

希釈強磁性体 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ の臨界現象

1988

柴 岩 哲 二

寄	贈
昭和	昭和
年	年
月	月
日	日
氏	

希釈強磁性体 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の臨界現象

1988年

榮岩 哲二

92605317

目 次

第1章	序 論	1
1. 1	不規則系	2
1. 2	不規則系における臨界現象	5
1. 3	本論文の構成	8
第2章	(Eu, Sr)Sの結晶構造及び磁性	9
2. 1	Euカルコゲナイドの結晶構造	10
2. 2	EuSとSrSの混晶系	17
第3章	実験方法	23
3. 1	試 料	24
3. 1. 1	試料合成	24
3. 1. 2	組成分析	34
3. 1. 3	X線回折	34
3. 2	常磁性帯磁率の測定	36
3. 2. 1	磁気天秤	36
3. 2. 2	測 定	42
3. 3	比熱測定	43
3. 3. 1	測定原理	44
3. 3. 2	測定装置	48
3. 3. 3	熱電対	55
3. 3. 4	試料の厚さ	57
3. 3. 5	測 定	59
第4章	結果及び解析	70
4. 1	常磁性帯磁率	71
4. 1. 1	測定結果	71
4. 1. 2	常磁性キュリー温度および有効磁気モーメント	71
4. 2	比 熱	79
4. 2. 1	比熱の組成依存性	79
4. 2. 2	解析法	79
4. 2. 3	解析結果	89
4. 2. 4	解析結果まとめ	120
付 録	123
第5章	考 察	124
5. 1	常磁性キュリー温度と有効磁気モーメント	125
5. 2	比熱および臨界現象	126
5. 2. 1	比熱のぼやけ	126
5. 2. 2	比熱の臨界指数	129
5. 2. 3	指数間の関係（スケーリング則の検討）	132
5. 2. 3	臨界振幅比	132
5. 3	結語	136

付録 相転移の理論的背景	138
A. 1 臨界点近傍における現象論	139
A. 2 臨界指数	145
A. 3 ランダウ理論	147
A. 4 ランダウ理論の破れ	150
A. 5 指数不等式	152
A. 6 スケール法則仮説	157
謝 辞	164
参考文献	165
公開論文目録	168

第1章 序 論

1. 1 不規則系

1. 2 不規則系における臨界現象

1. 3 本論文の構成

第1章 序 論

今日の物性物理学を築き上げてきたのは、より単純なもの、より完全なものの理解であった。多くの先人達は、できるだけ単純なものを完全に理解することから始め、その理解の上に立って対称性は良いがより複雑なものへと理解の枠を拡げていった。今日、その理解の枠はかなり拡がったと言えるであろう。現に、我々はそういった先人達からの恩恵をあまり苦労すること無しに授かっている。ところが、現実の多くの物質は、完全な規則性という意味では必ずしも十分ではなく、まして、完全に不規則でもない。つまり、規則性の中にも不完全な乱れを許しているものが現実の多くの物質だといえる。したがって、物性物理学の目標の1つは、そういった現実の物質を如何に理解するかにあるように思われる。近年盛んに行われている不規則系の研究は、そういった現実の物質を理解するための1つのアプローチの仕方ではないだろうか。

著者は、磁性体における不規則性を研究の対象として強磁性体であるEuSを非磁性体であるSrSで希釈した $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ を対象物質として選んだ。この物質では、希釈によって導入された乱れが、相互作用の切断という形でのみその効果を表すことが期待できることから、その乱れの影響が最もよく反映される物理現象である臨界現象を研究することが面白いと考え、『不規則磁性体における臨界現象』を研究目的とした。

$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の臨界現象については、Siratori 他によって磁性の面からの研究が報告されているものの、自由エネルギーに直接関わる物理量である比熱についてはその系統的な測定・解析はまだ報告されていない。本研究では、比熱の測定・解析を系統的に行い、臨界現象の研究において最も重要な課題であるスケーリング仮説を中心に検討を行った。以下に不規則系という守備範囲の広い研究分野の中での本研究の位置づけを試み、また、臨界現象の簡単な説明を通して、本研究との関連を述べる。

1.1 不規則系

『“乱れ”とは、単なる混沌ではない。欠陥を持った不完全な秩序のことである。』これは、Zimanの著書「乱れの物理学」の書き出しの言葉である。この言葉は、本研究の様に“乱れ”を取り扱う場合に一つの教訓を与えてくれる。一口に乱れといってもその定義は様々であるが、唯一それらの定義において共通なことは、最たる秩序を持ったものに対して相対的に“乱れ”を定義しているということである。従って、乱れを考える場合、最初に完全に乱れた系を定義し、そこに秩序を取り入れて行くよりは、最初に秩序を定義し、乱れをそこからのずれとして性格付ける方がより考え易いということになる。

空間的秩序を持ったものとして結晶がある。そこでは、ある点における物理的状況が並進、回転等々の操作に対して対称性を持って現れる。この結晶に乱れが入った場合、その乱れの影響は、結晶が持っていた対称性を部分的に壊すという形で現れる。この様に乱れた系を取り扱う場合、対称性の壊れのために完全結晶で用いられてきた、対称性を基礎とした数学的取扱がそのままでは利用できなくなる。ただし、厳密な意味での結晶ではないが、何らかの対称性が残っている場合、理論的には、これまでの数学的取扱を拡張することで、解析することが可能な場合もあろう。Ziman流の乱れの考え方は、この様な位置をスタート点とするのであろうか。

一方、実験において不規則系として取り扱われているものであっても不規則さの定義が一通りではなく、その研究対象によって性格が異なることから、その位置をはっきりさせることが研究を進めるに当たって重要となってくる。磁性体における乱れは以下に示すように大きく構造型の乱れとセル型の乱れの2つに分けることができる。

(1) 構造型の乱れ

位置の乱れとも呼ばれており、液体やアモルファス金属に代表される原子の位置そのものがランダムになったものである。この様な構造型の乱れは、そういった物質の作り方からも理解できる。非晶質を作る方法としては、ガス、液体の状態からの過程があるが、もっとも一般的な方法は、スパッタ法（気相急冷法）と液体急冷法である。急冷法の場合、液体を過冷液体中の結晶核の生成と成長を阻止するのに十分な冷却速度で冷却して作ることから、原子は、結晶学的に自分の位置を定める前に凍結されてしまう。

(2) セル型の乱れ

置き換え型の乱れとも呼ばれており、原子の存在する位置は規則的であるが、格子点を占める原子の種類がランダムな場合である。このセル型の乱れの場合、格子点を占める原子の種類によって2通りの分類ができる。

a) Site Random

格子点上に2種類の磁性原子がランダムに配置されている場合で、各々をA, Bとすると、最近接原子間の交換積分は、対応する磁性原子の種類により J_{AA} , J_{AB} , J_{BB} が定義される。A, B共に磁性原子の例としては、Fe—Ni合金($J_{AA} > 0$, $J_{BB} > 0$), Fe—Cr合金($J_{AA} > 0$, $J_{BB} < 0$) などがある。一方、Bが非磁性原子の場合も考えられる。この場合、 $J_{AA} \neq 0$ であるが、 $J_{BB} = J_{AB} = 0$ であることから、 J_{AA} の正負によって、強磁性体あるいは反強磁性体が非磁性原子により希釈される希釈型のサイトランダムとなる。希釈型の例としては、本実験で取り上げる $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ （希釈強磁性体）や

$\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ (希釈反強磁性体) などがある。

b) Bond Random

磁性原子は1種類で、磁性原子間の交換積分が、その磁性原子間に不規則に分布した2種類の異なる非磁性原子を介した超交換相互作用によって決まる場合である。この場合、非磁性原子(A, B)はランダムに存在し、その結果、交換積分が、 J_A または J_B の何れかを取ることになる。ボンドモデルの例としては、 $\text{EuS}_{1-x}\text{Se}_x$ などがある。この場合も、 $J_B = 0$ の場合は、希釈型ボンドモデルとなる。

以上は、大まかな分類である。

一方、単純化・理想化されている理論の研究成果と実際の実験結果とを結び付けて比較・検討するとき、実験する系の乱れがどのようなものであるかを心得ておかなければならない。それはしばしばかなり難しい。多くの場合、乱れは全ての物理量に影響を与える。例えばサイトランダムと考えられる系でも置換によって磁性原子の電子状態が多少は変化すると考えなければならない。異方性、交換定数などの変化が無視できない程度であれば、実験結果をサイトランダムの理論計算値と単純に比較したのでは何の意味も無いことになる。

希土類元素ユーロピウムとカルコゲンの化合物 (EuとVI族原子(O, S, Se, Te)との化合物) は、典型的なハイゼンベルグ磁性体である。ここでは、上記の化合物中強磁性体であるEuSに注目し、そのSrによる希釈系を取り扱う。希釈強磁性体 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は、上の分類に当てはめると2-aの分類に属する。基本となるのはEuSで、NaCl 型の単純な結晶構造をもつ典型的な等方性ハイゼンベルグ強磁性体であり、同じNaCl 型結晶構造を持ち非磁性であるSrSによる希釈系は、SrがEuと同じ位置を占めることから、磁性イオンであるEuを非磁性イオンで置換したものと考えられよう。Eu原子間には、最近接原子間に強磁性的、第2近接原子間に反強磁性的と2種類の相互作用が存在する。Srイオンによる置換は、それらの相互作用を不規則に切断することを意味する。

相互作用がランダムに切断されることによる影響は、スピンの相関距離の長い強磁性領域あるいは相関距離が非常に短い十分高温(常磁性領域)での物性よりは、スピンの最も不安定になる強磁性→常磁性の相転移点近傍での物理量に顕著に現れることが期待される。したがって、乱れの効果を調べるためには相転移点での振舞いに注目することが最も面白いと考えられる。

1.2 不規則系における臨界現象

強磁性—常磁性の相転移は、一般に2次の相転移を示すことが多い。分子場近似ではキュリー温度(T_c)では磁化(M)は0であり、 $T < T_c$ で連続的に増大する。ただし微分帯磁率 χ は $T = T_c$ で磁場 $H \rightarrow 0$ とすると発散する。また、常磁性から強磁性への相転移では潜熱の吸収発散はなく、エントロピー $S = -\partial F / \partial T$ は連続である。ここで F は T を独立変数とする自由エネルギーである。一方、比熱 $C = -T \partial^2 F / \partial T^2$ は $T = T_c$ で分子場近似では不連続に変化する。磁化 M は H を独立変数とする自由エネルギー F について $M = -\partial F / \partial H$ で与えられる。また、微分帯磁率は $\chi = -\partial^2 F / \partial H^2$ となる。以上述べたように、分子場理論では自由エネルギーの1次微分は $T = T_c$ で連続で、2次微分が $T = T_c$ でなんらかの特異性を持っていると考えられる。このような相転移を2次相転移と呼びエントロピー等の1次微分が不連続になる1次相転移と区別している。

この様に強磁性→常磁性の2次の相転移では転移点（キュリー温度）の前後では、各種の物理量が異常性を示し、この現象を臨界現象と呼ぶ。これらの異常性を表現するために臨界指数が、しばしば使われる。ここで無次元化した温度 t を $t \equiv (T - T_c) / T_c$ で定義すると、比熱、磁化、磁化率は、

$$\begin{aligned} C &\propto \begin{cases} A t^{-\alpha} & (t > 0) \\ A' (-t)^{-\alpha'} & (t < 0) \end{cases} \\ M &\propto B (-t)^{\beta} & (t < 0) \\ H &\propto D M^{\delta} & (t = 0) \\ \chi &\propto \Gamma t^{-\gamma} & (t > 0) \end{aligned}$$

と表すことができる。上式中に現れる指数 α, β, γ および δ が臨界指数であり、係数 A, A', Γ および D を臨界振幅という。これらの臨界指数および臨界振幅比（例えば A/A' ）の持つ大きな特徴として、普遍性がある。それは、その数値が空間次元 d 、スピン次数 n だけに依存し、結晶型、スピンの大きさ、相互作用の詳細などには依存しないということである。また、自由エネルギーの温度に関する2階微分が異常性を示す2次相転移では、無秩序相から秩序相に変わる転移温度 T_c で相関距離 ξ が無限大になり、 T_c 以下になると長距離秩序が現れる。このように T_c では体系の特徴的な長さ ξ が無限大になるため、もはや系を特徴づける長さのスケールが存在しなくなる。このことは、長さのスケールをいろいろ変えても系の様子が同じように見えることを意味している。これをスケーリング則というが、このスケーリング則を利用すると各臨界指数間を結び付ける関係式が導かれる。例えば、

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \alpha + \beta(1 + \delta) = 2, \quad \gamma = \beta(\delta - 1)$$

といったものである。以上の議論は、何れも、陰に陽に系の一様性つまり系のある部分と他の部分が同等である、という仮定の上に行われている。不純物を含まない完全結晶では、表面の効果が無視し得る限り、この仮定は満たされている。不規則系では、原子サイズで微視的に見るならばこの仮定は満たされていない。しかし、アモルファス合金についてのMizoguchi 他(1973)の先駆的な仕事以来、その場合も臨界指数や磁気状態方程式が存在する場合があることが、実験的に明らかにされている。つまり、「系の一様性」の要求は、臨界現象の場合、原子レベルの微視的なものではないということである。それでは、不規則性を規則的に導入していった場合、臨界指数やスケーリング則はどの様に変化し、あるいは変化しないか。この点について実験的に検討するのがこの研究の目的である。

不規則系としては、先に述べたように様々なモデルがあり、その臨界現象を対象とした研究が、理論及び実験の両面から精力的に行われている。理論面では、低次元のモデルあるいは特殊なモデルについてのくりこみ群の方法を用いた研究が主であり、例えば、Grinstein他(1976)は、 $n = 0$ クエンチ系のm-vectorモデルについて $\alpha < 0$ ならば転移のシャープさには乱れの影響を受けないことを示しており、Abe(1977,1978,1979,1981)はアニール系サイトランダムで $n = -2$ のガウスモデルの場合について厳密な計算をした結果、体系が多少乱れてもランダム性は体系の臨界指数だけではなく補正項を表す指数にも変化をもたらさないと結論づけている。また、理論計算ではあるが、現実の物質であり正に本研究の対象物質である $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ を取り上げ、希釈による比熱の変化を高温展開を用いて計算した研究が最近Kawasaki他(1987)によって報告された。その中では、臨界指数の変化には触れていないが、Kawasaki(1988)によると、臨界指数 α は強磁性となる全試料について負の値を持ち、希釈と共にその絶対値が増加していく、上の例とは対称的な結果である。

一方、実験の側から希釈系強磁性体を取り扱った例は必ずしも少なくないが、その結果が理論計算等と直接比較できるかどうかの吟味において十分でないものが多い様に思われる。次章で詳しく述べるように本研究で取り上げる $\text{EuS}-\text{SrS}$ 混晶系は、その点で信頼のおける数少ない系であると思われる。この系についてはSiratori他(1982), Westerholt 他(1983), Köbler 他(1984)などの報告が既にあるが、その詳細については次章で述べる。

上の例をはじめとして、不規則強磁性体を対象とした実験は、磁気的な測定を主体に進められている。これは、対象が強磁性体であることから、通常の磁気測定を行うことで、十分な情報を得られ、また、測定結果には純粋に磁気的なものしか含まれないので、

磁性の寄与のみを分離して取り扱うことができる為である。一方、2次の相転移において重要な物理量である比熱については、その系統的な測定・解析がまだ行われていない。それは測定結果から磁気比熱のみを分離することの困難さなど技術的な理由によるものであろう。しかし、比熱は系の自由エネルギーに直接関係する基本的な物理量であり、理論的な解析でもまず取り上げられる量である。また、例えば先に示したスケーリング関係式も α を含む2つの不等式(Rushbrooke不等式, Griffiths不等式)が基本になっている。その意味で、本来臨界現象を研究する上では比熱の測定は極めて重要である。比熱を測定することで、 $T < T_c$ での長距離秩序の消失過程および、 $T > T_c$ で残留している短距離秩序に関する情報を得ることができる。また、比熱は本質的に磁界をかけない測定が可能なことから、希釈に伴う転移点近傍でのスピンの安定性についての情報を外場の影響から分離して得ることができる。

1.3 本論文の構成

本研究では、まず試料の合成と評価を行った。試料合成は、共沈一硫化還元法を用いることで、均一度の良い試料を得ている。試料の組成範囲は、磁性との対比を考え磁気測定でWidom関係式が成り立つとされた組成を含む $x > 0.8$ とした。合成した試料の組成および均一度の評価はプラズマ発光分析、X線回折、高温帯磁率の測定によって行った。高温帯磁率の測定では、常磁性キュリー温度がEu濃度に対して直線的に変化すること、Euイオン当りの有効磁気モーメントがEu濃度に依存せず一定値を採ることの確認を行い、Srイオンによる置換が試料全体にわたり均一に行われているかを評価した。次に、比熱を測定するための装置を液体ヘリウム温度から100 Kの温度範囲において十分な測定感度を得られるように製作した。また、測定の性格上長時間にわたる細かな温度間隔での測定が要求されることからコンピュータによる測定の自動化を行った。比熱測定は、測定法に依存した平均化を避けるために、試料の温度振幅を2~10 mK程度に押え、昇温速度を約20mK/min.とし、約5mKの温度間隔での測定を行った。測定結果から臨界指数 α を導出する過程が、本研究において最も苦勞したところである。近似式が非線形な関数であると共に、使える温度範囲自体が解析すべきパラメータとして含まれていることから、単に、数値計算のみで解析を進めても十分な結果が得られない。様々な方法を検討した結果、人の目による判断がある程度入る方が良い結果を与えることが分かった。最後に、解析の結果求った臨界指数 α' 、 α および臨界振幅比 A/A' から、臨界現象への乱れの影響を転移のシャープさ、臨界指数・臨界振幅比のEu濃度依存性、スケーリング則について議論した。

第2章においてスタート物質であるEuSの結晶構造・磁氣的性質をEuカルコゲナイドの一般的な説明を通して述べ、更にSrSによる希釈系である $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の特徴及び本研究と対比すべき磁性面での研究例を簡単に紹介する。第3章では実験として試料合成法、評価、実験装置（常磁性帯磁率測定、比熱測定）、測定法について述べる。第4章では、常磁性帯磁率および比熱の測定結果とその解析法及び解析結果について詳しく述べる。第5章において以上の結果を基に磁気測定で得られている結果と照らしあわせて不規則系における臨界現象について考察する。

第2章 (Eu, Sr)Sの結晶構造及び磁性

2. 1 Euカルコゲナイドの結晶構造

2. 2 EuSとSrSの混晶系

第2章 (Eu, Sr)Sの結晶構造及び磁性

2.1 Euカルコゲナイドの結晶構造

Euカルコゲナイドには、 EuX と Eu_2X_3 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)の二つの型の化合物が知られている。ここでは、本論文で取り上げているEuSが属するEuX型のカルコゲナイドについて述べる。

EuXは図2.1に示すNaCl型の結晶構造を持っており、6個の大きな X^{2-} イオンの作る間隙に小さな Eu^{2+} イオンが埋まっている。剛体球モデルを使えば、理論格子定数 a_{th} は Eu^{2+} と X^{2-} の作るイオン球の稠密構造になっている。イオン半径をそれぞれ r_{Eu} および r_{X} とすれば、格子定数との間には $a_{\text{th}} = 2(r_{\text{Eu}} + r_{\text{X}})$ なる関係がある。理論格子定数に対して、実際に観察される格子定数との比を取って格子圧縮比

$$\eta = \frac{a}{a_{\text{th}}} = \frac{a}{2(r_{\text{Eu}} + r_{\text{X}})} \quad (2.1-1)$$

を定義する。図2.2にEuX型の化合物および参考のために同じRX型の希土類カルコゲン化合物の η の値を陰イオン半径 r_{X} に対するプロットを示す(宮谷他, 1980)。絶縁体または半導体となるものは○印で、半金属または金属的伝導を示すものは●印で示しており、伝導のはっきりしないものは×印で表している。図に示すように、 η は X^{2-} が $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-} \rightarrow \text{Te}^{2-}$ に従って小さくなっており、イオン結晶性が減少して、その分共有結合性が増している傾向が現れている。 $\eta > 1$ では Eu^{2+} と X^{2-} イオン間の結合が強く、強い超交換相互作用が期待される。 $\eta < 1$ では、 X^{2-} イオン間の結合が強く、高いバンドギャップが期待できなくなる。図中の波線を大まかな境界として上方に半導体材料が、下方に金属材料が分布しており、境界付近に非常に小さなバンドギャップを持った半金属的材料が多くなる。このように、EuX型のEuカルコゲナイドは希土類カルコゲナイドの中では高い電気抵抗をを持つことが分かる。

Euカルコゲナイドは、磁性的には典型的なハイゼンベルグ強磁性体（もしくは反強磁性体）と考えることができる。表2.1にEuX型Euカルコゲナイドの磁氣的性質をまとめた(宮谷他, 1980)。EuOとEuSは表2.1に示すように Eu^{2+} あたり $7\mu_{\text{B}}$ の飽和磁化を示す。また、有効ボーア磁子やg因子から軌道の縮退はなくて純粋なスピン状態 $^8\text{S}_{7/2}$ をとっているといえる。Euの電子配列は内部閉殻を無視して $4f^6 5d 6s^2$ であり、 Eu^{2+} では $6s^2$ が結合軌道に入り、残りが $4f^7$ になっていると考えられる。このようにEuX型カルコゲナイドは、よく局在化したスピン角運動量のみが寄与するS-stateの磁性イオンのみから成り立っており、磁氣的には等方的であることが期待される。

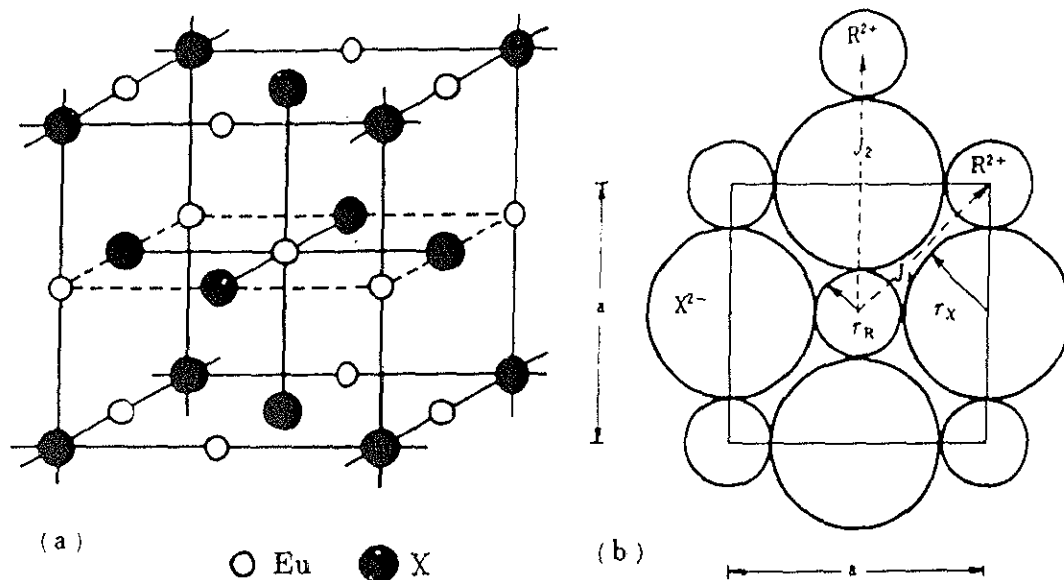


図2.1 EuXの結晶構造

(a) NaCl型の結晶構造, (b) 大きな X^{2-} イオンに囲まれた R^{2+} イオン、 J_1 と J_2 はそれぞれ最近接および次最近接超交換相互作用。

表2.1 NaCl型EuX化合物の磁気性質(宮谷, 1980)

	a (Å)	T_c or T_N (K)	θ (K)	M_0 (μ_B /mole)	μ_{eff} (μ_B /mole)	g	J_1 (K)	J_2 (K)
EuO	5.142	69.59(f)	+74.2	6.9	7.94	1.965	0.606	+0.119
EuS	5.968	16.52(f)	+18.2	6.97	8.08	1.97	0.226	-0.118
EuSe	6.19	4.6(A)	+8	6.96	8.07	1.98	0.13	-0.11
EuTe	6.60	8.0(A)	-3.8	6.94	8.11	2.004	0.10	-0.21

f:ferro A:antiferro

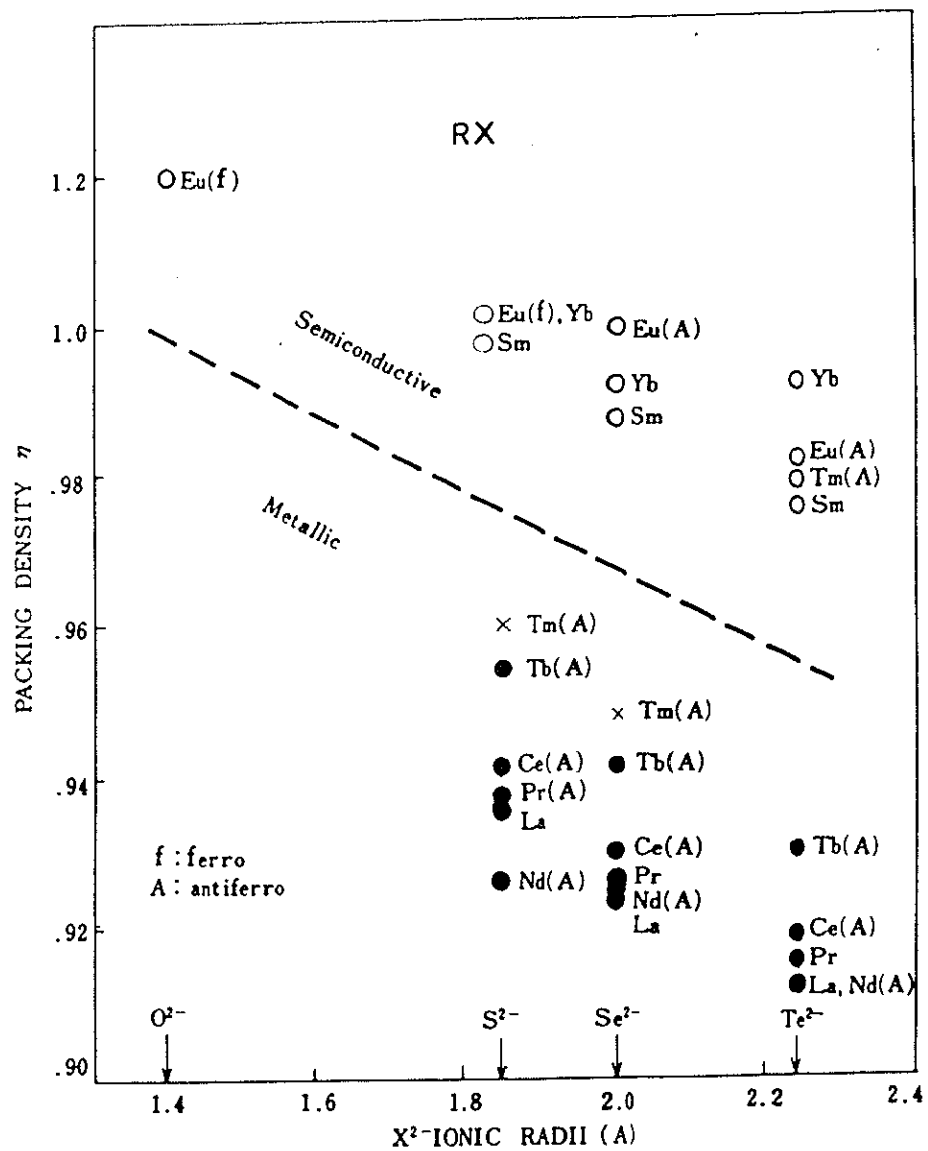


図2.2 EuXおよびRX型化合物の格子圧縮比と陰イオン半径(宮谷, 1980)

EuX型カルコゲナイドにおいてEu²⁺の作る磁気格子は単純なfcc構造である。4f⁷電子は5s, 5pの閉殻電子に依ってシールドされているためによく局在しており、Eu²⁺イオン間に直接4f波動関数の重なりはないことから、磁気相互作用の研究には都合のいい物質として取り扱われている。そういった研究の結果、磁性は、陰イオンを介し、作用経路によって異なる超交換相互作用Jによって説明されている。Eu²⁺イオンの最近接Eu²⁺イオン数Z₁は12個であり、その間に働く90°直接交換相互作用をJ₁とする。また、第2近接Eu²⁺イオン数Z₂は6個であり、その間に働く180°超交換相互作用をJ₂とする。簡単のために第3近接以遠にあるEu²⁺イオンとの相互作用を無視することにする。この2種類の交換相互作用を用い常磁性キュリー温度θは(Zinn, 1976)

$$k_B\theta = \frac{2}{3}S(S+1)(12J_1 + 6J_2) \quad (2.1-2)$$

で表される。分子場近似より、各々のカルコゲナイドの磁気転移温度は、次のように表される。

(1) 強磁性体EuOおよびEuS

$$k_BT_c^{MFA} = k_B\theta = \rho_s(12J_1 + 6J_2), \quad (2.1-3)$$

ここで、 $S = 7/2$ のとき $\rho_s = 2S(S+1)/3 = 10.5$ である。

(2) 反強磁性体EuTe

$$k_BT_N^{MFA} = \rho_s(-6J_2). \quad (2.1-4)$$

(3) メタ磁性体EuSe

$$k_BT_N^{MFA} = \rho_s(6J_1). \quad (2.1-5)$$

θとT_c (T_N)が決まればJ₁とJ₂を求めることができるが、強磁性体では(2.1-3)よりθ = T_cとなるためにすぐにはJ₁とJ₂を決めることができない。モノオキサイドであるEuOの高圧下でのキュリー温度の変化を図2.3に引用した(McWhan他, 1966)。図に示すように圧力の増加つまり格子定数の減少に伴いキュリー温度が増加することが分かる。最近接Eu²⁺イオン間には強磁性的(J₁ > 0) 第2近接Eu²⁺イオン間には反強磁性的(J₂ < 0) 相互作用が働くと考えると、J₁とJ₂の格子定数依存性は、最近接Eu²⁺イオン間に直接働く相互作用J₁は格子定数に大きく依存し、第2近接Eu₂₊イオン間に陰イオンを介して間接的に働く超交換相互作用J₂は格子定数には余り依存しないことが期待される。これは、分子場近似の範囲での解釈であり、定性的な議論しかできないが、この傾向は、高圧下のメスバウアー効果の測定によって求められたhyperfine fieldの変化とも一致する(Klein 他, 1976)。

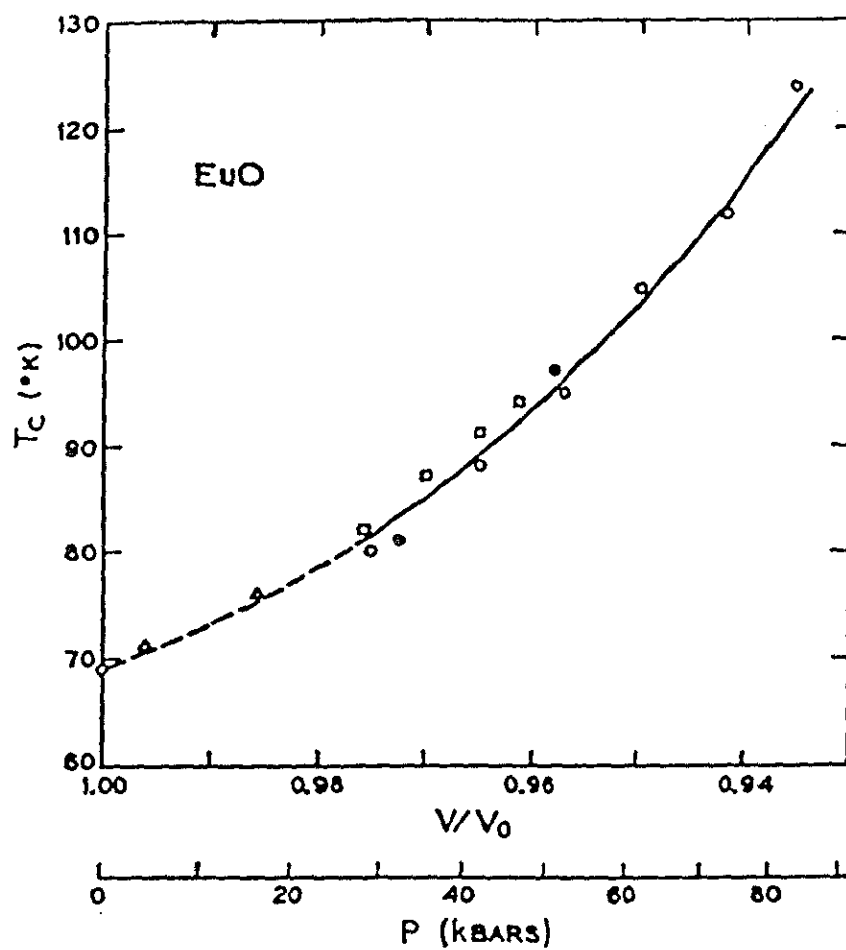


図2.3 EuOの高圧下でのキュリー温度の変化(McWhan, 1966)

さらに、Kasuya(1970)により、EuX型カルコゲナイドの超交換相互作用の機構が詳しく検討されている。それによると、 Eu^{2+} の5d軌道は広がって伝導バンドを作り、4f電子が5dバンドと混じってd-f交換相互作用を通じて最近接 Eu^{2+} イオンのf電子と強磁性的に結合し、 $J_1 > 0$ となる。 J_2 を与える 180° 超交換相互作用は二つの機構からなっている。つまり、4f電子が第2近接 Eu^{2+} に移行され $\text{Eu}^{3+} - \text{X} - \text{Eu}^{1+}$ 対ができる Kramers-Anderson機構とd-f交換相互作用の機構であり、その間に相関を生じる。その結果、イオン間隔が小さいとき(EuOなど)、分子場近似と異なり $J_2 > 0$ となり得ることが推測された。図2.4に、 J_1 , J_2 および θ のイオン間距離依存性を引用した(McGuire他, 1963)。

表2.1に示したEuOとEuSの J_1 および J_2 の値は、スピン波理論の有効性が信頼されている低温での中性子弾性散乱を用いた全ブリリアン帯域にわたるスピン波散乱スペクトルの解析(Passell他, 1976)から求められたものである。EuOの結果は、Kasuyaの推測と見事に一致している。

3次元ハイゼンベルグモデルにおいて、第2近接イオン間の相互作用まで取り入れ、零磁界帯磁率の高温展開を基にした零磁界キュリー温度の厳密な計算が、Wood他(1967)によって報告されている。その結果に表2.1の J_1 , J_2 の値を代入し T_c の値を見積ると、EuOで67.5K、EuSで15.4Kとなり実験値と大変良い一致が見られる。また、EuTeの磁気比熱の測定結果からスピン波スペクトラムおよび双極子磁場を厳密に測定した結果 $J_1 = 0.07 \pm 0.02$ K, $J_2 = -0.21 \pm 0.02$ Kが得られ(Masset他, 1970)、Kasuyaの推測とほぼ一致している。その後、Bohn他は中性子の吸収断面積の大きい ^{151}Eu を除いて ^{153}Eu を99.2%濃縮したEuS単結晶を作って中性子非弾性散乱の実験を行い、スピン波スペクトルの解析から第5近接Eu対までの交換相互作用定数を決定した。その値を表2.2に示す。予想通り J_1 は強磁性的、 J_2 は反強磁性的であり、 J_3 以下はそれに比べてずっと小さい。また彼らは、50K($=3T_c$)までの温度範囲で実験を行い、スピン波の renormalization の描像が $0.8T_c$ まで成立すること、dynamical scaling の臨界指数が $z = 2.09$ であることなどを明らかにしている(Bohn, 1980,1984)。

EuSeは反強磁性を基本とした複雑な磁性を示す。温度を下げて行くと4.2Kにネール点がみられるが、それ以下の温度ではわずかな外部磁界によってスピン構造が変わり、反強磁性相、フェリ磁性相および強磁性相が出現するが、その条件は複雑である。EuTeは反強磁性体であるが、外部磁界により比較的容易に強磁性配列を取るメタ磁性でもある。

このように、EuX型カルコゲナイドは理想的ハイゼンベルグモデルで説明することができ、 J_1 と J_2 のバランスによってスピン構造の定量的な議論ができる典型的なモデル物質と見ることができる。

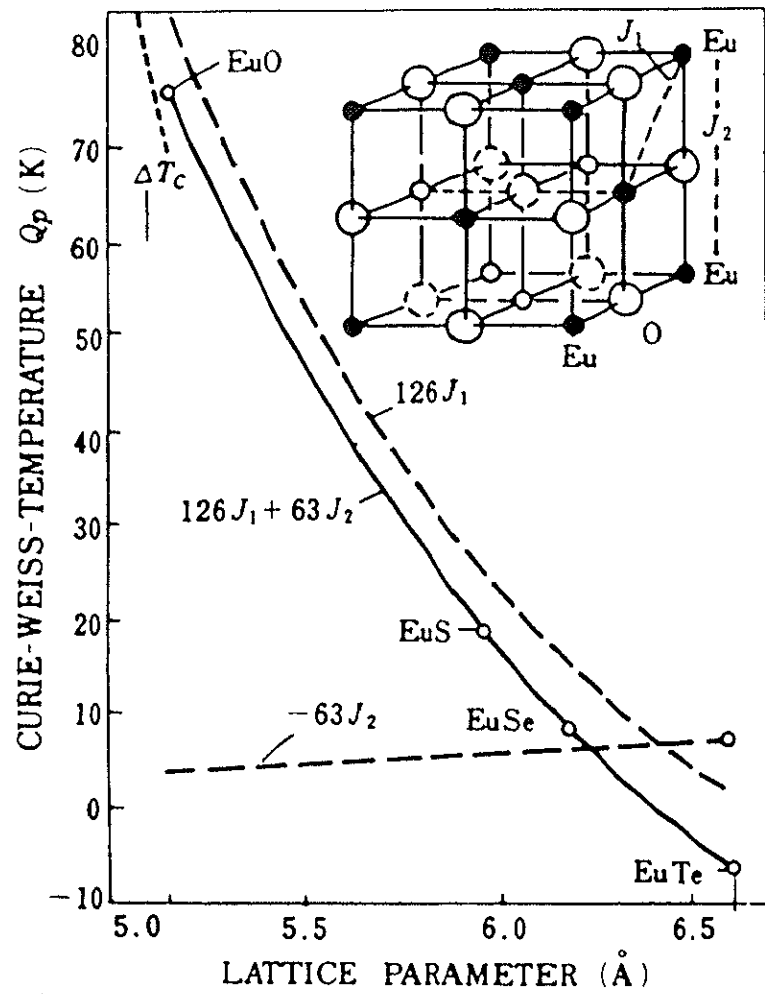


図2.4 J_1 , J_2 および θ のイオン半径依存性(McGuire, 1963)

表2.2 EuSのスピン波スペクトルを異なる数の交換相互作用定数で解析した結果 (Bohn, 1980)

N	J_1/k_B (K)	J_2/k_B (K)	J_3/k_B (K)	J_4/k_B (K)	J_5/k_B (K)	J_6/k_B (K)	$10^4 \frac{\chi^2}{M - N}$
2	0.224 ± 0.002	-0.111 ± 0.004					1.61
3	0.219 ± 0.003	-0.113 ± 0.004	0.002 ± 0.002				1.55
4	0.217 ± 0.003	-0.105 ± 0.005	0.005 ± 0.002	-0.007 ± 0.002			1.22
5	0.221 ± 0.003	-0.100 ± 0.004	0.006 ± 0.002	-0.007 ± 0.002	-0.004 ± 0.002		0.98
6	0.220 ± 0.003	-0.099 ± 0.005	0.007 ± 0.002	-0.007 ± 0.002	-0.005 ± 0.002	-0.002 ± 0.003	0.99

2.2 EuSとSrSの混晶系

$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は置換型希釈強磁性体の典型的なモデル物質と考えることができる。磁性イオン Eu^{2+} を含むEuSは前節で述べたようにその物性が詳しく調べられており、格子定数 $a = 5.968 \text{ \AA}$ の面心立方構造を持ちNaCl型イオン配置の等方的なハイゼンベルグ強磁性体であると考えられている。一方、SrSは同じNaCl型結晶構造を持つ非磁性体であることから、両者の混晶系である $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は磁性イオンである Eu^{2+} を非磁性イオン Sr^{2+} で置換したものと考えることができる。ここで、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の特徴をまとめてみる。

EuS

1. 結晶構造はNaCl型の単純な構造で、陰・陽イオンのサイトは各1種類だけである。
2. 結晶中の陽イオンはすべて2価であり、磁性イオン Eu^{2+} の電子配列は $(4f)^7 - ^8\text{S}$ である。
3. スピンはよく局在しており、1.2.の理由により磁気異方性は小さい。
4. 交換相互作用は最近接Eu—Eu間の強磁性的 J_1 、第2最近接Eu—Eu間の反強磁性的 J_2 の2種類に限られる。

$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

5. SrSはEuSと同じNaCl型の結晶構造を持ち、EuSの格子定数 $a_{\text{EuS}} = 5.965 \text{ \AA}$ とSrSの格子定数 $a_{\text{SrS}} = 6.020 \text{ \AA}$ が非常に近く、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の格子定数には、Vegardの法則が成立する。このことから、Sr による置換が格子定数に敏感な相互作用 J_1 へ与える影響はわずかであることが期待できる。
6. 常磁性キュリー温度は Eu^{2+} イオン濃度に比例して直線的に変化し、 Eu^{2+} 当りの有効磁気モーメントが希釈に無関係にほぼ一定値をとることから、Srによる希釈の効果が、相互作用の大きさを変えずに相互作用をランダムに切断するという形でのみ現れていることが期待できる。

