

期待して、とりあえず筆をおくことにする。

- 1) E. Otsuka et al : Phys. Rev. Letters 13 (1964) 232
- 2) J.J. Hall : Phys. Rev. 128 (1962) 68.

FeCl₂における Fe³⁺ 不純物の局在スピン共鳴

伊達 宗行, 本河 光博 (阪大理)

(6月21日 受理)

1. 緒 言

我々は以前から強磁性および反強磁性体中に他の磁気イオンが不純物として入っている場合、その不純物に局在した磁氣的構造がどのようになるかについて興味をもっている。簡単のために話を化合物に限ると、理論的には最近たとえば強磁性体中反強磁性不純物のごく簡単な場合についてスピン波の方法で研究が行われているが⁽¹⁾、実験的には強磁性、反強磁性いずれの場合についてもまだすつきりした研究が行われていないようである。これは普通に混晶系の磁性を論ずるに当つても、その実験結果が net moment の挙動を見るのに終ることが多いためで、直接に不純物スピンだけを動かしてその磁性を調べることが困難だからである。したがって磁性体における不純物の研究は、host に対する "impurity effect" にとどまつているようである。しかし一般に host spin と impurity spin が非常にちがった性質をもっているならばその impurity spin のみ、もしくはまわりの host spin を若干かかえこんだいわば衣を着た localized spin state があるはずである。磁性体の光吸収はこの種の問題を取扱う有力な方法のようであるがごく最近我々は Fe²⁺ と Fe³⁺ が磁氣的に非常にちがっているのを利用してメタ磁性体である FeCl₂ 中の微量 Fe³⁺ スピンの局在した磁気状態を ESR でしらべることに成功したのでこ

伊達・本河

にその概略を示すことにする。

2. 結果と議論

紙数の都合で FeCl_2 のメタ磁性についてはくわしい説明は略す。要点をのべればこれは CdCl_2 型の layer 構造をもっており面内で Fe^{2+} 間に強い強磁性的面間に弱い反強磁性的超交換相互作用をもち、スピンは強く c 軸方に規制されていてその異方性エネルギーは非常に大きく⁽²⁾、 c 方向に加えられた場合には $H_c = 11 \text{ KOe}$ 以下では各 layer ごとに反対向きの反強磁性を示すが、 $H > H_c$ では全スピンの磁場の方向を向くいわゆるメタ磁性を示すことが多くの研究で知られている。赤外を用いた反強磁性共鳴が最近 Jacobs 達によつて行われたとが伝えられており⁽³⁾、また neutron diffraction⁽⁴⁾ Mössbauer 効果の測定⁽⁵⁾ による ground state wave function の決定なども行われている。

我々は極低温において FeCl_2 のミリ波によるパルス磁場磁気共鳴の実験を行つたところ吸収は弱いけれども systematic な周波数依存性を示す若干の共鳴線を見出した。サンプルは物性研で大野、伊藤両氏が Mössbauer 効果測定用に作られた単結晶であつて不純物としてはごくわずかの Fe^{3+} 以外には考えられないようである。また使用マイクロ波は 35, 50, 70 G 帯、パルス磁場は別報⁽⁶⁾ のような方式のものである。実験結果の大略を $H \parallel c$ 軸について frequency-field diagram として第 I 図に示す。(次頁に示す)

