

濃厚絶縁体スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の帯磁率測定
による研究

お茶の水女子大 有 賀 浩 子

目 次

Abstract

I 序 論

- (1) スピングラスの研究の起こり
- (2) スピングラスの定義

II スピングラスの磁氣的ふるまい

- (1) 理 論
 - (a) Edwards と Anderson の理論
 - (b) Sherrington と Kirkpatrick の理論
 - (c) Parisi の解と TAP 理論
- (2) 実 験
 - (a) 直流帯磁率
 - (b) 交流帯磁率
 - (c) 比熱
 - (d) その他
- (3) スピングラスの機構
- (4) $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の研究目的

III 実 験

- (1) 試料作成
 - (a) 焼結棒
 - (b) 単結晶化
- (2) 測定方法

有賀浩子

(a) 直流帯磁率

(b) 交流帯磁率

Ⅳ 実験結果と考察

(1) 直流帯磁率

(a) 帯磁率の濃度依存性

(b) 帯磁率の磁場依存性

(c) 長時間緩和現象

(2) 交流帯磁率

Ⅴ まとめ

参考文献

Study on a non-diluted insulating spin glass

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$: Susceptibility

ABSTRACT

Since the pioneering studies by Cannella and Mydosh, and by Edwards and Anderson, many experimental and theoretical investigations have been done on spin glasses which are formed in spin systems in which ferromagnetic and antiferromagnetic exchange interactions are randomly distributed. Experimentally the low field susceptibility shows a sharp cusp at a low temperature T_g , indicating that the local spins are frozen randomly in direction. On the other hand, the specific heat does not exhibit any evidence for a phase transition at T_g , and no long-range order has been observed by neutron scattering measurement. These features have been observed widely in dilute magnetic alloys in which the long-range RKKY interaction dominates and also in insulating compounds in which the nearest-neighbor exchange interaction does.

The most fundamental question in properties of spin glasses is whether the spin glass freezing is a thermodynamic phase transition, or not. Many theoretical investigations have been done on Ising spin systems by using the mean-field approximation, on the assumption that the freezing is a phase transition. But the magnetic behavior of spin glasses experimentally examined does not always agree with that obtained by the mean-field approximation. The competition between exchange interactions in metallic spin glasses or diluted insulating ones is rather complex. In order to understand the physics of spin glasses, a non-diluted insulating spin glass is more suitable to be investigated, because the nature of the exchange interaction is well-known in it. But in such spin glasses ever examined, there exists not only the competition between the exchange interactions but also the other competition, such as that between the spin anisotropies.

A non-diluted insulating compound $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ is expected to be an ideal Ising spin glass in which only the competition between the exchange interactions exists. Both FeTiO_3 and MnTiO_3 are antiferromagnets having easy-axis anisotropy along the hexagonal c-axis. Within the c-layer, spins are ferromagnetically coupled in FeTiO_3 , and antiferromagnetically in MnTiO_3 . In the mixture $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$, therefore, the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions compete with each other within the c-layer, and the spin glass behavior is expected to appear at low temperatures.

Single crystals of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ were investigated by magnetization and ac susceptibility measurements. As a result, in $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$ Ising-like spin glass behavior appears below $T_g=21.1\text{K}$, and we report experimental results about $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$.

The zero-field cooled magnetization M_{ZFC} , which is measured in magnetic field of 20e along the c-axis (H//c) after zero-field cooling, shows a sharp cusp at $T_g=21.1\text{K}$. While the field cooled magnetization M_{FC} is nearly independent of temperature below T_g . Comparing the temperature dependence of magnetization measured in H//c with that done in H $\perp$ c, $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$ is considered as an Ising-like spin glass.

With increasing applied field H, the cusp is broadened, and the temperature $T_g(H)$, where the irreversibility appears between M_{ZFC} and M_{FC} , decreases. The H dependence of $T_g(H)$ is described by

$$H = A [1 - T_g(H)/T_g(0)]^\alpha = 4.26 \times 10^4 [1 - T_g(H)/T_g(0)]^{1.49} \quad (1)$$

This relation coincides with the de Almeida-Thouless line ($\alpha=1.5$) calculated by using the mean-field approximation.

Below T_g , the long-time relaxation phenomenon was observed. The time dependences of the thermoremanent magnetization M_{TRM} and the growth of

the isothermal remanent magnetization M_{IRM} in applied field were investigated. It is found that M_{TRM} and M_{IRM} obey the power law quite well,

$$M_{\text{TRM}}(t) = At^{-n} \quad (2)$$

$$M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - At^{-n} \quad (3)$$

where M_0 is an adjustable parameter. Eq.(3) indicates that the value of M_{IRM} reaches M_0 after infinit time, that is, M_0 is the value of M_{IRM} in the thermodynamic equilibrium state. The value of M_0 agrees with that of M_{FC} within experimental accuracy. This result suggests that the field cooled state is close to the thermodynamic equilibrium state. This conclusion is obtained, for the first time, from the relaxation measurement. The exponent n and the prefactor A of Eqs.(2) and (3), depend on both temperature and applied field. As temperatures increase, n increases exponentially, while A decreases linearly and is extrapolated to zero at near $T_g(H)$. The temperature dependences of n and A for another spin glass $\text{Rb}_2(\text{Mn,Cr})\text{Cl}_4$ for which the relaxation is fitted to the power law decay, are similar to those for $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$, though the authors have not touched upon them. Therefore, our findings about the temperature dependences of n and A are considered to be common at least for non-diluted insulating spin glasses.

The ac susceptibility has been measured in a frequency range between 20Hz and 66.5kHz. The temperature $T_g(f)$ showing cusp increases with increasing frequency f , which indicates that there exists wide distribution in relaxation times $\tau=f^{-1}$. The f dependence of $T_g(f)$ is described by both the Fulcher law and the power law within this frequency range. Even if we take into account the result of the Mossbauer measurement ($T_g(f \approx 10^7 \text{Hz}) \approx 28\text{K}$), still both laws are equally well fitted. In order to determine which law is better, measurements by other technique with large f is required.

I 序 論

(1) スピングラスの研究の起こり

1960年代、CuMnやAuFeなどの遷移金属を含む希薄磁性合金の研究がさかんに行なわれた。これらは近藤効果を示し、磁性不純物の濃度を数%まで増すと、帯磁率の温度変化になだらかな山が現れることが発見された¹⁾

1972年、Cannella と Mydosh ²⁾は、AuFeの交流帯磁率の測定で、測定磁場を弱くすると、その山がある温度 T_g で鋭いピーク（カusp）を示すことを初めて観測した。このカuspは何らかの相転移を示すものと考えられ、系のさまざまな性質が調べられた。しかし、比熱は T_g で何も異常を示さないなど³⁾ 従来の強磁性体や反強磁性体の相転移とは異なった現象が現われ、新しいタイプの相転移ではないかと注目され始めた。残留磁気効果の測定⁴⁾の結果からは、この転移は、相転移というよりは、超常磁性 — 異方性エネルギーがさまざまな値をもつスピנקラスター集団の、温度降下に伴う連続的な凍結現象 — と考えられると指摘された。

1975年、Edwards と Anderson (EA) ⁵⁾が、この転移は、競合的な相互作用がランダムに分布したスピン系に固有な、新しいタイプの熱力学的相転移 — スピングラス転移 — であるとする理論を示した。このEA理論がきっかけとなり、理論的にも、また実験的にもスピングラスの研究が爆発的に行なわれるようになった。

スピングラス研究の最大の焦点 — この転移が本当に熱力学的相転移であるのか、あるいは連続的な凍結現象であるのか — については、多くの議論が存在する。最近、 $\pm J$ イジングスピングラスの最低臨界次元 d_ℓ が $2 < d_\ell < 3$ であるとする数値解析⁶⁾が出たことから、熱力学的転移であるとする立場が優勢になってきている。

現在では、希薄磁性合金ばかりではなく、アモルファス磁性体、絶縁性磁性体混晶の中からも、スピングラスの性質を示す物質が見つかっている。磁性原子間の交換相互作用の性質が異なるにもかかわらず、全てのスピングラスが同様の磁氣的ふるまいを示すことから、スピングラスの問題は、ますます複雑になってきている。

(2) スピングラスの定義

「スピングラス (spin glass, SG) という名前は、B. R. Coles によって命名されたそうである。確かに、普通のガラスの性質

- ① 原子配列に長距離秩序が存在しない。
- ② 原子配列は準平衡状態のまま凍結している。

と似た性質を、SGは示している。

このような性質を示すSGは、主に2種類に分類される。

希薄磁性合金の磁性原子間に作用して

表 1-1 スピングラスの分類

いる RKKY 相互作用は、磁性原子間の距離の 3 乗に逆比例して減衰振動をしており、その符号は正負の値をとる。従って、強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用とが競合していると考えることができる。

	物質名	交換相互作用
希薄磁性合金	AuFe AgMn AuMn CuMn	RKKY 相互作用
絶縁性磁性体混晶	希釈磁性体混晶 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ 強磁性・反強磁性体混晶 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ $(1-x)\text{FeTiO}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3$	最隣接相互作用

SG の性質を示す絶縁性磁性体混晶には、希釈磁性体混晶と強磁性・反強磁性体混晶の 2 種類が存在する。希釈磁性体混晶では、磁性原子を非磁性原子で置換するために、最隣接相互作用と第 2 (場合によっては第 3) 隣接相互作用との間に競合が生じる。また、結晶構造が同じ強磁性体と反強磁性体とをランダムに混ぜ合わせた混晶では、強磁性、反強磁性の最隣接相互作用が主として競合する。従って、絶縁性磁性体混晶では、混晶にすることにより、強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用とがランダムに分布すると考えられる。

以上のことから、今日では、SG は、

「競合する強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用とがランダムに分布したスピンス」

と定義されている。

競合する交換相互作用がランダムに分布する結果、フラストレーションがランダムに存在する。フラストレーションとは、すべての相互作用エネルギーが最小となるようなスピン配列が存在しないことである。例として図 1-1 のような、 $\pm J$ イジングスピンを考え、交換相互作用をランダムに分布させる。すると、 $\uparrow\downarrow$ で示してある位置のスピンは、どちらを向いても系のエネルギーは変化しない。依然として、フラストレーションが残ることになる。フラストレ

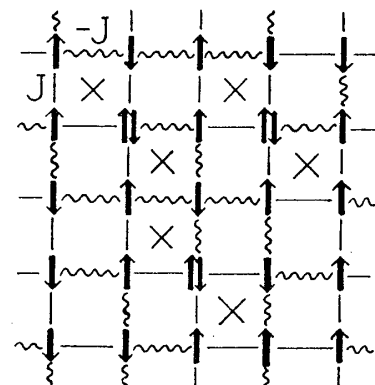


図 1-1 $\pm J$ イジング SG のスピン配列
— は強磁性相互作用 J 、 $\sim$ は反強磁性相互作用 $-J$ を表わす。 $\times$ のついた単位格子はフラストレーションが起こっている。 $\uparrow\downarrow$ で示したスピンは、どちらを向いても系のエネルギーは変化しない。

有賀浩子

ーションが均一に存在する系では、 $\pm J$ の競合が空間の致るところで均一に生じており、有限温度では秩序状態は存在しない。⁷⁾ しかし、フラストレーションがランダムに存在する系、SGでは、1つのスピンの向きを反転させても系のエネルギーが変化しない。あるいは、フラストレーションの比較的少ない領域の全スピンを反転させても系のエネルギーはほとんど変わらない、というスピン配列が存在する。従って、SGでは基底状態が非常に多く縮退しており、準安定状態が多数存在していると考えられる。

このような系で、どのような熱力学的秩序が生じていて、また、それがどのように記述されるのか、というのが、SGの問題である。

実験的に知られたSG現象として、次のようなものがある。

- ① ある温度 T_g 以下で、弱磁場中での帯磁率はカuspを示す。磁場を強くすると、カuspは急激にまるくなる。
- ② 交流帯磁率の測定では、カuspを示す温度 $T_g(f)$ が、周波数 f に依存する。
- ③ T_g で比熱には異常がない。
- ④ 非線型帯磁率 $\chi_2 \equiv \partial^2 \chi_0 / \partial H^2$ が、 T_g において負に発散する。
- ⑤ T_g 以下で、長時間緩和現象が見られる。
- ⑥ T_g 以下で、不可逆現象が見られる。
- ⑦ 強磁性または反強磁性の長距離秩序は存在しない。短距離秩序は存在する（中性子散乱）。
- ⑧ Mössbauer 効果を用いた測定で、 T_g 以下でのスピンの凍結が認められる。

上記の現象のうち、①④⑧は、SG転移がスピンの協力現象による相転移であると考えられる結果である。一方、②③は、相転移というよりは連続的な凍結現象と解釈できる結果である。また、⑤⑥は、多数の準安定状態が存在するために起こる現象であると考えられている。

以下、論文の構成について簡単に述べる。

次章は、SGの磁氣的ふるまいについて、理論面では、基礎となっているEA理論、SK理論を中心に述べる。実験に関しては、これまでに発表されている論文の中から、特に、直流帯磁率、交流帯磁率の実験結果を具体的に取り上げる。そして、最後に、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ について研究を行なうことの意義、研究目的について述べる。

第Ⅲ章では実験について、試料の作成方法、装置、測定方法について述べる。

第Ⅳ章では、直流帯磁率の濃度依存、磁場依存性、長時間緩和現象、交流帯磁率の周波数依存性について実験結果を報告する。また、他のSGの実験結果との比較、理論との比較から検

討を加える。

第Ⅴ章では、第Ⅳ章で得た結論をまとめる。

Ⅱ スピングラスの磁氣的ふるまい

(1) 理 論

ここでは、スピングラスの理論的研究の流れについて述べる。

(a) Edwards と Anderson の理論

SG相は全スピンの協力現象による相転移によって生じた「秩序相」である、という立場で最初に理論を提起したのは、Edwards と Anderson (EA) である。

EAは、規則的な格子点上のスピン S_i と S_j 間の交換相互作用を表わすハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_J = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (2.1)$$

を導入した。ここで、最隣接相互作用 J_{ij} は、互いに独立なランダム変数で、符号も変動する。そこでEAは、 J_{ij} がガウス分布をしていると仮定し、その存在確率 $P(J_{ij})$ は

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}J} \exp \left[-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2} \right] \quad (2.2)$$

で与えられる(ただし、EAの実際の計算では、 $H=0$, $J_0=0$ である)。

ある臨界温度 T_g より高温側では、熱擾乱のために各スピンの熱平均 $\langle S_i \rangle_T$ は零である。温度が下がるにつれて、各スピンのゆらぎは大きくなり、 T_g 以下では、各スピンはランダムな方向に凍結し、 $\langle S_i \rangle_T \neq 0$ 、すなわち、SG秩序相が現れる。しかし、 J_{ij} が全くランダムであるために、長距離秩序は存在しない。このような秩序相を記述する秩序変数 q として、EAは、

$$q_{\text{EA}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle S_i(0) S_i(t) \rangle_T \quad (2.3)$$

を定義した。ここで、 N は全スピン数である。時刻 $t=0$ と、 $t \rightarrow \infty$ における熱平均が独立にとれるとすると、

$$q_{\text{EA}} \sim q \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle S_i^2 \rangle_T \quad (2.4)$$

と表わすことができ、

有賀浩子

$$q_{EA} = 0 \quad T > T_g \quad (\text{常磁性相}) \quad (2.5 a)$$

$$q_{EA} \neq 0 \quad T < T_g \quad (\text{SG相}) \quad (2.5 b)$$

である。この秩序変数 q_{EA} による転移の記述が EA 理論であり、SG の相転移論の基礎となっている。

式 (2.2) に従う 1 組の $\{J_{ij}\}$ は 1 つのサンプル J に対応する。ここで、self-averaging 性*を用いる。サンプル J の自由エネルギー F_J と系の自由エネルギー F との間には、

$$F_J = [F_J]_J \equiv F \quad (2.6)$$

が成り立つ ($[]_J$ は全てのサンプルに関する平均値)。従って、系の自由エネルギーは、

$$F = -kT [\ln Z_J]_J \quad (2.7)$$

で計算できる。ただし、

$$Z_J \equiv \text{Tr}_{\{S_i\}} \exp(-\mathcal{H}_J/kT) \quad (2.8)$$

は各サンプルの分配関数である。

EA は、式 (2.7) 中の $\ln Z_J$ の J -平均 $[\ln Z_J]_J$ を直接計算する替りに、レプリカ法と呼ばれるトリックを導入して F を評価した。まず、恒等式

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} (x^n - 1) \quad (2.9)$$

となる。 Z_J^n は共通の $\{J_{ij}\}$ をもつ n 個の複製されたスピン系 (レプリカ) から成る 1 つのスピン系の分配関数とみなされるが、その nN 個のスピンに関する状態和をとる前に J -平均を実行するのが、レプリカ法の特徴である。その結果、

$$\begin{aligned} [Z_J^n]_J = & \text{Tr}_{\{S_i\}} \exp \left[\sum_{\langle ij \rangle} \left\{ \sum_{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} J_0 / kT \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} S_i^{\beta} S_j^{\beta} J^2 / 2 (kT)^2 \right\} + H \sum_i \sum_{\alpha} S_i^{\alpha} / kT \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。従って、問題は、異なるレプリカ (添字 α, β) のスピン間に相互作用が存在する、均

* 物理量 $\mathcal{A}$ の熱平均値 $A_J \equiv \langle \mathcal{A} \rangle_T$ は一にサンプルによるが、 $\mathcal{A}$ が熱力学量のような巨視的な平均量であれば、 A_J はサンプルによらず、多数のサンプルに関する平均値に等しく、 $A_J = [A_J]_J \equiv A$ が成立する。

一なスピン系の熱力学に帰着する。

(b) Sherrington と Kirkpatrick の理論

EA 理論の構想を、平均場近似が厳密解を与えるようなモデルに適用したのが、Sherrington と Kirkpatrick (SK) ⁸⁾ である。

SK は、式 (2.1) 中の交換相互作用 J_{ij} がその間の距離に関係なくすべてのスピン対に対して働く (infinite range interaction) 模型、SK 模型を仮定し、イジングスピン ($S_i = \pm 1$) について計算を行なった。

N 個のスピンが全て互いに相互作用する場合は、それらのエネルギーは N^2 に比例することになるので、 J_0, J をそれぞれ

$$J_0 = \tilde{J}_0 / N, \quad J = \tilde{J} / \sqrt{N}$$

のようにスケールする。これにより、 $\tilde{J}_0, \tilde{J}$ は N^0 程度の、体系の大きさによらない量 (示強変数) になる。

SK 模型では、式 (2.11) の解析的評価が可能である。それぞれ、 $n, n(n-1)$ 個の補助場 $x^\alpha, y^{(\alpha\beta)}$ を導入して、式 (2.11) を (1 サイト問題) $\times N$ の局所的な相互作用の式に書き直す。補助場に関する積分は、 $N \rightarrow \infty$ の極限で鞍点法によって評価する。その結果、

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \text{Min } f_n \quad (2.12)$$

$$f_n = -kT \left[\frac{\tilde{J}_0^2 n}{4(kT)^2} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (x^\alpha)^2 - \frac{1}{2} \sum_{(\alpha\beta)} (y^{(\alpha\beta)})^2 \right. \\ \left. + \ln \text{Tr}_n \exp(-\mathcal{H}_r / kT) \right] \quad (2.13)$$

$$\mathcal{H}_r = \sqrt{kT \tilde{J}_0} \sum_{\alpha} S^{\alpha} x^{\alpha} + \tilde{J} \sum_{(\alpha\beta)} S^{\alpha} S^{\beta} y^{(\alpha\beta)} + H \sum_{\alpha} S^{\alpha} \quad (2.14)$$

となる。ただし、鞍点条件は、

$$\frac{\partial f_n}{\partial x^{\alpha}} = 0 \rightarrow m = \langle S^{\alpha} \rangle = \frac{x^{\alpha}}{\sqrt{\tilde{J}_0 / kT}} \quad (2.15a)$$

$$\frac{\partial f_n}{\partial y^{(\alpha\beta)}} = 0 \rightarrow q = \langle S^{\alpha} S^{\beta} \rangle = \frac{y^{(\alpha\beta)}}{\tilde{J} / kT} \quad (2.15b)$$

であり、 $\langle \rangle$ は $\mathcal{H}_r$ による熱平均を示す。この m と q が SK 模型の秩序変数である。ただ

有賀浩子

し、全てのレプリカは同等として、 m 、 q はレプリカに共通の量としている。 m 、 q を用いると、式 (2.12) は

$$f = \frac{\tilde{J}_0 m^2}{2kT} + \frac{\tilde{J}^2}{4(kT)^2} (1-q)^2 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dz \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \ln(2 \cosh \Xi) \quad (2.16)$$

$$\Xi = \frac{\tilde{J}_0 m}{kT} + \frac{\tilde{J} z \sqrt{q}}{kT} + \frac{H}{kT} \quad (2.17)$$

となる。 m 、 q は $\partial f / \partial m = 0$ 、 $\partial f / \partial q = 0$ より、

$$m_{SK} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dz \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \tanh \Xi \quad (2.18a)$$

$$q_{SK} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dz \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \tanh^2 \Xi \quad (2.18b)$$

と表わされる。

$H = 0$ の場合、式 (2.18) には次の 3 種類の解が存在する。

- ① 常磁性相 : $m = 0$, $q = 0$
- ② 強磁性相 : $m \neq 0$, $q \neq 0$
- ③ SG 相 : $m = 0$, $q \neq 0$

この 3 つの解から、図 2-1 に示す相図が導かれる。相図から明らかなように、SK 理論の結果は、有限温度 $T_g = \tilde{J}/k$ で転移を示す。また、 T_g における帯磁率のカスプ、非線型帯磁率の負への発散を示すことができる。

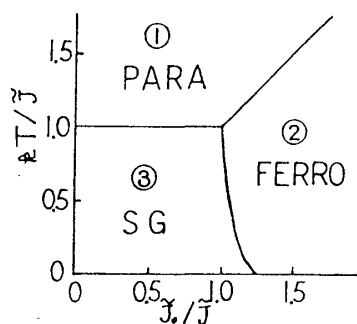


図 2-1 SK 模型の相図⁸⁾

しかし、SK 理論では、 $T \rightarrow \infty$ の極限でエントロピーが負の値をとる。これは物理的に不合理であり、SK 理論に何らかの落度があることを示している。この点を指摘したのは、de Almeida と Thouless⁹⁾ である。

SK 理論では、レプリカは互いに同等なものであるから、鞍点条件を与える x^a 、 $y^{(a\beta)}$ も、全てのレプリカに共通な量で表わせると仮定している。これをレプリカ対称という。

de Almeida と Thouless は、レプリカ対称の扱いが、式 (2.12) の $\text{Min } f_n$ を、本当に極小にしているか否かを検討した。その結果、 $H = 0$ の場合は、

$$\left(\frac{kT}{\tilde{J}}\right)^2 > \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dz \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right) \text{sech}^4\left(\frac{\tilde{J}_0 m}{kT} + \frac{\tilde{J} z \sqrt{q_{\text{SK}}}}{kT}\right) \quad (2.19)$$

の条件が成り立てば、レプリカ対称の扱いでよいことがわかった。また、磁場 H が存在する場合には、 $\tilde{J}_0$ を H に置きかえて、

$$\left(\frac{kT}{\tilde{J}}\right)^2 > \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dz \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right) \text{sech}^4\left(\frac{H}{kT} + \frac{\tilde{J} z \sqrt{q_{\text{SK}}}}{kT}\right) \quad (2.20)$$

