

2013A1073

BL19B2

異常分散 X 線回折による $(\text{Ni}_{0.96-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$ の結晶構造解析と磁気特性

Crystal Structure Analysis and Magnetic Property of Ferrite $(\text{Ni}_{0.96-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$ by Using Anomalous Scattering X-ray Diffraction

岩堀 禎造, 今村 嘉也

Yoshihiro Iwahori, Yoshinari Imamura

株式会社村田製作所

Murata Manufacturing Co., Ltd.

放射光による X 線異常分散回折を用いてフェライト中における Fe の占有率を、MEM/Rietveld 解析法により推定した。Fe の 4 配位サイトと 6 配位サイトの占有率は、フェライト中の Zn 添加量に対応し変化が認められた。そして Fe が特定の占有率を取るときにフェライト透磁率が高くなることが確認できた。この結果から我々は、透磁率が高い材料デザインの指標を見出した。

キーワード： フェライト、X 線異常分散、電子密度分布、Rietveld 解析

背景と研究目的：

多層技術で製造する高周波用チップ型フェライトコイルは、電源などから放出される高周波電磁ノイズカットや、フィルタ回路に組み込まれており、汎用性が極めて高い。

フェライト内部のコイルは Ag が使用されているが、2004 年頃からの価格高騰により安定入手が問題となりつつある。そこで、Cu（非貴金属）に置き換える研究が進められているが、Cu は酸化しやすいため、還元雰囲気での焼成が必要となってくる。現状、大気中焼成に匹敵する透磁率を持つフェライト組成は見出されておらず研究中である。評価・解析に至っては透磁率や比抵抗が調べられているにとどまっており、組成変化が物性に及ぼす影響を究明できていない。そこで、組成変化に対して結晶構造と電子密度分布を MEM/Rietveld 解析法^{[1]注 1)}を用いて解析し磁気特性との対応を調査することを目的とする。

注 1)MEM/Rietveld(メム/リートベルト)解析法：

主に X 線粉末回折パターンから非線形最小二乗法を用いて格子定数と結晶構造パラメータ {原子位置, 原子変位 (温度因子), 格子占有率, etc.} を精密化し、構造因子 F から最大エントロピー法(Maximum Entropy Method : MEM)を用いて電子密度分布を求める一連の手法のこと。Rietveld 解析ソフトには RIETAN-FP^[2]、MEM 解析ソフトには Dysnomia^[3]を使用した。

実験：

試料作製は、 Fe_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 MnCO_3 、 Cu_2O を原料に使用し、 $(\text{Ni}_{0.96-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.6, 0.96$)の組成比になるように固相法で作製した。焼成は途中まで内部電極がある場合を想定し酸化され難い還元雰囲気（酸素分圧：約 1×10^{-5} atm）で行い焼結は大気中で行った。作製したセラミックペレットは乳鉢で粉砕した後、沈降法により粒度を整えて測定用の粉末とした。表 1 に測定試料名と組成式を示した。

表 1. 測定試料名と組成式

試料名	組成式
NMFO($x=0$)	$(\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$
NZMFO($x=0.60$)	$(\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.60}\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$
NZMFO($x=0.60$)air	$(\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.60}\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$
ZMFO($x=0.96$)	$(\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.01}\text{Mn}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4$

「NZMFO($x=0.60$)air」は全ての焼成を大気中で行った。結晶構造モデルの基準試料とする。

本実験のフェライト材料は Fe、Ni、Zn など原子番号が隣接しているため、ラボ用の Cu 波長の

X 線回折では構造解析用の高精度データを得ることが困難である。そこで本実験では Fe の X 線異常分散^{注 2)}^[4]を利用し回折データを取得する。Fe-K 吸収端を利用するために、事前に XANES の測定を行い、K 吸収端エネルギーを正確に求めた。使用した X 線異常分散のエネルギーは、7111 eV である。また、通常の X 線回折の測定は K 吸収端より 100 eV 低い 7011 eV で行った。

