

La-Co 置換系 M 型 Sr フェライトの ^{59}Co 核 NMR

酒井宏典, 服部泰佑, 徳永陽, 神戸振作, 下田愛子*, 和氣剛*, 田畑吉計*, 中村裕*

(原子力機構, *京大)

 ^{59}Co NMR study in La-Co substituted M-type Sr Ferrite

H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura

(JAEA, *Kyoto Univ.)

1 はじめに

M 型フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は、六方晶系マグネトプランバイト型 (M 型) 結晶構造を有し、Sr の一部を La で、Fe の一部を Co で同時に置換すると磁気異方性が大きく向上し、飽和磁化も大きくなることを見いだされ、磁気応用上、有用な材料となった。しかしながら、この共置換系において、磁気異方性が向上する理由についてはよく分かっていない。M 型フェライトには、5 つの結晶学的に異なる Fe サイトが存在し、Co が Fe のどのサイトと置換しているのか、価数はどうなっているのか、中性子散乱¹⁾、Mössbauer 効果²⁻⁴⁾、核磁気共鳴 (NMR)⁵⁾ などの微視的磁気プローブ毎に、見解が異なっているのが現状である。本研究では、 ^{57}Fe 核 NMR 及び ^{59}Co 核 NMR を行い、他の微視的実験結果や第 1 原理計算結果などを相補的に考慮しながら、整合性のある解を目指している。本講演では、主に ^{59}Co 核 NMR の実験結果について発表する。

2 結果および考察

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及び、La-Co 共置換系 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ の粉末試料、フラックス法で育成された単結晶を用いて、ゼロ磁場 NMR 実験を行った。 ^{57}Fe 核は、自然存在比 2.2% で核スピン $I = 1/2$ をもち、強磁性体中の各 Fe サイトにおける内部磁場に呼応して、外部磁場ゼロで NMR を行うことが出来る。核磁気回転比が $\gamma_n = 1.4 \text{ MHz/T}$ と低いため、NMR 敏感核ではないが、強磁性体では巨視的磁気モーメントが高周波に対して大きく応答し NMR 強度が増強する効果があり、実験可能となる。一方で、 ^{59}Co 核は自然存在比 100% で核スピン $I = 7/2$ をもち、NMR 感度が高いため、Co 置換量が少なくても充分観測可能である。Fig. 1 に、温度 4 K で測定した粉末試料 $x = 0.3$ の $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ における、ゼロ磁場 ^{59}Co 核 NMR スペクトルを示した。低周波側 50-100 MHz と高周波側 300-400 MHz に ^{59}Co 核 NMR 信号を観測した。スペクトル強度は、低周波側の方が強い。従来、 La^{3+} と電荷補償の結果、Co イオンは 2 価となっていると考えられており、 ^{59}Co 核 NMR が低周波域と高周波域で同時に観測されていることは、(i) 共置換試料で Co^{2+} の低スピン状態 ($S = 1/2$) と高スピン状態 ($S = 3/2$) とが共存、していることを示唆しているように思える。一方で、電荷状態に関して確定的な情報がないことから、(ii) 2 価 Co^{2+} (高スピン $S = 3/2$) と 3 価 Co^{3+} (低スピン $S = 0$) との共存、というシナリオでの解釈も可能となる。現在、妥当な解釈を探るため、各 Co イオン状態における超微細磁場の大きさの検討や、他の微視的実験手段における解釈妥当性、第一原理計算による Co イオン状態安定性などを検討している。

References

- 1) Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi and T. Nakagawa, *J. Cer. Soc. Jpn.* **119**, 285 (2011).
- 2) G. Wiesinger, M. Müller, R. Grössinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud and J. M. Le Breton and J. Kreisel, *physica status solidi (a)* **189**, 499 (2002).
- 3) A. Morel, J. M. Le Breton, J. Kreisel, G. Wiesinger, F. Kools and P. Tenaud, *J. Magn. Mater.* **242-245**, 1405 (2002).
- 4) J. M. Le Breton, J. Teillet, G. Wiesinger, A. Morel, F. Kools and P. Tenaud, *IEEE Transactions on Magnetics* **38**, 2952 (2002).
- 5) M.W. Pieper, F. Kools and A. Morel, *Phys. Rev. B* **65**, 184402 (2002).

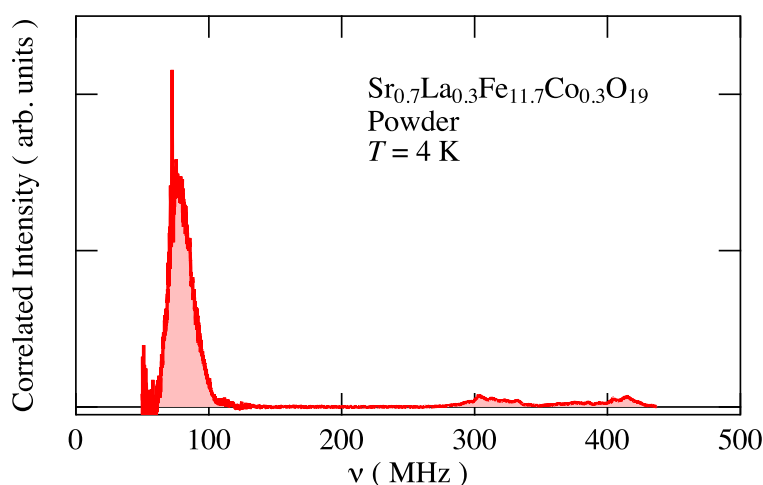


Fig. 1 温度 4 K で測定した $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の粉末試料におけるゼロ磁場 ^{59}Co 核 NMR スペクトル。