付 記 この研究の一部は、昭和55年3月日本原子力学会年會において口頭発表された。またこの研究は一部文部省科学研究費補助金・一般(A)課題番号343030及び大倉和親記念財団研究助成金によった。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 井関孝善, 佐藤 武, 鈴木弘茂, 昭和54年窯業協会年會講演予稿集, E33 (1979).
- 2) T. Iseki, K. Arakawa and H. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1049 (1980).
- 3) M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys," 2nd Ed., McGraw-Hill, New York (1958) p. 774.
- 4) Yu.V. Naidich and G.M. Nevodnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **5**, 2066-70 (1969) (in English translation ed.).
- 5) Y.S. Touloukian, "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials" Macmillan Co., New York (1967).

論 文・Paper

リチウム固溶亜鉛フェライトにおける酸素欠陥

山 村 博・羽 田 肇・磯 部 光 正・守 吉 佑 介・白 崎 信 一

(無機材質研究所)

正スピネル構造を有する ZnFe_2O_4 の Zn の一部を Li で置換固溶した $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系についてX線回折, 密度, 磁気的性質及びメスパウワー効果を研究した。なお比較のため $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系についても同時に検討した。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系において Li は $x=0.20$ まで固溶し, $x \geq 0.30$ の組成範囲では $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 相が析出してくる。格子定数は Li の固溶とともに直線に減少し, 固溶限界を越えてもこの傾向は変わらなかった。固溶限界内では密度測定及びX線回折強度解析から酸素欠陥が存在することが判明した。この組成範囲でメスパウワースペクトルの四極子分裂の大きさは Li 固溶量とともに増加するが, これは酸素欠陥に起因すると理解される。なお固溶した Li のうち, $x=0.10$ の試料で 80%, $x=0.20$ の試料で 84% がスピネル構造中で 6 配位位置を占めることが分った。

(1980年7月30日受付)

Oxygen Defect in Spinel-type Ferrite System $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Hiroshi YAMAMURA, Hajime HANEDA, Mitsumasa ISOBE,

Yusuke MORIYOSHI and Shin-ichi SHIRASAKI

(National Institute for Researches in Inorganic Materials)
(1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun 305)

The present study concerns oxygen defects in the spinel-type ferrite system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ by means of X-ray diffractometry, density and magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy, comparing with the reference system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$.

X-ray diffraction showed that a solubility limit of Li was $x=0.20$, above which $\alpha\text{-LiFeO}_2$ phase appeared. The lattice constant decreased linearly, and continued to decrease in the compositional range above the solubility limit. It was found by density measurements that oxygen vacancies were introduced by the substitution of Li^+ for Zn^{2+} . X-ray diffraction peak-intensity analysis showed that Li ion occupied 80% of octahedral site for the sample with $x=0.10$ and 84% for the sample with $x=0.20$ in the spinel structure.

The sample in the compositional range, $0.0 \leq x \leq 0.20$ was paramagnetic at room temperature. Neel temperature of the ferromagnetic sample with $x=0.30$ was 154°C and it increased with increasing Li content. The values of quadrupole splitting in the Mössbauer spectra of the paramagnetic phase increased with increasing Li content. This tendency was remarkable, compared with the reference system. Therefore, the fact was ascribed to the presence of the oxygen vacancies. Furthermore, the Mössbauer spectra of the ferromagnetic

materials composed of paramagnetic and magnetic-hyperfine absorption line.

