解説

Co 置換 M 型フェライト磁石中の Co の役割:⁵⁹Co-NMR による研究

中村 裕之*

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, 〒606-8501京都市左京区吉田本町.

The Function of Co in Co-substituted M-type Ferrites: ⁵⁹Co-NMR Study

Hiroyuki NAKAMURA*

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

Received November 25, 2019; Revised November 29, 2019; Accepted December 2, 2019

ABSTRACT

The uniaxial magnetic anisotropy of the magnetoplumbyte-type (M-type) hard ferrite magnet is improved by the substitution of small amount of Co for Fe. The Co atoms occupy at least 3 sites among 5 crystallographically inequivalent Fe sites. Different magnetic functions of Co are expected at the different sites because of different oxygen coordinations around the sites. We have revealed from ⁵⁹Co nuclear magnetic resonance experiment that only Co located at the tetrahedrally coordinated $4f_1$ site is responsible for the enhancement in the uniaxial anisotropy, demonstrating that the control of the Co occupation site is essentially important in the Co-doped M-type ferrite. If only the tetrahedrally coordinated $4f_1$ site were occupied by Co atoms, the magnetic performance can be improved more efficiently.

KEY WORDS

ferrite magnet, Co substitution, ⁵⁹Co-NMR, local magnetic anisotropy

1 はじめに

フェライト磁石は希土類磁石と共にハード磁石市場を二分 する主要な磁石であり、産業上重要である.フェライト磁石 は安価であることに存在意義があるため、高価な元素や希少 元素の使用を極力抑制する必要がある.一方で、産業界では 競争力維持のために絶え間ない性能向上競争があるが、その ための材料・プロセスコストの上昇も抑制する必要がある. 本研究は限られた資源・価格でより高い性能を持つフェライ ト磁石を開発するための指針を提案することを目的とした基 礎研究¹⁾の一部であり、母材である六方晶マグネトプランバ イト型(M型)フェライトの固有物性に関するものである. 特に本稿では特定のFeサイトに置換される Coの役割に注 目する.また、Co置換フェライト磁石の開発における⁵⁹Co-NMR 実験の可能性を検証する.

フェライト磁石の母材はM型(空間群 P6₃/mmc)のAFe₁₂O₁₉ (A = Ba, Sr, Ca, Pb...)である(Fig. 1 および Table 1 参照). その構造内には結晶学的に異なる 5 つの Fe サイトがあり, それらは Wyckoff 位置を用いて 2a, 2b, 4f₁, 4f₂, 12k と表記 される.全てのFeは3価($3d^5$)で、 $5\mu_B$ のスピンモーメン トを持つフェリ磁性体であり、2a, 2b, 12k がマジョリティ (上向き)スピン、 $4f_1$, $4f_2$ がマイノリティ(下向き)スピン である.酸素配位はサイトによって異なり、その結果、結晶 場が異なる.このことが磁性を検討する上では重要である. 大雑把には八面体配位($2a, 4f_2, 12k$)、四面体配位($4f_1$)、三 方両錐体配位(2b)に分類される.ここで注意すべきは、局 所対称性が立方対称ではなく、少なくとも三方歪を伴い、サ イトによってはさらに対称性が下がることである.それぞれ の歪の符号や、対称軸、中心のFe 原子の位置は様々で、物 理を考える上ではそのことがむしろ重要である².

もともとM型フェライトがハード磁石になり得るのは対称性の低い三方両錐サイト2bのFeが存在するためとされている.無置換系のM型フェライトではFeは3価で3d⁵のため,孤立原子の場合は軌道は丸く異方性の原因にはならないが,配位の対称性が悪い酸素の軌道と混ざることで3d分布が非対称成分が生じ異方性が現れると理解される.一方,最近の商用高性能フェライト磁石ではFeサイトをわずかなCoで置換することで性能が改善される.この場合,Coは結晶場の対称性によっては残留軌道磁気モーメントを持つので,

^{*} Corresponding author, E-mail: nakamura.hiroyuki.2w@kyoto-u.ac.jp



Fig. 1 Crystal structure of the M-type ferrite $AFe_{12}O_{19}$. Fe ions are located inside polyhedra. Oxygen ions are located at vertices of polyhedra. Circles represent A ions.

