物性研究 38-4(1982-7)

# **修士論文** (1981年度)

絶縁体スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性

## 北海道大学・理 榆 孝

#### 概 要

競合する強・反強磁性交換相互作用をもつ絶縁性混晶 Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub> について,帯磁率 測定,磁化測定,中性子回折,高周波帯磁率測定の実験を行なった。これらの結果より,この 混晶の中間濃度付近の低温において,スピングラス状態が実現していることが明らかになった。 スピングラス状態とは,磁気的原子が全くランダムな方向を向いて凍結してしまった状態のこ とで,磁性不純物を含む希薄合金(金属スピングラス)において種々の報告がなされている。 しかし,この金属スピングラスとは機構の異なる,強磁性体と反強磁性体の絶縁性混晶におけ るスピングラス(Site model 絶縁体スピングラス)としては,これが最初の実験例であろう。 また,凍結温度の周波数依存性より,スピングラス状態への転移についての考察も試みた。

目 次

#### 概要

- 目 次
- §1 序 論
- §2 Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> と Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub>の結晶構造及び磁気的性質
- §3 実験方法
  - 3-1 試料作製
  - 3-2 帯磁率測定
  - 3-3 磁化測定
  - 3-4 中性子回折
  - 3-5 高周波帯磁率
- §4 実験結果
  - 4-1 帯磁率

### NIRE, Takashi

- 榆 孝
  - 4-2 磁化過程
  - 4-3 中性子回折
  - 4-4 高周波帯磁率
  - 4-5 凍結温度の周波数依存性
- §5 考察
  - 5-1 Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性
  - 5-2 スピングラス状態への転移
- 謝 辞

# 参考文献

§1 序 論

物性物理学の研究テーマは、より単純な対称性から、より複雑な対称性へと発展してきた。 そして今、最も熱心に研究されているのが、アモルファス半導体やスピングラスといったほと んど対称性のない、いわゆるランダム系についてであろう。

磁性におけるランダム系の研究も日増しに盛んになる様相を呈し、種々の研究報告がなされている。ここに報告する絶縁性混晶  $\operatorname{Rb}_2\operatorname{Mn}_{(1-x)}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Cl}_4$ の磁性もまた、ランダム磁性体の典型的な一例であろう。強磁性交換相互作用を担う Cr イオンと反強磁性交換相互作用を担う Mn イオンが結晶中にランダムに配列されるために、既成の強磁性とか反強磁性等とは異なった磁気的性質を示すであろうことが期待される。

さて、この  $\operatorname{Rb}_2\operatorname{Mn}_{(1-x)}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Cl}_4$ のランダム系としての性格、あるいはこの研究の意義を明確 にするために、ランダム磁性体の大まかな分類をしておこう。

- 1) 磁気的原子の配列が結晶格子点上にない、いわゆる非晶質固体であるもの
- 2) 磁性を示さない金属中に磁気的原子が点在しているもの(金属スピングラス)
- 3) 結晶格子点上に2種類以上の原子がランダムに配列されているもの(絶縁体スピングラス はこれにあたる)
- 3) については、さらに2つに分けることができ、
  - 3-a) Site model: 2種類以上の磁気的原子が格子点上にランダムに配列されたもの
  - 3-b) Bond model:磁気的原子は1種類であるがその間を結ぶ交換積分が2種類以上あり,

それらがランダムに配列されたもの

ここでスピングラスとは、磁気的原子のスピンが全くランダムな方向を向いて凍結してしま う磁性体のことである。2)の金属スピングラスにおいては、1975年に Edwardsと Anderson

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性

によって,新しい型の秩序相の存在が示唆されて以来、非常に多くの研究報告がなされている が、今のところ秩序相の存在を明確に証明する実験結果は得られていない。この金属スピング ラスの起源は、RKKY 相互作用と呼ばれる、振動しながら距離 r について  $1/r^3$  で減衰する比 較的長距離な相互作用であるとされている。しかし、これとは異なった機構によってもスピン グラス状態が実現するということが、Matsubaraらの GLP 理論<sup>2)</sup>や Oguchi らの ROP 理論<sup>3)</sup>等に よって提案された。それは、最近接イオン間の相互作用が支配的な系で、強磁性・反強磁性交 換相互作用が競合する場合に起こり得るというもので、絶縁体の混晶において予想される。こ のような種類のスピングラス(絶縁体スピングラスあるいは絶縁性スピングラス)には、3-a) Site model と 3-b) Bond model の 2 つが考えられるがこれらについての実験報告はほとんどな く、わずかに Bond model において、 $Eu_x Sr_{1-x} S^{4)}$ が報告されているにすぎない。 $Rb_2 Mn_{(1-x)} Cr_x Cl_4$ は、Site model におけるおそらく初めての実験報告<sup>5)</sup>であろうと思う。

Site modelにおけるスピングラスの機構を、模型化して (Fig. 1)に示した。



A-A int. : Ferro., B-B int. : Antiferro., A-B int. : Ferro.  $\times$  : frustrated bond Fig. 1

この図は、A-A間の交換相互作用が強磁性、B-B間の交換相互作用が反強磁性、A-B 間の交換相互作用が強磁性で、全ての相互作用は最近接イオン間にだけあるとした場合を示し たものである。Aの pure の結晶をBに少しづつ混ぜていくと、1-(b)図のようにAの中 にBが点在する状態になる。この場合は、A-B間の相互作用が強磁性なので、スピンは全て 同じ方向を向いて安定するが、Bの濃度が増えていくに従って、1-(c)図のようにB-Bが 対をなしている状態が出現するようになる。このようなイオン配置では、BとAの間の相互作 用を満足させるようにBのスピンの向きを決めると、B-B間の相互作用を満足させてやるこ とはできない。このようにイオンのスピンが限られた方向を向くことによっては、囲りの 全てのイオンとの間の相互作用を最低エネルギー状態に保つことができないことを、フラ

ストレーション"と言い,このフラストレーションによって,このような絶縁体におけるスピ ングラス状態が実現されるものと考えられている。

我々は、このような Site modelの典型的な例であることが期待される強磁性体  $Rb_2CrCl_4$  と 反強磁性体  $Rb_2MnCl_4$ の絶縁性混晶  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$  について種々の実験を行なった。

帯磁率,磁化過程の測定並びに中性子回折の結果は,中間濃度付近の低温においてスピング ラス状態が実現していることを強く示唆するものであった。また,交流帯磁率及び高周波帯磁 率の測定結果より求めた凍結温度と周波数の関係より,スピングラス状態への転移についても 考察を行なった。

 $\S 2 において, Rb_2 Cr Cl_4 \ge Rb_2 Mn Cl_4$ の結晶構造並びに磁気的性質について述べ, §3 に実験方法, §4に実験結果とその解説をまとめ, §5において,それらの結果をもとに,こ の混晶系の磁気的性質を議論し,さらにスピングラス状態への転移について考察する。

§ 2. Rb<sub>2</sub> MnCl<sub>4</sub> と Rb<sub>2</sub> Cr Cl<sub>4</sub>の結晶構造及び磁気的性質

反強磁性体  $Rb_2MnCl_4$  と強磁性体  $Rb_2CrCl_4$  はともに  $K_2NiF_4$ -type の結晶構造を持つ絶縁性結晶<sup>6),7)</sup>である。結晶構造を Fig. 2a. b に,格子定数を Table 1 に示した。



