

希釈反強磁性体のスピングラス様ふるまい —パーコレーションとスピングラス—

お茶の水女子大学理学部 伊藤厚子

1 はじめに

1970年代の後半から $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cl}_2$ や $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ などのいくつかの希釈磁性体において、低温でスピングラス (SG) 状態が出現することが知られていた。それらの系は非磁性イオンによる希釈で優勢な交換相互作用があちこちで断ち切られると、潜在的に存在していた競合が顕在化してSG凍結を引き起こすと理解されてきた。ところが最近になって、希釈しても交換相互作用に競合が現れそうにない系 $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ [1] と、たとえ競合が現れたとしてもSG凍結の原因になるほど強くないと考えられる系 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ [2] でSG様ふるまいの出現が観測された。いずれの系でも希釈を進めるとパーコレーション濃度 (x_p) に達して反強磁性 (AF) 転移が消失するのではなく、 x_p より少し磁性イオン濃度の濃い領域からスピン系のふるまいが顕著に変化する。すなわち、リエントラント (RSG) 様転移を示す領域を経て、SG様ふるまいを示す濃度領域へと移行する。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ 系について $x < x_p$ 領域の研究を初めて行った Montenegro [2] は、上記の移行現象をランダム磁場効果を示す系からSG系へのクロスオーバーと呼んだ。 $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ と $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ は共に典型的なイジング系である。そこで、今回はハイゼンベルク系に近い $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ で同様のクロスオーバー現象が見られるかを磁化測定で調べた結果と、競合の弱さが指摘されているが低温でSGとなる $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ のメスバウアスペクトルの温度変化から、スピンの微視的ふるまいについて議論する。

2 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ の濃度—温度磁気相図 [3]

MnTiO_3 は六方晶イルメナイト型構造で、交換相互作用はやや複雑で、Mgで希釈していくと $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ よりはかなり強い競合の出現が予想される系である。従って、 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ は競合の弱い系の典型例としての条件は不十分で、 $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ や $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ とスピン次元の違いのみを比較することはできないであろう。しかし、希釈で強い競合の現れる $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ではパーコレーション濃度 $x_p=0.136$ より遥かに磁性イオン濃度の高い領域 ($x_c=0.51$) でSGが出現するが、多くの希釈系SGはそれぞれの x_p の近傍に出現している。パーコレーション濃度とSGの関わりという点からも $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ の研究は興味をもたれる。

図1に $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ の単結晶のC軸方向に10 Oeの磁場をかけて測定した磁化の温

