

異方性競合系のスピンダイナミクス

-メスバウアー分光と μ SRの結果を中心として-

お茶の水大理 伊藤厚子

磁気異方性が直交する2種類の反強磁性体
をランダムに混合すると、異方性が競合する
結果として、濃度-温度面上に3種類の秩序相
が現われることが理論的に予測された。^{1,2)}

図1図は、その模式図である。簡単のために、
直交する異方性の方向を $\parallel$ と $\perp$ で表わすこと
による。 $S_{\parallel}$ 相および $S_{\perp}$ 相はそれぞれスピン容
易軸が $\parallel$ 方向と $\perp$ 方向の反強磁性相で、その
中間にスピン容易軸の傾いたOAF相が存在す
る。この種の相図は、多くの混晶系で実際に
実現していることが、帯磁率、中性子散乱、
比熱の測定などから示されている。

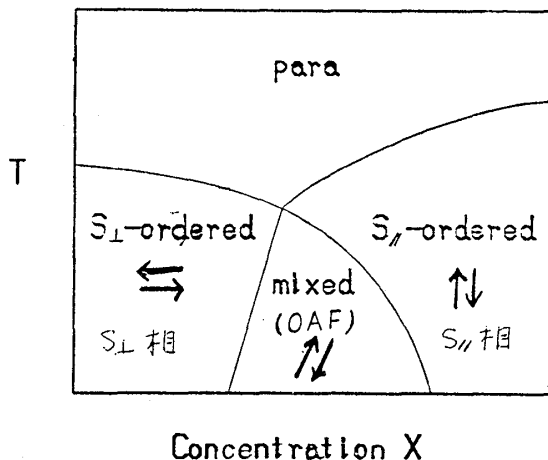


図1図

ところが、Feを一方の磁性イオンとして含
む混晶のメスバウアー分光から、一見、奇妙な現象が見出された。それは $S_{\parallel}$ 相あるいは
 $S_{\perp}$ 相でもスピンの傾いているという観測事実である。例えば、 $S_{\parallel}$ 相は、中性子散乱でスピ
ンが $\parallel$ 方向を容易軸として反強磁性的秩序を形成していることが観測されたからこそ $S_{\parallel}$ 相
と定められたはずなのに、メスバウアー分光によれば、スピンは傾いているというわけだ
けで、一体、 $S_{\parallel}$ ($S_{\perp}$)相はどのような性質をもった秩序相なのか、本稿ではその点に的を絞
って議論する。

まず実例として $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ の
結果を示す。³⁾図2図は、代表的な濃度
の試料について測定した中性子散乱強
度の温度変化である。47.5 FCT等は試
料名で、Feが47.5 at% ($x=0.475$)等
であることを示す。逆格子点 $(0,0,1.5)$ で
の強度は $|\vec{M}_{\perp}|^2$ に、又 $(1,1,1.5)$ での強
度は $0.93|\vec{M}_{\parallel}|^2 + 0.534|\vec{M}_{\perp}|^2$ に比例し
ている。ここで逆格子点は六方晶が指
数づけられてあり、又、記号 $\parallel$ は c 軸に
対応する。図2図を見ると、例えば、
60 FCTでは $(1,1,1.5)$ の強度は41.5 Kで
又 $(0,0,1.5)$ の強度は25.5 Kで立ち上
っていることから、 c 軸に平行なスピン

