研 究

中性子回折による Z 型六方晶 Ba フェライト ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$) の
陽イオン分布と磁気構造の解析橋 武司^{☆1,2}, 泉 健二^{☆2}, 加納 正孝^{☆2}, 中川 貴^{☆2}, 山本 孝夫^{☆2}, 島田 武司^{☆1}, 川野 眞治^{☆3}^{☆1}住友特殊金属(株), 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.^{☆2}大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.^{☆3}京都大学原子炉実験所, 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田.The Cation Distribution and Magnetic Structure of Z-type Hexagonal Ferrite: $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$
by Neutron DiffractionTakeshi Tachibana^{1,2}, Kenji Izumi^{☆2}, Masataka Kanoh^{☆2}, Takashi Nakagawa^{☆2}, Takao A. Yamamoto^{☆2},
Takeshi Shimada^{☆1} and Shinji Kawano^{☆3}^{☆1}Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Egawa 2-15-17 Shimamoto Mishima-gun, Osaka 618-0013.^{☆2}Department of Nuclear Engineering, Osaka university., Yamadaoka 2-1 Suita 565-0871.^{☆3}Kyoto University Research Reactor Institute, Kumatori Noda Sennan-gun, Osaka 590-0490.

Received February 28, 2002

SYNOPSIS

The cation distribution and magnetic structure of the Z-type hexagonal ferrite with various compositions ($x=0, 0.2, 0.4$ in $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$) prepared under oxygen partial pressure, $P_{\text{O}_2}=101.3$ kPa, at 1573 K, were studied by neutron powder diffraction analysis (wave length of the neutron was 1.006 Å). To examine magnetic Bragg reflections, neutron diffraction patterns were measured within temperature range between 294 and 773 K for the sample with composition $x=0.4$. Two significant reflections were observed at $2\theta=11.5$ and 13.5° in the pattern at 294 K though no peaks at 773 K. These magnetic reflections were observed for any other samples at 294 K. The peak at $2\theta=11.5^\circ$ corresponded to the magnetic reflections of (0010), (101) and (104) planes and the other at 13.5° the magnetic reflections of (0012) and (106) planes, respectively. The cation distribution for all the samples was determined by the Rietveld analysis of the neutron diffraction patterns measured at 294 K. The preferential distributions of cobalt ions were found. Cobalt ions partially occupy 12k octahedral site at the boundary between S-block and T-block, 4e tetrahedral site in S-block, 2a octahedral site in T-block and 2c five fold (trigonal bipyramid) site in T-block for the sample of $x=0$.

KEY WORDS

hexagonal, Z-type, cation distribution, magnetic structure, neutron diffraction

1 緒 言

情報化社会の急速な発展に伴い、情報技術は大容量輸送化を目指した GHz 帯シグナルの利用と、職場内や家庭内の各電子機器を結ぶ複雑な回線を解消するための無線 LAN 構築によるコードレス化へと展開されている。このシステムの実現には GHz 帯の高周波数帯域に発生するノイズの吸収材料が不可欠である。現在、その候補の一つとして数百 MHz から数 GHz 帯域で高い透磁率 μ_r を持つ六方晶系の Z 型 Ba フェライト ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) が注目されている。これはフェリ磁性のソフトフェライトで、近い組成に結晶構造の類似した W 型や Y 型が存在し、Z 型単相を得ることは容易でない。またこれらの異相が混在すると透磁率は著しく劣化する。

これまで著者らは、Z 型相の相安定性と磁気特性の関係について、組成と酸素分圧や焼成温度などをパラメータとし、様々な合成条件のもとで実験を行った。その結果、Co の一部を Fe で置換すれば ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$: $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$)、単相を得る条件領域が広がることを見出した。また合成条件を最適化することにより、基本組成 ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) の透磁率 ($\mu_r=18$) より高い値を持つ材料 ($\mu_r=20$) を得た^{1,2)}。この透磁率の改善は、Co を Fe で置換することで Z 型 Ba フェライトの Co, Fe イオンの占有するサイトや分布状態に影響を受けて磁気構造が変化したためであると考えられるが、これまでのところ磁気構造に関する詳細な情報は得られていない。また $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ に関する過去の研究においても、フィリップスのグループに

よる Co を他の 2 価陽イオンで置換した組成での研究³⁾や, KIMURA らによる Ba に Sr を置換した組成での報告⁴⁾があるが, 置換による陽イオンサイトの変化や分布状態, 各サイトでの磁気モーメントの向きや大きさ等の磁気構造学的データはほとんど見あたらない. この原因には Z 型相の結晶構造がもともと複雑であることや, Co と Fe の X 線原子散乱因子にほとんど差がないことに加えて, Co の濃度が Fe に比べて低いなどの材料の特殊性により, X 線回折パターンの解析のみでは明らかにしにくいといった理由があげられる.

