



Title	Ca-La-Co系M型フェライト磁石の開発とその高性能化に向けた研究
Author(s)	小林, 義徳
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61755
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

Ca-La-Co 系 M 型フェライト
磁石の開発とその高性能化に
向けた研究

小林 義徳

2016 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科
ビジネスエンジニアリング専攻

目 次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 六方晶系マグネトプランバイト型フェライトの組成と磁気構造	4
1.3 フェライト磁石の作製プロセスと磁石特性との関係性	6
1.4 本研究の目的と論文の構成	8
参考文献	9
第2章 Ca-La-Co 系 M 型フェライトの開発と高性能化に関する検討	10
2.1 緒言	10
2.2 実験方法	12
2.2.1 Ca-La-Co 系フェライトの合成と焼結体の作製	12
2.2.2 通常法と熱処理再粉砕法の実験工程	12
2.3 Ca-La-Co 系フェライトの組成と磁石特性	14
2.3.1 組成領域 $y/x=1.0$ 、 $0.2 \leq x(=y) \leq 1.0$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) における 組成検討	14
2.3.2 組成領域 $y/x \leq 1.0$ 、 $x=0.5$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) における 組成検討	17
2.4 熱処理再粉砕法の適用による Ca-La-Co 系フェライト磁石の高性能化に 関する検討	23
2.4.1 微粉砕粉の粒子径比較 (通常法と熱処理再粉砕法)	24
2.4.2 焼結体組織の比較 (通常法と熱処理再粉砕法)	24
2.4.3 磁石特性の比較 (通常法と熱処理再粉砕法)	24
2.5 結言	27
参考文献	28

第3章 La-Co 置換 M 型フェライトの局所構造解析	29
3.1 緒言	29
3.2 中性子と放射光を用いた結晶構造解析	31
3.2.1 中性子回折を利用した局所構造解析	31
3.2.2 XAFS スペクトル分析を利用した局所構造解析	33
3.3 実験方法	36
3.3.1 Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの合成	36
3.3.2 XAFS、XMCD 測定試料の作製	36
3.3.3 中性子回折測定	36
3.3.4 XAFS 測定ならびに XMCD 測定	36
3.3.5 本研究における局所構造解析手法	37
3.4 実験結果および考察	39
3.4.1 中性子回折と EXAFS による Sr-La-Co 系 M 型フェライトの 局所構造解析	39
3.4.2 中性子回折と EXAFS による Ca-La-Co 系 M 型フェライトの 局所構造解析	45
3.4.3 XMCD による局所構造解析結果の妥当性検証	52
3.4.4 Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライト間の 飽和磁化差異要因に関する考察	56
3.5 結言	59
参考文献	60
第4章 Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の焼結組織が磁石特性に及ぼす 影響の解析	61
4.1 緒言	61
4.1 実験方法	62

4.1.1 Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結磁石の粒界相の解析における 試料作製と評価方法	62
4.1.2 Ca-La-Co 系フェライトの高保磁力化の検討における試料作製と 評価方法	63
4.2 焼結組織が残留磁束密度に及ぼす影響の解析結果と考察	64
4.3 焼結体の粒界組織解析に関する結果と考察	67
4.3.1 焼結体の粒界組織解析結果	67
4.3.2 焼結組織が保磁力に及ぼす影響に関する考察	73
4.4 Ca-La-Co 系フェライトの高保磁力化の検討	74
4.5 結言	77
参考文献	78
 第 5 章 総括	 79
 研究業績リスト	 82
1. 本論文に関する研究業績	82
2. その他の研究業績	84
 謝辞	 87

第1章 序論

1.1 本研究の背景

近年、省エネルギーや原発依存低減といった観点から電力消費量を削減する動きが活発化している。2005年の日本国内における電力利用の内訳を図1-1¹⁾に示す。この内訳の中で、産業機械等の駆動用モータとエアコンや冷蔵庫等のコンプレッサーモータの電力消費割合が6割程度と最も高く、仮にモータの効率を1%向上させることができたとしても65万KW、すなわち概ね中規模の原発の発電量に相当する電力が削減できる。そのため省エネルギーや原発依存低減といった課題を解決するのに最も高い効果が期待される。また、近年の夏場における記録的な猛暑や度重なる局所的な大雨といった異常気象は、地球温暖化との関係が取りざたされて久しい。その地球温暖化に及ぼす影響が、もっとも大きい温室効果ガスとして二酸化炭素が知られている。2014年度の日本国内における部門別ならびに運輸部門の二酸化炭素排出量を図1-2²⁾に示す。二酸化炭素の総排出量のうち17.2%が運輸部門からの排出で、その中でも自動車からの排出が86%であり突出して高い状況にあることから、自動車に関する対策は必要不可欠である。そのようななか、ハイブリッド自動車や電気自動車などエンジンの駆動力の一部あるいはすべてをモータに置き換えることや、エンジンの動力により作動していた油圧パワーステアリングの電動化、エンジンのバルブタイミングを連続可変するモータ可動式の電動連続可変バルブタイミングによるエンジンの効率向上といった車載モータへの技術対策により自動車メーカーあるいは電装部品メーカーは燃費向上に対応してきた。

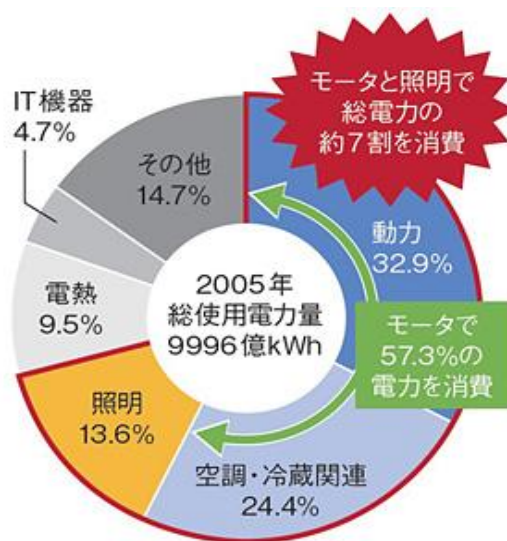


図 1-1 国内の電力利用内訳（2005 年）¹⁾

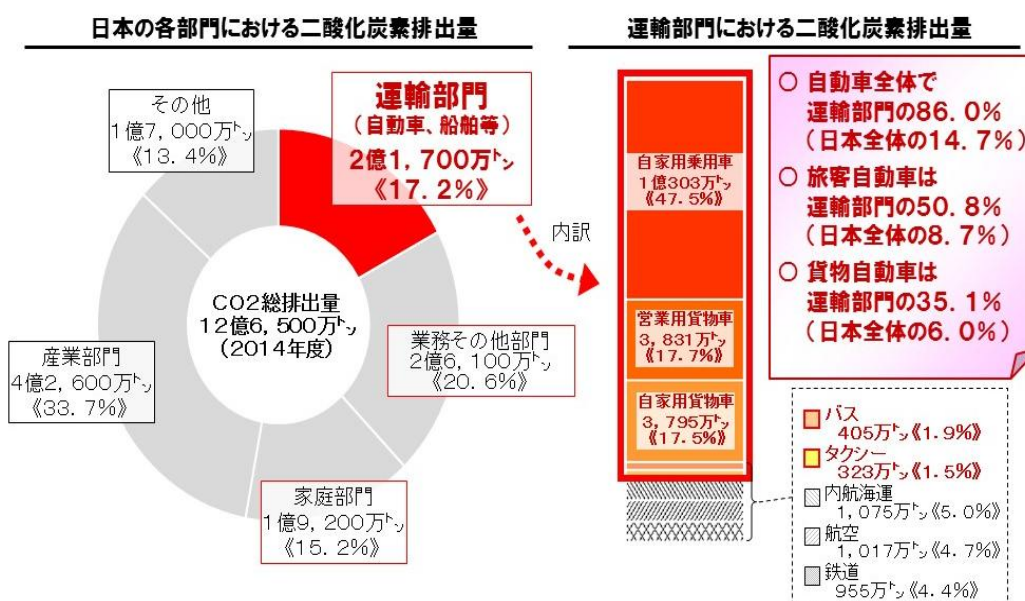


図 1-2 日本国内における部門別ならびに運輸部門の二酸化炭素排出量内訳 (2014 年) ²⁾

エアコン・冷蔵庫用あるいは自動車の車載用モータは永久磁石式のモータが広く流通しているが、その永久磁石には NdFeB 磁石 (ネオジウム磁石) に代表される希土類磁石とフェライト磁石とが主に用いられている。実用的なフェライト磁石の代表的な材料組成は $\text{AO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (A の元素はストロンチウム : Sr やバリウム : Ba など) で表現され、その結晶構造は六方晶系のマグネトプランバイト型構造 (M 型構造) に分類される。フェライト磁石の最大磁気エネルギー積 ($(BH)_{\text{max}}$) は、ネオジウム磁石の 10 % 程度と小さいが、酸化鉄を主成分とするため低コストで化学的安定性に優れるといった特長を有している。また、金額ベースでは希土類磁石がトップシェアを占めるが、重量ベースではフェライト磁石がトップシェアを占める。特に近年、ネオジウム磁石の保磁力 (H_c) を高めることを目的として使用されるディスプロシウム (Dy) やテルビウム (Tb) 等の重希土類金属は、資源存在比が小さいだけでなく、大部分を中国からの輸入に頼らざるを得ないことから、価格高騰のみならず、原料調達リスクを抱えている。このような背景のなか、中国政府の資源戦略に起因する 2010 年からの希土類資源価格の暴騰 (図 1-3) が起こったことが、ネオジウム磁石を用いたモータの中でも、サイズ制約が小さく比較的要求特性の低いモータ用途においてフェライト磁石を使用したモータへの移行を促す契機となり、フェライト磁石の需要拡大につながった。その高性能フェライト磁石の需要拡大は、元々は低コスト、資源リスクの低減というニーズに端を発したものであるが、省エネルギーといった観点からフェライ

ト磁石モータの高効率化（磁石の性能では高 B_r （残留磁束密度）化）ニーズが顕在化している。一方自動車分野では、従来用途のパワーウィンドウ、スタータ、アンチロックブレーキシステム、電動パワーステアリングなどで小型・軽量化に寄与可能な、高 B_r と高 H_{cJ} を両立したフェライト磁石が要求される。また、自動車部品の電動化にともない、オルタネータの高出力化が求められており、スタータなどその補機モータに用いられるフェライト磁石の高 B_r 化ニーズが存在する。また新たな用途として、ハイブリッド自動車（HEV）の発電機用や駆動モータ³⁾、産業機械用の高効率モータ用途⁴⁾として高性能フェライト磁石が検討されている。前者は磁石の不可逆減磁をいかに抑制するかということにモータ設計の主眼が置かれていることから⁵⁾、高い H_{cJ} が要求され、後者はモータのさらなる高効率化が求められるため高 B_r 化が要求される。

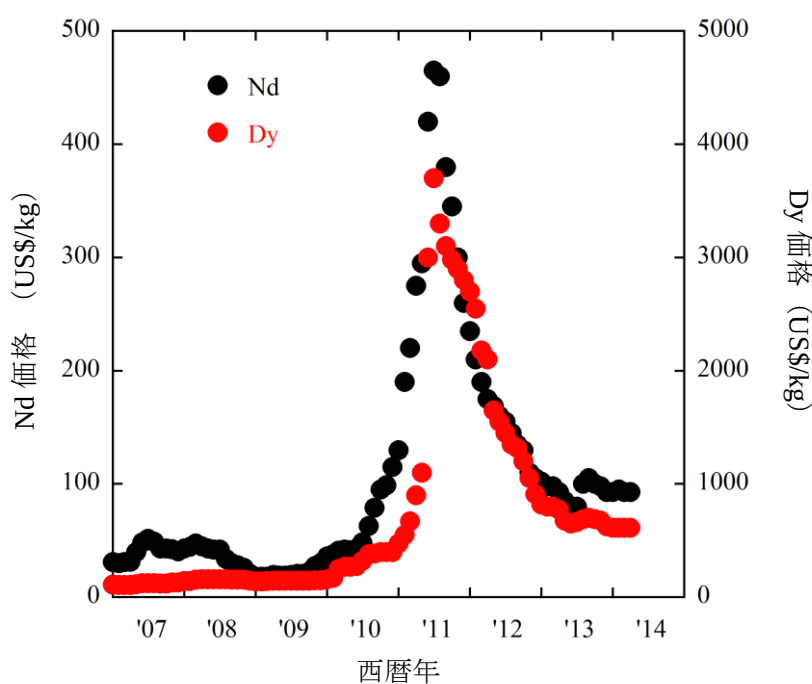


図 1-3 Nd, Dy メタルの価格推移

（レアメタルニュース（アルム出版社）掲載データを元に作成）

1.2 六方晶系マグネトプランバイト型フェライトの組成と磁気構造

冒頭でも述べたように、一般的なフェライト磁石の材料組成は $\text{AO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表現され、A 元素としてバリウム (Ba) を用いた Ba フェライト磁石が、1951 年にオランダのフィリップス社により実用化され⁶⁾、さらにその約 10 年後の 1963 年に A 元素としてストロンチウム (Sr) を用いた Sr フェライト磁石がアメリカのウェスティングハウス社により実用化された⁷⁾。図 1-4 にマグネトプランバイト型構造 (分子式: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 空間群: $\text{P6}_3/\text{mmc}$) の 1/2 単位胞を模式的に示す。c 軸方向に R ブロック ($\text{SrFe}_6\text{O}_{11}$) および S ブロック (Fe_6O_8) が積層した構造で、Wyckoff 記号で表記したとき、 Sr^{2+} は d サイトを占有しそのサイトを単位胞あたり 2 原子が占有する (図中緑色の球。以降このサイトを 2d サイトと表記する)。また、 Fe^{3+} は a (図中水色の球 酸素 6 配位)、b (図中黄色の球 酸素 5 配位)、 f_1 (図中紫色の球 酸素 4 配位)、 f_2 (図中青色の球 酸素 6 配位)、k (図中灰色の球 酸素 6 配位) の 5 サイトを占有し、単位胞あたり占有する原子の数はそれぞれ 2、2、4、4、12 となる (以降これら 5 つのサイトを 2a、2b、 $4f_1$ 、 $4f_2$ 、12k と表記する)。2a、2b、12k サイトに位置する Fe^{3+} はアップスピン、 $4f_1$ 、 $4f_2$ サイトに位置する Fe^{3+} はダウンスピンの磁気モーメントを有する。従って、1 化学式 ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) あたり、12 個の Fe^{3+} が存在するが、そのうちアップスピンの磁気モーメントを有する Fe^{3+} が 8 個 (S ブロックに 7 個、R ブロックに 1 個)、ダウンスピンの磁気モーメントを有する Fe^{3+} が 4 個 (S ブロックと R ブロックに 2 個ずつ)、トータルとしてアップスピンの磁気モーメントを有する Fe^{3+} が 4 個となり、 $20 \mu_B$ (Fe^{3+} が $5 \mu_B$ とした時) の自発磁化を発現する。結晶磁気異方性に関しては、Ba フェライトで、 $K_{u1}=3.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ⁸⁾ の大きい磁気異方性定数をもっている。 Fe^{3+} は $3d^5$ の電子構造となり、軌道磁気モーメントをもたないため Co^{2+} のように結晶磁気異方性への軌道磁気モーメントの寄与が無く、上記のような大きな結晶磁気異方性の発現は考えにくいとされている⁹⁾。この M 型フェライトの結晶磁気異方性発現は、R ブロック中の 2b サイトに位置する Fe^{3+} がその要因と考えられており¹⁰⁾、Kondo は Fe^{3+} と同様 $3d^5$ の電子構造を有する Mn^{2+} について、そのイオンの変形、近傍イオンとの電子雲の重なりおよび励起状態の混成などにより、期待される異方性が発現することを示した¹¹⁾。Ba フェライトで Co^{2+} と Ti^{4+} の組み合わせで結晶磁気異方性が低下することが知られているが¹²⁾、Toyoda らは Ti^{4+} の一部が 2b サイトを占有することを指摘¹³⁾しており、先述した M 型フェライトの結晶磁気異方性発現の起源との関連が示唆される。

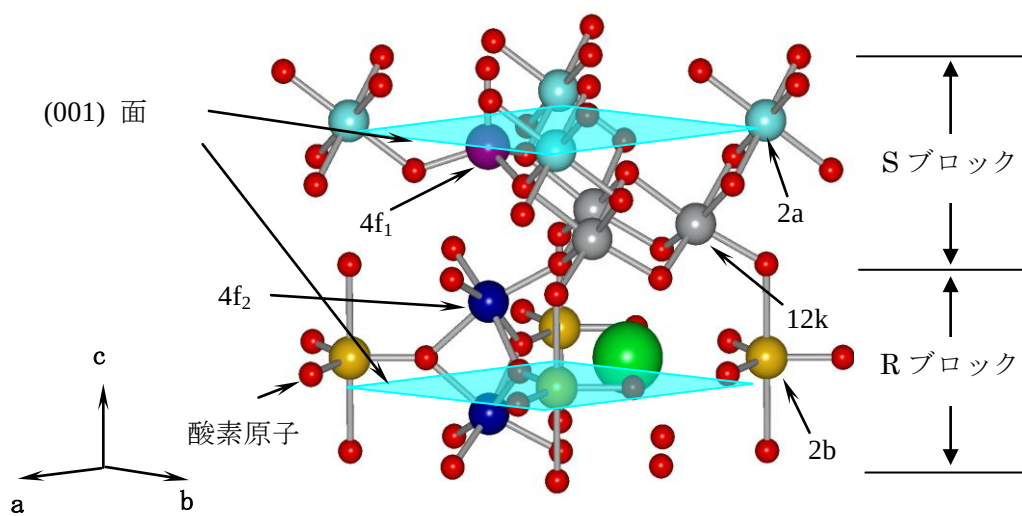


図 1-4 M 型フェライトの結晶構造 (1/2 単位胞 分子式: $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 空間群: $P6_3/mmc$)

1.3 フェライト磁石の作製プロセスと磁石特性との関係性

フェライト磁石は図 1-5 で示すように、①素原料調合・混合⇒②仮焼⇒③粉砕（粗粉砕、微粉砕）⇒④磁場中成形⇒⑤焼成⇒⑥研削加工の主に 6 つの工程を経て作製される。①の工程では酸化鉄や炭酸ストロンチウムなどの素原料を狙いの組成（配合組成）で調合した後、アトライターやボールミルなどを用いて湿式で混合する。②の工程では、①で混合した素原料を 1573 K 前後の温度で大気中で熱処理し、固相反応を進行させて M 相主体の焼塊とする。この工程では、実験室系ではバッチ式の電気炉を用いて、量産ではロータリーキルンといった連続式の炉を用いて熱処理する。この段階で、M 型化合物としての磁気的な性質、すなわち飽和磁化 (J_s) や異方性磁界 (H_a) といった磁気物性が決まり、それらは配合組成や原子配置（局所構造）に密接に関係している。②で得られた焼塊は、次の③の工程でボールミルなどを用いてサブマイクロメートルまで湿式で微粉砕することで、「スラリー」と呼ばれる懸濁体とし、次の④の工程で湿式成形の場合は磁場中でスラリーから脱水しながらプレス成形を、乾式成形の場合はスラリーを乾燥後、磁場中でプレス成形を行うことで成形体とする。また③の工程では、その開始時に CaCO_3 や SiO_2 といった焼結助剤が添加される。その後、⑤の工程では 1473 K 前後の温度で大気中で焼成して焼結体とし、⑥の工程により最終製品形状を得る。また⑤の工程では、②の工程と同様実験室系と量産とは用いる炉の種類が異なっており、前者はバッチ式の電気炉を用いて、後者ではローラーハースキルンや台車炉といった連続式の炉を用いて焼成する。③から⑤までの工程で、永久磁石としての性能の指標となる磁石特性、すなわち B_r や H_c が決まり、前者は焼結体中における M 相の比率や M 相の配向度（フェライト粒子の磁化容易軸方向への整列の度合い）、後者は M 相粒子の粒径や粒界組織（磁区構造、主相界面の結晶磁気異方性など）と密接に関係している。 B_r は J_s と比例関係にあり、下記のような式で表現できる。

$$B_r \propto J_s \cdot \alpha \cdot d \cdot f \quad \cdots (1.3-1)$$

J_s : 飽和磁化、 α : 硬磁性相比率、 d : 相対密度（理論密度と実測密度との比）、 f : 配向度

一方 H_c に関しては、 B_r ほど単純ではなく一般的には焼結体の微細組織に強く影響を受ける。Stoner-Wallfarth による孤立した単磁区粒子の一斉回転モデルに従えば、 H_c はその理論値すなわち、異方性磁界 $H_a = 2K_u/J_s$ となる（ここで、 K_u は磁性相の結晶磁気異方性定数）。しかしながら、実用的なフェライト磁石ではその結晶粒径が単磁区臨界粒径よりも 1 桁大きい数 μm のオーダーで、かつ隣接粒子から静磁気的な相互作用を受けるため、上述したように H_c は異方性磁界からは大きくかけ離れた値となる。Kronmüller は、NdFeB 磁石やフェライト磁石などの保磁力発現機構は、逆磁区の核発生とその成長によるものとし下記のような式を提案している¹⁴⁾。

$$H_{CJ} = \alpha H_a - N_{\text{eff}} J_s \quad \dots (1.3-2)$$

H_{CJ} : 保磁力、 H_a : 異方性磁界、 J_s : 飽和磁化、 N_{eff} : 反磁界係数

この(1.3-2)式中の係数 α 、 N_{eff} が粒子の配向度、粒子間の交換、静磁気相互作用の他に、粒子表面での結晶磁気異方性の減少に関係する係数であるとしている。

M 型フェライト磁石の磁気物性向上の試みとしては、2.1 節でも簡単に述べるが Co の結晶磁気異方性を活用した Sr-La-Co 系フェライト磁石が知られており、飽和磁化は SrM 型フェライトと同程度ではあるが、異方性磁界が 20% 向上するとの報告がある¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。その一方で、飽和磁化の向上に関しては、Sr-La-Zn 系フェライト磁石が知られており、SrM 型フェライトに比べて飽和磁化は 3% 程度向上するが、異方性磁界は SrM 型フェライトよりも 10% 程度小さく保磁力が大きく低下することが報告されている¹⁸⁾。これまでに、M 型フェライトで飽和磁化・異方性磁界をともに向上させたという報告例は無い。LaCo 置換フェライトの Co 濃度を高めて、異方性磁界を向上させるとともに、ダウンスピンサイトの Fe をそれよりも磁化の小さい（もしくは磁化をもたない）元素で置換することで、飽和磁化を向上させることができれば、磁気物性の向上が可能となる。そして、そのような磁気物性を向上させる元素ならびに組成で、いかに M 相を安定に合成できるかが組成探索を検討する上での課題となる。磁石特性に関しては、Sr フェライト磁石で、 B_r は飽和磁化の 97 % ~ 98 % で限界値に近いが、 H_{CJ} は異方性磁界の 15 % ~ 20 % と B_r に比べると限界値との差が大きく検討の余地が残されている。先述したように H_{CJ} はフェライト焼結磁石の主相界面近傍組成や組織といった微細構造に強く影響を受けるため、それらが保磁力に及ぼす影響について解析し、高保磁力材料を作製するためのプロセス設計指針を獲得することが課題となる。

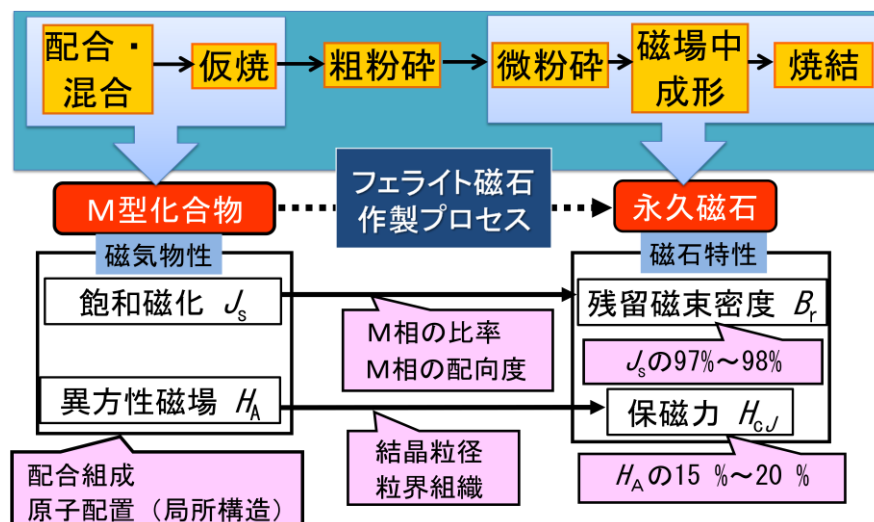


図 1-5 フェライト磁石作製工程ならびに磁気物性と磁石特性との関連性

1.4 本研究の目的と論文の構成

1 章ではフェライト磁石を取り巻く社会的な背景、フェライト磁石の基本構造である六方晶系マグネトプランバイト型構造とその組成や磁気構造、フェライト磁石の作製プロセスと磁石特性との関係性について述べた。

2 章ではフェライト磁石の高性能化を目的として、M 型フェライトへの LaCo 置換をベースとし、 $A_{1-x}La_xCo_yFe_{n-y}O_a$ の組成式で表現したとき、A 元素を Ca として、 x 、 y 、 n の組成比をある程度広範囲に検討し、M 相が単相で合成できる Ca-La-Co 系フェライトの組成領域について検証するとともに、その組成域における磁石特性を評価する。

3 章では、2 章で詳述する Ca-La-Co 系フェライトの飽和磁化や異方性磁界といった磁気物性向上要因を解明することを目的として、中性子回折と X 線吸収微細構造 (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure) 解析を相補的に用いた局所構造解析を検討する。具体的には、 Co^{2+} 占有サイトに着目した Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造の差異を評価するとともに、各組成系において Co^{2+} 占有サイトの Co^{2+} 置換量依存性を評価する。

4 章では、磁気物性が実用的なフェライト磁石の中では最も高い材料である Ca-La-Co 系フェライトの高保磁力化のための指針を得ることを目的として、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope) により焼結組織を解析するとともに、球面収差補正機能を搭載した走査透過電子顕微鏡 (Cs-STEM : Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope) により、フェライト粒子界面への成分偏析あるいは界面近傍組織について原子尺度から分析・解析する。また、それら解析結果より得られる知見を元に高保磁力化を検討する。

5 章では、本研究の内容を総括する。

参考文献

- 1) 日経テクノロジーonline (<http://techon.nikkeibp.co.jp/>) 2011.8.11 記事より抜粋
- 2) 国土交通省ホームページ (<http://www.mlit.go.jp/>) 「運輸部門における二酸化炭素排出量」(2014).
- 3) 小笠原悟司, 竹本真紹, Focus NEDO, 40, p. 14 (2011).
- 4) 三上浩幸, JEITA 電子材料セミナーテキスト, p. 9 (2012).
- 5) M. Sanada, Y. Inoue and S. Morimoto, IEEJ Trans. Ind. Appl., 131, p. 1401 (2011).
- 6) J. L. Went, G. W. Ratenau, E. W. Gorter and G. W. van Oosterhout, Philips Tech. Rev. 13, p. 194 (1951) (Ba ferrite)
- 7) A. Cocharadt, J. Appl. Phys., 34, p. 1273 (1963). (Sr ferrite)
- 8) J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrites, John Wiley & Sons, N. Y., p.118 (1959).
- 9) 近角聡信, 強磁性体の物理 (下), 裳華房, p. 38 (1984).
- 10) H. B. G. Gasimir, J. Smit, U. Enz, J. F. Fast, H. P. J. Wijn, E. W. Gorter, A. J. W. Duyvesteyn, J. D. Fast and J. J. De Jong, J. de Phys. Et Rad. 20, p. 360 (1959).
- 11) J. Kondo, Prog. Theor. Phys. (Kyoto), 23, p. 106 (1960).
- 12) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦, フェライト(電子材料シリーズ), 丸善, p. 168 (1986).
- 13) T. Toyoda, K. Kitagawa, K. Yamakawa, T. Hanashima and S. Sasaki, J. Ceram. Soc. Japan, Supplement 112, p. 1455 (2004).
- 14) H. Kronmüller, MRS Int'l Mtg. on Adv. Mater., 11, p. 3 (1989).
- 15) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. kawakami, H. Nishio and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, 23, p. 1093 (1999).
- 16) H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, 23, p. 1097 (1999).
- 17) Y. Ogata, T. Takami and Y. Kubota, J. Jpn. soc. Powder Powder Metallurgy, 50, p.636 (2003).
- 18) 田口仁, 武石卓, 諏訪建一郎, 日本応用磁気学会誌, 21, p. 901 (1997).