の条件が成立する範囲で、レプリカ対称の扱いができる。

$$T \simeq T_g = \tilde{J}/k, \quad q_{\text{SK}} < 1$$

とすると、式 (2.20) は次のように表わすことができる。

$$H^2 > \frac{4\tilde{J}^2}{3} \left(1 - \frac{T}{T_g}\right)^3 \quad (2.21)$$

式 (2.19), (2.20) を SK 模型の相図にあてはめると、図 2-2 のような境界線となる。このレプリカ対称の境界線を、de Almeida-Thouless 線 (A-T 線) と呼ぶ。図 2-2 から明らかのように、SK 相はレプリカ対称破りの扱いをしなければならず、SK 理論の SG 相は正しくない。レプリカ法によれば、SG の相転移とは、レプリカ対称破りの領域への転移を示していることになる。

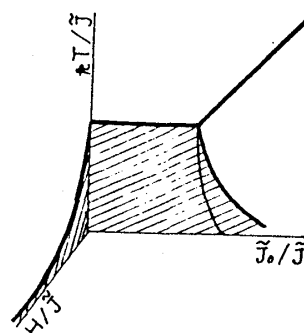


図 2-2 SK 模型における A-T 線
斜線の部分はレプリカ対称破りの領域

(c) Parisi の解と TAP 理論

式 (2.12) の正しいレプリカ対称破りの解は Parisi¹⁰⁾ によって与えられた (以下, $J_0 = 0$ として扱う)。

Parisi は $n \times n$ 行列で表現される $y^{(\alpha\beta)}$ に図 2-3 で示すような階層構造を仮定し, $n \rightarrow 0$ の極限操作により, $y^{(\alpha\beta)}$ を $0 \leq x \leq 1$ で定義された単調増加関数 $Q(x)$ に移行させる。この結果, 自由エネルギー f は,

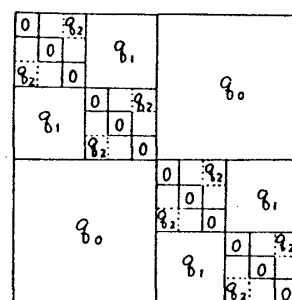


図 2-3 Parisi の階層構造
($n = 12$ の場合)

$$f = \text{Max} \{ f_p [Q(x)] \} \quad (2.22)$$

$$f_p [Q(x)] = -kT \left[\frac{\tilde{J}^2}{4(kT)^2} \left\{ 1 + \int_0^1 Q^2(x) dx - 2Q(1) \right\} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp \left(-\frac{1}{2} z^2 \right) g \left(0, \sqrt{Q(0)} z + \frac{H}{\tilde{J}} \right) \right] \quad (2.23)$$

で与えられる。ただし、関数 $g(x, z)$ は Parisi 方程式

$$\frac{\partial g(x, z)}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{dQ}{dx} \left[\frac{\partial^2 g(x, z)}{\partial z^2} + x \left(\frac{\partial g(x, z)}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (2.24)$$

を初期条件

$$g(1, z) = \ln \{ 2 \cosh (\tilde{J} z / kT) \}$$

の下で解いて決められるものである。

この結果、SG の秩序相は秩序変数関数 $Q(x)$ で与えられ、式 (2.4) の秩序変数 q は、Parisi によると

$$q = \int_0^1 dx Q(x) \quad (2.25)$$

と表わされる。

レプリカ法で得られた、レプリカ対称からレプリカ対称破りへの転移は、物理的にはどのような転移を意味するのか。また $Q(x)$ は物理的に何を表わしているのかを解明するためには、各サンプルの熱力学的性質を調べなければならない。それは、Thouless-Anderson-Palmer (TAP)¹¹⁾ によってなされた。

TAP 理論では、各サンプルの自由エネルギー F_J は、各サイトの磁化 $m_i \equiv \langle S_i \rangle_T$ の関数として、

$$F_J = F_{\text{TAP}} \{ m_i \} \\ = \frac{kT}{2} \sum_i \left\{ (1 + m_i) \ln \left(\frac{1 + m_i}{2} \right) + (1 - m_i) \ln \left(\frac{1 - m_i}{2} \right) \right\} \\ - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} m_i m_j - \frac{1}{2kT} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}^2 (1 - m_i^2) (1 - m_j^2) \quad (2.26)$$

と表わされる。式 (2.26) から導かれる状態方程式 (TAP 方程式) は、

$$m_i = \tanh \frac{h_i^{\text{eff}}}{kT}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.27a)$$

$$h_i^{\text{eff}} = h_i + \sum_j J_{ij} m_j - \frac{m_i}{kT} \sum_j J_{ij}^2 (1 - m_j^2) \quad (2.27b)$$

となる。式 (2.27b) の第 2 項は通常のアVERAGE 場 (Weiss 場) である。

また、第 3 項は i スピンが j サイトに誘起した磁化が i スピンにはね返ってくる効果を Weiss 場から差し引いたもので、Onsager の reaction 場と呼ばれる。強磁性体とは異なり、SG の SK 模型では reaction 場が無視できず、この reaction 場が SG 転移を特徴づけている。

TAP 方程式 (2.27) は、 $\exp[A(T)N]$ 個の多重解をもっている。 $(0 < A(T) \leq 0.2)$ 。これは、SG に多数の準安定状態が存在していることに対応する。これらの局所的な平衡状態は、熱力学的極限 $N \rightarrow \infty$ では、熱平衡状態になるものと考えられている。

(2) 実験

ここでは、今までに行なわれている SG の実験の中から代表的な結果について、実験方法ごとに述べる。

(a) 直流帯磁率

直流帯磁率 χ_{dc} の測定結果には、SG のさまざまな性質が現れている。

試料を T_g 以下の低温まで零磁場冷却 (ZFC) し、それから磁場を加え、温度を徐々に上昇させながら測定した帯磁率 χ_{ZFC} と、 T_g よりも高温で磁場を加え、磁場中冷却 (FC) して測定した帯磁率 χ_{FC} との間には、図 2-4 に示すように T_g 以下で不可逆現象が認められる。

T_g 以上では χ_{ZFC} と χ_{FC} の値は一致する。しかし、 T_g 以下では、温度が上昇するにつれて χ_{ZFC} の値は増加し、弱磁場中では、 T_g で鋭いカスプを示すのに対し、 χ_{FC} は温度によらずほぼ一定値をとり、昇温して測定しても降温して測定しても同じ値を再現する。また、 χ_{FC} は $T > T_g$ であれば、磁場を加えた温度には依存しない。

加える磁場を増加させると、 χ_{ZFC} のカスプは急激につぶれる。また、 χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れる温度 — 不可逆現象が現われる境界の温度 — $T_g(H)$ は低温側へずれていく。

SG の動的理論¹³⁾ は、式 (2.21) で示される A-T 線は、不可逆現象が現れる境界線を示していると指摘している。また、A-T 線は、加えた磁場の方向に平行なスピンの成分がランダムに凍結を始める境界線であるとも考えられている。

実験的に求められる不可逆現象が現れる境界の温度と磁場とで記述される曲線と、A-T 線

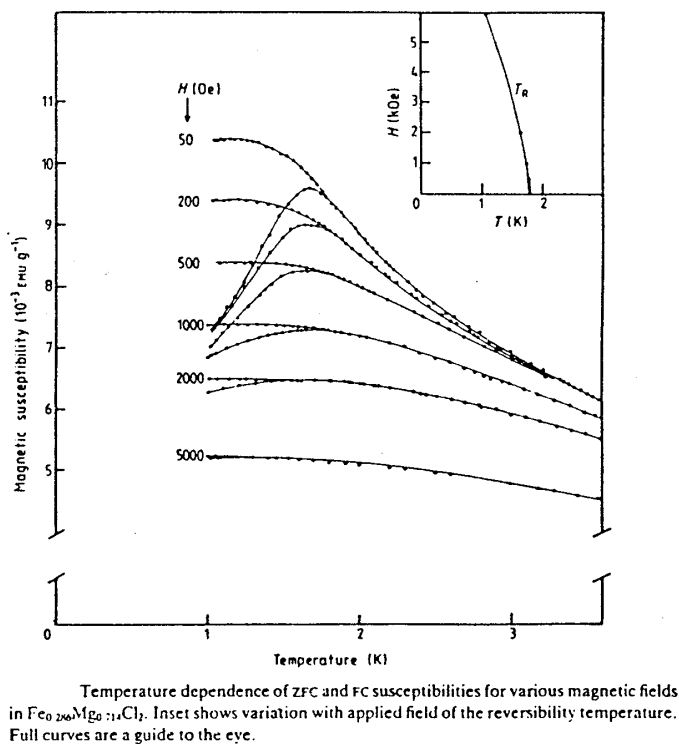


図 2-4 $\text{Fe}_{0.286}\text{Mg}_{0.714}\text{Cl}_2$ における χ_{ZFC} と χ_{FC} ¹²⁾

との比較がさかに行なわれている。ただし、式 (2.21) は $S = \pm 1$ のイジングスピンの場合の式であり、一般的には、

$$\tilde{J} = k_B T_g(0) / g \mu_B S$$

であるから、

$$H = \frac{k_B T_g(0)}{g \mu_B S} \sqrt{\frac{4}{m+2}} \left(1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)}\right)^{3/2} \quad (2.28)$$

と表わされる。ただし、 m はスピン次元で、イジング系の場合は $m=1$ 、ハイゼンベルグ系の場合は $m=3$ である。A-T 線が実験的に求められれば、平均場理論が成立し相転移が存在することの証明となる。

問題となるのは、 $T_g(H)$ (または $H(T)$) の定義の仕方である。以下に示すように、さまざまな実験手段、あるいは解析方法によって、 $T_g(H)$ (または $H(T)$) が定義されている。

① 直流帯磁率

i) 磁場 H 一定のもとで、 χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れる温度 $T_g(H)$ ¹⁴⁾

ii) H 一定のもとで、 χ_{FC}^{-1} が低温で示す "plateau" からはずれ始める温度 $T_g(H)$ ¹⁵⁾

iii) $M_{\text{IRM}}(t) = M_0 + S \ln t^*$ において, H 一定のもとで, $S = 0$ となる温度

$$T_g(H)^{16)}$$

iv) $M_{\text{IRM}}(t) = M_0 + S \ln t^*$ において, 温度 T 一定のもとで, S を最大とする磁場

$$H_m(T)^{17)}$$

② 交流帯磁率

ある一定周波数のもとで, 直流磁場 $H = 0$ における非線型帯磁率 χ_2 の最大値と最小値との差の半分の値を $\chi_2/2$ と定義し, H を変化させたときに, $\chi_2/2$ の値をとる温度 $T_g(H)^{18)}$

③ トルク効果

H の方向を変化させた時に, トルクの変化が生じ始める温度 $T_g(H)^{19)}$

④ ファラデー回転

T 一定のもとで, H を切って t_m 秒後の磁化 $M(t_m)$ が, $M(t_m) = 0$ となる磁場 $H_c(T)^{20)}$

以上の方法で求めた温度と磁場との関係は

$$H = A \left(1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)} \right)^{3/2} \quad (2.29)$$

を満足している。例として, ① iv) の方法で求めた H_m と $1 - T/T_g$ との関係を図 2-5 に示す。

ただし, 実験から求めた係数 A は, 平均場理論から求められる式 (2.28) の係数に比べて, ほとんどの測定手段で $1/10$ 以下の小さい値が得られている。

$T_g(H)$ (または $H(T)$) は, 全て「不可逆現象が現われる (消失する) 境界」という定義のもとに決められている。しかし, 測定手段の時間スケールによって, 不可逆現象が現われた (消えた) と「見える」点が異なる。なるべく短い時間スケールの測定が可能な測定手段によって $T_g(H)$ (または $H(T)$) を決定することが必要であり, またその問題が, 係数が平均場理論から導かれる値と一致しない原因であろうと指摘されている。²⁰⁾

一方, 実験的に求められた A-T 線が本当に相転移の存在を意味するのか, 疑問視する議論も存在する。A-T 線は, SG 転移が熱力学的相転移であるという仮定のもとで, 平均場近似を用いて導出されている。しかし, SG 転移を相転移ではないと仮定した数値計算からも, A-T 線と同様のふるまいをする曲線が得られている。

* ZFC 状態に磁場を加えたときに生じる磁化 M_{ZFC} のうち時間変化をする成分 $M_{\text{IRM}}(t)$ を測定し, $\ln t$ に従う緩和現象であるとして, 係数 S を求める。(後述)

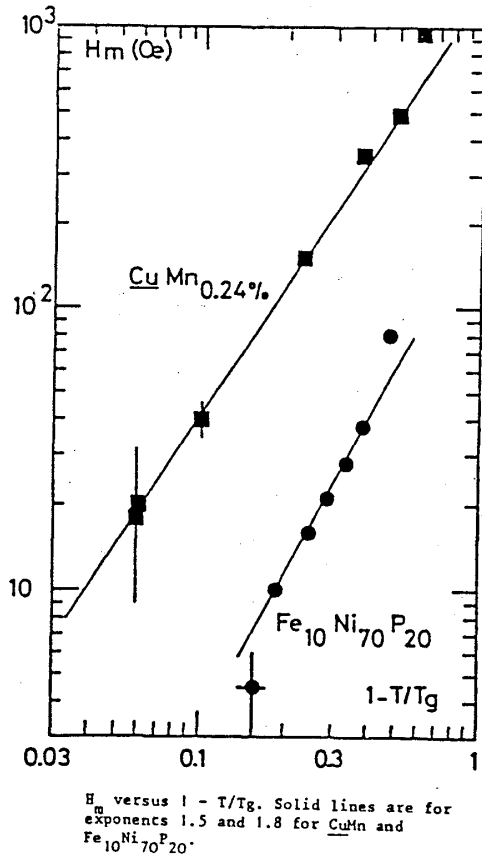


図 2-5 CuMn , $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{70}\text{P}_{20}$ における $H_m - (1 - T/T_g)$ 図¹⁷⁾

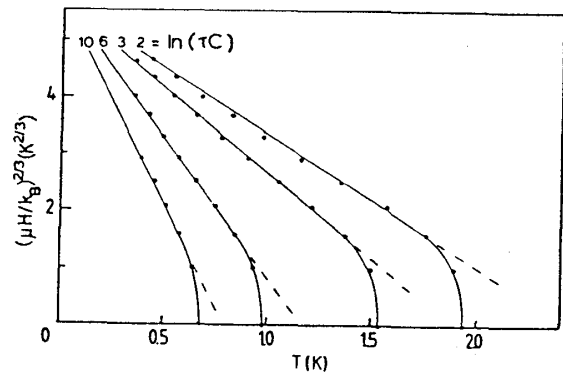


図 2-6 超常磁性のシミュレーションから求めた H - T 図²²⁾

$$* \tau^{-1} = C \alpha^{3/2} (1-h^2) \{ (1+h) \exp[-\alpha(1+h)^2] + (1-h) \exp[-\alpha(1-h)^2] \}$$

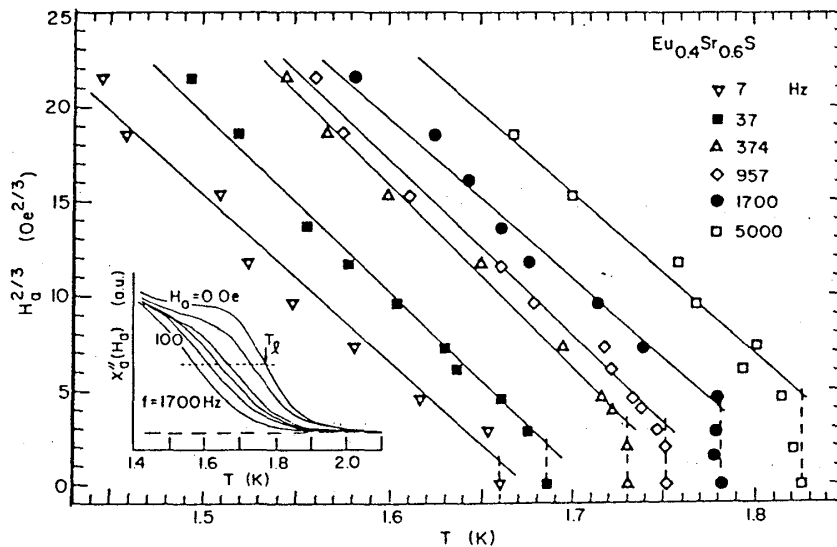


図 2-7 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ における H - T 図¹⁸⁾

1 つは, Young²¹⁾ が行なった, 2 次元イジングスピン系 EA 模型に対するモンテカルロシミュレーションの結果から得られている。これは, 系のダイナミックス, 緩和を許し, 相転移が存在しないという条件のもとで計算されている。もう 1 つは, Wenger, Mydosh²²⁾ による一軸異方性をもつイジング的な超常磁性の緩和を基にした完全にダイナミカルなシミュレーションから得られている。どちらの計算からも, 図 2-6 に示すように, ある一定の緩和時間 τ が示すふるまいは, A-T 線と同じ $H \sim (1 - T_g(H)/T_g(0))^{3/2}$ であるという結果が得られている。しかし, 弱磁場 ($H \rightarrow 0$) では, A-T 線からはずれている。同様のふるまいは図 2-7 に示すように, $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ の実験結果¹⁸⁾ から得られている。このことから, 実験的に A-T 線と同様のふるまいが得られたとしても, それは平均場理論の正当性, そして, それに対応する相転移の存在の証明にはならないと指摘されている。

もう 1 つの T_g 以下での特徴は, 磁化の長時間緩和現象である。

ZFC 状態にある試料をある一定温度に保ち, 磁場 H を加えると, 磁化 M_{ZFC} は直ちにある値 M_{rev} をもち, それから時間とともに徐々に増大する。このことから, 磁化 M_{ZFC} は, 時間にはよらず, 磁場 H と温度 T のみの関数として表わすことができる可逆的な磁化 M_{rev} と, 時間とともに変化する不可逆な磁化 M_{irr} との和⁴⁾

$$M_{\text{ZFC}}(H, T, t) = M_{\text{rev}}(H, T) + M_{\text{irr}}(H, T, t) \quad (2.30)$$

と表わすことができる。

また, M_{ZFC} がある時間だけ増加した後, 加えていた磁場を切ると, 等温残留磁化 M_{IRM} は, ある値 M_{rev} だけ直ちに減少し, その後は時間とともに減少する。これは, M_{rev} が磁場を切ると同時に消失し ($M_{\text{rev}}(H=0, T)=0$), $M_{\text{irr}}(H=0, T, t)$ が時間とともに変化していると考えられる。つまり,

$$M_{\text{IRM}}(T, t) = M_{\text{irr}}(H=0, T, t) \quad (2.31)$$

一方, FC 状態での磁化 M_{FC} は, 実験装置の誤差範囲内で, 時間変化をしないと報告されている。

FC 状態と ZFC 状態に磁場を加えた状態とでは, どちらが系の熱力学的平衡状態であるのか議論されている。一般的には, M_{FC} は時間変化をせず, 可逆的であることから, FC 状態の方が系の熱力学的平衡状態に近い状態であると考えられている。つまり, M_{ZFC} は無限時間後には M_{FC} の値に一致し, 次のように表わすことができる。

$$M_{FC} \simeq M_{ZFC}(H, T, t \rightarrow \infty)$$

$$= M_{rev}(H, T) + M_{irr}(H, T, t \rightarrow \infty) \quad (2.32)$$

また、FC 状態にある試料にかかっている磁場を切ると、熱残留磁化 M_{TRM} は、ある値 M_{rev} だけ直ちに減少し、その後、 $M_{irr}(H=0, T, t)$ の部分が時間とともに徐々に減少する。

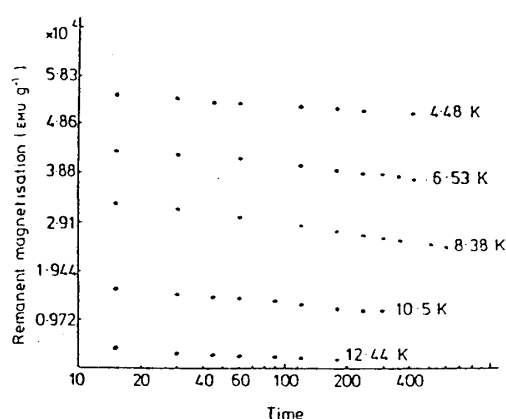
M_{IRM} 、および M_{TRM} の時間変化の測定は、さまざまな試料について行なわれている。特に M_{TRM} の緩和現象に関する実験結果が多く発表されている。 M_{TRM} の緩和現象が従う関数形として、実験結果から次の 3 式が導かれている。

$$\textcircled{1} \quad M_{TRM}(t) = M_0 - S \ln t \quad (2.33)$$

M_{TRM} の時間変化が $\ln t$ に従うという結果は、AuFe において、Guy²³⁾ が最初に指摘した (図 2-8)。その後、CuMn, AgMn, ThGd²⁴⁾ などの希薄磁性合金において、同様の結果が得られている (図 2-9)。係数 S は加えた磁場、温度、物質に依存し、 S のふるまいから、A-T 線が求められている。

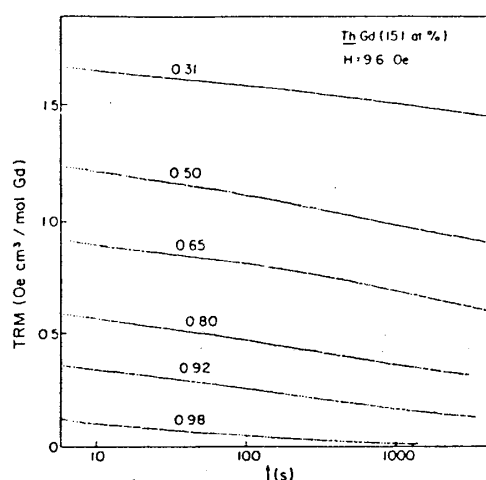
実験結果を見ると、磁場を切った直後から 1000 秒前後までの、比較的早い時間領域で測定を行なっている。しかし、今までに得られている $\ln t$ に従うという結果のほとんどは、測定を行なった時間領域全体にわたって $\ln t$ に従っているとは言い難い。

理論的には、超常磁性の Néel 理論²⁵⁾ で説明される。しかし、 $t \rightarrow 0$ で $\ln t$ は負に発散す



Time decays of the TRM plotted against $\ln(t)$ observed in Au-2at% Fe, field-cooled in 128 Oe. These curves are typical of all the data obtained. Each decay is characterised by its slope, S , the coefficient of magnetic viscosity.

図 2-8 AuFe における熱残留磁化²³⁾



Time dependence of TRM for different values of T/T_R ($T_R=5.20K$) for ThGd (15.1 at%) field-cooled in 9.6 Oe.

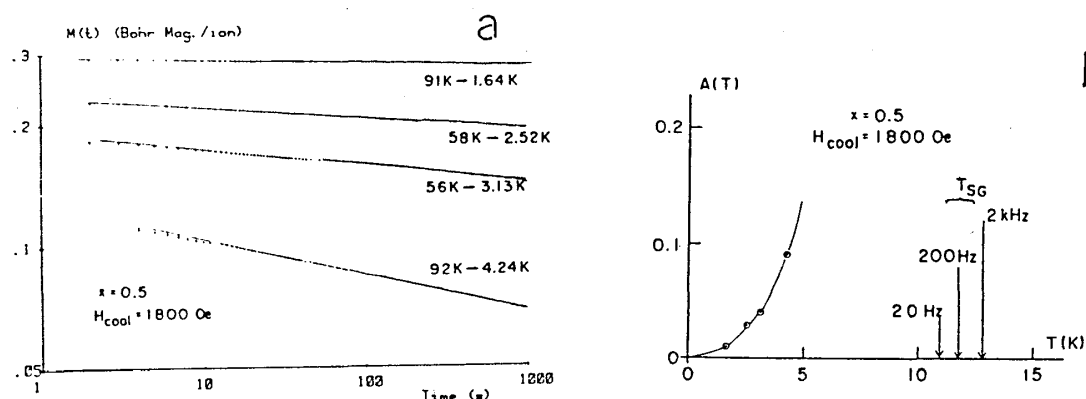
図 2-9 ThGd における熱残留磁化²⁴⁾

濃厚絶縁体スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の帯磁率測定による研究
 ので、 $t=0$ の近傍は $\ln t$ で表わすことができない。また、 $t \rightarrow \infty$ で $\ln t \rightarrow \infty$ となるので
 長時間経過後、 M_{TRM} は負の値をとる。従って、ある有限時間の範囲内でのみ、式 (2.33) は
 成り立つことになる。

$$\textcircled{2} \quad M_{\text{TRM}}(t) = A t^{-n} \quad (2.24)$$

M_{TRM} が時間のべき乗に比例して変化する現象は、モンテカルロシミュレーションの結果²⁶⁾
 から得られているが、理論的な説明はあまりないようである。

実験的には、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ ²⁷⁾、 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ ²⁸⁾ などの絶縁性磁性体混晶において、
 t^{-n} に従う緩和現象が得られている (図 2-10)。図 2-10b に示すように指数 n (原論文で
 は $A(T)$) は温度に依存し、低温から T_g に近づくにつれて、増大している。



Time dependence of the thermoremanent magnetization (TRM) is plotted in a logarithmic scale. The straight lines are a guide to the eyes.