[Received July 30, 1980]

Key-words: Oxygen defect, Spinel-type ferrite, Magnetic properties, Mössbauer spectroscopy

1. 緒 言

いろいろな磁気的性質のうち不純物の存在や、製造方法によって性質が変わる、いわゆる“構造敏感性”を示すものに透磁率、保磁力、ヒステリシス損失などが挙げられる。スピネル型フェライトは高周波用磁性材料として重要な磁性材料であり、それゆえ構造敏感性を示す磁気的性質が特に重要な因子と考えられる。不純物の存在、組成の変動は直接的、間接的に格子欠陥の生成に関係している場合が多いこと、更にスピネル型フェライトにおける欠陥構造に関する報告が比較的少ないことなどの理由から、スピネル構造における格子欠陥、特に酸素欠陥の問題に注目した。

Tanaka¹⁾ はスピネル型フェライトの磁気的性質及び機械的性質は化学量論組成からのずれに依存することを報告している。Ohbayashi ら²⁾ は CuFe_2O_4 について酸素欠陥量の変化に伴う構造及び磁気的性質の変化を調べた。一方、 Li^+ を置換固溶したスピネルについては $\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) に関する報告があるが、 Li の固溶により Mn^{2+} の Mn^{3+} への原子価制御によって説明されており、特に酸素欠陥の存在については触れていない³⁾。

本研究は代表的な正スピネル構造である ZnFe_2O_4 の Zn の一部を Li で置換固溶した系 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ について格子定数、比重、磁気測定及びメスバウアー効果の測定を行い、その結果を ZnFe_2O_4 - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 系 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系) の結果と比較検討することによって相当量の酸素欠陥が存在し得ることを強調するものである。

2. 実 験

2.1 試料の調製

出発原料として市販特級の ZnO 、 Li_2CO_3 及び Fe_2O_3 を用い、所定の組成になるようにひょう量した後、らいかい機を用いて一時間乾式混合した。混合試料は 1000°C 空气中で仮焼した後、再び粉砕、混合したものを、 0.6 t/cm^2 で円柱状に成形し、空气中 1200°C で $10 \sim 15$ 時間焼成した後、空气中に急冷した。なお、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系についても同じ原料、同じ製法で調製した。

2.2 粉末 X 線回折

上記の手法で調製した試料の同定及び格子定数の決定には日本電子社製 X 線回折装置を用いた。X 線源には Mn をフィルターにした Fe K_α 線を使用した。格子定

数測定のための標準試料としてシリコン粉末 (99.99%) を用いた。なお X 線回折線の強度測定にはフィリップス社製の回折装置を用いて Fe K_α 線で $1/8^\circ/\text{min}$ で走査した時の積分強度を測定した。

2.3 密度測定

密度の測定は原理的には試料の重量と試料を媒液に浸した時の重さの変化から浮力を求め、密度を算出する方法である。媒液としては比重が大きく ($\rho_{\text{sol.}} = 1.675$, 15°C)、蒸気圧が低い (1.5 mmHg , 40°C) ヘキサクロロ-1,3-ブタジエンを使用した。測定は恒温槽中で行い、温度は 28°C に保った。粉末試料の密度測定の際の誤差の原因は粒子中の気泡の存在であるため、試料を媒液に浸した状態で真空デシケーターに入れ、油回転真空ポンプで $1 \sim 3$ 時間減圧状態を保ち、もはや気泡が生じないことを確認した後測定に使用した。この脱気の間に試料が相当量飛散するので試料の重量は、測定後乾燥し、ひょう量した。

2.4 磁気測定

磁気測定は島津製作所製磁気天びんを用いてファラデー法で行った。この際標準物質としてニッケル粉末 (室温における飽和磁化 $\sigma_g = 54.39 \text{ emu/g}$) を使用した。更に磁化の温度変化は室温以上、 600°C 以下の範囲で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の割合で連続昇温しながら測定を行った。測定は油回転真空ポンプで減圧にして行ったが、昇温の際は真空ポンプを止め、同時に少量の He を熱伝導性ガスとして導入した。

2.5 メスバウアー効果の測定

試料中の鉄の状態を調べるため、 Pd マトリックスに ^{57}Co を分散させたものを線源とし、エルシント社製メスバウワースペクトル解析装置 (MEG-II) を用いてメスバウアー効果を調べた。線源の駆動は等加速度モードで行い、速度の校正は金属鉄箔を用いた。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果

