

XAFS による(Ca,Sr)-La-Co 系 M 型フェライトの金属イオンのサイト分布解析

Site distribution analysis of metal ions in Ca,Sr-La-CoM-type ferrites by XAFS

小林 義徳^a, 尾田 悦志^a, 西内 武司^a, 広沢 哲^a, 中川 貴^b
Yoshinori Kobayashi^a, Etsushi Oda^a, Takeshi Nishiuchi^a, Satoshi Hirose^a,
Takashi Nakagawa^b

^a日立金属株式会社 磁性材料研究所, ^b東京工業大学

^aHitachi Metals, Ltd. Magnetic Materials Research Laboratory,

^bTokyo Institute of Technology

近年筆者らはSr-La-Co系M型フェライト磁石のSr全てをCaで置換し、Co置換量を増加させることで世界最高性能のCa-La-Co系M型フェライト磁石の開発に成功した。

磁気特性向上の要因はCo、La、Caを置換したことにより、M型構造の局所構造が変化したためと考えられる。そこで、(Sr,Ca)-La-Co系高性能フェライト磁石の特性向上の要因を解明するため、局所構造解析に有効なXAFS測定を各組成系について行った。

キーワード： Ca-La-Co 系、Sr-La-Co 系、M 型フェライト磁石

背景と研究目的：フェライト磁石は、酸化物を主成分とするためコストパフォーマンスに優れ、自動車の電装用、エアコンなどの家電用のモータに利用される。磁石の重量では国内生産の約 8割を占めるほど一般的に使われており、我々の生活に密着した分野で重要な役割を果たしている。永久磁石には、より性能の高いNdFeB磁石に代表される希土類磁石があるが、近年の希土類元素の価格高騰などから、最近ではフェライト磁石の価値が再び見直されている。

昨今の地球環境保護の動きから、自動車や家電などには一層の小型・軽量化、省エネルギー化が求められている。その要求を満たすためには小型でエネルギー効率の高いモータが必要で、そのモータの効率は使われる磁石の性能に左右される。しかし、ここ10年ほどで開発されたフェライト磁石の特性はほぼ横ばいで、より飽和磁化が高く、異方性磁界の高いM型フェライト磁石が渴望されていた。

近年当研究グループは、詳細な組成検討により、Sr系M型フェライト(SrFe₁₂O₁₉)のSrの一部をLa、Feの一部をCoなどで置換したSr-La-Co系M型フェライト^[1]と、このフェライトのSrの全てをCaで置換し、Co置換量を増加させることで世界最高性能のCa-La-Co系M型フェライト磁石^[2]の開発に成功した。この高性能化の主要因はJs(飽和磁化)、およびHa(異方性磁界)の大幅な向上である。Sr-La-Co、Ca-La-Co系M型フェライトいずれの系においてもCo置換量とともに異方性磁界は向上する。フェライト磁石のさらなる高性能化のためには、Ca-La-Co系M型フェライトの物性値の大幅向上メカニズムを解明することが急務となっている。

先述したLa-Co置換型のフェライト磁石の結晶構造は、Sr系M型フェライトと同様六方晶系のマグネトプランバイト型構造(M型)に属する(図4に結晶構造の模式図を示す)。磁気特性向上の要因はCo、La、Ca等を置換したことにより、M型構造の局所構造が変化したためと考えられる。以上の観点から、(Sr,Ca)-La-Coフェライト磁石の局所構造、特に磁性原子であるCo、Feの結晶中でのサイト分布をXAFSにより解明することを目的とした。

実験：XAFS測定はBL14B2において行った。測定試料は、Sr系M型フェライトSrFe_nO_a、Sr-La-Co系M型フェライトSr_{1-x}La_xFe_{n-x}Co_xO_a、Ca-La-Co系M型フェライトCa_{1-y}La_yFe_{n-x}Co_xO_aのn、x、yの組成比をパラメータとした96試料について、各系の成分元素Ca、Fe、Co、Sr、LaのK吸収端の透過XAFSを測定した。

結果および考察：図1に Ca-La-Co 系 M 型フェライトの CaK 吸収端 XAFS スペクトルを示す。EXAFS 振動がほとんど測定できておらず、4.0-4.1keV のエネルギー領域においてノイズが顕在化しているのがわかる。これは、Ca 濃度が微量成分であることに加え、SPring-8 の BL14B2 では 4keV 付近の X 線強度が弱いためであると考えられる。微量測定に適す蛍光法での可能性、および CaK 吸収端のエネルギー領域をカバーする PF 等の他の放射光施設での測定検討を要する。

図2に Ca-La-Co 系 M 型フェライトの CoK 吸収端 XAFS スペクトルを示す。CoK 吸収端以前のエネルギー領域に FeK 吸収端 XAFS によるものと考えられる振動が観察された。このことは、データ処理特にバックグラウンド除去の際に問題となり、今後近似曲線の選定、引き方等で試行検討を要する。その他の成分元素 Fe、Sr、La に関しては問題なく測定できた。

