

異方性の競合するランダム磁性体の相転移

北大応電研 勝又紘一

1. 序

結晶構造、スピン構造が同じで磁化容易軸のみが異なる二つの磁性体の混晶は興味ある相転移を示す。この系に関する理論的研究としてはまず分子場近似を用いた松原達¹⁾及び小口達²⁾の仕事が挙げられる。それによると混晶の濃度対転移温度の相図には常磁性相の他に三つの秩序相が存在する。二つは純粋な系と同じスピン構造（容易軸方向も含めて）をもつ相で他の一つは Oblique Antiferromagnetic (OAF) 相とよばれるこの混晶に特有な新しい型の相である。OAF 相ではスピンは全体として反強磁性的にそろい、その平均の向きは二つの純粋系の容易軸から傾いている。相図には四本の二次相転移線が存在し、それらは四重臨界点 (TCP) で会する。Aharony 達³⁾はくり込み群論を用いて、TCP 近傍の相転移を議論した。この理論の重要な結論は、TCP 近傍では一つのスピン成分の秩序が他のそれとは独立に生じる（スピン成分のデカップリング）ということである。その後の理論の発展としては、奥達⁴⁾による random anisotropy を考えたくり込み群論、環境効果を取り入れた三輪⁵⁾の仕事、二体の効果を考えた真野⁶⁾の仕事などがある。

我々は同じ結晶構造をもつ反強磁性体 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FC2) と $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CC2) との混晶 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が競合する異方性をもつランダム磁性体の典型的な例になり得るとの予想のもとに種々の濃度の単結晶を作製しそれについていろいろな実験手段を駆使してその相転移を調べた。以下、第2節でこれらの実験結果をまとめて報告し、第3節でこのランダム系の秩序状態について議論する。

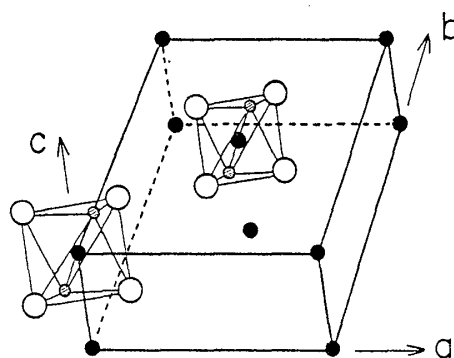
2. $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における実験

FC2とCC2は第1図に示す monoclinic な構造をもつ。両者の格子定数はほぼ等しく、 Fe^{2+} と Co^{2+} のイオン半径もほぼ等しいのでFC2とCC2は全濃度領域にわたって均質なランダム系を作ることが期待される。FC2とCC2は各々 $T_N = 23\text{K}$, 17.3K をもつ反強磁性体で、そのスピン構造も磁化容易軸以外は同じである。容易軸は各々 α 軸

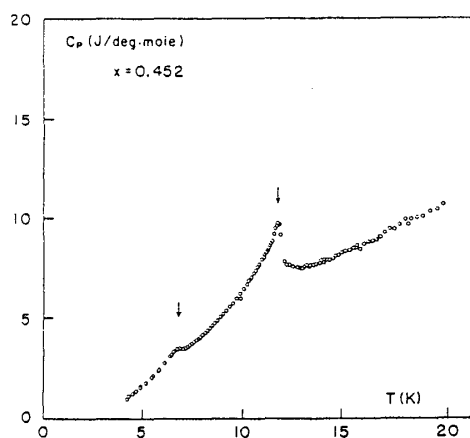
(a c 面内にあり c 軸と 32° の角度をなす方向)

