

Co 置換 M 型フェライトにおける Co のサイト選択性: ^{59}Co -NMR による研究

中村裕之, 西田浩紀, 和氣剛, 田畑吉計, C. Mény*

(京大工, *IPCMS)

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

H. Nakamura, H. Nishida, T. Waki, Y. Tabata, C. Mény*

(Kyoto Univ., *IPCMS)

1 はじめに

フェライト磁石母材の M 型フェライトには結晶学的に異なる 5 つの Fe サイトがある。高性能 Co 置換 M 型フェライト (例えば Sr-La-Co 系や Ca-La-Co 系) の母材では, 一般に Co の置換量が増えるほど, 一軸異方性が増大する¹⁾。Co は複数の 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四面体配位の $4f_1$ サイトの Co のみで, 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²⁾。そのため, 限られた Co 量で磁気特性を改善するには, $4f_1$ サイトを選択的に置換することが望まれる。我々は, 酸素分圧をコントロールして様々な Co 組成の Sr-La-Co フェライトを合成し¹⁾, その ^{59}Co -NMR 実験を行ったところ, Co 組成が大きくなると共に, Co の $4f_1$ サイト選択性が向上することを見出した²⁾。すなわち何らかのパラメータをコントロールし Co のサイト選択性を制御できれば, より効率的に一軸異方性を増大させることが可能である。我々はこれまで主に Sr-La-Co 系の ^{59}Co -NMR の結果^{2,4)}を報告したが, Co のサイト選択性の支配因子を明らかにするため, 実験を Ba-La-Co 系と Ca-La-Co 系に拡張したのでその結果を報告する。

2 実験方法

新たに Co 組成がおおよそ 0.2 の 2 試料の ^{59}Co -NMR 実験を行った。フラックス法で作製した単結晶をパウダーにして用いた。一方は $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{Fe}_{11.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{12}$, もう一方は $\text{Ca}_{0.53}\text{La}_{0.56}\text{Fe}_{11.74}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{12}$ (文献 3 の #3) である。組成は WDX 分析組成である。 ^{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

上記 2 試料の ^{59}Co -NMR スペクトルを図に示す。これらのスペクトルは強度が Co の個数の比に対応するように補正してある。Ba-La-Co 試料のスペクトルは Sr-La-Co 系の低 Co 組成のデータ²⁾とよく似ている。90 MHz 付近の信号 (S1) が四面体配位の $4f_1$ サイトの Co の信号, 高周波の 300 MHz (S2) および 400 MHz (S3) 付近の信号は八面体配位の 2a または 12k サイトの Co にアサインされる²⁾。すなわち Ba-La-Co 系試料は相当量の Co が八面体配位の 2a または 12a サイトを占有する。一方, Ca-La-Co 試料の信号は高周波側の信号強度が著しく低下する。特に S2 の信号はほとんど観測されない。すなわち Co の $4f_1$ サイト選択性が高まっていることがわかる。

Sr-La-Co 系より Ca-La-Co 系の方が性能が高いので, 以上の事実は一軸異方性に寄与するのが $4f_1$ サイトの Co のみであるとする説を支持する。すなわち, Co のサイト選択性が試料によって異なり, それが磁気特性と深く関連している。表には各試料の Co の $4f_1$ サイト選択率を, 同程度の Co を含む Sr-La-Co 系試料の値と共に示す。アルカリ土類金属サイトが $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ と変化するのに伴い, Co の $4f_1$ サイト選択率が向上する傾向を示す。

System	Co content	c/a	$4f_1$ occupation ratio
Ba-La-Co	0.20	3.9282	0.72
Sr-La-Co	0.15	3.9122	0.75 ²⁾
Sr-La-Co	0.28	3.9098	0.83 ²⁾
Ca-La-Co	0.17	3.8918	0.94

References

- 1) T. Waki et al., *Mater. Res. Bull.* **104**, 87 (2018).
- 2) H. Nakamura et al., *J. Phys. Mater.* **2**, 015007 (2019).
- 3) T. Waki et al., *J. Solid State Chem.* **270**, 366 (2019).
- 4) H. Nakamura et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 346002 (2016).