Table 1 Fe sites in the M-type ferrite (space group P63/mmc)

Wyckoff position	ion	moment	O coordination	site symmetry
2a	Fe^{3^+}	$+5 \ \mu_{\rm B}$	octahedral	3m
$4f_1$	Fe^{3^+}	$-5~\mu_{\rm B}$	tetrahedral	3 <i>m</i>
12k	Fe^{3^+}	$+5~\mu_{\rm B}$	octahedral	m
$4f_2$	Fe^{3^+}	$-5~\mu_{\rm B}$	octahedral	3 <i>m</i>
2b	Fe^{3^+}	$+5~\mu_{\rm B}$	bipyramidal	<i>6m</i> 2

それ自体が異方性の主因になると考えられるが、同時にサイ ト間の超交換相互作用を通じて Feの磁気モーメントが固定 されると期待される. Co置換M型フェライト磁石の代表は Fe³⁺の一部をCo²⁺(3d⁷)で置換し、その電荷補償としてSr²⁺ を La³⁺ で置換した Sr-La-Co 系³, あるいは Sr²⁺ でなく Ca²⁺ を 用いた Ca-La-Co $系^4$ である.いずれの系でもわずかな Co²⁺ を置換することで一軸異方性が向上し、また磁化が増大する ことで磁気特性が改善する. 式量当たりの磁化が増大するの はCo²⁺が主にマイノリティスピンサイトを占有するためと 予想されるが、異方性増強機構に関しては混乱があった.と いうのは、スピンマイノリティサイトは八面体配位の4f,か あるいは四面体配位の4f₁であるが、そのどちらがCoの優 先占有サイトかに関して異論があったからである. このこと は、次世代に向けたフェライト磁石高性能化指針を設定する 上では障害である. 我々はこの課題に対する解答を見つける ために、数年に渡って Co 置換 M 型フェライトの基礎研究を 固体化学的・固体物理学的観点から行った(その初期の結果 は文献3にまとめた). 最近の主要な成果は以下の2点である.

1つめは M 型フェライト磁石では特性改善の余地があること、すなわち今後の性能向上に対する展望が示せたことであ

る。商用のCo置換フェライト磁石ではCo組成はFel2に対 して高々0.3程度と考えられる.これは大気中合成ではCoに 固溶限があるからである. 大気中で Co 量が頭打ちになる理 由は系(A元素の種類)によって個別の事情があるが,Sr-La-Co系では、酸素ポテンシャルが低いと3価のFeが還元 されて2価のFeが出現する傾向があり、そのため、La置換 しても Co²⁺ 量が有効に増大しないためである.しかし,酸 素ポテンシャルをコントロールすると、実際にはCo置換量 を大幅に増やすことができる5). すなわち, 試料作製時の酸 素分圧を上げるとCoの固溶限は少なくともSrを全てLaで 置換できる程度まで(すなわち Col.0 程度まで)は増加する (文献4のFig.4参照). 異方性もCo濃度と共にほぼ直線的 に増大する.式量当たりの飽和磁化もCo濃度と共に増大す るようである. このことはCo置換フェライト磁石の(固有 物性としての)性能(飽和磁化や異方性)はほぼCo濃度で 決まっていて, 原料コストや製造コストを度外視するなら, 高性能化は十分可能で、M型フェライトが磁石としてのさ らなるポテンシャルを持つことを示している.

