

## スピングラスへの環境効果

名大工: 内山 剛, 渥美正和, 井村 亮, 松井正顕

名大理: 安達健五

## §1 Introduction

スピングラスの研究は、初期の段階では実験と理論の蜜月で出発したが、実験が詳細になり、数多くの物質について調べるにつれ、既成の理論では説明のつかない多くの現象が見出され、また理論も自己矛盾を含む点が改良・発展されつつあるが、お互いに1/3位の不信感を抱きながら協力し合っているのが現状であろう。実験側から見た不信感の一因は、理論の構成があまりにも単純なモデルによっていることにもよる。つまり局在スピンを完全にランダムな原子配列に鑲めて、等方的な相互作用(自由電子系のRKKYのような)を働かせる問題に置き変えていることである。

さて、実際の不規則合金においては、原子配列は短範囲な規則配列を持つのが普通で、結晶も立方晶には限らず、また局在スピから遍歴電子スピンへの移行もあり得る。事更に問題を複雑化する意図ではないが、とにかく実験の立場から現実の問題として、これらの事情がスピングラス形成に或程度の、或いは異質的な影響を与え得ると言うことを指摘したい。

以上の背景のもとに本稿では、これらの環境がスピングラスへどの様な影響を与えるか三つの系の例をあげる。それは、(1) 六方晶の結晶の中のスピングラス形成として  $Ni_{1-x}Mn_xSb$  系、(2) Ordering 型原子短範囲規則度を持つ合金  $Au_{1-x}Mn_x$  系ならびに(3) Clustering 型原子短範囲規則度を持つ  $Cu_{1-x}Fe_x$  合金のスピングラス形成とそのアニーリング効果についての話題である。

§2 六方晶合金  $Ni_{1-x}Mn_xSb$  のスピングラス<sup>1)</sup>

$NiSb$  と  $MnSb$  は共に  $NiAs$  型化合物で遷移金属元素は単純六方格子を組んでいる。前者は Pauli の常磁性を示し、後者は 587K にキュリー点を持ち、0°K で  $Mn$  当り  $3.2\mu_B$  のモーメントを持つ強磁性である。初期の段階では、六方晶系の混晶系の磁気パーコレーションを調べる目的で本研究が為されたが、以下に述べるような好奇なスピングラス状態が発見されたもので、最近に至ってその可能性が議論されている。

さて、固溶体  $Ni_{1-x}Mn_xSb$  は常圧のもとでは高温から急冷や徐冷しても得られない。高压下で合成する必要がある。およそ圧力 12 万気圧、温度  $1000^\circ C$  として 1 時間以上保つた後、高压下で急冷することによって得られる。X 線回折によって  $NiAs$  型の全率固溶体が確認され、格子定数  $a(x)$  と  $c(x)$  が求められた。得られた試料は昇温によって約  $450 \sim 500^\circ K$  で相分解、 $(1-x)NiSb + xMnSb$  を起し、 $MnSb$  の  $T_c$  で常磁性は消失する。

$0.65 < x \leq 1.0$  で常磁性を示し、そのキュリー点  $T_c(x)$  と飽和磁化  $M_s(x)$  が測定された。 $x < 0.65$  の帯磁率の温度変化  $\chi_g(T)$  が得られた。 $x = 0.40$  と  $0.65$  の結果を Fig. 1(a) と (b) に示す。 $\chi_g$  は強く磁場に依存する。磁場 0 への外挿すると、二つの温度  $T_{sg1}$  と  $T_{sg2}$  に

於いて二つのピークが見られる。 $T > T_{sg2}$ では $\chi_g(T)$ はほぼキュリー-ワイス則に従う。Fig. 2に $\chi_g(T)$ から求めた漸近キュリー点 $\theta_p(x)$ 有効磁子数 $P_{eff}(x)$ そして強磁性の $M_n$ 当りの飽和磁化 $M_s(x)$ を示す。常磁性相でない $M_n$ スピンは局在的であり、スピンの間に負の相互作用が働く。得られた磁気状態図をFig. 3に示す。スピングラス相は $x \approx 0.2$ から始まり、二つのスピングラス転移 $T_{sg1}$ と $T_{sg2}$ を持つ。強磁性の臨界濃度は $x_c = 0.65$ で、測定した磁場範囲では、リエントラント型スピングラス相は見られない。ここでは $T_R$ は前述の昇温の分解温度である。

