

§1. これまでの研究経過

スピングラス研究の初期の項詳しい実験的研究が少なかったため①磁化は $\ln t$ の時間依存性をもって緩和し、②交流電磁率測定による T_g の周波数依存性は $T_g \propto -(\ln \omega)^{-1}$ で表われ③低温比熱は温度 T に比例するように見える。これらの性質は実際のがラスについて知られていたものでスピングラスも非平衡な緩和過程として説明出来るように思われた。その後 Kondo 効果等の研究で古くからよく知られている希薄合金 $AuFe$, $CuMn$, $AgMn$ (上に述べた Neel の超常磁性モデルで説明できるスピングラスと区別して *canonical spin glass* と呼ばれることがある) について精力的な研究が行われ2準位モデルでは定量的には勿論のこと定性的にも説明できない事柄が明らかにされてきた。

それ等は次のような現象である。

- ① 高次の非線型電磁率が外場 $h \rightarrow 0$ の極限で発散する。(2準位モデルでは $T > T_g$ では $1/T^n$ の温度変化になるが、 $AuFe$ の実験では $1/T^n$ ($n \geq 40$) になる)。
- ② $T > T_g$ ではスピン系の緩和は単一の緩和時間で表わされるが、 $T \leq T_g$ で、緩和時間の分布が急速に生ずる。
- ③ 比熱が T_g ($h \rightarrow 0$) で弱い異常を示す。また低温比熱は $C = AT + BT^2$ (A, B は定数) で表われ、測定温度領域を下げるに従い、 BT^2 が良い近似になる。
- ④ $T \ll T_g$ での $CuMn$ の磁化のヒステリシス曲線、 Cu, Mn の NMR の実験では結晶全体に拡がったような凍結を示す。

以上の事柄はスピンの協力的集団凍結を示している。ここで述べるスピングラスは

canonical spin glass で代表される狭い意味での“スピングラス”についてである。

スピングラスの特長(別の表現をすれば複雑にしている原因)はエネルギー状態が多数縮重していることである。スピングラスの系全体の熱統計平均された自由エネルギーが T_g 以下で制限された領域での熱統計平均として一つの最低エネルギー状態に落ち込みその極小値付近でゆらいているのか(非エルゴード的な安定状態)あるいは一つの極小値から他の極小値へ非常に長い時間でゆらいている(非平衡な準安定状態)のかは現在まだ明らかでないが、実験的には“スピングラス”は安定な相と考えてよい。

従議の“スピングラス”の磁性は最近特に急速に進歩したアフリカ理論により比較的よく説明される。しかし交換相互作用 J_{ij} の空間平均 $\bar{J}_{ij} = 0$ でどうしてオーダーするのかアフリカ理論は答えてくれない。物理的理解を助けているのが TAP 理論であるが Cyrot の解釈がスピングラスオーダーの物理的描像をよくとらえているように思う。¹⁾

分子場での Weiss field は

$$\text{Weiss field} = \text{cavity field} + \text{reaction field}$$

として cavity field と reaction field の和で表わされる。cavity field は i spin が

存在しない時に周囲の j spin から生ずる field であり、reaction field は i spin により周囲の j spin が介在し、その結果 i spin に reaction として加わる field である。ランダム系では $\overline{J_{ij}} \sim 0$ になるので reaction field ($\propto \sum_j J_{ij} \chi_j \langle S_j \rangle$) が相対的に重要になり $\overline{J_{ij}} \neq 0$ でオーダーする。

i spin がその向きを変えようとするとき ij 間は $J_{ij} \neq 0$ で結合しているため相互作用している全てのスピンはその向きを変えようとする。この状態のエネルギーが高ければ i spin を元の方向に戻そうとする。各スピンには Dyalozyushynski - Moriya 型の 1 軸性の異方性により夫々特定の方に容易軸があるので、全体として 1 つのエネルギー極小値に安定に存在する。この事は理論的に証明されているわけではないが、最も確からしい解釈であると思う。

§2. 最近の研究から

非線型帯磁率^{2), 3)} 一般に相転移点ではオーダーパラメータ帯磁率が発散する。強磁性体の場合には自発磁化 m_0 がオーダーパラメータになる。表 1 に強磁性体の場合と比較してスピンガラスの場合に帯磁率から求められる臨界指数を示しておく。スピンガラスの場合磁化 m は

$$m = \chi_0 h + \chi_2 h^3 + \chi_4 h^5 + \chi_6 h^7 + \dots \quad (1)$$

と外場 h で展開できる。 χ_0 は T_q でカスプを示すが $\chi_2, \chi_4, \dots$ は発散する。このことから鈴木理論ではオーダーパラメータ帯磁率は χ_2 であり Edwards & Anderson のオーダーパラメータ q に共役な磁場を h^2 とした。熱力学関数 $G(h^2, \varepsilon)$ とすると

