

Fe - La アモルファス合金のスピングラス

東工大・理 若 林 英 彦

東北大・金研 深道和明, 小松弘幸

東大・物性研 後藤恒昭, 榊原俊郎, 黒田和士

アモルファス合金においても、既にかかなり多くの系で、リエントラントスピングラス(RSG)及びスピングラス(SG)転移が鉄基合金を中心に見い出されている。結晶相に比べて、構造や相互作用など明確でない点も多く、また磁気モーメント自体にも統計的な分布があると考えられ、問題としてはいっそう複雑であるが、一方で、反強磁性秩序がアモルファス構造と矛盾する場合に生じるフラストレーションの効果や、結晶磁気異方性の不在など、アモルファスに特有な興味深い点もある。こうした問題の解明には、なるべく単純な系、つまりアモルファス純金属についての知識が必要であるが、純金属のアモルファス化は極めて困難で、しかもそれらは極低温を除いて安定でないと考えられている。従って、非磁性元素との二元系でなるべく純金属に近い組成をもつ系に興味をもたれる。遷移金属の中で鉄は、適当に見積られた原子間距離に対して交換相互作用が正、負いずれにもなり得る微妙な位置を占めていることが経験的に知られており、SG問題との関連では最も注目される金属である。こうした観点からよく調べられているものに、 $a\text{-Fe}_{100-x}\text{Y}_x$ および $a\text{-Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ があるが、前者は得られている全組成 ($12 \leq x \leq 68$) で SG を示し⁽¹⁾、後者は純鉄に近づくにつれて RSG が現われ、得られている最も鉄側の組成 ($x = 7.6$) が強磁性 + RSG と SG の境界と考えられており⁽²⁾、対照的な性質を示している。今回報告した $a\text{-Fe}_{100-x}\text{La}_x$ 系は、アモルファス形成能の観点からさらに Fe-rich な組成が得られることを期待してとりあげた合金系であるが、以下に示すように RSG と SG の両相が見い出された。試料は DC 高速スパッタで作製し(厚み 0.1 mm ~ 0.3 mm) La 濃度 x が、 $7.5 \leq x \leq 40$ の 11 種類の組成について磁化測定と交流磁化率の測定を行った。

図 1 に 4.2 K での磁化曲線を示す。 $x \geq 20$ ではほぼ通常の強磁性的な磁化曲線を示しているが、 $x = 10, 7.5$ の場合は 9 T でも全く飽和していない。パルス強磁場を用いた磁化測定から少なくとも 25 T まで飽和は見られない。このことと、鉄濃度が増大しており、結晶磁気異方性が存在しないことを考え合わせると、Fe-rich 組成では著しく反強磁性相互作用が発達していると推測される。図 2 に交流磁化率の温度変化を示す。 $x \geq 20$ では明確なキュリー点 T_C を持つと同時に、低温で磁化率の急激な低下が見られ、低温相が RSG 相であることが

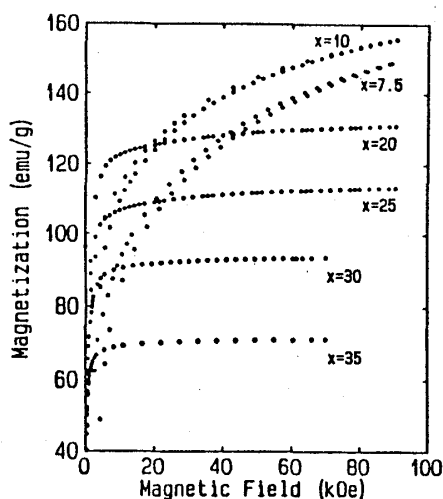


図 1

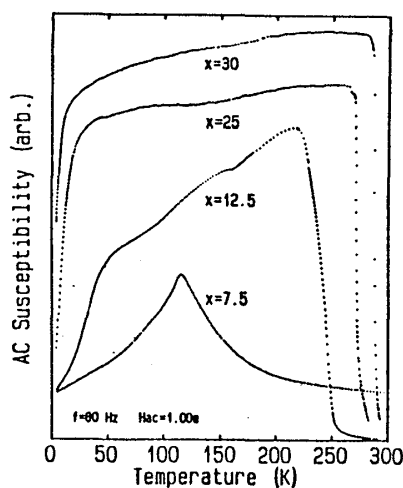


図 2

推察される。12.5 ≤ x ≤ 17.5 においては、やや T_C がぼやけているが、上と同様である。一方 $x \leq 10$ では T_C に対応する磁化率の発散的増大はなく、SG に特徴的なカuspが見い出された。以上から純鉄に近づくほど強磁性相が不安定化して行くことがわかる。これは Fe-Zr 系でも見られたことであるが、Fe-La 系では $x = 10$ で既に完全な SG 相に入っており、いっそう急激に強磁性が消失している。さらに得られた転移温度を純鉄に外挿すると、アモルファス純鉄が 110K 付近に凍結温度をもつ SG であることが推測される。