もう1つはCoの占有サイトがほぼ確立したことである. 文献3等でも述べたように、もともとCoの占有サイトは八 面体配位のマイノリティスピンサイト4f2であるとする説が 有力であった.しかし、KobayashiらはXAFSと中性子回折 のRietveld解析と組み合わせた実験からCoの占有サイトは 四面体配位の4f₁(マイノリティスピンサイト)と八面体配 位の2aと12k(マジョリティスピンサイト)であることを 提唱した(2a:4f₁:12k = 20%:40%:40%)⁶. 我々はこれら先行 研究の真偽を検証するために固体化学研究に見合った試料の 検討からスタートし、様々な試行錯誤を経て、最終的には第 一原理計算を組み合わせた Co に対する部分蛍光収量法 X 線 吸収スペクトル (PFY-XAS) 実験や軟 X 線 MCD 実験から、 Kobayashi らの議論を概ね支持する結論を得た⁷⁾. この結果は 第一原理計算に基づく安定性の議論からも支持された⁷⁾.結 局、Coの最優先占有サイトは四面体配位の4f,であるが、さ らにそれ以外にも八面体配位の2aおよび12kも同時に占有 する. Coは、一般には、単一サイトではなく複数のサイト を占有するという事実は、この後の議論との関連で重要である.

次の課題は、複数のサイトに分布したCoがどのような 役割を果たしているのか、性能向上に役立っているのか否 か、である.特定のサイトのCoは異方性増強には有効でな いか、あるいはむしろ有害かもしれない.この件に関して、 文献3執筆時には情報がなかったが、最近、進歩があったの で、本稿ではその点に触れる.この議論はもっぱら⁵⁹Co核の NMR実験に基づくので、NMR に馴染みの薄い読者の便宜の ために、以下では、実験や解析法についても詳しく述べる. なお、以下で述べる⁵⁹Co-NMR実験の結果は、フランス・ス トラスブールの Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)のC.Ményとの共同研究として、当地 の広帯域無同調 NMR装置を用いて測定した.この装置は広 い周波数範囲に観測される強磁性 NMR を測定することに特 化したものであるが、信号強度の信頼性と再現性が高く、広 帯域スペクトルを短時間で取得できる測定シーケンスが工夫 されている.このスペクトロメータを用いると、同一試料の 測定では同一の結果が再現される.

2⁵⁹Co-NMR 信号のサイト同定

Fig. 2 に Sr-La-Co 系試料の⁵⁹Co-NMR スペクトルの典型例 を示す⁸⁾. 用いた試料のCo組成は0.3程度であり、それとほ ぼ同量のLaを含むので、Fe³⁺をCo²⁺で置換したことによる 電荷補償が成り立っている(大気圧下で結晶育成すると Fe²⁺ の発生に伴い、Coの組成はLaの組成より小さくなる傾向を 示すが⁹⁾,本試料では酸素雰囲気下で結晶を育成し,Fe²⁺の 発生を抑制している).縦軸の信号強度はCo原子の個数に 対応するように必要な補正を加えた、すなわち、強度の周波 数依存性の電磁気学的補正や遷移確率の補正に加えて、後述 の信号増強効果の周波数依存性の補正も行っている. この実 験では外部磁場の印加はない。一見して分かるように少なく とも3種類の信号, すなわち, 3種類のCoが存在する. こ こで Fig. 2 の結果を得るのに用いた試料に関して多少説明を 加える. 試料はフラックス法で育成した単結晶試料を粉末化 したものを用いた.実は実用材をはじめとする多結晶試料の 実験を行うと、さらに別の⁵⁹Co-NMR 信号が観測される、こ れは、おそらくは異相の析出や粒表面の特異な Coの存在、 あるいは異なる電荷やスピン状態のCoの混在によると思わ れるが、このことが母相M相の信号同定を困難にする. 我々 は比較的大きな単結晶を粉末化し用いたので, M 相単相が 保証されている(実用材では特異な Coが保磁力に寄与する 可能性もあり、その意味で他の⁵⁹Co-NMR 信号の起源も重要 かもしれない). さて, 信号を低周波側から S1, S2, S3 と すると、Fig.2に示した試料の場合、S1の積分強度が全体の 約8割を占め、S2とS3がそれぞれ1割程度ずつである。