Fig. 2a



↑ Domain I ↑ Domain II



絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性

	f	
	$Rb_2MnCl_4$	$Rb_2CrCl_4$
	Antiferro	Ferro.
Critical Point	$T_{\rm n} = 57 {\rm K}^{10}$	$T_{\rm c} = 52.4 {\rm K}^{9)}$
Crystal Structure	$ m K_2 Ni  F_4 - type$	$K_2 Ni F_4 - type$
	$a = 5.05 \text{\AA}^{10}$	$a = 5.09 \text{\AA}^{11}$
-	$c = 16. 18 \dot{A}$	$c = 15.72 \text{\AA}$
Spin Direction	c — axis	c — plane
S	5/2	2
J	-6. 2K <sup>6)</sup>	7. 58 $\pm$ 0. 32 K <sup>9)</sup>
Anisotropy energy	dipolar	single ion
	$E_{\parallel c} \simeq -2 E_{\perp c}$	$P = 0.34 \pm 0.05 \mathrm{K}^{9}$
	$E_{\parallel c} \sim 10^{-16}  \mathrm{erg}^{10)}$	$D = 0.91 \pm 0.14 \text{K}$

Table. 1

$$\mathcal{X} = -J \sum_{ij} S_i \cdot S_j + D \sum_i S_i^{x^2} - P \sum_i S_i^{z^2}$$

 $Rb_2MCl_4(M=Mn, Cr) の M^{2+} イオンは Chemical unit cell の各コーナーと体心にあり,$ 各々 <math>c 面内の4つの Cl<sup>-</sup> イオンと c 軸上の2つの Cl<sup>-</sup> イオンによって 8 面体的に囲まれてい る。全体のイオンの配列は c 軸に対して垂直に層を成している。また,磁性イオン ( $M^{2+}$  イオ ン)を含む面と面の間に,非磁性イオンからなる2つの層があることと, c 軸の長さが a 軸の 約3 倍であることから, 2 次元磁性体の特徴を示す。

 $Rb_2MnCl_4 \ge Rb_2CrCl_4$ はともに Heisenberg 磁性体で,<sup>8),9)</sup> 中性子回折の散乱強度の温度変 化<sup>10),11)</sup>や帯磁率の温度依存性<sup>5)</sup>において, 2次元磁性体の特徴を顕著に現わすが,臨界温度 以下においては 3 次元オーダーする。これは小さいながらも無視できない面間相互作用が存在 するためと思われる。また,これらの臨界温度は,  $Rb_2MnCl_4$  が  $T_N \simeq 57 K^{10}$ ,  $Rb_2CrCl_4$ が  $T_c \simeq 52.4 K^{9)}$ である。

 $Rb_2MnCl_4$ は、dipolar energyによる異方性があり、 スピンをc軸方向にそろえている。<sup>10)</sup> また、  $Rb_2CrCl_4$ は single ion typeの異方性によって、c面が磁化容易面になっている。<sup>9)</sup>

主な磁気的性質を Table 1 に, Magnetic unit cell を Fig. 2b に示した。尚, Fig. 2b の図中 の矢印は Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> におけるもので, この磁気構造には等価な domainが 2 つあることが報告 されている。

 $Rb_2MnCl_4 \ge Rb_2CrCl_4$ は,格子定数もほとんど等しい同晶型であり,ともに絶縁体で,低温において  $Rb_2MnCl_4$ は反強磁性に,  $Rb_2CrCl_4$ は強磁性にオーダーすることから,これらの 混晶は絶縁体スピングラスにおける site model の典型的な例になりうることが期待できる。

## §3 実験方法

3-1 試料作製

 $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の試料作製は以下の手順で行なった。尚,この試料作製にあたって  $Rb_2MnCl_4$ と $Rb_2CrCl_4$ の単結晶成長についての論文<sup>14),15)</sup>を参考にした。

試薬特級の  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  をパイレックスチューブに詰め, 室温にてロータリーポンプで 2, 3日かけ脱水し, さらに, ディフュージョンポンプで, 100℃ ~ 200℃ まで熱しながら脱水 する。

99.9%の純度の RbCl と 99%の純度の CrCl₂ も,各々 200°C ~ 300°C まで熱しながら, ディフュージョンポンプで脱水する。

脱水した $MnCl_2$ ,  $CrCl_2$ , RbCl を, 作りたい試料 ( $Rb_2Mn_{(1-x)}CrCl_4$ )の濃度に合わせて混合し、乳鉢にてよく混ぜ合わせる。この作業は窒素ガスを中に通してあるドライボックスの中で慎重に行なう。

混合された [2RbCl+(1-x)MnCl<sub>2</sub>+xCrCl<sub>2</sub>]を,内側をカーボンコーティングした石 英管に入れ、ディフュージョンポンプで真空引きする。中の圧力が10<sup>-5</sup> Torr以下になったら、 石英管の温度を段階的に上げながら、さらに真空引きをする。温度が約300°Cで、 圧力が約 10<sup>-6</sup> Torr になったところで、一旦室温にもどし、封じ切る。 尚、石英管の内側のカーボン コーティングは、Crがシリカと反応する<sup>15)</sup>ためで、プロパンガスをアンプルの中に封入し、 外側からバーナーであぶることによって行なった。但し、このコーティングは厚く付き過ぎな いように注意しなければならない。コーティングが厚過ぎると、結晶化させる段階で、気咆が コーティングの隙間に付着し、単結晶化を妨げる要因になるからだ。

以上の一連の作業は、  $Rb_2MnCl_4$ ,  $Rb_2CrCl_4$  のいずれも水を吸い易く酸化され易い性質があるため、非常に慎重に行なった。

このようにして用意された石英管を、垂直に立てられた炉の中に入れ、約20時間程溶融させておき、ブリッヂマン法で結晶化させる。ここで用いたブリッヂマン法は炉の中の温度勾配

絶縁性スピングラス Rb2Mn(1-x)CrxCl4の磁性

を利用するもので、石英管の位置は固定し、炉全体の温度をコントロールして下げていくもの である。炉の中の温度分布(Fig.3)より、石英管の先端を炉の中心より、約10 cm下に設置 した。結晶化させるときの温度の下げ方は約5°C/h であるが、過冷却状態にならず、石英管の 先端にうまく単結晶の種ができ、それが少しづつ成長するように、先端の温度が試料の融点に なるまでは、比較的急激に温度を下げた。



Fig. 3 Temperature gradient in the furnace and the position of a quartz ampoule.

以上の手順によって,まず Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> を作製した。3回目にて,かなり大きな(10mx 15 mm× 20 nm)透明なオレンジ色の単結晶ができた。この単結晶は透明であることと,へき開が あることから容易に判別できる。さらに Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x</sub>) Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub> の Cr 濃度 x が 0. 03, 0. 05,\* 0. 1,\* 0. 2,\* 0. 21, 0. 3,\* 0. 35,\* 0. 38, 0. 45,\* 0. 58 (\*は仕込み濃度,他は化学分析によっ て決めた)のものを作ったが, x が大きくなるに従って大きな単結晶を作るのが困難であった。 これは Rb<sub>2</sub>Cr Cl<sub>4</sub> の単結晶を作るのがひどく難しい<sup>15),16)</sup>ことと関係があるようだ。その後, まず Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> と Rb<sub>2</sub>Cr Cl<sub>4</sub> の単結晶を作ってから, それらを粉末にし混ぜ合わせて, Rb<sub>2</sub> Mn<sub>(1-x)</sub> Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub> の単結晶を作った方が, 大きな単結晶が得られ易いということがわかった。 § 4 - 4, § 4 - 5 における帯磁率測定に使った x = 0.4\*, 0. 45,\* 0. 5\* の試料はこの方法 によるものである。

