

# Sr-La-Co系M型フェライトの局所構造解析

## Local Structural Analysis of Sr-La-Co M-type Ferrites

小林 義徳\*

*Yoshinori Kobayashi*

西内 武司\*

*Takeshi Nishiuchi*

尾田 悦志\*

*Etsushi Oda*

中川 貴\*\*

*Takashi Nakagawa*

Sr-La-Co系M型フェライト ( $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ ) はSr系M型フェライト ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) に比べて結晶磁気異方性が強い材料として知られている。本研究では、局所構造変化と磁気異方性の強さとの因果関係を理解するため、結晶格子でのCoの占有サイトを、中性子回折およびXAFSスペクトルにより解析した。その結果、Coは4f<sub>1</sub>, 2a, 12kサイトを占有することが示唆され、その解析結果は中性子回折およびXAFSともにより一致を示した。

Sr-La-Co M-type ferrite is known to have high magnetic crystalline anisotropy compared with conventional M-type Sr ferrite. The site occupation of Co ions in the crystal structure has been analyzed by neutron diffraction and XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy in order to clarify the correlation between the local structural change and the improvement of the magnetic anisotropy. The XAFS analysis has suggested that Co ions were located in the 4f<sub>1</sub>, 2a and 12k sites, which showed a good agreement with the results by neutron diffraction analysis.

●Key Word : Sr-La-Co系M型フェライト, 中性子回折, XAFS

●Production Code : NMF<sup>®</sup>-9 series

●R&D Stage : Research

## 1. 緒言

フェライト磁石は、酸化鉄を主成分とするためコストパフォーマンスに優れ、自動車の電装用、エアコン・冷蔵庫などの家電製品用のモーターに多用されている。これらのモーターを小型でエネルギー効率の高いものに改良するためにフェライト磁石の高性能化が求められている。そこで、日立金属はSr系M型フェライト ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) のSrの一部をLaで、Feの一部をCoで置換したSr-La-Co系M型フェライトにおいて、Sr系M型フェライト磁石の磁気特性を大幅に向上することができることを見出し<sup>1)</sup>、2009年現在NMF-9シリーズとして製造・販売している。

Sr-La-Co系M型フェライトはSr系M型フェライトに比べ、より強い結晶磁気異方性を有する材料であり、固有保磁力 $H_{CJ}$ も大きい。Sr-La-Co系M型フェライトの長周期構造は、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 (M型) である。このことからSr-La-Co系M型フェライトの磁気異方性の向上は、Sr系M型フェライトのSrやFeの一部をLa, Co等で置換したことによりM型構造の局所構造が変化したことによるものと考えら

れる。今後Sr-La-Co系M型フェライト磁石の結晶構造、特に磁性原子であるCoの結晶中でのサイト分布を解明することは、フェライト磁石の高性能化のための材料設計をするうえで有効であると考えられる。そこで、本研究では中性子回折およびXAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造) スペクトルを用いた局所構造解析を行った。

中性子回折は中性子が原子核により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、Sr-La-Co系M型フェライトのようなFe, Coを含む材料の構造解析をするうえで有効である。一方、中性子回折は磁気散乱が重畳するため構造因子が複雑化し、回折スペクトル解析を精密化する際に任意性が大きくなってしまふという難点もある。

XAFS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は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として、X線を吸収した原子近傍の原

\* 日立金属株式会社 磁性材料研究所

\*\* 大阪大学

\* Magnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

\*\* Osaka University

子種、配位数、原子間距離等の情報が得られる。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、一次元的な構造情報しか得られない。

M型構造はFeやCo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、上述の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、本研究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Coの占有サイトならびに占有割合を決定することとした。

## 2. 実験

### 2.1. 測定試料の合成

測定試料はSrCO<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末を用いて固相反応法により作製した。すなわち、各原料粉末を所定の組成比 (Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>) になるように秤量し、湿式ボールミルで純水を用いて4 h混合した。得られた混合原料を乾燥後、1,523 Kで20 h、大気中で仮焼して、測定用の粉末試料を得た。その生成相をX線回折によって同定し、M相単相であることを確認した。

### 2.2. 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 (HRPD: High Resolution Powder Diffractometer) 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 (311) のモノクロメーターを用い、中性子の波長は0.1823 nm、コリメーターは第1コリメーターを6°, 第2コリメーターを40°, 第3コリメーターを6°とした。回折角2θは2.50から162.40°までで、測定ステップ (Δ2θ) は0.05°とした。試料ホルダーはバナジウム製の円筒 (直径15 mm) を用いた。測定温度は室温とした。得られた回折データの構造解析にはRietveld解析用<sup>2)</sup> ソフトのRIETAN-FPおよびVESTA<sup>3)</sup> を用いた。