以上の特徴から考えると $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は希釈系を対象とした実験的研究をし、理論の計算と比較する上で必要な条件を満たした物質であると考えることができる。希釈系としての観点から同物質を取り扱った研究は数多く報告されている。それらの報告を大きく分けてみると、

- (1) 臨界パーコレーション濃度に関する研究と、それに付随してパーコレーション濃度近傍 $0.136 \leq x \leq 0.51$ および低温の $0.51 < x < 0.65$ の組成範囲で出現するスピングラス相に関する研究

(2) 臨界現象に関する研究

の2種類に分けることができる。

(1)のスピングラスに関する研究はMaletta他(1979, 1980)による精力的な研究の結果図2.4に示すような磁気相図が明らかになり、スピングラス相が出現することが示された。 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ のスピングラス相は、それまでに研究されていたAuFeやCuMnのようなRKKY相互作用でよく説明できる金属—金属間希薄合金とは異なり、そのメカニズムはクラスターのフラストレーションで説明しようと試みられている。

一方、(2)の臨界現象に関しては、Siratori他(1982)およびKöbler他(1984)による磁気的な測定による報告がある。また、Westerholt他(1984)は、同じ様なEuカルコゲナイドである $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ において、適当な y を選ぶことによって $J_2 = -J_1$ を実現し、EuのSrによる置換に関して $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ よりも敏感な系をつくり臨界現象を調べている。

Siratori他による磁気測定の解析結果を図2.5に示す。臨界指数 β, γ および δ ともにSrによる置換によって変化し、希釈によって臨界指数が影響を受けることが実験的に示されている。特に、 $x \geq 0.85$ においてはWidomの関係式 $\beta\delta = \beta + \gamma$ が成立することも同時に確認されており、この組成範囲においては各指数の値は変化するが、スケーリング則自体は成立していることを示している。この領域では、良く知られているように内部磁界は磁化のみの関数として次のように表すことができる。

$$h = h(m) \quad (2.2-1)$$

ここで、

$$\begin{aligned} h &= (H/H_0) |t|^{-\beta\delta} \\ m &= (M/M_{0,\infty}) |t|^{-\beta} \\ t &= (T - T_c)/T_c \\ (H_0 &= kT_c/g\mu_B S) \end{aligned} \quad (2.1-2)$$

Siratori他(1982)は、 h/m — m プロットが温度に依存せず $T > T_c$ および $T < T_c$ それぞれひとつの曲線で表せることから上記の磁気的な状態方程式が成立することを確認している。 $x < 0.85$ においては、 T_c の極く近傍での帯磁率 χ のぼやけに現れているように臨界指数で表現できない領域が T — H 面の臨界点($T=T_c, H=0$)の周囲に現れて来る。また実験的に決定した臨界指数の間にWidomの関係式が成立しない。しかし、 γ, δ の実測値からWidomの関係式によって決めた β_{cal} を用いると、 T — H 面のかなり広い領域で磁気状態方程式が存在し、スケーリング則が成立することが示されている。磁気状態方程式の成立する範囲をスケーリング領域と呼ぶことにすると、その内側の境界は $T > T_c$ ではかな

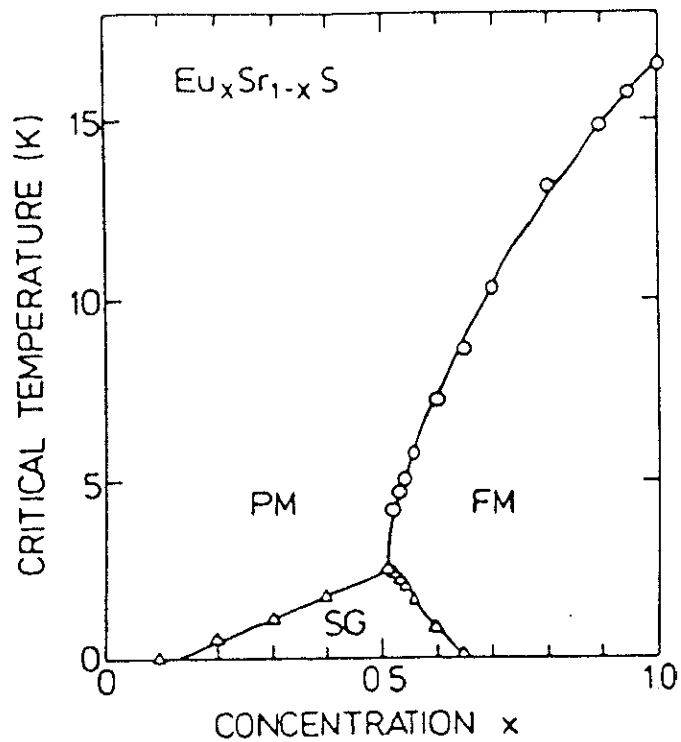


図2.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の磁気相図(Maletta, 1980)

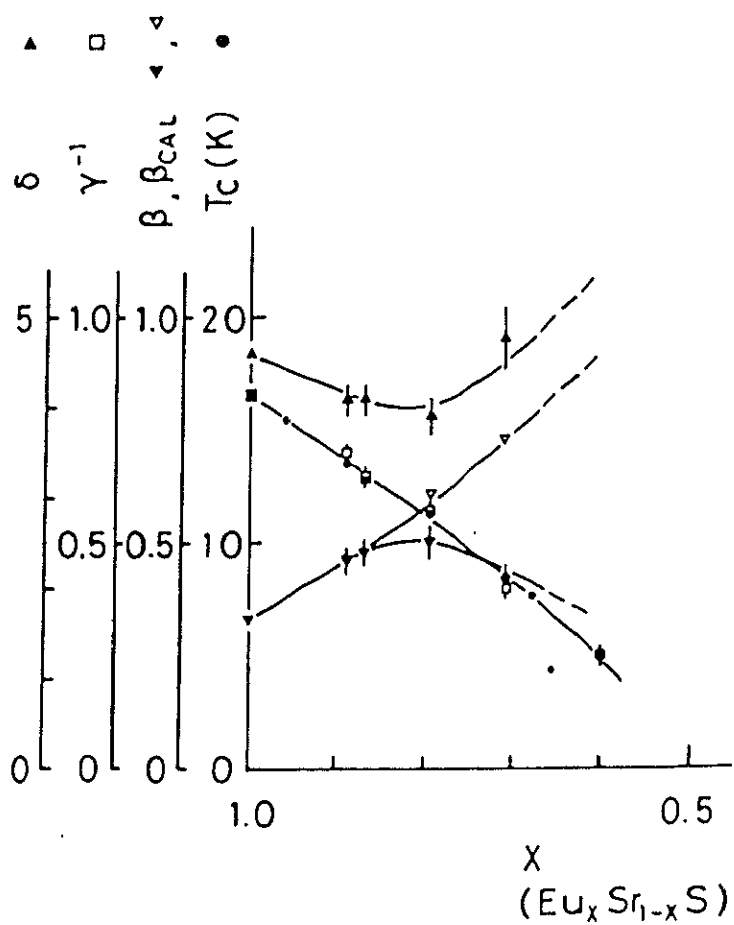


図2.6 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の磁気的な臨界指数のEu濃度依存性(Siratori, 1982)

りはっきりしている。Siratori他は、 β を決定した温度範囲では、もはや均一な系とは見なせなくなるためであると解釈している。

Köbler他(1984)は、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の幅広い組成範囲の単結晶について磁気測定を行い臨界指数を求めている。希釈のより進んだ組成範囲の系についてのデータであることからSiratori他の結果と直接比較することはできないが、共通した組成の物を対応させると指数の値は両者一致していない。また、彼らは $x > 0.7$ においては指数の値はほとんど変化しないかのように解釈しているが、その組成範囲内の解析データが示されていないので、この点については明かではない。また、さらに希釈の進んだ領域で指数 β , γ , δ のeffectiveな値は x に対してばらつきはあるものの希釈によって増加する傾向が示されている。

Westerholt他(1984)の結果を簡単に説明する。 EuSe は、 $|J_2| > |J_1|$ であることから基本的には反強磁性体であるが、前節で述べたように、 $|J_2|$ が J_1 よりわずかに大きいだけであり、その磁性は外場および温度によって複雑に変化する。一方、 EuS では $|J_1| = 2|J_2|$ であり、両者の希釈系は y の値を変えることで格子定数の変化に敏感な J_1 の値を変化させた系と考えることができる。Westerholt他による $\text{EuS}_y\text{Se}_{1-y}$ の磁気相図を図2.6に、交換定数の変化を図2.7にそれぞれ示す(Westerholt他, 1982)。 $\text{EuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ は J_1 がわずかに小さくなり、 $J_2/J_1 \approx -0.65$ に調整された試料と考えられる。さらに、 Eu イオンを Sr で置換した $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の磁気相図を図2.8に示す(Westerholt他, 1984)。臨界濃度は $x_c = 0.78$ であり、 x が x_c 以上では強磁性、それ以下ではスピングラス相となる。彼らは、強磁性相の試料($x = 1.0, 0.9, 0.8$)と x_c 直下のスピングラス相の試料($x = 0.75$)について磁気測定の結果から臨界指数 β, γ, δ を決定し、Rushbrooke関係式(A.6-32)を用いて、磁氣的な臨界指数 β, γ から比熱の臨界指数を求め、比熱の測定結果から残りの係数を決めている。したがって直接臨界指数 α を求めてはいない。結果を図2.9に示す。すべての臨界指数が希釈によって変化している。また、Widomの関係式は、強磁性相の全ての試料において満足していることが示されている。

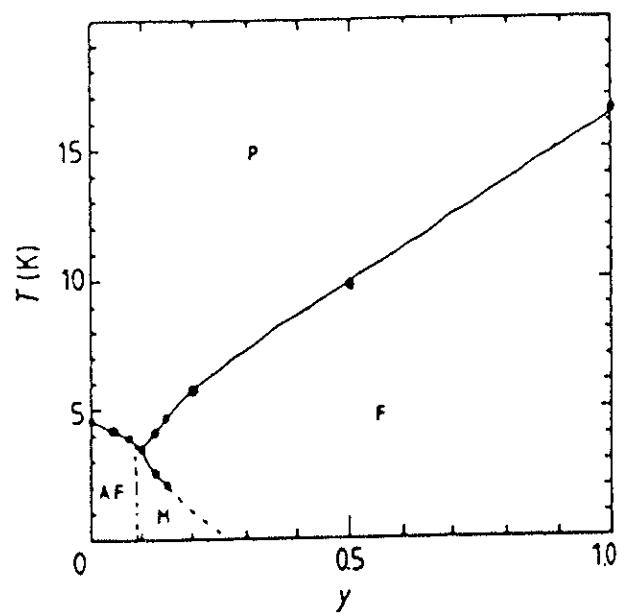


図2.7 $\text{EuS}_y\text{Se}_{1-y}$ の磁気相図(Westerholt, 1982)

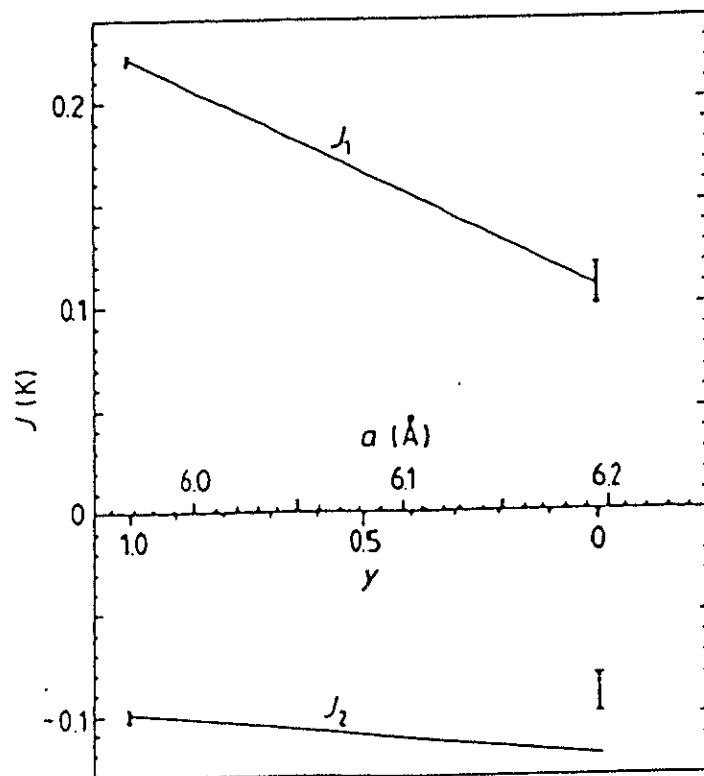


図2.8 $\text{EuS}_y\text{Se}_{1-y}$ の交換定数の組成依存性(Westerholt, 1982)

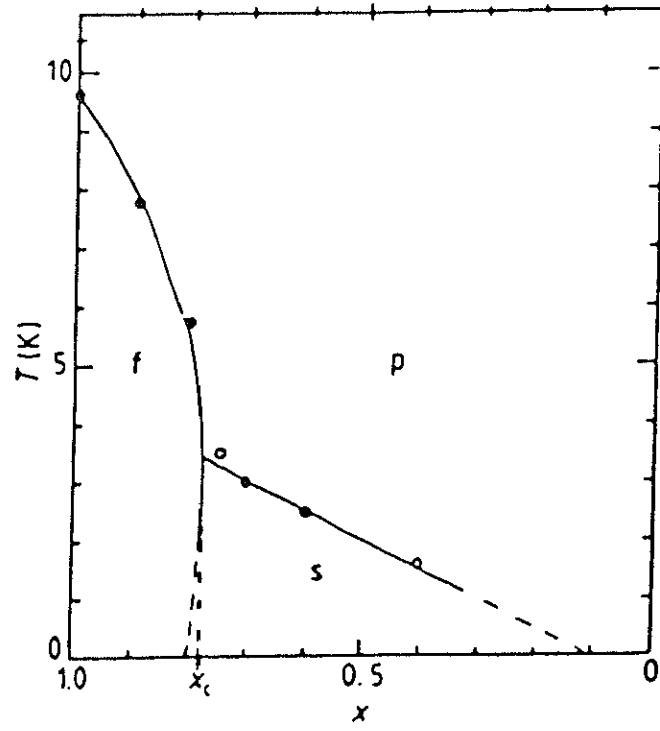


図2.9 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の磁気相図(Westerholt, 1984)

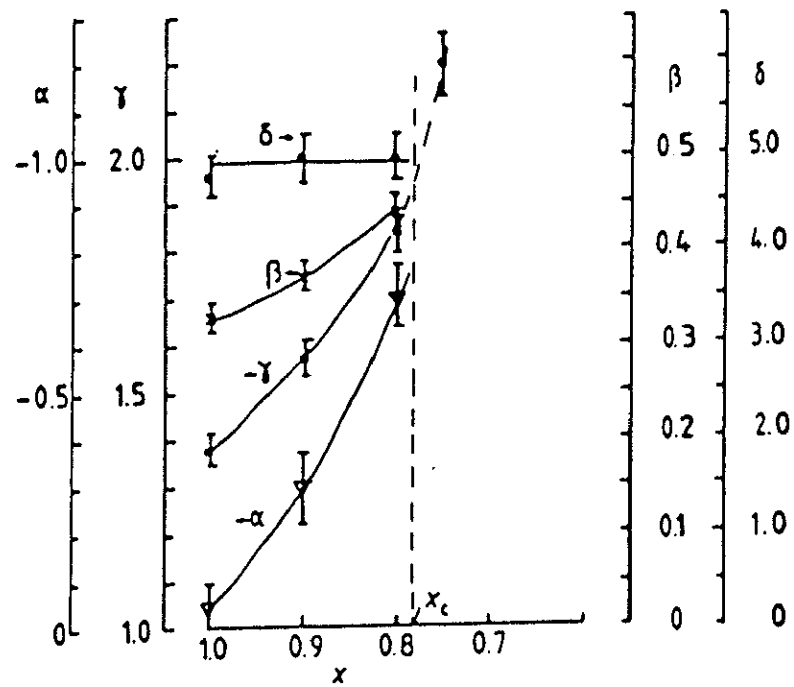


図2.10 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の臨界指数の組成依存性(Westerholt, 1984)

第3章 実 験 方 法

3. 1 試 料

3. 1. 1 試料合成

3. 1. 2 組成分析

3. 1. 3 X線回折

3. 2 常磁性帯磁率の測定

3. 2. 1 磁気天秤

3. 2. 2 測 定

3. 3 比熱測定

3. 3. 1 測定原理

3. 3. 2 測定装置

3. 3. 3 熱電対

3. 3. 4 試料の厚さ

3. 3. 5 測 定

第3章 実験方法

3.1 試料

ランダムスピンの実験では、真に均一にランダムな試料を作ると言う極めて重要かつ困難な課題を抱えている。そのため、適した試料の選択、合成法、評価法のすべてを十分に吟味し、その上での慎重な作業が要求される。試料の選択に関わる説明は、前節において十分に行っているため、ここでは残った合成法及び評価法について説明する。

3.1.1 試料合成

試料の一様性が必要であることは改めて言うまでもないが、いかにしてその一様性を確保するかとなるとそれは極めて困難かつ重要な問題である。一般に物性研究では、物質の本質的な物性にのみ興味がある為に、単結晶の試料を作ることにより最大の努力がはらわれる。ところが、ランダムスピン系において求める結晶を単結晶として得ようとする、大変な困難を伴う。一方、多結晶の場合でもその状況は同じである。あくまでも一様性の問題を引きずっているわけであるが、実際問題として単結晶に比べるとまだ一様性を確保し易いはずである。また、多結晶にしか適用できないが、一様な試料を得るのに適した合成法として共沈による方法がある。本研究で対象としている物質 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は異方性が小さく、しかも比熱測定条件として試料が熱平衡状態にある必要があり試料の方向は重要な意味を持たない。したがって、本研究では、一様性を確保し易い多結晶を用いている。試料の合成法として、共沈還元硫化法(Siratori他, 1982)を用いた。共沈法と言うのは、EuとSrを硝酸中に溶かし溶液の形での完全な混合状態を利用し、その混合状態を保ったまま非水溶性沈澱物として共沈させる方法である。その後、還元雰囲気中で硫化するため、共沈還元硫化法と言う。その手順を図3.1にフローチャートとして示した。この手順は大きく1)秤量・共沈、2)前処理、3)還元・硫化の3ステップに分けることが出来る。以下、この手順を追って多結晶としての試料の合成法を説明する。

秤量・共沈

1. スタート物質は純度99.99%の酸化ユーロピウム Eu_2O_3 と試薬特級の硝酸ストロンチウム $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ である。 Eu_2O_3 を500mg 一定として各組成に対応して必要な $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を秤量する。以下試料は $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の形で表現する約束とする。したがって、各試料は、Eu濃度xの値を示すことで区別することにする。実験に使用した組成は常磁性磁化率の測定用に $x = 0.89, 0.87, 0.71, 0.60$ の4種類（これは早稲田大学理工近研究室において作成）、比熱測定用に $x = 1.0, 0.99, 0.94, 0.91, 0.88, 0.86, 0.82$ の7種類である。

酸化ユーロピウム	Eu_2O_3 (99.99%)
硝酸ストロンチウム	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (試薬特級)

$x = 1.0, 0.99, 0.94$
 $0.91, 0.88, 0.86$
 0.82

↓ ← 1 N 硝酸 + 純水

$\text{Eu}^{3+}, \text{Sr}^{2+}$ 溶液

共 沈

↓ ← 蓚酸アンモニウム水溶液

(Eu - Sr) 蓚酸塩の白い沈澱

↓ ← 大気中 1000 °C

$\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3$ の細かい混合物

硫 化

↓ ← プレス整形
 ← $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ 混合ガス
 1250 °C 8 時間

(Eu, Sr) S

図3.1 共沈一硫化還元法のフローチャート

2. 秤量した Eu_2O_3 および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ は適量の1 N硝酸で完全に溶かした後、純水を加え希釈水溶液とする。
3. 2で得られた水溶液をドラフト中で加熱し溶液中の硝酸を飛散させる。十分に煮沸除去した後、わずかに残った硝酸をアンモニア水で中和する。中和はアンモニアの滴下で白濁が生じるまで行う。この場合白濁が消えずに残る程度にアンモニア水を加えその後数滴の酢酸によりその白濁を消し、2～3分沸騰させアンモニアを追い出す。
4. 最後に適量のシュウ酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 水溶液を加えシュウ酸塩としてEu, Srの白い沈澱物を作る。

以上が共沈の過程である。この共沈により、EuとSrが一様に混合した沈澱物が得られる。

前 処 理

前行程の共沈で得られた沈澱物 $[\text{Eu}_2(\text{COO})_3, \text{Sr}(\text{COO})_2]$ は、定量濾紙を用いて濾過し、濾紙上に付着させたまま十分に乾燥させる。乾燥後濾紙のままルツボに入れ飛散防止のためふたをして大気中 1000°C で仮焼きする。 1000°C 迄の昇温は、 $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で行い、 1000°C に達したところで電気炉への電力を止め、後は自然冷却する。この間、ルツボのふたは中身が飛散して行かない程度に開けておく。これは、内部に十分な酸素を与え濾紙が完全に焼失できるようにするためである。この仮焼き過程により、 Eu_2O_3 と SrCO_3 （一部 SrO ）の細かい混合白粉体を得られる。最後に、直径3.5 mmの超硬プレス型に入れ約 $2.5 \times 10^5 \text{Kgw}/\text{cm}^2$ の圧力をかけ円柱状または円盤状にプレスする。試料の長さは、2～5 mm程度である。

還元・硫化

図3.2, 図3.3に示す還元硫化装置及び制御系で硫化反応を行う。装置については、次節で説明することにしてここでは反応の進め方について説明する。

1. プレス整形した試料をアルミナポート上に並べ、炉心管内炉中央部に納め、シリコン系のシール材で炉心管とガス導入アタッチメント間を密封する（シリコンシーラントであるが、このシール材は、耐熱性に優れ、優れた密封力を持つ外に、固まった状態でも弾力が有り柔らかく取り外しも容易で非常に重宝した）。密封後 N_2 ガスのバルブを開け装置内に N_2 ガスをフローさせ装置内の空気を置換する。

2. この状態で電気炉の制御を始める。約 100°C になるまで N_2 を流し続ける。 100°C になったところで N_2 を止め H_2 と H_2S の混合ガスを流す。 H_2 と H_2S の混合比は、1:2 である。ガスの流量は、約10cc/秒とする。これより約8時間かけて 1250°C まで昇温する。
3. 硫化反応は、 1250°C で約8時間保持することで行う。
4. 8時間保持した後 H_2 と H_2S の混合ガスを流したまま電気炉への電力を切り自然冷却する。炉内の温度が 600°C 迄下がったところで再び混合ガスを止め N_2 ガスを流し、室温まで下げる。
5. 硫化反応が終了炉から取り出した試料は、真空封入の上保存しておく。

試料の整形

1. 分析用試料

分析用の試料としては、組成分析用とX線回折用の2種類を用意する。EuとSrの組成分析はプラズマ発光分析器で行うために水溶液として用意する必要がある。分析用として、細かく砕いたものを希硝酸に完全に溶かし100ppm程度になるように蒸留水で希釈したものを用いた。X線回折には、粉末法のX線回折装置を用いるが、正確に格子定数を求めるために細かく砕いた試料と共にマーカーとしてSi粉末を少量混ぜ合わせる。

2. 高温帯磁率測定用試料

高温帯磁率の測定用には、特に試料の加工を必要としない。表面層をきれいに整える程度でよい。

3. 比熱測定用試料

ここで取り上げる(Eu,Sr)Sは磁性半導体として知られているが、今回のような取扱をする上では絶縁体と考えてよく、そのために熱伝導率は極めて小さいことが予想される。比熱の測定を交流法で行う場合、詳しくは後で議論するが、試料内部で熱平衡状態が保たれている必要があり、この場合のように熱伝導率の低い物質では試料の厚さを極めて薄くする必要がある。今回の試料では、 $60\mu\text{m}$ 程度まで薄くすることで熱平衡状態を確保している。

試料の研磨には、試料の平面性・厚さの均一性を確保するために、密着構造で、自重の重いシリンダー・ピストン型の研磨道具を使用した。ピストン底面の中心に研磨したい試料を、その回りに厚さのマーカーとして約 $60\mu\text{m}$ 厚のアモルファスリボンを低融点

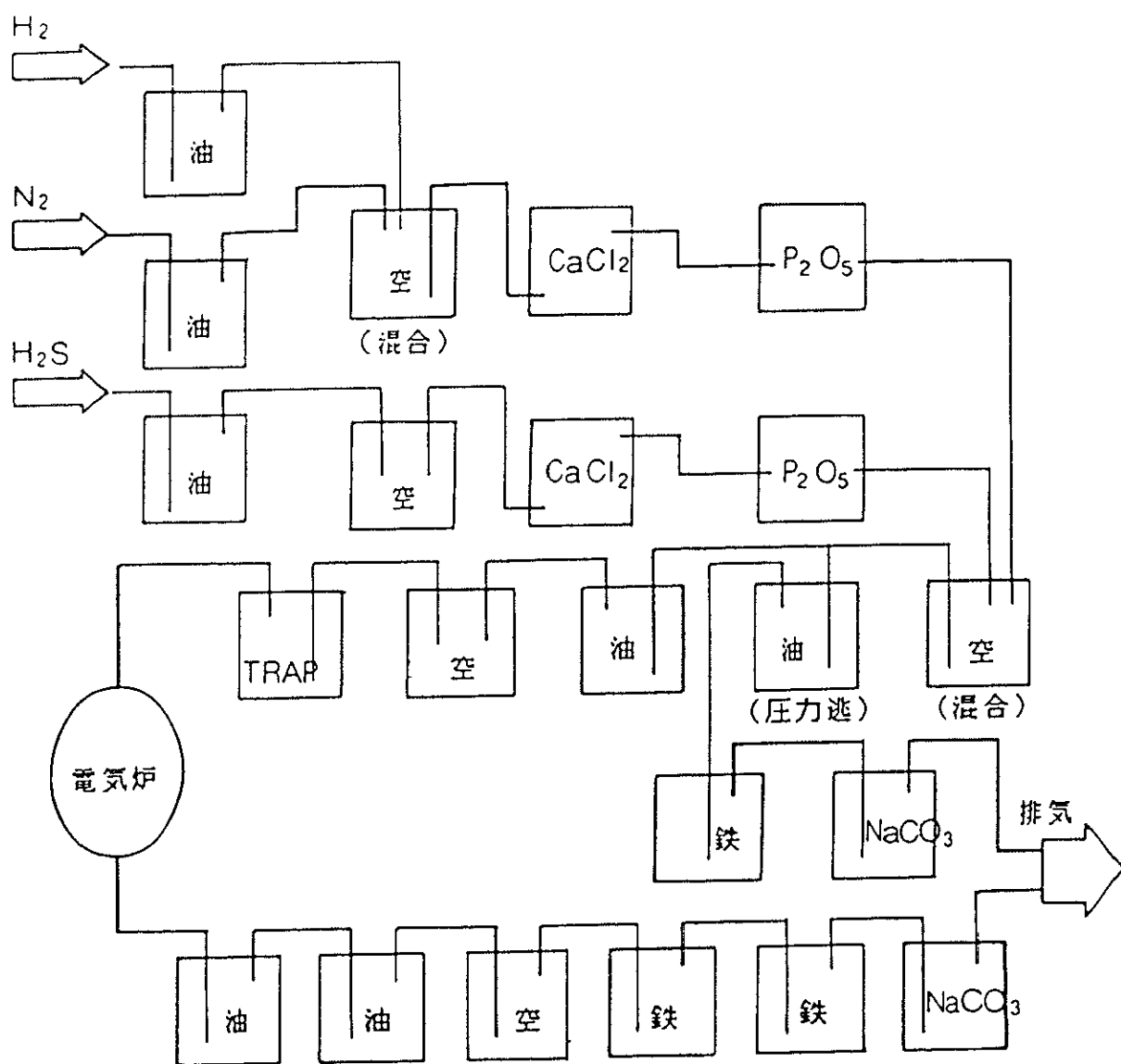


図3.2 硫化還元装置ガス系構成図

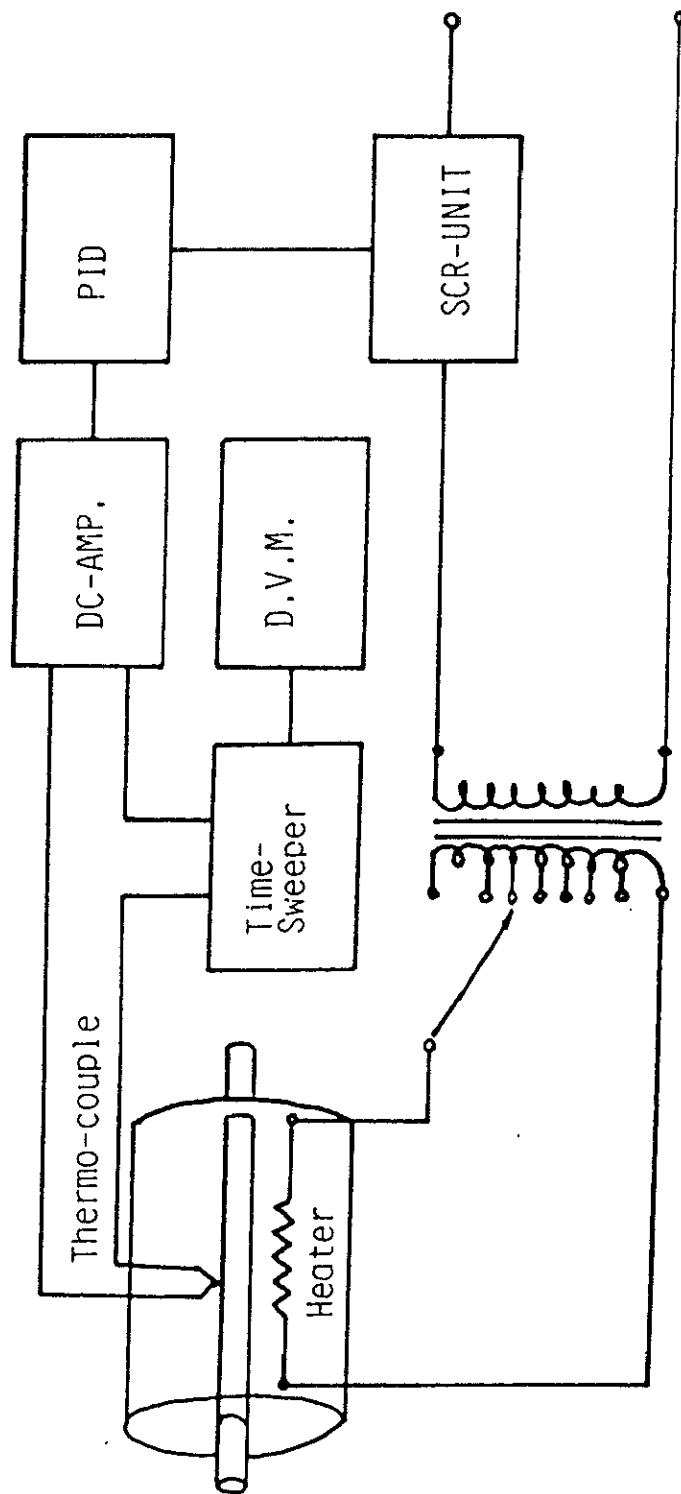


図3.3 硫化還元装置電気炉制御系構成図

のパラフィンを使って固定する。ピストンは、外側の円筒の内壁に沿って滑らかに移動するように作ってある。平なガラス板の上に荒さ#1200~1500 番の耐水ペーパーを置き試料を付けたピストンの底面を下にして紙やすりの上を静かに滑らせながら試料を研磨する。この時試料はピストンの自重で押さえられているだけなので円柱が降りていくにつれて平に研磨される。アモルファスリボンが試料よりも十分に固いためにリボン表面が削れ始める所で研磨を終了するとリボンと同じ厚さまで削られたことになり、約 60 μm の試料が得られる。研磨終了後トルエン中で刷毛を使い試料固定に使用したパラフィンをきれいに落としておく。

還元・硫化装置

1. 反応系

図3.2に還元・硫化装置のガス調整部と電気炉周辺の構成を示す。ガスは、 N_2 、 H_2 、 H_2S の3種類を使用する。どのガスも流量監視と逆止弁を兼ねた油だめ1, 2, 3を通った後塩化カルシュウム $[(CaCl_2)]$ 5, 9と五酸化リン $[(P_2O_5)]$ 6, 10内を通り脱水され混合室7にはいる。混合室7において、 H_2 と H_2 1:2の混合ガスとする。11の油だめは、異常時或は何等かの原因でガスが流れなくなった場合にガスを逃がす安全弁と警報機をかねている。その後、12, 13の逆止弁を通した後 Oil-Trap 15を通り炉内に導かれる。反応を終えたガスは、やはり2段階の逆止弁16, 17を通した後未反応 H_2S を鉄ウール+水 19, 20と $NaCO_3$ 水溶液 21中で処理し、ドラフトから外へ排気する。また、安全弁から逃げてきたガスも同じように鉄ウール 22と $NaCO_3$ 水溶液 23により処理する。

2. 制御系

図3.3に電気炉の制御系の構成を示す。制御系は、測温部、基準温度発生器、誤差増幅器、PID制御器、電力コントロール部及びモニター部からなる。

測温部

測温には、Pt—Pt・13%ロジウム熱電対+補償導線を用いた。

基準温度発生器

電気炉の昇温を $1250^{\circ}C/8$ 時間のゆっくりした速度で行う必要がある。そのため、温度制御装置へ入力する参照電圧（基準となる温度）を同じ速度でゆっくりと上げる必要がある。図3-4に基準温度発生器の回路図を示す。この基準温度発生器は基本的にはタイムスイープ式のmV発生器である。基準電圧部ではツェナーダイオードとヘリポットにより基準電圧を発生し、オペアンプ1で出力電圧と基準電圧との差を増幅し、RCとオペアンプ2で積分する。基準電圧発生部と積分回路の間に誤差増幅回路を持っているために出力電圧と積分時間とはきれいな直線関係にはないが、出力電圧が基準電圧に達すると自動的に積分動作を終了するようになっている。ツェナーダイオードとオペアンプの組合せで回路を組んだ関係上出力電圧はVのオーダーである。一方、熱電対の出力はmVのオーダーであるため出力には1/100のアッテネーター（抵抗による分圧回路）とインピーダンス変換用のボルテージホロワーを挿入した。

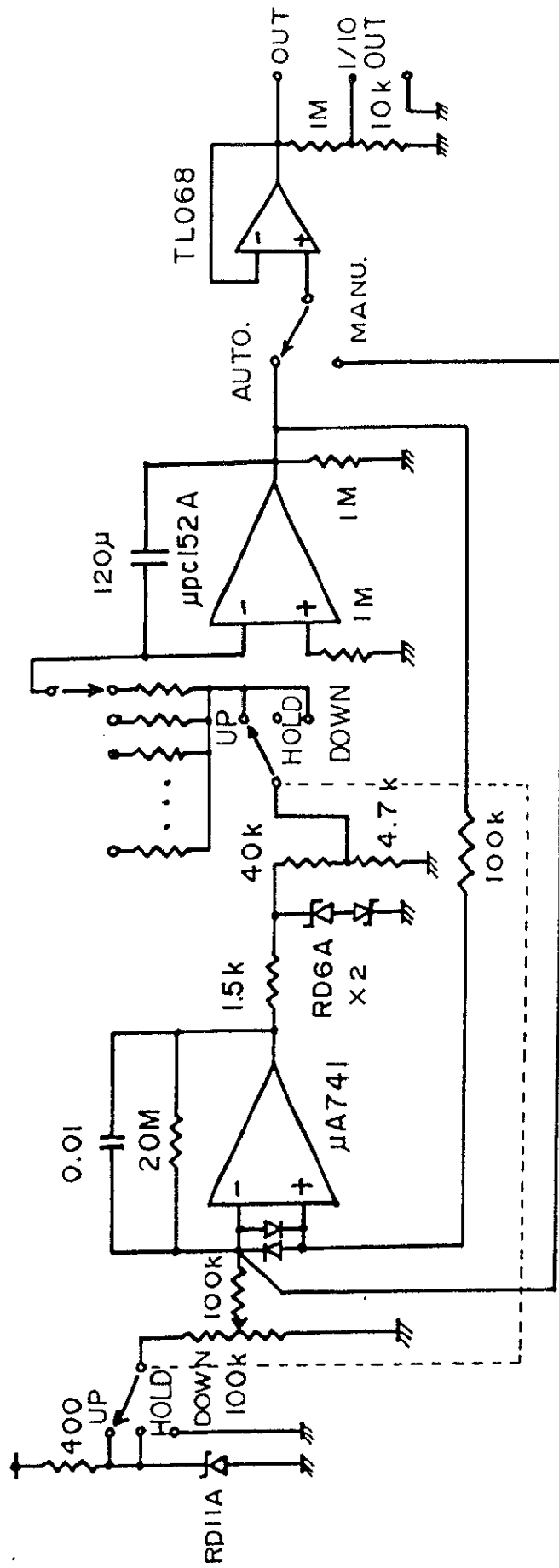


図3.4 基準温度発生器の回路図

誤差増幅部

誤差増幅器はチョッパ式の直流増幅器である。この増幅器への入力は、前記の熱電対と基準温度発生器を互いに打ち消す様に直列に接続しており、基準温度に対する炉の温度差に当たる電圧が入力する。このチョッパアンプの増幅度を変えることで制御系の増幅度を変えることができる。

P I D制御器

誤差増幅部からの出力を基にPID制御を行う。PID制御とは、P（Propotional比例）、I（Integral 積分）、D（Derivative微分）Control の略で基準温度との差に比例した電圧、差の時間積分値に比例した電圧、差の時間微分値に比例した電圧の和で制御電圧を決める。P動作により制御を安定させ、I動作によりオフセットを打ち消し、D動作で速い修正動作を行いオーバーシュートを押さえる制御方式である。

電力コントロール部

電力のコントロールは、ON/OFF型のSCRと電圧可変用トランスとで行う。SCRは、PID制御器からの出力によりON/OFF動作を行う。位相制御ではないためにコントロール開始時の突入電流を押さえることが出来ない。炉の発熱体にはシリコニット発熱体を用いているのでこの突入電流を低く押さえる必要がある。そこで、トランスと組合せ低温時には電圧を低く押さえることにした。

モニター部

炉温度の監視は制御回路の関係上熱電対出力を直接に監視できない。しかし、炉温度は常に監視下に置く必要があるため、基準温度発生器の出力をデジタル電圧計で、この基準温度との差を誤差増幅器のアナログメーターでそれぞれ読み取り、炉の温度を監視した。

3. 1. 2 組成分析

EuとSrの組成は秤量時と硫化終了後とで大きく変わることはないが、必ずしも一致するわけではない。最終的には、硫化後の組成をその試料の組成とするべきであるから、硫化を行った試料について精密に分析を行う必要がある。組成分析には、筑波大学分析センターのプラズマ発光分析装置(ICP)を用いた。

ICPによる分析の精度について検討してみる。Eu及びSrの一般的なICP検出限界値は、Eu:0.001 μ g/ml, Sr:0.00002 μ g/mlである(不破他, 1980)。ここで、(Eu,Sr)S 約 2mgを硝酸に溶かし純水を加え100mlに希釈したものを分析に用いるとする。Eu濃度 x は、 $0.8 < x \leq 1.0$ の範囲にあるはずであるから、 $x = 0.8$ の場合Euの含有量は、14.2 μ g/ml, Srの含有量は、2.0 μ g/ml, $X = 0.99$ の場合Euの含有量は、16.4 μ g/ml, Srの含有量は、0.096 μ g/mlとなり、3桁の精度での組成決定には十分である。また、分析線は、Sを含めて重なることはなく分光の面からも問題は少ない。ただし、Sについての分析は今回行ってはいない。Sは、酸で溶かして水溶液にする際揮発しやすく正確な定量分析ができないためである。同じ共沈-還元硫化法を用いて作成し、磁気測定を行った試料群については東大物性研の田村氏による精密測定の結果が出ており、Sの含有量はEu $_x$ Sr $_{1-x}$ S $_y$ として $0.96 \leq y \leq 1.0$ の比較的化学量論比に近いS組成を持つことが分かっている。我々は、改めてSの分析は行わなかったが、分析に代わるものとして、X線回折ピークのシャープさ及びその結果求めた格子定数からほぼ化学量論比に近いS組成を持つものと考えている。

3. 1. 3 X線回折

格子定数を決定するために粉末法によるX線回折測定を行った。この測定は、同時に試料の一樣性の確認手段でもある。各ピークは、分裂のない単一のピークから成っているか、シャープであるか、格子定数はVegard則に乗りEu濃度に対して直線的に変化するかを各試料について確認した。格子定数を正確に測定するために標準試料としてSi単結晶粉末を測定する試料中に微量混入しマーカースとした。X線源には、Cuの管球を用いCu-K α 線による回折を使用した。