NMR は磁場で分裂した核スピン準位間の遷移を観測する. その基本式は

$$\omega = \gamma H \tag{1}$$

である. すなわち共鳴周波数ω (=2 πν) は磁場*H*に比例 する. γは核固有の量(核磁気回転比)である.⁵⁹Co核では



Fig. 2 Example of ⁵⁹Co-NMR spectrum of the Co-doped strontium ferrite⁸⁾.

 $\gamma/2\pi = 10.03$ MHz/T である. すなわち核が1Tの磁場を感じ れば、約10 MHz で共鳴が起きる.⁵⁹Coの γ が(他の核種と比 較して)大きいのに加えて、自然存在比が100% であるため、 ⁵⁹Co 核は NMR を観測しやすい核の1つとして知られる.⁵⁹Co の核スピンIは7/2 なので、局所対称性が立方対称からずれ ると核位置での電気四重極効果を考慮する必要があるが、強 い磁性体であるフェライトでは核四重極相互作用は磁気的相 互作用の分布(超微細磁場や反磁場の分布)に比べて相対的 に小さく、実質的には問題にならない.

強磁性体では、共鳴が外部磁場ではなく、電子系の磁気秩 序に伴う内部磁場(ここでは $H_{\rm hf}$ と表す)によって起き、ゼ ロ磁場でも(外部から磁場をかけなくても)共鳴が起きる. この場合、共鳴周波数 ω は内部磁場(超微細磁場)の大き さ $H_{\rm hf}$ に比例し、 $H_{\rm hf}$ は秩序化した磁気モーメント μ におおよ そ比例する. すなわち

$$H_{\rm hf} = A \ \mu \tag{2}$$

の関係がある. 観測しているのが磁性原子の核であるとき, $H_{\rm hf}$ の主因はオンサイトの磁性電子の寄与で,比例定数,す なわち超微細結合定数Aは核種が同じであればほぼ共通の 値をとる.実際,多くの3d磁性体等でこのような関係が成 り立つことが知られている.3d遷移金属のAは経験的にも 理論的にも概ね–10 T/µ_B程度(Coの場合は–12 T/µ_B程度¹⁰⁾) である.符号がマイナスなのは内部磁場の向きが磁気モーメ ントの向きと逆であることを意味するが,これは,3d電子 と内殻s電子と交換相互作用によって,核位置のs電子のス ピンがd電子と逆向きに分極するからである.式(1),(2)の 関係を用いれば,⁵⁹Co-NMRの共鳴周波数はCoの磁気モーメ ント1µ_Bあたりおよそ120 MHz ということになる.

強磁性状態の Co の NMR は歴史上初めて観測された強磁 性 NMR であり^{11), 59}Co 核の強磁性 NMR は最も観測しやす い NMR の1つでもある.その意味では⁵⁹Co 核は最も古典的 な NMR 核であり, ⁵⁹Co-NMR は既に確立しているように見え る.例えば,純金属 Co の NMR を観測すると 220 MHz 付近 に強い信号が観測される.金属 Co の磁気モーメントが 1.7 μ_B であることを考慮すると,共鳴周波数 220 MHz は合理的な 値である.

