

共鳴線形は基本構造が INC な波数の正弦的な変調波で変調を受けた構造と考えることで説明できると報告している<sup>5)</sup>

これらを纏めると、INC 相は  $T_i$  の近くでは平面波で変調を受けた構造、 $T_c$  の近くでは一種の分域構造として理解することが妥当と思われる。

- 1) T. Nakamura, M. Kasahara and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 882.
- 2) T. Nakamura, M. Kasahara and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1429.
- 3) S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Takashige and M. Matsuo: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 2099.
- 4) K. Gesi and M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 697.
- 5) R. Blinc, S. Juznic, V. Rutar, J. Seliger and S. Zumer: Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 609.

## 8. 競合する異方性をもつ反強磁性体混晶 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ の磁性

俵谷忠浩

### § 1. 序 論

最近、ランダム磁性体の磁性，特にその磁気的な秩序状態が非常な関心を持って研究されている。我々はそのうちの「競合する異方性を持つ反強磁性体混晶」に属する  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ <sup>1)</sup> の磁性を実験的に調べた。理論的には分子場近似<sup>2),3)</sup> やくりこみ群論<sup>4)</sup> を用いて調べられており，転移温度対濃度の相図にランダム系に特有な秩序相 (OAF 相<sup>2)</sup>) 又は mixed ordering 相<sup>4)</sup> が存在することが予想されていた。実験例としては我々の研究室で行なった  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>， $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$  の他に  $\text{K}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{F}_4$ <sup>6)</sup>， $\text{Rb}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$

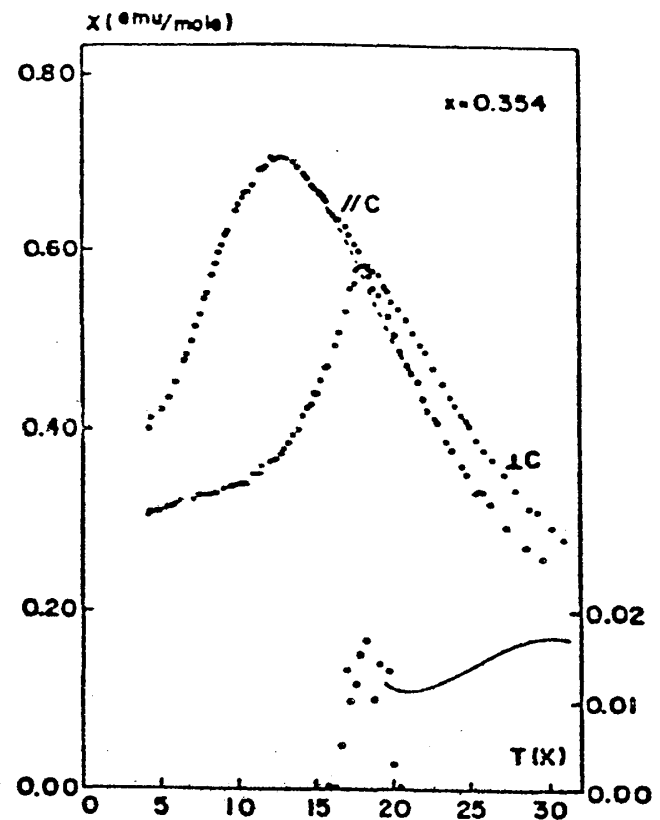


Fig. 1. Temperature dependences of the susceptibilities in an  $x=0.354$  single crystal. The anomalous part of the susceptibility along the  $c$ -axis is shown at the lower part of this figure with the ordinate multiplied by ten.

$F_4^{7)}$ ,  $CsMn_{(1-x)}Co_xCl_3 \cdot 2H_2O^{8)}$  などがあ、これらのいづれの場合にも実験的に得られた相図に O AF 相 (mixed ordering 相) が存在することが報告されている。しかし実験的に詳しく調べられるにつれ理論的予想からのズレも報告されている。

### § 2. $FeCl_2$ と $CoCl_2$ の磁性

$FeCl_2$  と  $CoCl_2$  とは同じ  $CdCl_2$  型の結晶構造を持ち、各々 23.5K と 24.7K で反強磁性相へ転移することが知られている。 $FeCl_2$  中の  $Fe^{2+}$  スピンは一軸性の異方性により  $c$  軸を容易軸として持つが、 $CoCl_2$  中の  $Co^{2+}$  スピンは容易面型の異方性により  $c$  軸に垂直な  $c$