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial (h^2)} &\sim q \\ \frac{\partial^2 G}{\partial (h^2)^2} &\sim -\chi_2 \\ \frac{\partial^3 G}{\partial (h^2)^3} &\sim -\chi_4 \\ &\vdots \end{aligned} \quad \dots \quad (2)$$

となり、Essam と Fisher が強磁性体について行ったと同様の手法により

$$-\chi_2 \sim \varepsilon^{-r_2} \quad (3)$$

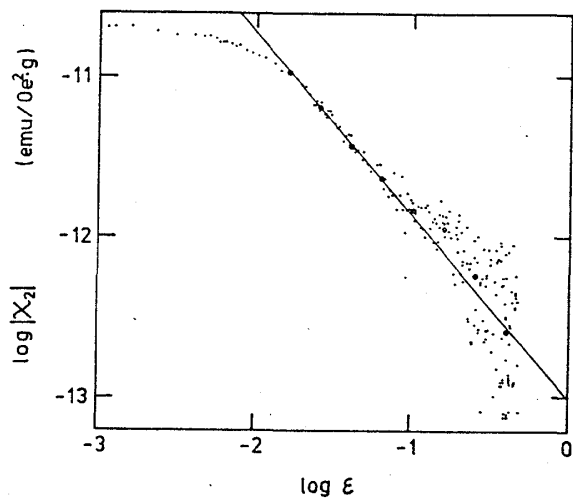
$$\chi_4 \sim \varepsilon^{-2r_5 - \beta} \quad (4)$$

と得られる。但し、 $\varepsilon = \left| \frac{T - T_g}{T_g} \right|$ 。1 図に AuFe (1.5% Fe) の $\ln |\chi_2|$ vs $\ln \varepsilon$ の実験値を示してある。同様に 2 図に $\ln \chi_4$ vs $\ln \varepsilon$ のグラフを示した。この 2 つの測定値から $r_2 = 1.1 \pm 0.2$ $\beta \sim 0.9$ と求めることができる。また 4 図に示したように臨界指数 δ を定義し、 $\chi_2 h^2$ の h 依存性から $\delta = 2.0 \pm 0.2$ が得られた。 χ_2 の符号は負、 χ_4 は正であるが、両者の関係は交流磁場 $h(\omega)$ の他に直流磁場 H を加えることにより 3 図のようを得ることができる。 H の増加と共に χ_4 の寄与が大きくなり χ_2 の曲線上に反対符号で発散する χ_4 が現れる。臨界指数はこの他直流磁場依存性等からも求められており表 2 に示しておく。尚この表には入っていないが最近 Grenoble の Omar 達が CuMn (1% Mn)

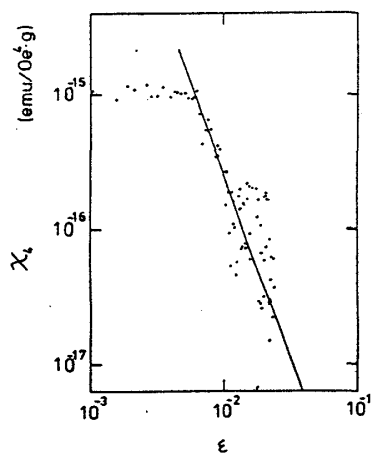
について磁化の直流磁場依存性から $\gamma = 3.25$, $\beta = 0.75 \pm 0.25$ と求めている。

Static phenomena near critical point	
ferromagnetic case	spin glass
order parameter magnetization m	order parameter q
$m \propto (T_c - T)^\beta$	$q \propto (T_g - T)^\beta$
$m \propto h^{\frac{1}{\delta}}$	$q \sim \frac{m - \chi_0 h}{h} \propto h^{\frac{2}{\delta}}$
$(\frac{\partial m}{\partial h})_T = \chi$ for $h = 0$	$\frac{\partial q}{\partial (h^2)} \propto -\chi_2$ for $h^2 = 0$
$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma}$, $T > T_c$	$-\chi_2 \propto (T - T_g)^{-\gamma_s}$, $T > T_g$
$\propto (T_c - T)^{-\gamma'}$, $T < T_c$	$\propto (T_g - T)^{-\gamma_s'}$, $T < T_g$
	$(\gamma_s = \gamma_s')$
	$\chi_4 \propto (T - T_g)^{-2\gamma_s - \beta}$

