

La-Co 置換フェライトの Fe,Co L 吸収端における XMCD 温度依存性測定 Temperature dependence measurements of Fe,Co L-edge XMCD for the La-Co substituted ferrites

小林 義徳^a, 尾田 悦志^a, 西内 武司^a, 広沢 哲^a
Yoshinori Kobayashi^a, Etsushi Oda^a, Takeshi Nishiuchi^a, Satoshi Hiroswa^a

^a日立金属株式会社 磁性材料研究所
^aHitachi Metals, Ltd. Magnetic Materials Research Laboratory

Sr系M型フェライト SrFe_{11.6}O₁₉ならびに Sr-La-Co系M型フェライト Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19-x}, x=0.2, 0.3 の Fe および Co の L 吸収端において、全電子収量法により XAS、XMCD スペクトルの温度依存性を測定した。試料のチャージアップ現象、原因不明のスパイクノイズなどにより、XAS ならびに XMCD スペクトル強度が低下し、十分な S/N 比の測定が困難であった。

キーワード： Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石、XMCD、全電子収量法

背景と研究目的：

M (マグネトプランバイト) 型フェライト磁石は、NdFeB 磁石に代表される希土類磁石と比較すると発生できる磁力は弱いが、酸化鉄を主成分とするためコストパフォーマンス、化学的安定性に優れ、国内の永久磁石生産重量の約 8 割を占めており、自動車の電装用モータやエアコン・冷蔵庫などの家電用モータなど、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。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。

近年申請者らのグループは、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 で、Fe の一部を Co などで置換した Sr-La-Co 系 M 型フェライトと、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 Sr-La-Co 系 M 型フェライトの特性をしのごく Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の開発に成功した。この高性能化した要因は J_s (飽和磁化)に加えて、特に H_a (異方性磁界)が大幅に向上したことに起因している。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 M 型構造に属し、磁気特性の向上は、Co, La 等の置換元素が、M 型構造の局所構造変化が結晶磁気異方性を増大させる方向に作用したものと考えられる。La-Co 置換フェライトの Co 置換量と磁化あるいは結晶磁気異方性の向上要因を解明するためには、磁性原子 (Fe, Co) が占有するサイトごとの磁気モーメントの大きさや原子間の磁気的な相互作用を評価する必要がある。そのための基礎データ取得を目的として、La-Co 置換フェライトの室温における Fe と Co の XAS ならびに XMCD を測定した (SPring-8 重点産業利用課題：2009B1815)。しかし、La-Co 置換フェライトの結晶構造である M 型構造は、Fe が占有するサイトが 5 つ存在する非常に複雑な構造であり、各サイト起因のスペクトルが重畳するために、XAS、XMCD スペクトルのサイトアサインが十分できていないのが現状である。その課題を解決すべく、本申請課題においては、基底状態に近似可能な低温から室温付近までの XMCD スペクトルの温度依存性を測定することを目的とした。

なお、本グループにおいて中性子回折と XAFS (SPring-8 重点産業利用課題：2008A1762) により Sr-La-Co 系 M 型フェライトに対する局所構造変化に関する知見が既に得られている^[1]。したがって本実施課題において、La-Co 置換フェライトの代表的な試料として、Sr-La-Co 系 M 型フェライトを選定した。

実験：

測定試料は、Sr系M型フェライト $\text{SrFe}_{11.6}\text{O}_{19}$ (Srフェライト) ならびに Sr-La-Co系M型フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\alpha}$ 、 $x=0.2, 0.3$ (Sr-La-Coフェライト) の組成比をパラメータとした粉末試料とし、FeおよびCoのL吸収端におけるXAS、XMCDスペクトルの温度依存性を測定した。温度範囲は15K–300Kとした。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：

Srフェライト($\text{SrFe}_{11.6}\text{O}_{19}$)とSr-La-Coフェライト($\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19-\alpha}$)の15Kと300Kで測定したFe L-edgeのXASならびにXMCDスペクトルをそれぞれ、図1と図2に示す。

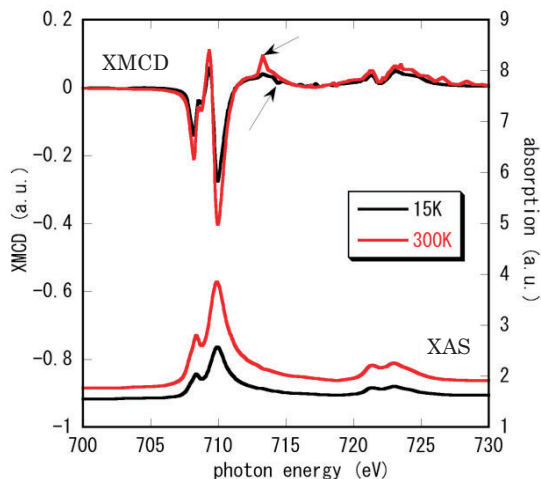


図1 SrフェライトのFe L-edgeのXAS, XMCDスペクトル (測定温度：15K, 300K)

