鉄酸化物 FeWO_4 の電子状態

Electronic State of Iron Oxides FeWO_4

川中 浩史、宮本麗花^{*}、西原美一^{*}

電子技術総合研究所、茨城県つくば市梅園1-1-4 (〒305-8568)

^{*}茨城大学、茨城県水戸市文京1-1-4 (〒310-8512)

H. Kawanaka, R. Miyamoto,^{*} and Y. Nishihara^{*}

Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

^{*}Ibaraki University, 2-2-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512

(2000年10月5日受理、2001年1月24日採録)

FeWO_4 is an antiferromagnet with $T_N = 70$ K. A Mössbauer spectroscopy measurement shows that the hyper-fine field is 41.2 kOe at 4.2 K. This small hyper-fine field suggests that a large orbital current which is induced by the spin-orbit interaction, cancels a large part of the magnetic field caused by electron spins. From the fact that most of the hyper-fine fields in Fe^{2+} high-spin compounds have values smaller than those expected from $S = 2$, we have to consider the effect of orbital magnetic current.

Key words: FeWO_4 , iron state, Fe^{2+} , Mössbauer spectroscopy

1. はじめに

遷移金属酸化物は高温超伝導、巨大磁気抵抗等を示す物質として注目されている¹⁾。我々は鉄を含む酸化物の研究から、磁性および伝導の起源としての鉄の電子状態、すなわちスピン、電荷状態の研究を行ってきた^{2,3,4)}。その結果、ダブルペロブスカイト型化合物 Sr_2FeWO_6 中のFeは+2価のHigh-spin状態にあるが内部磁場がスピンのみから予想される値の $\sim 1/4$ 程度であることを見いだした。

そこで、酸化物中のFeの磁気状態について、さらに詳しく検討するため、 FeWO_4 の磁性について調べている。その結果 FeWO_4 も+2価のHigh-spin状態にあること、および

内部磁場は Sr_2FeWO_6 よりさらに小さいことが明らかになった。これらの結果は、2価のFeの磁性には軌道磁気モーメントの寄与が無視できないことを示しているものと思われる。

2. 実験方法

試料作製は固相反応法によって作製された。作製条件は粉末試料 Fe_2O_3 , WO_3 を化学当量比で秤量ペレットに整形後、石英管にアルゴンガス封入し1000℃、12時間の焼成を行い炉中冷却によって作製した。作製した試料は室温で粉末X線回折法で構造解析を行った。試料の回折パターンは、斜方晶系のferberite構造として解析できた (Fig. 1)。空間群は $P2_1/c$ で、この構造の特徴はFeのを囲むO八面体がc軸方向に稜を共有して並んでいることである。 $2\theta \sim 32^\circ$ の付近に不純物ピークがわずかに見られるが、不純物としては約3～5%の Fe_2WO_6 が入っていることが回折強度から見積もられた。

マクロな磁性測定は液体ヘリウム温度から室温までのSQUIDによる磁化測定を行った。測定は、外部磁場を1 kOeで、ゼロ磁場冷却、磁場中冷却を行った。また、 Co^{57} を線源としたMössbauer吸収スペクトル測定を液体ヘリウム温度から室温までの温度範囲で行った。

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of FeWO_4 at R.T.

3. 実験結果

3.1 FeWO₄の磁気転移

FeWO₄の帯磁率の温度依存性をFig. 2に示す。約70 Kで反強磁性転移を示し、高温ではキュリー・ワイス常磁性を示している。200 K付近での帯磁率のわずかな折れ曲がり是不純物であるFe₂WO₆の磁性が付加しているためである。常磁性帯磁率の温度変化から求めた有効磁気モーメントは、 $5.30 \mu_B$ で $S = 2$ で期待される $4.90 \mu_B$ よりも少し大きい。これは、軌道磁気モーメントがスピンの磁性に加わったものと考えられるかもしれない。

Fig. 2 Susceptibility of FeWO₄ as a function of temperature.

3.2 Mössbauer Spectroscopy

3.2.1 Mössbauer 吸収スペクトルの温度依存性

FeWO₄のMössbauer 吸収スペクトルの温度依存性をFig. 3に示す。77 K～室温までの全温度範囲でMössbauer Spectrumは2本の常磁性ピークからなり、1つの四重極分裂でfittingできる。四重極分裂の大きさは、温度が下がるとともに大きくなっていることがわかる。

3.2.2 FeWO₄の基底状態

4.2 KでのMössbauer 吸収スペクトルは、反強磁性秩序によって6本の磁気分裂ピークを示す。内部磁場の大きさ、四重極分裂、センターシフト、線幅をパラメーターとしてスペクトルフィッティングを行った結果がFig. 4の実線である。金属鉄を基準にとると、センターシフトは $+1.251 \pm 0.004$ mm/s、四重極分裂 ($e^2qQ/2$) は -1.849 ± 0.008 mm/sでありFeは2価のHigh-spin状態にあることを示している。内部磁場は 41.2 ± 0.3 kOeでFeが+2価のHigh-spin状態のFeの値としてはかなり小さい内部磁場である。

Fig. 3 Mössbauer spectra of FeWO₄ as a function of temperature.

Fig. 4 Mössbauer spectra of FeWO₄ at 4.2 K.