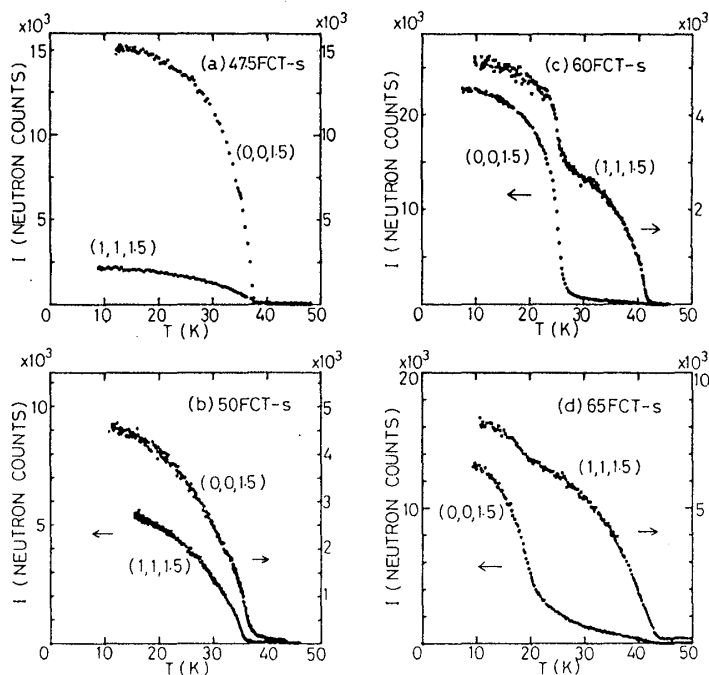


図2図

成分 S_{II} は 41.5 K で秩序化するが、C 軸は垂直なスピン成分 $S_{\perp}$ は 25.5 K 以下になって初めて秩序化する二つがわかる。即ち、 $T < 25.5$ K でスピンの傾いた OAF 相が現われる。このようにして、中性子散乱から、二の転移点 (para $\rightarrow$ AF 転移) T_N と下の転移点 (AF $\rightarrow$ OAF 転移) T_L を求めて描いた相図が次の図である。更に、微視的立場からスピン構造を調べる目的でメスバウアー分光の温度変化を測定した。para $\rightarrow$ AF $\rightarrow$ OAF と逐次転移を有する 60FCT ($T_N = 41.5$ K, $T_L = 25.5$ K) の結果を次の図に示す。4.2 K のスペクトルは、スピンの C 軸から 50° 傾いているとして説明される。即ち、OAF 相では、個々のスピンの確かに傾いていることを示している。ところが、温度を二昇させて T_L より高い温度にすると、スピンの傾いていることが見出されたのである。次の図で、 T_L とは二つの温度 22.0 K と 27.0 K のスペクトルを比較すると、基本的な構造には顕著な変化がない。温度上昇と共に、右側から二番目の吸収線強度が弱くなっていくけれども、27.0 K でも依然として存在していることが重要である。 T_L より上の温度では、中性子散乱でみられたようにスピンの C 軸方向を向いているならば、右から二番目の吸収線は消滅していなければならない。次の図は、スピンの方向が C 軸となる角の温度変化である。中性子散乱によれば、低温から温度を上げていくと、 $T = T_L$ で急に θ が小さくなるのに対して、メスバウアー分光によれば、 T_L の上下で θ は殆ど変化していない。しかも、 T_N 直下で θ は $0 \sim 40^\circ$ である。しかし、中性子散乱の結果によれば、 S_{II} 相では Fe スピンも秩序化している成分は C 軸に平行でなければならない。

以上述べてきたように、中性子散乱とメスバウアー分光の結果の間には一見大きな違いが存在するように見える。我々は、測定手段に特徴的な空間尺度と時間尺度の違いを考慮することによって、両実験事実を矛盾なく説明することができた。以下にそのあらましを述べる。中性子散乱では、秩序が 100 Å 程度に及んでいなければ Bragg 散乱は観測されない。