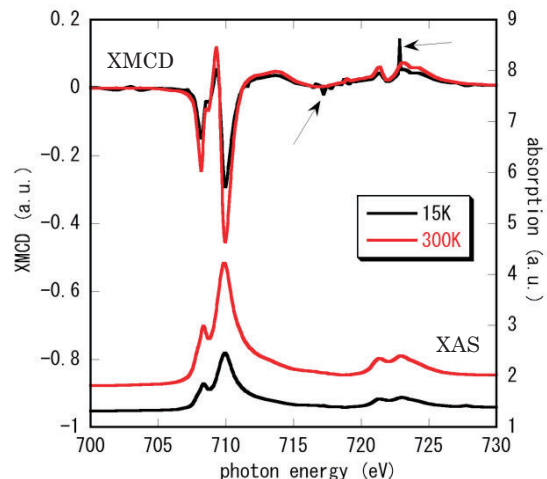


図2 SrLaCoフェライトのFe L-edgeのXAS, XMCDスペクトル (測定温度：15K, 300K)

Srフェライト、Sr-La-Coフェライトいずれの試料においても測定温度の低下とともに、XASならびにXMCDスペクトル強度の低下が見られた。このことは低温下では試料の電気抵抗が高くなり、試料のチャージアップ現象が生じたためと考えられる。また、図1、図2中の矢印で示すように原因不明のスパイクノイズが観測された。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、4f₁、4f₂、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、4f₁、4f₂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。また、Srフェライトのメスバウアの温度依存性測定をした結果によると、Fe占有サイト5サイトの超微細磁場の温度依存性には差異があることがわかっている^[2]。以上のことから、サイト毎の磁気モーメントの温度依存性が異なるため、温度変化に対してXAS、XMCDスペクトルに各サイト起因のスペクトル変化が観測されると予測した。しかし、先述したように温度の低下に対してスペクトルの相対的な強度は低下する傾向を示したが、709eV付近に位置する各スペクトルピーク(Fe LIII-edge XAS, XMCD)に、温度に対する大きな変化は見られなかった。これは、低温でも各サイト起因のスペクトルが重畳しており、その結果としてスペクトルピークの温度に対する変化が微小になっていることが可能性として考えられる。

SrLaCoフェライト($\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19-\alpha}$)の300Kで測定したCo L-edgeのXASならびにXMCDスペクトルの2009B1815課題で実施した結果と、本実施課題結果をそれぞれ、図3と図4に示す。

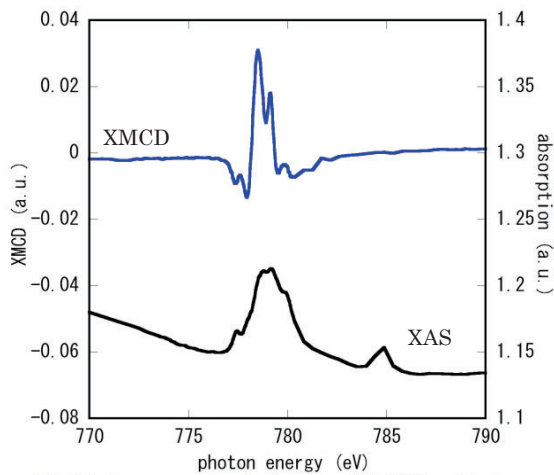


図3 SrLaCoフェライトのCo L-edgeのXAS, XMCDスペクトル
(2009B1815課題)

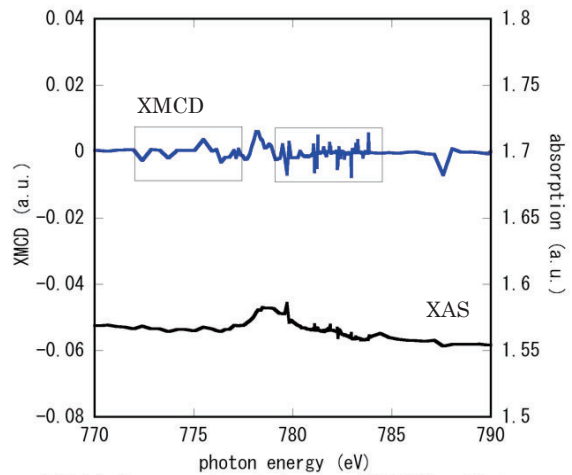


図4 SrLaCoフェライトのCo L-edgeのXAS, XMCDスペクトル
(本実施課題結果)

スパイクノイズが Co L-edge についても観測され (図 4 の四角で囲った領域)、非常に S/N 比が悪いデータであった。一方、2009B1815 課題の結果ではこのようなノイズは観察されていない。15K の測定では、先述同様 XAS ならびに XMCD スペクトル強度の低下が見られ、スペクトルの観測ができなかった。

今後の課題：

XAS、XMCD スペクトルピークについて微小な温度変化をより詳細に評価する必要がある。そのためには本課題で生じたスパイクノイズの解消による S/N 比向上と、低温下でもできるだけチャージアップの影響がない試料を検討する必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] Y.Kobayashi et al, J. Ceram. Soc. Japan, 119 [4] (2011) 285-290.
- [2] J. M. Le Breton et al, IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 2952.