面を容易面として持つ。従って  $FeCl_2$  と  $CoCl_2$  の混晶中では  $Fe^{2+}$  スピンの一軸性の異方性と  $Co^{2+}$  スピンの容易面型の異方性が競合することになり、 $Fe_{(1-x)}Co_xCl_2 \cdot 2H_2O$  の場合 (一軸性の異方性同志が競合している) とは違った型の異方性の競合であり、興味を持たれる。

### § 3. 実験方法

- 1) 単結晶作成：無水の  $FeCl_2$  と  $CoCl_2$  とを濃度(x)に応じた分だけ石英管 (径 15 ~ 18φ, 長さ 13cm) に入れそれを  $10^{-6}$  Torr 台の真空で封じ切る。次にそれを垂直型の炉に入れ融点より ~ 100 °C 高温にして溶融させる。そのまま 16 時間ほど保ち  $FeCl_2$  と  $CoCl_2$  とがよく混ざり合うようにする。その後炉の温度を 10 ~ 15 °C/h で下げて単結晶を成長させる。得られた結晶は  $c$  面に沿ってきれいにへき開し単結晶が得られていることを示す。得られた単結晶をすりつぶして粉末にし、X 線回折により調べたところ、X 線で分かる範囲で混晶は homogeneous なものであった。
- 2) 帯磁率測定：交流法 (磁場の周波数は 130Hz, 大きさは ~ 20e) によりゼロ磁場帯磁率を測定した。
- 3) 中性子回折実験：日本原子力研究所東海研究所に設置してある物性研の分光器を使って行

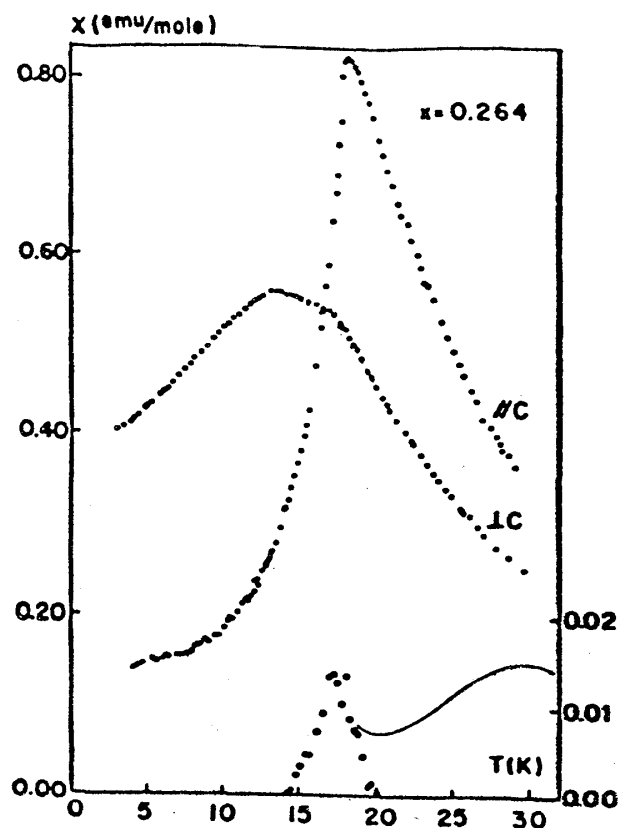


Fig. 2. The measured susceptibilities of a single crystal with  $x = 0.264$  are plotted vs temperature. The anisotropic part of the susceptibility in the  $c$ -plane is shown as in Fig. 1

なった。使用した波長は  $1.824 \text{ \AA}$  でモノクロメーターとしては Ge の (111) 反射を用いた。

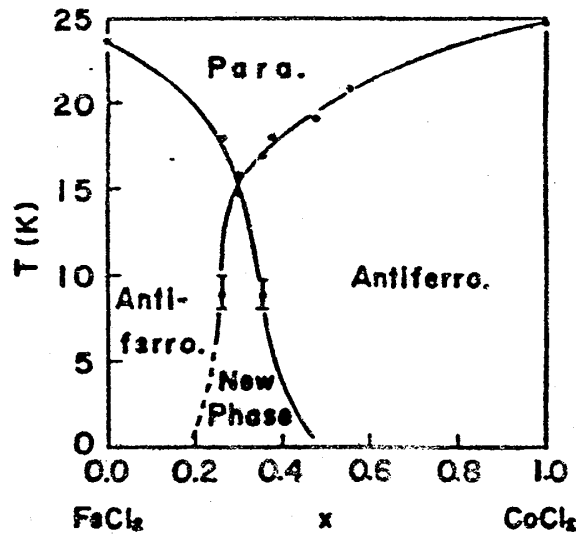


Fig. 3. Concentration vs transition temperature phase diagram of  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ . The critical line near  $x \sim 0.4$  is a probable one, since we have an indication of the phase transition along the c-axis as is seen from Fig. 1.

