

スピネル型鉄酸化物の電子スピン共鳴 (ESR)

Electron Spin Resonance (ESR) for Iron-Based Spinel Oxide

東京電機大学¹, 物質・材料研究機構²○石井 聡¹, 中根 茂行², 楠田 浩樹¹, 名嘉 節²Dept. of Physics, Tokyo Denki Univ.¹, NIMS²,°S. Ishii¹, T. Nakane², H. Kusuda¹, T. Naka²

E-mail: s.ishii@mail.dendai.ac.jp

【はじめに】様々な研究分野で精力的に研究が行われているスピネル型遷移金属酸化物の魅力は、結晶内に存在する2つの陽イオンサイト(A, B サイト)に位置する金属元素が多様な電子状態を取りうるところにある。この視点で見た場合、A サイトに多様な電子状態を取りうる Fe^{2+} を持つ FeAl_2O_4 も多様な物性を示すのではないかと期待することができるが、実際には、酸化されやすい Fe の価数制御が難しく高純度の試料が得にくいことから研究報告は少なかった。最近、我々はこの FeAl_2O_4 の作製に成功し、その磁性は電子状態から予想される反強磁性ではなく、スピングラスであることを報告した[1]。そして、 FeAl_2O_4 がスピングラス化する原因を、相内に微量に存在する Fe^{3+} の ESR シグナルから推測し、 Fe^{2+} と Al^{3+} のサイト置換が FeAl_2O_4 の磁性に大きな影響を及ぼしている可能性について述べた。しかし、 FeAl_2O_4 (原則として Fe は Fe^{2+}) 内に微量に存在する Fe^{3+} を足掛かりとする ESR 測定から、A, B 両サイトに存在する Fe^{2+} 間に働く磁気的相互作用を予測し、明確なモデルを提唱するには、関連試料の ESR シグナルとの整合性にも配慮した、より詳細な検証が必要だった。そこで我々は、サイト置換量が異なる試料を前回より多く取り揃えとともに、関連試料についても調べ、磁性の起源として鉄を含むスピネル型鉄酸化物の局所構造と磁気特性との相関を ESR スペクトルから議論する解析法の構築を目指した。本発表では、そこで得られた知見について報告する。

【実験と結果】 FeAl_2O_4 試料は、低酸素分圧条件 ($\approx 10^{-2}$ Pa) の固相反応焼結法で作製した。原料として FeO (99.5 %)と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (97 %)を定比に秤量・混合したペレットを石英管に真空封入した。続いて、それを電気炉中に設置し温度を 1200°C まで昇温した後、24 時間保持してから室温まで冷却した。冷却速度を 5°C/h 及び 25°C/h にして除冷した場合と、クエンチした場合の3種類の冷却を行うことで、サイト置換量を変化させた試料を作製した。Fig. 1 は、得られた試料の XRD である。全ての試料は FeAl_2O_4 のピークのみを示し、不純物は出来ていなかった。一方、これらの試料の室温 ESR では、Fig. 2 に示すように試料によって中心磁場や線幅の異なる複数のシグナルを観測した。こうした結果は、局所磁場やスピンスピン緩和時間の異なる、磁気秩序の乱れた微構造が存在し、それぞれがスピングラス相となる可能性を示している。

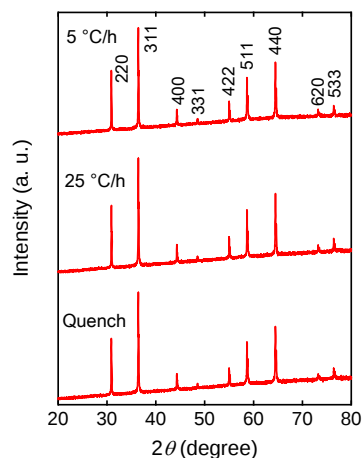


Fig. 1 XRD patterns of FeAl_2O_4 sintered with the different cooling rates.

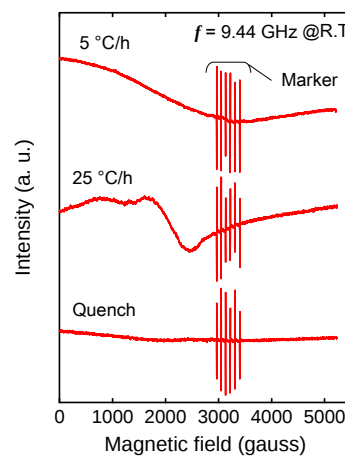


Fig. 2 ESR signals of FeAl_2O_4 sintered with different cooling rates.

[1] 石井聡, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-514-7 (2017).