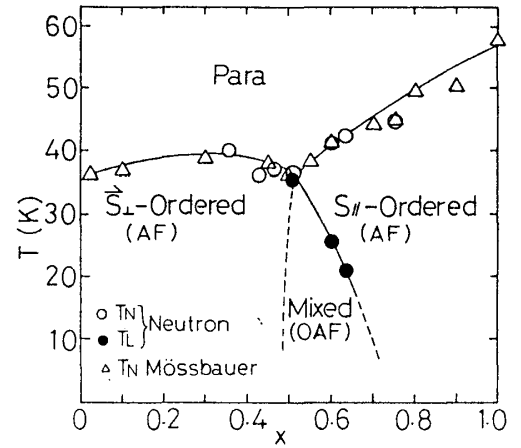


図 3

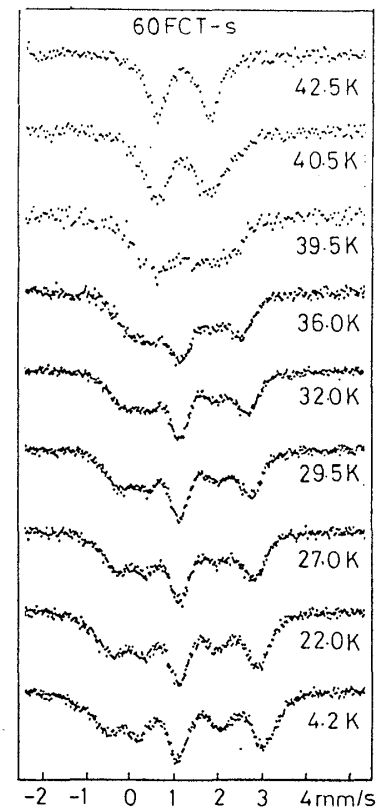


図 4

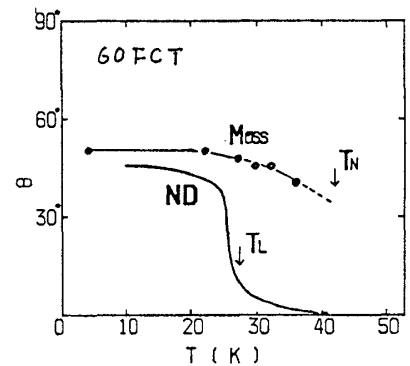


図 5

研究会報告

時間尺度の方は、一般に $10^{-10} \sim 10^{-11}$ 秒程度といわれている。一方、メスバウアー分光では、個々の磁気イオンの状態を観測する。時間尺度は ^{57}Fe 核の核スピンが超微細磁場の子わりでラーモア共振する周期であり、我々の系の場合 10^{-7} 秒程度である。従って、Fe スピンがたとえ時間的に揺らいでいても、それが 10^{-7} 秒よりゆっくりならば、 ^{57}Fe 核は静的な超微細磁場が存在すると感ずる。両手段の特徴を考慮すると、我々の得た実験結果から、 $S_{||}$ 相について次のような結論が得られる。メスバウアー分光では値いていいると観測されているのであるから、長距離秩序を形成している $S_{||}$ 成分のほかは、 $S_{\perp}$ 成分も少なくとも 10^{-7} 秒の時間スケールでは凍結していて超微細磁場に寄与している。一方、中性子散乱の実験では、 $S_{\perp}$ 成分に長距離秩序がないのであるから、たとえ $S_{\perp}$ 成分間に空間的な相関があるにしても $\sim 100 \text{ \AA}$ 程度より小さい。それでは、 $S_{||}$ 相で $S_{\perp}$ 成分はどのような状態にあるのか。 $S_{\perp}$ 成分は動的に揺らいており、その特性時間が 10^{-7} 秒より長いのか、それとも静的に存在しているのか、又空間的には小さなクラスターを形成しているのか、それともスピンは上面内でランダムに回って凍結しているのか。同様の問題は $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, $\text{Rb}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{F}_4$ ⁵⁾, $\text{K}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{F}_4$ ⁶⁾ などでも提起されており、異方性競合系の一般的な性質として問われているものである。

最近、我々は $S_{||}$ 相における $S_{\perp}$ 成分の振舞いについて知見を得るために、ミュオンスピン緩和 ($\mu^+\text{SR}$) 法を用いて $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{TiO}_3$ (60FCT) の研究を行った。⁷⁾ $\mu^+\text{SR}$ 法は、進行方向に 100% 偏極したミュオンビームを試料中に止めて、その偏極度の時間変化からスピンのダイナミクスを探る手段である。

時間尺度としては $10^{-4} \sim 10^{-12}$ 秒という広い範囲の現象に感度をもつ。空間的には局所場を探る手段 (ミュオンは試料中に拡散しない場合) ではあるけれども、局所場の原因として双極子場が主役を演ずることが多いので、ミュオンの静止する位置、結晶の対称性など個々の試料について検討を要する。我々の試料の場合については Boekema 等による FeTiO_3 の研究でミュオンの静止する位置がわかっている。⁸⁾ 双極子場の計算結果によれば、スピン系の空間的相関がおよそ単位胞以上の範囲に及んでいけば、ミュオンにとってはスピン系に秩序があることと同等である。図 6 は 60FCT にミュオンを c 軸に平行に入射したとき得られたアシンメトリ $A(t)$ の時間スペクトルである。 $A(t)$ はミュオンの偏極度に対応する量で、この図は任意スケールで書かれている。 $t=0$ に外挿したアシンメトリと時間とともに $A(t)$ が減少す

