

# コア/シェル型 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ ナノ粒子の合成と磁気特性

山田壮太、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人  
(筑波大学)

Synthesis and magnetic properties of core/shell-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  nanoparticles

S. Yamada, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara  
(Univ. of Tsukuba)

## はじめに

最近の研究ではコア/シェル構造を有する磁性ナノ粒子が独特の物理的・化学的性質から注目されている<sup>[1][2]</sup>。コア/シェルのサイズや形状、化学組成を変化させることに加え、異なる磁性材料の界面での相互作用により、新たな機能性を持つ材料設計が可能となる。我々のグループでは以前、格子不整合等による正方歪に誘起して大きな一軸磁気異方性を示す  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  に自ら結晶構造を歪ませるヤーン・テラー効果を示す  $\text{Cu}^{2+}$  をドーピングすることで、 $(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  微粒子を作製し、正方歪みを導入することで保磁力の増大を確認した<sup>[3]</sup>。そこで、我々はこの手法をコア/シェル構造に適用することで、新たな複合的特性制御を導入し、磁気特性の向上を目指している。本研究では、コア/シェル  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  ナノ粒子の合成条件と、結晶構造および磁気特性について検討した。

## 実験方法

コアとなる  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ナノ粒子は、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンを含む水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を混合し、難溶性塩として沈殿させる共沈法を用いて合成した。沈殿物として生成した  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ナノ粒子を数回水洗し中性にした後、 $\text{KBr}$  フラックス剤と混合し、熱処理を行い、続いて徐冷した。得られた粒子は数回水洗しフラックス剤を除去し、粉末形態に乾燥した。次にコア : シェル = 10 : 1 の質量比に計量したシェルの出発材料となる  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンとコアとなる  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ナノ粒子を含む水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を混合し、共沈させた後すぐにオートクレーブに移し、水熱合成を行った。同様に得られた粒子は数回水洗し中性にした後、乾燥させることでコア/シェルナノ粒子を作製した。試料評価方法は、X線回折 (XRD) による結晶構造解析、振動試料型磁束計 (VSM) を用いた。

## 実験結果

Fig.1 にコア、シェルおよびコア/シェルの XRD パターンを示す。シェルは立方晶スピネル構造、コアおよびコア/シェルは正方晶スピネル構造の回折線が観測された。Fig.2 にコアおよびコア/シェルの磁化曲線を示す。コアおよびシェルの保磁力がそれぞれ 560 Oe および 680 Oe に対し、コア/シェルは 690 Oe であった。シェルの保磁力がコアに比べ低いにも関わらずコア/シェルの保磁力が微量に増加した。講演では、コア/シェルの合成条件や表面状態の観察、結晶構造に関する詳細な実験結果を報告する。

## 参考文献

- [1] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **134**, 10182-10190 (2012)
- [2] A.A. Sattar et al., J. Magn. Magn. Mater. **395**, 89-96 (2015)
- [3] H. Latiff et al., IEEE Trans. Magn. **53**, 9402304 (2017)

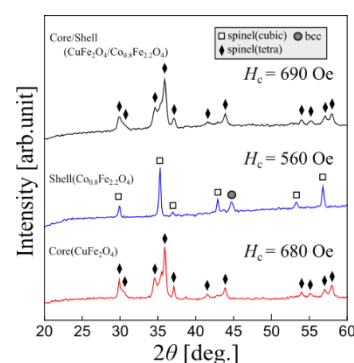


Fig. 1 XRD pattern of core, shell and core/shell nanoparticles

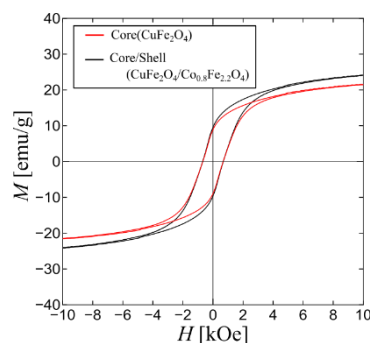


Fig. 2 Magnetic hysteresis loops for core and core/shell nanoparticles

# FeCoN 薄膜への Al 添加による磁気異方性の増大

武政友佑 (院生), 白井千尋 (院生), 長谷川崇  
(秋田大理工)

