

K β 蛍光 X 線スペクトルによる MnZn フェライトの
Mn サイトの識別と磁性評価

江場宏美，桜井健次

Site Occupancy Determination and Magnetic Evaluation of
MnZn-Ferrites Using Mn K β X-Ray Fluorescence Spectra

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

K β 蛍光 X 線スペクトルによる MnZn フェライトの Mn サイトの識別と磁性評価

江場宏美, 桜井健次

Site Occupancy Determination and Magnetic Evaluation of MnZn-Ferrites Using Mn K β X-Ray Fluorescence Spectra

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received 20 October 2006, Revised 10 January 2007, Accepted 11 January 2007)

Cation distributions in manganese zinc ferrites, which take spinel-type structure, were examined by Mn K β X-ray fluorescence (XRF) spectra observed using a wavelength-dispersive spectrometer. Each of MnFe₂O₄ and Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ was prepared by two different kinds of low-temperature synthesis methods, and the intensities of K β satellite line and K β ₅ line of the products were compared. It was obvious that Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ prepared by precipitation from aqueous solution has more trivalent Mn cations in B-site than that prepared by mechanochemical synthesis, and it may have larger magnetic moment. The result of magnetization measurement is consistent with the observation.

[Key words] X-ray fluorescence, K β spectra, Wavelength-dispersive spectrometer, MnZn-ferrite, Magnetic ferrite, Spinel-type crystal, Site occupancy determination

スピネル型の結晶構造をとるMnZnフェライトについて陽イオンのサイト分布を調べるため、波長分散型分光器を用いてマンガンのK β 蛍光 X 線スペクトルを測定した。MnFe₂O₄ および Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ の組成の試料を、メカノケミカル法と水溶液からの沈殿法の2通りの低温合成法でそれぞれ作製し、K β 'サテライト線とK β ₅ 線の強度を試料間で比較した。その結果、Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄では沈殿法により合成した試料がメカノケミカル法による試料より多くのマンガ(Ⅲ)をBサイトにもつことがわかり、磁気モーメントが大きくなると予想された。磁化測定を行うと、この予想に一致する結果が得られた。

独立行政法人 物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒 305-0047

[キーワード] 蛍光 X 線, K β スペクトル, 波長分散型分光器, MnZn フェライト, フェライト磁性体, スピネル型結晶, サイト分析

1. MnZn フェライト

代表的なソフト磁性材料である MnZn フェライトは, ビデオテープレコーダーの磁気ヘッドやトランスのコア材料などとして用いられている. 特に最近ではスイッチング電源用トランスなど電子機器にも使用され, 機器の小型化に合わせて, 高飽和磁束密度と低損失性を追求した研究開発が進められている. MnZn フェライトは $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成式で表わされ, スピネル型 (AB_2O_4) の結晶構造をとる. すなわち, 酸素の立方最密充填配列を基本とし, 酸素の四面体型 4 配位の A サイトと八面体型 6 配位の B サイトとを金属イオンが占めている. ここで Mn, Zn, Fe の各陽イオンは A, B のどちらのサイトにも入る可能性がある. A サイトと B サイトのスピンは超交換相互作用によって反平行に並び, 各陽イオンのサイト分布によって差し引き分の磁気モーメントの大きさが変化するため, トータルの磁気モーメント, ひいては飽和磁束密度が変化する. よって, 磁気特性の評価と向上のためには, 陽イオンサイトの決定が必要である. 結晶構造の解析には一般的に X 線回折が用いられるが, MnZn フェライトのように構成元素の原子番号が近いときには, 相互の識別は困難となる. そこで MnZn フェライトについてはこれまで, X 線異常分散を利用した単結晶回折実験¹⁾や, XAFS (X 線吸収微細構造) による解析^{2,3)} が行われている. これに対し本研究では, 蛍光 X 線のスペクトルを観察することによるサイト決定を試みる. これまで, 蛍光 X 線の K β スペクトルを利用した化学状態分析を行い, 特に Mn 蛍光 X 線の K β' サテライト線と K β_5 線の強度とから, Mn の酸化数, 配位数や陰イオン種に関する情報が得られること^{4,5)}, さらにスピネル型化合物中における Mn 占有サイトの決定が可能になることを報告してきた⁶⁾. ここでは数種の MnZn フェライトを合成し, それらの Mn K β スペクトルを測定してサイト分析を行い, 磁気測定の結果と比較した.