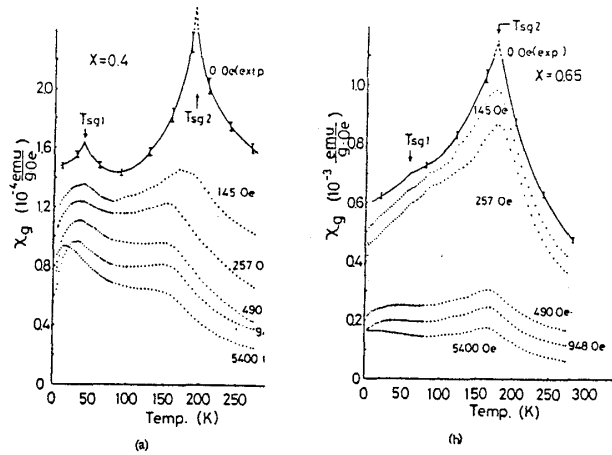


Fig. 1  $Ni_{1-x}Mn_xSb$ の帯磁率  $\chi(T)$

正方晶や六方晶に現れる一軸性の異方性のある場合のスピングラス形成が、最近、Robert & Bray<sup>2)</sup>や Elderfield & Sherrington<sup>3)</sup>によって調べられている。前者は、出発点のハミルトニアンに異方性定数 $D \geq 0$ を入れ、

$$H = \sum J_{ij} S_i S_j - D \sum_i S_{iL}^2$$

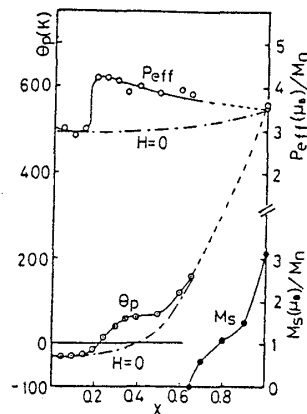


Fig. 2  $Ni_{1-x}Mn_xSb$ の  $P_{eff}(x), \theta_p(x), M_s(x)$

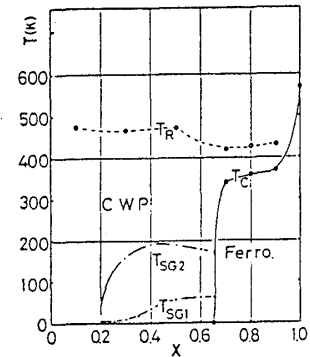


Fig. 3  $Ni_{1-x}Mn_xSb$ の磁気状態図

Fig. 4に示すように、四種の相の出現を述べている。つまり常磁性 $P(q_L = q_T = 0)$ 、縦スピングラス相 $L(q_L > 0, q_T = 0)$ 、横スピングラス相 $(q_L = 0, q_T > 0)$ そして縦横スピングラス相 $(q_L > 0, q_T > 0)$ である。ここで $q_{L,T} = \langle \langle S_{L,T}^2 \rangle \rangle$ で図中の $J$ は $J_{ij}^2$ のガウス分布平均 $J^2 = \langle J_{ij}^2 \rangle_c$ である。L相とT相はそれぞれスピンの縦および横成分が凍結され、LT相は両成分の凍結(通常のスピングラス状態)が起きている。我々の系では $MnSb$ の異方性軸がC軸であるので、 $T_{sg1} < T < T_{sg2}$ でL相が発生し、 $T < T_{sg2}$ でLT相が安定化しているものと解釈される。しかし $D$ はスピナー軌道結合や磁気相極子相互作用から来ているものと考えられると $D/J$ の値は大きすぎる。このような一軸性の結晶では、 $J$ の起源であるRKKY相互作用はそのバンド構造から、自由電子バンドから導かれる丸い形ではなくて、擬相極子的な異方性の強い交換相互作用として与えられるものとする。このような相図の出現は可能であろう。本研究において、名古屋大学理学部、沢本紘氏の協力を感謝する。

