

実施課題番号 2003A-0853-R1-np
実施課題名 異常分散X線回折によるCo₂Z型六方晶フェライト
Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁の結晶構造解析
実験責任者所属機関 橘武司 住友特殊金属（株）
使用ビームライン BL19B2

異常分散 X 線回折による Co₂Z 型六方晶フェライト Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁ の結晶構造解析

高田幸生 ^a7398、橘 武司 ^b7261、中川 貴 ^a3687、福田泰成 ^a8763、山本孝夫 ^a3683、
島田武司 ^b8982

^a 大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻

^b 住友特殊金属

[背景]

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 Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺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)によって Fe・Co の回折ピークを分離す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]

試料作製については固相反応法で作製した。出発原料として BaCO₃(99.9%), Co₃O₄(99.7%), Fe₂O₃(99.5%)粉末を用い、Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁(x = 0, 0.2, 0.4)の化学量

論組成になるように配合し、Ball-mill を用いて純水中で 24 時間混合した。それらを乾燥し、大気中・1273 K で仮焼成した。その仮焼成粉を粉砕しペレットに成型して、酸素中・1573 K で本焼成することで目的の粉末試料を得た。

異常分散 X 線回折は SPring-8 内のビームライン BL19B2 を用いた。まずこれらの試料の Fe-K 端のエネルギーを決定した。吸収端のエネルギーのケミカルシフトを考慮するため、あらかじめシミュレーションを行い、吸収端近傍で急激に変化するピークを抽出した。(004)面からのピークは吸収端近傍で急激に増大し、(114)+(1015)面からのピークは急激に減少する。よって、これらのピークについてエネルギーを変化させて回折測定を行い、ピーク強度を計算して

$$I_{(004)} / I_{(114)+(1015)}$$

が最も大きくなる時のエネルギーを Fe-K 端のエネルギーとした。

次に、上記の方法で決定した吸収端のエネルギーと、吸収端を外したエネルギー双方でフルプロファイルを測定した。測定範囲は $2\theta = 3.5^\circ - 4.1^\circ, 7.35^\circ - 7.95^\circ, 34^\circ - 46^\circ$ とした。吸収端を外したエネルギーとしては、試料から発生する蛍光 X 線の影響を抑えるため、回折実験によって決定した X 線のエネルギーより低いエネルギーのものを採用した。

[結果と考察]

Figure 1 に、 $x = 0.2$ の試料での、積分強度比 $I_{(004)} / I_{(114)+(1015)}$ のエネルギー依存性について示す。これより、X 線のエネルギーが 7121 eV の際に積分強度比が最大となることがわかり、この試料の Fe-K 端のエネルギーを 7121 eV と決定した。次に、Fe-K 端のエネルギーの 7121 eV と吸収端を外した 7099 eV の X 線エネルギー双方で、 $2\theta = 3.5^\circ - 4.1^\circ, 7.35^\circ - 7.95^\circ, 34^\circ - 46^\circ$ の測定範囲で回折パターンを測定した。その結果を Figure 2 に示す。

さらに Figure 3 に、 $x = 0$ の試料について得られた回折パターンの Rietveld 解析結果を示す。Z 型フェライト結晶中の Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} の占有サイトや分布状況を Table 1 に示す。また Table 1 には、東北大金属材料研の HERMES を用いた中性子回折パターンの Rietveld 解析によって決定した占有サイトや分布状況を併記した [3]。六方晶系 Z 型フェライト $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の空間群は $P6_3/mmc$ で表され、R, S, T の記号で表されるブロックを RSTSR*S*T*S* の順に周期的に積層した構造を持つ [3]。その結晶中で、磁性イオンである Co^{2+} , Fe^{3+} の占有サイトは全部で 10 種類あり、Me1~Me10 とラベリングした。どちらの回折パターンの Rietveld 解析結果でも、 Co^{2+} は占有し得る 10 サイトのうち、Me1-B \uparrow (2a), Me4-B \uparrow (12k), Me5-A \downarrow (4e), Me8-B \uparrow (12k), Me10-5 \uparrow (2d) の特定の 5 サイトのみを占有するという結果になった。異常分散 X 線回折パターンの Rietveld 解析結果において、

S-parameter が 2.31 と若干大きいことについては、Fe-K 端での X 線のエネルギーを用いて回折測定を行ったことによって蛍光 X 線が発生し、バックグラウンドに影響を及ぼしたことが原因と考えられる。

この結果より、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ といった複雑な結晶でも、異常分散 X 線回折を採用することで Fe・Co といった磁性イオンの分布を決定できることがわかった。また、中性子回折パターンの Rietveld 解析結果と傾向が一致したことから、異常分散 X 線回折は結晶中のイオン分布を調べるのに有力な手段であることがわかり、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 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。

[参考文献]

- [1] T. Tachibana, T. Nakagawa, Y. Takada, K. Izumi, T. A. Yamamoto, T. Shimada and K. Kawano: J. 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
- [3] Y. Takada, T. Tachibana, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, T. Shimada, K. Kawano: Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 50 (2003), No.8, 618 – 625