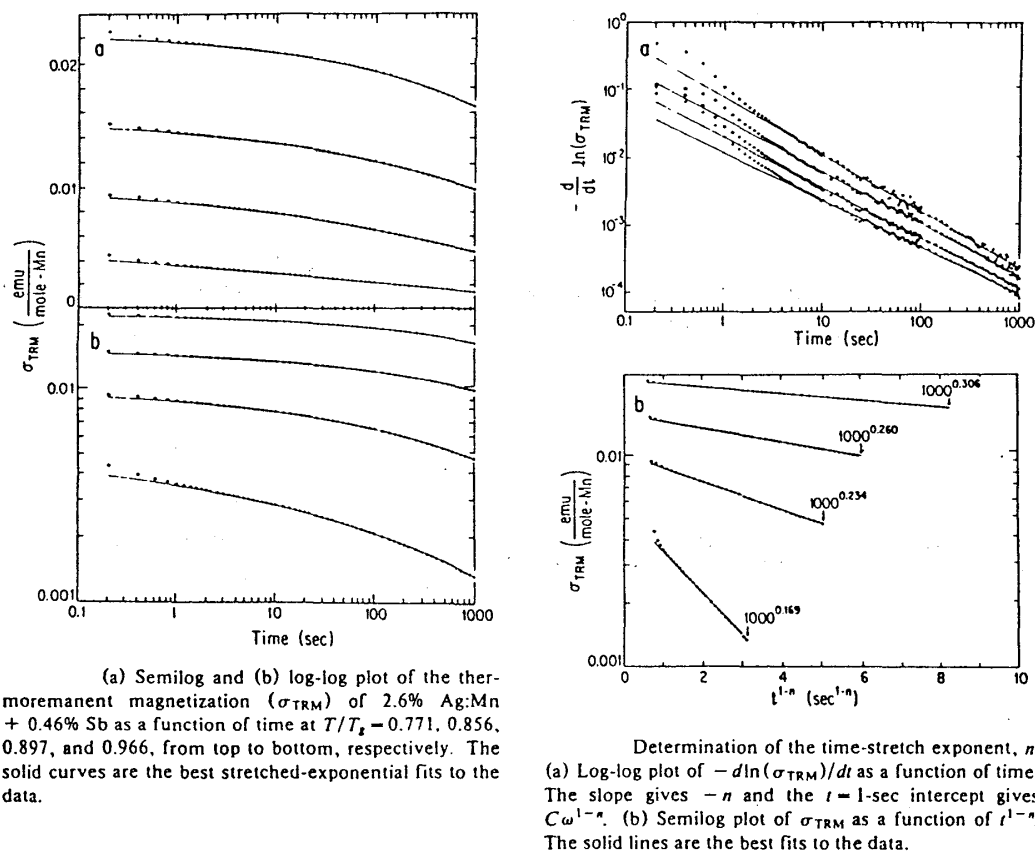
Temperature variation of the exponent A . Also shown in this figure is the frequency dependence of T_{SG} observed on the same sample.

図 2-10 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ における熱残留磁化
 a) 磁化の時間依存性, b) 指数 $A(T)$ の温度依存性²⁷⁾

$t \rightarrow 0$ で $t^{-n} \rightarrow \infty$ なので、 $t=0$ の近傍は t^{-n} で表わすことができない。一方、 $t \rightarrow \infty$ で
 $t^{-n} \rightarrow 0$ となるので、無限時間後には残留磁化は零になることを式 (2.34) は示している。

$$\textcircled{3} \quad M_{\text{TRM}}(t) = M' \exp \left[-C (\omega t)^{1-n} / (1-n) \right] \quad (2.35)$$

この式は、“stretched” exponential と呼ばれている。これは指数関数よりは長い尾を引く時
 間変化を示し、最初に、Chamberlin²⁹⁾ らが、 $\text{AgMn} + \text{Sb}$ において指摘した。図 2-11 に
 示すように、 M_{TRM} (原論文では σ_{TRM}) の時間変化は $\ln t$ 、 t^{-n} のどちらにも従わず、
 stretched exponential に従っている。そして、係数 M' (原論文では σ_0)、指数 n は温度に依
 存している (図 2-12)。また、wait time t_w — 磁場を切る前に試料が FC 状態でいた時
 間 — の効果についても調べられている³⁰⁾。 t_w を長くすると、緩和現象が従う関数形は変

図 2-11 AgMn + Sb における熱残留磁化²⁹⁾

化しないが、時間変化はゆるやかになる。そして、緩和振動数 ω は t_w の関数として、

$$\omega = 3.3 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{t_w}{650}\right)$$

と表わされる。このことから Chamberlin は、i) χ_{FC} は時間変化をしないが、FC 状態は有限の t_w に対し、平衡ではない、ii) $t_w \rightarrow \infty$ において、磁場を切っても時間的に減衰しない磁化 $M_{\text{TRM}} = M'$ をもつ、と指摘している。

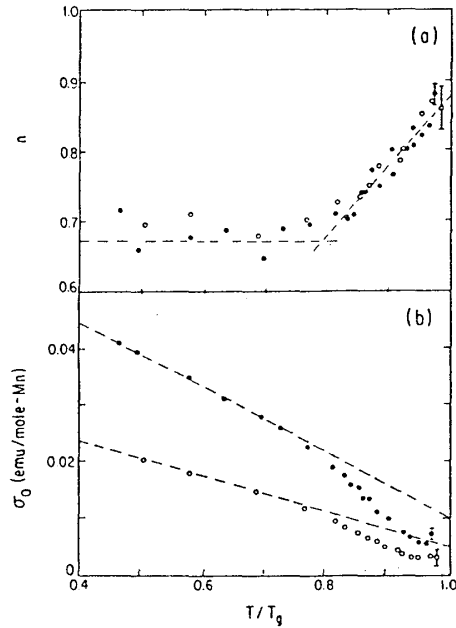
stretched exponential に従う緩和現象は、CuMn から得られている。また、今まで t^{-n} に従うと考えられていた $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ について、最近、stretched exponential に従う可能性もあるという解析結果も発表されている³¹⁾。

理論的には、拡散理論³²⁾ や、誘電体についての理論³³⁾ などから、stretched exponential と同様の式が導かれているが、SG に対しては、完全にはあてはまらない。

(b) 交流帯磁率

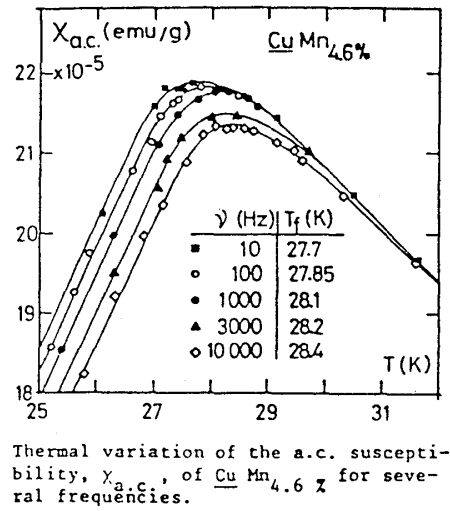
SG の研究のきっかけとなったのは、交流帯磁率の測定である。

図 2-13 に示すように、低磁場、低周波で交流帯磁率 χ_{ac} を測定すると、 T_g でカスプを示す。周波数 f を大きくすると、カスプはなまり、 χ_{ac} がピークを示す温度 $T_g(f)$ は高温側へ



(a) The temperature dependence of n .
(b) The temperature dependence of the prefactor (σ_0).
The solid circles are for a 30-Oe cooling field and the open circles are for $H=15$ Oe. The dashed lines are guides for the eye.

図 2-12 n, σ_0 の温度依存性²⁹⁾



Thermal variation of the a.c. susceptibility, $\chi_{a.c.}$, of $\text{Cu Mn}_{4.6\%}$ for several frequencies.

図 2-13 CuMn における交流帯磁率³⁴⁾

移動する。

χ_{ac} が f に依存することから、何らかの緩和現象が存在していると考えられる。系の緩和時間を τ とすると、温度が下がるとともに τ は長くなる。帯磁率は外部磁場に対する応答としての磁化の増加する割合を示しているので、外部磁場の周期がその系の τ より短くなれば、体系は外部磁場の変化についてゆけなくなり、 χ_{ac} には寄与しなくなる。この温度が転移温度であり、 χ_{ac} はピークを示す。SG では $T_g(f)$ が f に依存するので、さまざまな長さをもつ τ が分布していると考えられる。

緩和時間と周波数との間に、 $\tau \simeq f^{-1}$ の関係が成り立つと仮定すると、 $T_g(f)$ と f との間には、次の関係式が成り立つことが、期待され、検討されている。

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k T_g(f)} \right] \quad \text{Arrhenius law} \quad (2.36)$$

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k (T_g(f) - T_0)} \right] \quad \text{Fulcher law} \quad (2.37)$$

$$f = f^* \left[\frac{T_g(f)}{T_g(f) - T^*} \right]^{-z\nu} \quad \text{power law} \quad (2.38)$$

Arrhenius law は、ある状態から高さ E_a のエネルギー障壁で隔てられている他の状態へ移るのに要する緩和時間を表わす式である。超常磁性体の転移現象は式 (2.36) に従う。また、

Fulcher law は普通のガラスの転移現象に関する経験則として生まれたものである。

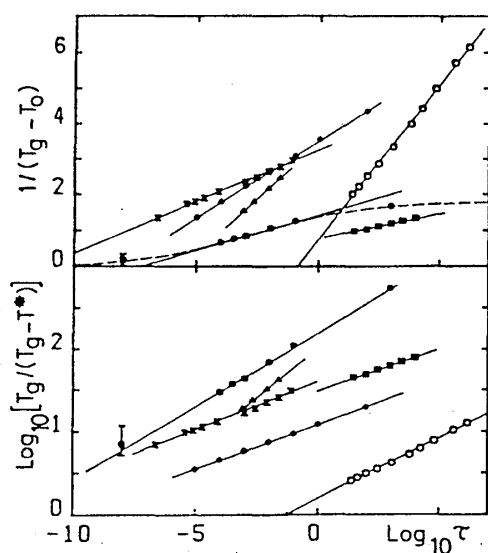
Tholence³⁴⁾ は、今までに得られている実験結果を定量的に整理した結果、 $T_g(f)$ と f との関係を表(2.36)に当てはめると、得られる f_0 および E_a/k の値が物理的でないため、Arrhenius law では説明できないと指摘している。そして $f_0 \simeq 10^{13}$ と仮定して行なった解析の結果から、 $T_g(f)$ と f との関係は、Fulcher law に従うことを見出した。しかし、式(2.37)中の T_0 は、弱磁場中における直流帯磁率の測定から決めた転移温度 T_g よりも一般に低い温度を示し、その物理的意味については、現在でも明らかになっていない。

一方、最近行なわれた数値解析の結果では、緩和時間 τ は、 $\tau \propto (T - T_g)^{-z\nu}$ 、つまり power law に従うと指摘されている⁶⁾。そこで、Souletie と Tholence³⁵⁾ は実験結果を整理し直し

$$\mathcal{F} = \left[\frac{dT_g(f)}{d \ln f} \right]^{1/2} = \frac{T_g(f) - T_0}{\sqrt{E_a/k}}$$

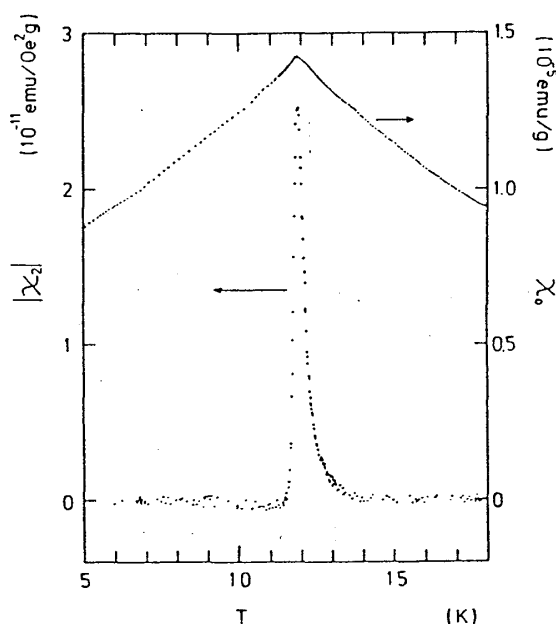
$$\mathcal{D} = \frac{d \ln T_g(f)}{d \ln f} = \frac{T_g(f) - T^*}{z\nu T^*}$$

で定義される $\mathcal{F}$, $\mathcal{D}$ から、式(2.37), 式(2.38)中の T_0 , E_a/k , T^* , $z\nu$ を求めた。その結果、一般に交流帯磁率で測定可能な周波数領域では、Fulcher law と power law のどちらに



With T_0 and T^* as deduced from Fig. 4.26 and given in Table 4.7 we check the Fulcher law (upper part of the figure) and the power law. Only the latter accounts for the data over the 12 decades explored in CuMn 4.6 at.% (see also the dashed line in the Fulcher plot). τ_0 (or τ^*) and E_a (or $z\nu$) given in Table 4.7 were deduced from the intercept and the slope of best straight lines going through the data (CuMn, ●; AuFe, □; PtMn, ▲; EuSrS, ◆; Mn aluminosilicate, ×; Ising, ○).

図2-14 Fulcher law と power law との比較³⁵⁾



Linear χ_0 and nonlinear, χ_2 , susceptibilities as a function of temperature T for AuFe (1.5 at.% Fe).

図2-15 AuFeにおける χ_0 , χ_2 ³⁷⁾

濃厚絶縁体スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の帯磁率測定による研究当てはまるか、明確な判断がつけにくい、もっと異なった時間スケールでの測定（直流帯磁率、中性子散乱）の結果をも含めると、図 2-14 に示すように、power law の方が実験結果をよく表わすことができると指摘している。

SG の交流帯磁率におけるもう 1 つの大きな特徴は、非線型帯磁率の発散である。これは、理論的には鈴木³⁶⁾ によって指摘され、実験的にも観測された。

一般に、磁性体に外部磁場 H を加えると、誘起される磁化 M は、

$$M = \chi_0 H + \chi_2 H^3 + \dots$$

と表わすことができる。 χ_0 は線型帯磁率、

$$\chi_2 = \partial^2 \chi_0 / \partial H^2$$

が非線型帯磁率である。この χ_2 は図 2-15 に示すように、 χ_0 がピークを示す温度 T_g で負に発散する。

(c) 比 熱

今までに示してきた直流帯磁率、交流帯磁率は、 T_g において何らかの異常を示していた。しかし、比熱は図 2-16 に示すように、 T_g で何も異常がなく、ブロードな山を示すだけである。また、磁性にともなったエントロピー変化の約 2/3 は T_g 以上の温度領域で起こっている。

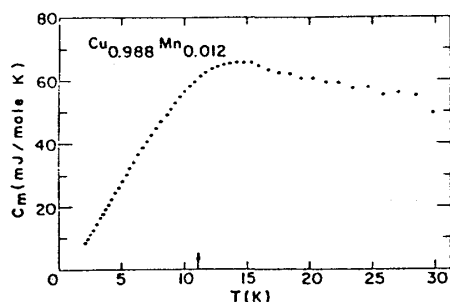
もし、 T_g における転移がスピンの協力現象による相転移であるならば、 T_g において比熱は異常を示すはずである。従って、この比熱の測定結果からは、SG の T_g における転移が熱力学的相転移であるとは考えにくい。

(d) その他

Fe を含む SG の試料を、メスバウアー効果を用いて磁気分裂を測定すると、 T_g 以下で磁気分裂が起こり、内部磁場が生じることが観測されている。これは、 T_g 以下で、スピンの熱平均値 $\langle S \rangle_T$ が有限であることを示している。

また、中性子散乱の測定では、 T_g 以下で、長距離秩序の存在は観測されない。

以上の結果を合わせ考えると、次のように解釈できる。 T_g 以下になると、SG の各スピンは自発スピン分極を生じ、 $\langle S \rangle_T \neq 0$ となる。しかし、各スピンはランダムな方向に凍結



Magnetic specific heat of $\text{Cu}_{0.988}\text{Mn}_{0.012}$ in the temperature range 2-30 K. The arrow indicates the ordering temperature T_g .

図 2-16 CuMn における磁気比熱³⁾

しているのです、長距離秩序は存在しない。

(3) スピングラスの機構

Parisi の解、および TAP 理論から導かれた多重解は、SG に多数の局所的な平衡状態が存在していることに対応している。実験的には、 T_g 以下で、不可逆現象や長時間緩和現象が観測され、これらのふるまいは、局所的な平衡状態が存在しているために起こると考えられている。

局所的な平衡状態が存在している SG の機構を説明するために、数多くのモデルが考えられている。その中の 1 つのモデル³⁸⁾ について、以下に述べる。

SG は、 T_g 以下で、局所的な平衡状態、pure state が存在し、温度の低下とともに、pure state の細分化が起こる。そして、温度が低下するにつれて、pure state の無限の分岐を起こし、系はいずれか 1 つの pure state に落ちこ

むと考えられている。これを模式化すると、図 2-17 のように示すことができる。ただし、磁場が存在する場合は、図の上の方の分岐の方が、安定、無磁場の場合には、下の分岐の方が安定とする。このような条件のもとでは、FC 状態で $T > T_g$ から温度を下げる場合は、系は各分岐で、上の方の分岐へ入り込んでいくと考えられる。従って、 T_g 以下の FC 状態から温度を上昇させる時も同じ経

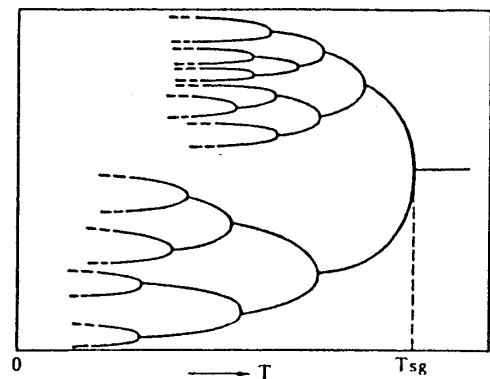


図 2-17 SG における pure state の無限分岐の様子³⁸⁾

路を通ることになり、可逆的である。一方、ZFC 状態では、各分岐で、系は下の方の分岐へ入り込むと予想される。従って、ZFC 状態に磁場を加え、温度を上昇させると、FC 状態とは異なった経路を通り、不可逆性が存在する。また、ZFC 状態で温度を一定に保ち、磁場を加えると、pure state の再構築が起こり、下の方（不安定状態）に入り込んでいた系は、より安定状態である上の方の分岐へ移ろうとすると考えられる。再構築が次々と起こるたびに、系は少しずつ上の方の分岐へ移り、無限時間後には、最も上にある分岐、熱力学的平衡状態に達すると予想される。また、FC 状態で磁場を切った場合も、次々と pure state の再構築が起こり、無限時間後には、最も下にある分岐に達するものと考えられている。

(4) $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の研究目的

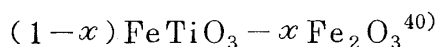
第 I 章で述べたように、SG とは「競合する強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用とがランダムに分布したスピン系」を指す。また、第 II 章(1) で述べたように、SG の理論的研究は熱力学的相転移が存在するという立場のもとで、最隣接相互作用が正負ランダムに働いている

濃厚絶縁体スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の帯磁率測定による研究
イジングスピンモデルに平均場近似を用いる方法が中心となって、進められている。

しかし、現実には SG の性質を示している物質の磁氣的ふるまいは、(2) で述べたように、SG の平均場理論から導かれるふるまいとは必ずしも一致していない。たとえば、実験的に A-T 線に似たふるまいを示す曲線が得られても、実験から求めた係数は、平均場理論から求められる係数とは一致していない。また、残留磁化が示す緩和現象は試料によって異なった関数形に従っており、磁氣的ふるまいは、試料にも依存している。従って、今までに行なわれてきている実験結果から、SG 転移が熱力学的相転移であるかどうかの判断を行なうことは非常にむずかしい。

これは、現実の物質中の交換相互作用が、理論的に研究されているモデルと比べて、複雑に競合していることに起因すると考えられる。希薄磁性合金のスピン次元はハイゼンベルグ的である。また、RKKY 相互作用は磁性原子間の距離に依存するため、交換相互作用の競合の仕方は複雑である。絶縁性希釈磁性体混晶では、希釈することにより、最隣接相互作用と第 2 (場合によっては第 3) 隣接相互作用との間に競合が生じるため、系は複雑になっている。

SG の機構を解明するためには、交換相互作用の性質がよく調べられている濃厚絶縁性磁性体混晶を用いて実験を行なうことが望ましい。しかし、今までに研究されてきている、そのような混晶 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ ³⁹⁾ は、 Mn^{2+} の磁化容易軸は C 軸、 Cr^{2+} の磁化容易軸は C 面なので、交換相互作用だけでなく、異方性エネルギーも競合している。また、



では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} との間に生じる最隣接相互作用と第 2 隣接相互作用との競合が、SG 現象を引き起こす原因となっているので、交換相互作用の競合の仕方が複雑である。

理想的なイジング SG — 交換相互作用のみが競合するイジング絶縁性磁性体混晶 — として考えられるのが、本論文で取り上げる $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ である。

FeTiO_3 、 MnTiO_3 は、ともに C 軸を磁化容易軸とする、イルメナイト型構造の絶縁性反強磁性体である。結晶構造を図 2-18 に示す。 FeTiO_3 は面内の交換相互作用は強磁性的、面間の相互作用は反強磁性的、また、 MnTiO_3 は面内、面間とも反強磁性的である。最隣接磁性原子は 3 個、第 2 隣接磁性原子は 6 個、面内に存在する。磁性イオン層の間に非磁性イオン Ti^{4+} 層が存在するために、面間の相互作用は面内の相互作用に比べて非常に弱い。従って面内の相互作用の性質が強く現れ、 FeTiO_3 の漸近キュリー温度は正、つまり FeTiO_3 は強磁性的な性質を示している。 FeTiO_3 、 MnTiO_3 の主な物理定数を表 2-1 に示す。

このように、同じ結晶構造をとり、面内の相互作用が主として競合する FeTiO_3 と MnTiO_3 との混晶は、 C 軸を磁化容易軸とする Fe^{2+} と Mn^{2+} がランダムに配置するために、面内では

有賀浩子

強磁性相互作用と反強磁性相互作用とがランダムに分布し、理想的なイジング SG になると考えられる。従って、この濃厚絶縁性磁性体混晶 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の磁氣的性質を調べることで、今までに研究されてきた SG の理論が現象をうまくとらえているかどうか、検討することが可能であると思われる。また、SG 転移の機構がさらに詳しく解明できるものと期待される。