#### § 4. 実験結果と考察

Figs. 1, 2 に  $x = 0.354$  と  $0.264$  に対する帯磁率の温度依存性を示す。Fig. 1 では温度を下げていくとまずスピンの  $c$  面内成分が order し、さらに低温で  $c$  軸成分も order しているが、Fig. 2 ではこの順序が逆になっている。いずれの場合も低温側の転移に対する帯磁率の温度依存性はブロードな山になっており、低温側の転移がそれほどシャープではないことを予想させる。帯磁率の測定から得られた転移温度対濃度の相図を Fig. 3 に示す。OAF 相 (New Phase) を含む 3 つの秩序相の他に多重臨界点が存在することが分かる。 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の相図と比較すると次の様な特徴がある。

- 1) 多重臨界点が  $\text{FeCl}_2$  寄りの濃度 ( $x \approx 0.30$ ) のところにある。
- 2) OAF 相の存在する濃度領域が多少せばまっている。
- 3) 反強磁性相と OAF 相との間の臨界線が多少不鮮明になっている。

次に我々は中性子回折の実験を行なった。Fig. 4, 5 に  $x = 0.264, 0.315$  の単結晶に対する (003),  $(10\bar{1})$  磁気反射の強度の温度依存性を示した。ここで (003) 反射はもっぱら磁気モーメントの  $c$  面内成分をみており、 $(10\bar{1})$  反射は  $c$  軸成分と  $c$  面内成分 (正確には  $c$  面内で  $\langle 100 \rangle$  方向に垂直な成分) をみているので、このことを用いて磁気モーメントの方向を決めることが出来る。OAF 相は  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{CoCl}_2$  と同じ型の反強磁性相であるが、部分格子磁化は  $c$  軸からも  $c$  面からも傾いていることが分かった。Fe-rich, Co-rich の反強磁

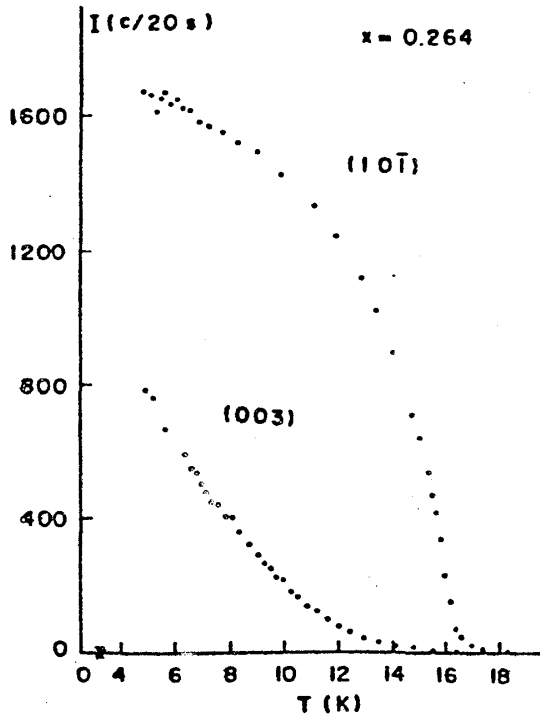


Fig. 4. Temperature dependences of the intensities of the (003) and (10 $\bar{1}$ ) magnetic reflections for the Fe-rich sample ( $x=0.264$ ).

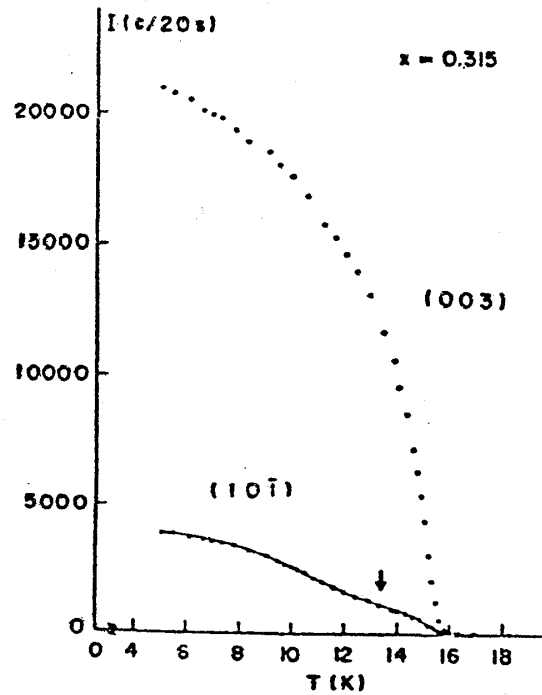


Fig. 5. Intensities of the (003) and (10 $\bar{1}$ ) magnetic reflections observed near the tetracritical concentration ( $x=0.315$ ) are plotted as functions of temperature. The intensity of the (10 $\bar{1}$ ) reflection decreases with increasing temperature in two steps, below and above about 13.3 K.