図3.5に比熱測定に使用した試料群の格子定数のEu濃度依存性を示す。 $X = 0.88$ を除いて直線によく乗っていることが分かる。

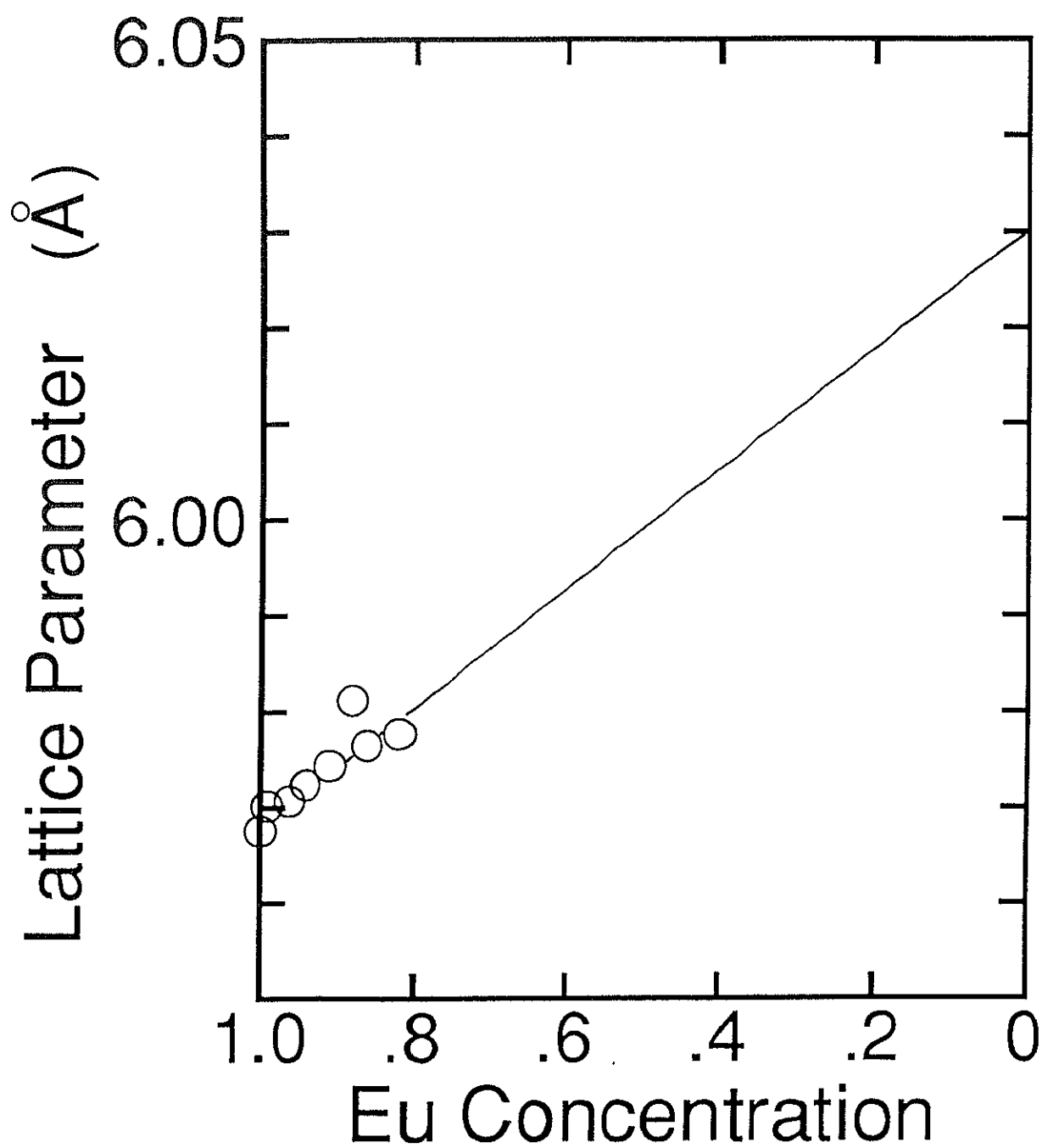


図3.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の格子定数の組成依存性

3.2 常磁性磁化率の測定

この節は、 T_c よりも十分に高温側での磁化率の温度変化の測定について説明したものである。まずはじめに測定に用いた磁気天秤について説明し、クライオスタット、温度制御法について順次説明していく。

3.2.1 磁気天秤

測定原理

磁化率の測定には磁気天秤を使用した。磁気天秤は、勾配のある磁界中におかれた磁性体が受ける力を力学的に測定するものである(田崎他, 1968)。

まず、勾配のある磁界 H 中に磁気モーメント M を持つ磁性体を置いた場合を考える。このとき磁性体には、

$$\vec{F} = (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} \quad (3.2-1)$$

で表される力が働く。図3.6のような形の磁極を持つ電磁石中の●で表した位置に磁性体を置くことを考える。EuSのように異方性のない磁性体場合磁気モーメント M は H 方向を向く($M_y = M_z = 0$, $M_x \neq 0$)。また、この様な磁極構造を持つ場合試料の位置での磁界勾配は z 方向のみである($\partial H_x / \partial x = \partial H_x / \partial y = 0$, $\partial H_x / \partial z \neq 0$)。したがって(3.2-1)式は

$$F = M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (3.2-2)$$

となる。対象としているのは T_c より十分高温側の常磁性領域であるから磁性体の磁気モーメントは、質量磁化率 χ 、質量 m 、外部磁界の強さ H_x とすると、

$$M = m\chi H_x \quad (3.2-3)$$

で表されるので、(3.2-2)式より受ける力は、

$$F_x = m\chi H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (3.2-4)$$

となり、 $\partial H_x / \partial z$ が分かっているならば磁性体の受ける力を測定することで磁化率 χ を求めることができる。ところが、この $\partial H_x / \partial z$ を直接測定することは非常に困難であり、一般的には、標準試料を基にした比較測定で、求める試料の磁化率を計算する方法が行われている。ここで、標準試料の質量を m_{st} 、質量磁化率を χ_{st} 、各磁界中での力の測定値を F_{st} とすると、

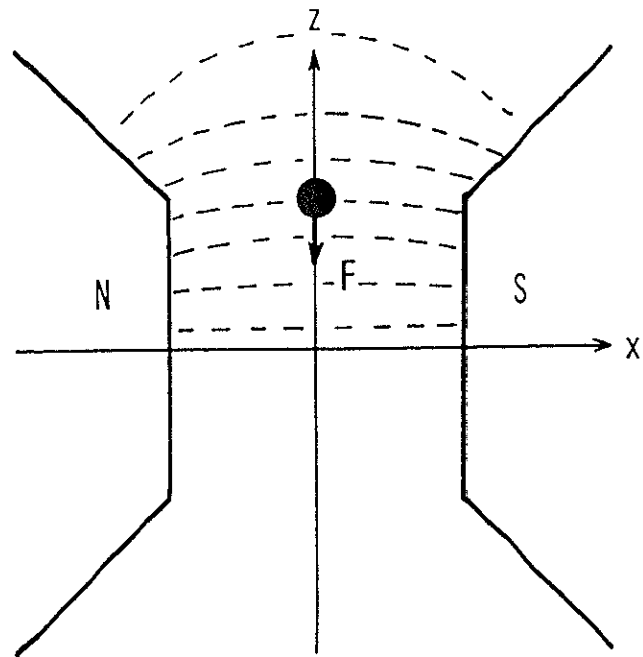


図3.6 不均一磁界中に置かれた試料に働く力

$$F_{st} = m_{st}\chi_{st}H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (3.2-5)$$

(3.2-4), (3.2-5)式より H_x を含む項を消去すると

$$\frac{F_z}{F_{st}} = \frac{m\chi}{m_{st}\chi_{st}} \quad (3.2-6)$$

つまり、

$$\chi = \frac{F_z}{F_{st}} \cdot \frac{m_{st}}{m} \chi_{st} \quad (3.2-7)$$

となり、標準試料との相対値として与えられる。

標準試料としてパラジウムPdを用いた。この標準試料は、質量292.27 mg, 質量磁化率5.27emu/gである。以上が磁気天秤を用いて磁化率を測定する場合の基本原理である。

構 造

図3.7に磁気天秤の構造を示す。基本的には通常の化学天秤と同じであるが、測定の自動化を図るために試料と反対側の分銅皿の下には引き戻しコイルを取り付け、電気的なフィードバック回路により天秤が常にバランスするように引き戻しコイルへの電流を制御している。フィードバック回路は、光と2組のCdSによる誤差検出部とそのCdSを回路要素とするブリッジ回路、抵抗とコンデンサーによる積分回路、フィードバック抵抗と引き戻しコイルによるフィードバック系という簡単な構成からなる。引き戻しコイルは、ダイナミックスピーカーのような磁気回路の途中に狭い空隙を作り、その中に釣り下げられている。CdSは、差動構造を持ちスリットを通った光が天秤アームに取り付けられたカガミで反射されCdS上に当たる。天秤アームが傾き光の位置がずれるとCdSの抵抗値は逆方向に変化（一方は減少、他方は増加）しブリッジのバランスがくずれる。ブリッジの出力はフィードバック抵抗Rを通して引き戻しコイルへ電流を供給する。この電流により引き戻しコイルにはバランス位置へ引き戻そうとする力が働く。最終的には、コイルに働く力と試料に働く力がバランスした位置で天秤は釣り合う。このときの制御電流値が試料に働く力に相当するのでフィードバック抵抗の両端の電圧変化として力の測定ができる。RとCによる積分回路をダンパーとして挿入し、フィードバックによる強制振動を押さえる。

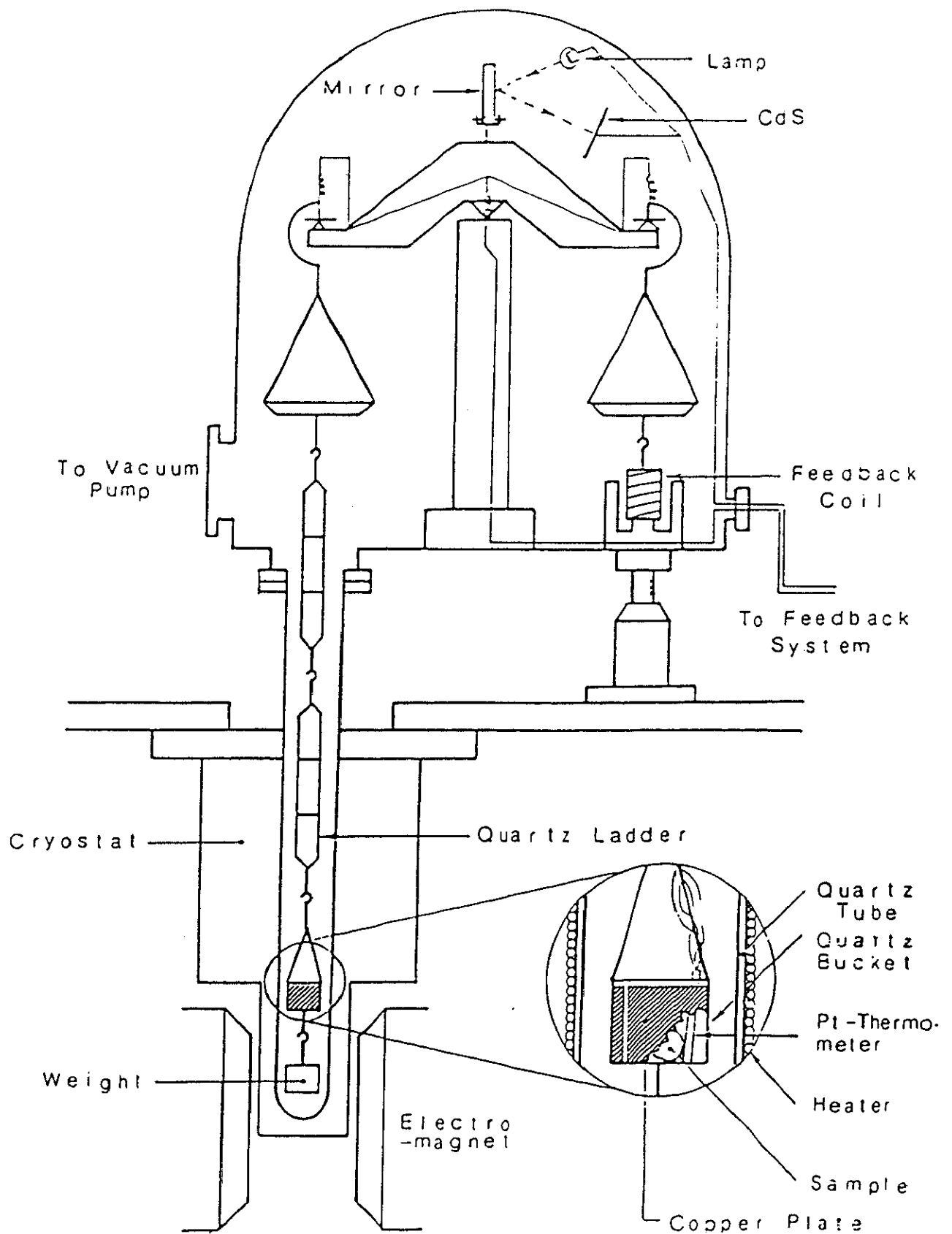


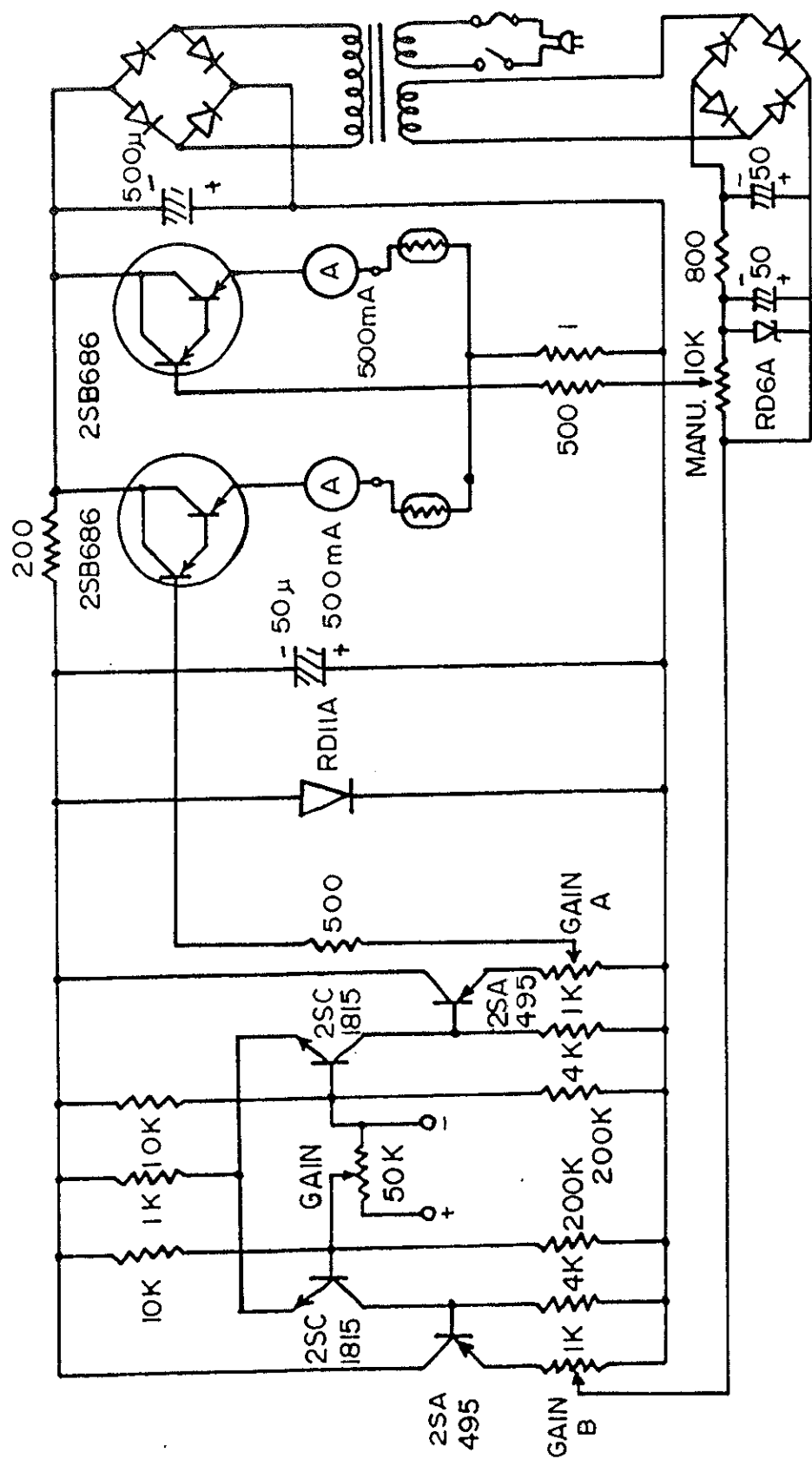
図3.7 磁気天秤の構成図

クライオスタット

磁化率の測定は5~100 Kの温度範囲で行う必要があり、試料の冷却には液体ヘリウムを用いた。クライオスタットは、ヘリウムデュワーと窒素デュワーの二重構造を持つ。電磁石の狭いギャップ間で測定するために、デュワーの下部は細く絞ってある。保護管には図3.7中の挿入図のように試料と同じ位置にマンガン線ヒーターが巻いてある。このヒーターは、流れる電流により試料付近の磁界を乱さないように無誘導型に巻いてある。また、ヘリウムデュワーの底に届くように同じくマンガン線ヒーターを入れてある。保護管に巻いてあるヒーターへ電流を流すことで試料を加熱することができ、ヘリウム内のヒーターへ電流を流すことでヘリウムをガス化し、そのガスの顕熱により試料を冷却することができる。試料の温度制御はこの2つのヒーターへの電流を制御することで行った。ただし、試料と液体ヘリウムの間には一重の保護管しかないので、試料の温度制御は液体ヘリウムの液面が試料の位置よりも下がらなければ行えない。また、試料位置よりも液面が下がった場合残っている液体ヘリウムの量はほんの僅かしかなく基本的にはヘリウム内のヒーターには出来るだけ電流を流さない制御法が必要である。保護管内部の試料空間は、冷却前に油拡散ポンプで 10^{-5} Torr 程度まで真空に引いておきデュワー装着後、熱交換ガスとしてヘリウムガスを 20 mTorr程度入れておく。

温度制御

図3.8に温度制御回路を示す。この回路は、本河式の温度コントローラー(本河, 1978)を基にして使用部品等を新しく選定したもので、基本的には、トランジスターによる差動増幅回路であり、片方のヒーターへのみマニュアルでオフセット電流を流すことができるようになっている。通常は、このマニュアルオフセットを持つほうを液体ヘリウム側へ持ってくる方が制御し易いが、使えるヘリウムの量が僅かであり、ヘリウム温度に比べると遥かに高い温度での温度制御であるところからこのマニュアル部分を保護管ヒーター側へ接続する。試料の温度は、カーボン抵抗温度計とSiダイオード温度計で測定した。両温度計は直列接続しており、常時定電流で駆動している。カーボン抵抗温度計は、 $100\ \Omega$ 1/4 W のソリッド抵抗を使用して四端子法で測定、使用温度範囲は5~30 K。Siダイオード温度計は、樹脂モールドタイプのSiスイッチングダイオードを三端子で使用、使用温度範囲は30~100 K。両者とも校正されたGe温度計を用いて液体ヘリウム温度から100 Kの間で校正してある。また、各リード線の接続には、使用温度範囲内で超伝導とならないCdBiハンダを用い、素子に熱ショックを与えないように注意してハンダ付けを行う。電気的絶縁と温度均一性を同時に確保するために回りをGE7031ワニスで固めた。試料は石英ガラス製バスケットに入れて測定するため、測温は試料と温度計とが温度差のない環境下で行うよう注意が必要である。そのために、バスケット内壁に



Cu フォイルを巻き、バスケット上部にもふたを付けるなど内部温度を均一になるようにした。温度計用の定電流電源回路には長時間安定性を確保するために水銀電池を基準電圧とするオペアンプ制御型のものを用いた。

3. 2. 2 測 定

前節までにほぼ実験操作を含んだ説明を終えているので、ここでは、実験条件をまとめておく。

測定温度範囲	5	～	100	K
印加磁場	0.3	～	12	kOe
昇温速度	1	～	2	K/min

測定の精度について述べておく。昇温速度が各温度によって多少違うが、最大 2mK/min. の場合を考えると、一点の測定に要する時間は20秒程度であることから試料温度は、その間の温度変化分は平均化されてしまうため、最悪で0.7mKと考えることができる。磁化率の測定精度について考えると、磁気天秤で検出した試料に働く力は、3桁の電圧として測定している。天秤が静止しないで振動することに依る出力電圧の変化は、最終桁(10 μ Vレンジ)で ± 2 程度である。標準試料及び、各試料の測定値に $\pm 20\mu$ V の測定誤差が含まれるとすると、(3.2-7)式より、最大5%の誤差となる。従って、帯磁率の測定誤差は、5%以内ということになる。

3.3 比熱測定

相転移やそれに伴う揺らぎを研究する上で熱容量の測定は重要な実験手段である。通常、熱容量の測定は、試料を断熱状態に置き熱量 Q を与えたときの試料の上昇温度 ΔT を測定し、平均熱容量 C を両者の比 $Q/\Delta T$ として求める断熱法で行うのが一般的である。相転移を断熱法で測定する場合、 ΔT を極力小さくするように熱量 Q を選ぶ。その上で細やかな温度間隔での測定を行うことができれば、絶対値測定に適した測定法であることも含めて、相転移での比熱の振舞いをかなり正確に測定できる。ところが、断熱法では構造的に温度計やサンプルホルダーの熱容量が大きくなり、加えて、温度計やヒーターのリード線からの熱リークは避けられない問題である。これらの影響をできるだけ小さくし、精度の良い測定を行うためには、十分な量の試料（数g～数十g程度）を使う必要がある。つまり、断熱法は、微少試料の比熱測定には適さないことになる。また、2次の相転移のように発散していく量を測定する場合には、細やかな温度間隔での測定が不可欠であり、これは自動化に頼らざるを得ないところであろう。断熱法において測定を自動化するためには、その測定の性格上定常状態になったことを確認しながらの昇温を行う必要があり、その制御法はかなり複雑になる。

一方、微少な量の試料でその熱容量を精度良く測定するためには、断熱法以外の測定手段に頼らざるを得ない。それに適した測定法として熱緩和法(小林他, 1982)及び交流法(Hatta他, 1981)などがある。この2つの方法は、同じ様な発想法を基礎としているが、その測定の仕方は趣を異にする。我々は、交流法を基にした比熱測定を行った。交流法は、小さな試料を交流的に加熱し、試料の温度振幅から熱容量を求めるものであるが、検出装置として、Lock-in増幅器を用いて外場の変化に対する熱容量の微少な変化を高い分解能で測定できるので相転移近傍での熱容量測定に適している。交流法の特徴を簡単にまとめると、

利 点

- 1) 外場の変化に対する比熱の極めて微少な変化を4～5桁の相対精度で測定できる。
- 2) 温度を連続的に変化させて測定できる。
- 3) 測定の自動化が従来の方法に比べ容易である。
- 4) 小さな試料での測定が可能。

欠 点

- 5) 比熱の絶対値測定は正確ではない。

6) 低温では熱電対の感度が良くない。

7) 低温では、一般的に熱拡散率が小さくなるため、試料を極端に薄くするか ω を非常に小さくする必要がある。

以下に、交流法における比熱測定の実験装置及び実験手順について述べる。

3. 3. 1 測定原理

図3.9に示すような熱系において、温度 T_b をもつ熱浴の中に試料を入れ、その試料にヒーターを接触させて交流的に試料を加熱することを考える。熱浴と試料の間には、熱伝導率の大きい気体を入れることで一定の熱接触を実現し、試料温度のdc成分とac成分とを個別に測定する。いま、試料、測温体及び発熱体の熱容量をそれぞれ C_s , C_θ , C_h とし、試料は熱浴、測温体および発熱体とそれぞれ熱伝導率 K_b , K_θ , K_h で熱接触しているとする。また、試料内部での熱伝導率は、無限大とする。発熱体から $Q = Q_0 \cos(\omega t/2)^2$ の熱を発生させ、試料を交流的に加熱する時、この系の熱伝導方程式は、

$$C_h \dot{T}_h = Q - K_h(T_h - T_s) \quad (3.3-1)$$

$$C_s \dot{T}_s = K_h(T_h - T_s) - K_b(T_s - T_b) - K_\theta(T_s - T_\theta) \quad (3.3-2)$$

$$C_\theta \dot{T}_\theta = K_\theta(T_s - T_\theta) \quad (3.3-3)$$

となる。(3.3-1), (3.3-2), (3.3-3)式より T_h , T_s を消去すると

$$\begin{aligned} \ddot{T}_\theta \frac{C_s}{K_b} \tau_\theta \tau_h + \dot{T}_\theta \left\{ \left(\tau_s - \frac{C_t}{K_b} \right) \tau_\theta + \left(\tau_s - \frac{C_h}{K_b} \right) \tau_h + \tau_\theta \tau_h \right\} \\ + \dot{T}_\theta (\tau_s + \tau_\theta + \tau_h) + T_\theta = \frac{Q_0}{2K_b} (1 + \cos \omega t) + T_b \end{aligned} \quad (3.3-4)$$

となる。ここで $\tau_s = C/K_b$, $\tau_\theta = C_\theta/K_b$, $C = C_s + C_\theta + C_h$ である。いま、試料の熱容量は、測温体、ヒーターのそれに比べ非常に大きい($C_s \gg C_\theta, C_h$)ので、

$$\frac{C}{K_b} = \frac{C_s}{K_b} = \tau_s, \quad \tau_s \gg \frac{C_t}{K_b}, \quad \frac{C_h}{K_b}$$

とすると、(3.3-4)式は、

$$\begin{aligned} \ddot{T}_\theta \tau_s \tau_\theta \tau_h + \dot{T}_\theta (\tau_s \tau_\theta + \tau_s \tau_h + \tau_\theta \tau_h) + \dot{T}_\theta (\tau_s + \tau_\theta + \tau_h) \\ \approx (Q_0/2K_b) (1 + \cos \omega t) + T_b \end{aligned} \quad (3.3-5)$$

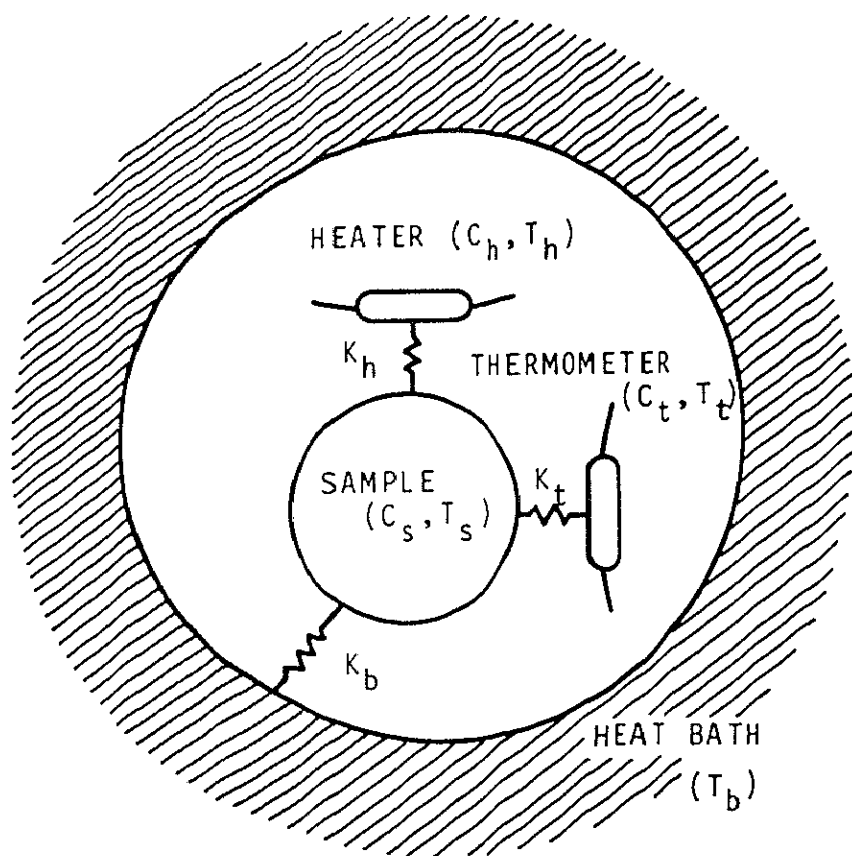


图3.9 热系模式图

となる。

この系の緩和時間の律速段階である τ_s より十分長い時間経てば、この系は、定常状態になる。従って定常状態における解は、

$$T_\theta \approx T_b + \frac{Q_0}{2K_b} + \frac{Q_0}{2\omega C} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2 + \frac{\tau_\theta^2 \tau_h^2}{\tau_s^2}) + \frac{\tau_\theta^2 + \tau_h^2}{\tau_s^2} + \omega^4 \tau_\theta^2 \tau_h^2 \right\}^{-1/2} \cos(\omega t - \beta) \quad (3.3-6)$$

ここで

$$\beta = \sin^{-1} \left(1 - \omega^2 \tau_\theta \tau_h + \frac{\tau_h + \tau_h}{\tau_s} \right) \times \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2 \frac{\tau_\theta^2 \tau_h^2}{\tau_s^2}) + \frac{\tau_\theta^2 + \tau_h^2}{\tau_s^2} + \omega^4 \tau_\theta^2 \tau_h^2 \right\}^{-1/2} \quad (3.3-7)$$

である。(3.3-6)式において、第1, 2項は試料温度のDC部分であり、第3項はAC成分である。DC成分は、熱浴より $Q_0/2K_b$ だけ高い。ここで、試料, ヒーター, 測温体の加熱角周波数の逆数より短い時間で熱平衡になり $\{\omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \ll 1\}$ 、加熱周波数の逆数よりゆっくりとした緩和時間で熱浴と試料が結ばれていて $\{\omega^2 \tau_h^2 \gg 1\}$ 試料の温度の振動が熱浴へ漏れて減衰してしまわないとすると、第3項のAC成分は熱容量Cの逆数に比例することになる。つまり、

$$\begin{aligned} T_\theta &= T_b + T_{dc} + T_{ac} \\ T_{dc} &= \frac{Q_0}{2K_b} \\ T_{ac} &= \frac{Q_0}{2\omega C_s} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \end{aligned} \quad (3.3-8)$$

と表せる。したがって T_b, T_{dc}, T_{ac} を測定し、試料と熱浴間の熱伝導率を決めることができれば熱容量 C_s を求めることができる。

$$C_s = \frac{K_b}{\omega} \cdot \frac{T_{dc}}{T_{ac}} \quad (3.3-9)$$

ところが、実際には、 K_b の見積が難しいため(3.3-9)式によって精度良く絶対値を求めるのは困難である。一方、試料温度のac成分 T_{ac} は、Lock-in AMP.を用いることで精度良

く測定できるため、熱容量の相対値は T_{ac} の逆数をとることによってかなりの精度でかつ容易に求めることができる。

ここまでの議論は、試料内部の熱伝導率が無限大という理想状態での議論であった。実際には、試料内部の熱伝導率 κ は有限であるからこの条件下では試料温度の交流成分 T_{ac} は、

$$T_{ac} \approx \frac{Q_0}{2\omega C_s} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2 \tau_{int}^2 \frac{2LK_b}{3A\kappa} \right]^{-1/2} \times e^{i(\omega t - \beta)} \quad (3.3-10)$$

で与えられる。ここで、 L は試料の厚さ、 A は断面積である。試料内部での熱緩和を表す τ_{int} は、熱拡散率を α として、

$$\tau_{int} = \frac{L^2}{\sqrt{90\alpha}}$$

で定義される。ここでも第2項以降を十分小さくできれば熱容量の相対値は T_{ac} の逆数から直ちに求めることができる。最後に2項以降を十分に小さくする条件について考えてみる。

$$1 \quad \omega^2 \tau_s^2 \gg 1$$

加熱周波数の逆数よりゆっくりとした緩和時間で試料と熱浴が結ばれており温度の振幅が熱浴へ漏れてしまわない。

$$2 \quad \omega \tau_{int} < 1$$

試料内部が加熱周波数の逆数より短い時間で熱平衡になる。

$$3 \quad 2LK_b/3A\kappa \ll 1$$

低温では、一般に熱拡散率が小さくなるため、上記の3条件を満足するためには試料の厚さ L を極端に薄くするか、加熱周波数 ω を十分に小さくしなければならない。

3. 3. 2 測定装置

図3.10に交流法比熱測定装置の概略を示す。この装置は、東大物性研究所生嶋研の交流法の装置と基本的には同じ構造を持ち、光源、熱電対に改良を加えさらに、計測部分を自動化している。測定装置は、クライオスタット、熱源（光源）、計測系、制御系の4つの部分から構成されている。以下、各々の部分に分けて個別に解説を加える。

クライオスタット

図3.11にクライオスタットの構造を示す。クライオスタットは、液体窒素デュワー、液体ヘリウムデュワー、断熱層、試料室及びライトパイプからなる。液体ヘリウム温度(4.2 K)~100 K程度の温度範囲で試料の温度を変えられるように、試料室は、真空断熱層により液体ヘリウムとは断熱されている。試料室内へは、クライオスタット上部の石英ガラス窓からライトパイプを通して試料加熱用の光を取り込む様になっている。試料室は熱浴を兼ねるため十分な熱容量を持つように銅のブロックでできており、不要な入射光吸収によって熱浴温度が振動することのないように吸収を極力小さくするために全体に銀メッキを施してある。また、試料室外側にはマンガン線ヒーターとして巻いてありこのヒーターへの電流を制御することによって熱浴の温度を制御できるようにしている。図3.11(a)に試料室内部の構造を示す。試料室内には、熱浴と十分な熱接触を持ち電気的には絶縁されている4つの電極がある。この電極は、試料温度のDC及びAC成分を測定する熱電対用の端子であると共に、熱電対の温度基準としての役割を持つ。熱浴の温度は、熱浴内に埋め込まれたグラシーカーボン(G.C.)抵抗温度計で測定した。熱電対及びG.C.温度計のリード線は、外部からの熱流入を避けるために直径0.2 mmのホルマル線につなぎ換え、熱浴と十分に熱接触を行った後クライオスタット外部へ導かれる。

試料ホルダー

試料は、ホルダー中央部の窓の部分に熱電対で釣り下げられている。図3.11(b)に試料ホルダーの構造を示す。この試料ホルダーは熱的絶縁を考えマイカ板を使用している。ホルダー中央部は試料を釣り下げるための窓が開けてあり、窓の回りにはアルミホイルを遮光マスクとして張り付けてある。このマスクは、クライオスタット上部から入射してくる光が試料以外の部分（特に熱浴）へ不要に入射するのを防ぐ役割を持つ。熱電対は2組使用し、互いに接触しないように注意して接点部分を中央にしてホルダー両側からアルミ箔の張ってない面に別々に固定してある。遮光マスク、熱電対及び試料の固定には、接着剤としてGEのワニス(GE7031)を使用する。特に、試料の接着には、必要最小限の量を使用するように注意する。

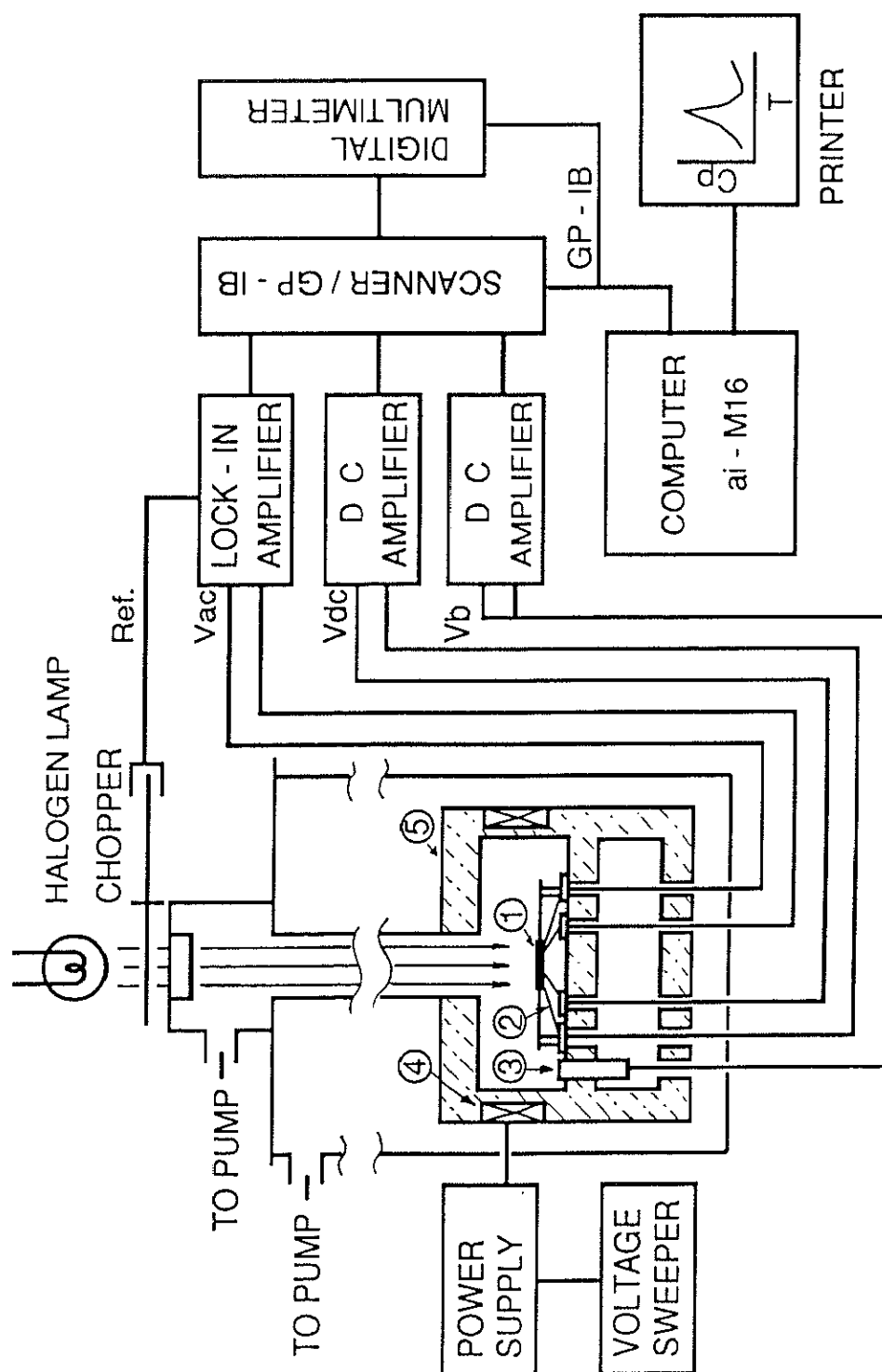
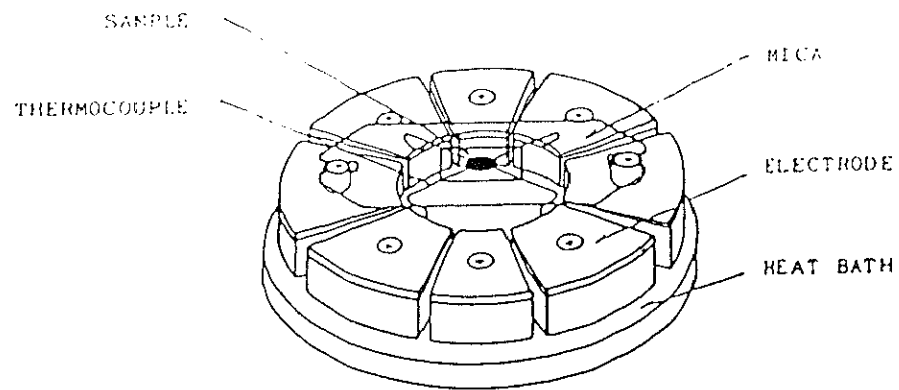


図3.10 交流法比熱測定装置構成図

1. 試料, 2. 熱電対, 3. グラシカーカーボン温度計, 4. ヒーター, 5. 熱浴



(a)

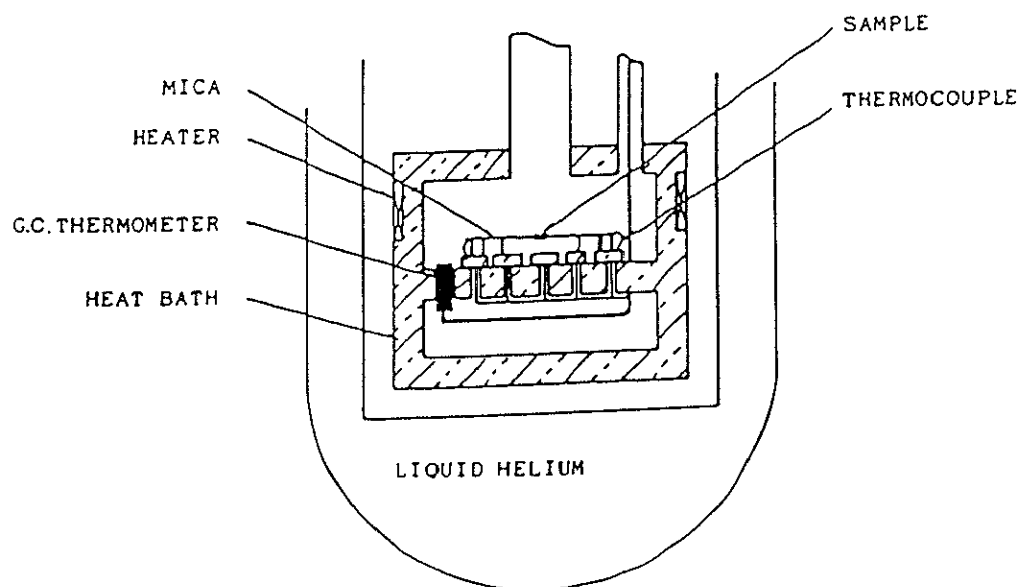
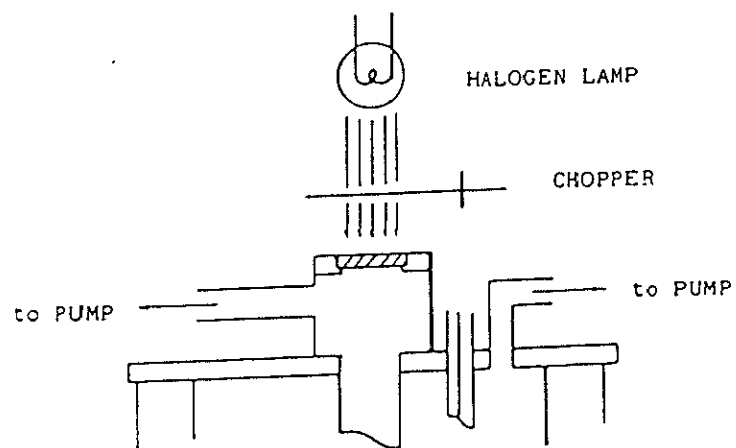