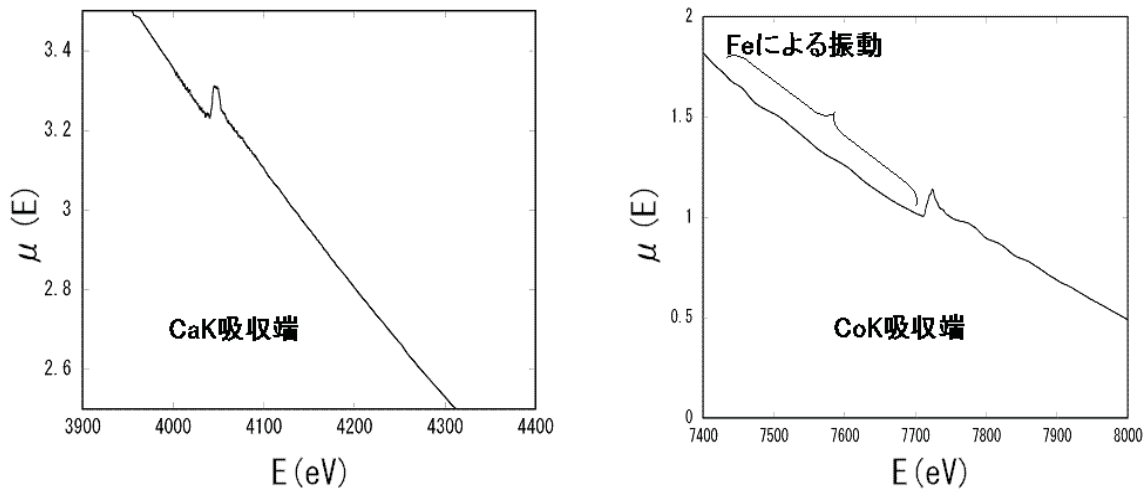


図1. Ca-La-Co系M型フェライトのCaK吸収端XAFS 図2. Ca-La-Co系M型フェライトのCoK吸収端XAFS

今回成分元素置換サイトの解析例として、標準試料 SrM 型フェライトと Sr-La-Co 系 M 型フェライトの SrK 吸収端 EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換振幅の定性評価を行った。図3に SrK 吸収端 EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換結果を示す。標準試料 SrM 型フェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) の SrK 吸収端 XAFS のフーリエ変換振幅には、 $R=2-3 \text{ \AA}$ の位置に 12 配位の最近接 O (図4参照 Sr、Fe、O の各元素を Sr : 緑 Fe : 青 O : 赤で識別した) によるものと考えられるピークと、 $R=2.9-3.9 \text{ \AA}$ の位置に 15 配位の Fe (図4参照) によるものと考えられるピークが観察された。Sr-La-Co 系 M 型フェライトに関しても同様の位置に同様のピークが観察された。以上より、SrM 型フェライトと Sr-La-Co 系 M 型フェライト中の Sr は同じサイト (2d サイト) に置換していると考えられる。

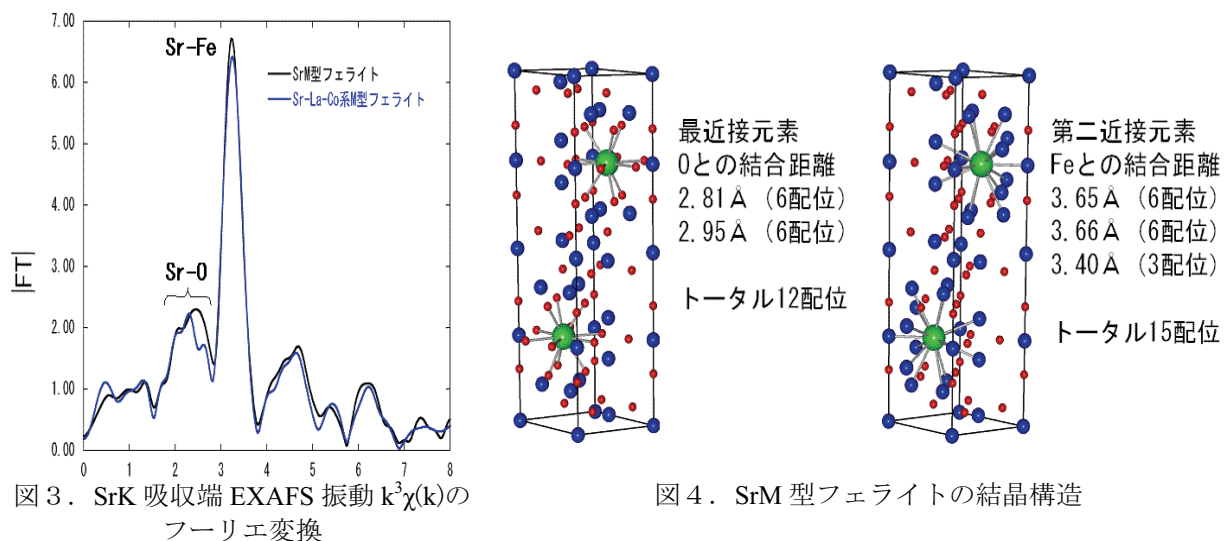


図3. SrK 吸収端 EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換

図4. SrM 型フェライトの結晶構造

今後、Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの成分元素に関して、EXAFS 振動のカーブフィッティングによる構造パラメータ（配位数、配位原子位置等）精密化を行う予定にしている。

今後の課題：CaK 吸収端の XAFS 測定と Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの成分元素に関して、EXAFS 振動のカーブフィッティングによる構造パラメータ（配位数、配位原子位置等）精密化により局所構造を解析する。

参考文献：

- [1]Y.Ogata, T.Takami and Y.Kubota: "Development of La-Co Substituted Ferrite Magnets", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)636-641
- [2]Y.Kobayashi, S.Hosokawa, E.Oda and S.Toyota: "Magnetic Properties and Composition of Ca-La-Co M-type Ferrites", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008)541-546