X 線回折の測定は BL19B2 に設置されている Debye-Scherrer camera と Imaging plate の組み合わせで行った。測定試料はφ 0.2 mm のガラスキャピラリーに密封し、測定時は自転させることにより選択配向と粗大粒が存在した場合の影響を極力無視できるようにした。今回使用する 7000 eV の X 線エネルギーは、輝度が比較的低くなるため、Imaging plate への積算時間は 150 min/lot で行った。

注 2)X 線異常分散: 励起状態の原子が固有の散乱因子を持つことを利用して原子を識別する方法。

結果および考察：

検出物質について、測定した材料組成中には Cu が入っているが、測定した回折パターンから Cu は還元反応物として析出していることが分かった。SPring-8 で測定する前のラボ用 XRD では、Cu の析出を検出できなかった。このため、結晶中に存在しないことから（粒界に存在）Rietveld 解析では Cu を除外して行った。その他、ZnO などが検出されたが、こちらはフェライト相にも固溶し磁気特性との対応が考えられるため、Rietveld 解析に複数相という形で反映させて解析を行った。X 線異常散乱回折を行う前に、X 線のエネルギーを 30 keV にした回折パターンから、基準モデルにするフェライトの構造を MEM/Rietveld 解析法で精密化した。解析したデータは NZMFO(x=0.60)air を用いた。MEM/Rietveld 解析結果を図 1 に示す。

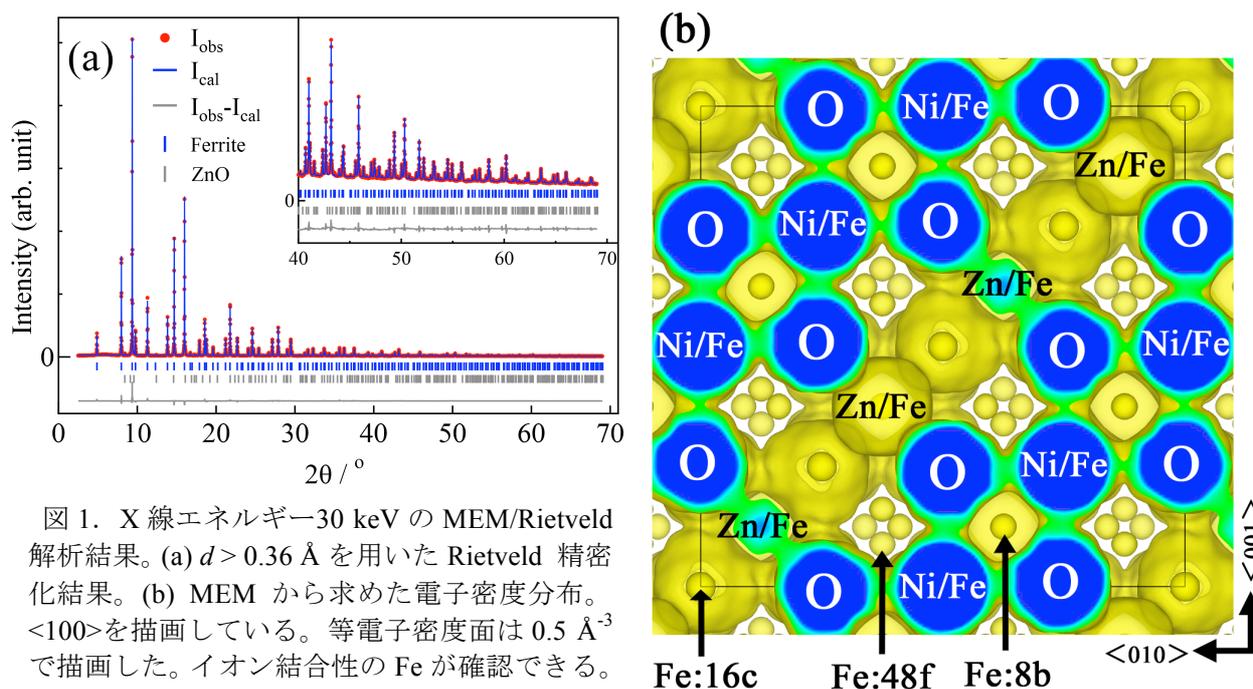


図 1. X 線エネルギー 30 keV の MEM/Rietveld 解析結果。(a) $d > 0.36 \text{ \AA}$ を用いた Rietveld 精密化結果。(b) MEM から求めた電子密度分布。<100>を描画している。等電子密度面は 0.5 \AA^{-3} で描画した。イオン結合性の Fe が確認できる。