図3.11 比熱測定装置クライオスタット (b)

熱 源

試料を周期的に加熱するための熱源としてハロゲンランプからの光を用いた。光を熱源とする利点は、試料と熱源とを非接触状態で加熱できることである。従って、熱源をクライオスタット内部に置く必要がなく試料室と熱源とをライトパイプで結ぶことで光源及びチョッパーを室温部分に置くことができる。但し、不用な光の混入のないように注意する必要がある。ハロゲンランプは定格電圧で動作するよう定電圧で駆動し光量の安定化を計った。但し、実際の測定を行って分かったことであるが、ハロゲンランプの光をそのまま試料に照射すると試料温度のDC成分が大幅に増加し熱浴との温度差が大きくなり過ぎることから絞りを付けて光量を少なくする必要があった。光を全面に集光するための反射鏡はスライドプロジェクターの保守部品を流用した。集光用の光学レンズは特に使用していない。チョッパーは光を一定間隔で遮るように等間隔で穴を開けた円盤を小型のシンクロナスマーターで回転させる簡単な構造を持つ。周波数の安定度は、シンクロナスマーターと商用電源の安定度に頼ることになるが、チョッピング周波数を数Hzから十数Hzと低くしているために実用上問題はなかった。

計測系

図3.10に測定系のブロック図を示す。交流法を用いて比熱を測定するためには、熱浴の温度、試料温度のDC成分、及びAC成分の3種類の温度を同時に測定する必要がある。また、計測は、長時間にわたりしかも連続的に行う必要があるため、マイクロコンピュータを使った自動化が望ましい。計測器をコンピュータにつなぐ方法としてGP-IBインターフェイスを使用する方法が一般的であろう。GP-IBとは、計測器とコンピュータの両方でデータの転送及びリモート制御をするための仕様を統一した標準インターフェイスバスである。実際には、全ての計測器にGP-IBインターフェイスを付けることが困難な為に、デジタルマルチメータとデータスキャナーにGP-IBインターフェイスをつけて入力データを切り換えながら測定値をコンピュータ(aiM-16)に取り込ませた。

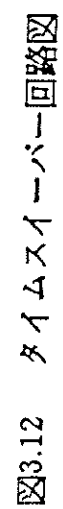
GP-IBインターフェイス付きのデータスキャナーは市販のプリンター用GP-IBインターフェイス基板を基に自作したもので簡単な構造の割には実用に耐えるものである(栄岩, 1987)。詳しくは、本論文巻末に参考資料として著者が雑誌固体物理に投稿した記事を添付しておく。

試料温度は、AC(T_{ac}), DC(T_{dc})両成分ともに熱電対を使用して測定しているが、それぞれ10 nV, μ Vのオーダーでありマルチメータで測定するためにはなんらかの増幅が必要である。また、熱浴の温度(T_b)についてはグラシイカーボン温度計の出力がmV程度であることから必ずしも増幅する必要は無いが、モニターとしてペンレコーダーへも同

時に記録する関係上同様に増幅することにした。 T_{dc} と T_b はチョッパ式の増幅器である大倉電気製 μV メーターを使い10Vフルスケールに増幅した。 T_{ac} は、PAR124A Lock-in AMP.を用いて同じく10Vフルスケールに増幅した後タケダ（現在アドバンテスト）製デジタルマルチメーターTR6841で計測した。

制御系

計測を自動化する上で制御を行う必要があるものは、熱浴の温度である。コンピュータによる自動化も考えたが、熱浴の温度は測定の間緩やかに上昇させるだけで良いこと、コンピュータの構造及び使用言語において柔軟性に乏しいこと等の理由でヒーターへ流す電流をタイムスイーパーで時間と共に緩やかに増加させることで制御した。図3.12 にタイムスイーパーを、図3.13に定電流源の回路図を示す。タイムスイーパーは、能登式エレクトロニクス・スweep発信器とほぼ同じ構成である。最大のスweep時間は、15時間程度である。定電流回路は、オペアンプに電流バッファを付けた一般的な回路構成である。測定の温度域に応じて制御電圧－出力電流の増幅度を変えられるようにしてある。スweepの最大電圧と電流源の増幅度を適当に選ぶことでスweep時間とスweep温度を決めることが出来る。



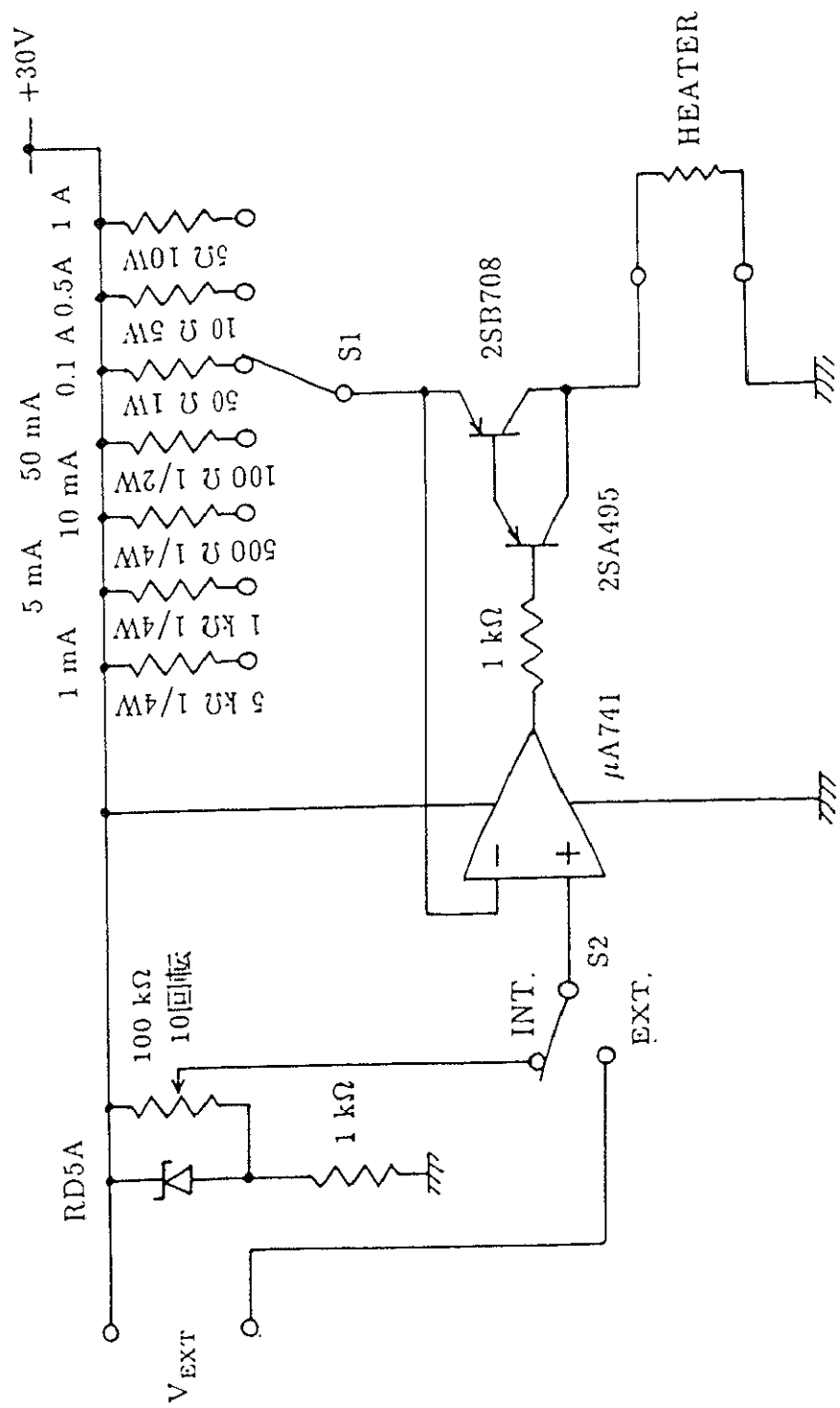


图3.13 定电流电源回路图

3. 3. 3 熱電対

まず熱電対に要求される条件を考えてみよう。比熱の測定原理を考えるに当たり、試料温度のDC及びAC成分を測定する温度計の熱容量は無視できるとして議論を進めた。ところが、実際の測定においては、温度計に関して十分考慮すべき点がある。

1. 温度計の熱容量は十分小さくなければならない。
2. 使用する温度域で十分な感度を持つこと。
3. 熱浴への熱伝導は温度に依存せず一定の伝導率で行われる必要があり、その役割は試料室内に入れた熱交換ガスにのみ負わせ、温度計を経由した熱移動が無視できるほど小さい、つまり、温度計の熱伝導度は十分に小さい必要がある。

これらの条件の内、熱容量の問題は、極めて細い熱電対を使うことで、ほとんど無視できる。次に熱伝導度については、熱電対の種類と線の細さを吟味する必要があるが、種類については以下で議論するように、測定感度を含めて考える必要がある。熱電対として、アルメルクロメル熱電対であれば直径 $25\mu\text{m}$ の極めて細い線が比較的容易に入手可能である。熱伝導的にもこの程度の細い線が使用できれば十分問題は無いものと思われる。そこで、アルメルクロメル熱電対の可能性を探るために今回の測定で必要とされる温度域 $6 \sim 20 \text{ K}$ での感度を調べた。表3-1に各温度での感度特性を示す。特に重要である温度 $10 \sim 16 \text{ K}$ では $2 \sim 3 \mu\text{V/K}$ 程度である。ここで、測定時の温度振幅を 5 mK 程度にすると熱電対からは 10 nV 程度の出力が得られる。Lock-in AMP. と入力トランスを組み合わせることによって測定可能な出力である。実際に、直径 $25\mu\text{m}$ のアルメルクロメル熱電対を用いた測定を行ったところ、使用可能なことが分かったが、S/Nを考えるとさらに1桁高い測温感度が望まれる。

低温で感度の高い熱電対として、AuFe-Cu熱電対がある。 $25\mu\text{m}$ 程度の細いAuFe線を得ることは非常に困難だが、 $50\mu\text{m}$ の線を手に入れたので、感度測定を行い、比熱の測定に使用してみた。Auに比べCuの熱伝導率は1桁程度高く、しかも、直径 $50\mu\text{m}$ と太いためにほとんどの熱がCu線を通して熱浴に逃げてしまい、試料温度のAC成分およびDC成分共に測定できないくらいに小さくなり、実用には至らなかった。

AuFe-Cu熱電対の欠点は、Cuの熱伝導度が高いことであつた。Cu線に代わるものとしてクロメル線が使用可能である。AuFe-クロメル熱電対に関しては、Rosenbaum (1968)の報告があり、 15 K で約 $13 \mu\text{V/K}$ の感度が期待できる。クロメル線は先に述べたように、直径 $25\mu\text{m}$ の線が入手可能であり、熱伝導についても問題はないものと考えられる。感度測定を行ったところ表3-2に示すように $11 \mu\text{V/K}$ の感度が得られ、クロメル-アルメル熱電対と比較して5~6倍の高感度測定が可能なが分かる。

表3.1 Alumet-Chromel熱電対低温感度特性

T (K)	V ($\mu\text{V/K}$)	T (K)	V ($\mu\text{V/K}$)
1.00	0.188	19.00	3.920
2.00	0.379	20.00	4.140
3.00	0.572	21.00	4.360
4.00	0.767	22.00	4.580
5.00	0.965	23.00	4.800
6.00	1.164	24.00	5.030
7.00	1.366	25.00	5.250
8.00	1.569	26.00	5.480
9.00	1.775	27.00	5.710
10.00	1.982	28.00	5.930
11.00	2.191	29.00	6.160
12.00	2.402	30.00	6.390
13.00	2.614	31.00	6.610
14.00	2.828	32.00	6.840
15.00	3.040	33.00	7.070
16.00	3.260	34.00	7.290
17.00	3.480	35.00	7.520
18.00	3.700		

表3.2 AuFe-Chromel熱電対低温感度特性

T (K)	V ($\mu\text{V/K}$)	T (k)	V ($\mu\text{V/k}$)
6	12.86	19	10.45
7	12.85	20	10.12
8	12.75	21	9.82
9	12.54	22	9.71
10	11.80	23	9.57
11	11.31	24	9.45
12	11.37	25	9.26
13	11.25	26	9.02
14	11.19	27	8.92
15	10.91	28	8.79
16	10.73	29	8.66
17	10.68	30	8.35
18	10.50		

3. 3. 4 試料の厚さ

交流法によって比熱を測定する場合、試料内部の熱伝導率が無限大であれば、試料温度のAC成分の逆数から直ちに比熱を求めることができる。ところが、実際の試料においては、その熱伝導率が有限であるために多少複雑である。このことに関しては、3.3.1節の原理で簡単な説明を行っている。ここでは、実際の測定において試料の厚さがどの程度測定結果に影響を与えるかを中心に議論する。

図3.14に $x = 0.98$ の組成を持つ試料(98840425)の厚さを変えて同一条件下での比熱の測定結果を示す。これは、まず100~200 μm の厚さに研磨して比熱を測定した後、更に試料を研磨して約60 μm 程度の厚さにして再度比熱を測定した両測定結果を示したものである。両者の厚さとして示した数字は、明確な値ではなく、第3章試料の整形で述べたように、厚さの基準として使用したアモルファスリボンの厚さ(約60 μm)に対する相対的な厚さである。これは、試料がそもそも焼結体であり、非常にもろく測定が完了するまでは厚さの測定をひかえて出来るだけ手を触れないようにしているためである。図を見ると明らかなように、比熱全体に対して比熱異常の出方が違う。厚い場合は、試料の体積が大きい分だけ同一入射光強度下ではAC成分が小さくなり T_{AC} の逆数としての比熱の値は見かけ上大きくなる。一方、熱伝導率が十分に大きければ、相転移による比熱異常の出方は格子比熱に対して相対的には同じでなければならない。ところが、厚い試料の場合、全比熱に対して比熱異常は小さくしかも全体的にS/Nが低下する。

このように、試料の厚さが、測定において重要なファクターであることが分かる。本実験で取り扱う試料(Eu, Sr)Sは絶縁体であり、その熱伝導率は極めて小さいことが予想される。既に議論しているように、有限の熱伝導率を有する試料の場合、試料温度のAC成分の逆数として比熱を求められる条件として、試料内部の熱緩和時間に比べて十分に長い周期で試料を加熱すると共に試料の厚さ L を特性熱長 $1/\kappa$ より十分小さくする必要がある。相転移点近傍では、比熱の温度変化が激しく上記の条件を満たしていない厚い試料では、試料内部で温度が均一ではないために観測される比熱の比熱異常は見かけ上小さくなる。また、(3.3-10)式で省略できるとした第2, 第3項からの影響も無視できなくなり、試料の温度(DC成分)としても問題がある。ここで両測定は試料の厚さ以外は、同一条件であり、加熱の熱量・周期及び熱浴との間の熱伝導率はほぼ等しいと考えることができる。EuSの熱伝導率の資料が得られないので、実際にどの程度まで薄くすることで熱平衡状態が得られるかは、分からないが、図3.14の結果が示すように、この条件下では、数百 μm の厚さでは十分な熱平衡状態を実現できないが、60 μm 程度の厚さまで試料を研磨することで試料は熱平衡状態にあり、AC成分の逆数として比熱を求め得る条件を満たしていると考えられる。

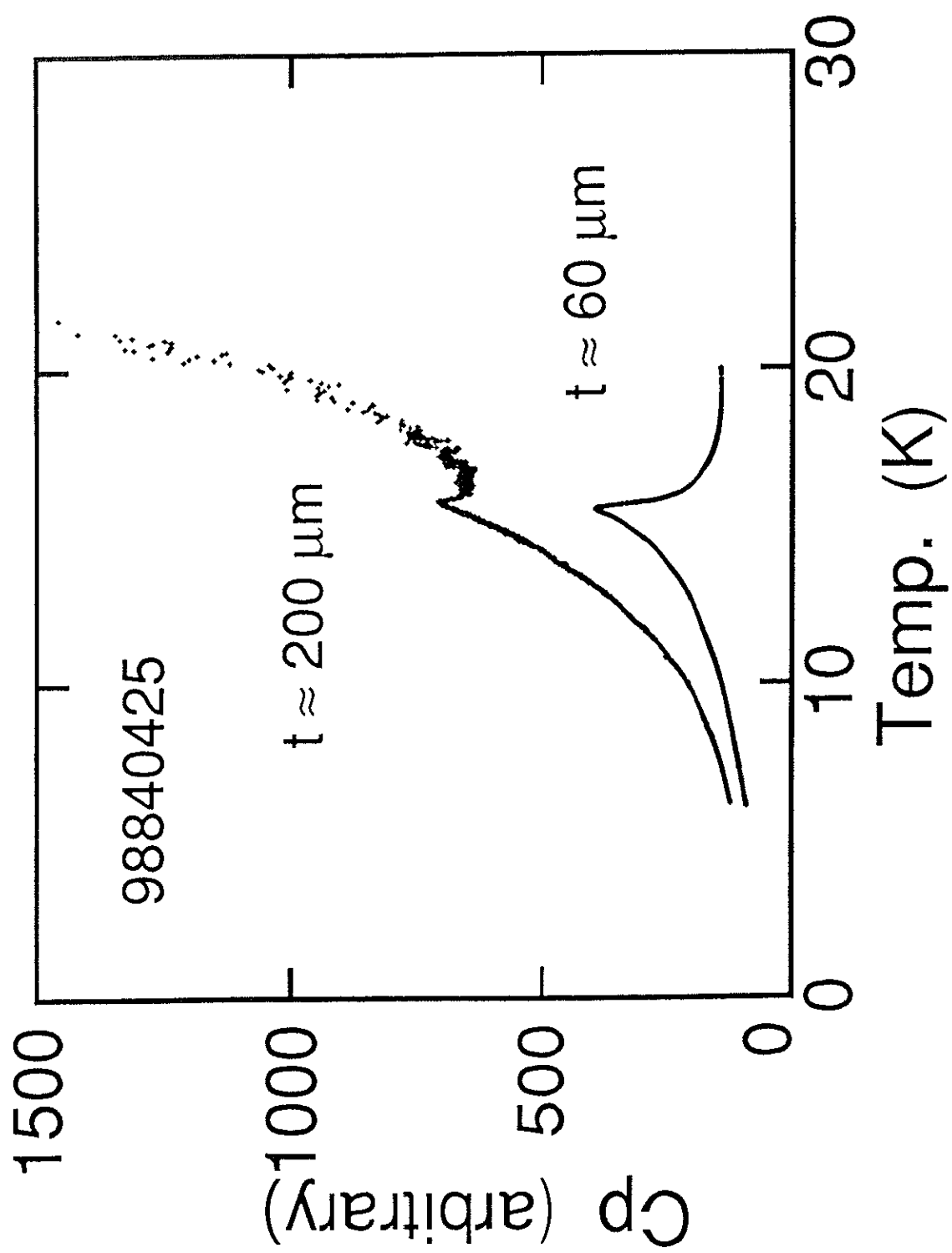


図3.14 厚さの違う試料の同一条件下での測定例

3. 3. 5 測 定

測定について大方は前節までの装置の説明の中に含まれており、本節で改めて細かく記述することは避ける。ここでは、自動化の為の計測プログラムを示すことで測定手順の説明に代える。図3.15に計測プログラムのフローチャートを、MAIN PROGRAM, SUB PROGRAM 1~4にメインプログラムとサブルーチンを示す。

測定条件は測定温度によって異なるが、ほぼ下記の条件で行った。

測定温度範囲	5 ~ 100 K
測定温度間隔	5 mK (T_c 付近)
加熱周波数	12 Hz
昇温速度	約 20 mK/min.
磁場印加	なし

最後に測定精度について考えてみる。測定の精度は、比熱の値そのものは絶対値測定をしていないために、求められないが、各温度の測定精度は、使用した近似関数の精度と温度の変化速度で決まることになる。近似関数と校正時の実測値との差は、熱浴温度、熱電対共に10K付近で1%以内である。熱浴は約20mK/min.のゆっくりとした速度で昇温しており、アピエゾングリッドによる熱接触抵抗の低減化を図っていることから、グラシーカーボン温度計と熱浴との温度差は、無視することができる。温度は温度計の抵抗値を4桁の電圧として測定していることから、熱浴温度の測定誤差は、近似関数の最大誤差より1%以内であることが分かる。一方、試料温度は、2組のAuFe-クロメル熱電対を用いて測定している。周期的な加熱によって試料の温度は振動している。温度振幅は、 T_c 付近で 2~10 mK程度である。試料温度のDC成分はこれらの振動を平均化して測定する必要がある。実際には、DCアンプの出力に適当な時定数を持たせてデジタルボルトメータで測定しているが、多少振動している。温度振幅分を測定誤差と考えると、 T_c の極めて近くで最大10mK程度である。特に、比熱が小さくなる T_c より低温で温度振幅が大きくなることから、その場合、最大で100mK程度が試料温度直流成分の測定誤差と考えることができる。交流成分の測定は、測定にAuFe-クロメル熱電対を用いたことにより高い測定感度を得られ、S/Nが向上した結果、その逆数として求まる比熱の相対精度は、1%以内の誤差をもって決まることになる。

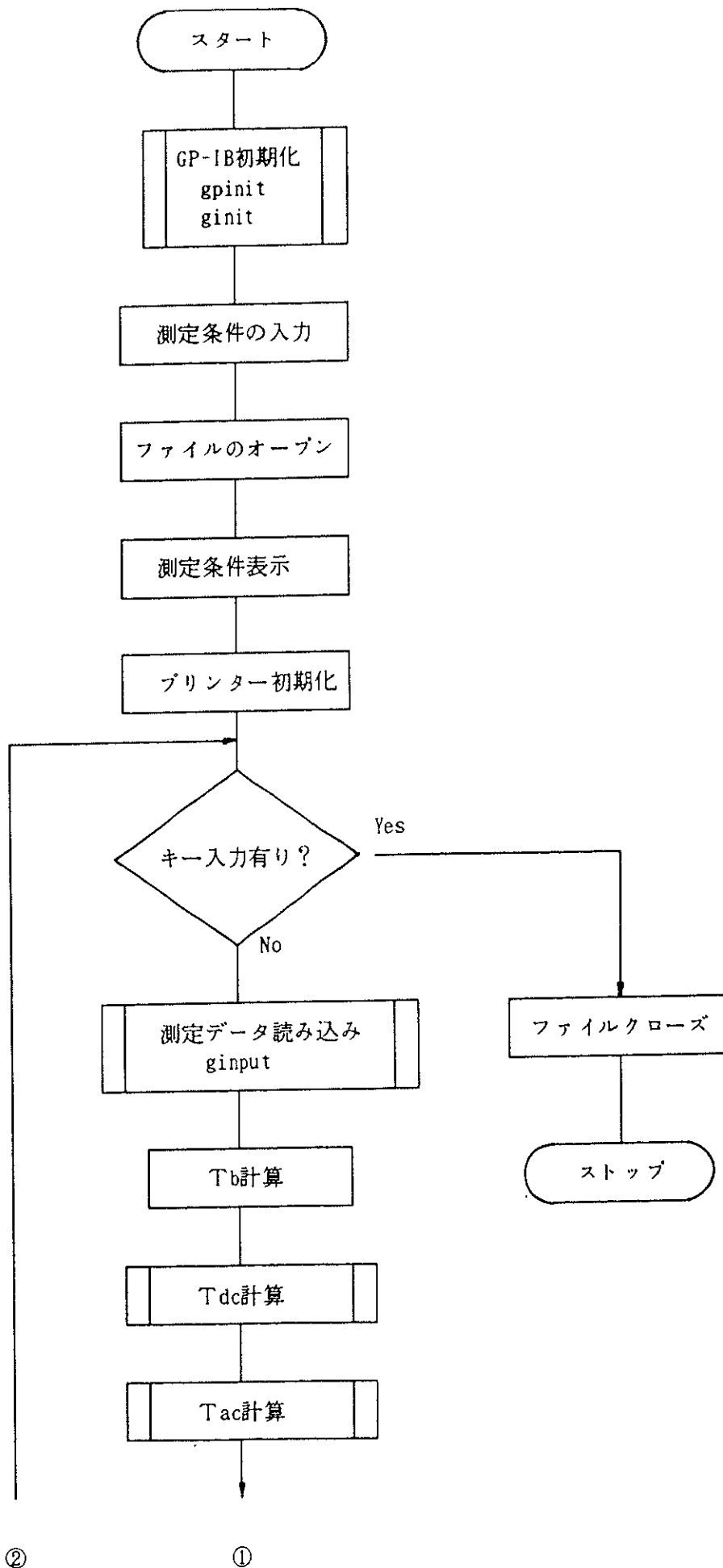
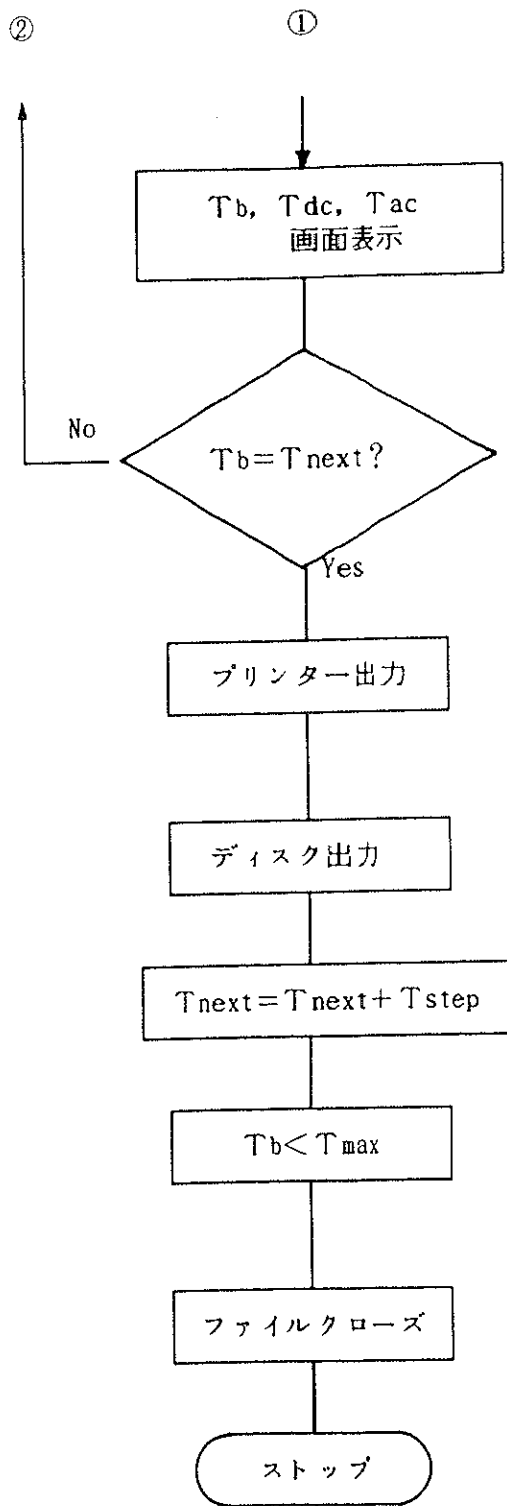


図3.15 計測プログラムのフローチャート



<<<< MAIN PROGRAM >>>>

```

*      GP-IB controle program for AC-caloreimetry                                V3.0
*      with Takeda Riken TR6641
*      programed by Tetsuzi H.          1984/02/24
*      version up to V2.1                1984/02/27
*      version up to V2.3                1984/03/01
*      version up to V3.0                1984/03/02
*
*      real tb(1000), tdc(1000), tac(1000), tsam(1000), c(1000)
*      real stem, etem, tstep, accu, bb, tbk, tdck, tack, tsk, tbv, tdcv, tacv, cc, ct
*      real acofst, a1, a2, a3, a4, a5, tmax, tmin, acsens
*      integer i, iavec, inn, itmcp, itt, dflag, in2, kin
*      character filnam*8, sample*20, ddate*20, tmcp*20, fnam1*14, fnam2*14
*      common tb, tdc, tac, tsam, c, i, n
*      write (*, 4000)
4000 format (1h, 'AC caloreimetry with GP-IB V3.0')
*
*      a1=0.172434521517
*      a2=-1.66564763932
*      a3=6.12637657934
*      a4=-10.620635417
*      a5=8.36794234405
*
*      sample= ' '
*      ddate = ' '
*      tmcp = ' '
*
*      dflag=0
*      inn=0
*
*      call gpinit
*      call ginit
*
*      Condition
*
*      write (*, 1010)
1010 format (1h, 'File name ( length = 8 ) ? ' )
*      write (*, 1011)
1011 format (1h)
*      filnam= ' '
*      read (*, 1100) filnam
1100 format (a8)
*      write (*, *) 'Sample No.          ? '
*      read (*, 2010) sample
*      write (*, *) 'Year/Month/Day      ? '
*      read (*, 2010) ddate
80 write (*, *) 'Thermocouple ( C-A => 1 / AuFe-C => 2 ) ? '
*      read (*, *) itmcp
*      if (itmcp.eq.1) then
*          tmcp='Almel-Chromel'
*      else
*          if (itmcp.eq.2) then
*              tmcp='AuFe-Chromel'
*          else
*              write (*, *) ' error !! '
*              go to 80
*          end if
*      end if
*      write (*, *) 'Averaging counts ? '
*      read (*, *) iavec

```

```

write(*,*) 'Start temp.      ? '
read(*,*) stem
write(*,*) 'End    temp.      ? '
read(*,*) etem
write(*,*) 'Temp. step      ? '
read(*,*) tstep
write(*,*) 'Accuracy      ? '
read(*,*) accu
write(*,*) ' Tac sensitivity ? '
read(*,*) acsens
write(*,*) ' Tac offset      ? '
read(*,*) acofst
2010 format(a20)
*
  fnam1=filnam//'d'
  fnam2=filnam//'c'
  open (8, file=fnam1, status='new')
  open (9, file=fnam2, status='new')
*
  write (7, 2020) char(15), char(27), char(65), char(8)
  write (7, 2110)
  write (7, 2025) filnam
  write (7, 2030) sample
  write (7, 2040) ddate
  write (7, 2050) tmcp
  write (7, 2060) iavec
  write (7, 2070) stem
  write (7, 2080) etem
  write (7, 2090) tstep
  write (7, 2100) accu
  write (7, 2150) acsens
  write (7, 2160) acofst
2020 format (1h , a1, a1, a1, a1)
2025 format (1h , ' File name      = ', a8 )
2030 format (1h , ' Sample No.      = ', a20)
2040 format (1h , ' Year / Month / Day = ', a20)
2050 format (1h , ' Thermocouple     = ', a20)
2060 format (1h , ' Averaging counts = ', i4 )
2070 format (1h , ' Start temp.      = ', f8. 3, ' K ')
2080 format (1h , ' End    temp.      = ', f8. 3, ' K ')
2090 format (1h , ' Temp. step      = ', f8. 3, ' K ')
2100 format (1h , ' Accuracy      = ', f8. 3, ' K ')
2150 format (1h , ' Tac sensitivity = ', f8. 3, ' uV ')
2160 format (1h , ' Tac offset      = ', f8. 3, ' uV ')
  write (7, 2110)
2110 format (1h )
*
  write (7, 1000)
  write (7, 1001)
1000 format(1h , ' No. ', t8, 'Tbas (K) ', t17, 'Tdc (K) ', t26, 'Tac (K) '
1 , t37, 'Tsamp (K) ', t52, 'C', t58, 'C/Tsamp', t67, ' No. ', t73
2 , 'Tbas (K) ', t82, 'Tdc (K) ', t92, 'Tac (K) ', t102, 'Tsamp (K) '
3 , t116, 'C', t124, 'C/Tsamp')
1001 format(1h , 63 ('. '), t67, 64 ('. '))
  acsens=0. 1/acsens
*
  10 continue
[
push es
push cx
push ax

```

```

mov cl, 0bh
int 0e0h
mov -322[bp], al
mov al, 00h
mov -321[bp], al
mov -320[bp], al
mov -319[bp], al
pop ax
pop cx
pop es
]
    if (kin. eq. 1) then
        close (8)
        close (9)
        stop
    end if
15 call ginput (tbv, tdcv, tacv, iavec)
    if (tbv. lt. 10. 0) go to 15
*   write (*, 3000) tbv, tdcv, tacv
*3000 format (1h, 5x, e13. 5, 5x, e13. 5, 5x, e13. 5)
    acv=tacv
    tacv=(acv+acofst)*acsens
    bb=log10 (tbv)
    tbk=((a1*bb+a2)*bb+a3)*bb+a4)*bb+a5
    tbk=10**tbk
*
    call thrmcp (tbk, tdcv, tdck, itmcp)
    tsk=tbk+tdck
    call thrmcp (tsk, tacv, tack, itmcp)
    cc=1/tack
    ct=cc/tsk
*
    write (*, 3010) tbk, tdck, tack, tsk, cc
3010 format (1h, f10. 7, 3x, f10. 7, 3x, e15. 7, 3x, f12. 7, 3x, f12. 5)
*
    ttmax=stem+tstep*inn+accu
    ttmin=stem+tstep*inn-accu
    if (tbk. gt. ttmax) then
        itt=int((tbk-ttmax)/tstep)+1
        if (itt. gt. 2) then
            itt=2
        end if
        stem=stem+tstep*itt
        ttmax=stem+tstep*inn+accu
        ttmin=stem+tstep*inn-accu
    end if
*
*
    if ((tbk. le. ttmax). and. (tbk. gt. ttmin)) then
        write (8, 3100) tbv, tdcv, tacv
        write (9, 3110) tsk, cc
3100 format (1h, e12. 6e1, ' ', ' ', e12. 6e1, ' ', ' ', e12. 6e1)
3110 format (1h, f12. 6, ' ', ' ', f12. 4)
*
        in2=mod (inn, 2)
        if (in2. eq. 0) then
            tbn=tbk
            tdcn=tdck
            tacn=tack
            tsn=tsk
            ccn=cc

```

```

        ctn=ct
    else
        write (7, 1002) inn-1, tbn, tdcn, tacn, tsu, ccn, ctn
1         , inn, tbk, tdck, tack, tsk, cc, ct
    end if
    if (tbk. gt. etem) then
        dflag=1
    end if
    inn=inn+1
end if
1002 format (1h , i4, t6, f9. 4, t16, f7. 4, t24, e11. 5e1, t36, f9. 4, t46
1   , f10. 3, t57, f8. 3, t67, i4, t71, f9. 4, t81, f7. 4, t89, e11. 5e1
2   , t101, f9. 4, t111, f10. 3, t122, f8. 3)
*
    if ((ttmax. gt. etem). and. (tbk. gt. etem)) then
        if (dflag. eq. 0) then
            write (8, 3100) tbv, tdcv, tacv
            write (9, 3110) tsk, cc
        end if
        in2=mod (inn, 2)
        if (in2. eq. 0) then
            write (7, 1003) inn, tbk, tdck, tack, tsk, cc, ct
1003    format (1h , i4, t6, f9. 4, t16, f7. 4, t24, e11. 5e1, t36, f9. 4
1         , t46, f10. 3, t57, f8. 3)
        end if
        close (8)
        close (9)
        stop
    end if
    if (abs(acv). gt. 15. 0) then
        in2=mod (inn, 2)
        if (in2. eq. 0) then
            write (7, 1003) inn, tbk, tdck, tack, tsk, cc, ct
        end if
        if (dflag. eq. 0) then
            write (8, 3100) tbv, tdcv, tacv
            write (9, 3110) tsk, cc
        end if
        close (8)
        close (9)
        write (*, 3200)
3200    format (1h , 'Tac over load !!! ')
        stop
    end if
    go to 10
end

```

<<<< SUB PROGRAM 1 >>>>

```

* .....
* subprogram for mV -> K (thermocouple)
* .....
subroutine thrmcp(t1k,t2k,t3k,itmcp)
real t1k,t2k,t3k,to,tn,vo,ato
real v0,y,g,b1,b2,b3,b4,b5,s1,s2,s3,s4,s5
integer l,l1,itmcp
*
if (itmcp.eq.1) go to 21
if (itmcp.eq.2) go to 22
write (*,1200)
1200 format (1h,'Thermocouple error !! ')
return
*
21 b1=-0.63483E-8
b2=-0.128446E-4
b3=0.105513E-2
b4=0.198577
b5=0.965
b6=0.000
go to 29
*
22 b1=0.105e-4
b2=-0.101364e-2
b3=0.3804318e-1
b4=-0.76879934e-1
b5=16.46517945
b6=-64.00072615
*
29 s1=b1/5.0
s2=b2/4.0
s3=b3/3.0
s4=b4/2.0
s5=b5
s6=b6
*
l=0
to=t1k
y=t1k-5.0
vo=((((s1*y+s2)*y+s3)*y+s4)*y+s5)*y+s6
ato=((b1*y+b2)*y+b3)*y+b4)*y+b5
v0=v0+t2k
20 tn=(v0-v0)/ato+to
g=abs((tn-to)/tn)
if (g.lt.1.0e-6) then
t3k=tn-t1k
return
end if
to=tn
y=to-5.0
vo=((((s1*y+s2)*y+s3)*y+s4)*y+s5)*y+s6
ato=((b1*y+b2)*y+b3)*y+b4)*y+b5
l=l+1
if (l.eq.50) then
write (*,1201)
t3k=tn-t1k
return
end if
go to 20
1201 format (1h,'Over counts !!! ')
end

```

<<<< SUB PROGRAM 2 >>>>

```
* .....  
* subprogram for GP-IB initialise  
* .....  
* subroutine ginit  
*  
* call gpgtba  
* call gpifc  
* call gpsren  
* call gpseos (2, 13, 10)  
*  
* call gpsend (1, 3, 'DCMV;RS4;HR1;SR2;DD0;IM0', 24, 24)  
* call gpsend (1, 2, 'R1M0TOP2D1Z0B1K1', 16, 16)  
* call gpsend (1, 1, 'RODL0S1', 7, 7)  
*  
* return  
* end
```

<<<< SUB PROGRAM 3 >>>>

```

* .....
* subprogram for GP-IB DATA input
* .....
subroutine ginput(tbv, tdcv, tacv, iavec)
character chtb*20, chtdc*20, chtac*20
real tbv, tdcv, tacv, atb, atdc, atac
integer iavec, i

*
call gpgtba
tbv=0.0
tdcv=0.0
tacv=0.0

*
do 50 i=1, iavec
call gpifc
call gpsren
call gpsend (1, 1, 'RODLOS1', 7, 7)
call gpsend (1, 11, '1', 1, 1)
call gptrg (1, 1)
call gprecv (1, 1, chtb, 20, dno, dend)
call gpifc
call gpsren
call gpsend (1, 1, 'RODLOS1', 7, 7)
call gpsend (1, 11, '2', 1, 1)
call gchr (chtb, atb)
tbv=tbv+atb

*
call gptrg (1, 1)
call gprecv (1, 1, chtdc, 20, dno, dend)
call gpifc
call gpsren
call gpsend (1, 1, 'RODLOS1', 7, 7)
call gpsend (1, 11, '3', 1, 1)
call gchr (chtdc, atdc)
tdcv=tdcv+atdc

*
call gptrg (1, 1)
call gprecv (1, 1, chtac, 20, dno, dend)
call gchr (chtac, atac)
tacv=tacv+atac

*
50 continue

*
tbv=(tbv/iavec)*100
tdcv=tdcv/iavec
tacv=tacv/iavec

*
return
end

```


<<<< SUB PROGRAM 4 >>>>

```

* .....
*      subprogram for exchangeing chra -> degit
* .....
      subroutine gchr(chrct, dat)
      character chrct*20, alpha*14, alp*1
      real dat
      integer coma, epo, sgn, epp
      alpha='0123456789+-. E'
*
      alp=alpha(14:14)
      epo=index(chrct, alp)
      alp=alpha(13:13)
      coma=index(chrct, alp)
      alp=alpha(11:11)
      sgn=index(chrct(1:8), alp)
      if (sgn.eq.0) then
        alp=alpha(12:12)
        sgn=index(chrct(1:8), alp)
      end if
      dat=0.0
      if (sgn+1.ne.coma) then
        do 60 ii=sgn+1, coma-1
          alp=chrct(ii:ii)
          dat=dat+real(index(alpha, alp)-1)*(10.0**(coma-ii-1))
60      continue
        end if
        do 70 ii=coma+1, epo-1
          alp=chrct(ii:ii)
          dat=dat+real(index(alpha, alp)-1)*(10.0**(coma-ii))
70      continue
        alp=chrct(epo+2:epo+2)
        epp=index(alpha, alp)-1
        alp=chrct(epo+1:epo+1)
        if (index(alpha, alp).eq.12) then
          epp=-epp
        end if
        dat=dat*10.0**epp
        alp=chrct(sgn:sgn)
        if (index(alpha, alp).eq.12) then
          dat=-dat
        end if
      return
      end