この系にあらわれる RSG 相及び SG 相には、カノニカルな系とはやや異った性質が見られる。図 3 に示すのはその一例である。

しばしば零磁場冷却 (ZFC) 及び磁場中冷却 (FC) された試料の磁化の温度変化の分岐点が RSG 転移温度の目安とされるが、この系ではここに示した様に T_C まで両曲線がはっきり分離している。さらに注目すべき点は、FC の曲線が 60K 付近で最大値をとっており、より低温ではむしろ磁化が減少していることである。このことは、磁

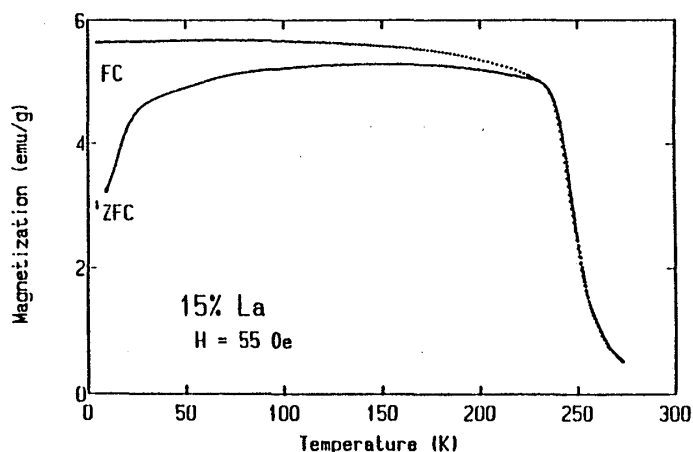


図 3

区のピン止めや、準安定状態へのトラップという考え方では説明できない様に思われる。

- (1) J. Coey, D. Givord, A. Lienard and J. Rebouillat, J. Phys. **F11** (1981) 2707.
 (2) N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, J. Phys. **F16** (1986) 911.

層間化合物 Fe_xTiS_2 の示すスピングラス相

広大・理 井 上 正

1. TiS_2 層間化合物

層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 の単位層は、同一平面内に六方格子を組んだ遷移金属 T の層を、同様に六方格子に並んだカルコゲン X の層がサンドイッチ形にはさんだ T-X-T 層から成り、これらの層が弱いファン・デル・ワールス力で結ばれている。このときの層の積み重ねの仕方により、1T, 2H, 3R などのポリタイプが存在する。このようなファン・デル・ワールス層間には、種々の無機物や有機物などのゲストが挿入(インターカレーション)し、多様な層間化合物が形成される。われわれは、1T-CdI₂ 型の TiS_2 をホスト結晶として、3d 遷移金属 M (= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) をゲスト原子とする一連の層間化合物 M_xTiS_2 に注目し、多角的な物性測定を行っている。このような TiS_2 への 3d 金属のインターカレーション効果の特徴をまとめると次のようになる。

1) ゲスト原子の種類及び濃度によって、面内原子間隔 a ($\sim 3.40 \text{ \AA}$) は殆ど変化しないが、層間距離 c は TiS_2 の 5.70 \AA に対して伸縮する。このような変化は各原子のイオン半径、原子間距離、イオン性・共有性を考慮して半現象論的に説明できる¹⁾。

2) 母体の TiS_2 は、主として Ti 3d 軌道から成る伝導帯(L点)と S 3d 軌道から成る価電子帯(Γ 点)がバンドギャップ 0.2 - 0.3 eV だけ隔てた間接型半導体であるが、インターカレーションによりゲスト原子から伝導帯への電荷移動が起こり、縮退半導体となる。このため電気抵抗率は金属的振舞いを示し、室温以下では伝導電子は主として音響フォノンによる谷内及び谷間散乱を受ける²⁻⁴⁾。殆どの M_xTiS_2 のホール係数は負であるが、 Fe_xTiS_2 の場合には異常ホール効果に基づく正の係数が観測される⁵⁾。またインターカレーションにより、フェルミエネルギーの増加(0.02 - 1 eV)と共に³⁾、電子比熱係数 γ (2 - 100 mJ/mol \cdot K²) したがって状態密度も増大する⁶⁾。同じゲスト濃度では Fe の γ の値は幾分小さく、Fe 3d