この論文では、直流帯磁率、交流帯磁率の測定結果をもとに、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ のうち、

$$x = 0.25, \quad x = 0.50, \quad x = 0.75$$

の試料の磁氣的性質について検討し、SG の理論との比較を行なう。

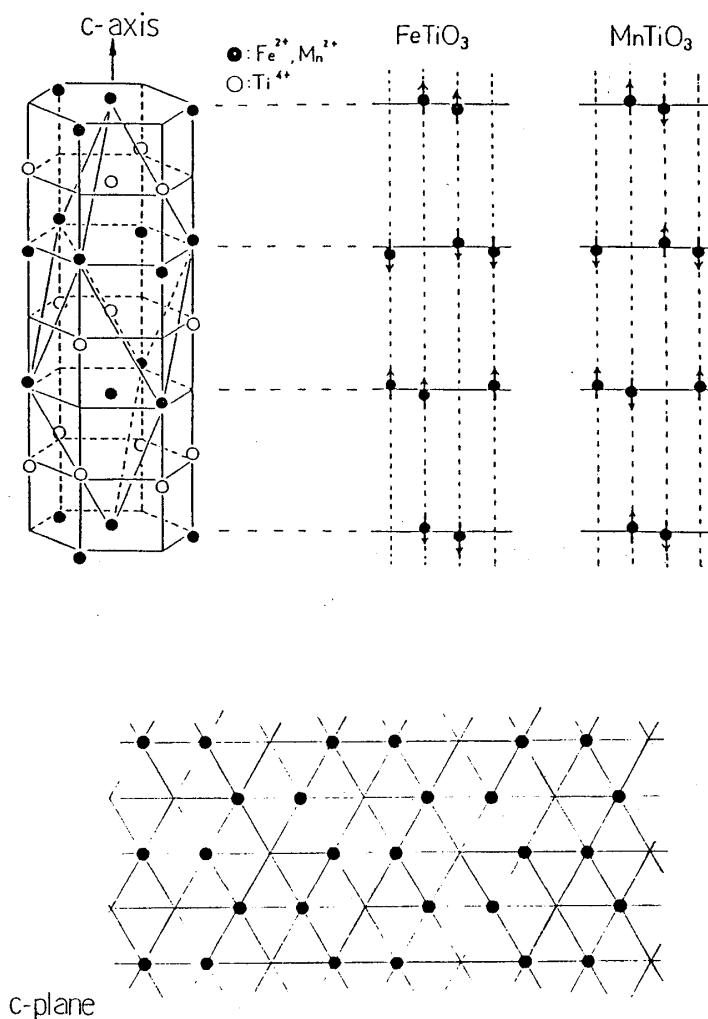


図 2-18 FeTiO_3 - MnTiO_3 の結晶構造

表 2-1 FeTiO_3 , MnTiO_3 の主な物理定数

	FeTiO_3	MnTiO_3
結晶構造	イルメナイト型	イルメナイト型
格子定数 a^h	5.087 Å	5.144 Å
c^h	14.092 Å	14.278 Å
ネール温度 T_N	58.0 K	63.6 K
漸近キュリー温度 ^④	70 K	-220 K
交換相互作用		
面内 J	34.7 K	
面間 J'	8.9 K	
J/J'	~4	~28
文 献	40, 41)	42, 43)

Ⅲ 実 験

(1) 試料作成

測定には、全て単結晶を用いた。単結晶作成の手順は、まず、棒状の多結晶体である焼結棒を作り、次にその焼結棒を単結晶化する。

(a) 焼結棒

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ 作成の原料は次の通りである。

しゅう酸第1鉄 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

岸酸マンガン MnCO_3

二酸化チタン TiO_2

これらの原料を用いて、以下の手順で焼結棒を作成した。

① 原料の付着水の検査

熱天秤を用いて付着水の有無を調べ、付着水が存在する場合にはその重量比を求める。

② 粉ふるい

それぞれの原料を 100 メッシュのふるいでふるう。

③ 計 量

付着水の重量比を考慮して、原料を計量する。

④ 混合（その１）

計量した原料を瓶に入れて振りまぜる。

⑤ 混合（その２）

さらに均一に混合させるために、エタノールを入れてペースト状にして十分にねる。

⑥ 乾燥（その１）

ホットプレート（～120℃）上に約4時間置き、エタノールを飛ばす。

⑦ 乾燥（その２）

乾燥炉（～100℃）に一晩入れて、十分に乾燥させる。

⑧ 乳鉢でする。

⑨ 仮焼き（その１）

粉をマグネシウムのるつぼに入れ、シリコニット炉で仮焼きを行ない、自然冷却させる。仮焼きの条件は以下の通り

ガス雰囲気 $H_2 : CO_2 = 1 : 1$

温 度 1000℃

時 間 約3時間

⑩ 乳鉢でする。

⑪ 粉ふるい（100メッシュ）

⑫ プレス

粉を直径約12mmのドレーンチューブに約80mmの長さに均一につめ、約7.5tの水圧をかけて棒状に固める。

⑬ 仮焼き（その２）

プレスした棒は端に穴をあけてシリコニット炉内に吊す。

以下の条件で仮焼きを行なって焼き固め、焼結棒を作る。

ガス雰囲気 $H_2 : CO_2 = 1 : 1$

温 度 1200℃

時 間 約5時間

(b) 単結晶化

焼結棒は、ハロゲンランプによる赤外線集中加熱炉を用いて、フローティングゾーン (floating zone) 方式で単結晶化を行なう。フローティングゾーン方式とは、棒状の多結晶体から単結晶を作成する方法の1つである。焼結棒と種結晶（単結晶）とを逆回転させながら先端を溶かして接触させ、浮遊帯 (floating zone) を作る。そして、ゆっくりと浮遊帯の位置を移動

濃厚絶縁体スピングラス $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の帯磁率測定による研究
 させると、種結晶の方位と同じ方位の単結晶を、徐々に成長させることができる。単結晶化の
 条件は以下の通りである。なお、Ar ガスは、 H_2 ガスと CO_2 ガスとで生成される水蒸気が試
 料に付着するのを防ぐために流す。

種結晶	MnTiO_3
ガス雰囲気	$\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 10$ $(\text{H}_2 + \text{CO}_2) : \text{Ar} = 1 : 1$
温 度	約 1400 °C
成長速度	3 mm / 時間
成長方向	C 面

出来上がった単結晶は、長さ 50 ~ 60 mm、直径 5 ~ 6 mm である。

測定に用いた試料は、ラウエ写真で方位を決定し、ダイヤモンドカッターで切り出した。

(2) 測定方法

(a) 直流帯磁率

直流帯磁率の測定には、SQUID (superconducting quantum interference device) 磁束計を用
 いた。

測定に使用した試料は、C 面に平行に切り出した板状のもので、厚さ、質量は表 3 - 1 の通
 りである。

測定結果は以下に述べる方法で行なった。

① 磁化の温度変化

試料を T_g 以上の温度から ~ 5 K まで零磁場冷却 (ZFC) をする。次に一定磁場 H を加え
 温度を徐々に上昇させながら、 T_g の約 2 倍の温度まで磁化 M_{ZFC} を測定する。その後、磁
 場 H を保ったまま磁場中冷却 (FC) を行ない、~ 5 K まで磁化 M_{FC} の測定を行なった。得ら
 れた M_{ZFC} 、 M_{FC} を磁場 H で割って、帯磁率

$$\chi_{\text{ZFC}} = M_{\text{ZFC}} / H, \quad \chi_{\text{FC}} = M_{\text{FC}} / H$$

表 3 - 1 SQUID の測定に使用した試料の形状

試料の濃度(x)	厚 さ (μm)	質 量 (g)
0.25	~860	0.0566
0.50	~660	0.0644
0.75	~590	0.0544

有賀浩子

を定義する。磁場を 20 e から 12.8 kOe までの間で変化させて、測定を行なった。

② 磁化の時間変化

試料を T_g 以上の温度から T_g 以下のある測定温度まで零磁場冷却をし、磁場を加えた瞬間からの磁化 M_{ZFC} の時間変化 $M_{IRM}(t)$ の測定を行なった。 M_{ZFC} は式 (2.30) で示したように、時間変化をしない磁化と時間変化をする磁化との和

$$M_{ZFC}(H, T, t) = M_{rev}(H, T) + M_{irr}(H, T, t)$$

で表わすことができる。一方、磁場を切った後の等温残留磁化は $M_{irr}(H=0, T, t)$ で表わせる (式 (2.31) 参照)。従って $M_{IRM}(t)$ は、磁場中での等温残留磁化の時間変化

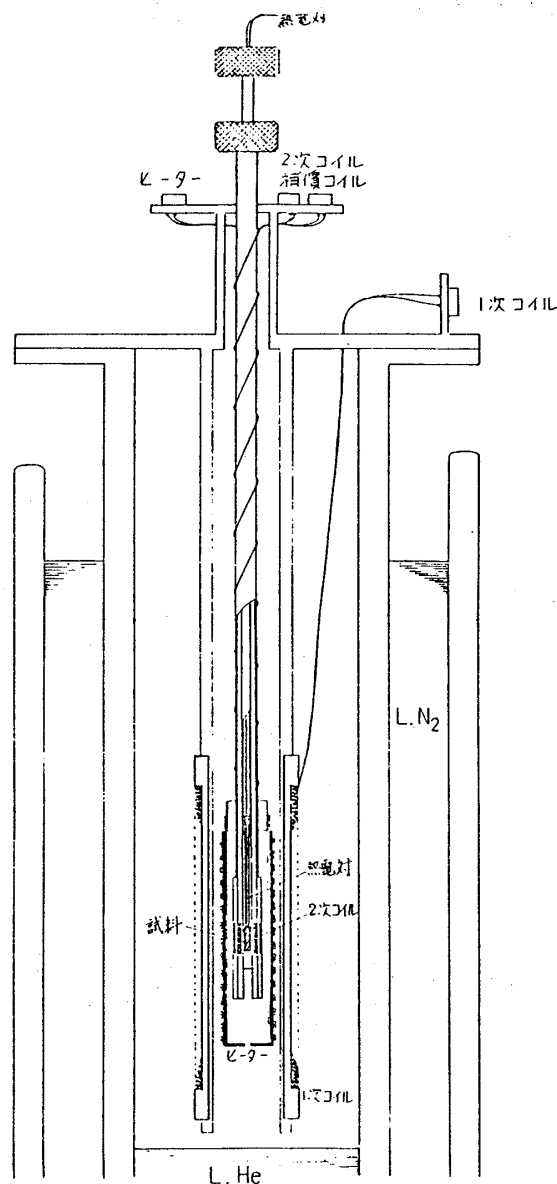


図 3-1 交流帯磁率の測定装置

$M_{\text{irr}}(H, T, t)$ に等しい。

また、試料に T_g 以上の温度で磁場を加えて、ある T_g 以下の測定温度まで磁場中冷却を行ない、磁場を切った瞬間からの熱残留磁化の時間変化 $M_{\text{TRM}}(t)$ の測定を行なった。

ただし、磁場を変化させる際、SQUID の超伝導磁石を永久電流モードにするのに時間がかかり、その間は磁化の測定ができないという制約がある。そのため、磁場を変化させてから、約 300 秒後以降の磁化の時間変化の測定を行なった。

(b) 交流帯磁率

交流帯磁率は、図 3-1 に示す装置を用いて測定を行なった。

試料に交流磁場を加える 1 次コイルは、太さ 0.12 mm の銅線を 2 層、1310 回巻いてある。また、試料に生じる磁化を検出する 2 次コイルは同軸型で、内側のコイルと外側のコイルの断面積と巻き数とが反比例するように設計し、太さ 0.10 mm の銅線を内側は 2 層、76 回、外側は 1 層 38 回、逆向きに巻いてある。さらに、試料がない場合に、内外の 2 次コイルが打ち消し合って、誘導起電力が零になるように調節するための補償コイルを 2 次コイルの外側に 1 回巻いてある。

温度は、金鉄-ノーマル銀熱電対を用いて測定を行なった。 C 軸方向に長い $2 \times 2 \times 4$ mm の角柱の試料を、内径 3ϕ の試料ホルダーに入れ、熱電対の先端をワニスで試料に直接、接着させた。さらに、熱伝導を高めるために、試料ホルダー内にアピエゾングリースをつめた。

2 次コイルに生じる誘導起電力の検出にはロックインアンプを用いた。ロックインアンプは 1 つの周波数の測定の度に、 ~ 5 K の温度で位相を調節し、図 3-2 の回路によって、2 次コイルの補償を行なった。また、試料は、誘電起電力が最大となる位置 (~ 2 次コイルの中心)

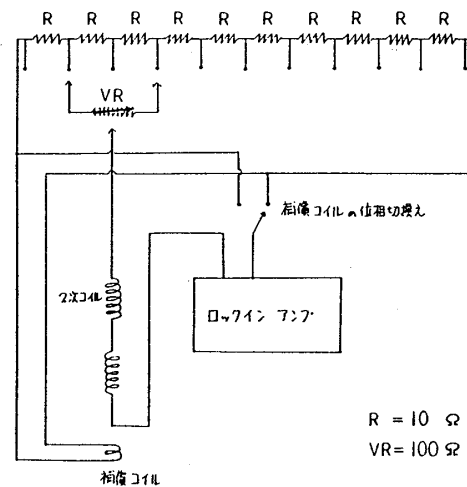


図 3-2 補償回路

有賀浩子

を探し、その位置に固定した。

測定温度範囲は、5 K から 50 K までである。試料は液体ヘリウムの液面よりも上に固定した。1 次コイルと 2 次コイルとの間に、マンガニン線が無誘導型に巻いたヒーターを入れて、試料の温度調節を行なった。また、温度を下げる場合は、液体ヘリウム中に投げ込んだヒーターでヘリウムの蒸発量の調節を行なった。

交流帯磁率の測定は、ある一定の交流磁場の C 軸に平行に加えて行なった。温度は、熱電対の起電力がゆっくり変化 ($\sim 2 \mu\text{V}/\text{分}$) するようにヒーターに流す電流を調節して、変化させた。

Ⅳ 実験結果と考察

(1) 直流帯磁率

(a) 帯磁率の濃度依存性

まず, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) の試料の C 軸に平行に磁場 $H_{\parallel}$ を加えた場合の χ_{ZFC} , χ_{FC} を図 4-1 に示す。(ただし, 以下に示す転移温度は, $H_{\parallel} = 20\text{Oe}$ での測定結果から決定した。)

$x = 0.50$ (50 FMT) の χ_{ZFC} は, $T_g = 21.1\text{K}$ において鋭いカスプを示している。そして $T = 21.5\text{K}$ 以下では, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に大きな差が見られる。 T_g 以下で, χ_{ZFC} は温度の上昇とともに急激に増加しているのに対し, χ_{FC} はほとんど温度に依存していない。このように, 弱磁場中で, χ_{ZFC} が T_g においてカスプを示し, T_g 以下で χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れるという現象は, 今までに測定がされている。全ての SG に共通な現象である。従って, 50 FMT は, 典型的な SG であると考えられる。

また, $x = 0.25$ (25 FMT) には, 50 FMT のように鋭いカスプは見られないが, $T_g = 40.0\text{K}$ 以下で, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に, わずかな差が現れている。 χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が存在することから, 25 FMT も, 50 FMT とは異なったタイプの SG であると予想される。

一方, $x = 0.75$ (75 FMT) の χ は, $T_N = 46.4\text{K}$ において, ピークを示すが, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に全く差が現れず, 純粋な FeTiO_3 の χ (図 4-2a) と同様の形を示している。従って, 75 FMT は, 磁化測定の結果から判断する限り, 普通の反強磁性体であると考えられる。

純粋な FeTiO_3 , MnTiO_3 の χ と比べて, 混晶の χ の値は大きくなっている。このことから, 混晶にしたことにより, 磁気的にかなりやわらかくなっていると言える。

混晶の転移温度は, 純粋な系に比べて低く, 特に 50 FMT の T_g は, 純粋な系の T_N の半分以下の温度である(表 4-1)。また, $\chi^{-1} - T$ グラフで χ^{-1} の高温から

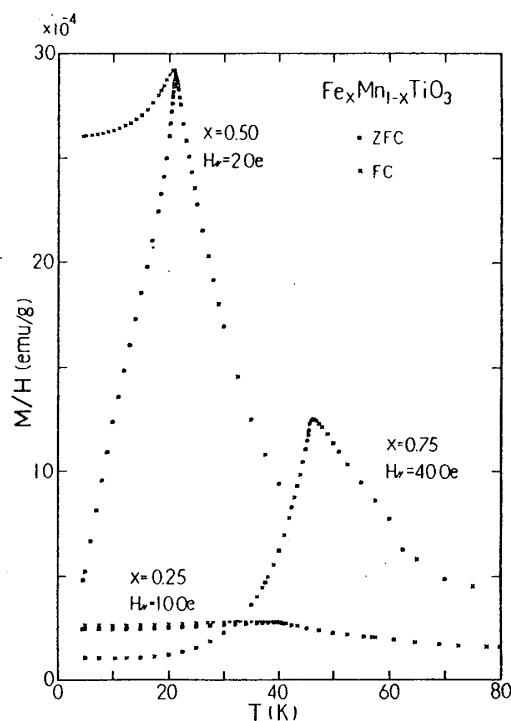
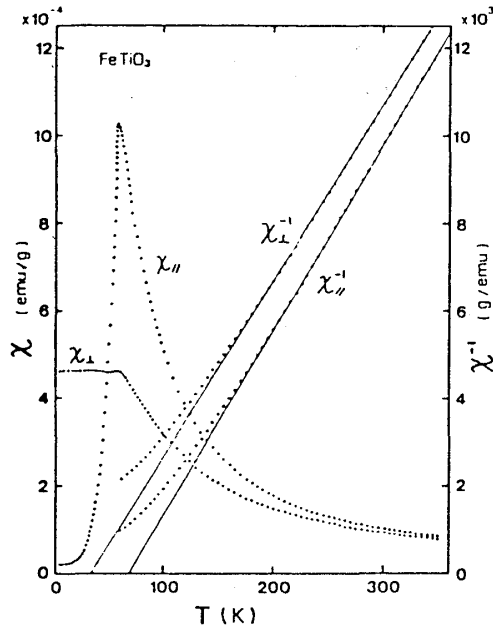


図 4-1 M/H 濃度依存性

表 4-1 T_N, T_g, θ

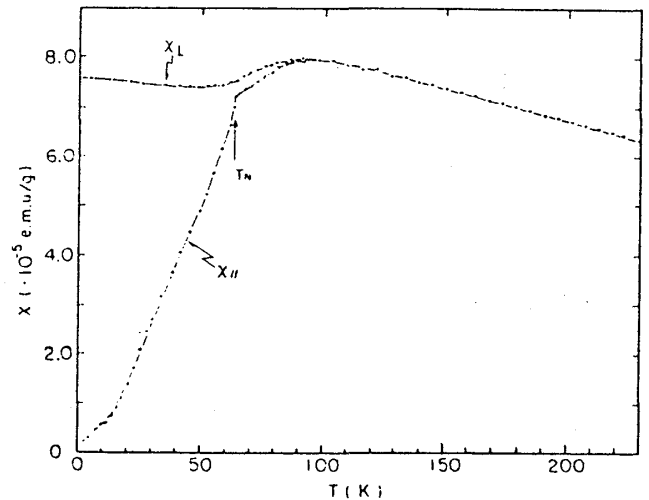
試料	MnTiO_3	25FMT	50FMT	75FMT	FeTiO_3
T_N, T_g (K)	63.6	40.0	21.1	46.4	58.0
θ (K)	-220	~ -7	~ 21	~ 37	70

の外挿線が横軸を切る温度 θ は、純粋な系と比べて零に近く、強磁性、反強磁性の性質が弱まっていることを示している。これらの現象は、混晶にしたことにより、交換相互作用に競合が起こっていることを示している。



Temperature dependence of parallel and perpendicular susceptibilities at a field of 13.8 kOe. Reciprocal susceptibilities are also indicated above T_N .

図4-2a FeTiO_3 における帯磁率⁴¹⁾



Magnetic susceptibility vs. temperature curves of MnTiO_3 parallel ($\chi_{||}$) and perpendicular ($\chi_{\perp}$) to the hexagonal c-axis in an applied field of 5.8 kOe. The Néel temperature is 63.6 K.

図4-2b MnTiO_3 における帯磁率⁴²⁾

次に、 χ の磁場方向依存性を図4-3, 4, 5に示す。

50 FMTに磁場をC軸に平行($H \parallel C$)に加えた場合の $\chi_{||}$ は、C軸に垂直($H \perp C$)に加えた場合の $\chi_{\perp}$ と比べて、ピークの値で約10倍も大きい。また、 $H \parallel C$ での χ_{ZFC} を $T \sim 0 \text{ K}$ へ外挿すると、ほぼ原点($\chi = 0$)を切る。これは、平均場理論から導かれる、反強磁性体における、スピンの磁化容易軸に平行な方向の帯磁率(平行帯磁率)と同じふるまいである。従って、50 FMTのスピンはC軸方向を向いており、非常にイジング性が強いと考えられる。つまり、50 FMTはイジング的なSGであると言える。

50 FMTの $\chi_{\perp}$ は、 $\chi_{||}$ と同様に、 T_g

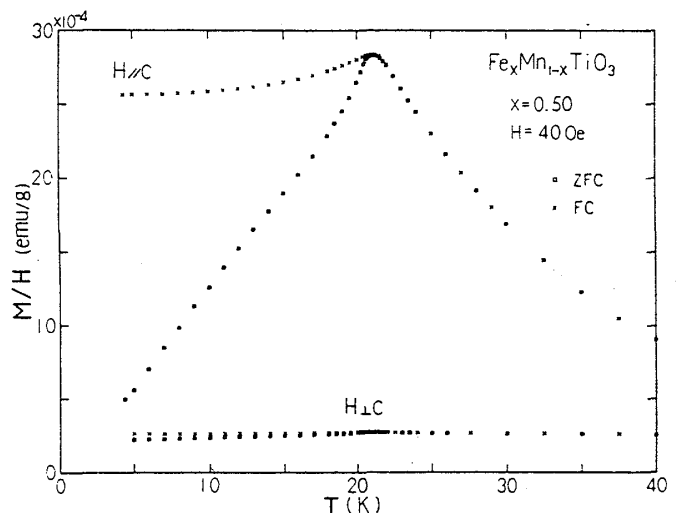


図4-3 $X=0.50$ における M/H の磁場方向依存性

以下で χ_{ZFC} と χ_{FC} との間にわずかに差が見られる。 $H = 40 \text{ Oe}$, $T = 5 \text{ K}$ における, $\chi_{\perp}$ に生じている χ_{ZFC} と χ_{FC} との差は, $\chi_{\parallel}$ に生じている差の約 $1/50$ である。この差が, 試料の C 軸が傾いてセットされたために $\chi_{\perp}$ に $\chi_{\parallel}$ の成分が加わって現れたものであると仮定すると, その傾きは 1° と見積もることができる。この実験では, 試料を糸で吊すため, 試料の軸のセッティングに 1° 以下の精度はない。 $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ と同じ温度 T_g 以下で, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れていることも考え合わせると, $\chi_{\perp}$ に現れている差が本質的なものであるかについては, 慎重な検討が必要であると思われる。

一方, 25 FMT では, $\chi_{\parallel}$ と $\chi_{\perp}$ との間で, 値の大きさにあまり差がない。また, $H \parallel C$ での χ_{ZFC} は, T_g 以下で温度に対する依存性が小さく, $T \sim 0 \text{ K}$ へ外挿しても, 有限の値をもつ。従って, 25 FMT のスピンの方向は, かなり等方向であると考えられる。

75 FMT の $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ は, ともに FeTiO_3 の $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ と同様の形を示している。従って, 75 FMT は, FeTiO_3 に非常に近い性質をもっていると考えられる。

この論文では, イジング SG の磁氣的性質を調べることに目的を置いているので, 以下, イジング的な SG と考えられる 50 FMT における実験, 解析結果について述べる。

