

酸化物永久磁石材料の磁気構造解析

Magnetic Structure Analysis of Oxide Magnetic Materials

尾田 悦志¹⁾ 細川 誠一¹⁾ 小林 義徳¹⁾ 井川 直樹²⁾ 山内 宏樹²⁾
 Etsushi ODA Seiichi HOSOKAWA Yoshinori KOBAYASHI Naoki IGAWA Hiroki YAMAUCHI

¹⁾日立金属(株) ²⁾原子力機構

粉末中性子回折パターンの Rietveld 解析により六方晶 M 型マグネトプランバイト構造を有するフェライト $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ および $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の中の Fe^{3+} と Co^{2+} の占有サイトの特定に成功し、磁気特性と結晶構造との関係に対する理解を深めることができた。

キーワード：中性子回折, Rietveld 解析, SrLaCo 系フェライト, CaLaCo 系フェライト

1. 目的

六方晶 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： $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ）は、希土類磁石その他の磁石と比べて、化学的安定性および特に高温側での磁氣的安定性に優れている[1][2]。また、主原料が酸化鉄であることからコストパフォーマンスにも優れていることから世界的に主流な磁石材料である。その主な用途はモータやスピーカー用であり、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。

フェライト磁石の高性能化の手法は、焼結磁石の結晶配向度の向上や結晶粒の微細化などによる組織の改良および主成分元素を他の元素で置換して飽和磁化や異方性磁界の向上させる組成の改良の2種類に大別できる。当社では組成の改良としてフェライト磁石の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で、 Fe^{3+} の一部を 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 SrLaCo 系フェライト磁石の開発に成功し[3]、現在では NMF-9 シリーズとして市場に供給している。さらに、筆者らは SrLaCo 系フェライトの Sr^{2+} を Ca^{2+} で全て置換し、 La^{3+} および Co^{2+} の置換量を増加させることで SrLaCo 系フェライト磁石を上回る世界最高の磁石特性を有する CaLaCo 系高性能フェライト磁石の開発に成功した[4]。

磁石特性向上の原因は、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換したことにより飽和磁化および異方性磁界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 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。SrLaCo 系フェライトにおいては Breton らが $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ において中性子回折による解析では La^{3+} は Sr^{2+} の 2d サイト、 Co^{2+} は Fe^{3+} の 4f₁ サイト、メスバウアー解析では Co^{2+} は Fe^{3+} の 4f₂, 2a および 2b サイトを置換していると報告している[5]。本研究では CaLaCo 系フェライトにおける元素置換による磁気特性と結晶・磁気構造への影響の関係を明らかにするため、各構成元素、特に磁性元素に着目してその占有サイトを決定し、 Fe^{3+} および Co^{2+} のスピン状態を解析することを目的とする。

2. 方法

測定試料は SrCO_3 , CaCO_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 Table 1 に示した組成になるように秤量し、純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、大気中で仮焼成して、測定用の粉末試料を得た。

中性子回折には JRR-3 の HRPD を用いた。Ge(331) のモノクロメータを用い、中性子の波長は 0.1823nm、コリメータは 12'-40'-sample-6' とした。測定 2 θ は 2.50~162.40° で $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ とした。試料ホルダーはバナジウム製の円筒（直径 10mm）を用いた。測定温度は室温およびキュリー点以上となる高温（723~733K，真空中）とした。得られた回折データの構造解析には RIETAN-FP および VESTA[6] を用いた。

3. 研究成果

Fig. 1 に磁気秩序状態である室温および常磁性状態である 723K における $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の粉末中性子回折パターンを示す。室温の回折パターンでは 723K のパターンと比較して強度が増大しているピークが見られ、特に $2\theta = 20^\circ$ 近傍に見られる (100) 面と (101) 面のピークで顕著に確認される。ピーク強度の変化は磁気秩序状態において中性子の核散乱に磁気散乱が加わったためであり、常磁性状態と比較して磁気秩序

Table 1 Composition and structural parameter of sample powders for neutron diffraction.