しかし一方で, Co は化合物中では軌道磁気モーメントは 必ずしも消失せず, この場合の Co-NMR は全く侮れない. 軌道磁気モーメントがある場合, オンサイトの磁性電子によ る内部磁場は

$$H_{\rm hf} = A_{\rm spin} \,\mu_{\rm spin} + A_{\rm orb} \,\mu_{\rm orb} \tag{3}$$

で表される. すなわち磁気モーメントのスピン成分と軌道成 分は内部磁場に独立に効く. 式(2)のA, μ はそれぞれ A_{spin} , μ_{spin} で, 式(2)は式(3)の軌道項を無視した場合に相当する. 前述のように, Coの場合, A_{spin} は $-12 T/\mu_B$ 程度である. A_{orb} については, 系統的な研究が限られ確定値とは言い難いが, おおよそ $A_{orb} = 50-70 T/\mu_B$ が見積もられている¹²⁾. すなわち $|A_{orb}|$ は $|A_{spin}|$ よりずっと大きく,軌道成分がある場合,内部 磁場 H_{hf} はむしろ μ_{orb} に強く依存する. A_{spin} と A_{orb} の符号が逆 であることを考慮すると,たとえスピン磁気モーメントの大 きさが既知でも,軌道モーメントが定まらない限り,共鳴が どの周波数域に観測されるか全く予測できない.式(3)によ れば, A_{spin}, A_{orb}, μ_{spin}が既知であれば,原理的には観測周波 数から μ_{orb} が予測できるが,多くの場合 A_{spin}, A_{orb} の値が無 視できない誤差を含むので,NMR 実験のみから定量的な議 論をするには限界がある.なお,以上の議論は観測核のオン サイト磁場のみを考慮したものなので,周囲の原子からのト ランスファー磁場や反磁場等の効果によってさらに複雑になる.

Fig. 2では、少なくとも3種類の信号が存在することが分かり、Coは少なくとも3つのFeサイトを占有する.しかし、 これらの信号がどのサイトを占有するCoに対応するか同定 するのは簡単ではない.本研究では、他の実験の情報を頼り に辻褄が合うようにアサインする.我々のグループ内で行っ たPFY-XAS実験によれば、四面体配位の4f₁サイトが最優 先占有サイトであることは疑いないので⁷⁾、最も信号強度の 強いS1を四面体配位の4f₁サイトのCoに、高周波側に観測 される弱いS2とS3は4f₁以外のCo占有サイト、2aおよび 12k,にアサインするのが尤もらしい.2aと12kはどちらも 八面体配位で局所環境が似ているので同様な周波数領域に観 測されることは自然である.2aと12kの区別は近接原子の配 位関係等からある程度予測できるが、議論が曖昧になること が避けられないので、ここでは敢えて区別せず、これ以上立 ち入らない.

試みに、 $A_{spin} = -12 \text{ T}/\mu_B$, $A_{orb} = +60 \text{ T}/\mu_B$, $\mu_{spin} = 3 \mu_B \ge voj$ 値を用いると,式(3)より,軌道磁気モーメントの大きさは、 四面体配位の4f₁サイト、八面体配位の2a/12kサイトに対し て、それぞれ0.7 μ_B /Co, 1.1–1.3 μ_B /Co 程度となる.ただし、 観測されている H_{hf} はどちらの場合も正であるとした.4f₁サ イトに関しては、共鳴周波数の外部磁場依存性から H_{hf} の観 測値が正であることが分かっているが¹⁵⁾, 2a/12kサイトに対 しては仮定である.なお、上述の通り、これらはあくまで目 安で、 $A_{orb} \approx \mu_{spin}$ の値の取り方やトランスファー磁場の取扱 いに大きく依存する.

3 強磁性 NMR の信号増強効果

磁気モーメントの磁化容易方向をz軸とする.一軸異方性 は、z軸方向の異方性磁場 H_a に置き換えられる.NMR実験 では核スピン系を励起するのに共鳴周波数 ω の振動磁場 H_1 を加える(H_1 の大きさを $H_1 \cos(\omega t)$ とする).このとき、電 子の磁気モーメントMは $H_a + H_1$ の有効磁場を感じる.電子 系の運動はTHzのオーダーであるのに対し ω はMHzのオー ダーなので、Mは $H_a + H_1$ の運動に追随しz軸の周りを周波 数 ω で歳差運動する.その様子をFig.3に示す.共鳴にはz軸に垂直な成分が効くので、図ではそれを H_1 上とした.Mの 回転の結果、Mがつくる超微細磁場 H_{hf} も回転する.(図で は H_{hf} をMと逆向きに描いてあるが、軌道成分がある場合、 そうとは限らないことに注意.)このとき核スピン系は ω で 回転する磁場 H_{hf} 上を感じる.一般に $H_{hf} >> H_1$ なので、Mの



Fig. 3 The relationship between local anisotropic field H_a , electronic magnetization M, hyperfine field at the nuclear site H_{hf_a} and RF oscillating field H_1 .

