Gd ドープ Mn-Zn ferrite ナノ微粒子の局所構造解析 Fine structure analysis of Gd-doped Mn-Zn ferrite nanoparticles

楠本悠羽,片岡昇,阿部凌大,天野広希,渡邊将太郎,飯島涼太,花田拓海,矢野凌大,一柳優子* 「横浜国立大学,〒240-8501神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Yuu Kusumoto, Noboru Kataoka, Ryota Abe, Hiroki Amano, Shotaro Watanabe, Ryouta Iijima, Takumi Hanada, Ryouta Yano, Yuko Ichiyanagi *

Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

1 <u>はじめ</u>に

Mn-Zn ferrite ナノ微粒子は十数 nm で超常磁性的な 性質を持ち、高い飽和磁化を持つことが知られてい る。そのような Mn-Zn ferrite ナノ微粒子に Gd をド ープすることで保磁力が低下するという磁気特性の 変化が見られる。そこで、本研究では Gd イオンの スピネル構造内での配位状態を解析するため、 XAFS を用いた局所構造解析を行った。

2 実験

 $MnCl_2 \cdot 4H_2O, ZnCl_2, GdCl_3 \cdot 6H_2O, FeCl_2 \cdot 4H_2O といった金属塩化物とNa₂SiO₃ · 9H₂O, NaOHなどの塩基を水溶液中で混合し、前駆体となる沈殿物を得た。$ $その後、Ar 雰囲気下で焼成を行うことで、アモルファスSiO₂で包含された<math>Mn_{0.8}Zn_{0.2}Gd_xFe_{2-x}O_4$ ナノ微粒子を得た。作製した粒子は粉末 X線回折(XRD)、 蛍光 X線分析(XRF)を用いて物質の同定を行った。 また、x = 0, 0.06のサンプルについては磁化測定を 行い、x = 0, 0.05, 0.06, 0.09のサンプルについては交 流磁場を印加した際の第三高調波測定を行った。高 エネルギー加速器研究機構のPhoton Factory の BL-9C にてx = 0, 0.05, 0.06, 0.09のサンプルを、透過法を用 いて XAFS 測定をした。

3 結果および考察

XRD 測定の結果から、Gdドープ量x = 0.06以下の サンプルにおいて、単相のスピネル構造が確認でき た(図 1)。それ以上のドープ量では不純物ピーク が表れることが確認でき、固溶限界が存在すると考 えられる(図 2)。また、XRF 測定から組成比がお おむねあっていることが確認できた。



図 1: Gd ドープ量x = 0.06のサンプルの XRD



磁化測定の結果を図3に示す。Mn-Zn ferriteにGd をドープすることで、高い初透磁率を保ったまま保 磁力が2.90eから0.50eに低下することが確認できた。



交流磁場中における第三高調波測定からは、Gdドープ量がx = 0.06まではGdドープにより応答が増大する傾向が見られたが、それ以上のドープ量では不純物生成の影響で応答が小さくなってしまう傾向が見られた。

局所構造解析をするため Mn K 吸収端、Zn K 吸収 端、Fe K 吸収端について XAFS 測定を行った。Gd L3 吸収端と Gd L2 吸収端については、Fe K 吸収端の EXAFS 領域に埋もれてしまうため測定できなかった。 Mn K 吸収端、Zn K 吸収端、Fe K 吸収端の結果か

ら、Mn, Zn, Feは Mn-Zn ferrite 同様、それぞれ 2 価、



2 価、3 価で存在しており、Gd のドープ量を変えて も価数に変化は見られなかった(図4,5,6)。



 $-Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$







EXAFS領域においてカーブフィッティングを用いた配位元素の解析を行った。Fe K 吸収端に関してはGd L3 吸収端と Gd L2 吸収端が重なるため解析を行うことができなかった。また、Mn, Zn に関しては、ドープしている金属元素が多いことから構造パラメータ数が実験データの情報量より多くなってしまい、正しい解析を行うことができなかった。そこで、各金属元素がスピネル構造内の A-site か B-site に配位するかの違いによる XANES のエネルギーシフトが起こる可能性に注目した。

まず、Fe K 吸収端エネルギーの微妙なシフトに注 目すると、Gd ドープ量 0.06,0.09 の吸収端エネルギ ーは Gd ドープ量 0,0.03 のものより 0.1 eV 高エネル ギー側にシフトしていることが確認できた(図 7)。 続いて Mn K 吸収端について注目すると、Gd ドープ 量 0.03,0.06,0.09 のものの吸収端エネルギーは Gd non ドープのものより 1.0 eV ほど高エネルギー側に シフトしていることが確認できた(図 8)。また、 Zn K 吸収端については Gd のドープによる吸収端エ ネルギーのシフトは見られなかった(図 9)。Gd は 他の金属元素と比べてイオン半径が多きく、6 配位 を好んでとるため B-site に優先的に配位すると考え られる。そのため、これらのエネルギーシフトは Gd をドープすることで他の金属元素の A-site, B-site 配位率が変化し、生ずるのではないかと考えた。



図 7:各 Gd ドープ量における Fe K 吸収端の 7124 eV付近の XANES 拡大図



図 8:谷 Gd トーノ重における Mn K 吸収端の 6545 eV付近の XANES 拡大図



ここで、エネルギーシフトの見られた Mn, Fe に関 して FDMNES を用いた、各サイトにおける XANES の理論計算を行った。理論計算では、格子定数8.5Å のスピネル構造において対象となる元素 (Mn, Fe) が各サイト (A-site, B-site) に配位しているときの XANES を算出した(図 10, 11)。その結果、図 10, 11 のような XANES が得られ、二階微分が 0 となる 吸収端エネルギーを計算したところ表 1 のような結 果となった。この結果から、Fe K 吸収端では B-site の方が 0.4 eV 高エネルギー側に吸収端エネルギーを 持つことがわかり、MnはA-siteとB-siteで吸収端エ ネルギーは変わらないことがわかった。FDMNES か ら求められた吸収端エネルギーシフトの値が小さく、 Gd のドープ量がx = 0.1以下であることを考慮すると、今回の XAFS 測定で観測されたエネルギーシフ トは A-site と B-site の配位率の変化によるものでは なく、試料作製時の組成比のズレが要因であると結 論付けた。







因 III. I DWINES による Will K 及収端の AANES	
ターゲット原子	K 吸収端エネルギー (eV)
Fe_A-site	7124.5
Fe_B-site	7124.9
Mn_A-site	6553.7
Mn_B-site	6553.7

表1:図10,11での吸収端エネルギー

4 まとめ

湿式混合法を用いて Gd ドープ Mn-Zn ferrite の作 製に成功した。XAFS 測定の結果から、Mn-Zn ferrite に Gd をドープしても Mn, Zn, Fe の価数は変化せ ず、それぞれ、Mnが2価、Znが2価、Feが3価で 存在することが確認できた。より精密な組成の調整 方法を検討し、さらなる詳細な吸収端エネルギーシ フトの議論を進める予定である。 *yuko@ynu.ac.jp