第 2 章 Ca-La-Co 系 M 型フェライトの開発と高性能化に関する検討

2.1 緒言

SrM（マグネトプランバイト）型フェライト磁石が開発されてからは、微粉碎工程で作製される SrM 型フェライト粉末の微細化や焼結助剤として用いる CaCO_3 や SiO_2 の添加量の適正化といった製造プロセスの改善に加え、様々な組成検討¹⁾⁻⁹⁾がなされてきた。緒方ら⁹⁾は CoFe_2O_4 の組成式で表現されるスピネルフェライト中において、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他のスピネルフェライトよりも大きくなることに着目し、Fe の一部を Co で置換することで M 型フェライトでも同様の効果が期待できると考えた。その場合、3 価の Fe の一部を 2 価の Co で置換するため、結晶中の電気的な中性状態を保つには Sr サイトあるいは Fe サイトを別種イオンで置換する必要がある（原子価制御置換¹⁰⁾）として、Sr の一部を 3 価の希土類金属で置換することを検討した。配合組成式 $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{O} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3\}$, $x=2ny$ において、 $n=5.85$, $x=0.15$ とした時の R（希土類元素種）と磁石特性の関係を調査した結果、La から Nd までの希土類金属の方が、Sm 以降の希土類金属と比べて高い磁石特性を示し、その中でも、R 元素が La の時に保磁力、磁化ともに高いことを確認した⁹⁾。そして、配合組成を $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{O} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3\}$, $x=2ny$ とした時に、 $0.0 \leq x \leq 0.4$ として作製した仮焼粉の X 線回折測定を検討し、 $x=0.4$ とした場合に X 線回折強度の低下が確認されることで結晶性が低下し、 $x=0.3$ 以上の Co 置換量では磁石特性の低下が示唆された⁹⁾。以上のことから、緒方らは La と Co を複合添加し、Co 置換量を 0.2 までで検討した組成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{O} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3\}$, $x=2ny$ として焼結体を作製し、その比較材としてフェライト磁石の高保磁力化のための添加物として知られる Cr_2O_3 ¹¹⁾を単独添加（組成は、 $\text{SrO} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_3\}$ で、 $2ny$ が x に等しいとする）して作製した焼結体の磁石特性をそれぞれ比較した（図 2-1）。LaCo 複合添加と Cr_2O_3 を単独添加した場合とでは、それら添加量の増大とともに保磁力は向上するが、 B_r の低下幅が大きく異なり、同一保磁力で比較した場合で、LaCo 複合添加の方が 15 mT から 20 mT 程度 B_r が高いことが図 2-1 より確認できる。このことは、 Cr_2O_3 を Sr フェライトに添加した場合には、その添加量の増大とともに、飽和磁化 J_s と結晶磁気異方性定数 K_u がともに低下する。しかしながら、 J_s の低下率が K_u の低下率に比べて大きいいため、結果として異方性磁界 H_a が増加して H_{cJ} が増加したものであるのに対して、LaCo 添加の場合は J_s の低下はほとんどなく K_u そのものが増加したことによるものと緒方らは推定している⁹⁾。実際に西尾ら¹²⁾はトルクメータにより K_u を評価し、 $x=0.3$ の LaCo 添加 Sr フェライトは Sr フェライトに比べて 15 %程度 K_u が増加したと報告している。

本章では、Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁石特性を越えるフェライト磁石を開発するため、M 型フェライトへの LaCo 置換をベースとして、 $\text{A}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ の組成式で表現した

とき、A 元素を Sr 以外のアルカリ土類金属についても検討するとともに、 x 、 y 、 n の組成比をある程度広範囲に検討した結果、アルカリ土類元素を Ca とした Ca-La-Co 系フェライト ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) において、M 型が安定に存在しかつ B_r 、 H_{cJ} 、結晶磁気異方性（異方性磁界）が非常に高い組成領域が存在することを見出し、Sr-La-Co 系 M 型フェライトを大幅に上回る磁石特性を得たので、その新材料開発結果について報告する。また、熱処理再粉碎法¹³⁾を Ca-La-Co 系 M 型フェライト粉末に適用したところ、本手法が磁石特性向上に有効であることを見出したのでその概要についても合わせて報告する。

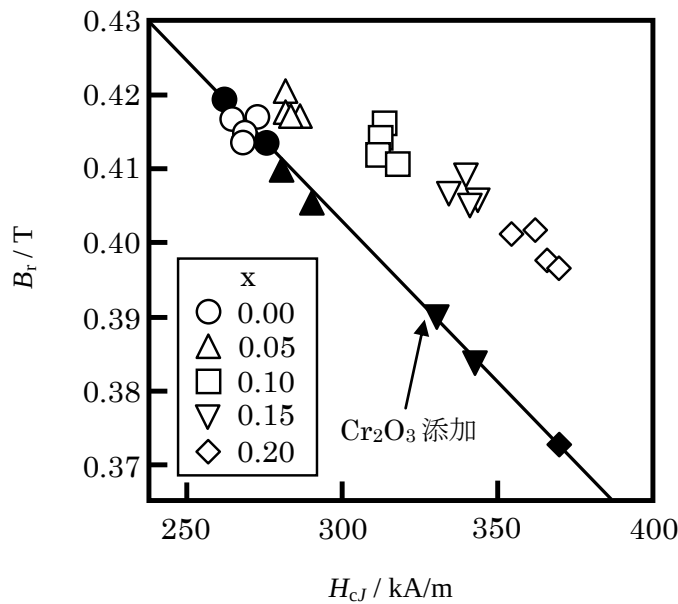


図 2-1 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{O} \cdot x\text{CoO} \cdot n\text{Fe}_{2-x/n}\text{O}_3$ における磁石特性の x 値依存性⁹⁾
 (図中 Cr_2O_3 添加の組成は、 $\text{SrO} \cdot n\{(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_3\}$ で、 $2ny$ は x に等しいとする)

2.2 実験方法

2.2.1 Ca-La-Co 系フェライトの合成と焼結体の作製

原料として工業用グレードの CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 を用いこれらを所定の組成比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ $0.2 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq y \leq 1.0$, $10.0 \leq n \leq 12.0$) で秤量後、ボールミルを用いて湿式混合した。混合スラリーを大気中 423 K で乾燥後、混合粉を 1523 K から 1573 K までの温度範囲で仮焼し、ハンマーミルを用いて粗粉碎を行った。粗粉碎粉に焼結助剤の CaCO_3 (1.25 mass%)、 SiO_2 (0.6 mass%) を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度が $0.55 \mu\text{m}$ (空気透過法により測定) になるまで行った。得られたスラリーを用いて、プレス方向と平行方向に磁場 (796 kA/m) を印加しながら湿式成形を行い、円柱状の成形体を作製したのち、この成形体を大気中、1463 K から 1493 K までの温度範囲で焼結した。また参照試料として、同様の方法で Sr 系 M 型フェライトおよび Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$ $x=y=0.0-0.6$) 仮焼体ならびに焼結体を作製した。仮焼体の生成相を X 線回折によって同定し、焼結体の磁石特性ならびに、低温側における B_r 、 H_{cJ} の温度係数を B - H トレーサにより評価した。焼結体の組織を電子プローブマイクロアナライザー (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer) ならびに、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) を用いて評価した。なお、SEM 観察用試料の前処理として、塩酸によるエッチング処理を行い、粒界相を溶解浸食してフェライト粒子径を定性的に評価した。また、焼結体の異方性磁界 H_a を試料振動型磁力計 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) により測定した。 H_a の測定方法としては、VSM により焼結体の磁化困難軸方向の減磁曲線を測定し (最大印可磁界 4 MA/m)、その屈曲点 ($d^2J/dH^2=0$) に対応する磁界を H_a とする特異点検出 (SPD : Singular Point Detection) 法を用いた¹⁴⁾。

2.2.2 通常法と熱処理再粉碎法の実験工程

図 2-2 に熱処理再粉碎法の実験フローを通常法と比較して示す。熱処理再粉碎法は 1 次粉碎と 1273 K での熱処理工程を追加したこと以外は通常法と同様である。1 次粉碎ではボールミルを用いて湿式粉碎を 72 h (微粉碎粒度 $0.45 \mu\text{m}$ 、空気透過法により測定) 行った。その微粉碎スラリーを大気中 423 K で乾燥後、1273 K で 5 h 熱処理を行い、ハンマーミルを用いて粗粉碎を行った。2 次粉碎では、焼結助剤の CaCO_3 (1.25 mass%)、 SiO_2 (0.60 mass%) を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度がねらいの粒度 ($0.70 \mu\text{m}$ 、空気透過法により測定) になるまで行った。なお通常法の微粉碎と熱処理再粉碎法の 2 次粉碎とは同じ実験条件を採用した。得られたスラリーを用いて、プレス方向と平行方向に磁場 (796 kA/m) を印加しながら湿式成形を行い、円柱状の成形体を作製したのち、この成形体を大気中 1463 K で焼結した。仮焼体の生成相を X 線回折によって同定し、仮焼体および焼結体の組織形態を SEM を用いて評価した。焼結体の磁石特性は B - H

トレーサにより評価した。

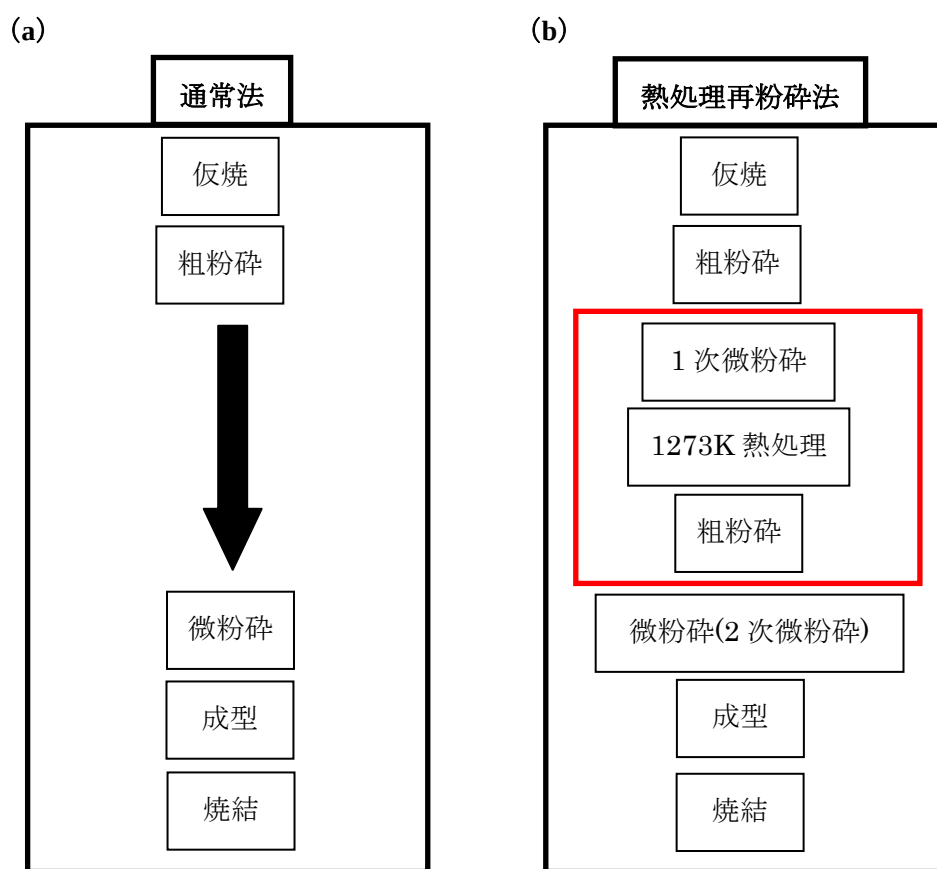


図 2-2 (a)通常法と(b)熱処理碎粉碎法の実験フローチャート

2.3 Ca-La-Co 系フェライトの組成と磁石特性

2.3.1 組成領域 $y/x=1.0$ 、 $0.2 \leq x(=y) \leq 1.0$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) における組成検討

先述したように、Sr-La-Co 系 M 型フェライトにおいては、 Fe^{3+} と価数が異なる Co^{2+} を選択しているため、電気的中性を満たすために、 Co^{2+} の元素比 y と La^{3+} の元素比 x が等モル $x=y$ となるようにそれぞれの元素を置換することが一般的に検討されていた。そこで、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ の組成においても、 $y/x=1.0$ ($\text{Co} : \text{La}=1 : 1$) とし、 $0.2 \leq x(=y) \leq 1.0$ 、 $n=10.8$ で合成を試みた。1573 K で仮焼した粉末の X 線回折図を図 2-3 に示す。 $x=0.2$ 、 0.3 では M 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の 2 相、 $x=0.5$ では M 相、スピネル相 (CoFe_2O_4 相と推定) の 2 相、 $x=0.7$ では M 相、スピネル相、オルソフェライト相 (LaFeO_3 相と推定) の 3 相、 $x=1.0$ では M 相、オルソフェライト相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の 4 相が確認された。ただし、 $x=0.3$ 、 0.5 では M 相以外の異相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相やスピネル相) の存在量は微量であった。組成比 x を変化させた ($0.2 \leq x(=y) \leq 1.0$) ときの x と B_r および H_{CJ} の関係を図 2-4 に示し、 J - H 減磁曲線の第二象限を図 2-5 に示す。 $x=0.2$ から $x=0.5$ までは磁石特性が向上したが、 $x=0.7$ で磁石特性は低下した。 $x=0.5$ で比較的磁石特性が高くなった要因は、先述した X 線回折の結果から M 相以外の異相が少なくなっているためと考えられる。ここで、 $x=0.5$ の場合、Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁石特性 (図 2-4 中で B_r を $\bigcirc$ で、 H_{CJ} を $\triangle$ で示し、図 2-5 中では点線の減磁曲線) と比較すると、 B_r と H_{CJ} は同じレベルではあるが、 J - H 減磁曲線の角型性 (J - H 減磁曲線の矩形の度合い) が劣っていた。 H_k を J - H 減磁曲線において $0.95 \times B_r$ に対応する磁界とし、角形比を $H_k/H_{CJ} \times 100$ % と定義すると、Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_a$) の角型比が 90 % であったのに対して、Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($x=0.5$) の角型比は 64 % であった。

検討した組成で角型比が低くなった要因を調査するため、 $x=0.5$ における焼結体の元素マッピングを電子線マイクロアナライザー (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer) により検討した。EPMA の Co 元素マッピングを図 2-6 (a) に、La の元素マッピングを図 2-6 (b) にそれぞれ示す。図 2-6 (a) から、Co が濃化した相 (以下 Co-rich 相とする) が存在すること、そして図 2-6 (b) からこの Co-rich 相では La がほとんど存在していないことがわかる。EPMA による組成分析あるいは X 線回折などから Co-rich 相は CoFe_2O_4 相と推定され、 H_{CJ} 分布や配向度に影響を及ぼし角形性低下を招いたものと考えられる。すなわち本検討の La と Co を等 mol で置換した組成では Co 置換量が過剰となっており、Co-rich 相が生成したのと考えられる。そこで、次の検討として先述した Fe^{3+} 、 Co^{2+} の電気的中性を満たす組成条件を無視し、La 量に対して Co 量を低減した $y/x \leq 1$ の条件下での合成を検討した。

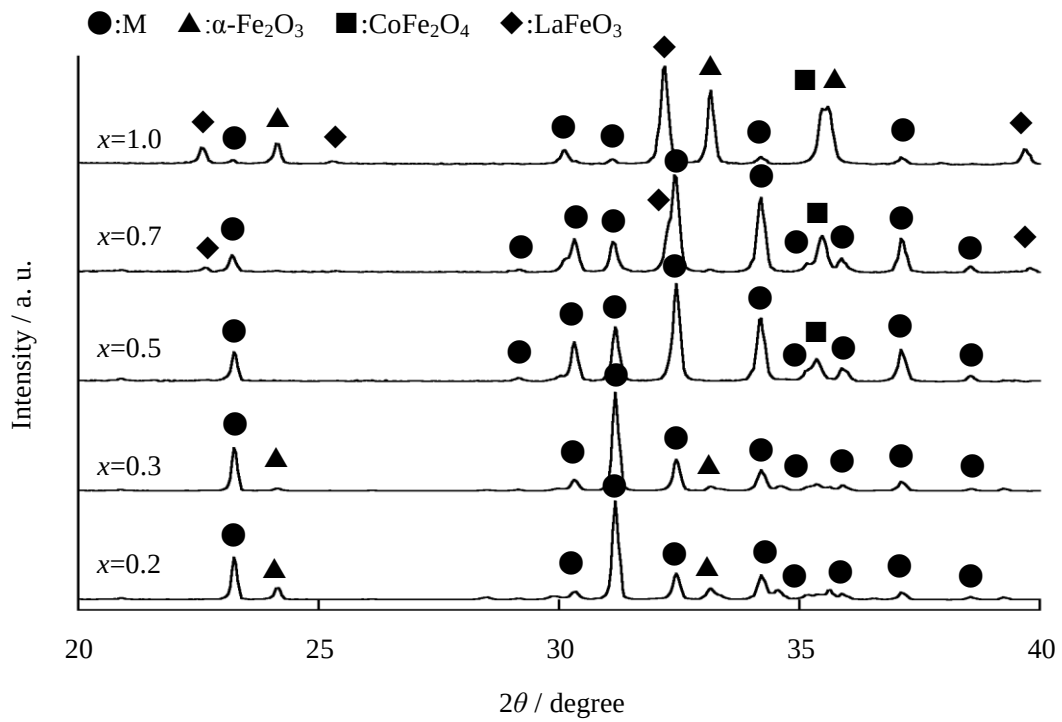


図 2-3 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=y=0.2-1.0$)、1573K で仮焼した粉末の X 線回折図

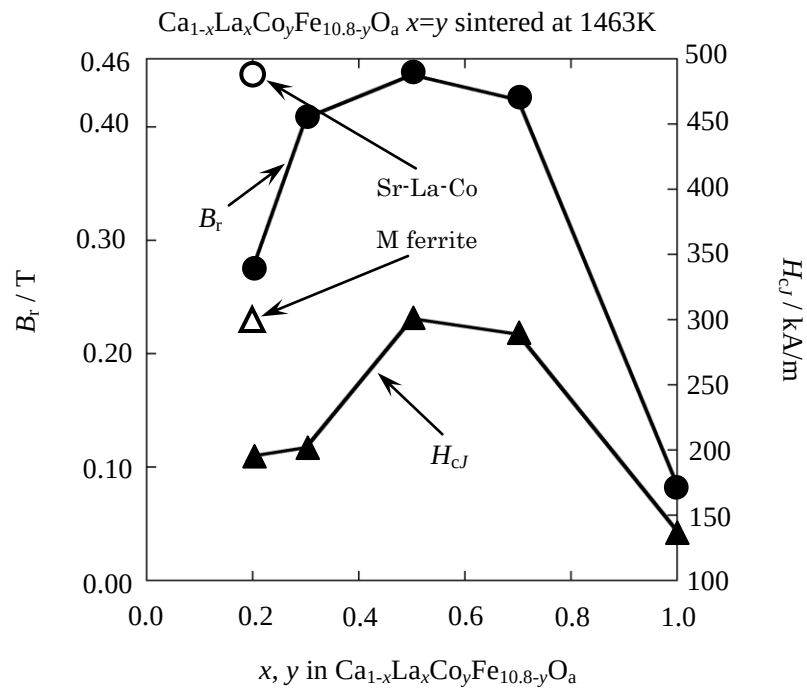


図 2-4 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=y=0.2-1.0$)で作製した焼結体試料の磁石特性の x 値依存性

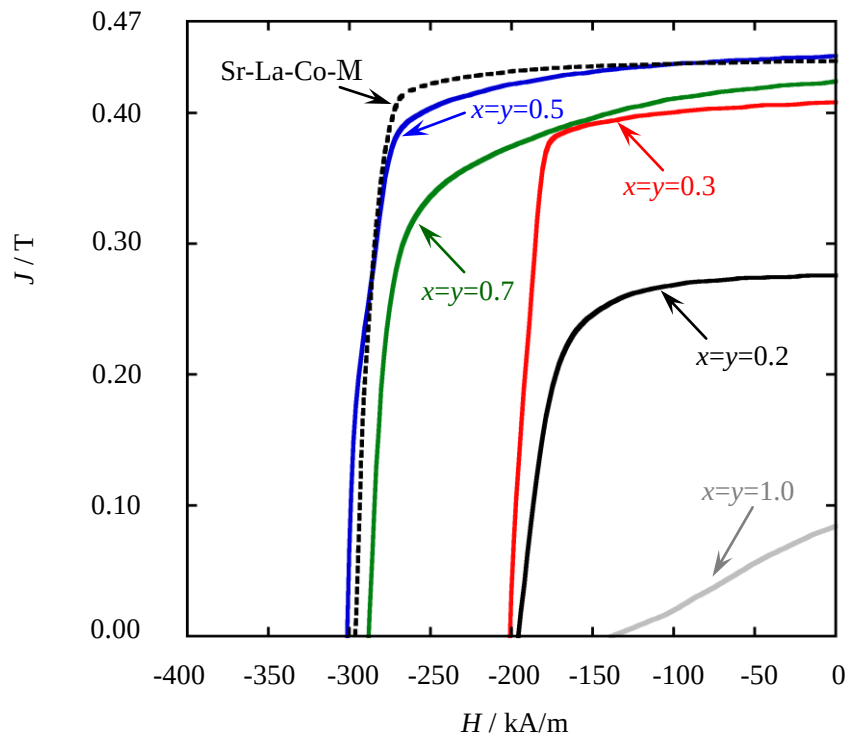


図 2-5 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=y=0.2-1.0$) で作製した焼結体試料の J - H 減磁曲線の第二象限

(a) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{10.3}\text{O}_a$ sintered at 1463K (b) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{10.3}\text{O}_a$ sintered at 1463K

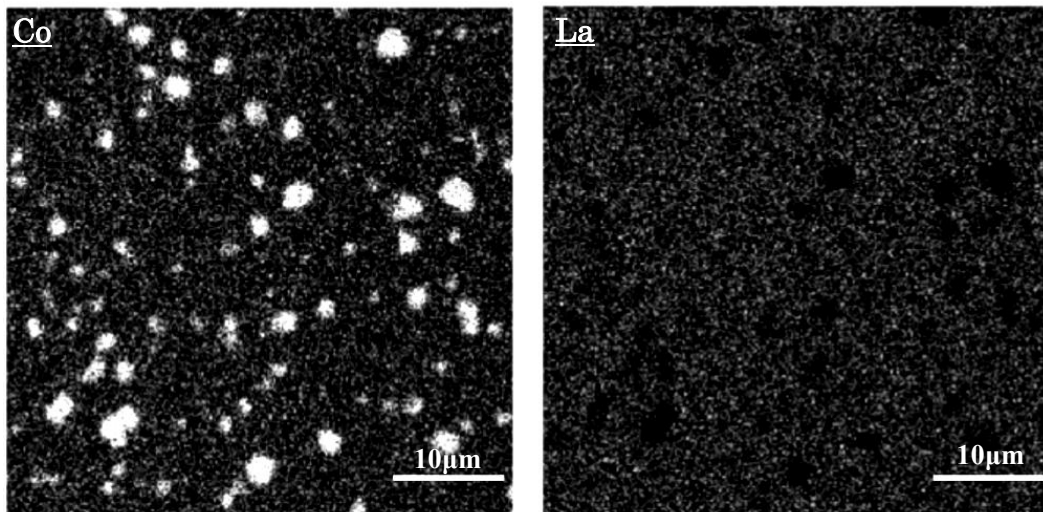


図 2-6 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=y=0.5$) で作製した焼結体試料の EPMA による元素マッピング

2.3.2 組成領域 $y/x \leq 1.0$ 、 $x=0.5$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$) における組成検討

前節の検討結果より、概ね M 相が単相で得られ、かつ比較的高い磁石特性が得られた $x=0.5$ に La 置換量を固定し、Co 置換量 y を変化させた $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ の組成において、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ 、 $n=10.8$ として検討を行った。1573 K で仮焼した粉末の X 線回折図を図 2-7 に示す。 $y=0.0$ 、 0.1 では M 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、未同定相の 3 相、 $y=0.2$ 、 0.3 では M 相が単相で得られ、 $y=0.4$ 、 0.5 では M 相、スピネル相の 2 相が確認された。組成比 y を変化させた ($0.0 \leq y \leq 0.5$) ときの y と B_r および H_{CJ} の関係を図 2-8 に示し、 J - H 減磁曲線の第 2 象限を図 2-9 に示す。 $y=0.0$ から Co 置換量を増量していくと $y=0.4$ までは磁石特性は向上したが、それ以上の置換量では磁石特性は低下した。 $y=0.3$ 、 0.4 のときに Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁石特性 (図 2-8 中で B_r を○で、 H_{CJ} を△で示し、図 2-9 中では点線の減磁曲線。) と比較して高い保磁力が得られたが、角型比は、 $y=0.3$ のときが、 $y=0.4$ のときと比較して大きくなり、それぞれ前者が 92 % であるのに対して後者が 82 % となった。これらの磁石特性発現の要因を調査するため、再度 EPMA を用いて $y=0.3$ 、 0.4 、 0.5 における焼結体の元素マッピングを検討した。EPMA による Co 元素マッピングを図 2-10 (a) に、La 元素マッピングを図 2-10 (b) にそれぞれ示す。 $y=0.4$ 、 0.5 のときには、図 2-6 と同様の特徴を有する Co-rich 相が確認された。また Co 置換量の減少とともに Co-rich 相は減少し、 $y=0.3$ では消失していることがわかった。以上のことから、La と Co の置換量が $\text{La}=0.5$ 、 $\text{Co}=0.3$ のときに M 相単相となり、高い磁石特性が得られることがわかった。

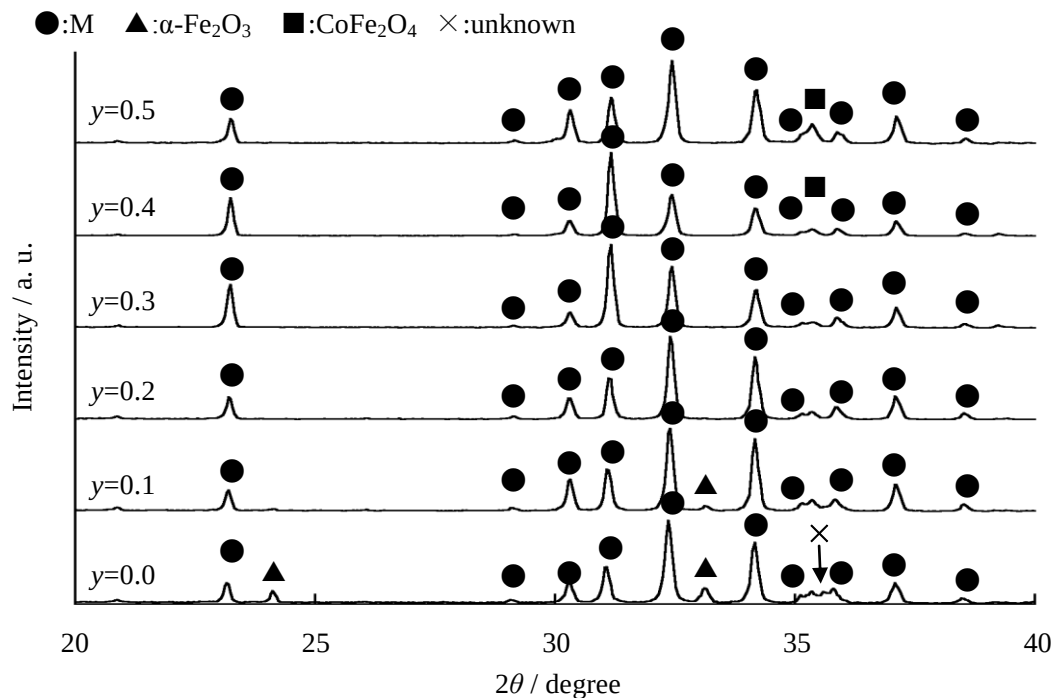


図 2-7 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=0.5$, $y=0.0-0.5$)、1573K で仮焼した粉末の X 線回折図

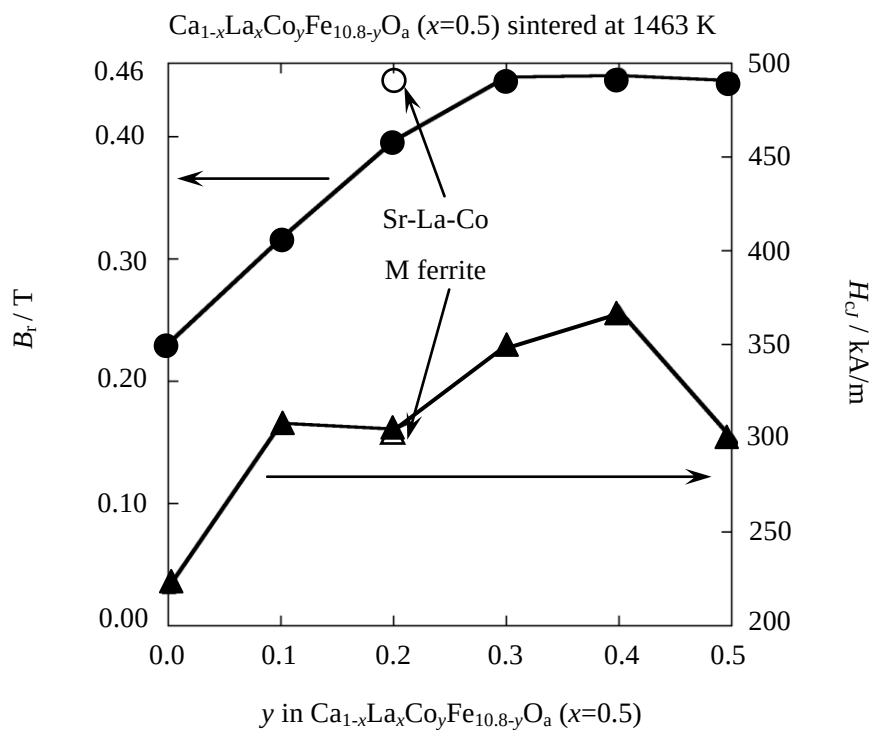


図 2-8 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=0.5, y=0.0-0.5$)で作製した焼結体試料の磁石特性の y 値依存性

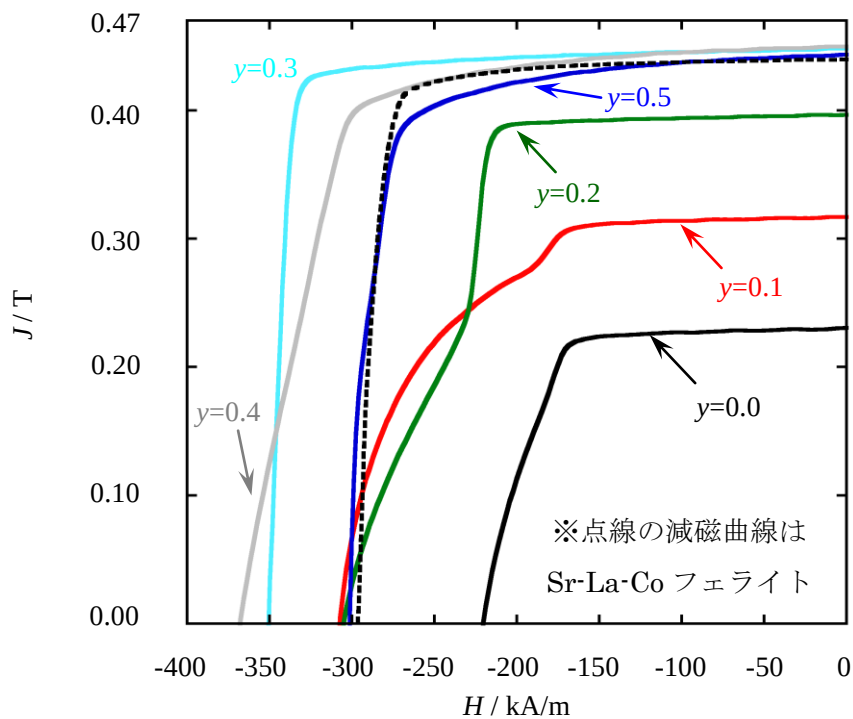
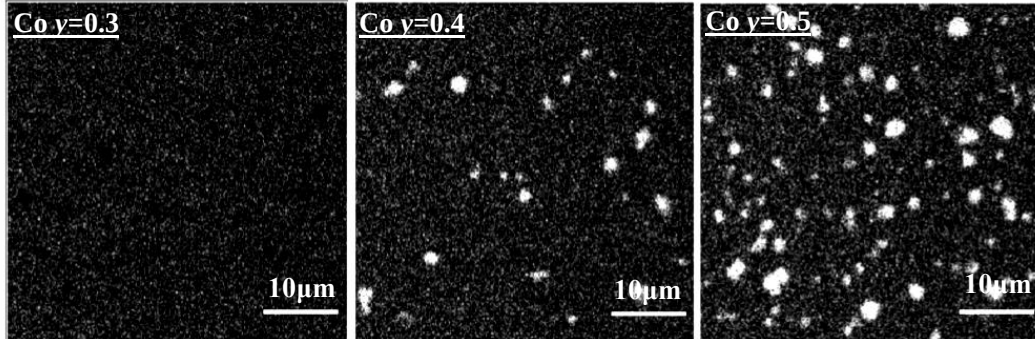