Fig. 2  $Ni_{1-x}Mn_xSb$ の  $P_{eff}(x), \theta_p(x), M_s(x)$

Fig. 3  $Ni_{1-x}Mn_xSb$ の磁気状態図

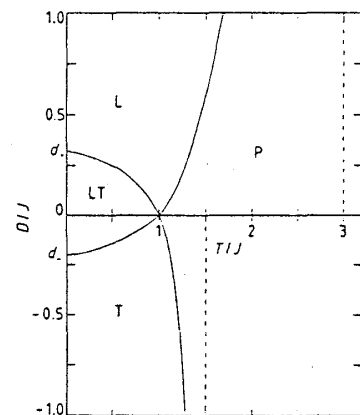


Fig. 4  $D/J$ の磁気状態図

§3  $Au_{1-x}Mn_x$  系の原子短範囲配列 (Ordering型) とスピングラス

$Au$  側  $Au_{1-x}Mn_x$  合金の不規則相 (fcc) および  $x=0.2$  の  $Au_4Mn$  ( $Ni_4Mo$  型構造) の強磁性は、早くから知られ<sup>4)</sup>、不規則相では  $x > 0.1$  で強磁性で、 $x=0.2$  でキュリー一点は  $170K$  (規則相では  $370K$ ) である。 $x=0.2$  の不規則相の原子短範囲規則度の研究は、我々により中性子回折<sup>5)</sup> ならびに X 線回折<sup>6)</sup> によって為された。

本研究においては、 $Mn$  の短範囲規則度とこの系のスピングラス相との関係を調べるため、 $x=0.20$  および  $0.15$  の短範囲規則配列を示し、更に  $x < 0.2$  の幾つかの試料についての石磁気測定より得られた、リエントラントスピングラス相の現れ方と「アニーリング」による相図の変化を調べる<sup>7)</sup>。

Fig. 5 に、 $x=0.15$  および  $x=0.20$  について X 線回折 [(001) 面] によって得られた短範囲原子配列による散漫散乱強度分布である。一般に  $R_{lmn}$  点における短範囲規則度  $\alpha_{lmn}$  は Wallen-Cowley によって次で与えられる。

$$\alpha_{lmn} = 1 - [P_{lmn}^{BA} / (1-x)] \quad (1)$$

ここで、 $A_{1-x}B_x$  合金において  $P_{lmn}^{BA}$  は、原点に  $B$  原子がいるとき、 $R_{lmn}$  点に  $A$  原子のいる確率である。 $\alpha_{000} = 1$  であり、 $\alpha_{lmn} > 0$  は like atom pair を  $\alpha_{lmn} < 0$  は unlike atom pair を示す。観測される逆格子空間における回折強度  $\alpha(k)$  は次で与えられる (原点  $R=0$ )。

$$\alpha(k) = \sum_{lmn} \alpha_{lmn} \exp(-2\pi i k R_{lmn}), \quad (2)$$

そこで、 $\alpha(k)$  を Fourier 逆変換して

$$\alpha_{lmn} = \frac{1}{v_{BZ}} \iiint_{BZ} d^3k \alpha(k) \exp(2\pi i k R_{lmn}), \quad (3)$$

積分はブリュアンゾーン (体積  $v_{BZ}$ ) 内で行われる。

この様にして得られた  $x=0.2$  の  $\alpha_{lmn}$  を Fig. 6 に示す。この図で特徴的なのは  $\alpha_{lmn}$  の中  $(2l00)$  が正で大きく、 $(2l+1, 10)$  は負でその絶対値が大きい。 $x=0.15$  でもその傾向が見られる。これは、原点に  $Mn$  がいるとすると、 $l$  方向の  $(200), (400), (600) \dots$  に  $Mn$  のいる確率が多く ( $m, n$  方向でも同じ)、他方、 $(110), (310), (510) \dots$  には  $Au$  の来る確率が多いことを示している。そこで実験から得られた  $\alpha_{lmn}$  の値を用いて、 $10a \times 10a \times 10a$  の fcc 格子 (4000 個の原子を含む) をとりあげ、この  $\alpha_{lmn}$  を与える様な原子配列をシミュレーションした。同時にすべての  $\alpha_{lmn} = 0$  である完全不規則の場合も行った。この二

