

ランダムスピンの磁性：酸化物ガラスに見られる スピングラス転移

京都大学 大学院工学研究科

田中 勝久

Magnetism of random spin system : Spin glass transition observed in oxide glass

Katsuhisa Tanaka

Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

ランダムスピン系が示す典型的な磁気秩序の一つにスピングラスがある。これは、文字通り、磁性を担うスピンのガラス状態である。スピングラスは、常磁性金属（たとえば、CuやAu）にわずかな量の磁性元素（たとえば、MnやFe）が含まれる合金の結晶で実験的に見いだされて以来^{1),2)}、奇妙な磁性体として主に物理学者の興味を引き、実験と理論の両面から多くの研究がなされてきた物質群である。これまで、物質そのものに実用的な磁性材料としての価値はほとんど見いだされていないが、複雑な磁気転移の挙動や磁気構造を中心に基礎的な観点からは大いに注目されてきた。また、スピングラスの理論が、脳の働きとも関連するニューラルネットワークの研究と情報処理への展開な

ど情報工学の理論として有効であることが明らかにされ、最近では量子コンピューターへの展開も図られるなど、他分野へ大きな影響を及ぼしている^{3),4)}。さらに、酸化物ガラスなどで観察されるガラス転移は、ガラス状態の最も本質的な現象であるにもかかわらず未解明な点が多いが、スピンのガラス状態（スピングラス）の研究はそのような一般的なガラス転移の理解にもヒントを与えてくれる可能性がある。

酸化物ガラスはイオンの配列に並進対称性がないため、そこに含まれる磁性イオンの分布も無秩序になり、その磁性がスピングラスと似寄るであろうことは容易に想像できる。実際、酸化物ガラスで観察される磁気転移とスピングラス転移との類似性は古くから指摘されてきたが⁵⁾⁻¹⁰⁾、結晶のスピングラスに対してなされてきたスピングラスを特徴づける測定や解析が、酸化物ガラスにも適用され始めたのは比較的近くである。筆者らは、さまざまな酸化物ガラスを対象に磁気的性質に関する研究を行ってきた¹¹⁾⁻¹⁸⁾。得られた結果の一部は解説として NEW

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
TEL 075-383-2801
FAX 075-383-2420
E-mail: tanaka@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

GLASS 誌でも紹介している¹⁹⁾⁻²¹⁾。本稿では筆者らの研究グループがこれまでにを行った実験の結果に基づいて、酸化ガラスのスピングラス転移に関わる現象の一端を紹介する。

2. 酸化ガラスが示すスピングラス転移

酸化ガラスが示すスピングラス転移の一例として、鉄リン酸塩ガラスの交流磁化率の実部の温度依存性を図1に示す¹³⁾。ここに例示したガラスでは鉄イオンは2価と3価の状態が共存し、組成は $30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{FeO} \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) と表される。交流磁化率は、3 Oe の振幅 (非常に小さい磁場であることに注意していただきたい) の交流磁場を印加し、周波数を 0.3 Hz から 1000 Hz まで変えて、ゼロ磁場冷却過程で測定したものである。8 K 付近に磁化率の極大が見られ、極大の温度は周波数が高くなるほど高温側にシフトしている。これらの温度で測定時間スケールでのスピンの凍結が起こっているとみなせる。観察しているランダムスピン系が磁気転移に向けて臨界減速 (critical slowing down) を起こすと考えてスピン凍結温度の周波数依存性を定量的に解析した結果が図1の挿入図である。スピン凍結のマクロな緩和時間 τ と凍結温度 T_f との関係は臨界発散を反映した

式

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_f - T_c}{T_c} \right)^{-z\nu} \tag{1}$$

で表され、個々の磁気モーメントの緩和時間に対応する τ_0 、磁気転移温度 T_c 、臨界指数 $z\nu$ が、それぞれ、 $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-13}$ s、 $T_c = 7.5$ K、 $z\nu = 11$ と求まる。 τ_0 の値は一つの磁気モーメントの緩和時間としては妥当であり、臨界指数はイルメナイト型結晶のスピングラス (Mn, Fe)TiO₃ などと同等の値である。

図2は同じ組成のガラスのエイジング・メモリー効果を表している。図中の下部にある実線はエイジングを行っていない場合のゼロ磁場冷却における直流磁化率の温度依存性であり、基本的には図1のデータと同じ挙動である。一方、■で表された磁化率の温度依存性は5 Kにおいて3 hのエイジングを行った場合の結果である。すなわち、磁場を加えない状態でガラス試料を室温から冷却し、5 Kにおいて3 hの間そのままの状態を保持 (この過程をエイジングとよぶ) したのち、さらに低温まで冷却して、そこで初めて直流磁場を印加し、昇温過程で磁化率を測定している。5 Kでの3 hのエイジングの結果、磁化率はこの温度近傍でエイジングを行わなかった場合と比べて減少している。図

