

一次元イジング強磁性体 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の ^{57}Fe -メスバウアー効果

京都大学大学院理学研究科 陰山 洋・吉村一良・小菅皓二

§1 研究の背景

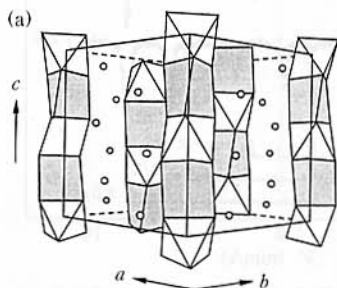
近年、 $A'_3\text{ABO}_6$ ($A' = \text{Sr}, \text{Ca}, \dots$, $A = \text{Ni}, \text{Cu}, \dots$, $B = \text{Ir}, \text{Pt}, \dots$) と表わされる化合物群が新しい一次元スピン系として注目を集めている^{1,2)}。第1図に六方晶表式の結晶構造(空間群: $R\bar{3}c$)を示す。一次元鎖は、 AO_6 三角プリズム(灰色)と BO_6 八面体(白色)が c 軸方向に交互に積層することにより形成されている(第1図(a))。磁性イオン A と B の種類によって異なる性質のスピンを交互に配列させることができることが特徴で、その一次元磁性は、 $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ の一次元反強磁性体や $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$ の一次元強磁性体など多岐にわたる。これまで注目されていないが、 c 面からみると鎖同志が三角格子を組んでいることが構造上のもう一つの特徴として挙げられる(第2図(a))。つまり、一次元磁性だけではなく、(もし鎖間相互作用が反強磁性的ならば)スピンのフラストレーションも同時に期待できるわけである。

ここで紹介する $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ も $A'_3\text{ABO}_6$ の仲間³⁾。本物質の磁性は筆者ら^{4,5)}と Aasland ら⁶⁾に

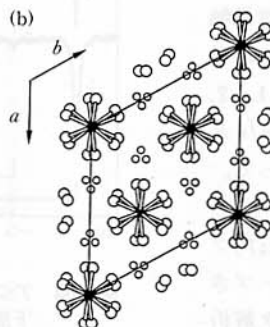
よって独立に調べられている。詳細は参考文献を参照していただくことにして、以下に今までわかっていることを列挙すると、

- (1) 鎖内交換相互作用は強磁性的である。
- (2) 鎖間交換相互作用は反強磁性的で、強磁性鎖を一つのスピンの考えたとき、低温で第2図のようなフェリ構造をとる。
- (3) Co は A, B サイト共に3価である。B サイトの Co は非磁性(低スピン状態)であるのに対し、A サイトの Co は c 軸方向に強く束縛された $S' = 1, g = 4$ のイジングスピンとして近似できる。

などが挙げられる。ここで、(2)に挙げたフェリ構造はフラストレーションの結果生じる相である。フェリ磁性転移温度は 25 K とされているが、中性子回折の(100)磁気反射強度に極大が現れたり⁶⁾、10 K 以下の磁化曲線にヒステリシスが現れる^{4,5)}など依然不明な点も多い。CsCoCl₃⁷⁾に見られる部分無秩序相のようにフラストレーションが如実に現れた中間相が本物質でも存在する可能性がある。そこで、筆者らはフラストレーションに起因した電子スピンの速い緩和を期待して ^{57}Fe



第1図 $A'_3\text{ABO}_6$ の結晶構造。



第2図 フェリ構造。

を1%ドープした $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のメスバウアー測定を行った。この期待は裏切られたが、その代わりに磁性体中にありながら Fe の電子の各量子準位が観測される(つまり緩和が非常に遅い)という予想とは全く逆の興味深い結果が得られた⁸⁾。すなわち、Fe の電子スピンは「孤立した常磁性モーメント」と同様に振る舞っているものであり、これはメスバウアー分光のこれまでの常識では考えられないことである。本稿ではこの結果を述べるとともに、遅い緩和の原因について考察する。