図 2-9 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ ($x=0.5, y=0.0-0.5$)で作製した焼結体試料の J - H 減磁曲線の第二象限

(a) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ sintered at 1463 K



(b) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ sintered at 1463K

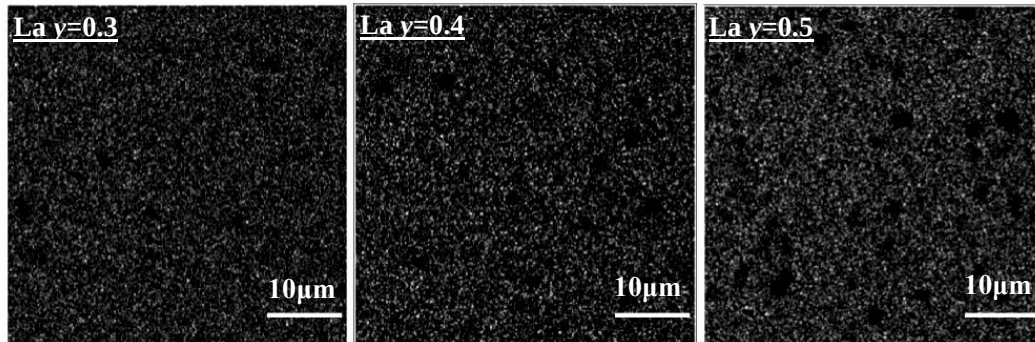


図 2-10 EPMA による焼結体の(a) Co および(b) La の元素マッピング

次に種々の y 、 n について構成相を X 線回折により調査した結果を表 2-1 に示す。一連の検討の結果、 $y=0.2$ 、 0.3 、 $10.0 \leq n \leq 10.8$ の範囲のみで M 相が単相で得られた。また、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較して化学量論組成から大きくずれた組成域において M 相が単相で得られやすいことがわかった。 $x=0.5$ 、 $y=0.3$ として、組成比 n を変化させた ($10.0 \leq n \leq 12.0$) ときの組成比 n と B_r および H_{cJ} の関係を図 2-11 に示す。 $n=10.0$ から 10.4 で B_r はほとんど変化しないが、 H_{cJ} は大幅に向上し、さらに組成比 n を大きくすると B_r 、 H_{cJ} はともに低下した。以上の結果より、本検討において La 置換量 $x=0.5$ 、Co 置換量 $y=0.3$ 、 $n=10.4$ の時に最も高い磁石特性が得られることがわかった。

表 2-1 XRD によって決定した構成相

$y \backslash n$	10.0	10.4	10.8	11.2-12.0
0.0	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃
0.1	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃	M, α -Fe ₂ O ₃
0.2	M	M	M	M, α -Fe ₂ O ₃
0.3	M	M	M	M, α -Fe ₂ O ₃
0.4	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, α -Fe ₂ O ₃ , CoFe ₂ O ₄
0.5	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, α -Fe ₂ O ₃ , CoFe ₂ O ₄

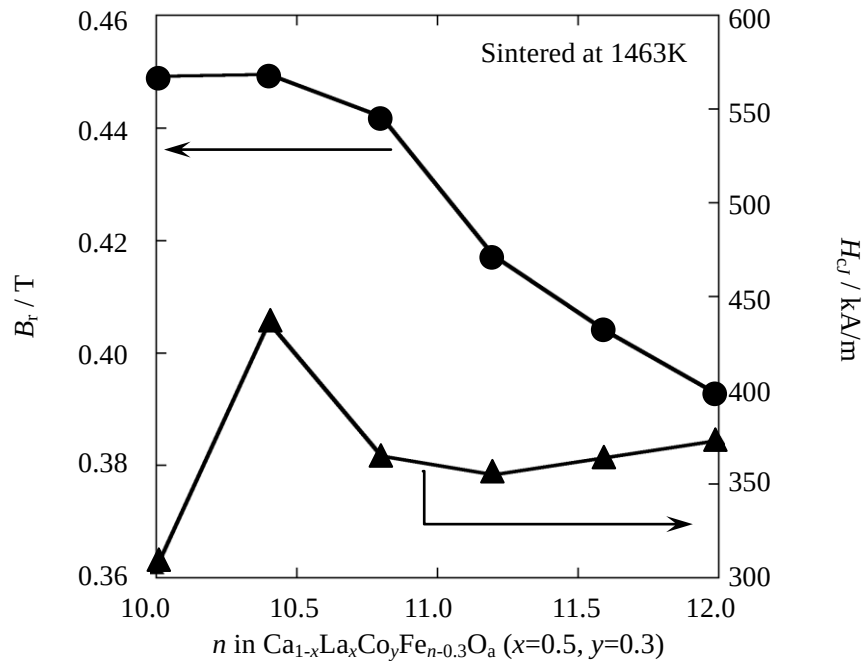


図 2-11 配合組成 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ ($x=0.5, y=0.3, n=10.0-12.0$) で作製した焼結体試料の磁石特性の n 値依存性

特定の組成において高い磁石特性が得られた原因を調べるため、焼結体の異方性磁界 (H_a) を評価した。Co 置換量 y と SPD 法により求めた室温での H_a の関係を図 2-12 に示す。Sr-La-Co 系 M 型フェライトに対して同一 Co 置換量 $y=0.3$ で H_a が約 20 % 向上しているのがわかる。また $y \geq 0.3$ においても H_a は向上することがわかった。

Sr、Sr-La-Co 系 M 型フェライトは、 n 値を Sr と Fe の元素比 $2n=\text{Fe}/\text{Sr}$ あるいは Sr、La と Fe、Co の元素比 $2n=(\text{Fe}+\text{Co})/(\text{Sr}+\text{La})$ と表現したとき、 $n=6.0$ のときに M 単相が得られ

ることが確認されている⁷⁻⁹⁾。すなわち、 $n=6.0$ が M 型フェライトの安定組成であるといえる。一方、Ca-La-Co 系 M 型フェライトにおいて $\text{Co}=0.30$ のときに $n=5.2$ であり、 $n=6.0$ とはかなり差がある。また先述したように、Sr-La-Co 系 M 型フェライトよりも異方性磁界が高くなっており局所構造の差異、そのなかでも結晶磁気異方性の発現に寄与する Co の置換サイトが異なっていることが考えられる。この Co のサイトプリファレンスについての検証結果は第 3 章で詳しく説明する。

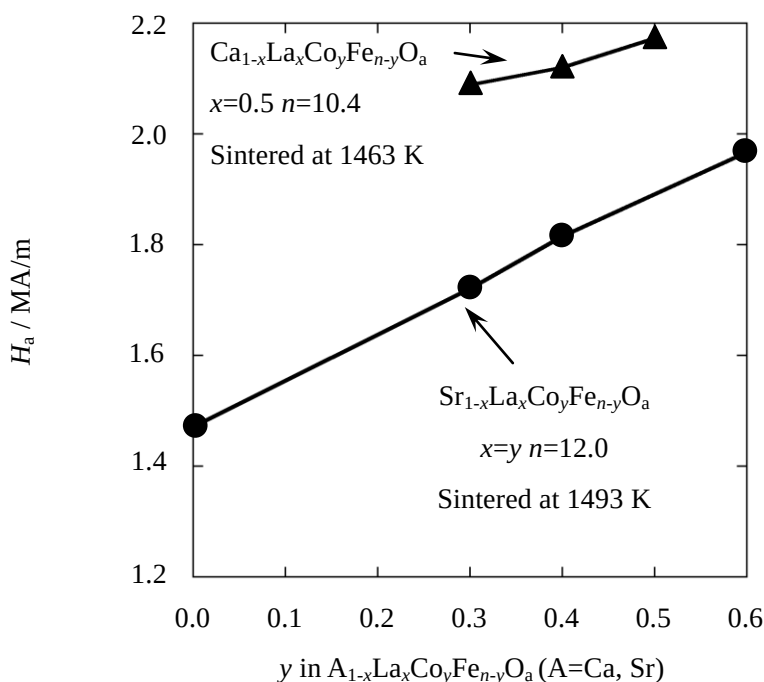


図 2-12 Sr, Ca-La-Co M 型フェライトの異方性磁界の y 値依存性

次に Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結体の組織観察を行った。Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結体（焼結温度 1463 K）ならびに Sr-La-Co 系 M 型フェライト焼結体（焼結温度 1493 K）の SEM による組織写真を図 2-13 (a)と図 2-13 (b)にそれぞれ示す。フェライト粒子サイズは Ca-La-Co 系 M 型フェライトが $3\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ であるのに対して、Sr-La-Co 系 M 型フェライトは $1\ \mu\text{m}$ から $3\ \mu\text{m}$ であり、焼結温度が 30 K 低いにもかかわらず後者フェライト粒子よりも前者フェライト粒子の方が粒成長しているのがわかる。このことは、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ 、あるいは $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ の組成において前者が $n=11.6$ であるのに対して、後者は $n=10.4$ であることに起因していると考えられる。すなわち、 $n=10.4$ という $n=12.0$ の化学量論組成から低 n 側へのずれが大きい、Ca および La が過剰な組成では、格子欠陥濃度の増大による拡散速度の増大、液相焼結過程における余剰 CaO、LaO などにより生成される液相成分の寄与等によりフェライト粒子の粒成長が促進されたことが推察される。なお液相焼結過程において生成する粒界相の組成や微細構

造の解析については第 4 章で詳しく検討する。以上より Ca-La-Co 系 M 型フェライトが粒成長しやすいという特徴があるにもかかわらず、大幅な H_{cJ} の向上が得られたのは、 H_a の向上が最大の要因であると考えられる。

Sr 系 M 型、Sr-La-Co 系 M 型、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの代表的な磁石特性を比較した結果を表 2-2 に示す。Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較すると、Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$) では B_r で 0.008 T、 H_{cJ} で 135 kA/m 向上し、かつ角型比 (94 %)、 H_{cJ} の温度係数 (0.11 %/K) にも優れており、モータの小型化・高性能化に寄与する高性能フェライト磁石を開発することができた。

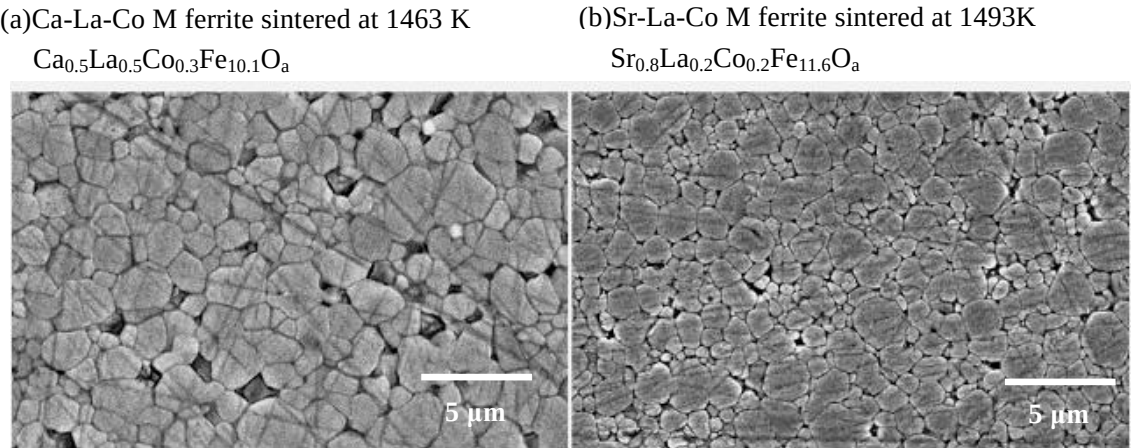


図 2-13 (a) Ca-La-Co 系 M 型フェライト (b) Sr-La-Co 系 M 型フェライトの焼結体の SEM による組織写真

表 2-2 Sr 系、Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の磁石特性

Magnetic properties Samples	B_r	H_{cJ}	H_k/H_{cJ}	$(\Delta H_{cJ}/H_{cJ}) \cdot 1/\Delta T$	$(\Delta J_r/J_r) \cdot 1/\Delta T$
	(T)	(kA/m)	(%)	(%/K)	(%/K)
SrM ferrite	0.430	278	94	0.31	-0.19
Sr-La-CoM ferrite	0.445	300	90	0.16	-0.19
Ca-La-CoM ferrite	0.453	435	94	0.11	-0.19

2.4 熱処理再粉碎法の適用による Ca-La-Co 系フェライト磁石の高性能化に関する検討

Ca-La-Co 系 M 型フェライト仮焼体（仮焼温度 1523 K）、Sr-La-Co 系 M 型フェライト仮焼体（仮焼温度 1553 K）の走査電子顕微鏡（SEM）による組織写真を、それぞれ図 2-14 (a) と 図 2-14 (b)に示す。Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比べると Ca-La-Co 系 M 型フェライトの仮焼体は仮焼温度が低いにもかかわらず、粒子径が大きくそのサイズは前者が 2 μm から 5 μm 程度であるのに対して、後者は 20 μm から 30 μm 程度である。Ca-La-Co 系 M 型フェライトのような粒径が粗大な仮焼体粒子を湿式ボールミルにより長時間微粉碎した微粉碎粉は、ナノメートルオーダーの非常に微細な粒子とサブマイクロメートルオーダーの粒子とが混在した粒度分布がブロードな微粉碎粉末となると予想される。このナノメートルオーダーの粒子の存在が焼結時の粒成長を促進して、焼結時にフェライト粒子が粗大化し、前節で述べたような Ca-La-Co 系 M 型フェライトの焼結体における結晶子の粗大化につながったものと考えられる。熱処理再粉碎法は、フェライト仮焼体をボールミルにより 1 次微粉碎し、その後仮焼温度と比較して低温の 1273 K 程度で熱処理し、再度微粉碎（2 次微粉碎）を行うことにより所望の平均粒度まで粉碎する方法である。この方法の利点は、低温での熱処理によって 1 次微粉碎時に生じるナノメートルオーダーの粒子がサブマイクロメートルの粒子に取り込まれることで比較的粒径が小さく、かつシャープな粒度分布のフェライト粉末が得られることにある。以上のことから、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの焼結プロセスにおいて、結晶子の粗大化を抑制し、高保磁力化につながるプロセスであると判断して検討した。

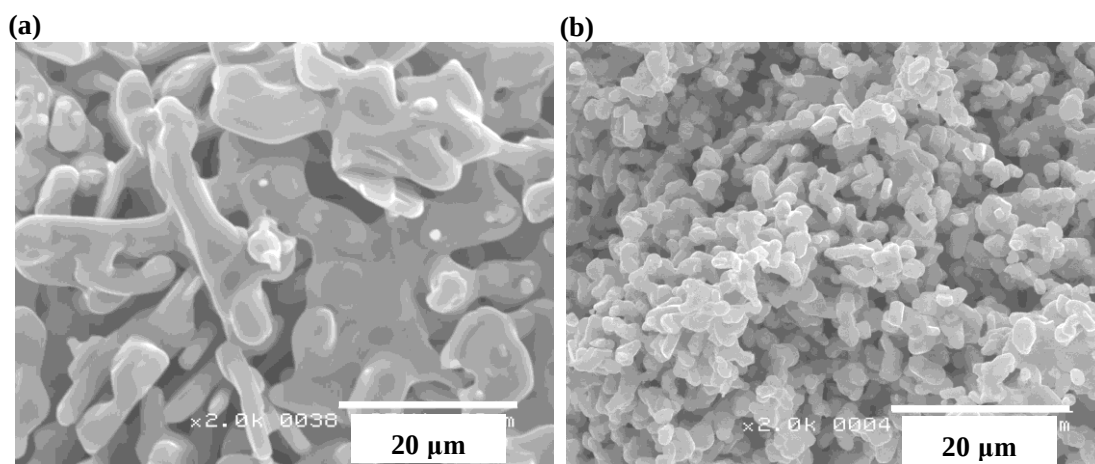


図 2-14 仮焼体の SEM 観察像の比較

(a) Ca-La-Co 系 M 型フェライト(1523 K 仮焼)

(b) Sr-La-Co 系 M 型フェライト(1553 K 仮焼)

2.4.1 微粉碎粉の粒子径比較（通常法と熱処理再粉碎法）

仮焼粉、熱処理再粉碎法における 1273 K 熱処理後の熱処理粉、同法における 2 次微粉碎粉、通常法における微粉碎粉の SEM による組織写真をそれぞれ図 2-15 (a)から図 2-15 (d)に示す。熱処理再粉碎法および通常法の最終微粉碎平均粒径は、空気透過法による測定とともに $0.7\ \mu\text{m}$ である。20 μm 以上の粗大な仮焼粉をワンパスで処理した通常法では、微粉碎粉は 3 μm から 4 μm 程度の粗大粒子にサブマイクロメートルオーダーの粒子が付着した凝集粉であった。一方、熱処理再粉碎法では、熱処理後に 2 μm 前後の粒径をもつ凝集粉となり、その後の 2 次微粉碎により通常法と比べて粒径が小さく、1 μm 前後の粒径をもつ比較的分布のシャープな粉が得られることがわかった。すなわち、通常法による微粉碎粉は、粒径が大きく分布もブロードであるが、熱処理再粉碎法によるものは、粒径が小さく分布もシャープな粉であるといえる。

2.4.2 焼結体組織の比較（通常法と熱処理再粉碎法）

通常法により作製した焼結体、熱処理再粉碎法により作製した焼結体の SEM による組織写真をそれぞれ図 2-16 (a)と図 2-16 (b)に示す。通常法では 3 μm から 8 μm 程度の粗大かつ粒径分布がブロードな焼結組織となるのに対し、熱処理再粉碎法では 1 μm から 3 μm 程度と、通常法と比較して微細かつ粒径分布がシャープな焼結組織となった。通常法による微粉碎粉は、焼結過程において微粒子が粗大粒子に取り込まれることで粒成長が促進されるのに対し、熱処理再粉碎による微粉碎粉では、そのような粒成長反応が起こり難く微細で粒径分布がシャープな焼結組織が得られたものと考えられる。

2.4.3 磁石特性の比較（通常法と熱処理再粉碎法）

通常法と熱処理再粉碎法により作製した焼結体の磁石特性を比較した結果を表 2-3 に示す。表中 B_r/J_s は磁氣的配向度であり、 J - H 曲線上で、印加磁界 796 kA/m のときの J の値を飽和磁化 J_s としている。通常法と比較して熱処理再粉碎法では B_r は 0.005T、 H_{cJ} は 30 kA/m 向上した。角型性に関してはそれほど差がなく、いずれも 90%以上の高い角型比が得られた。通常法と比較して熱処理再粉碎法で B_r が向上した原因は、フェライト粒子の配向度が向上したことによるものと考えられる。 H_{cJ} が向上した原因は、微細な焼結組織が得られたことによるものと考えられる。

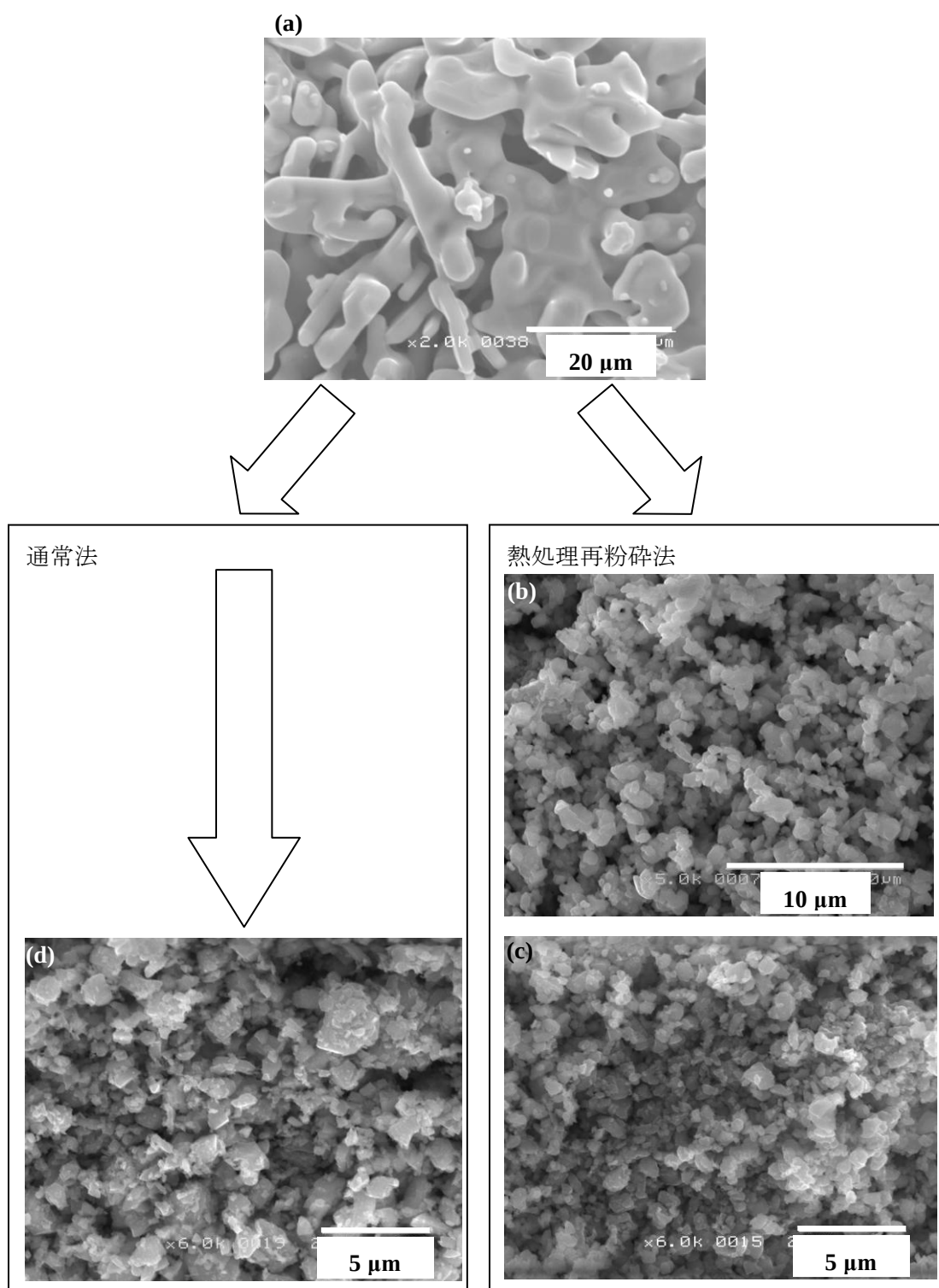


図 2-15 仮焼体および微粉碎粉の SEM 観察像の比較

(a) 仮焼体

(b) 熱処理粉(1 次粉碎+熱処理) (c) 2 次微粉碎粉 (熱処理再粉碎法により作製)

(d) 微粉碎粉 (通常法により作製)

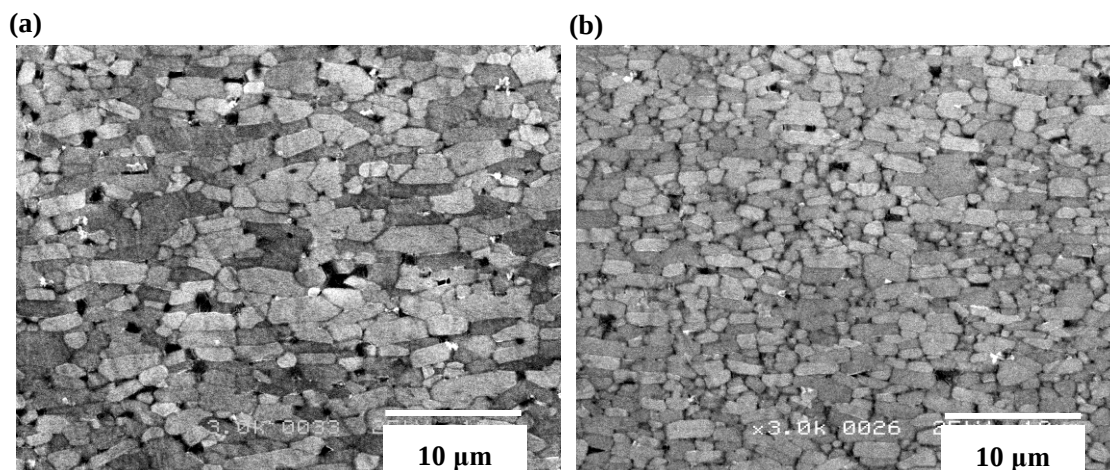


図 2-16 焼結体の SEM 観察像の比較

(a)通常法 (b)熱処理再粉砕法

表 2-3 通常法と熱処理再粉砕法により作製した焼結体の磁気特性

	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_k/H_{cJ} (%)	B_r/J_s (%)
通常法	0.450	400	90	96.6
熱処理再粉砕	0.455	430	92	97.6

2.5 結言

・ Ca-La-Co 系フェライトの組成と磁石特性

Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁石特性を越えるフェライト磁石を開発することを目的として、配合組成を $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ とする組成で詳細な組成検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 組成比 $x=0.5$ 、 $y=0.2, 0.3$ 、 $10.0 \leq n \leq 10.8$ のとき M 相が単相で合成でき、 $x=0.5$ 、 $y=0.3$ 、 $n=10.4$ において、Sr-La-Co 系 M 型フェライトを大幅に超える磁石特性 $B_r=0.453 \text{ T}$ 、 $H_{cJ}=435 \text{ kA/m}$ が得られた。また、本組成の磁石は角型比 ($H_k/H_{cJ}=94 \%$) および H_{cJ} の温度係数 ($(\Delta H_{cJ}/H_{cJ}) \cdot 1/\Delta T=0.11 \%$) に関しても優れていた。
- (2) Ca-La-Co 系 M 型フェライトは同一 Co 置換量 ($0.3 \leq y \leq 0.5$) の Sr-La-Co 系 M 型フェライトよりも H_a が約 20 % 高くなった結果、大幅な H_{cJ} の増加が得られたものと考えられる。
- (3) Ca-La-Co 系 M 型フェライトは焼結温度が低いにもかかわらず、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比べると容易に粒成長することがわかった。

・ 熱処理再粉砕法の適用による Ca-La-Co 系フェライト磁石の高性能化に関する検討

Ca-La-Co 系フェライトの高性能化を目的として、熱処理再粉砕法を適用することにより以下の結論を得た。

- (1) 通常法と比較して微細でかつ粒径分布のシャープな微粉砕粉ならびに、同様の特徴を有する焼結体組織が得られた。
- (2) 微粉砕粉の平均粒度が $0.7 \mu\text{m}$ で $B_r: 0.455 \text{ T}$ $H_{cJ}: 430 \text{ kA/m}$ $H_k/H_{cJ}: 92\%$ の磁石特性が得られた。この磁石特性は、通常法と比較した場合、 B_r は 0.005 T の向上で、 H_{cJ} は 30 kA/m 向上した。

参考文献

- 1) F. K. Lotgering and M. A. H. Huyberts, Solid State Communications, 34, p. 49 (1980).
- 2) H. Yamamoto, M. Nagakura and H. Terada, IEEE Trans. On Magn., 26, p. 1144 (1990).
- 3) H. Yamamoto, J. Jpn. soc. Powder Powder Metallurgy, 43, p.5 (1996).
- 4) R. Murakami, K. Shima, H. Kakuta, H. Takamura, T. Tanaka and M. Okada, Materials Transactions, JIM, 37 p. 499 (1996).
- 5) H. Kakuda, R. Murakami, H. Takamura, T. Tanaka, M. Honma and M. Okada, J. Jpn. soc. Powder Powder Metallurgy, 44, p. 22 (1997).
- 6) N. K. Dung, N. Chau, B. T. Cong and D. L. Minh, Proceedings of the Third International Workshop on Materials Science, p. 357 (1999).
- 7) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. kawakami, H. Nishio and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, 23, p. 1093 (1999).
- 8) H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, 23, p. 1097 (1999).
- 9) Y. Ogata, T. Takami and Y. Kubota, J. Jpn. soc. Powder Powder Metallurgy, 50, p.636 (2003).
- 10) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦, フェライト (電子材料シリーズ), 丸善, p. 16 (1986).
- 11) O. Kohmoto, T. Tsukada and S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 29, p. 1944 (1990).
- 12) 西尾博明, 飯田和昌, 皆地良彦, 増澤清幸, 川上みゆき, 田口仁, 日本応用磁気学会誌, 23, p. 1097 (1999).
- 13) Y. Kaneko, K. Kitajima and N. Takusagawa, J. Ceram. Soc. Japan, 101, p. 905 (1993).
- 14) R. Scholl, K. Elk and L. Jahn, J. Magn. Magn. Mat., 82, P. 235 (1989).

