

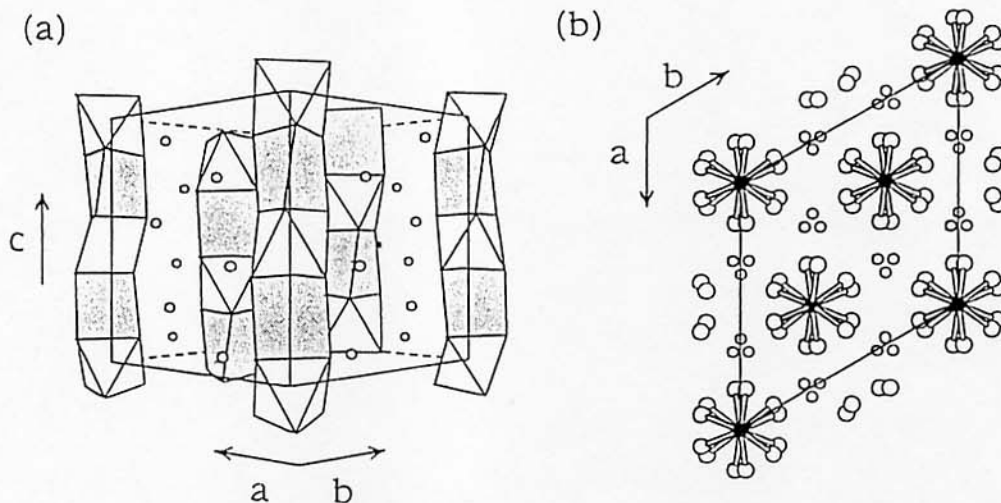
研究ノート

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

理学研究科 化学専攻 陰山 洋

1. 研究の背景

近年, $\text{A}'_3\text{ABO}_6$ ($\text{A}'=\text{Sr}, \text{Ca}, \dots$, $\text{A}=\text{Ni}, \text{Cu}, \dots$, $\text{B}=\text{Ir}, \text{Pt}, \dots$) と表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)}. 図1に六方晶表式の結晶構造(空間群: $R\bar{3}c$)を示す. AO_6 三角プリズム(灰色)と BO_6 八面体(白色)が面共有によって c 軸方向に交互に積層した一次元鎖を作っている(図1(a)). 磁性イオンAとBの種類によって(超)交換相互作用は異なり, 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, もう一つの構造の特徴として, c 面からみると鎖同志が三角格子を組んでいることが挙げられる(図1(b)). 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.

図1: $\text{A}'_3\text{ABO}_6$ の結晶構造.

ここで紹介する $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は $\text{A}'_3\text{ABO}_6$ の仲間で A' が Ca , A と B が共に Co の場合に相当する³⁾. これまでの研究^{4, 5, 6)}により, 鎖内交換相互作用は強磁性的であるのに対し, 鎖間交換相互作用は反強磁性的で, 強磁性鎖を一本のスピンと考えたとき, 低温で図 2 で示すようなフェリ構造をとることなどが明らかになっている. ここで, フェリ構造はフ

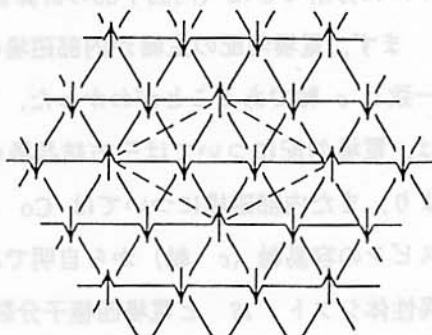


図 2: フェリ構造.

ラストレーションの結果生じる相である. しかし, フェリ磁性転移温度は 25 K であるが, 中性子回折の磁気反射強度に極大が現れたり, 10 K 以下の磁化曲線にヒステリシスが現れるなど依然不明な点も多い. CsCoCl_3 ⁷⁾に見られる部分無秩序相のようにラストレーションが効いた中間相が本物質でも存在する可能性も考えられる. そこで, 筆者らは, フラストレーションに起因した速い緩和を期待して, ^{57}Fe を 1% ドープした $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ のメスバウアー測定を行った⁸⁾. 残念ながらこの予想ははずれたが, その代わりに磁性体中でのメスバウアー効果で Fe 電子の各量子準位が観測されるという, メスバウアー分光の今までの常識では考えられない結果が得られた. 本稿ではこの結果を述べるとともに, Fe 電子スピンの遅い緩和の原因について考察する.

2. Fe^{3+} イオンの量子準位の観測

メスバウアー測定に使用した試料 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ 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による違いがなかったことから, とともに良質の試料であると考えられる. また, $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ 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 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 本質的な磁性には殆ど影響を及ぼさないことを確認した.