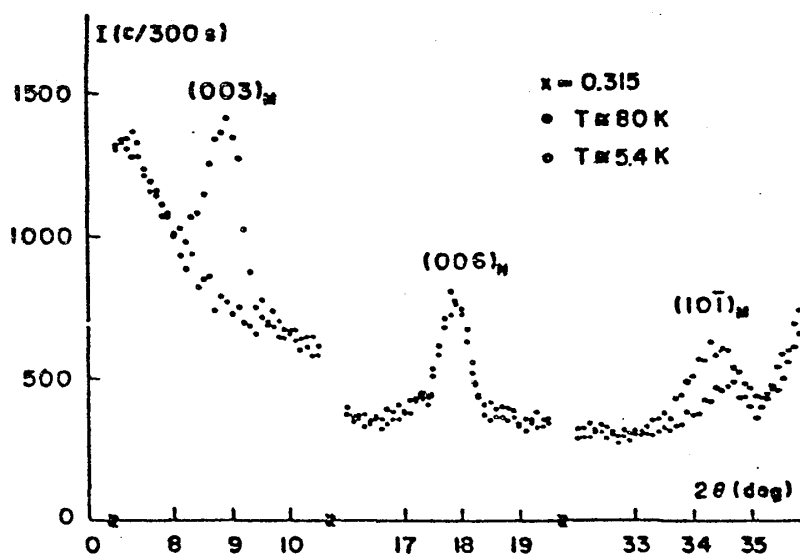


Fig. 6. Powder diffraction patterns for the  $x=0.315$  sample obtained at  $T=80$  K and at  $T=5.4$  K.

性相は各々  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{CoCl}_2$  と全く同じスピン構造を持つことも分かった。Fig. 4 を見るとスピンの  $c$  面内成分に対応する (003) 反射の強度が温度の上昇とともにだだらと減少しており、帯磁率の結果とともに低温側の転移点が多少ぼやけていることを示している。Fig. 6 に  $x = 0.315$  の粉末試料に対する 5.4K (OAF相) と 80K (常磁性相) のパウダーパターンを示した。(003) 磁気反射と  $(10\bar{1})$  磁気反射の強度の比較によって、5.4K で平均の部分格子磁化は  $c$  軸から  $33^\circ$  傾いていることが分かった。さらにこの結果を使って Fig. 5 のデータを規格化して、部分格子磁化の傾きの温度依存性も求めた。1ケ1ケの  $\text{Fe}^{2+}$  スピンをみることが出来る Mössbauer 効果の実験も試みたが、核位置での内部磁場が非常に小さく  $\text{Fe}^{2+}$  スピンに関する情報はほとんど得られなかった。最近アメリカの Po-zen Wong 等<sup>9)</sup> はこの混晶に対して中性子臨界散乱の実験を行ない、低温側の転移点がぼやけていることを確認している。この低温側の転移点のぼやけについて Mukamel<sup>10)</sup> がある可能性を示しているが、満足のゆく説明はなされていない。この様な低温側の臨界線のぼやけは多重臨界点の性質とも深く関係しており、この解明は今後の研究をまたねばならない。

#### References

- 1) T. Tawaraya & K. Katsumata: Solid State Commun. **32** (1979) 337.  
T. Tawaraya & K. Katsumata: J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 1299.
- 2) F. Matsubara & S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1529.
- 3) T. Oguchi & T. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 1213.
- 4) A. Aharony & S. Fishman: Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1587. 他
- 5) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Satō & Y. Miyako: Phys. Rev. **B19** (1979) 2700. 他
- 6) L. Bevaart, E. Frikkee, J. V. Lebesque and L. J. de Jongh: Phys. Rev. **B18** (1978) 3376. 他
- 7) 染谷佳子, 安間智子, 伊藤厚子: 日本物理学会 1980年 年会.
- 8) I. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 74.
- 9) Po-zen Wong, P. M. Horn, R. J. Birgeneau, C. R. Safinya & G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1974.
- 10) D. Mukamel. Preprint.