2. 試料合成

組成式 MnFe_2O_4 と $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の試料を, メカノケミカル法および水溶液からの沈殿法の二通りの手段で低温合成した. メカノケミカル法による合成では, MnCO_3 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末試薬を金属元素の組成比のとおり秤量し, 合計で 2.5 g 程度となるようにした. 内容積 80 mL の SUS304 製の容器に, 同じく SUS304 製の直径 1/2 インチのボール 18 個を入れた遊星型ボールミル (伊藤製作所製 LA-PO.4) を用いて,

まずは毎分 200 回転で 2 時間の混合を行った。そして、1200 で 2 時間仮焼した後、再度ボールミルを用いて毎分 200 回転 - 24 時間のミリングを行った。このときのボール：原料粉末の重量比はおおよそ 50 : 1 である。なお、容器内の雰囲気は空気（密閉）であり、またスポットエアコンを用いて容器外部から冷気をあて、ミリングに伴う温度上昇を抑えるようにした。

沈殿法では各金属の硫酸塩を精製水に溶解して、1M FeSO₄ の 0.3M H₂SO₄ 溶液、1M MnSO₄、1M ZnSO₄ の各溶液を調製し、これらを組成比の通り混合して原料水溶液を作った。この水溶液に当量よりやや過剰の 1M NaOH 水溶液を加えて沈殿を生成させ、これに空気を吹き込みながら 70 で 2 時間加熱・熟成させた。沈殿した微粒子をろ過によって集め、水洗・乾燥して回収した。

得られた 4 種類が多結晶粉末について粉末 X 線回折パターンの測定を行い、生成物の確認を行った。また粉末試料を酸溶解し、誘導結合プラズマ - 発光分光分析による金属元素の化学組成分析を行った。さらに振動試料型磁力計（LakeShore 製 7400）を用い、各試料に 20 kG の磁場を印加したときの飽和磁化を室温において測定した。

3. 蛍光 X 線スペクトル測定

蛍光 X 線スペクトルの測定は、SPring-8 のアンジュレータビームライン BL40XU に手製の小型湾曲結晶分光器を持ち込んで行った。この分光器は超微量元素の検出を目的として開発し使用してきたものであり⁷⁾、試料より発生した蛍光 X 線を、ローランド円半径 R = 100 mm の Ge(220)ヨハンソン型結晶（フランス、サンゴバン社製）によって分光し、YAP: Ce シンチレーション検出器によって計測する方式である。スペクトルは、分光結晶と検出器を水平面内にあるローランド円周上において角度スキャンすることで得られる。粉末試料を高圧プレスによってペレット状に成型し、これを真空試料室内に垂直に立て、ピークエネルギー 10.0 keV（ID Gap: 10.8 mm）の準単色光をペレット面に対し 45° の入射角で照射した。（10 keV というエネルギーは、40XU の光学系において、アンジュレータからの高調波を除去するミラーが最適な条件となるように選択したエネルギーである）このとき試料室前には、高輝度放射光による試料へのダメージ（熱膨張、状態変化、変質）を避けるために厚さ 0.6 mm のアルミ板製アッテネータを置き、また横幅 0.05 mm の入射スリットを挿入した。試料表面における X 線照射面積は水平方向（H）にはビーム幅の 2 倍となり、また垂直方向（V）のビームサイズは 0.03 mm であったので、 $H \times V = 0.071 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$ ということになる。試料から発生した蛍光 X 線は水平面内において入射 X 線に対し 90° の方向、したがって試料ペレット面に対し 45° の方向から取り出して分光した。また、検出器

前には横幅 0.05 mm の受光スリットを入れた。Mn の K $\beta_{1,3}$ ピーク (6,490 eV) の前後において、低エネルギー側から高エネルギー側まで一定の角度ステップ ($\Delta\theta = 0.004^\circ$, $\Delta E = 0.8 \text{ eV}$) でスキャンしながら、各点あたり 10 秒間の計数を行って、180 点の測定点からなる K β スペクトルを測定した。1 回のスペクトル測定に要した時間は 30 分強である。それぞれの試料について 2 ~ 3 回の繰り返し測定を行い、再現性を確かめた。また、参照試料としてマンガンの単純酸化物数種 (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) と、スピネル型複酸化物 MnCr₂O₄, ZnMn₂O₄ の多結晶試料のスペクトル測定も行った。

