

(様式第4号)

**実施課題名** 異常分散 X 線回折による六方晶 M 型フェライトの  
結晶構造解析

**English** Structure Analysis of M-type Hexaferrite by Anomalous  
X-ray Scattering

**著者氏名** 尾田 悦志  
**English** Etsushi Oda

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

**1 . 概要**

La-Co 置換六方晶 M 型 Sr フェライト ( $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ ) における  $\text{Co}^{2+}$  の置換サイトを Fe-K 吸収端での異常分散 X 線回折測定で調査した。  $\text{Co}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  の  $4f_1$  または  $12k$  サイトを置換した場合に比較的良好なフィッティング結果を得たが、吸収端での測定ではバックグラウンドの低減が十分でなく、解析結果には任意性が大きい。

**( English )**

The site distribution of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in La-Co substituted hexagonal M-type Sr-ferrite sample ( $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ ) was investigated by anomalous X-ray scattering (AXS) experiments at Fe-K edge. Better S-parameters, goodness-of-fit indicators, were obtained when Co is assumed to be located on the  $4f_1$  or  $12k$  site. However reduction of background was not enough, so the result of the analysis is changeable at will.

**2 . 背景と研究目的：**

M 型マグネトプランバイト構造を有するフェライト磁石 (組成式： $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，空間群： $P6_3/mmc$ ) は、モータやスピーカー用などの様々な分野で用いられている<sup>1)</sup>。近年、電子部品の小型化・高性能化の影響で、更なる高性能フェライト磁石の開発が強く要望されている。

我々はフェライト磁石の  $\text{Sr}^{2+}$  の一部を  $\text{La}^{3+}$  で、 $\text{Fe}^{3+}$  の一部を  $\text{Co}^{2+}$  で置換することで、残留磁束密度と固有保磁力を大幅に向上させたフェライト磁石の開発に成功した<sup>2)</sup>。

磁石特性向上の原因は、 $\text{Fe}^{3+}$  の一部を  $\text{Co}^{2+}$  で置換したことにより飽和磁化および異方性磁場が変化するためと考えられている。従って、今後さらに磁石特性を向上させるためには、結晶構造を詳細に調査し、構成元素、特に  $\text{Co}^{2+}$  の占有サイトを特定し、その役割を理解することが必要である。

ところが、Fe と Co などの原子番号が隣接する元素は原子散乱因子にほとんど差が無く、通常の X 線回折(XRD)では両者の区別は非常に困難である。しかし、Fe の吸収端近傍での異常散乱を利用した異常分散 X 線回折(AXS)を行えば、Fe と Co を区別した構造解析ができる可能

性がある<sup>3)</sup>。

本研究では、まず AXS の測定手法の確立を目的とし、ケミカルシフトの影響を考慮した Fe-K 吸収端エネルギーの精密特定、および特定した Fe-K 吸収端での XRD を行った。

**3 . 実験内容：**

測定試料は  $\text{SrCO}_3$ ， $\text{La}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末を用いた固相反応法で作製した。まず、各原料粉末を  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  の組成になるように秤量し、水を溶媒とするボールミルで 4h 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。得られた仮焼成体を、水を溶媒とするボールミルで、平均粒度が約  $1.0\mu\text{m}$  (空気透過法) になるまで粉碎後、乾燥した。得られた乾燥粉を成形後、1373K で 1h、大気中で焼成して測定用の多結晶試料片を得た。

XRD は九州シンクロトロン光研究センター (佐賀 LS) の BL15 で行った。分光器は Si(111) 二結晶モノクロメータ、集光鏡は擬似トロイダルミラー、多軸回折計を用いた反射法で検出器には NaI シンチレーションカウンターを用いた。まず、回折強度のシミュレーションにより

Fe-K吸収端近傍で回折強度が低下する(114)面と回折強度が増大する(205)面の回折強度のX線エネルギー依存性を詳細に測定し、両回折強度の比から正確なFe-K吸収端エネルギーを特定した。その後、特定したFe-K吸収端および異常散乱の影響が低いFe-K吸収端より0.1keV低いエネルギーでXRD測定を行った。2θは16.9~59.7°の範囲で断続的に選択し、Fe-K吸収端では0.2°間隔、それ以外には0.1°間隔で測定した。得られた回折データの解析にはRIETAN-FP<sup>4)</sup>を用いた。