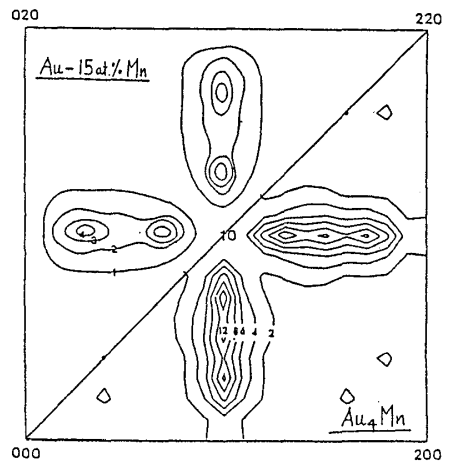


Fig. 5  $x=0.15, 0.20$  の散漫散乱

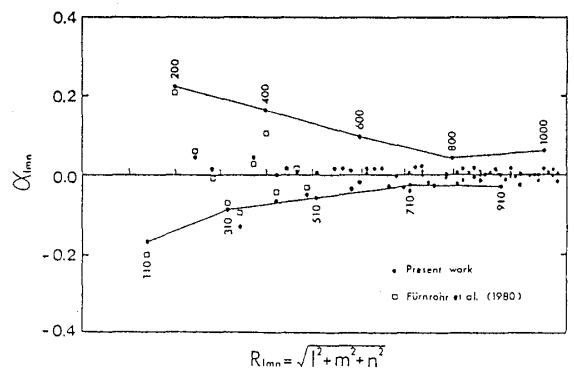


Fig. 6  $x=0.20$  の  $\alpha(R_{lmn})$

研究会報告

つの結果を、オ1隣接格子点とオ2隣接格子点(x, y, z方向)を結んだものをFig.7(a)と(b)に示す。短範囲規則度を持つ(b)の場合は、オ2隣接を通して net-work を作っており、他方(a)の random の場合は、偶然に集合する cluster が見られる。x=0.15 の場合も同じ傾向が見られる。このシミュレーションの結果を整理するとn個の原子からなる鎖の数  $N(n)$  は  $[\alpha_{lmn}(1-x)+x]^{n-1}$  に比例することが確かめられる。(n ≥ 2)。

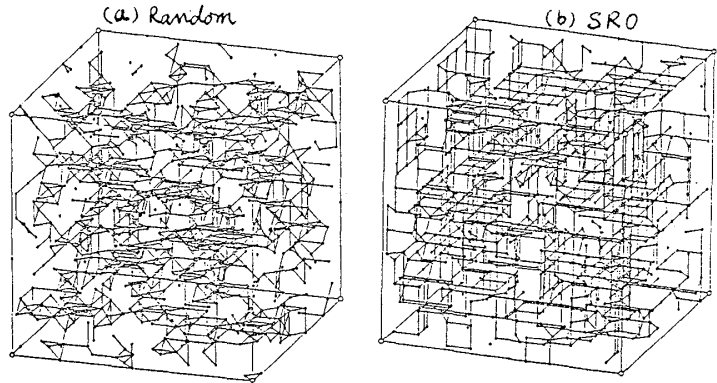


Fig.7 Mnの配列シミュレーション

$Au_{1-x}Mn_x$  の 800 °C から氷水中に急冷した幾つかの試料についての磁化-温度曲線をFig.8に示す。x > 0.1 でリエントラント型スポンガラスに移行していることがわかる。この結果をもとにして磁気相図を作製したものがFig.9である。スポンガラス相は深く強磁性相に喰い込み、x = 0.2 においてもリエントラント的な性質を示す。