(b) 帯磁率の磁場依存性

次に, 50 FMT における χ の磁場依存性について述べる。SG の特徴は $\chi_{\parallel}$ に現れているので, 以下, 磁場は試料の C 軸に平行に加え, 2 Oe から 12.8 kOe までの範囲の磁場で, χ_{ZFC} , χ_{FC} の測定を行なった。

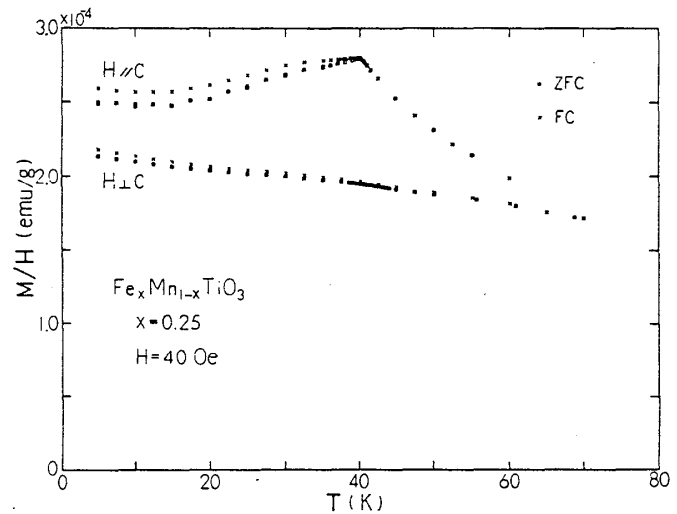


図 4-4 X=0.25 における M/H の磁場方向依存性

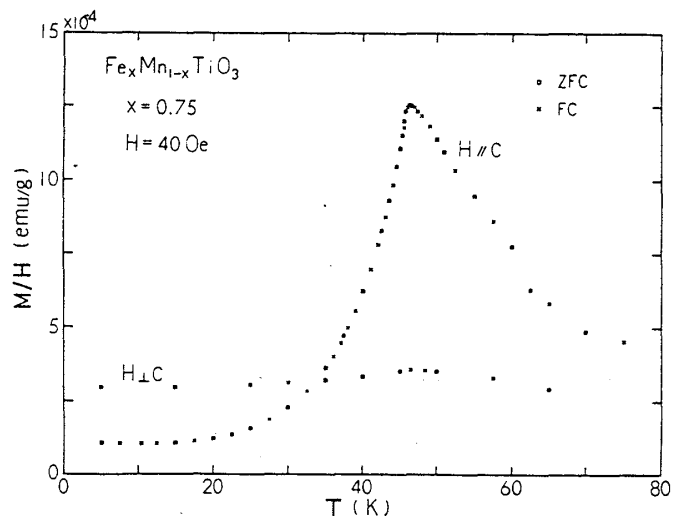


図 4-5 X=0.75 における M/H の磁場方向依存性

ここで、 T_g 以下での χ_{ZFC} の測定方法について述べる。 χ_{ZFC} は、 T_g 以下では、時間とともに増大していった。この現象は、今までに研究されている SG に共通の現象である。 χ_{ZFC} は、時間変化をしない可逆的な帯磁率 χ_{rev} と、時間変化をする不可逆的な帯磁率 χ_{irr} との和

$$\chi_{ZFC}(H, T, t) = \chi_{rev}(H, T) + \chi_{irr}(H, T, t) \quad (4.1)$$

で表わすことができる(式(2.30)参照)。 $\chi_{rev}(H, T)$ の値を、本来なら測定したいのであるが、そのためには、磁場印加直後の $\chi_{ZFC}(H, T, t=0)$ を測定しなければならない($\chi_{irr}(H, T, t=0)=0$)。しかし、それは装置の機構上不可能なため、温度が設定温度に安定してから約3分後の $\chi_{ZFC}(H, T, t \sim 180 \text{ sec})$ を測定した。つまり、 $\chi_{rev}(H, T)$ に $\chi_{irr}(H, T, t \sim 180 \text{ sec})$ が加算された χ_{ZFC} を測定したことになる。従って、 $\chi_{rev}(H, T)$ は測定した χ_{ZFC} よりも小さな値をもつものと考えられる。

一方、 χ_{FC} は、時々刻々と変化することとはなかった。念のために、 $H=80 \text{ Oe}$ 、 $T=18.0 \text{ K}$ において、 χ_{FC} の測定を1時間行なったが、0.3%の変動があっただけであった。従って、 χ_{FC} は、測定精度の範囲内で、時間変化をしないと言える。

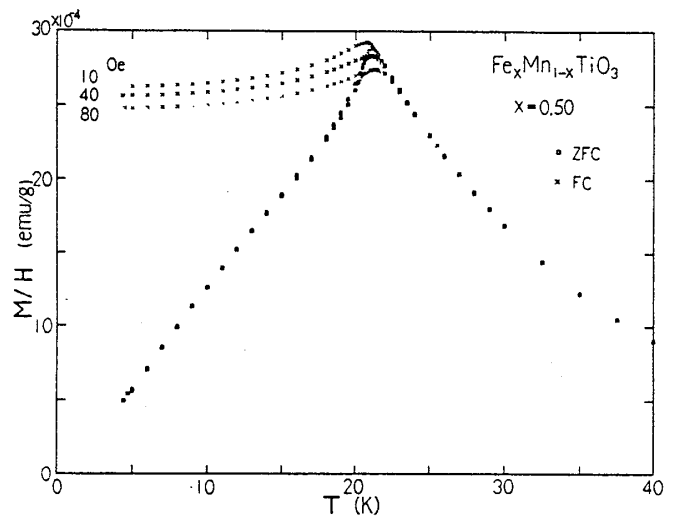


図 4-6 a M/Hの磁場依存性

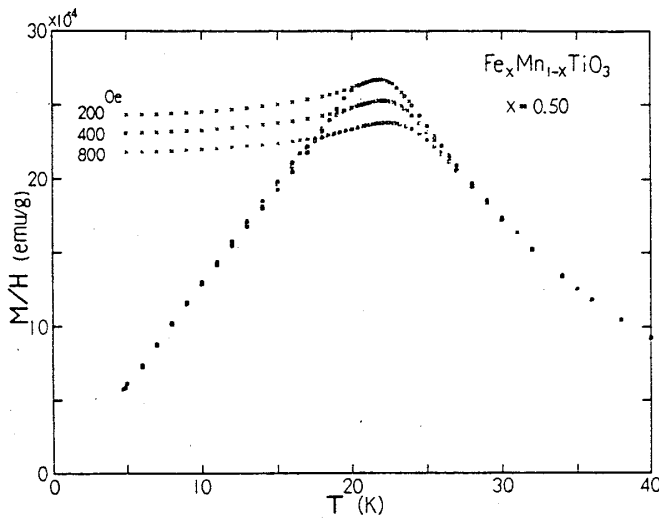


図 4-6 b M/Hの磁場依存性

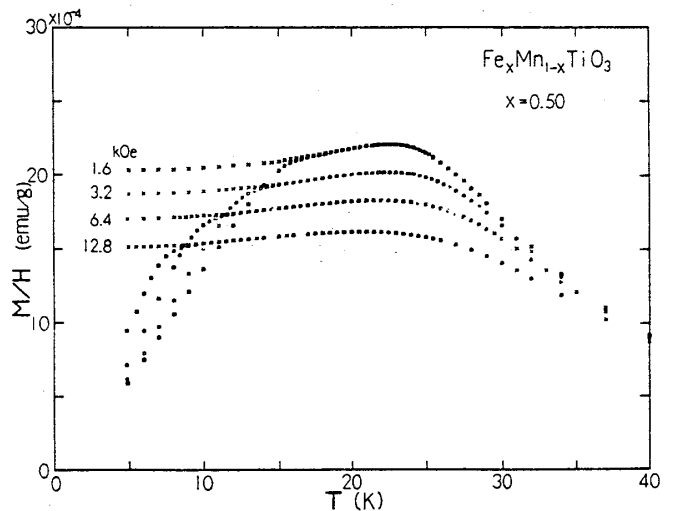


図 4-6 c M/Hの磁場依存性

χ_{ZFC} , χ_{FC} の磁場依存性を, 図 4-6 に示す。

磁場の増加とともに, カスプは急速につぶれていく。 χ のピークの値を比較すると, $H = 12.8 \text{ kOe}$ におけるピークの値は, $H = 2 \text{ Oe}$ におけるピークの値の約 $1/2$ にまでつぶれている。同時に, χ_{FC} の値は磁場の増加に伴って小さくなり, 低温側では, 温度の変化に対し, ほぼ一定の値をとっている。 $T = 6.0 \text{ K}$ における χ_{FC} , M_{FC} の磁場依存性を図 4-7 に示す。図から明らかなように, M_{FC} は磁場に比例せず, 磁場が強くなるほど M_{FC} の増加率は減少する傾向を示している。

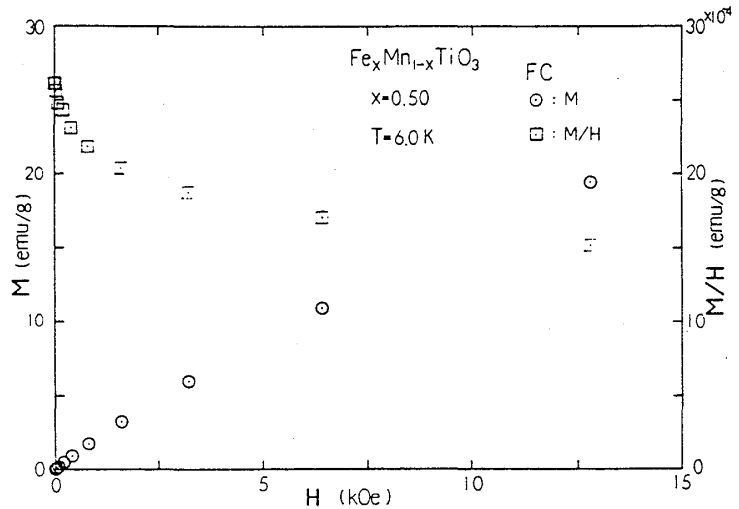


図 4-7 M_{FC} , M_{FC}/H の磁場依存性

χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れる温度 — 不可逆現象が現れる温度 — $T_g(H)$ は, 磁場の増加ととも

に低温側にずれる。 $T_g(H)$ と磁場 H とで記述される曲線が, 式 (2.28) で示される $A-T$ 線を表わすものであるのかどうか, 以下のように検討を行なった。

まず, $T_g(H)$ をどのような方針で決めるべきであるかが問題となる。 $T_g(H)$ の近傍では, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間の差が非常に小さくなり, 測定精度が影響してくる。そこで, $T_g(H)$ を正確に決めるために, 以下に示す 2 つの方法を試みた。

① $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}} = 0$

$\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}}$ の温度変化をプロットし, その値が零となる温度を $T_g(H)$ とする (図 4-8)。 $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}}$ は, 低温側では温度の上昇とともに直線的に減少し, $T_g(H)$ の近傍でなめらかに零に近づいていく。しかし, 弱磁場中での $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}}$ は, 途中の温度で, 直線的な減少からはずれ, 少しふくらみが生じている。 χ_{FC} の測定温度

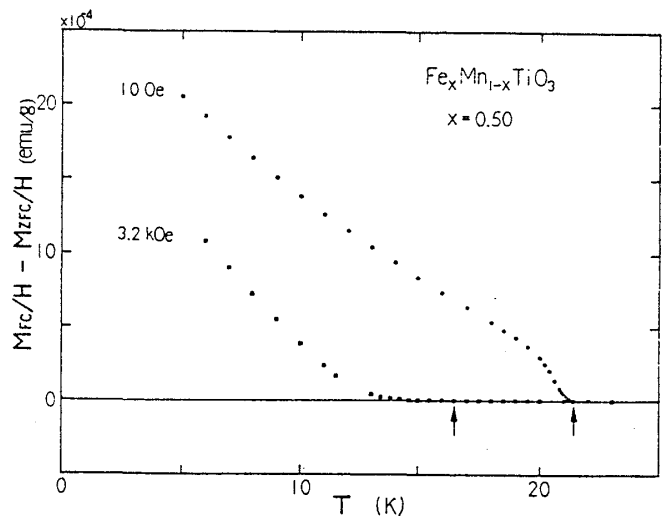


図 4-8 $M_{\text{FC}}/H - M_{\text{ZFC}}/H$ の温度変化

と χ_{ZFC} の測定温度が必ずしも一致していないため、 $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$ を求めることのできる点が少ない。また、差が小さいところでは、測定精度も影響するため、 $\chi_{FC} - \chi_{ZFC} = 0$ となる温度 $T_g(H)$ は、明確には決まらない。図 4-8 中に矢印で示す温度を $T_g(H)$ とした。

$$\textcircled{2} \quad \frac{d\chi_{FC}}{dT} = \frac{d\chi_{ZFC}}{dT}$$

χ_{FC} と χ_{ZFC} の温度微分が等しい温度、つまり、 $\chi-T$ グラフで χ_{FC} と χ_{ZFC} の傾きが一致する温度を $T_g(H)$ とする。 $d\chi_{FC}/dT$, $d\chi_{ZFC}/dT$ の温度変化を図 4-9 に示す。

磁場が弱く、カuspを示す場合と、磁場が強くカuspがつぶれてしまった場合とでは、 $d\chi/dT$ の形がかなり異なっている。矢印で示す温度を $T_g(H)$ とした。

以上の方法で求めた $T_g(H)$ を表 4-2 に示す。 $20\text{ Oe} \leq H \leq 80\text{ Oe}$ の範囲では、 $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ どちらの方法でも、 $T_g(H) = 21.5\text{ K}$ が得られ、磁場に依存していない。磁場をさらに増加させると、 $T_g(H)$ は低温側へずれるが、 $\textcircled{2}$ の方法で求めた $T_g(H)$ のほうが、 $\textcircled{1}$ の方法で求めた $T_g(H)$ よりも高い温度を示している。

χ_{ZFC} は、最初に述べたように、時間変化をしない帯磁率 $\chi_{\text{rev}}(H, T)$ に時間変

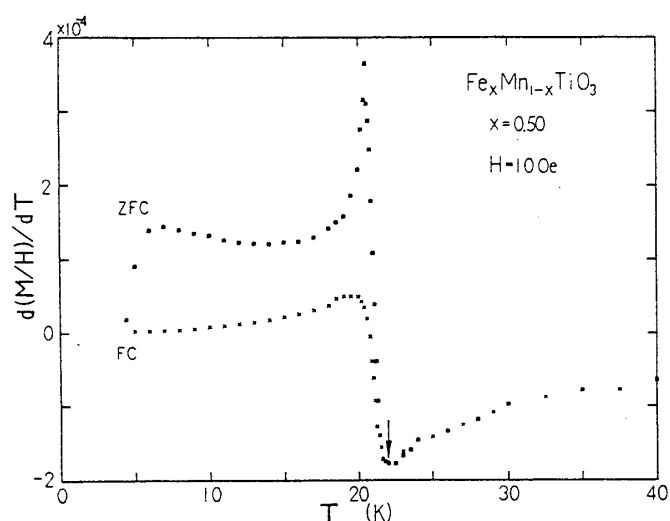


図 4-9b $d(M/H)/dT$ の温度変化

表 4-2

H (Oe)	$T_g(H)$	
	方法①	方法②
2	21.5	21.5
10	21.5	21.5
40	21.5	21.5
80	21.5	21.5
200	21.5	21.4
400	20.8	21.2
800	19.5	20.0
1.6k	18.0	19.2
3.2k	16.5	17.6
6.4k	13.5	15.0
12.8k	11.0	12.5

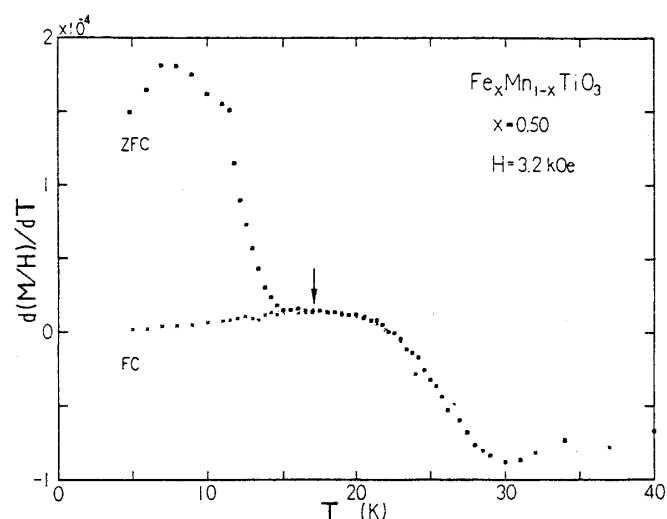


図 4-9a $d(M/H)/dT$ の温度変化

化をする帯磁率 $\chi_{\text{irr}}(H, T, t \sim 180 \text{ sec})$ が加算されたものが測定されているので, $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}}$ の値は, 磁場を加えた直後 ($t=0$) の値, $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{rev}}$ よりも小さいと考えられる。従って, 不可逆現象が本当に消える温度よりも低温側で, $\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}} = 0$ と見えてしまっている可能性もある。一方, $d\chi/dT$ は, $\chi - T$ グラフにおける χ の傾きであるから, 不可逆現象が存在する限り, $d\chi_{\text{FC}}/dT$ と $d\chi_{\text{ZFC}}/dT$ は一致しないと考えられる。

$A-T$ 線を求めるためには, どのような時間スケールによって, 「不可逆現象が現れる境界」 $T_g(H)$ を決めるかが, 今までに行なわれた他の SG の実験結果で問題となっている (第 II 章(2)(a)参照)。このことから判断すれば, ②の方法で求めた $T_g(H)$ の方が, $A-T$ 線を求めるためには適していると思われる。

①, ②の方法で求めた $T_g(H)$ から,

$$\tau \equiv 1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)} \quad (4.2)$$

を定義し, 磁場 H と τ との関係を調べた。ただし, 零磁場での転移温度 $T_g(0)$ は, $H \leq 80 \text{ Oe}$ で $T_g(H)$ が一定 (21.5 K) であるので, $T_g(0) = 21.5 \text{ K}$ と定義した。 H と τ との関係を log-log プロットした結果を図 4-10 に示す。ただし, 弱磁場では $T_g(0) = T_g(H) = 21.5 \text{ K}$, 従って $\tau = 0$ となるので, 弱磁場での値は除いた。明らかに, ①の方法で求めた $T_g(H)$ より ②の方法で求めた $T_g(H)$ から定義した $\log \tau$ の方が, $\log H$ に対して, 強磁場側 ($H \geq 800 \text{ Oe}$) で直線的である。グラフより, H と τ との関係は,

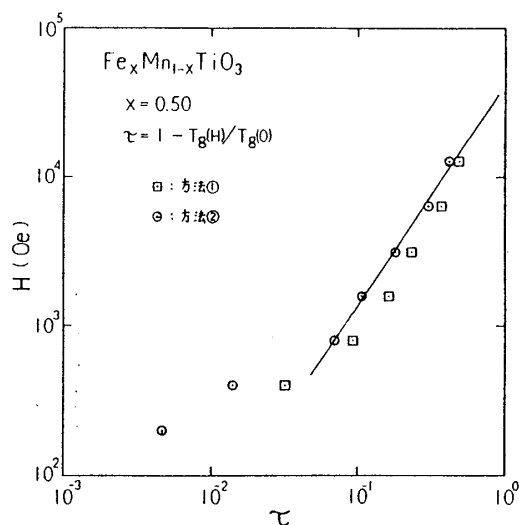


図 4-10 H と τ との関係

$$H = A_{\text{exp}} \tau^{\alpha} = 4.26 \times 10^4 \tau^{1.49} \quad (4.3)$$

(ただし, $H \geq 800 \text{ Oe}$)

と求められる。この H と τ との関係は, $A-T$ 線

$$H = \frac{k_B T_g(0)}{g \mu_B S} \sqrt{\frac{4}{m+2}} \left(1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)}\right)^{3/2} \quad (4.4)$$

に非常に近い。

有賀浩子

また、平均場理論から求められた係数に、 $m = 1$ (イジング型), $g = 2$, $S = 2$ (Fe^{2+}), $T_g(0) = 21.5 \text{ K}$ を代入して計算すると、次のような値が得られる。

$$A_{\text{theo}} \equiv \frac{k_B T_g(0)}{g \mu_B S} \sqrt{\frac{4}{m+2}} \simeq 9.24 \times 10^4 \text{ (Oe)} \quad (4.5)$$

この値を実験から求められた値 A_{exp} と比較すると、

$$A_{\text{theo}} / A_{\text{exp}} \sim 2.2 \quad (4.6)$$

平均場理論から求められた値の方が約2倍、大きくなっている。今までに、他のSGの実験結果から求められている A_{exp} と A_{theo} とを比較した結果をまとめると表4-3のようになる。

これらの結果と比較すると、他のSGと比べて、50 FMT の α と A_{exp} の値は、平均場理論から求められた値に非常に近

表4-3
実験結果から求められた α , $A_{\text{theo}} / A_{\text{exp}}$ の値

試料	測定手段	α	$A_{\text{theo}} / A_{\text{exp}}$
$(\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.36})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3^{16)}$	直流帯磁率	1.6	~ 10
CuMn (0.243 %) ¹⁷⁾	"	1.5	~ 7
AgMn (2.6 %) ¹⁴⁾	"	1.41 *	~ 19
" (4.0 %) ¹⁴⁾	"	1.45 *	
$\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}^{20)}$	フーラ-回転	1.59 *	~ 13

* 原論文中の記述は $H^0 = A_{\text{exp}}$ で、 $\alpha \equiv 1/\beta$ として α を求めた。

いことがわかる。従って、50 FMT は、SK の平均場理論で近似できる系であると言える。これは、50 FMT が単結晶であり、しかもイジング系であると考えられることが要因であると思われる。しかし、SK 模型では、相互作用が距離に関係なく、すべてのスピン対に働く、無限レンジ相互作用を仮定しているのに対し、実際のSG、50 FMT 中の相互作用は短距離型である。

以上の結果から、相互作用の及ぶ範囲がSK 模型とは異なるが、50 FMT において $d\chi_{\text{FC}}/dT = d\chi_{\text{ZFC}}/dT$ となる温度 $T_g(H)$ は、比較的強い磁場 ($H \geq 800 \text{ Oe}$) の範囲で、 $A-T$ 線を表わしていると考えられる。 $T_g(H)$ が $A-T$ 線を表わしているのであれば、 $T_g(H)$ 以下では、C 軸に平行なスピンの成分がランダムに凍結していると考えられる。

ここで、再び、実験から求められた係数 A_{exp} に注目してみる。式(4.3)より、 $\tau = 1$, つまり $T_g(H) = 0 \text{ K}$ のとき、

$$H = 4.26 \times 10^4 \text{ (Oe)} = 4.26 \text{ (T)} \quad (4.7)$$

となる。これは、磁場 $H = 4.26 \text{ T}$ を加えると、 $T_g(H) = 0 \text{ K}$, つまり、 χ_{ZFC} と χ_{FC} が有限温度では常に一致することを意味している。従って、4.26 T 以上の磁場中では、不可逆現象は

現れず、 $A-T$ 線の意味から考えれば、有限温度ではスピンの凍結が生じないと考えられる。これを、磁場によって相転移がこわれると解釈してよいのかどうかについては、更に慎重な検討が必要である。

さらに、式(4.4)で示される $A-T$ 線は、磁場 H が弱い場合の近似式であるので、磁場が強い場合の $A-T$ 線のふるまいを表わす近似式についても、理論的な検討が必要と思われる。

$T_g(H)$ のふるまいが $A-T$ 線とよく一致するのは、比較的に強い磁場の範囲 ($H \geq 800 \text{ Oe}$) であり、 $H \leq 400 \text{ Oe}$ では、 $A-T$ 線からははずれている。また、 $H \leq 80 \text{ Oe}$ での $T_g(H)$ は、磁場に依存していない。