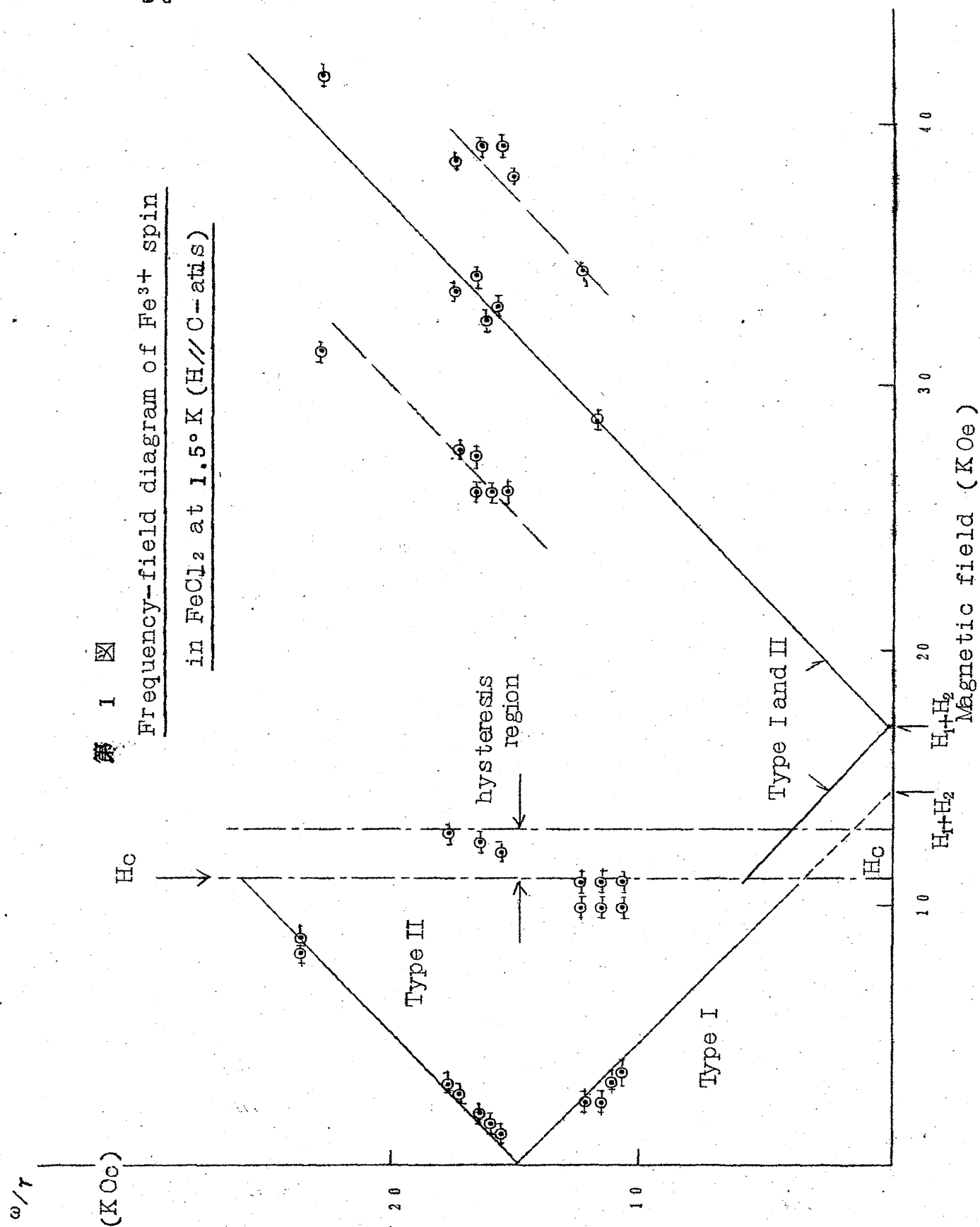
低磁場側から見てゆくとまず zero field resonance が約 41 G/sec ($g=2$ とすれば effective field として $H=14.6 \text{ KOe}$) にあつて、磁場を加えて行くとこの吸収は 2 つの branch にわかれて行く。これは次のように考えられる。第 2 図のように $H < H_c$ では磁場の方向を向いたスピン層と逆向きの layer とが一つおきにあるがこの各 layer に同じ確率でわずかの Fe^{3+} が Fe^{2+} sites に substitutional に混入しているものとする。(第 2 図は 282 頁に示す) これを図のように Type I, II と名付ける。 Fe^{3+} はよく知られている様に Fe^{2+} に比べて異方性ははなはだ少く、かつ $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ の super exchange と $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 相互作用は大分ちがうと考えられるために⁽⁷⁾ Fe^{3+} 不純物は外部磁場とまわりの Fe^{2+} から弱い exchange field をうけるだけで、比較的フリーな、いいかえれば局在した振動をなし得ると思わ