しかし, さらに高い透磁率を持つ材料の設計指針を得るためには, Z 型結晶構造中の Co, Fe の占有サイトや分布状態, 陽イオン置換によるサイト占有率の変化がどのように透磁率に影響を及ぼすかを調べる必要がある. そこで本研究では, Z 型相の磁気構造を X 線回折法と中性子回折法によって調べ, Co, Fe の占有サイトや分布状態, Fe 置換量 x によって磁気構造が変化するかどうかを調べた.

2 試料および実験方法

試料は, 出発原料に市販の BaCO_3 (99.7%), Co_3O_4 (99.9%), Fe_2O_3 (99.5%) 粉末を用い, $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{2+4x}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) の化学量論組成となるように配合し, 固相反応法で作製した. これらの原料を鉄製のボールミルを用いて純水中で 24 時間混合, 乾燥した後, 1273 K 大気中で仮焼成した. 仮焼成粉を粉碎, 乾燥後, ペレット状に成形し, 1573 K で 16 時間焼成した. 焼成中の酸素分圧は 101.3 kPa とした²⁾. 生成相は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折法で観察した.

中性子回折実験は京都大学研究炉 (KUR) の 3 軸型中性子回折装置 KUR-TAS (B-2) により, Cu 単結晶の (220) 面を利用したモノクロメータで波長 1.006 Å に単色化された平行中性子束を用いて行った. 試料位置での中性子束は約 $10^5/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ である. 試料は乳鉢で粉末状にして直径 20 mm のバナジウム製円筒ホルダーに入れた. 測定温度は 294 と 773 K とし, 回折強度を 2θ が $8.5 \sim 42.5^\circ$ の範囲を 0.1° ごとにそれぞれ 90 秒間測定した. また $2\theta = 11.5^\circ, 13.5^\circ$ 付近のピークは強度が大きく変化したため, $2\theta = 8.5 \sim 15.5^\circ$ の範囲は 573, 673, 725 K の温度においても測定した.

結晶構造および磁気構造を Rietveld 法⁵⁾で解析した. 様々な条件で作製した試料の X 線回折パターンをまず Rietveld 法で解析し, 格子定数や原子座標などの構造パラメータを決定し, 解析によって得られたこれらの構造パラメータの値を, 中性子回折パターンを解析するための初期値として用いた.

3 実験結果および考察

3.1 X 線回折による Z 型相の結晶構造の評価

Z 型 Ba フェライト ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) の Co を Fe で置換した組成が, Co, Fe イオンの占有するサイトや分布, また磁気構造に及ぼす影響を調べるために, はじめに先に示した種々の条件で作製した試料の X 線回折パターンを Rietveld 法で解析し, 結晶構造パラメータを評価した. Z 型相の結晶構造は, c 軸方

向に積まれた 44 の層から成り, R, S, T の記号で表されるブロックが RSTSR*S*T*S* の順を周期とした積み重なりを単位胞として構成されている. R*, S*, T* は R, S, T のブロックが c 軸を中心に 180 度回転したものに相当する. Fig.1 には Z 型結晶構造を c 軸に垂直な方向から眺め, これらのブロックに対応する記号を併記した. 図では結晶構造全体を見やすくするため O イオンを磁性イオンに対して小さくして表している. また図中の Co と Fe は区別せず Me で表記した.

Table 1 に解析に用いた Z 型結晶構造モデルの詳細と解析結果をまとめた. 表の左側のカラムには, $P6_3/mmc$ で表される空間群から求めたそれぞれのサイトに対して, 原子種のラベル, Wyckoff の記号およびブロックの順に並べて示している. 同じ原子種のラベルには, それぞれのサイトに対応するように通し番号を付けた. また Me1 から Me10 のラベルには, それぞれの原子が占有する副格子の種類を, A (Tetrahedral site), B (Octahedral site) および 5 (five fold site) としてその記号を付記した. サイトの右側のカラムには構造解析に用いた Z 型結晶構造の基本モデルを示した. a 軸および c 軸の格子定数の下段にはそれぞれのサイトに対応する原子座標の理想位置を示している. Fig.2 は Z 型結晶構造の原子配列を (110) 面について示し, Me1 から Me10 のサイトを R, S, T ブロックと対応付けて示した. なお T と S ブロック, S と R ブロックの境界は, それぞれ b_1, b_2 として表した.