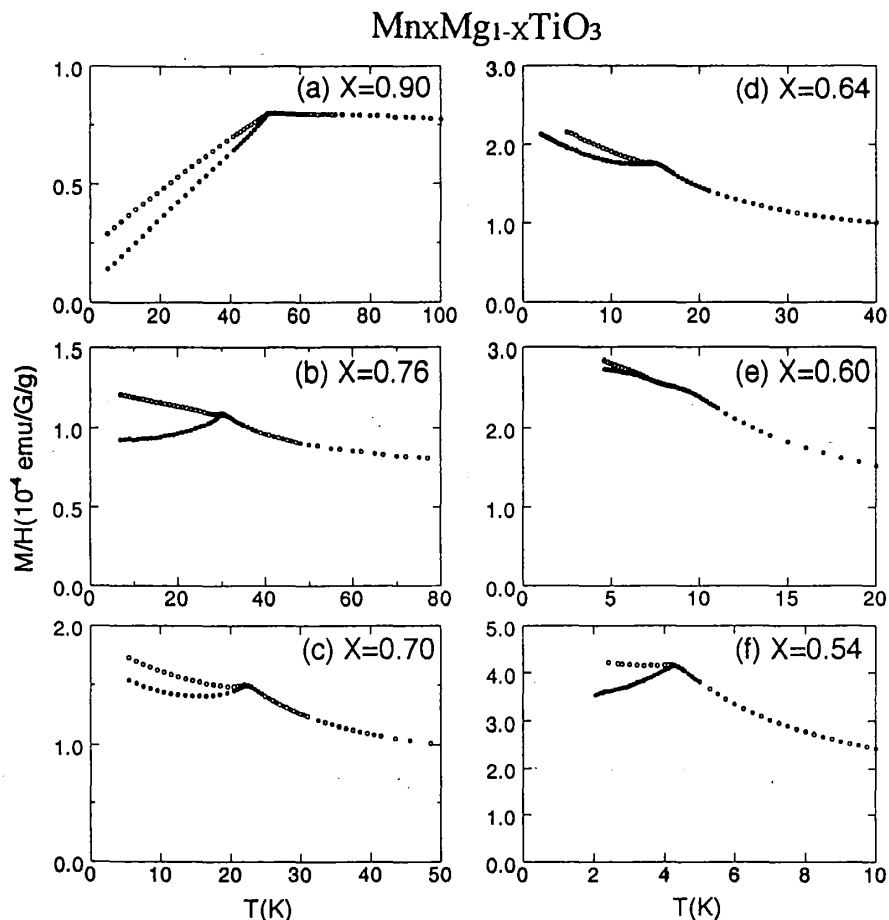


図1 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ の磁化の温度変化。○ は ZFC での磁化、● は FC での磁化である。

度変化の代表例を示した。いずれの濃度においても、零磁場冷却 (ZFC) の磁化と磁場中冷却 (FC) の磁化の間に差が見られるが、(a)–(d) はランダム磁場効果、(e) は RSG 転移、(f) は SG 凍結によるものである。この図で見る限りでは、(b) と (f) の磁化のふるまいは類似しているが、磁場依存性や交流帯磁率の周波数依存性は全く異なっており、

それぞれの特徴を確認してある。

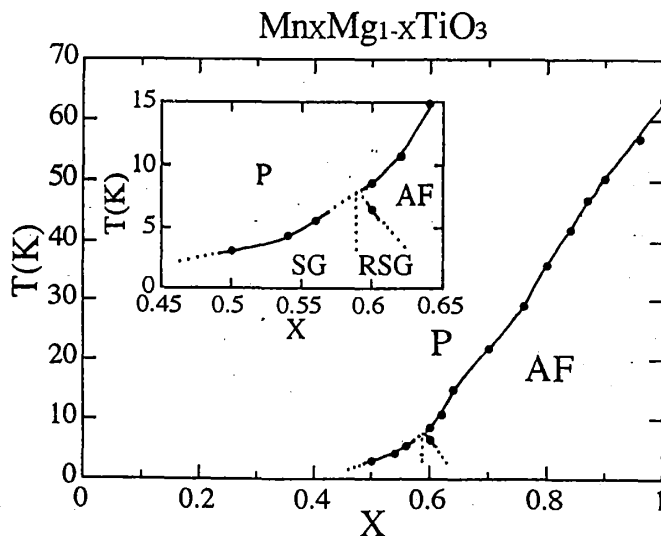


図2に濃度–温度磁気相図を示した。 $x=0.57$ あたりでRSGを経てSGへと移行していることが分かる。この系の x_p は理論的に計算されていないが、 MnTiO_3 の2次元性に注目して2次元ハニカム格子で近似すると

図2 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ の濃度–温度磁気相図。

理論値は $x_p = 0.7$ である。実際には 2 次元性はそれほど強くないし、また、希釈により 3 次元性が増すことも考慮すると、 x_p は小さくなることが予想される。従って、 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ も x_p 近傍で SG が出現していると考えてよいであろう。

3 スピングラス系 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ のメスバウアスペクトルの温度変化からみたスピン系のふるまいークラスタースガラス

希釈の進んだ系で出現する SG と、磁性イオン濃度の高い系の SG 凍結には差があるのではないかと考えて、メスバウア分光により $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ について微視的立場でスピン系のふるまいを調べた。

(a) $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ [4]

FeTiO_3 は希釈によって競合は生じないと予想され、SG は出現しないと考えられてきた。ところが、 x_p 以下であると予想される $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ について磁化の温度変化を測定したところ、典型的な SG 様ふるまいをするのを見いだした。TSG ~ 6 K である。

