

解説

Co 置換 M 型フェライト磁石中の Co の役割： ^{59}Co -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: ^{59}Co -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 magnetoplumbite-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 ^{59}Co 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, ^{59}Co -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 ^{59}Co -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 $P6_3/mmc$) の $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb} \dots$) 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, $4f_1$, $4f_2$, 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 $3d^5$ 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によって $3d$ 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

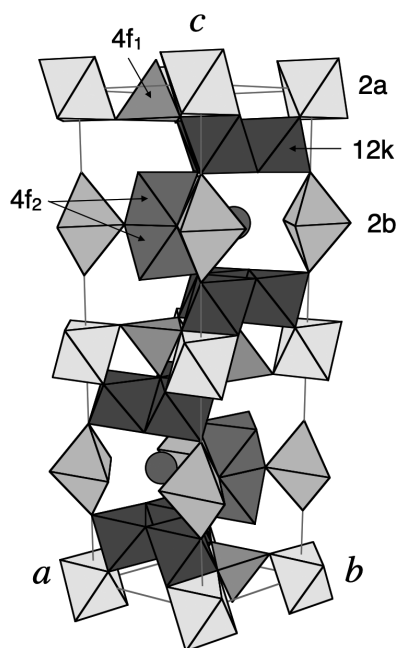


Fig. 1 Crystal structure of the M-type ferrite $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Fe ions are located inside polyhedra. Oxygen ions are located at vertices of polyhedra. Circles represent A ions.

Table 1 Fe sites in the M-type ferrite (space group $P6_3/mmc$)

Wyckoff position	ion	moment	O coordination	site symmetry
2a	Fe^{3+}	$+5 \mu_B$	octahedral	$\bar{3}m$
$4f_1$	Fe^{3+}	$-5 \mu_B$	tetrahedral	$3m$
12k	Fe^{3+}	$+5 \mu_B$	octahedral	m
$4f_2$	Fe^{3+}	$-5 \mu_B$	octahedral	$3m$
2b	Fe^{3+}	$+5 \mu_B$	bipyramidal	$\bar{6}m2$

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 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} ($3d^7$)で置換し、その電荷補償として Sr^{2+} を La^{3+} で置換したSr-La-Co系³⁾、あるいは Sr^{2+} でなく Ca^{2+} を用いたCa-La-Co系⁴⁾である。いずれの系でもわずかな Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 $4f_2$ かあるいは四面体配位の $4f_1$ 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Fe12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（4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 Co^{2+} 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Co1.0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 $4f_2$ 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 $4f_1$ （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: $4f_1$: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 $4f_1$ 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。

2 ^{59}Co -NMR 信号のサイト同定

Fig. 2 に Sr-La-Co 系試料の ^{59}Co -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、 Fe^{3+} を Co^{2+} 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 Fe^{2+} 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、 Fe^{2+} 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 ^{59}Co -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 ^{59}Co -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単位間の遷移を観測する。その基本式は

$$\omega = \gamma H \quad (1)$$

である。すなわち共鳴周波数 ω ($=2\pi\nu$) 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。 ^{59}Co 核では

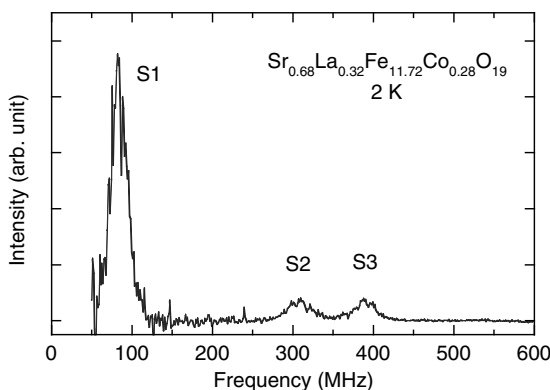


Fig. 2 Example of ^{59}Co -NMR spectrum of the Co-doped strontium ferrite⁸⁾.

$\gamma/2\pi = 10.03 \text{ MHz/T}$ である。すなわち核が 1 T の磁場を感じれば、約 10 MHz で共鳴が起きる。 ^{59}Co 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、 ^{59}Co 核は NMR を観測しやすい核の 1 つとして知られる。 ^{59}Co 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氣的相互作用の分布（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_{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_{hf} に比例し、 H_{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

$$H_{\text{hf}} = A \mu \quad (2)$$

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_{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 $-10 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ 程度（Co の場合は $-12 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ 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、 ^{59}Co -NMR の共鳴周波数は Co の磁気モーメント $1 \mu_{\text{B}}$ 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 ^{59}Co 核は最も古典的な NMR 核であり、 ^{59}Co -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 $1.7 \mu_{\text{B}}$ 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

$$H_{\text{hf}} = A_{\text{spin}} \mu_{\text{spin}} + A_{\text{orb}} \mu_{\text{orb}} \quad (3)$$

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 $-12 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ 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がたいが、おおよそ $A_{\text{orb}} = 50\text{--}70 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ が見積もられている¹²⁾。すなわち $|A_{\text{orb}}|$ は $|A_{\text{spin}}|$ 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ます。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 $4f_1$ 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 $4f_1$ サイトの Co に、高周波側に観測される弱い S2 と S3 は $4f_1$ 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、 $A_{\text{spin}} = -12 \text{ T}/\mu_B$ 、 $A_{\text{orb}} = +60 \text{ T}/\mu_B$ 、 $\mu_{\text{spin}} = 3 \mu_B$ という値を用いると、式 (3) より、軌道磁気モーメントの大きさは、四面体配位の $4f_1$ サイト、八面体配位の 2a/12k サイトに対して、それぞれ $0.7 \mu_B/\text{Co}$ 、 $1.1\text{--}1.3 \mu_B/\text{Co}$ 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。 $4f_1$ 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} や μ_{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。一軸異方性では、 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 $H_a + H_1$ の運動に追従し 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 $H_{1\perp}$ 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 $H_{\text{hf}\perp}$ を感じる。一般に $H_{\text{hf}} \gg H_1$ なので、 M の

