

異方的スピングラス $ZnMn$, $CdMn$ の磁性

北大理 村山茂幸、横澤宏一、都 福仁

§ 1. はじめに

六方晶系金属 Zn , Cd , Mg に Mn を磁性不純物として加えると、結晶場による磁気異方性が生じ、結晶場のパラメーター D は $ZnMn$, $CdMn$, $MgMn$ について $D > 0$, $D < 0$ 及び $D \sim 0$ である。1982年 Albrecht¹⁾ はそれぞれの合金に於て Ising 的、XY 的及び Heisenberg 的なスピングラス凍結を示した。図 1 は彼らによる Ising 的なスピングラス $ZnMn$ の直流帯磁率であり、結晶の C 軸方向の帯磁率 $\chi_{\parallel}$ にスピングラス凍結によるカusp が観測されたが C 軸に垂直な帯磁率 $\chi_{\perp}$ では凍結の証拠は得られなかった。それ以来一軸性の異方性を持つスピングラスの研究が盛んに行われてきた。理論的には m 次元ベクトルスピングラスの SK (Sherrington-Kirkpatrick) モデルに一軸性の異方性 $D \sum S_{iz}^2$ を導入した平均場理論²⁻⁴⁾ がいち早く展開され、ランダムな交換相互作用 J_{ij} の分布を $P(J_{ij}) = (N/2\pi J^2)^{1/2} \exp(-N J_{ij}^2/2J^2)$ とすると D/J の大きさに応じて以下のような4つの異なった相変化が起こることが予想された。

(1) P-L (2) P-L-LT

(3) P-T-LT (4) P-T

ここで P は常磁性 (縦方向及び横方向のオーダーパラメーターを $q_{\parallel}$, $q_{\perp}$ とすると $q_{\parallel} = q_{\perp} = 0$) , L は縦スピングラス ($q_{\parallel} > 0$, $q_{\perp} = 0$) , T は横スピングラス ($q_{\parallel} = 0$, $q_{\perp} > 0$) , LT は縦と横のミックススピングラス ($q_{\parallel} > 0$, $q_{\perp} > 0$) である。図 2 は理論的に得られた $D-T$ 相図である。Albrecht¹⁾ の $ZnMn$, $CdMn$ の χ 測定はそれぞれ (1) 及び (4) の相変化を観測し、 D を小さくすれば (2) 又は (3) 型の2段階転移が期待されることを示した。その後 (2) または (3) 型の2段階相転移が実際に出現するかどうか実験的に研究^{5,6)} が続けられた。しかしながら D が大きい場合に (1) 又は (4) 型の相変化は観測されるが、 D を小さくすると、縦横のスピングラス凍結が同じ温度で生じ (P-LT の相転移)⁷⁾、2段階転移は出現しなかった。一方 Adachi⁷⁾ は $Mn_{1-x}Ni_xSb$ 系で2段階のスピングラス転移を見いだしているが、多結晶サンプルのため帯磁率 χ の方向