### 2.3. XAFS測定

試料のK吸収端XAFS測定を実施した。K吸収端とは内殻レベルからある軌道への内殻電子の励起によるX線吸収ピークのこと (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) である。Sr, LaのK吸収端XAFS測定用には、窒化ホウ素 (BN) と粉末試料の所定量を乳鉢で30分間混合した後、金型中で直径10 mm, 厚さ1 mmのペレットに圧縮成形し, CoのK吸収端XAFS測定用には、直径13 mm, 厚さ20~30 mmのペレットに成形した後1,473 Kで焼結して得られた焼結体をラップ研磨により50 μmの厚さに加工したものを試料とした。Sr, LaのK吸収端XAFS測定は、大型放射光施設“SPring-8”の産業用XAFS専用ビームラインBL14B2を用いた。また, CoのK吸収端XAFS測定は、放射光科学研究施設“PF (フォトンファクトリー)”のXAFS専用ビームラインBL9A

を用いた。入射X線 (I<sub>0</sub>) および透過X線 (I) の測定にはイオンチャンバーを用いた。モノクロメーターは, LaのK吸収端XAFS測定にはSi (311) を用い, その他の元素のK吸収端については, Si (111) を用いた。EXAFS (Extend X-ray Absorption Fine Structure: 広域X線吸収端微細構造) スペクトルのデータ解析, モデル構造から波数kの関数であるEXAFS振動χ (k) およびカーブフィッティング (モデル構造のEXAFSスペクトルへの合わせ込み) には, XAFS用解析ソフトIFEFFIT<sup>4)</sup> を用いた。IFEFFITは, AthenaおよびArtemisの2種類の解析ソフトを内包しており, EXAFS振動の導出, フーリエ変換などのデータ処理はAthenaを用いた。また, 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)<sup>5)</sup> によりEXAFS振動を計算した後, 測定データとのカーブフィッティングによる構造因子の数値補正をArtemisで行った。

### 2.4. 局所構造解析手法

図1にマグネトプランバイト (M) 型構造 (分子式: SrO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 空間群: P6<sub>3</sub>/mmc) の単位胞を模式的に示す。c軸方向にRブロック (SrFe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) およびSブロック (Fe<sub>6</sub>O<sub>8</sub>) が積層して成る構造で, Wyckoff記号で表記したとき, Sr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 (以降このサイトを2dサイトと表記する)。また, Feはa (酸素6配位), b (酸素5配位), f<sub>1</sub> (酸素4配位), f<sub>2</sub> (酸素6配位), k (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<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 12kと表記する)。2a, 2b, 12kサイトに位置するFeはUpスピン, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>サイトに位置するFeはDownスピンの磁気モーメントを有する。本研究において, Coはこれら5種類のFeサイト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。

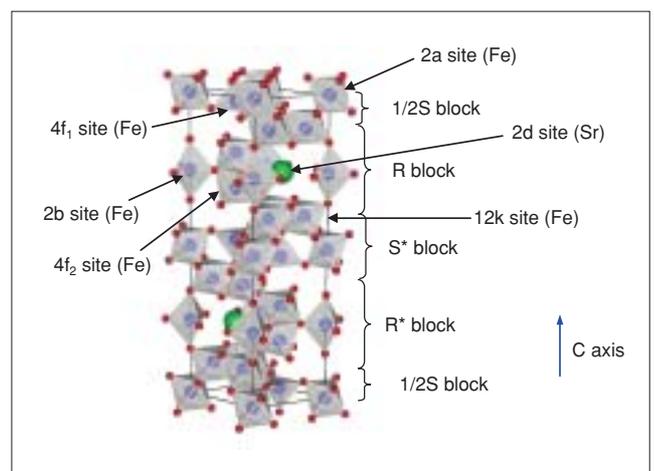


図1 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造 (アスタリスクの付記されたブロックはc軸に対して180°回転したもの)

Fig. 1 Crystal structure of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. R, S, R\* and S\* blocks are components of the crystal structure (The asterisks indicate blocks rotated 180° around the c-axis)

### 3. 結果および考察

図2に磁気秩序状態である室温および常磁性状態である723 Kにおける $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 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723 Kと比較してより強いピークが見られ、特に $2\theta$ が $21^\circ$ 近傍のときに見られる(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ることにより生じている。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ は強磁性体であるため、常磁性状態と比較して磁気秩序状態で新たなピークは生じない。

