



Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ セラミックスの XANES スペクトル測定

高橋 奨、菅 章紀、小川 宏隆
名城大学

1. 背景と研究目的

近年、情報通信分野や自動車関連分野において、ミリ波帯の電磁波の利用が急速に広がっており、ミリ波帯等の高周波領域において、マイクロ波誘電体材料は、低い比誘電率 (ϵ_r) と高い品質係数 ($Q \cdot f$) が要求される。これらの要求を満たす材料のひとつに、スピネル構造を示す MgAl₂O₄ が挙げられる。MgAl₂O₄ は、陽イオン欠陥を導入することにより、マイクロ波誘電特性が向上することが報告されてきており、スピネル材料の結晶学的知見はマイクロ波誘電体を材料設計する上で重要となる。そこで本調査では、欠陥型 Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ スピネルにおける格子中の欠陥構造を明らかにするために、MgAl₂O₄ と Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの測定を行った。

2. 実験内容

出発原料に MgO (99.99%) と Al₂O₃ (99.9%) を用い、固相反応法と熔融塩法により、MgAl₂O₄(MA-S) と Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄(M04A24)をそれぞれ合成した。出発原料を秤量後、エタノールを用いてボールミル混合を行い、乾燥後、1500°C、5h、大気中にて仮焼成した。一方、熔融塩法の場合、仮焼粉末を粉砕後、LiCl と混合し、1200°C、5 h にて再度焼成した。その後、蒸留水とエタノールによって洗浄し、60°C で 5h 乾燥した。仮焼粉末は、PVA を用いて造粉し、60 MPa の一軸加圧で直径 12 mm、高さ 7 mm のペレットを成形した後、1600°C、50 h にて本焼成した。Mg K-edge の XANES スペクトルは、試料電流による全電子収量法を用いて測定した。

3. 結果および考察

MA-S と M04A24 の蛍光スペクトルを Fig. 1(a)に示す。M04A24 における Mg の強度は、MA-S のものと比べて低い、Al の強度は、MA-S のものより高い。この結果は、合成した M04A24 が目的の組成であることを示唆している。さらに、陽イオン欠陥の存在を明らかにするため、MA-S と M04A24 の Mg K-edge の XANES スペクトルの測定を行った。Fig1(b)に示されるように、両セラミックスに対して、1309、1313、1318、1331 eV での XANES スペクトルが得られた。これら 4 つのピークは、Andrault *et al.*² と Neuville *et al.*³ によって報告されたものとよく一致する。一方、1322 eV でのピーク (d) は、M04A24 においてのみ観察された。このピーク d の存在は、M04A24 格子中の陽イオン欠陥の存在を暗示する。これらの結果から、M04A24 は陽イオン欠陥を伴った構造であることが明らかとなった。

4. 参考文献

1. S. Takahashi, A. Kan, and H. Ogawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, "Microwave dielectric properties and crystal structure of Mg_{0.7}Al_{2.2}O₄ and Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ ceramics with defect structure" (accepted for publication).
2. D. Andrault, D. R. Neuville, A. -M. Flank, and Y. Wang, "Cation Sites in Al-rich MgSiO₃ Perovskites", *Am. Mineral.* **83** 1045-1053 (1998).
3. D. R. Neuville, D. Ligny, L. Cormier, G. S. Henderson, J. Roux, A. -M. Flank, and P. Lagarde, "The Crystal and Melt Structure of Spinel and Alumina at High Temperature: An in-situ XANES study at the Al and Mg K-edge", *Geochimica Cosmochimica Acta.* **73** 3410-3422 (2009).

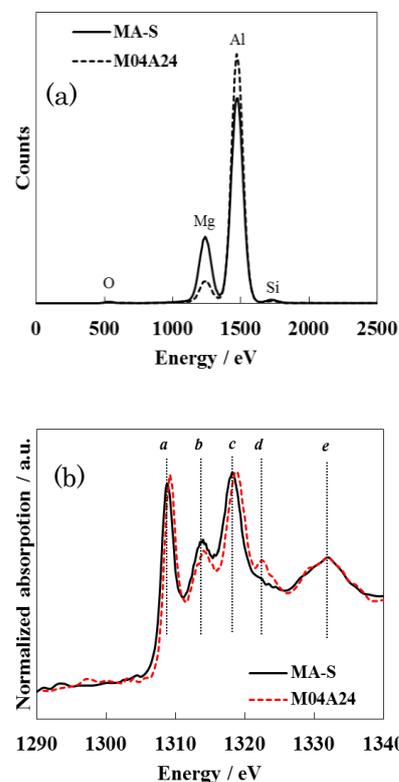


Fig. 1. (a) Excitation fluorescence and (b) XANES spectra at Mg K-edge of MA-S-50h and M04A24-50h.