図 3 は粉末試料を用いて測定したメスバウアスペクトルの温度変化である。注目すべき点は、14 K で磁気分裂による幅の広がりが見測され始め、7.9 K の吸収線の右側の肩の位置は、すでに 1.6 K のスペクトルの右はしの吸収線とほぼ同じ位置であることである。この事実は、TSG よりもかなりの高温で AF クラスタースが形成され、超常磁性的に揺らいでいるが、温度の低下とともにその揺らぎがゆっくりになり、14 K あたりでメスバウア分光の観測の時間尺度に入ってくることを示唆している。そこで、スピンの動的ふるまいを反映して超微細磁場 H_{hf} が特性時間 τ で揺らいでいるとして、Blume [5] の方法を用いてメスバウアスペクトルの解析を試みた。スペクトルの温度変化の様子から、AF クラスタースには揺らぎの特性時間 τ が高温からゆっくりになり磁気ブロードニングを示すものと、揺らぎが 10^{-9} s より速く常磁性的にふるまっているものの 2 種類しかないというモデルで近似できると判断して解析を行った。解析の詳細は省略し、フィッティングの結果を図 3 に示した。上記のモデルでかなりよく測定結果を説明できることが分かる。緩和スペクトルは TSG の 2 倍以上も高温から現れ、温度の低下とともに τ は次第に長くなり静的スペクトルに近付いていくこと、常磁性スペクトルの割合は低温になるとともに減少することなどが分かる。図 4 に $1/\tau$ の温度変化を両対数プロットで示した。TSG の近傍で折れ曲がりが見られ、 $1/\tau$ の温度依存性は高温側の T^3 から低温側の $T^{0.5}$ へと変化している。TSG 以下で揺らぎの変化がゆっくりになるが、1.6 K でもなお 10^{-7} s 程度で揺らいでいる点が注目される。磁氣的に濃厚な SG 系 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ (TSG=21.5 K) においても、 μSR での測定によれば、5 K 近傍でなおスピンに揺らいでいる成分があることが分かっている [6]。TSG 以下での揺らぎについては、

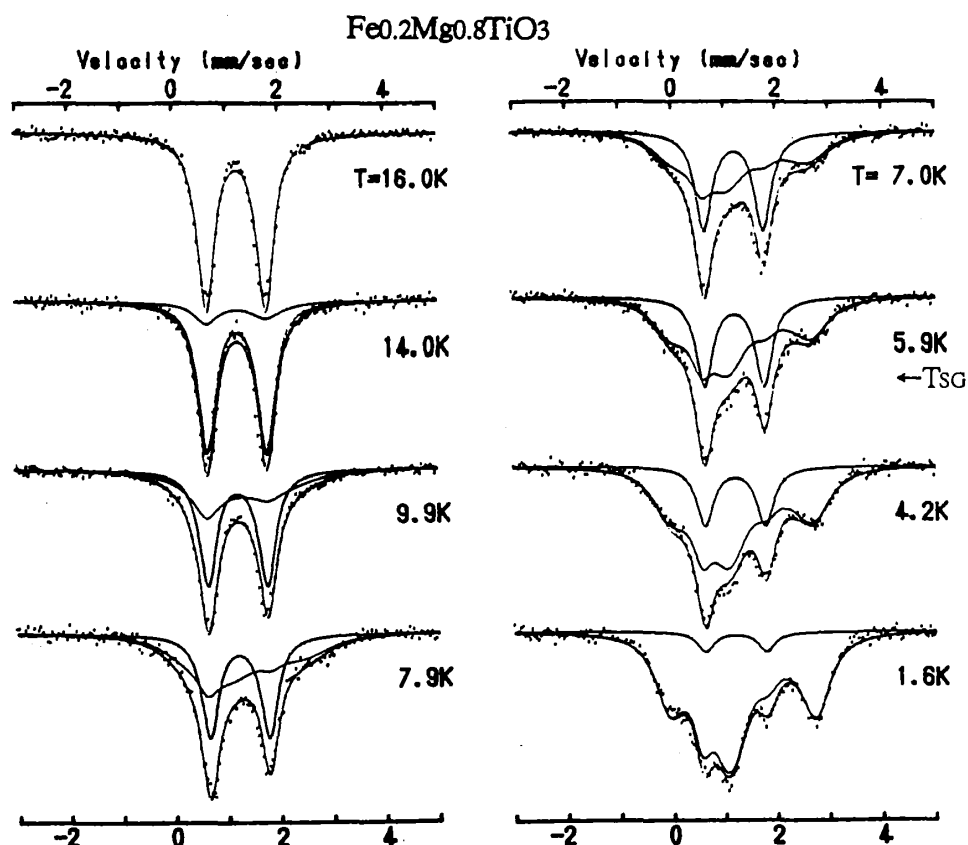
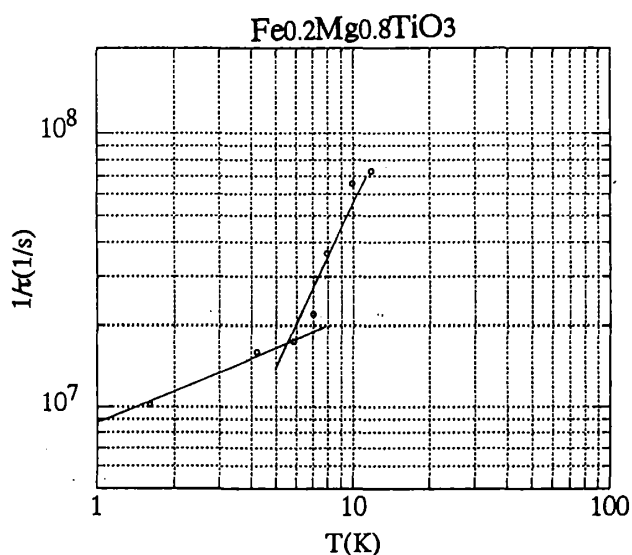