30 keV の MEM/Rietveld 解析には d (格子面間隔) $> 0.36 \text{ \AA}$ の回折データ範囲を用いた。図 1(a)には Rietveld 解析の非線形最小二乗法によるフィッティング結果を示した。計算の信頼性を示す R 因子は、 $R_{wp}=3.48\%$ 、 $R_l=1.69\%$ 、 $R_F=0.806\%$ であることから、実測値を良く再現し、Rietveld 解析が精度良く収束していると判断した。表 2 に原子種と精密化した座標を示す。

フェライトの初期原子座標モデルは、International Centre for Diffraction Data(ICDD)から引用した。しかし、O 以外の元素が占有するサイトが 8a と 16d のこの座標モデルでは、Rietveld 解析により実測値の強度比を十分に再現することは困難であった。

そこで、ICDD モデルから Rietveld 解析を行って得られた構造因子 F を用いて MEM 解析を行ったところ、8a サイト、16d サイト以外にも電子密度分布が存在していた。この電子密度の位置は

ワイクフ位置^{注3)}の 8b サイト、16c サイト、48f サイトと一致することが分かった。このことから、ICDD モデルの原子座標に修正を加え、8b サイト、16c サイト、48f サイトに Fe を追加し Rietveld 解析を行うと実測値を良く再現できることを見出した。

図 1(b)には、表 2 の原子座標を元にした Rietveld 解析結果から求めた構造因子 $F(\text{cal.})$ に基づき MEM 解析より求めた電子密度分布を示す。等電子密度面は 0.5 \AA^{-3} で描画した。Zn/Fe の位置には Mn も含んでいるが微量なため省略して描画している。Ni/Fe サイトは 6 配位サイトであり O を共有して八面体が結合している。そして Zn/Fe サイトは 4 配位であり O を共有して八面体と結合している。

表 2. Rietveld 精密化による原子座標

Atom	site	x	y	z
Fe1/Zn/Mn	8a	1/8	1/8	1/8
Fe2/Ni	16d	1/2	1/2	1/2
Fe3	8b	3/8	3/8	3/8
Fe4	16c	0	0	0
Fe5	48f	.91078(3)	1/8	1/8
O	32e	.25856(7)	←	←

Lattice parameter, $a=8.41119(3) \text{ \AA}$

一方、今回 MEM/Rietveld 解析で見出した 3 つの Fe サイトは電子密度分布からイオン結合性が強いことが分かった。

以上の解析からフェライトの基本的な構造モデルを構築することができた。X 線異常分散における Rietveld 解析の初期構造モデルは表 2 の座標を用いて検討を行った。

注 3)ワイクフ位置：

空間群に記載されている原子位置のこと。対称操作に対して等価な位置（等価点）の集合を表すワイクフ位置は一般位置と特殊位置に分けて記載される。対称性が最も高い特殊位置から対称性の低い一般位置へ対してアルファベット(a から始める)と多重度を組み合わせて書き記したものの。例えば 8a、8b など。現在は web 上で 230 個の空間群に対して閲覧することが可能である。

次に NMFO(x=0)、NZMFO(x=0.60)、NMFO(x=0.96)の構造解析結果と磁気特性の関係について記述する。Fe のサイト占有率を正確に求めるため、X 線異常分散回折を用いて行った。代表として NMFO(x=0) の X 線回折データを Rietveld 解析した結果を図 2 に示す。

図 2(a)は X 線異常分散を使用していない場合の結果で、信頼性因子は $R_{wp}=5.40\%$ 、 $R_1=2.66\%$ 、 $R_F=1.76\%$ と良好であった。

図 2(b)は Fe の X 線異常分散を使用した場合の結果である。信頼性因子は、 $R_{wp}=1.96\%$ 、 $R_1=29.8\%$ 、 $R_F=20.4\%$ である。実測データは Fe の蛍光 X 線のため Background が(a)に比べ非常に高い。このため回折線積分強度誤差を示す R_1 が大きくなっている。ゆえに構造因子の誤差を示す R_F は参考値である。