4. 結果と考察

4.1 合成試料の結晶構造と組成の確認

合成した 4 種類の MnZn フェライト多結晶試料は、粉末 X 線回折パターンからいずれも立方晶スピネル型構造であることが確認された。組成分析の結果、MnFe₂O₄ のメカノケミカル試料における金属元素のモル比は、鉄を 2.0 として、Mn : Fe = 0.89 : 2.0、沈殿法試料では Mn : Fe = 1.0 : 2.0 であった。また Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 試料ではそれぞれ、Mn : Zn : Fe = 0.43 : 0.46 : 2.0 および、0.51 : 0.53 : 2.0 であった。メカノケミカル試料ではボールミル材質のステンレスの混入によって鉄の濃度が高くなっており、同時にクロム、ニッケルも最大で 0.5 重量 % 程度混入していたが、本質的影響はないとみなして K β スペクトルの測定試料とした。

4.2 K β スペクトル解析

スペクトル測定に小型分光器を用いたことで、本研究の目的にとって十分な分解能 (MnK $\beta_{1,3}$ 線 = 6,490 eV における半値幅 7 eV 程度) のスペクトルが高い検出効率で得られ、1 回あたり 30 分程度の測定時間でも各線の強度の議論が可能であった。4 つの試料の K β スペクトルを K $\beta_{1,3}$ のピークトップ強度で規格化して表したのが Fig.1 である。K $\beta_{1,3}$ 線のすぐ低エネルギー側に K β ' サテライト線が、40 eV ほど高エネルギー側には K β_5 線が観測されている。一方、左端 (6,430 eV 付近) にある小ピークは試料中の鉄に由来し、主成分であるため強度の強い K α 蛍光 X 線 (図中では見られないが 6,400 eV 付近に観測される) の高エネルギー側に付加的に現れたものである。K β スペクトル全体が鉄の K α 線の裾に乗って低エネルギー側が持ち上がっているため、各試料からのスペクトルについて、この裾を考慮してバックグラウンドを引き K β スペクトル全体の積分強度を求めた。また K β ' および K β_5 線の積分強度は、複雑なカーブフィッティング法を用いたピーク分離などを試みることはせず、あえて単純な方法で求めることで任意性を減らすことを目指した。すなわち、K $\beta_{1,3}$ の裾から切り取るようにそれ

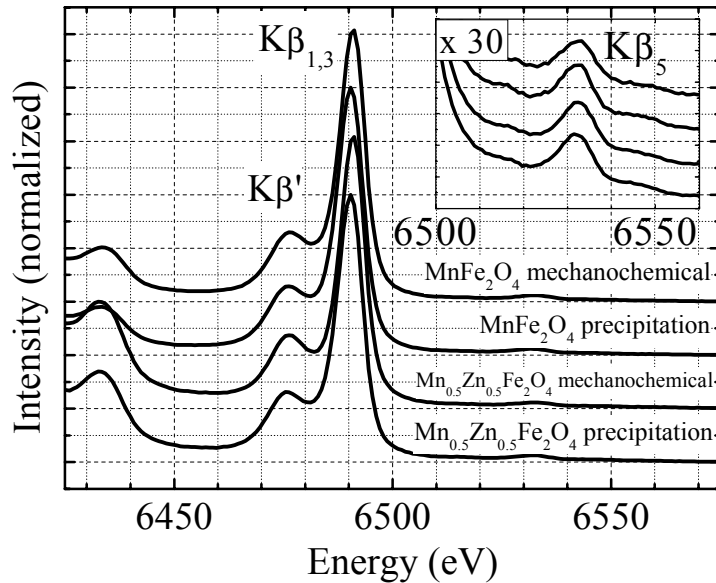


Fig.1 MnKβ spectra of MnZn-ferrites. The measurement was 180 points for one spectra and the measuring time was 10s/point.

Table 1 Relative integrated intensities of Kβ' and Kβ₅ of MnZn-ferrites and manganese oxides.