及び b 軸で、両者は直交している。

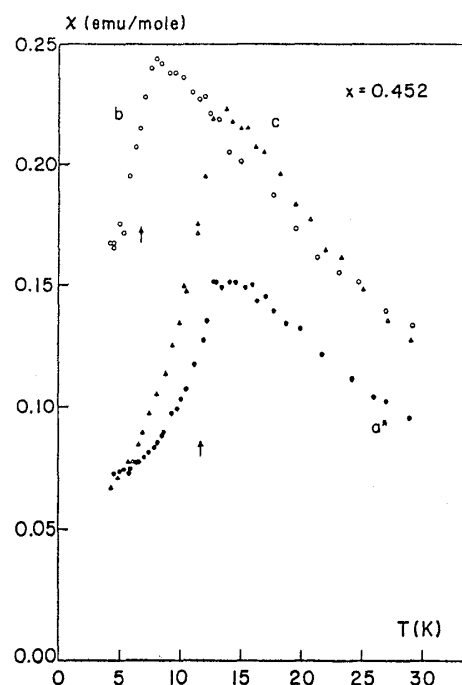
このランダム系の濃度対転移温度の相図を作る
目的で種々の濃度の単結晶について帯磁率と比熱
の測定を行なった^{7,8)}。第2図に $x = 0.452$ の場
合の結果を示している。比熱の異常が二つの温度
で観測された。高温側の異常は常磁性相から秩序
相への転移によるものであり、低温側のそれは更
に別の相への転移があることを示している。帯磁
率の測定より高温側の転移は $FC2$ の容易軸方向



第1図 $MCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Fe, Co$)
の結晶構造。● ; M^{2+} , ○ ; Cl^- ,
⊗ ; H_2O



第2図 $Fe_{0.548}Co_{0.452}Cl_2 \cdot 2H_2O$ 単結晶
における比熱 (上図) 及びゼロ磁場帯磁
率 (右図) の温度依存性

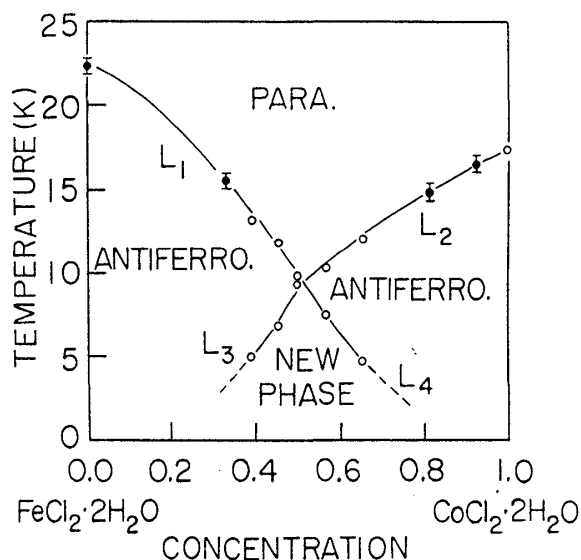


のスピンの成分の秩序に対応し、低温側のそれは $CC2$ の容易軸方向のスピンの成分の秩序に
対応していることが分かる。比熱及び帯磁率の測定より得られた相図を第3図に示してい
る。相図には四本の相境界線が存在する。 L_1 と L_4 では $FC2$ の容易軸方向のスピンの成分
が秩序し、 L_2 と L_3 では $CC2$ のそれが秩序を示す。

秩序相におけるスピン構造及びスピン成分間のカップリングに関する情報を得る目的で
中性子散乱の実験を行なった^{9,10)}。よく知られているように、磁性体における中性子

散乱実験よりスピン配列の周期性だけではなく、以下の関係式を利用して結晶中におけるスピンの方向も知ることができる；磁気モーメントと中性子散乱ベクトルとのなす角度を ϕ とすると散乱強度は $\sin^2 \phi$ に比例する。第4図には $x=0.56$ の試料の $(0,1,0)$ 散乱強度の温度依存性を示している。約6 Kから散乱強度が急に増える。前出の関係式を用いると、この温度以下でスピンのb軸からはずれた成分が長距離秩序を示すことまた、これより高温ではスピンのb軸成分のみが長距離秩序を示していることが分かる。