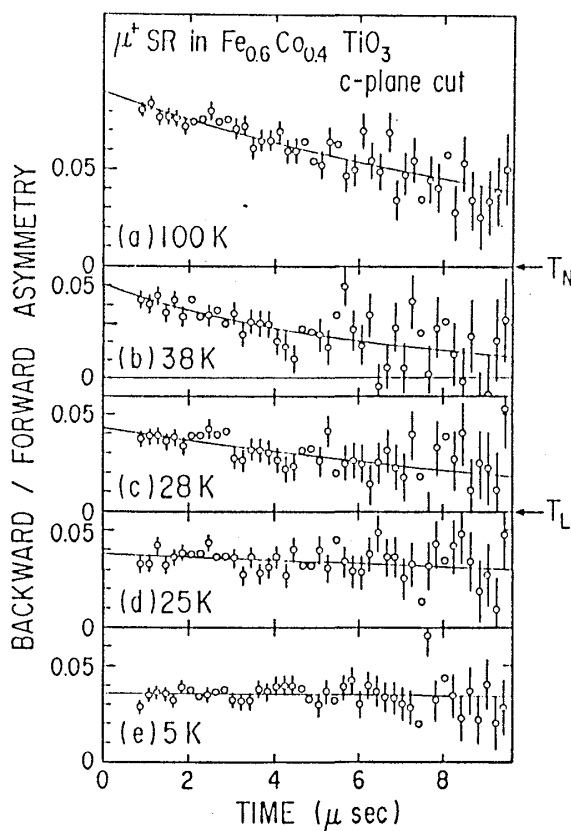


図 6

る割合がスピン系の状態を反映している。図6図の時間スペクトルは、いずれも $A(t) = A(0)e^{-\lambda t}$ でよく合わせることができる。フィットから得られた $A(0)$ と入の温度変化を図7図と図8図に示した。 $A(0)$ は T_N 以上での値 $A(0)_{\text{para}}$ で規格化してある。常磁性状態から温度を下げると、 T_N で $A(0)$ が急激に1から減少しているのがみられる(図7図)。これは S_{II} 成分が反強磁性秩序を形成したこととともなって、ミューオンの静止位置に横磁場が発生したことを意味する。この系では、反強磁性状態でのミューオンのラモア差周期は $T_L \sim 10^{-8}$ 秒程度と見積もられているので、 S_{II} 成分は揺れているとしても $A(0)$ をさめる横磁場に寄与している。それは、 $T_L > 10^{-7}$ 秒ということがメスバウアー分光の結果からわかっており、 $T_L > T_L$ だからである。 $A(0)$ の値は縦磁場と横磁場の比、即ち、ミューオンの入射方向に対する磁場の傾きに依存する。ここでは $A(0)$ の値の詳細は議論しないが、 $A(0)$ が T_L でもう一度階段状に減少していることに注目していたべきだ。この事実は、 T_L 以下で S_{II} が長距離秩序を形成すると、ミューオンの静止位置の横磁場の割合が増えることを示している。従って、 S_{II} 相では S_{II} 成分に空間的相関が存在したとしても、単位胞の大きさには及んでいなかったと結論してよさそう。一方、入は T_N の近傍で急激に減少しているほか、 T_L で階段状に減少して装置の検出限界に達している(図8図)。入はミューオンの偏極度の減少の割合であって、系の揺れを反映していることから緩和率と呼ばれている。 T_N 近傍の入の急激な減少は純粋系でも同様に観測されているので、ここでは原因に立ち入らない。問題なのは、 T_L まで続いている $\lambda \sim 0.1 (\mu\text{s})^{-1}$ の値である。入は S_{II} 成分が長距離秩序を形成する T_L 以下で急激に減少しているから、 S_{II} 相での $\lambda \sim 0.1 (\mu\text{s})^{-1}$ に対する緩和は S_{II} 成分の揺れが原因と考えてよさそう。即ち、 S_{II} 相で S_{II} 成分はランダムな方