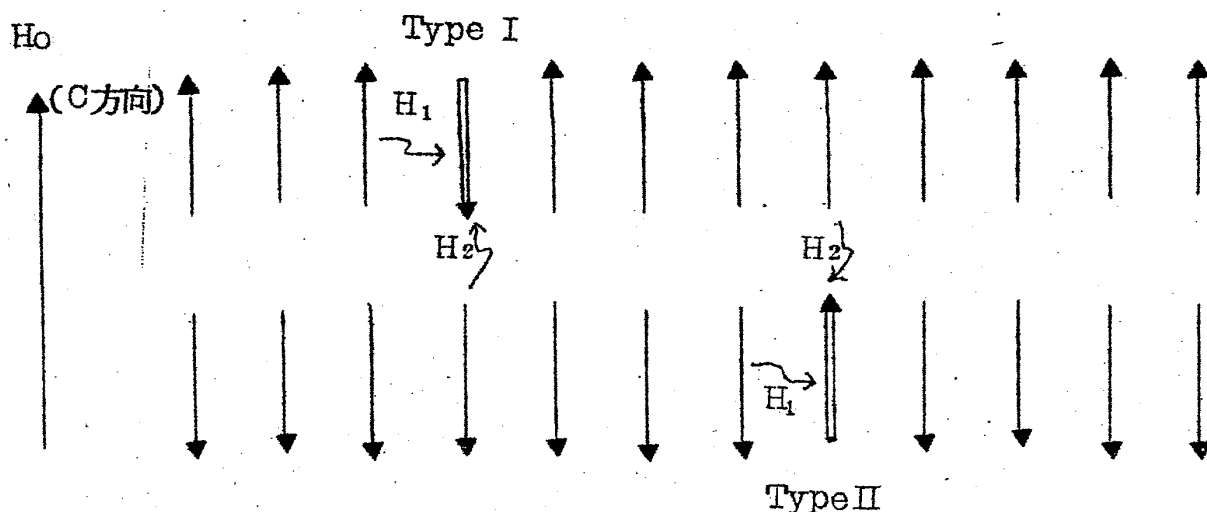
れる
れる。

第 1 図

Frequency-field diagram of Fe^{3+} spin

in FeCl_2 at 1.5°K ($H \parallel C\text{-axis}$)



第 2 図 FeCl_2 のスピン構造と Fe^{3+} 不純物 ($H_0 < H_C$)

さて Fe^{3+} に加わる exchange field を2つにわけ、一つは layer 内の Fe^{3+} スピンからくる磁場でこれを H_1 とし もう一つは layer 間かくる磁場でこれを H_2 とする。共に反強磁性であるとし、かつ $H_1 > H_2$ とすると Type I でも II でも layer 内でまかりの Fe^{2+} スピンとは逆向きに入ることになり、この系に磁場 H_0 を c 軸方向にかければ $H_1 - H_2 > H_0$ の領域で共鳴条件は

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\gamma} &= H_1 - H_2 - H_0 \quad (\text{Type I}) \\ \frac{\omega}{\gamma} &= H_1 - H_2 + H_0 \quad (\text{Type II}) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。第2図の実験値から

$$H_1 - H_2 = 14.6 \text{ KOe} \quad (2)$$

となることは論をまたない。さて実験的に

$$H_C < H_1 - H_2 \quad (3)$$

であるから $H_0 = H_C$ となつたときに2つの共鳴線は H_C line と図のような出合いとなる。なお(3)式の条件が逆なら Type I の様子は少しちがってくるはずである。