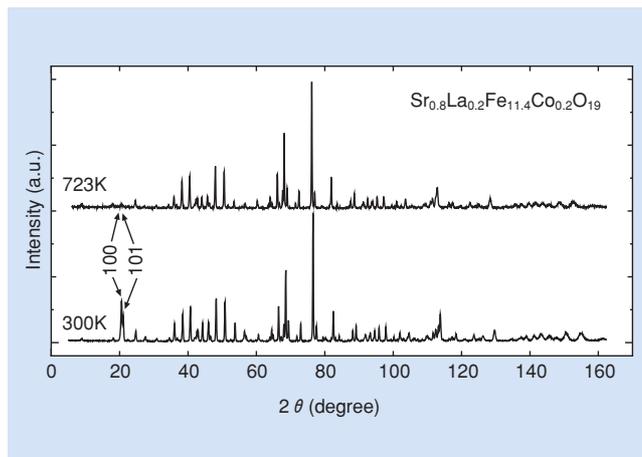


図2  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の中性子回折パターン (測定温度: 300K and 723K)  
Fig. 2 Neutron diffraction patterns of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  powders at 300K and 723K

図3は室温における $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の粉末中性子回折パターンのRietveld解析結果の例である。Rietveld解析にはMullerらが $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ について報告した結晶構造<sup>6)</sup>を初期値として用いた。中性子回折パターンを詳細に見ると、ごく微量ながらオルソフェライト相(斜方晶系,  $\text{LaFeO}_3$ )の存在が示唆されたため、本解析ではM型フェライト相とオルソフェライト相の2相が存在するものとし、オルソフェライト相は格子定数と尺度因子のみ精密化し

表1  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の中性子回折のRietveld解析により求めたFeおよびCoのサイト占有率

Table 1 Calculated site occupation of iron and cobalt ions in  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  analyzed by Rietveld refinements of neutron diffraction at 300K

Model No.	2a (Up spin)		2b (Up spin)		4f <sub>1</sub> (Down spin)		4f <sub>2</sub> (Down spin)		12k (Up spin)	
	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>
1	1.000	—	1.000	—	0.900	0.100	1.000	—	1.000	—
2	1.000	—	1.000	—	1.000	—	1.000	—	0.967	0.033
3	0.931	0.069	1.000	—	0.934	0.066	1.000	—	1.000	—
4	0.937	0.063	1.000	—	1.000	—	1.000	—	0.977	0.023
5	1.000	—	1.000	—	0.912	0.088	0.988	0.012	1.000	—
6	1.000	—	1.000	—	0.953	0.047	1.000	—	0.982	0.018
7	0.957	0.043	1.000	—	0.961	0.039	1.000	—	0.987	0.013

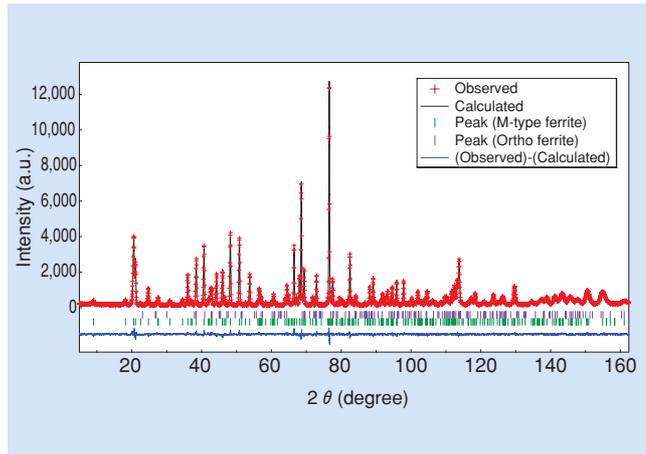


図3  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の中性子回折のRietveld解析結果 (測定温度: 300K)  
Fig. 3 Example of Rietveld analysis for a neutron diffraction pattern of  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$  powders at 300K

た。また $\text{Fe}^{3+}$ の磁気モーメントの絶対値は全サイト同一とし、 $\text{Co}^{2+}$ の磁気モーメントの絶対値は $\text{Co}^{2+}$ 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。c軸と磁気モーメントの角度は $0^\circ$ に固定して解析した。また、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した。