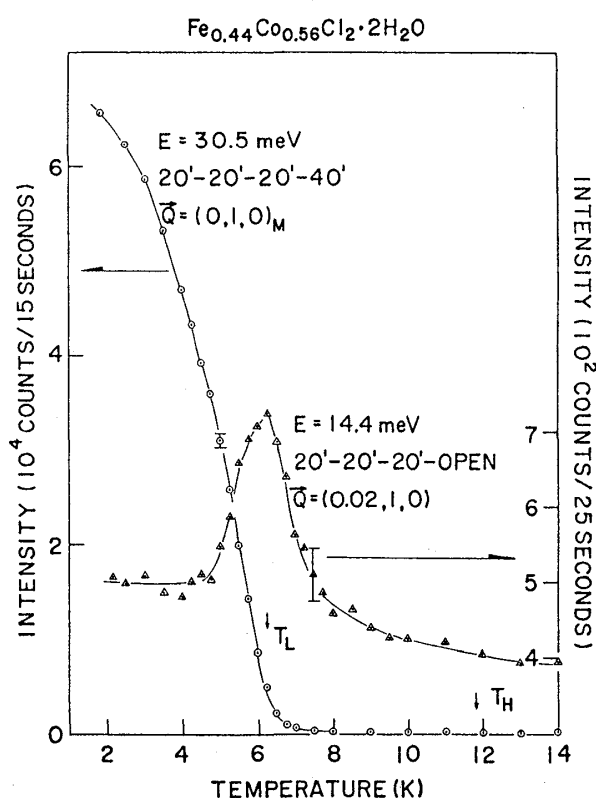
第5図には同じ結晶の $(1,0,0)$ 散乱強度の温度依存性を示している。この場合には約12 Kと6 Kにおける二段階の転移がはっきりと見られる。第5図の実験条件ではスピンのb軸成分を全部観測することになるので12 Kから6 Kまでの強度の変化は部分格子磁化の温度依存性を反映している。通常この磁化は低温では温度に依存しなくなるので、6 K以下の磁化の急激な増加はスピンが単に方向を変えるということだけでは説明できない（またスピンが散乱ベクトルに垂直な面内で回転せず面から立ち上がるとすると、前出の関係式から散乱強度は減少する）。第5図の結果は、低温でスピンのb軸に垂直な成分が新たに長距離秩序を作ることを示している。第4図及



第3図 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の濃度対

転移温度の相図。○：比熱測定

●：帯磁率測定より得られた転移点



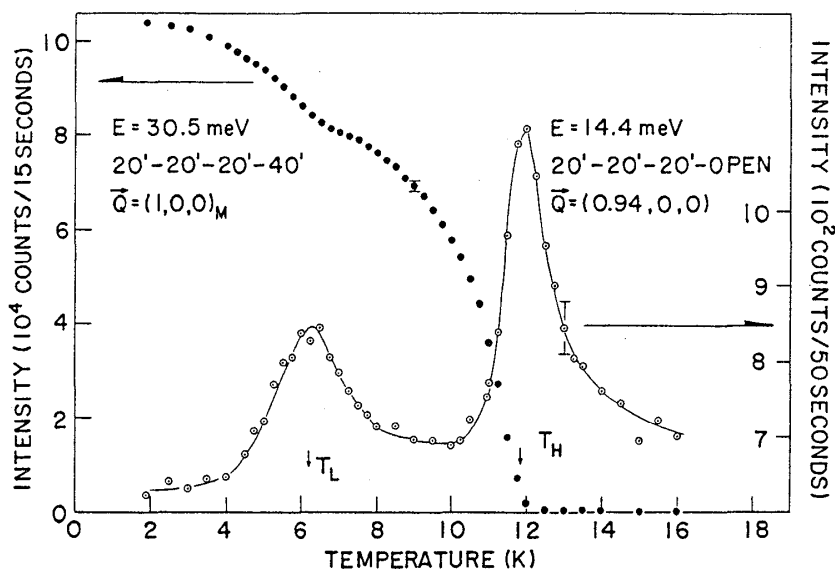
第4図 $\text{Fe}_{0.44}\text{Co}_{0.56}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の