Enhancement of magnetic anisotropy for FeCoN films by Al addition

Yusuke Takemasa, Chihiro Shirai, Takashi Hasegawa  
(Akita University)

## 序論

FeCo 合金は、遷移金属合金中で最大の飽和磁化 ( $M_s$ ) と、比較的高いキュリー温度を有する材料であるが、立方晶であるため、一軸磁気異方性 ( $K_u$ ) をもたない軟磁性材料として知られる。そのような中、FeCo 格子に正方晶歪 ( $c/a = 1.25$ ) を導入することで高い  $M_s$  と  $K_u$  が実現することが、理論計算<sup>[1]</sup>と実験<sup>[2]</sup>の両面から報告された。実験での正方晶歪の導入には、置換型元素である V と侵入型元素である N の同時添加が有効であることが我々の最近の研究で明らかになっている<sup>[3]</sup>。しかし、V と N の同時添加は、正方晶歪の導入には効果的だが、FeCo 合金と比べて  $M_s$  が低下する問題がある。そこで本研究では、N のみを添加、あるいは N と Al を同時添加することで、より高い  $M_s$  と  $K_u$  を合わせもつ材料の探索を行った。

## 実験方法

試料作製には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度  $\sim 10^{-7}$ ) を用いた。基板には MgO(100)単結晶基板を用いて、下地層として Rh を 20 nm、磁性膜として FeCoN あるいは FeCoAlN を膜厚 5 nm で順に成膜した。基板加熱温度は、Rh と FeCoN, FeCoAlN で各々 300 °C、200 °C で成膜を行った。その上に、SiO<sub>2</sub> キャップ層 (膜厚 5 nm) を室温で成膜した。N 添加量は、スパッタガスである Ar と N<sub>2</sub> の混合比で制御した。Ar と N<sub>2</sub> の合計圧力は 0.3 Pa であり、本実験での N<sub>2</sub> の分圧 ( $N_2/(Ar+N_2)$ ) は 0~18 % (0~0.054 Pa) で変化させた。FeCo および FeCoAl の組成分析には電子線マイクロアナライザ (EPMA)、N 組成の分析には EPMA と X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用いた。結晶構造解析には X 線回折装置 (In-plane XRD, Out-of-plane XRD, CuK $\alpha$ )、磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

## 実験結果

Fig. 1 (a) は  $K_u$  を N 添加量 ( $x$ ) に対してプロットしたもので、(b) は  $K_u$  を  $c/a$  に対してプロットしたものである。FeCoN は  $\circ$ 、FeCoAlN は  $\bullet$  で示されている。(a) をみると、FeCoN と FeCoAlN とともに、 $K_u$  は  $x = 3 \sim 5$  at.% で極大を示している。また、FeCoAlN の方が、FeCoN よりも総じて高い  $K_u$  が得られていることがわかる。(b) をみると、FeCoN と FeCoAlN とともに、 $K_u$  は  $c/a = 1.05 \sim 1.08$  付近で極大を示している。例えば FeCoAlN では、 $c/a = 1.08$  で  $K_u = 1.24 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> の最大値が得られ、FeCoN では  $c/a = 1.05$  で  $K_u = 1.09 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> の最大値が得られており、FeCoAlN の方が約 14% 高くなっている。また、 $c/a$  がほぼ同じ値の場合には、FeCoAlN の方が FeCoN よりも総じて高い  $K_u$  を示す傾向が見られる。以上の結果より、正方晶構造を有する FeCoN への Al 添加は、 $K_u$  の向上に有効であると考えられる。

## 参考文献

- 1) Y. Kota and A. Sakuma, *Appl. Phys. Express*, 5, 113002 (2012).
- 2) 石尾俊二, 長谷川崇 et al., まぐね, 12, 21-25 (2017).
- 3) T. Hasegawa et al., *Scientific Reports*, 9, 5248 (2019).