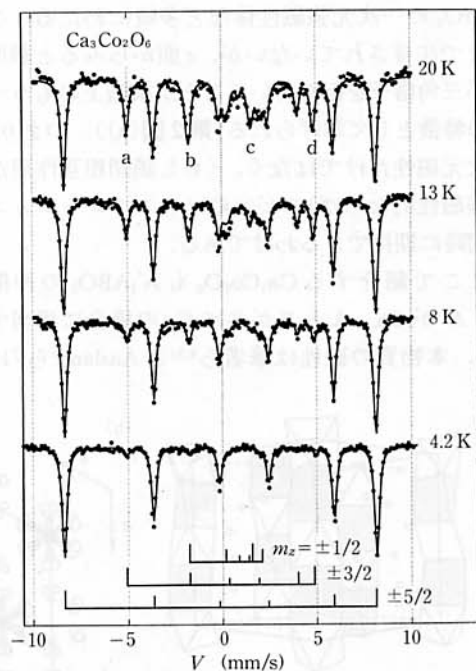
§2 Fe^{3+} の電子スピンの量子準位の観測

メスバウアー測定に使用した試料、 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ は通常の固相反応法とゾル-ゲル法の2通りの方法を用いて合成した。磁化曲線やメスバウアー・スペクトルに試料依存性がなかったことから、共に良質の試料であると考えられる。また、 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ の磁化の磁場または温度変化から、Fe 置換によって転移温度などの $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 本質的な磁性にほとんど影響を及ぼさないことを確認した。

第3図に、 $T \leq 20 \text{ K}$ で測定したメスバウアー吸収スペクトルを示す。半値幅が 0.3 mm/s のローレンツ型のスペクトルの線形を仮定し、最少二乗法による計算を行った結果、 4.2 K のスペクトルは2つの内部磁場 H_{int} に対応したサブスペクトルに、 8 K 、 13 K 、 20 K のそれは3つの内部磁場に対応したサブスペクトルに分解できた(同図下部の計算値)。まず、電場勾配の主軸が内部磁場の向きと一致し、 c 軸であることがわかった。これは、電場勾配については三方結晶場より、また内部磁場については Co イジングスピンの容易軸(c 軸)から自明である。異性体シフト IS と電場四極子分裂 $QS(=e^2qQ/2)$ の大きさは、成分1, 2, 3によらず $IS=0.52 \text{ mm/s}$ 、 $QS=-1.23 \text{ mm/s}$ とほぼ一定で、かつ温度に依らない。したがって、Fe イオンは結晶学的に等価なサイトにドープされている、すなわち、八面体サイト(B)か三角プリズムサイト(A)のどちらかに選択的にドープされていると結論できる。この事実は、データ解析

を容易にしたという点で筆者らにとって好都合であった。 IS はメスバウアー電子の酸化数、スピン状態に依存するが、本物質の 0.52 mm/s は Fe が3価の高スピン状態(6S)であることを示唆している(このことは後の議論で明らかとなる)。一般に高スピン状態の Fe^{3+} の d 電子軌道は等方的であるため QS は小さいが、本物質では -1.23 mm/s とかなり大きい。このことを考慮に入れると、Fe は対称性のより低い三角プリズム位置(A サイト)にドープされている可能性が高い。

第3図のスペクトルの最大の特徴は、各成分の H_{int} の大きさがそれぞれ温度に依存せず一定(成分1: $H_{\text{int}}=510 \text{ kOe}$ 、成分2: $H_{\text{int}}=306 \text{ kOe}$ 、成分3: $H_{\text{int}}=103 \text{ kOe}$)であり、その比がほぼ $5:3:1$ であることである。このことから、成分1~3はそれぞれ高スピン $\text{Fe}^{3+}(^6S)$ の電子の量子準位 $m_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ に対応していることがわかる(注:ゼロ磁場では、 m_z の正負に関係なく同じスペクトルを与える)。このようなスペクトルはこれまで電子スピン-電子スピン相互作用が非常に小さく、したがって磁気的な緩和が遅い希釈磁