尚,得られた混晶は、中性子散乱及びESRでわかる範囲において homogeneous であった。 この混晶中に Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> あるいは Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> のかなり大きな ( $\geq$ 100Å) クラスターができて いるとすれば、中性子回折や ESR の測定において、各々の pure の結晶の磁気的性質が何ら かの形で現われるはずである。しかし、例えば x = 0.58 の中性子散乱には、 Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> のよ うな反強磁性の対称性や、 Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> のような強磁性の対称性は現われない。このことは、他 の試料や ESR においても検証されており、これらの混晶の中には少なくとも、数百Å以上の サイズのクラスターは存在しないと言える。また、中性子回折で求めた x = 0.1, 0.3, 0.58 の格子定数 (Table. 2)が、ほぼ濃度に応じたものになっていることや、散乱パターンの半値 幅が濃度によらずほとんど一定であることも homogenity を保障するものであろう。

Table. Z	$\operatorname{Kb}_2\operatorname{Min}_{(1-x)}$	$r_x Cl_4$	の格士正叙

T-11- 0 DI M

	x = 0	x = 0.1	x = 0.3	x = 0.5 8	x = 1
a	5. 05	5. 1	5. 1	5. 1	5. 09
с	16. 18	16. 2	16. 1	15. 9	15. 72

#### 3-2 帯磁率測定

帯磁率は 200 mg程度の単結晶試料を用いて、交流法で測定した。サンプルに交流磁場 h(t)=  $h_0 \sin \omega t$  をかけるとき、サンプルの断面積(S)を横切る磁束を $\mathcal{O}(t)$ とすると pick up コイルに生ずる起電力(E(t))は

$$E(t) = -n \frac{d\Phi(t)}{dt} = -n S \omega (1 + 4\pi \chi) h_0 \cos \omega t \qquad (3-1)$$

で与えられる。ここで n は pick up コイルの巻き数である。pick up コイル中にサンプルがある時とない時の出力の差をとれば

$$\Delta E = n \, S \, \omega \cdot \, 4\pi \chi h_0 \tag{3-2}$$

となり、帯磁率が求められる。実際の帯磁率の絶対値は、標準試料( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )で決めた 比例定数によって求めた。尚、一般に交流帯磁率は $\chi = \chi' - i\chi''$ と表わされ、虚数部分を含む が、これは位相の遅れに対応する。今回の測定では Lock-in Amp. を使って位相を合わせ、 帯磁率の実数部分のみをとり出した。

振幅約3 Oe, 周波数 20 ~ 2000 Hz の交流磁場で帯磁率を測定し, サンプルに直に接触さ

-232 -

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性

せた Au(Fe: 0.07%) - Ag 熱電対で温度を測定した。測定装置の概略図を Fig. 4 に示した。

尚,現在はコンピューター制御による完全自動測定 がなされている。これは,温度を設定し,温度コン トローラーによって温度を安定させ,その温度を読 み取り,サンプルがコイル内にあるときの起電力を 測定し,Stepping Motorによってサンプルを引き 上げ,空のときの起電力を測定し,帯磁率を求め, 温度とともに記録し,X-Yレコーダーに打ち出す という一連の操作を全てコンピューターによって制 御するもので,この測定系の概略図を Fig.5 に示 した。



3-3 磁化測定

磁化は、我々の研究室で試作した磁化測 定装置<sup>17)</sup>と60 kOe の超電導マグネットを 使って測定した。尚、試料は x = 0.21, 0.3 及び 0.58 の 200 mg 程度の単結晶を用 いた。この測定方法は、一定周期で連続的 に試料を引き抜いて、検出コイルに誘起す る交流の誘導起電力を検出するもので、この 測定においては、10 Hz の振動数でクラン クを回転させ、コネクティング・ロッドに よって往復運動に変換し、ピックアップコ イルにて起電力を検出した。装置の概略を Fig.6 に示す。 クランクの半径を a.コネ クティング・ロッドの長さを b とすると、 サンプルの位置は定数を除いて時間的に



$$y(t) = a \sin \omega t + \sqrt{a^2 \sin^2 \omega t - a^2 + b^2}$$
 (3-3)

と変化する。サンプルが(3-3)式の運動をすれば、磁化も同じ時間変化をし、ピックアップ コイルに生じる起電力V(t)は 榆

孝



Fig. 6 磁化測定装置

$$V(t) = \alpha \frac{dM}{dt}$$

(3-4)

より

 $V(t) = a\omega M_0 \alpha [\cos \omega t + \text{higher harmonics of } (\omega t)] \qquad (3-5)$ 

と与えられる。ここで,αは装置に固有の定数である。この交流起電力を交流電圧計を用いて 直流に交換すると,サンプルの磁化に比例した出力が得られ,標準サンプルを用いて得られた 比例係数によって磁化が求められる。実際の測定においては,磁場を連続的に変化させ,その 磁場と磁化を X-Y レコーダーに出力させ,磁化曲線を得る。

3-4 中性子回折

中性子回折の実験は、東大物性研平川研究室の協力を得、日本原子力研究所東海研究所の3 号炉(JRR-3)並びに2号炉(JRR-2)で行なった。3号炉においては、2.50Åの波長で、 2軸のスペクトロメーターを使い、モノクロメーターにはGe(111)反射を用いた。また2号 炉においては、2.44Å及び1.64Å(臨界散乱)の波長で、3軸のスペクトロメーターを使い、モ ノクロメーターにはパイログラファイトの(002)反射を用いた。試料はRb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の Cr 濃度 x が 0.03, 0.1, 0.2, 0.35 のものは単結晶で、x が 0.3, 0.58のものについては単結晶と 粉末試料を用いて行なった。この実験は磁気散乱によって、磁性イオンのスピン構造を調べる

絶縁性スピングラス Rb2Mn(1-x)CrxCl4の磁性

のが主な目的であった。

磁気散乱は、中性子のスピン $S_N$ とイオンのスピンSとの間の磁気双極子相互作用

$$V_{\rm d} = \frac{2 g_{\rm N} \mu_{\rm N} \mu_{\rm B}}{r^3} \left( \boldsymbol{S}_{\rm N} \, \boldsymbol{S} - 3 \, \frac{(\boldsymbol{S}_{\rm N} \cdot \boldsymbol{r}) (\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{r})}{r^2} \right) \tag{3-6}$$

の散乱ベクトル sのフーリエ成分  $\int e^{isr} V_d dr$  で計算され,その散乱振幅  $b_m$  は

$$b_{\rm m} = 2 \left( \frac{1.91 e^2}{m c^2} \right) S f_{\rm m} \cdot \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{S}_{\rm N} \tag{3-7}$$

となる。 $f_m$ は磁気形状因子、qは磁気相互作用ベクトルである。qは、イオンにおける磁気 モーメントの方向と、散乱ベクトルSの方向の単位ベクトルを各々e, kとすると、

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{e} - \boldsymbol{k} \left( \boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{k} \right) \tag{3-8}$$

で定義される。qの大きさは $e \ge k$ のなす角を $\alpha$ とすると

$$|\boldsymbol{q}| = \sin \alpha \qquad (3-9)$$

となるので散乱強度を観測することによって,磁気構造を 知ることができる。

磁気散乱や臨界散乱強度の温度変化の測定においては, Au(Fe: 0.07%)-Ag熱電対によって温度を測定した。

尚,この中性子回折によって、 $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の各 濃度における格子定数を求める(前述の Table 2 に示す) と共に、この混晶の homogenity も確めた。



