

(様式第4号)

実施課題名 M型フェライトの結晶構造解析
English Structure Analysis of M-type Hexaferrite

著者氏名 尾田 悦志, 小林 義徳
English Etsushi Oda, Yoshinori Kobayashi

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

デバイ-シェラーカメラによる六方晶 M 型フェライト ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$) の異常分散 X 線回折測定を Fe-K 吸収端で行った。しかし、バックグラウンドが大きく、回折線を観察することはできなかった。原因は蛍光 X 線の発生によるバックグラウンドの増大と試料による透過 X 線の吸収と考えられる。

(English)

Anomalous X-ray scattering (AXS) experiments were tried at Fe-K edge with hexagonal M-type ferrite sample ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$) using Debye-Scherrer camera. However no peak was observed in AXS pattern because of the influence of the fluorescent X-ray and absorption of X-rays occurring along their trajectory in the materials.

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¹⁾。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 Sr の一部を Ca や La で置換し, Fe の一部を Co 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^{2), 3)}。

磁石特性向上の原因は, Fe の一部を Co で置換したことによる飽和磁化および異方性磁界が変化するためである。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 Co の占有サイトを特定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殆ど差が無く, 通常の X 線回折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⁴⁾。

本研究では, まず異常分散 X 線回折の測定手法の習熟を目的とし, Fe-K 吸収端近傍での X 線回折を行った。

3. 実験内容：

測定試料は SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Co_3O_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) になるまで粉砕後, 乾燥した。得られた微粉碎粉を 1173K で 1h, 大気中で熱処理して測定用の試料粉末を得た。

異常分散 X 線回折には佐賀 LS の BL19 でデバイ-シェラーカメラを用い, 室温で測定した。Table 1 に測定に用いた X 線のエネルギーおよび用いたガラスキャピラリーの内径の条件を示す。

Table 1 X 線回折測定条件

No.	X 線エネルギー [keV]	キャピラリー内径 [mm]
1	7.1 (Fe-K 吸収端)	0.3
2	7.0	0.3
3	12.0	0.3
4	7.0	0.7

4. 結果、および、考察：

Fig.1 に内径 0.3mm のガラスキャピラリーを用い、Fe-K 吸収端のエネルギー 7.1keV (条件 1) と吸収端を外した 7.0keV の X 線エネルギー (条件 2) における X 線回折パターンを示す。両回折パターンとも回折強度が弱く、S/B 比が小さい。条件 2 のパターンでは $2\theta \geq 30^\circ$ で明瞭な回折線が観察されるが、低角側ではバックグラウンドに埋もれて回折線がほとんど観察できない。また、条件 1 のパターンでは回折線が一本も観察できなかった。

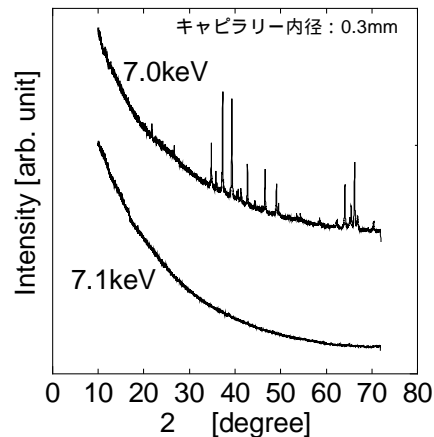


Fig.1 X 線エネルギー 7.0keV と 7.1keV での $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の X 線回折パターン

Fig.2 に内径 0.3mm のキャピラリーを用いて X 線エネルギーを 12keV とした場合 (条件 3)、および内径 0.7mm のキャピラリーを用いて X 線エネルギーを 7.0keV とした場合 (条件 4) の X 線回折パターンを示す。条件 3 の場合には条件 1 よりも回折強度が強いため、回折線をかなり明瞭に確認できるが、まだ S/B 比は小さく、低角側のバックグラウンドは大きい。そして、

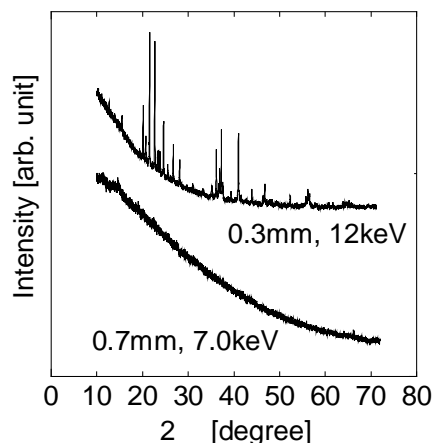


Fig.2 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の X 線回折パターンと X 線エネルギーおよびキャピラリー内径との関係

条件 4 では Fe-K 吸収端を外しているにもかかわらず、回折線がまったく確認できなかった。キャピラリー内径を大きくして試料の体積を増加させたことで回折線が消滅したことから、条件 4 では X 線が試料を透過できなかったと考えられる。

以上の結果から、条件 1 の Fe-K 吸収端における異常分散 X 線回折で回折線が観察できなかった原因は、蛍光 X 線によるバックグラウンドの増大に加え、試料による入射 X 線の吸収により回折強度が小さいためと推測される。

5. 今後の課題：

BL-19 のデバイ-シェラーカメラでは試料と検出器との間にソーラスリットやアナライザー結晶を設置できないため、Fe の吸収端以上のエネルギーを用いると蛍光 X 線によるバックグラウンドの低減が不可能である。また、試料による X 線の吸収も大きいため、Fe-K 吸収端における異常分散 X 線回折を行うためには反射法を用いる必要がある。また、試料は選択配向を起こしやすいため、反射法での測定の際には、選択配向を抑制した試料の作製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] 小林義徳, 細川誠一, 豊田幸夫: 特開 2006-104050.
- [3] 緒方安伸, 高見崇, 久保田裕: 粉体および粉末冶金 50 (2003) 636-641.
- [4] 小林義徳, 細川誠一, 尾田悦志, 豊田幸夫: 粉体粉末冶金協会講演概要集平成 19 年度秋季大会 (2007) p168.

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). 小林義徳, 細川誠一, 尾田悦志, 豊田幸夫: 粉体粉末冶金協会講演概要集平成 19 年度秋季大会 (2007) p168.
- 4). T. Nakagawa, Y. Takada, Y. Fukuta, T. Nishio, T. Tachibana, T. Shimada and T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 994-998.

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

