

^{57}Fe -NMR による M 型 Ca-La フェライトのスピントリフ転移の観測高尾健太, 宇治克俊, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
(京都大学)Observation of Spin Flip Transition of Ca-La M-type Ferrite by ^{57}Fe -NMRK. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura
(Kyoto Univ.)**1 背景**

六方晶マグネトプランバイトフェライト (M 型フェライト) は c 軸が磁化容易軸の一軸異方的なフェリ磁性体で, 安価で化学的に安定なため, 永久磁石材料として大量に用いられている. 現行のフェライト磁石の母材は M 型 Sr フェライトに La-Co 共置換し, 保磁力を増大したものが主流であるが¹⁾, 近年, La-Co 置換をした M 型 Ca フェライトが Sr 系に比べて約 20% 保磁力が増大するという報告がなされ²⁾, 興味を持たれている. 一方, 化合物としての M 型 Ca フェライトについては, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は平衡状態図上に存在せず, Ca と La の混晶系が安定することは知られていたが, 詳細な相安定性や物性などの基本的性質は明らかではなかった. 最近我々は M 型 Ca-La フェライトの安定組成を明らかにし, また単結晶を得ることに成功した⁴⁾. 単結晶試料を用いた磁化測定からは, 磁化困難軸方向においてメタ磁性転移が起こることを明らかにした. 通常の一軸反強磁性体の場合, メタ磁性転移は磁場を磁化容易軸にかけたときに起こるが, 本系では磁化困難軸方向にかけたときに起こることが特異的である. 我々はこれまでに M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の ^{57}Fe -NMR 測定を行い, 磁場中で磁気構造が変化することを報告している⁵⁾. 本研究では, メタ磁性転移と磁気構造変化の相関を微視的に解明するため, 単結晶試料を用いて, 詳細な磁化困難軸方向の ^{57}Fe -NMR スペクトル測定を行った.

2 実験方法

M 型 Ca-La フェライトの単結晶試料は自己フラックス法により作製した. 測定に用いた単結晶試料の組成は波長分散型 X 線分光 (WDX) で決定し $\text{Ca}_{0.59}\text{La}_{0.51}\text{Fe}_{11.91}\text{O}_{19}$ であった. また, 磁化測定からその試料のメタ磁性転移磁場は 0.8 T (5 K) であった. ^{57}Fe -NMR には平板状の単結晶試料を用い, 外部磁場を c 軸に垂直に印加した. $H = 0 - 2$ T の範囲で磁場を固定し, 各磁場で周波数掃引スペクトルを測定した.

3 結果および考察

Figure 1 は $T = 4$ K で測定した, 各磁場での周波数掃引スペクトルである. $H = 0$ T では, 測定範囲内に 5 つのピークを観測した. 高周波側から Fe の $4f_2$, $2a$, $4f_1$, $12k$ 各サイトからの信号に帰属される. X と表示された信号は, 通常の M 型フェライトの NMR スペクトルに相当するものがなく, Ca-La が混晶しているために生じたサテライトピークと考えられる. 磁場をかけていくと, 各ピークは磁気モーメントの方向に応じ, 高周波側 ($4f_1$, $4f_2$ down spin), 低周波側 ($12k$, $2a$ up spin) ヘシフトするが, メタ磁性転移磁場付近 (0.7 - 0.8 T) で大きく変化し, 0.8 T のスペクトルは高磁場相と低磁場相の成分が共存している. 高磁場相では, $2a$, $4f_1$, $4f_2$ 各サイトの信号は 1 本ずつであるのに対し, $12k$ でのみ 3 本に分裂して観測された.

$2a$, $4f_1$, $4f_2$ サイトは軸対称である一方, $12k$ サイトは軸性ではない. 磁気モーメントが c 軸を向いているときはどの各 Fe サイトでも内部磁場が等価であるためスペクトルは 1 本しか観測されない. 一方, 磁気モーメントが c 面内に向くと $2a$, $4f_1$, $4f_2$ サイトでは軸性のため信号の分裂はないが, $12k$ サイトは非等価になるため信号は 3 本に分裂する. つまり, スピントリフが起こったことを示している.

最近, 各 Fe サイトで $3d^6(\text{Fe}^{2+})$ の状態についてスピントリフ相互作用を考慮した磁気異方性エネルギーの計算がなされ, $2a$ と $12k$ サイトでは c 軸およびその垂直方向の 2 箇所極小が現れることが示された⁶⁾. M 型 Ca-La フェライトは Fe^{2+} が存在するため, その Fe^{2+} の特異な異方性がスピントリフの起源となっているものと考えられる.

References

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23** (1999) 1093.
- 2) Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **55** (2008) 541.
- 3) N. Ichinose and K. Kurihara, J. Phys. Soc. Japan. **18** (1963) 1700.
- 4) K. Uji et al., J. Solid State Chem., **245** (2017) 17.
- 5) 高尾健太ら, 第 39 回 日本磁気学会学術講演会 9pA-1 (2015).
- 6) 井上順一郎 (private communication)

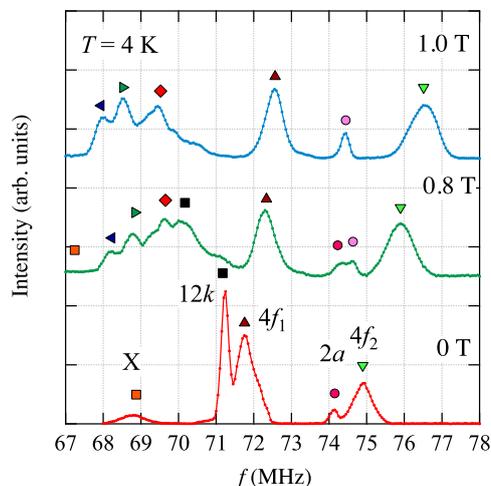


Fig. 1 M 型 Ca-La フェライト単結晶試料の磁場中 ^{57}Fe -NMR スペクトル