第3章 La-Co 置換 M 型フェライトの局所構造解析

3.1 緒言

第1章で述べたような背景から、フェライト磁石の高性能化が要求されており、Sr 系 M 型フェライト磁石 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換した Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2n-y}\text{O}_a$)¹⁾⁻³⁾ が開発されてきた。また、第2章で述べたように Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石の Sr^{2+} を Ca^{2+} ですべて置換し La^{3+} と Co^{2+} を増量した Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2n-y}\text{O}_a$) を開発し、フェライト磁石の高性能化に寄与してきた。Sr 系 M 型、Sr-La-Co 系 M 型、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの磁気物性を図 3-1 に示す。Sr 系 M 型フェライトに対して、Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、 H_a が約 20 % 向上し、Ca-La-Co 系フェライトでは、 J_s が約 2 %、 H_a で約 40 % 向上していることが確認できる。

La-Co 置換型のフェライト磁石の結晶構造は、Sr 系 M 型フェライトと同様、六方晶系のマグネトプランバイト型構造に属する。La-Co 置換型フェライト磁石の高性能化の要因は、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 La^{3+} 等を置換したことにより、M 型化合物の局所構造が変化したためと考えられ、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行う上で、これら La-Co 置換 M 型フェライト磁石の結晶構造、特に磁性イオンである Co^{2+} 、 Fe^{3+} の結晶中でのサイト分布を解明し、磁化向上要因あるいは結晶磁気異方性への寄与を解明することが必要である。

本研究の目的は、 Co^{2+} 占有サイトに着目した Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造の差異を評価することと、各組成系において Co^{2+} 占有サイトの Co^{2+} 置換量依存性を評価すること、ならびに Ca-La-Co 系 M 型フェライトの Ca^{2+} 占有サイトを解明することである。具体的には、 Co^{2+} の置換量を変化させた Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系フェライトに対して、中性子回折および XAFS スペクトル分析による局所構造解析を検討した。その結果、La-Co 置換 M 型フェライトの Co 置換サイトとその占有割合を解明するとともに、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの高磁化要因が明らかになったのでその概要について報告する。また、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの高磁化要因を解析するための磁気構造解析手法として X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) 測定に着目し、局所構造解析結果の妥当性を検証したのであわせて報告する。

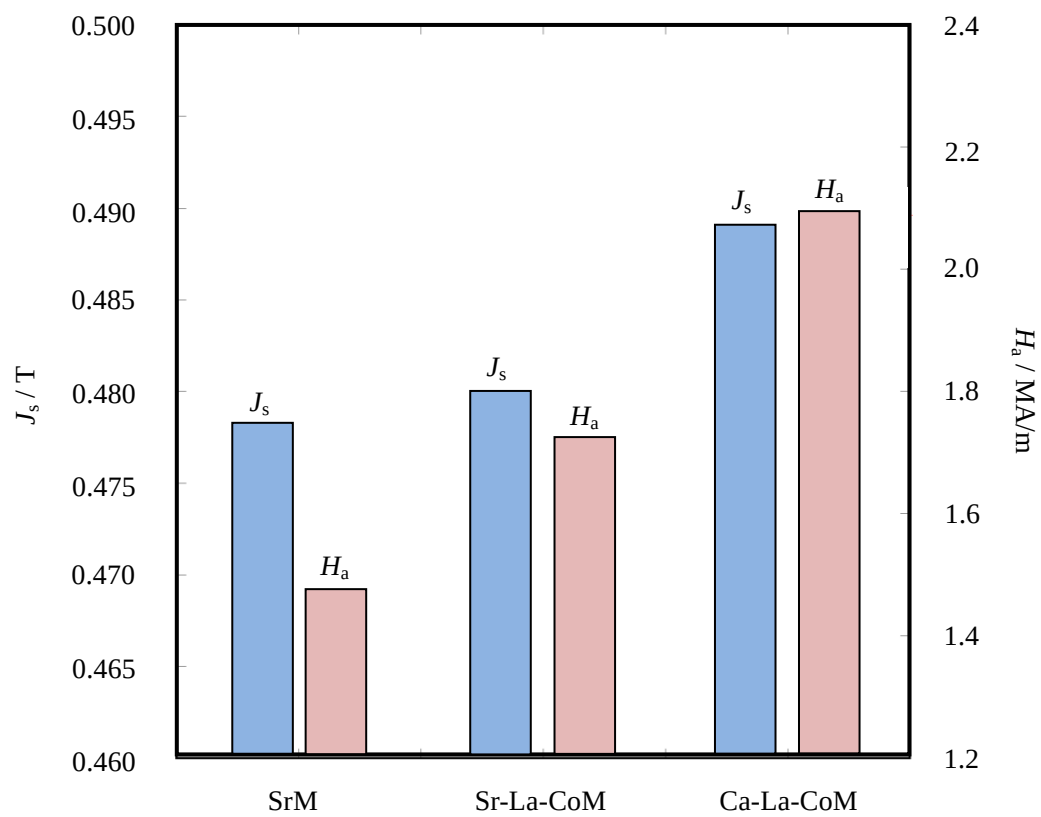


図 3-1 Sr 系 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)、Sr-La-Co 系 ($\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{11.3}\text{O}_a$)、
Ca-La-Co 系 ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$) M 型フェライトの磁気物性

3.2 中性子と放射光を用いた結晶構造解析

3 章の本題に移る前に、中性子回折と放射光を用いた結晶構造解析手法に関して本節で簡単に述べる。中性子回折は中性子が原子核により弾性散乱される現象であり、X 線の電場による電子の強制振動によって起こる X 線回折とは異なり、原子番号が隣接する元素を区別することができるため、Fe と Co を含む材料の構造解析をするうえで有効である。一方、中性子回折は核散乱と磁気散乱が重畳するため構造因子が複雑化してしまうという難点もある。

X 線吸収微細構造 (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure) は原子の X 線吸収によって生じた光電子波と近傍原子によって散乱された光電子波の干渉によるもので、吸収端のエネルギーが元素固有の値をとるので、元素選択的な情報を引き出すことができる。XAFS スペクトル解析から得られる構造因子は、X 線を吸収した原子近傍の原子種、配位数、原子間距離等である。一方、XAFS は試料の短距離的な秩序構造を反映しているにすぎないため、距離の関数としての一次元的な構造情報しか得られない。

M 型構造は Fe^{3+} の占有サイトが 5 種類存在する複雑な構造であるため、構造因子も複雑であり、上述した手法のうちどちらか一方のみによる構造解析では曖昧さが残ることが懸念される。そこで、3 章で詳述する M 型フェライトの局所構造解析では、解析の信頼性をあげるため、中性子回折および XAFS による構造解析結果を相補的に比較することで陽イオンの占有サイトならびに占有割合を決定することとした。

3.2.1 中性子回折を利用した局所構造解析⁴⁾

X線回折では原子散乱因子が概ね原子番号順であることからFeとCoのように原子番号が近接する原子を識別することは困難である。その一方で、中性子回折では核散乱振幅が原子番号に関係なくランダムであることから原子番号が近接する原子を識別できる。また、中性子は磁性原子の磁気モーメントと相互作用し、磁気散乱が観測されることから、磁気構造の決定が行える。粉末回折図には多くの物理情報が含まれており、そのピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積（積分強度）から結晶構造パラメータ（分率座標、占有率、原子変位パラメータ）、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率、さらに粉末中性子回折では積分強度から磁性原子の磁気モーメントを決定できる。それら物理情報を解析する手法として、1969年にRietveldによって考案されたRietveld法⁵⁾が広く知られている。

Rietveld法では測定によって得られた一連の回折強度を $y_i (i=1,2,3,\dots)$ 、 i 番目の測定点（回折角 $2\theta_i$ ）に対する理論計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (=1/y_i)$ としたとき、(1)式で表される残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ を最小とする1組の可変パラメータ $\mathbf{x}$ を非線形最小2乗法により精密化する。

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-1)$$

なお、(3.2-1)式の $f_i(\mathbf{x})$ は(3.2-2)式で表され、 s は尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は表面粗さ補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は一定照射幅補正因子、 K は回折の番号、 m_K はブラッグ反射の多重度、 P_K は選択配向関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子、 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$ はプロファイル関数、 $y_b(2\theta_i)$ はバックグラウンド関数である。また F_K は結晶構造因子であるが、中性子回折では核散乱に起因する $F_N(\mathbf{k})$ に加えて磁性原子を含む場合には磁気散乱に起因する $F_M(\mathbf{k})$ の影響を考慮する必要がある。ここで $F_N(\mathbf{k})$ および $F_M(\mathbf{k})$ は、(3.2-3)、(3.2-4)式で表される。

$$f_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-2)$$

$$F_N(\mathbf{k}) = \sum_j \langle b \rangle_j T_j \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-3)$$

$$F_M(\mathbf{k}) = \sum_j f_{mj} T_j M_\perp \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-4)$$

(3)、(4)式中の記号は、それぞれ j 番目の原子の中性子核散乱振幅 $\langle b \rangle_j$ 、温度因子 T_j 、磁気散乱因子 f_{mj} 、散乱ベクトル（逆格子ベクトル） $\mathbf{k}$ 、原子の位置ベクトル $\mathbf{r}_j$ であり、 $M_\perp$ は $\mathbf{k}$ に垂直な磁気モーメントの成分を取り出す演算子である。そして磁性原子を含む場合の中性子散乱強度は $F_N(\mathbf{k})$ および $F_M(\mathbf{k})$ の絶対値の二乗和に比例する。Rietveld 解析用のソフトウェアは世界中で有償・無償とも多くのソフトウェアが存在し、日本では泉が開発し自身のホームページ上で無償で公開している RIETAN⁶⁾ が広く用いられている。

RIETAN を用いた Rietveld 解析では観測強度と計算強度の一致の程度を見積もるための尺度因子として (3.2-5)式から(3.2-8)式で表される因子が用いられる。

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-5)$$

$$R_B = \frac{\sum_K |I_0(\mathbf{h}_K) - I(\mathbf{h}_K)|}{\sum_K I_0(\mathbf{h}_K)} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-6)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-7)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-8)$$

ここで、 $I_0(\mathbf{h}_K)$ と $I(\mathbf{h}_K)$ は積分強度の推定観測値と計算値、 N は全データ点数、 P は精密化するパラメータ数である。 R_{wp} は最も重要な R 因子として扱われるが、回折強度やバックグラウンド強度がこの値に大きく影響するため、統計的に予想される最小の R_{wp} に等しい R_e との比で表される S がフィットの良さを示す実質的な尺度として用いられる。 $S=1$ は完全に精密化ができていることを意味し、1.3 より小さければ満足できる解析結果といわれる。

3.2.2 XAFS スペクトル分析を利用した局所構造解析

XAFS スペクトル分析は X 線吸収分光法(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)の 1 手法であり、試料に X 線を透過させ、その透過後の X 線の減衰を測定することで求まる吸光度 μ を用いて結晶構造を解析する手法である。着目した原子の内殻準位における電子の結合エネルギーに X 線エネルギーを調節すると、X 線吸収端と呼ばれるエネルギーを境として X 線吸光度の急激な変化が生じる。孤立した原子に関しては、その吸光度は吸収端以上のエネルギーの関数として単調に減少するが、分子中あるいは凝縮相中にある原子に関しては、吸収端以上のエネルギーにおける吸光度は振動構造を示すようになる。その振動構造が XAFS と呼ばれるものである。吸収端近傍の数 10 eV のエネルギー領域では、内殻準位から別のエネルギー準位への内殻電子の励起による吸収ピークが現れ (K 吸収端では 1s から np 軌道への遷移、 n は空準位の主量子数)、その領域では吸収原子の電荷に関する情報が含まれる。この領域のことを X 線吸収端構造 (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) 領域と呼ぶ。一方吸収端から数 10 eV 以上の領域を広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) 領域と呼ぶ。EXAFS の概念を簡単に説明する。X 線光子が内殻電子に吸収される確率は電子の最初と最終の両状態に依存する。ここで「最初の電子状態」とは X 線吸収端に対応する局在した内殻レベルのことで、「最終状態の電子」とは X 線吸収原子から生じる球面波 (光電子波) として示される放出電子のことをあらわす。X 線吸収によって生じた光電子波は近傍電子によって散乱され、その結果吸収原子への入射波を生じる。したがって、EXAFS スペクトルは X 線吸収によって生じた光電子波と近傍原子によって散乱された光電子波の干渉によるものである。結果、EXAFS スペクトル解析から得られる構造情報 (構造因子) として、吸収原子近傍の原子種、配位数、原子間距離等の情報が得られる。

EXAFS スペクトルから構造情報を得るためには、始めに測定したエネルギー E に対する吸光度 $\mu(E)$ のデータを光電子の運動量 k (振動の波数) に対する EXAFS 振動 $\chi(k)$ のデータへと変換する。その際に、バックグラウンドの除去、 μ_0 (エッジジャンプ) の抽出を行い、最終的にエネルギー空間から運動量空間へ変換する必要がある。得られた EXAFS 振動 $\chi(k)$ の高波数側の振動を強調するため k^n の重みづけを行い、(3.2-9)式によりフーリエ変換する

ことで、実空間の動径構造関数が得られる。

$$FT = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) w(k) \exp(2ikr) dk \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-9)$$

(3.2-9)式は有限のフーリエ変換であるために打ち切り効果からゴーストピークが出現する。(3.2-9)式中の $w(k)$ は下記の(3.2-10)式で表現される Hanning 関数と呼ばれる窓関数で、これを用いることによりゴーストピークを軽減する効果が得られる。(3.2-10)式中の d の値は通常フーリエ変換の幅の 5～10%が選択される。

$$\begin{aligned} w &= 1 - \cos(\pi(k - k_{\min})/2d) & k_{\min} < k < (k_{\min} + d) \\ w &= 1 & (k_{\min} + d) < k < (k_{\max} - d) \\ w &= 1 - \cos(\pi(k_{\max} - k)/2d) & (k_{\max} - d) < k < k_{\max} \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-10)$$

EXAFS スペクトルを用いた構造解析手法として、多重散乱理論に基づいた FEFF アルゴリズムにより計算した動径構造関数と実験データとのカーブフィッティングにより構造因子を精密化する手法が一般的に用いられている。その解析ソフトとして、Argonne National Laboratory の Bruce Ravel らが開発した IFEFFIT⁷⁾というフリーソフトウェアが広く用いられている。IFEFFIT は、Athena および Artemis の 2 種類の解析ソフトウェアを包含しており、前者は $\chi(k)$ の導出、フーリエ変換などのデータ処理用、後者は後方散乱強度、位相シフトを導出する FEFF アルゴリズム(Ver. 6)^{8)・11)}が組み込まれた構造因子精密化用のカーブフィッティングソフトウェアである。

EXAFS 振動 $\chi(k)$ は次式によって表現される。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2 - 2r_i / \lambda(k_i)) \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i)) \quad \cdot \cdot \cdot (3.2-11)$$

IFEFFIT(Artemis)に同封されているコード Atoms に空間群、原子座標、サイト占有率などを初期値(本章では中性子回折のリートベルト解析から得られた M 型構造モデル)として設定した後、FEFF アルゴリズムにより(3.2-11)式中の後方散乱強度 $F_i(k_i)$ および位相シフト $\phi_i(k_i)$ を導出して、対象とする陽イオンの K 吸収端における EXAFS 振動をシミュレートする。その EXAFS 振動のフーリエ変換から動径構造関数をもとめ、(3)式中の配位数 N_i 、配位原子の結合距離 r_i 、デバイワラー因子 σ_i などを測定データ ($\chi(k)$ のフーリエ変換により求めた動径構造関数) からカーブフィッティングにより精密化して、占有サイトや格子占有率を評価する。また、カーブフィッティング結果の信頼度因子 R 因子を(3.2-12)式により評価する。

$$R\text{因子} = \frac{\sqrt{\sum_i (\chi_i^{data}(k) - \chi_i^{fit}(k, [a]))^2}}{\sqrt{\sum_i \chi_i^{data}(k)^2}} \quad \dots (3.2-12)$$

ここで、 $\chi_i^{data}(k)$ 、 $\chi_i^{fit}(k, [a])$ は、実験データとシミュレーションによる EXAFS 振動であり、 $[a]$ はフィッティングパラメータである。 R 因子（少なくとも数%以下）が小さい値に収束していると、信頼度が高い解析結果と言える。

3.3 実験方法

3.3.1 Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの合成

Sr-La-Co 系 M 型フェライトおよび Ca-La-Co 系 M 型フェライトの合成は、原料として工業用グレードの SrCO_3 、 CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 を用いこれらを配合組成で前者は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$ $x=y=0.20-0.35$ 、後者は $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.4-y}\text{O}_a$ $x=0.5$ 、 $y=0.20-0.35$ となるようにし、ボールミルを用いて湿式混合した。混合スラリーを大気中 423 K で乾燥後、大気中 1573 K で 5 h 仮焼し、得られた仮焼体を粗粉がなくなるまで乳鉢ですりつぶした。

3.3.2 XAFS、XMCD 測定試料の作製

透過 XAFS 測定では、吸光度 μ が 4 以下で、吸収端前後の吸光度の変化 $\Delta\mu$ が 1 以下となるように試料重量を調整するのが一般的には望ましいと言われている¹²⁾ため、Sr-La-Co 系 M 型フェライトおよび Ca-La-Co 系 M 型フェライトの上記組成の仮焼体につき、それぞれの元素種毎に以下の方法で、測定試料を作製した。

La、Fe の K 吸収端 XAFS 用試料は、所定重量を窒化ほう素(BN)と粉末試料とが均一になるように、30 分乳鉢で混合した後、直径 10 mm 厚さ 1 mm のペレットに成形した試料を用いて測定した。

Ca、Co の K 吸収端 XAFS 用試料は、仮焼粉を湿式粉碎し、0.9 μm まで微粉碎した後、微粉碎スラリーを 373 K で乾燥した。乾燥粉を直径 13 mm、厚さ 20 mm から 30 mm 程度のペレットに成形した後、1473 K で焼結した。得られた焼結体をラップ研磨により 50 μm の厚みに加工した。

3.3.3 中性子回折測定

日本原子力開発機構の研究炉 JRR-3 に設置された高分解能粉末中性子回折装置を用いて、中性子回折測定を以下に述べる条件で行った。すなわち、Ge(331)のモノクロメータを用い、中性子の波長は 0.1823 nm、コリメータ角は第 1 コリメータを 6'、第 2 コリメータを 40'、第 3 コリメータを 6'とした。回折角 2θ は 2.50 から 162.40°までで、測定ステップ (2θ) は 0.05°とした。測定試料は 3.3.1 で説明した仮焼粉を用いた。試料ホルダーはバナジウム製の円筒（直径 15 mm）を用いた。測定温度は 10 K、300 K ならびに 723 K とした。

3.3.4 XAFS 測定ならびに XMCD 測定

Sr-La-Co 系 M 型フェライトおよび Ca-La-Co 系 M 型フェライトの構成元素である Sr、Ca、Fe、Co、La の K 吸収端 XAFS 測定を、SPring-8 の産業用 XAFS 専用ビームライン BL14B2 を用いて行った。空気による X 線の吸収を軽減するため、X 線の経路を真空パスとした。入射 X 線強度 I_0 および透過 X 線強度 I の測定にはイオンチャンバーを使用した。モノクロ

メータ（二結晶分光器による X 線の単色化とエネルギー変調）は、La のみ Si(311)を使用し、それ以外の元素の K 吸収端に関しては、Si(111)を使用した。

また、Sr-La-Co 系 M 型フェライトおよび Ca-La-Co 系 M 型フェライトの構成元素 Ca、Co の K 吸収端 XAFS 測定を、軽元素のエネルギー領域に対して有利な、フォトンファクトリー（PF）の XAFS 専用ビームライン BL9A を用いて行った。XAFS 測定系は真空パスを用いていないという以外は SPring-8 の場合と同様である。

Sr-La-Co 系 M 型フェライトおよび Ca-La-Co 系 M 型フェライトの Fe、Co の K 吸収端 XMCD 測定（Hard X-ray MCD 測定）は、SPring-8 の BL16XU でおこなった。ダイヤモンド移相子により水平直線偏光 X 線を円偏光 X 線に変換し、電磁石内（最大印化磁場： $\pm 2\text{T}$ ）に配置された試料に入射させ透過 XAFS、Hard X-ray MCD を測定した。左右円偏光の高速スイッチングは、ダイヤモンド移相子をピエゾ素子により振動させて行う¹³⁾。モノクロメータ、透過前後の X 線検出等は透過 XAFS の測定系と同様である。

3.3.5 本研究における局所構造解析手法

第 1 章でも述べたように、マグネトプランバイト型構造中の Fe^{3+} は異なる 5 つのサイトを占有する。本研究において、Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは Co^{2+} が、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは Co^{2+} ならびに Ca^{2+} が、Fe サイトのいずれかに分配されるという仮定のもとに局所構造解析を進めた。本研究における局所構造解析の解析フロー（図 3-2）を説明する。まず、中性子回折のリートベルト解析を RIETAN-FP⁶⁾を用いて行い、局所構造モデルの検証および抽出を行った後（Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、31 種類、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは 992 種類の候補から数モデルへ絞り込み）、それらモデルからシミュレートした EXAFS 振動と実験データとのカーブフィッティングを IFEFFIT⁷⁾を用いて行い、モデルの決定と構造パラメータの精密化を行うことで、LaCo 置換 M 型フェライトの Co^{2+} ならびに Ca^{2+} （Ca-La-Co 系 M 型フェライトのみ）の占有サイトと分配率を決定した。

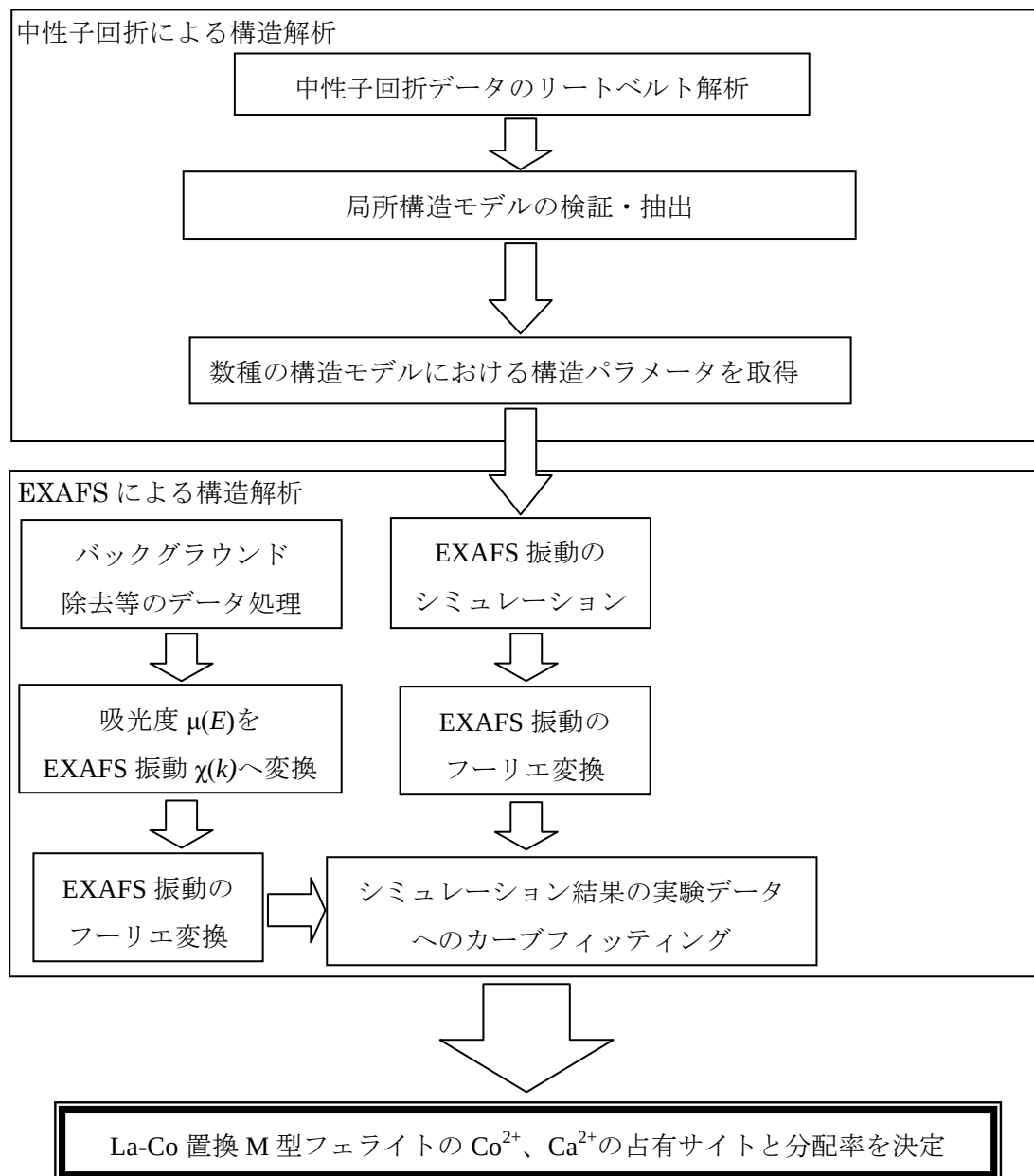


図 3-2 本研究における局所構造解析フロー

3.4 実験結果および考察

3.4.1 中性子回折と EXAFS による Sr-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造解析

Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$) の粉末中性子回折図を図 3-3 に示す。 $2\theta=21^\circ$ 付近に存在するピークは、(100) 面と (101) 面による回折ピークであり、723 K ではほとんど消滅していることが確認できる。このことは、この回折ピークが中性子の核散乱に磁気散乱が重畳したものであり、少なくとも 723 K (Sr 系 M 型フェライトのキュリー温度) 以上では常磁性状態となり磁気散乱による寄与が消失したためと考えられる。

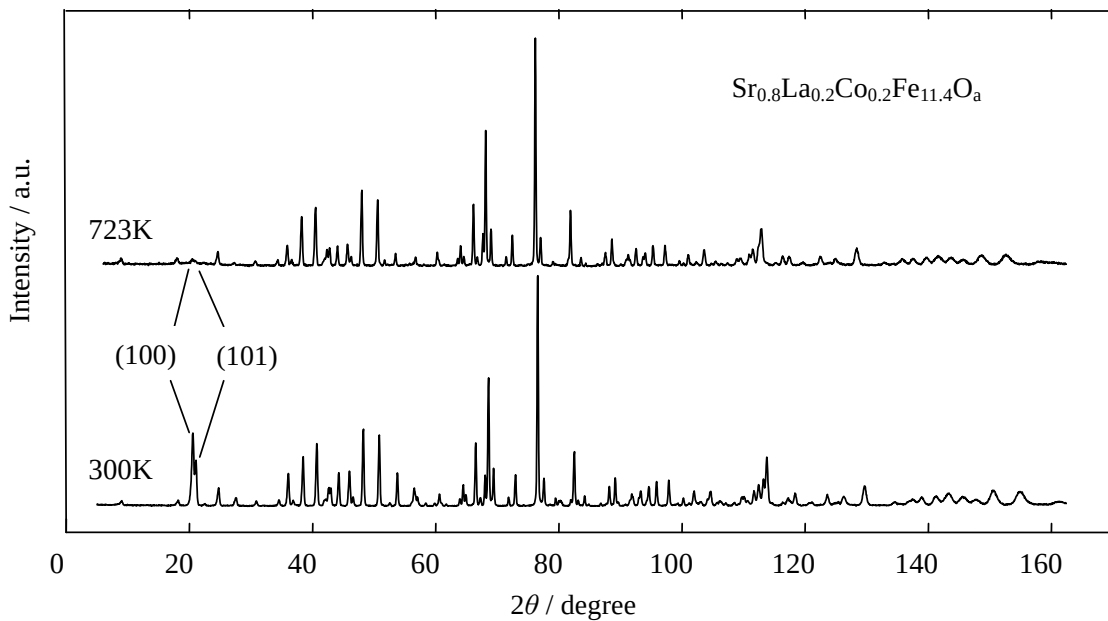


図 3-3 300 K、723 K で測定した $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の粉末中性子回折図

$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の中性子回折図のリートベルト解析により得られた Co^{2+} の占有サイトと分配率、フィットの良さの指標となる 2 つの R 因子 (R_{wp} :weighted pattern R -factor, R_e :expected R -factor) と S 値 (R_{wp}/R_e) を表 3-1 に示す。ここで、それぞれの陽イオンがその総量に対してどれだけの割合で各サイトに分配されたかを示す値を分配率とする。なお本研究においては、以下①から④までの前提条件に基づきリートベルト解析を検討した。

- ①Muller らが $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ について報告した結晶構造¹⁴⁾を初期値として用いる。
- ②粉末中性子回折図の相の同定結果から微量ながら La オルソフェライト相 (LaFeO_3 と同定) の存在が確認されたため、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと LaFeO_3 の 2 相が存在するものとし、 LaFeO_3 は格子定数と尺度因子のみ精密化する。
- ③ Fe^{3+} の磁気モーメントの絶対値は全サイト同一で、 c 軸と磁気モーメントの角度は 0° に固定し、 Co^{2+} の磁気モーメントの絶対値は、 Co^{2+} の絶対量が少ないことから精密化を行わない。

④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する。

このような前提条件に基づくと、シミュレーションにより得られる対象となる構造モデルは 31 種類に及ぶ。これらの構造モデルに基づいた中性子回折図のリートベルト解析結果から、 S 値が大きいものや分配率が負に収束するものなどを除外し、各パラメータが物理的に意味のある値に収束した構造モデルのみを選定した結果、表 3-1 に示すように 7 種の構造モデルに絞り込むことができた。なお、この 7 モデルの S 値はいずれも良好で、ほとんど同じ値となったため、中性子回折のみでどれが最も確からしいモデルであるかを選ぶことは困難である。

表 3-1 リートベルト解析によって導出した $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の Co^{2+} 占有サイトと分配率

Model No.	Site distribution ratio (%)					R_{wp} (%)	R_e (%)	S parameter
	2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k			
1	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	6.52	4.87	1.34
2	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	6.50	4.87	1.33
3	35(4)	0.0	65	0.0	0.0	6.44	4.87	1.32
4	31	0.0	0.0	0.0	69(4)	6.44	4.87	1.32
5	0.0	0.0	88	12(5)	0.0	6.51	4.87	1.34
6	0.0	0.0	47	0.0	53(5)	6.42	4.87	1.32
7	22(4)	0.0	38	0.0	40(6)	6.39	4.87	1.31

図 3-4(a)、(b)に Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$) の Sr、La の K 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数を示す。波数 k の範囲は、 36 nm^{-1} から 121 nm^{-1} である。実験データを実線で示し、 Sr^{2+} および La^{3+} が 2d サイトに占有するとして、 r が 0.12 nm から 0.37 nm においてカーブフィッティングを行った結果を併記する (図 3-4 中点線)。カーブフィッティングの際の初期値は、Muller らが $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ について報告した構造パラメータ¹⁴⁾を用いた。

Sr の K 吸収端、La の K 吸収端カーブフィッティング結果はともに実験データとよい一致を示している。解析精度の指標となる R 因子もそれぞれ、 0.65% および 0.24% と良い値を示しており、Sr-La-Co 系 M 型フェライト中の Sr^{2+} および La^{3+} は 2d サイトのみを占有することが本結果により示された。また、中性子回折のリートベルト解析においても同様の結果であった。したがって、図 3-4(a)、(b)の $r=0.20 \text{ nm}$ から $r=0.25 \text{ nm}$ に位置するピークは最近接の 12 配位の O^{2-} (酸素) によるものであり、 $r=0.30 \text{ nm}$ から $r=0.35 \text{ nm}$ に位置するピークは 15 配位の Fe^{3+} によるものであると解釈できる。

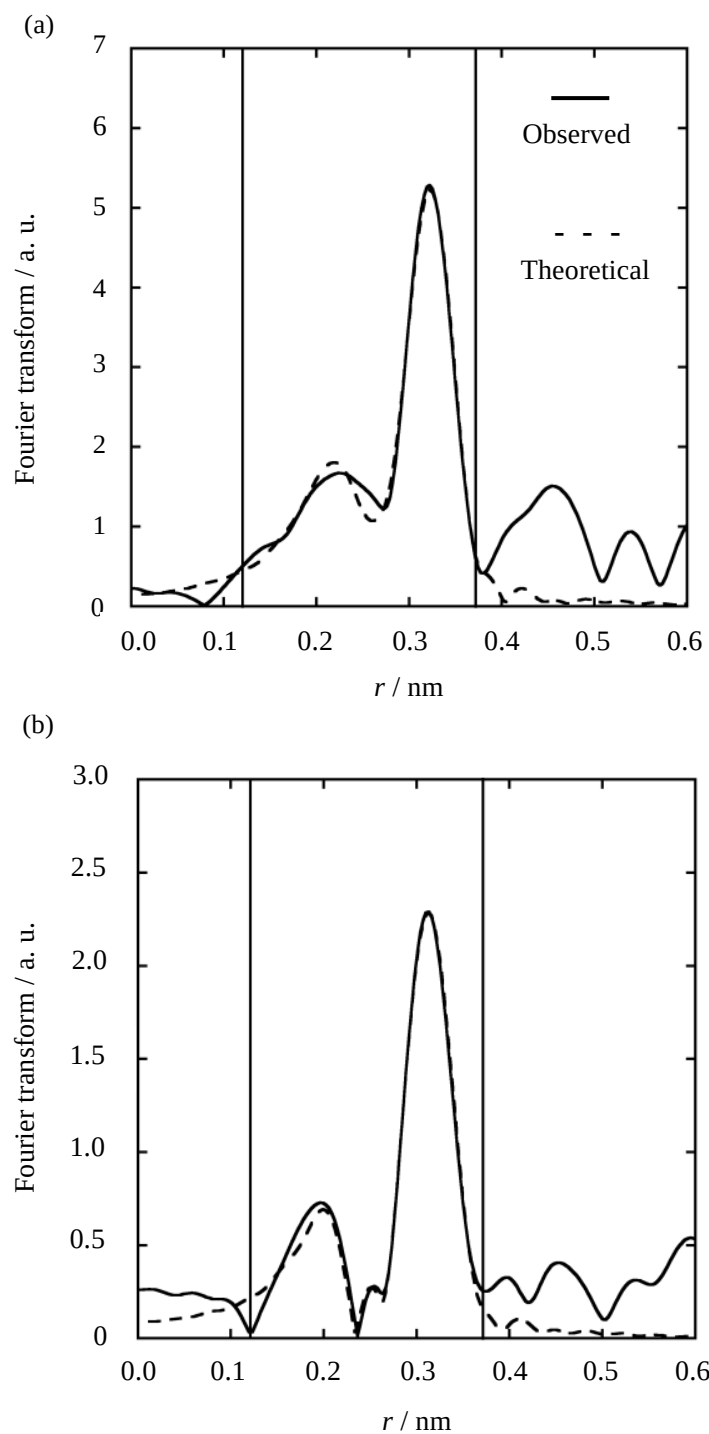


図 3-4 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の (a) SrK 吸収端、(b) LaK 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数
(カーブフィッティングの範囲は 0.12 nm と 0.37 nm に位置する縦線で囲った領域)