Rietveld 解析から原子位置を精密化したのち、原子変位パラメータを固定して各ワイクフ位置の Fe の占有率パラメータ g を精密化した。8a サイト(4 配位)は $Fe(g)_{8a}=1$ 、16d サイト(8 面体)は、 $Fe(g)_{16d}=0.59(1)$ 、

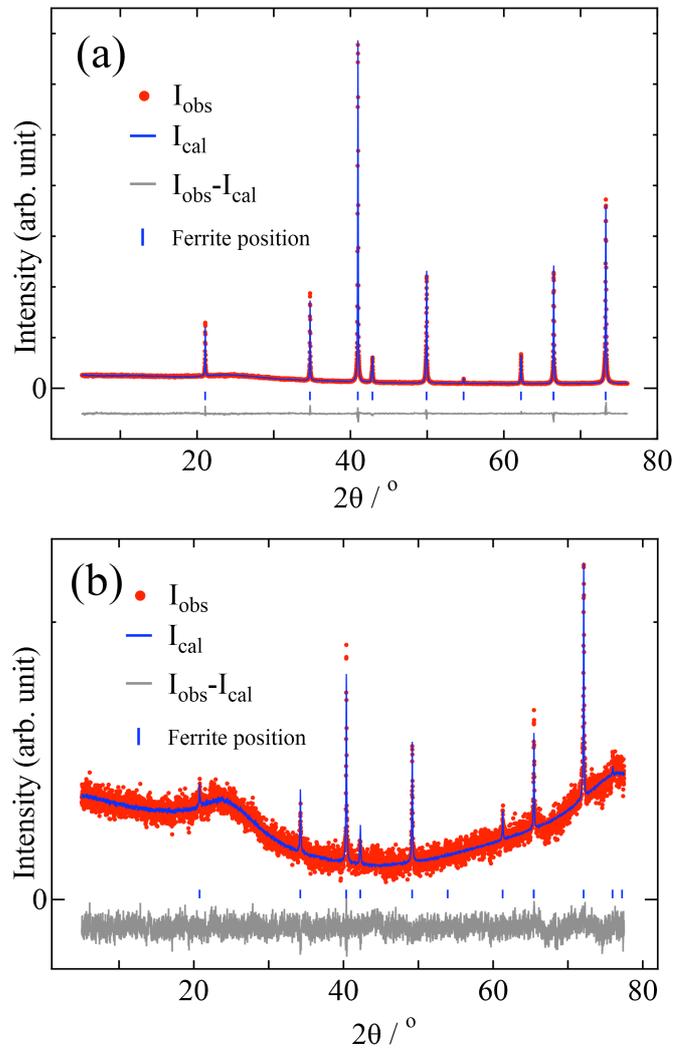


図 2. Rietveld 精密化結果。(a) X 線異常分散無しの場合。(b) X 線異常分散を使用し Fe の検出感度を高めた結果。

$Ni(g)_{16d}=0.40(1)$ 、 $Mn(g)_{16d}=0.01(\text{fix})$ となった。Mn は微量なため組成値に固定した。

今回見出した Fe の各サイト(8b、16c、48f)について述べる。占有率はそれぞれ、 $Fe(g)_{8b}=0.03(1)$ 、 $Fe(g)_{16c}=0.163(9)$ であった。48f は Fe が占有しておらず空孔であった。48f サイトについては、図 2(a)の解析結果に加え電子密度分布も求めたが 48f の位置に電子密度分布は存在しなかったため、空孔で確からしいと考える。残る他の 2 試料についても MEM/Rietveld 解析を同様に行い、4 配位と 6 配位の Fe と他の原子の占有率を精密化した。全試料の Fe 占有率解析結果を図 3 の円グラフに示す。