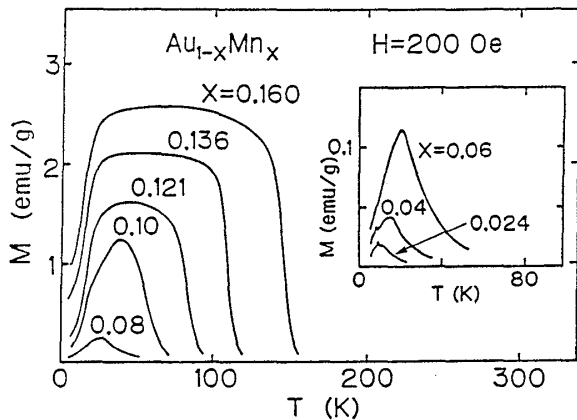


Fig.8  $Au_{1-x}Mn_x$  の M(T)

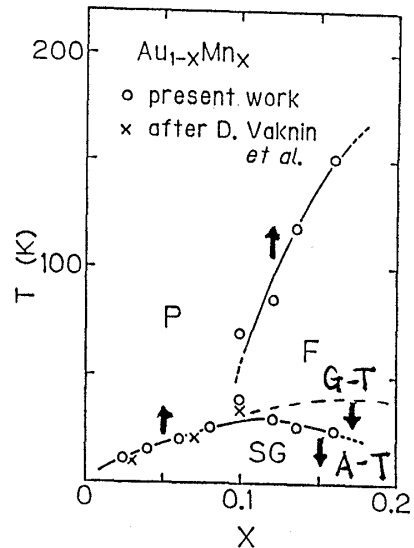


Fig.9  $Au_{1-x}Mn_x$  の磁気状態図  
↑ アニール効果

最近のスポンガラス理論によると、リエントラントスポンガラスと強磁性相の境界は、レプリカ対称性の破れを表す Almeida-Thouless<sup>(a)</sup> (A-T) 線によって与えられ、更に強磁性相の中では、もう一つの内部構造転移、Canted ferro. → Ferro, を与える Gabay-Toulouse<sup>(b)</sup> (G-T) 線の発見が、Heisenberg 模型から導かれている。Tc の組成依存性と共に A-T 線や G-T 線は原子の短範囲配列に非常に強く依存するものと考えられる。我々の予備的な実験結果においても、Fig.9 の磁気状態図は、試料の熱処理状態に強く依存して、アニールによって Tc(x) は上昇し、A-T 線は下降する傾向を示す。現に x = 0.20 の規則相の  $Au_4Mn$  は、オ1隣接対に Mn 原子のない構造で、オ2隣接で連った一次元的 Mn 鎖を持つもので、Tc = 370 K に達し、低温では A-T 線のない純粋な強磁性相である。今後の研究においては、短範囲規則度の発達と、磁氣的挙動や相図との関係

をより明確にする必要がある。なお短範囲規則度と磁気発生について、猪苗代-原田<sup>8)</sup>の予備的計算があるが、これを完成させることも望まれる。

本研究において、名古屋大学工学部、原田仁平氏と大嶋建一氏の協力に感謝する。

a) A-T, J. Phys. A 11 (1978) 983 ; b) G-T, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 201.

§4  $Cu_{1-x}Fe_x$ 系 (Clustering型) のスピングラスとアニーリング効果<sup>9)</sup>

$Cu-Fe$ 系合金は殆ど固溶しないので、 $Cu$ 側のfcc不規則合金 $Cu_{1-x}Fe_x$  ( $0 \leq x < 0.10$ )が液体急冷法で作製された。この試料を昇温すると、種々の測定によって、まずfcc相の中でFeのclusterが発生し、つぎはこのclusterが或る程度大きくなるとbccのFeの微粒子に成長し、 $\alpha-Fe$ の性質を示す。本研究では主に磁気測定とメスバウアー効果測定により $Cu_{1-x}Fe_x$ 系のスピングラスの性質とfcc相内のアニーリング効果を調べる。