3-5 高周波帯磁率測定

この実験は、スピングラスへの凍結温度と思われる帯磁率のカスプの位置の周波数依存性を 調べるために行なったもので、LC 共振を利用して、共振周波数のずれより、帯磁率を求める 装置を作製し、その装置を用いて約 900 kHz, 2 MHz, 10 MHz の周波数で測定を行なった。

この装置は、NMR 用の発振器とサンプルを出し入れして L(インダクタンス)を変化させる ためのコイル、並びに frequency counter からなる発振系と、コイルのまわりのヒーターと そのための定電流電源、並びにサンプルホルダーに取り付けられた熱電対と µV 電圧計からな る。コイルとサンプルホルダーはクライオスタットの中に置かれ、サンプルホルダーを上下さ せることによって、サンプルをコイル内に出し入れする。コイルは中をくり抜いてある芯にき

っちりと巻かれ,この芯は非磁性体であること,絶縁体であること,低温に強いことからベー クライトを用いている。またサンプルのコイルに対する体積比を稼ぐため,ベークライトは非 常に薄く加工してある。サンプルホルダーもまた同じ理由でベークライトを用いており,強度, 熱伝導性のかね合いから上部はキプロニッケルにつながれている。但し,ベークライト部分は かなり長くなければならない(この装置においては約30 cm)。なぜなら,キプロニッケル部 による表皮効果によって,共振周波数が影響を受けるからである。またヒーターは,コイルの 囲りに絶縁してかぶせてある無数の穴のあいたステンレス管に巻いた。これは,ある程度熱容 量のあるものを介した方が温度コントロールがし易すいと考えたからである。熱電対は低温に おける精度のよい Au (0.07% Fe) - Cu を,サンプルに直に付けて用い,規準点はサンプル ホルダーの先で液体 He につかっている。測定系の概略図を Fig.7 に,クライオスタットに 入る末端の測定装置を Fig.8 に示す。



Fig. 7

Fig. 8

この測定の原理は、コイルの中にサンプルを出し入れし、コイル内の透磁率の変化、すなわ ちコイルのインダクタンスの変化によって共振周波数がずれるのを測定するもので、コイルの 内部にサンプルがないときと、あるときの共振周波数よりサンプルの帯磁率を決定することが できる。

サンプルをコイルの中に入れてない(空の)ときの共振周波数は

絶縁性スピングラス  $\operatorname{Rb}_2\operatorname{Mn}_{(1-x)}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Cl}_4$ の磁性

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_0 C}} \tag{3-10}$$

である。インダクタンスは

$$L_0 = \alpha \,\mu_0$$
 (3-11)

であるが、コイル内部の透磁率はほぼ真空の透磁率 ( $\mu_0 = 1$ ) とみなしてよいので、

$$L_0 = \alpha \tag{3-12}$$

となる。サンプルをコイルの中に入れたときの共振周波数は

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{3-13}$$

で,このときのインダクタンスは

$$L = \alpha (1-\beta) \mu_0 + \alpha \beta (1+4\pi \chi) = \alpha + \alpha \beta 4\pi \chi \qquad (3-14)$$

である。ここでβは、サンプルのコイルに対する体積比。(3-14)、(3-13)、(3-12) (3-10)より

$$\chi = \frac{L - \alpha}{4\pi \alpha \beta} = \frac{1}{4\pi \alpha \beta} \left( \frac{1}{4\pi^2 C f^2} - \alpha \right) = \frac{1}{4\pi \beta} \left\{ \left( \frac{f_0}{f} \right)^2 - 1 \right\}$$
(3-15)

となり、 $f_0 \ge f \ge \eta$ 定することにより帯磁率を求めることができる。実際の測定は、400 mg 程度の単結晶を用いて c 面方向に磁場がかかるようにし、絶対値は鉄ミョウバンを標準試料と して、比例係数を求め計算した。尚、一般に交流透磁率は  $\mu = \mu' - i\mu''$  と表わされ、虚数部分 を含むが、インダクタンス  $L_0$  の中に透磁率  $\mu' - i\mu''$  のサンプルを挿入すると、そのインピー ダンス

$$Z_0 = R_0 + i \left(\omega L_0 - \frac{1}{\omega C_0}\right)$$
 (3-16)

は,

$$Z = R_{0} + i \{ \omega L_{0} (\mu' - i \mu'') - \frac{1}{\omega C_{0}} \}$$
  
=  $R_{0} + \omega L_{0} \mu'' + i (\omega L_{0} \mu'' - \frac{1}{\omega C_{0}})$  (3-17)

となる。従って、共振周波数は $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}}$ から $\omega = \frac{1}{\sqrt{\mu' L_0 C_0}}$ へと変化し、 $\mu'$ のみを

測定していることになる。ちなみに, μ"は Q 値の変化に寄与する。

この装置を使って、周波数 10. 4MHz で測定した鉄ミョウバンの帯磁率を Fig. 9a, b に示した。図の破線は Curie law を示すもので、かなりよく一致している。



#### §4 実験結果

4-1 帯磁率

 $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の x = 0.03の試料の帯磁率の温度変化を f = 200Hzで測定した結果を Fig. 10 に示す。(以下,この§4-1では全て f = 200Hz で測定したものである。)帯磁率 は,低温にいくに従って、2次元反強磁性体特有の広がりを持ったピークから、 $\chi_{\perp}$ (c軸に 垂直方向の帯磁率)と  $\chi_{\parallel}$ (c軸方向の帯磁率)に分離していく。 このことは、この分離点以 下で反強磁性に3次元オーダーしていることを示し、ネール温度は約54.5Kと  $Rb_2MnCl_4$ の ものよりも若干低くなっている。

x = 0.05の帯磁率の温度依存性を Fig. 11 に示す。これも約50K以下で、反強磁性にオー ダーしていると思われるが、さらに低温において帯磁率が再び大きくなる傾向を示す。これは、 ネール温度が pure の  $Rb_2MnCl_4$  に比べて、 Cr 濃度 x を増していくに従って、比較的急激に

-238 -

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性



下がっていくことと共に、フラストレーション効果によるものとも思われるが、 Cr 濃度がそれほど大きくない (Cr-Cr pair の確率が小さい)ので、 むしろ競合する異方性によるものと思う.<sup>18)</sup> SUS. (emu/mole)

Fig. 12 に x = 0.1 のもの示す。  $\chi_{\perp}$ と  $\chi_{\parallel}$  にわずかに異方性が見られるが, 4.2 K まで,それらの値は上昇し続ける。低温 においてどのような状態になっているのか は,この実験だけからではわからないが, 前述の x = 0.05 の場合と同様に, これも 競合する異方性のためと思われる。 x = 0.21, 0.3 のものを Fig. 13, Fig. 14 に示す。 これらを見ると常磁性帯磁率 のように,温度が下がるにつれて,帯磁率 が大きくなっているが,さらに低温におけ る帯磁率を測定すると(Fig. 15, Fig.16) それらの値は頭打ちになって,再び下がり



-239 -



始め,常磁性帯磁率のようには発散しない。このことは、これらの濃度付近の低温において, なんらかの秩序相が存在している可能性がある。また、これらの帯磁率が頭打ちになって下が り始める温度は、各々約4Kと約5Kである。

絶縁性スピングラス  $\operatorname{Rb}_2\operatorname{Mn}_{(1-x)}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Cl}_4$ の磁性

