

## Sr, Ca-La-CoM 型フェライトの X 線磁気円二色性測定による磁気構造解析 Magnetic Structural Analysis of Sr, Ca-La-Co-M-type Ferrites by x-ray magnetic circular dichroism

小林 義徳<sup>a</sup>, 尾田 悦志<sup>a</sup>, 西内 武司<sup>a</sup>, 広沢 哲<sup>a</sup>  
Yoshinori Kobayashi<sup>a</sup>, Etsushi Oda<sup>a</sup>, Takeshi Nishiuchi<sup>a</sup>, Satoshi Hirosawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>日立金属株式会社 磁性材料研究所  
<sup>a</sup>Hitachi Metals, Ltd. Magnetic Materials Research Laboratory.

六方晶マグネトプランバイト構造を有する LaCo 置換フェライトの Fe、Co L 吸収端における XAS(X-ray Absorption Spectroscopy)ならびに XMCD(X-ray Magnetic Circular Dichroism)を測定し、分解能の良いスペクトルが取得できることを確認した。Fe、Co L 吸収端 XAS ならびに XMCD スペクトルピークに関するサイトアサインメント、サイトごとの磁気モーメント、磁気異方性を評価するためのデータ処理、測定手法の検討などが課題として残された。

キーワード： XMCD、六方晶マグネトプランバイト構造、LaCo 置換フェライト

### 背景と研究目的：

六方晶マグネトプランバイト構造を有するフェライト磁石は、酸化鉄を主成分とするためコストパフォーマンスに優れ、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いる。その主な用途はモータやスピーカ用であり、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、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。

当社は、これまでに詳細な組成検討により、Sr 系 M 型フェライト (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) 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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>の開発に成功した。

LaCo 置換フェライトにおける高性能要因は  $J_s$ (飽和磁化)、特に  $H_a$ (異方性磁界)が大幅に向上したことによるものが大きい。Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系いずれの系とも、長周期的な構造は六方晶系のマグネトプランバイト型構造 (M 型) に属するため、磁気特性の向上は、Fe の一部を Co、Sr を Ca あるいは La 等で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。当グループは中性子回折と XAFS (SPring-8 重点産業利用課題：2008A1762) により局所構造解析を実施し、Co の占有サイト、サイト占有率などを決定した<sup>[3][4]</sup>。一方で、得られた局所構造モデルが磁気構造として妥当なものであるか、磁気構造としての解析が不十分な状況である。そこで、先述の分析手法により得られた局所構造モデルと磁化向上あるいは磁気異方性向上の因果関係を理解するため、Fe と Co の磁気円二色性を測定した。先述した LaCo 置換型の M 型フェライトは、Co 置換量とともに磁化あるいは磁気異方性が向上するという特徴があるため、磁性についての情報、とりわけ磁性の起源となる電子の状態や、磁気モーメントの Co 置換量依存性を磁気円二色性測定により評価するとともに、磁気特性向上起源の解明を行うことが最終的な目標である。

### 実験：

測定試料は、Sr 系 M 型フェライト SrFe<sub>n</sub>O<sub>19-α</sub>、Sr-La-Co 系 M 型フェライト Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>n-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19-α</sub>、Ca-La-Co 系 M 型フェライト Ca<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>n-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19-α</sub> の n、x、y の組成比をパラメータとした 9 試料とし、各組成に対して c 軸方向に配向させたバルクサンプル(2mm×2mm×0.3mm のプレート、表面を鏡面加工)と粉末サンプルの 2 種類、トータル 18 ヶに対して Fe および Co の L 吸収端における XAS、XMCD スペクトルを測定した。XAS 測定は BL25SU において全電子収量法により行った。

## 結果および考察：

図1にSrフェライトとSr-La-CoフェライトのFe L<sub>II,III</sub>吸収端、また図2にSr-La-CoフェライトのCo L<sub>II,III</sub>吸収端のXASとXMCDスペクトルを示す。いずれも高い分解能でスペクトルの取得に成功した。図2のXASにおいて、785eVおよび800eV付近に見られる(赤矢印)ピークは不純物BaのM吸収端によるものである。