表1に室温における $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ の粉末中性子回折パターンのRietveld解析から求めた $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Co}^{2+}$ の占有サイトと占有率をまとめて示す。Rietveld解析の結果、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ での $\text{Co}^{2+}$ の占有サイトのパターンとして7個のモデルの可能性が示唆された。これら7個の $\text{Co}^{2+}$ 占有モデルにおける格子定数、M型フェライト1分子あたりの磁化およびRietveld解析による解析精度の指標となるR因子とS値<sup>7)</sup>を表2に示す(一般的に、Rietveld解析においては、S値が1に近い方が解析精度がよいとされる)。いずれのモデルにおけるS値も良好な値を示しており、格子定数にも差が見られない。

表2 Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>の中性子回折のRietveld解析により求めた構造パラメーターTable 2 Structural parameters, total magnetic moments and reliability indices of Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> analyzed by Rietveld refinements of neutron diffraction at 300K

Model No.	Lattice Constant		Total Magnetic Moment of M phase ( $\mu_B$ ) (Fe <sup>3+</sup> = 5 $\mu_B$ , Co <sup>2+</sup> = 3 $\mu_B$ )	Reliability Indices		
	a (nm)	c (nm)		R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>e</sub> (%)	S-indicator
1	0.58825(4)	2.30292(11)	20.40	6.52	4.87	1.34
2	0.58826(4)	2.30292(12)	19.60	6.50	4.87	1.33
3	0.58825(4)	2.30292(11)	20.12	6.44	4.87	1.32
4	0.58825(4)	2.30292(11)	19.60	6.44	4.87	1.32
5	0.58826(4)	2.30292(11)	20.40	6.51	4.87	1.34
6	0.58826(4)	2.30292(11)	19.98	6.42	4.87	1.32
7	0.58826(4)	2.30292(11)	19.91	6.39	4.87	1.31

図4にSrK吸収端および図5にLaK吸収端のEXAFSフーリエ変換により得られた動径分布関数を示す。このとき、EXAFS振動の波数 $k$ は以下の式で求められる。

$$k = \sqrt{0.2625(E - E_0)} \quad (1)$$

ここで、 $E$ 、 $E_0$ はX線エネルギーを示す。 $k$ の範囲は、 $36 \text{ (nm)}^{-1}$ から $121 \text{ (nm)}^{-1}$ である。実験データを黒線で示し、SrおよびLa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(図中赤線)。カーブフィッティングの際の初期値は、上述のRietveld解析で用いたものと同じである。0.20 nmから0.25 nmに位置するピークは最近接に位置する12配位のO(酸素)によるものであり、0.30 nmから0.35 nmに位置するピークは最近接に位置する15配位のFeによるものである。SrK吸収端、LaK吸収端カーブフィッティングによる解析精度の指標となるR因子<sup>8)</sup>(一般的に、EXAFSカーブフィッティング解析において、R因子が少

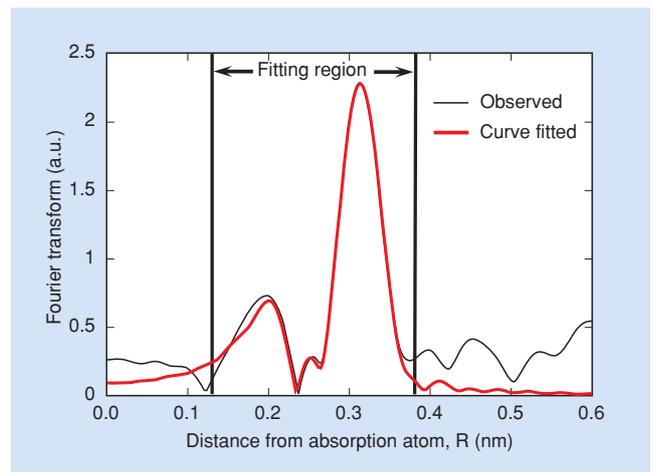


図5 Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>のLaK吸収端EXAFS振動のフーリエ変換およびカーブフィッティングにより得られた動径分布関数  
Fig. 5 Radial distribution functions obtained by Fourier transform of EXAFS oscillation spectra at La K-edge in Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> and curve fitting