図3 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ のメスバウアスペクトルの温度変化と Blume の方法によるフィッティングの結果 (実線)

いまのところスピンの横成分 (イジング軸に垂直) が関与していると考えている。



磁化測定とメスバウア測定の結果を総合すると、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ では、TSG よりもかなり高温で AF クラスタが形成され超常磁性的に揺らいでいるが、温度の低下とともにその揺らぎがゆっくりになり、TSG において AF クラスタが凍結するクラスタガラスであると考えられる。

図4 $1/\tau$ の温度変化

(b) $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ [7]

$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ においては $x_p=0.243$ であることが知られているが、 $x=0.27$ ですでに反強磁

性秩序は形成されずSGになることが分かっている。今回メスバウアスペクトルの測定を行った $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ では $\text{TSG}=9.7\text{ K}$ である。

メスバウア測定は単結晶試料を用い、ルチル構造のC軸に平行に γ 線を入射して行った。スペクトルの温度変化を図5に示す。TSGの2倍以上も高温から磁気緩和によるブロードなスペクトルが常磁性スペクトルに重って現れること、AFクラスターは揺らぎの速さの異なる2種類で近似できることなど、基本的には $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と同様のふるまいを示している。しかし、揺らぎの速い方のスペクトルも温度が低くなると磁気緩和によるブロードニングを示すようになる点は異なっている。図5にフィッティングの結果を実線で示した。揺らぎがゆっくりの方を τ 、速い方を τ' で示してある。温度が低くなるとともに、 τ' の成分は減少し $T=11\text{ K}$ では τ の成分のみとなる。図6に $1/\tau$ の温度変化を両対数プロットで示した。 $1/\tau$ の温度依存性は T^7 であり、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ の場合より遥かに変化が急激である。10 K 以下では τ はメスバウア分光の観測の時間尺度の限界 10^{-5} s より長くなってしまい、TSG 近傍での揺らぎの情報が得られない。従って、