Fig. 17, Fig. 18, Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21 に x = 0.38, 0.4, 0.45, 0.5, 0.58 のもの を示す。これらの帯磁率は温度が下がるにつれて上昇し、各々約5.6K, 5.9K, 8.0K, SUS. (emu/mole) SUS. (emu/mole)



-241-

11.7K, 11.1Kをピークに下降し始める。このように帯磁率の温度依存性にカスプが現われ るのは、金属スピングラスにおいても報告されており、スピングラスの一つの特徴となってい る。このような絶縁体においては、フラストレーションをともなう協力現象が、帯磁率のピー クの温度以下で結晶のかなりの広い領域に広がり、スピンを各々ランダムな方向に押え込んで しまうため、外部磁場に対する感受率である帯磁率が、小さくなっていくものと思われる。こ の帯磁率のピークを与える温度は、それ以下でスピンがランダムな方向を向いて凍結されると いう意味で、凍結温度  $T_f$  と呼ばれる。これらの温度の  $T_f$  は、各々約5.6K、5.9K、8.0K、 11.7K、11.1Kで、それらの温度以下では、スピングラス状態が実現しているものと思われ る。

pure の  $Rb_2 Cr Cl_4$  についても c 軸方向の帯磁率の測定を行なったので、その結果を Fig. 22 に示じた。この帯磁率は、すでに報告されているキューリー温度<sup>9)</sup>に非常に近い 53.2 K付 近にピークを持ち、さらに低温において、だらだらと下降している。これは面内にある非常に 強い異方性磁場のためで異方性の温度変化が反映したものである。



4-2 磁化過程

x = 0. 21, 0.3 及び 0.58 の *c* 軸方向と *c* 軸に垂直な方向の磁化過程を 4.2 K で測定した。 Fig. 23a.b, Fig. 24a.b に各々 x = 0.21, 0.3 のときの磁化過程を示す。 これらの図は,





まず磁場を上げながら磁化を測定し、その後磁場を落しながら磁化を測定したもので、両者は ほぼ一致しており、ヒステリシスもない。また、モーメントは小さく、常磁性のようなブリル アン関数に従うものでもない。明らかに強磁性の磁化過程とも異なっている。従って*x*=0.21、 0.3の低温において、反強磁性もしくは反強磁性のような磁化されにくい状態が実現している



ものと思われる。しかし、pure の  $Rb_2MnCl_4$  のような、 c 軸方向と c 面方向における異方性 はほとんど見られない。従って pure の  $Rb_2MnCl_4$  と同じ、c 軸が容易軸の反強磁性とは異な っているものと思う。

Fig. 25a.b に x = 0.58 の磁化過程を示す。 x = 0.21, 0.3のものに比べるとモーメントは 大きく,若干飽和する傾向が見られる。特に c 面方向の磁化は, c 軸方向のものに比べると低 磁場で急に立ち上がっており、ヒステリシスも若干見られる。尚、このときの磁場の sweep



速度は 50 Oe/sec である。 しかし, 強磁性のような急激な飽和過程は示さず, 50 kOe まで 徐々に増加していく。従って強磁性ではないが相対的に c 面が磁化容易面になっており, 勿論 常磁性でも反強磁性でもない状態が実現しているものと思われる。

4-3 中性子回折

まず Fig. 26 に  $K_2$ Ni  $F_4$  – type の  $a^* - c^*$  面内における逆格子を示す。この逆格子空間内の 指数(200), (006)等に核散乱が(100), (103)等に磁気散乱が観測される。図中の Mag-

-245-



netic I, Magnetic II は, Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> において 2 種類の Magnetic domain が存在するこ とに対応している。(Fig. 2b 参照)

x = 0.03, 0.1, 0.3の低温における中性子回折においては、 $Rb_2MnCl_4$ と同じ指数のと ころに散乱が観測された。約8Kでの(100), (200), (006)における散乱パターンを各々 Fig. 27, Fig. 28, Fig. 29 に示す。尚,縦軸は counts / 60 sec である。また、 $Rb_2MnCl_4$ と 同じように 2 種類の Magnetic domain が存在することも確められた。従って x = 0.03, 0.1,0.3 のものは、 $Rb_2MnCl_4$ と同じ結晶構造を持ち、その磁気構造は、 $Rb_2MnCl_4$ と同じ反強 磁性の周期的構造であることがわかった。また x = 0.1, 0.2, 0.3の(100)における散乱強



Fig. 27

-246-

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性







度の温度変化を Fig. 30, Fig. 31, Fig. 32 に各々示す。これらの散乱強度は,低温にいくに従って,ある温度を境に有限な値を持ち,増加していく。この温度は一般に磁気的な秩序状態への転移温度であり,x = 0.1, 02, 03のそれらは約50K,40K,40Kと求められた。さらに正確な転移温度を知るために臨界散乱の実験も行ない,散乱強度の温度変化にピークのでる位置から,各々の転移温度を約45K,30K,30Kと決めた。(このときの散乱強度の温度変化を Fig. 33a.b に示す)以上のことから,Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の $x \le 0.3$ においては、低温において反強磁性状態になっているものと考えられる。しかし Fig. 27, Fig. 28, Fig. 29に示したx = 0.03, 0.1, 0.3 の散乱パターンを注意深く見ると,磁気散乱を表わす(100)のピ

-247-



ークの高さが、核散乱のものに比べて、*x*が大きくなるに従って相対的に小さくなっていく傾向がある。このことに関しては、他の実験結果も合わせ§5において考察してみようと思う。

x=0.58の7K における散乱パターン をx = 0.3 o 5 Kにおける散乱パターンと 共に Fig. 34 に示す。この x = 0.58 にお いては、Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>における核散乱の位置 にしか散乱が観測されなかった。このこと は結晶構造は Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>と同じではあるが 磁気構造は Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>と同じ反強磁性の周 期的構造にはなっていないことを示す。 x = 0.35においても同じ結果が得られた。 また、この核散乱の強度は温度変化せず Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub>のような強磁性の周期的構造を 持たないことが明らかになった。Fig.35に x = 0.58の(111)における散乱強度の温 度変化の測定結果を示す。以上のことより、 x=0.58の低温においては,周期的な磁気 構造が形成されていないと言える。

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性





Fig. 34

-249-





# 4-4 高周波帯磁率

Fig. 36a.b.c に § 3-5 で説明した帯磁率測定法によって、サンプルがコイル内にない (空 の)ときの周波数(f)が各々876kHz, 2.31MHz, 10.4MHz で測定した x = 0.5の帯磁率 の温度依存性を示す。(これらの帯磁率に少しバラッキが見られるが、これは、共振周波数が サンプルのコイル内での位置によって微妙に変化するためであり、この実験においては全ての



Fig. 36a

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性



操作を手動で行なっているので、多少のバラッキはやむを得ないものと思う。しかし、帯磁率の温度変化の概況を見たり、最大値を与える温度のおおよその値を決めるのには差支えないであろう。) これらの帯磁率の温度依存性は、§4-1で示した交流法による低周波帯磁率の温度依存性と同じようにカスプを持つ。

しかし、交流法で測定したものに比べるとカスプが少しくずれて、なだらかな山になっており、帯磁率の最大値を与える温度は高温側にずれている。(Fig. 37 参照)