#### 4. 結果、および、考察：

Fig.1 に(205)面と(114)面の回折強度および両回折強度の比の X 線エネルギー依存性を示す。両回折強度の極大・極小値は明確ではないが、回折強度比は7.135keVで鋭い極大値を示した。これ以降、この X 線エネルギーを本実験試料におけるケミカルシフトにより変化した Fe-K 吸収端エネルギーとして扱う。

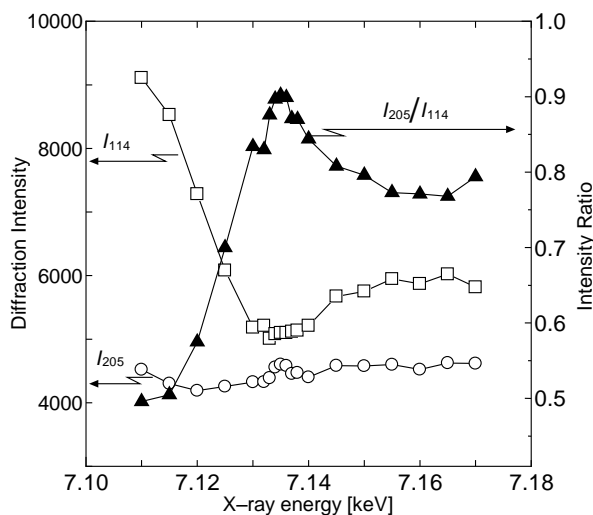


Fig.1 Diffraction intensity  $I_{114}$ ,  $I_{205}$  and intensity ratio  $I_{205}/I_{114}$  of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  as a function of X-ray energy.

Fig.2 に面間隔の逆数に対する X 線エネルギー7.135keVと7.035keVにおける回折強度を示す。いずれも M 型の回折強度しか見られず、M 型単相であることが分かる。7.035keV では異常散乱の影響がないため、バックグラウンドの低い比較的良好なパターンが得られているが、7.135keV ではソーラスリットでも十分に除去し切れなかったバックグラウンドが強く検出されている。また、その強度は回折角に対して一部不連続的に変化している。このようなバックグラウンドを低減させるためにはソーラスリットのみでは不十分であり、検出器前へのアナライザー結晶の設置などのハード面での対策が不可欠と考えられる。次に両パターンを詳細に見てみると、7.135keV において  $0.429\text{\AA}^{-1}$  近

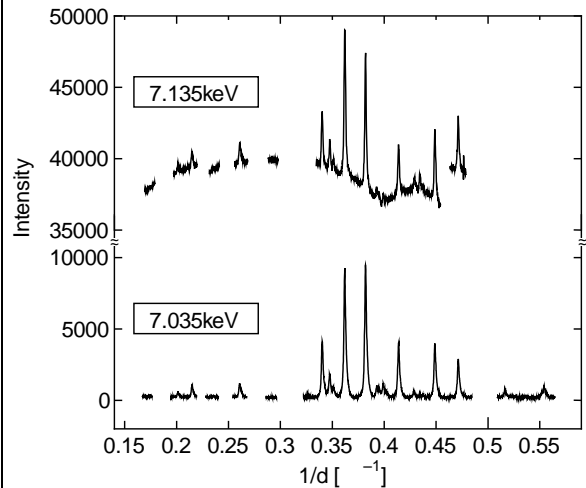


Fig.2 Diffraction patterns of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  at X-ray energies of 7.135keV and 7.035keV.

傍の(116)面と(204)面、および  $0.434\text{\AA}^{-1}$  近傍の(0010)面の回折強度が X 線の異常分散効果により大きくなっていることがわかる。

まず7.035keVのパターンから  $\text{Fe}^{3+}$ と  $\text{Co}^{2+}$ を区別せず、 $\text{Fe}^{3+}$ のみとして各原子の分率座標と原子変位パラメータを決定し、その値を7.135keVの解析に用いることで  $\text{Fe}^{3+}$ と  $\text{Co}^{2+}$ のサイト占有率を決定することとした。Fig.3 に7.135keVのパターンの Rietveld 解析結果を示す。断続的なデータであり、かつ原子変位パラメータを等方性かつ同一種類の原子で共通にしたにもかかわらず、S 値は 1.35 であり比較的良好な解析が出来ていると考えられる。

