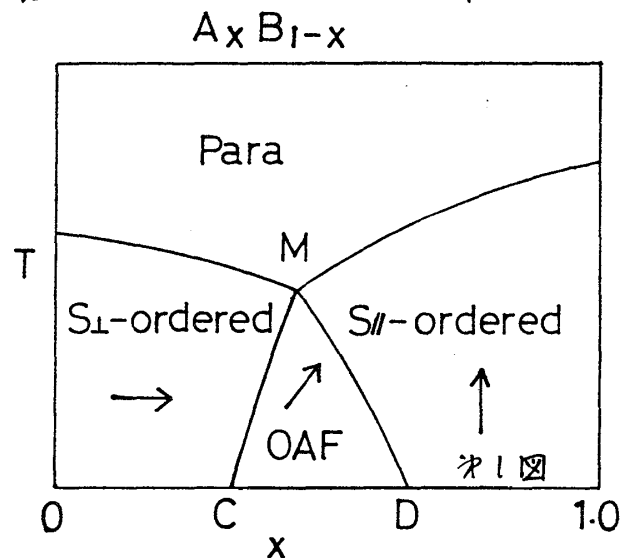


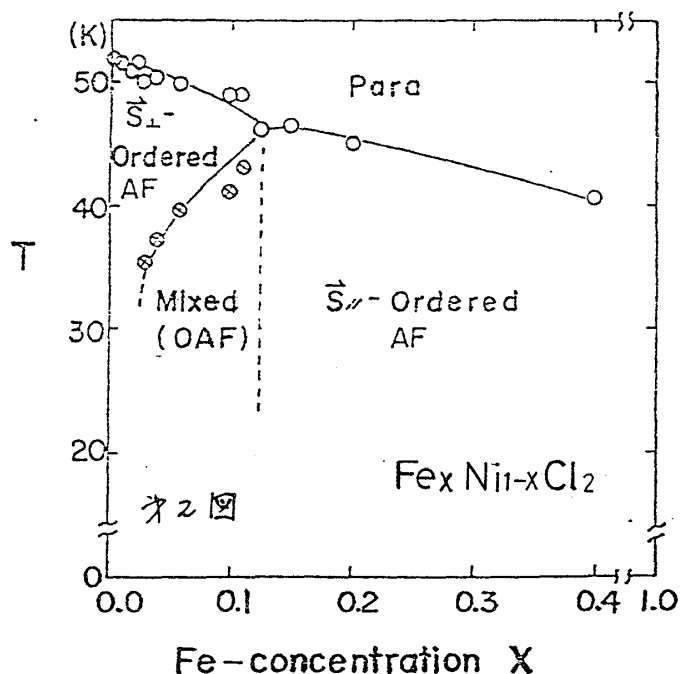
お茶の水大理 伊藤厚子

スピン容易軸が直交する2種類の反強磁性体のランダム混晶では、系の平均量をみる中性子散乱及び磁気測定の結果から、一般に、濃度-温度面上で図1図のような相図が得られている。^{1~6)} 中間濃度領域にスピン軸がいずれの純粋系の容易軸からも傾いている相(OAF相)があり、その両側に純粋系と同レスピン軸をもつ反強磁性相(AF相)が存在するのが特徴である。しかし中性子散乱による詳細な研究から、MC及びMDの両臨界線はぼやけていることがわかっており、AF相からOAF相への転移は厳密な意味での2次相転移ではないと考えられている。^{5,7)} 又、最近、混晶によってはMC(又はMD)線が存在しないとの報告もある。⁸⁾ 一方、メスバウアー分光による測定からは、中性子散乱でMC線とMD線の存在が確認されている混晶(一方の磁性イオンがFe)でOAF相のみならずAF相においてもスピン軸は純粋系の容易軸から傾いているという結果が得られている。^{5,9,10)} 即ち、測定手段によってAF相の性質が異なっているのである。我々は両者を矛盾なく説明するモデルの大作を提案しているが、詳細は今後実験的につめなければならぬ。^{5,9)}