Compounds	Kβ' / Kβ [× 10 ⁻²]	Kβ ₅ / Kβ [× 10 ⁻³]
MnFe ₂ O ₄		
mechanochemical	6.67	10.4
precipitation	6.45	10.3
Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄		
mechanochemical	7.98	9.31
precipitation	6.35	10.9
MnO	7.76	9.86
Mn ₂ O ₃	3.55	9.85
MnO ₂	0.834	11.2
MnCr ₂ O ₄	6.07	7.96
Mn ₃ O ₄	4.30	10.4
ZnMn ₂ O ₄	2.63	10.7

それぞれのピークの下に接線状のベースラインを引き、積分強度を求めて数値化した。Kβ_{1,3}, Kβ'およびKβ₅の各積分強度は、マンガン含量の少ないMn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄の試料でもそれぞれ300万、25万、3万カウント程度を数え、計数値の統計変動による誤差は1%未満と見積もられた。スペクトルの繰り返し測定の結果、Kβ'とKβ₅強度の再

現性もよく（標準偏差は最大 3 %），これら強度の平均値を各線の強度値として採用した．Kβ' および Kβ₅ の強度を Kβ スペクトル全体の強度で割って規格化したものを Table 1 に示した．表中には参照試料についての値も載せてある．

強度関係を理解しやすくするため，Kβ' と Kβ₅ をそれぞれ横軸，縦軸にとってプロットした相関図が Fig.2 である．図中にはマンガンの単純酸化物と，スピネル型酸化物 MnCr₂O₄，ZnMn₂O₄ の位置も同時にプロットしてある．MnCr₂O₄ ではマンガンは 4 配位位置の A サイトを占めており，酸化数は 2 価である．一方 ZnMn₂O₄ においては，マンガンは 6 配位位置の B サイトを占めていて，酸化数は 3 価である．Mn₃O₄ もスピネル型構造であり，2 価と 3 価の 2 種類のマンガンがそれぞれ A サイトと B サイトを占めている．他の 3 種のマンガン酸化物 MnO，Mn₂O₃，MnO₂ はいずれもマンガンの酸素による配位数は 6 である（ただし Mn₂O₃ の酸素八面体は大きく歪んでおり，平面 4 配位に近い）．これまでも報告してきたとおり^{5,6}，マンガンの酸化数が大きいほどその化合物の相関図上の位置は左方に位置し，配位数が大きいほど上方に位置する傾向があることがわかる．また配位数が同じもの同士で比較したときには酸化数が大きいほどさらに上方へ向かう傾向も小さいが見られる．

マンガンの状態と Kβ' / Kβ₅ 強度との間にこのような関係が現れる理由は次のように考えられる．Kβ 蛍光 X 線は 3p → 1s の電子遷移に伴う発光であるが，この結果として形成される 3p 軌道のホールと対称 3d 電子との交換相互作用によって Kβ_{1,3} と Kβ' への分裂が起こると解釈され，Kβ' 線の強度は対称 3d 電子数と正の相関がある．マンガン

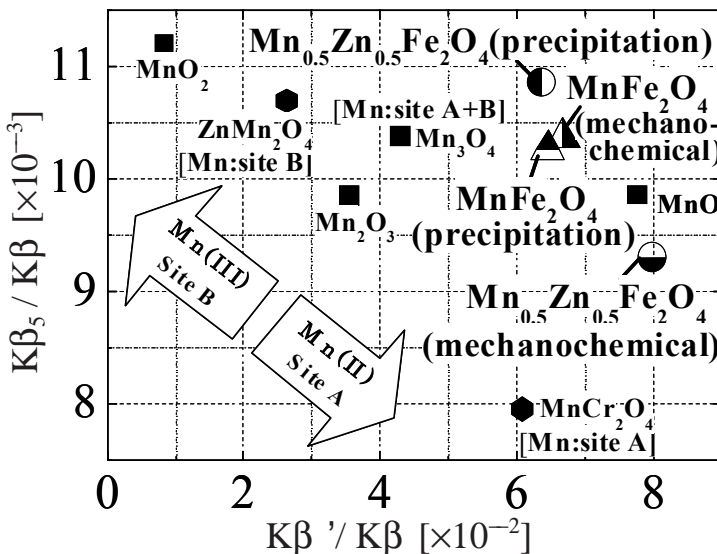


Fig.2 Correlations between Kβ' and Kβ₅ relative intensities of MnZn-ferrites and manganese oxides.