本研究で得られた 1200°C 焼成試料 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における構成成分のうち、 Li が最も蒸発しやすい成分であると予想されるので、焼成物中の Li について化学分析を行った。その結果を表 1 に示す。この表から明らかのように Li の化学分析値は計算値とよく一致している。それゆえ焼成による Li の蒸発及び他の構成成分である Zn や Fe の蒸発も無視できると考えた。

粉末 X 線回折で試料の同定を試みたところ、 $0.0 \leq x \leq$

Table 1. Li analysis in the system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

x	Obs. (wt.%)	Calc. (wt.%)
0.1	0.29	0.30
0.2	0.63	0.61
0.3	0.88	0.94
0.4	1.31	1.30
0.5	1.75	1.67

0.20 の組成範囲では ZnFe_2O_4 型スピネル相が保たれるが、 $0.30 \leq x$ の範囲ではスピネル相による回折線以外に $d=2.406 \text{ \AA}$ 及び $d=2.084 \text{ \AA}$ の位置に新しい回折線が観測され、 x の増加とともに増大する傾向が認められた。この回折線はそれぞれ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の (111) 及び (200) に相当することが判明した。一方 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系において、 $0.0 \leq x \leq 0.5$ の組成範囲でスピネル単一相であった。

ZnFe_2O_4 の格子定数は $a_0=8.440 \text{ \AA}$ と求められ、この値は文献値 $8.4411 \text{ \AA}$ とよく一致した⁴⁾。Li が置換固溶するにつれて格子定数はほぼ直線的に減少することが分った。この傾向は異相が共存する $0.30 \leq x$ の組成範囲でも変わらないことが特徴である。更に $x=0.40$ の試料を 1200°C で 5~15 時間の範囲で焼成時間を変えた時の格子定数を調べたが、変化は認められなかった。また $\alpha\text{-LiFeO}_2$ による回折線の強度変化も認められなかった。それゆえ本固溶系は平衡相と見なし得る。図1に格子定数の組成変化を示す。なお比較のため同時に $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の格子定数をも示した。これより明らかなように、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の方が組成による減少率は大きく、同じ組成における格子定数の差は

Fig. 1. Lattice constant as a function of the composition in the systems; $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (○) and $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ (●).

$x=0.10$ で 0.015 , $x=0.40$ で $0.070 \text{ \AA}$ と x が大きくなるにつれて差は増大する傾向が認められた。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系について行った密度の測定結果を図2に示す。 ZnFe_2O_4 の密度の計算値は 5.328 g/cm^3 であるが、 1200°C 焼成試料で 5.205 g/cm^3 , 1300°C 焼成試料で 5.231 g/cm^3 と焼成温度が高くなるにつれて計算値に近づく傾向が認められた。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の密度は Li 量の増加とともに減少し、 $x=0.20$ 以上では一定値になることが判明した。この傾向を理解するために Li が $x=0.20$ まで固溶すると仮定して次の二つのモデルが考えられる。すなわち、(1) 酸素欠陥を含む置換固溶、(2) 酸素欠陥を含まず、Zn, Li が格子間位置に入る場合である。それぞれのモデルに基づいて計算した結果を図2の (I) 及び (II) に示す。図から明かなように実測値はモデル (1) の結果と一致する。しかし $x=0.30$ の試料になるともはやこの欠陥モデルには従わなくなる。一方、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の密度についても格子定数を用いて計算したところ、図2の (III) の直線で示したような結果を得た。これより明かなように $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系試料の密度は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系のモデルとも異なることが判明した。それゆえ $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の Li は $x=0.20$ までは Zn と置換固溶していると判断されよう。しかしながら、本研究の密度の測定精度 ($\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$) では酸素欠陥の有無について決定することはできない。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系のスピネル構造中での Fe, Zn, 及び Li の陽イオン分布及び U パラメーターを調べるた

Fig. 2. Density as a function of the composition.