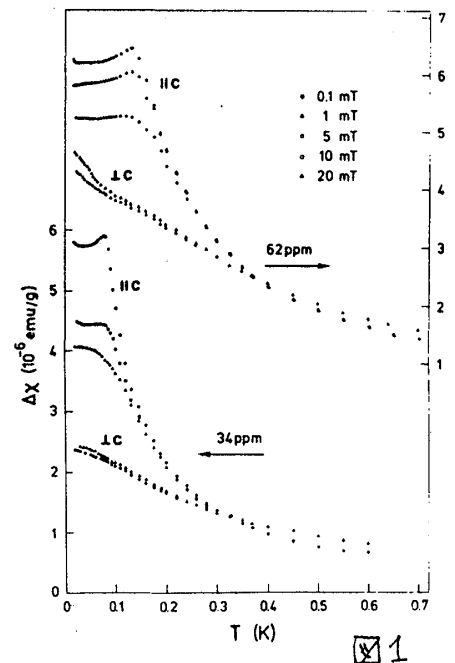


図 1

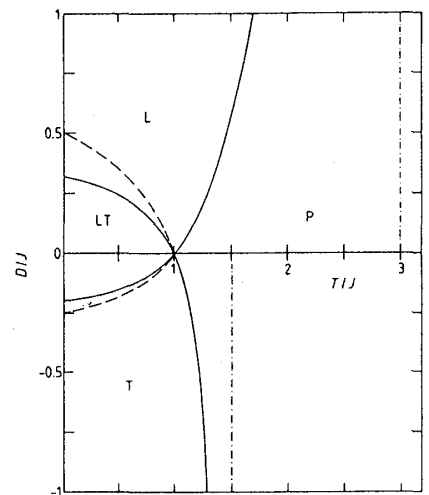


図 2

研究会報告

依存性が得られず、理論的に示された一軸性の異方的スピングラスの性質を示したものの否か明らかでない。ごく最近YeshurunとSompolinsky⁶⁾はIsingスピングラス Fe_2TiO_5 で縦方向の凍結と同時に横方向も弱く凍結するが、さらに低温で横方向も強く凍結するcross overが観測されたことを報告している。

我々はスピングラスにたいするこの様な一軸性の異方性の影響を研究し、特に平均場理論で予測されている2段階転移が出現するかどうかを明らかにするため、Isingスピングラス ZnMn 150ppm, 270ppm, 390ppm, 700ppm及び CdMn 488ppmの交流帯磁率測定を行った⁸⁾。 Mn 濃度はAlbrechtらの場合より濃くして J を大きくする事により相対的な異方性 D/J の値を小さくした。その結果 ZnMn 270ppm, 390ppm, 700ppmで $\chi_{\parallel}$ 及び $\chi_{\perp}$ のカブが観測され、 C 軸方向及び C 軸に垂直なスピン成分がそれぞれ独立に凍結する(それぞれのカブ温度を $T_{g\parallel}$, $T_{g\perp}$ とすると $T_{g\parallel} > T_{g\perp}$)ことがわかった。我々はこの様な異方的なスピン凍結を示す(2)型の2段階転移のdynamicsに興味を持ち、ミュオンスピン緩和(μSR)の実験を行った。実験は ZnMn 270ppm単結晶について行い $T_{g\parallel}$ 及び $T_{g\perp}$ でミュオンスピンの縦緩和にそれぞれの相変化に伴う異常が観測された。 $P-L-LT$ 転移は μSR の実験に於ても観測され、スピングラスの平均場理論により指摘された2段階転移が実験的に確認された。また交流帯磁率で実験的に得られた $D-T$ 磁気相図は理論の結果と定性的に一致している。

§ 2. 試料及び実験手段

試料は6Nの Zn 、 Cd と3Nの Mn を用いてアルゴン雰囲気中又は石英管に真空封入して、Bridgman法により単結晶成長させた。交流帯磁率用としてeddy current lossを避けるため、スパークカッターとワイヤーソーを用いて $10 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ の細い棒状試料を作成した。帯磁率はHartshorn Bridge回路を用いて交流磁場を主に100 e、周波数80 Hzで測定した。温度は希釈冷凍機で50 mKから4.2 Kの範囲で行った。又、 χ の外場依存性を得る為交流磁場と平行方向又は垂直方向に1600 e迄の静磁場を加えた。 μSR 用には χ 測定用と同じインゴットから $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ の板状にカットした試料を使用した。実験は主に C 軸に垂直にミュオンビームを入射させ、入射方向に偏極しているミュオンスピンの緩和時間の測定を零磁場及び100 eの縦磁場(スピン偏極方向の磁場)中で行った。この実験はKEKにある東大理学部中間子科学実験施設の $\mu 1$ ポートにて行ったもので、同施設の永嶺及び松崎両氏との共同研究である。

§ 3. 実験結果

i) 交流帯磁率

図3は ZnMn 390ppm, 700ppmの平行帯磁率 $\chi_{\parallel}$ と垂直帯磁率 $\chi_{\perp}$ の温度依存性である。図の様に温度を下