$H^{2/3}$ と②の方法で求めた $T_g(H)$ とをプロットすると、図4-11のようになる。強磁場側では、ほぼ直線的に測定点が並んでいるが、弱磁場では $T_g(H) = 21.5 \text{ K}$ で一定である。同様のふるまいが $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ の実験結果¹⁸⁾ からも得られている。(図2-7参照)

このふるまいは、第Ⅱ章(2)(a)で述べたように、SG転移を相転移ではないと仮定した数値計算^{21, 22)}からも得られている(図2-6参照)。従って、 $T_g(H)$ のふるまいが $A-T$ 線と一致しているからといって、即座に、平均場理論の正当さ、SG転移が相転移であることの証明にはならない、という議論も存在する。

しかし、弱磁場側では、実験精度が大きく影響を与える。式(4.2)に示したように τ を定義するので、 $T_g(H)$ が $T_g(0)$ に近い弱磁場では、少しの温度の違いが τ に大きな影響を与える。測定に使用した SQUID 磁束計の 20 K 付近での温度の精度は $\pm 0.2 \text{ K}$ である。また、②の方法で $T_g(H)$ を決める際に、 0.1 K 以下まで読み取することは不可能である。従って、

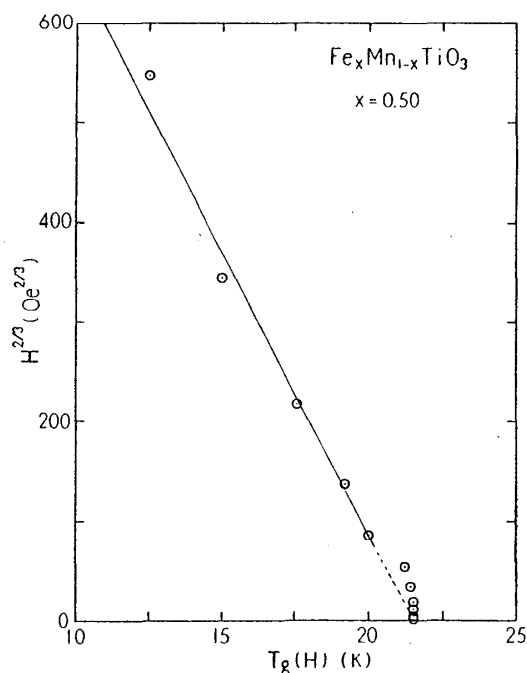


図4-11 $H^{2/3}$ と $T_g(H)$ との関係
実線は、図4-10から求めた式 $H \cdot 4.26 \times 10^4 (1 - T_g(H)/T_g(0))^{1.49}$

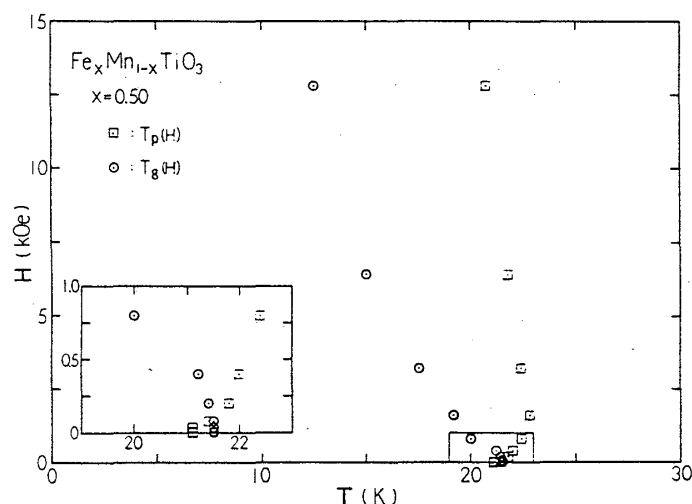


図4-12 $T_p(H)$, $T_g(H)$ の磁場依存性
挿入図は $T_g(0)$ 付近の拡大図

弱磁場での $T_g(H)$ には、 $A-T$ 線の判定に十分な精度がないと考えられる。

χ_{ZFC} がピークを示す温度 $T_p(H)$ の磁場依存性を図 4-12 に示す。磁場の増加とともに、 $T_p(H)$ は高温側にずれ、 $H = 1600$ Oe において最大値 22.8 K をとる。さらに強磁場側では、磁場の増加とともに、 $T_p(H)$ は低温側にずれている。 $T_p(H)$ と $T_g(H)$ との間には、

$$T_p(H) < T_g(H) \quad H \leq 80 \text{ Oe} \quad (4.8a)$$

$$T_p(H) > T_g(H) \quad H > 80 \text{ Oe} \quad (4.8b)$$

という大小関係が存在する。 $T_g(H)$ 以下で、C 軸方向のスピンのランダムな凍結が起こっていると考えると、80 Oe を境に、 $T_p(H)$ の温度での系の状態は異なっていることが予想される。 $T_p(H)$ の物理的意味については、今のところわからない。

(c) 長時間緩和現象

$T_g(H)$ 以下で、ZFC 状態に磁場を加えた場合の磁化 M_{ZFC} は、

$$M_{ZFC}(H, T, t) = M_{rev}(H, T) + M_{irr}(H, T, t) \quad (2.30)$$

と表わされ、 $M_{irr}(H, T, t)$ が時間とともに増加していく。また、磁場を切った後の等温残留磁化は $M_{irr}(H=0, T, t)$ と表わされ、時間とともに減少していく。従って、 $M_{irr}(H, T, t)$ の時間変化は、磁場中での等温残留磁化の成長、と考えることができる。

この、ZFC 状態に磁場を加えた時の磁場中での等温残留磁化 $M_{IRM}(t)$ 、および、FC 状態から磁場を切った時の熱残留磁化 $M_{TRM}(t)$ が示す緩和現象について、測定結果を述べる。

まず、 $M_{IRM}(t)$ 、 $M_{TRM}(t)$ がどのような関数形に従う緩和であるかについて論じる。

温度や磁場を変えて、全部で 17 点で測定を行なった。緩和の様子を例として図 4-13 に示す。 $M_{IRM}(t)$ は時間とともに増加し、一方、 $M_{TRM}(t)$ は減少している。この緩和現象が、今までに行なわれた実験結果から得られている関数形

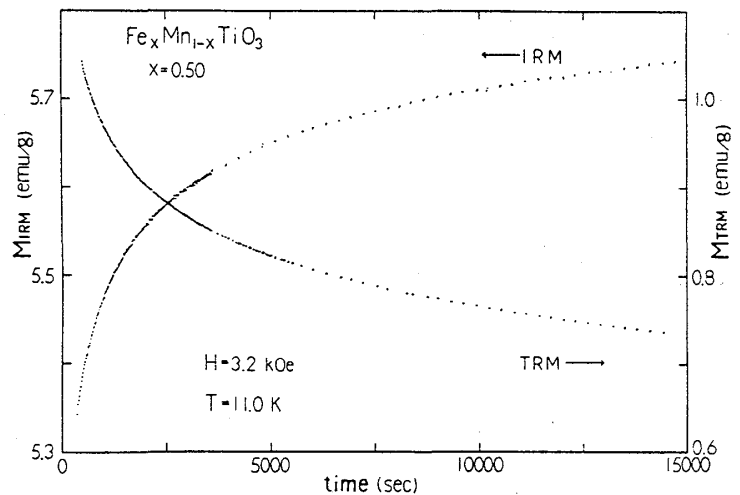


図 4-13 $M_{IRM}(t)$ 、 $M_{TRM}(t)$ の時間変化

$$\begin{cases} M_{\text{IRM}}(t) = M_0 + S \ln t \\ M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - A t^{-n} \\ M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - M' \exp[-C(\omega t)^{1-n'}/(1-n')] \end{cases}$$

$$\begin{cases} M_{\text{TRM}}(t) = M_0 - S \ln t \\ M_{\text{TRM}}(t) = A t^{-n} \\ M_{\text{TRM}}(t) = M' \exp[-C(\omega t)^{1-n'}/(1-n')] \end{cases}$$

で表わすことが可能であるかどうかについて、解析を行なった。

まず、図4-14は、 $M(t)$ と $\log(t)$ をプロットしたものである。もし、測定結果が直線上に並べば、 $M(t)$ は $\ln t$ に従う緩和現象である。しかし、これは明らかに曲線を描き、 $M(t)$ は $\ln t$ 緩和ではないと言える。

次に、 $\log[M(t)]$ と $\log(t)$ をプロットした結果を図4-15に示す。これは、非常にきれいに直線上にのっている。このことから、 $M_{\text{IRM}}(t)$ 、および $M_{\text{TRM}}(t)$ は、

$$M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - A t^{-n} \quad (0 < n < 1) \quad (4.9a)$$

$$M_{\text{TRM}}(t) = A t^{-n} \quad (0 < n < 1) \quad (4.9b)$$

で示される関数形に従っていると言える。ただし、 M_0 はパラメータで、 $\log[M_0 - M_{\text{IRM}}(t)]$ と $\log(t)$ との関係がグラフ上で直線的になるように決めた。全ての測定結果を $\log$ - $\log$ プロットし、最小2乗法で指数 n 、係数 A 、およびパラメーター M_0 の値を求めた。その結果を、図4-16、および表4-4に示す。

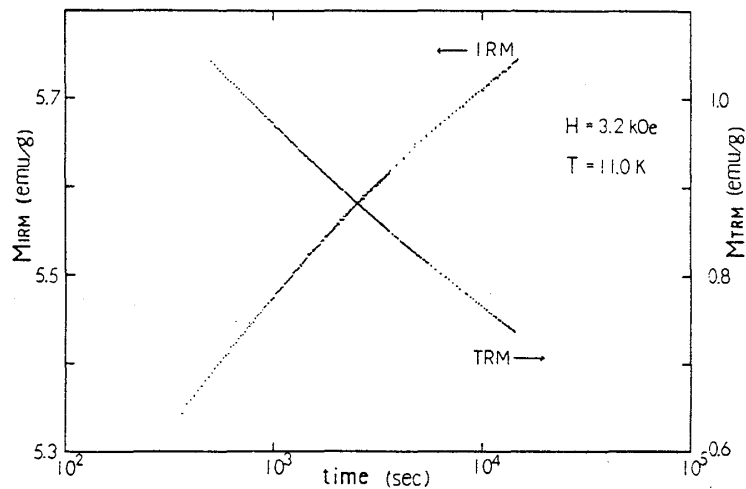


図4-14 $M - \log(t)$

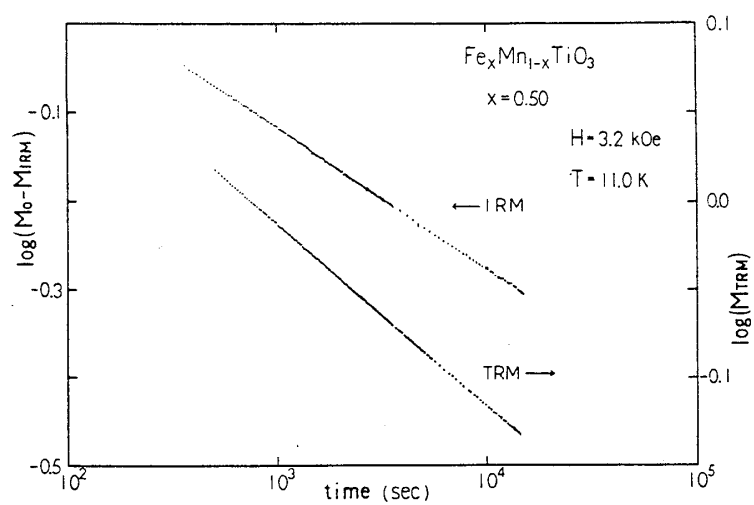


図 4-15 $\log M - \log(t)$

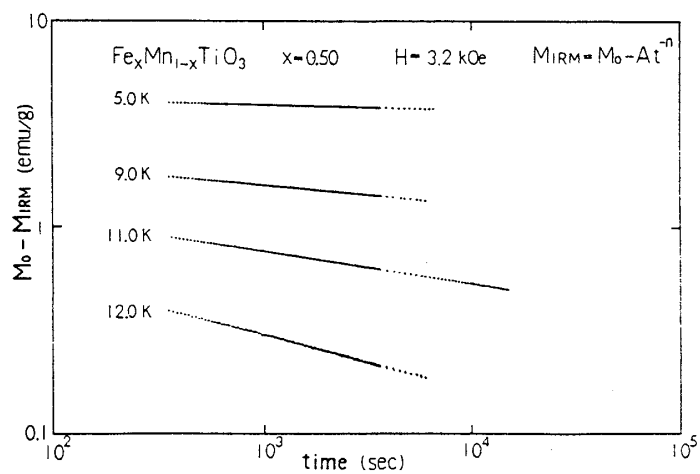


図 4-16 a M_{IRM} の時間変化

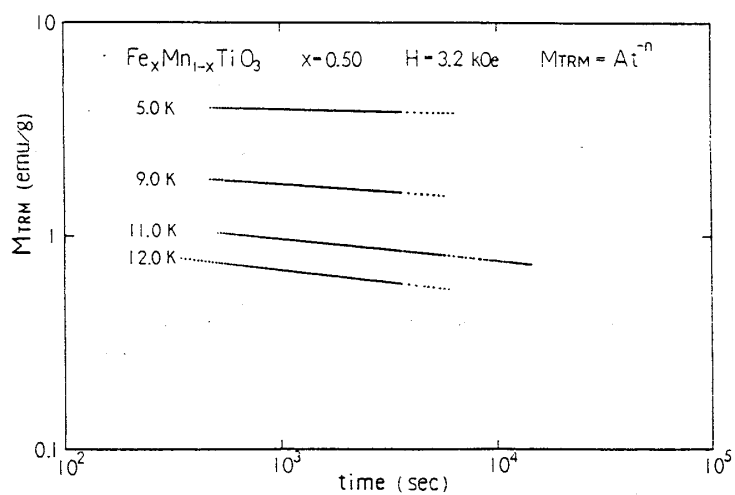


図 4-16 b M_{TRM} の時間変化

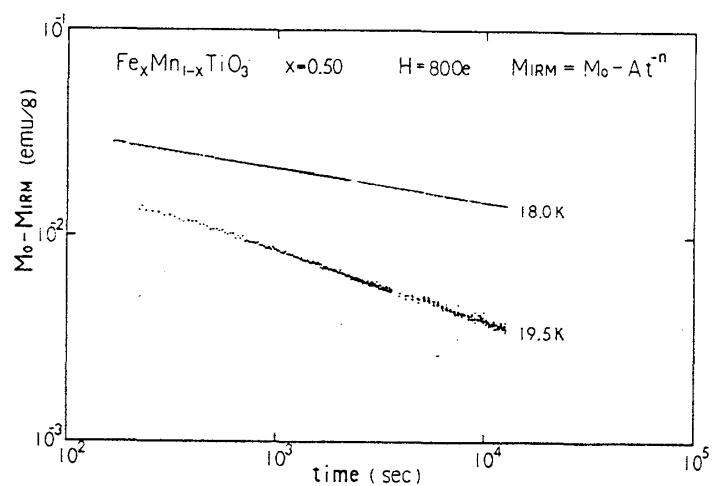


図 4-16 c M_{IRM} の時間変化

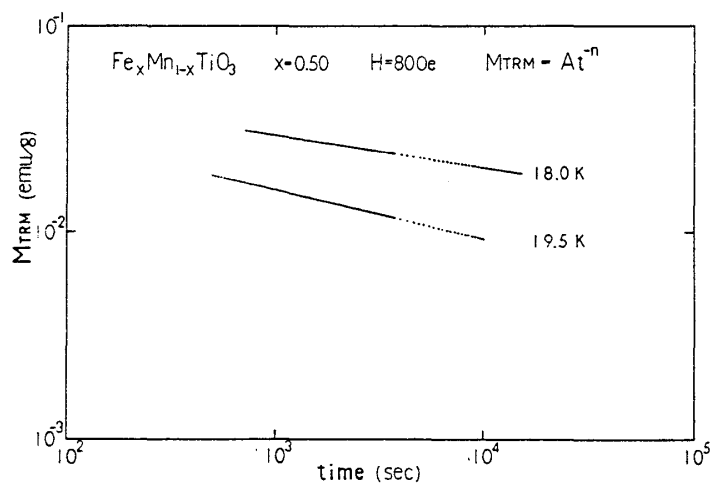


図 4-16 d M_{TRM} の時間変化

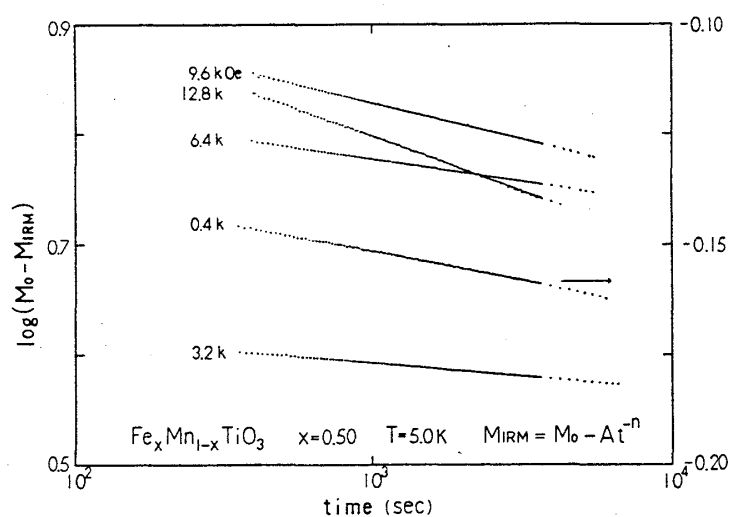


図 4-16 e M_{IRM} の時間変化

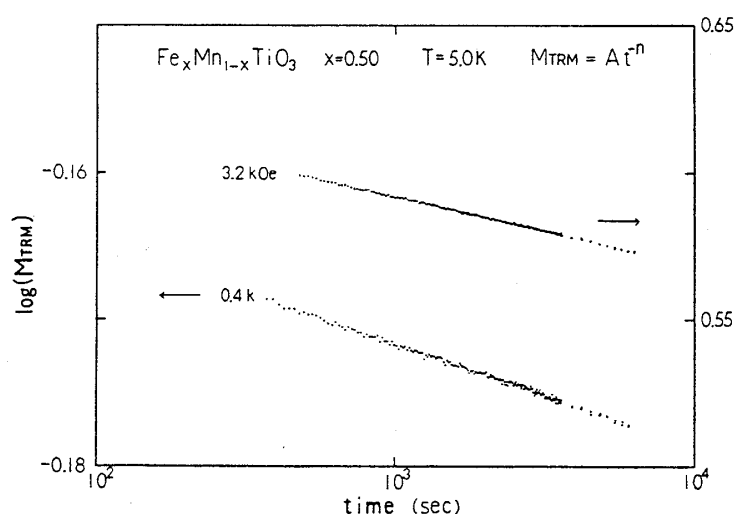
図 4-16 f M_{TRM} の時間変化

表 4-4

測定結果から求めた n, A, M_0 の値

H(Oe)	T(K)	$M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - A t^{-n}$				$M_{\text{TRM}}(t) = A t^{-n}$	
		n	A	$M_0(\text{emu/g})$	$M_{\text{FC}}(\text{emu/g})$	n	A
80.0	18.0	0.161	0.0649	0.208	0.210	0.161	0.0899
	19.5	0.340	0.0884	0.215	0.215	0.237	0.0823
3.2 k	5.0	0.0239	4.62	6.04	6.04	0.0234	4.59
	9.0	0.0944	3.08	6.10	6.04	0.0719	2.87
	11.0	0.159	2.30	6.24	6.12	0.103	1.98
	12.0	0.263	1.84	6.17	6.15	0.118	1.57
0.4 k	5.0	0.0133	0.773	0.95	0.926	0.0139	0.756
3.2 k		0.0239	4.62	6.04	6.04	0.0234	4.59
6.4 k		0.0409	7.95	11.0	10.9		
9.6 k		0.0668	10.7	15.5	15.5		
12.8 k		0.0998	12.5	19.5	19.4		

今までに、さまざまな SG の緩和現象について測定が行なわれているが、このように、全ての測定結果が、測定の全時間領域 ($\sim 300 \text{ sec} \lesssim t \lesssim \sim 16000 \text{ sec}$) において、見事に 1 つの関数形で表わせた例は他には存在しない。

また、式 (4.9 a) は、無限時間後 ($t \rightarrow \infty$) に、 $M_{\text{IRM}}(t)$ の値が M_0 に一致すること

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M_{\text{IRM}}(t) = M_0 \quad (4.10)$$

を示している。これは、無限時間後に、 $M_{\text{IRM}}(t)$ が M_0 の値をとる。つまり、熱力学的平衡状態に到達することを意味している。得られた M_0 の値に注目してみると、表 4-4 に示したように、約 2 % の誤差の範囲内で、 M_{FC} の値に一致している。

M_{FC} は、cooling rate を変えると、 T_g 以下で値が約 5 % 変化するという実験報告⁴⁴⁾がある。また、wait time が長くなると、磁場を切った後の $M_{\text{TRM}}(t)$ の時間変化がゆるやかになると

指摘されている。しかし、 M_{ZFC} が時々刻々と変化することに比べれば、 M_{FC} の cooling rate による変化は非常に微小である。また、 M_{FC} の値は時間変化せず、可逆的である。

今回、 $M_{\text{IRM}}(t)$ の緩和現象が無限時間後に到達する熱力学的平衡状態で取り得る値として、 M_{FC} の値に非常に近い値 M_0 が得られた。この結果と、今までに得られている上述の M_{FC} のふるまいとを考え合わせると、SG の磁場中での熱力学的平衡状態は、FC 状態に非常に近いところに存在すると結論できる。 $M_{\text{IRM}}(t)$ の磁場中での成長の緩和現象の結果から、今回初めて、FC 状態に非常に近いところに、熱力学的平衡状態が存在することが証明できたことは、注目すべきことである。今まで、緩和現象の測定結果から SG の磁場中での熱力学的平衡状態がどこにあるかが決定できなかったのは、以下の理由による。

i) 今までに行なわれてきた緩和現象の測定は、磁場を切った後の等温残留磁化の減少の様子を測定したものがほとんどである。ii) $\ln t$ に従う緩和現象では、 $t \rightarrow \infty$ で発散してしまうため、 $M_{\text{IRM}}(t)$ が無限時間後に達する値が定義できない。

図 4-16 で示したように、全ての測定結果が少しもはずれることなく直線上にのっているので、50 FMT の $M_{\text{IRM}}(t)$ 、 $M_{\text{TRM}}(t)$ の緩和現象が時間のべき乗に従うことは、疑う余地もないと思われる。

しかし、今までに発表されている $\ln t$ に従う緩和、 t^{-n} に従う緩和の結果には波打ちや多少のはずれが存在しているのに対し、希薄磁性合金 $\text{AgMn} + \text{Sb}$ の緩和現象は、stretched exponential に非常によく従っている（図 2-8, 9, 10, 11 参照）。また、今まで t^{-n} に従うとされていた $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ の緩和現象が、stretched exponential によりよく従っているという解析結果³¹⁾も、最近、報告されている。

そこで、stretched exponential

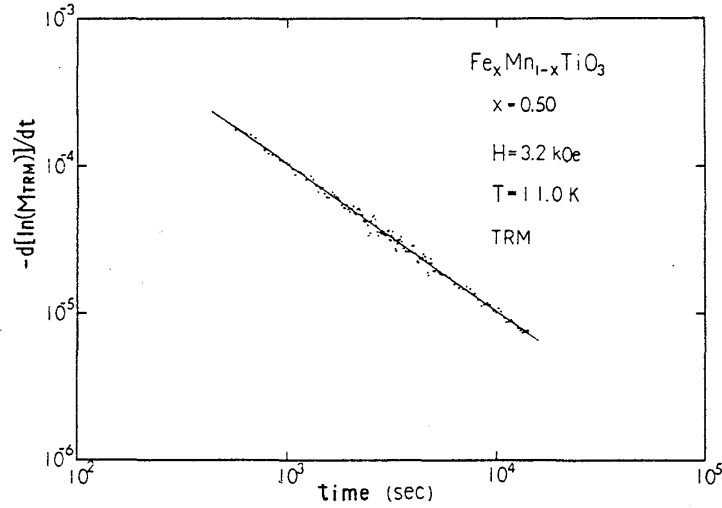
$$M_{\text{IRM}}(t) = M_0 - M' \exp \left[-C (\omega t)^{1-n'} / (1-n') \right] \quad (4.11 \text{ a})$$

$$M_{\text{TRM}}(t) = M' \exp \left[-C (\omega t)^{1-n'} / (1-n') \right] \quad (4.11 \text{ b})$$

