

六方晶 M 型フェライトの結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of M-type Hexaferrite

尾田 悦志^a, 小林 義徳^a
Etsushi Oda^a, Yoshinori Kobayashi^a

^a 日立金属株式会社 磁性材料研究所

^aMagnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

六方晶 M 型構造を有するフェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.20\sim 0.35$) および $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10.4-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x=0.40\sim 0.60$, $y=0.20\sim 0.35$) の中の結晶構造および各元素のサイト分布の解明を目的に Debey-Scherrer カメラによる粉末 X 線回折実験を行い, 得られた X 線回折プロファイルを Rietveld 法により解析した. また, Debey-Scherrer カメラを用いた異常分散効果を利用した粉末 X 線回折測定による結晶構造解析がフェライト材料で可能であることが示唆された.

キーワード: M 型フェライト, Debey-Scherrer 法, Rietveld 解析, X 線異常分散

背景と研究目的:

六方晶マグネトプランバイト構造 (M 型) を有するフェライト (組成式: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 空間群: $P6_3/mmc$) は, 希土類磁石その他の磁石と比べて, 化学的安定性および特に高温側での磁氣的安定性に優れている[1][2]. また, 主原料が酸化鉄のためコストパフォーマンスにも優れていることから世界的に主流な磁石材料である. その主な用途はモータやスピーカー用であり, 特に自動車電装品や家電機器の永久磁石式モータの需要が大きい. 近年, 環境問題への配慮から電子部品の小型化・高性能化による省エネへの社会的要望が強くなり, フェライト磁石においても更なる高性能化への期待が大きい.

当社では $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr^{2+} の一部または全てを La^{3+} および Ca^{2+} で, Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換することで $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ よりも高い飽和磁化および磁気異方性を実現した SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライトの開発に成功し[3][4], すでに実用化している[5]. これらの磁気特性の向上は La, Ca および Co 置換により M 型の結晶・磁気構造が変化したことが原因と考えられる. 従って, 今後更なる高性能磁石材料の開発のためには, SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライトの結晶構造を詳細に調査し, これらの材料における磁気特性向上のメカニズムを理解することが必要である. ここで SrLaCo 系フェライトでは Breton らが $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の中性子回折およびメスバウアー分光法による構造解析結果を報告しているが, Co^{2+} の占有サイトは中性子回折では Fe^{3+} の $4f_1$ サイト, メスバウアーでは Fe^{3+} の $4f_2, 2a$ および $2b$ サイトであり, 両測定の解析結果は一致していない[6]. また CaLaCo 系フェライトに関する構造解析の報告例はまだない. そこで我々は SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライトにおける元素置換による磁気特性の向上と結晶・磁気構造への影響との関係を明らかにするため, 中性子回折, X 線吸収微細構造(XAFS)および X 線回折を相補的に利用することで確度と精度を高めた結晶・磁気構造解析を検討している. 本研究ではこれらの検討における粉末 X 線回折による SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライトの結晶構造および各元素のサイト分布の解明を目的とする.

実験:

SrCO_3 , CaCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Co_3O_4 の各原料粉末を $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.20\sim 0.35$) および $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10.4-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x=0.40\sim 0.60$, $y=0.20\sim 0.35$) になるように秤量し, ボールミルで混合した. 得られた混合原料を乾燥後, 1523K で 20h, 大気中で仮焼成した後, 遊星ボールミルで微粉碎した. 得られた微粉碎粉を 1273-1373K で 3h, 大気中で熱処理したものを試料粉末として用いた. 各試料粉末を内径 0.1mm の Lindemann ガラスキャピラリーに充填し, BL19B2 の Debey-Scherrer カメラを用いて粉末 X 線回折実験を行った. 入射 X 線エネルギーは, 最も低角側に現れる(002)のピークが測定できる範囲で最も高いエネルギーとなる 20keV を用い, イメージングプレート(IP)を

検出器として用いた。IP への露光時間は 5min. または IP の露光限界となる 80min. とし、測定温度は室温とした。また、X 線回折で原子番号の隣接した Fe と Co を区別した解析を行う手段の一つとして Fe の吸収端近傍における X 線異常分散効果を利用した X 線回折[7]を Debye-Scherrer 法で実施するための予備検討として、Fe の K 吸収端 (7.111keV) 近傍の X 線エネルギーにおいて上記と同様の粉末 X 線回折測定を実施した。得られた回折プロファイルの Rietveld 解析には RIETAN-FP および VESTA[8]を用いた。