ではほとんどの物質がハイ спинであるため、酸化数が 2 (3d 電子数 = 5) のときにスピンの最大となるが、酸化数の増加とともに 3d 電子数が減少するので K β '強度が次第に小さくなると説明される。ただし、3d 遷移金属の K β スペクトルの解釈にあたっては、配位原子から金属の 3d 軌道への電荷移動効果を考慮する必要があることを河合らが明らかにしている⁸⁾。DV-X α 法を用いた電子構造の計算結果によると、1s 電子励起による核電荷遮蔽効果の減少のため配位原子からの電子の遷移が起こり、またそれに付随して起こるスピンの反転によって、不対 3d 電子数が減少すると報告されている。この現象が顕著となるのは 3d 遷移金属シリーズの後半からである。シリーズ中央のマンガンはちょうどボーダー線上にあり、化合物によってはマンガンの 1s 電子の励起とともに 3d 不対電子数の減少が起こる。しかし、その程度は小さい⁹⁾。Gamblin らは Ti から Cr までの 3d 遷移金属化合物の K $\beta_{1,3}$ と K β 'を観察し、その強度比を測定して化学状態との関係を調べている。その結果、Cr と Mn については不対 3d 電子数と K β '強度との間に明瞭な相関があり、K β スペクトルの観察によって酸化数の評価が可能と結論している¹⁰⁾。

一方 K β_5 線については、これを金属の 3d - 1s 遷移による発光であると考え、四重極子遷移であるために遷移確率は非常に小さくなるが、3d 遷移金属では 3d 軌道は外殻にあり、金属の 3p や配位原子の軌道 (酸素の場合 2p) と重なり、また分子軌道を作ることで双極子遷移を起こし、強く観測される¹¹⁾。特に金属に対する配位が四面体型 4 配位のときには、d 軌道と p 軌道の対称性が一致するため混成軌道を作ることができ双極子遷移が起こり易くなるので K β_5 線の強度が強くなる。一方、配位原子に由来する軌道 (酸素の 2p) からの電子の遷移も起こり、この遷移確率は配位原子数が多いほうが高くなると考えられる。本研究で扱ったマンガン酸化物では、このクロスオーバー遷移のほうが効果的に働き、配位数 4 よりも 6 のときにおいて K β_5 強度が強くと観測されたと考察される。また、酸化数が大きい方が核電荷は大きくなり、電子遷移確率が増加して K β_5 強度がさらに強くなると解釈される。

4.3 サイト分布の推定

さて、Fig.2 の相関図中において、 MnFe_2O_4 のメカノケミカル試料と沈殿法試料はほぼ同じ位置にあるので、Mn の酸化数やサイト分布はほぼ同等であることがわかる。一方 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ では 2 種類の試料の相関図上での位置が大きく離れており、 MnFe_2O_4 を挟んで反対側に位置している。 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ のメカノケミカル試料では相対的に多くの Mn が 2 価で A サイトに、逆に沈殿法試料では多くの Mn が 3 価で B サイトに入っていると結論される。2 価の Mn が A サイト、3 価の Mn が B サイトを占有する傾

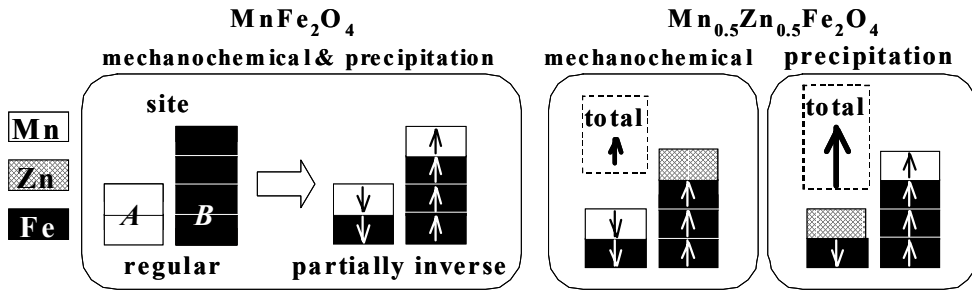


Fig.3 Simple representation of the site occupancy and magnetic moment of cations in MnZn-ferrites. Size differences in magnetic moment of cations are not considered here. (Mn and Fe have $5_{\mu B}$ or $4_{\mu B}$ depending on the oxidation states.) The larger magnetization in precipitation sample than in mechanochemical one for $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ can be expected.