についても検討を行なった。

stretched exponential を最初に指摘した Chamberlin ら²⁹⁾ の手法に従うと、 $\log \{ -d [\ln(M(t)) / dt] \}$ と $\log(t)$ とをプロットした結果が直線上にのれば、式 (4.11) に従う緩和現象であり、グラフから、 n' 、 $C \omega^{1-n'}$ の値が求められる。このプロットを行なっ

* $M_{\text{IRM}}(t)$ の緩和現象が stretched exponential に従うという実験結果は、まだ発表されていないが、式 (4.11 a) のように仮定した。

図4-17 $\log\{-d[\ln(M)]/dt\} - \log(t)$

た結果の例を図4-17に示す。測定した $M(t)$ の時間微分を行なうために、プロットした点は多少ばらついてはいるが、これは明らかに直線的に点が並んでいる。最小2乗法で n' , $C\omega^{1-n'}$ の値を求めると、次のような値が得られた。

$$n' = 1.002 \quad (4.12 a)$$

$$C\omega^{1-n'} = 0.105 \quad (4.12 b)$$

つまり n' はほとんど1である。

$\log[M(t)] - \log(t)$ プロット, $\log\{-d[\ln(M(t))]/dt\} - \log(t)$ プロットのどちらもが直線的になり、また $n' \simeq 1$ が得られたことは、以下のように理解できる。

まず、式(4.11b)は、stretched exponential の手法によると、

$$\log\left\{-\frac{d}{dt}[\ln(M_{\text{TRM}}(t))]\right\} = \log(C\omega^{1-n'}) - n' \log(t) \quad (4.13)$$

従って、グラフの傾きから n' , 切片から $C\omega^{1-n'}$ が求められる。一方、式(4.9b)に対しても同様の手法をとると、

$$\log\left\{-\frac{d}{dt}[\ln(M_{\text{TRM}}(t))]\right\} = \log(n) - \log(t) \quad (4.14)$$

つまり、 t^{-n} に従う関数形を stretched exponential の手法でプロットすると、傾き-1, 切片 $\log(n)$ の直線のグラフとなる。式(4.13), (4.14)を比較すると、次のように対応している。

stretched exponential t^{-n}

$$\begin{aligned} n' &\leftrightarrow 1 \\ C\omega^{1-n'} &\leftrightarrow n \end{aligned}$$

式(4.12 a)に示したように、図4-17から得られた n' の値は、誤差の範囲内で1とみなせる。また、同じ温度、磁場 ($T = 11.0 \text{ K}$, $H = 3.2 \text{ kOe}$) での $M_{\text{TRM}}(t)$ の緩和現象が、 t^{-n} に従うとして求めた $n = 0.103$ と式(4.12 b)の値とを比較すると、 $C\omega^{1-n'} \simeq n$ である。従って、stretched exponential の手法でプロットした結果が $n' = 1$, $C\omega^{1-n'} = n$ となれば、 $M_{\text{IRM}}(t)$, $M_{\text{TRM}}(t)$ の緩和現象が式(4.9)に従うということを、さらに他の方法で確認できたことになる。

また、式(4.11 b)において $n' \rightarrow 1$ の操作を行なうと、

$$\begin{aligned} \lim_{n' \rightarrow 1} M_{\text{TRM}}(t) &= \lim_{n' \rightarrow 1} M' \exp \left[-C\omega^{1-n'} \frac{t^{1-n'}}{1-n'} \right] \\ &= M' \exp \left[-C \ln(t) \right] \\ &= M' t^{-C} \end{aligned} \quad (4.15)$$

となる。従って、 $n' \rightarrow 1$ の極限では、stretched exponential は、時間のべき乗の式となる。つまり、式(4.11)において、 $n' = 1$ の場合は、時間のべき乗に従う緩和現象を表わすことになる。

以上のことから、stretched exponential の手法でプロットした結果(図4-17)が直線的になったことは、 $M_{\text{IRM}}(t)$, $M_{\text{TRM}}(t)$ が式(4.9)に従う緩和現象を示すのであれば、当然のことである。そこで、測定結果をstretched exponential の手法でプロットとして n' , $C\omega^{1-n'}$ を求めた。その結果を表4-5に示す。ただし、 $M_{\text{IRM}}(t)$ については、表4-4に示した M_0

表4-5

stretched exponential の手法から求めた n' , $C\omega^{1-n'}$ と n との比較

H(Oe)	T(K)	M _{IRM}			M _{TRM}		
		Mexp[Cω ^{1-n'} /(1-n)]		A t ⁻ⁿ	M ₀ -Mexp[Cω ^{1-n'} /(1-n)]		M ₀ -A t ⁻ⁿ
		n'	Cω ^{1-n'}	n	n'	Cω ^{1-n'}	n
80.0	18.0	0.969	0.129	0.161	0.996	0.155	0.161
	19.5	1.050	0.471	0.340	0.993	0.224	0.237
3.2 k	5.0	0.979	0.0200	0.0239	1.019	0.0261	0.0234
	9.0	0.949	0.0649	0.0944	0.995	0.0691	0.0719
	11.0	0.992	0.148	0.159	1.002	0.105	0.103
	12.0	1.019	0.298	0.263	1.017	0.134	0.118
0.4 k	5.0	0.945	0.0087	0.0133	1.065	0.0187	0.0139
3.2 k		0.979	0.0200	0.0239	1.019	0.0261	0.0234
6.4 k		0.974	0.0336	0.0409			
9.6 k		0.985	0.0597	0.0668			
12.8 k		1.006	0.103	0.0998			

の値を用いて, $\log \{ -d [\ln (M_0 - M_{\text{IRM}}(t))] / dt \}$ をプロットした。表 4-5 から明らかのように, 全ての測定結果において, $n' \simeq 1$, $C\omega^{1-n'} \simeq n$ である*。このことから, $M_{\text{IRM}}(t)$, $M_{\text{TRM}}(t)$ の緩和現象は t^{-n} に従うことが確認できた。

次に, 求めた指数 n , 係数 A の温度依存性について考察する。

$H = 3.2 \text{ kOe}$ における, n , A の温度変化を図 4-18, 19 に示す。

$H = 3.2 \text{ kOe}$ での $T_g(H)$ は, $T_g(H) = 17.6 \text{ K}$ である。

$n_{\text{IRM}}(T)$, $n_{\text{TRM}}(T)$ は, 温度の上昇とともに増加している。温度 T を, $\tau \equiv 1 - T/T_g(H)$ ($T_g(H) = 17.6 \text{ K}$) とスケールして $\log [n_{\text{IRM}}(T)] - \tau$ をプロットすると, 図 4-20 に示すように, 点はほぼ直線上にのっている。

従って, $n_{\text{IRM}}(T)$ は $T_g(H)$ に向けて指数的に増加していると考えられる。

$n_{\text{IRM}}(T)$ と τ との関係は, 図から

$$n_{\text{IRM}}(T) = 1.58 \exp(-\tau/0.171) \quad (4.16)$$

と求められる。また, $T = 5 \text{ K}$ では, $n_{\text{IRM}}(T)$ と $n_{\text{TRM}}(T)$ の値はほぼ等しいが, 温度の上昇とともに, $n_{\text{IRM}}(T) > n_{\text{TRM}}(T)$ である。これは, 外力(この場合は磁場)が働いている場合の緩和現象の方が速いことを示している。

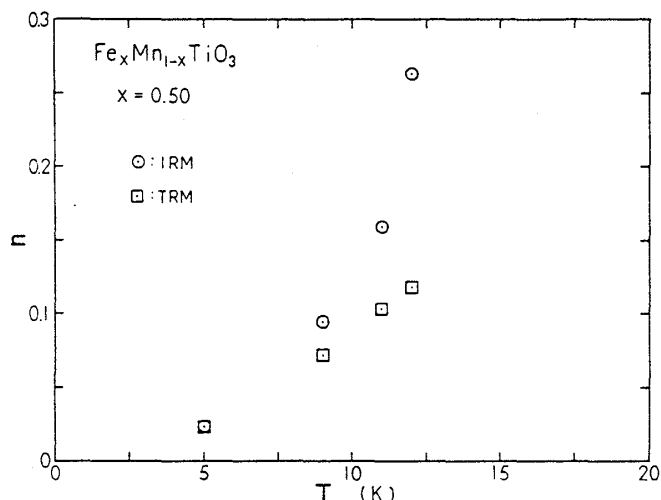


図 4-18 n の温度依存性

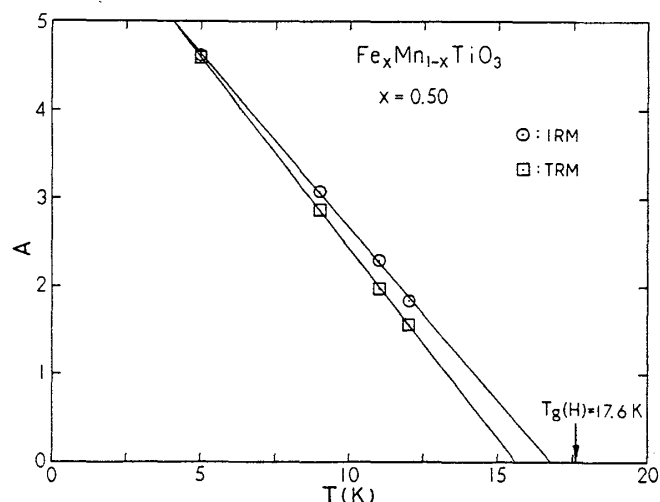


図 4-19 A の温度依存性

* $n' \simeq 1$, $C\omega^{1-n'} \simeq n$ から少しはずれた数値が得られている解析結果も, 少数存在している。しかし, それは, 測定した $M_{\text{IRM}}(t)$, $M_{\text{TRM}}(t)$ の値にばらつきが大きいために, stretched exponential の手法でプロットした際, n' , $C\omega^{1-n'}$ が精度よく決定できないためであり, t^{-n} に従う緩和現象からはずれているためではないと考える。

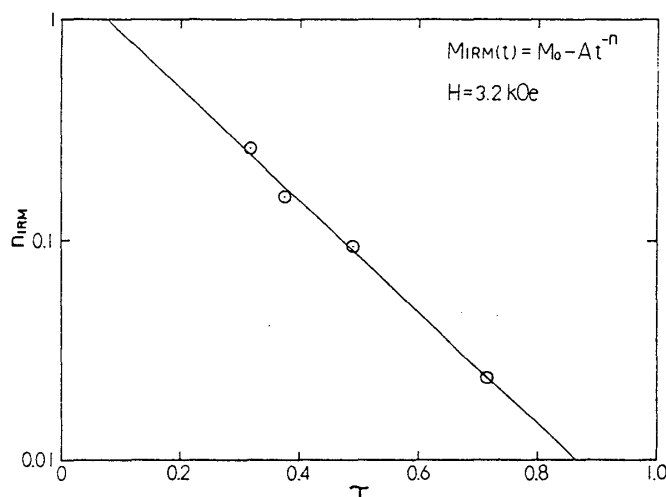


図 4-20 n_{IRM} の温度依存性

$A_{\text{IRM}}(T)$ と $A_{\text{TRM}}(T)$ の値は、どの温度においても、ほぼ等しい。そして、温度の上昇とともに直線的に減少し、外挿した直線は、 $T_g(H) = 17.6 \text{ K}$ の近傍で横軸を横切っている。

以上のことから、温度が $T_g(H)$ に近づくにつれて、 $n(T)$ は増加するが、 $A(T)$ は減少し、 $T_g(H)$ で $A(T) \simeq 0$ となるために $T_g(H)$ 以上では緩和現象が存在しなくなると考えられる。従って、 $A(T)$ の温度変化を調べることは、不可逆現象が現れる温度 $T_g(H)$ を決める 1 つの方法になると考えられる。

n の温度依存性は理論的にも研究されている。SK 模型に対する動的理論⁴⁵⁾では、 $T_g(H)$ 以下での n の温度依存性は、

$$n(T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \left(1 - \frac{T}{T_g(H)} \right) + O \left(\left(1 - \frac{T}{T_g(H)} \right)^2 \right) \quad (4.17)$$

と導かれている。これは、 $n(T)$ が温度とともにゆるやかに増加し、 $T_g(H)$ で $n(T) = \frac{1}{2}$ となることを示している。一方、モンテカルロシミュレーション²⁶⁾からは、 $n(T)$ は温度に比例して増加するという結果が得られている。しかし、実験から求めた $n_{\text{IRM}}(T)$ は指数的に増加し、式(4.16)によると、 $T_g(H)$ では $n_{\text{IRM}}(T) = 1.58$ の値をとるので、理論とは一致していない。

次に、 n_{IRM} 、 A_{IRM} の磁場依存性について述べる。

$T = 5.0 \text{ K}$ における $n_{\text{IRM}}(H)$ 、 $A_{\text{IRM}}(H)$ の磁場変化を図 4-21 に示す。

磁場によって $T_g(H)$ が変化するので、 $T = 5.0 \text{ K}$ を $\tau \equiv 1 - 5/T_g(H)$ とスケールして、 $\log [n_{\text{IRM}}(H)] - \tau$ をプロットした結果を、図 4-22 に示す。図から

$$n_{\text{IRM}} = 147 \exp(-\tau/0.082) \quad (4.18)$$

という関係式が得られる。これは、磁場を増加させることで $T_g(H)$ に近づけても、 n_{IRM} は指

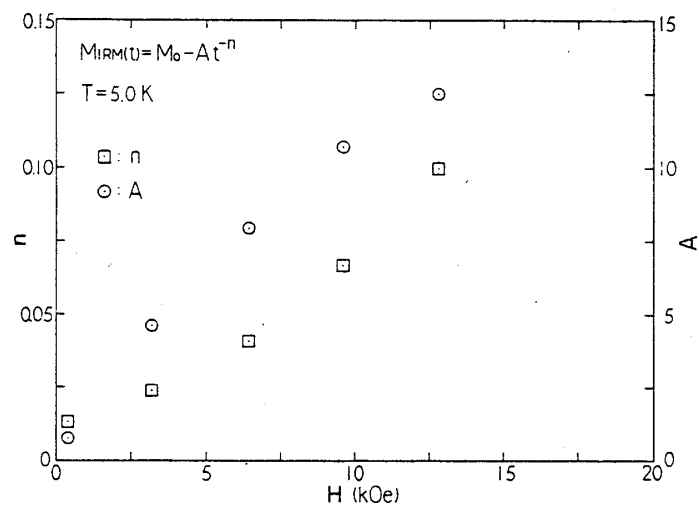


図 4-21 n, A の磁場依存性

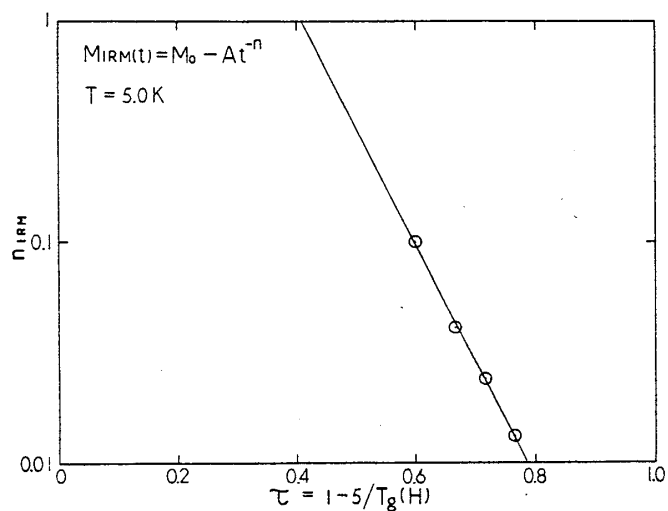


図 4-22 n_{IRM} の磁場依存性

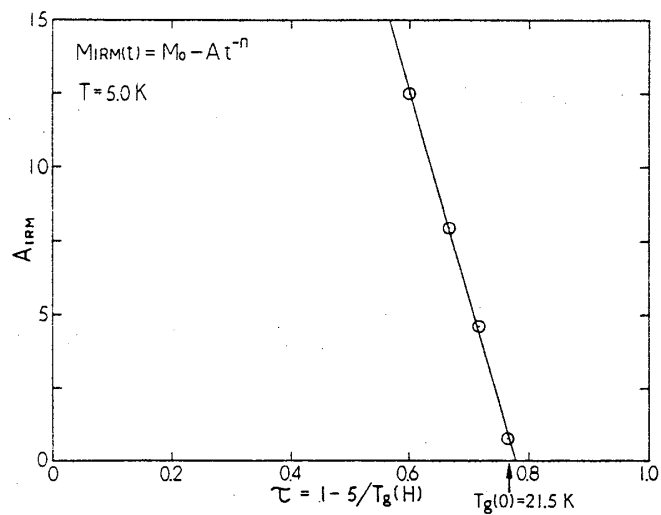


図 4-23 A_{IRM} の磁場依存性

数的に増加することを示している。

一方, $A_{\text{IRM}}(H)$ も, 同様に温度をスケールして $A_{\text{IRM}}(H)-\tau$ をプロットすると, 図 4-23 に示すように, 直線上にきれいにのっている。そして, 外挿した直線は, $T_g(0) = 21.5 \text{ K}$ ($\tau = 0.767$) 近傍で横切っている。他の温度での測定を行っていないので, $A_{\text{IRM}}(H)$ のふるまいにどのような意味があるのか, 検討することはできない。しかし, 4 点が 1 直線上に並んだことから, 何らかの物理的意味が存在するものと思われる。

50 FMT の $M_{\text{IRM}}(t), M_{\text{TRM}}(t)$ が示す緩和現象は, 時間のべき乗に従っている。一方, Chamberlin らが指摘している $\text{AgMn} + \text{Sb}$ は疑いもなく stretched exponential に従っている (図 2-11)。このように, 異なった関数形が得られていることの理由として, 次のようなことが考えられる。

第 1 は, 測定時間領域の違いである。50 FMT における緩和現象の測定時間は $\sim 300 \text{ sec} \lesssim t \lesssim \sim 16000 \text{ sec}$ であるのに対し, $\text{AgMn} + \text{Sb}$ では, $1 \text{ sec} \leq t \leq 1000 \text{ sec}$ である。従って, $\text{AgMn} + \text{Sb}$ については初期の緩和現象, 50 FMT については, 少し時間が経過して, ある程度, 緩和が進行してからの緩和現象を観測したことになる。式 (4.9) で示される時間のべき乗に従う緩和は, $t \rightarrow 0$ で発散してしまう。従って, 50 FMT も初期の緩和現象は, 他の関数形に従うことが十分に考えられる。

第 2 は, 試料の違いである。スピン間の相互作用は, 希薄磁性合金 $\text{AgMn} + \text{Sb}$ では RKKY 相互作用, 絶縁性磁性体混晶の 50 FMT では最隣接相互作用である。従って, 交換相互作用の違いが, 緩和現象に現われていると考えられる。緩和現象が時間のべき乗に従うという結果は, 絶縁性磁性体混晶で得られている。一方, stretched exponential が SG の緩和現象に当てはめられたのは最近のことで, stretched exponential に従って緩和していくという結果は, 希薄磁性合金で指摘されているが, 発表されているのは $\text{AgMn} (+\text{Sb})$, CuMn の 2 種類だけである。しかし, その一方で, 絶縁性磁性体混晶 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ の緩和現象が stretched exponential に従うという新しい解析結果も出ている。ゆえに, 単に, 合金, 絶縁性混晶の違いだけではなく, 他の要因も存在すると思われる。 $\text{AgMn} (+\text{Sb})$, CuMn , $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ は, とともに希釈系であるという点が共通なので, このことが, 緩和現象に関係しているとも考えられる。

緩和現象が stretched exponential に従う物質が数多く指摘されれば, 緩和現象に従う関数形と物質との関係が明確になるものと思われる。

(2) 交流帯磁率

交流帯磁率 χ_{ac} の周波数依存性について調べるために, χ_{ac} の測定は, 周波数 f を 20 Hz から 66.5 kHz までの範囲で変化させて行なった。試料に加える交流磁場の peak to peak は,

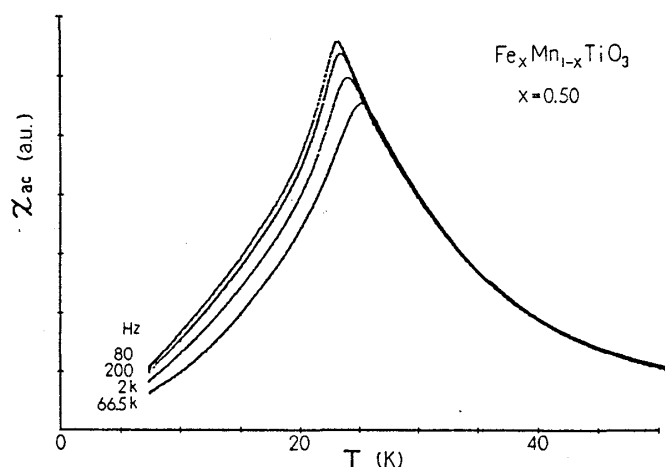
図 4-24 $x = 0.50$ における交流帯磁率

表 4-6

$T_g(f)$	
f (Hz)	$T_g(f)$ (K)
20	21.7
40	21.9
80	22.1
200	22.3
400	22.4
800	22.6
2 k	22.9
4 k	23.2
66.5k	24.0

6.4 Oe に調節して測定を行なった。

χ_{ac} の周波数依存性を図 4-24 に示す。ただし、 $T = 50$ K において、 χ_{ac} の大きさを normalize してある。 f が低い場合には、 χ_{ac} は鋭いカスプを示している。 f が増大するにつれて、カスプはなまり、 χ_{ac} がピークを示す温度 $T_g(f)$ は、高温側にわずかにずれている。 f と $T_g(f)$ との関係を表 4-6 に示す。

f と $T_g(f)$ との関係については、これまでに提案されている。以下に示す 3 種類の関係式について検討を加えた。

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k T_g(f)} \right] \quad \text{Arrhenius law} \quad (4.19)$$

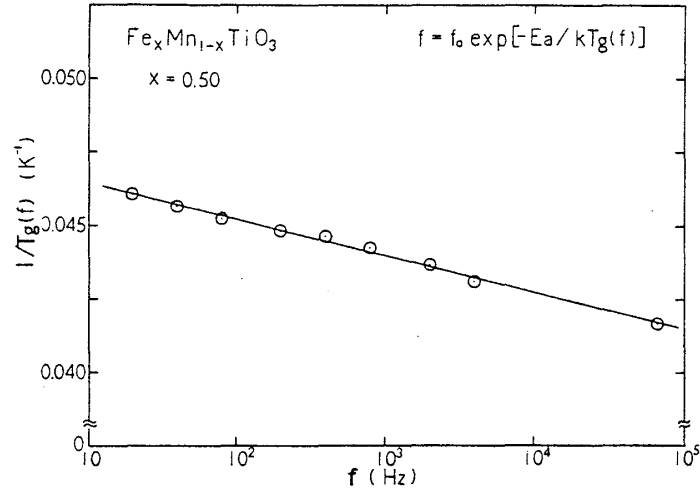
$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k (T_g(f) - T_0)} \right] \quad \text{Fulcher law} \quad (4.20)$$

$$f = f^* \left[\frac{T_g(f)}{T_g(f) - T^*} \right]^{-z\nu} \quad \text{power law} \quad (4.21)$$