表 1



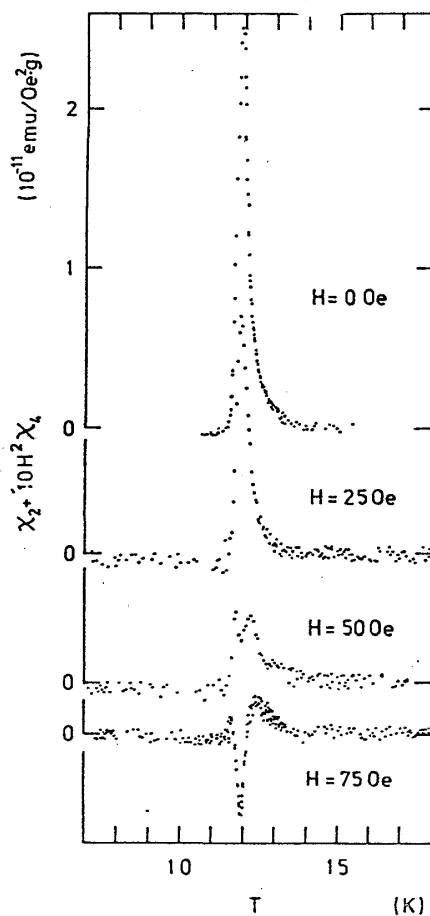
1 ㊦



2 ㊦

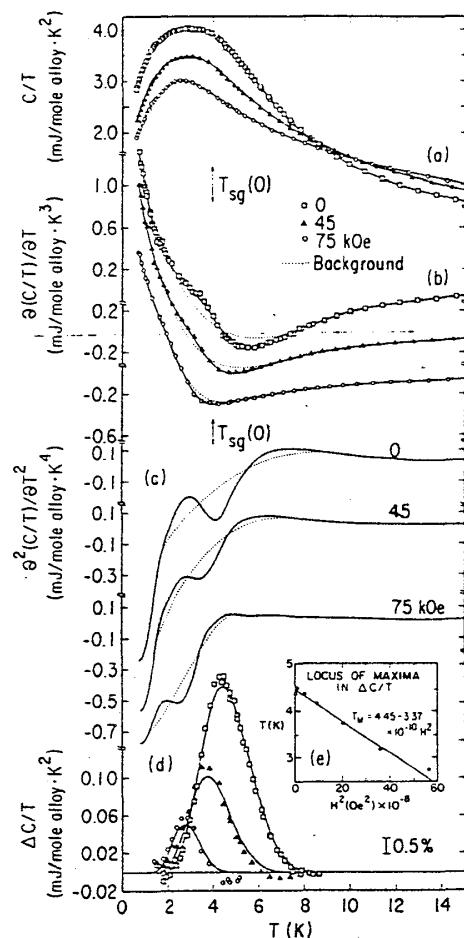
SAMPLES	Critical exponents			
	α'	β	γ	δ
AuFe(1.5%)		~ 0.9	1.1 ± 0.2	2.0 ± 0.2
Gd _{0.37} Al _{0.63}		~ 1		
CoMn(1 and 2%)		~ 1		
(Ti _{0.9} V _{0.1}) ₂ O ₃			$\gamma \sim 0$	$\delta \sim 0$
PtMn(2%)			$\gamma \sim 0$	
Co _{0.9} Al _{0.1} Mn(1%)	-1.9 ± 0.4			-2.9 ± 0.4
AgMn(10.6%)	$-1 < \alpha < -4$		$1 < \gamma < 2$	~ 2
CoMn(4.6%)			3.4 ± 0.4	4.0 ± 0.3
Gd _{0.37} Al _{0.63}			3.8 ± 0.5	5.9 ± 0.3
CoMn(2%)	~ -0.5			1.5 ± 0.3
AuFe(1%)			$1 < \gamma < 2$	