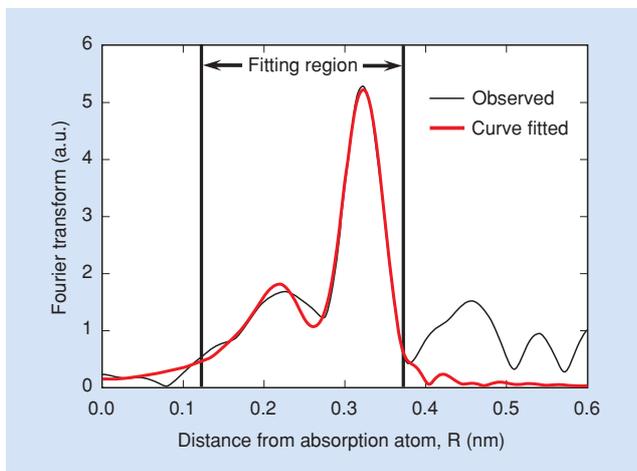


図4 Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>のSrK吸収端EXAFS振動のフーリエ変換およびカーブフィッティングにより得られた動径分布関数  
Fig. 4 Radial distribution functions obtained by Fourier transform of EXAFS oscillation spectra at Sr K-edge in Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> and curve fitting

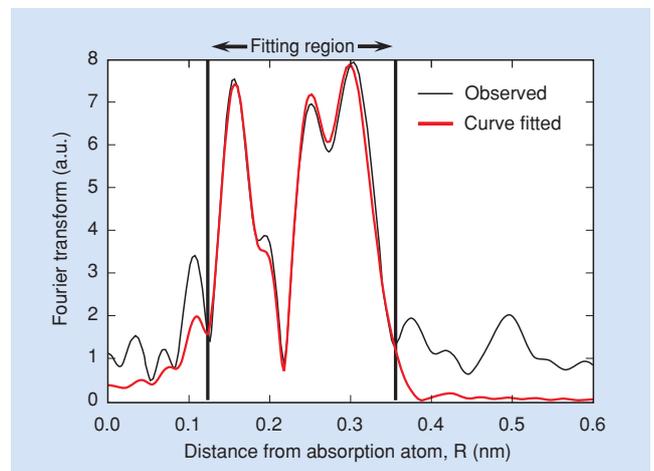


図6 Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>のCoK吸収端EXAFS振動のフーリエ変換およびカーブフィッティングにより得られた動径分布関数  
Fig. 6 Radial distribution functions obtained by Fourier transform of EXAFS oscillation spectra at Co K-edge in Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> and curve fitting

なくとも10%以下と小さい方が解析精度がよいとされる)は、前者が0.65%、後者が0.24%とよい値を示しており、SrおよびLaは2dサイトのみを占有することが本結果により確認された。

図6にCoK吸収端のEXAFSフーリエ変換により得られた動径分布関数(図中黒線)を示す。EXAFS振動の波数kの範囲は20(nm)<sup>-1</sup>から123(nm)<sup>-1</sup>である。0.15 nm, 0.25 nm, 0.30 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(酸素)によるもの, 第3ピークは最近接に位置するFeと第2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。表3に求められたCo占有サイトおよび占有割合とR因子を示す(Model No.は表2と同一である)。この中で, Coが2a, 4f<sub>1</sub>, 12kを占有するとしたモデル7のR因子が最も小さくなった。図6にCoK吸収端のEXAFSフーリエ変換により得られた動径分布関数(図中黒線)とモデル7の構造因子を用いてカーブフィッティングにより得られた動径分布関数(図中赤線)を比較して示す。EXAFS振動の波数kの範囲は, 20(nm)<sup>-1</sup>から123(nm)<sup>-1</sup>である。実験結果と計算結果はよい一致を示している。

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, Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>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<sub>1</sub>, 12kを占有し, 各サイトに2a:4f<sub>1</sub>:12kはおおよそ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よい一致を示すことが結論づけられた。

Kools<sup>9)</sup>らが報告した4KにおけるSrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>の磁化σ<sub>s</sub><sup>0</sup>(4K)(=100.79 A・m<sup>2</sup>/kg)およびSr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>の磁化σ<sub>s</sub><sup>0</sup>(4K)(=99.95 A・m<sup>2</sup>/kg)<sup>8)</sup>から計算されるM型フェライト1分子あたりの磁化はSrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

が19.18 μ<sub>B</sub>, Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>が19.22 μ<sub>B</sub>(μ<sub>B</sub>はボーア磁子)と見積もられ, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>とSr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>の磁化にほとんど差がないことから, 上述のモデルは妥当であると判断できる。

一方, Breton<sup>10)</sup>らはメスバウア測定と中性子回折を用いてSr-La-Co系M型フェライトのCo置換サイトを解析し, Coは4f<sub>2</sub>および2aサイトを占有する可能性を示唆している。しかし, メスバウア測定と中性子回折による解析結果は完全に一致しておらず, 中性子回折においては4f<sub>1</sub>を占有することが示唆されている。