計算は以下の条件のもとで行った. まず a 軸および c 軸の格子定数には Vinnik⁶⁾ が求めた値 ($a = 5.88, c = 52.31 \text{ Å}$) を初期値

Fig.1 Illustration of the $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z-type structure along the c axis. The asterisk indicates a 180° rotation around c axis.

Table 1 The structural parameters obtained from the Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ (space group $P6_3/mmc$).

Space group $P6_3/mmc$			Basic model of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$		Refined structural parameters of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$			
					$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	
Site			$a = 5.88 (\text{\AA})$ $c = 52.31 (\text{\AA})$		5.8798(4) 52.250(4)	5.8793(4) 52.235(3)	5.8822(7) 52.286(6)	
Lavel	Wyckoff letter	Block	x	y	z	z	z	z
Ba1	4f	T	2/3	1/3	0.0227	0.0277(1)	0.0275(1)	0.0276(2)
Ba2	2b	R	0.0	0.0	0.25	0.25	0.25	0.25
Me1-B	2a	T	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Me2-A	4f	T	1/3	2/3	0.0341	0.0356(2)	0.0356(4)	0.0354(3)
Me3-B	4e	T	0.0	0.0	0.0454	0.0535(2)	0.0532(2)	0.0538(3)
Me4-B	12k	b_1	1/2	0.0	0.0909	0.0910(1)	0.0909(1)	0.0917(2)
Me5-A	4e	S	0.0	0.0	0.1250	0.1280(3)	0.1280(2)	0.1270(4)
Me6-B	4f	S	1/3	2/3	0.1364	0.1390(2)	0.1380(2)	0.1380(3)
Me7-A	4f	S	2/3	1/3	0.1477	0.1510(3)	0.1510(2)	0.1520(4)
Me8-B	12k	b_2	1/6	1/3	0.1818	0.1870(1)	0.1870(1)	0.1870(2)
Me9-B	4f	R	2/3	1/3	0.2273	0.2230(3)	0.2230(2)	0.2240(4)
Me10-S	2c	R	1/3	2/3	0.25	0.25	0.25	0.25
O1	12k	T	1/6	1/3	0.0227	0.0277(1)	0.0267(1)	0.0276(2)
O2	12k	T	1/3	1/6	0.0682	0.0704(4)	0.0697(4)	0.0722(7)
O3	4f	T	1/3	2/3	0.0682	0.0704(4)	0.0697(4)	0.0722(7)
O4	12k	S	1/6	1/3	0.1136	0.1082(5)	0.1130(4)	0.1139(6)
O5	4f	S	2/3	1/3	0.1136	0.1082(5)	0.1130(4)	0.1139(6)
O6	12k	S	1/2	0.0	0.1591	0.1552(4)	0.1579(4)	0.1592(6)
O7	4e	S	0.0	0.0	0.1591	0.1552(4)	0.1579(4)	0.1592(6)
O8	12k	R	1/3	1/6	0.2045	0.1962(4)	0.1973(5)	0.1985(7)
O9	4f	R	1/3	2/3	0.2045	0.1962(4)	0.1973(5)	0.1985(7)
O10	6h	R	0.0	1/2	0.25	0.25	0.25	0.25
S					3.79	4.23	4.09	

T:T-block, S:S-block, R:R-block, b_1 :boundary #1 between T and S-block, b_2 :boundary #2 between S and R-block

として用いた。つぎに Me1 から Me10 で示した Co, Fe の占有サイトは 10 種類あるが, X 線回折パターンの解析においては, 10 種類のすべてのサイトにおいて原子種を Fe と仮定し, Co サイトと分布状態は考慮せずに計算した。これは先に指摘したように Co と Fe の X 線原子散乱因子の差はわずかで, Rietveld 解析から両者を区別し, 占有率を計算できないからである。Co のサイトと占有率を変数にした場合, X 線回折パターンの解析では解が収束しない。各サイトの原子座標については z 座標のみを変数とし, x, y 座標は固定した。ただし a 軸と b 軸で作られる面に対して, 平行な面に位置するサイト, すなわち Ba1 と O1, O2 と O3, O4 と O5, O6 と O7, O8 と O9 の 5 組のサイトの z 座標は, それぞれ等しいという制約条件をつけた。また Ba2, Me1, Me10, O10 の 4 種類のサイトの z 座標は, 結晶構

