FeO_x-CaO-SiO₂ 三元系アモルファス酸化物の 磁性と磁気構造

Magnetic Properties and Magnetic Structure of Amorphous Oxides in FeO_x-CaO-SiO₂ System

杉本光男・高橋武博・納屋一成・平塚信之・添野佳一

埼玉大学工学部，浦和市下大久保 (〒338)

M. Sugimoto, T. Takahashi, K. Naya, N. Hiratsuka, and Y. Soeno

Faculty of Engineering, Satitama Univ. 255, Shimo-Ookubo, Urawa, 338

The amorphous phase region is located in a narrow area near the side of CaO-SiO₂. The magnetization of amorphous oxides is very small at the room temperature, but markedly increases for temperatures lower than about 50 K. The room temperature Mössbauer spectra indicate paramagnetic peaks. The spectra at 77 K reveal six weak Zeeman peaks buried in the background. At 4.2 K, a well resolved hyperfine sextet is observed. The Mössbauer results suggest that the Fe atoms are distributed inhomogeneously in the solid and that the structural short-range order around Fe atoms is very strong, having random bonding and distance fluctuation.

1. 緒 言

従来多くのアモルファス磁性酸化物が試作され，その磁性について報告されてきた．最近はそのメスバウア測定から金属イオンの配位や磁気構造を推定する研究が多くなっている．フェライトあるいは鉄の酸化物を主成分とするアモルファス磁性酸化物のメスバウア測定に関しては，次のような研究がある．アモルファス Y₃Fe₅O₁₂ の室温におけるメスバウア吸収線は常磁性を示すが，液体ヘリウム温度では反強磁性を示すようになり，Fe³⁺ イオンの周囲の状態が結晶体の場合と異なるようになる^{1),2)}．Fe₂O₃-BaO-B₂O₃ 3 元系試料^{3),4)}では，Fe³⁺ イオンは不均一に分布し，反強磁性の磁気構造をもつようになる．FeO-Al₂O₃-SiO₂ 3 元系では，Fe²⁺ イオンは磁氣的に強い相互作用をもたず，反強磁性の磁気構造となる^{5),6)}．けい酸ガラス中の Fe³⁺ イオンは 4 面体配位の位置に入り⁷⁾，りん酸ガラス中の Fe³⁺ イオンは 8 面体配位の位置に入る⁸⁾．結晶性の Ni フェライトと Zn フェライトに機械的衝撃を与えてアモルファス化すると，それに伴って 4 面体配位にあった金属イオンはすべて 8 面体配位に移る．また Néel 温度も Ni フェライトは 858 K から 260 K に，Zn フェライトは 9 K から 210 K にそれぞれ変化する⁹⁾．また Li₂O-B₂O₃-Fe₂O₃ 系¹⁰⁾，K₂O-P₂O₅-Fe₂O₃ 系¹¹⁾，NaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系¹²⁾ などについて Fe³⁺ イオンが 4 面体配位と 8 面体配位をそれ

ぞれ占める割合について研究されている．

この報告では，FeO_x-CaO-SiO₂ 3 元系におけるアモルファス磁性酸化物の磁気構造をメスバウア吸収線ならびに磁化の温度依存性から検討した結果を述べる．また FeO_x-Bi₂O₃-SiO₂ 系，CoFe₂O₄-MoO₃-P₂O₅ 系，CoFe₂O₄-V₂O₅-P₂O₅ 系，CoFe₂O₄-V₂O₅-CaO 系の各 3 元系の試料について測定したメスバウア吸収線から得た磁気構造とも比較検討した．

2. FeO_x-CaO-SiO₂ 3 元系におけるアモル ファス試料の作製

Fig. 1 は FeO_x-CaO-SiO₂ 3 元系の 1400°C における

Fig. 1 Amorphous phase region and contour lines of magnetization at 1400°C in the FeO_x-CaO-SiO₂ system.