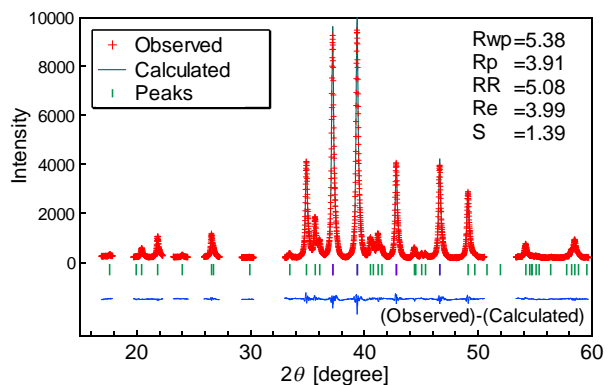


Fig.3 A result of Rietveld analysis for XRD pattern of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  measured at 7.035keV.

そこで、7.035keVで精密化した構造パラメータを用いて7.135keVの Rietveld 解析を行った。7.135keVではFig.2からバックグラウンドの変曲点がある  $1/d=0.4\text{\AA}^{-1}$  近傍およびバックグラウンドの不連続性が著しい  $1/d=0.465\text{\AA}^{-1}$  以上のデータを除外して解析を行った。Fig.4 にその結果の一例を示す。Coの置換サイトとしてはFeの5個のサイト(2a, 4e, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 12k)<sup>5)</sup>の中で4f<sub>1</sub>または12kを占める場合に比較的良好なフィッ

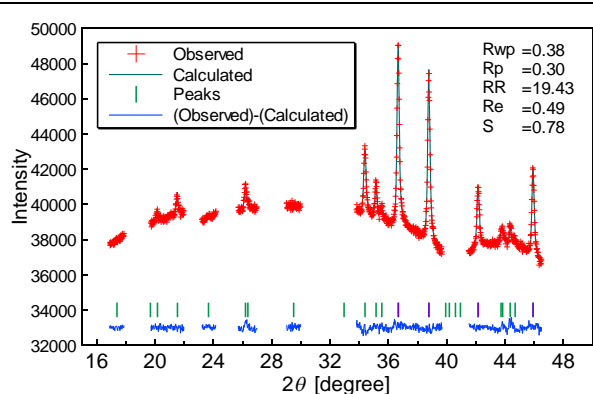


Fig.4 Typical result of Rietveld analysis for AXS pattern of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  measured at 7.135keV.

ティング結果が得られた。しかしバックグラウンドが非常に大きいため、見かけ上の R 因子は小さく評価されており、バックグラウンドの引き方による解析結果の任意性が大きい。解析結果の信頼性を向上させるためにはバックグラウンドを低減させた測定が必要と考えられる。

#### 5 . 今後の課題 :

本実験が BL-15 における初めての異常分散 X 線回折測定であった。今回、Fe-K 吸収端の特定までは問題なく測定できたが、 $\text{Co}^{2+}$  の占有サイトの特定までには至らなかった。その主要な原因は吸収端における回折測定でバックグラウンドを十分低減できなかったことと考えられる。本実験では現状で出来る限りの対策をして頂いたが、今後さらにハード面の充実が必要と考えられる。

#### 6 . 論文発表状況・特許状況

- [1] 久保田裕, 岩崎洋, 緒方安伸: 特許第 2922864 号.
- [2] 緒方安伸, 高見崇, 久保田裕: 粉体および粉末冶金 50 (2003) 636-641.

#### 7 . 参考文献

- 1). J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959).
- 2). 緒方安伸, 高見崇, 久保田裕: 粉体および粉末冶金 50 (2003) 636-641.
- 3). T. Nakagawa, Y. Takada, Y. Fukuta, T. Nishio, T. Tachibana, T. Shimada and T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 994-998.
- 4) F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom., 130:15 (2007)
- 5) J. Muller and A Collomb: J. Magn. Magn. Mater. 103(1992)194-203.

#### 8 . キーワード

異常分散 X 線回折, M 型マグネトプランバイトフェライト, Fe-K 吸収端