図 3 に, 4.2 K, 8 K, 13 K, 20 K で測定したメスバウアー吸収スペクトルを示す. これらのスペクトルについて, 半値幅が 0.3 mm/s のローレンツ型のスペクトルを仮定し, 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 つの内部磁場に対応したサブスペクトルに, 8 K, 13 K, 20 K のスペクトルは 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。このことは、電場勾配については三方結晶場の対称性より、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) から自明であろう。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 $IS=0.52$ mm/s, $QS=-1.23$ mm/s とほぼ一定であり、かつ温度にも依らない。従って、Fe は結晶学的に等価なサイトにドーブされている、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ブ

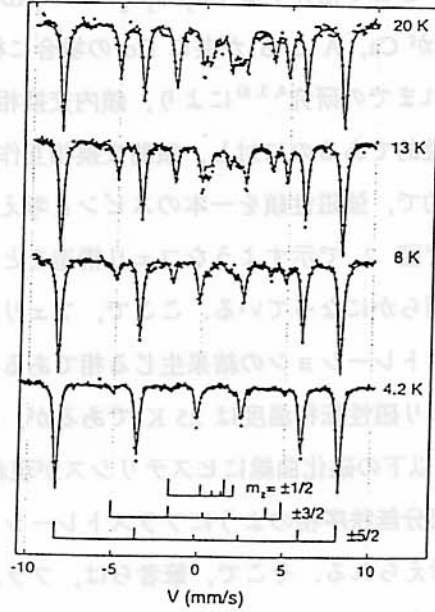


図 3 : $T \leq 20$ K のスペクトル

されていると結論できる。異性体シフトはメスバウアー電子の酸化数、スピン状態に依存するが、本物質で得られた $IS=0.52$ 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）。

図 3 のスペクトルの最大の特徴は、それぞれの成分の内部磁場の大きさが温度に依存せず一定（成分 1: $H_{\text{int}}=510$ kOe, 成分 2: $H_{\text{int}}=306$ kOe, 成分 3: $H_{\text{int}}=103$ 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 $\text{Fe}^{3+}({}^6S)$ 電子の量子準位、 $m_2=\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ に対応していることがわかる（注：ゼロ磁場では、 m_2 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、従って磁気的な緩和が遅い希釈磁性化合物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+} イオン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ンの起因した内部磁場 H_{hf} の存在下において、核スピン I の超微細ハミルトニアン \mathcal{H}_{hf} は以下の式で表される。

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

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. これは不対 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内部磁場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,

$$H_{\text{hf}} = \frac{AS_z}{g_N\mu_N} = 220S_z \text{ kOe} \quad (2)$$

の関係が得られている¹⁴⁾. この関係は一般に「 $220 \langle S_z \rangle$ 則」 ($\langle S_z \rangle$ は S_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, $H_{\text{hf}}=204S_z$ kOe が得られた. 比例係数は式 2 より若干小さいがほぼ同様の関係が成り立っている.

また, 20 K のスペクトルを見ればわかるように, $m_z=\pm 5/2, \pm 3/2$ だけでなく $m_z=\pm 1/2$ に対応する超微細構造が観測されているのも特筆すべきことである. 例えば, 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, このように超微細構造が観測できた理由は, 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それぞれの電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.

以下, 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, 例えば反強磁性絶縁体の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のように電子スピン-電子スピン相互作用が非常に大きい磁性化合物では¹⁵⁾, 式 1 中の S_z はその平均値 $\langle S_z \rangle$ で置き換えられる. $\langle S_z \rangle$ 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 , またはワイズ温度 T_N でゼロになる. 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) に比べ電子スピンの緩和時間が短いために, $\langle S_z \rangle$ は各量子準位 m_z の熱平均値で表される. 一方, Fe^{3+} を 0.08 % ドープした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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, 各準位に対応した内部磁場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) による緩和時間, または電子スピン-格子相互作用 (フォノン) 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. 後者の電子スピン-格子相互作用は低温では一般に小さい. それに対し, 電子スピン-電子スピン相互作

用はスピン間距離が離れるほど小さくなり、かつ温度変化しないので、磁性イオン間の距離が大きい希釈磁性化合物でのみ観測可能となる。

本物質のように Fe^{3+} の量子準位に対応した超微細構造が観測できたのは、母体の Co (イジング) スピンと不純物 Fe^{3+} (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化合物の場合、例えば $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や FeCl_2 の場合、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 Fe^{3+} 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をしている。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を一個を反転させるエネルギー、またはスピんクラスター励起エネルギーは、 Fe^{3+} 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すことができる。つまり、不純物 Fe^{3+} 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 スピンと Fe スピンの間だけでなく、Fe スピンと母体 Co スピン間でエネルギーのやりとりが殆どないという意味で、 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ は希釈磁性化合物と全く同じ状況にあるといえる。