表 2

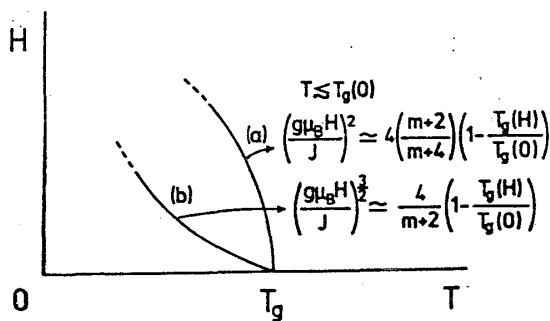


3 ㊦

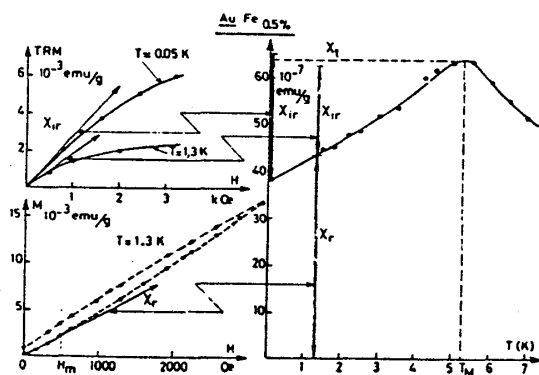
比熱 比熱も χ 。同様カスフになる事が期待されるが、現在のところ4図(b)に示したように $\frac{\partial(C/T)}{\partial T}$ に非常に弱い異常が観測されている。⁴⁾ Gabay と Toulouse⁵⁾ は $m(S\mu, \mu=1, \dots, m,)$ の成分をもつ Heisenberg 型スピンガラスの磁場中の相転移について理論的考察を行った。彼等によると5図(a), (b) 2つの相転移曲線を得た。(a)はHに垂直成分のランダムオーダーで、垂直成分の Edwards-Anderson (EA) オーダーパラメータ $q_T = \langle S_\mu^2 \rangle \neq 0 (\mu \neq 1)$ になる H vs T 曲線を示し GT-line と名前づけられている。(b)はH方向のEA オーダーパラメータ $q_1 = \langle S_1^2 \rangle$ が symmetry breaking を起す H vs T 曲線である。(AT-line)。(a), (b) 曲線の H vs T の関係は図中に示しておいた。Fogle 達は4図(b)で示されている T_g 付近の弱い異常の磁場依存性から4図(d)の $\Delta C/T$ の最大値は H^2 に比例して変化することを見つけ、GT-転移の観測に成功した。



4 図



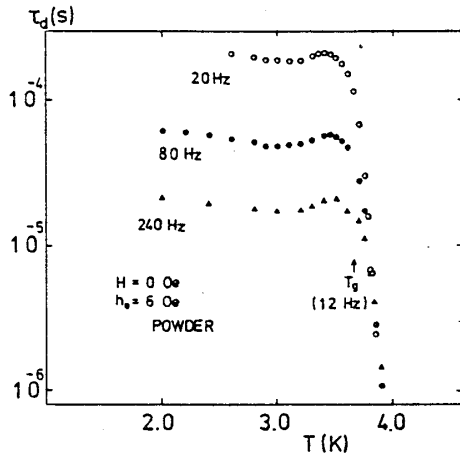
5 図



6 図

磁化 $T < T_g$ での磁化は外場の变化に無限小の時間で応答する可逆な磁化 M_r と緩和時間が非常に長く不可逆な磁化 M_{ir} とに分れる。6図に示すように磁場中冷却した時の磁化 M_t は $T < T_g$ でほとんど温度によらず一定であり $M_t = M_r + M_{ir}$ と表わせる。⁵⁾ M_{ir} は TRM の値である。 M_{ir} の生ずる温度を T_g として、 T_g の外場 H 依存性を求めると、 $T_g(H) \propto H^{3/2}$ となり AT-line が求められる。

緩和 表題に因係した実験が最後になつた。T. Saito, J. Sandberg and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3170 及び同じ著者による論文を近中日にまとめる予定であるので詳しい解釈はそちらの方を参照して下さい。ここでは実験の概要だけを述