揺らぎによって核スピンが感じる振動磁場が元の RF 磁場 H_1 から増強されることになる.この効果は信号増強効果とよば れ、強磁性 NMR の特徴の1つである¹³⁾.増強因子 η は、Mと H_a がなす角度 θ が小さいとき、幾何学的関係より

$$\eta = H_{\rm hf} \perp / H_{\rm 1} \perp = H_{\rm hf} / H_{\rm a} \tag{4}$$

である.重要なことは増強因子 η が異方性磁場の大きさ H_a の関数であることである. η は H_a に反比例するが,直感的には,異方性磁場が大きくなればMがz軸方向に固定される傾向が強くなり,Mの振動が抑制されることに対応する.式(4)は、 η が分かれば H_a が評価できることを意味する. NMR は局所プローブであり、特定の核位置、すなわち特定の結晶学的サイトを選択的に見る.よって、 η (すなわち信号増強効果)のサイト依存性を通じて各サイトの局所的な H_a が分かる.この局所的な H_a を復元磁場 restoring field とよぶこともある.式(4)は Coの強磁性 NMR が観測された当初から知られている関係であるが¹¹⁾、NMR の信号増強効果から局所的な H_a の議論を試みた研究例¹⁴⁾ は限られる.

強磁性体の NMR で注意すべきこととして,磁区と磁壁の 信号の区別の問題がある.一般には信号増強効果は磁壁信号 の方が大きい(弱い RF 磁場で共鳴が起きる).磁壁からの 信号の場合,増強因子は試料(粒子)のサイズにも依存する. 上述の議論は磁区からの信号を見ている(あるいは少なくと も反映している)ことが前提である.ただし,実験的には磁 区と磁壁の信号が明確に区別できるとは限らないので,結果 の解釈には注意を要する.

さて、 H_a を評価するには、 η を評価する必要がある. 強磁 性 NMR の最良の共鳴はある特定の H_1 で起きる. それを H_1^{opt} とする. そのときの信号増強因子を η とする. いま、増強効 果が全くない系で同じ核種の NMR を観測したとき,最良の 共鳴条件となる *H*₁ を *H*₁^{null} とすると,*H*₁^{opt}:*H*₁^{null} = 1:η,すな わち

$$\eta = H_1^{\text{null}} / H_1^{\text{opt}} \tag{5}$$

が成り立つはずである.よって,測定試料での*H*1^{opt}が分か ればηが決まるが,*H*1^{opt}は最良条件を与える RF パワーと 1:1 対応である.式(4)より

$$H_{\rm a} = (1/\eta) H_{\rm hf} = (H_{\rm hf}/H_1^{\rm null}) H_1^{\rm opt} = \beta H_1^{\rm opt}$$
(6)

となる.βは装置や実験条件に依存する定数であるが,同じ 核種ではある程度共通の値をとると考えられ,経験的に定ま る.ただし,定量的な意味を求めるのは困難で,ある種便宜 的なパラメータと考えるべきである.本研究では局所的な *H*_aの試料間の相対変化を議論するため,以上の方法論が意 味を持つことになる.