造の対称性を保つために値を固定した。

Fig.3 は X 線回折パターンの Rietveld 解析結果の一例を, Fe 置換量 $x=0.2$ の試料について示している。図中のプロットは観測点を示し, 計算から得た回折パターンを実線で重ねて示した。また観測点と計算値との差を実線で下に示している。縦線は計算から求めた回折ピークが現れる角度を示している。回折強度の測定値と計算値のズレが大きい $2\theta = 23.8, 30.8, 56.3^\circ$ のピークに対応する回折面は (0014), (0018), (0032) であり, これらの回折面におけるピーク強度と計算値のズレはいずれの試料の測定結果においてもみられた。これは測定用の粉末試料作製時に試料が六角板状に劈開し, 試料ホルダーに充填した際に結晶面が配向した結果, (00 l) 結晶面の強度が高くなったことが原因であると考えられる。

Fig.2 (110) cross section views of the Z-type structure with the c axis vertical. T: T-block, S: S-block, R: R-block, b_1 : boundary #1 between T and S-block, b_2 : boundary #2 between S and R-block

Fig.3 Result of the Rietveld analysis of X-ray diffraction pattern of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0.2$ obtained at 294 K.

Table 1 の中央から右側のコラムには, $x=0, 0.2, 0.4$ の試料の格子定数と原子座標の解析結果を示している. ここで括弧内の数字は, 最後の桁を単位とする Rietveld 解析から求められる標準誤差を表している. 表の最下段には, 回折パターンの実測値と計算値の一致の良さの指標である S の値を示した. S の値は小さいほど解析精度が良いとされ, 構造既知の標準試料の解析ではおよそ 1.3 程度になる⁵⁾.

解析の結果, $x=0$ の試料の a 軸, c 軸の格子定数は $5.8798(4)\text{\AA}$ および $52.250(4)\text{\AA}$ であり, Vinnik が示した値 $5.88, 52.31\text{\AA}$ と比較して a 軸側にはほとんど変化がみられず, c 軸側にはわずかなが低い値となった. また置換量 x の増加による a 軸, c 軸

Fig.4 Neutron diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0, 0.2, 0.4$ obtained at 293 K.

の格子定数に大きな変化はみられず, $x=0.2, 0.4$ に対してそれぞれ $a=5.8793(4), 5.8822(7)\text{\AA}$ および $c=52.235(3), 52.286(6)\text{\AA}$ であった. 解析から得られた z 座標の値は x の増加に対して顕著な変化は見られなかったが, いずれの置換量に対しても Me3-B でラベル付けした T ブロック中の $4e$ サイトの z 座標に関しては理想位置 $0.0454 (=2/44)$ であるのに対して約 $0.053 (=2.35/44)$ となった. この座標の理想位置からのズレについては中性子回折パターンから求めた解析結果と併せて考察する. 解析の精度はそれぞれの試料について $S=3.79, 4.23, 4.09$ であり, 1.3 より大きな値であったが, これは $(00l)$ 面のピーク強度のズレに起因したものであり, この点を考慮すれば計算結果は回折パターンによく一致していると考えられる. 以上の構造パターンメータの結果を中性子回折パターンの Rietveld 解析の初期構造モデルとして用いた.

3.2 中性子回折による Co, Fe イオン分布と磁気構造の評価

はじめに X 線回折実験で用いた同じ試料の中性子回折パターンの測定から, 磁気散乱ピークの特定を試みた. Fig.4 は Fe 置換量 $x=0, 0.2, 0.4$ の試料を, 294 K で測定した中性子回折パターンを示している. これらの回折パターンから, 磁性原子が配列する原子面からの磁気散乱ピークを特定するために, Z 型相の磁気転移温度を含む温度範囲 ($294 \sim 773\text{ K}$) で試料温度を変え回折ピークの変化を観察した. Fig.5 は Fig.4 で示した試料のうち, $x=0.4$ の試料を用いて中性子回折パターンの温度依存性を測定した結果を示している. 294 K での回折パターンに観測された $2\theta=11.5$ と 13.5° 付近の二つのピークは温度の上昇とともに小さくなり, 773 K ではほぼ消失した. 先の研究で著者は, 二つのピークの積分強度の変化を温度上昇に対してプロットした結果, 積分強度がほぼ零になる温度が VSM による磁化の温度変化の測定から求めた消磁温度と一致していることを見いだした⁹⁾. この結果から, Fig.4 で示したすべての回折パターンに観測された $2\theta=11.5$ と 13.5° 付近の二つのピークは磁気散乱による効果が顕著に現れている

Fig.5 Temperature dependence of magnetic Bragg reflections of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0.4$ obtained at 294, 573, 673, 725 and 773 K.