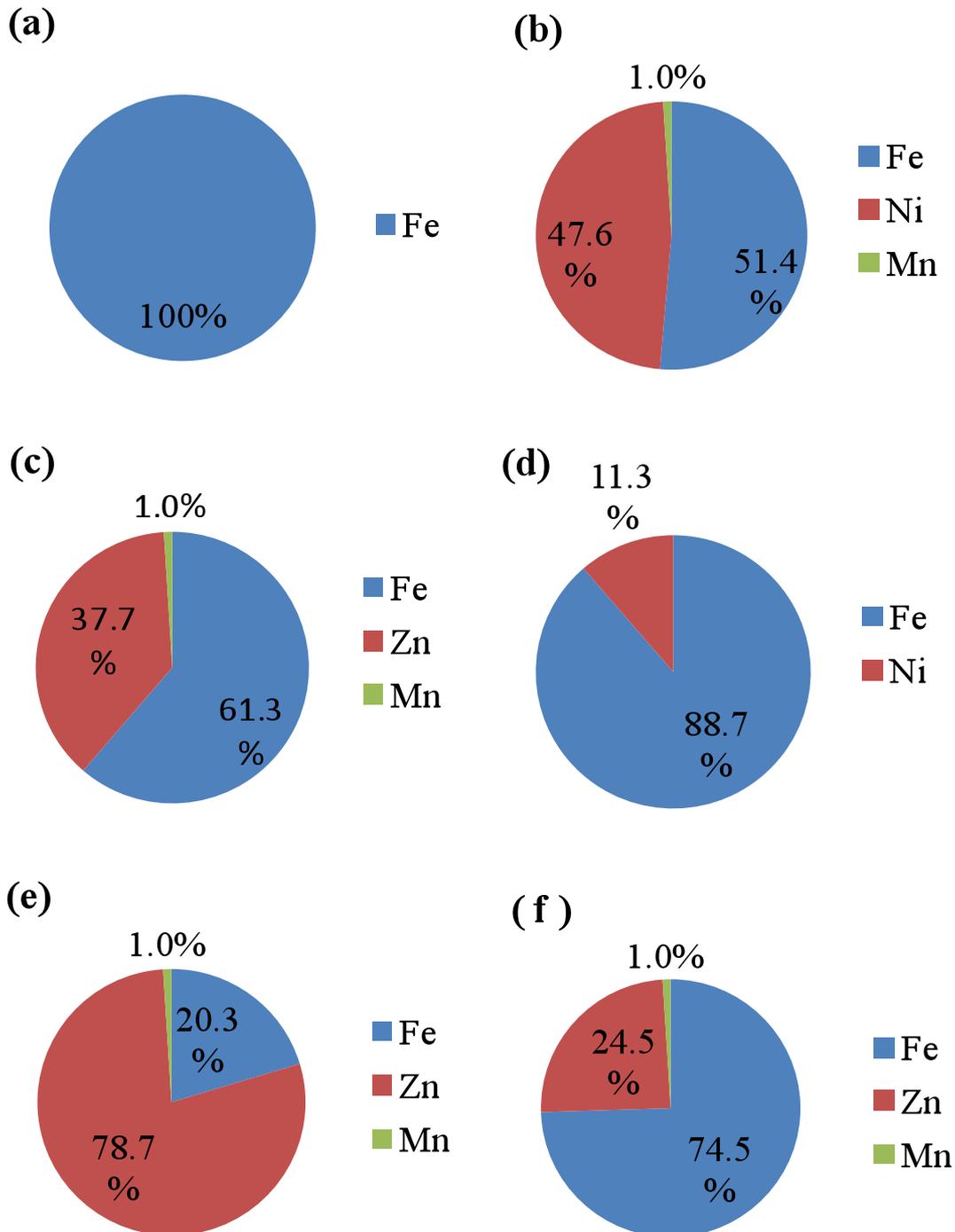


図 3. Rietveld 解析による 4 配位(左列)と 6 配位(右列)における Fe の占有率。(a)と(b) NMFO(x=0)。 (c)と(d) NZMFO(x=0.60)。 (e)と(f) ZMFO(x=0.96)

Mn は微量のため調合組成に固定して解析を行った。ただし、図 3(d)の 6 配位サイト中は計算値の誤差を考慮すると、Mn はゼロと推定されるため、Mn は除いて Rietveld 解析を行った。