3. スペクトル強度比

次に、 $m_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ の相対占有率について議論する。図 4 に相対面積強度、 $I(m_z = \pm 5/2)$ 、 $I(m_z = \pm 3/2)$ 、 $I(m_z = \pm 1/2)$

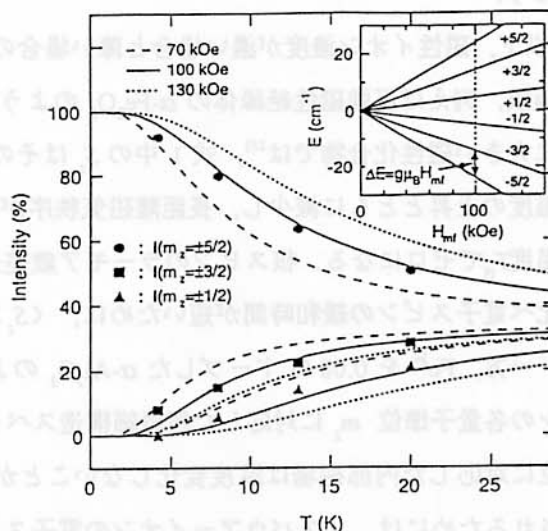


図 4: スペクトル強度の温度依存。挿入図は、Fe 電子準位のゼーマン分裂

の温度依存性を示す。 $H_{nr}=510$ kOe ($m_z=\pm 5/2$) の相対強度は温度上昇とともに減少するのに対し、 $H_{nr}=306$ kOe ($m_z=\pm 3/2$) と $H_{nr}=103$ kOe ($m_z=\pm 1/2$) のそれは増加する。 このことは、分子場 H_{mf} によって Fe^{3+} の 6 つの電子準位が分裂し、それぞれの m_z 状態は確率 $p(m_z)=N \exp(-g\mu_B H_{mf} m_z / k_B T)$ で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。 図 4 の挿入図に鉄電子の m_z 準位のゼーマン分裂の H_{mf} 依存性を示す。 ここで、鉄電子の g 因子は 2 と仮定した。 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 (図 4) から解るように、 $H_{mf}=100$ kOe のときが最も実験値と合う (このとき、ゼーマン分裂 $g\mu_B H_{mf}$ は 9.4 cm^{-1}) 。

4. おわりに

本稿では ^{57}Fe をドーブした $Ca_3Co_2O_6$ のメスバウアー効果について報告した。 Fe 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た。 また、本稿では触れなかったが、高温でも温度に依存した興味深いスペクトルが得られている。 現在、一次元イジング強磁性体 $Ca_3Co_2O_6$ のスピンドYNAMIX および不純物効果を更に理解するために、ESR, NMR, μ SR 測定などを計画中である。 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バウアー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ることを期待する。

ここで紹介した研究は、多くの共同研究者の協力のもとで行われている。 本研究室の小菅皓二教授、吉村一良助教授、京大化学研究所の新庄輝也教授、高野幹夫教授、細糸信好助教授、壬生攻助手、大学院生の川崎修嗣氏の各氏に謝意を表したい。

参考文献

- 1) T. N. Nguyen and H.-C. zur Loye: J. Solid State Chem. 117 (1995) 300.
- 2) T. N. Nguyen *et al.*: Chem. of Mater. 6 (1994) 1642.

- 3) H. Fjellvag *et al.*: J. Solid State Chem. 124 (1996) 190.
- 4) H. Kageyama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 1607.
- 5) H. Kageyama *et al.*: to be published elsewhere.
- 6) S. Aasland *et al.*: Solid State Commun. 101 (1997) 187.
- 7) M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42 76 (1977).
- 8) H. Kageyama *et al.*: to be published in Phys. Rev. Letts.
- 9) H. H. Wickman: 'Mössbaure Effect Methodolgy' Vol. 2 (1966) 39, edited by Irmin J. Gruverman.
- 10) F. E. Obenshain *et al.*: 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 *et al.*: Phys. Rev. 128 (1962) 2207.
- 16) H. Ishii *et al.*: Progr. Theor. Phys. 33 (1965) 795.
- 17) N. Fujii *et al.*: 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.

論文等

1) T. N. Nguyen and H.-C. zur Loye: J. Solid State Chem. 117 (1993) 300.

2) T. N. Nguyen *et al.*: Chem. of Mater. 6 (1994) 1642.