まず、 $1/T_g(f)$ と $\log(f)$ のプロットを図 4-25 に示す。ほとんど直線的に測定点が並んでいることから、式 (4.19) の Arrhenius law に従っている可能性がある。図から E_a/k , f_0 の値を求めると、

$$E_a/k \simeq 1850 \text{ (K)} \quad (4.22 \text{ a})$$

$$f_0 \simeq 2.3 \times 10^{38} \text{ (Hz)} \quad (4.22 \text{ b})$$


 図 4-25 $1/T_g(f) - \log(f)$

系の緩和時間 τ が, $\tau \simeq f^{-1}$ であるとする, $\tau_0 \simeq 10^{-39}(\text{sec})$ となり, これは物理的ではない。従って, f と $T_g(f)$ との関係は, Arrhenius law では表わせない。他の SG, CuMn においても, Arrhenius law に当てはめると, $\tau_0 \sim 10^{-37}(\text{sec})$ が得られるので, Arrhenius law は適さないと指摘されている³⁴⁾

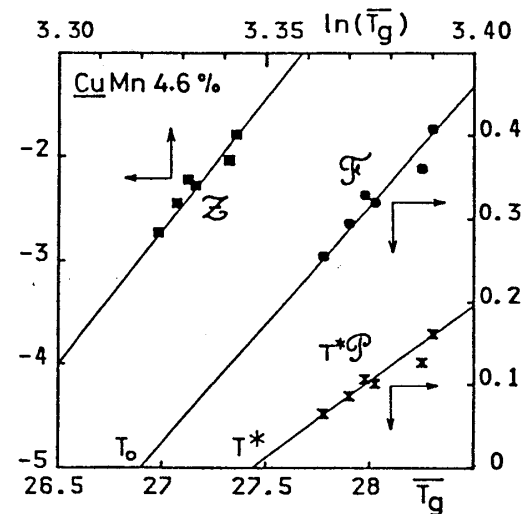
次に, Fulcher law, power law に従うかどうかであるが, 式 (4.20) (4.21) には, T_0 , T^* が含まれている。この T_0 , T^* は

$$\mathcal{F}(\overline{T_g}(f)) = \frac{dT_g(f)}{d \ln f} = \frac{T_g(f) - T_0}{\sqrt{E_a/k}} \sim \frac{\Delta T_g(f)}{\Delta \ln f} \quad (4.23)$$

$$\mathcal{D}(\overline{T_g}(f)) = \frac{d \ln T_g(f)}{d \ln f} = \frac{T_g(f) - T^*}{z \nu T^*} \sim \frac{\Delta \ln T_g(f)}{\Delta \ln f} \quad (4.24)$$

$$\overline{T_g}(f) \equiv T_g(f) + \frac{1}{2} \Delta T_g(f)$$

で定義される $\mathcal{F}$, $\mathcal{D}$ から決定できると, Souletie と Tholence³⁵⁾ は指摘している。彼らは, この整理を行なって, 図 4-26 から, 表 4-7 に示す結果を得た。同様の方法で, 50 FMT について, $\mathcal{F}$, $\mathcal{D}$ をプロットした結果を図 4-27 に示す。彼らが解析を行なった CuMn の $\mathcal{F}$, $\mathcal{D}$ のグラフ (図 4-26) とは異なり, 図 4-27 は, かなり点がばらついている。従って, 50 FMT は, 彼らの示す方法で T_0 , T^* を決定するのは, 不可能である。これは, 50 FMT が, CuMn に比べて, $T_g(f)$ の周波数依存性が小さく, 従って, $T_g(f)$ の変化が小さいためと考えられる。



Plots of $\mathcal{F} = [\Delta T_g(f)/\Delta \ln f]^{1/2}$ and of $T^* \mathcal{P} = T^* (\Delta \ln T_g(f)/\Delta \ln f)$ vs $\bar{T}_g$ for CuMn 4.6 at. % in the restricted 10^{-1} to 10^{-4} -s range (lower and right-hand-side scales).

T_0 and T^* are deduced from the intercept of a straight line going through the $\mathcal{F}(\bar{T}_g)$ and $\mathcal{P}(\bar{T}_g)$ data, respectively. The exponent σ is deduced from the slope of $\mathcal{F}(\ln \bar{T}_g)$ dependence (upper and left-hand-side scales) where $\mathcal{F} = \ln[\Delta T_g(f)/\Delta \ln f]$.

図 4-26 $\mathcal{F}$, $\mathcal{P}$ ³⁵⁾

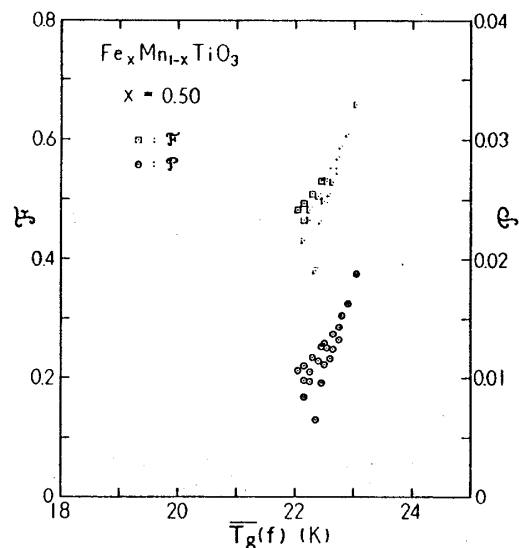


図 4-27 $\mathcal{F}$, $\mathcal{P}$ と $\bar{T}_g(f)$ との関係

表 4-7

$T_0, \tau_0, E_a/k, T^*, \tau^*, Z\nu$ ³⁵⁾ Best values for the parameters τ_0, T_0 (Fulcher), τ^*, T^* (power law)

System	Reference	Fulcher: $\tau = \tau_0 \exp E_a/k(T_g - T_0)$			Power: $\tau = \tau^* [T/(T - T^*)]^{\nu}$		
		T_0	τ_0	E_a/K	T^*	τ^*	$Z\nu$
Ising $3d, 64 \times 64 \times 64$	10	1	0.118	2.69	1.22	3.3×10^{-2}	7.2
Eu _{0.4} Sr _{0.6} S	1	1.33	8.6×10^{-9}	5.1	1.48	5.2×10^{-11}	9.4
PrMn ₅ %	9	7.48	3.2×10^{-6}	3.4	7.7	3.9×10^{-9}	4.2
AuFe ₈ %	8	27.5	8.2×10^{-6}	15.7	27.9	0.6×10^{-15}	10.2
CuMn _{4.6} %	2,7,14	26.9	4×10^{-8}	11.75	27.45	7.7×10^{-13}	5.5
Mn aluminosilicate	6	2.76	4.4×10^{-12}		8	10^{-14}	8.9
Polyethyleneisophthalamide	11	410	6.8×10^{-5}	1600	460	5×10^{-6}	8.3

そこで、式(4.20) Fulcher law に対しては、 $1/(T_g(f) - T_0) - \log(f)$ 、式(4.21) power law に対しては、 $\log [T_g(f)/(T_g(f) - T^*)] - \log(f)$ のプロットが直線上にのるように T_0, T^* を決定した。プロットした結果を図 4-28, 29 に示す。どちらのプロットも、ほぼ直線的である。グラフから、

最小 2 乗法により係数を求めると、表 4-8 のようになる。ただし、表 4-7 と比較するために $\tau_0 \equiv f_0^{-1}$ 、 $\tau^* \equiv f^{*-1}$ とした。

表 4-8

図 4-28, 29 から求めた $T_0, \tau_0, E_a/k, T^*, \tau^*, Z\nu$

Fulcher law			power law		
T_0 (K)	τ_0 (sec)	E_a/k (K)	T^* (K)	τ^* (sec)	$Z\nu$
18.0	4.6×10^{-11}	79	20.0	8.3×10^{-14}	11

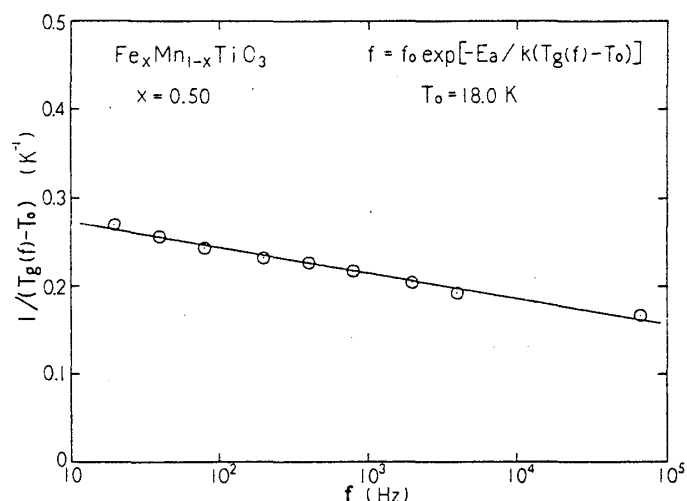


図 4-28 Fulcher law

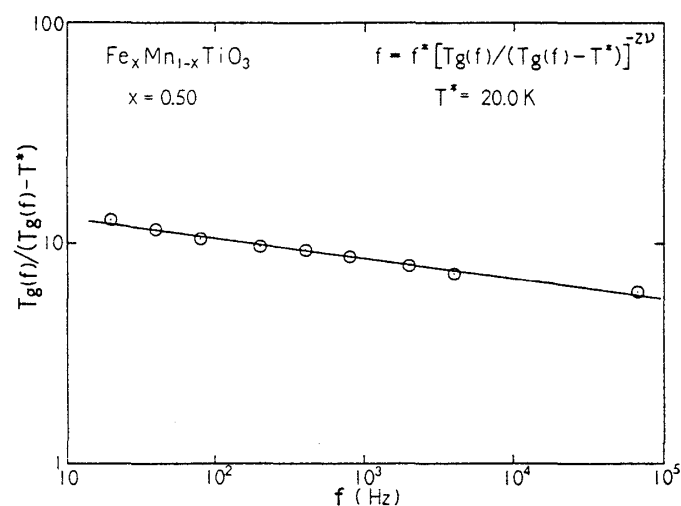


図 4-29 power law

どちらの結果も、表 4-7 に示した、他の SG について求めた値と、ほぼ同じ order である。Souletie と Tholence の結果も、図 2-14 に示したように、交流帯磁率の測定が可能な周波数領域では、 f と $T_g(f)$ との関係が、Fulcher law と power law のどちらに従うかの判断がつかない。50 FMT においても、この測定周波数領域では、どちらに従うのか、判断することができない。

V ま と め

面内の相互作用が競合する FeTiO_3 と MnTiO_3 との混晶、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ は、 $x = 0.50$ (50 FMT) の試料において、以下のような現象を示した。

- ① 弱磁場中での直流帯磁率は、 T_g でカスプを示し、磁場を強くすると、カスプはつぶれる。

- ② T_g 以下で, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れ, 不可逆現象が存在する。
- ③ T_g 以下で, M_{ZFC} は時間とともに増加する。また, M_{TRM} は時間とともに減少し, 長時間緩和現象が見られる。
- ④ 交流帯磁率の測定では, ピークを示す温度 $T_g(f)$ が周波数 f に依存する。

これらの現象は, 今までに発見されている SG に共通の現象である。従って, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ は, 中間濃度領域で, 予想したように, SG 相が出現していると考えられる。帯磁率の測定結果から予想される相図を図 5-1 に示す。

特に, 50 FMT は, 直流帯磁率の形から, イジング的な SG であると考えられる。単結晶で, 主として最隣接相互作用が競合する, 理想的な SG, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ は, 今後の SG 研究の発展に, 大きく寄与するものと思われる。

χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れる温度 $T_g(H)$ と磁場 H とで記述される曲線は, 比較的強い磁場の範囲 ($H \geq 800 \text{ Oe}$) で, A-T 線に似たふるまい。

$$H = 4.26 \times 10^4 \left(1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)} \right)^{1.49}$$

を示している。実験から求めた指数 ($= 1.49$) や係数 ($= 4.26 \times 10^4$) は, 今までに示されている他の SG の実験結果と比べて, 平均場理論から導かれた計算結果に非常に近い。一方, 弱磁場 ($H \leq 80 \text{ Oe}$) での $T_g(H)$ は, 磁場に依存せず, A-T 線からはずれている。しかし, $T_g(H)$ の決定には測定精度が大きく影響を与えるので, $d\chi_{FC}/dT = d\chi_{ZFC}/dT$ となる温度として決めた $T_g(H)$ からは, このはずれが, 本質的なものであるかどうかの判断はできない。

また, 緩和現象を表わす式の係数 A のふるまいからも, χ_{ZFC} と χ_{FC} との間に差が現れる温度 $T_g(H)$ 以下で緩和現象が起こるという結果が導かれている。ゆえに, これらのことを考え合わせれば, $T_g(H)$ は A-T 転移温度を示し, $T_g(H)$ 以下では, c 軸に平行なスピン成分がランダムに凍結していると考えられる。

ZFC 状態に磁場を加えた時の磁化 M_{ZFC} の時間変化する成分 $M_{IRM}(t)$, および FC 状態から磁場を切った後の熱残留磁化の時間変化 $M_{TRM}(t)$ は, とともに, 時間のべき乗に従う緩和現象

$$M_{IRM}(t) = M_0 - A t^{-n}$$

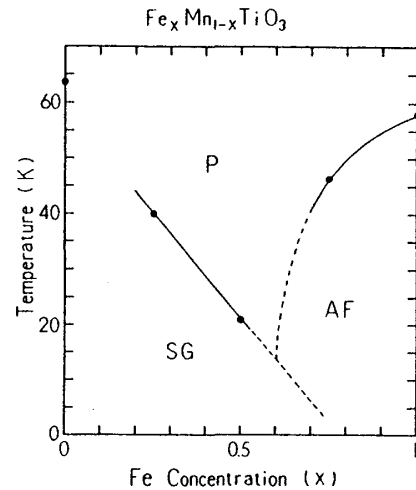


図 5-1 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ における相図

$$M_{\text{TRM}}(t) = A t^{-n}$$

を示した。

上記の式は、無限時間後に、 $M_{\text{IRM}}(t)$ は、熱力学的平衡状態に達し、値 M_0 をとることを意味しているが、求めた M_0 の値は、約 2 % の誤差内で M_{FC} の値に一致している。このことから磁場中での SG の熱力学的平衡状態は、FC 状態に非常に近いところに存在していると結論できる。

磁場一定の場合、指数 n は温度とともに増大していく。特に n_{IRM} は指数的に増加している。また、係数 A は、温度の上昇とともに、 $T_g(H)$ へ向けて直線的に減少している。

このような n 、 A の温度依存性は、理論的には導かれていない。しかし、 t^{-n} に従う緩和現象を示す $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ の指数、係数を整理してみると、どちらも、50 FMT と同様のふるまいを示しているので、このふるまいは、 t^{-n} に従って緩和する物質に共通の現象であると考えられる。今後の理論の研究の進展が望まれる。

交流帯磁率の測定では、 $T_g(f)$ の周波数依存性が観測された。このことから、さまざまな大きさをもつ緩和時間が広く分布していると考えられる。しかし、周波数が 20 Hz から 66.5 kHz まで（緩和時間 τ で考えれば、 $1.5 \times 10^{-5} \lesssim \tau \lesssim 5.0 \times 10^{-2} \text{ sec}$ ）の測定範囲では、 $T_g(f)$ と f との関係が、Fulcher law に従うのか、power law に従うのかの判断はできない。

一方、Mössbauer 効果の測定 ($f = \tau^{-1} \sim 5.5 \times 10^6 \text{ Hz}$) では、 $T_g(f) \sim 28 \text{ K}$ 以下でスピンの凍結が観測されている。この結果も含めて、 $T_g(f)$ と f との関係について検討を加えた。その結果、Arrhenius law に当てはめると、 $f \sim 5.5 \times 10^6 \text{ Hz}$ での値が大きくはずれる。従って、Arrhenius law は、交流帯磁率の測定結果から物理的ではない値 $\tau_0 \sim 10^{-39} \text{ sec}$ が得られるだけでなく、広い周波数領域では成り立たないことがわかった。Fulcher law と power law については、Mössbauer 効果による測定の結果をも含めたグラフを図 5-2 に示す。図から、 $T_g(f)$ と f との関係がどちらの法則で説明できるのか、 $f \sim 5.5 \times 10^6 \text{ Hz}$ での結果を含めても、判断することができないことがわかる。従って、Fulcher law と power law とでは、どちらが適しているかを定めるためには、もっと大きな f での測定が可能な測定手段によって測定を行なうことが必要である。

今回の実験では、cooling rate や, wait time について考慮していないので、この点について、さらに定量的な実験を行なう必要がある。また、 $M_{\text{IRM}}(t)$ 、 $M_{\text{TRM}}(t)$ の緩和現象を、さらに多くの温度、磁場で測定を行なうことにより、指数 n 、係数 A の温度依存性、磁場依存性が明確になるものと考えている。

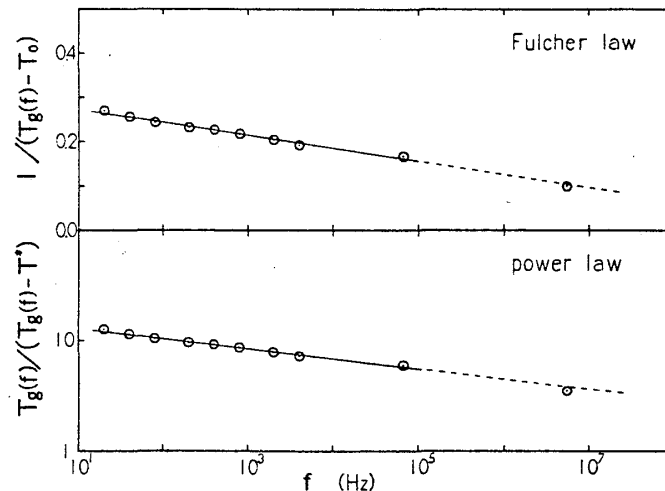


図5-2 Fulcher law と power law との比較
実線は最小2乗法を用いて、交流帯磁率
の測定結果から決めた。

今後、非線型帯磁率の測定などを行なうことによって、 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の磁氣的ふるまいが、さらに詳しく解明されていくものと期待される。

謝 辞

終わりに臨み、終始、ご懇切、ご丁寧にご指導を下さいました伊藤厚子先生に心からお礼を申し上げます。

また、実験に関して、多大なるお力添えを下さいました池田宏信先生、理論に関する有益なご示唆やご助言を下さいました橋爪夏樹先生、柴田文明先生には、心から感謝致します。

交流帯磁率の測定装置作成にあたっては、所 哲司先生、東京大学物性研究所の後藤恒昭先生、榊原俊郎先生に大変お世話になりました。

試料作成にあたっては、東北大学・金属材料研究所の皆様から様々な援助を頂き、特に、庄野安彦先生、武居文彦先生、菊地昌枝先生に心から感謝致します。

さらに、研究を遂行するにあたり、常にご助言、ご支援を下さいました森本せつ先生をはじめ伊藤研究室の皆様には深く感謝致します。

References

- 1) O. S. Lutes and J. S. Schmit, Phys. Rev. **134** (1964) A676.
- 2) V. Canella and J. A. Mydosh, Phys. Rev. **B6** (1972) 4220.
- 3) L. E. Wenger and P. H. Keesom, Phys. Rev. **B13** (1976) 4053.

- 4) J. L. Tholence and R. Tournier, J. de Phys. **35** (1974) C4-229.
- 5) S. F. Edwards and P. W. Anderson, J. Phys. **F5** (1975) 965.
- 6) R. N. Bhatt and A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 924; A. T. Ogielski and I. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 928.
- 7) 宮下精二, 日本物理学会誌, **39** (1984) 582.
- 8) D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1792; S. Kirkpatrick and D. Sherrington, Phys. Rev. **B17** (1978) 4384.
- 9) J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, J. Phys. **A11** (1978) 983.
- 10) G. Parisi, J. Phys. **A13** (1980) 1101, 1887, L115.
- 11) D. J. Thouless, P. W. Anderson and R. G. Palmer, Philos. Mag. **35** (1977) 593.
- 12) J. Gelard, F. Bensamka, D. Bertrand, A. R. Fert, J. P. Redoules and S. Legrand, J. Phys. **C16** (1983) L939.
- 13) H. Sompolinsky, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 935.
- 14) R. V. Chamberlin, M. Hardiman, L. A. Turkevich and R. Orbach, Phys. Rev. **B25** (1982) 6720.
- 15) P. Monod and H. Bouchiat, J. de Phys. Lett. **43** (1982) L45.
- 16) Y. Yeshurun, L. J. P. Ketelsen and M. B. Salamon, Phys. Rev. **B26** (1982) 1491.
- 17) M. B. Salamon and J. L. Tholence, J. Appl. Phys. **53** (1982) 7684.
- 18) C. Paulsen, J. A. Hamida, S. J. Williamson and H. Maletta, J. Appl. Phys. **55** (1984) 1652.
- 19) I. A. Champbell, D. Arvanitis and A. Fert, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 57.
- 20) N. Bontemps, J. Rajchenbach and R. Orbach, J. de Phys. Lett. **44** (1983) L47.
- 21) A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 917.
- 22) L. E. Wenger and J. A. Mydosh, Phys. Rev. **B29** (1984) 4156.
- 23) C. N. Guy, J. Phys. **F8** (1978) 1309.
- 24) S. Oseroff, M. Mesa, M. Tovar and R. Arce, J. Appl. Phys. **53** (1982) 2208.
- 25) L. Néel, Ann. Géophys. **5** (1949) 99.
- 26) W. Kinzel, Phys. Rev. **B19** (1979) 4595.
- 27) K. Katsumata, T. Nire and M. Tanimoto, Solid State Commun. **43** (1982) 711.
- 28) J. Ferré, J. Rajchenbach and H. Maletta, J. Appl. Phys. **52** (1981) 1697.
- 29) R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich and R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 867.
- 30) R. V. Chamberlin, Phys. Rev. **B30** (1984) 5393.
- 31) R. V. Chamberlin, J. Appl. Phys. **57** (1985) 3377.
- 32) P. Grassberger and I. Procaccia, J. Chem. Phys. **77** (1982) 6281.
- 33) K. L. Ngai, Comments Solid State Phys. **9** (1979) 127; **9** (1980) 141; K. L. Ngai, A. K. Rajagopal and C. Y. Huang, J. Appl. Phys. **55** (1984) 1714.

- 34) J. L. Tholence, Solid State Commun. **35** (1980) 113.
- 35) J. Souletie and J. L. Tholence, Phys. Rev. **B32** (1985) 516.
- 36) M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. **58** (1977) 1151.
- 37) T. Taniguchi, H. Matsuyama, S. Chikazawa and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 4323.
- 38) R. G. Palmer, *Heidelberg Colloquim on Spin Glasses*, Lecture Notes in Physics **192** (1983, Springer-Verlag).
- 39) K. Katsumata, T. Nire, M. Tanimoto and H. Yoshizawa, Phys. Rev. **B25** (1982) 428.
- 40) Y. Ishikawa, N. Saito, M. Arai, Y. Watanabe and H. Takei, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 312.
- 41) H. Kato, M. Yamada, H. Yamauchi, H. Hiroyoshi, H. Takei and H. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 1769.
- 42) H. Yamauchi, H. Hiroyoshi, H. Watanabe and H. Takei, J. Mag. Mag. Mat. **31–34** (1983) 1071.
- 43) 外館, 石川, 田島, 富吉, 武居, 日本物理学会, 1983年秋の分科会
- 44) L. E. Wenger and J. A. Mydosh, J. Appl. Phys. **55** (1984) 1717.
- 45) H. Sompolinsky and A. Zippelius, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 359.