アモルファス領域と 7 kOe で測定した磁化の強さの等高線を示す。図の中の各試料は秤量した原料酸化物 Fe_3O_4 , CaCO_3 , SiO_2 の混合物を白金るつぼ中で 1400°C で 30 分間加熱溶融した後、水中急冷して作製した。試料中の FeO_x は Darken-Gurry の平衡状態図¹³⁾から算出した。またアモルファスであることは X 線回折により確かめられた。図から明らかなようにアモルファス領域は比較的狭く SiO_2 と CaO の組成側に片寄っていた。試料の溶融温度を高くするか、あるいは冷却速度を速くすると Fig. 1 のアモルファス領域がさらに広がる傾向

を示した。すなわち試料を 1600°C で溶融した後、双ローラーを用いて超急冷すると、組成比 $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ が 1:1 であるとき、 FeO_x の含有量が 46 モル % の組成までアモルファス領域が拡大した。

3. 実験結果と考察

3.1 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 3 元系アモルファス酸化物の磁性と磁気構造

Fig. 1 のアモルファス領域内で大きな磁化の強さを示す A 組成の試料 (34.6 モル % FeO_x , 32.7 モル % CaO , 32.7 モル % SiO_2) について 300 K, 77 K, 4.2 K の各温度で測定したメスバウア吸収線を Fig. 2 に示す。300 K および 77 K の吸収線からそれぞれアイソマーシフトを算出すると、 Fe^{3+} イオンは 8 面体配位と 4 面体配位の位置に入ることがわかり¹⁴⁾、また Fe^{2+} イオンは 8 面体配位を占めるものと推定された。アイソマーシフトは純鉄を基準として計算した。その他のメスバウアパラメーターを Table 1 に示す。Table 1 の吸収線の半価幅の値はいずれもアモルファス酸化物特有の大きな値であり、内部歪の大きい状態にあることが推定された。また吸収線の面積から 4 面体配位と 8 面体配位の位置を占める Fe^{3+} イオンの量を比較すると、300 K の場合も 77 K の場合も 4 面体配位を占める Fe^{3+} イオンの量が多かった。 Fe^{2+} イオンは Fe_3O_4 の化学量論的な値より著しく少ないので、試料作製の過程で酸化されたものと思われる。

次に 77 K のメスバウア吸収線をよく観察すると、そのバックグラウンドにわずかに磁気分裂した吸収線が埋れていることが分かる。また 4.2 K の吸収線を観察するといずれのピークもブロードで、内部磁場に分布があることが分かった。そこで 77 K と 4.2 K における内

Fig. 2 Mössbauer spectra of sample A measured at 300, 77 and 4.2 K.

Table 1 Mössbauer parameters of sample A.

Temperature (K)	Sites	Isomer shift (mm/sec)	Hyperfine field (mean value) (kOe)	Quadrupole splitting (mm/sec)	Line width (mm/sec)	Absorption area (%)
300	Fe^{3+} (Octahedral)	0.37	0	0.78	0.52	38
	Fe^{3+} (Tetrahedral)	0.31	0	1.37	0.56	55
	Fe^{2+}	0.87	0	2.24	0.59	7
77	Fe^{3+} (Octahedral)	0.46	0	0.89	0.49	33
	Fe^{3+} (Tetrahedral)	0.42	0	1.46	0.56	47
	Fe^{2+}	1.07	0	2.43	0.54	6
	Fe^{3+} (Octahedral)	0.44	470	0	0.55	10
	Fe^{3+} (Tetrahedral)	0.38	380	0	0.55	4
	Fe^{2+}	1.10	280	0	0.54	10

Fig. 3 Hyperfine field distribution of sample A measured at (a) 77 K and (b) 4.2 K.

部磁場分布を求めると、Fig. 3 に実線で示すような内部磁場分布曲線が得られた。これらの内部磁場分布曲線はそれぞれ点線で表したガウス分布曲線を合成したものである。77 K の場合は、ガウス分布の中心の 380 kOe と 470 kOe の値が、それぞれ 4 配位と 6 配位の位置を占める Fe^{3+} イオンの内部磁場にそれぞれ相当する。また Fig. 3 のガウス分布曲線の面積から求めた両配位を占める Fe^{3+} イオンの量の割合は 3 : 7 であった。4.2 K の場合の 4 配位と 6 配位の Fe^{3+} イオンの平均内部磁場はそれぞれ 409 kOe と 488 kOe であった。4.2 K の場合の両配位を占める Fe^{3+} イオンの量の割合は 6 : 4 であって、77 K の場合と反対であった。また 4.2 K の場合は割合は少ないが、280 kOe の平均内部磁場を持つ Fe^{2+} イオンの分布も観測された。

このように 4.2 K と 77 K における内部磁場分布が大きく異なっているのは、二つの温度における磁気構造が異なっていることに由来するのではないかと考えられる。すなわち、この試料はアモルファスであるから、原子の配位は不均一になっているはずである。そしてメスバウア吸収線の面積から算出すると、77 K の場合は 86% の Fe イオン (Fe^{3+} イオン 80%, Fe^{2+} イオン 6%) が常磁性的結合をしていて、残部の 14% の Fe^{3+} イオン

Fig. 4 Temperature dependence of magnetization of sample A.