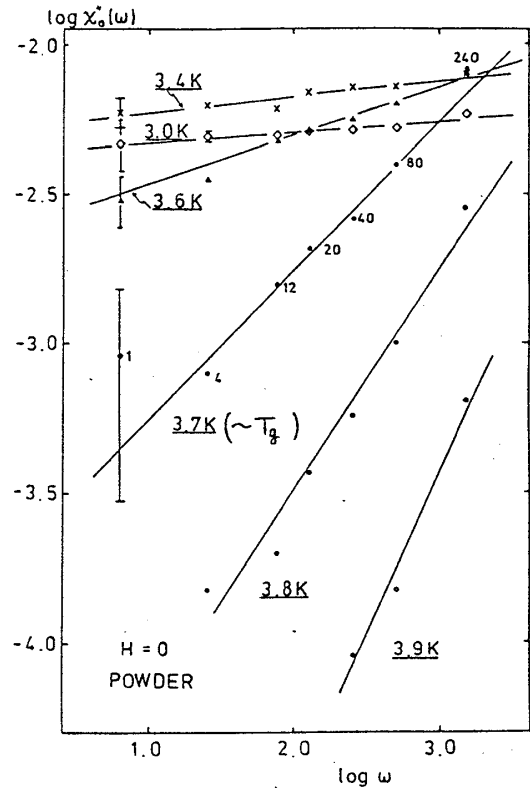


7 図

べておきます。

スピンスピン相関時間は μSR 等の実験で測定されている。ここでは交流帯磁率の虚成分 $\text{Im} \chi_0(\omega)$ の測定例を 2, 3 紹介しておく。交流帯磁率は縦緩和時間 ω , T 依存性を測定することになる。7 図から明らかのように $T > T_g$ では ω 依存性はなく、Debye 型の緩和を示しているが、 $T \leq T_g$ では ω により得られる $\text{Im} \chi_0(\omega)$ の値が異なる。これは測定周波数に依存した緩和時間が異なるためである。最近これらの理論的研究も進められており実験との比較検討も進むものと思う。8 図は $\ln(\text{Im} \chi_0(\omega))$ vs $\ln \omega^\alpha$ のグラフを示したもので温度と共に α が小さくなっている。 $T > T_g$ では $\alpha = 1$ で Debye 型で表わされるが、 $T \leq T_g$ では $\alpha < 1$ となり多緩和型になっている。Fisher の理論⁷⁾ では $\omega \rightarrow 1$ の時 $T = T_g$ で $\alpha = \frac{1}{2}$, $T < T_g$ で $\alpha \leq \frac{1}{2}$ になる。9 図の結果は測定時間の範囲では 1 つの最低エネルギー状態に落ち込んでいいる事を示している (non-ergodic)。

以下に発表された交流帯磁率の実験の論文を示しておく。



8 図

以下に発表された交流帯磁率の実験の論文を示しておく。

$\text{Im} \chi_0''(\omega)$ の測定 (SCN-TAS) 実験 T _g - T _g 領域		物質, 測定条件	
<1979>		(1) F. Holtzberg et al. J. Appl. Phys. 50 (1979) 1717.	Sc _{1-x} Eu _x S
<1980>		(2) T. Miyako et al. J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 329.	(Ti _{0.9} V _{0.1}) ₂ O ₃ T < T _g (緩和時間) の変化
		(3) T. Miyako et al. J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1193.	(Ti _{0.9} V _{0.1}) ₂ O ₃ $\frac{d\chi_0''(\omega)}{d\ln \omega} \sim T_g$
		(4) Wenger et al. Phys. Lett. 77A (1980) 378.	C ₀ -Al _{0.5} -S _{0.5} (14.3 at% C ₀) $\frac{d\chi_0''(\omega)}{d\ln \omega} \sim T_g$
		(5) Guyot et al. Phys. Lett. 79A (1980) 339.	FePy $\tan \delta(\omega) \sim T_g$ (緩和時間) の変化
<1981>		(6) T. Miyako et al. J. Appl. Phys. 52 (1981) 1779.	(Ti _{0.9} V _{0.1}) ₂ O ₃ $\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\chi_0''(\omega)}{\omega} = 0$
		(7) Lundgren et al. J. Mag. Mag. Mat. 25 (1981) 33.	(Fe _{0.06} Mn _{0.94}) ₇₅ P ₁₆ Al ₃ $\chi_0'' \sim \frac{1}{2} \frac{d\chi_0''}{d\ln \omega} \sim \frac{1}{2} \frac{d(\chi_0'' T)}{dT}$ の検証
		(8) Mulder et al. Phys. Lett. A83 (1981) 74	FeMn $\frac{d\chi_0''(\omega)}{d\ln \omega} \sim T_g$
		(9) Mulder et al. Phys. Rev. B23 (1981) 1384.	CuMn $\chi_0'' \propto \chi_0'$ in 1/2 1 ~ 1 K _B T _g 領域 (緩和時間) の変化
<1982>		(10) Mulder et al. Phys. Rev. B25 (1982) 515.	AuMn $\frac{d\chi_0''}{d\ln \omega} \sim T_g$
		(11) Duynveldt et al. Physica 114B (1982) 82.	CuMn, AuMn, AgMn, PdMn $\frac{d\chi_0''}{d\ln \omega} \sim \chi_0''(T_g)$ の検証
		(12) Lundgren et al. J. Phys. F12 (1982) 2663.	AuFe χ_0'' の T _g 付近の関数
<1983>		(13) J. Saito et al. J. Mag. Mag. Mat. 31-34 (1983) 1387.	(Ti _{0.9} V _{0.1}) ₂ O ₃ χ_0'' の T _g 領域依存性
		(14) Salamon et al. J. Mag. Mag. Mat. 31-34 (1983) 1375.	Fe ₁₀ Mn ₇₀ P ₂₀ χ_0'' の T _g 領域依存性
		(15) D. Hüser et al. Phys. Rev. B27 (1983) 3100.	(Eu _{0.2} Sc _{0.8}) ₂ Cole-Cole plot T _g 付近の dynamic 緩和時間
		(16) T. Saito et al. J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3170.	(Ti _{1-x} V _x) ₂ O ₃ 緩和時間 T _g の変化 $\frac{d\chi_0''(\omega)}{d\ln \omega} \sim T_g(\omega)$ AT-Lines の関係