第3図 $T \leq 20 \text{ K}$ のメスバウアー・スペクトル。下部は計算値。

性体においてのみ観測されうると考えられていた⁹⁻¹³。磁性イオン濃度が大きく、しかも長距離磁気秩序を持つ磁性化合物において、 Fe^{3+} の電子の各量子準位に対応したサブスペクトルが観測されたのは本研究が初めてである。

一般に不対電子スピんに起因した内部磁場 H_{hf} の存在下において、核スピンの超微細ハミルトニアン \mathcal{H}_{hf} は以下の式で表わされる。

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = S_z \cdot A \cdot I_z = g_N \mu_N H_{\text{hf}} I_z. \quad (1)$$

ここで S_z は電子スピノペレーター S の z 成分、 A は超微細結合定数、 I_z は核スピノペレーター I の z 成分、 g_N は核の g 因子、 μ_N は核磁子である。(1)式は不対 d 電子が原子内交換相互作用によって、内殻電子を核位置で分極させることによる、いわゆるフェルミ接触相互作用によって H_{hf} が生じることを示す。Fe の場合、 $^{57}\text{Fe}^{3+}$ を希釈ドープした MgO の ENDOR (electron-nuclear double resonance) 測定より、

$$H_{\text{hf}} = \frac{A m_z}{g_N \mu_N} = 220 m_z \text{ kOe}, \quad (2)$$

の関係が得られている¹⁴。この関係は一般に「 $220 \langle m_z \rangle$ 則」($\langle m_z \rangle$ は m_z の期待値)と呼ばれ、他の希釈鉄化合物でも成り立つ⁹⁻¹²。本研究の $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ では、比例係数は(2)式より若干小さいが $H_{\text{hf}} = 204 m_z \text{ kOe}$ とほぼ同様の関係が成り立っている。この関係式に定数項がないことは Co スピンからのトランスファー内部磁場の寄与が無いことを示す。換言すれば、上述した不対 d 電子によるフェルミ接触相互作用のみが H_{hf} を与えている。

また、20 K のスペクトルから明らかのように、 $m_z = \pm 5/2$, $\pm 3/2$ だけでなく $m_z = \pm 1/2$ に対応する超微細構造が見えるのも特筆すべきことである。第3図のピーク c はほぼ $m_z = \pm 1/2$ に対応している。また、ピーク強度 b をピーク強度 a またはピーク強度 d と比較することにより、ピーク b は $m_z = \pm 1/2$ と $m_z = \pm 3/2$ の足し合わせであることがわかる(注: H_{hf} の方向が入射する γ 線に対してランダムに分布している粉末試料では、6本の共鳴線の強度比は 3:2:1:1:2:3 である)。たとえば、 Fe^{3+} を希釈置換したコランダムでは、 $m_z = \pm 1/2$ に対応したサブスペクトル位置

は $m_z = \pm 1/2$ レベルが他のレベルと混成するため理論値と異なる^{11,12}。本研究で、サブスペクトルがはっきり観測できた理由は、後述するように $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ では Fe^{3+} が大きな分子場を感じているために各量子準位がゼーマン分裂し、結果として混成が起こりにくいためであろう。