いま,パルス法 NMR の古典描像に立てば,最良の共鳴条 件が,例えば,核スピンが z 軸から 90° 倒れたとき (90° 条 件)であるとき,

$$\gamma H_1 t_{\rm w} = \pi/2 \tag{7}$$

である. t_w は RF パルスの幅である. 共鳴条件が常に90°条 件とは限らないが, 共鳴条件では $H_1 t_w = -$ 定の関係が成り 立つ. 上述の通り, H_1 は RF パルスのパワーにスケールする ため, パルス幅一定の条件では信号強度を RF パワーの関数 として測定し, H_1^{pert} を求めることを通じて H_a が求まる. 一 方, RF パワーが一定の条件で実験を行うなら, パルス幅 t_w の関数として信号強度を追うことでηが評価できる. NMR 実験では t_w を調整して最良共鳴条件を探すことの方が普通 だが, 同一物質内の異なるサイトの信号で最良条件を与え る t_w が異なるということはηが異なることを意味する. 実は Fig. 2 で示したスペクトルは単に強度の周波数異存性を測定 したものではなく, パルス幅 t_w 一定の条件で信号強度の RF パワー依存性を測定して, それを適切な関数でフィットし積 分したものである. すなわち, 実際には周波数と RF パワー 依存性の両方を測定しプロットしたものである.

4 異なるサイトのCoの局所磁気異方性

Sr-La-Co系試料の異なる Co組成を持つ4 試料に対して, 上述の方法を用いて局所異方性磁場(復元磁場)の Co濃度 依存性を測定した.その結果を Fig.4 に示す⁸⁾. 試料の素性 は文献7に述べた通りである.測定温度は2K である.図の 中段が四面体配位の4f₁ サイト,下段が八面体配位の2a/12k サイトの結果である.図の上段には同試料に対する巨視的磁 化曲線から求めた異方性磁場(5Kの値)を示した.これら のグラフの比較から分かるように,4f₁ サイトの局所異方性 磁場のふるまいは巨視的異方性磁場のそれと良く対応するの に対し,八面体配位の2a/12k サイトはむしろ逆相関になっ ている.このことは Sr-La-Co系M型フェライトでは4f₁ サイ トの Coのみが一軸異方性の増強に寄与し,2a/12k サイトの



Fig. 4 Co concentration dependences of the macroscopic anisotropy, H_a , estimated from magnetization curves (top), the local anisotropy field of Co at the tetrahedrally coordinated $4f_1$ site (middle) and those of octahedrally coordinated 2a/12k sites (bottom) in the Sr-La-Co ferrites⁴). The local anisotropy field, which is denoted by H_r instead of macroscopic H_a to discriminate them, was estimated from the enhancement in ⁵⁹Co-NMR signal intensity⁸).

Coは、4f₁サイトより大きな軌道磁気モーメントが期待され るものの、異方性増強には有効でないことを示唆している. 言い換えると、2a/12kサイトのCoは軸性でなく面内異方性 である可能性が高い.前節でコメントしたように、局所異方 性の評価はデリケートな問題も様々含むため、今後さらに検 証を続ける必要はあるが、もし上の議論が正しいのであれ ば、限られたCo量でより有効に磁気特性を向上させるには、 Coをできるだけ四面体配位の4f₁サイトに集中させればよい.

5 Coのサイト選択置換の可能性

Coを4f₁サイトに集められるか否か,すなわちCoのサイト選択置換の可能性については,既にポジティブな結果が得られている.上記のSr-La-Co系M型フェライトの4試料に対して各サイトの信号強度の比較からCoサイトの選択性が議論できる.これら4試料ではCo濃度が増大すると,全体としてのCo量が増えているにもかかわらず,驚くことに2a/12kサイトに対応するNMR信号強度が減少する⁸⁾.このことはCo濃度の増大に伴いCoの4f₁サイトの選択性が向上することを表す.信号強度比から求めたCoの4f₁サイト選択率のCo濃度依存性をFig.5に示す.ただし,この図で示した4f₁サイト選択率の数値は,多少,過大評価になっている可能性がある.信号強度は,信号増強効果の補正を除くと,周波数の2乗で割る補正を行っているが,各信号で共鳴周波



Fig. 5 Co concentration dependence of the $4f_1$ -site selectivity ratio of Co in the Sr-La-Co ferrites.

