

### 13. 混晶スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) の比熱測定

山下 優一

スピングラス (SG) は、物質中に存在する構造的不規則性により、磁性原子 (スピン) 間の強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用がランダムに分布・競合しているスピン系で、通常のスピン長距離秩序を形成することなく、各スピンがおたがいにランダムな方向に凍結した状態が実現される。

具体的にこのような状態は、伝導電子を媒介とした磁性原子間の RKKY 相互作用の性質により、非磁性母金属中に磁性原子を 0.1 ~ 10at % 程含んだ希薄合金で実現されている (合金 SG)。SG 状態を特徴付ける現象としては、微少印加磁場で測定した帯磁率に出現するカusp (通常、カuspを示す温度を  $T_g$  (SG 転移温度) で表す)、磁化のヒステリシス (試料を磁場中冷却した磁化と、零磁場冷却した磁化とが異なる)、交流帯磁率の周波数依存性などが挙げられる。これらの現象は合金 SG に限らず、ある種の磁性混晶においても見い出されていて、それらは混晶 SG と呼ばれている。

我々は、お茶の水大学の伊藤らの磁化測定により異方性の強い混晶 SG である  $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$  を中心とし、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) 単結晶の比熱測定を行なった。そして、比熱の結果からも異方性に関連した情報を得ることを主な目的とした。 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{MnTiO}_3$  共にイルメナイト型結晶構造を持ち、おのおの六方晶の  $c$  軸をスピン容易軸とする反強磁性絶縁体である。しかし、 $c$  面内の相互作用に注目すると、 $\text{FeTiO}_3$  では強磁性的、 $\text{MnTiO}_3$  では反強磁性的な相互作用が働いている。従って、これらの物質の混晶を作ると、 $c$  面内の相互作用についてランダムな分布・競合を生じさせることができる。このことが  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  における SG の機構となっている。

我々が比熱測定に用いた  $x=0.25, 0.50, 0.75$  について伊藤らが行った磁化測定の結果を簡単に述べる。 $x=0.50$  は  $T_g=21.1\text{K}$  の SG で、 $c$  軸方向の顕著な異方性を伴っている。 $x=0.25$  は  $40.0\text{K}$  以下で磁化のヒステリシスが少なからず生じているが、今の所どのような状態が実現されているか明らかになっていない。 $x=0.75$  は、 $46.4\text{K}$  で磁化のピークを示す反強磁性体で、およそ  $5\text{K}$  までヒステリシスはみられていない。

以上のような磁氣的性質を持った試料の比熱測定結果について次に述べていく。測定は 1.6

K ~ 100K の温度領域において、断熱法により零磁場で行った。Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> の格子比熱を見積もるために、同じ結晶構造を持ち磁氣的性質を持たない MgTiO<sub>3</sub> (多結晶) の比熱も測定した。MgTiO<sub>3</sub> の比熱は、単純なデバイモデルを用いて近似的にデバイ温度  $\theta_{\text{MgTiO}_3} \approx 630\text{K}$  で表わされる。そして Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> と MgTiO<sub>3</sub> との単位格子当りの平均質量の違いを考慮することで、Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> のデバイ温度  $\theta_{\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3}$  を 560 K と見積もった。この格子比熱を全体の比熱から差し引くことで Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> の磁氣比熱が得られる。 $x=0.75$  は  $T_N$  (ネール温度) =  $45.4 \pm 0.4\text{K}$  で反強磁性転移を示す  $\lambda$  型の比熱の異常がみられる。さらに、およそ 8 K 以下で、比熱の温度依存性の傾向が変化していることから、何らかの磁氣的な異常、すなわち、リエントラント SG 転移 (常磁 → 長距離秩序 → SG (あるいは、SG と長距離秩序の共存)) が予想された。この予想は伊藤らにより磁化測定の温度を 2 K まで延長した結果確認された。

$x=0.50$  についての比熱結果に注目する前に、A. Schröder et al. によって報告されている異方性 SG, Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>As<sub>3</sub> の比熱解析を述べる。彼らは、エネルギー状態密度に異方性によるギャップを導入することで導出される比熱の  $T \exp(-\Delta E/k_B T)$  依存性 Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>As<sub>3</sub> で明らかにした ( $T$ : 温度,  $\Delta E$ : エネルギーギャップ)。我々も  $x=0.50$  においてこのふるまいを予想したが、異方性に関する情報は得られず、 $T \exp(-\Delta E/k_B T)$  の温度依存性は示されなかった。代わりに、1.6 K ~ 7 K の温度領域では  $T^2$  を主要項として示されることがわかった。この傾向は  $x=0.25$  においてもみられている。

#### 14. 近藤格子における近藤効果と RKKY 交換相互作用との競合の理論的研究

山本 哲也

磁性イオンが、非磁性金属である Cu, Ag, Au などの中に希薄に含まれている合金を希薄磁性合金という。その例として CuMn に注目すると磁性イオンである Mn の濃度が ppm 以下のとき約 10 K 付近で温度降下と伴に対数的電気抵抗増大の現象がみられる。

近藤は 1964 年、この異常現象が磁性イオン間の交換相互作用が無視できる場合に現れる現象であることに気付き、希薄な極限として 1 個の磁性不純物が母体金属中にある、というモデルに基づいて局在スピンによる電気抵抗の対数的温度依存性を説明した。それ以来、この異常現象は近藤効果とよばれている<sup>1)</sup>。そして後の研究の結果<sup>2), 3)</sup>、近藤効果とは伝導電子と局在スピンの間の反強磁性的交換相互作用によって、伝導電子のスピンと局在スピンとが結合