```

第 4 章 結果及び解析

4. 1 常磁性帯磁率

4. 1. 1 測定結果

4. 1. 2 常磁性キュリー温度及び有効磁気モーメント

4. 2 比 熱

4. 2. 1 比熱の組成依存性

4. 2. 2 解析法

4. 2. 3 解析結果

4. 2. 4 解析結果のまとめ

付 録

第4章 結果及び解析

4.1 常磁性帯磁率

4.1.1 測定結果

図4.1～図4.8は、各組成毎のキュリー温度より高温で測定した帯磁率の逆数を横軸を温度でプロットしたものである。図から分かるように、全試料とも、キュリー温度以上では、 $\chi = C/(T - \theta)$ 型のキュリー・ワイス則に従い、直線的に変化している。図中の実線は高温側のデータを用いて最小自乗法により求めた直線で、数字は、計算の結果求めたキュリー定数及び常磁性キュリー温度である。

4.1.2 常磁性キュリー温度及び有効磁気モーメント

図4.9,図4.10に磁気測定に用いた試料群のEu濃度に対する常磁性キュリー温度 θ とキュリー定数から求めた有効磁気モーメントの変化を示す。Eu濃度は、 x が0.40および0.18を除いて分析値で示した。上記の2試料は分析されていないために仕込量で示している。常磁性キュリー温度は、EuSおよび上記未分析の2試料を除き $X = 0$ で0となるような直線上によく乗っていることが分かる。分析値は仕込量に比べEu濃度が大きくなる傾向が示されており、未分析試料の実際のEu濃度が多少高濃度側へシフトすることを考えると、 $X = 1.0$ (EuS)を除いて θ はほぼ直線的に変化することが分かる。有効磁気モーメントはほとんどが $7.5 \mu_B$ と $7.8 \mu_B$ の間の値を持つ。EuSの有効磁気モーメントは $8.08 \mu_B$ と報告されているが、それよりわずかに小さいものの、Srによる希釈に関係なくほぼ一定の値を持つことが分かる。

図4.11に、比熱の測定に用いた試料群の常磁性キュリー温度のEu濃度に対する変化を示す。常磁性キュリー温度 θ は、 $x = 0$ (SrS)で零に向かって直線的に変化することが分かる。有効磁気モーメント μ_{eff} は、 $7.8 \mu_B$ を中心としてほぼ一定の値を持つことが分かる。この値は、図4.10で示した磁気測定用の試料群の μ_{eff} に比べわずかに大きな値である。

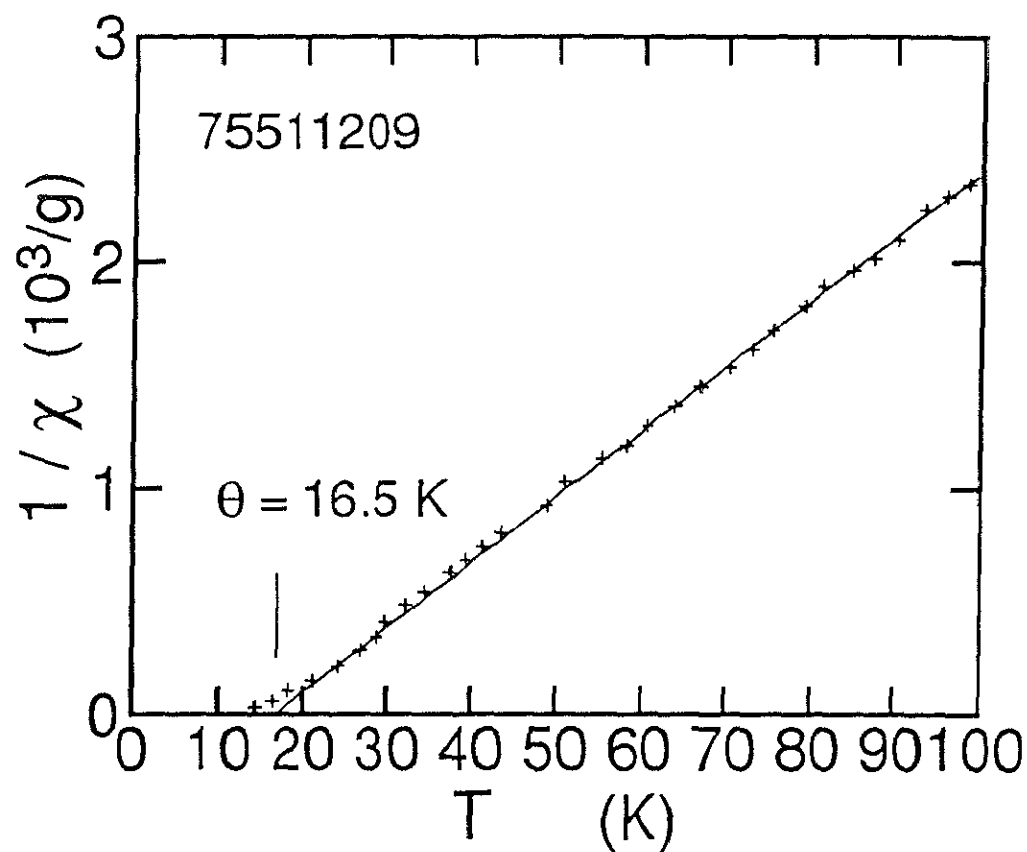


図4.1 $\text{Eu}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{S}$ の逆常磁率の温度依存性

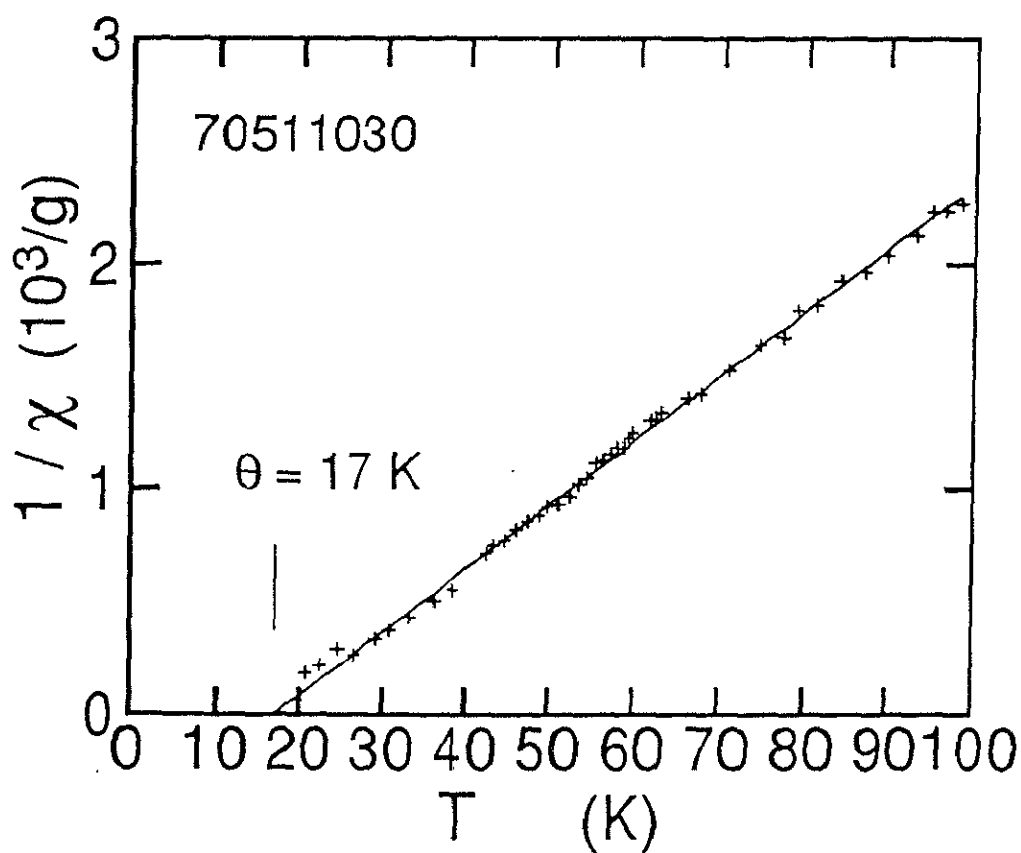


図4.2 $\text{Eu}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{S}$ の逆常磁率の温度依存性

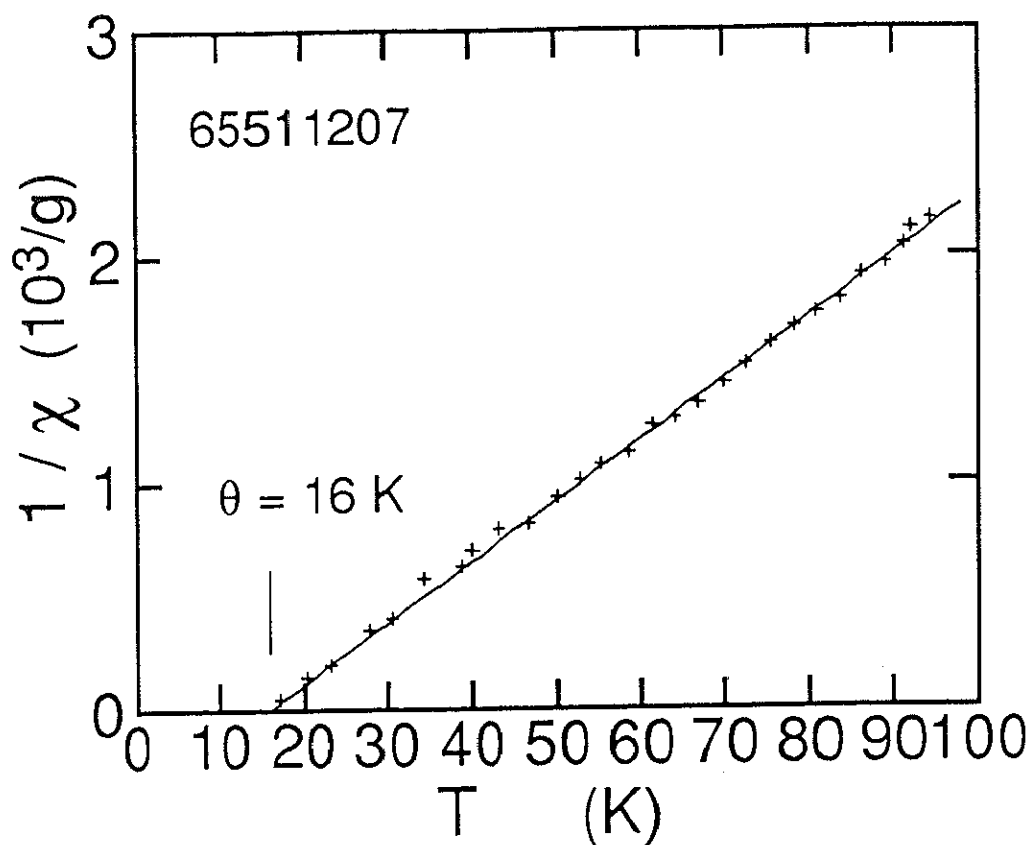


図4.3 $\text{Eu}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性

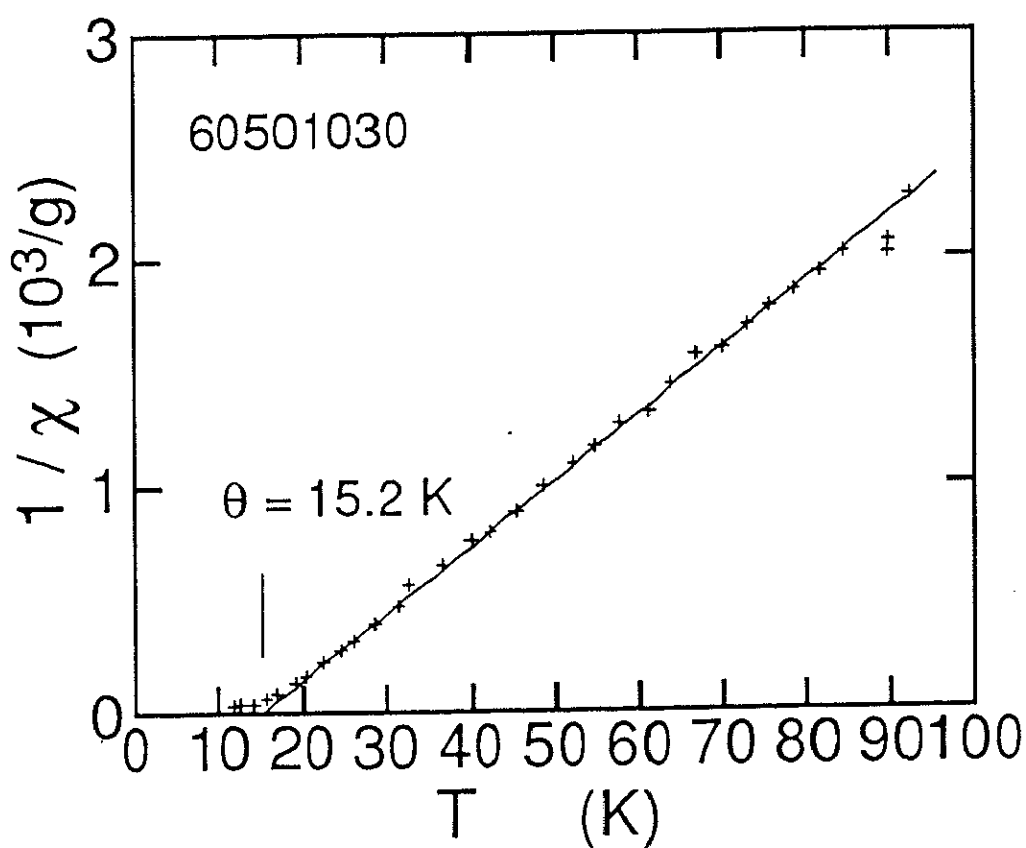


図4.4 $\text{Eu}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性

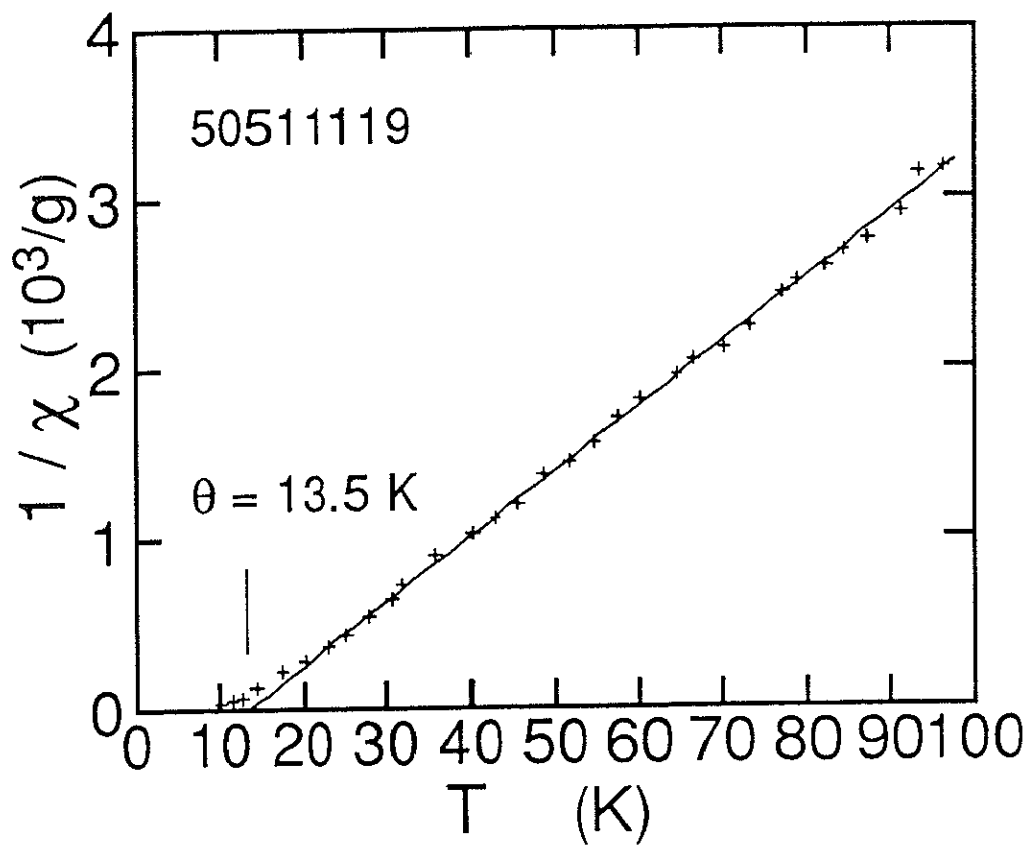


図4.5 $\text{Eu}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性

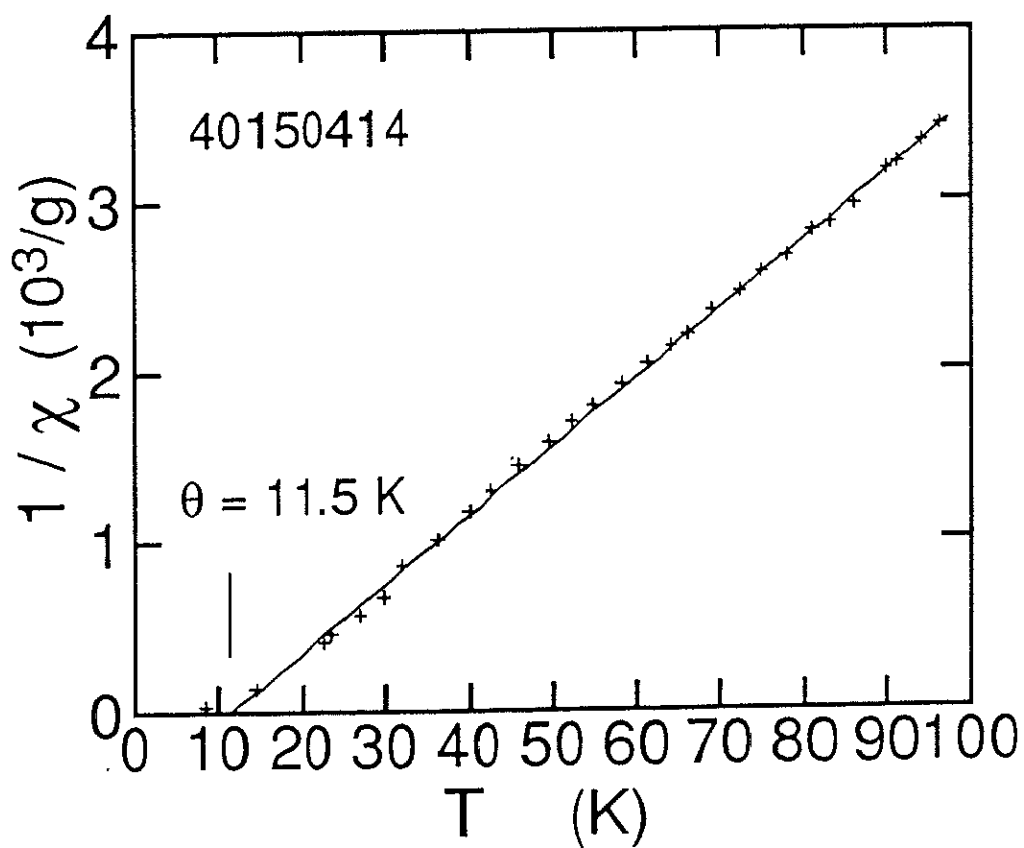


図4.6 $\text{Eu}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性

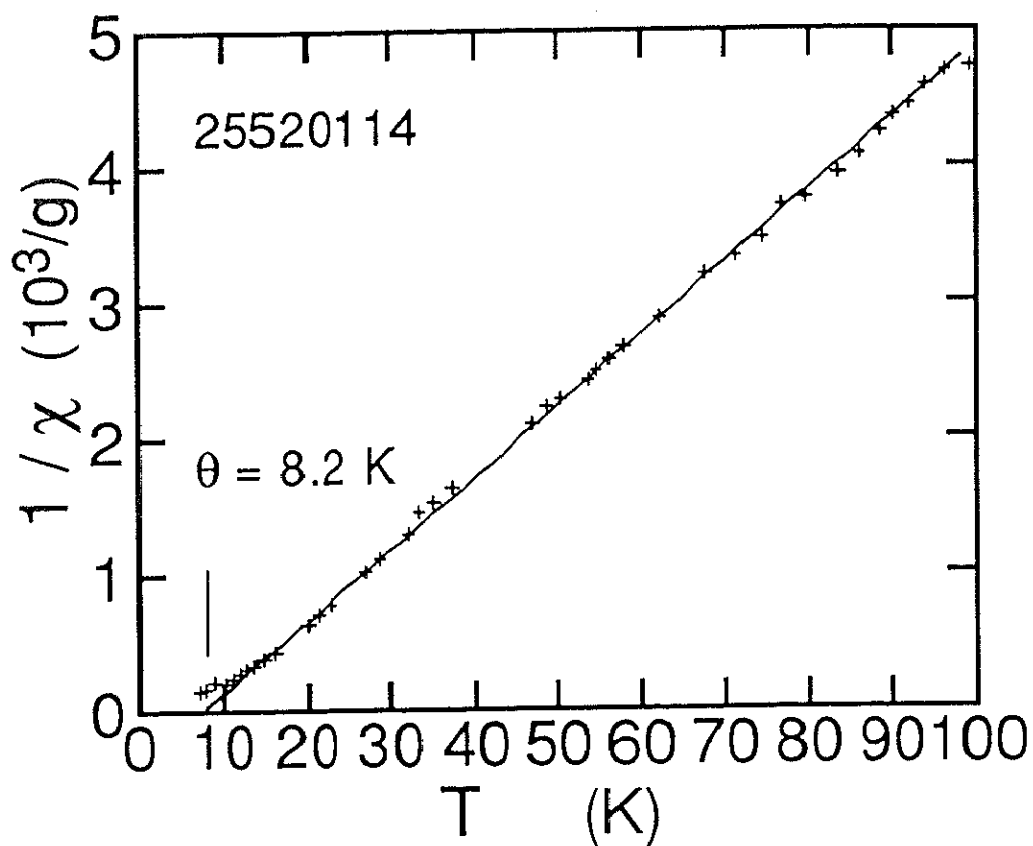


図4.7 $\text{Eu}_{0.43}\text{Sr}_{0.57}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性(組成は未分析)

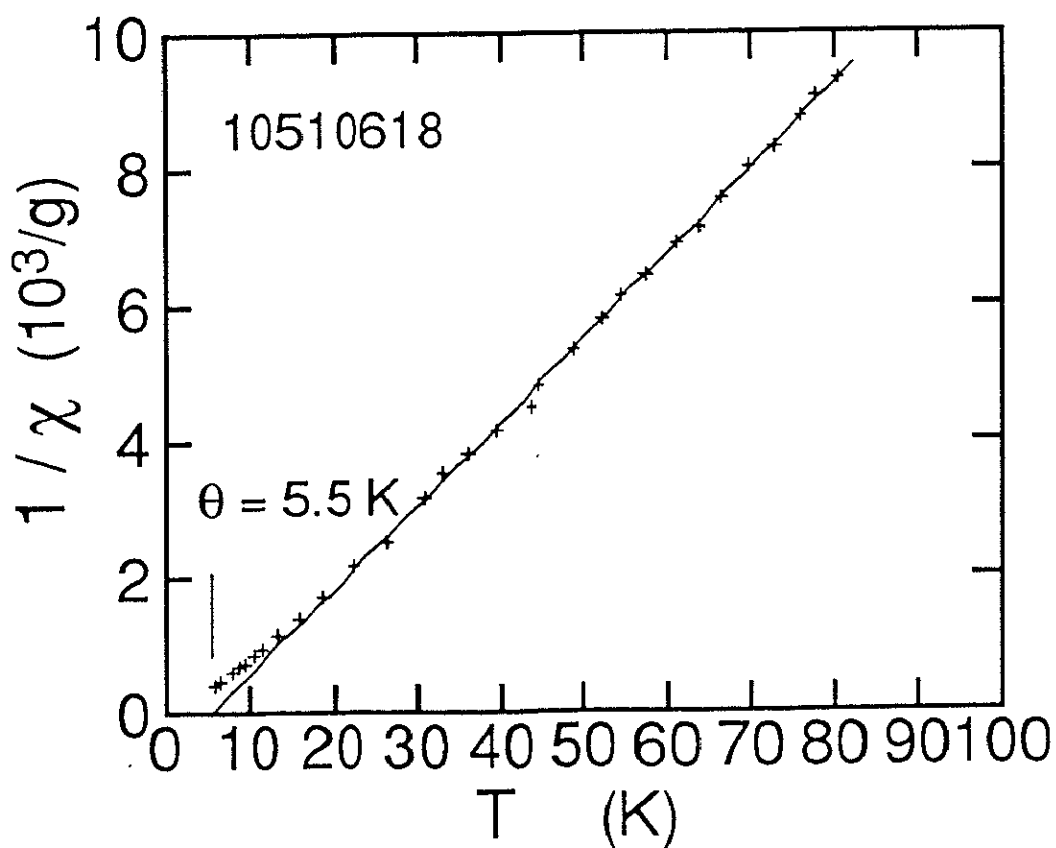


図4.8 $\text{Eu}_{0.28}\text{Sr}_{0.72}\text{S}$ の逆帯磁率の温度依存性(組成は未分析)

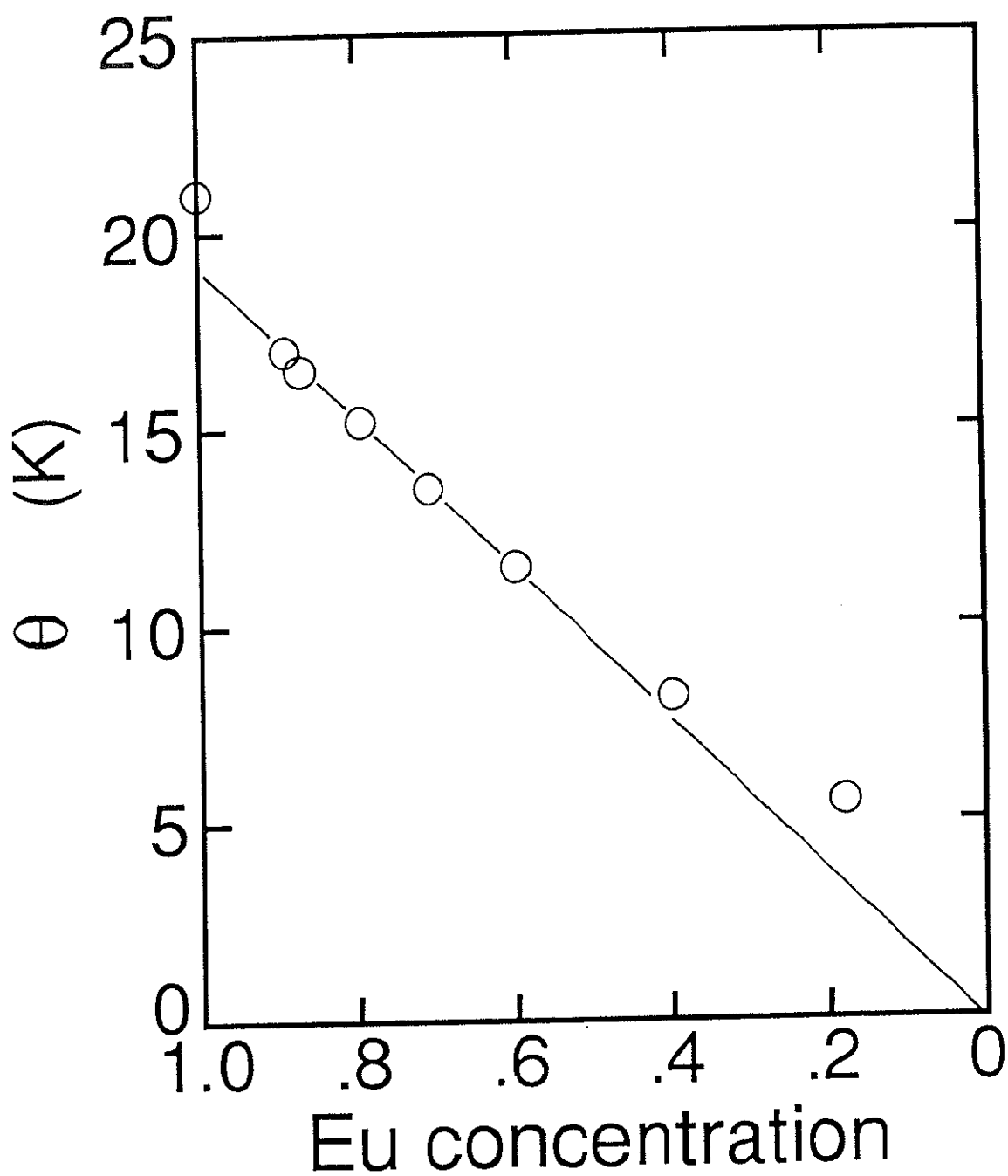


図4.9 常磁性キュリー温度の組成依存性

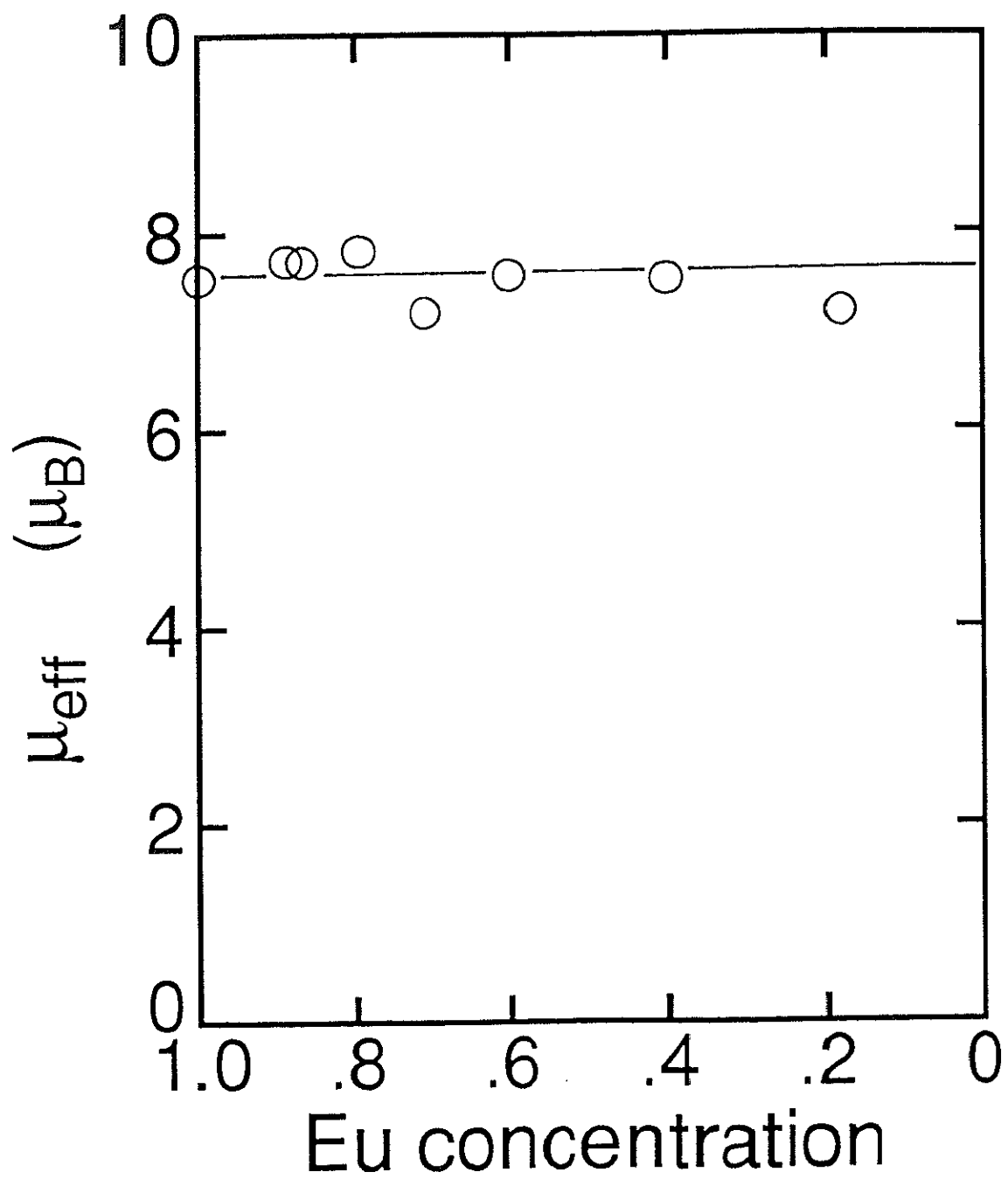


図4.10 有効磁気モーメントの組成依存性

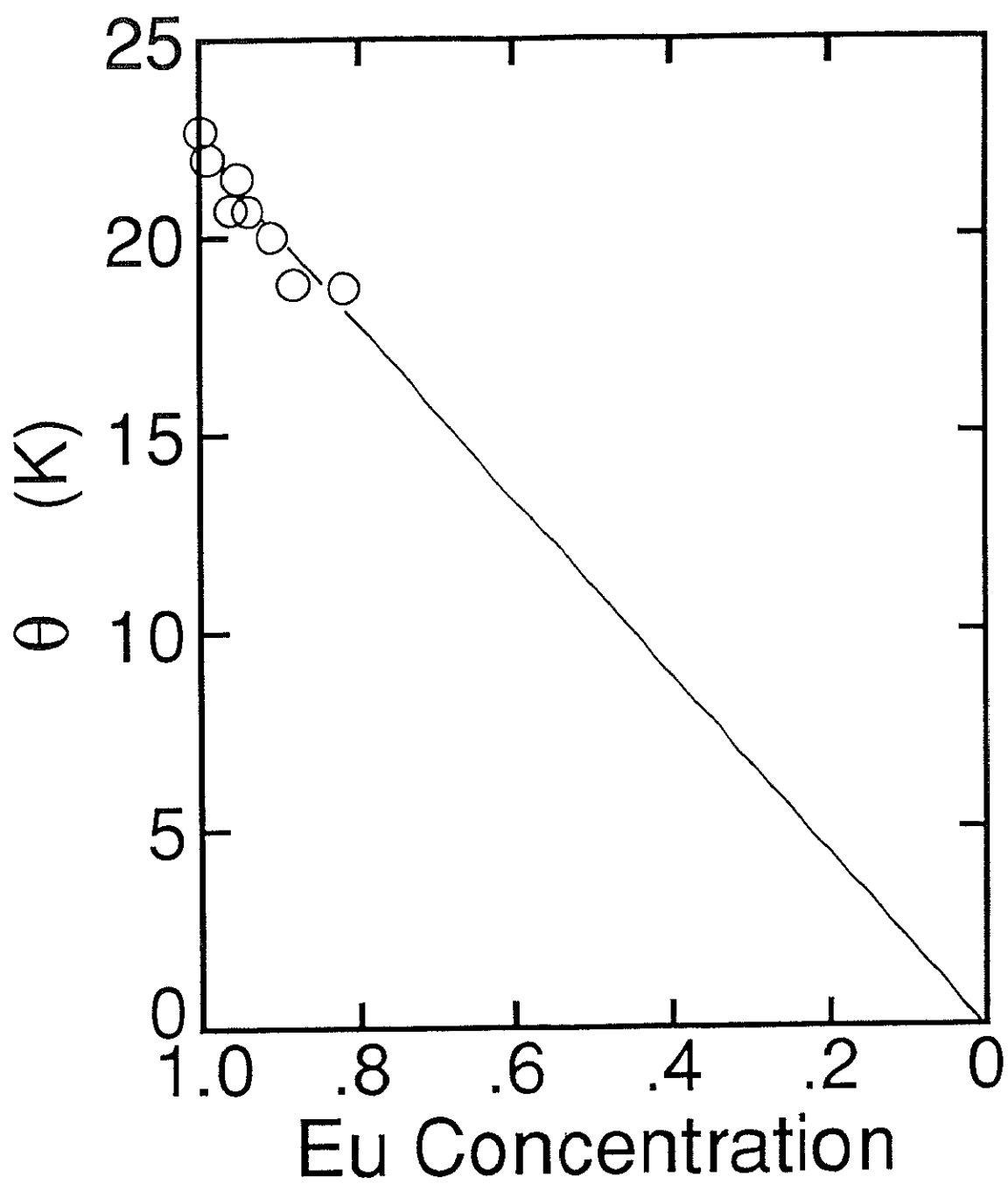


図4.11 比熱測定用試料の常磁性キュリー温度の組成依存性

4. 2 比 熱

4. 2. 1 比熱の組成依存性

Eu濃度の異なる9種の試料についての比熱測定結果を図4.12に示す。比熱測定を行うに当たり、熱源として用いたハロゲンランプの継続安定性、熱源－試料の相対位置の再現性、測定試料が極めて薄く微量でしかも割れ易いこと、また本実験は、臨界現象特に臨界指数を厳密に調べようとするのが目的であり、絶対値測定はともかくとして、各測定点の相対的關係を正確に押さえることが重要であるなどを考慮して絶対値測定は行わないことにした。したがって、グラフ縦軸（比熱）は任意目盛りであり、しかも、そのスケールは異なる。グラフ中に示す数字は、各試料中のEu濃度を表す。希釈が進むにつれて、転移温度は低温側へ移動し、転移の鋭さが無くなり緩やかな転移となる。

転移点の近傍を詳しく比較するために、横軸を規格化した温度 $(T - T_c)/T_c$ でプロットしたものを図4.13に示す。ここで用いた T_c は、次節で説明するフィッティングに用いた T_c である。 $x = 0.86$ の試料はその他の試料と比べて転移の様子が異なるが、全体的に、希釈が進むと共に転移が緩やかになることが分かる。不規則系の場合、その転移はブロードにぼやけるのか否か、これは常に議論される問題であるが、図4.14で明らかにように1%のEuをSrで置換した試料の比熱を100%EuSのピークと比較すると、すでにピークのブロード化は始まっている。しかも、そのぼやけ方は、希釈が進むと共に大きくなる。したがって、ここで取り上げた(Eu,Sr)Sの希釈系は希釈によりピークがぼやける1例といえる。何故、ピークがぼやけるのか様々な議論があるが、この問題に関する議論は、次章にゆずることにする。

4. 2. 2 解 析 法

1) フィッティング関数

一般に強磁性体の比熱に寄与するものとしては、結晶格子の格子振動による格子比熱と伝導電子による電子比熱及び磁気的な比熱などが考えられよう。ここで、(Eu,Sr)Sに限っては、基本的には電気伝導を示さない絶縁体と考えられることから、2番目の伝導電子による電子比熱は考える必要はなく、比熱としては格子比熱と磁気比熱の和のみを考えれば良い。

格子による比熱と磁気的な比熱を分離する方法としては、様々な方法が試みられている。例えば、

- A. 転移点からはなれた比較的高温側では、格子比熱が支配的であるから高温側のデータより格子比熱を T^3 則で近似し、転移点での格子の寄与を見積る。

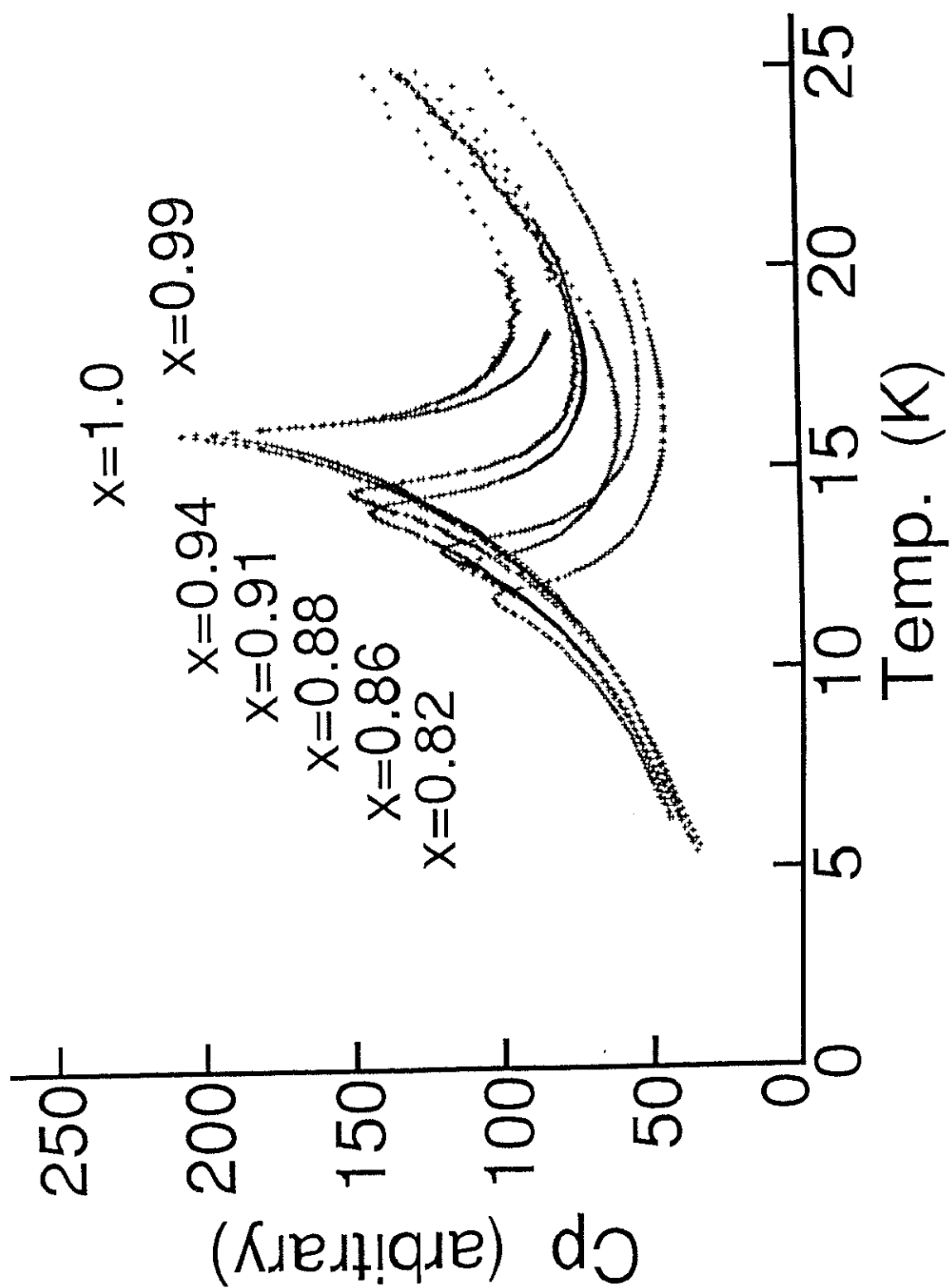


図4.12 比熱測定結果 (図中の数字はEu濃度を示している)