このことは、測定周波数が高くなるにつれて帯磁率の最大値が小さくなっていき、その値を与 える温度が高くなっていくことを示す。このことは、他の濃度のときにも同じような傾向が見 られ、x = 0.4 of = 879 kHz、2.31MHz 、10.4MHz で測定したものを Fig. 38a.b.c に x = 0.58 of f = 2.31 MHz、10.4MHz で測定したものを Fig. 39a.b に、そしてx = 0.38 c0.3 のf = 10.4 MHz で測定したものを Fig. 41 に示した。(これらの $T_f \ge \chi_{\text{max}}$ の値は § 4 - 5 の Table 3 と Table 4 にまとめてある。)



絶縁性スピングラス  $\operatorname{Rb}_2\operatorname{Mn}_{(1-x)}\operatorname{Cr}_x\operatorname{Cl}_4$ の磁性







4-5 凍結温度  $(T_f)$ の周波数 (f) 依存性

この節においては、 $\S 3 - 5$ の高周波帯磁率測定によって決めた凍結温度 $(T_f)$ と $\S 3 - 2$ の 帯磁率測定によって求めた  $T_f$ の周波数(f)依存性を報告する。従ってここでの  $T_f$ は、 $\S 4 - 1$ で説明したように、帯磁率の温度依存性におけるカスプのピークの位置を示す。

Fig. 42 に x = 0.5 の交流法において f = 20Hz , 20Hz , 2 kHz で測定した帯磁率の温度依存性を示す。これを見るとわかるように、fが大きくなるに従って、 $T_f$  は高くなっていき、帯磁率の最大値は、小さくなっていく傾向がある。

Fig. 43, Fig. 44 に x = 0.45, 0.4のときの f = 20 Hz, 200 Hz, 2kHz で測定した帯磁率の温度変化を示す。これらも x = 0.5 と同じ傾向を示す。

このように、 $T_f$  が f の増加とともに高温側にずれていく傾向は、 $\S 4 - 4$ の高周波帯磁率 においても報告したが、ここで再び交流法による結果と合わせて、Table 3 と Fig. 45 に示す。

この表を見るとはっきりわかるように、測定した全ての濃度にわたって、 $T_f$ はfの増加とともに高温側へずれていく。しかし、pureの $Rb_2CrCl_4$ の周波数依存性を調べたところ、キューリー温度には何らの周波数依存性もないことがわかった。このように $T_f$ がfに依存する傾向は、スピングラスを特徴づけるものであると考えられる。

この $T_f$ とfとの関係については、Tholence がいくつかの種類のスピングラスについて調

絶縁性スピングラス Rb2Mn(1-x)CrxCl4の磁性



ベ次の関係式が成り立つことを示した。<sup>19)</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E}{T_f - T_0} \quad (4-1)$$

$$( \zeta \zeta \mathfrak{r} \tau = 1/f)$$

Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の x = 0.5 のと きの  $T_f \ge \tau$  (= 1/f)を片対数グラ フにプロットしてみると Fig. 46 の ようになり, (4-1)式の  $\tau_0$ ,  $T_0$ , Eに適当な値を与えると,実験結果 は非常によい一致を示した。このと きの  $\tau_0$ は6×10<sup>-12</sup> $\lesssim \tau_0 \lesssim$  3× 10<sup>-10</sup> sec,  $T_0$ は5.4±0.7K, Eは120±25Kである。またこの ときの  $T_0$ が約5Kというのは,熱残 留磁化の緩和現象の測定から得られ SUS. (emu/mole)



-255-

# Table 3 $T_f$ の周波数 (f) 依存性

(単位:K)

f	20Hz	200Hz	2 kHz	880 kHz	2.31MHz	10.4MHz
$\tau (=1/f)$	$5.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-8}$
x = 0.3		5. 0				9. 0
0. 38		5.6				7.6
0.4	5. 6	5.9	6. 6	6. 9	7. 8	8. 0
0.45	7.4	8. 0	8. 2			
0. 5	11. 1	11. 7	12. 7	17. 0	19. 0	19. 7
0. 58		11. 1			20. 4	21. 7



た転移温度とも非常によく一致する。Fig. 47 にこれらの $\tau_0$ ,  $T_0$ , Eの値を使って、 $\log(\tau/\tau_0)$  と $(T_f - T_0)^{-1}$ の関係を示した。これらはほぼ linear な関係にあり、このことからも、 Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の少なくとも x = 0.5における  $T_f$  と  $\tau$  との関係は(4-1)式に従うと言 えよう。



また, x = 0.4においても, (4-1)式をあてはめると $\tau_0 \simeq 4 \times 10^{-14}$  sec,  $T_0 \simeq 2$ K,  $E \simeq 90$ となる。

(4-1)式はガラス転移における Fulcher law<sup>21)</sup>として知られており,このことからスピ ングラスへの転移はガラス転移であるというふうに考えることもできるであろう。しかし,( 4-1)式は,系の固有時間  $\tau$  が $T = T_0$  で発散するというふうにも考えられ,この考え方に基 づくと、 $T = T_0$ において相転移を起こすと考えることもできる。このことに関しての考察は §5において行なう。

また  $\chi_{max}$  の f 依存性も Table 4 にまとめておいた。  $\chi_{max}$  の絶対値は試料の形にも 依存す るので、全ての値を直接比較することはできない。しかし、同じ濃度の同じ測定手段によるも のは、全く同じ試料によって測定されている。その範囲内において  $\chi_{max}$  は f の増加とともに 減少する傾向を示す。

	交 流 法			共 振 法			
f	20Hz	200Hz	2 kHz	880 kHz	2.31 MHz	10.4MHz	
$\tau (=1/f)$	$5.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-8}$	
x = 0.3		$4.6 \times 10^{-2}$				$4.4 \times 10^{-2}$	
0. 38		0.5				0. 13	
0. 4	1. 38	1. 28	0. 88	0. 79	0. 82	0.36	
0. 45	19.4	18.3	17. 1				
0. 5	39. 2	38. 5	35. 8	18. 1	17. 7	9. 5	
0. 58					24. 0	12.6	

Table 4  $\chi_{max}$  の f 依存性

(単位: emu/mol)

# §5 考 察

5-1  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の磁性

§4-1から§4-5において、 $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ に対する実験結果の報告と簡単な解説 を行なった。これらの結果より、 $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の中間濃度付近の低温において、スピン グラス状態が実現しているのは、ほぼ間違いないことと思う。

測定を行なった試料は  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の Cr 濃度 x が 0.03 から 0.58 の 12 種類(0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.21, 0.3, 0.35, 0.38, 0.4, 0.45, 0.5, 0.58) と pure の  $Rb_2$  Cr Cl<sub>4</sub> の合わせて 13 種類である。

以上の実験結果より、x = 0.03, 0.05 においては、帯磁率測定、中性子散乱実験から各 々約54.5K、50K以下で反強磁性にオーダーしていると見てよいであろう。ただし、0.05 に おいては、競合する異方性によって磁化容易軸が若干 c 軸より傾いていると思われる。

x = 0.1, 0.2, 0.3においては、中性子散乱実験より各々約45K,30K,30K以下で反 強磁性にオーダーしていると思われるが、帯磁率の温度変化にそれらの温度で異常がみられな いことから、これには若干の疑問が残る。このことに関しては、中性子散乱実験における磁気 散乱強度が、濃度が増えるに従って小さくなっていくことや、磁気散乱強度の温度変化が比較 的緩慢であること、それにx = 0.3において高周波帯磁率の $T_f$ が低周波帯磁率の $T_f$ よりも大 きく、fがそれらよりもはるかに高い中性子散乱の磁気散乱に異常が見られる温度は、それよ りもさらに大きいこと等から、緩和時間が非常に長いスピングラス的な状態が実現しているも

