



# 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2015I006  
研究責任者： 小林義徳（日立金属株式会社 磁性材料研究所）  
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-16A  
利用期間： 2015年11月～2016年3月

## La-Co 置換フェライトの XMCD 解析 XMCD analysis of La-Co substituted ferrite

小林 義徳<sup>1,2</sup>、中川 貴<sup>2</sup>、山本 将貴<sup>1</sup>、代永 彩夏<sup>2</sup>、大田 慧<sup>2</sup>  
Yoshinori Kobayashi<sup>1,2</sup>, Takashi Nakagawa<sup>2</sup>, Masaki Yamamoto<sup>1</sup>, Ayaka Yonaga<sup>2</sup>, Kei Oota<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日立金属株式会社、<sup>2</sup>大阪大学大学院工学研究科  
<sup>1</sup>Hitachi Metals, Ltd., <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University

**アブストラクト**：LaCo 置換フェライトの FeL 吸収端における極低温から室温までの XMCD 測定を検討した。ダウンスピン磁気モーメントを有する Fe とアップスピン磁気モーメントを有する Fe に起因する各 XMCD スペクトルの強度比が温度とともに変化しているのが確認でき、サイト毎に磁気モーメントの温度依存性が異なっていることが示唆された。

**Abstract**：XMCD spectra have been measured at the FeL absorption edge in the La-Co substituted ferrites from cryogenic temperature to room temperature. It was confirmed that the strength ratio of each XMCD spectrum due to Fe of the down spin magnetic moment and Fe of the up spin magnetic moment changed with temperature, and it was suggested that each Fe site has different temperature dependence of the magnetic moment.

**キーワード**： SrLaCo 系フェライト，CaLaCo 系フェライト，XMCD

### 1. はじめに：

六方晶系マグネトプランバイト型（M 型）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用されている。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ルギー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が期待されている。

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（ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）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<sup>[1]-[3]</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 Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁石特性を凌駕する Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石<sup>[4]</sup>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よるものが大き

い。Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系いずれの系（LaCo 置換フェライト）とも、長周期的な構造は M 型構造に属し、磁石特性の向上は Ca, La 等で置換したことにより、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。

そこで、磁性の起源となる電子の状態、磁気モーメントの Co 置換量依存性を XMCD により評価するとともに、磁気物性向上の起源を解明することを目的とし、本課題では磁気総和則にもとづいた LaCo 置換フェライトにおける Co 置換サイトの軌道磁気モーメントの寄与を定量的に評価するための磁気構造解析手法を構築することとした。

### 2. 実験：

LaCo 置換フェライトにおいては、Co イオンの軌道磁気モーメントが結晶場によって消失せず、結晶磁気異方性定数が大きくなることで異方性磁界が向上すると考えられている。また、同じ Co 置換量において Ca-La-Co 系フェライトは Sr-La-Co フェライトよりも異方性磁界が 20% 高く、Co の占有サイトあるいは占有割合によっ

ても結晶磁気異方性への寄与（上記考えからすれば軌道磁気モーメントの寄与）が異なっていることが示唆される。

La-Co 置換フェライトにおいて Co が占有するサイトは中性子回折および XAFS によって、M 型構造中のいわゆるスピネルブロックにおける  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_h$ 、 $\text{Fe}^{3+}\text{O}_h$ 、 $\text{Fe}^{3+}\text{T}_d$  を占有することが示唆されている [5], [6]。以上より、Sr-La-Co、Ca-La-Co の両組成系において、FeL 吸収端 XMCD スペクトルの各ピーク強度の組成依存性と CoL 吸収端 XMCD スペクトルの各ピークアサインおよび強度の組成依存性を調査し、La-Co 置換フェライトの Co 濃度に対する各サイトの軌道磁気モーメントの寄与を、磁気総和則にもとづき定量的に評価することが本実験の全体概要である。なお本課題は、上記定量評価の可能性を検証するためのフィージビリティスタディとして、La-Co 置換フェライトの Fe ならびに CoL 吸収端における極低温（絶対零度近傍、液体 He 冷却）から室温までの XMCD 測定を検討した。

Table 1 The composition of samples

| Sample name      | Chemical formula   |
|------------------|--|
| Sr ferrite       | $\text{SrFe}_{11.6}\text{O}_{19}$  |
| Sr-La-Co ferrite | $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{19}$<br>$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{19}$ |
| Ca-La-Co ferrite | $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_a$ ,<br>$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.10}\text{Co}_{0.30}\text{O}_a$     |