(I): Substitution model in the system

(II): Interstitial model in the system

(III): Calculated value in the system

Fig. 3. Standard deviation in the X-ray diffraction intensity analysis of $\text{Zn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_{4.95}$ for the various models; $(\text{Zn}_{0.9}\text{Li}_{0.1})[\text{Fe}_2]\text{O}_{4.95}$ (●), $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})[\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}]\text{O}_{4.95}$ (△) and $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Li}_{0.05})[\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}]\text{O}_{4.95}$ (○).

めにX線回折強度の実測値と計算値の比較を行った。ただしこの場合 Zn イオンは常に4配位位置を占めると仮定した。なおこの時実測値と計算値の一致の度合を比較するため $S = \sum (I_i^c - I_i^o)^2 / I_i^o$ で定義した S を導入し、いろいろなモデルに対する S の変化を追った。前式において I_i^c 及び I_i^o はそれぞれ相対強度の計算値及び実測値を示す。図3に $\text{Zn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_{4.95}$ について Li がすべて4配位位置に入る場合、すべて6配位位置に入る場合、50%のLiが6配位位置に入る場合について、 U パラメーターの関数として S の変化を示した。こうして U パラメーターの変化に対する S の最小値をできるだけ小さくするようにモデルを変えて計算を行った。その結果を図4で示すように $x=0.1$ の試料で80%, $x=0.20$ の試料で84%のLiが6配位位置を占めることが判明した。表2にその結果をまとめて示した。また酸素欠陥を考慮したモデルの S 値の方が、考慮しない S 値と比較して小さくなることも確認され、本固溶系において Li の固溶は酸素欠陥の存在を伴うと推定される。

Table 2. U parameter and cation distribution in the system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

x	U parameter	Cation distribution
0.0	0.384	(Zn)[Fe ₂]O ₄
0.1	0.386	(Zn _{0.9} Li _{0.02} Fe _{0.08})[Li _{0.08} Fe _{1.92}]O _{3.95}
0.2	0.385	(Zn _{0.8} Li _{0.04} Fe _{0.16})[Li _{0.16} Fe _{1.84}]O _{3.90}

Fig. 4. Standard deviation in the X-ray diffraction intensity analysis in the system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4-x/2}$ as a function of the ratio of octahedral Li to total Li.

Fig. 5. Thermomagnetization curves in the system $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. —: $x=0.30$, ----: $x=0.40$, - · - · -: $x=0.50$.

同固溶系試料の磁気的性質を調べたところ、 $0.0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲の試料は室温以上で常磁性であるが、 $x=0.30$ 以上の試料は室温で強磁性を示した。しかもその磁化の大きさは x の増加につれて大きくなる傾向が認められた(表3)。 $x=0.30$ 以上の組成範囲の試料の磁化の温度変化を図5に示した。ネール温度は $x=0.30, 0.40, 0.50$ と x が增大するにつれて、 154°C , 218°C , 280°C と高温側に移動することが判明した。しかも強磁性⇌常磁性の転移に際しての磁化

Table 3. Magnetic data in the systems, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$.

x	$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$	
	σ_g (emu/g)	T_N	σ_g (emu/g)	T_N
0.3	26.5	154	31.8	170
0.4	44.0	218	75.7	250
0.5	53.3	280	—	—

の変化は x が小さい試料に対しては緩やかで、 x が大きくなるにつれて急激に変わる傾向が認められた。比較のため $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系でのネール温度を調べたところ、同じ組成に対する $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系のネール温度と比較して $20^\circ\sim 30^\circ\text{C}$ 高く求められた。また磁化の大きさも $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の方が著しく大きな値になることが判明した。表 3 にこれらの磁気的性質をまとめて示す。