$(0,1,0)$ 散乱強度の温度依存性

び5図から分かるようにブラッグ点から少し離れた逆格子点における散乱強度は転移点でかなり鋭い異常を示す(臨界散乱)。高温側と低温側の相転移は同程度にシャープである。このことは他の物質ではみられないことである(例えば無水物 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ では低温側の転移は高温側のそれと比べて明らかになまってい

る^{11,12)})。中性子散乱の精密な実験より、 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではスピン成分間のカップリングが極めて小さいことが明らかになった¹⁰⁾。

秩序相に関するミクロな情報を得る目的でメスbauer分光の実験^{13,14)}を行なった。⁵⁷Feの核の基底状態はスピン1/2, 最初の励起状態はスピン3/2であるが, 電子スピン系が秩序状態にあると内部磁場を受けて分裂する。六つの可能な遷移の吸収強度は γ 線と内部磁場とのなす角度に依存するので, これを利用するとミクロに見たFeスピンの方向(正確にはFe核のみる内部磁場の方向)に関する情報が得られる。第6図には4.2Kにおけるスペクトルの濃度依存性を示している。第3図の相図と対応させると, $x=0.813$ はCo-rich反強磁性相, $x=0.069$ はFe-rich反強磁性相, その他の濃度は新しい相(OAF相)に属している。スペクトルの解析より, $x=0.069$ ではFeスピンはFC2の容易軸を向いており, $x=0.813$ ではFeスピン(正確には全体の半分の数のスピン)がCC2の容易軸方向を向いていることが分かった。また, OAF相では実際にFeスピンのFC2及びCC2の容易軸から傾いていることが明らかにされた。メスbauer分光の温度依存性を測定したところ奇妙な現象が観測された。すなわち, $x \gtrsim 0.5$ の試料について低温から温度を上げながらスペクトルをみると, 高温相に入ってもFeスピンの方向がCC2の容易軸に向きかわることがない。

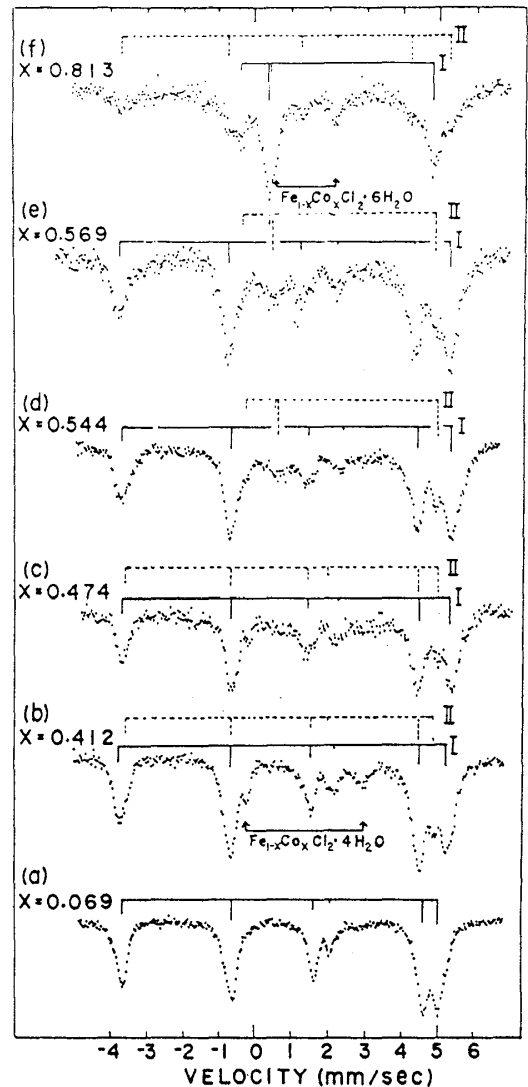


第5図 $\text{Fe}_{0.44}\text{Co}_{0.56}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の (1,0,0) 散乱強度の温度依存性