のみが磁氣的相互作用をしていると考えられる。すなわち、この少量の 14% の Fe^{3+} イオンが 77 K の吸収線を磁気分裂させる源になっているものと考えられる。4.2 K ではすべての Fe イオンが磁気分裂しているので、77 K とは異なった内部磁場分布を示したものと考えられる。

4.2 K と 77 K における磁気構造がそれぞれ異なることを再確認するために、試料 A の磁化の強さの温度依存性を検討した。前述のように 77 K で磁気分裂している Fe^{3+} イオンの量はわずかに約 14% であり、その磁化の強さは Fig. 4 に示すように 2.6 emu/g であった。4.2 K ではほぼ 100% の Fe イオンが磁気分裂していると判断され、その磁化の強さは 3.2 emu/g であった。Fe イオンの総てが磁気分裂したにもかかわらず、磁化の強さはそれに比例して増加していない。このことは 77 K では Fe イオンが 4.2 K の場合と異なる比較的強い磁氣的結合を持っていることを示している。すなわち、77 K と 4.2 K では磁気構造が異なり、Fe イオンの不均一な分布状態と Fe イオン相互間の磁氣的結合状態がそれぞれ異なるものと推定される。

次に 300 K では 1.8 emu/g の磁化の強さを示すが、磁気分裂を示す吸収線が現れなかった。この理由は未だ明らかでない。また電子顕微鏡で組織を精密に観察してもアモルファス相以外の結晶相などが全く認められなかった。したがって、この室温の磁性は試料に偶発的に含有された不純物などのためではない。

次に試料 A の磁化曲線を Fig. 5 に示す。(a) は 37 kOe、(b) は 170 kOe のパルス磁界を印加した場合である。図から明らかなようにこの試料はヒステリシス特性を示す。しかし (b) が示すように 177 kOe の強い磁界を加えても飽和に達しない。このことは前述のようにこ

Fig. 5 Magnetization curve of sample A measured at (a) $H_{\max}=37$ kOe and (b) $H_{\max}=170$ kOe.

のアモルファス酸化物が常磁性的結合の Fe イオンとフェリ磁性的な結合の Fe イオンから成る磁気構造をもつことを示している。

3.2 他の 3 元系アモルファス酸化物との比較

筆者らは $\text{FeO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ などの 3 元系についてもアモルファス試料を試作することに成功している¹⁵⁾。これらの系の試料のメスバウア測定結果, 磁化の温度依存性, 磁気構造などを比較検討したところ下記のような結果が得られた。

測定を行った試料は 57.5 モル % FeO_x ・27.4 モル % Bi_2O_3 ・15.6 モル % SiO_2 (試料 B), 52.5 モル % CoFe_2O_4 ・6.3 モル % MoO_3 ・41.2 モル % P_2O_5 (試料 C), 50 モル % CoFe_2O_4 ・15 モル % V_2O_5 ・35 モル % P_2O_5 (試料 D), 16 モル % CoFe_2O_4 ・51 モル % V_2O_5 ・33 モル % CaO (試料 E) の組成である。これらの試料はいずれもアモルファスであり, フェライト含有量が比較的多く, また磁化の強さも比較的大きい¹⁵⁾。

試料 B と C のメスバウア吸収線をそれぞれ Fig. 9 と Fig. 7 に示す。両者の 77 K における測定結果を比較

すると, 試料 B では約 54% の Fe イオンが磁気分裂しているが, 試料 C では磁気分裂が見られない。すなわち, 試料 B にはフェリ磁性的な相互作用をしている Fe イオンが多いが, 試料 C にはこれがほとんどないようである。試料 B の 300 K におけるメスバウア吸収線はブロードであるが明らかに磁気分裂を示している。しかし試料 D と E の 300 K におけるメスバウア吸収線には磁気分裂が全く認められなかった。

試料 B の 77 K における磁気分裂した吸収線から求め

Fig. 6 Temperature dependence of the Mössbauer spectra of sample B.

Fig. 7 Temperature dependence of the Mössbauer spectra of sample C.

