

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトにおけるサイト選択 Co 置換: ^{59}Co -NMR による研究

中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, C. Meny*
(京大工, *IPCMS)

Site-selective Co substitution in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite: ^{59}Co -NMR study

H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Meny*
(Kyoto Univ., *IPCMS)

1 はじめに

フェライト磁石母材の La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ では, Co が複数の Fe サイトを占有することが知られているが, 一軸異方性に寄与するのは特定のサイトの Co であり, それ以外のサイトの Co は磁気特性改善に役立っていない可能性がある. そのため, 限られた Co 量で磁気特性を改善するには, 特定の Co サイトを選択的に置換することが望まれる. 我々は, 以前, ^{59}Co -NMR 実験より, Co の占有サイトは少なくとも 3 サイトあり¹⁾, それらのサイトを占有する Co は全て 2 価の高スピン状態にあることを報告した²⁾. また, 様々な実験・計算を通じて, 一軸異方性に寄与するのは四面体配位の $4f_1$ サイトの Co である可能性が高まっている³⁾. ところで, 試料作製時の酸素分圧を上げると, Co の固溶限が拡大すると共に, 異方性磁場が Co 組成に対してほぼ線形に増大する⁴⁾. 本研究では, 高圧酸素下 (HIP) で合成し Co 濃度を実用材より大幅に高めた Sr-La-Co 系 M 型フェライトの ^{59}Co -NMR 実験を行い, Co のサイト選択性を調べた.

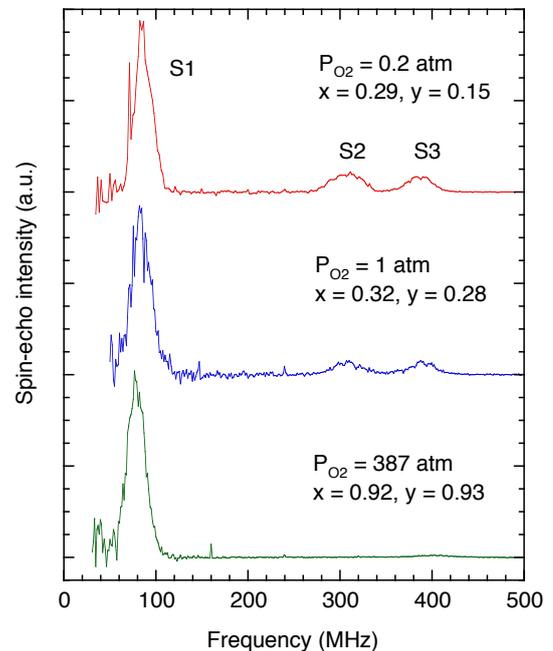
2 実験方法

HIP (酸素分圧 387 atm) で合成した $x = 0.92, y = 0.93$ (WDX 分析組成) の粉末試料⁴⁾ を測定に用いた. ^{59}Co -NMR 実験は, Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い, ゼロ磁場, 2 K で行った.

3 結果および考察

過去に報告した Sr-La-Co 系試料も含めて 3 種類の試料の ^{59}Co -NMR スペクトルを図に示す. それぞれ大気中で合成した $x > y$ の試料¹⁾, 酸素雰囲気下で合成した $x \approx y$ の試料²⁾, および HIP 合成した試料の結果である. これらのスペクトルは全て同一のスペクトロメータで測定したものであり, 強度が原子数比になるように必要な補正を加えてある. 概ね 3 種類の信号が観測されるが, 全て 2 価の高スピンの Co の信号であり²⁾, 共鳴周波数の違いは主に軌道磁気モーメントの違いに帰される⁵⁾. すなわち内部磁場はスピン成分より軌道成分の方が大きく, それらの符号が逆のため, 共鳴周波数はそれらの相殺のバランスで決まる. 低周波域の最も強い信号 S1 が四面体配位 $4f_1$ サイトの Co 由来であり, 高周波域の 2 つの信号 S2, S3 は八面体配位 $12k$ または $2a$ サイトの Co 由来と考えられる. 酸素分圧が増大すると高周波域の S2 と S3 が抑制される傾向が見られ, HIP 試料では, 信号強度は S1 に集中し, S2 と S3 の強度は強く抑制される (実際には S2 が最も強く抑制される). (現時点では, $12k/2a$ の Co の価数やスピン状態が変化する可能性を完全には排除できないが) 以上の結果は, HIP 合成の試料では, そのほとんどの Co が $4f_1$ サイトを選択的に占有することを強く示唆する. すなわち, 酸素分圧の増大は Co の固溶限を広げると同時にサイト選択性を強める. この結果は, 何らかのパラメータを適切に制御すれば, スピンマイノリティサイトで一軸異方性に寄与する $4f_1$ サイトに Co を集められる可能性を示すものであり, 注目される.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ^{59}Co -NMR @ 2 K



References

- 1) H. Nakamura et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 346002 (2016).
- 2) 中村裕之他, 第 41 回日本磁気学会学術講演会, 21pC-2 (2017).
- 3) 例えば, 中村裕之, まぐね, **13**, 59 (2018).
- 4) T. Waki et al., *Mater. Res. Bull.* **104**, 87 (2018).
- 5) H. Sakai et al., *Phys. Rev. B*, submitted.