一連の XMCD 測定は最大磁場を  $\pm 5\text{T}$  として、全電子収量法で測定した。試料は、Sr 系フェライト、Sr-La-Co 系フェライト、Ca-La-Co 系フェライトの 3 組成系とした。各フェライトの組成を Table 1 に示す。

### 3. 結果および考察：

測定温度を 6K から 300K とした Ca-La-Co 系フェライトの FeL 吸収端 XAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。なお、Fig. 2 では 710.5 eV 付近の XAFS スペクトル強度値で規格化した。温度の低下とともにバックグラウンドの影響が強くなることが確認できる。このことは、試料のチャージアップが影響したものと考えられる。測定温度を 6K とした Sr 系フェライトと Ca-La-Co 系フェライトの FeL 吸収端 XAFS スペクトルを Fig. 3 (Fig. 2 と同様 710.5 eV 付近の XAFS スペクトル強度値で規格化) に示す。Ca-La-Co 系フェライトに比べて Sr 系フェライトの方がバックグラウンドの強度が強くなっていることが確認できる。このことは、Ca-La-Co 系フェライトに比べて Sr 系フェライトの方が電気抵抗が高いために、試料のチャージアップの影響がより強くなったためであると考えられる。

測定温度を 6K ならびに 300K とした Ca-La-Co 系フェライトの FeL 吸収端 XAFS スペクトルと

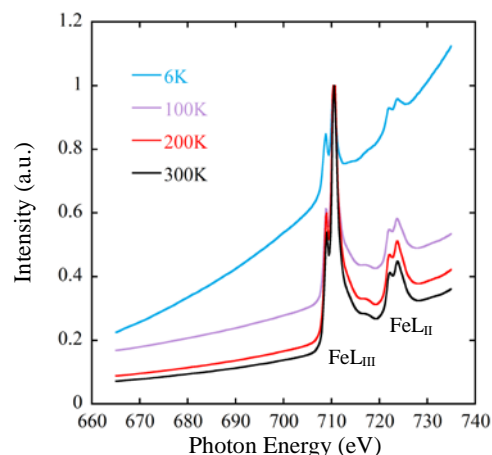


Fig. 2 Fe L-edge XAFS spectra for  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.10}\text{Co}_{0.30}\text{O}_a$  at 6 K, 100 K, 200 K and 300 K.

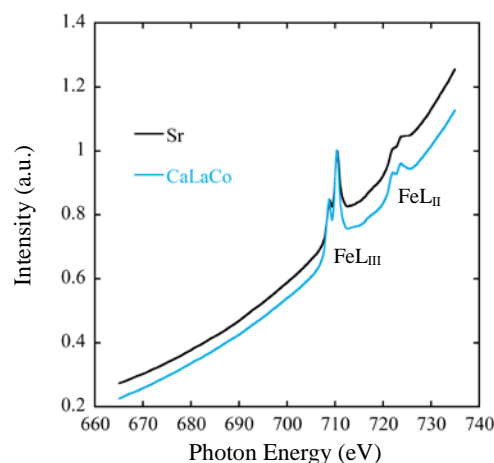


Fig. 3 Fe L-edge XAFS spectra for  $\text{SrFe}_{11.6}\text{O}_{19}$  and  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.10}\text{Co}_{0.30}\text{O}_a$  at 6 K.

XMCD スペクトルを Fig. 4(a), (b) に示す。Ca-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 スピンの磁気モーメントを有し、2a と 12k サイトはオクタヘドラルサイトとなる。一方、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し、4f<sub>1</sub> サイトはテトラヘドラルサイトとなる。従って、Fig. 4 中赤塗▼で示す FeL<sub>III</sub> 吸収端 XMCD スペクトルの上に凸なピークと、赤塗▲で示す下に凸なピークは、上記いずれかのサイト起因のスピンの磁気モーメントが混在したスペクトルである。Fig. 4 中赤塗▼で示す FeL<sub>III</sub> 吸収端の XMCD スペクトルの上に凸なピークと赤塗▲で示す下に凸なピークの相対強度比が温度とともに変化しているのが確認でき、サイト毎に磁気モーメントの温度依存性が異なっていることが示唆された。今後 XMCD スペクトルの各ピークが、どのサイト起因かをア