数が大きく異なるため、補正係数が2桁に及び、その影響が 大きくなるからである.いずれにせよ、Fig.5の結果は、何 らかのパラメータを制御することでCoを4f₁サイトに集め ることができることを示している.現在、その支配因子を明 らかにするために、Sr-La-Co系以外のCo置換M型フェライ トを対象とした研究を進めているが、その結果の報告は別稿 に譲ることにする.

6 ま と め

Co置換M型フェライトに対する⁵⁹Co-NMR実験の有効性 を議論した.強磁性体のNMRに馴染みのない読者への便宜 のため、強磁性NMRの基本的な部分から説明を加えた. ⁵⁹Co-NMR実験を通じてM型フェライト中のCoのサイト選 択性の議論が可能であるが、同時にCo各サイトの局所異 方性磁場が評価できる可能性がある.Sr-La-Co系M型フェ ライトでは、Coは四面体配位の4f₁サイトと八面体配位の 2a/12kサイトを占有するが、一軸異方性増強に有効なのは 4f₁サイトのCoのみであることを示唆した.またCoを4f₁サ イトのみに集められる可能性も示した.以上の情報が次の世 代の高性能フェライト磁石の開発の加速の一助となれば幸い である.

なお、NMR 実験を本稿で紹介した議論に応用するには、 NMR 信号強度(の周波数依存性)の高い信頼性と再現性が不可欠である.残念なことに、目的に沿う NMR 装置が手近にない.現在、その開発を目指しているが、それには測定シーケンスの工夫に加えて専用のハードウェア開発が必要である.

辞

鯯

本研究は和氣剛,田畑吉計(京大工),Christian Mény (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg)と の共同研究である.⁵⁹Co-NMR実験はIPCMSの無同調NMR スペクトロメータを用いて行った.本稿に示した実験結果の 一部はHIP合成試料を用いたもので,その合成には加藤将 樹,廣田健(同志社大学)の協力を得た.また,本研究で用 いた試料の一部はJST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革 新的次世代高性能磁石創製の指針構築」の援助で作製され た.NMR実験は同産学共創プロジェクト研究を引き継ぐも ので,科研費(17K06793)の援助で行われた.同プロジェ クトの共同研究者や,有益なコメントいただいた磁石を専門 とする産学会の多くの関係者に感謝する、NMR 関連では酒 井宏典(原研先端基礎研)との議論に感謝する(以上敬称略).

文 献

- 1) H. Nakamura: J. Magn. Soc. Jpn, 13 (2018) 59 (in Japanese).
- J. Inoue, H. Nakamura, H. Yanagihara: T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues), 3 (2019) 12.
- K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi: J. Magn. Soc. Jpn., 23 (1999) 1093.
- Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, S. Toyota: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 55 (2008) 541.
- 5) T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, H. Nakamura: Mater. Res. Bull., **104** (2018) 87.
- Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi, T. Nakagawa: J. Ceram. Soc. Jpn., 119 (2011) 285.
- 7) H. Ikeno, H. Kobayashi, et al.: in preparation.
- H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Mény: J. Phys. Mater., 2 (2019) 015007.
- 9) A. Shimoda, K. Takao, K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: J. Solid State Chem., **239** (2016) 153.
- 10) R. E. Watson, A. J. Freeman: Phys. Rev., 123 (1961) 2027.
- 11) A. C. Gossard, A. M. Portis: Phys. Rev. Lett., 3 (1959) 164.
- 12) See references cited in Ref. 14.
- for example, E. A. Turov, M. P. Petrov: Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets, Halstead Press, New York, 1972.
- for example, P. Panissod, C. Mény: Appl. Magn. Reson., 19 (2000) 447.
- H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takao, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura: Phys. Rev. B, 98 (2018) 064403.