と考えられる。773 Kでわずかに残るピークは磁気散乱と重なっている核散乱による回折ピークである。

つぎに Fig.4 で示した $x=0, 0.2, 0.4$ の試料の、297 K で測定した中性子回折パターンを Rietveld 解析し、Co, Fe が占有するサイトと分布状態および構造パラメータの変化を評価した。Table 2 に磁気構造解析に用いた Z 型結晶構造モデルの詳細と構造パラメータの解析結果をまとめた。Table 1 と同様に左側のコラムには、Z 型結晶構造のサイトを原子種のラベル、Wyckoff の記号およびブロックを並べて示している。同じ原子種のラベルには、それぞれのサイトに対応するように通し番号を付けた。また Me1 から Me10 のラベルには、それぞれの原子が占有する副格子の種類と、磁気モーメントの方向をアップスピンを上(↑)、ダウンスピンを下(↓)の矢印で付記した。磁気モーメントの方向はフィリップスのグループが示した磁気構造モデル⁷⁾を参考にした。サイトの右側のコラムには構造解析に用いた Z 型結晶構造の基本モデルを示した。a 軸および c 軸の格子定数の下段にはそれぞれのサイトに対応する原子座標の理想位置を示している。

計算は以下の条件のもとで行った。まず a 軸および c 軸の格子定数には、それぞれの置換量 x に対する X 線回折パターンの Rietveld 解析から求めた値を用いた。つぎに Co, Fe はそれぞれ 2 価、3 価で存在すると仮定し、磁化はそれぞれ Co^{2+} を $3\mu_B$ 、 Fe^{3+} を $5\mu_B$ として計算した。また Co と置換される Fe は 2 価であると仮定し、磁化の値を $4\mu_B$ として計算した。Co, Fe が占有するサイトのすべての磁気モーメントは c 軸に対して同じ角度を持ち、部分的にモーメントが異なった角度を持つキャント構造を取らないと仮定した。各サイトの原子座標については、X 線回折パターンの解析条件と同様に、z 座標のみを変数とし x, y 座標は固定した。また a 軸と b 軸で作られる面に対して、平行な面に位置するサイト、すなわち Ba1 と O1, O2 と O3, O4 と O5, O6 と O7, O8 と O9 の 5 組のサイトの z 座標は、それぞれ等しいという制約条件をつけた。また結晶構造の対

Fig.6 Result of the Rietveld analysis of neutron diffraction pattern of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0$ obtained at 294 K.

称性を保つために、Ba2, Me1, Me10, O10 の 4 種類のサイトの z 座標は値を固定することとした。

Fig.6 は中性子回折パターンの Rietveld 解析結果の一例を、Fe 置換量 $x=0$ の試料について示している。図中のプロットは観測点を示し、計算から得た回折パターンを実線で重ねて示した。また観測点と計算値との差を実線で下に示している。縦線は計算から求めた回折ピークが現れる角度を示している。計算から求めた回折パターンは実験値とよく一致しており、X 線回折パターンの解析結果のように (00l) 面の回折ピークが突出するような現象は観測されていない。これは中性子回折実験の場合、粉末試料をバナジウム箔製円柱状ホルダーに充填するため、X 線回折実験に用いた試料でみられたようなプレス方向に (00l) 面が選択的に配向することが無いためである。

Table 2 の中央より右側のコラムには、 $x=0, 0.2, 0.4$ の回折パターンから原子座標を計算した結果を示した。表の最下段には実測値と計算値との一致の良さを指標である S の値を示した。