Figure 5にFeWO₄の四重極分裂の温度依存性を示す。参考としてSr₂FeWO₆の温度依存性も示した。四重極分裂は温度降下とともに1.5から2.2 mm/secまで大きく変化している。Sr₂FeWO₆は鉄の+2価のHigh-spin 状態を持つ物質であり、FeWO₄と同様に四重極分裂の温度依存性が大きい。この温度変化は立方対称歪み、およびさらに低対称の結晶場により生じたd軌道への電子分布が温度とともに変化することにより生じるもので第一、第二励起状態へのエネルギーを Δ_1 と Δ_2 とすると温度変化は、次式で与えられる。

$$F(T) = \frac{1 + e^{-2\Delta_1/kT} + e^{-2\Delta_2/kT} - e^{-\Delta_1/kT} - e^{-\Delta_2/kT} - e^{-(\Delta_1+\Delta_2)/kT}}{1 + e^{-\Delta_1/kT} + e^{-\Delta_2/kT}} \quad (1)$$

図中に実線で示してある温度変化は Δ_1 と Δ_2 としてそれぞれ、440 K、250 K得られたものである。

Fig. 5 Quadrupole splitting of FeWO_4 and Sr_2FeWO_6 as a function of temperature.

Figure 6は FeWO_4 のセンターシフトの温度変化を示したものである。センターシフトは、温度降下とともに1.10 mm/sから1.26 mm/sまで単調に増加する。

Fig. 6 Center shift of FeWO_4 as a function of temperature. Solid line is for guidance only.

4. 考察

鉄が+2価で $S = 2$ のHigh-spin状態をとり軌道磁気モーメントが凍結されていたとすると、核が感じる内部磁場としては $H \sim 400$ kOeが観測されるはずである。しかし、 FeWO_4 中のFeの状態は+2価 ($S = 2$) であるが、観測される内部磁場は41.2 kOeとかなり小さい。

Table 1.に鉄酸化物の+2価の物質のMössbauer効果から得られた、4.2 Kにおける内部磁場 (H)、四重極分裂 ($Q.S.$)、センターシフト ($C.S.$)を示す。四重極分裂と

センターシフトの値は2価のFeの値の分布の中にある。これらの物質では、内部磁場は鉄+2価の $S = 2$ のHigh-spin状態から期待される、 ~ 400 kOeよりもかなり小さい値を示している。

小野らは FeCl_2 が鉄+2価の $S = 2$ のHigh-spin状態で、内部磁場がほぼ0 kOeの物質であることが報告されている。 FeCl_2 における小さい内部磁場に関して、この異常は、軌道磁気モーメントによる内部磁場がスピン磁気モーメントによる内部磁場をキャンセルしているために内部磁場が現れないと考えられている⁵⁾。

もし、軌道磁気モーメントの寄与より、High-spinの2価の鉄の内部磁場が $S = 2$ のスピン磁気モーメントによる400 kOeより減少していると考えらるならば、これらの酸化物の軌道磁気モーメントの大きさは、 FeCl_2 , FeWO_4 , Sr_2FeWO_6 , FeMoO_4 、の順に小さくなっていることになり、内部磁場の大きさから軌道磁気モーメントの大きさの目安が得られることになる。

Table 1 Hyper-fine field, quadrupole splitting, and center shift of divalent iron oxides.

		$H(\text{kOe})$	$Q.S. (\text{mm/s})$	$C.S. (\text{mm/s})$
FeCl_2	5)	0 to 8	1.36	1.50
FeWO_4		41.2	1.85	1.25
Sr_2FeWO_6	2)	110	1.85	1.02
FeMoO_4 -II	6)	217	1.77	1.42

これらの物質の中でも、特に FeWO_4 は軌道磁気モーメントの影響が大きな物質であるといえる。2価の鉄を含む酸化物においては、軌道磁気モーメントの寄与を考えた磁性の検討が必要と考えられる。これらの物質の磁気構造、磁気異方性などについて検討することにより、軌道磁気モーメントの役割について明らかにすることは今後の興味ある課題であると考えられる。

5. まとめ

FeWO_4 は、 $T_N = 70$ Kの反強磁性絶縁体である。4.2 KでのMössbauer吸収スペクトル測定から FeWO_4 中のFeのセンターシフトは $+1.251 \pm 0.004$ mm/s、四重極分裂は -1.849 ± 0.008 mm/sであり+2価の鉄の状態にあることを示している。内部磁場は 41.2 ± 0.3 kOeでFeが+2価のHigh-spin状態にあるとしてはかなり小さい値である。+2価の鉄酸化物は、軌道磁気モーメントの寄与を考えた磁性の検討が必要な物質系であると考えられる。

文献

- 1) O. Kahn and C. J. Martinez: *Science*, **279**, 44 (1998).

- 2) H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama and Y. Nishihara : *J. Phys. Soc. Jpn*, **68**, 2890 (1999).
- 3) S. Toyama, H. Kawanaka, I. Hase, H. Bando and Y. Nishihara : *J. Mag. Soc. Jpn*, **24**, 483 (2000) .
- 4) R. Takahashi, H. Kawanaka, I. Hase, H. Bando and Y. Nishihara : *J. Mag. Soc. Jpn*, **24**, 479 (2000) .
- 5) K. Ono, A. Ito and T. Fujita : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 2119 (1964) .
- 6) A. W. Sleight, B. L. Chamberland, and J. F. Weiher : *Inorganic Chem.*, **7**, 1093 (1968).