もう一つのミクロな測定として電子スピン共鳴吸収 (ESR) の実験を行なった¹⁵⁾。ESRの測定は電子スピンそのものの挙動を見る点でメスbauer分光より直接的である。FC2やCC2では交換相互作用が強いので、共鳴点は高周波・強磁場領域にくる。我々は $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の種々の濃度の単結晶について、サブミリ波領域のESRの実験を行なった。Co-richの試料において Fe^{2+} スピンの局在励起が観測され、その解析より Co-rich反強磁性相においてもFeスピンはCC2の容易軸と 78° (外部磁場ゼロに外挿した値) という大きな角度をなしていることが明らかになった。この角度の値はメスbauer分光から得られたものと完全に一致する。従って、この系においては Feの核のみる内部磁場の方向は電子スピンの向きと一致していることになる。

3. 秩序状態

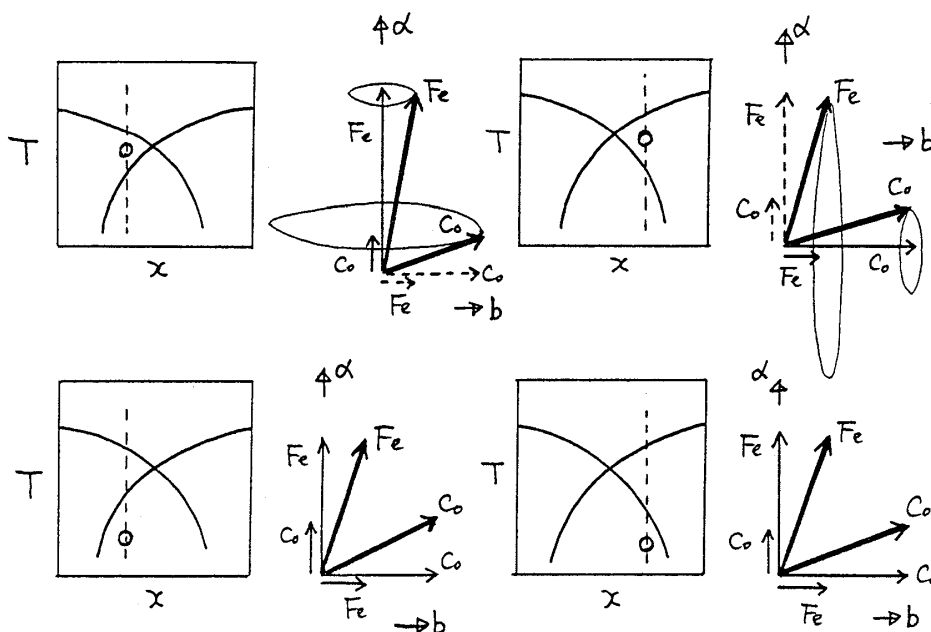
$\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の示すグローバルな性質はOAFモデルあるいは Mixed Orderingモデル³⁾でかなりよく説明出来るようである。ところがよく調べてみるとこれらのモデルでは説明出来ない実験事実があり、よりよいモデルの出現が望まれる。第2節で述べたように、メスbauer分光やESRでみると Feスピンは相図から予想される方向を向いていない。しかし Feスピンはまわりと独立な常磁性スピンではなく、ちゃんと内部磁場を受けた秩序状態にある。一方、中性子散乱の結果は相図から予想されるスピン成分だけが長距離秩序をしていることを示している。帯磁率測定では、低温相で秩序すべきスピン成分の帯磁



第6図 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の種々の濃度の単結晶で得られたメスbauerスペクトル。測定温度 4.2K, γ 線は結晶のb軸に平行