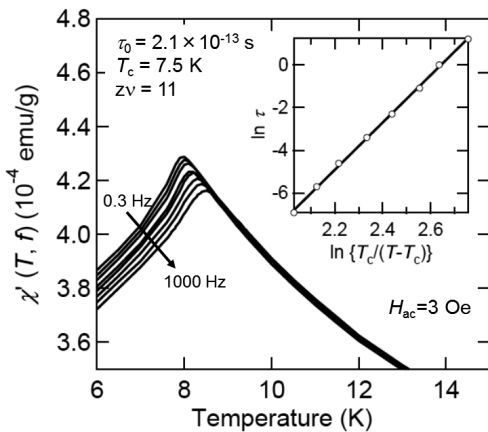


図1 $30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{FeO} \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ガラスの交流磁化率の実部の温度依存性. 挿入図は、スピン凍結温度と交流周波数との関係を式(1)に基づいて解析した結果

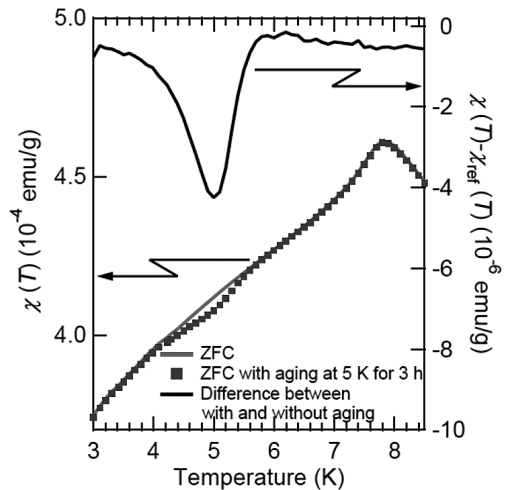


図2 $30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{FeO} \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ガラスのエイジング・メモリー効果

2の上部の実線は両者の磁化率の差をとったものであり、5 Kにおけるエージングの効果が明確に見られる。つまり、試料のガラスの磁気構造は、磁場など外部からの刺激がないにもかかわらず一定の温度で非常に長い時間をかけて変化し、その変化は他の温度では磁気構造に反映されない。一方で、この磁気構造の変化は、低温まで試料の温度が下げられても（すなわち、他の条件に移されても）、元の条件に戻せば（この場合は温度が5 Kになれば）再び現れる。これをメモリー効果という。図2や上記の図1で観察される現象は、 $30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{FeO} \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスがスピングラス転移を起こしていることを明確に示している。

最近、結晶のスピングラスでは磁場に対する安定性が実験に基づいて議論されている。イジング系スピングラスの無限レンジの平均場理論である Sherrington-Kirkpatrick 模型 (SK 模型)^{22), 23)}では、de Almeida-Thouless 線(AT 線)²⁴⁾とよばれる磁場と温度の関係を表す条件に対応した状態になるまでは、スピングラスは磁場に対して安定である（ちなみに、提唱者の D. J. Thouless は 2016 年のノーベル物理学賞を受賞した）。一方、Fisher と Huse が提案した液滴模型²⁵⁾⁻²⁷⁾では、スピングラスは磁場に対して不安定である。どちらの理論が実際のスピングラスを正しく表現しているかを実験的に明らかにするための研究がいくつか行われているが、現在のところ、それぞれの理論に従うスピングラス（つまり、磁場に対して安定なスピングラスと不安定なスピングラス）が存在するというのが結論である。たとえば、 $(R, Y)\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($R=\text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$) 合金結晶のスピングラス相は SK 模型で合理的に説明できるが^{28), 29)}、前出の $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{TiO}_3$ では液滴模型が成り立つ^{30), 31)}。換言すると、 $(R, Y)\text{Ru}_2\text{Si}_2$ 合金は磁場に対して安定なスピングラスであり、 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{TiO}_3$ は磁場に対して不安定なスピングラスである。