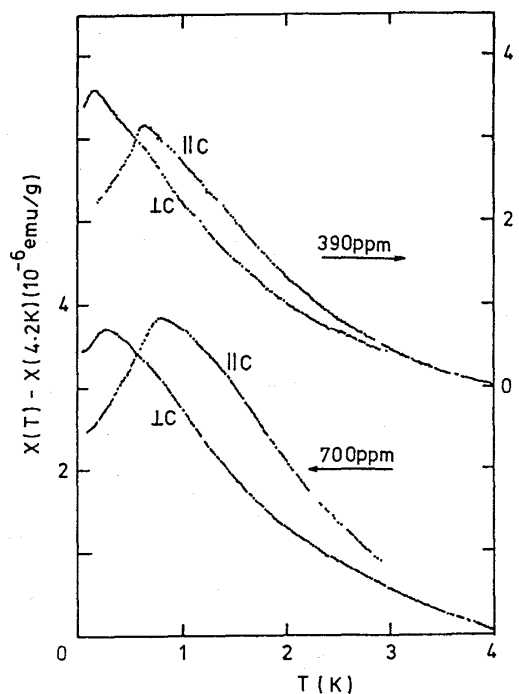


図 3

げると $\chi_{\parallel}$ が $\chi_{\perp}$ に比べて大きく増大し $\chi_{\parallel}$ の極大が起こる。この極大温度 $T_{g\parallel}$ で $\chi_{\perp}$ は特に異常はなく依然増大を続ける。さらに温度を下げると $\chi_{\perp}$ の極大が出現しこの温度 $T_{g\perp}$ で $\chi_{\parallel}$ には異常は見られず減少していく。観測された $\chi_{\parallel}$ 及び $\chi_{\perp}$ の極大がそれぞれ縦方向及び横方向のスピングラス示すものかどうかを明確にする為 χ の外場依存性を測定した。図4及び図5に ZnMn 270ppmの結果を示すが、 $\chi_{\parallel}$ 及び $\chi_{\perp}$ とともに外場 $H_{\parallel}$ 又は $H_{\perp}$ とともに、それぞれ $T_{g\parallel}$ 及び $T_{g\perp}$ の周りでスピングラス特有の χ の減少が見られ、負の非線形帯磁率が T_g を中心にして大きくなっている事が分かる。以上の結果から ZnMn 270ppm, 390ppm, 700ppmに於て理論的に予言された2段階の $P-L-LT$ 転移が観測されたのではないかと期待される。図6は $\chi_{\parallel}$ 、 $\chi_{\perp}$ の極大温度から得られた $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x$ の $x-T$ 相図である。