謝辞: この研究は NEDO の支援を受けた。

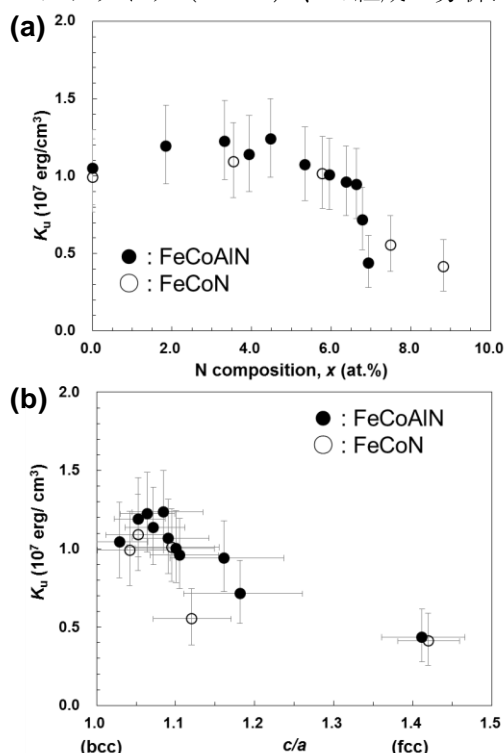


Fig. 1  $K_u$  of the  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{100-x}\text{N}_x$  ( $\bullet$ ) and the  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{Al}_{0.1}{}_{100-x}\text{N}_x$  ( $\circ$ ) as a function of (a) N composition ( $x$ ) and (b)  $c/a$ .

# N 添加した Fe, Co 及びその合金薄膜の結晶構造と磁気特性の相図

白井千尋 (院生)、長谷川崇 (秋田大理工)

Phase diagram of crystal structure and magnetic properties of N added Fe, Co and their alloy films

Chihiro Shirai, Takashi Hasegawa (Akita University)

## はじめに

永久磁石や磁気記録媒体の機能向上のためには、高い結晶磁気異方性定数 ( $K_u$ ) と高い飽和磁化 ( $M_s$ ) を兼ね備えた材料の開発が必須である。筆者らの研究室では、VN を添加した厚さ 20 nm 以上の FeCo 薄膜において、FeCo 格子に対し軸比  $c/a \approx 1.2$  の正方晶歪みが導入され、 $10^7 \text{ J/m}^3$  オーダーの高  $K_u$  が得られることを報告した<sup>[1]</sup>。しかし現時点では、第三元素添加が FeCo の結晶構造を正方晶に変化させる詳しいメカニズムは不明である。そこで本研究では、Fe, Co 及びその合金薄膜に対して N のみを添加し、FeCo の結晶構造に対して N 添加が与える影響について調査した。

## 実験方法

成膜には超高真空多元同時マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度  $\sim 10^{-7}$  Pa) を用いた。膜構成は次の通りである: MgO (100) sub./ Rh ( $t = 20$  nm)/  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{100-x}\text{N}_x$  ( $0 \leq x \leq 8.8$  at.%,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $t = 20$  nm)/  $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm)。Rh と  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{100-x}\text{N}_x$  は基板加熱温度が各々  $300^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  で成膜した。N 添加量は、スパッタガスである Ar と  $\text{N}_2$  の混合比で制御した。Ar と  $\text{N}_2$  の合計圧力は  $0.3$  Pa であり、本実験での  $\text{N}_2$  の分圧 ( $\text{N}_2/(\text{Ar} + \text{N}_2)$ ) は  $0 \sim 18\%$  ( $0 \sim 0.054$  Pa) で変化させた。FeCo の組成分析には電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA)、N 組成の分析には X 線光電子分光 (XPS) を用いた。なお、N 組成の XPS 分析は  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{100-x}\text{N}_x$  でのみ行っており、Co 組成を変化させた試料については、同様の  $\text{N}_2$  分圧で作製した場合には  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{100-x}\text{N}_x$  と同様の N 組成になると仮定した。格子定数  $a$  及び  $c$  の算出には各々 In-plane XRD、Out-of-plane XRD ( $\text{CuK}\alpha$ ) を用いた。磁化曲線の測定には振動試料計型試料計 (VSM) を用いた。

