

# Mnフェライトの構造解析

利用者 今瀬 肇<sup>1</sup>、野口 伸<sup>2</sup>、池田秀一<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日立金属(株)

## 1. はじめに

スピネル構造のフェリ磁性体であるMnフェライト ( $MnFe_2O_4$ ) は、インダクターやトランスの磁芯として広く利用されているソフトフェライトの基本をなす物質である。Mnフェライトは、スピネル (Fd3m) の8aサイト (Aサイト) の約80%を $Mn^{2+}$ が占め、残り20%を $Fe^{3+}$ が占める「80%正スピネル」であることが知られている<sup>1)</sup>。しかし、16dサイト (Bサイト) のイオン配置については若干議論が残っており<sup>2)3)</sup>、単純に $Mn^{2+}$ と $Fe^{3+}$ が占めるというモデル (以下モデル<sub>1</sub>) 以外に、Bサイトでは $Mn^{2+}$ が $Mn^{3+}$ となり、それに伴って $Fe^{3+}$ の一部が $Fe^{2+}$ になっているという説もある (以下モデル<sub>2</sub>)。Bサイトのイオン配置とりわけ $Fe^{2+}$ の存在は磁気特性だけでなく電気抵抗にも大きな影響を与えるため、これらの実態を把握することはソフトフェライトの基礎物性理解のために重要である。そこで本実験では中性子回折により各サイトのイオン配置と各イオンの価数を明らかにすることを試みた。

## 2. 実験方法

測定した試料の組成は $Mn_{1.14}Fe_{1.86}O_4$ である。MnフェライトではFeとMnの組成を任意に変化させ得るが、ストイキオメトリの $MnFe_2O_4$ よりもFeリッチ (Mnプア) 組成になると、上記のモデル<sub>1</sub>でもモデル<sub>2</sub>でもBサイトに $Fe^{2+}$ が不可避免的に発生してしまう。この場合、どちらのモデルが正しいか? の判定には $Fe^{2+}$ の発生量がどれくらいか? という定量的な議論が必要になる。このためモデルの妥当性についての判定が難しくなる可能性がある。そこで今回の実験では、少なくともモデル<sub>1</sub>ではBサイトに $Fe^{2+}$ が存在しない筈のFeプア (Mnリッチ) 組成を使用した。試料は、 $Fe_2O_3$ と $Mn_3O_4$ を原料に用いて通常の粉末冶金プロセスで作製した。焼結は1350 °C × 8h、空気中で行い、降温時に $N_2$ フローとして試料の酸化を防いだ。得られた焼結体を粉碎して測定に供した。なお、ICP分析によりFeとMnの組成比が上記分子式記載の組成と矛盾無いことを確認した。中性子回折パターンの測定にはJRR-3のHRPDを使用した。中性子線の波長は0.1823nm、コリメーターは12 ° - 40 ° - 試料 - 12 °、測定温度10Kで測定した。試料ホルダーにはバナジウム製の円筒 (直径6mm) を使用した。得られた回折データの構造解析にはRIETAN-2000<sup>4)</sup>を用いた。ただし中性子回折で磁性元素を対象とする場合、RIETAN-2000のデフォルト設定では同じ元素で価数の異なるイオンの混在が扱えない。そこで本検討では、核散乱パラメーターが記載されたデータファイルを工夫して $Mn^{2+}$ と $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ を区別して扱うようにした。また、測定温度が10Kと低温であることから、各イオンの磁気モーメントを $Mn^{2+} : 5 \mu_B$ 、 $Mn^{3+} : 4 \mu_B$ 、 $Fe^{2+} : 4 \mu_B$ 、 $Fe^{3+} : 5 \mu_B$ に固定した。Aサイト内およびBサイト内では磁気モーメントは平行、A - Bサイト間では反平行 (いわゆるネールモデル) として解析を行った。 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ はBサイトを占める傾向が強いことから<sup>5)</sup>、これらのイオンはAサイトには存在しないと仮定した。さらに各サイトの占席率 (の総和=1)、組成、電気的中性の各条件を満たすように線形制約条件を課した。

## 3. 実験結果

図1に測定した中性子回折パターンと各モデルに従ってフィッティングを行った結果を示す。観測された回折ピークは全てスピネル構造からのものであり、試料はスピネル単相であることが確認された。

また、Bサイトに $Fe^{2+}$ は存在しないという仮定 (モデル<sub>1</sub>) のもとにフィッティングを行った結果を図1の上段に、Bサイトに $Mn^{2+}$ は存在しないとしてフィッティングを行った結果 (モデル<sub>2</sub>) を図1下段に示した。図1中にはそれぞれのモデルにおけるサイト占席率の表も示したが、どちらのモデルでもAサイトの約80%が $Mn^{2+}$ で占められており、測定した試料も「80%正スピネル」になっていることが分かった。一方、Bサイトのイオン配置に関しては、モデル<sub>1</sub>よりもモデル<sub>2</sub>の方がフィッティング度合いの指標であるS値が小さくなっており、Bサイトに $Fe^{2+}$ が存在するモデル<sub>2</sub>の方が妥当性が高いという結果になった。なお、両モデルとも格子定数は0.851nm、酸素パラメーターは0.386でありMnフェライトに関する文献値<sup>5)</sup> (それぞれ0.850nm、0.385) と概ね一致した。