結果および考察：

Fig.1 に Rietveld 解析結果の一例として $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の Rietveld 解析結果を示す。Rietveld 解析には Muller らが $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ について報告した結晶構造を初期値として用いた[9]。解析の結果は $R_{\text{wp}}=3.66\%$, $R_{\text{B}}=1.55\%$, $S=1.17$ と良好であり、その他の組成についても同様の良好な解析結果が得られた。20keV での X 線回折測定では Fe と Co による散乱の寄与を区別した解析を行うのは非常に困難なため、今回の粉末 X 線回折測定のみでは全ての元素の占有サイトを特定することはできなかったが、今回得られた角度分解能に優れた粉末 X 線回折の解析結果と粉末中性子回折の解析結果を相補的に利用することで、Co も含めた構成元素のサイト分布を精密化する予定である。

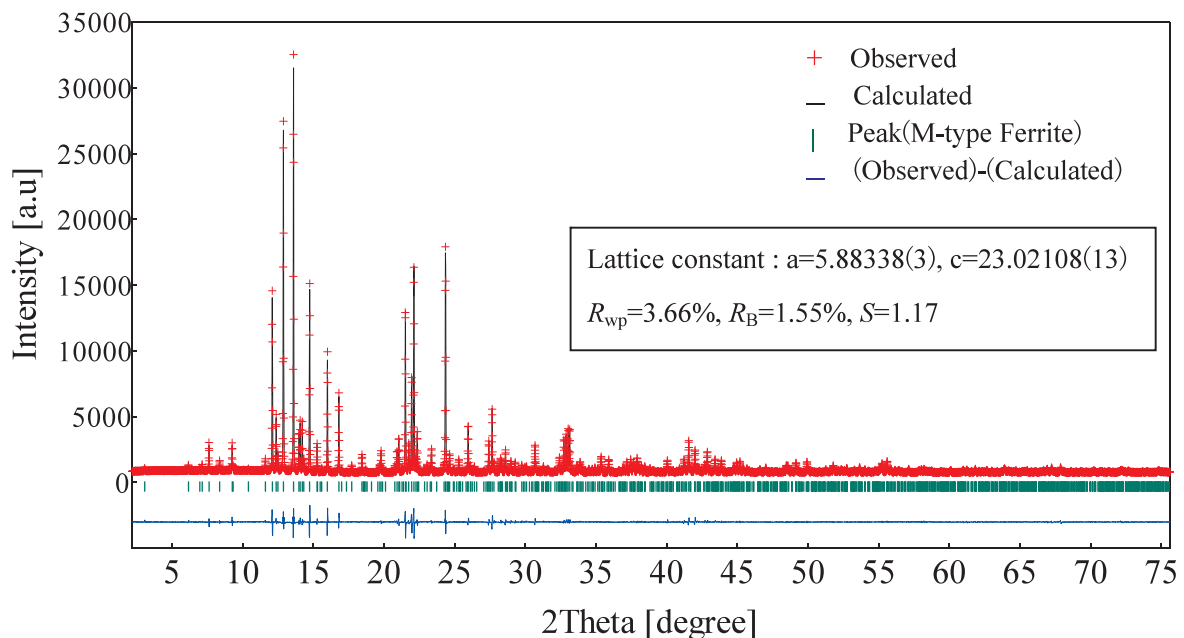


Fig.1 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の Rietveld 解析結果

Fig.2 に 20keV および Fe-K 吸収端近傍の X 線エネルギーにおける $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の X 線回折プロファイルの X 線エネルギー依存性を示す。7.140keV では蛍光放射によるバックグラウンドの増加が著しく、回折ピークはほとんど見られなかったため、7.140keV を除く各 X 線回折プロファイルの強度を最強ピークの強度で規格化して示した。一般に吸収端近傍では異常分散効果により原子散乱因子が劇的に変化することから、Fe の吸収端近傍で X 線回折を測定すれば Fe と Co による散乱の寄与を区別した解析が可能になる。しかし、異常分散効果が最も顕著となる X 線エネルギーはケミカルシフトにより吸収端から若干ずれるため、このエネルギーの正確な特定が異常分散効果を利用した X 線回折で重要となる。Fig.2 から Fe-K 吸収端 (7.111keV) 近傍の X 線回折プロファイルには 20keV での X 線回折プロファイルと比較して (101) や (201), (0010) 面の回折強度に変化が見られ、特に 7.120keV において変化が顕著となっている。これらの回折強度の変化は X 線のエネルギーを変化させた場合の X 線回折プロファイルの変化をシミュレーションした結果とも一致していることから、Debye-Scherrer カメラでフェライト材料の異常分散効果を利用した粉末 X 線回折測定が可能であり、Fe と Co による散乱の寄与を区別した解析が可能であることが示唆された。ただし、X 線の吸収による回折強度の低下および蛍光放射によるバックグラウンド

