



先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】
フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2008I003
研究責任者： 小林義徳 日立金属（株）ネオマックスカンパニー磁性材料研究所
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-9A
利用期間： 平成20年10月～平成21年2月

課題名

XAFSによる高性能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 high performance M-type ferrites by XAFS

小林 義徳、尾田 悦志
Yoshinori Kobayashi, Etsushi Oda

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

アブストラクト：Caを微量含む試料のCaK吸収端XAFS測定において、SPring-8のBL14B2で測定したものに比べて、フォトンファクトリーのBL9Aで測定したもののほうがS/Nの良いデータが得られることがわかった。また、焼結バルク試料のラップ研磨により試料厚みを検討し、S/Nを改善できることを確かめた。

abstract：Ca K-edge XAFS spectra of samples that contain a small amount of Ca were obtained on the BL-9A at PF. The S/N ratio of these spectra is better compared with the spectrum measured on the BL-14B2 at SPring-8. The S/N ratio of Ca and Co K-edge XAFS spectra has been improved by examining the influence of sample thickness by lap grinding the sintered sample.

キーワード：高性能フェライト磁石、CaK吸収端XAFS、CoK吸収端XAFS

1. はじめに：M型フェライト磁石は、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おり、自動車の電装用、エアコン・冷蔵庫などの家電製品用のモーターに利用されるなど、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。

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ーが必要で、そのモーターの効率は使われる磁石の性能に左右される。しかしながら、ここ10年ほどで開発されたM型フェライトの特性はほぼ横ばいで、より飽和磁化 J_s が強く、異方性磁界 H_a の高いM型フェライト磁石が渴望されていた。

近年当社は、詳細な組成検討により、Sr系M型フェライト($SrFe_{12}O_{19}$)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型フェライトと^[1]、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型フェライト磁石の開発に成功した^[2]。この高性能化した要因は 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系M型フェライトの組成検討により磁気特性、特に H_a が大幅に向上したが、いまのところその要因がよくわかっておらず今後さらなるフェライト磁石の高性能化のための材料設計をする上で、その要因解明が非常に重要である。いずれの系とも、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。以上の観点から、(Sr, Ca)-La-Coフェライト磁石の結晶構造、特に磁性原子であるCo、Feの結晶中でのサイト分布を解明することを目的とした。

2. 実験：これまでに、申請者らのグループはSPring-8のBL14B2において、La、Sr、Fe、Co、CaのXAFS測定を実施した。Ca、CoK吸収端のXAFSに関しては、微量成分であること、SPring-8のBL14B2においては、CaK吸収端のエネルギー(4keV)領域ではX線強度が不足しているなどの理由により、また試料調整にも問題があり、解析に値するSNのよいデータは得られていなかった^[3]。そこで本課題では、まず(Sr, Ca)-La-Coフ

フェライトのCa、CoK吸収端のXAFS測定手法を確立することを目標とする実験を行った。以下実験方法について説明する。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 $Sr_{1-x}La_xFe_{n-x}Co_yO_a$ 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12試料とし、各フェライトのCo、CaのK吸収端透過XAFSをBL9Aにおいて測定した。その際、適正試料厚みを決定するために、焼結したバルク試料をラップ研磨により、試料厚み100、75、50 μm (いずれも直径10mm)に加工したものを準備し、事前にXAFS測定を実施した。モノクロメータに関しては、Si (111)を使用した。

3. 結果および考察：図1に厚みの異なる試料(図1-(a)100 μm 、図1-(b)75 μm 、図1-(c)50 μm)で測定したCoK吸収端のEXAFS振動を示す。試料厚みが75、100 μm の時は $k=6.2 \text{ \AA}^{-1}$ あるいは $k=8.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にノイズ(図中矢印)が存在しS/Nがよくないが、50 μm の時にノイズが消失しS/Nが改善された。以上より、CoK吸収端測定用の試料は直径が10mmの試料を用いた場合、厚みが50 μm の試料が適正であることがわかった。このことは、CaK吸収端の測定でも同様であった。図2にSPring-8 BL14B2(図2-a)およびPF BL9A(図2-b)で測定したCaK吸収端のEXAFS振動を示す。SPring-8の測定結果は $k=2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にEXAFS振動がわずかに観察されるが、kがそれ以上の領域では非常にノイズが多く振動はほとんど観察できなかった。一方で、PFにおける測定結果ではノイズが消失しS/Nを大幅に改善することができた。

4. まとめ：フォトンファクトリーのBL9Aにおいて、試料調整方法を適正化することで、微量成分のCa、CoなどがSPring-8に比べてS/Nの良いデータが得られ、Ca、CoK吸収端のXAFS測定手法を確立するという当初の目標が達成された。

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)精密化を行うこととし、得られた結果を高性能フェライト磁石材料設計指針として活用を検討したい。

今後の課題としては、得られた局所構造解析結果が、磁気構造として妥当なものかの検証の必要があるため、XMCDやX線磁気共鳴散乱などの実験を検討したい。

参考文献

- [1] 緒方、高見、久保田；J. Jpn. soc. Powder Metallurgy, 50(2003)636
- [2] 小林、細川、尾田、豊田；J. Jpn. soc. Powder