## 実験結果

Figure 1(a)は、Co 組成 ( $y$ ) と N 添加量 ( $x$ ) で整理した  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{100-x}\text{N}_x$  の相図である。bcc 単相が得られる赤の領域は  $y = 0.40 \sim 0.50$  の FeCo 近辺で極大を示している。すなわち純 Fe よりも FeCo の方が bcc 構造は安定であることが示唆される。これは言い換えると、N 添加された純 Fe の fcc 構造は、Co を添加すると不安定化して bcc 構造に戻る傾向があるとも言える。また純 Fe に注目すると、N 添加量の増大に伴って (すなわち縦軸方向に見ると)、bcc 単相から bcc+fcc の 2 相を経て fcc 単相となり、その後再び bcc+fcc の 2 相が得られている。それ以降のデータはまだ無いが、N 添加量をさらに増大すれば bcc 単相が再び形成される可能性も考えられ、これは純 Fe の一般的な温度-組成の平衡状態図と似ているように思われる。次に、Figure 1(a)の相図上に、 $M_s$  と  $K_u$  の値を重ねてプロットしたものを各々 Figure 1(b)、(c)に示す。Figure 1(b)より、 $M_s$  は bcc 相の領域で高い値が得られる傾向が見てとれる。一方で、Figure 1(c)より、 $K_u$  は bcc 相と fcc 相が 2 相分離する境界付近で高い値を示す傾向が見てとれる。以上より、 $M_s$  と  $K_u$  はその発現メカニズムが異なっており、 $M_s$  は bcc 相の割合と相関があり、 $K_u$  は bcc 相と fcc 相の相境界で導入される正方晶歪み (bct 相) の割合と相関があると考えられる。

[1] T. Hasegawa et al. Scientific Reports, 9, 5248 (2019). 謝辞: 本研究は NEDO の支援を受けた。

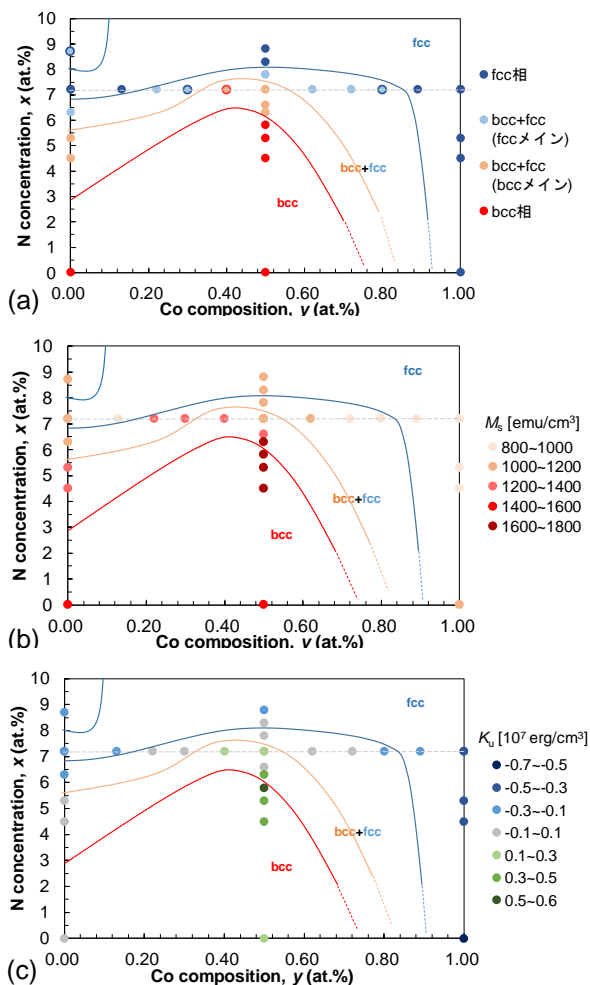


Fig. 1. Phase diagrams of  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{100-x}\text{N}_x$  with (a) crystal structure, (b)  $M_s$ -value, and (c)  $K_u$ -value.