の増加により、統計精度に優れた X 線回折プロファイルを得るには数時間から数十時間の露光が必要になると予想される。

今後の課題：

測定を実施済みの粉末中性子回折や XAFS の解析結果と今回の粉末 X 線回折の解析結果を相補的に利用し、解析の確度と精度を向上させることで構造モデルの特定を行い、SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライトにおける磁気特性向上の原因解明に繋げる。また、異常分散効果を利用した粉末 X 線回折により、粉末中性子回折の解析における Fe と Co による散乱の寄与を区別した解析の確度を向上できる可能性があるため、7keV 近傍で強い X 線強度が得られる挿入光源をもつビームラインでの測定を検討したい。

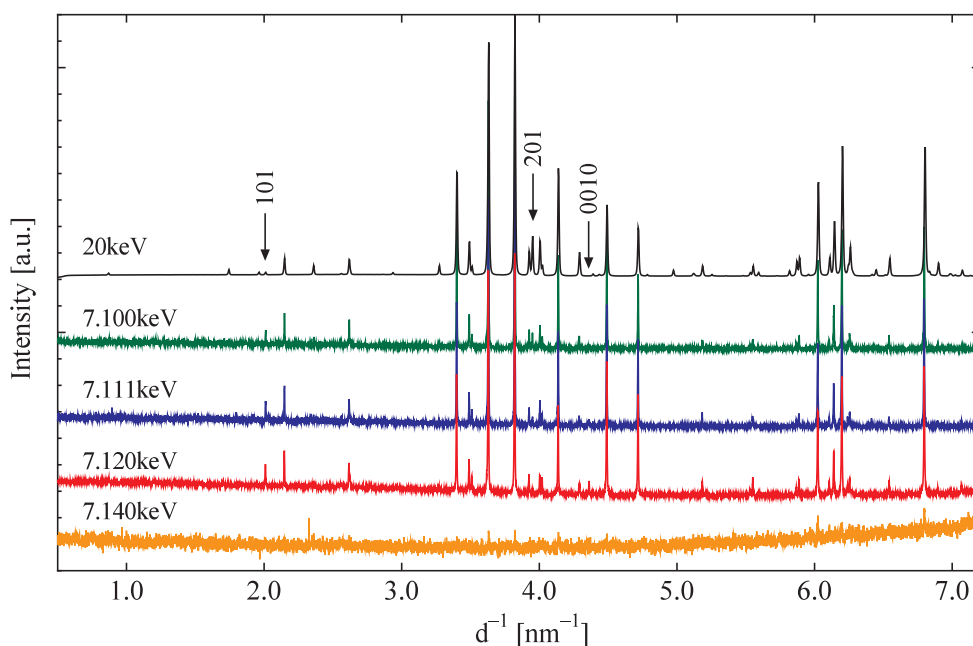


Fig.2 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の X 線回折プロファイルの X 線エネルギー依存性

参考文献：

- [1] J. Smit and H. P. J. Wijn: “Ferrites” Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959).
- [2] E.P. Wohlfarth: “Ferromagnetic Materials Vol.3” Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands (1982).
- [3] Y. Ogata, Y. Kubota, T. Takami, M. Tokunaga and T. Shinohara: IEEE Trans. Magn. 35 (1999) 3334-3336.
- [4] 小林義徳, 細川誠一, 尾田悦志, 豊田幸夫: 粉体および粉末冶金 55 (2008) p541-546.
- [5] http://www.hitachi-metals.co.jp/prod/prod03/p03_05.html
- [6] J.M. Le Breton, G. Wiesinger, C. Tellez Blanco, O. Isnard, J. Teillet, R. Grössinger, A. Morel, F. Kools and P. Tenaud: Ferrites, Proc. of the 8th Inter. Conf. (ICF8), Kyoto, p.199-201.
- [7] T. Nakagawa, Y. Takada, Y. Fukuta, T. Nishio, T. Tachibana, T. Shimada and T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 994-998.
- [8] F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom. 130 (2007) 15-20.
- [9] J. Muller and A. Collomb: J. Magn. Magn. Mater. 103 (1992) 194-203.