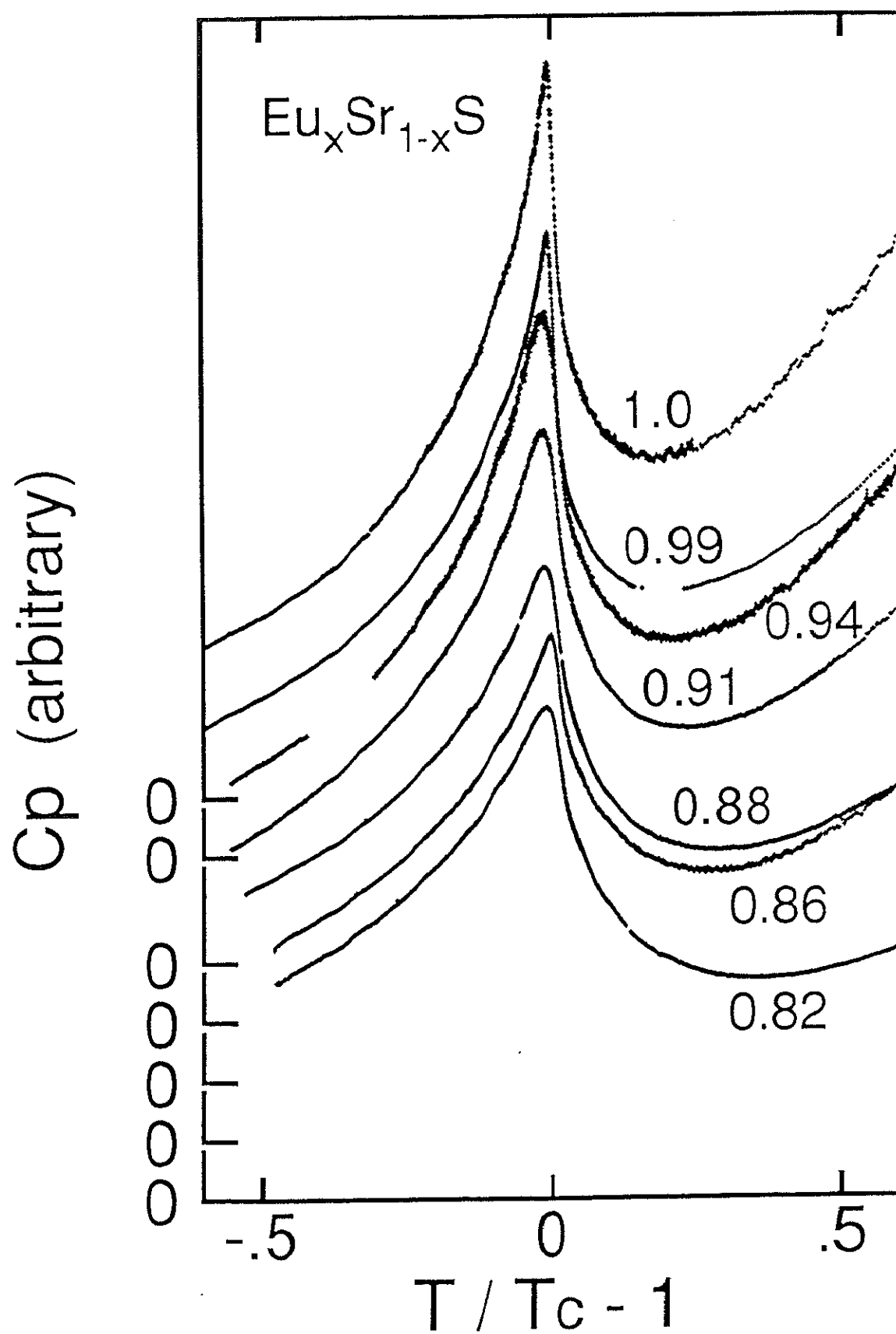


図4.13 各試料の比熱の規格化した温度 t に対する依存性

B. 同じ結晶構造を持つ非磁性結晶の比熱を測定し、その結果より転移点での格子の寄与を見積る。

C. 臨界指数の決定には、転移点の極めて近傍のデータのみを使えば良いので格子による寄与を温度の1次関数で近似し、格子比熱も含めて数値計算を行う。

と言った方法が試みられているが、それぞれ一長一短有りその優劣は決めかねる。本実験では、濃度の異なる試料を統一的に取り扱う必要があるため、数値計算のみでフィッティングを行えるC.に示した格子比熱を1次関数で近似する方法を用いた。フィッティングに用いた関数は、 $t \equiv (T - T_c)/T_c$ として、

$$C_p^+ = \frac{A}{\alpha} |t|^\alpha + B + Et \quad (t > 0) \quad (4.2-1)$$

$$C_p^- = \frac{A'}{\alpha'} |t|^{\alpha'} + B' + E't \quad (t < 0) \quad (4.2-2)$$

である。第1項は磁気比熱の項、第2は温度に依存しない磁気および格子比熱である。第3項は磁気比熱以外の主に格子比熱の項である。この近似式は、Kornblit他(1978)が、EuSの単結晶で測定した比熱において臨界指数を決めるのに用いたものと同じものである。

2) 解析法

(4.2-1),(4.2-2)式において未知のパラメータは、 $A, B, E, \alpha, A', B', C', \alpha', T_c$ の9種類ある。 T_c は、最終的にはかなり正確に決める必要があるが、温度計等の問題により T_c の決定手段として他の測定（磁気測定など）に頼ることができないため、指数および係数などと同じように未知のパラメータとして数値計算の中で決めなければならない。この他に、この関数で近似でき得る温度範囲($t_{\min}, t_{\max}, t'_{\min}, t'_{\max}$)についても十分に注意する必要がある。温度範囲については、Friedberg他(1964)の報告に見られるような、 T_c に近いところでの測定限界に注意する必要がある。彼らによると、固体では $|t| \simeq 10^{-3}$ が臨界現象として観測できる限度であり $|t| < 10^{-4}$ では転移比熱の上昇は頭打ちになるという実験結果を示している。この様に温度範囲もまた未知のパラメータと考えなければならない。したがって、合計13種の未知数を決めることが必要である。しかも、(4.2-1), (4.2-2)式は、共に非線形な関数であるために、簡単な最小自乗法ではフィッティングできない。本実験では、計算を進めるに当たって、次のような仮定をした。

A) 格子比熱を意味する1次及び磁氣的寄与も含めた定数項は、 T_c の前後で変化することは考え難い。つまり、 $B' = B, E' = E$ 。

B) スケーリング則から予想されるように臨界指数 α, α' は、ほぼ等しい。

この2つの仮定は、Kornblit他のEuS単結晶に於ける比熱データ解析結果($B' \simeq B, E' \simeq E, \alpha' \simeq \alpha$)を受けており、妥当な仮定と言えよう。

解析法はLederman他(1974)の方法を基にしたが、Eの値を決める段階で独自の解析法を用い、特に注意深い解析を行った。以下、解析の手順を順を追って説明する。

まず、 $E' = E$ として(4.2-1),(4.2-2)式の両辺から t に比例する1次の項を引くと、

$$\tilde{C}_p^+ = C_p^+ - Et = (A/\alpha) |t|^\alpha + B \quad (4.2-3)$$

$$\tilde{C}_p^- = C_p^- - Et = (A'/\alpha') |t|^{\alpha'} + B' \quad (4.2-4)$$

(4.2-4)式より、

$$|t| = [(\tilde{C}_p^- - B')\alpha'/A']^{-1/\alpha'} \quad (4.2-5)$$

を(4.2-3)式に代入すると、

$$\tilde{C}_p^+ = (A/\alpha)[(\tilde{C}_p^- - B')\alpha'/A']^{\alpha/\alpha'} + B \quad (4.2-6)$$

ここで $\alpha' = \alpha$ とすると、

$$\tilde{C}_p^+ = (A/A')\tilde{C}_p^- + B(1 - A/A') \quad (4.2-7)$$

となり、おなじ $|t|$ の値を持つ \tilde{C}_p^+ と \tilde{C}_p^- をそれぞれX軸、Y軸としてプロットすると各点は直線上にのることになる。逆に、 \tilde{C}_p^- と \tilde{C}_p^+ をプロットしてみて直線となるようなEの値が存在すれば、A), B)の2つの仮定が正しいとして以下の解析を簡略化できることになる。したがって、この仮定を基に計算を行う場合には、(4.2-7)式を実際にプロットして \tilde{C}_p^- と \tilde{C}_p^+ が直線関係にあることを確認する必要がある。一旦(4.2-7)式が確認されれば、そのプロットからBとA/A'の値が決まる。求まったE, B, A/A'を(4.2-1), (4.2-2)式に代入して整理すると

$$C_p^+ - (B + Et) = (A/\alpha) |t|^\alpha \quad (4.2-8)$$

$$(A/A')[C_p^- - (B + Et)] = (A/\alpha) |t|^\alpha \quad (4.2-9)$$

両辺の対数をとると

$$\log[C_p^+ - (B + Et)] = -\alpha \log |t| + \log(A/\alpha) \quad (4.2-10)$$

$$\log[\{C_p^- - (B + Et)\}A/A'] = -\alpha \log|t| + \log(A/\alpha) \quad (4.2-11)$$

となり、 $C - Bt - E$ と $|t|$ を両対数軸でプロットするとそのグラフの傾きから α を求めることができる。

以上が解析の基本的手順である。この解析法で計算を進めて行くと、線形な最小自乗法のみで臨界指数 α を求めることができる。ただし、(4.2-7)式の直線性を確認する事など解析のための技術的問題が残っている。以下に、解析を進めるに当たっての技術面の説明を行う。

(4.2-7)式の計算にあたっては、既に指摘したように、 E , T_c および t の範囲は未知数であり、しかも、同じ $|t|$ の値を持つ C_p^+ , C_p^- が同時に存在することはまず考え難い。したがって、片方は、 t に近い値を持つデータから近似する必要がある。実際には、 C_p^- を t の回りの狭い範囲で T の1次関数で近似し、得られた近似式から必要な C_p^- の値を求めた。以下に、(4.2-7)式計算の手順を簡単に説明する。

1. T_c は、測定した比熱のデータから大まかな値を見積ることができる。ピークから求めた T_c を中心に多少広めに T_c の取り得る範囲を決めその温度範囲内を適当に細かく分割する。
2. E の値は、簡単には見積ることが出来ない。EuS単結晶の解析結果を基にその取り得る範囲を大まかに決める。
3. フィットtingに用いるデータの温度範囲 t は、ピークでの丸まりを考慮して
 $0.004 \leq t_{\min} \leq 0.015$, $0.1 \leq t_{\max} \leq 0.2$ の範囲に最小と最大を決め
 $t_{\min} \leq t \leq t_{\max}$ の温度範囲にあるデータを使う。

計算は、1つの T_c に対して t_{\min} , t_{\max} を変え各々の範囲内で $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ が最も直線になる E の値を決める。ここでは、 E の決め方が最も重要であり T_c の正確な値は必ずしも必要ではない。当初、2.で決めた E の範囲内を細かく分割して、その中で最も直線となる値を求める E の値とした。ただし、このとき直線性の指針として残差の2乗和 R 最小を条件とした。しかし、この方法では、 E の分割の仕方により結果が変わり、あまり細かく分割し過ぎると計算量が膨大なものになる。更に、残差2乗和最小という条件が必ずしも直線性の指標にはならないことがしだいに明らかとなってきた。

そこで、線形相関係数 (Linear correlation coefficient) r という値を導入することにした (Bevington, 1969)。 r とは、直線性の指針となるもので、直線性が最も良い場合その絶対値は最大値1となる。 r の内容については、本章末尾で簡単に説明する。 E を変えた場合に r がどのような関係で変化するかを詳しく調べた。その一例を図4.14に示す。図に示すように、 E の値を変化した場合、線形相関係数 r の1からのずれ $1 - |r|$ は、下に凸の

2 次関数的な変化を示し、ある値を最小にその両側で単調に変化することが分かった。また、細かなEの変化に対しては、極小値が多数存在する事も分かった。

計算量を少なくする試みとして、Eに適当な初期値 E_0 を与え、Eの微少変化に対する $1 - |r|$ の変化分、 $\partial(1 - |r|)/\partial E$ 、をもとにEの値を改良し $1 - |r|$ の最小値へ収束させる最急降下法を試みたが同方法では上に示したような、局所的な極小値が多数存在するために真の最小値を限定することは、困難であった。最終的には、 $1 - |r|$ をEの2 次式と仮定して、最小2 乗法で得られた近似式より $1 - |r|$ を最小とするEを求める値とした。この結果計算時間は、Eの分割の仕方にも依るが、最初の方法よりは、Eの分割を粗く出来る分だけ短縮でき当初かかった時間の1/4程度に改善されることになった。また、このようにEに緩やかな変化のみを許して決めることにより、測定値に含まれる測定誤差をある程度吸収できることになり、特に重み調整を行わない今回の解析においては直接的に（数値の上での）最小値を与えるEを採用するよりは現実的なEの決め方だと考えられる。

ここまで T_c の値は、まだ決まっていない。 T_c の選択は解析結果特に指数 α の値に最も大きな影響を与えることが予想される。そこで、 T_c の選択によって残差2乗平均Rがどのように変化するかを調べた。一例を図4.15に示す。図から分かるように、比較的広い範囲で T_c を変化させた場合、残差2乗平均は明らかに最小値を持つ。ただし、 T_c をmKのオーダーで決定しようとする、Rの最小値を与える T_c (T_c^0 とすると)付近でわずかに T_c を変化させても、Rの変化は非常に小さく、最急降下法などによる効率的な追込みは期待できない。次に、同じように T_c を変化させた時の臨界指数 α の変化を図4.16に示す。 α は、予想したように、 T_c に敏感なことが分かる。以上の検査により T_c の値をmKまで決定することは困難であり、それにともない指数 α の値もある程度の幅を持って決めなければならないことが分かる。

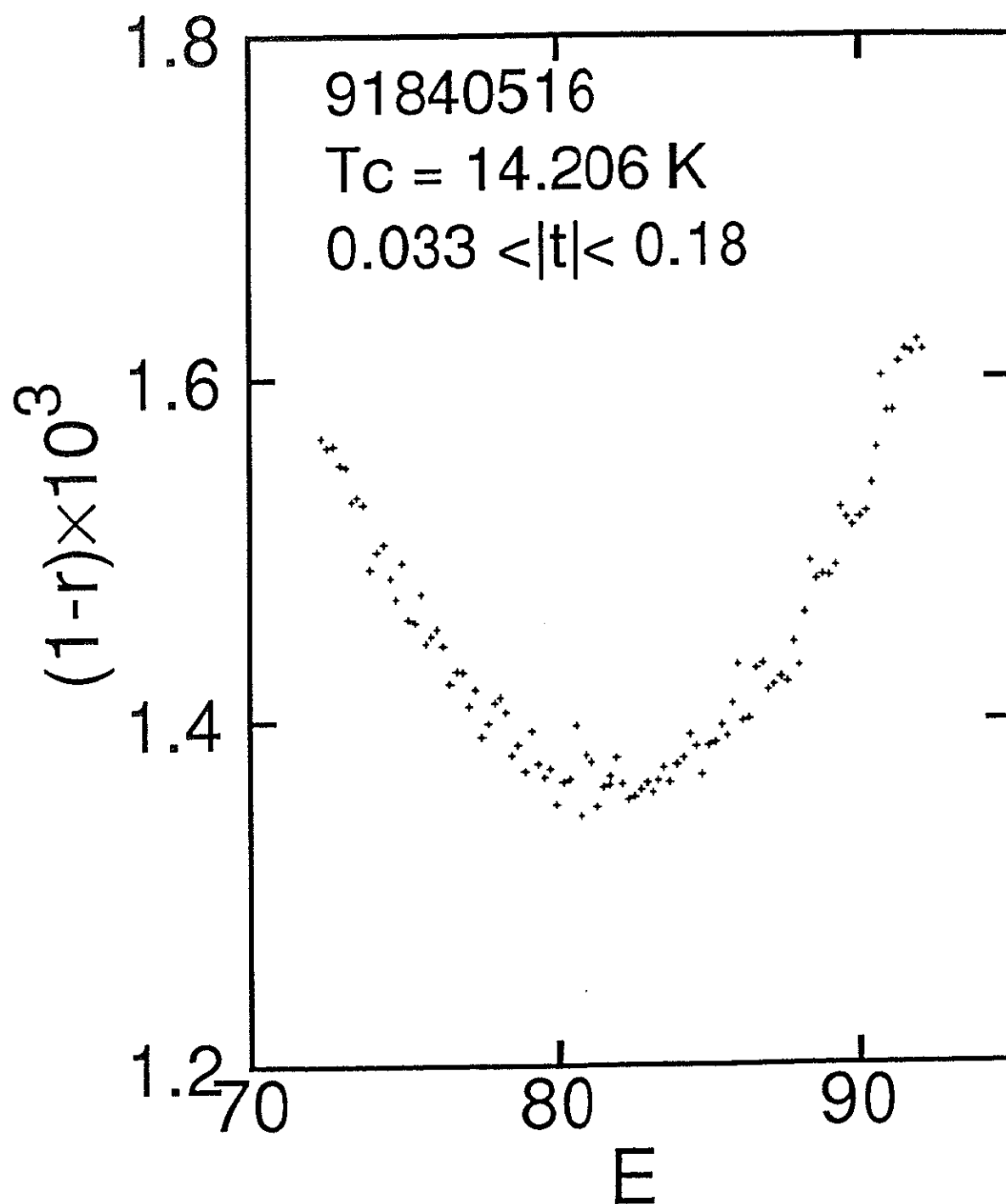


図4.14 線形相関係数 r の E 依存性の1例($X = 0.91$)

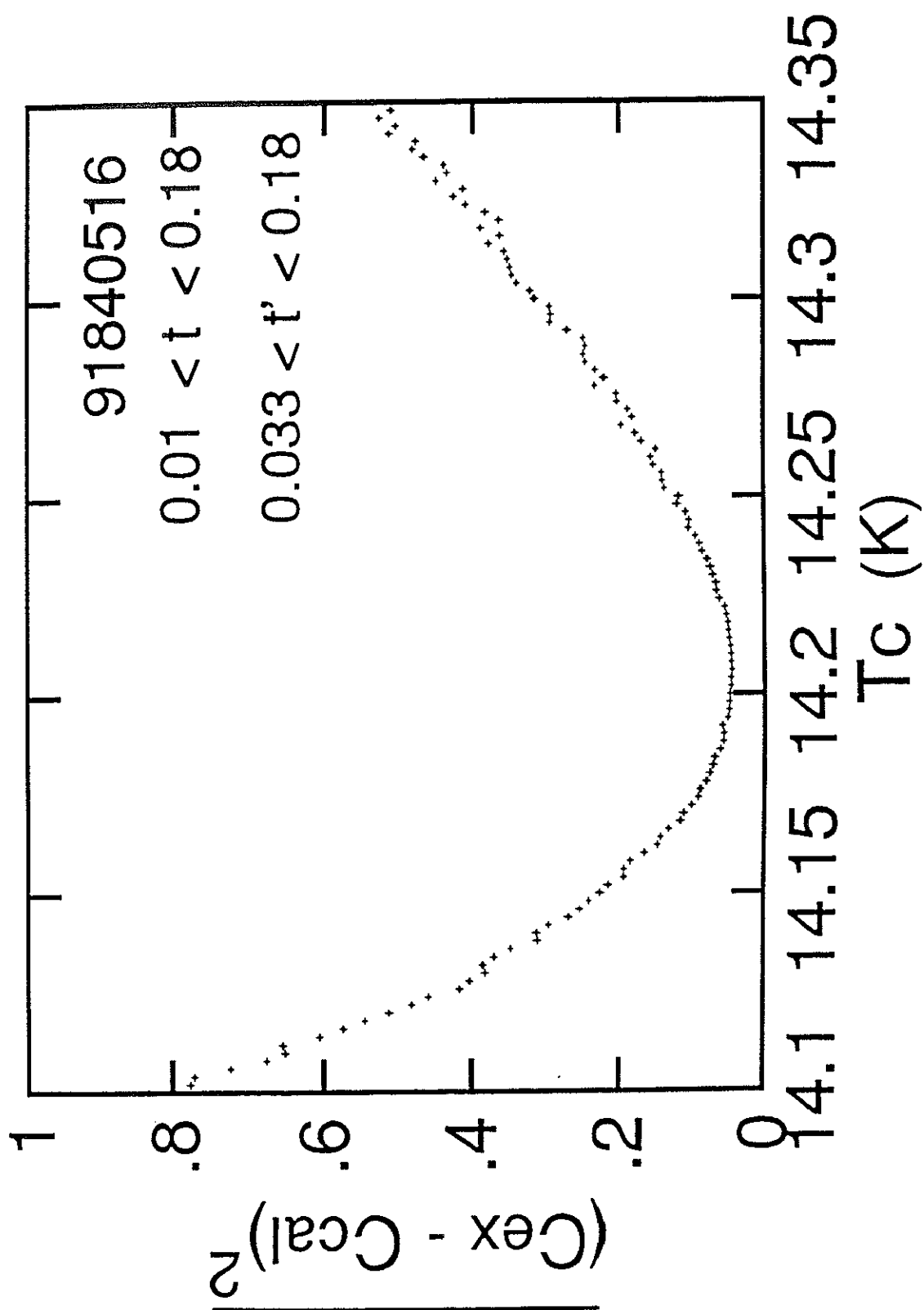


図4.15 残差2乗平均の T_c 依存性の1例($x = 0.91$)

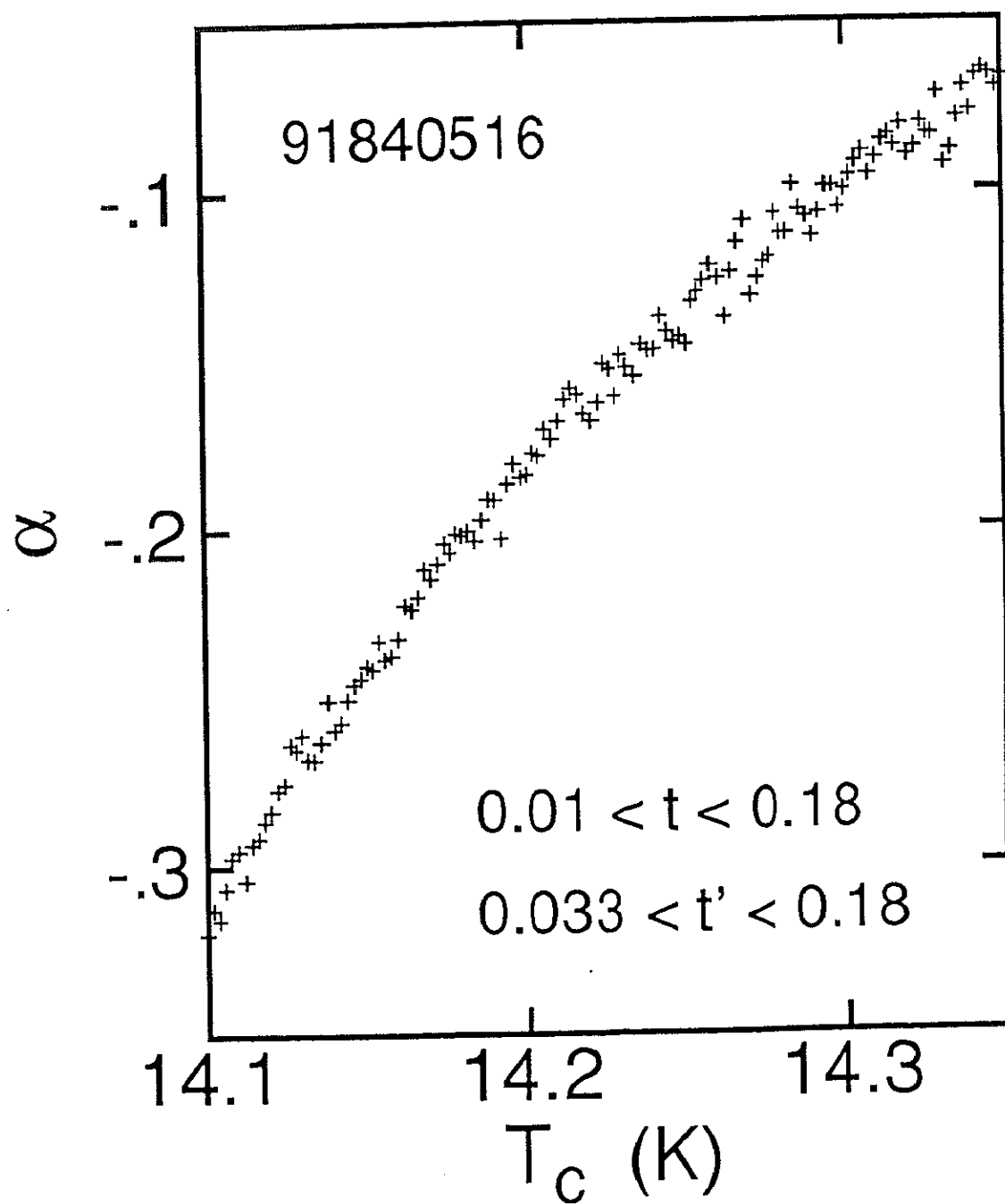


図4.16 T_c の変化に対する α の変化の 1 例 ($x = 0.91$)

4.2.3 解析結果

1) EuS (X840509)

解析で述べたように、今回の手順で臨界指数を求める場合には、計算の前提となる仮定A), B)がその試料において妥当であることを確認する必要がある。仮定A), B)が成り立つ場合、前節で示したように同じ t の値を持つ C_p^+ と C_p^- との間に比例関係を成立させる E の値が存在する。まず、図4.17に $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。 T_c より高温側の比熱 C_p^+ は実験値をそのまま用い、低温側については、前節で述べたように同一の t を持つ C_p^- が測定データ中に常に存在するわけではないので、求める t 付近のデータから近似値として計算した。図中の実線は最小自乗法により直線近似した結果である。グラフ右側が T_c に近く、左端にいくほど T_c から遠ざかる。グラフは、この程度のバラ付きを持って直線に乗っている。この時の線形相関係数 r は、0.9990と大きな値が得られており、 r の値が示す程度のかかなり良い直線性が得られ、先に仮定した仮定A), B)が十分に正しいこと（つまり、 $B' = B, E' = E, \alpha' = \alpha$ ）を確認することができた。

この E の値を求める上でスケーリング領域の外側の境界が特に重要な意味を持つ。詳しくはKornblit他の議論が参考になる。彼らが、Lederman他のEuOの比熱データの解析法（これは本実験で用いた解析法の原型にあたる）に関して指摘している問題点とは、 E の値を決めるときに使用する温度範囲が十分に広くない場合、そこで求めた E の値が必ずしも真の E の値を与えているとは限らず、誤った E を使うことで、最終的に求めた臨界指数 α の値が変わってしまう恐れがあるということである。本実験の解析においてはこの指摘を十分に考慮し、出来る限り広い温度範囲のデータを用いて E の値を決定している。ただし、(4.2-1), (4.2-2)式は、格子比熱を1次関数で近似している為に両者のかねあいで t_{\max} が決まることになる。 $X = 1.0$ (EuS) については、上記の点を考慮し、本実験ではKornblit等が使用した温度範囲に比べ幾分広い温度範囲のデータを用いている。

図4.18はスケーリング領域の外側の境界 t_{\max} を変えて解析を行った時の残差自乗平均 $(C_{\text{cal}} - C_{\text{ex}})^2$ の変化を追ったものである。 t_{\max} を増加して行くと、 E の値に改善がみられ残差自乗平均はわずかながら減少して行くが、(4.2-1), (4.2-2)式で近似可能な温度範囲を越えると残差自乗平均は急速に増加することが分かる。この場合 $t_{\max} \approx 0.18$ をスケーリング領域の外側の境界と考えることが出来る。

図4.19, 図4.20は t_{\min}, t'_{\min} を変えた場合の(a)残差自乗平均, (b) α の解析結果および(c)その時の最適な T_c の変化を示したものである。両図(a)から分かるように残差自乗平均が増加し始める $t_{\min} \approx 0.004, t'_{\min} \approx 0.013$ がスケーリング領域の内側の境界と考えることができる。全般的にここに示す温度範囲内では、 t'_{\min} の影響は小さく、 t_{\min} の選択

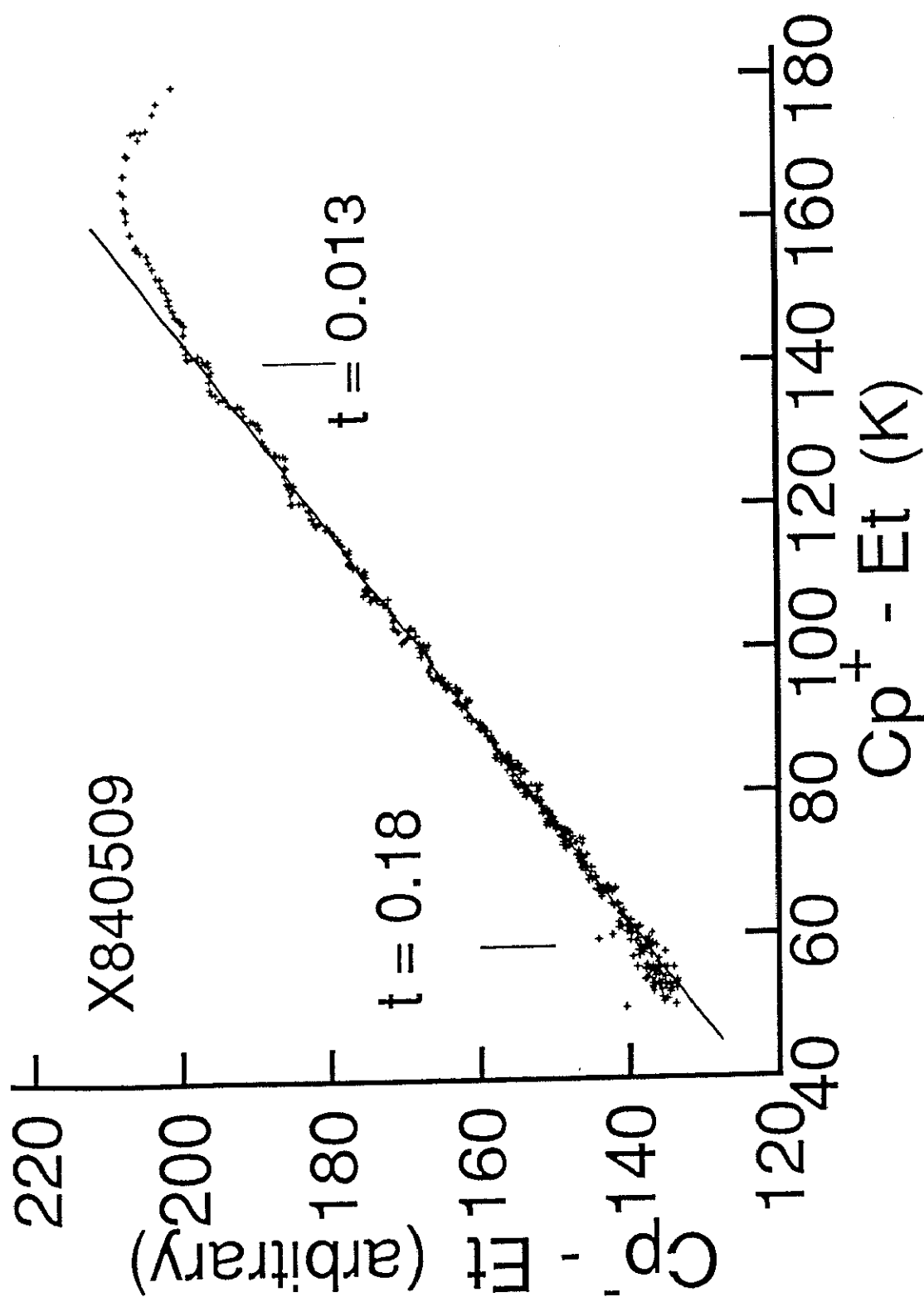


図4.17 仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\bar{C}_p^+ - \bar{C}_p^-$ プロット

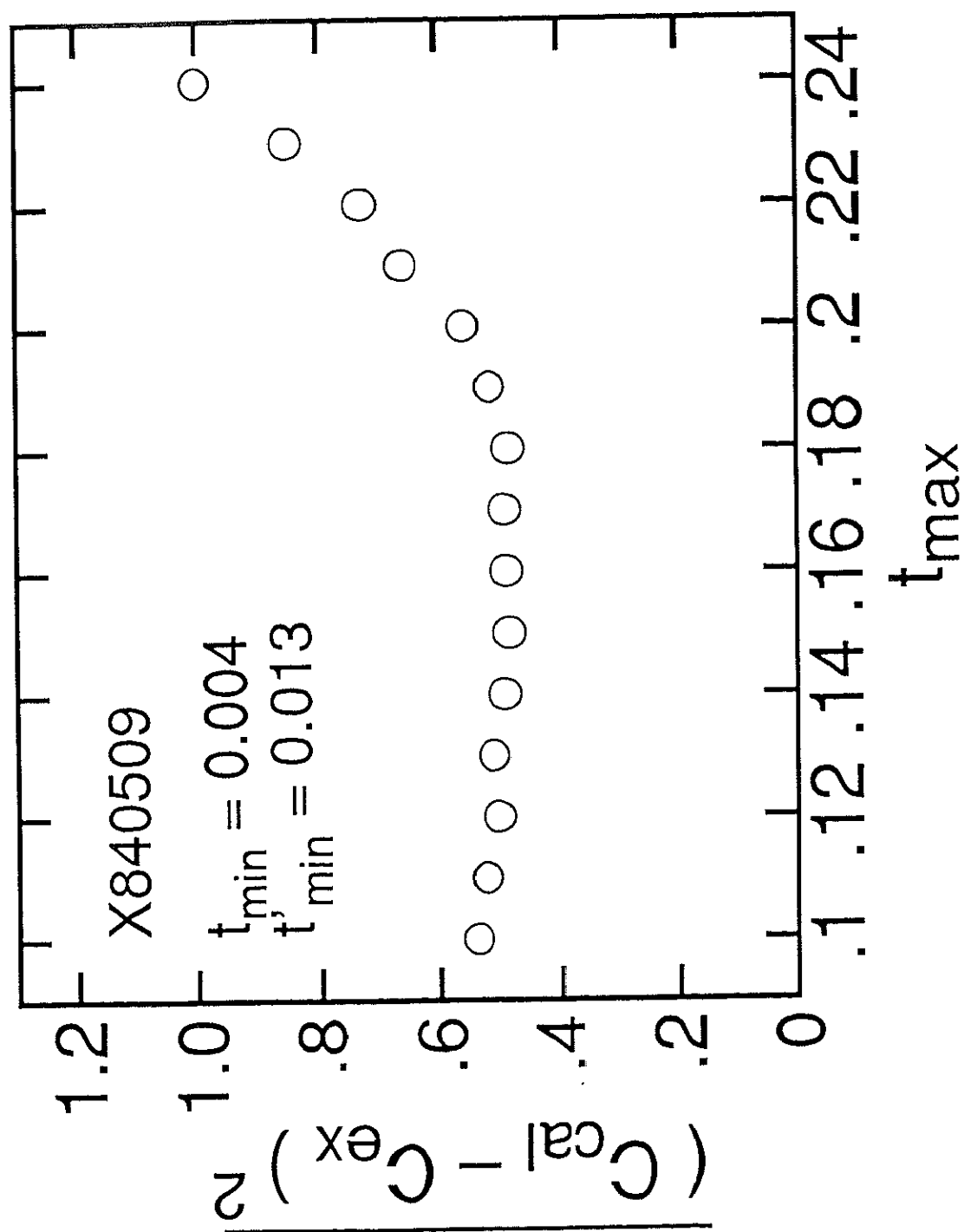


図4.18 残差 2 乗平均の t_{max} 依存性

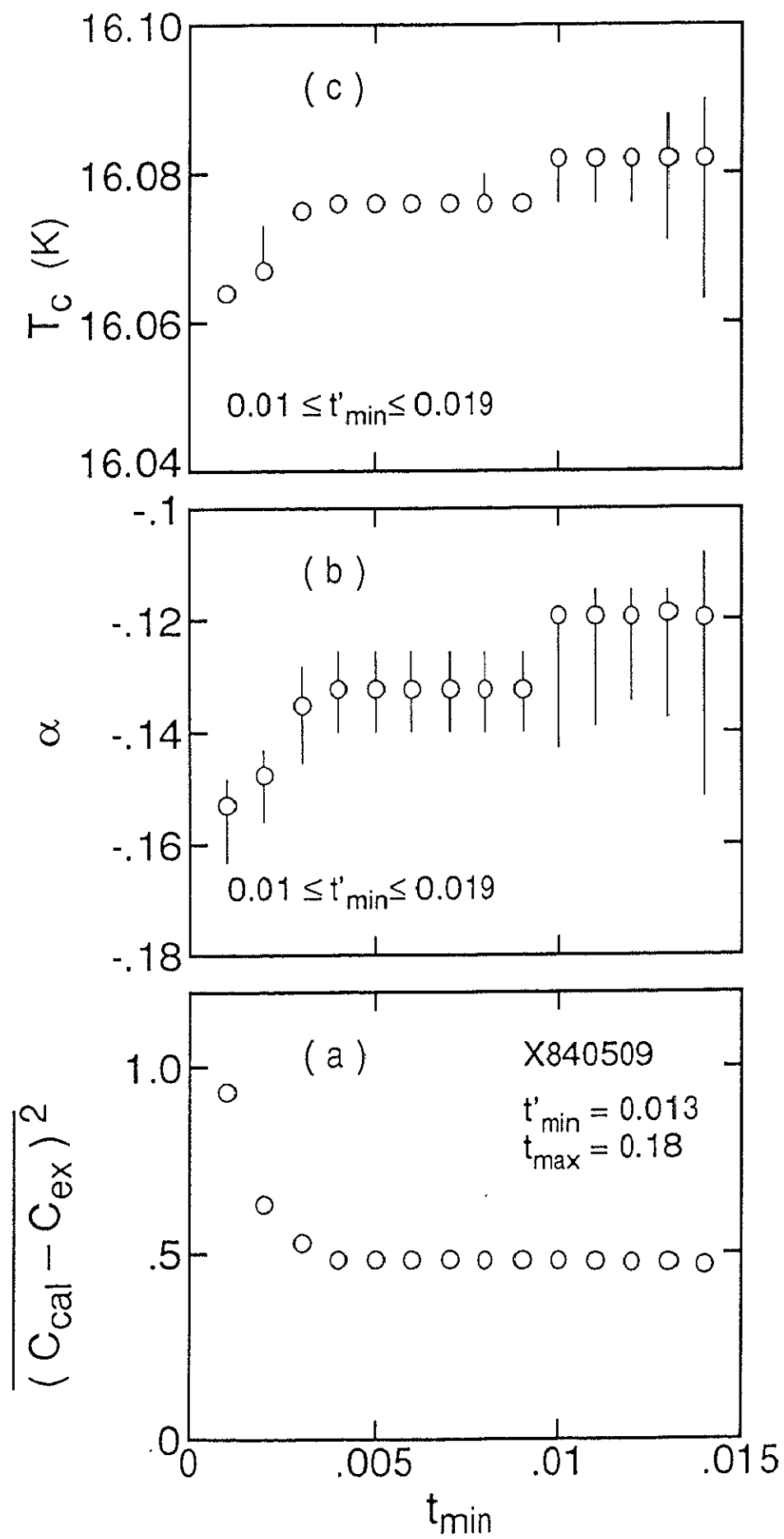


図4.19 (a)残差2乗平均, (b) α , (c) T_c の t_{\min} 依存性

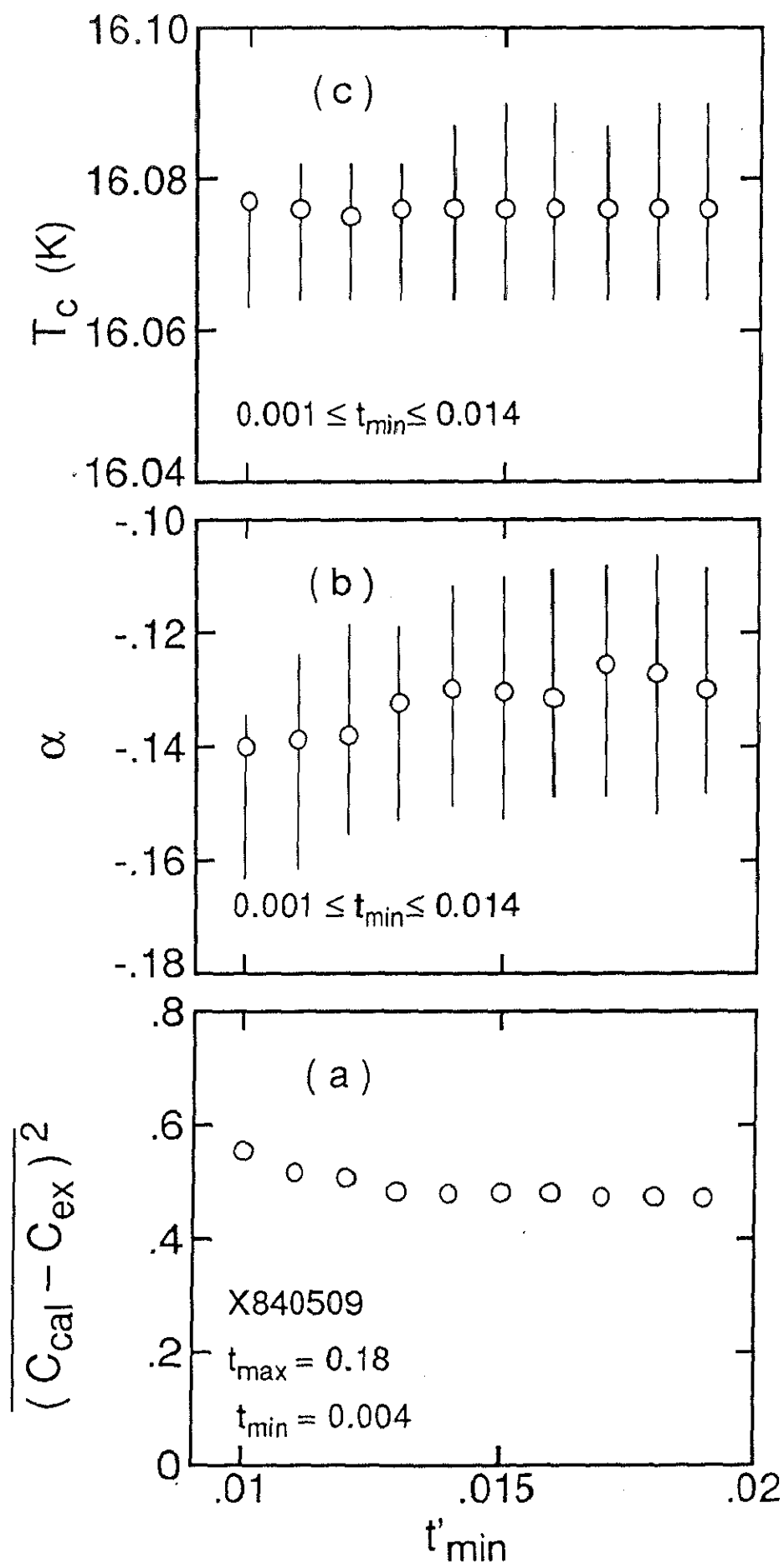


図4.20 (a)残差2乗平均, (b) α , (c) T_c の t'_{\min} 依存性

が重要であることが分かる。

一旦(4.2-1), (4.2-2)式の t についてリニアな項の係数 E および定数項 B が求まれば、両式から E および B を含む項を除いた残りを両対数軸でプロットすることによりグラフの傾きとして臨界指数 α の値が求まる。図4.21に $B + Et - C_p - t$ を両対数軸で示す。 T_c より高温側および低温側共に直線的に変化し、既に確認されていることではあるが両者の傾きは等しい($\alpha = \alpha'$)。