率は高温相では常磁性的にふるまう（分子場近似では $\chi_{\perp}$ を与えるので温度変化は小さいはず）。これらの結果を統一的に解釈するモデルとして第7図のものを考える。図は、相図の代表的な場所（左上；Fe-rich反強磁性相，右上；Co-rich反強磁性相，下側；OAF相）でのスピンの挙動を模式的に描いたものを示している。図で太い実線はFe, Coスピンの平均値を，細い実線は長距離秩序した各々のスピン成分を，点線は秩序していないスピン成分を現わすものとする。例えばCo-rich反強磁性相ではFe, Coスピンともb軸のまわりに時間的にゆらいでおり，b軸成分は長距離秩序を示すが， α 軸成分は示さない。温度が下がって低温相に入るとゆらぎがなくなり，スピンのb, α 両軸成分が長距離秩序を示す。Fe-rich相でもスピン成分の役割を入れかえると同じ事情にある。もし，ゆらぎの時間スケールが帯磁率の測定時間（ $\sim 10^{-2}$ 秒）より早ければ，高温相における帯磁率の常磁性的なふるまいが説明できる。また，ゆらぎの空間的コヒーレンスは小さいと考えられるので中性子散乱の結果も説明できる。一方，メスbauer分光やESRの結果については，ゆらぎの時間スケールが観測時間（メスbauer： $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒，ESR： $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 秒）より遅

いとすると，FeスピンのCo-rich相でb軸とかなり大きな角度をなして止まってみると考えて説明される。このモデルの妥当性を確かめるために $10^{-2} \sim 10^{-7}$ 秒のタイムスケールをもつ測定手段での実験を計画している。



第7図 異方性の競合するランダム磁性体におけるスピン秩序状態のモデル

ここに報告した実験結果は以下の方々との共同研究より得られたものである；

伊藤厚子先生（お茶大），Dr.G.Shirane（BNL），伊達宗行先生（阪大），
Prof.R.J.Birgeneau（MIT），都福仁先生（北大），吉沢英樹さん（BNL，東大）。

（ 参 考 文 献 ）

- 1) F.Matsubara and S.Inawashiro ; J.Phys.Soc.Jpn. 42(1977)1529 :46(1979)1740
: 47(1979)1102.
- 2) T.Oguchi and T.Ishikawa ; J.Phys.Soc.Jpn. 45(1978)1213.
- 3) A.Aharony and S.Fishman ; Phys.Rev.Lett. 37(1976)1587 : Phys.Rev.B18(1978)
3507.
- 4) M.Oku and H.Igarashi ; Prog.Theor.Phys. 70(1983)1493.
- 5) H.Miwa ; J.Magn.Magn.Mater. 31-34(1983)1455.
- 6) H.Mano ; preprint.
- 7) K.Katsumata, M.Kobayashi, T.Satō and Y.Miyako ; Phys.Rev.B19(1979)2700.
- 8) M.Kobayashi, K.Katsumata, T.Satō and Y.Miyako ; J.Phys.Soc.Jpn. 46(1979)
1467.
- 9) K.Katsumata, M.Kobayashi and H.Yoshizawa ; Phys.Rev.Lett. 43(1979)960.
- 10) K.Katsumata, H.Yoshizawa, G.Shirane and R.J.Birgeneau ; Phys.Rev.B31(1985)
316.
- 11) T.Tawaraya and K.Katsumata ; Solid State Commun. 32(1979)337.
- 12) Po-zen Wong, P.M.Horn, R.J.Birgeneau, C.R.Safinya and G.Shirane ; Phys.Rev.
Lett. 45(1980)1974.
- 13) A.Ito, Y.Someya and K.Katsumata ; Solid State Commun. 36(1980)681.
- 14) Y.Someya, A.Ito and K.Katsumata ; J.Phys.Soc.Jpn. 52(1983)254.
- 15) K.Katsumata, C.Uyeda, M.Motokawa and M.Date ; J.Phys.Soc.Jpn. 54(1985)1244.