混晶系のAF相の性質を明らかにするためには外部磁場に対する応答を調べることも重要であると考え、磁化過程とメスバウアースペクトルの磁場変化の測定を始めた。試料としては、まず、 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cl}_2$ をとりあげてみた。FeCl₂とNiCl₂は六方晶系の結晶で、 T_N 以下でスピンはC面内では強磁性的に、C面間では反強磁性的に結合している。スピン軸はFeCl₂ではC軸に平行に、又、NiCl₂ではC面内にある。中性子散乱で求めた濃度-温度相図を図2図に示す。⁶⁾ この系ではFe²⁺のI_{ab}異方性がNi²⁺のXY異方性に比べて圧倒的に強いので、OAF相はすのこ状の領域に片寄って現われている。OAF相の現われる濃度の近傍は直交する異方性の競合の最も激しいところで系の平均の異方性が低下している。従って、OAF相に接近したS_{||}-AF相ではC軸に平行に磁場を加えると比較的低い値でスピンフロップが起ると期待される。ちなみに、FeCl₂ではC面間の交換相互作用が弱く、異方性が強いのでC軸に平行な磁場をかけると $H_c = 1.06\text{ T}$ でメタ磁性転移があることが知られている。¹¹⁾ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cl}_2$ を選んだ理由は、あぐ後でやや詳しく述べるように、この系では磁場の加加によって大きなランダム磁場が発生すると期待されることにある。AF相からOAF相への転移がぼやけている一つの原因としてランダム磁場の存在が考えられており、この方向から積極的に研究を進めることは重要であると思われる。OAF相に近いS_{||}-AF相に注目すると、この系は弱

いー軸異方性をもつ 3D ランダム 反強磁性体と考えられる。磁場の強さを $H < H_{SF}$ と、 $H > H_{SF}$ に分けて考える。 H_{SF} はスピンフロップの生ずる臨界磁場である。 $H < H_{SF}$ の範囲では $Fe_xNi_{1-x}Cl_2$ 系では C 面内の交換相互作用が弱いため、C 軸に平行にかける磁場によって大きな磁化が誘起され、従って、大きなランダム磁場が発生すると期待される。この状況はランダム磁場下での 3D Ising モデルに対応する。又、磁場を強くして $H > H_{SF}$ とすると、スピンはフロップして C 面内に倒れる。考えている系では、交換相互作用に非対角項が存在するため $S_{||}$ 成分と $S_{\perp}$ 成分が結合していることが知られており、従って、C 軸方向の磁化が C 面内にランダム磁場をつくることとなる。そこで、 $H > H_{SF}$ の状況下では 3D XY 系にランダム磁場がかかったことに対応する。ランダム磁場下での 3D XY モデルは一般に全ての温度で disorder と信じられている。現在のところ、実験を始めたばかりでランダム磁場効果を議論できるまでになっていないが、液晶系に特有と思われる磁化過程及びメスバウアースペクトルの温度変化が観測されているので、その点をここでまとめておく。



磁化過程は物性研究所の超伝導磁石（最高 15 T，共通磁気測定室）とパルス磁場（後藤研究室）を用いて、 $x = 1.0, 0.5, 0.4, 0.15, 0.08, 0.0$ の試料について測定した。 $x = 1.0, 0.5, 0.4$ ではメタ磁性転移が、又、 $x = 0.15$ と 0.08 ではスピンフロップ (SF) 転移が観測された。 $x = 0.0$ では当然のことながら $XY_{\perp}$ による単純な磁化過程が観測された。ここでは $x = 0.15$ 即ち $Fe_{0.15}Ni_{0.85}Cl_2$ の結果のみを述べる。図 3 に磁化曲線の温度変化を示した。これは超伝導磁石を用いて磁場を上昇させながら測定したものである。パルス磁場による測定結果もスピンフロップ転移の近傍のヒステリシスの違いを除けば同じである。ヒステリシスについては実験的に検討すべき点が残っているので今回は議論しない。図 3 が 4.2 K の M-H 曲線に注目する。3.7 T (H_{SF}) で磁化に急激なトビがみられスピンフロップが生じていることを示している。更に磁場を上昇していくと磁化は直線的に増加して ~8.5 T (H_C) で常磁性状態に移行していることがわかる。この M-H 曲線には次のような特徴がある。(1) $H < H_{SF}$ で H_{SF} に近づくにつれて M の H 依存性が直線から大きくはなれてくる。(2) $H > H_{SF}$ で磁化が直線的に増加している部分を $H = 0$ に外挿すると、原点を切らずに大きな有限の磁化 (~25 emu/g) が残っている。(3) AF 相から SF 相への転移に比べて、SF 相から para 相への転移は著しく遅延している。(1) の事実は後に述べるようにメス