以上の解析の結果得られた指数 α , 係数 A, A', B, E を用いて計算した近似曲線を図4.22, 図4.23に実測値と共に示す。図4.22は解析に使用した温度範囲よりわずかに広い T_c の極近傍のみを拡大した物で、計算値が実測値と非常によく一致していることが分かる。図4.23は0 ~ 30Kの広い温度範囲についてプロットしたものであるが、 T_c より大きく離れた温度では、もはや格子比熱を1次式では近似できなくなり、計算値が実測値よりも小さくなる様子が分かる。

解析結果を以下にまとめる。

$$T_c = 16.07 \pm 0.01\text{K}$$

$$\alpha = \alpha' = -0.135 \pm 0.02$$

$$A/A' = 1.38 \pm 0.1$$

$$0.004 \leq t \leq 0.18$$

$$0.013 \leq t' \leq 0.18$$

比較のためにKornblit他によるEuS単結晶についての解析結果を以下に示す。

$$T_c = 16.5112 \pm 0.006\text{K}$$

$$\alpha = \alpha' = -0.130 \pm 0.02$$

$$A/A' = 1.54 \pm 0.1$$

$$0.005 \leq t, t' \leq 0.07$$

本研究の結果とKornblit他の結果を比較すると、測定法の違いによる T_c の違い（交流法は試料温度を直接に測ることが出来ないために試料温度の絶対的測定精度が悪く T_c は真の値からわずかにずれて観測される）はあるものの、指数 α は非常によく一致していることが分かる。

同じく交流法を用いたために t'_{\min} が断熱法での測定に比べわずかに広がっていることも分かる。また、一次近似をする領域を本実験ではできるだけ広く取っており、その影

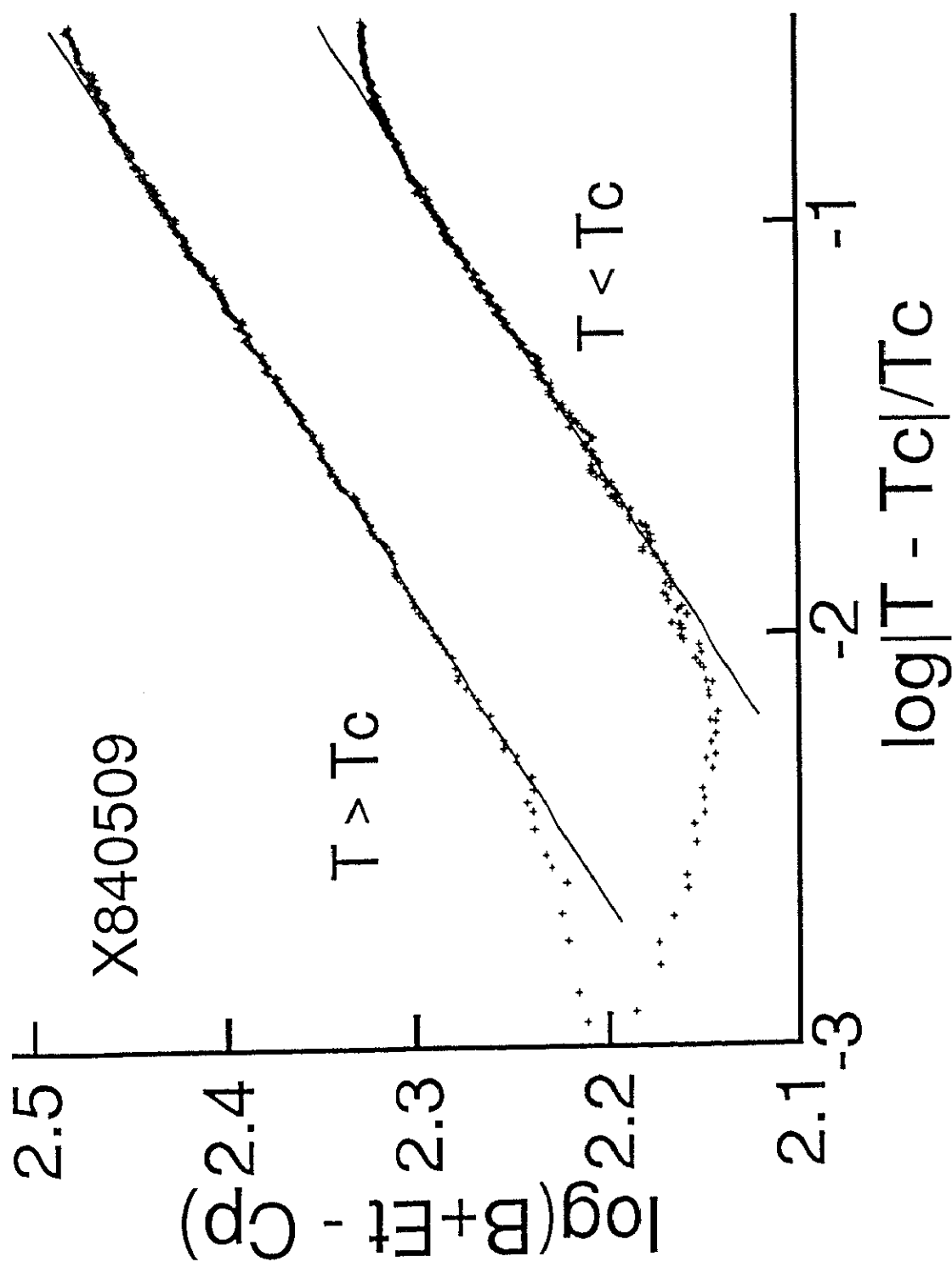


図4.21 α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p) - \log|T - T_c|/T_c$ プロット

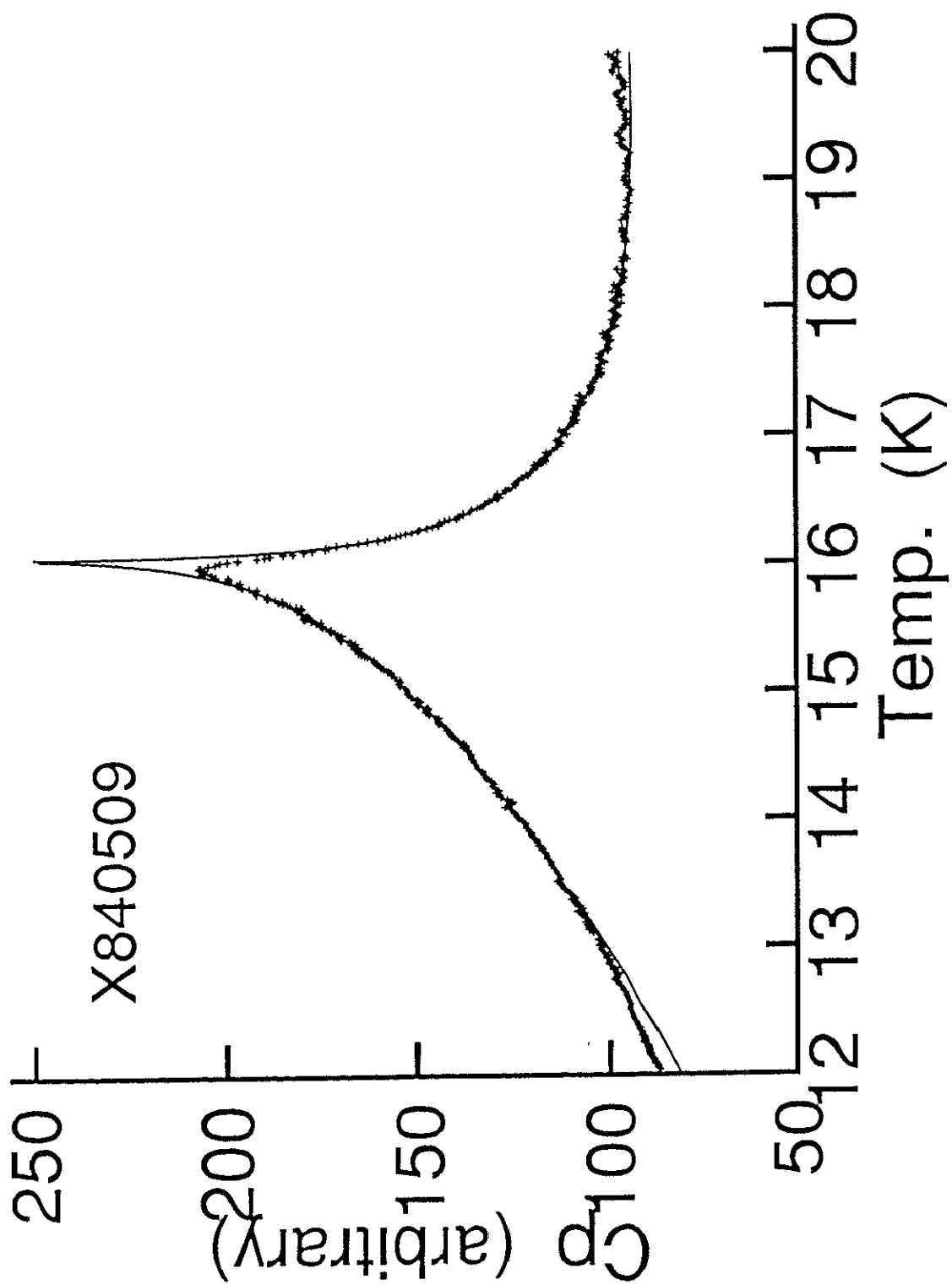


図4.22 比熱の計算結果（実線）と実測値（ T_c 付近）

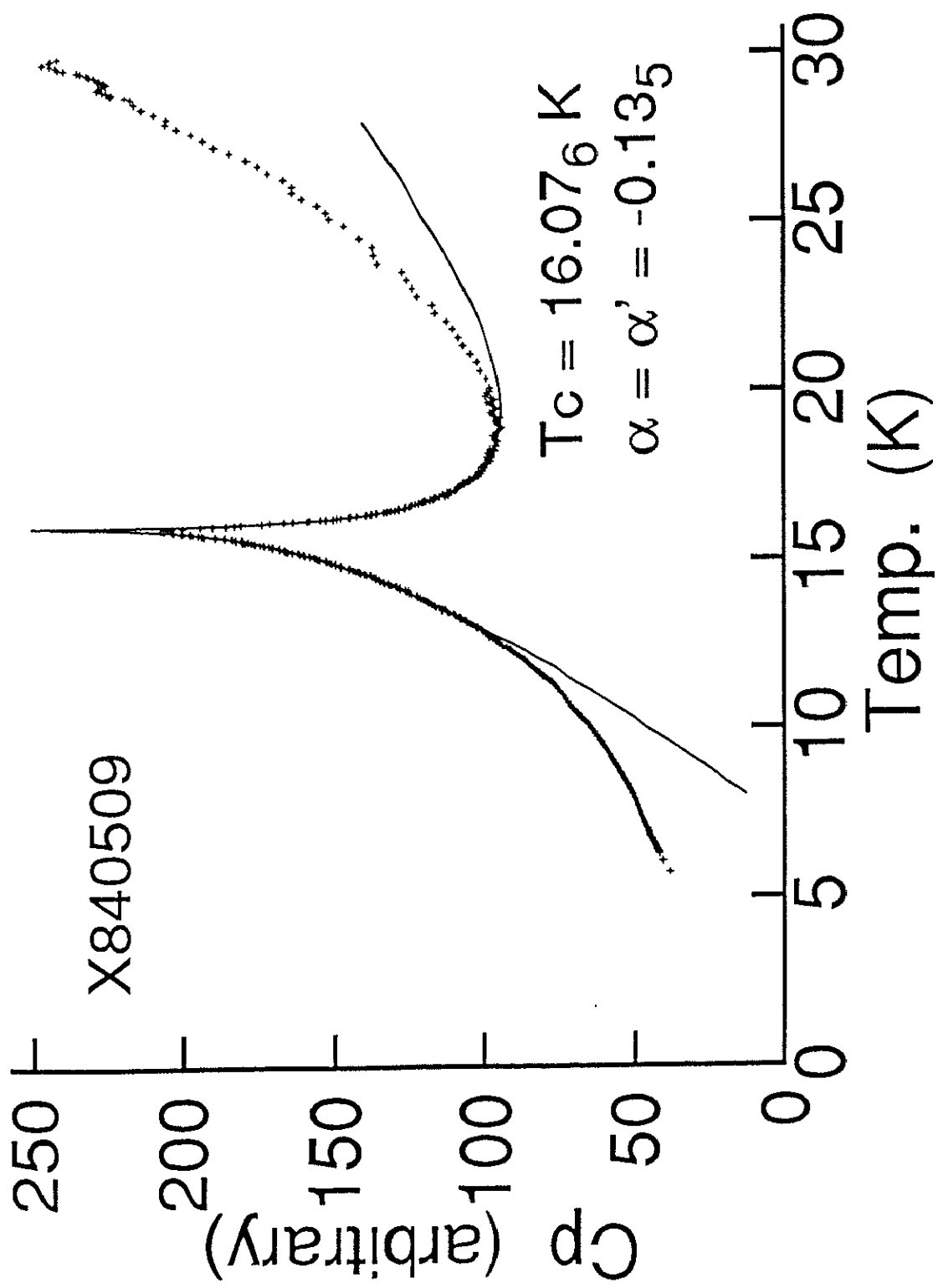


図4.23 比熱の計算結果（実線）と実測値

響は臨界振幅比 A/A' の値の違いとして現れている。

2) $\text{Eu}_{0.99}\text{Sr}_{0.1}\text{S}$ (99840425)

$x = 1.0$ (EuS)と同じ様にまず、仮定A), B)の確認を行う。図4.24(c)に $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。 $0.011 \leq t \leq 0.16$ の温度範囲でグラフは、線形相関係数 $r = 0.9999$ で表される直線となり、 $x = 0.99$ においても仮定A), B)が成立していることが分かる。図4.25に残差自乗平均 $\overline{(C_{\text{cal}} - C_{\text{ex}})^2}$ 、指数 α および臨界振幅比 A/A' の t_{min} に対する変化を、図4.26には、同じく t'_{min} に対する変化を示す。両図(a)に示すように、残差自乗平均は、 $t_{\text{min}} \approx 0.004$, $t'_{\text{min}} \approx 0.01$ 付近を境としてそれ以下では急激に増加することから、スケーリング領域の内側の境界を $t_{\text{min}} \approx 0.004$, $t'_{\text{min}} \approx 0.01$ と考えることができる。また、臨界指数 α および臨界振幅比 A/A' は、 t_{min} に対してはその境界温度以上の t_{min} に対してはほとんど依存しないが、 t'_{min} に対しては、 t'_{min} の増加に対して、緩やかに変化することが分かる。したがって、 $T < T_c$ での境界をはっきりと断定できず、ある程度の幅を持って考えなければならず、その結果として、指数および振幅比も幅を持って求まることになる。ただし、 T_c に対する依存性の方が大きく、最終的には T_c の幅に対応した誤差を持った値として決めている。臨界指数を求める為に用いた $\log - \log$ プロットを図4.24(c)に示す。以上、 $x = 0.99$ の解析結果をまとめると、

$$T_c = 16.125 \pm 0.01 \text{ K}$$

$$\alpha = \alpha' = 0.146 \pm 0.02$$

$$A / A' = 1.51 \pm 0.2$$

$$0.004 \leq t \leq 0.16$$

$$0.010 \leq t' \leq 0.16$$

となる。解析の結果得られた指数および係数を用いて計算した比熱の値を実測値と共に図4.24(a), (b)に示す。(a)は T_c 付近の比較的広い温度範囲を、(b)はスケーリング領域付近をそれぞれ示す。格子比熱を1次式で近似した結果、 T_c から離れた温度では、計算値の方が、実測値よりも小さく成っていることが分かる。

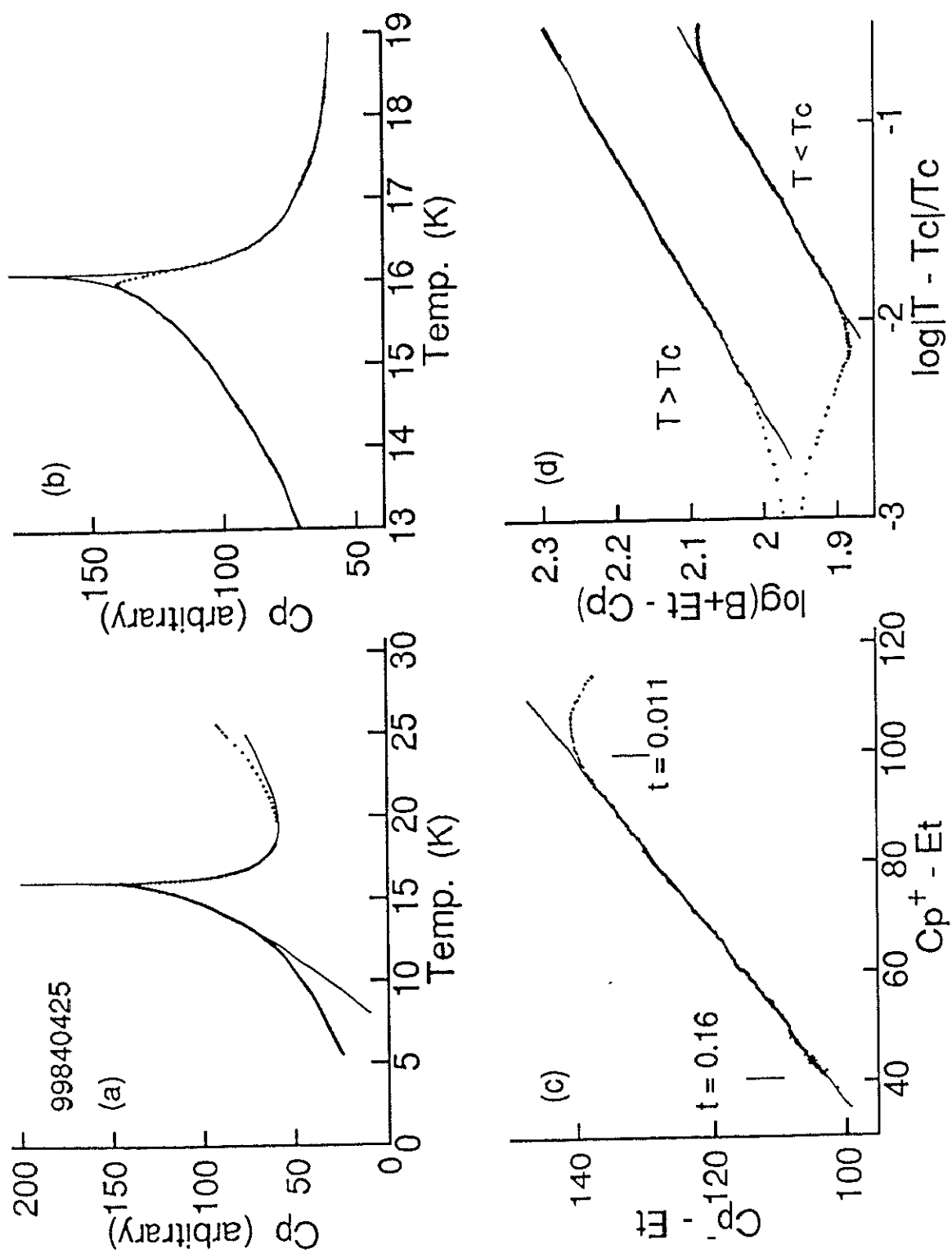


図4.24 $\text{Eu}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果)
 (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロット
 (d) α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p) - \log t$ プロット

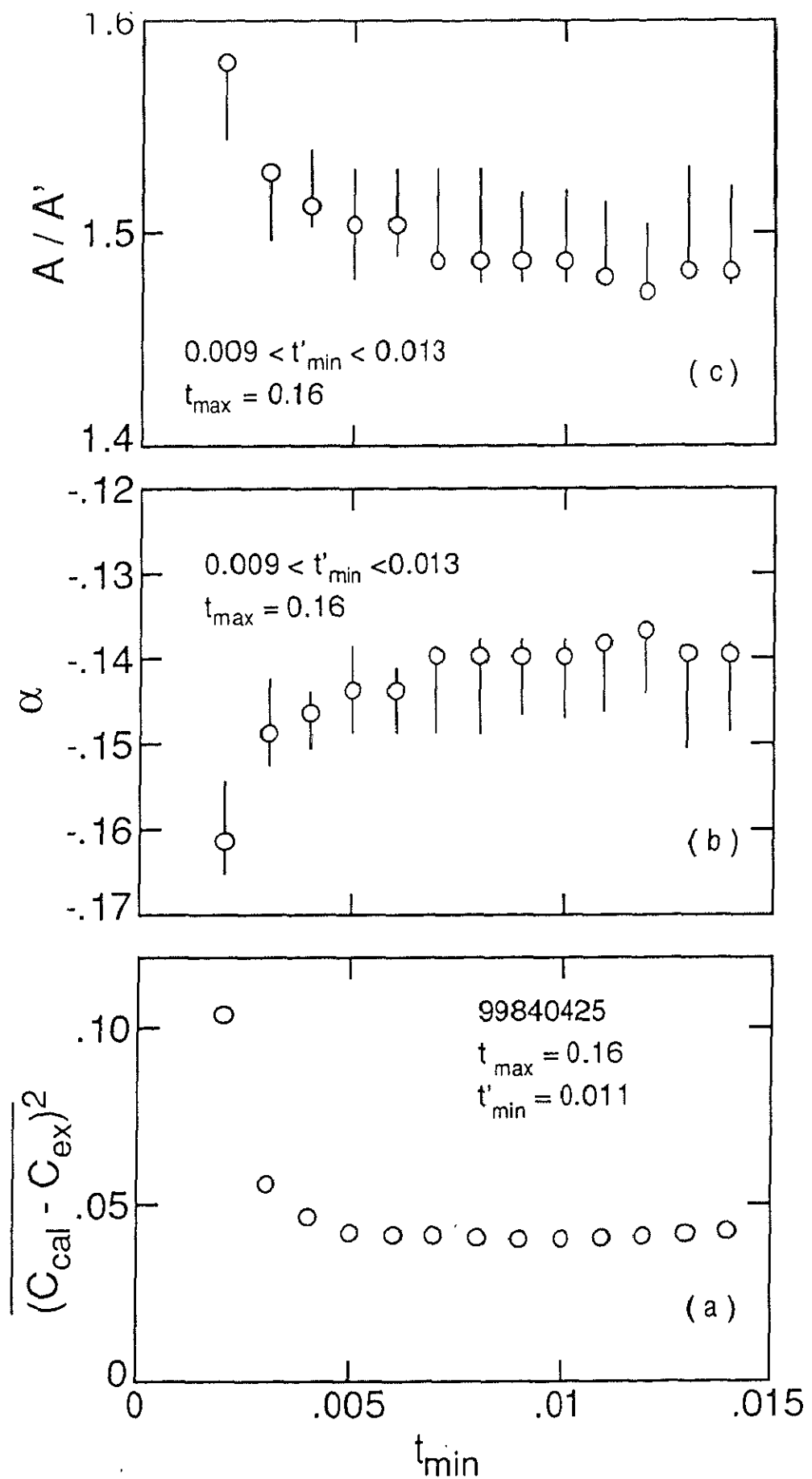


図4.25 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

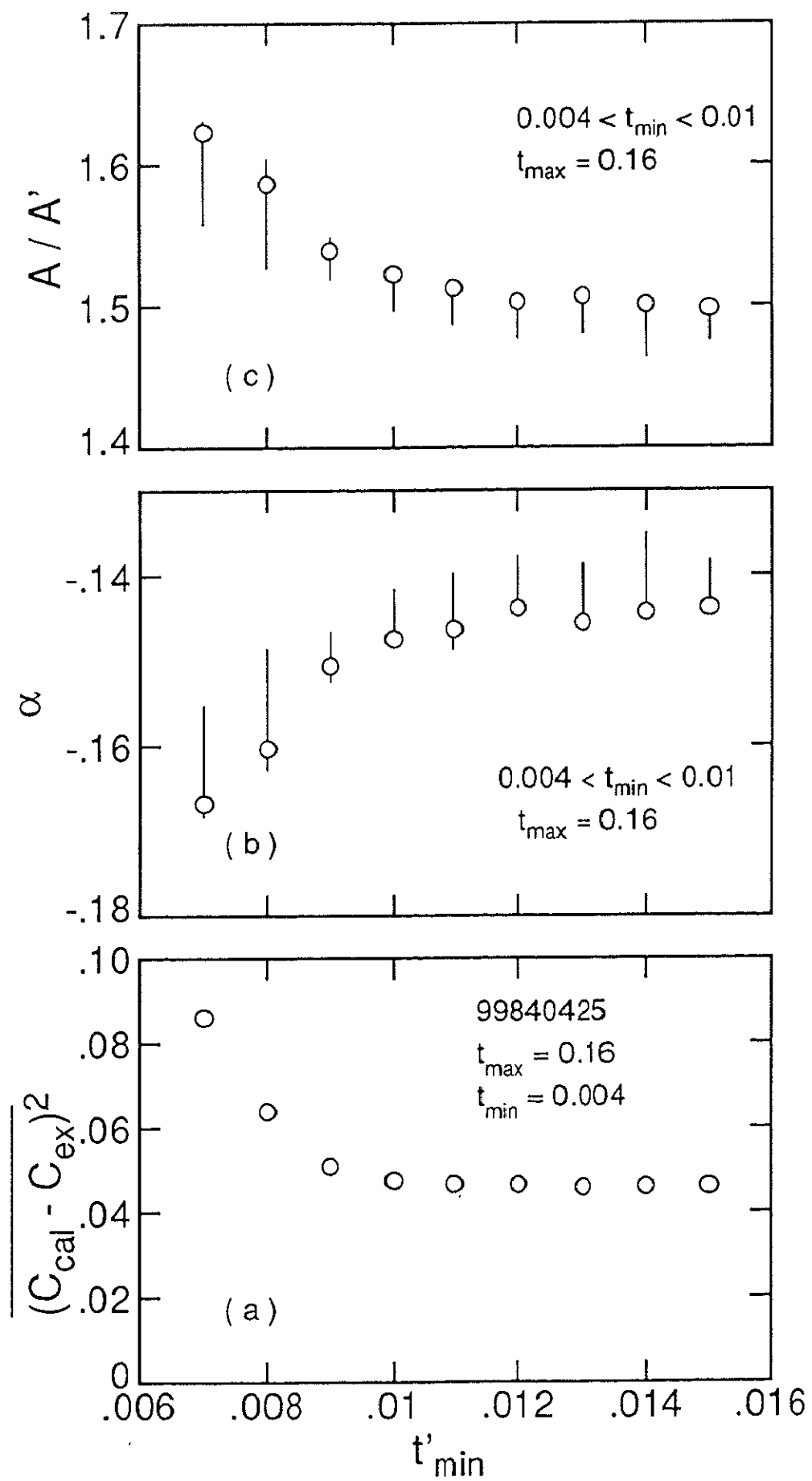


図4.26 (a)残差 2 乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

3) Eu_{0.94}Sr_{0.06}S (94840509)

図4.27(c)に $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。 $0.023 \leq t \leq 0.18$ の温度範囲でグラフは線形相関係数 $r = 0.9947$ で表される直線と成っている。この測定ではS/Nが他の試料より悪く、結果的に r の値が小さくなっているが、この試料についても仮定A), B) が成り立つと考えることが出来よう。図4.28, 図4.29に t_{\min} , t'_{\min} に対する残差2乗平均, 指数 α および臨界振幅比 A/A' の変化を示す。図4.28(a)に示すように、 t_{\min} に対しては $t_{\min} \approx 0.006$ 付近を境に残差自乗平均の急激な変化を示し、スケーリング領域の境界をはっきりと決めることが出来る。指数 α および臨界振幅比 A/A' は $t_{\min} < 0.008$ では大きく変化するが $t_{\min} \geq 0.008$ ではほぼ一定の値を取る。一方、図4.29(a)に示した t'_{\min} に対する残差自乗平均は t'_{\min} の増加と共に減少する傾向は見られるが、その境界をはっきりと決めることが出来ない。同図(b), (c)に示すように、 $T > T_c$ におけるスケーリング領域の内側の境界は解析結果に大きな影響を与えるために、 t'_{\min} を特定できないことは、解析値 α および A/A' が広い範囲を持って決まることを意味する。

解析結果を以下に示す。

$$T_c = 14.664 \pm 0.03$$

$$\alpha = \alpha' = -0.142 \pm 0.05$$

$$A/A' = 1.42 \pm 0.2$$

$$0.007 \leq t \leq 0.18$$

$$0.023 \leq t' \leq 0.18$$

図4.27(a), (b)は実測値と解析の結果得られた指数および係数を用いて計算した値を示したものである。

4) Eu_{0.91}Sr_{0.09}S (91840516)

図4.30(c)に $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。 $0.035 \leq t \leq 0.18$ の温度範囲でグラフは線形相関係数 $r = 0.9996$ で表される直線と成り、先の仮定A), B)がこの試料についても成立していることが分かる。図4.31図4.32にスケーリング領域内側の境界 t_{\min} , t'_{\min} に対する残差2乗平均, 臨界指数 α および臨界振幅比 A/A' の変化を示す。残差自乗平均は、 $t_{\min} \leq 0.006$, $t'_{\min} \leq 0.034$ で急激に増加することから、スケーリング領域の内側の境界はその付近であると考えられる。 $t_{\min} \geq 0.01$ では、 α , A/A' ともに t_{\min} 依存性は見られない。一方、 $t'_{\min} \geq 0.035$ では、残差自乗平均にはほとんど変化が見られないのに対して、 α は大きく変化し、 A/A' は緩やかに減少する。この様に、大きな t'_{\min} 依存性の

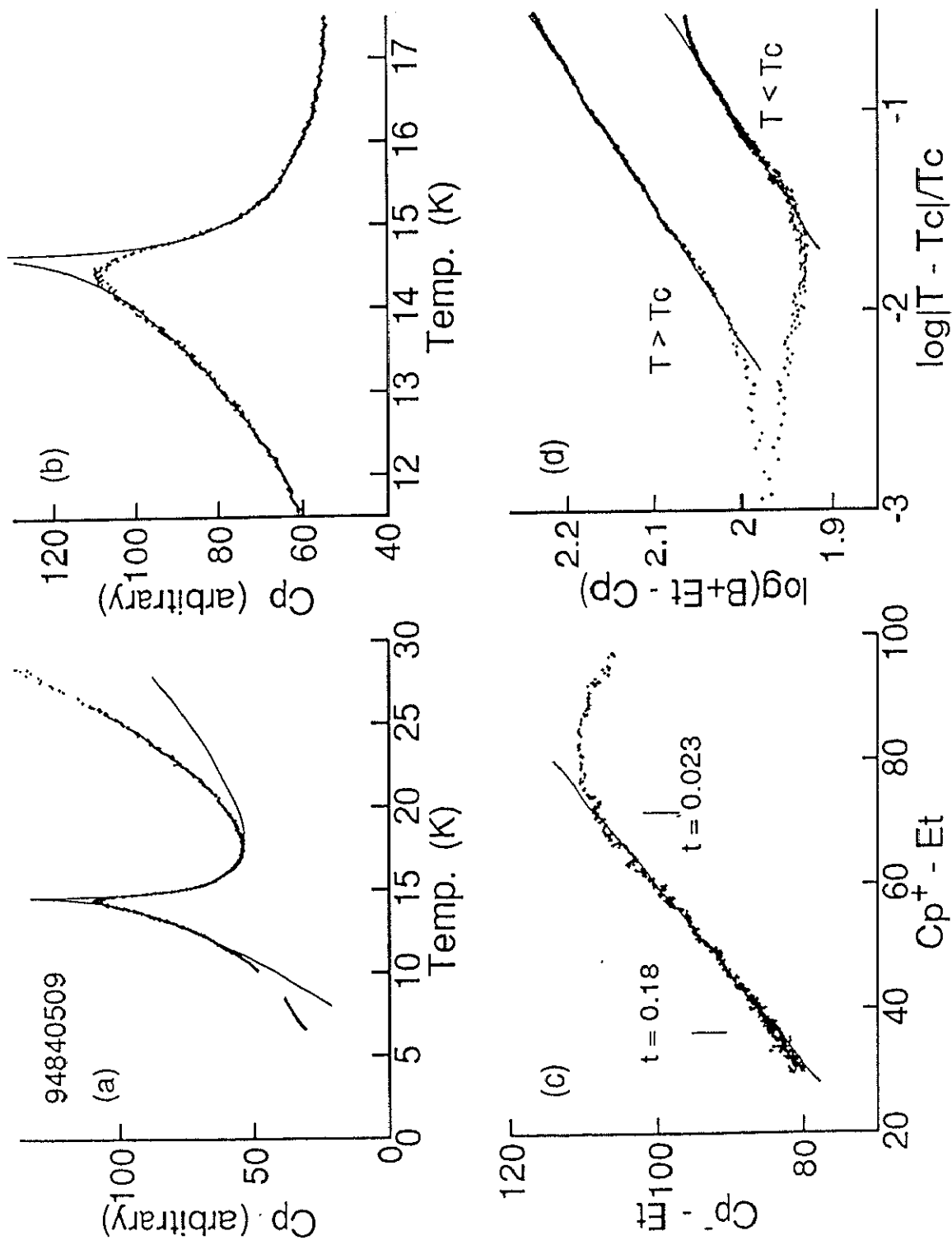


図4.27 $\text{Eu}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果) (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロット (d) α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p) - \log t$ プロット