SrフェライトならびにSr-La-Coフェライトは六方晶マグネトプランバイト型構造に属し、FeはWyckoff記号で表記したとき、2a、2b、4f<sub>1</sub>、4f<sub>2</sub>、12kの5種類のサイトを占有する。2a、2b、12kサイトに位置するFeはUpスピン、4f<sub>1</sub>、4f<sub>2</sub>サイトに位置するFeはDownスピンの磁気モーメントを有する。今後、各スペクトルピークについて先述のいずれのサイト起因かをアサインメントしていく予定であるが、Fe L<sub>II,III</sub>吸収端の各スペクトルは先述の5サイトを占有するFe起因のピークが重なったものでありピークアサインメントが困難なものになることが懸念される。一方で、当グループのこれまでの結晶構造解析において、Coは先述の5サイトのうち、3サイトを占有することが示唆されており<sup>[3],[4]</sup>、Co L<sub>III</sub>吸収端のXASおよびXMCDスペクトルにおけるピークアサインメントはFe L<sub>III</sub>吸収端に比して容易であると判断されるため、今後Co L<sub>III</sub>吸収端に関して重点的に解析していく予定である。

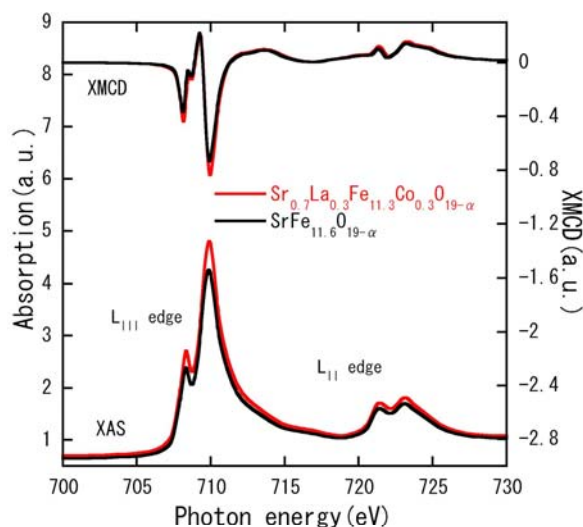


図1. SrフェライトとSr-La-CoフェライトのFe L<sub>II,III</sub> edgeのXASとXMCDスペクトル

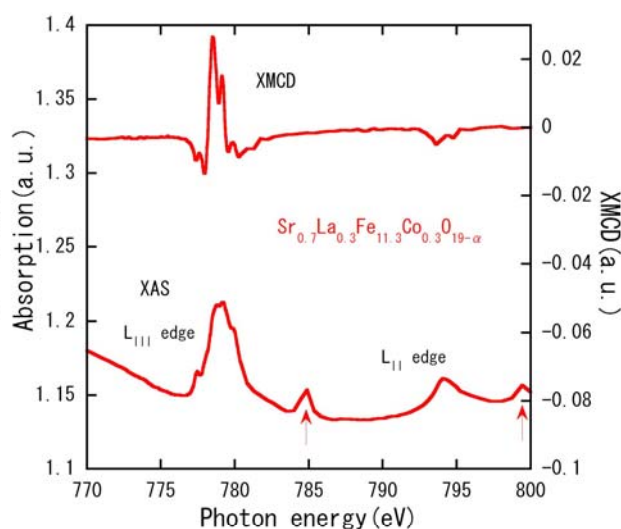


図2. Sr-La-CoフェライトのCo L<sub>II,III</sub> edgeのXASとXMCDスペクトル

## 今後の課題：

La-Co置換型フェライトのFe、CoL吸収端XASならびにXMCDスペクトルピークに関するサイトアサインメントの検討。サイトごとの磁気モーメントを定量評価するためのデータ処理手法の検討。サイトごとの磁気異方性を評価するための測定手法の検討。

## 謝辞：

BL25SUにおけるXAS、XMCDスペクトル測定実験の課題申請、遂行にあたり多大なるご協力をいただいたJASRIの中村哲也博士に深く感謝いたします。

## 参考文献：

- [1] 緒方, 高見, 久保田 ; J. Jpn. Soc. Powder Metall., 50(2003)636.
- [2] 小林, 細川, 尾田, 豊田 ; J. Jpn. Soc. Powder Metall., 55(2008)5.
- [3] 小林, 尾田, 西内, 中川 ; 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム講演予稿集, (2009)P.178.
- [4] 尾田, 小林, 西内, 中川 ; 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム講演予稿集, (2009)P.181.