Sample	a [nm]	c [nm]	Volume of the Unit Cell [nm ³]
SrFe ₁₂ O ₁₉	0.5885	2.3059	0.6915
Sr _{0.9} La _{0.1} Fe _{11.5} Co _{0.1} O ₁₉	0.5882	2.3053	0.6907
Sr _{0.8} La _{0.2} Fe _{11.4} Co _{0.2} O ₁₉	0.5884	2.3034	0.6906
Sr _{0.5} La _{0.5} Fe _{10.1} Co _{0.3} O ₁₉	0.5886	2.3004	0.6902
Ca _{0.5} La _{0.5} Fe _{10.1} Co _{0.3} O ₁₉	0.5893	2.2956	0.6904

状態で特に新たなピークが観察されないことから、Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉は強磁性体と確認された。また同様の結果がその他の全ての試料で得られており、いずれも強磁性体であることが確認された。

Fig.2 に室温における Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ の粉末中性子回折パターンの Rietveld 解析結果を示す。Rietveld 解析には Muller らが SrFe₁₂O₁₉ について報告した結晶構造を初期値として用いた[7]。事前に X 線回折で構成相を調査したときには 5 試料いずれも六方晶 M 型フェライト単相であったが、中性子回折パターンを詳細に調査すると、Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ ではわずかながら CoFe₂O₄ のピークが確認されたので、Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ のみ六方晶 M 型フェライトと CoFe₂O₄ の 2 相とし、CoFe₂O₄ は格子定数と尺度因子のみ精密化した。また Fe³⁺ の磁気モーメントの絶対値は全サイト共通とし、Co²⁺ の磁気モーメントの絶対値は Co²⁺ の絶対量が少ないことから精密化を行わないこととした。原子変位パラメータは等方的かつ同一種類の原子および同一サイトでは共通とした。

Table 1 に室温における格子定数と単位格子の体積を示す。SrLaCo 系フェライトでは La および Co 置換量の増大に伴って a 軸方向へ膨張し、c 軸方向に収縮する傾向であり、SrFe₁₂O₁₉ と比較して単位胞体積が減少している。Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ でも同様の傾向が見られ、Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ と比較して a 軸方向への膨張量と c 軸方向の収縮量が大きい、単位格子体積はほぼ同じ値となった。

Table 2 に室温における Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.4}Co_{0.2}O₁₉、Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ および Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ の粉末中性子回折パターンの Rietveld 解析から求めた Fe³⁺ と Co²⁺ の占有サイトと占有率をまとめて示す。ここで Fig.3 に示したように六方晶 M 型フェライト SrFe₁₂O₁₉ 中の Fe³⁺ サイトは 2a, 4e, 4f₁, 4f₂ および 12k の 5 種類であり[7]、Co²⁺ はこれらの 5 種類の Fe³⁺ サイトのいずれかを占有すると考えられる。Rietveld 解析の結果、Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.4}Co_{0.2}O₁₉ での Co²⁺ の占有サイトは 4f₁ 単独、または 4f₁ とその他の 4 サイトのいずれか 1 サイトからなる 2 サイトを占有する可能性が示唆され、4f₁ および 12k の 2 サイトを占有する場合に最も良好な S 値が得られた。また、Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ では 4f₁ とその他の 4 サイトのいずれか 1 サイトからなる 2 サイト、または 2a, 4f₁ および 4f₂ または 12k からなる 3 サイトを占有する可能性が示唆され、2a, 4f₁ および 12k を占有する場合に最も良好な S 値が得られた。これらの SrLaCo 系フェライトの解析結果は、

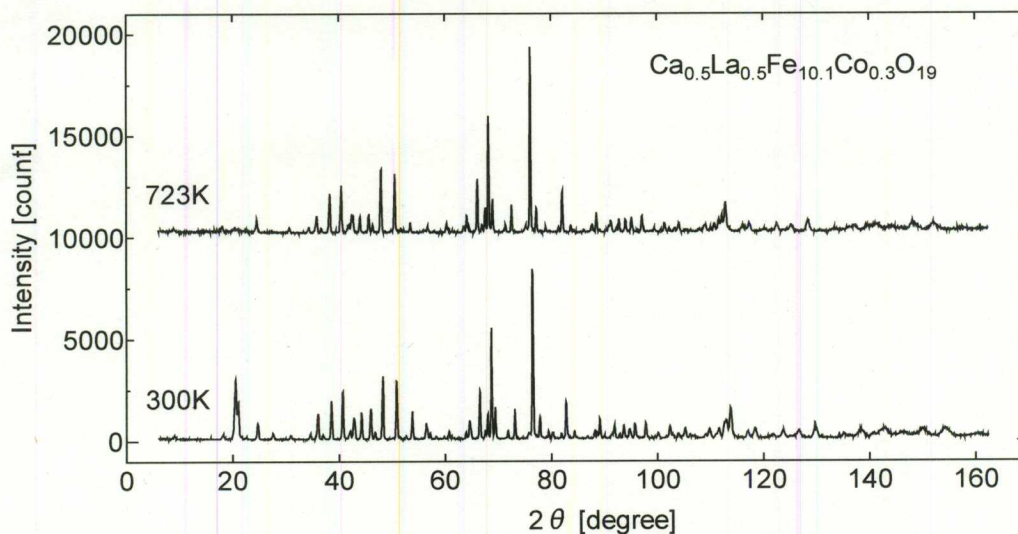


Fig.1 Typical neutron diffraction patterns of Ca_{0.5}La_{0.5}Fe_{10.1}Co_{0.3}O₁₉ powder recorded at 300K and 723K.