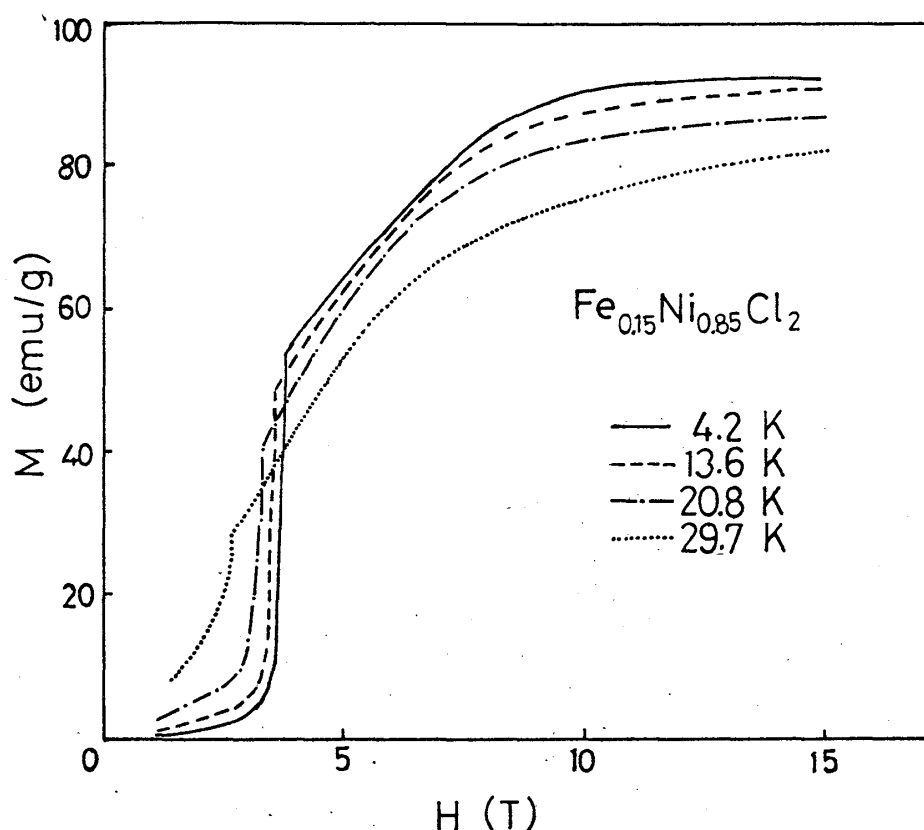
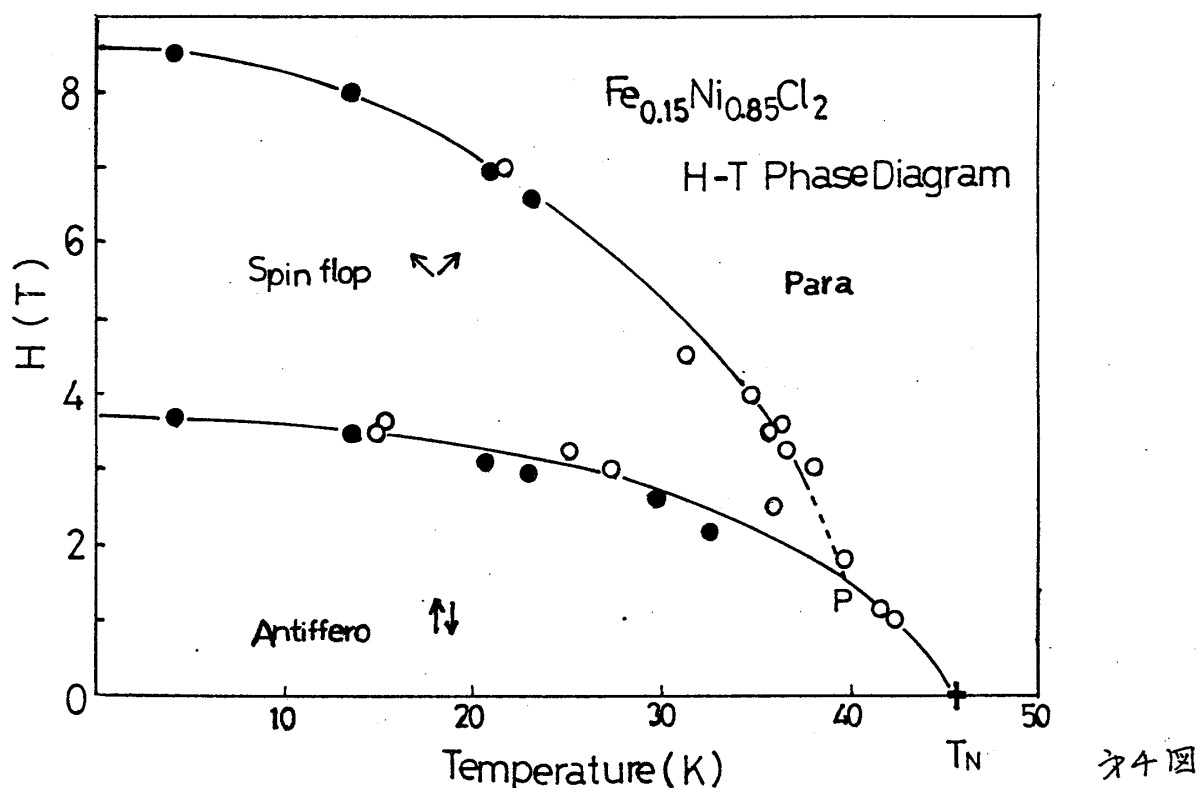