向はよく知られており 相関図上で両者が左上と右下という位置関係をとっていることはもっともらしい。

本研究では Fe や Zn のスペクトル観察やサイト分析の試みは行っていないが、上記の結果から、各陽イオンのサイト分布について Fig.3 のように予想した。Fig.2 中で 2 種類の $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ の間に挟まれた位置にある $MnFe_2O_4$ では、Mn の状態としては両者の中間的なものになっていると予想することができ、Mn は A サイトと B サイトの両方に分布し、理想的な正スピネル構造に対して Mn と Fe が一部交換した部分的逆スピネル構造になっていると考えられる。Fig.3 では、 $MnFe_2O_4$ は Mn が A サイトと B サイトとに半分ずつ入っているように単純化して表現してあるが、このサイト分布を基本の陽イオン配置として、 $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ における配置を考えた。 $MnFe_2O_4$ の Mn の半数を Zn で置換したものが $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ であるので、メカノケミカル試料では Zn が $MnFe_2O_4$ の B サイトの Mn を主に置換すると仮定すると、Mn は A サイトに残り、実験結果どおり A サイト占有率が高くなる。一方の沈殿法試料では Zn が A サイトの Mn を置換すると仮定すれば、Mn は B サイトに残ることになる (Fig.3 右図)。こう考えると、沈殿法試料では非磁性イオンである Zn が A サイトに入る結果、全体としてより大きな磁気モーメントが得られると予想される。実際には、Fig.3 のような単純な比率で各イオンが分布しているとは限らないし、また Mn を置換した Zn がさらに逆サイトの Fe と交換する場合も考えられるが、 $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ の Zn-K 吸収端 XAFS を測定したところ (ここでは詳細は述べないが)、沈殿法試料のほうがメカノケミカル試料よりも多くの Zn を A サイトにもつという上記類推と一致する結論が得られている。

4.4 磁化測定

4種類の MnZn フェライト多結晶試料について磁化測定を行った結果を Table 2 に示

Table 2 Saturated magnetization of MnZn-ferrites applying 20kG at room-temperature.

Samples	Magnetization (emu/g)
MnFe ₂ O ₄	
mechanochemical	57.9
precipitation	63.7
Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	
mechanochemical	22.9
precipitation	46.0

す。Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ では沈殿法試料がより高い飽和磁化を示しており、上記のサイト分布から導かれる結論に矛盾しないことが確かめられた。ただ、Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ の沈殿法試料は MnFe₂O₄ よりも大きな磁化を示すことが Fig.3 の模式図からは予想されるが、飽和磁化の測定結果は MnFe₂O₄ の両試料のほうが大きかった。この原因としては、厳密には金属イオンの酸化数による磁気モーメントの差も考慮しなければならないことや、必ずしも単純な陽イオンのサイト分布だけで磁化の大きさが決まるわけではないこと（スピンの傾き、結晶構造の乱れ、キュリー温度等）が考えられるが、現時点では詳細は明らかではなく、今後更に検討する必要がある。

4.5 過去の報告との比較

MnFe₂O₄ および MnZn フェライトにおけるサイト分布については多くの報告がある。MnFe₂O₄ については、部分的逆スピネル型であるとの報告がなされており（例えば Denecke らによる XAFS 実験¹²⁾）、他の報告も占有率の数値はまちまちではあるものの部分的逆スピネルということと一致している。また MnZn フェライトを高温で合成した試料では、Mn²⁺ と Zn²⁺ が A サイトを占有した正スピネル構造になっているとの単結晶 X 線回折実験による報告¹⁾ がある一方、比較的低温の 500 °C で水溶液から合成させたナノ粒子では、Zn は A サイトを占有し、Mn が A、B 両サイトに分布しているとの XAFS 解析による結果が報告がされている²⁾。一方、メカノケミカル手法で合成した試料については、XAFS 解析の結果、Zn が A サイトだけでなく B サイトにも入り、これにより Mn と Fe の A サイト占有率が上昇しているとの報告がある³⁾。スピネル型の結晶は組成（Mn / Zn / Fe 比）や合成条件（温度、合成手法）によって陽イオンの分布が容易に変わり得るということを、改めて認識させられるが、本研究で結論された低温合成試料のサイト分布はこれらの報告によく一致した傾向を示している。溶液合成とメカノケミカル合成における生成物の違いは特に顕著と言えるが、このよ

うなことが起こる理由の一つとして、メカノケミカル法という手法の特殊性が考えられる。メカノケミカル法では固体に機械的衝撃が加えられ、圧縮・摩擦・せん断などによって機械的エネルギーが蓄積される結果、準安定相が形成されることが知られているが、MnZn フェライトの場合も、通常は A サイトに入るとされる Zn²⁺ がエネルギーをもらい、Mn を押し出すようにして B サイトへ入り込むものと想像される。