これに対し, 本研究において中性子回折および原子選択性のある局所構造解析手法であるXAFSスペクトル解析とを相補的に比較することで, 矛盾のない結果が得られている。すなわち, 中性子回折で構造モデルの候補を抽出し, XAFSスペクトル解析でモデルを絞り込むという本研究の解析手法は, M型フェライトのような複雑な結晶構造を有する材料を解析するうえで, 有効な手法であると考えられる。

今後は, 本研究のような結晶学的な解析のみならず, 室温からキュリー点までの温度範囲を含む中性子回折, メスバウア測定等の磁気構造解析手法の検討を進め, 本研究により示唆されたモデルが磁気構造として妥当なものであるか検証し, さらに磁気異方性のCo置換量依存性という観点から, Fe-OあるいはCo-Oの原子間距離の詳細を解析し検討を進めたい。

表3 Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub>のCoK吸収端EXAFSカーブフィッティングにより求めたFeおよびCoのサイト占有率  
Table 3 Site occupation of iron and cobalt ions in Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>11.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> analyzed by EXAFS spectra at Co K-edge

Model No.	2a (Up spin)		2b (Up spin)		4f <sub>1</sub> (Down spin)		4f <sub>2</sub> (Down spin)		12k (Up spin)		R Factor (%)
	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	
1	1.000	—	1.000	—	0.9	0.100	1.000	—	1.000	—	31.73
2	1.000	—	1.000	—	1.000	—	1.000	—	0.967	0.033	69.80
3	0.937	0.063	1.000	—	0.932	0.068	1.000	—	1.000	—	6.51
4	0.935	0.065	1.000	—	1.000	—	1.000	—	0.978	0.022	7.24
5	1.000	—	1.000	—	0.915	0.085	0.985	0.015	1.000	—	11.05
6	1.000	—	1.000	—	0.954	0.046	1.000	—	0.982	0.018	2.71
7	0.964	0.036	1.000	—	0.959	0.041	1.000	—	0.986	0.014	1.27

## 4. 結 言

中性子回折およびXAFSを相補的に用いてSr-La-Co系M型フェライトの局所構造解析を行い、以下の知見が得られた。

- (1) Sr, Laは2dサイト (Srサイト) を占有する。
- (2) CoはFeが占有する5サイトのうち2a, 4f<sub>1</sub>, 12 kを占有する。
- (3) 2a : 4f<sub>1</sub> : 12 kはおおよそ1 : 2 : 2 の比でCoが占有する。

今後は、局所構造モデルが磁気構造として妥当なものであるかどうか検証を重ね、Co置換量依存性に着目して磁気異方性向上要因の解明を進めていきたい。

## 引用文献

- 1) Y.Ogata, T.Takami and Y.Kubota : J.Jpn.Soc.Powder Powder Metallurgy, 50 (2003) 636
- 2) H.M.Rietveld : J.Appl.Crystallogr., 2 (1969) 65
- 3) F. Izumi and K. Momma : Solid State Phenom., 130 (2007) 15
- 4) M.Newville : J.Synch.Rad., 8 (2001) 322
- 5) S.I.Zabinsky, J.J.Rehr, A.Ankudinov, R.C.Albers and M.J.Eller, Phys. Rev. B, 52 (1995) 2995.
- 6) J. Muller and A. Collomb : J. Magn. Magn. Mater., 103 (1992) 194.
- 7) 中井, 泉 : 朝倉書店, 粉末X線解析の実際－リートベルト法入門, P107
- 8) 太田 : IPC, X線吸収分光法－XAFSとその応用－, P69
- 9) F. Kools et al. : Ferrites, Proc. of the 8th Inter. Conf. On Ferrites (ICF8), Kyoto, (2000) p.437-439
- 10) J.M.Le Breton et al. : Ferrites, Proc. of the 8th Inter. Conf. On Ferrites (ICF8), Kyoto, (2000) p.199-201



小林 義徳

*Yoshinori Kobayashi*  
日立金属株式会社  
NEOMAXカンパニー  
磁性材料研究所



尾田 悦志

*Etsushi Oda*  
日立金属株式会社  
NEOMAXカンパニー  
磁性材料研究所



西内 武司

*Takeshi Nishiuchi*  
日立金属株式会社  
NEOMAXカンパニー  
磁性材料研究所



中川 貴

*Takashi Nakagawa*  
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  
准教授 博士 (工学)