§3 遅い緩和の原因

以下では、磁性イオン濃度が濃い場合と薄い場合の2つの極限について考える。まず前者の極限、たとえば強磁性金属の Fe や反強磁性絶縁体の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のように磁性イオン間距離が短く電子スピン-電子スピン相互作用が大きい磁性化合物では¹⁵、(2)式中の m_z はその期待値 $\langle m_z \rangle$ で置き換えられる。 $\langle m_z \rangle$ は温度の上昇とともに減少し、長距離磁気秩序が消失するキュリー温度 T_c 、またはワイス温度 T_N でゼロになる。遍歴電子磁性体では、スピンのモーメント自身が温度とともに変化(伸び縮み)する。スピンモーメントの大きさが一定の局在スピン磁性体でも、核スピンのラーモア歳差運動の周期(メスバウアーの観測時間)に比べ鉄の電子スピンの緩和時間が短いために、 $\langle m_z \rangle$ は各量子準位 m_z の熱平均値で表わされる。すなわち平均場理論から導かれるブリルアン関数に従う。このように局在電子系、遍歴電子系のいずれの場合に於いても、 $\langle m_z \rangle$ が温度変化することに伴い H_{hf} は温度変化する。

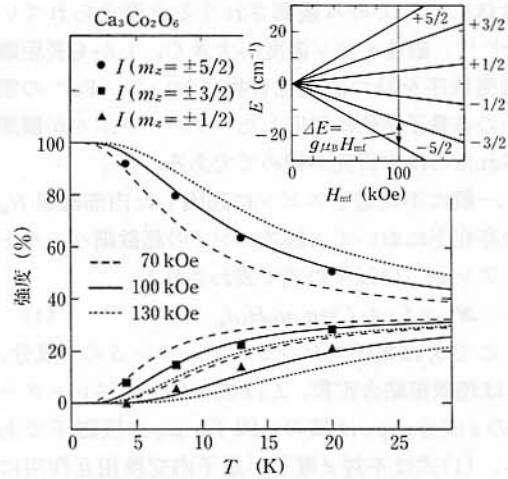
一方、 Fe^{3+} を 0.08% ドープした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や 0.3% ferric acetylacetonate のような希釈磁性化合物では^{9,11-13}、 Fe^{3+} イオンの各量子準位 m_z に対応した超微細構造スペクトルが観測可能である。この場合、各準位に対応した H_{hf} は温度変化しないことが特徴である。このような遅い緩和が観測されるためには、メスバウアーイオンの電子スピン-電子スピン相互作用(交換相互作用)、または電子スピン-格子(フォノン)相互作用による緩和時間が核スピンのラーモア歳差運動の時間に比べ十分に長いことが必要である。格子(フォノン)の寄与は低温では一般に小さい。それに対し、交換相互作用は磁性イオン同志が離れるほど小さくなるので¹³、希釈磁性体のように磁性イオン間の

距離が非常に長い場合にのみ観測可能となる。

本物質では、Coが磁性イオンであるため磁性イオン濃度が大きい極限に相当するが、実際に得られたスペクトルは逆の薄い極限に対応したものであった。このようなスペクトルが観測できたのは、母体のCo(イジング)スピンと不純物Fe³⁺(ハイゼンベルグ)スピンの性質が大きく異なるためであると考えられる。理論的には、不純物スピンのまわりに局在スピン波が生じることが石井らによって指摘されている¹⁶⁾。しかし、実際には母体のマグノンバンドのひろがりなどのため電子スピン共鳴などによって観測するのは非常に難しいとされていた。唯一、母体がイジング・スピン磁性体の場合(たとえばCoCl₂·2H₂OやFeCl₂)、その不純物スピン共鳴が伊達らによって観測されている¹⁷⁻¹⁹⁾。彼らの議論によれば、異方性エネルギーの小さいFe³⁺スピンは、隣接するCoスピンと比較的弱い交換相互作用を通じて相互作用している。一方、強く結合しているCoスピンは、イジング・スピン軸、すなわちスピン容易軸(*c*軸)方向に強い異方性を持ったスピンである。結果として、母体スピン系においてスピン一個を反転させるエネルギー、またはスピクラスター励起エネルギーは、Fe³⁺スピンの励起エネルギーに比べ大きくなる。エネルギー保存則より、不純物スピンは母体のマグノンバンドよりもエネルギー的に低く局在(孤立)した状態にあるとみなせる。つまり、不純物Fe³⁺スピンは長距離秩序を持つ母体スピン系の中にありながら「孤立した常磁性モーメント」として扱うことができる。Feスピン間だけでなく、Feスピンと母体Coスピンの間でエネルギーのやりとりがほとんどないという意味で、Ca₃(Co_{0.99}Fe_{0.01})₂O₆は希釈磁性体と同様の状況にあると考えられる。