5.3. 今後の研究課題

これから何を研究すればよいかということは他の分野もそうであるように仲々難しい。結局のところ最近の研究の中から重要と思われる研究を発展させることになる。現在私が興味ある問題を2, 3述べて終りにしたい。

(1) 磁場の中の相転移

既に2比熱の紹介の時に述べたが外部静磁場H中でその垂直成分がまず最初ランダムオーダーし、その転移温度 $T_q(H)$ は H^2 で変化する事が指摘されている。比熱測定からこの転移は3次の相転移であると云われているが、他に実験がない。もし3次の相転移であるなら、Hに垂直方向に交流磁場を加えその高調波成分を観測すれば、 χ_0 , χ_2 は有限であるが、 χ_4 は T_q で発散するはずである。同様の事が re-entrant spin glass AuFe でも指摘されているがこのことは他の物質でも一般的に観測される現象であると思う。Mössbauer, μSR , 非線形帯磁率の実験を色々な re-entrant spin glass 現象を示す物質について研究することは興味あることと思う。

(2) 熱力学的安定相か否か

スピンガラスが数ヶ月以上の長い時間でゆるいでいる非平衡であるとする、この事を実験的に検証することは非常に難しい。色々な観測手段による結果から総合的に判断することになる。スピンガラスが熱力学的安定相なら熱力学的な関係式が成り立つはずである。この事を調べることはそれ程難しい事ではない。熱力学ポテンシャルGを微分形式で書いて

$$dG = -SdT - MdH$$

となる。但しS, T, M, Hは夫々スピン系のエントロピー; 温度, 磁化及び外場である。この式から良く知られている Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

が得られる。上式の両辺をさらにTで微分し

$$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_H = \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{C_H}{T}\right)\right)_T$$

と変形することができる。磁場中冷却した時の磁化M及び磁場中比熱 C_H は夫々測定可能であり精度のよい測定によりMaxwellの関係式が成り立っているか否かを確かめることができる。最近、この実験が試みられているが、M及び C_H が異なる研究グループにより独立に別々の試料について測定されているために明快な結論が得られていない。同一の研究グループにより同じ試料についての詳しい研究が必要である。この他交流帯磁率の虚成分 $\text{Im}\chi(\omega)$ のより低い周波数での ω 依存性等も面白いと思う。さらにフランスで精力的に研究されているが、スピンガラス特有の磁場異方性(Triad anisotropy)の研究も新しい成果を得つつある。⁸⁾

文献 1). M.Cyrot, Magnetism of Metals and Alloys, North-Holland Pub. Co. (1982) p458. 2). T. Taniguchi, H.Matsuyama, S.Chikazawa and Y.Miyako; J.Phys.Soc.Jpn. 52 (1983) 4323. 3). R.Omari, J.J. Prejean and J.Souletie; J. de Phys. 44 (1983) 25. 4) E.Fogle, J.D.Boyer, R.A.Fisher and N.E.Phillips; Phys.Rev.Lett. 50 (1983) 1815. 5) G.Gabay and G.Toulouse; Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 201. 6). J.L. Tholence and R.Tournier; J. de Phys. 35 (1974) C4-229. 7) K.H.Fisher, Solid State Commun. 46 (1983) 309. 8) H.Alloul, to be published. (Springer Lecture Notes in Physics.)