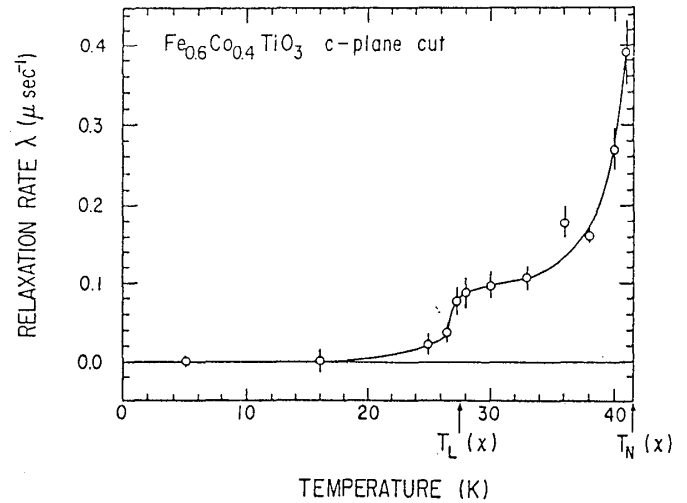


図7図

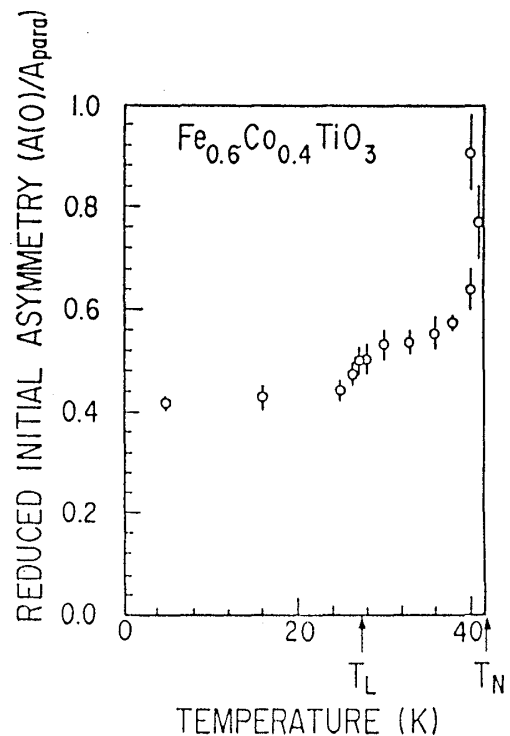


図8図

研究会報告

同に凍結しているのではなく、ゆっくり揺れているということが μ SR の実験によって明確に示されたのである。S_L成分の揺るぎの緩和時間 τ_c を見積ると $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 秒の範囲にあることもわかった。この範囲はそれほど広いのであるが、静磁場と揺動磁場の大きさの見積りを実験と計算の両面からつめることはよって大幅に狭げることができると考えている。メスバウアー分光から $\tau_c > 10^{-7}$ 秒がわかっておりから、 τ_c は 10^{-7} 秒よりは長いと考えるのが妥当であろう。

我々の μ SR の実験と前後して、メスバウアー分光によって、S_L成分のダイナミクスを探えた結果がオランダの Vlakらによって報告された。⁶⁾ 試料は $K_2Co_{0.27}Fe_{0.73}F_4$ で $T_N = 64.4$ K, $T_L = 27$ K である。メスバウアースペクトルの温度変化をFig. 9に示す。一番右側の吸収線の線幅の温度変化がFig. 10図に示してある。T_NとT_Lの間で自然幅の数倍にも及ぶ広い線幅が観測されており、T_L以下で急激に減少している。Vlakらは、この広い線幅はS_L成分の 10^{-8} 秒程度の揺るぎに起因しているとして解釈している。ちなみに、後者の系は超微細磁場が大きく、メスバウアー分光の時間尺度は 5×10^{-8} 秒程度である。