§4 スペクトル強度比

次に、各量子準位の占有率について議論する。第4図に各サブスペクトルの面積強度 I の温度依存性を示す。 $I(m_z = \pm 5/2)$ は温度上昇とともに減少するのに対し、 $I(m_z = \pm 3/2)$ と $I(m_z = \pm 1/2)$ は増加する。このことは、分子場 H_{mf} に



第4図 スペクトル強度の温度依存。
挿入図は、Fe電子準位のゼーマン分裂。

よってFe³⁺の6つの電子準位が分裂し、それぞれの m_z 状態は確率 $p(m_z) = N \exp(-g\mu_B H_{mf} m_z / k_B T)$ に従って占有されていることを意味する。ここで、 N は規格化定数、 k_B はボルツマン定数である。分子場は、Feスピンとその周りのCoスピンの間の鎖内交換相互作用、鎖間交換相互作用、双極子相互作用に由来している。第4図の挿入部分に鉄の電子の m_z 準位のゼーマン分裂の H_{mf} 依存性を示す。ここで、鉄の電子の g 因子は2と仮定した。ゼロ磁場(ここでの磁場は分子場を含む意味で使っている)でも6重項(⁶S)の鉄イオンが結晶場の効果で3つのクラマース2重項に分裂するが、本物質ではその分裂の大きさは分子場の影響に比べて非常に小さいので無視できる(たとえばFeを希釈置換したコランダム結晶場による分裂はせいぜい1 cm⁻¹である^{9,11)})。種々の値の H_{mf} について、 $|m_z|$ レベルの占有率を温度の関数として計算した。 $H_{mf} = 70$ kOe, 100 kOe, 130 kOeとしたときの計算結果(第4図)からわかるように、 $H_{mf} = 100$ kOeのときが最も実験値と合う(このときのゼーマン分裂 $g\mu_B H_{mf}$ は9.4 cm⁻¹)。20 Kでの $m_z = -5/2, -3/2, \dots, +3/2, +1/2$ の占有率はそれぞれ、0.52, 0.26, 0.09, 0.07, 0.04, 0.02であり、高温では上の3レベルの占有率も無視できないことがわかる。希釈磁性化合物に対する外部磁場中メスbauer測定より占

有率がボルツマン分布に従うという報告例はあるが¹²⁾, $m_z = -5/2, -3/2$ の 2 レベルしか考慮されていないし, 占有率の温度変化は調べられておらず曖昧さが残る.

§5 緩和時間の温度依存性

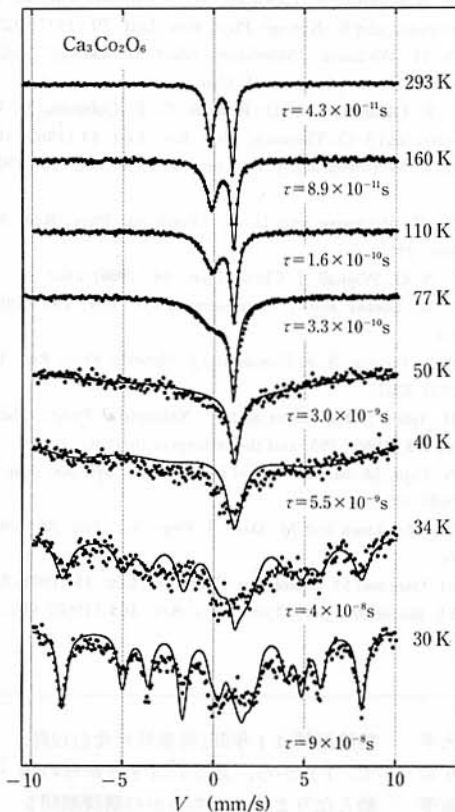
30 K $\leq T \leq$ 293 K の温度範囲で測定したスペクトルを第 5 図に示す. 常磁性領域である 30 K と 34 K でもなお Fe^{3+} の量子準位に由来する超微細構造が見える. しかし, これらは電子スピンの緩和によってかなりブロードになる. 更に温度を上昇させると, 観測されたスペクトルはよりブロードになる. これは緩和率が温度上昇に伴い大きくなることを示す. 緩和が速い極限では QS による強度の等しい 2 つの分裂が見られるはずであるが, 室温でもなおスペクトルに非対称性が残