CoK 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数を図 3-5 に示す（図中黒線）。EXAFS 振動の波数 k の範囲は、 20 nm^{-1} から 123 nm^{-1} である。 0.15 nm 、 0.25 nm 、 0.30 nm （それぞれ順に第一、第二、第三ピークとする）付近に強い 3 本のピークがあり、第一ピークおよび第二ピークは最近接に位置する O（酸素）によるもの、第三ピークは最近接に位置する Fe と第二近接に位置する O（酸素）によるものが混在してひとつのピークを形成していると考えられる。表 3-1 に示す中性子回折の Rietveld 解析により得られた 7 モデルの各サイトからの散乱パスを FEFF アルゴリズムにより計算した。さらに最近接の O（酸素）、最近接の Fe の結合距離、各サイトにおける Co のサイト占有率をフィッティングパラメーターとして、 r が 0.12 nm から 0.35 nm においてカーブフィッティングを行った。求められた Co 占有サイトおよび占有割合と R 因子を表 3-2 に示す（Model No は表 3-1 と同一である）。この中で、Co が 2a、 $4f_1$ 、12k を占有するとしたモデル 7 の R が最も小さくなった。表 3-1 中 No. 7 のモデルの構造因子を用いて計算した中性子回折図ならびに動径構造関数は、図 3-5（図 3-5 中点線）と図 3-6（原子座標と原子変位パラメーターを表 3-3 に示す。）に示すように実験結果と良い一致を示した。

以上より、中性子回折の Rietveld 解析および CoK 吸収端 EXAFS のカーブフィッティングによって、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ 中の Co 占有サイトおよび占有率を解析したところ、Co は 2a、 $4f_1$ 、12k を占有し、各サイトに 2a: $4f_1$:12k はおよそ 1:2:2 の比で Co が占有しているモデルにおいて、両解析手法による解析結果は良い一致を示すことが結論づけられた。

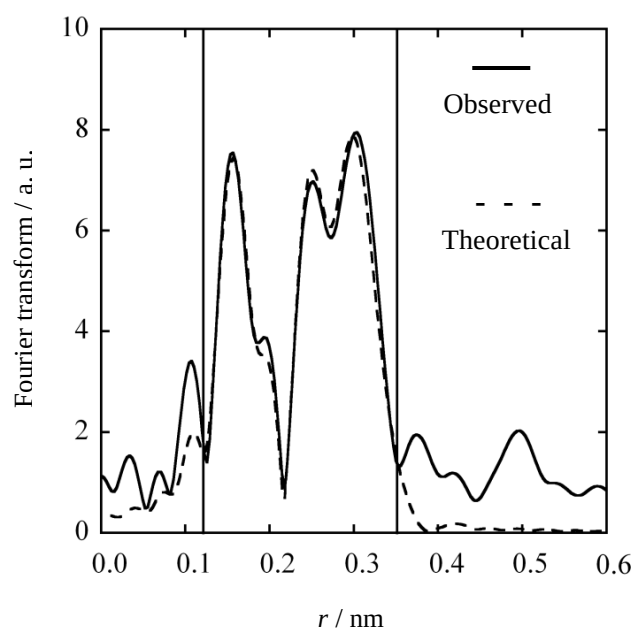


図 3-5 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の CoK 吸収端の EXAFS フーリエ変換により
得られた動径構造関数
(カーブフィッティングの範囲は 0.12 nm と 0.35 nm に位置する縦線で囲った領域)

表 3-2 EXAFS のカーブフィッティングにより求めた
Co 占有サイトおよび占有割合と R 因子

Model						R 因子 (%)
No.	2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k	
1	0	0	100	0	0	31.7
2	0	0	0	0	100	69.8
3	31(4)	0	68(7)	0	0	6.5
4	32(3)	0	0	0	67(8)	7.2
5	0	0	85(9)	15(5)	0	11.1
6	0	0	46(4)	0	54(8)	2.7
7	18(7)	0	41(10)	0	42(10)	1.3

表 3-3 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の粉末中性子回折図のリートベルト解析
により精密化した原子座標と原子変位パラメーター

Atom	Wyckoff's notation	x	y	z	B (nm^2)
Sr or La	2d	0.33333	0.66667	0.75	0.0123(8)
Fe1 or Co	2a	0	0	0	0.0031(5)
Fe2	2b	0	0	0.25519(40)	0.0049(8)
Fe3 or Co	$4f_1$	0.33333	0.66667	0.02720(10)	0.0039(5)
Fe4	$4f_2$	0.33333	0.66667	0.19043(8)	0.0035(4)
Fe5 or Co	12k	0.16836(13)	0.33671	-0.10911(5)	0.0044(3)
O1	4e	0	0	0.15160(15)	0.0076(8)
O2	4f	0.33333	0.66667	-0.05580(17)	0.0055(7)
O3	6h	0.18065(34)	0.36131	0.25	0.0077(6)
O4	$12k_1$	0.15659(21)	0.31318	0.05290(9)	0.0049(4)
O5	$12k_2$	0.50494(24)	1.00987	0.15205(7)	0.0046(4)

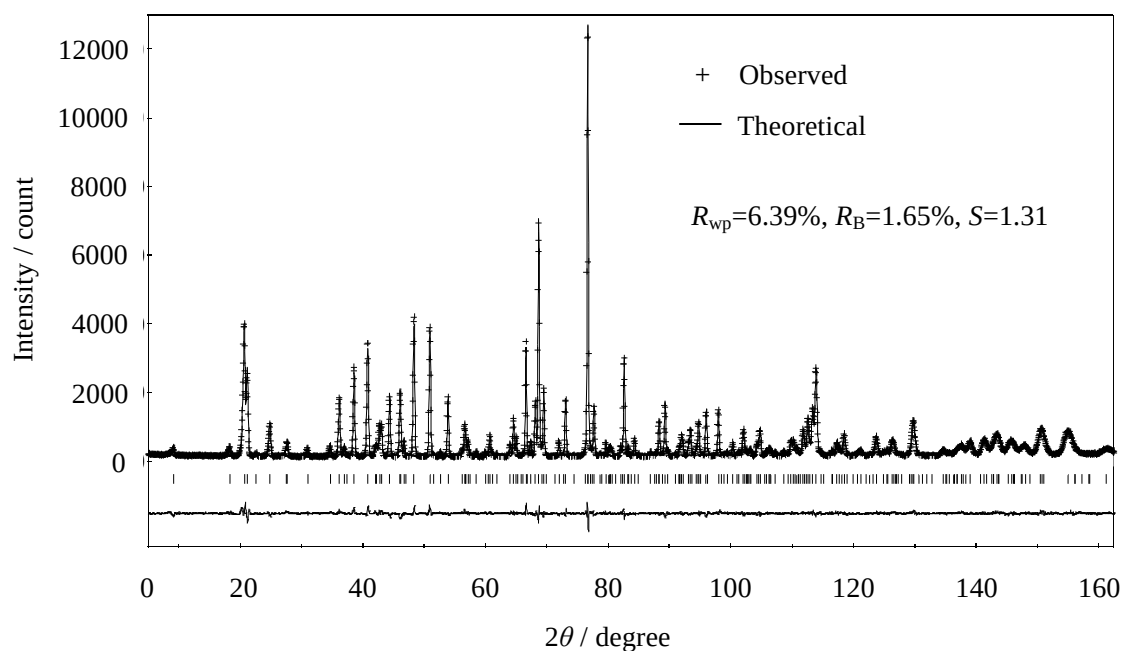


図 3-6 300 K 測定した $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の粉末中性子回折図の
リートベルト解析結果

3.4.2 中性子回折と EXAFS による Ca-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造解析

Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$) の中性子回折図を図 3-7 に示す。 $2\theta=21^\circ$ 付近に存在するピークは、(100) 面と (101) 面による回折ピークであり、測定温度の上昇とともに減少し、723 K ではほとんど消滅していることが確認できる。このことは、Sr-La-Co 系フェライトと同様の結果であり、少なくとも 723 K 以上では常磁性状態となり磁気散乱による寄与が消失したためと考えられる。 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の中性子回折図のリートベルト解析により得られた Ca^{2+} 、 Co^{2+} の占有サイトと分配率、フィットの良さの指標となる 2 つの R 因子 (R_{wp} :weighted pattern R -factor, R_{e} :expected R -factor) と S 値 ($R_{\text{wp}}/R_{\text{e}}$) を表 3-4 に示す。なお本解析においては、以下①から⑤までの前提条件に基づきリートベルト解析を検討した (3.3.1 節の Sr-La-Co 系フェライトでは、前提条件として①から④を設定)。

- ①Muller らが $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ について報告した結晶構造¹⁴⁾を初期値として用いる。
- ②粉末中性子回折図の相の同定結果から La-Ca オルソフェライト相 ($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ と同定) や Co スピネルフェライト相 (CoFe_2O_4 と同定) の存在が確認されたため、Ca-La-Co 系 M 型フェライトと $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ 、 CoFe_2O_4 の 3 相が存在するものとし、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ と CoFe_2O_4 は格子定数と尺度因子のみ精密化する。

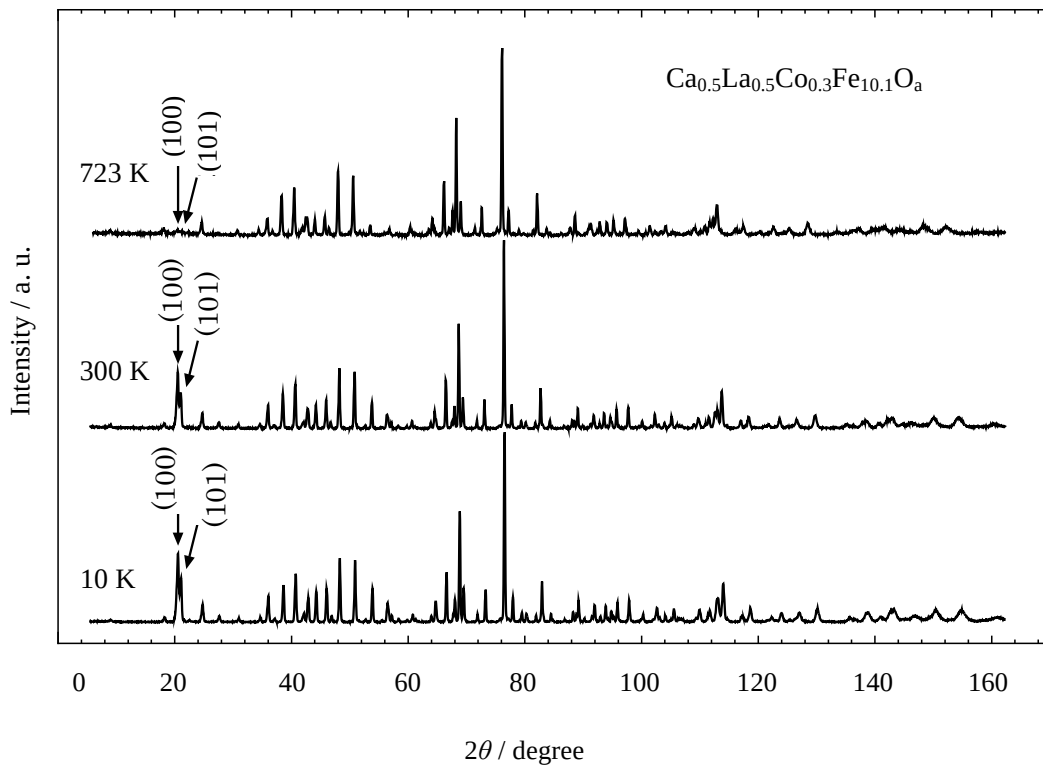


図 3-7 10 K、300 K、723 K で測定した $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の粉末中性子回折図

③ Fe^{3+} の磁気モーメントの絶対値は全サイト同一で、c 軸と磁気モーメントの角度は 0° に固定し、 Co^{2+} の磁気モーメントの絶対値は、 Co^{2+} の絶対量が少ないことから精密化を行わない。

④原子変位パラメーター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する。

⑤組成式を $\text{Ca}_{1-\alpha}\text{La}_\alpha\text{Fe}_{12-\beta-\gamma}\text{Co}_\beta\text{Ca}_\gamma\text{O}_{19}$ (Fe サイトに欠損がないものと仮定) として β と γ にそれぞれ $\beta=(y/x)\alpha$, $\gamma=(\alpha/x)-1$ のような制約条件を加え、 La^{3+} 量の x と Co^{2+} 量の y はそれぞれ $x=0.50$, $y=0.30$ で一定として、解析モデルの組成式中 α を精密化することで、他の元素量を決定する。

以上の前提条件に基づくと、シミュレーションにより得られる構造モデルは 992 種類に及ぶ。これらの構造モデルに基づいた中性子回折図のリートベルト解析結果から、 S 値が大きいものや分配率が負に収束するものなどを除外し、各パラメータが物理的に意味のある値に収束した構造モデルのみを選定した結果、表 3-4 に示すように 9 種の構造モデルに絞り込むことができた。なお、この 9 モデルの S 値はいずれも良好で、ほとんど同じ値となったため、中性子回折のみでどれが最も確からしいモデルであるかを選ぶことは困難である。

$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の La^{3+} の K 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数を図 3-8 に示す。波数 k の範囲は、 36 nm^{-1} から 121 nm^{-1} であり、 La^{3+} が 2d サイトを占有するとして、 r が 0.12 nm から 0.37 nm においてカーブフィッティングを行った結果を図 3-8 中の点線で示す。なおカーブフィッティングの際の初期値は、リートベルト解析で用いたものと同じである。得られた動径構造関数は、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の La の K 吸収端のものと同様の形状を呈している。すなわち、 $r=0.20 \text{ nm}$ 付近に位置するピークは最近接に位置する 12 配位の O^{2-} (酸素) によるものであり、 $r=0.32 \text{ nm}$ 付近に位置するピークは最近接に位置する 15 配位の Fe^{3+} によるものである。上述の La^{3+} の K 吸収端カーブフィッティング結果は実験データとよく一致し、解析精度の指標となる R 因子が 0.98 % と良い値を示していることから、 La^{3+} は 2d サイトのみを占有することが示された。 Ca^{2+} の K 吸収端の X 線エネルギーにおける透過法による XAFS 測定では、このエネルギーの X 線の透過率が小さいことや、試料中に含まれる Ca^{2+} の量が少ないために、測定データは S/N 比が悪く、 La^{3+} の K 吸収端で行ったようなカーブフィッティングによる構造パラメータの精密化は困難であった。そこで、中性子回折のリートベルト解析結果から得られた構造モデルをもとにシミュレートした EXAFS 振動と実験スペクトルとを定性的に比較（後に説明する最近接配位原子に起因するスペクトルピーク位置のずれの大きさについて比較）することで Ca^{2+} の占有サイトの評価を試みた。表 3-4 の中性子回折のリートベルト解析結果から、 Ca^{2+} は 2d サイトを 90 % および 2a サイトを 10 % 占有するモデル (model-1)、2d サイトを 50 %

表 3-4 リートベルト解析によって導出した $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の Ca^{2+} ならびに Co^{2+} の占有サイトと分配率

Model No.	Site distribution ratio (%)											R_{wp} (%)	R_{e} (%)	S parameter
	2d	2a		2b		4f ₁		4f ₂		12k				
	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺			
1	93	7(1)	0	0	0	0	100	0	0	0	0	5.63	4.33	1.30
2	90	10(1)	0	0	0	0	79	0	0	0	21(4)	5.60	4.31	1.30
3	95	5(2)	9(6)	0	0	0	78	0	0	0	13(6)	5.60	4.31	1.30
4	51	0	0	0	0	49(2)	0	0	0	0	100	5.78	4.31	1.34
5	51	0	24	0	0	49(2)	0	0	0	0	76(3)	5.70	4.32	1.32
6	95	0	0	0	0	5(3)	77	0	0	0	23(8)	5.62	4.32	1.30
7	51	0	0	0	0	49(2)	0	0	13	0	87(3)	5.77	4.34	1.33
8	88	0	17(3)	0	0	12(3)	63	0	0	0	20(8)	5.59	4.33	1.29
9	52	0	23	0	0	48(2)	0	0	9(3)	0	68(4)	5.69	4.31	1.32

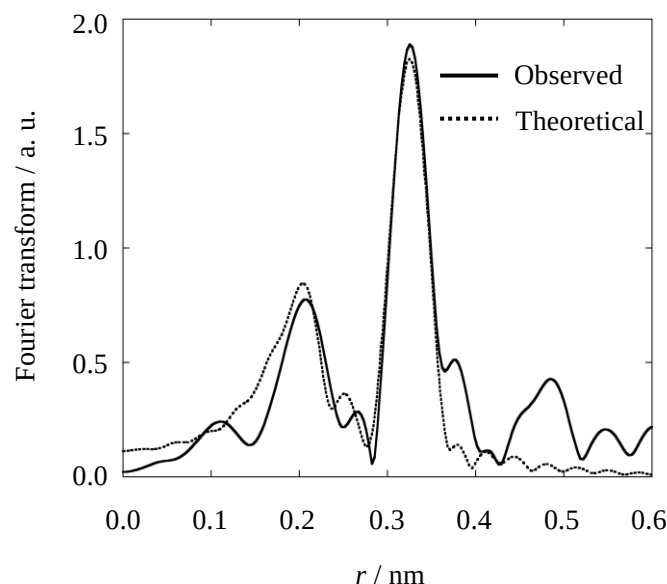


図 3-8 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の LaK 吸収端の EXAFS フーリエ変換
により得られた動径構造関数

および $4f_1$ サイトを 50 % 占有するモデル (model-2)、2d サイトを 90 % および $4f_1$ サイトを 10 % 占有するモデル (model-3) の 3 種類のモデルの可能性があることが示唆された。 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の Ca^{2+} の K 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数を図 3-9(a)-(c) に示す。本検討では model-1 (図 3-9(a))、model-2 (図 3-9(b))、model-3 (図 3-9(c)) の 3 種について EXAFS 振動をシミュレートした結果と実験結果とを比較した。実験結果のスペクトル (図 3-9 中の実線) には $r=0.19 \text{ nm}$ および $r=0.32 \text{ nm}$ 付近にピークが認められる。全 Ca^{2+} 量に対して、少なくとも 50 % 以上が 2d サイトを占有することが、中性子回折により示唆されているので、これらはそれぞれ最近接に配位する O^{2-} と Fe^{3+} に起因するピークであると解釈でき、それぞれのピーク位置について、実験結果とシミュレート結果とのずれの大きさを評価することで最も確からしいモデルを選定することとした。まず、 $r=0.32 \text{ nm}$ 付近の Fe^{3+} 起因のピークに関しては各モデルともにピーク位置に大きな差はないことが確認できる。その一方で、 O^{2-} に起因するピークは、model-2 においては、 $r=0.15 \text{ nm}$ 付近 (図 3-9 中 ▼ で示すピーク) に存在し、実験結果の同様のピーク ($r=0.19 \text{ nm}$) とは大きくずれた位置にあることから、model-2 の可能性は低いと考えられる。一方、model-1 と model-3 のそれぞれについては、 O^{2-} に起因するピーク位置に大差なく (わずかに model-3 の方がピーク位置のずれが小さい)、 Ca^{2+} の K 吸収端の XAFS 測定結果のみでどちらが確からしいかを議論することは困難であった。そこで次に、3.4.1 節と同様中性子回折のリートベルト解析結果により得られた構造パラメータを用いて、 Co^{2+} の K 吸収端に関して EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティングを行い、中性子回折で得られた 9 種のモデル

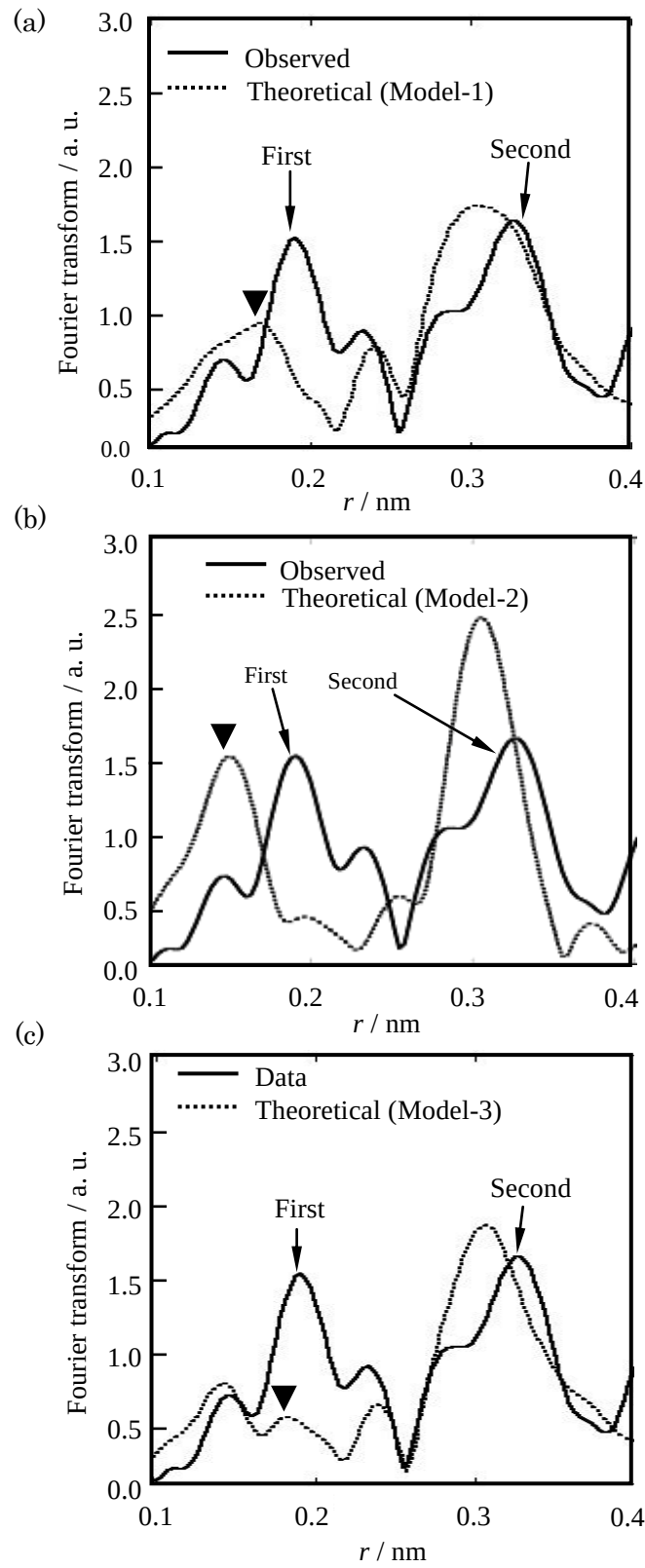


図 3-9 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の CaK 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数

を1つに絞りこむことを検討した。 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の Co^{2+} の K 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数を図 3-10 (図 3-10 中実線) に示す。波数 k の範囲は、 20 nm^{-1} から 123 nm^{-1} である。得られた動径構造関数は、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_a$ の Co の K 吸収端のものと同様の形状を呈している。すなわち、 $r=0.15 \text{ nm}$ 、 $r=0.25 \text{ nm}$ 、 $r=0.30 \text{ nm}$ (それぞれ順に第 1、第 2、第 3 ピークとする) 付近に強い 3 本のピークがあり、第 1 ピークおよび第 2 ピークは最近接に位置する O^{2-} によるもの、第 3 ピークは最近接に位置する Fe^{3+} と第 2 近接に位置する O^{2-} によるものが混在してひとつのピークを形成していると考えられる。表 3-4 に示す 9 モデルの Co^{2+} の占有サイトからの散乱パスを FEFF アルゴリズムにより計算した。さらに最近接の O^{2-} 、最近接の Fe^{3+} の結合距離、各 Co^{2+} の占有サイトにおける分配率をフィッティングパラメーターとして、 r が 0.12 nm から 0.35 nm においてカーブフィッティングを行った。この中で、 Co^{2+} が $2a$ 、 $4f_1$ 、 $12k$ を占有するとした表 3-4 中 No.8 のモデルの R 因子が最も小さくなった。

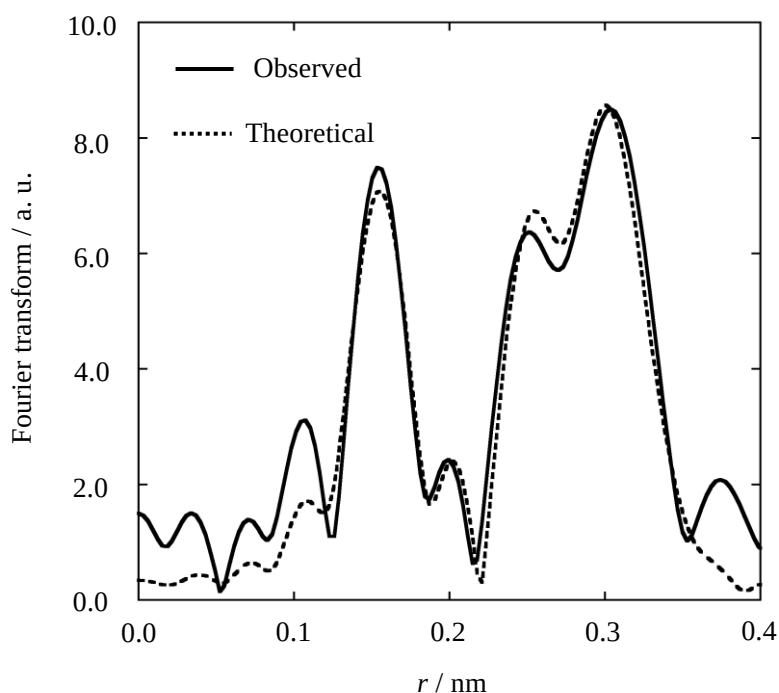


図 3-10 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の $\text{Co}K$ 吸収端の EXAFS フーリエ変換により得られた動径構造関数

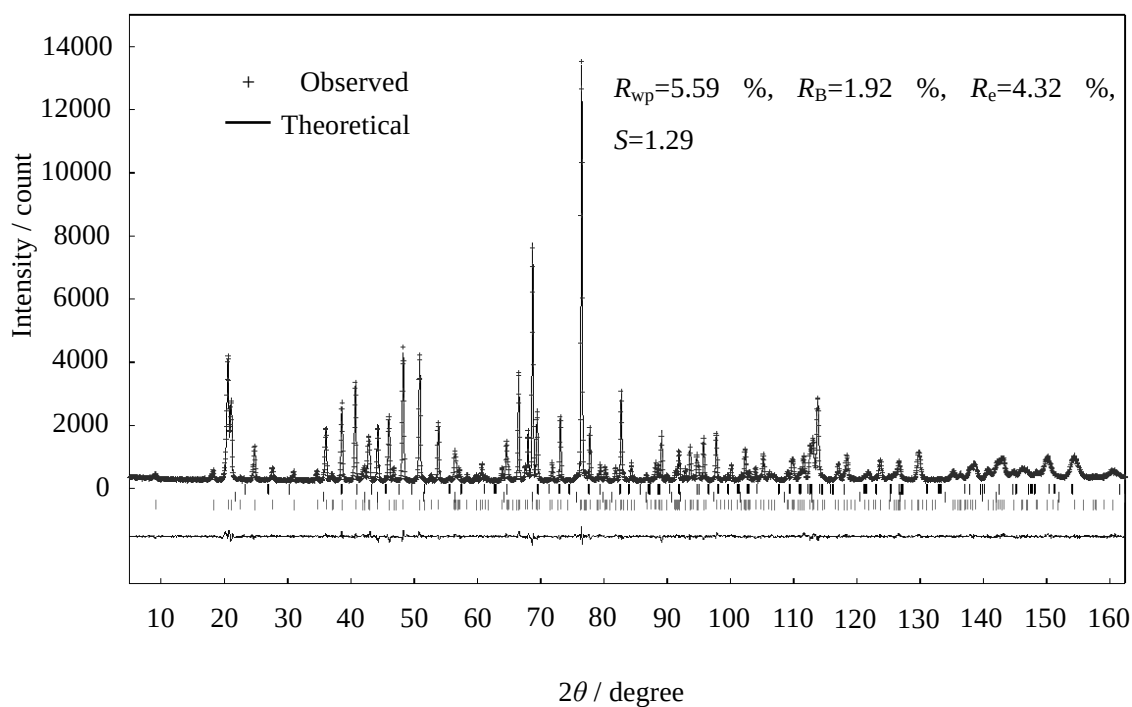


図 3-11 300 K で測定した $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の粉末中性子回折図の
リートベルト解析結果

表 3-5 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の粉末中性子回折のリートベルト解析
により精密化した原子座標と原子変位パラメーター

Atom	Wyckoff's notation	x	y	z	B (nm ²)
Ca, La	2d	1/3	2/3	3/4	2.9(1)
Fe, Co	2a	0	0	0	0.50(3)
Fe	2b	0	0	0.25669(26)	0.50
Fe, Co, Ca	4f ₁	1/3	2/3	0.02692(13)	0.50
Fe	4f ₂	1/3	2/3	0.19010(9)	0.50
Fe, Co	12k	0.16760(14)	0.33519	-0.10929(5)	0.50
O	4e	0	0	0.15286(16)	0.65(3)
O	4f	1/3	2/3	-0.05745(18)	0.65
O	6h	0.18291(31)	0.36582	1/4	0.65
O	12k ₁	0.15684(23)	0.31368	0.05350(10)	0.65
O	12k ₂	0.50596(25)	1.01192	0.15365(8)	0.65