解析の結果、 $x=0, 0.2, 0.4$ のそれぞれのサイトの z 座標は X 線回折パターンの解析結果と大差なく、 x の増加に対しても顕著な変化は見られなかった。また Me3-B ↓ でラベル付けした T ブロック中の 4e サイトの z 座標は、X 線回折パターンの解析結果と同様に理想位置 (0.0454 (=2/44)) に対して変位しており、0.055 ~ 0.057 (=2.42/44 ~ 2.52/44) の値を示した。Fig.7 は、Fig.6 に示した回折パターンについて、この z 座標の変位から生じる回折ピークの変化が現れる角度範囲を拡大して示し、Me3-B ↓ の z 座標を理想位置 ($z=0.0454$) としてシミュレーションを行った結果と共に示した。シミュレーションの結果、 $2\theta=21.1^\circ$ および 24.0° のピーク強度の変化が最も大きく、これは (101 $\bar{6}$) 面と (101 $\bar{9}$) 面からの回折に相当する。

解析の精度を示す S 値は、それぞれの試料について $S=2.49, 2.93, 2.72$ であり、これらの値は先に述べたリートベルト解析が成功した場合の値 (1.3) に比べて大きい。これは中性子束が不十分なことや、中性子の波長が $1.006 \text{ \AA}$ と短いため、複雑

Table 2 The structural parameters obtained from the Rietveld refinement of Neutron diffraction patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ (space group $P6_3/mmc$).

Space group $P6_3/mmc$			Basic model of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$		Refined structural parameters of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$			
					$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	
Site			$a = 5.88 (\text{\AA})$ $c = 52.31 (\text{\AA})$		5.8798 52.250	5.8793 52.235	5.8822 52.286	
Lavel, Spin direction	Wyckoff letter	Block	x	y	z	z	z	z
Ba1	4f	T	2/3	1/3	0.0227	0.0267(2)	0.0262(6)	0.0254(6)
Ba2	2b	R	0.0	0.0	0.25	0.25	0.25	0.25
Me1-B ↑	2a	T	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Me2-A ↓	4f	T	1/3	2/3	0.0341	0.0335(6)	0.0328(7)	0.0347(8)
Me3-B ↓	4e	T	0.0	0.0	0.0454	0.0574(8)	0.0554(1)	0.0551(1)
Me4-B ↑	12k	b ₁	1/2	0.0	0.0909	0.0926(3)	0.0927(4)	0.0923(4)
Me5-A ↓	4e	S	0.0	0.0	0.1250	0.125(1)	0.126(1)	0.123(1)
Me6-B ↑	4f	S	1/3	2/3	0.1364	0.1391(8)	0.1406(9)	0.1398(8)
Me7-A ↓	4f	S	2/3	1/3	0.1477	0.1502(8)	0.1504(9)	0.151(1)
Me8-B ↑	12k	b ₂	1/6	1/3	0.1818	0.1875(3)	0.1879(3)	0.1875(3)
Me9-B ↓	4f	R	2/3	1/3	0.2273	0.2246(7)	0.2268(8)	0.2263(8)
Me10-5 ↑	2c	R	1/3	2/3	0.25	0.25	0.25	0.25
O1	12k	T	1/6	1/3	0.0227	0.0267(2)	0.0262(6)	0.0254(6)
O2	12k	T	1/3	1/6	0.0682	0.0700(6)	0.0695(6)	0.0696(6)
O3	4f	T	1/3	2/3	0.0682	0.0700(6)	0.0695(6)	0.0696(6)
O4	12k	S	1/6	1/3	0.1136	0.1104(5)	0.1109(5)	0.1111(5)
O5	4f	S	2/3	1/3	0.1136	0.1104(5)	0.1109(5)	0.1111(5)
O6	12k	S	1/2	0.0	0.1591	0.1644(5)	0.1637(6)	0.1623(6)
O7	4e	S	0.0	0.0	0.1591	0.1644(5)	0.1637(6)	0.1623(6)
O8	12k	R	1/3	1/6	0.2045	0.2103(7)	0.2074(6)	0.2065(6)
O9	4f	R	1/3	2/3	0.2045	0.2103(7)	0.2074(6)	0.2065(6)
O10	6h	R	0.0	1/2	0.25	0.25	0.25	0.25
S					2.49	2.93	2.72	

T:T-block, S:S-block, R:R-block, b₁:boundary #1 between T and S-block, b₂:boundary #2 between S and R-block, ↑:Up spin, ↓:Down spin

なZ型結晶構造や磁気構造を精度良く解析するための回折強度や角度分解能が十分に得られないといったことが原因であると考えられる。この点を考慮したうえで、Co, Feサイトと、Fe置換による分布状態の変化の解析を試みた。