これまで、酸化ガラスに対してこのような考察はまったく行われていないため、筆者らは

$50\text{FeO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ガラスを対象にスピングラス相の磁場中での安定性を実験的に調べてみた。このガラスは Fe^{2+} のみを含むため、イジング系であると仮定できる。まず、直流磁場を印加せずに交流磁化率の温度依存性を測定したところ図1と同様の結果が得られ、スピンド結温度の交流周波数依存性を式(1)を用いて解析すると、臨界指数として $\nu = 10.8$ が得られた。これは酸化結晶のスピングラスで観察される値と同等である。一方、0.1 T の直流磁場下で同様の測定を行い、やはり式(1)を用いて解析したところ、臨界指数は $\nu = 16.2$ となった。この値はスピングラスで報告されている値より大きく、このことから、 $50\text{FeO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスのスピングラス相は磁場に対して不安定で、磁場中では臨界減速を伴う相転移を示さないことがわかる。そこで、次に液滴模型に基づく解析を試みた。このとき、緩和時間とスピンド結温度との関係は、磁場 H と温度 T の比が一定の条件下で、

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} \propto \Delta T_f^{-(1+\nu_H \psi)} \quad (2)$$

と表される。ここで、 Δ は一つの液滴が消滅する過程に対するエネルギー障壁であり、系の大きさを考慮したものである。また、 ν_H と ψ は臨界指数である。図3(a)は、一定の交流周波数における直流磁場とスピンド結温度との関係を表したものであり、直線は $H/T = 0.21 \text{ T/K}$ に対応する。測定データを結ぶ曲線とこの直線との交点から読み取ったスピンド結温度と緩和時間との関係を式(2)に基づいて解析した結果が図3(b)であり、解析から $\nu_H \psi = 0.40$ が得られる。さらに、臨界指数は

$$\nu_H = \frac{1}{d/2 - \theta} \quad (3)$$

と表現されることが知られている。ここで、 d は系の次元であり、 $50\text{FeO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの場合、 $d=3$ である。また、 θ は液滴の励起に必要なエネルギーと系の大きさを関係づける指数であり、 $d=3$ のとき $\theta \approx 0.2$ であるため³²⁾、 ν_H

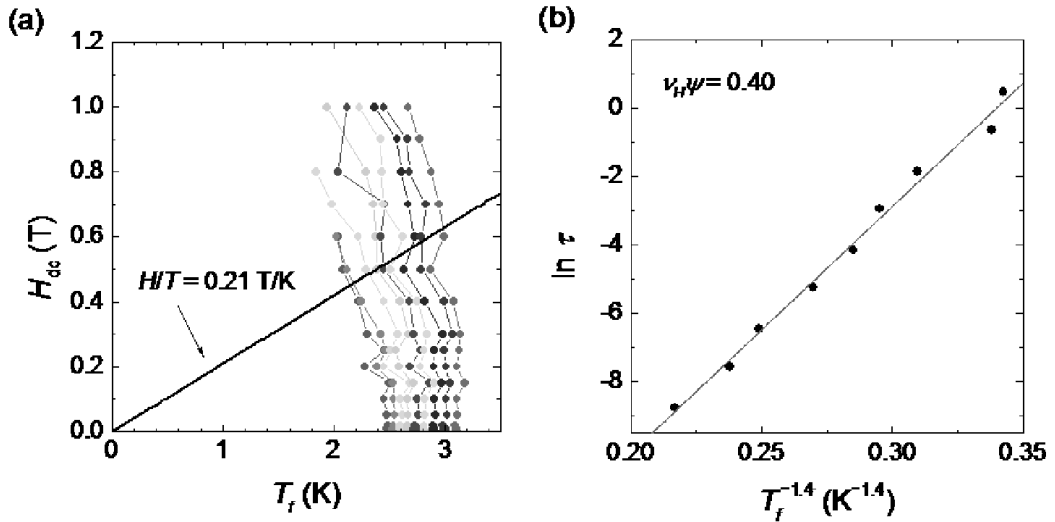


図3 (a)50FeO・50P₂O₅ (mol%) ガラスにおける直流磁場 H_{dc} とスピンドット温度 T_f との関係. 各データ点を結ぶそれぞれの線は異なる周波数 (左から右へ $f=0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000$ Hz) に対応する. 直線は $H/T=0.21$ T/K の関係を表す. (b) $T_f^{-1.4}$ と $\ln \tau$ との関係.