表 3-4 中 No.8 のモデルの構造因子を用いて計算した中性子回折図ならびに動径構造関数は、図 3-10 (図 3-10 中点線) と図 3-11 (原子座標と原子変位パラメーターを表 3-5 に示す。) に示すように実験結果と良い一致を示した。以上より、中性子回折のリートベルト解析および Co^{2+} の K 吸収端 EXAFS のカーブフィッティングによって、 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ 中の Co^{2+} の占有サイトおよび分配率を解析したところ、 Co^{2+} は 2a、4f₁、12k サイトを占有し、各サイトにおよそ 2a:4f₁:12k=1:3:1 の比で Co^{2+} が占有している表 4 中 No.8 のモデルにおいて、両手法による解析結果はよい一致を示した。また、そのモデルにおいては中性子回折の結果から、 Ca^{2+} が 10 %程度 4f₁ サイトを占有することが示唆された。

ここで、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの組成の特異性の観点から上記解析結果の妥当性を考察する。Sr 系ならびに Sr-La-Co 系 M 型フェライトは、それぞれ n 値を Sr と Fe の元素比 $2n=\text{Fe}/\text{Sr}$ あるいは Sr、La と Fe、Co の元素比 $2n=(\text{Fe}+\text{Co})/(\text{Sr}+\text{La})$ と表現したとき、 $n=6.0$ のときに M 相が単相で得られることから、 $n=6.0$ が M 型フェライトの化学量論組成であるといえる。一方、Ca-La-Co 系 M 型フェライト $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ では n 値は $2n=(\text{Fe}+\text{Co})/(\text{Ca}+\text{La})=(10.1+0.3)/(0.5+0.5)$ となるため $n=5.2$ であり、M 型フェライトの化学量論組成 $n=6.0$ とかなり差がある。先述したように、配合組成を $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ とした試料中には異相として Ca-La オルソフェライト相や Co スピネルフェライト相の存在が中性子回折により確認された。各異相を $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ と CoFe_2O_4 と仮定して、それぞれの相比率をリートベルト解析により見積もったところ、前者が 1.20 mass%で後者が 0.73 mass% (M 相比率 98.07 mass%) となることから、M 相の組成式は $\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{Co}_{0.29}\text{Fe}_{10.62}\text{O}_a$ と見積もられ、 $n=5.46$ となる。最も確からしいとした表 4 中 No.8 のモデルを Ca^{2+} が全て 2d サイトを占有するとした場合の組成式で表現すると $\text{Ca}_{0.53}\text{La}_{0.53}\text{Co}_{0.32}\text{Fe}_{11.62}\text{O}_a$ であり、この組成式における n 値は $n=5.63$ と異相を考慮した n 値 ($=5.46$) と近い値となり、表 4 中 No.8 のモデルが最も確からしいとした上記の結論を支持する。

3.4.3 XMCD による局所構造解析結果の妥当性検証

他の研究グループによる Sr-La-Co 系 M 型フェライトの Co^{2+} 占有サイトの解析結果を表 3-6 に示す。アルケミ (ALCHEMI : Atom Location by CHanneling Enhanced Microanalysis) 法による解析結果¹⁵⁾では本研究結果とよい一致を示す。その一方で、メスバウア分光、ラマン分光^{16), 17)}、NMR (^{57}Fe , ^{139}La)^{18), 19)}などで Co^{2+} は 2a や 12k サイトを占有することが指摘されており、本研究の解析結果と一致するが、4f₂ サイトへの占有を示唆している点で異なる。そこで、中性子回折と EXAFS による本研究結果についてその妥当性を検証することを目的として XMCD 測定を行った。Sr 系 M 型フェライト、Sr-La-Co 系 M 型フェライトならびに Ca-La-Co 系 M 型フェライトの Fe の K 吸収端における、硬 X 線を用いた XANES スペクトル (Sr 系 M 型フェライト) と XMCD スペクトルを図 3-12 に示す。XANES スペ

クトルにおいて、吸収端の前の 7.11 keV 付近に小さいピーク（図 3-12 中黒色矢印、プリエッジピーク）が確認できる。このピークは、遷移金属の 4 配位化合物に特有のピークであることが報告されている²⁰⁾。したがって M 型フェライトにおいては、このプリエッジピークは、酸素が 4 配位となる 4f₁ サイトのダウンスピンをもつ Fe³⁺に帰着されると考えられる。このピークに対応した XMCD スペクトル（図 3-12 中赤色矢印、下に凸のピーク）において、Sr 系に比べて Sr-La-Co 系 M 型フェライトのピーク強度が小さくなっていることが確認できる。このことは、4f₁ サイトの磁気モーメントに対する Fe³⁺の寄与が減少している、すなわち磁気モーメントを持たない元素あるいは、4f₁ サイトに磁気モーメントの小さい元素が置換していることを示唆するものである。そのうち、先述した EXAFS の解析結果から Sr²⁺や La³⁺は 2d サイトのみを占有することを示唆しており、磁気モーメントを持たない元素が 4f₁ サイトを占有することは否定できる。その一方で、後者の磁気モーメントの小さい元素が置換していることは、Sr-La-Co 系 M 型フェライトにおいて Co²⁺が 4f₁ サイトを占有するという、本研究の解析結果と良く一致する。また、Ca-La-Co 系 M 型フェライトにおいては、先述したように 4f₁ サイトのダウンスピンをもつ Fe³⁺に帰着されると考えられるプリエッジピークに対応した XMCD スペクトル（図 3-12 中、赤色矢印）において、Sr-La-Co 系 M 型フェライトに比べて Ca-La-Co 系 M 型フェライトのピーク強度の減少が確認できる。これは、ダウンスピンの磁気モーメントに対する Fe³⁺の寄与がさらに減少していることを示唆するものである。すなわちこの結果は、Sr-La-Co 系 M 型フェライトに比べて Ca-La-Co 系 M 型フェライトの方が、Co²⁺の 4f₁ サイトへの分配率が高くなるとともに、さらに 10 %程度の Ca²⁺が 4f₁ サイトを占有するとした本研究の解析結果を支持するものである。次に、Co²⁺の K 吸収端における XANES スペクトルと Ca-La-Co 系 M 型フェライトの XMCD スペクトルを図 3-13 に示す。Fe³⁺の K 吸収端における XANES スペクトルに確認されたプリエッジピークは、Co²⁺の K 吸収端における XANES スペクトルにも確認（図 3-13 中、黒色矢印）でき、そのピークに対応した XMCD スペクトルは Fe³⁺の K 吸収端のものと同様のスペクトル形状（図 3-13 中赤色矢印、プリエッジピーク付近で下に凸）を示した。以上のことから、Ca-La-Co 系 M 型フェライトにおいて、少なくとも一部の Co²⁺は 4f₁ サイトを占有し、ダウンスピンの磁気モーメントを持つと考えられる。以上のことから、中性子回折と EXAFS による Co の局所構造解析結果は十分妥当なものであると判断された。

表 3-6 他の研究者によって提案された Sr-La-Co 系 M 型フェライト
における Co の占有サイト

		2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k
ALCHEMI ¹⁵⁾		○	—	○	—	○
Mössbauer spectrometry ¹⁶⁾		○	—	—	○	—
Raman spectroscopy ¹⁷⁾		△	—	—	○	△
NMR ^{18), 19)}	⁵⁷ Fe	△	—	△	△	—
	¹³⁹ La	—	—	—	△	—
	⁵⁹ Co	—	—	△	△	—
Neutron diffraction and EXAFS (Our study)		○	—	○	—	○

○ : sure or very likely

△ : possible, but dubious, impossible to choose between different crystal sites

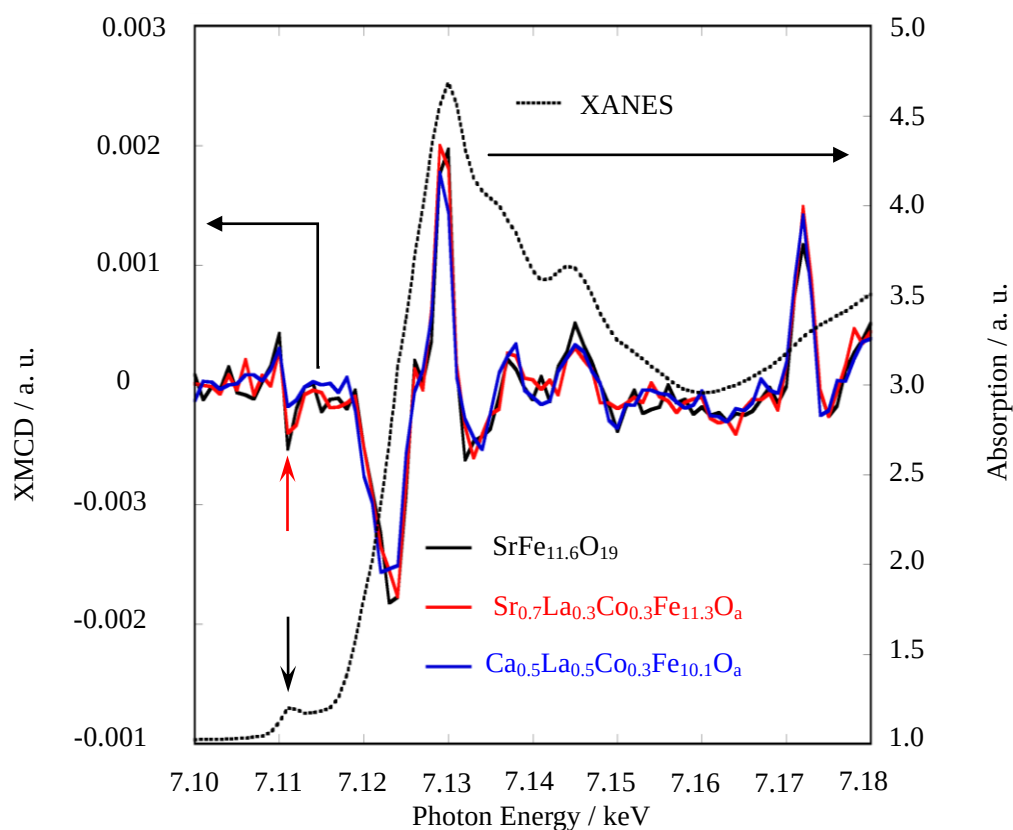


図 3-12 Sr 系、Sr-La-Co 系、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの FeK 吸収端における XANES スペクトルと XMCD スペクトル

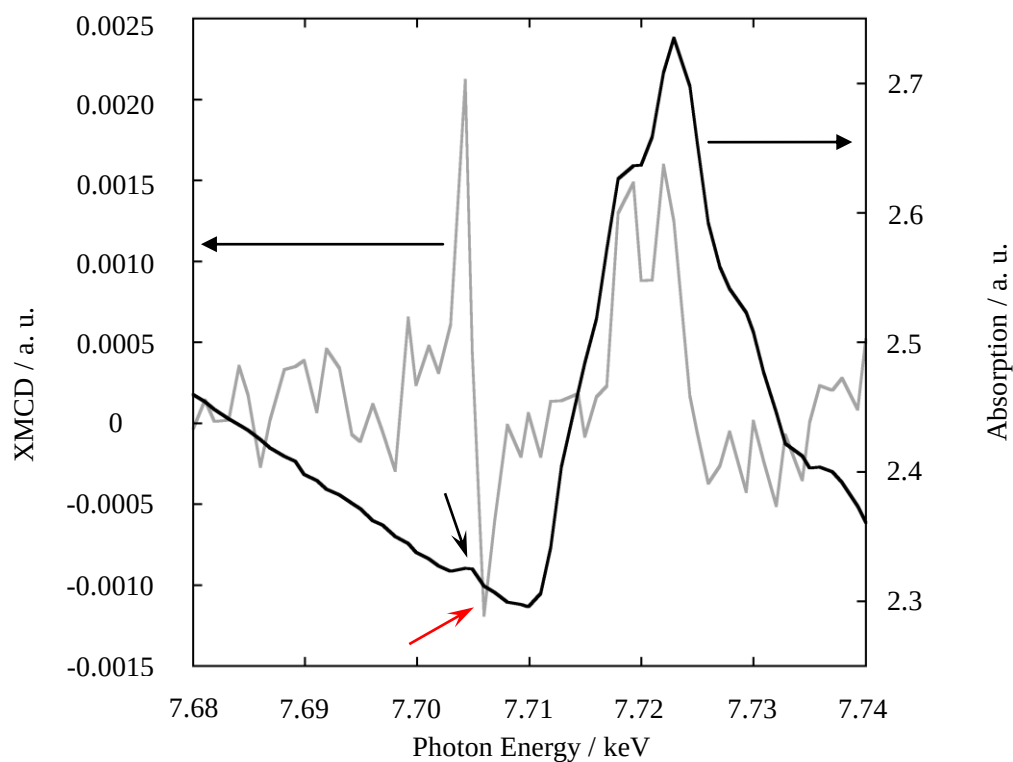


図 3-13 Ca-La-Co 系 M 型フェライトの CoK 吸収端における XANES スペクトルと XMCD スペクトル

3.4.4 Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライト間の飽和磁化差異要因に関する考察

3.4.1 節と 3.4.2 節と同様の方法で他の Co 置換量についても、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} (Ca-La-Co 系 M 型フェライトのみ) 占有サイトを解析した。Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$) においては、 Co^{2+} 占有サイトならびに Co^{2+} 分配率の Co^{2+} 濃度依存性を表 3-7 に示し、Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{10.4-y}\text{O}_a$) においては、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 占有サイトならびに Co^{2+} 、 Ca^{2+} 分配率の Co^{2+} 濃度依存性を表 3-8 に示す。 Co^{2+} の置換サイトはいずれの系ともに 2a、 $4f_1$ 、12k サイトを占有することが示唆された。Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、 Co^{2+} の置換量に関係なく、概ね 20 % の分配率で 2a サイトを占有し、概ね 40 % の分配率で $4f_1$ 、12k サイトを占有することが分った。その一方で、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは、Sr-La-Co 系 M 型フェライトに比べると 2a と 12k サイトへの Co^{2+} 分配率のばらつきが大きく、2a サイトへは最大で 20 %、12k サイトへは最大で 40 % の分配率となることが分った。また、 $4f_1$ サイトへの分配率が 60 % 以上となり、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較すると Co^{2+} が $4f_1$ サイトへ優先的に占有していることを確認した。また、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは Ca^{2+} が Co^{2+} の置換量に関わらず、2d サイト以外に $4f_1$ サイトを占有し、概ね 10 % から 20 % の分配率となることが示唆された。以上の解析結果を元に、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} ならびに Ca^{2+} の磁気モーメントの絶対値 (0 K) をそれぞれ $5 \mu_B$ 、 $3 \mu_B$ 、 $0 \mu_B$ (μ_B : ボーア磁子) とした時の Sr 系 M 型フェライト、Sr-La-Co 系 M 型フェライト、Ca-La-Co 系 M 型フェライト 1 分子あたりの磁気モーメントを図 3-14 に示す。Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁気モーメントは、Sr 系 M 型フェライトとほぼ同等の値であることが確認できる。Kools²¹⁾らが報告した 4K における $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の飽和磁化 $\sigma_s^0(4K)$ ($=100.79 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) および $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_a$ の飽和磁化 $\sigma_s^0(4K)$ ($=99.95 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) から計算される M 型フェライト 1 分子あたりの自発磁化は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が $19.18 \mu_B$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_a$ が $19.22 \mu_B$ (μ_B はボーア磁子) と見積もられ、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_a$ の磁化にほとんど差がなく、図 3-14 の結果と整合する。Ca-La-Co 系 M 型フェライトの磁気モーメントは $y=0.25$ の時最大となり、Sr 系 M 型フェライトや Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比べると 3.5 % 大きい値となった。3.1 節でも述べたように、 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ の飽和磁化は Sr 系 M 型フェライトに対して 2.3 % 高いことを確認しており、 $y=0.3$ の時に磁気モーメントが Sr 系 M 型フェライトに対して 2.5 % 向上する今回の解析結果との良い一致が確認された。以上のことからダウンスピンサイトの Fe^{3+} を Co^{2+} および Ca^{2+} が部分的に置換することで Ca-La-Co 系 M 型フェライトが高い磁化を発現する要因となっているものと考えられる。

表 3-7 Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$ ($x=y$)) の Co^{2+} の占有サイトと分配率

x, y	Site distribution ratio of Co^{2+} (%)				
	2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k
0.20	22(4)	0	38	0	40(6)
0.25	20(8)	0	41	0	39(8)
0.30	16(3)	0	40	0	44(6)
0.35	16(5)	0	49	0	35(3)

表 3-8 Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{10.4-y}\text{O}_a$) の Ca^{2+} ならびに Co^{2+} の占有サイトと分配率

y	Site distribution ratio of Co^{2+} and Ca^{2+} (%)										
	2d	2a		2b		4f ₁		4f ₂		12k	
	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}
0.20	90	0	15(5)	0	0	10(2)	85	0	0	0	0
0.25	82	0	0	0	0	18(3)	70	0	0	0	30(4)
0.30	88	0	17(2)	0	0	12(3)	63	0	0	0	20(8)
0.35	89	0	0	0	0	11(3)	62	0	0	0	38(7)

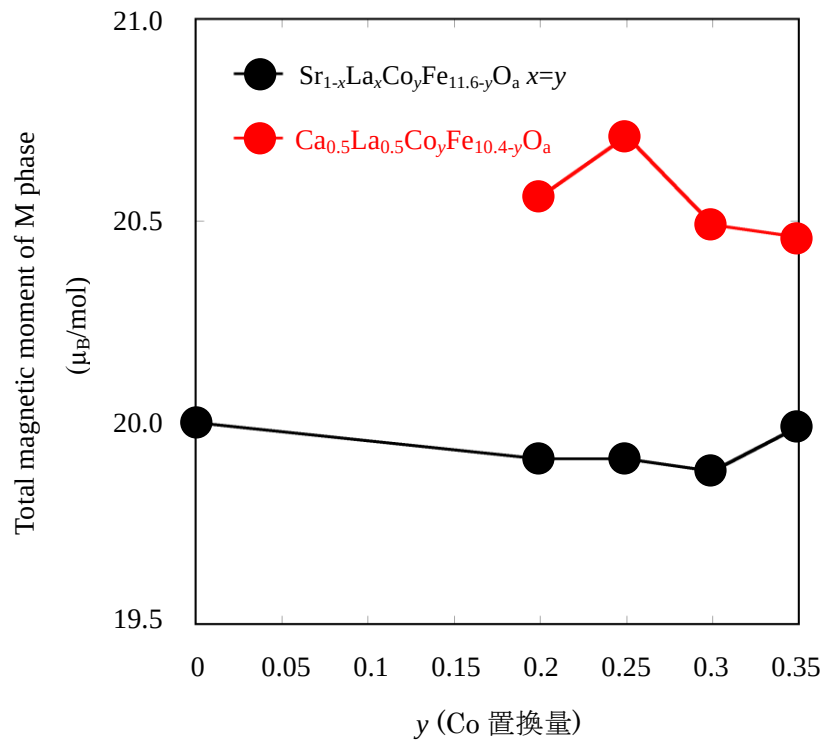


図 3-14 Sr-La-Co 系 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$ $x=y$) および Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{10.4-y}\text{Co}_y\text{O}_a$) の 1 分子あたりの絶対零度における磁気モーメント

3.5 結言

Co^{2+} 占有サイトに着目した Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造の差異を評価するとともに、各組成系において Co^{2+} 占有サイトの Co^{2+} 置換量依存性を評価することを主な目的として、中性子回折および XAFS を相補的に利用した結晶構造解析により以下の結論を得た。

(1) Sr-La-Co 系 M 型フェライトの陽イオン分布解析

- La^{3+} , Sr^{2+} は 2d サイト (Sr サイト) のみを占有する。
- $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-y}\text{O}_a$ $x=y=0.2, 0.25, 0.30$ の時に, Co^{2+} がほぼ $2a:4f_1:12k=1:2:2$ の割合で分配され、 $x=y=0.35$ の時には $4f_1$ サイトに分配される割合が若干高くなる。

(2) Ca-La-Co 系 M 型フェライトの陽イオン分布解析

- La^{3+} は 2d サイト (Sr サイト) のみを占有し, Ca^{2+} は 2d サイトおよび $4f_1$ サイトを占有する。
- $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{10.4-y}\text{O}_a$ の y 量にかかわらず, Co^{2+} は $4f_1$ サイトに 60% 以上の高い割合で分配される。

(3) Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系 M 型フェライト間の飽和磁化差異要因解析

Ca-La-Co 系 M 型フェライトの高磁化発現の要因はダウンスピンサイトの Fe^{3+} を Co^{2+} および Ca^{2+} が部分的に置換することによるものであると考えられる。

参考文献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. kawakami, H. Nishio and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn., 23, p. 1093 (1999).
- 2) H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami and H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn., 23, p. 1097 (1999).
- 3) Y. Ogata, T. Takami and Y. Kubota, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50, p. 636 (2003).
- 4) 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線回折の実際第 2 版, 朝倉書店, (2009).
- 5) H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2, p. 65 (1969).
- 6) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, p. 15 (2007).
- 7) B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad., 12, p. 537 (2005).
- 8) J.J. Rehr and R.C. Albers, Phys. Rev. B41, p. 8139 (1990).
- 9) J.J. Rehr, S.I. Zabinsky and R.C. Albers, Phys. Rev. Let., 69, p. 3397 (1992).
- 10) J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, and R.C. Albers, J. Am. Chem. Soc., 113, p. 5135 (1991).
- 11) J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, and R.C. Albers, Phys. Rev., B44, p. 4146 (1991).
- 12) 太田俊明, X線吸収分光法－XAFSとその応用－ アイピーシー, P94 (2002).
- 13) 鈴木基寛, SPring-8利用者情報 (<https://user.spring8.or.jp/sp8info/>) , 3, p. 40 (1998).
- 14) J. Muller, A. Collomb, J. Magn. Magn. Mater., 103, p. 194 (1992).
- 15) K. Hattori, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi and T. Kawata, AMTC Letters, 3, p. 170 (2012).
- 16) A. Morel, J. M. Le Breton, J. Kreisel, G. Wiesinger, F. Kools and P. Tenaud, J. Magn. Magn. Mat. 242-245, p. 1405 (2002).
- 17) P. Tenaud, A. Morel, F. Kools, J. M. Le Breton and L. Lechevallier, J. Alloys Compds., 370, p. 331 (2004).
- 18) G. Wiesinger, M. Muller, R. Grossinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, J. M. Le Breton and J. Kreisel, Phys. Stat. Sol. (a) 189, No.2, p. 499 (2002).
- 19) M. Pieper, F. Kools and A. Morel, Phys. Rev. B65, p. 184402-1 (2002).
- 20) 山本孝, X 線分析の進歩 アグネ技術センター, 38, p.45 (2007).
- 21) F. Kools, Proc. of the 8th Inter. Conf. On Ferrites (ICF8) , Kyoto, p. 437 (2000).

第4章 Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の焼結組織が磁石特性に及ぼす影響の解析

4.1 緒言

Sr 系 M 型フェライトの組成や結晶構造をベースとして磁気物性を向上させる置換元素ならびに組成の探索により、Sr-La-Co 系 M 型フェライト¹⁾⁻³⁾が開発されてきた。またさらに、2 章で述べたように Sr-La-Co 系 M 型フェライトの Sr^{2+} を Ca^{2+} ですべて置換し La^{3+} と Co^{2+} の置換量を増量した Ca-La-Co 系 M 型フェライトを開発しフェライト磁石の高性能化に寄与してきた。フェライト磁石のさらなる高性能化のためには、上述したような組成の見直しによる飽和磁化や異方性磁界といった磁気物性の向上を目的とした検討だけでなく、永久磁石の性能の指標である B_r や H_c を向上させることも重要である。特に H_c は異方性磁界の 15 % ~ 20 % (B_r は飽和磁化に対して 95 % 以上) と未だ改善の余地がある。2 章で主相の結晶粒径を制御する目的で、Ca-La-Co 系 M 型フェライト粉末に熱処理再粉砕法を適用したところ、粒径が微細でかつ分布のシャープなフェライト粉末が得られ、 H_c 向上に有効であることを見出した。しかし、熱処理再粉砕法は工程が複雑になって生産性を悪化させるだけでなく、コスト高となることが懸念される。

焼結過程における主相界面近傍組織形成において、 CaCO_3 および SiO_2 などの添加物が重要な役割を果たしていると考えられるが、その形成メカニズムはいまだ不明な点が多い⁴⁾。また、保磁力は主相界面近傍の組成や組織と密接に関係していると考えられる。したがって、その微細構造を理解しておくことは、高性能材料設計あるいは保磁力発現のメカニズム解明を行ううえで非常に重要になると考えられる。

そこで、本研究では飽和磁化と異方性磁界が実用的なフェライト磁石の中では最も高い材料である Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高性能化、特に高保磁力化指針を得ることを目的として、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope) により焼結組織を解析するとともに、球面収差補正機能を搭載した走査透過電子顕微鏡 (Cs-STEM : Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope) により、フェライト粒子界面への成分偏析あるいは界面近傍組織について原子尺度から分析・解析した。また、その解析結果をもとに Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高保磁力化の検討を行い、その焼結組織を解析したのでそれらの結果について報告する。

4.1 実験方法

4.1.1 Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結磁石の粒界相の解析における試料作製と評価方法

工業用グレードの CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 を所定の組成比（配合組成で $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ ）となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した。混合スラリーを大気中 423 K で乾燥後、大気中 1573 K で 3 h 仮焼し、得られた仮焼体をハンマーミルを用いて粗粉碎した。その後粗粉碎粉に焼結助剤の CaCO_3 、 SiO_2 を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。なお、各助剤の添加量は CaCO_3 、 SiO_2 の両方を添加する場合では、 CaCO_3 :1.25 mass%、 SiO_2 :0.68 mass%とし、 SiO_2 のみを添加する場合では、 SiO_2 :0.34 mass%とした。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度がねらいの粒度（0.60 μm 、0.80 μm 、1.0 μm 、空気透過法により測定）になるまで行った。得られたスラリーを用いて、プレス方向と平行方向に磁場（796 kA/m）を印加しながら湿式成形を行い、円柱状の成形体を作製したのち、この成形体を大気中 1463 K、1483 K で焼結した。

焼結体試料を機械加工、ラップ研磨により 2.0 mm×2.0 mm×50 μm の薄片試料に切り出し、ディンプレー装置を用いて試料中央の TEM 観察領域にくぼみをつけ、その部分の厚さが 25 μm になるまで薄くした。イオンミリング装置により、アルゴンイオン加速電圧を 4 kV、試料傾斜角 4°として小さい孔をあけ、TEM 試料とした。

多結晶体（焼結体）試料の組織観察を FE-SEM によりおこない、結晶子の直径（結晶子径）ならびに方位ずれ（配向性）を電子線後方散乱回折（EBSD : Electron Backscatter Diffraction）により評価した。なお、SEM-EBSD による評価では、円柱状試料の高さ方向（配向方向）に対して垂直な面を c 面として、その面を観察断面とした。結晶子径は焼結体中の単一粒子毎に断面積を計算してそれと等価な面積を有する円の直径（円相当径）として算出し、観察視野内の粒子個数で除して平均結晶子径として求めた。方位ずれは、配向性の指標とするために円柱状試料の c 面が 3 次元空間直行座標系の xy 平面と平行であり、かつ磁場配向方向と円柱状試料の高さ方向の軸、z 軸が平行であるとして、磁化容易軸である六方晶フェライトの c 軸([0001]方位)の c 面に対する角度を方位ずれとして求めた。したがって、本研究では観察断面を c 面とするので、方位ずれが 0°に近いほど配向性が良好であると言える。焼結体試料の主相界面近傍組織観察、組成分析をエネルギー分散 X 線分光 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 機能を装備した Cs-STEM により実施した。なお、Cs-STEM では、ab 面を観察断面とした。焼結体の磁石特性は B-H トレーサにより評価した。

4.1.2 Ca-La-Co 系フェライトの高保磁力化の検討における試料作製と評価方法

工業用グレードの CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 を所定の組成比（配合組成で $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ ）となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した。混合スラリーを大気中 423 K で乾燥後、大気中 1573 K で 3 h 仮焼し、得られた仮焼体をハンマーミルを用いて粗粉碎した。その後粗粉碎粉に焼結助剤の CaCO_3 、 SiO_2 を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。なお、各助剤の添加量は CaCO_3 :1.25 mass%、 SiO_2 :0.68 mass%および CaCO_3 :2.68 mass% SiO_2 :1.36 mass%とした。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度がねらいの粒度（0.60 μm 、空気透過法により測定）になるまで行った。得られたスラリーを用いて、プレス方向と平行方向に磁場（796 kA/m）を印加しながら湿式成形を行い、円柱状の成形体を作製したのち、この成形体を大気中 1463 K、1483 K で焼結した。多結晶体（焼結体）試料の組織観察を FE-SEM によりおこない、主相界面近傍組織観察、組成分析をエネルギー分散 X 線分光（EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry）機能を装備した Cs-STEM（ab 面を観察断面）により実施した。焼結体の磁石特性は B - H トレーサにより評価した。

4.2 焼結組織が B_r に及ぼす影響の解析結果と考察

微粉碎粉の平均粒度と SEM-EBSD により評価した焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径の関係を図 4-1 に示す。いずれの添加条件でも微粉碎粒度の増大とともに結晶子径が増大していることを確認した。また、 CaCO_3 、 SiO_2 をそれぞれ 1.25 mass% および 0.68 mass% 添加した（以降複合添加とする）場合は、 SiO_2 のみを単独で 0.34 mass % 添加した（以降単独添加とする）場合や CaCO_3 、 SiO_2 を添加しなかった（以降無添加とする）場合に比べてどの微粉碎粒度においても結晶子径が小さくなり（ただし、 $0.6 \mu\text{m}$ の微粉碎粒度においては、単独添加と同等）、添加物の増量にともない焼結過程におけるフェライト粒子の粒成長が抑制されていることがわかった。

SEM-EBSD により評価した焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と B_r の関係を図 4-2 に示す。添加物の無添加のときに最大で $B_r=0.464 \text{ T}$ となったが、結晶子径の増大とともに B_r は減少することを確認した。SEM-EBSD により評価した焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と焼結密度の関係を図 4-3 に示す。添加物が無添加ならびに複合添加の場合には、結晶子径の増大とともに焼結密度は低下し、複合添加の場合の方が結晶子径の増大に対する焼結密度の低下幅が大きくなった。一方、添加物が単独添加の場合の焼結密度は、結晶子径が $2.49 \mu\text{m}$ と $3.39 \mu\text{m}$ ではほとんど変化しないが、さらに結晶子径が増大すると焼結密度は大きく低下した。次に、SEM-EBSD により評価した焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と焼結体結晶子の $[0001]$ 方位の磁場配向方向からのずれ（以降方位ずれとする）を図 4-4 に示す。添加物が無添加ならびに複合添加の場合には、結晶子径の増大とともに方位ずれが増大し、複合添加の場合の方が結晶子径の増大に対する方位ずれの増大幅が大きくなった。一方、添加物が単独添加の場合の方位ずれは、結晶子径が $2.49 \mu\text{m}$ から $3.39 \mu\text{m}$ に増大すると若干減少するが、さらに結晶子径が増大すると結晶子径が $2.49 \mu\text{m}$ のときと同程度の方位ずれとなった。