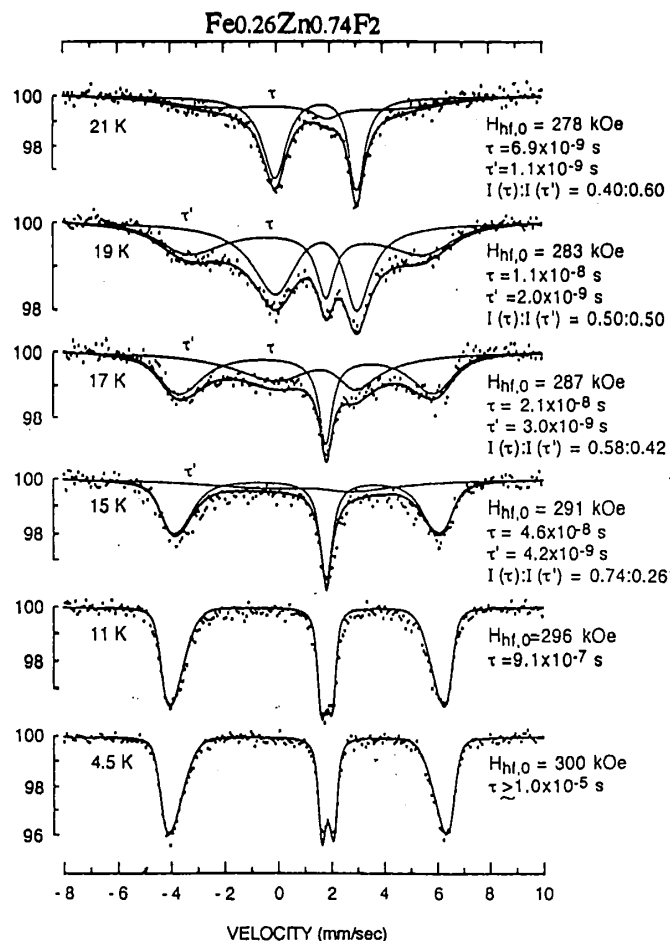
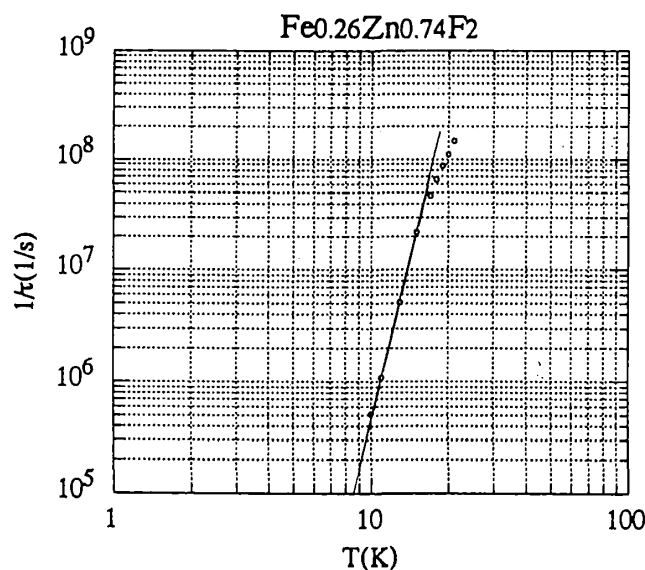


図5 $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ のメスバウアスペクトルの温度変化と Blume の方法によるフィッティングの結果 (実線)

$\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ では揺らぎの温度依存性がTSGで変化するかどうかは観測できていないが、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ の結果と比較して総合的に判断すると、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と同様にTSGでAFクラスターがガラス凍結すると考えられる。 $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ において $1/\tau$ の温度依存性が大きいのは $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ 系に比べて $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ 系の方が軸対称場が遥かに強く、従って、イジング性が強いいため、温度の低下とともに、AFクラスターが揺らぎにくくなるのが1つの原因ではないかと考えている。この他に、 Fe^{2+} の電子状態が関係している可能性もあり、現在、検討中である。



$\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ と $\text{Fe}_{0.26}\text{Zn}_{0.74}\text{F}_2$ において、メスバウアスペクトルが2種類の揺らぎのスペクトルの重ね合わせで説明できたことは、詳細は割愛するが、AFクラスター間に相互作用があり、自由には揺らげないことを示唆している。

図6 $1/\tau$ の温度変化

4 おわりに

$\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{TiO}_3$ および $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ においては、個々のスピンではなくAFクラスター間でガラス凍結が生じると推定される結果を得た。TSG近傍でのスピンのつながりを考えると自然に理解できるような気がする。xp近傍で出現するSG凍結に共通した性質ではなかろうか。希釈によって生じる競合が弱い系でSGの出現がみられたことから”ランダムに競合が存在すること”はSG出現の十分条件ではあるが、必要条件ではないのかとの指摘がある[8]。しかし、これは個々のスピン間で考えた場合であって、AFクラスター間の問題として考える必要がある。

上記の研究は大勢の方々と共同で行いました(ref. 3,4,7)。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ はUCSBで作成された単結晶で、物性研の安岡氏に頂きました、感謝致します。

References

- (1) H. Kato, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, M. Yamada and H. Takei: Solid State Commun. 45 (1983) 669.
- (2) F.C. Montenegro S.M. Rezende and M. D. Coutinho-Filho: J. Appl. Phys. 63 (1988) 3755., (3) A. Tobo, A. Fukaya, A. Ito and K. Motoya: ICM'94., (4) K. Iwai and A. Ito: Hyperfine Int. (1994) in press., (5) M. Blume: Phys. Rev. 174. (1968) 351., (6) E. Torikai, A. Ito, K. Nishiyama and K. Nagamine: Hyperfine Int. (1994), in press., (7) A. Ito, J. Satooka and S. Morimoto: Hyperfine Int. (1994), in press., (8) V. Jaccarino and A. R. King: New Trends in Magnetism (1989) 70, Ed. M. D. Coutinho-Filho and S. M. Rezende.