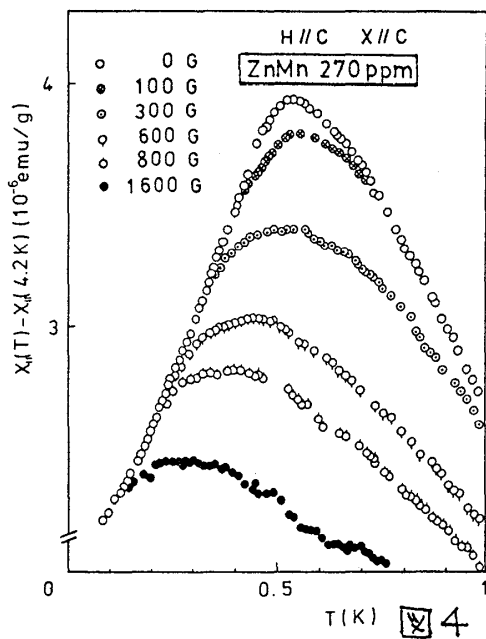


図4

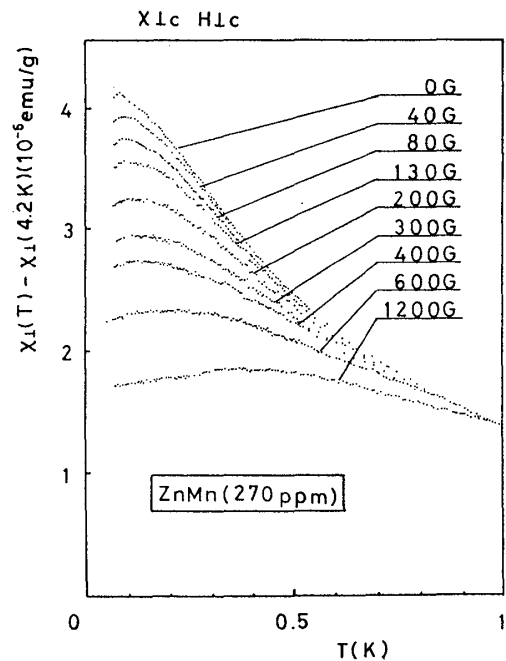


図5

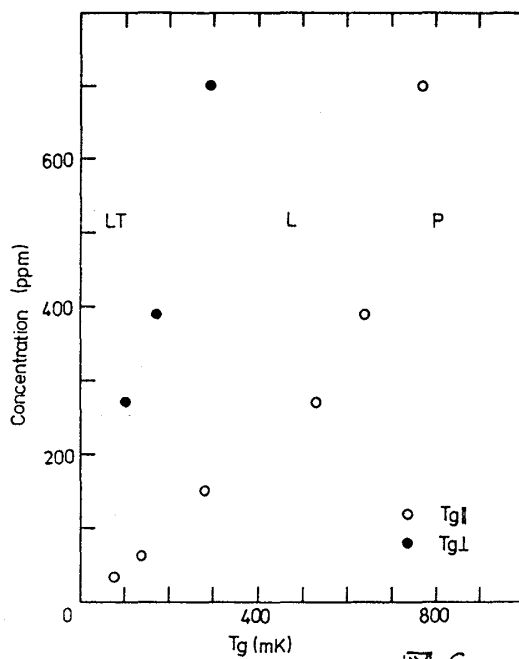


図6

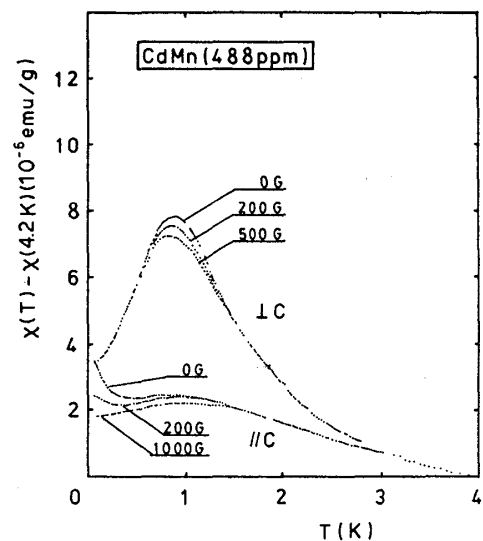


図7

次に $\text{Cd Mn } 488\text{ppm}$ の $\chi_{\parallel}$ と $\chi_{\perp}$ の温度依存性を図 7 に示す。 Zn Mn の場合とは逆に $\chi_{\perp}$ が $\chi_{\parallel}$ に比べて温度を下げると大きく増加し、 $\chi_{\perp}$ に極大が観測される。 $\chi_{\parallel}$ は $T_{g\perp}$ とほぼ同じ温度に弱い極大を持つがさらに低温で再び増大する。従って我々はこの試料では $P-T$ 転移が $T_{g\perp}$ で起こるが $T-L$ 転移は生じないものとする。 $\chi_{\parallel}$ の弱い極大は結晶の不完全性を含めた方位の乱れにより $\chi_{\perp}$ の影響を受けている可能性がある。

これらの結果をまとめて実験的に $D/J-T/J$ 相図を求め、図 2 と比較検討する事を次の手続きで行った。異方性定数 D は ⁹⁾Hedgcock によれば Zn Mn で $D \sim 78\text{mK}$ 、 Cd Mn で $D \sim 160\text{mK}$ であり Mn 濃度には依存しない。従って我々の試料でも全てこの値になっているものとする。 J の決定は濃度の高い $\text{Zn Mn } 270\text{ppm}, 390\text{ppm}, 700\text{ppm}$ では平均場理論で得られた $|D/J| \ll 1$ での Ising スピングラスの近似式 $J = k T_{g\parallel} - 2D$ を仮定して行った。 $\text{Zn Mn } 150\text{ppm}$ 以下の試料では $D/J \lesssim 1$ となる事が予想されるのでこの近似式は使えない。今の場合 Mn 間の相互作用は RKKY 磁場を通じて伝達されているがこの様な希薄合金の場合、内部磁場の分布は Lorentzian 型の分布関数になりその幅は磁性不純物濃度に比例しているので $J \propto x$ が成り立つと期待される。⁽¹⁰⁻¹²⁾ 我々は $\text{Zn Mn } 150\text{ppm}$ 以下では $\text{Zn Mn } 390\text{ppm}$ を基準に $J \propto x$ として J を決定した。一方 $\text{Cd Mn } 488\text{ppm}$ の J は、 Mn 濃度が比較的高いため