以上のことから、複合添加の場合は単独添加に比べて、 CaO や SiO_2 の非磁性相が多く含まれており、その影響のみで残留磁束密度は 1 % 程度低くなる。その一方で、微粉碎粒径が $0.6 \mu\text{m}$ の時の焼結密度は複合添加した場合の方が、単独添加に比べて 0.4 % 程度大きくなったため、単独添加と複合添加の残留磁束密度の差がわずか (0.003 T) になったと考えられる。一方、微粉碎粒径が $0.8 \mu\text{m}$ 以上では、複合添加した場合の方が、焼結密度の低下や方位ずれが大きくなること等で、残留磁束密度が著しく低下したものと考えられる。

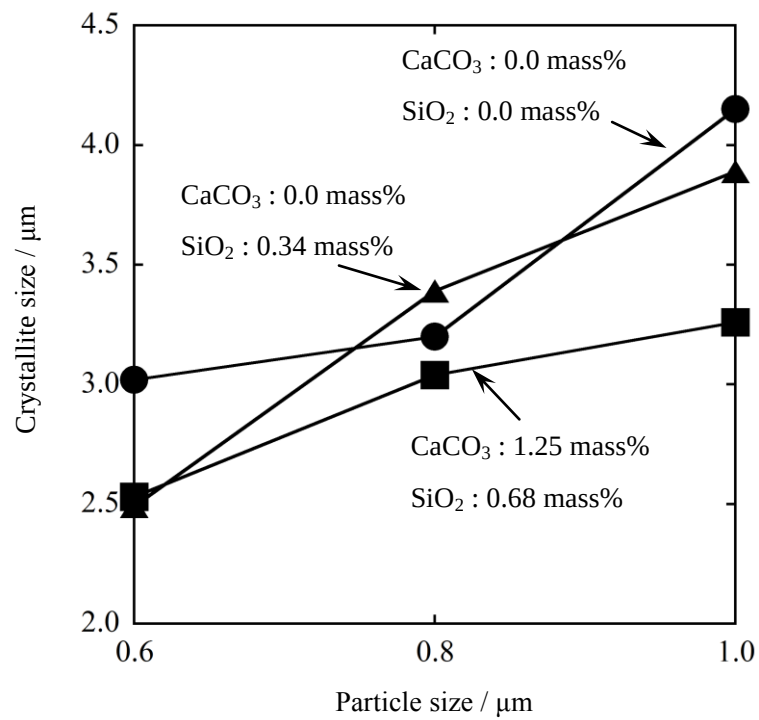


図 4-1 微粉碎粉の平均粒度と焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径の関係

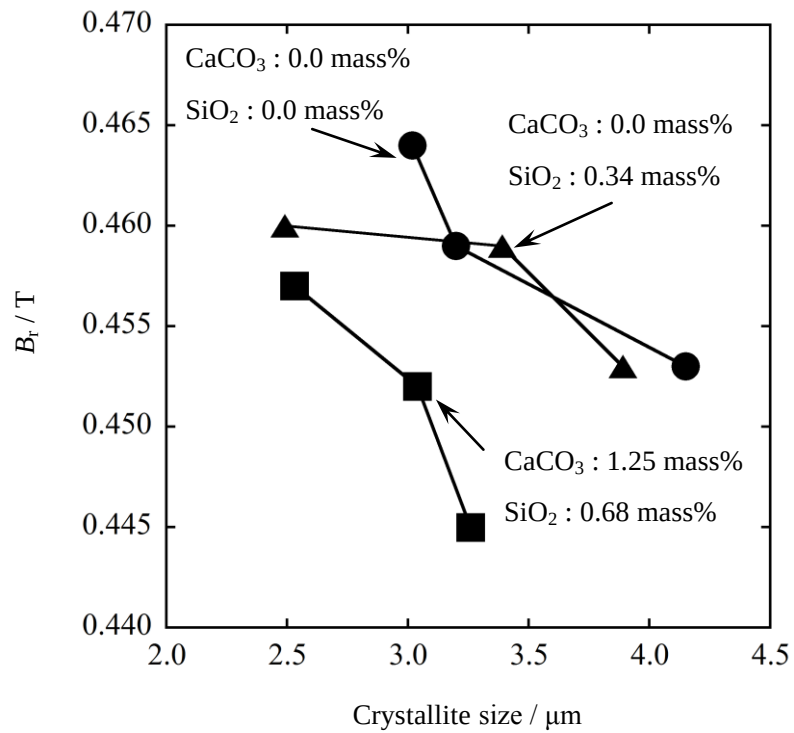


図 4-2 焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と B_r の関係

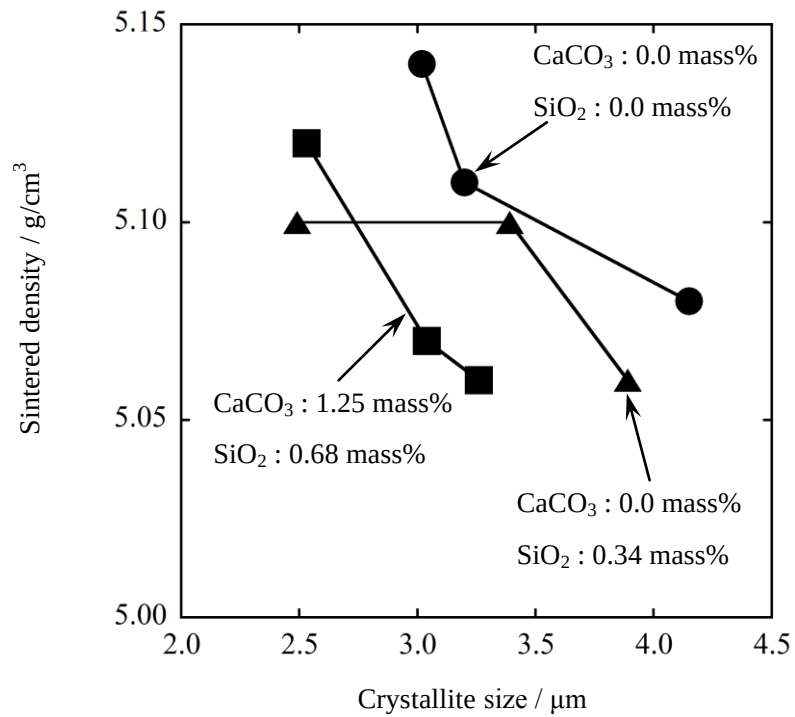


図 4-3 焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と焼結密度の関係

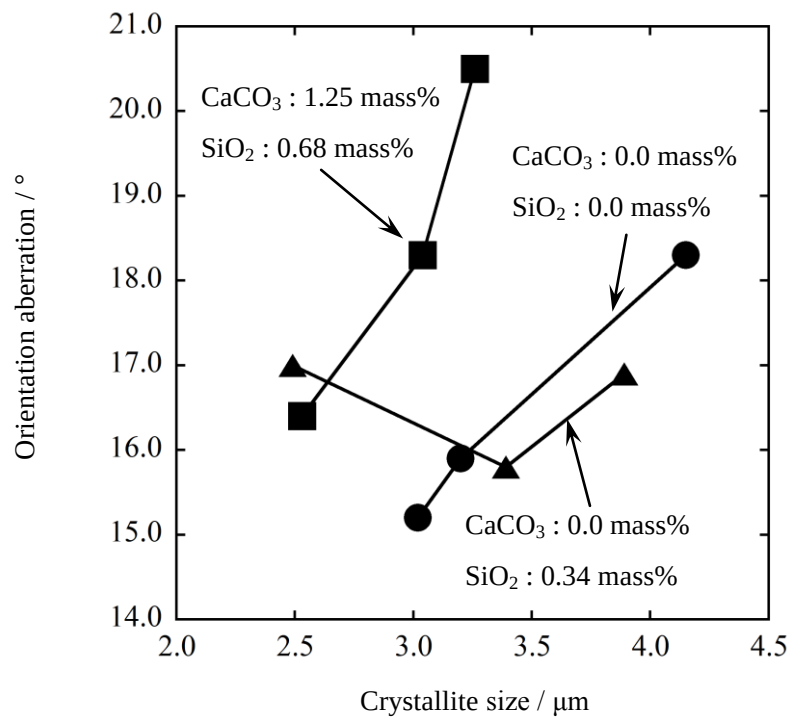


図 4-4 焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と方位ずれの関係

4.3 焼結体の粒界組織解析に関する結果と考察

4.3.1 焼結体の粒界組織解析結果

SEM-EBSD により評価した焼結体中のフェライト粒子の平均結晶子径と保磁力 (H_C) の関係を図 4-5 に示す。複合添加と単独添加の場合では結晶子径が増大しても H_C は大きく変化していない、すなわち保磁力の結晶子径に対する依存性が小さいことがわかる。その一方で、無添加の場合では、 H_C は結晶子径の増大とともに低下する傾向にあることが確認された。このことは、複合添加と単独添加の場合とで、粒界相形成に寄与する CaCO_3 や SiO_2 を添加していることから、二粒子粒界相の有無がフェライト粒子の磁気的な孤立状態に影響して、各添加条件で H_C の結晶子径に対する依存性が異なっていることが示唆される。フェライト焼結磁石の FE-SEM による反射電子 (BSE : Backscattered Electron) 像を図 4-6(a)、(b) に示す。図 4-6(a) は単独添加で微粉碎粒度を $0.8\ \mu\text{m}$ として検討した焼結体であり、図 4-6(b) は複合添加で微粉碎粒度を $0.6\ \mu\text{m}$ として検討した焼結体である (以降の TEM の組織解析結果も同様の試料を用いた。)。反射電子像では組成コントラストにより、重元素を多く含む部位は明るいコントラストとなり、軽元素を多く含む部位は暗いコントラスト (以降黒色部) となる。複合添加の方が、フェライト結晶子 (図 4-6 中で中間のコントラスト (灰色部)) が 3 つ以上会合する黒色部の領域に存在する相 (図 4-6 中楕円でいくつか例示、以降多粒子粒界相とする) の量が多くなっていることが確認できる。任意に SEM の観察領域を 4 か所選択して、それら焼結組織を 2 値化処理後、多粒子粒界相とフェライト結晶子とを切離し、観察領域中に占める多粒子粒界相の面積比率を求めた。単独添加と複合添加した焼結体の観察領域 4 か所における多粒子粒界相の面積比率とそれらの平均値を表 4-1 に示す。単独添加の場合には、面積比率の平均が 2.0 % であったのに対して複合添加の場合には面積比率の平均が 3.6 % となり、後者の方が焼結体中に含まれる多粒子粒界相の割合が 2 倍程度多くなっていた。先述した EBSD の解析結果から、単独添加の場合 (微粉碎粒度 $0.8\ \mu\text{m}$) に焼結体の平均結晶子径は $3.39\ \mu\text{m}$ であり、複合添加の場合 (微粉碎粒度 $0.6\ \mu\text{m}$) に焼結体の平均結晶子径は $2.53\ \mu\text{m}$ であった。フェライト結晶子を球状と仮定してそれぞれの焼結体のフェライト結晶子の比表面積を計算すると、前者は $0.174\ \text{m}^2/\text{g}$ で、後者は $0.233\ \text{m}^2/\text{g}$ となり、単独添加の場合の方が比表面積は小さくなった。

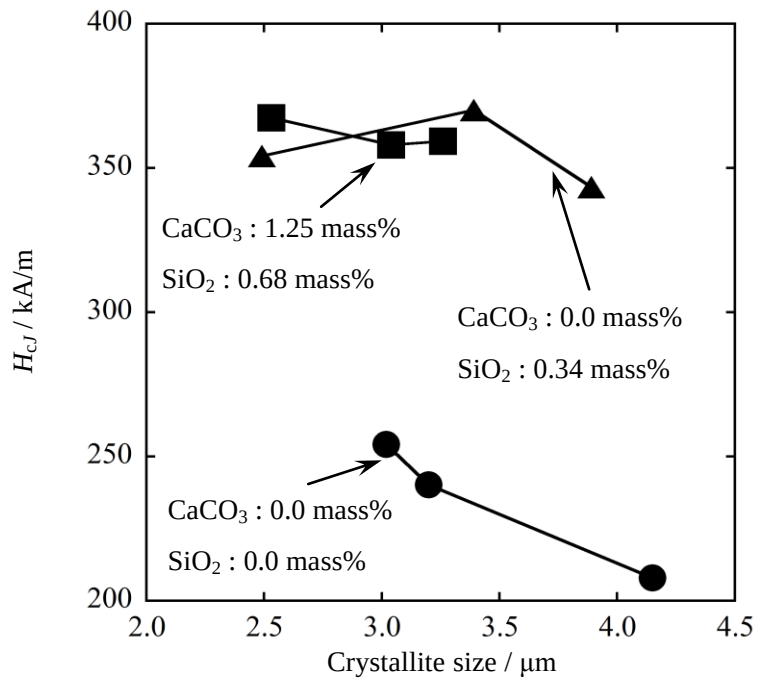
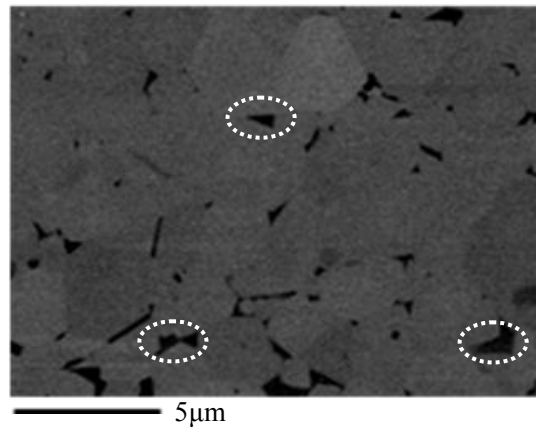


図 4-5 焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径と H_{cJ} の関係

(a) CaCO₃ : 0.0 mass%, SiO₂ : 0.34 mass%, Particle size : 0.8 μm



(b) CaCO₃ : 1.25 mass% SiO₂ : 0.68 mass%, Particle size : 0.6 μm

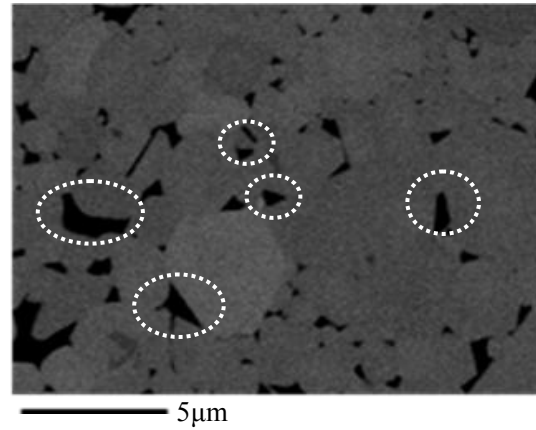
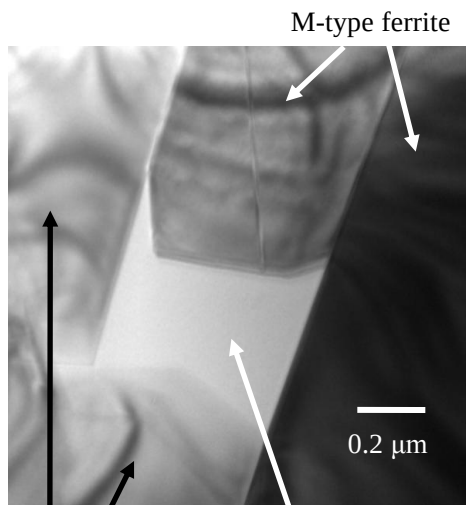


図 4-6 フェライト焼結磁石の FE-SEM による反射電子 (BSE : Backscattered Electron) 像

表 4-1 焼結体中多粒子粒界相の面積比率

CaCO ₃ (mass %)	SiO ₂ (mass %)	Area ratio of multiple-junction phases (%)				
		Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Ave.
0.0	0.34	1.9	1.5	2.2	2.4	2.0
1.25	0.68	3.1	3.8	3.5	4.0	3.6

フェライト焼結磁石の主相界面近傍の FE-TEM 像を図 4-7(a)、(b) (代表図) に、それら焼結磁石の任意に選んだ多粒子粒界相 5 部位を TEM-EDS により元素分析した結果を表 4-2(a)、(b) に示す。なお、表 4-2(a)、(b) の分析値は酸素を除く金属元素のみで、トータルの原子組成百分率が 100 % となるように表記してある。単独添加の場合に、多粒子粒界相に添加物の Si と主相成分である Ca、La、Fe の存在が認められ、それぞれ平均で概ね Si : 30 at%、Ca : 63 at%、La : 2 at%、Fe : 5 at% となっていることが確認された。一方、複合添加の場合では、多粒子粒界相に添加物の Si と主相成分である Ca、La、Fe の存在が認められ、それぞれ平均で概ね Si : 31 at%、Ca : 62 at%、La : 2 at%、Fe : 5 at% となっていることが確認された。以上のことから、CaCO₃ の添加有無に関わらず、添加物成分ならびに主相成分である Si、Ca、La、Fe の多粒子粒界相における存在比は概ね 30 : 63 : 2 : 5 となっていることがわかった。単独添加と複合添加の焼結体の TEM 像と二粒子粒界近傍における EDS による元素マッピングを図 4-8(a)、(b) に示し、複合添加の場合の高角度環状暗視野 (HAADF : High Angle Annular Dark Field) STEM 像を図 4-9(a)、(b) に示す。まず、図 4-8 の EDS の元素マッピングからは、いずれの添加物量に対しても、二粒子粒界には Si や Ca が濃化しているのに対して、Fe や La は主相に比べてその濃度が低くなっており、多粒子粒界相と同様 Ca と Si を主成分とする Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相となっていることが示唆される。HAADF-STEM 像では、先に示した SEM-BSE 像と同様、原子量に依存した組成コントラストを反映した像となるため、図 4-9(a) において Ca や Si を主成分とする二粒子粒界相の部分では暗いコントラストとなっており、その相の厚みは均一でなく、主相の c 面をファセット面とすることが分かった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは図 4-9(b) 中の模式図で示すように、M 相の c 軸長の 1/2 程度の 1.15 nm であること、そしてこのレイヤーには M 型構造中では La あるいは Ca が存在するレイヤー (S ブロック) でありそれをテラス面としていることも確認された。また、単独添加の場合でも二粒子粒界に同様の微細構造が確認された。



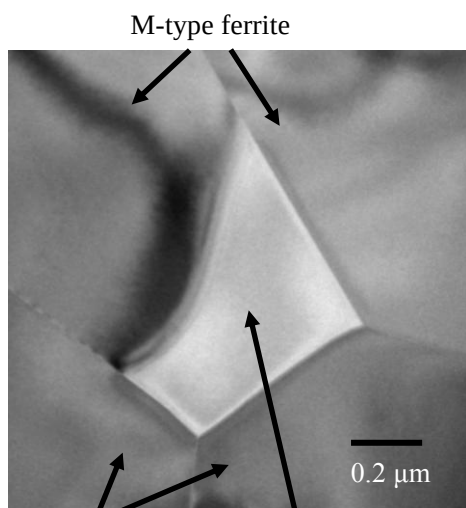
M-type ferrite Multiple-junction phase

図 4-7(a) フェライト焼結磁石の主相
界面近傍の高分解能 TEM 像
(代表図)

微粉碎粒径:0.8 μm 単独添加

表 4-2(a) 多重点粒界相の元素分析 (酸素を除く)

	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	29.3	64.1	2.7	3.9
2	27.7	67.2	1.6	3.5
3	32.4	60.2	2.0	5.4
4	29.7	60.4	3.3	6.6
5	30.9	63.9	1.3	3.9
Ave.	30.0	63.1	2.2	4.7



M-type ferrite Multiple-junction phase

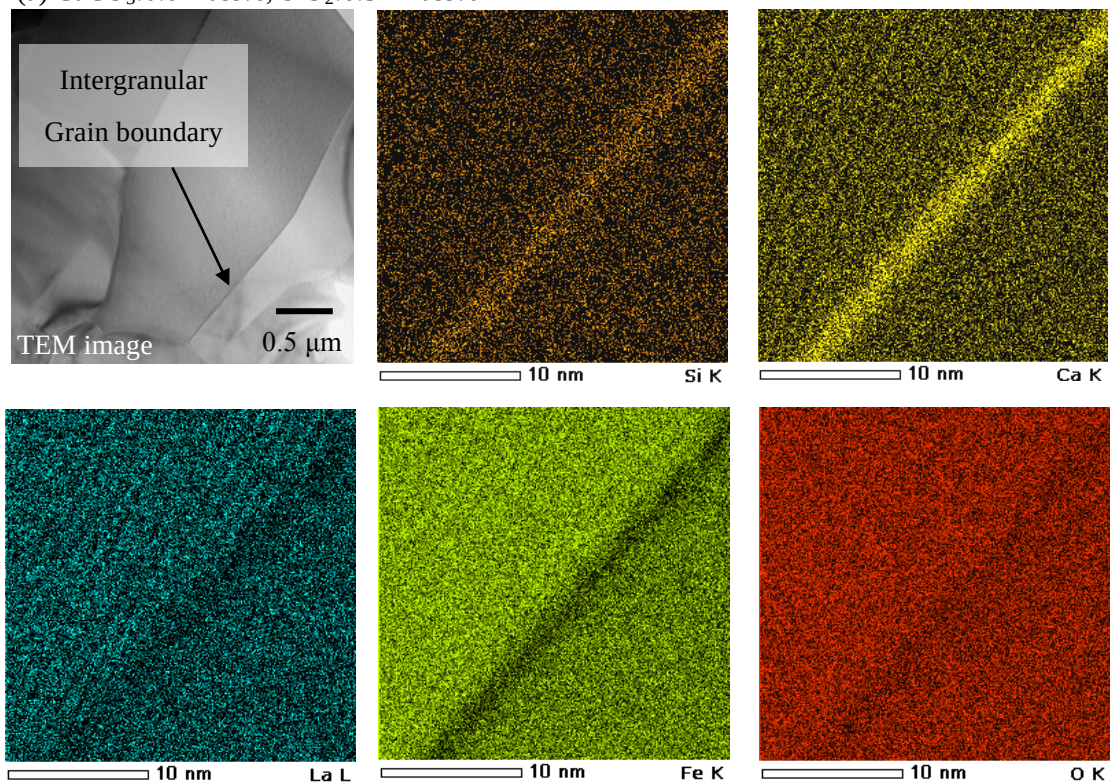
図 4-7(b) フェライト焼結磁石の主相
界面近傍の高分解能 TEM 像
(代表図)

微粉碎粒径:0.6 μm 複合添加

表 4-2(b) 多重点粒界相の元素分析 (酸素を除く)

	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	30.2	63.5	1.2	5.1
2	30.9	62.0	1.5	5.6
3	30.7	63.3	1.7	4.3
4	30.1	62.2	1.9	5.8
5	31.7	60.5	1.1	6.7
Ave.	30.7	62.3	1.5	5.5

(a) CaCO_3 :0.0 mass%, SiO_2 :0.34 mass%



(b) CaCO_3 :1.25 mass%, SiO_2 :0.68 mass%

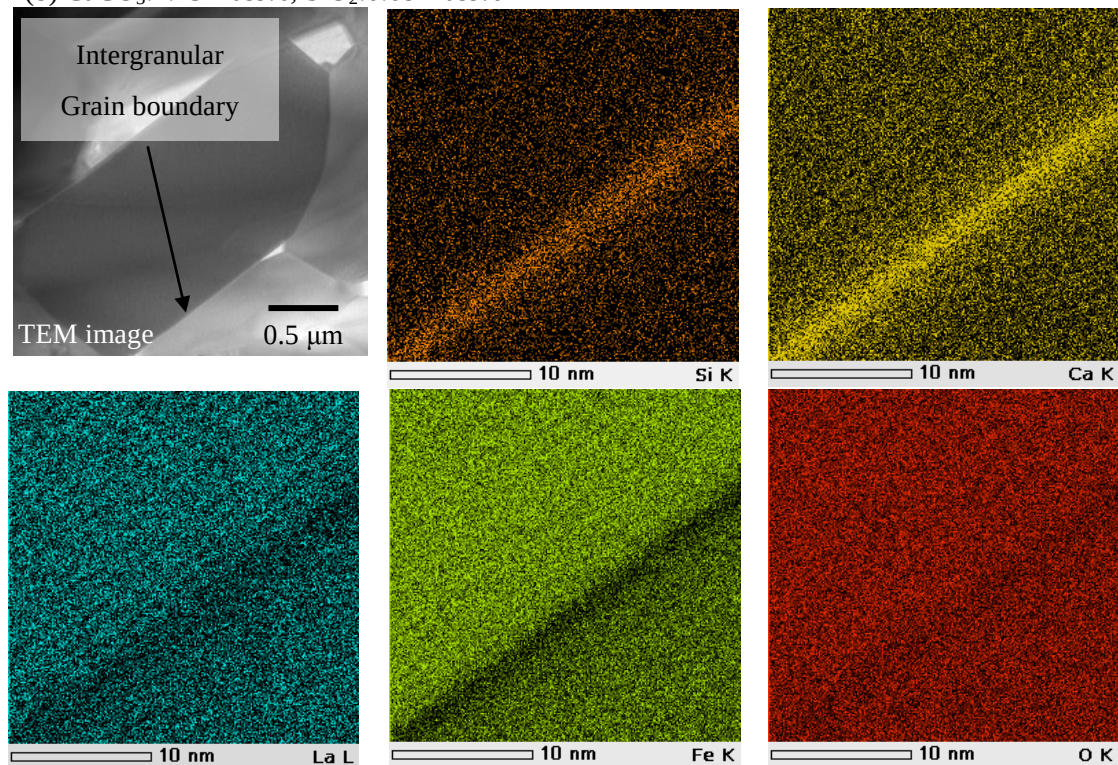
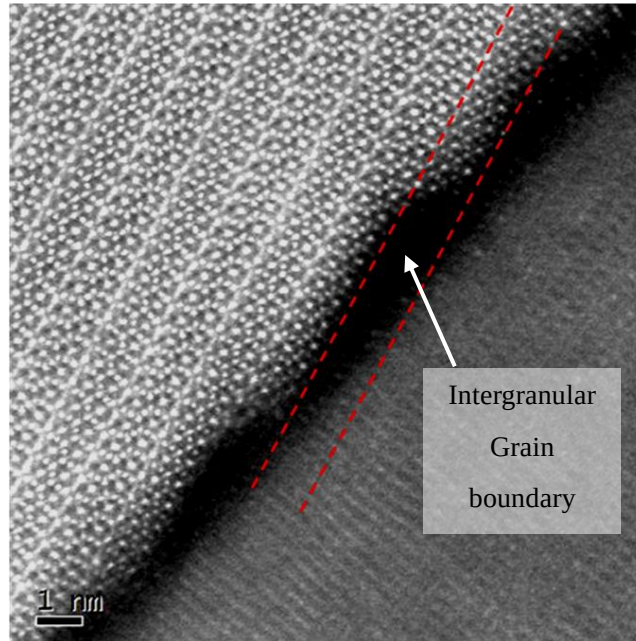


図 4-8 (a)単独添加と(b)複合添加の焼結体の TEM 像と二粒子粒界近傍における EDS による元素マッピング

(a)



(b)

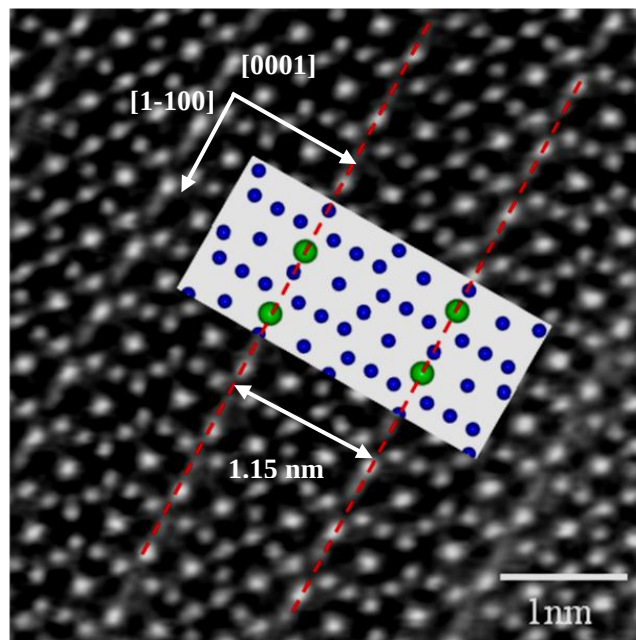


図 4-9 複合添加した焼結体の HAADF-STEM 像
(a) 二粒子粒界近傍 (b) M 相粒子

4.3.2 焼結組織が保磁力に及ぼす影響に関する考察

SiO₂-CaO-FeO の三元系において、Si:Ca:Fe=6:1:7 の組成では 1100℃から液相が出現し、Si:Ca:Fe=3:1:4 の組成では 1150℃で液相が出現することが報告されている⁵⁾。したがって、複合添加や単独添加の場合には、1100℃から焼結温度の 1200℃までのフェライト磁石の焼結過程において、粒界相に存在する Ca-Si-La-Fe 系酸化物相の少なくとも一部は高温で液相になっており、1200℃から室温までの降温過程において、それら液相が凝固することで、粒界相が形成されたものと考えられる。また、単独添加の場合の液相焼結過程において、Ca-Si-La-Fe 系酸化物の形成量は複合添加の場合よりも少ないが、焼結体中のフェライト結晶子の比表面積が小さいため、ある程度均一に液相が主相界面に介在しているものと考えられる。主相界面に介在している Ca-Si-La-Fe 系酸化物相はその組成から非磁性相と示唆され、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力を高める役割を果たしているものと考えられる。このことから、複合添加で微粉碎粒度を 0.6 μm として検討した焼結体と単独添加で微粉碎粒度を 0.8 μm として検討した焼結体とで、後者の方が焼結体のフェライト結晶子径が大きくなっているにもかかわらず、保磁力は前者が 367.5 kA/m で、後者が 370.1 kA/m とほとんど差がなくなっていることと関連しているものと考えられる。

4.4 Ca-La-Co 系フェライトの高保磁力化の検討

前節までの結果から、添加物量を増量することで微細化したフェライト粒子の粒成長を抑制し、さらに主相界面に均一に粒界相を介在させることで、保磁力の向上が期待できると考えた。配合組成を $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ とし、焼結時添加物を $\text{CaCO}_3 : 1.25 \text{ mass\%}$, $\text{SiO}_2 : 0.68 \text{ mass\%}$ (以降条件 1 とする) ならびに、 $\text{CaCO}_3 : 2.68 \text{ mass\%}$, $\text{SiO}_2 : 1.36 \text{ mass\%}$ (以降条件 2 とする) として作製した焼結体 (微粉碎粒度はともに $0.6 \mu\text{m}$) の磁気ヒステリシス曲線を図 4-10 に示す。添加物量を増量すると B_r の低下や角型性の低下 (条件 1 が 94 %、条件 2 が 82 %) を伴うものの、 H_{cJ} が大幅に増加し、 489 kA/m (H_a の 24%) となった。