## MgO 基板と SiO<sub>2</sub> 基板上に成膜した FeCoVN の bct 構造

関勇希(院生), 及川光彬(院生), 武政友佑(院生), 白井千尋(院生), 長谷川崇 (秋田大理工)

bct structure of FeCoVN films deposited on MgO substrate and SiO<sub>2</sub> substrate

Y. Seki, M. Oikawa, Y. Takemasa, C. Shirai, T. Hasegawa (Akita Univ.)

### はじめに

永久磁石や磁気記録媒体の機能向上のためには、飽和磁化( $M_s$ )と結晶磁気異方性( $K_u$ )の高い材料の開発が必要である。本研究室では、MgO 基板上に Rh 下地をスパッタ成膜し、その上に V と N を同時に添加しながら FeCo 薄膜をエピタキシャル成長させることで、軸比  $c/a \approx 1.2$  の bct 構造が実験的に得られること、また  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> オーダーの高い  $K_u$  が得られることを報告している[1]。しかしながらここでの bct 構造と高い  $K_u$  値は、Rh 下地上にエピタキシャル成膜した場合に限られており、将来的な工業化を目指すには、これらの bct 構造と高い  $K_u$  値をなるべく簡素化した条件下で得ることが必要となる。そこで本研究では、MgO 基板や SiO<sub>2</sub> 基板上への直接成膜や成膜温度、真空度等を変化させた各種条件を検討した。

### 実験方法

試料は、到達真空度  $\sim 10^{-5}$  Pa または  $\sim 10^{-7}$  Pa の条件下でマグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。膜構成は次の通りである：MgO (100) or SiO<sub>2</sub> substrate/ (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>90-0.9x</sub>V<sub>10-0.1x</sub>N<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 30$  at.%,  $t = 20$  or 100 nm)/ SiO<sub>2</sub> or Ta ( $t = 5$  nm)。組成分析には EPMA を使い、V 組成は 10 at.% に固定した。N 添加量は、スパッタガスである Ar と N<sub>2</sub> の混合比で制御し、組成は XPS で分析した。結晶構造解析には XRD (CuK $\alpha$ ) を使い、in-plane XRD と out-of-plane XRD から格子定数  $a$  及び  $c$  の算出を行った。 $K_u$  の算出には VSM を用いた。

### 実験結果

Figure 1 (a)は、N 組成 ( $x$ ) を変化させて MgO 基板上に直接成膜した FeCoVN 薄膜 ( $t = 20$  nm 固定)の in-plane XRD 結果である。赤い矢印で示した FeCo ピークは、 $x = 0$  at.%では bcc 位置にあり、 $x = 9.8$  at.%では fcc に近い位置にあり、その中間である  $x = 2.2$  at.%では bcc ピーク位置と fcc ピーク位置の中間に観測される。すなわち  $a$  軸は  $x$  の増大に伴い縮んでいることがわかる。Figure 1 (b)は、(a)と同じ薄膜の out-of-plane XRD 結果である。赤矢印で示した FeCo ピークは、(a)と同様に、 $x$  の増加に伴い bcc 位置から fcc 位置まで変化している。すなわち、 $c$  軸は  $x$  の増大に伴い伸びていることがわかる。次にこれらの格子定数から軸比  $c/a$  を算出すると、 $x = 2.2$  at.%では  $c/a = 1.07$  が得られ、 $K_u$  は  $5.78 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> ( $M_s = 1423.1$  emu/cm<sup>2</sup>) が得られた。ここには載せていないが、 $2.2 < x < 5.2$  at.%では bct 構造、 $x < 5.2$  at.%では fcc 構造を示すことがわかった。以上より、FeCoVN では、下地を用いずに MgO 基板上に直接成膜した場合でも、結晶構造は  $x$  の増大に従って bcc から bct を経て fcc へと変化することがわかった。

[1] T. Hasegawa *et al.*, Scientific Reports, 9, Article number: 5248 (2019).