$|D/J| \ll 1$ での XY スピングラスの近似式 $J = k T_{g\perp} + D$ を仮定して決定した。この様にして我々の実験結果から得られた $D/J-T/J$ 相図が図 8 である。図の中の実線は見やすくするためのガイドラインである。結果は平均場理論で得られた相図 (図 2) と定性的に良く一致している。

図 4 及び図 5 に示した $\chi_{\parallel}$ と $\chi_{\perp}$ の外場依存性によると、 $\chi_{\parallel}$ のピークは $H_{\parallel}$ とともに低温側へ、 $\chi_{\perp}$ のピークは $H_{\perp}$ を加えると高温側へ移動している。我々は $\chi_{\parallel}$ の $H_{\perp}$ 依存性、 $\chi_{\perp}$ の $H_{\parallel}$ 依存性も測定し、図 4 及び図 5 と同様に $T_{g\parallel}$ 及び $T_{g\perp}$ の周りで帯磁率の極大がつぶれていくのを観測したが、極大温度の移動は図 4 及び図 5 の場合と傾向が逆になった。図 9 にその結果をまとめるが、 $H_{\parallel}$ を加えた場合 $\chi_{\parallel}$ 、 $\chi_{\perp}$ 共

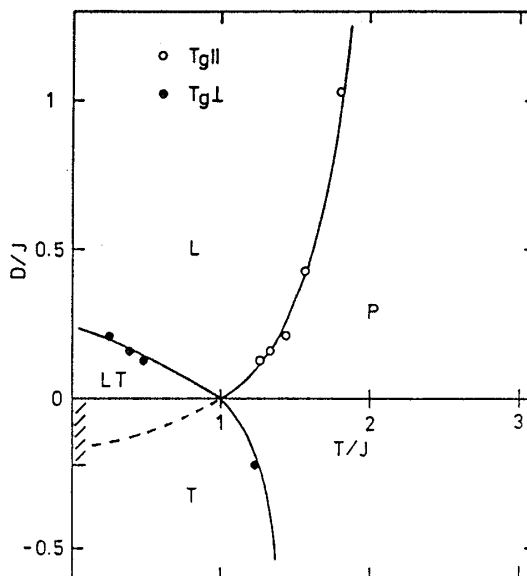


図 8

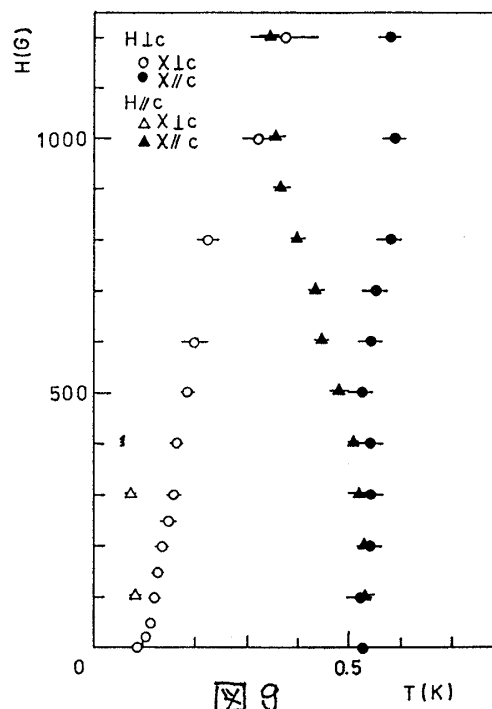


図 9

極大温度が低温側に移動し、凍結温度が $H \parallel$ と共に低下する事が示唆される。このことは Elderfield と Sherrington が異方性と外場を加えた平均場理論で既に予測している。一方、 $H \perp$ の場合、 $x \parallel$ の極大温度はほぼ同じであるが、 $x \perp$ の極大は高温側に移動する。なぜこの様な事が起こるのか現在のところ不明である。