得られた焼結体の FE-SEM による組織写真を図 4-11 に示す。図 4-11 は反射電子像であり、多粒子粒界相の部分で暗いコントラストとなっていることが確認できる。前節 4.3.1 と同様、多粒子粒界相のみを二値化処理により分離して、その面積率を求めたところ、条件 1 が 3.1%であったのに対して、条件 2 が 6.3%となり概ね 2 倍程度の多粒子粒界相の領域が増加していることが確認された。また、EBSD の解析結果から、条件 1 の焼結体の平均結晶子径は $2.53 \mu\text{m}$ であり、条件 2 の焼結体の平均結晶子径は $2.18 \mu\text{m}$ となり、添加物を増量することでフェライト粒子の粒成長を抑制できることがわかった。条件 2 で得られた焼結体の二粒子粒界近傍の HAADF-STEM 像を図 4-12 に示す。M 相のフェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは、M 相の c 軸長の 1/2 程度の 1.15 nm であることなど、図 4-9 で示した条件 1 と同様の二粒子粒界近傍の微細構造が確認された。条件 2 で得られた焼結磁石の主相界面近傍の FE-TEM 像を図 4-13 (代表図) に、それら焼結磁石の任意に選んだ多粒子粒界相 5 部位を TEM-EDS により元素分析した結果を表 4-3 に示す。なお、表 4-3 の分析値は酸素を除く金属元素のみで、トータルの原子組成百分率が 100 %となるように表記してある。多粒子粒界相には、添加物の Si、Ca と主相成分である La、Fe の存在が認められた。それらの組成比 Si:Ca:La:Fe は、平均で概ね Si:32 at%、Ca:63 at%、La:1 at%、Fe:4 at%となることが確認された。このことも、条件 1 の結果 (前節 4.3.1) と概ね同様の結果となっていた。以上のことから、条件 2 (CaCO_3 、 SiO_2 の添加量が多い) の方が条件 1 (CaCO_3 、 SiO_2 の添加量が少ない) に比べて結晶子径が小さく比表面積は大きくなるが、Ca-Si-La-Fe-O 系の化合物相の形成量も 2 倍程度多いために、その相がより広い領域で均一に主相界面に介在しているものと考えられる。またそのような場合、その相は非磁性相であり、その量の増加に伴って B_r が低下する半面、フェライト粒子を磁氣的に孤立させて、 H_{cJ} を高める役割を果たしたものと考えられる。その一方で、条件 2 の方が条件 1 に比べて結晶粒間の磁氣的な孤立がより顕在化したため、磁気ヒステリシス曲線の角型性の低下につながったものと考えられる。

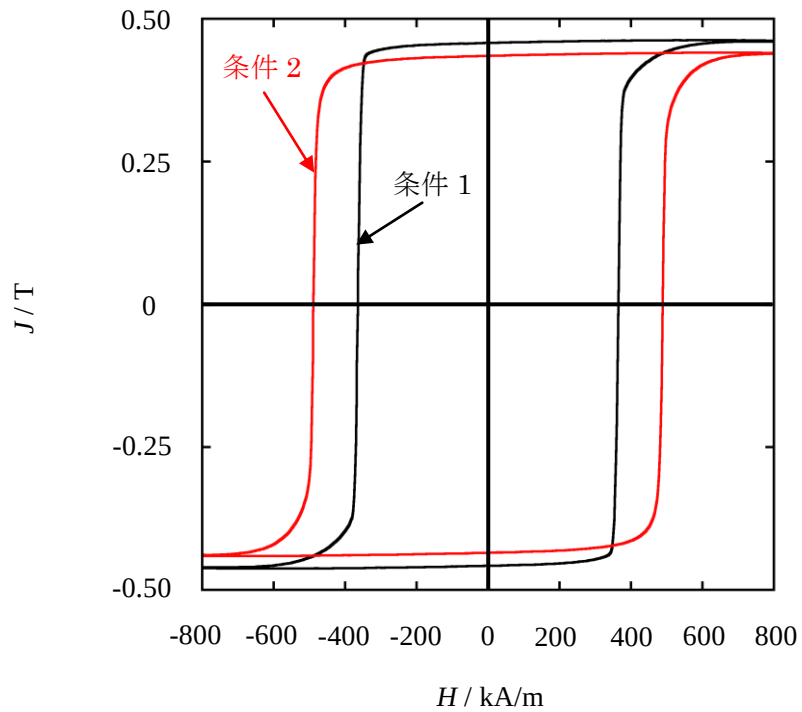
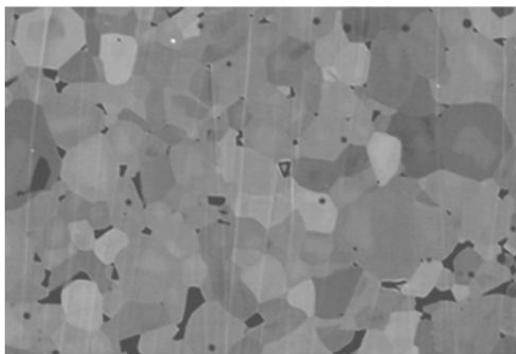


図 4-10 Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の磁気ヒステリシス曲線

条件 1: CaCO_3 : 1.25 mass%、 SiO_2 : 0.68 mass%

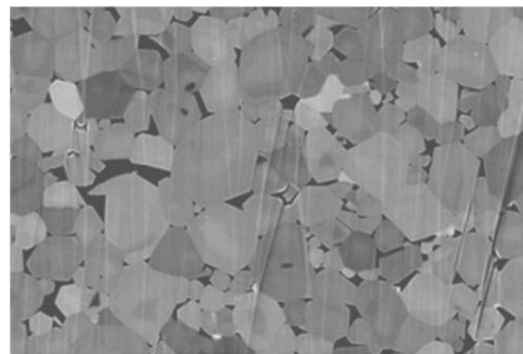
条件 2: CaCO_3 : 2.68 mass%、 SiO_2 : 1.36mass%

(a) CaCO_3 : 1.25 mass%、 SiO_2 : 0.68 mass%



3 μm

(b) CaCO_3 : 2.68 mass%、 SiO_2 : 1.36mass%



3 μm

図 4-11 フェライト焼結磁石の FE-SEM による反射電子 (BSE : Backscattered Electron) 像

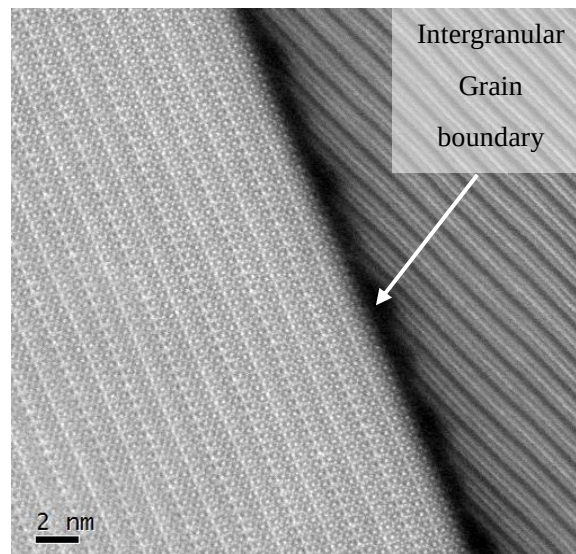


図 4-12 条件 2 (CaCO_3 : 2.68 mass%、 SiO_2 : 1.36mass%) の焼結体の 2 粒子粒界近傍における HAADF-STEM 像

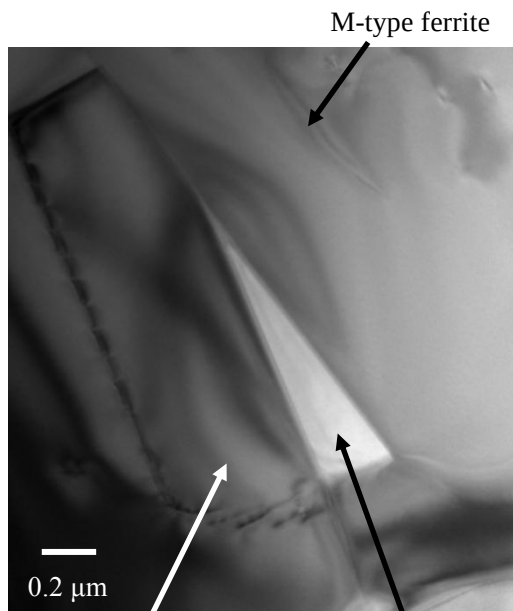


表 4-3 多重点粒界相の元素分析(酸素を除く)

	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	32.7	62.1	1.0	4.0
2	31.3	62.6	1.2	4.4
3	32.1	63.4	0.7	3.7
4	30.5	64.6	1.0	3.7
5	33.7	61.9	1.1	3.2
Ave.	32.1	62.9	1.0	3.8

図 4-13 フェライト焼結磁石の主相界面近傍の高分解能 TEM 像 (代表図)

CaCO_3 : 2.68 mass%、 SiO_2 : 1.36mass%

4.5 結言

Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高保磁力化指針を得ることを目的として、FE-SEM により焼結組織を解析するとともに、Cs-STEM によりフェライト粒子界面への成分偏析あるいは界面近傍組織について原子尺度から分析した結果以下の知見を得た。

- 1) 液相焼結の助剤として添加した CaCO_3 および SiO_2 のうち、 CaCO_3 の添加有無に関わらず、多粒子粒界相に添加物成分ならびに主相成分の Si、Ca、La、Fe の存在が認められ、それら成分の存在比は概ね 30 : 60 : 2 : 5 となっていることが確認された。
- 2) 二粒子粒界には多粒子粒界相と同様の Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相が存在し、その厚みは均一でなく、M 相の c 面をファセット面とすることがわかった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは M 相の c 軸長の 1/2 (1.15 nm) 程度であり、M 型構造中の La あるいは Ca が存在するレイヤーをテラス面とすることも確認された。
- 3) 主相界面に介在している Ca-Si-La-Fe 系酸化物相はその組成から非磁性相と示唆され、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力を高める役割を果たしているものと考えられる。

参考文献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. kawakami, H. Nishio, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn., 23 p. 1093 (1999).
- 2) H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Taguchi, J. Magn. Soc. Jpn., 23 p. 1097 (1999).
- 3) Y. Ogata, T. Takami, Y. Kubota, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50, p. 636 (2003).
- 4) G. Obara and Hirotsugu Hamada, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 61, p. 431 (2014).
- 5) W. C. Allen and R. B. Snow, J. Am. Ceram. Soc., 38, p. 264 (1955).

第5章 総括

本研究では、フェライト磁石の高性能化を目的とし、M 型フェライトへの LaCo 置換をベースとした新たな組成系で、M 相が安定に存在しかつ高い物性が得られる組成について検討し、実用的なフェライト磁石の中では最も高い磁石特性を有する Ca-La-Co 系フェライト磁石の開発に成功した。また、Ca-La-Co 系フェライト磁石のさらなる高性能化を目的として放射光と中性子により局所構造解析を検討するとともに、透過型電子顕微鏡を用いて焼結体中のフェライト粒子界面近傍における微細組織やその組成を解析した。本章では本研究から得られた知見を総括する。

2 章では、 $A_{1-x}La_xCo_yFe_{n-y}O_a$ の組成式で表現したとき、A 元素を Ca とした Ca-La-Co 系について、 x 、 y 、 n の組成比をある程度広範囲に検討して、M 型が安定に存在しかつ B_r 、 H_{CJ} 、結晶磁気異方性（異方性磁界）が高くなる組成を見出した。具体的には、組成比 $x=0.5$ 、 $y=0.2$ 、 0.3 、 $10.0 \leq n \leq 10.8$ のとき M 相が単相で合成でき、 $x=0.5$ 、 $y=0.3$ 、 $n=10.4$ において、Sr-La-Co 系 M 型フェライトを大幅に超える磁石特性 $B_r=0.453$ T、 $H_{CJ}=435$ kA/m が得られた。本組成の磁石は角型比（ $H_k/H_{CJ}=94$ %）および H_{CJ} の温度係数（ $\Delta H_{CJ}/H_{CJ}/\Delta T=0.11$ %/K）に関しても優れていた。上述した磁石特性のなかでも、保磁力が大きく向上している主要因として、同一 Co 置換量（ $0.3 \leq y \leq 0.5$ ）であるにもかかわらず Ca-La-Co 系 M 型フェライトは Sr-La-Co 系 M 型フェライトよりも異方性磁界が約 20 %高くなっているためであると結論づけた。また、Ca-La-Co 系フェライトの高性能化を目的として、熱処理再粉砕法を適用し、微細かつ粒度分布のシャープな微粉砕粉ならびに、同様の特性を有する焼結体組織が得られることを示した。熱処理再粉砕法を適用すると、通常法と比較した場合、 B_r は 0.005T の向上、 H_{CJ} は 30 kA/m の向上が得られることを示した。

3 章では、Ca-La-Co 系フェライトの磁気物性向上要因を解明することを目的として、 Co^{2+} の置換量を変化させた Sr-La-Co 系 M 型フェライトと Ca-La-Co 系フェライトについて、XAFS スペクトル分析および中性子回折による局所構造解析を検討した。Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、 La^{3+} と Sr^{2+} は 2d サイト（Sr サイト）のみを占有する。また、 $Sr_{1-x}La_xCo_yFe_{11.6-y}O_a$ $x=y=0.2$ 、 0.25 、 0.30 の時に、 Co^{2+} がほぼ $2a:4f_1:12k=1:2:2$ の割合で分配され、 $x=y=0.35$ の時には $4f_1$ サイトに分配される割合が若干高くなることなどを示した。一方 Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは、 La^{3+} は 2d サイト（Sr サイト）のみを占有するが、 Ca^{2+} は 2d サイトおよび $4f_1$ サイトを占有する。そして、 $Ca_{0.5}La_{0.5}Co_yFe_{10.4-y}O_a$ の y 量にかかわらず、 Co^{2+} は $4f_1$ サイトに 60%以上の高い割合で分配されることなどを示した。以上のことから、Ca-La-Co 系 M 型フェライトの高磁化発現の要因はダウンスピンサイトの Fe^{3+} を Co^{2+} および Ca^{2+} が部分的に置換することによるものであると考えられる。

4 章では、Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高保磁力化指針を得ることを目的として、FE-SEM により焼結組織を解析するとともに、Cs-STEM によりフェライト粒子界面への成分偏析あるいは界面近傍組織について原子尺度から分析・解析した。液相焼結の助剤として添加した CaCO_3 および SiO_2 のうち、 CaCO_3 の添加有無に関わらず、多粒子粒界相に添加物成分ならびに主相成分の Si、Ca、La、Fe の存在が認められ、それら成分の存在比は概ね 30 : 60 : 2 : 5 となっていることを確認した。また、二粒子粒界には多粒子粒界相と同様の Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相が存在し、その厚みは均一でなく、M 相の c 面をファセット面とすることがわかった。そして、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは M 相の c 軸長の 1/2 (1.15 nm) 程度であり、M 型構造中の La あるいは Ca が存在するレイヤーをテラス面とすることを示した。主相界面に介在している Ca-Si-La-Fe 系酸化物相はその組成から非磁性相と示唆され、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力を高める役割を果たしていると結論づけた。以上の解析結果にもとづき、Ca-La-Co 系フェライト磁石の高保磁力化を検討したところ、添加物量を CaCO_3 : 2.68 mass%、 SiO_2 : 1.36mass% として作製した焼結体の保磁力が 489 kA/m で異方性磁界の 24% となり、非常に高い値となることを示した。

以上の研究結果をもとに、Ca-La-Co 系フェライト磁石は 2007 年に日立金属で実用化され（日立金属の製品材質では NMF-12 シリーズ、図 5-1）、フェライト磁石式のモータの高性能化に寄与してきた。また、Ca-La-Co 系フェライトの組成見直しによる磁気物性の向上と、プロセスの適正化により、磁石特性をさらに向上させた高性能フェライト磁石材料を 2014 年に実用化（日立金属の製品材質では NMF-15 シリーズ、図 5-1）しており、今後もさらなるフェライト磁石式モータの高性能化に貢献することが期待される。

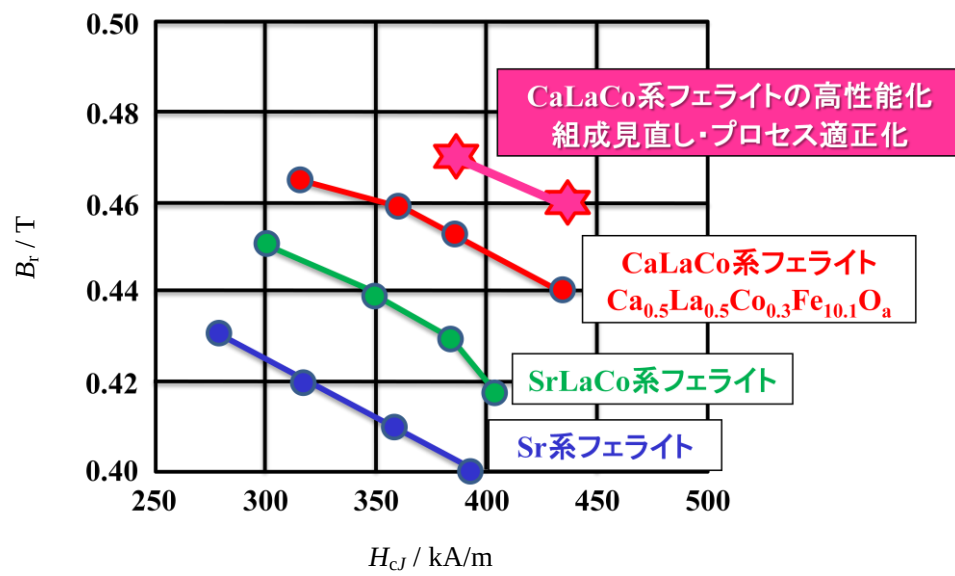


図 5-1 実用フェライト磁石の磁石特性@日立金属

研究業績リスト

1 本論文に関する研究業績

1.1 学術論文（査読有り）

- 1) 小林 義徳, 細川 誠一, 尾田 悦志, 豊田 幸夫 : Ca-La-Co 系 M 型フェライトの組成と磁気特性, 粉体および粉末冶金, Vol. 55 (2008) No. 7 July pp. 541-546.
- 2) Yoshinori Kobayashi, Etsushi Oda, Takeshi Nishiuchi and Takashi Nakagawa : Cation distribution analysis of Sr-La-Co M-type ferrites by neutron diffraction, extended X-ray absorption fine structure and X-ray magnetic circular dichroism, Journal of the Ceramics Society of Japan, 119 [4], (2011) pp. 285-290.
- 3) 小林 義徳, 尾田 悦志, 中川 貴, 西内 武司 : 中性子回折, 広域 X 線吸収微細構造および X 線磁気円二色性による Ca-La-Co 系 M 型フェライトの陽イオン分布解析, 粉体および粉末冶金, Vol. 63 (2016) No. 3 March pp. 101-108.
- 4) 小林 義徳 : 中性子回折と放射光による La-Co 置換フェライトの局所構造解析, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌) , Vol. 136 (2016) No. 8 pp. 472-477.
- 5) 小林 義徳, 川田 常宏 : 透過電子顕微鏡による Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結磁石の粒界相の解析, 粉体および粉末冶金, Vol. 63 (2016) No. 10 September pp. 876-881.

1.2 学術論文（査読無し）

- 1) 小林 義徳, 豊田 幸夫 : 高性能 CaLaCo 系フェライト磁石の開発と動向, セラミックス, Vol. 48 (2013) No. 5 pp. 361-365.

1.3 その他（書籍, 技術報告書）

- 1) 小林 義徳, 尾田 悦志, 中川 貴, 西内 武司 : Sr-La-Co 系 M 型フェライトの局所構造解析, 日立金属技報, Vol. 26 (2010) pp. 46-51.
- 2) 小林 義徳 : 高性能フェライト磁石の最近の動向, 省/脱 Dy ネオジム磁石と新規永久磁石の開発, CMC 出版, (2015) pp. 262-270.
- 3) 小林 義徳, 尾田 悦志, 川田 常宏, 中川 貴 : La-Co 置換 M 型フェライトのマルチスケール解析, 日立金属技報, Vol. 33 (2017) in press.

1.4 学術講演会

・招待講演

- 1) 小林 義徳, 尾田 悦志, 豊田 幸夫, 細川 誠一 : Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の開発, 粉体粉末冶金協会 平成 23 年度 秋季大会, 大阪, 2011 年 10 月.
- 2) 小林 義徳 : 高性能 La-Co 置換 M 型フェライト磁石の開発, 電気学会 平成 26 年全国大会, 愛媛, 2014 年 3 月.
- 3) Yoshinori Kobayashi : Research trends for the high-performance La-Co substituted M-type ferrite magnets, 日本磁気学会 第 40 回学術講演会 IEEJ-MSJ Joint Symposium, 石川, 2016 年 9 月.

・口頭発表

- 1) 小林 義徳, 細川 誠一, 尾田 悦志 : Ca-La-Co 系 M 型フェライトの合成と磁気特性, 粉体粉末冶金協会 平成 19 年度 秋季大会, 京都, 2007 年 11 月.
- 2) 小林 義徳, 尾田 悦志, 西内 武司, 中川 貴 : 中性子回折および EXAFS による SrLaCo フェライトの局所構造解析, 日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム, 愛媛, 2009 年 9 月.
- 3) 小林 義徳 : 中性子回折, EXAFS, XMCD を用いた SrLaCo 系 M 型フェライトの陽イオン解析, 高輝度光科学研究センター他, 第 9 回 SPring-8 産業利用報告会, 愛知, 2012 年 9 月.
- 4) 小林 義徳, 尾田 悦志, 西内 武司, 中川 貴 : Ca-La-Co 系 M 型フェライトの結晶磁気構造解析(2), 粉体粉末冶金協会 平成 25 年度 秋季大会, 愛知, 2013 年 11 月.
- 5) 小林 義徳, 川田 常宏 : 透過電子顕微鏡による CaLaCo 系 M 型フェライト焼結磁石の粒界相の解析, 粉体粉末冶金協会 平成 27 年度 秋季大会, 京都, 2015 年 11 月.

1.5 受賞歴

- 1) 第 29 回（平成 22 年度）技術進歩賞，Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の開発
粉体粉末冶金協会.
- 2) 平成 27 年度近畿地方発明表彰 発明奨励賞，高性能 CaLaCo 系フェライト磁石
(特許第 4919636 号)，発明協会.

2. その他の研究業績

2.1 学術論文

- 1) 漁師 雄介，中川 貴，小林 義徳，清野 智史，山本 孝夫：SPS 法による SrZn₂W 型
フェライトの低温焼結とその磁気特性の評価，粉体および粉末冶金，Vol. 60 (2013) No.
3 March pp. 121-127.
- 2) 吉田 康輝，中川 貴，小林 義徳，漁師 雄介，清野 智史：SPS 法によって作製した
SrMg₂-W 型フェライトの磁気特性と焼結条件の関係，粉体および粉末冶金，Vol. 61
(2014) No. 4 April pp. 179-185.
- 3) Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto, Kazuyoshi Tatsumi, Yoshinori Kobayashi and Tsunehiro
Kawata : Quantitative determination of occupation sites of trace Co substituted for multiple Fe
sites in M-type hexagonal ferrite using statistical beam-rocking TEM-EDXS analysis,
Microscopy, Vol. 65 (2016) pp. 127-137.

2.2 学術講演会

- 1) 尾田 悦志，小林 義徳，西内 武司，中川 貴：SrLaCo フェライトの局所構造への LaCo
置換量の影響，日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム，愛媛，2009 年 9 月.
- 2) 尾田 悦志，小林 義徳，細川 誠一，細川 誠一：La-Co 置換 M 型フェライトの最近の進
展，粉体粉末冶金協会 平成 22 年度 春期大会，東京，2010 年 5 月.
- 3) 木下 卓也，近田 吏由壺，堀田 翔吾，足立 元明，小林 義徳：超音波噴霧熱分解法
により合成した SrM 型フェライト微粒子の磁気特性，粉体粉末冶金協会 平成 22 年度
春期大会，東京，2010 年 5 月.

- 4) 服部 和馬, 巽 一蔵, 武藤 俊介, 小林 義徳, 川田 常宏, 所 久人 : HARECXS 法による硬磁性体中のコバルト占有サイトの同定, 日本金属学会 第 149 回 秋季講演大会, 沖縄, 2011 年 11 月.
- 5) 漁師 雄介, 中川 貴, 小林 義徳, 清野 智史, 山本 孝夫 : SPS 法で作製した W 型フェライトの磁気特性と粉末粒径の関係, 粉体粉末冶金協会 平成 24 年度 秋季大会, 滋賀, 2012 年 5 月.
- 6) Kazuma Hattori, Syunsuke Muto, Kazuyoshi Tatsumi, Yoshinori Kobayashi, Tsunehiro Kawata : Determination of Occupation Sites of Co Doped in a (Sr, La)-M type Ferrite by Electron Channeling Microanalysis, JFCC The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Aichi, 2012. May.
- 7) 吉田 康輝, 漁師 雄介, 中川 貴, 清野 智史, 山本 孝夫, 小林 義徳 : SPS 法によって作製した SrMg_2 - W 型フェライトの磁気特性と焼結条件の関係, 粉体粉末冶金協会 平成 25 年度 秋季大会, 愛知, 2013 年 11 月.
- 8) 尾田 悦志, 小林 義徳, 西内 武司, 中川 貴 : Ca - La - Co 系 M 型フェライトの結晶・磁気構造解析(1), 粉体粉末冶金協会 平成 25 年度 秋季大会, 愛知, 2013 年 11 月.
- 9) 吉田 康輝, 中川 貴, 清野 智史, 山本 孝夫, 小林 義徳 : 放電プラズマ焼結(SPS)法によって作製した SrFe^{2+}W 型フェライト焼結磁石における焼結助剤(SiO_2 , CaO)の影響, 粉体粉末冶金協会 平成 26 年度 秋季大会, 大阪, 2014 年 11 月.
- 10) 代永 彩夏, 中川 貴, 吉田 康輝, 清野 智史, 山本 孝夫, 小林義徳 : $\text{SrZnFe}_{2-x}\text{W}$ 型フェライトの作製と磁気特性, 粉体粉末冶金協会 平成 27 年度 春期大会, 東京, 2015 年 5 月.
- 11) 大塚 真弘, 武藤 俊介, 阿南 義弘, 小林 義徳 : 統計的 ALCHEMI/HARECXS 法を用いた Zn 添加 W 型フェライト中の Zn 占有サイト解析, 日本金属学会 第 158 回 春期講演大会, 東京, 2016 年 3 月.

- 12) 大塚 真弘, 武藤 俊介, 阿南 義弘, 小林 義徳 : 統計的 ALCHEMI 法を用いた $\text{SrZn}_2\text{-W}$ 型フェライトにおける Zn 占有サイトの定量解析, 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会, 宮城, 2016 年 6 月.
- 13) 代永 彩夏, 中川 貴, 小林 義徳, 大田 慧, 清野智史, 山本 孝夫 : $\text{SrZn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{-W}$ 型六方晶フェライトの磁気特性, 日本磁気学会 第 40 回学術講演会, 石川, 2016 年 9 月.
- 14) 大田 慧, 代永 彩夏, 中川 貴, 清野 智史, 山本 孝夫, 小林 義徳 : $\text{SrMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{W}$ 型フェライトの作製と磁気特性評価, 粉体粉末冶金協会 平成 28 年度 秋季大会, 宮城, 2016 年 11 月.
- 15) 阿南 義弘, 小林 義徳, 大塚 真弘, 武藤 俊介 : 統計的 ALCHEMI 法による Zn 添加 Sr 系 W 型フェライトにおける Zn 置換サイト評価, ナノテスト学会 第 36 回 ナノテストシンポジウム, 大阪, 2016 年 11 月.

謝辞

本研究を博士学位論文として纏めるにあたり、終始親切なご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科、ビジネスエンジニアリング専攻、中川貴准教授に心から感謝いたします。中川先生からは本研究で、中性子回折ならびに XAFS 解析を用いた構造解析手法を一から懇切丁寧にご指導いただきました。深くお礼申し上げます。

日立金属株式会社に在籍しながら、博士後期課程に進むきっかけを与えていただくとともに、的確なご指導と有益なご教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科、ビジネスエンジニアリング専攻、山本孝夫教授に心から感謝し、厚くお礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、的確なご指導と有益なご教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科、ビジネスエンジニアリング専攻、上西啓介教授、清野智史准教授に心から感謝いたします。

本研究は日立金属株式会社に在籍しながら実施した研究をまとめたものであり、博士後期課程への進学ならびに本論文の執筆を許可していただきました日立金属株式会社、技術開発本部、諏訪部繁和副本部長、磁性材料カンパニー、赤田良治プレジデント、磁性材料研究所、徳原宏樹所長には深く感謝申し上げます。

本研究の実施を推進し、本論文を纏めるにあたり的確なご指導とご助言を賜りました日立金属株式会社、磁性材料研究所、西内武司主任研究員には厚く感謝申し上げます。

本研究において Ca-La-Co 系フェライトの開発の機会を与えていただき、その開発期間中に終始親切なご指導と有益なご助言を賜りました株式会社 NEOMAX 九州、豊田幸夫社長には深く感謝申し上げます。

本研究における中性子回折や XAFS の実験ならびに解析に多大なるご協力をいただくとともに、多くのご指導ご助言をいただきました日立金属株式会社、熊谷磁材工場、尾田悦志主任技師には厚くお礼申し上げます。

本研究における電子顕微鏡を用いた組織解析に多大なるご協力をいただくとともに、多くのご指導ご助言をいただきました日立金属株式会社、磁性材料研究所、川田常宏研究員には厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、実験試料の作製やその評価にご協力いただきました日立金属株式会社、磁性材料研究所、谷藤義雄氏、澄川真吾氏ならびに、分析グループの方々に深く感謝申し上げます。

日立金属株式会社に在籍中に、本研究の実施を推進し、ご指導していただきました国立研究開発法人物質・材料研究機構、広沢哲博士には深く感謝申し上げます。

本研究の中性子回折実験は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が実施する共用施設利用課題（課題 No.2008B-A01）にて、JRR-3 に設置された高分解能粉末中性子回折装置で実施しました。また、XAFS ならびに XMCD の放射光実験は、公益財団法人高輝度光

科学研究センターが実施する重点産業利用課題（課題 No.2008A1762, No.2009B5100）と、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構が実施するフォトンファクトリー（PF）の戦略的産業利用課題（課題 No.2008I003）にて実施しました。XMCD 測定でご支援いただきました株式会社日立製作所の上田和浩氏、南部英博士、米山明男博士に深く感謝申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり、終始陰ながら支えてくれた妻の未生に深く感謝します。