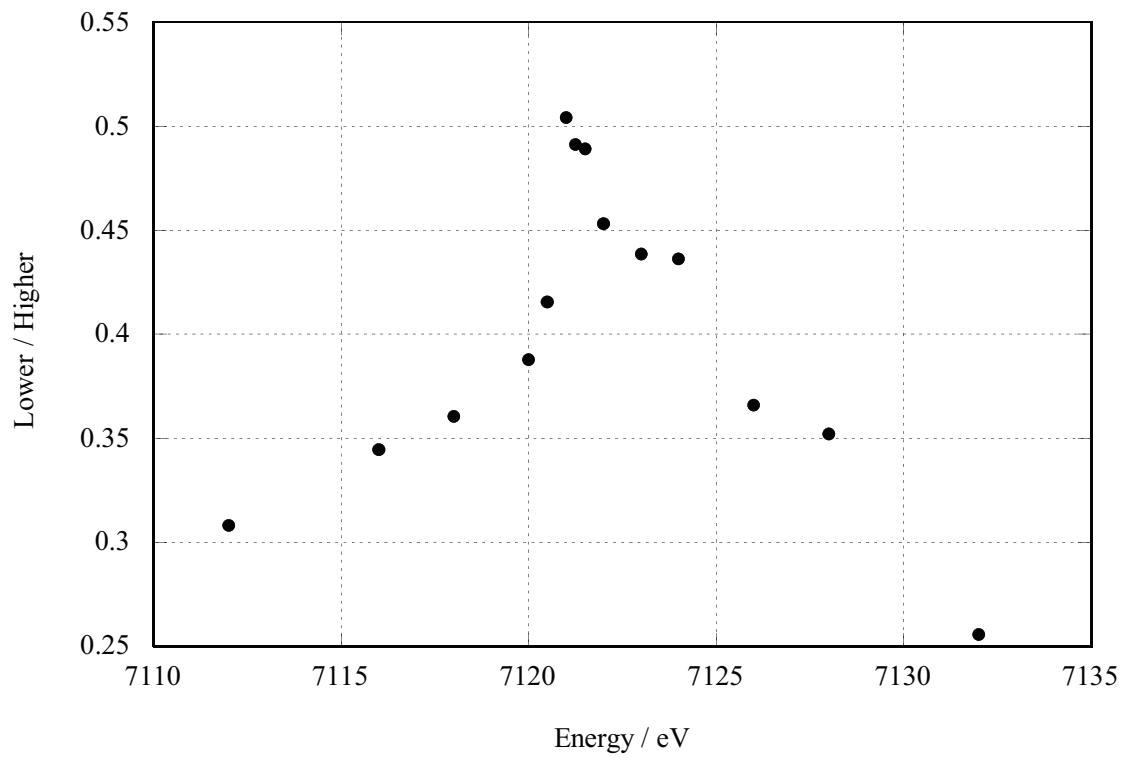


Figure 1. Energy dependence of integrated intensity ratio $I_{(004)} / I_{(114) + (1015)}$