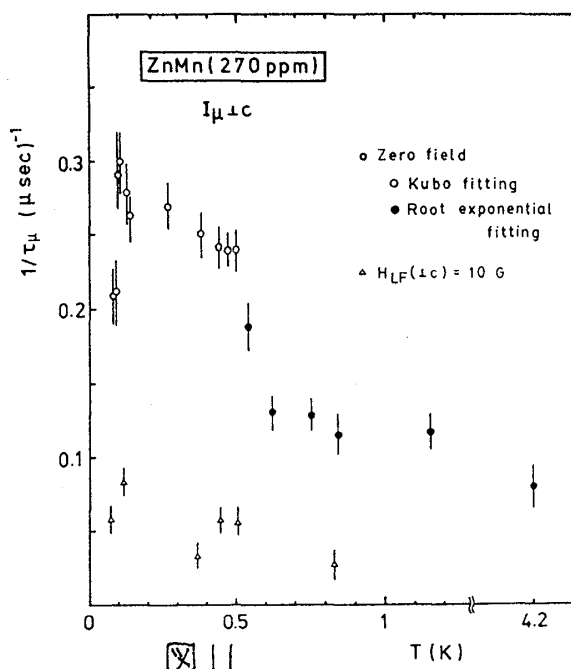
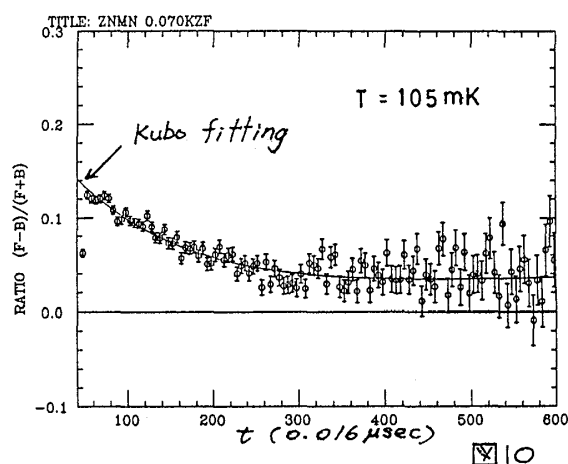
ii) ZnMn の μ SR

ZnMn 中でのミュオンスピンの緩和の原因となるものに主として

- (1) Mn モーメントによる双極子磁場
- (2) Mn モーメントによる RKKY 磁場
- (3) Zn 核モーメントによる双極子磁場

が考えられる。このうち(2)については、AuFe や CuMn スピングラスの μ SR で s 電子の偏極効果はミュオンでは非常に小さく、双極子磁場に比べて無視できることが報告されている。¹⁴⁾我々は ZnMn でもこの事を仮定する。(1)を評価するため我々は $30 \times 30 \times 40$ の六方晶系の格子点に 270ppm の Mn モーメントを C 軸方向に配置させて、 μ^+ が静止する一つの interstitial site での双極子場をシュミレートしてみたが、磁場分布はほぼ等方的でその半値幅は 4 G 程度となる。一方 Zn 核による双極子磁場の分布幅は約 0.2 G と計算され(3)の寄与も(1)に比べて無視できる。従って、ここではミュオンスピン緩和は(1)が原因であると仮定する。

実際に観測されたミュオンスピンの緩和は常磁性状態で温度を下げると増大し、P-L の転移温度 $T_g \parallel$ 付近で急激に増大する。このことは AuFe 等の μ SR で見られるように、常磁性状態で Mn スピンが $T_g \parallel$ に近づくとともに critical slowing down を起こし、 $T_g \parallel$ 以下では静的なランダム磁場が急速に成長する事を示すものと解釈される。事実、我々のデータは $T_g \parallel$ 以下で図 10 の様に静磁場が等方向にランダムに Lorentzian 分布するものとして Kubo¹⁵⁾によって計算された緩和関数 $G_z(t) = 1/3 + 2/3(1 - at)\exp(-at)$ に良くフィットする。これからミュオンスピンの緩和率を $1/\tau_\mu = a$ として求め、図 11 に示す。 $T > T_g \parallel$ では Mn スピンは時間的に揺らいでおり、揺らぎの周波数が a に比べて十分早いときに当てはまる緩和関数 $G_z(t) = \exp(-(\lambda t)^{1/2})$ を用いて、 $1/\tau_\mu = \lambda$ により緩和率をもとめた。図の様