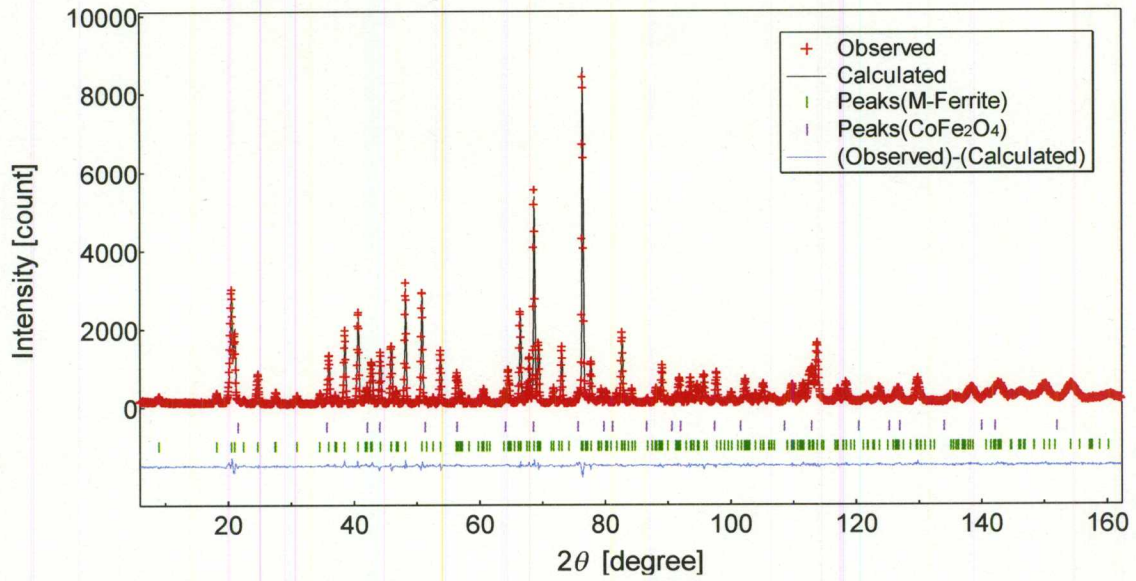


Fig.2 Typical result of Rietveld analysis for neutron diffraction patterns of $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ powder recorded at 300K.