Fig. 10は、約 $1200^\circ C$ から $10^5 \sim 10^6$  dag/secで液体急冷した試料の帯磁率温度曲線 $\chi(T)$ であり、スピングラスの特徴が見られる。 $\chi(T)$ の極大点をスピングラス転移点 $T_g$ とする。これらの試料をアニーリングすると $\chi(T)$ の値は増加し、特に $T > T_g$ の常磁性 $\chi(T)$ は平坦になる。そして $T_g(x)$ は低下する。これはアニーリングによつてfcc相内でFe原子が集合し、fccのFeの性質、つまりPauliの常磁性、或いはモーメントの小さなバンド反強磁性が発生したものと見なされる。従つて $\chi(T)$ から求めた有効磁子数は、急冷試料では $P_{eff} = 3 \sim 4 \mu_B$ であるがアニーリングした試料では見掛け上 $10 \mu_B$ 以上にもなる。Fig. 11に、急冷<sup>9)</sup>および $400^\circ C$ で2時間アニーリングした試料(a)の $\chi(T)$ から求めた漸近キュリー点 $\theta_p(x)$ とスピングラス転移温度 $T_g(x)$ を示す。 $x = 80\% Fe$ を除いて両者ともに $T_g(x) \propto x^{1/2}$ であるが、 $\theta_p$ は両者は著しく異なる。アニーリング試料で $x > 3\% Fe$ 以上で $\theta_p < 0$ になるのは $\chi(T)$ が平坦になるためである。アニーリングすると $T_g(x)$ が下るのはFeのClusteringによつて、地の $Cu-Fe$ 合金のFeの濃度が見掛け上、減ることによるものと考えられる。

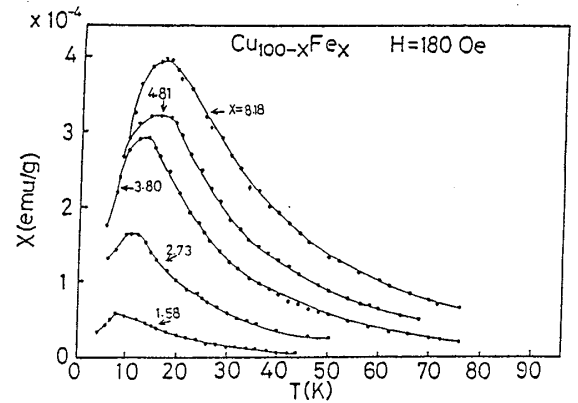


Fig. 10  $Cu_{100-x}Fe_x$ の $\chi(T)$

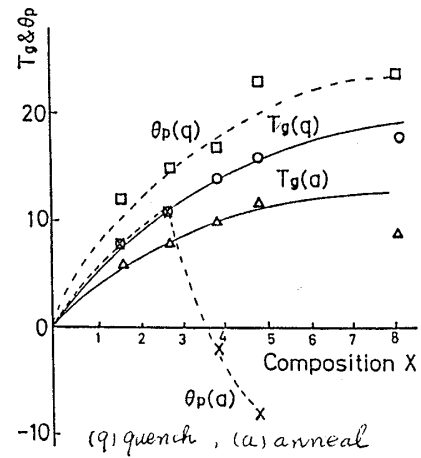


Fig. 11  $Cu_{100-x}Fe_x$ の $\theta_p(x)$ と $T_g(x)$

この様なclusteringの効果を微視的に見るために、4種の組成の試料と1種の組成の3段階の熱処理試料について、メスバウアー効果の実験が行われた。一例として、4.43% Feの急冷試料の常磁性のパターンをFig. 12に示す。これらのデータにアイソマーシフト(IS)と核四重極シフト(EQQ)を与えて、最小自乗法で適合させながら、幾つかの吸収線に分解した。ISとEQQ(何れもmm/sec)の値によつてFe原子のあり方とその強度がわかる。

IS = 0 は、孤立した Fe が fcc の  $\delta$ -Fe である。IS と EQQ の差異によって生ずる Fe の集合状態を、isolated, dimer, trimer, cluster および  $\delta$ -Fe に分類し、各強度、即ち面積をそれらが現れる割合とみなした。7 エンテした各組成の試料の集合状態の割合を Fig. 13(a) に、そして 4.43% の  $\gamma$ -Fe の割合を Fig. 13(b) に示す。