は0.8になる。よって、 $\psi=0.5$ となり、液滴模型で導かれている関係 $\theta \leq \psi \leq d-1^{(27)}$ を満たす。すなわち、50FeO・50P₂O₅ ガラスのスピンドット相はSK模型よりもむしろ液滴模型で説明することができる。このことは、このスピンドット相が磁場中では安定に存在できないことを示している。

3. おわりに

本稿では触れなかったが、NEW GLASS 誌の解説²¹⁾および原著論文¹⁵⁾でも報告した通り、EuO-TiO₂系アモルファス薄膜は温度が下がればまず常磁性から強磁性に相転移し、さらに低温でスピンドット相に転移する。すなわち、リエントラントスピンドット相となる。この系は強磁性を示すめずらしいアモルファス酸化物であり、しかも磁気転移温度はアモルファス相の方が同じ組成の結晶と同程度かむしろ高くなるという、きわめて興味深い性質を有する。特にEuTiO₃は結晶の安定相が反強磁性転移を示すのに対してアモルファス相は強磁性転移を示す。この系に見られるリエントラントスピンドット相を含め、これまで述べてきたように酸化物

ガラス (アモルファス酸化物) は低温において最終的にはスピンドット相になる傾向があるが、その本質を理解するにはまだ実験的解析が不十分であると感じる。今後の展開に期待したい。

謝辞

本稿で述べた研究の結果は、筆者が所属する研究室のスタッフ、学生、ならびに卒業生との共同研究に基づくものであり、その観点から、京都大学大学院工学研究科の藤田晃司准教授、村井俊介助教、赤松寛文博士 (現在、東京工業大学助教)、奥聡志氏、中塚祐子氏に感謝する。

参考文献

- 1) V. Cannella and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* 6, 4220 (1972).
- 2) S. Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison, *Phys. Rev. B* 19, 1633 (1979).
- 3) 西森秀稔, スピンドット理論と情報統計力学, 岩波書店 (2003).
- 4) J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79, 2554 (1982).
- 5) R. A. Verhelst, R. W. Kline, A. M. de Graaf, and H. O. Hooper, *Phys. Rev. B* 11, 4427 (1975).
- 6) J. P. Renard, J. P. Miranday, and F. Varret, *Solid State Commun.* 35, 41 (1980).

- 7) J. P. Sanchez and J. M. Friedt, *J. Physique* 43, 1707 (1982).
- 8) P. Beauvillain, C. Dupas, J. P. Renard, and P. Veillet, *Phys. Rev. B* 29, 4086 (1984)
- 9) J. P. Sanchez, J. M. Friedt, R. Horne, and A. J. Van Duyneveldt, *J. Phys. C* 17, 127 (1984)
- 10) P. Beauvillain, C. Chappert, J. P. Renard, and J. Seiden, *J. Magn. Magn. Mater.* 54–57, 127 (1986).
- 11) H. Akamatsu, K. Tanaka, K. Fujita, and S. Murai, *Phys. Rev. B* 74, 012411 (2006).
- 12) H. Akamatsu, K. Tanaka, K. Fujita, and S. Murai, *J. Phys. :Condens. Matter* 20, 235216 (2008).
- 13) H. Akamatsu, S. Oku, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 80, 134408 (2009).
- 14) H. Akamatsu, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 81, 014423 (2010).
- 15) H. Akamatsu, K. Fujita, Y. Zong, N. Takemoto, S. Murai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 82, 224403 (2010).
- 16) H. Akamatsu, J. Kawabata, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 84, 144408 (2011).
- 17) T. Kawamoto, K. Fujita, H. Akamatsu, T. Nakamura, T. Kinoshita, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Kususe, S. Murai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 88, 024405 (2013).
- 18) Y. Nakatsuka, H. Akamatsu, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FB11 (2014).
- 19) 田中勝久, *NEW GLASS* 20, 51 (2005).
- 20) 田中勝久, *NEW GLASS* 24, 47 (2009).
- 21) 田中勝久, 藤田晃司, 村井俊介, 赤松寛文, Zong Yanhua, 竹本直紘, *NEW GLASS* 26, 26 (2011).
- 22) D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1792 (1975).
- 23) S. Kirkpatrick and D. Sherrington, *Phys. Rev. B* 17, 4384 (1978).
- 24) J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, *J. Phys. A. Math. Gen.* 11, 983 (1978).
- 25) D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1601 (1986).
- 26) D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* 38, 373 (1988).
- 27) D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* 38, 386 (1988).
- 28) Y. Tabata, K. Matsuda, S. Kanada, T. Yamazaki, T. Waki, H. Nakamura, K. Sato, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 123704 (2010).
- 29) Y. Tabata, S. Kanada, T. Yamazaki, T. Waki, and H. Nakamura, *J. Phys. Conf. Ser.* 320, 012051 (2011).
- 30) J. Mattsson, T. Jonsson, P. Nordblad, H. Aruga Katori, and A. Ito, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4305 (1995).
- 31) P. E. Jonsson, H. Takayama, H. Aruga Katori, and A. Ito, 2005 *Phys. Rev. B* 71, 180412 (R) (2005).
- 32) A. Bray and M. A. Moore, *J. Phys. C* 17, L 463 (1984).