室温におけるメスバウアー効果を調べたところ、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系において、 $0.0 \leq x \leq 0.30$ の組成範囲のメスバウーンスペクトルは四極子分裂をした 2 本の吸収線が得られた。図 6 に $x=0.20$ のメスバウーンスペクトルを示す。 ZnFe_2O_4 の異性体シフト (δ) 及び四極子分裂 (ϵ) はそれぞれ $+0.38\text{ mm/s}$ 及び 0.34 mm/s と得られた。これに Li が $x=0.10, 0.20$ と固溶するにつれて ϵ の値は $0.38, 0.41\text{ mm/s}$ と増加する。また同時に線幅も増加することが判明した。一方 δ の値は Li の固溶には依存せず一定であった。なお $x=0.30$ の試料は磁気測定の結果は強磁性であるが、メスバウーンスペクトルにおいて磁気分裂は認められなかった。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系のメスバウアー効果についても調べたところ、四極子分裂の大きさは、例えば $x=0.20$ で 0.36 mm/s と $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系に比べて大きな組成依存性は認められなかった。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の $x=0.40$ 及び 0.50 のメスバウーンスペクトルを図 7 に示した。これから明かなようにもはや磁氣的にも単相でなく、常磁性相による吸収線

Fig. 6. Mössbauer spectrum of $\text{Zn}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at room temperature.

Fig. 7. Mössbauer spectra of $\text{Zn}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.40$) and $\text{Zn}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.50$).

と強磁性相によって磁気分裂した吸収線の重なったパターンが得られている。磁気分裂したスペクトルは少なくとも 2 種以上の Fe 位置を示唆している。このスペクトルの平均的内部磁場は $x=0.40$ で 345 kOe 、 $x=0.50$ で 403 kOe であった。なお $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の内部磁場は 6 配位及び 4 配位の Fe でそれぞれ 510 及び 505 kOe と報告されている⁹⁾。

4. 考 察

Zn の一部を Li で置換固溶した $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系について、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系と比較検討しながら調べたところ、格子定数、密度及びメスバウアー効果の測定結果は両固溶系において顕著な差があることが明らかになった。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系において $x \geq 0.30$ の範囲で $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の回折線が表れることから、この系における Li の固溶限界は $x < 0.30$ にあると考えられる。通常正確な固溶限界を調べる時、X線回折による不純物の検出感度が悪い場合格子定数の変化を調べることによって固溶限界を決定する手法が用いられる。ところが格子定数は Li が固溶するに伴い直線的に減少し、異相が析出する $x \geq 0.30$ の組成でもこの傾向は変わらない。それゆえ固溶限界を格子定数の変化から決定することはできない。

一方、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系においては少なくとも $x=0.50$ まではスピネル単一相であり、その格子定数は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系と比較して、幾分か大きい、同様に直線的に減少する。この事実から判断して本固溶系は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系に準じた構造であろうと推定されよう。

密度の測定結果は Li が置換固溶するモデルに一致したが、この場合酸素欠陥の有無が問題となる。これについて密度の測定値だけでは判別されないが、Fe の原子

価をすべて3価であると仮定することによって必然的に酸素欠陥が導入されると見なし得る。すなわち組成的には $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4-x/2}$ と表記できる。Fe がすべて3価であるという仮定は、例えば Li が固溶しても電気伝導度が変化しないことから妥当であろうと思われる。更に Zn^{2+} の一部を Li^+ で置換することによって生ずる陽電荷の不足は Fe^{3+} の一部が Fe^{4+} になることによって補償される場合も考えられるが、スピネル構造中での Fe^{4+} の存在についてはいまだに報告されていないことを考慮すると Fe^{4+} の存在仮定は無理であろう。酸素欠陥の存在はまたX線回折線の強度計算からも支持されている。メスバウワースペクトルの Li 固溶に伴う変化もまた酸素欠陥の存在を考慮することによって容易に理解されよう。すなわち Li 固溶による四極子分裂の増大は酸素欠陥の導入による8面体位置の電場こう配の増加によると推定される。なお $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系についてはこのような大きな四極子分裂の変化は認められていない。