図1の両者を見比べると、磁気散乱の寄与が大きい(111)ピークや(222)ピークでモデル<sub>2</sub>の方がフィットが良いことが分かる。Bサイトにおけるイオン配置の変化は一分子あたりの磁気モーメントの大きさに影響するので、モデル<sub>1</sub>とモデル<sub>2</sub>の差異の一因として磁気モーメントの違いが考えられる。図1中に示したイオン配置から一分子あたりの磁気モーメントの大きさを求めると、モデル<sub>1</sub>の場合 $4.86 \mu_B$ 、モデル<sub>2</sub>で $4.52 \mu_B$ となる。試料の10Kでの磁気モーメントの大きさは未だ測定していないため現時点ではどちらが妥当か明言はできないが、Mnフェライトの低温での磁気モーメントの大きさとしては $4.5 \sim 4.6 \mu_B$ の値が報告されており<sup>5)</sup>、この点からもBサイトに $Fe^{2+}$ が存在するモデル<sub>2</sub>の方が、より妥当性が高いと言える。

今後、試料の磁気モーメントを実測するとともに、メスbauer分光や滴定法など別手段でも $Fe^{2+}$ の有無を確認するなどして、今回得られた結果を補強・検証していきたい。なお、Mnフェライトの磁気構造に関して上述のネールモデルとは異なるモデル (サイト内でも磁気モーメントが部分的に反平行になるというもの) が最近提案されたが<sup>3)</sup>、このモデルに基づいてフィッティングをかけてもS値で2以上の値しか得られなかった。

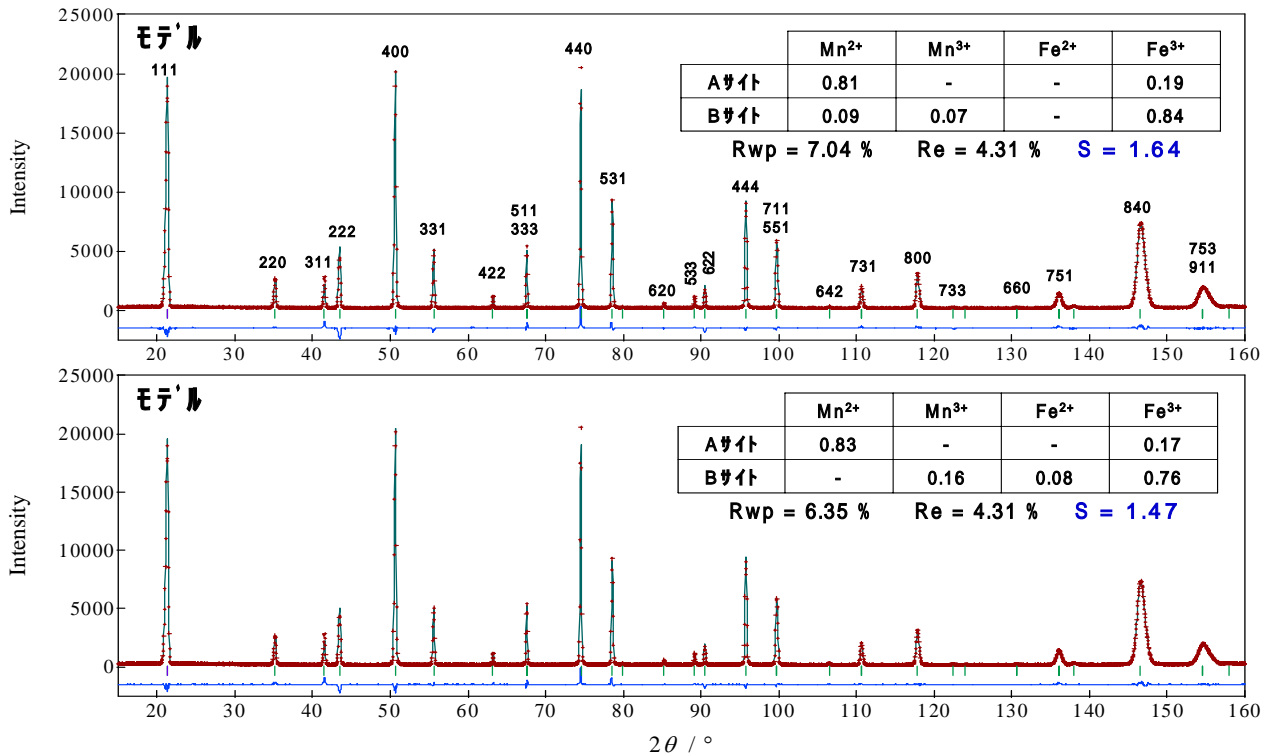


図1  $Mn_{1.14}Fe_{1.86}O_4$ の中性子回折パターン(赤)と各モデルによるフィッティング結果(緑)

#### 4. まとめ

HRPDを用いた低温(10K)での中性子回折実験の結果、Feプア組成のMnフェライトにおいてもBサイトにFe<sup>2+</sup>の存在が示唆された。今回のトライアルユースにより、フェライトのイオン配置を非破壊で明らかにする手段として中性子回折が有効であることが分かった。今後、組成や添加物、プロセス条件などによりイオン配置がどのように変化するかといった調査も行いたい。

#### 5. 謝辞

HRPDでの測定に際しJAEAの山内宏樹博士にご協力とご助言を頂きました。また当社の尾田、金子の両氏には解析について助言頂いた。謹んで御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) J. M. Hastings and L. M. Corliss: Phys. Rev. **104** (1956) 328.
- 2) F. W. Harrison, W. P. Osmond, and R. W. Teale: Phys. Rev. **106** (1957) 865.
- 3) J. H. Shim and S. Lee: Phys. Rev. B **75** (2007) 134406.
- 4) F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, **198** (2000) 321
- 5) J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" Philips Technical Library (1959).