謝辞：この研究は NEDO の支援を受けた。

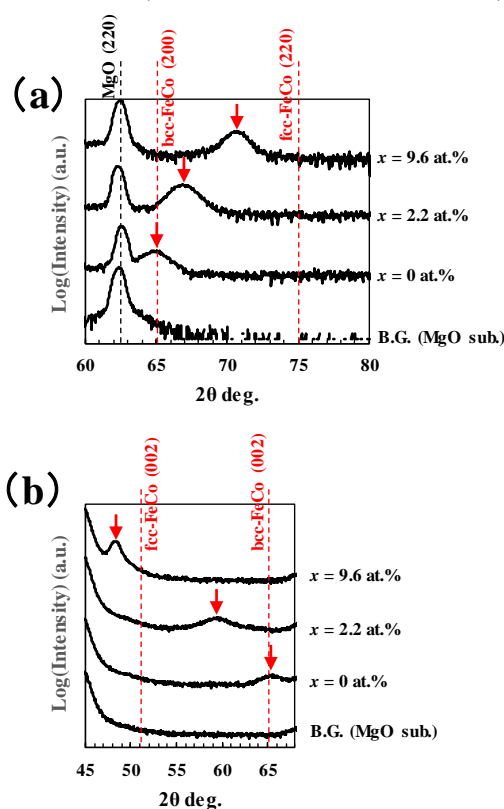


Figure 1. (a) In-plane XRD and (b) out-of-plane XRD patterns of the FeCoVN films. The black vertical line shows the B.G. peak position. The red vertical lines show the peak positions calculated for the bcc structure and the fcc structure. The red arrows indicate the experimental peak positions.

# 六方晶フェライト $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ の単結晶育成と磁氣的性質

田中誠也、丸山健一、内海重宜

(公立諏訪東京理科大学大学院)

Single crystal growth and magnetic properties of hexagonal ferrite  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$

S. Tanaka, K. Maruyama, S. Utsumi

(Suwa Univ. of Sci.)

## はじめに

六方晶フェライト  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  は、磁石鋳やモーター、スピーカー等に広く用いられている最も一般的な磁性材料の一つである。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  に非磁性イオン  $\text{Sc}^{3+}$  を添加した  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  では磁気モーメントが角度配列したヘリカル磁性が発現する。しかし、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  の磁氣的性質やヘリカル磁性の発現機構などはほとんど明らかにされていない。本研究では、フラックス法を用いて一連の Sc 濃度  $x$  を持つ良質な  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶を育成し、単結晶試料について磁化測定を行い、磁氣的性質を明らかにした。

## 実験方法

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶試料はフラックス法により育成した。出発原料として粉末の  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いた。ただし  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の一部はフラックスとして働く。試薬を 1 mg の精度で秤量し、電気炉の中で 1693 K で加熱し、原料をフラックスに十分溶かし込んだ。結晶核晶出後、温度範囲 50-100 K, 徐冷速度 0.5 K/h の条件で単結晶を育成した。熱希硝酸で洗い出した単結晶についてエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) および単結晶・粉末 X 線回折 (XRD) により評価した。大型の単結晶試料から直径 1 mm 程度の円板状試料を切り出し、試料振動型磁力計 (VSM) を用いて磁化測定を行った。

## 実験結果

EDS と XRD の結果から良質な  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶が得られたことが示された。Sc 濃度  $x$  が高くなると格子定数  $a$ ,  $c$  は増加し、Sc 濃度  $x = 0.18$  付近で飽和に達した。

Fig.1 に 77 K における  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  単結晶試料の磁化曲線を示す。Sc 濃度  $x = 0$  結晶では磁化は 16 kOe でも飽和に達しなかった。Sc 濃度  $x$  が増加するとともに異方性磁場は減少し、Sc 濃度  $x = 0.130$  結晶では  $H = 3.7$  kOe で飽和に達した。Sc 濃度  $x = 0.130$  では低磁場領域で磁化のなだらかな上昇が測定され、ヘリカル磁性の発現が示唆された。

Fig.2 に Sc 濃度  $x = 0.130$  結晶の磁化  $\sigma$  の温度変化を示す。温度  $T$  の上昇とともに磁化は一度増加し、200 K 付近で極大値を取った後に減少し、Néel 点で 0 となった。極大値を取るの、ヘリカル磁性からフェリ磁性へ磁気相転移したためと考えられる。

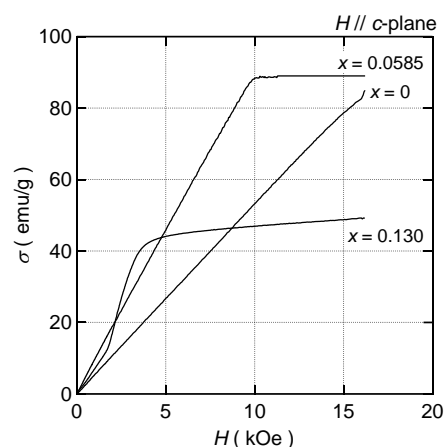


Fig.1 Magnetization curves of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$  at 77 K ( $H//c$ -plane).