る. このことは, 緩和時間は室温においてもメスバウアー法の時間スケールの範囲内にあることを示している. 不純物スピン効果の研究でこのように緩和の温度依存性が調べられたのは本研究が初めてである.

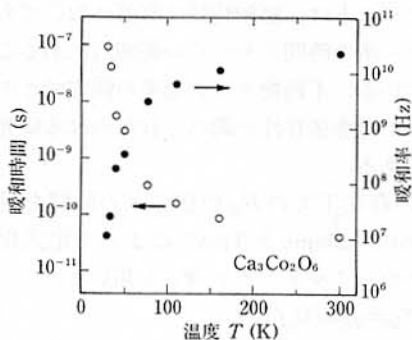
QS の存在下での H_{hf} の揺らぎの時間を見積もるために, Blume と Tjon²⁰⁾ によって定式化された以下のハミルトニアン \mathcal{H}_{hf} を用いた.

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = g_N \mu_N h_z f(t). \quad (3)$$

ここで $f(t)$ は +1 か -1 のいずれかの値をとり, 符号を変える確率は W である. 主軸に対し, $h \leftrightarrow -h$ と内部磁場が揺らぐ様子は, $hf(t)$ によって表わされる (つまり, W が大きいほど揺らぎは速い). 30 K と 34 K のスペクトルについては, $h_1 = 510$ kOe, $h_2 = 307$ kOe, $h_3 = 103$ kOe の H_{hf} に対応した成分がそれぞれ独立に緩和し, かつその緩和時間 τ は等しいと仮定した. 現実には, $\Delta m_z = \pm 1$ の遷移が支配的であり, $m_z = \pm 5/2$ 間や $m_z = \pm 3/2$ 間の直接遷移はほとんど起こらないのでこのモデルは正しくない. しかし, おおよその緩和時間を求めるにはこの仮定で十分である. 各 $|m_z|$ 状態の占有率は, 低温で求められた分子場 $H_{\text{mf}} = 100$ kOe がこの温度でも変わらないという仮定のもとで計算した. 交換相互作用は一般に温度に依存しないので $H_{\text{mf}} = 100$ kOe とする仮定は妥当であろう. また IS と QS は低温で得られた値 $IS = 0.52$ mm/s, $QS = -1.23$ mm/s を定数とした. 40 K 以上については $h = 510$ kOe の一成分のみを使った. また $QS = -1.23$ mm/s を定数とした. フィッティングの結果はそれぞれ第 5 図の実線で示してある. 293 K での IS は 0.45 mm/s であり, より低温部分の $IS = 0.50 \sim 0.51$ mm/s よりも小さい. これは, 二次ドブラー・シフトに起因する. 緩和時間とその逆数の緩和率の温度依存性を第 6 図に示す. 温度の上昇とともに緩和時間が指数関数的に減少していることがわかる. 前述したように, スピン-格子緩和率は温度とともに増加するので, 高温での緩和の機構の一つであろう. しかし, ^{57}Fe を希釈置換したコランダムの場合¹³⁾, 分解された超微細構造が観測 78 K でもなお観測されていることから考えると, 本物質ではスピン-格子緩和のみならず一次元イジング・



第 5 図 30 K $\leq T \leq$ 293 K のスペクトル. 実験は Blume の理論を用いたフィッティング.