さて $H_0 > H_C$ となつたらどうなるかを考えてみよう。Type II に属する Fe^{3+} スピンも逆転するはずで以後 Type I, II の区別はまったくなくなる。

そしてこの Fe^{3+} イオンの共鳴条件は

$$H_0 < H_0 < H_1 + H_2 \quad : \quad \frac{\omega}{\gamma} = H_1 + H_2 - H_0 \quad (4)$$

$$H_0 < H_1 + H_2 < H_0 \quad : \quad \frac{\omega}{\gamma} = H_0 - H_1 + H_2 \quad (5)$$

となることがわかる。ここで $H = H_1 + H_2$ において Fe^{3+} スピンが反転して外部磁場 H_0 の方向を向くことに注意。

以上はなほだ簡単な計算で書かれた理論曲線が第1図の実線のようになる。 H_1 , H_2 の大きさ、符号の関係を仮定したようにとらないと、実験結果を説明出来なくなることから、 H_1 , H_2 が一義的に明確に定まる。

ところでこの解析で困るのは H_0 近くに見られる非常に弱い共鳴と $H > H_0$ で現れる side line である。(点線で示したもの) 実は H_0 近傍の線はパルス磁場で H_0 に見られるヒステリシスと強い関係があつて丁度 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁸⁾ で我々が見出した共鳴とよく似ている。また H_0 以上で現われる side line は H_0 以上で magneto striction が H_0 以下とちがうために、axial anisotropy D が効くようになり、line splitting をおこすとか Fe^{2+} の defect との coupling など其他色々なモデルが考えられるが、皆少しづつ無理があるようである。また H_0 におけるヒステリシスが Pure FeCl_2 でもパルス磁場では現われるものなのか? それとも Fe^{3+} が入つたために2次的におきるものなのかこのへんのこともよくわからない。しかしいずれにしても FeCl_2 の Fe^{3+} については

- (a) Fe^{3+} スピンは Fe^{2+} 同志にくらべてずっとやわらかく入っている。
- (b) そのため Fe^{3+} は effective g もほとんど free spin のように(つまりまわりの Fe^{2+} と独立に)動くことができる。
- (c) まわりの Fe^{2+} からくる effective field は layer 内と layer 間の各々について H_0 上下のデータから完全に決められる。結果は共に反強磁性的で $H_1 = 15.8 \text{ KOe}$, $H_2 = 1.2 \text{ KOe}$ 。
- (d) データから見て exchange field の大きさは理論的にみても大体矛盾なしに説明されるようである。⁽⁷⁾

以上のようなかなりかなりはつきりした結論に到達した。

文 献

- 1) H. Ishii, J. Kanamori and T. Nakamura : Prog. Theor. Phys. 33No.5 に出る予定
- 2) たとえば J. Kanamori : Prog. Theory. Phys. 20 (1958) 890.
- 3) I.S. Jacobs, S Roberts and P.E. Lawrence : to be published
- 4) M.K. Wilkinson, J.W. Cable, E.O. Wollan and W.C. Koehler: Phys. Rev. 113 (1959) 497.
- 5) K. Ono, A. Ito and T. Fujita : J. Phys. Soc Japan 19 (1964) 2119.
- 6) 伊達宗行: パルス電磁石 物性 5 (1964) 645.
- 7) J. Kanamori : J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87.
- 8) M. Motokawa and M. Date : J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 465. なお関連した理論をうぎに金森氏が書いておられる。

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン配列

— Ising 模型の基底状態をきめる一方法 —

金 森 順次郎 (阪大理)

(6月21日 受理)

Ising spin system でとくに外部磁場の存在する場合にエネルギーの最低状態を決定する事は、Heisenberg 模型の場合に比べて容易とはいえない。後者の場合には、Yoshimori-Kaplan による Spin の Fourier 変換を用いる方法が有力であるが、これは Ising Spin には適用できない。以下で、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について Oguchi-Takano¹⁾ によつて提案された Ising 模型に例をとつて、基底状態を厳密に求める一つの方法を提案する。