絶縁性スピングラス Rb2 Mn(1-x) Crx Cl4 の磁性

のと思う。つまり、x = 0.1, 0.2, 0.3 においては各々約45K,30K,30K付近で、2つ の Sublattice においてスピンの期待値が値を持ち始めるが、フラストレーション効果によって普 通の反強磁性のようなシャープな転移は示さず、低温まで徐々にそれらの期待値が大きくなっ ていくものと思う。ただ、x = 0.21, 0.3 の磁化過程に、それ程大きな異方性が見られない こと、特にx = 0.3 における初期帯磁率が $\chi_{\parallel}$  (e 軸に平行)と $\chi_{\perp}$ (e 軸に垂直)でほとんど 差のないことから、競合する異方性によって、磁化容易軸はe 軸からかなり傾いているものと 思われる。したがって、これらの濃度の低温においては、緩和時間の非常に長い(スピングラ ス的な) O. A. F 相、あるいは O. A. F 的なスピングラス状態が実現しているものと考えられ る。

x = 0.35から0.58においては、中性子散乱実験で磁気散乱が見られないことから、低温においても周期的な磁気構造は形成されていない。しかし、磁化過程や帯磁率の温度依存性より、明らかに常磁性相とは異なり、帯磁率の温度変化にカスプがでることや、 $T_f$ がfに依存すること等からも、これらの中間濃度付近の低温においては、スピングラス状態が実現しているものと思う。ただし、帯磁率や磁化過程に現われる異方性よりスピンはc面内でランダムに凍結されているものと思われる。Fig.48に各濃度における凍結温度と転移温度並びに低温におけ



-259-

る状態を示した。

以上  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の中間濃度付近の低温において、スピングラス状態が実現している ことが、ほぼ明らかになった。これは、 site model 絶縁体スピングラスにおける最初の実験 例である。しかし、  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ においては、交換相互作用が競合するばかりでなく、 異方性も競合しているので、これらを理論的に解明するには、従来のスピングラスに O.A.F の考え方もとり入れなければならないものと思う。

5-2 スピングラス状態への転移

さて次に、スピングラス状態が熱力学的に平衡な相であるかどうかということが問題になる と思うが、 $\S4-5$ で述べた  $T_f$ の f 依存性についての実験結果はこのことに対する一つの足 掛りになるものと思う。

§4-5 で述べた通り、少なくともx = 0.5付近においては、(4-1)式 [Fulcher law]

$$\tau = \tau_0 \ \exp \frac{E}{T_{\rm f} - T_0}$$

が成り立っていて、このことはスピングラスへの転移はガラス転移であると考えるのが、一番 自然であるような気がする。このような立場に立てば、スピングラス状態は一種の緩和現象で あり、熱力学的に平衡な相とは言えない。実際、今まで確立されているところの熱力学に従え ば、相転移はなんらかの物理量に、それと共役な物理量の変化に対して不連続が生じなければ ならないが、現在まで発表された種々のスピングラスの実験結果の中にはわずかに  $\chi_2$  の発散 等が報告されているにすぎない。

しかし、このような物理量の不連続をもって相転移と定義するのが、自然を記述する最も本 質的な方法であるとは限らない。そこで仮に、系の固有時間の発散をもって相転移と定義すれ ば、今まで一般に相転移と思われていたものも含め、スピングラス状態への転移もまた相転移 と考えることができるのではないかと思う。(4-1)式で*E*を小さな値にすると*T* =  $T_0$ にお いて非常にシャープに  $\tau$  が発散し(Fig. 49 参照)、このことは今まで一般に言われている相 転移に対応しているものと思われる。したがって、このような立場に立てば、スピングラスの 特徴は、*E*の値が非常に大きいことが本質的なことであり、このことがシャープな相転移をも たらさない理由なのであると考えることができる。(Fig. 50 参照) このことはまた、*E*の大 きさがフラストレーションの度合いのような意味合いを持つことを示唆している。例えば、 Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>においては、pure の Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> の *E* は非常に小さく、従って反強磁性へ シャープな相転移を起こすが、Cr 濃度が増えるにしたがって、フラストレーションの度合い



が大きくなり、(もちろん中間濃度付近に上限があるが)、それにつれてEも大きくなるもの と考えることができる。実際、x = 0.4におけるEは約90で、x = 0.5におけるEは約120 と求められている。また Tholence の論文に報告されている金属スピングラスのCuMnについ ては、Mn 濃度が 3.3%のときのE が 40 で、4.6%のときが 59、8%のときが 71、絶縁体 スピングラスの Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S については、Eu 濃度が 10%のとき 4.5 で、20%のときが 11.4 40%のときが 13.9 となっていて、<sup>19)</sup> これらの濃度によってEが大きくなる傾向は、濃度が増 えるに従ってフラストレーションの度合が大きくなっていくことに対応していると考えられる。 (Table 5 参照)

以上のように、スピングラスの特徴が緩和時間の非常に長いことであるというのは、1975 年の Edwards と Anderson の論文<sup>1)</sup>においても指摘されており、それゆえ彼らはオーダーパ ラメーターとして、座標 r での長時間平均  $q = \lim_{t \to \infty} \langle \sigma_r(0) \sigma_r(t) \rangle_T \rangle_{av}$  を導入したのだ と思う。しかし、この量を実際に計算するのは大変なので、彼らはレプリカ法によってオーダ ーパラメーター  $q_{\text{EA}}$ を  $q_{\text{EA}} = \lim_{r \to 0} \langle \sigma_j^{\alpha} \sigma_j^{\beta} \rangle$ 、( $\alpha \neq \beta$ )と定義した。しかし、これには時間 t

Table 5

CuMn	$(x)$ $(E)$ $(T_0)$	3.3 % 40 18.4	4.6 % 59 25.5	8 % 71 36. 5	
AuFe	(x) (E) (T <sub>0</sub> )	10 % 81 29. 1			
$\operatorname{Eu}_{x}\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{S}$	(x) (E) (T <sub>0</sub> )	10 % 4. 5 0. 09	25 % 9. 0 0. 71	30 % 9. 9 1. 00	40 % 13. 9 1. 35
$\mathrm{Rb}_{2}\mathrm{Mn}_{(1-x)}\mathrm{Cr}_{x}\mathrm{Cl}_{4}$	(x) (E) (T <sub>0</sub> )	40 % 90 2	50 120 5		
$\operatorname{La}_{1-x}\operatorname{Gd}_{x}\operatorname{Al}_{2}$	$ \begin{array}{c} (x) \\ (E) \\ (T_0) \end{array} $	4. 6 0			

が欠如しているのである。その後の GLP 理論<sup>2)</sup>や ROP 理論<sup>3)</sup>においても、やはりオーダーパ ラメーターには t が含まれていない。したがって、これらのオーダーパラメーターによって与 えられる磁化 (*M*),帯磁率 (x),比熱 (*C*)等は、スピングラスにとって何の意味を持つのか、 あるいは実験によって求められる物理量とどんな関係があるのかを考えなおさなければならな いと思う。一般に実験によって求められる物理量は、ある時間における平均量の意味合いがあ る。例えば 200Hz の交流法で測定した帯磁率は5 × 10<sup>-3</sup> 秒の周期で磁場をかけ、それに対す る response をみているのであるが、これはまた5 × 10<sup>-3</sup> 秒の周期で磁場をかけ、それに対す る response をみているのであるが、これはまた5 × 10<sup>-3</sup> 秒の間に磁化される割合、 つまり 5 × 10<sup>-3</sup> 秒の時間平均値をみていることになる。 このように考えると、スピングラスのよう な非常に緩和時間の長い状態が実現する系に対する測定量というのは、その測定時間を付記し なければ意味のないものなのである。なぜならば、pure 系における系の固有時間( $\tau$ )は非常に シャープに発散するので、どのような測定時間で測定しようともほぼ同じ転移温度が得られる が、スピングラスにおける $\tau$ は非常に緩慢に発散するため、測定時間によって異なった転移温 度が得られるからである。このことは、前述の Fig. 49 と Fig. 50 において、異なった $\tau$ のと ころに定規を水平に当てて曲線とぶつかったところの温度を読めばわかりやすいと思う。した がって、本来 pure 系においても、スピングラスにおいても、無限時間で測定した物理量によ