サインする必要がある。

今回 Co の L 吸収端における XAFS 測定と XMCD 測定を検討したが、バックグラウンドが著しく大きくなり、解析に値するデータが測定できなかった (Fig. 5 に例示)。Fe に対して Co 濃度が非常に低い (3at%) ことや、チャージアップの影響が示唆される。

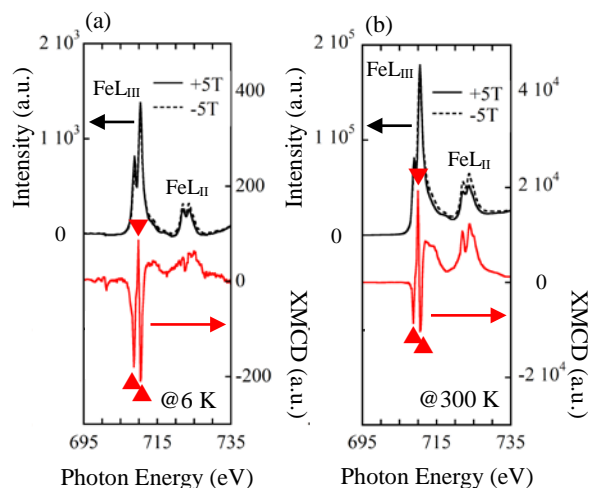


Fig. 4 Fe L-edge XAFS and XMCD spectra for  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.10}\text{Co}_{0.30}\text{O}_a$  at (a) 6 K and (b) 300 K.

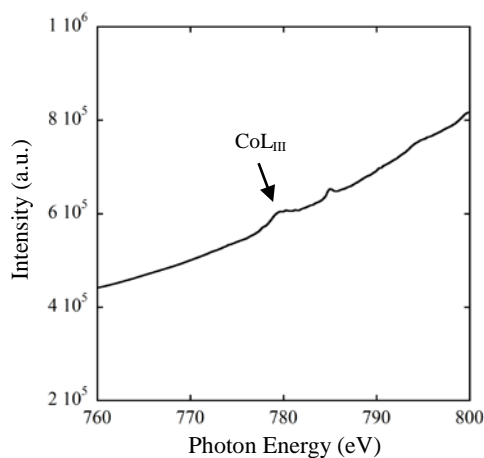


Fig. 5 Co L-edge XAFS spectrum for  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.10}\text{Co}_{0.30}\text{O}_a$  at 300 K.

#### 4. まとめ :

La-Co 置換フェライトの Fe ならびに CoL 吸収端における極低温 (絶対零度近傍、液体 He 冷却) から室温までの XMCD 測定を検討した。FeL 吸収端の XMCD 測定では、ダウンスピン磁気モーメント ( $4f_1$ 、 $4f_2$  サイト) を有する Fe とアップスピン磁気モーメント (2a、2b、12k サイト) を有する Fe に起因する各 XMCD スペクトルの強度比が、温度とともに変化しているのが確認でき、サイト毎に磁気モーメントの温度依存性が異なっていることが示唆された。この温度依存性に関して、組成系あるいは Co 濃度による差異

を今後解析する予定である。また、磁気総和則にもとづいた La-Co 置換フェライトにおける Co 置換サイトの軌道磁気モーメントの寄与を定量的に評価することが本研究の最終目標であるが、Co の XMCD 測定では解析に値するデータが得られず、大きな課題が残った。全電子収量法であればチャージアップを軽減するための試料の前処理あるいは、測定手法を透過法で検討することなど測定手法の見直しで改善できる可能性があり、引き続き検討を進めたい。

なお、本研究は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき、実施した。

#### 参考文献

- [1] K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio and H. Taguchi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 23 (1999) 1093-1096.
- [2] H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami and H. Taguchi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 23 (1999) 1097-1100.
- [3] Y. Ogata, T. Takami and Y. Kubota, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 50 (2003) 636-641.
- [4] Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda and S. Toyota, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 55 (2008) 541-546.
- [5] Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi and T. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119[4], (2011) 285-290.
- [6] Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi and T. Nakagawa, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 63 (2016) 101-108.

成果発表状況 : 特になし

yoshinori.kobayashi.sp@hitachi-metals.com