スピネル構造における酸素不定比性について、 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ に関する Ohbayashi ら²⁾の研究によると、 $\delta=0.103$ まで酸素欠陥が入り、構造の対称性も酸素欠陥が入ることによって正方晶系に変わることが報告されている。本研究においても固溶限界は $x=0.20$ であることから酸素欠損量 (δ) は 0.10 となり、彼らの結果と一致する。

組成 x による格子定数の減少は4配位位置の Zn^{2+} (イオン半径: 0.60 Å) の代わりに Fe^{3+} (イオン半径 0.49 Å) が置換するためと考えられる。しかしながら $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系と $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系はほとんど同じような固溶系であるにもかかわらず、前者の方が幾分格子定数は小さく求められている。これは酸素欠陥の存在に起因すると推定される。一般に、スピネル構造の格子定数 a は $1.155 r_a + 2 r_b + 4.569 r_o$ で与えられる⁸⁾。ここで、 r_a , r_b 及び r_o はそれぞれ4配位、6配位位置の陽イオンの半径及び酸素イオン半径を表す。Shannon ら⁹⁾のイオン半径の値を用い、上式によって、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系及び $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の $x=0.20$ の組成に対する格子定数はそれぞれ 8.375 Å (実測値 8.431 Å) 及び 8.383 Å (実測値 8.427 Å) となった。一方 ZnFe_2O_4 の格子定数の計算値は 8.39 Å と得られ、実測値 8.44 Å と比較すると計算値の方が約 0.05 Å ほど小さく求められている。しかしながら Li 固溶による減少率は計算値と実測値とで一致している。ところで両固溶系における $x=0.20$ の組成の格子定数を比較すると計算値においては $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の方が大きい、実測値ではその逆である。この原因は

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の計算の際、酸素欠陥を考慮しなかったことに起因すると推定される。

ペロブスカイト構造に関するメスバウワー効果によると、酸素欠陥の存在は6配位の Fe の一部が4配位に変わることが知られているが⁷⁾、酸素欠陥を含むと思われる $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系のメスバウワー効果の研究では $0.0 \leq x \leq 0.30$ の組成範囲に関する限り、4配位の Fe は認められなかった。

6. 総 括

ZnFe_2O_4 の Zn の一部を Li で置換固溶した系 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 及び ZnFe_2O_4 と $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の固溶系である $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ について X 線回折、密度測定、磁気測定及びメスバウワー効果によって研究した結果、次のような結果が得られた。

(1) $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における Li の固溶限界は $x=0.20$ で、 $0.0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲で格子定数は直線的に減少する。この傾向は更に固溶限界をすぎても変わらない。

(2) 同固溶系において Li の固溶とともに酸素欠陥の生成を伴う。これは密度測定、X線回折強度解析などにより確認された。なお酸素欠陥の存在によってメスバウワースペクトルの四極子分裂の変化を理解することができた。

(3) 固溶した Li は $x=0.10$ で 80%, $x=0.20$ で 84% がスピネル構造中の6配位位置を占めることが判明した。

謝 辞 本固溶系試料中の Li の分析は無機材質研究所技術課小林美智子氏の協力によって行われた。同氏には紙上を借りて深く感謝します。

文 献

- 1) T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1897 (1975); **13**, 1235 (1974); **14**, 1169 (1975).
- 2) K. Ohbayashi, K. Kahn and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 2740 (1966).
- 3) T.R. McGuire and F.S. Ferefee, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1821 (1963).
- 4) National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 9 (1971), ASTM 22-1012.
- 5) F. Des. Barros, P.J. Viccaro and J.O. Artman, *Phys. Letters*, **27 A**, 374 (1965).
- 6) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925 (1969).
- 7) H. Yamamura, S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 533 (1976).
- 8) 大島弘歳 “マグネシウム複酸化物 および 関連化合物の欠陥構造と物性に関する研究” 学位論文 (1978) p. 33.