Table 3にCo, Feサイトとイオン分布状態、Fe置換による分布状態の変化を解析した結果をまとめた。表の左側のカラムにはTable 2で示したZ型結晶構造モデルのサイトのうち、Co, Feイオンが占有するMe1からMe10のサイトと磁気モーメントの方向、Wyckoffの記号およびブロックを抜き出して示し、中央から右側のカラムに $x=0, 0.2, 0.4$ の試料中の各サイトにおけるCo, Feの占有率を示した。占有率の下段には、解析によって得られた占有率から計算した一分子式当たりの自発磁化の値を μ_B 単位で示し、最下段には磁気モーメントと c 軸に

対する角度 ϕ を示した。

解析の結果、 $x=0$ の試料のCoはMe1-B ↑, Me5-A ↓, Me8-B ↑, Me10-5 ↑の4つのサイトに分布していることがわかった。ここで、あるサイトを占める原子の単位胞内の総数は、サイトの同価位置の数に占有率 g を掛けた値に等しい。すなわち $x=0$ の試料のCoはSブロックとRブロックの境界b₂に位置するMe8-B ↑でラベル付けした12kサイトに1.8(=12×0.15)個占有する。これはCoの単位胞あたりの総数4の45%に相当する。またSブロックのMe5-A ↓サイトを30%, TブロックのMe1-B ↑サイトを15%, RブロックのMe10-5 ↑サイトを11%それぞれ占有することが分かった。

$x=0.2, 0.4$ の試料についても、Coが占有するサイトの傾向は変わらず $x=0$ と同様にMe1-B ↑, Me5-A ↓, Me8-B ↑, Me10-5 ↑

Fig.7 Simulated patterns of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0$ by the Rietveld analysis. Note that the (1016) and the (1019) reflections sensitively depend on fractal coordinate (a) $z=0.0454$ (b) $z=0.0574$ of Me3-B $\downarrow$ site.

Fig.8 Magnetic Bragg reflections of $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ with $x=0$ obtained at 294 K.

の4つのサイトに分布している。Fe置換量 x の増加にともない、Feは優先的にMe1-B $\uparrow$ のCoと置換されていくことが分かった。また同時にMe5-A $\downarrow$ のCoとはわずかに置換されていくが、Me8-B $\uparrow$ およびMe10-5 $\uparrow$ のCoとは置換されないことが分かった。以上の解析結果をもとに、一分子あたりの自発磁化の値を計算した結果、 $x=0, 0.2, 0.4$ に対しそれぞれ $28.3\mu_B$, $28.4\mu_B$, $28.6\mu_B$ とわずかな増加傾向にあることが判った。これは置換したFeがアップスピン位置(Me1-B $\uparrow$)のCoと優先的に置換されることが原因であると考えられる。磁気モーメントの c 軸に対する角度 ϕ は、 $x=0, 0.2, 0.4$ それぞれについて 89.9° 程度で最も S の値が低くなり、磁化容易方向が c 面

内に存在することが中性子回折パターンのRietveld解析によっても裏付けられた。

以上の結果から、先に示した $2\theta=11.3^\circ$ および 13.5° のピークの含まれる磁気散乱面を解析した結果をFig.8に示す。Fig.8は磁気散乱ピークを含む $2\theta=7\sim 17^\circ$ の角度範囲を拡大して表示し、この回折角の範囲に存在するZ型構造の面指数を計算した結果を示している。 11.5° のピークは(0010), (100), (101), (102), (103), (104)の回折面からなり、 13.5° のピークは(106), (0012)の回折面からなる。Table 4にはこの角度範囲について、計算から求めた回折ピークの角度 $2\theta_{\text{cal}}$, 面間隔 d_{cal} , 面指数 hkl および構造因子 $|F|^2$ をまとめて示した。表中の $|F(\text{nucl})|^2$ と $|F(\text{mag})|^2$ はそれぞれ核散乱による構造因子と磁気散乱による

Table 3 Data summary of cation distribution for $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x}\text{O}_{41}$ ($x=0, 0.2, 0.4$) obtained by the Rietveld refinement of neutron diffraction patterns.

