆得られた回折パターンをRietveld解析
↓
◆磁気構造の温度依存性を調査

◆磁化測定
振動試料磁力計(VSM)
H = 70 Oe, T = 294 - 830 K

◆磁化容易方向のc面内からc軸方向への変化を示唆

◆フェロックスプレナーの特性を失うので透磁率が減少することが予測できる

◆磁気異方性のルーツは結晶構造・磁気構造に由来しており、これらが温度によってどう変化するかを詳細に報告した例はない

本報告: 高温中性子回折によるCo₂Z型フェライトの磁気構造の温度依存性の調査

◆磁化測定・高温X線回折・高温中性子回折による相構造の調査
◆高温中性子回折パターンからのRietveld解析による磁気構造の温度依存性の調査
過去の研究で最も高透磁率を得たBa₃Co_{1.8}Fe_{24.2}O₄₁を用いて評価

2. Experimental

2.1. Powder Sample Preparation and Characterization

BaCO₃ (99.7%)
Co₃O₄ (99.9%)
Fe₂O₃ (99.5%)

Ceramic Method
T = 1573 K, P_{O₂} = 101.3 kPa

→ Ba₃Co_{1.8}Fe_{24.2}O₄₁粉末試料

◆磁化測定
振動試料磁力計(VSM)
H = 70 Oe, T = 294 - 830 K

◆高温X線回折
RIGAKU Rint2100/Ultima+, Cu-Kα線
2θ = 15 - 100°, Δ2θ = 0.02°
T = 294 - 773 K

◆電気炉(294 - 773 K, 50 and/or 100 K間隔)
真空中で測定(10⁻⁴ - 10⁻⁵ mbar)

◆15φのパナジウムホルダーに試料を充填

◆得られた回折パターンをRietveld解析
↓
◆磁気構造の温度依存性を調査

3. Results and Discussion

3.1. Thermomagnetic Curve and High-Temperature X-ray Diffraction Patterns

[VSMによる熱磁曲線]

◆(A) 540 K, (B) 680 Kで磁化の急激な減少

◆(A)での磁化の減少
◆(B)での磁化の急減

◆試料は飽和しない
◆初透磁率の挙動とほぼ一致する

◆結晶構造or磁気構造の変化に起因

◆Co₂Z型フェライトのキュリー温度: 683 K
◆常磁性状態への相転移

◆結晶相状態の温度変化
◆高温X線回折による調査

3.2. High-Temperature Neutron Diffraction Patterns

[フルプロファイル]

◆773 K (> キュリー温度)
◆磁気散乱が消失し、核散乱のみが観測

◆773 K以下
◆(I)核散乱による寄与が支配的
◆(II)磁気散乱による寄与が支配的

◆ピーク位置・相対強度ともに変化なし
◆結晶相の変化がない

◆キュリー温度以下で磁気散乱ピーク強度が温度により顕著な変化

◆294 K → 523 K, 573 K → 773 K
◆温度が上昇すると磁化が減少
◆磁気散乱強度は低下

◆523 K → 573 K
◆(0010), (0012)面からの強度が低下
◆(100)面からの強度が上昇

◆磁化容易方向の変化を示唆
◆(c面内 → c軸方向)
◆(A)の磁化の減少と温度帯域が一致

[高温X線回折測定結果]

◆294 Kでの回折パターン
◆Z相単相での生成を確認

◆高温での回折パターン
◆結晶の熱膨張による低角へのシフト
◆ピーク位置や強度の変化はない

◆(A)での磁化の減少は結晶構造の変化によるものではない

3.3. The Rietveld Analyses of High-Temperature Neutron Diffraction Patterns

[Rietveld解析結果]

The result of the Rietveld analysis of the neutron diffraction pattern of Ba₃Co_{1.8}Fe_{24.2}O₄₁ measured at 773 K.

[Z型フェライトの構造モデル]

◆Space Group: P6₃/mmc
◆RSTSR*S*T*S*の積み重ね

[結晶中のCoの占有サイト]

◆Coは特定の5サイトのみを占有する (Me1, Me4, Me5, Me8, Me10)

◆過去の中性子回折・異常分散X線回折・XAFS測定から得られた結果と一致

◆Reference 1: T. Nakagawa, Y. Takada, Y. Fukuta, T. Tachibana, T. Shimada and T. A. Yamamoto: to be published in Jpn. J. Appl. Phys..

◆Reference 2: T. Nakagawa, M. Yuya, T. Tachibana, Y. Takada, H. Nitani, S. Emura and T. A. Yamamoto: to be published in J. Magn. & Magn. Mater..

[磁気モーメントの角の温度依存性]

◆523 K → 573 K
◆磁気モーメントの角がc面内からc軸方向へと変化
◆熱磁曲線での(A) 540 Kでの磁化の急減と温度帯域が良く一致

◆(A) 540 K付近での磁化の減少は磁気モーメントの傾きがc面内からc軸方向に変化したことに起因

◆フェロックスプレナーとしての特性を維持し得る温度帯域は523 K以下

[磁気モーメントの実効的な大きさの温度依存性]

◆523 K → 623 K
◆Coの実効的な磁気モーメントが消失
◆この温度領域で磁化容易方向がc面内からc軸方向に変化

◆Z型フェライトBa₃Me₂Fe₂₄O₄₁はMe = Coの場合のみフェロックスプレナーの特性を有する

◆Coの磁気モーメントの消失と磁化容易方向のc面内からc軸方向への変化の間に何かしらの因果関係があることを示唆

4. Conclusion

- (1) Co₂Z型フェライトBa₃Co_{1.8}Fe_{24.2}O₄₁の熱磁曲線は(A) 540 K, (B) 680 K付近に顕著な磁化の減少を示した。
- (2) Co₂Z型フェライトの高温X線回折パターンより、キュリー温度以下で結晶相の変化は見られなかった。
- (3) 高温中性子回折パターンからのRietveld解析結果より、523 Kから573 Kへ温度を上昇させると磁化容易方向がc面内からc軸方向へと変化することが判った。
- (4) 523 - 573 Kでの磁化容易方向の変化と、この温度帯域でCoの磁性への寄与の消失の間に何かしらの因果関係があることが示唆された。

◆573 K付近でフェロックスプレナーの特性を失う