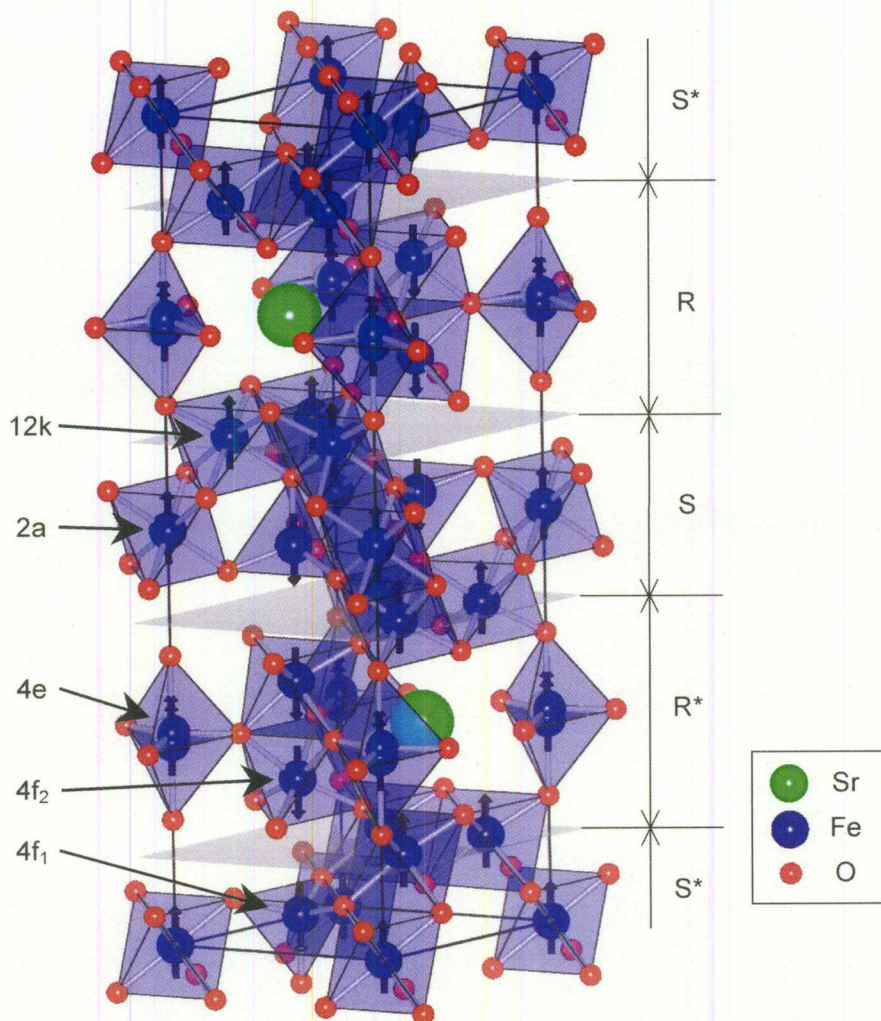


Fig.3 Crystal structure of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. R, S, R* and S* block are the components of stacking structure (The asterisks indicate those 180°-rotated around the c-axis.)

Table 2 Site distribution of iron and cobalt determined by Rietveld refinements of neutron diffraction patterns of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ powders recorded at 300K.

Wyckoff Letter	Coordination Number	Spin Direction	Fractional Occupation Number of Fe and Co					
			$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$		$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$		$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$	
			Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
2a	6	Up	1	—	0.939	0.061(20%)	0.935	0.065(22%)
4e	5	Up	0.5	—	0.5	—	0.5	—
4f ₁	4	Down	0.940	0.060(67%)	0.930	0.070(47%)	0.915	0.085(57%)
4f ₂	6	Down	1	—	1	—	1	—
12k	6	Up	0.990	0.010(33%)	0.984	0.016(32%)	0.989	0.011(22%)
Average Magnetic Moment of Fe			3.70 μ_B		3.77 μ_B		3.74 μ_B	
R_{wp}			8.04		8.58		7.25	
R_e			6.24		6.12		5.65	
S indicator			1.29		1.46		1.28	

Co^{2+} の占有サイトに 12k が含まれる点で Breton らによる $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ での報告と一致しない[5]. 一方 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ では 4f₁ と 2a および/または 12k を占有する可能性が示唆され、2a, 4f₁ および 12k を占有する場合に最も良好な S 値が得られた。また、いずれの試料でも Rietveld 解析により求められた Fe の絶対値は 3.7~3.8 μ_B であり、室温における Fe^{3+} の値としては妥当な値といえる。

4. 結論・考察

室温における粉末中性子回折パターンの Rietveld 解析により、六方晶 M 型マグネトプランバイト構造を有する SrLaCo 系および CaLaCo 系フェライト中の Co^{2+} の占有サイトの決定し、 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ では 2a を 22%, 4f₁ を 57% および 12k を 22% 占有していることが明らかになった。 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ と $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ を比較すると、 Co^{2+} の占有サイトは同じであったが、 Co^{2+} の占有率に差が見られ、 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の方が down-spin サイトを約 10% 多く占有しており、高磁化が得られる組成であることが示唆される。

本研究では磁性元素である Fe^{3+} と Co^{2+} に着目することで、5 種類ある Fe^{3+} サイト中の微量 Co^{2+} ($\text{Co}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{2+})=0.025$) でも占有サイト特定が可能であることが分かった。今後は、CaLaCo 系フェライトの高い磁気特性をさらに詳細に理解するためにも、非磁性元素の挙動にも着目し、粉末中性子回折で組成と結晶・磁気構造との関係をさらに系統的に調査することに加え、X 線回折や XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)等の手法を相補的に利用し、解析の正確度と精度を上げる必要がある。

5. 引用(参照)文献等

- [1] J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959).
- [2] E.P. Wohlfarth: "Ferromagnetic Materials Vol.3" Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands (1982).
- [3] Y. Ogata et al.: IEEE Trans. Magn. 35(1999)3334-3336.
- [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.
- [5] J.M Le Breton et al.: Ferrites, Proc. of the 8th Inter. Conf. (ICF8), Kyoto, p.199-201.
- [6] F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom. 130(2007)15-20.
- [7] J. Muller and A. Collomb: J. Magn. Magn. Mater. 103(1992)194-203.