Powder Metallurgy, 55 (2008) 541

- [3] 小林、尾田、西内、広沢、中川；SPring-8 重点産業利用課題成果報告書，2008A (2008) 7

成果発表状況

なし

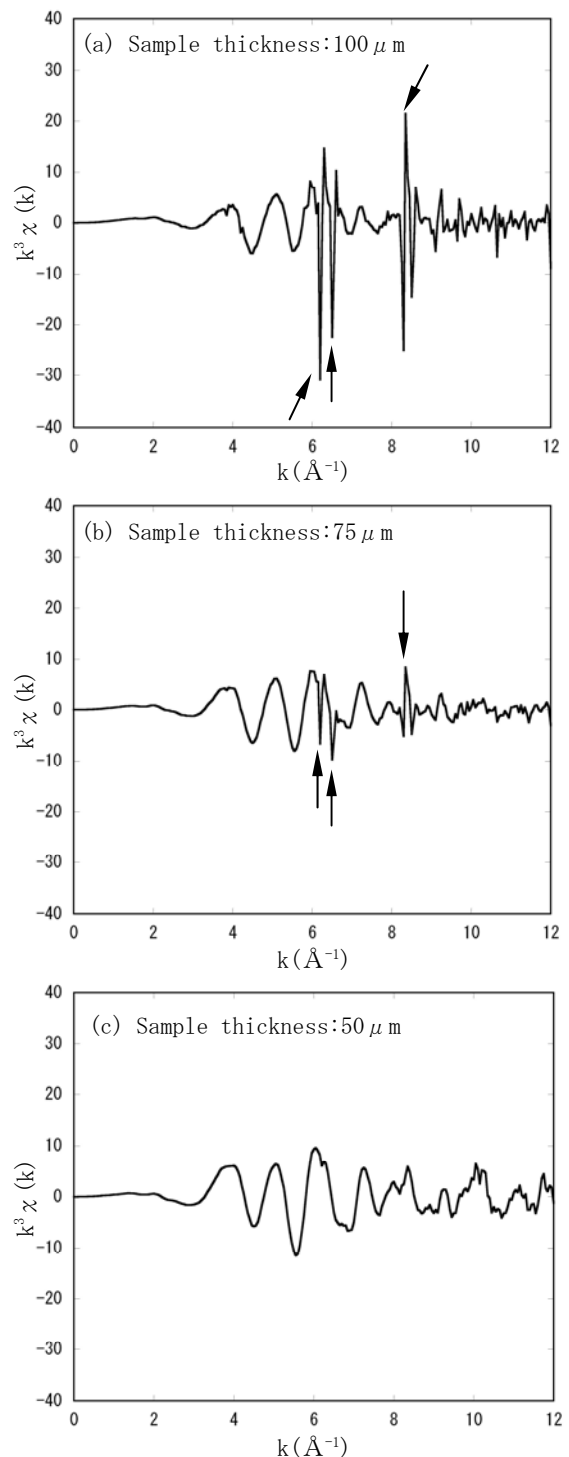


図1. $Ca_{1-x}La_xCo_yFe_{2n-y}O_a$ のCoのEXAFS振動 $k^3 \chi(k)$ (BL9A)

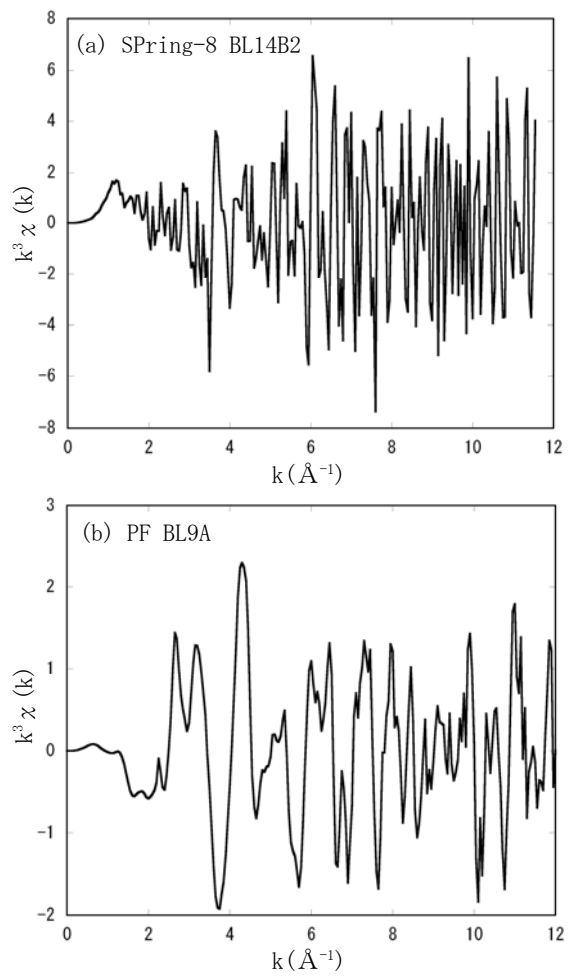


図 2 . $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2n-y}\text{O}_a$ の Ca の EXAFS 振動 $k^3 \chi(k)$
(BL9A)