

La-Co 共置換 M 型フェライトの Co の価数・スピン状態：

^{59}Co -NMR による研究

中村裕之, 高尾健太, 岡崎秀祐, 和氣剛, 田畑吉計, 酒井宏典*, C. Meny**

(京大工, *原子力機構, **IPCMS)

Valence and spin states of Co in La-Co cosubstituted M-type ferrite: ^{59}Co -NMR study

H. Nakamura, K. Takao, S. Okazaki, T. Waki, Y. Tabata, H. Sakai*, C. Meny**

(Kyoto Univ, *JARA, **IPCMS)

はじめに

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ の $x > y$ の試料に対する ^{59}Co -NMR 実験では、少なくとも 3 種の信号が観測される（占有サイトが 3 種以上ある）が、特に低周波域（90 MHz 付近）の最も強い信号の帰属・解釈に曖昧さを残していた [1]。そこで、 $x > y$ の試料以外に組成の異なる 2 試料を用意し、それらの比較実験から低周波信号の帰属の解明を試みた。

実験方法

使用した試料は全て Na_2O フラックス法で作製した単結晶を粉末にしたものである。2 試料の一方は x と y がほぼ等しい試料（育成時の酸素分圧 1 atm）。他方は Co のみ置換した試料 ($x = 0$) である。ゼロ磁場の広周波数域 NMR 実験は Strasbourg の IPCMS の無同調広帯域装置を用いて行い、Co のみ置換試料の低周波域 NMR 実験は原子力機構および京大で行った。

実験結果

図にゼロ磁場スペクトルの結果を示す。La-Co 共置換試料では $x > y$ と $x = y$ で強度比も含めてほぼ同じ結果が得られた。S2, S3 の共鳴周波数は Co^{2+} のスピン磁気モーメント $3 \mu_B$ に順当な値である（ ^{59}Co の核磁気回転比 10.03 MHz/T）。S1 の共鳴周波数が異常に小さい解釈としては、低スピン状態の Co^{3+} が存在する可能性と、 Co^{2+} の信号であるものの軌道モーメントがつくる磁場とスピンモーメントが磁場が相殺し内部磁場が小さくなっている可能性（通常スピン成分の超微細結合定数は負で軌道成分のそれは正）、が残されていた [1]。y/x 比の異なる La-Co 共置換 2 試料の結果がほぼ同じであるという事実は、S1, S2, S3 の信号が全て Co^{2+} 由来の信号であることを示唆する。また、Co のみ置換の試料中には Co^{3+} のみが存在すると考えられるので、同試料で S1, S2, S3 のいずれも観測されないという事実も、S1, S2, S3 が全て Co^{2+} 由来であることを示唆する。結局、S1 の共鳴周波数が異常に小さい理由としてスピン・軌道磁場相殺説が有力となった。また、Co のみ置換試料ではさらに低い周波数に信号が観測されることから、その試料中の Co^{3+} は低スピン状態にある可能性が大きい。

[1] H. Nakamura et al., J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016) 346002