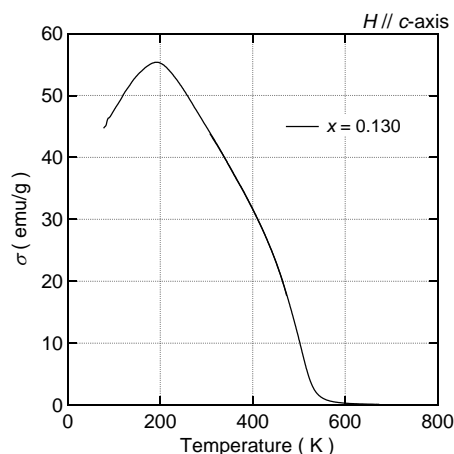


Fig.2 Temperature dependence  $\sigma$  for the  $x = 0.130$  crystal.

## Co 置換 M 型フェライトにおける Co のサイト選択性: <sup>59</sup>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: <sup>59</sup>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<sup>1)</sup>。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<sub>1</sub> 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<sup>2)</sup>。そのため, 限られた Co 量で磁気特性を改善するには, 4f<sub>1</sub> 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<sup>1)</sup>, その <sup>59</sup>Co-NMR 実験を行ったところ, Co 組成が大きくなると伴に, Co の 4f<sub>1</sub> サイト選択性が向上することを見出した<sup>2)</sup>。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 <sup>59</sup>Co-NMR の結果<sup>2,4)</sup> 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

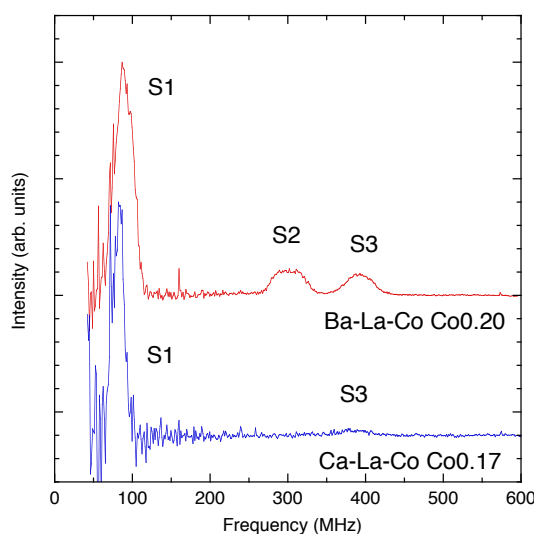
新たに Co 組成がおよそ 0.2 の 2 試料の <sup>59</sup>Co-NMR 実験を行った。フラックス法で作製した単結晶をパウダーにして用いた。一方は Ba<sub>0.70</sub>La<sub>0.30</sub>Fe<sub>11.80</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>12</sub>, もう一方は Ca<sub>0.53</sub>La<sub>0.56</sub>Fe<sub>11.74</sub>Co<sub>0.17</sub>O<sub>12</sub> (文献 3 の #3) である。組成は WDX 分析組成である。<sup>59</sup>Co-NMR 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 <sup>59</sup>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<sup>2)</sup> とよく似ている。90 MHz 付近の信号 (S1) が四面体配位の 4f<sub>1</sub> 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<sup>2)</sup>。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<sub>1</sub> 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<sub>1</sub> 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<sub>1</sub> サイト選択率を, 同程度の Co を含む Sr-La-Co 系試料の値と併に示す。アルカリ土類金属サイトが Ba → Sr → Ca と変化するのに伴い, Co の 4f<sub>1</sub> サイト選択率が向上する傾向を示す。

System	Co content	c/a	4f <sub>1</sub> occupation ratio
Ba-La-Co	0.20	3.9282	0.72
Sr-La-Co	0.15	3.9122	0.75 <sup>2)</sup>
Sr-La-Co	0.28	3.9098	0.83 <sup>2)</sup>
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).