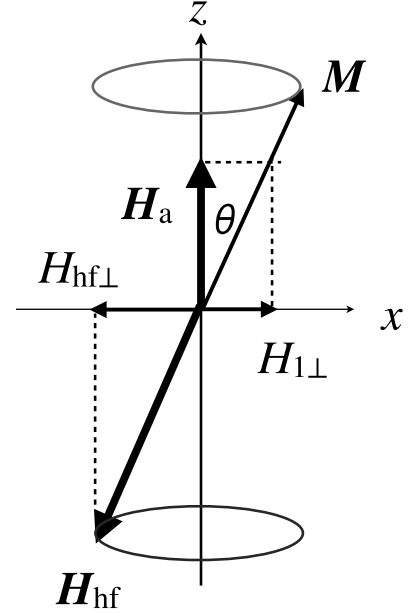


Fig. 3 The relationship between local anisotropic field H_a , electronic magnetization M , hyperfine field at the nuclear site H_{hf} , and RF oscillating field H_1 .

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

$$\eta = H_{\text{hf}\perp}/H_{1\perp} = H_{\text{hf}}/H_a \quad (4)$$

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对应する。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、 $H_1^{\text{opt}}:H_1^{\text{null}}=1:\eta$, すなわち

$$\eta = H_1^{\text{null}}/H_1^{\text{opt}} \quad (5)$$

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

$$H_a = (1/\eta) H_{\text{hf}} = (H_{\text{hf}}/H_1^{\text{null}}) H_1^{\text{opt}} = \beta H_1^{\text{opt}} \quad (6)$$

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、核スピンの z 軸から 90° 倒れたとき(90° 条件)であるとき、

$$\gamma H_1 t_w = \pi/2 \quad (7)$$

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 $H_1 t_w = \text{一定}$ 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^{opt} 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依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2 Kである。図の中段が四面体配位の $4f_1$ 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(5 Kの値)を示した。これらのグラフの比較から分かるように、 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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

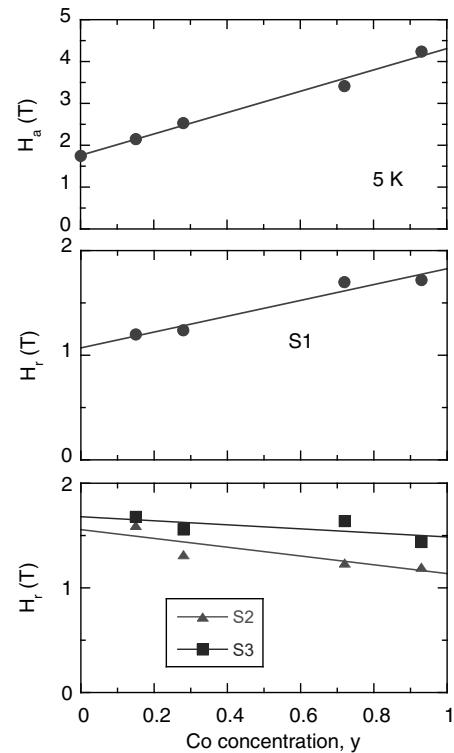


Fig. 4 Co concentration dependences of the macroscopic anisotropy, H_a , estimated from magnetization curves (top), the local anisotropy field of Co at the tetrahedrally coordinated $4f_1$ site (middle) and those of octahedrally coordinated $2a/12k$ sites (bottom) in the Sr-La-Co ferrites⁹⁾. The local anisotropy field, which is denoted by H_t instead of macroscopic H_a to discriminate them, was estimated from the enhancement in ^{59}Co -NMR signal intensity⁸⁾.

Coは、 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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 $4f_1$ 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

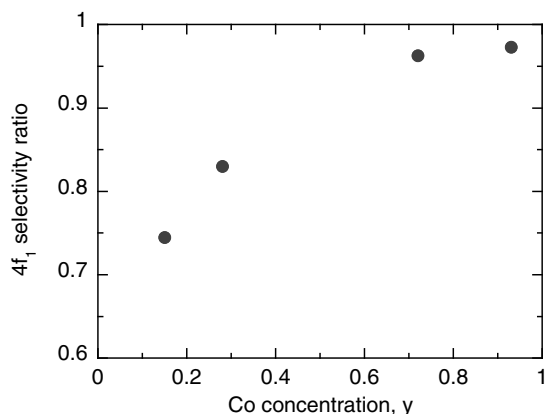


Fig. 5 Co concentration dependence of the 4f₁-site selectivity ratio of Co in the Sr-La-Co ferrites.

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とする。

6 ま と め

Co置換M型フェライトに対する ^{59}Co -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。 ^{59}Co -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。

謝 辞

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。 ^{59}Co -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).
- 2) J. Inoue, H. Nakamura, H. Yanagihara: T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues), **3** (2019) 12.
- 3) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi: J. Magn. Soc. Jpn., **23** (1999) 1093.
- 4) 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.
- 6) Y. Kobayashi, E. Oda, T. Nishiuchi, T. Nakagawa: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011) 285.
- 7) H. Ikeno, H. Kobayashi, et al.: in preparation.
- 8) 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.
- 13) for example, E. A. Turov, M. P. Petrov: Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets, Halstead Press, New York, 1972.
- 14) for example, P. Panissod, C. Mény: Appl. Magn. Reson., **19** (2000) 447.
- 15) 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.