Site			$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$			
Level, Spin direction	Wyckoff letter	Block	g : Occupation rate					
			Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
Me1-B $\uparrow$	2a	T	0.70	0.30	0.84	0.16	1.00	-
Me2-A $\downarrow$	4f	T	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me3-B $\downarrow$	4e	T	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me4-B $\uparrow$	12k	b ₁	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me5-A $\downarrow$	4e	S	0.71	0.29	0.74	0.26	0.73	0.27
Me6-B $\uparrow$	4f	S	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me7-A $\downarrow$	4f	S	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me8-B $\uparrow$	12k	b ₂	0.85	0.15	0.85	0.15	0.86	0.14
Me9-B $\downarrow$	4f	R	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Me10-5 $\uparrow$	2c	R	0.78	0.22	0.78	0.22	0.78	0.22
Calculated spontaneous magnetization from refined model / μ_B			28.3		28.4		28.6	
Magnetic moment angle ϕ with c -axis			89.98 °		89.98 °		89.97 °	

Symbol “-” means no occupation.

Table 4 Summary of possible reflections and structure factors (based on the refined parameters) of sample with $x = 0$.

$2\theta_{\text{cal}}(^{\circ})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	hkl	$ F ^2$		
			$ F(\text{nuc}) ^2$	$ F(\text{magn}) ^2$	$ F(\text{nuc}) ^2 + F(\text{magn}) ^2$
8.834	6.531	008	4243.1	7900.5	12143.7
11.048	5.225	0010	3846.7	98508.5	102355.3
11.338	5.092	100	501.7	1787.6	2289.4
11.392	5.068	101	204.1	12695.3	12899.5
11.552	4.998	102	1399.0	1026.6	2425.7
11.814	4.887	103	954.4	2222.1	3176.6
12.172	4.744	104	175.8	8199.0	8374.9
12.617	4.577	105	148.8	4326.4	4475.3
13.141	4.395	106	1001.6	9158.0	10159.6
13.267	4.354	0012	1404.9	53269.0	54674.0
13.735	4.206	107	2208.1	801.5	3009.7
14.391	4.015	108	1527.7	106.8	1634.6
15.100	3.828	109	539.8	355.3	895.2
15.491	3.732	0014	7502.1	15084.4	22586.6
15.856	3.646	1010	102.51	760.2	862.7

構造因子を示している。磁気構造因子の大きさと回折ピークの様子から、磁気散乱による回折が顕著に現れている面は、 11.5° のピークは(0010), (101), (104)の三つの面であり、 13.5° は(106), (0012)の二つの面であることが分かった。これらの磁気散乱面のうち、特に(0010)と(0012)の二つの(00 l)面からの回折強度への寄与が大きく、磁気モーメントの方向が c 面方向に向いていることを裏付ける結果である。

4 ま と め

Fe置換したZ型Baフェライト($\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{2+4x}\text{O}_{41}$)の組成が透磁率に与える影響について、Co, Feイオンの占有サイトと、Fe置換によるイオン分布の変化をX線回折実験と中性子回折実験によって調べた。中性子回折パターンの温度依存性の測定から磁気散乱ピークを特定し、ピークに含まれるZ型構造中の磁気散乱の回折面を決定した。中性子回折パターンをRietveld法で解析した結果、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ のCoは4つのサイトに分布することが分かった。またCoをFe置換した $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{2+4x}\text{O}_{41}$ では、Feが特定サイトのCoと置換されることがわかった。Co, Feイオンの配置サイトと分布状態を評価したこれらの結果は、種々のイオンと置換するZ型Baフェライトの磁気特性を設計

するための基礎データとして有用なものになると考えられる。

文 献

- 1) T.Tachibana et al.: "Thermally Stable Region and Magnetic Properties of Z-type Hexagonal Ferrite: $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{2+4x}\text{O}_{41}$ ", Proceedings of The 8th International Conference on Ferrites (ICF8), Kyoto and Tokyo, Japan, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2001)888-890.
- 2) 橘武司, 泉健二ほか: "Z型六方晶フェライト($\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{2+4x}\text{O}_{41}$)の...", 粉体および粉末冶金, 49(2002)129-135.
- 3) J.Smit and H.P.J.Wij: "Ferrites", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959)257-260.
- 4) 木村修, 松本雅史ほか: "ホットホージ法によって配向されたZ型マグネット...", 粉体および粉末冶金, 45(1998)926-930.
- 5) F.Izumi and T.Ikeda: Mater. Sci. Forum, 321-324(2000)198.
- 6) M.A.Vinnik: "PHASE RELATIONSHIPS IN THE $\text{BaO-CoO-Fe}_2\text{O}_3$ SYSTEM", Russian Journal of Inorganic chemistry, Vol.10, No.9, (1965)1164-1167.
- 7) J.Smit and H.P.J.Wij: "Ferrites", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959)175-190.