研究会報告

に最低温 80 m K で得られた緩和率 $1/\tau_\mu = 0.2(\mu\text{sec})^{-1}$ はシュミレーションで計算された分布幅 ΔH から期待される緩和率 $\gamma_\mu \Delta H / 2 = 0.17(\mu\text{sec})^{-1}$ にほぼ一致している。さらに興味深いのは、 $1/\tau_\mu$ が $T_{g\perp}$ 付近で鋭いピークを持つ事である。ここでは静的な緩和関数でフィッティングを行ったが、実際は $L-LT$ への転移に伴う Mn スピンの動的な揺らぎに関連するスピン緩和を観測している可能性が十分ある。少なくとも $1/\tau_\mu$ に $T_{g\parallel}$ 及び $T_{g\perp}$ 近傍で異常が見られたことは、交流帯磁率で見いだされた $P-L-LT$ の 2 段階転移をミクロに強く支持するものと考えられる。

§ 4. おわりに

以上の様に $ZnMn$ 系で理論で予測された 2 段階転移が実験的に確認され、 $CdMn$ も含めた異方的スピングラスの相図が理論から得られたものと定性的に一致した事から、レプリカによる平均場近似がかなり良くスピングラスを記述するものであると言えそうである。今まで研究された異方的スピングラスには明確な 2 段階転移が観測されず縦方向と横方向が同時にスピングラスオーダーする現象 ($P-LT$ 転移) が見られた。この理由の一つはランダムな磁性イオンが濃厚な結晶場が乱され、ランダムな異方性が系に存在し、縦と横のオーダーに弱い結合が生ずる為であると考えられる¹⁶⁾。我々の試料 $ZnMn$ 系には Dzyaloshinsky-Moriya 型のランダムな異方性¹⁷⁾が存在する可能性はあるものの、非常に希薄でかつ spin-orbit 結合の小さい Mn 不純物の為これらの大きさは一軸性の異方性に比べ十分小さく、この意味で"良い"スピングラスである可能性が高い。ここに述べた様な 2 段階転移は反強磁性三角格子系や異方性の競合した反強磁性体でも出現し、フラストレーションの問題と関連して研究が進められている。異方的スピングラスの性質もこうした磁性全般の問題としてより深く解明されていく事が期待される。

文 献

- 1) H. Albrecht et al: Phys. Rev. Lett. 41(1982)819.
- 2) D.M. Cragg and Sherrington: Phys. Rev. Lett. 49(1982)1190.
- 3) S.A. Roberts and A.J. Bray: J. Phys. C15(1982)L527.
- 4) A.J. Bray and L. Viana: J. Phys. C16(1983)4679.
- 5) K. Baberschke et al: Phys. Rev. B29(1984)4999.
- 6) Y. Yeshurun and H. Sompolsky: Phys. Rev. B31(1985)3191.
- 7) K. Adachi et al: J. Phys. Soc. Jpn. 44(1978)114.
- 8) S. Murayama et al: To be published in J. Magn. Magn. Mat. 54-57(1986).
- 9) F.T. Hedgcock: J. Appl. Phys. 49(1978)1446.
- 10) J. Souletie and R. Tournier: J. Low Temp. Phys. 1(1969)95.
- 11) R.W. Walstedt and L.R. Walker: Phys. Rev. B9(1974)4857.
- 12) M. Klein: Phys. Rev. B14(1976)5008.
- 13) D. Elderfield and D. Sherrington: J. Phys. C16(1983)4865.
- 14) Y.J. Uemura et al: Phys. Rev. B31(1985)546.
- 15) R. Kubo: Hyperfine Interact. 8(1981)731.
- 16) D. Sherrington: J. Phys. C17(1984)L823.
- 17) A. Fert and P.M. Levy: Phys. Rev. Lett. 44(1980)1538.