5. まとめと展望

K β 蛍光 X 線スペクトルはマンガンの状態に敏感であり、結晶構造中における占有サイトを反映し、材料の物性評価に使えることがわかった。K $\beta_{1,3}$ 線の周辺に現れる K β_4 や K β_5 線の強度変化は、必ずしも高分解能のスペクトル測定をしなくても観察できるため、高効率条件での測定が可能となり、短時間で複数試料のスペクトル収集と相互比較ができた。

フェライトに限らず、スピネル型化合物における金属イオン占有サイトの不確定性はよく知られており、また他の構造型の結晶においても同様の問題がある。工業的に重要な物質において、各イオンが複数のサイト内にどのように分布しているのか不明のことも多く、これを解明することは、物性を知り、材料としての機能や特性を改善するためにも重要である。蛍光 X 線スペクトルによる分析法を、X 線回折法や XAFS 法など従来の手法と比べた場合のメリットとしては、これら従来法において大きなウェイトを占める複雑なデータ解析が不要で、蛍光 X 線強度という直感的にわかりやすい指標でサイト情報を得ることができるという点があげられる。また試料調製の面でも、回折法のように結晶性の良いものを準備する必要がなく、長距離秩序の乱れた試料やナノ粒子などでもよいことや、XAFS 法のように透過率を調整した均質な試料を調製しなくても、調達した物質をそのまま試料にできることが蛍光 X 線法であるがゆえの利点と言える。特に試料が純物質でなくマトリックス中に希釈されている場合や、全試料量が微量である場合、また試料中の着目したい元素がドーパントのように希薄であるものや、さらには表面分析を行いたい場合などであっても、高輝度 X 線や高効率分光器を用いることで蛍光 X 線法による観察が可能であり、分析対象の拡張性が高い方法である。また BL40XU で得られるようなビームサイズの小さいアンジュレータ放射光を用いれば、微小領域分析や物質中における分布のマッピングなども可能となる。磁性材料の評価には放射光の円偏光を利用した磁気円二色性吸収測定が有力であるが、蛍光 X 線スペクトル法を用いれば円偏光 X 線を使わなくても磁性材料の評価をある程度行うことができ、短時間で簡便にデータが得られる点はメリットと言える。一方で蛍光 X 線の各線の強度は配位数や酸化数を直接与えるものではないた

め、定量的評価を行うには参照試料による検量線法を用いるなど必要であり、またスペクトルからのサイト情報等が今回報告したマンガンに限らずどのような元素についても明瞭に得られるとは言い切れないが、今後、回折法や XAFS 法などと共に相補的に用いられ、各種材料の性能向上に役立てられると期待している。

謝 辞

SPring-8 BL40XU におけるスペクトル測定実験 (課題番号 : 2004A0013-NXb-np) においてお世話になった、(財) 高輝度光科学研究センター・井上勝晶博士に感謝いたします。また本研究の遂行にあたり、助成金を与えてくださった (財) 日本板硝子材料工学助成会に感謝いたします。

参考文献

- 1) A.Okita, F.Saito, S.Sasaki, T.Toyoda, H.Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3441-3445 (1998).
- 2) S.Calvin, E.E.Carpenter, V.G.Harris, S.A.Morrison: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3828-3830 (2002).
- 3) D.J.Fatemi, V.G.Harris, V.M.Browning, J.P.Kirkland, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6867-6869 (1998).
- 4) 江場宏美, 桜井健次: X 線分析の進歩, **33**, 253-260 (2002).
- 5) K.Sakurai, H.Eba: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B 199**, 391-395 (2003).
- 6) H.Eba, K.Sakurai: *J. Solid State Chem.*, **178**, 370-375 (2005).
- 7) K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A 467-468**, 1549 (2001).
- 8) J.Kawai, M.Takami, C.Satoko: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2193 (1990).
- 9) C.Suzuki, J.Kawai, H.Adachi, T.Mukoyama: *Chem.Phys.*, **247**, 453 (1999).
- 10) S.D.Gamblin, D.S.Urch: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **113**, 179-192 (2001).
- 11) I.Török, T.Papp, J.Pálinkás, M.Budnar, A.Mühleisen, J.Kawai, J.L.Campbell: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B 114**, 9-14 (1996).
- 12) M.A.Denecke, W.Gunßer, G.Buxbaum, P.Kuske: *Mater. Res. Bull.*, **27**, 507-514 (1992).