第6図 緩和時間, 緩和率の温度依存.

スピン強磁性鎖のダイナミクスが緩和に影響を与えていると考えられる. 残念ながら, 本研究のような磁性体中の不純物スピンの緩和に関する理論的な研究は現在まで皆無である. 今後, この分野の研究の発展が望まれる.

§6 おわりに

本稿では ^{57}Fe をドープした $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のメスbauer効果について報告した. Feの電子スピンの非常に遅い緩和が観測されたが, これは母体のイジング・スピンと不純物のハイゼンベルグ・スピンの性質の相違によるものとして説明できる. 最後に, このようにイジング・スピン系の不純物効果を測定する手段としてメスbauer効果が非常に有効であることを強調したい. 今後様々な物質に応用され, この分野が発展していくことを期待する. また $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ そのものの磁性も未だ不明瞭な点が多く, 現在, 比熱やNMRなど多方向からのアプローチを行っている.

ここで紹介した研究は, 京大化学研究所の大学院生の川崎修嗣氏, 壬生攻助手, 高野幹夫教授,

細糸信好助教授, 新庄輝也教授の各氏のご協力のもとに行われた. なお, 強磁場下の磁化測定では, 東大物性研の三田村裕幸助手, 後藤恒昭教授, 京大化学研究所の東正樹助手にお世話になった. これらの共同研究者の方々に謝意を表したい.

〔参考文献〕

- 1) T. N. Nguyen and H. C. zur Loye: J. Solid State Chem. 117 (1995) 300.
- 2) T. N. Nguyen, D. M. Giaquinta and H. C. zur Loye: Chem. of Mater. 6 (1994) 1642.
- 3) H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen and B. C. Hauck: J. Solid State Chem. 124 (1996) 190.
- 4) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 1607.
- 5) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) に掲載予定.
- 6) S. Aasland, H. Fjellvåg and B. Hauback: Solid State Commun. 101 (1997) 187.
- 7) M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 76.
- 8) H. Kageyama, S. Kawasaki, K. Mibu, M. Takano, K. Yoshimura and K. Kosuge: Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3258.
- 9) H. H. Wickman: 'Mössbauer Effect Methodology' Vol. 2 (1966) 39, edited by Irmin J. Gruverman.
- 10) F. E. Obenshain, L. D. Roberts, C. F. Coleman, D. W. Forester and J. O. Thomson: Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 365.
- 11) G. K. Wertheim and J. P. Remeika: Phys. Lett. 10 (1964) 14.
- 12) H. H. Wickman and G. K. Wertheim: Phys. Rev. 148 (1966) 211.
- 13) J. W. G. Wignall: J. Chem. Phys. 44 (1966) 2462.
- 14) P. R. Locher and S. Geschwind: Phys. Rev. 139 (1965) A991.
- 15) R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle: Phys. Rev. 128 (1962) 2207.
- 16) H. Ishii, J. Kanamori and T. Nakamura: Progr. Theor. Phys. 33 (1965) 795, and the references therein.
- 17) N. Fujii, M. Motokawa and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. 25 (1968) 700.
- 18) M. Motokawa and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. 23 (1967) 1216.
- 19) M. Date and M. Motokawa: Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 854.
- 20) M. Blume and J. A. Tjon: Phys. Rev. 165 (1968) 446.

固体物理 直接予約購読 のすすめ

本誌「固体物理」の確実でお得な入手方法として, 当社直接の予約購読をおすすめいたします. 毎月当社よりお手もとに郵送させていただきます.

購読期間は1年間(特集号を含む12冊)で, 1月から, あるいは4月からの開始となります. どちらかの購読期間をお選びのうえ, お申し込みください.