-262 -

絶縁性スピングラス Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性

って、相転移は論じられなければならないのであるが、pure 系においてはほとんど差がないので、今までこの測定時間についての議論がなかったものと思う。

このように考えていくと、相転移を系の固有時間の発散で定義することの方がより一般的で あるように思える。したがって理論的には、Edwards と Anderson が最初に導入したオーダ ーパラメーターのような時間を含むパラメーター q(t) を定義し、オーダーパラメーター  $q = \lim_{t \to \infty} q(t)$  あるいは q(t) によって導かれる物理量  $Q = \lim_{t \to \infty} Q(t) = \lim_{t \to \infty} Q\{q(t)\}$  で相 転移を論じなければならない。また実験的には、測定量 Q(t)の t を明らかにし、測定時間 tにおけるという限定条件のもとでの状態をみているのだという認識が必要であろう。したがっ て実験的に相転移を論じるためには、  $Q = \lim_{t \to \infty} Q(t)$ の異常や、  $\tau$ の発散を観測しなければ ならない。

このように r の発散をもってスピングラス状態を定義すれば,これは熱力学的に平衡な相で あると言える。ただスピングラスへの転移は前述したように緩和現象をともなう(Eが大きい) ものなので,我々は幻惑させられてきた。200Hz の交流法で測定した帯磁率の温度依存性に カスプが観測されると,そのピークの温度以下でスピングラス状態が実現されていると考えが ちだったのである。しかし,これは緩和現象の一経過点を見ているにすぎなく,何ら転移温度 を観測したことにはならないのである。

このような立場に立てば、今までスピングラスと思われていたもののなかには相転移をする ものもあればしないもの(これは、このような立場においてはスピングラスと呼べない)もあ る。例えば、CuMn、AuFe、Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S等は有限温度で  $\tau$  が発散し、 相転移を起こすが、  $La_{1-x}Gd_xAl_2$ は相転移を起さない。(Table 5 参照)

§4-5で, Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の少なくとも x=0.5においては, (4-1)式  $\tau = \tau_0 \exp \{ E/(T_f - T_0) \}$ が成り立っていることを報告した。 最近行なわれたこの x=0.5の試料に対 する9GHz でのESRの測定によって求められた  $T_f$  は約68K<sup>22)</sup>で, 帯磁率測定で求めた  $T_f$  よりも非常に高温側にずれている。(この値を帯磁率で求めた  $T_f$  と共に Fig. 51 に示す。) しかし,このことは系の固有時間が(4-1)式に従うとすれば説明することができ, やはり,  $T_0 \sim 5$ K で  $\tau$  が発散する。(Fig. 51 参照) したがって, Rb<sub>2</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の少なくと も x=0.5付近の低温においては熱力学的に平衡な相であるスピングラス状態が実現している ものと考えられる。(Fig. 52 に,このような考え方に従って決めた相図と各測定時間におけ る  $T_f$  を示す。)

以上,  $\S 5 - 1$ において  $Rb_2Mn_{(1-x)}Cr_xCl_4$ の中間濃度付近の低温でスピングラス状態が実現していることを示し,  $\S 5 - 2$ においてこのスピングラス状態は系の固有時間の発散をもっ



てすれば熱力学的に平衡な相であることを論じた。しかし,このような概念が妥当であるかど うかについては,さらに理論的・実験的研究が必要であろうと思う。

#### 謝 辞

この一連の研究を行なうに当って、以下の方々に大変お世話になりました。

研究全般にわたって 勝又紘一先生,有意義な議論・助言については,現在長崎教育大学の 谷本光穂先生,理論的な面についての議論・助言については北海道大学理学部 高山一先生, 中性子回折では 東京大学物性研究所 平川金四郎先生,吉沢英樹氏,さらに実験装置製作に 当っては 応用電気研究所工作部機械工作室 樺島年保氏・長谷川慶治氏,瀬川鉄逸氏,ガラ ス工作室 三浦茂氏,黒田紀夫氏,液体ヘリウム,液体窒素の供給では北海道大学理学部液化 センター 桜勝己氏,工藤忠行氏。皆様の御厚意に対しここに厚く御礼申し上げます。

#### REFERENCES

- 1) S. F. Edwards & P. W. Anderson : J. Phys. F5 (1975) 965.
- 2) F. Matsubara & M. Sakata : Prog. Theor. Phys. 55 (1976) 672.
  S. Katsura : Prog. Theor. Phys. 55 (1976) 1049.
- 3) Y. Ueno & T. Oguchi : J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 1513.
  T. Oguchi & Y. Ueno : J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 729.
- 4) H. Maletta & P. Covert : Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 108.
  H. Maletta & W. Felsch : Phys. Rev. B20 (1979) 1245.
- 5) K. Katsumata, T. Nire, M. Tanimoto & H. Yoshizawa : Phys. Rev. B24 (1981) No. 11.
- 6) H. T. Witteveen : J. Solid State Chem. 11 (1974) 245.
- 7) A. K. Gregson, P. Day, D. H. Leech, M. J. Fair & W. E. Gardner : J. C. S. Dalton (1975) 1306.
- 8) B. Schröder, V. Wagner, N. Lehner & R. Geick : J. Phics Colloq. 39 (1978) C6-753.
- 9) P.-A. Lingard, J. A.-Nielsen & M. T. Hutchings : J. Mag. Mag. Mat. 15-18 (1980) 343.
- 10) A. Epstein, E. Gurewitz, J. Makovsky & H. Shaked : Phys. Rev. B2 (1970).
- 11) M. J. Fair, A. K. Gregson, P. Day, & M. T. Hutchings : Physica 86-88B (1977) 657.
- 12) M. J. Fair, M. T. Hutchings, P. Day, R. Ghosh & P. J. Walker : J. Phys. C11 (1978) L813.
- 13) M. T. Huchings, M. J. Fair, P. Day & P. J. Walker : J. Phys. C9 (1976) L55.
- 14) J. Makovsky, A. Zodkevitz & Z. H. Kalman : J. Crystal. Growth 11 (1971) 99.
- 15) G. Garton & P. J. Walker : J. Crystal Growth 33 (1976) 61.
- 16) G. Garton & P. J. Walker : J. Crystal Growth 36 (1976) 351.
- 17) K. Kasumata & M. Kobayashi: 固体物理13 (1978) 773.
- 18) See for Example, F. Matsubara & S. Inawashiro : J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1529.
- 19) J. L. Tholence : Solid State Commun. 35 (1980) 113.
- 20) K. Katsumata : Private communication.
- 21) G. I. Fulcher : J. Am. Ceram, Soc. 8 (1925) 339 and 789.
- 22) M. Tanimoto & K. Katsumata : Private communication.