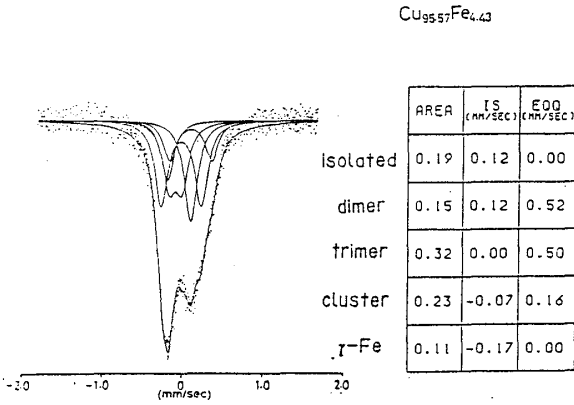


Fig. 12  $\chi = 4.43$  の常磁性スペクトル

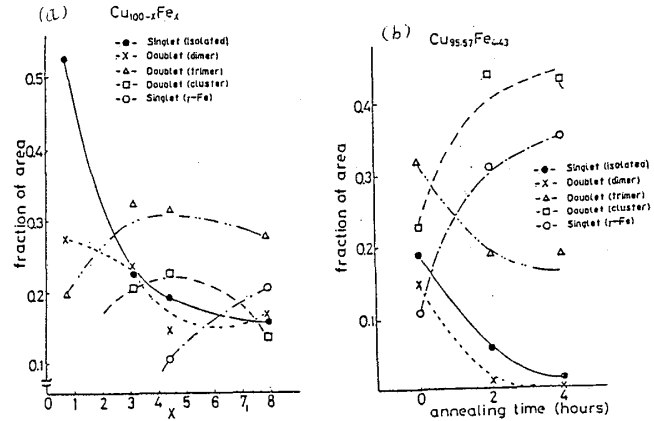


Fig. 13 Fe 集合体の組成および熱処理依存性

これらの図から急冷  $\gamma$ -Fe による Fe 原子の集合状態を目のあたりに見ることが出来る。また急冷した状態も決してランダムなものではなく、clustering が認められる。

最後に低温のスポンガラス状態にある 4.43% Fe の試料の内部磁場分布曲線を Fig. 14 に示す。これは 5K で測定された吸収パターンから通常の方法で連続的な内部磁場分布を仮定して求めたものである。分布曲線は 4 種のピークを持つ分布に分解されるので、その面積を求めると、常温の Fe-原子の集合状態の割合を参照して、低磁場側から、 $\delta$ -Fe (11%), cluster (23%), trimer (32%)、そして dimer + isolated (34%) と分類される様である。本研究の試料作製に協力頂いた名古屋工業大学、宮崎亨氏と土井稔氏に感謝する。

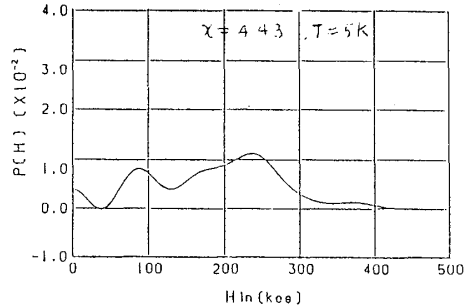


Fig. 14  $\chi = 4.43$  の 5K における内部磁場分布

## §5 結論

以上述べた三例のように、スポンガラスの現われ方や磁氣的性質は、ランダムな局在スピンの置かれている環境に強く依存していることがわかる。従って、今後のスポンガラスの研究として、これらの環境をきめ細く取り入れる実験と理論が必要になろう。

## 文献

- (1) K. Adachi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 114.
- (2) S. A. Roberts and A. J. Bray: J. Phys. C15 (1982) L527.
- (3) D. Elderfield and D. Sherrington: J. Phys. C16 (1983) 4865.
- (4) E. Raub et al.: Z. Metallk. 44 (1953) 312; A. J. P. Mayer J. Phys. radium 20 (1959) 43.
- (5) T. Nakashima et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1870.
- (6) H. Suzuki et al.: Acta Cryst. A38 (1982) 522.
- (7) K. Ohshima et al.: J. Mag. Mag. Mat. 54-57 (1986) 157, partly reported.
- (8) S. Inawashiro and J. Harada: Physica
- (9) K. Adachi et al.: J. Mag. Mag. Mat. 54-57 (1986) 115, partly reported.