図3

パウダー分光の結果から、AF相からSF相へ転移する前にスピン軸の回転が生じていることが判明している⁽¹²⁾ので、その事実に対応した磁化の増加と考えられる。このことは、Matsubara-Inawashiro⁽¹²⁾の分子場による計算結果—混晶系のAF相に磁場をかけるとAF相→OAF相→SF相と転移する—も支持しているものと考えられる。(2)の事実は H_{SF} 以上では χ_L による分以外の磁化も発生していることを示唆している。M-H曲線の形からはファン構造への転移を連想せらるいが、メスバウアー・スペクトルからは $H > H_{SF}$ で少なくともFeスピンのファン構造をとっている可能性は極めて小さい(後述)。 $H=0$ への外挿で大きな磁化が残る原因は今のところわかっていないが、図3で明らかのように、温度の上昇とともに $H > H_{SF}$ の直線部の傾斜は急になり、29.7 Kでは $H=0$ への外挿でMはほぼゼロになっている。(3)の事実にフリーの解釈も矛盾結論を得るに至っていないが、SF相が *disorder* であることと関係しているのではないかと考えている。SF相が *disorder* であることはこの系では実験的に確かめられていないが、類似の系 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cl}_2$ で磁場を印加して行われた中性子散乱の結果から *disorder* であろうと推定される⁽¹³⁾。又、SF相がランダム磁場下の3DXYモデルに対応することからも *disorder* との推定はよさそうである。

以上述べてきたように転移の性質の詳細については明らかでない点もあるが、磁化にトビの生ずる磁場を H_{SF} 、磁化が(温度効果を除いて)飽和する磁場を H_c としてH-T面