以上で述べた $Fe_{0.6}Co_{0.4}TiO_3$ と $K_2Co_{0.27}Fe_{0.73}F_4$ の結果を合わせると、S_H相で長距離秩序をもたないS_L成分は比較的ゆっくり揺れているという描像が浮かび上がってくる。これは、すでに長距離秩序を形成しているS_H成分にS_L成分の揺るぎが強く束縛されている結果と考えられる。従って、S_L成分の揺るぎの特性時間 τ_c の値には、S_H成分とS_L成分の decoupling の悪さが強く影響すると思われる。しかし、両成分の decoupling がかなりよいことが実験的に知られている $Fe_{1-x}Co_xCl_2 \cdot 2H_2O$ で、⁹⁾ メスバウアー分光からは、S_H相でS_L成分の揺るぎはゆっくりである ($\tau_c > 10^{-8}$ 秒) という結果が得られている。⁴⁾ decoupling の度合のほかに、スピン次元、空間次元、交換相互作用、異方性の組合せ等が複雑に絡み合っているであろう。今後の研究の発展を期待したい。

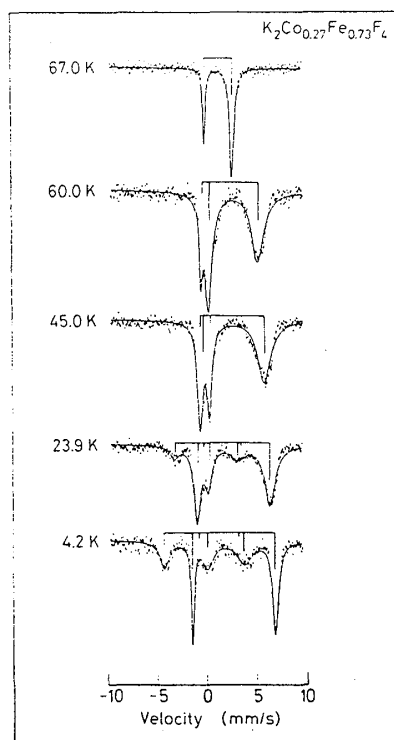


Fig. 9

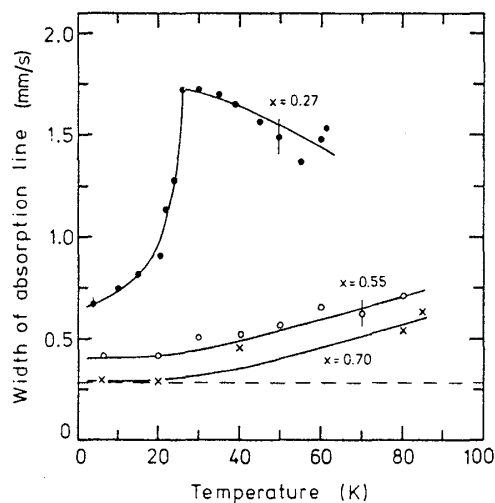


Fig. 10

文 献

- 1) A. Aharony and S. Fishman: Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1587.
- 2) F. Matsubara and S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1529.
- 3) A. Ito, S. Morimoto, Y. Someta, Y. Syono and H. Takei: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3173.
- 4) A. Ito, Y. Someya and K. Katsumata: Solid State Commun. 36 (1980) 681.
- 5) Y. S. Hiraoka and A. Ito: J. Phys. Jpn. 53 (1984) 3957.
- 6) W. A. H. M. Vlak, B. J. Dikken, A. F. M. Arts and H. W. de Wijn: Phys. Rev. B31 (1985) 4496.
- 7) 鳥養映子, 伊藤厚子, 永嶺謙忠, 西山穠生, 庄野安彦, 武居文彦: 1986年物理学会年会予稿
E. Torikai, A. Ito, Y. Takeda, K. Nagamine, K. Nishiyama, Y. Syono and H. Takei:
Solid State Commun. に投稿準備中
- 8) C. Boekema, A. B. Denison and K. J. Rugg: J. Magn. Magn. Mat. 36 (1983) 111.
- 9) K. Katsumata, H. Yoshizawa, G. Shirane and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. B 31 (1985) 316.