図 3(a)(b)について、Ni サイトにも Fe が固溶しており、NiFe₂O₄に比べると Fe-rich と言える。精密化した格子定数は、 $a=8.35504(4)$ Å であった。この NMFO(x=0)は異相として NiO が 3 wt% 検出されており、解析結果(Zn サイトへの Fe 固溶)と矛盾しない結果となった。

図 3(c)(d)について、Zn サイトと Ni サイトに存在する Fe の占有率が従来予想されていた量より多いと推定された。精密化した格子定数は、 $a=8.40536(3)$ Å であった。特に Zn の占有率が低下すると透磁率が低下する現象と、本解析結果は良く合っている。NZMFO(x=0.60)は一般的に (Ni,Zn,Mn)Fe₂O₄^[5]になると考えられていたが、Fe の割合は 1.5 倍程度多いと考えられる。それゆえ、ZnO の析出が増えていることと矛盾が無い。なお、Zn と Ni の占有サイトについては、すでに Zn が 4 配位サイト、Ni が 6 配位サイトを占有することが報告^[6,7]されているため、これら陽イオンの占有サイトについて議論は行わない。

図 3(e)(f)について、解析結果から(e)の Zn サイトに Fe が存在すると言える。精密化した格子定数は、 $a=8.44887(7)$ Å であった(Zn 量が多いため格子体積も一番大きい)。

ZMFO(x=0.96)は一般的に (Zn,Mn)Fe₂O₄^[5]になると考えられていたが、4 配位サイトへの Fe の固溶により Fe-rich と言える。

以上の解析から得られた Fe のサイト占有率の結果と、セラミックス透磁率との対応を図 4 に示す。4 配位では 61%、6 配位では 89% の Fe 占有率の時、透磁率が高い対応を認めることができる。

一方、Fe の占有率が高くても透磁率が低い理由は磁気構造 (スピン配列) を反映させて考察しなければならないが、今回の実験のみで磁気構造について言及するのは難しい。

Fe が 6 配位サイトを占有することで透磁率が向上した報告^[8]もあるが、Fe の寄与だけから合理的な説明は難しい。ただ、X 線回折からは、上述した Fe の占有率を同時に満たし、4 配位サイトに Zn を、6 配位サイトに Ni を含むような材料デザイン (組成比調整など) を行えば透磁率の向上が期待できることを見出した。

参考文献：

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- [2] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- [3] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 1272-1276 (2011).
- [4] H. Nakazawa, et al., *Acta Cryst. B*, **39**, 532 (1983).
- [5] H. Eba and K. Sakurai, *Adv. X-ray. Chem. Anal., Japan*, **38**, 109-119 (2007).
- [6] K. Shinoda, et al., *Shigen-to-Sozai*, **111**, 801-806 (1995).
- [7] K. Shinoda, et al., *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. For Resources*, **44**, 20-29 (1996).
- [8] H. Eba, *NSG Found. Mat. Sci. Eng. Report*, **26**, 39-47 (2008).

©JASRI

(Received: August 29, 2013; Accepted: July 3, 2014; Published: July 10, 2014)

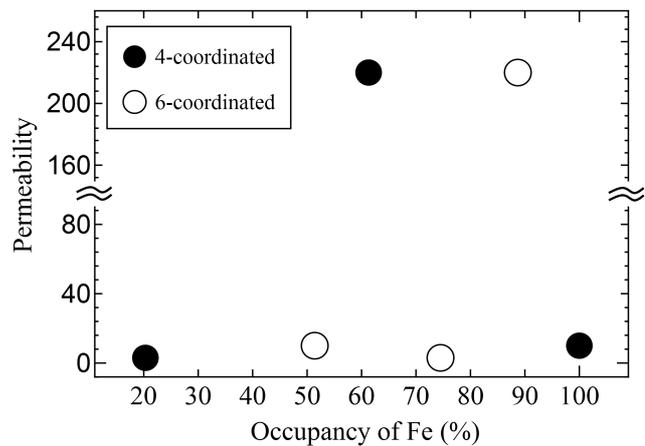


図 4. フェライトの 4 配位および 6 配位の Fe 占有率と透磁率の関係。4 配位では 61%、6 配位では 89% の Fe 占有率の時に透磁率が高い。