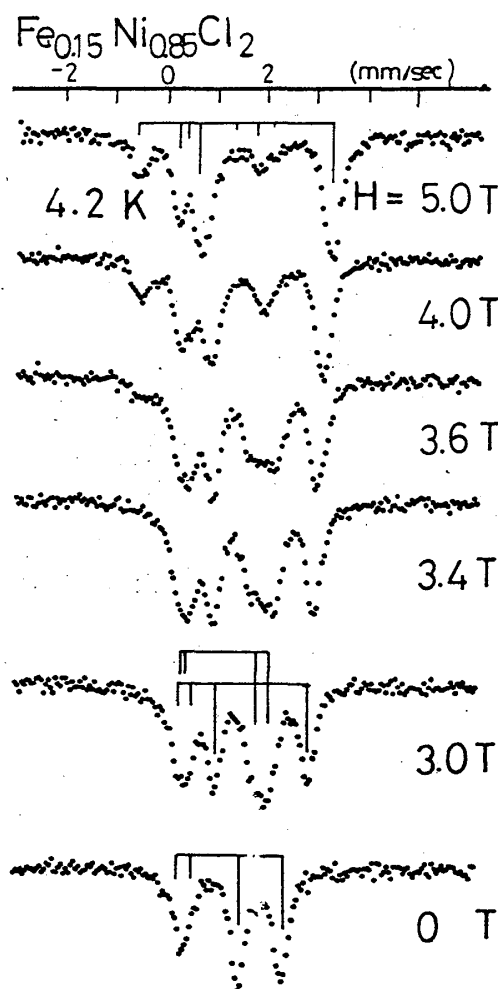


上にプロットしたのが図4である(黒丸)。磁場を一定にして磁化の温度変化を測定して求めたものも同時にプロットしてある(白丸)。このH-T相図の特徴は、AF相からSF相への境界が温度上昇とともに単調に低磁場側へ移行してきて、AF相とpara相の境界線にスムーズにつながっていることである。現時点では、H-T相図の形や臨界点Pの性質について詳細を論ずることは差し控え、特徴を記すに留める。なお、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cl}_2$ の中性子散乱で求められたH-T相図も同じ形をしている。¹³⁾

最後に、メスバウアー分光によって微視的立場からFeスピンの状態を調べた結果を簡単にまとめておく。外部磁場は最高5Tまで、C軸に平行にかけてその方向に沿ってγ線を観測した。図5に4.2Kにおけるスペクトルの磁場変化の典型的な例を示す。基本的には $0 < H < H_{SF}$ では上向きスピンと下向きスピンの各副格子に対応するスペクトルが磁場によって分裂するため2種類のスペクトルが重畳するのに対して、 $H > H_{SF}$ では磁場の方向に対して2つの副格子が等価になるのでスペクトルは1種類になる。現実のスペクトル(図5)は、 $H = 3.0\text{ T}, 3.4\text{ T}$ で2種類、 $H = 3.6\text{ T}$ で3種類、 $H = 0$ 及び $H \geq 4\text{ T}$ で1種類である。 $H = 3.6\text{ T}$ ではAF相とSF相が共存しているのである(試料の厚さが $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であるから反磁場の影響がドメインができていたりするのが主な原因であろう)。

スペクトルの特徴を述べると、(1) $H < H_{SF}$ のスペクトルは、上向きスピンあるいは下向きスピンの属するFe核の位置における超微細磁場 H_{eff} に単に外部磁場を加えたり、あるいは差し引いたりしただけでは説明がつかない。スピンの回転していることはいは

説明できる。途中の詳細は省略するが、下向きスピンの $\sim 25^\circ$ C 軸から傾いたところではスピンのフロップが生じている。この事象はスピンのフロップを起す前に OAF 相を経ていることを示唆している(前述)。(2) $H > H_{SF}$ ($H = 4\text{ T}$ 及び 5 T) では、よく分離した 1 種類のスペクトルがある。スペクトル線の平均幅は $H=0$ の場合と変わらないので、スピンの方向分布は、あつても非常に小さい ($< 5^\circ$) と考えられる。従って、第 3 図に示した磁化曲線の形から連想されるスピンのファン構造は、少なくとも Fe スピンに図 1 では実現していないと考えられる。



第 5 図

以上の研究は、鳥養明子、北沢真理子、玉置豊美、森本セツ(以上、お茶の水大理) 後藤恒昭、東達栄、小黒勇(以上、東大物性研) 諸氏の御協力を得て行ったものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako, *Phys. Rev.* B19 (1979) 2700
- 2) L. Bevaart, E. Frikkie, J. V. Lebesgue and L. J. de Jongh, *Solid State Commun* 25 (1978) 539
- 3) T. Tawaraya and K. Katsumata, *Solid State Commun* 32 (1979) 337
- 4) I. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1980) 74
- 5) A. Ito, S. Morimoto, Y. Someya, Y. Syono and H. Takei, *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982) 3173
- 6) A. Ito, T. Tamaki, Y. Someya and H. Ikeda, *Physica* 120B (1980) 207
- 7) Po-zen Wong, P. M. Horn, R. J. Birgeneau, C. R. Safinga and G. Shirane, *Phys. Rev. Letter* 45 (1980) 1974
- 8) K. Katsumata, pre-print
- 9) A. Ito, Y. Someya and K. Katsumata, *Solid State Commun* 36 (1980) 681
- 10) Y. Someya, A. Ito and K. Katsumata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52 (1983) 254
- 11) I. S. Jacobs and P. E. Lawrence, *Phys. Rev.* 164 (1967) 866
- 12) F. Matsubara and S. Inawashiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* 42 (1977) 1529
- 13) Po-zen Wong and J. W. Cable, pre-print