た内部磁場分布を Fig. 8 に示す。4 配位を占める Fe^{3+} イオンと 6 配位を占める Fe^{3+} イオンの割合は 3 : 7 であり、試料 A の場合に近い割合を示した。このことから試料 A と B はほぼ同じような磁気構造を持っているものと考えられた。

Fig. 9 に試料 A, B, C, D, E の磁化の強さの温度依

Fig. 8 Hyperfine field distribution of sample B at 77 K.

存性を示す。試料 B の磁化の強さが最も大きい、温度の低下に伴う磁化の強さの増大の様子が他の試料と異なる。これはフェリ磁性的な相互作用をしている Fe イオンが多いためと考えられる。また試料 C, D, E は、い

Fig. 9. Temperature dependence of magnetization of sample A, B, C, D and E.

Fig. 10. Magnetization curves of sample B, C, D and E.

ずれも室温以上の温度で大きな磁化の強さを示さないが、約 100 K 以下の温度では磁化の強さの上昇が著しい。これは室温で常磁性的結合をしている多くの Fe イオンが温度の低下に伴ってフェリ磁性的結合をするようになるためと考えられる。

さらに試料 B, C, D, E の磁化曲線の測定結果を Fig. 10 に示す。この場合も試料 B と他の試料との間に明らかな差異が認められた。すなわち、試料 B では飽和する傾向が強く現れているが、C, D, E 試料では飽和する傾向がほとんど認められなかった。特に磁化の強さが最も小さい試料 E の 77 K における磁化曲線はヒステリシスを示さなかった。このことから試料 B はフェリ磁性的結合をしている Fe イオンが多く、反対に試料 C, D, E では常磁性的結合をしている Fe イオンが多いものと推定された。

4. 結 論

$\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系アモルファス試料のメスバウア吸収線、磁化の温度依存性、ヒステリシス特性を検討した結果、このアモルファス酸化物の Fe イオンは不均一に分布しており、その大部分は常磁性的に結合し、ごく少量のイオンのみがフェリ磁性的な結合をしていることが明らかとなった。しかし試料をヘリウム温度まで冷却すると、常磁性的に結合していた Fe イオンがフェリ磁性的な結合をするようになることが確かめられた。また Fe^{3+} イオンの多くは 4 面体配位の位置を占めた。試料作製の過程で Fe_3O_4 中の Fe^{2+} イオンが Fe^{3+} イオンに酸化されることも明らかとなった。 $\text{FeO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のアモルファス酸化物は $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系のものよりフェリ磁性的な結合をしている Fe イオンが多いことが明らかとなった。

文 献

- 1) Th. J. A. Popma and A. M. van Diepen: *Mater. Res. Bul.*, **9**, 1119 (1974).
- 2) E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz, J. V. Waszczak, C. A. Wang, and J. C. Shelton: *J. Appl. Phys.*, **50**, 2883 (1979).
- 3) Y. Syono, A. Ito, and O. Horie: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 793 (1979).
- 4) A. Bonnenfant, J. M. Friedt, M. Maurer, and J. P. Sanchez: *J. Physique*, **43**, 1475 (1982).
- 5) A. Ito, E. Torikai, H. Yamauchi, and Y. Syono: *J. Phys. C; Solid State Phys.*, **15**, 2759 (1982).
- 6) J. P. Sanchez, J. M. Friedt, R. Horne, and A. J. van Duynveldt: *J. Phys. C; Solid State Phys.*, **17**, 127 (1984).
- 7) C. R. Kurkjian and E. A. Sigety: *Physics and Chemistry of Glasses*, **9**, 73 (1968).
- 8) C. R. Kurkjian, and D. N. E. Buchanan: *Physics and Chemistry of Glasses*, **5**, 63 (1964).
- 9) Yu. T. Pavlyukhin, Ya. Ya. Medikov, and V. V. Boldyrev: *Sov. Phys. Solid State*, **25**, 358 (1983).
- 10) J. P. Sanchez and J. M. Friedt: *J. Physique*, **43**, 1707 (1982).
- 11) T. Nishida, T. Shiotzaki, and Y. Takashima: *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 115 (1981).
- 12) C. R. Kurkjian: *J. Non-Cryst. Solids*, **3**, 157 (1970).
- 13) L. S. Darken and R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946).
- 14) C. R. Kurkjian and E. A. Sigety: *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 73 (1968).
- 15) 杉本光男, 納屋一成, 高橋武博, 富沢健二, 平塚信之: 粉体粉末冶金協会, 昭和 59 年度春季大会講演概要集, p. 168 (1984).

1984 年 12 月 19 日受理, 1985 年 1 月 16 日採録