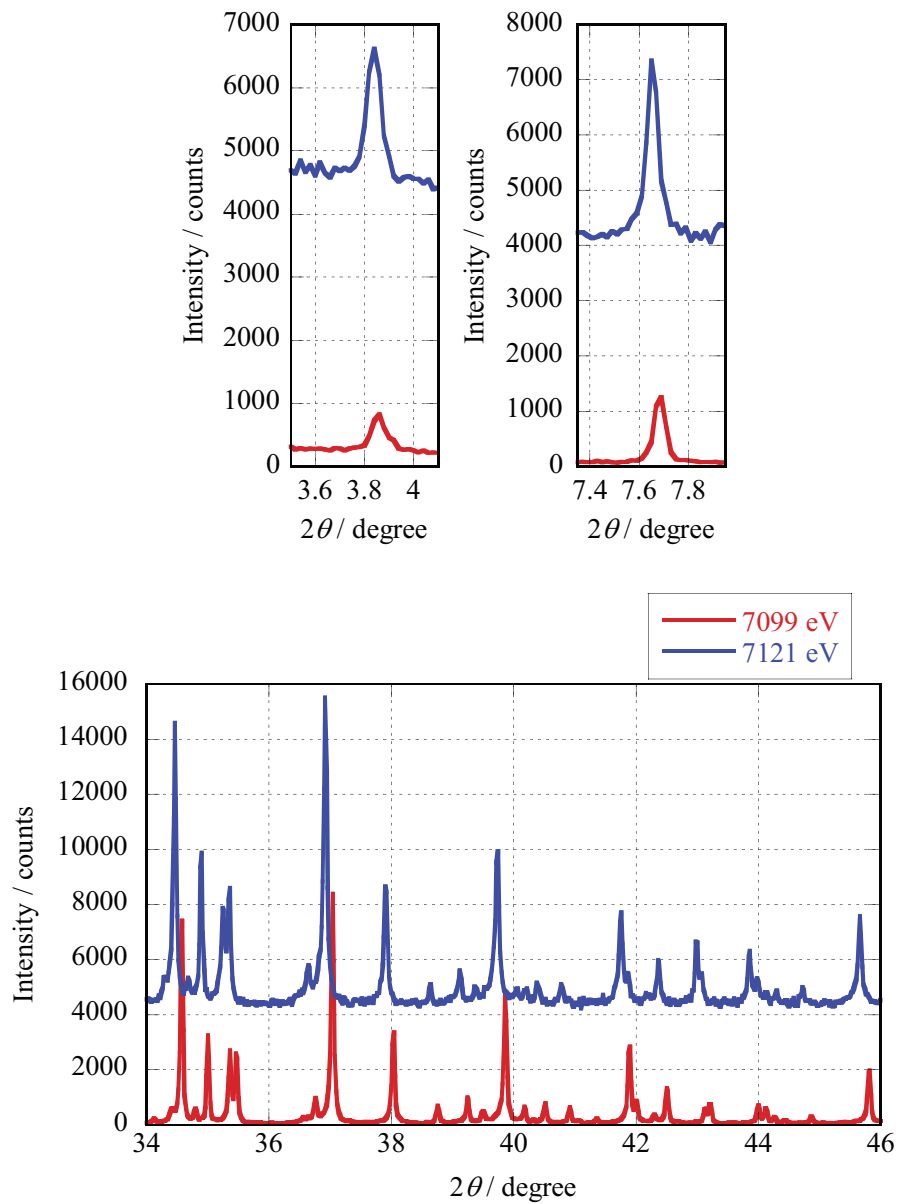


Figure 2. XRD patterns of each diffraction angles for anomalous X-ray scattering at 7121.0 which is that of the Fe-K edge of Z-type ferrites we determined

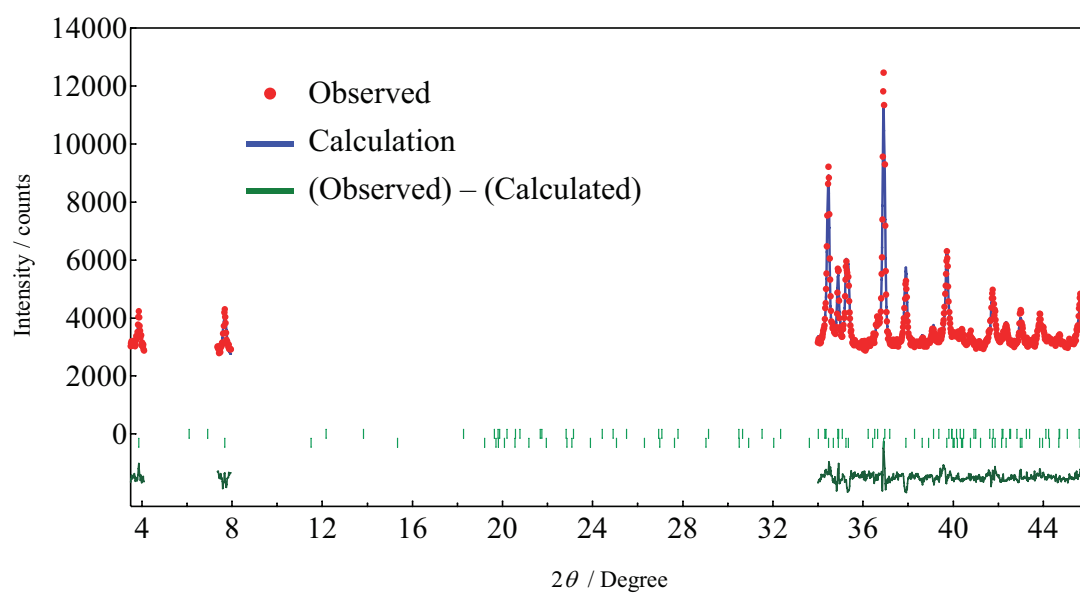


Figure 3. Result of the Rietveld analysis for anomalous X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ sintered under $P_{\text{O}_2} = 101.3$ kPa

Table 1. Site distribution of iron and cobalt determined by the Rietveld refinements of neutron diffraction and AXS diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ of $P_{\text{O}_2} = 101.3$ kPa

Label Spin Direction	Wyckoff Letter	Block	Fractional occupation number of iron and cobalt			
			Neutron Diffraction		AXS Diffraction	
			Fe	Co	Fe	Co
Me1-B \uparrow	$2a$	T	0.67	0.33	0.74	0.26
Me2-A \downarrow	$4f$	T	1	–	1	–
Me3-B \downarrow	$4e$	T	1	–	1	–
Me4-B \uparrow	$12k$	b_1	0.82	0.18	0.84	0.16
Me5-A \downarrow	$4e$	S	0.91	0.09	0.68	0.32
Me6-B \uparrow	$4f$	S	1	–	1	–
Me7-A \downarrow	$4f$	S	1	–	1	–
Me8-B \uparrow	$12k$	b_2	0.96	0.04	0.98	0.02
Me9-B \downarrow	$4f$	R	1	–	1	
Me10-5 \uparrow	$2d$	R	0.82	0.18	0.92	0.08
R_{wp}			11.16		3.86	
R_{e}			3.36		1.67	
S-parameter			3.32		2.31	