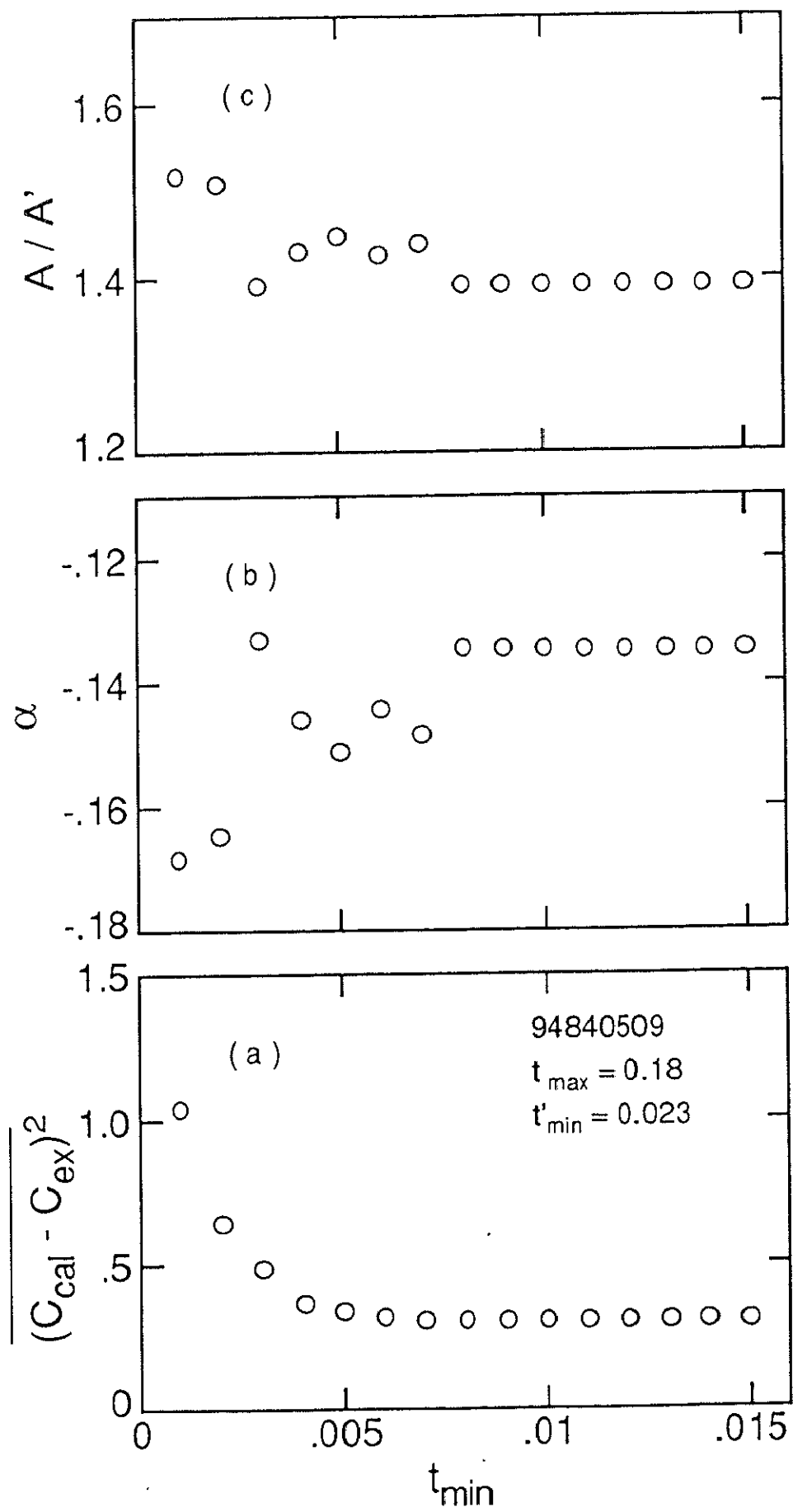


図4.28 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

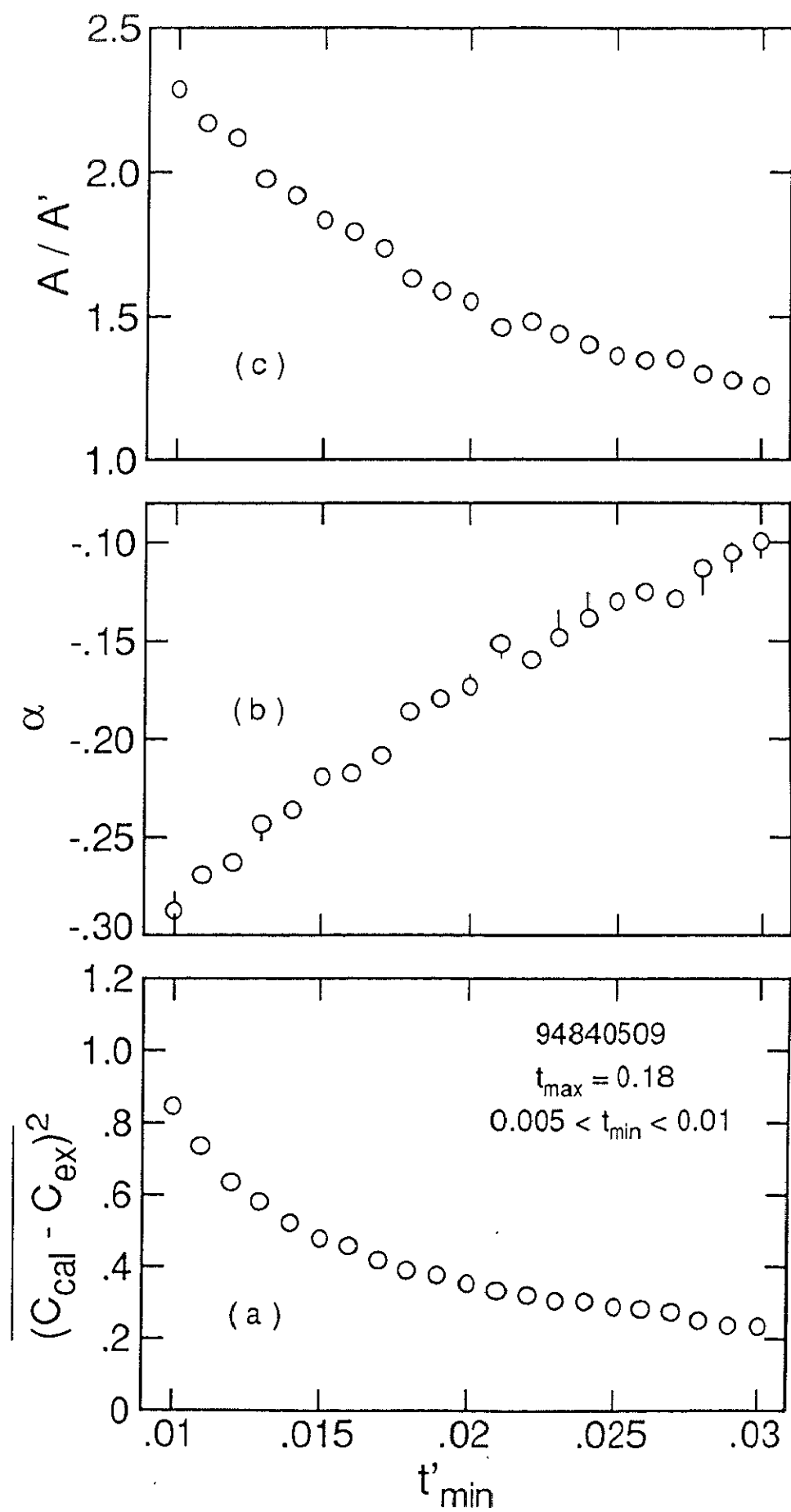


図4.29 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

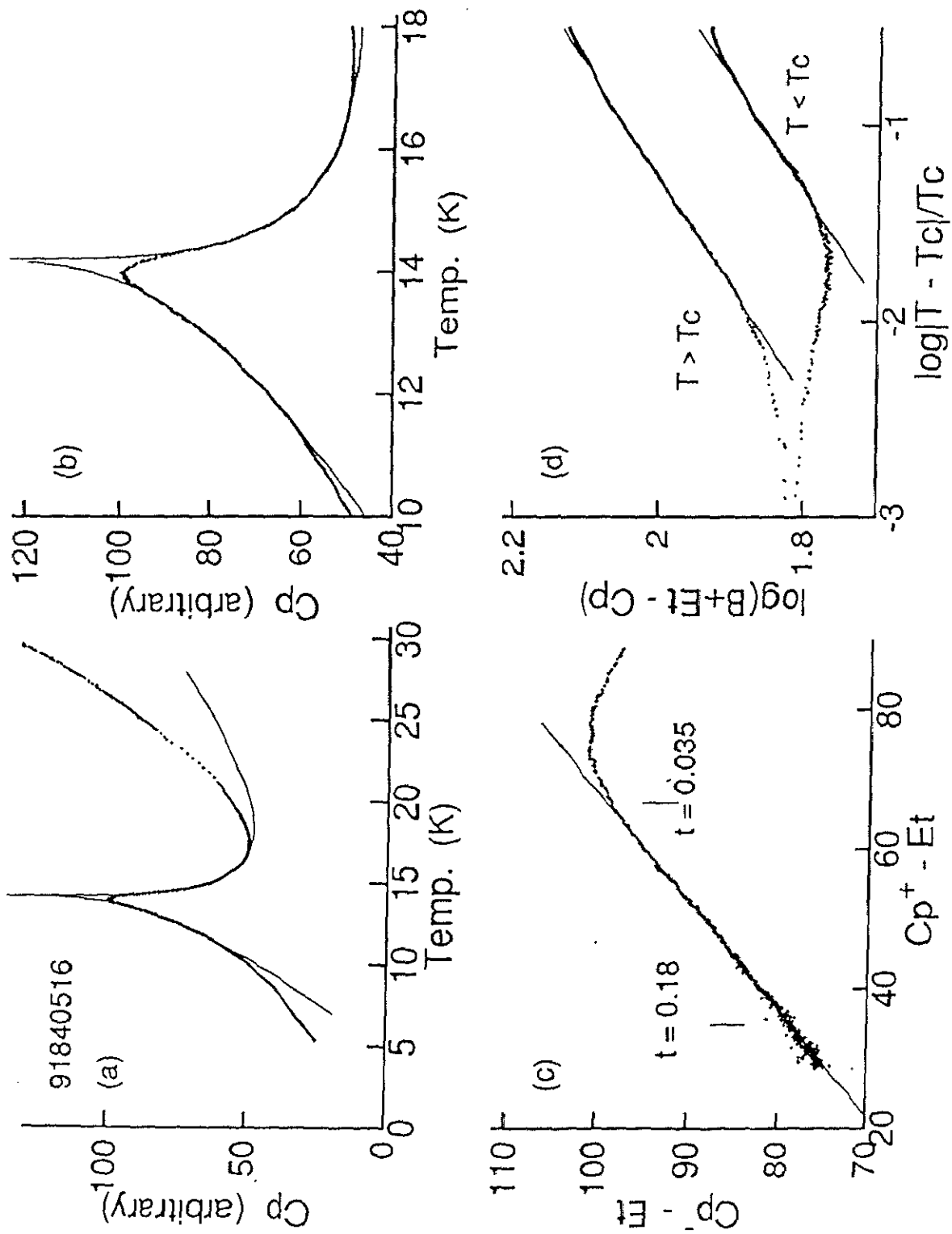


図4.30 $\text{Eu}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果) (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロット (d) α の値を求めるための $\log(B + E_t - C_p) - \log t$ プロット

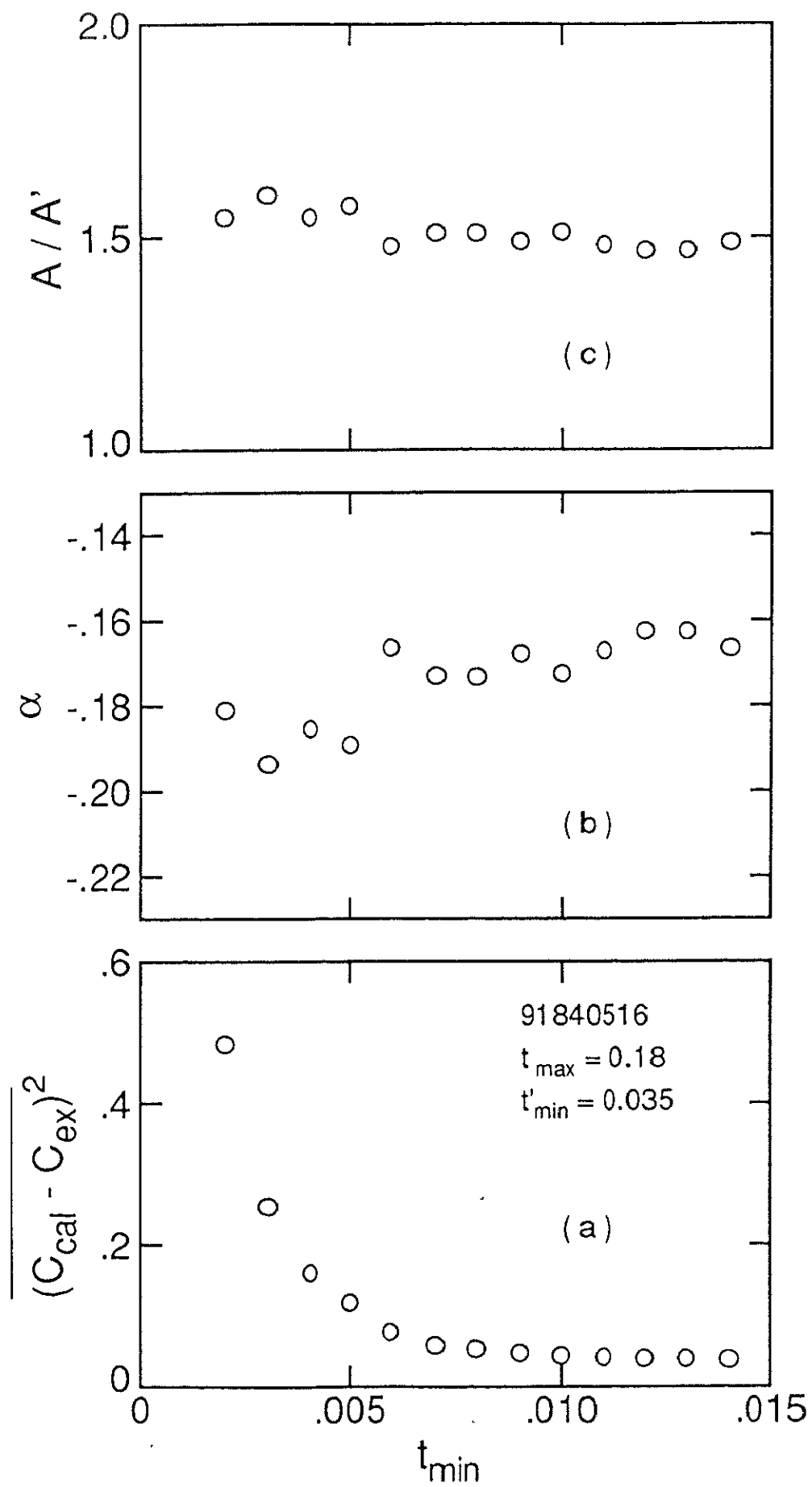


図4.31 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

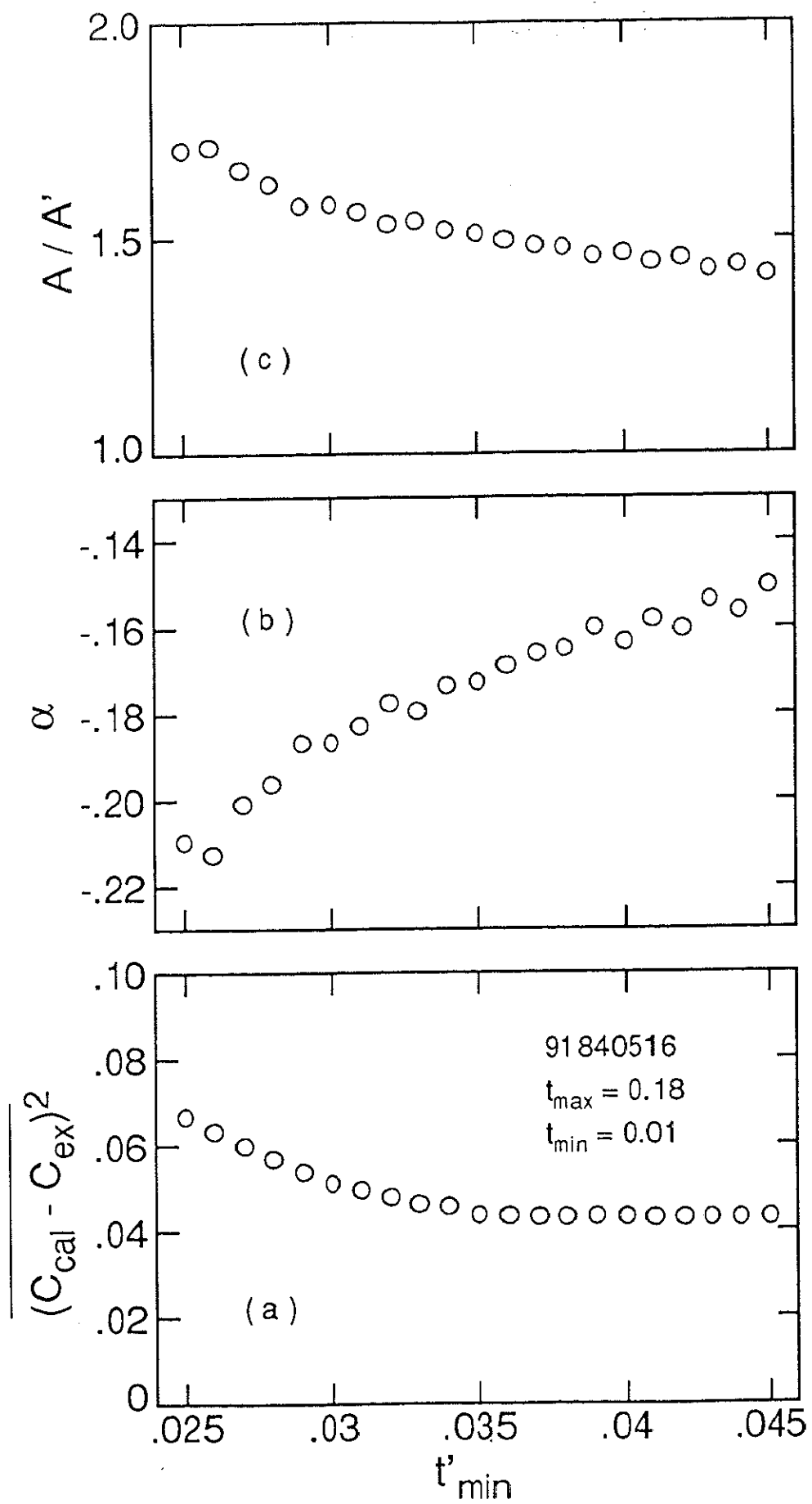


図4.32 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

為に指数 α の取り得る範囲は幾分広くなる。図4.30(d)に指数 α を求めるために用いた $\log - \log$ プロットを示す。以上、解析結果をまとめると、

$$T_c = 14.207 \pm 0.03 \text{ K}$$

$$\alpha = \alpha' = -0.173 \pm 0.03$$

$$A / A' = 1.51 \pm 0.2$$

$$0.010 \leq t \leq 0.18$$

$$0.035 \leq t' \leq 0.18$$

となる。図4.30(a), (b)に、以上の解析結果得られた指数および係数を用いて計算した比熱の値と実測値を示す。

5) $\text{Eu}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{S}$ (88840118)

図4.33(c)に、 $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。グラフは線形相関係数 $r = 0.9998$ で表される直線となり、この試料についても仮定A), B) が成り立つことが分かる。図4.34, 図4.35は、残差自乗平均、臨界指数 α および臨界振幅比 A/A' に t_{\min}, t'_{\min} を変えた場合の変化を示す。残差自乗平均は、 $t_{\min} < 0.012$, $t'_{\min} < 0.03$ では T_c に近づくにつれて急激に増加することから、スケーリング領域の内側の境界をこの付近と考えることができる。 $x = 0.91$ と比較すると T_c より高温側でのブロード化が進んでいる様子が分かる。臨界指数 α は t_{\min} および t'_{\min} とともに大きく依存して変化するが、この境界を境に、多少緩やかな変化に変わる。 A/A' は t_{\min}, t'_{\min} とともにわずかな依存性を示す。図4.33(d)は、臨界指数 α を求める際に使用した $\log - \log$ プロットである。以上の解析の結果、

$$T_c = 13.186 \pm 0.01 \text{ K}$$

$$\alpha = \alpha' = -0.222 \pm 0.02$$

$$A / A' = 1.70 \pm 0.2$$

$$0.012 \leq t \leq 0.18$$

$$0.03 \leq t' \leq 0.18$$

となる。図4.33(a), (b)は T_c 近傍およびスケーリング領域付近の比熱の実測値と計算値を同時にプロットしたものである。実線が計算値である。

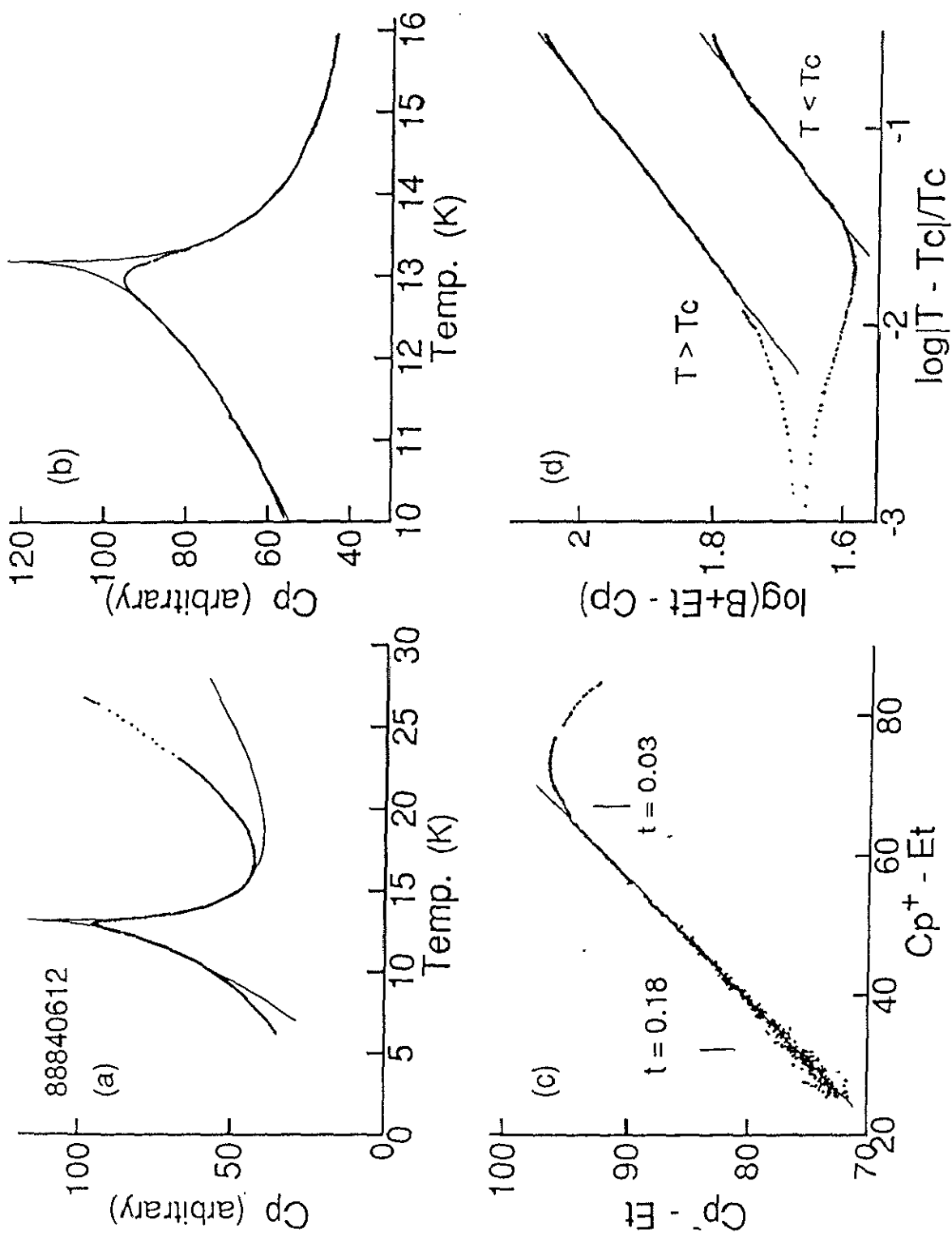


図4.33 $\text{Eu}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果)
 (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\bar{C}_p^+ - \bar{C}_p^-$ プロット
 (d) α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p) - \log t$ プロット

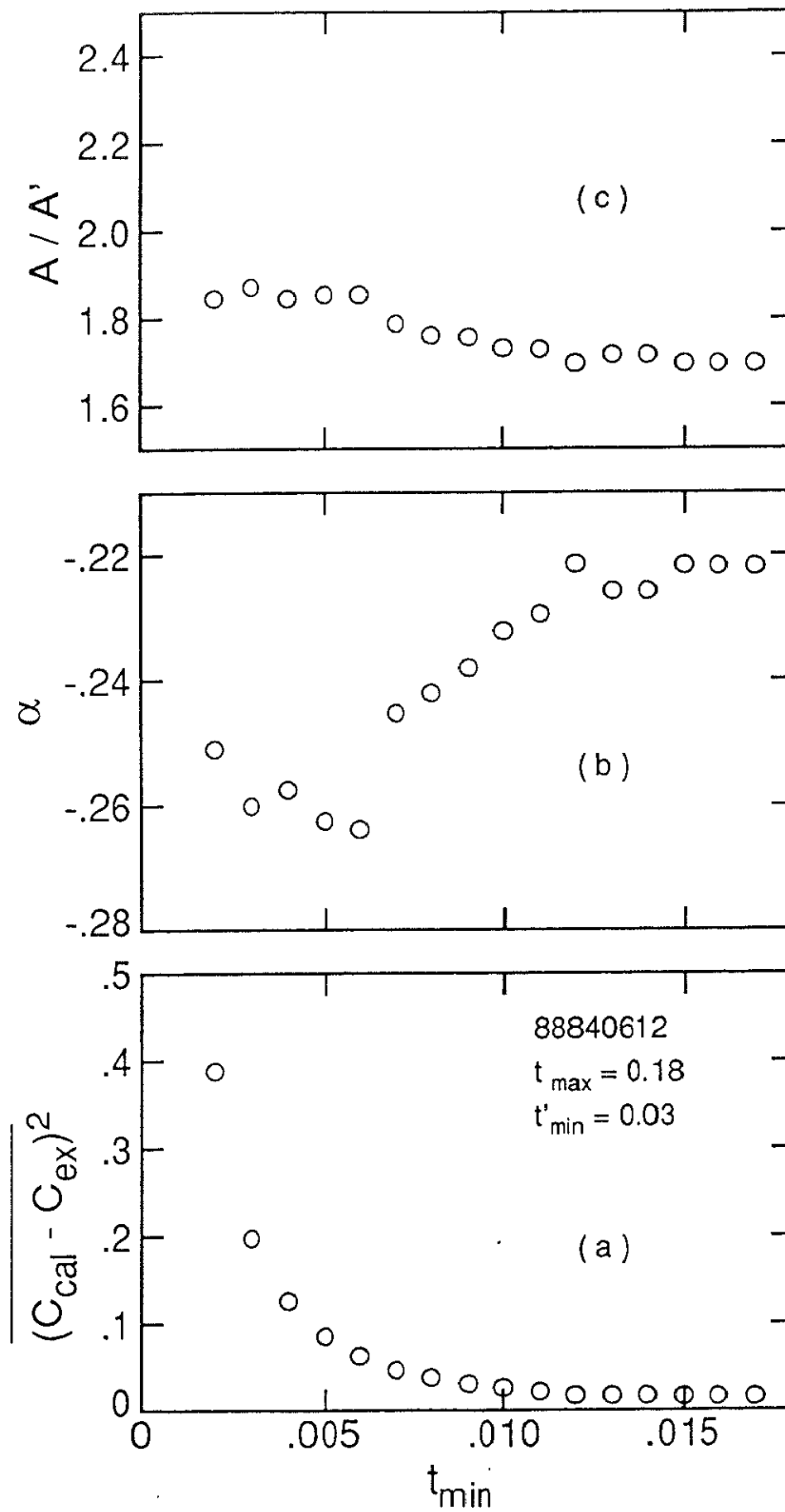


図4.34 (a)残差 2 乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

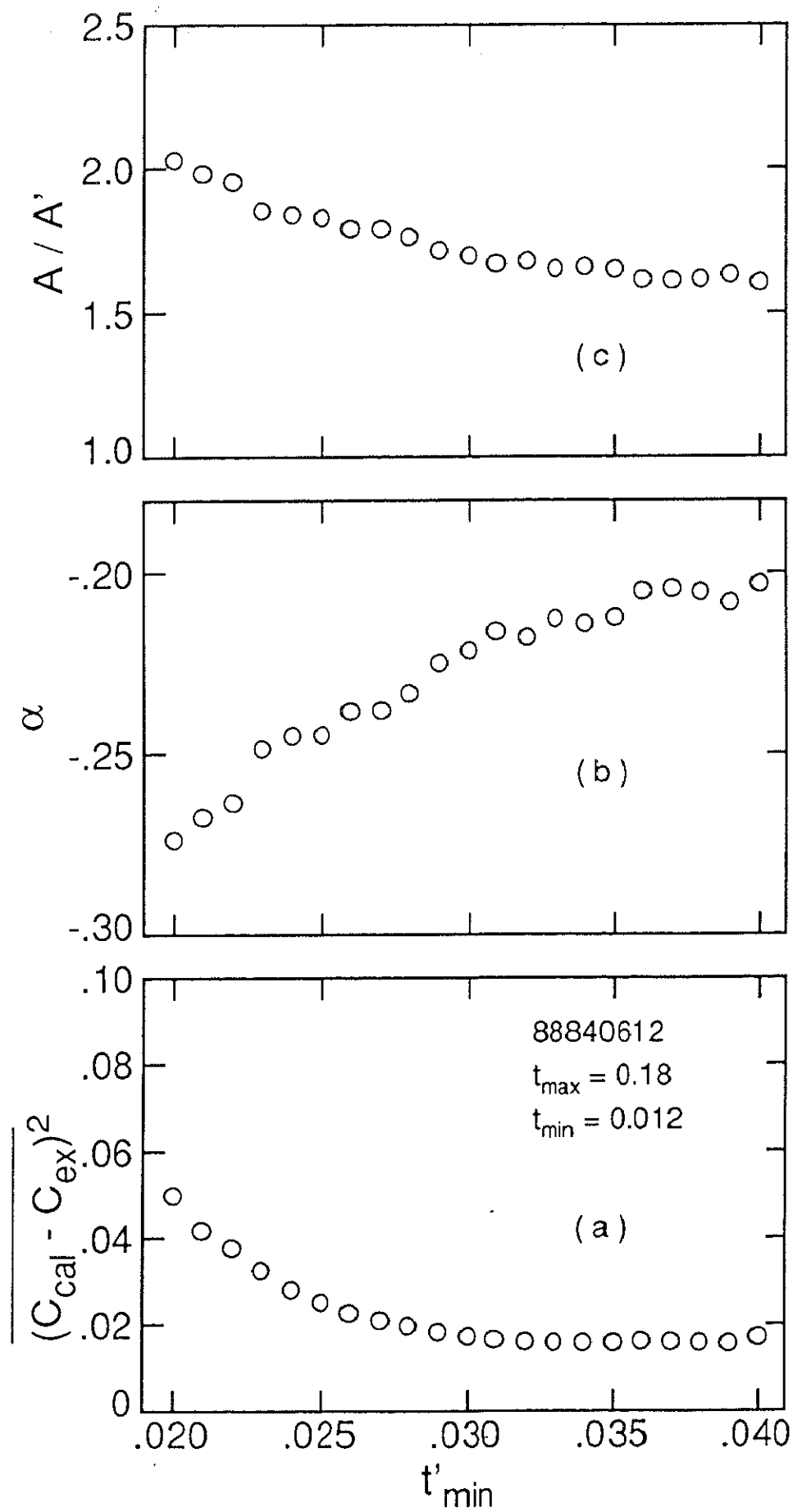


図4.35 (a)残差 2 乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

6) $\text{Eu}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{S}$ (80840118)

図4.36(c)は、 $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットである。グラフは $0.028 \leq 0.17$ の温度範囲において線形相関係数 $r = 0.9995$ で表される直線に良く乗っている。この試料 $x = 0.86$ についても、仮定A), B) が正しかったことを示している。図4.37, 図4.38に t_{\min} および t'_{\min} に対する残差自乗平均, 臨界指数 α および臨界振幅比 A/A' の依存性を示す。 $t_{\min} < 0.005$ では残差自乗平均が急激に増加しており、また、 $t_{\min} > 0.005$ では、指数 α および振幅比 A/A' にほとんど変化が見られないことから、 T_c におけるスケーリング領域の境界は、 $t \approx 0.005$ 付近であることが分かる。一方 T_c より低温側では、残差自乗平均の増加が $t'_{\min} < 0.02$ で見られるのに対し、指数 α および振幅比 A/A' は大きな t'_{\min} 依存性を示す。したがって、 $T < T_c$ におけるスケーリング領域の境界は、 $0.02 \leq t'_{\min} \leq 0.035$ の広い温度範囲で考える必要が有ろう。その結果、指数および振幅比の値は大きな幅を持つことにある。図4.36(d)に指数決定に用いた $\log - \log$ プロットを示す。以上 $x = 0.86$ の解析結果をまとめると、

$$T_c = 12.699 \pm 0.01 \text{ K}$$

$$\alpha = \alpha' = -0.293 \pm 0.03$$

$$A / A' = 1.75 \pm 0.2$$

$$0.006 \leq t \leq 0.17$$

$$0.020 \sim 0.035 \leq t' \leq 0.17$$

図4.36(a),(b)に T_c の近傍およびスケーリング領域付近の比熱の実測値及び計算値を示す。図中の実線は、計算値である。

7) $\text{Eu}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{S}$ (82840114)

図4.39(c)に $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロットを示す。 $0.036 \leq t \leq 0.18$ の温度範囲で線形相関係数 $r = 0.9998$ で表される直線に乗っており、この試料についても仮定A), B) が成り立っている事を示している。図4.40, 図4.41に、残差自乗平均, 臨界指数 α および臨界振幅比 A/A' の t_{\min}, t'_{\min} 依存性を示す。残差自乗平均は、 $t_{\min} \approx 0.01, t'_{\min} \approx 0.036$ を境に、 T_c 寄りで増加し、この境界温度より T_c から離れるにつれ変化が小さくなり、ほぼ一定の値となる。残差自乗平均の変化から見たスケーリング領域は、この温度付近であると考えられることができる。一方、 A/A' は $t_{\min} \geq 0.01$ ではほぼ一定の値を取るのに対し、 $t'_{\min} \geq 0.036$ では依然 t'_{\min} 依存性を示し、緩やかに変化する。したがって、 t'_{\min} 依存性を考慮して指数 α および振幅比 A/A' の取り得る範囲を決める必要がある。以上の解析の結果、

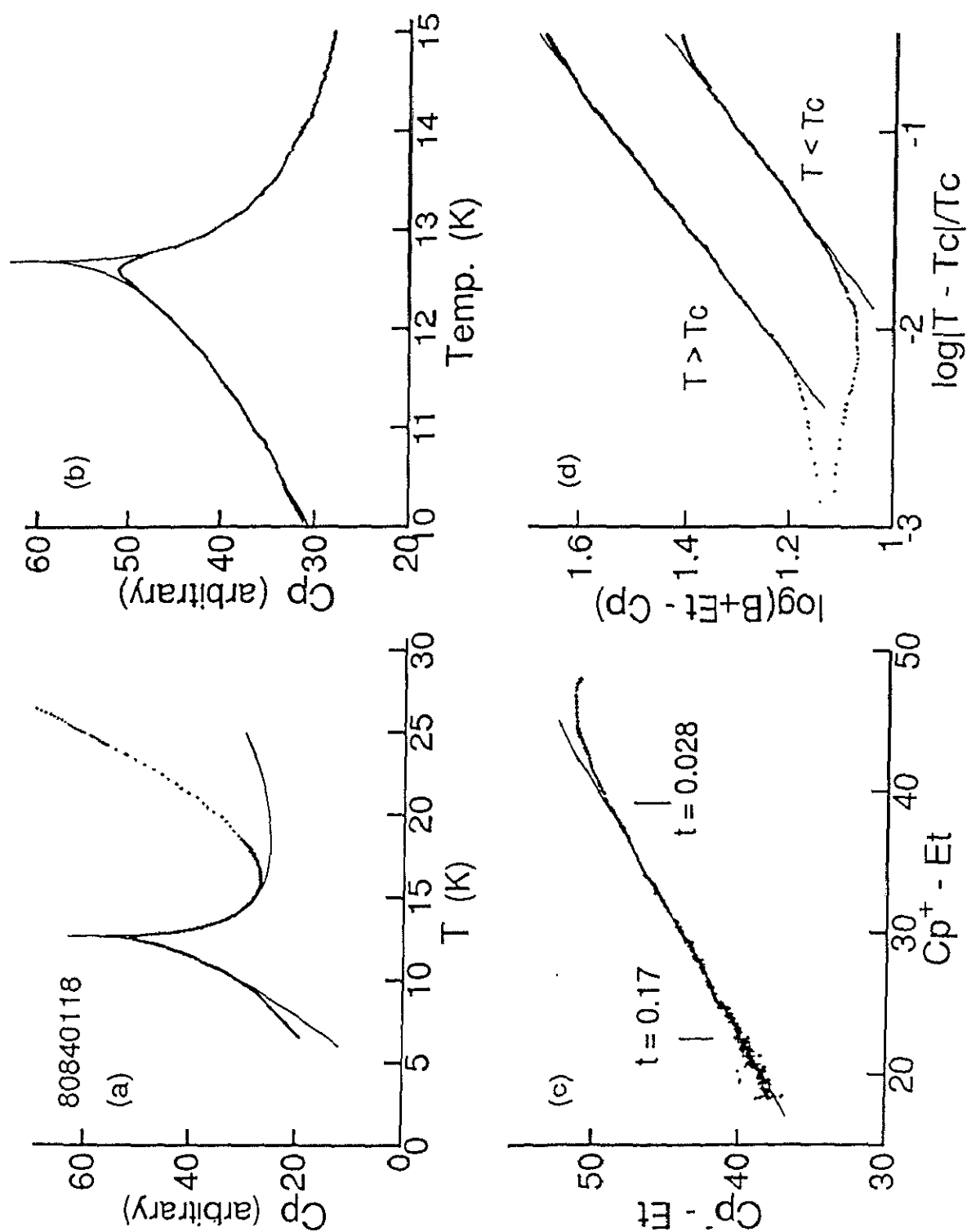


図4.36 $\text{Eu}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果) (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロット (d) α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p) - \log t$ プロット

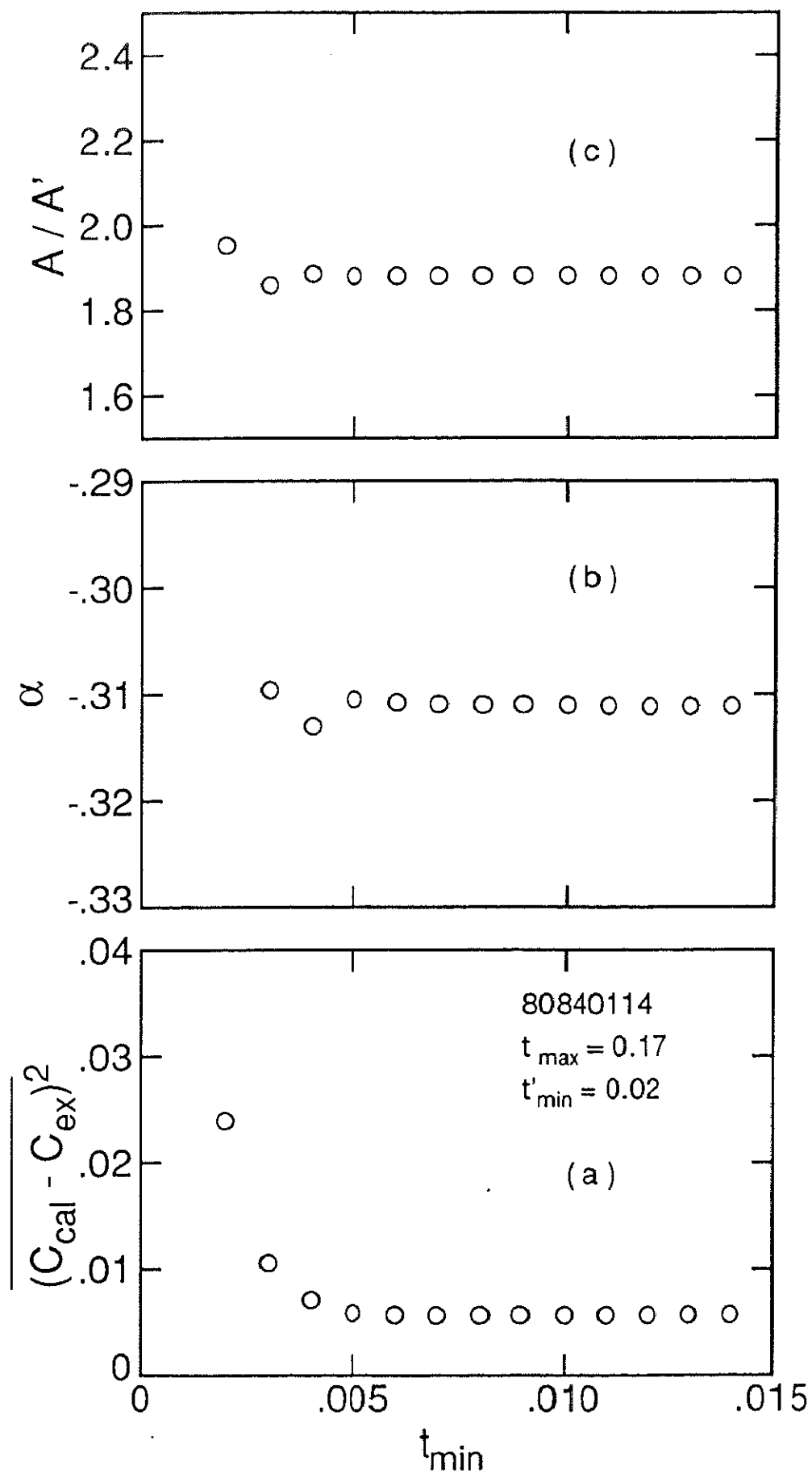


図4.37 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

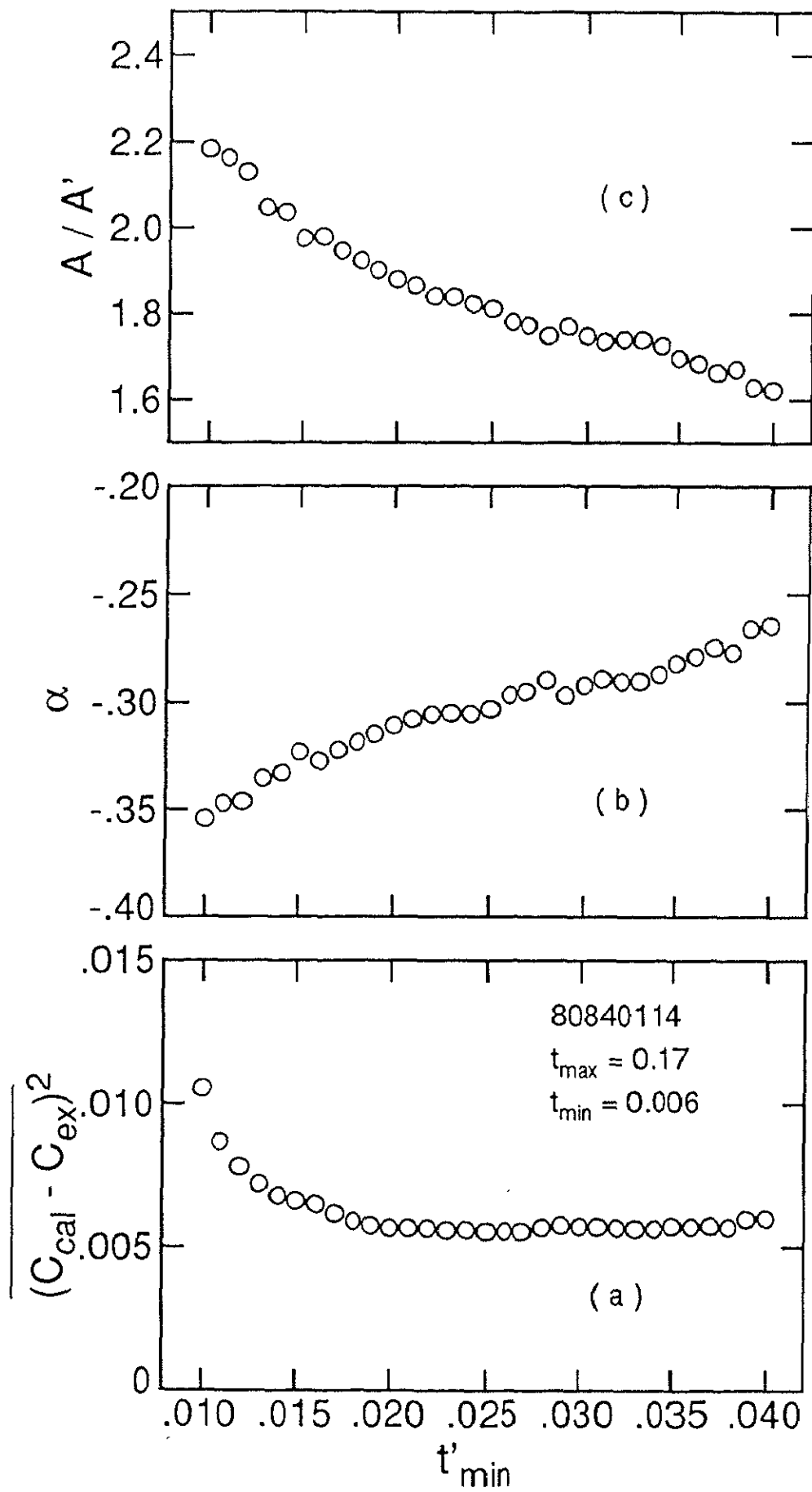


図4.38 (a)残差 2 乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

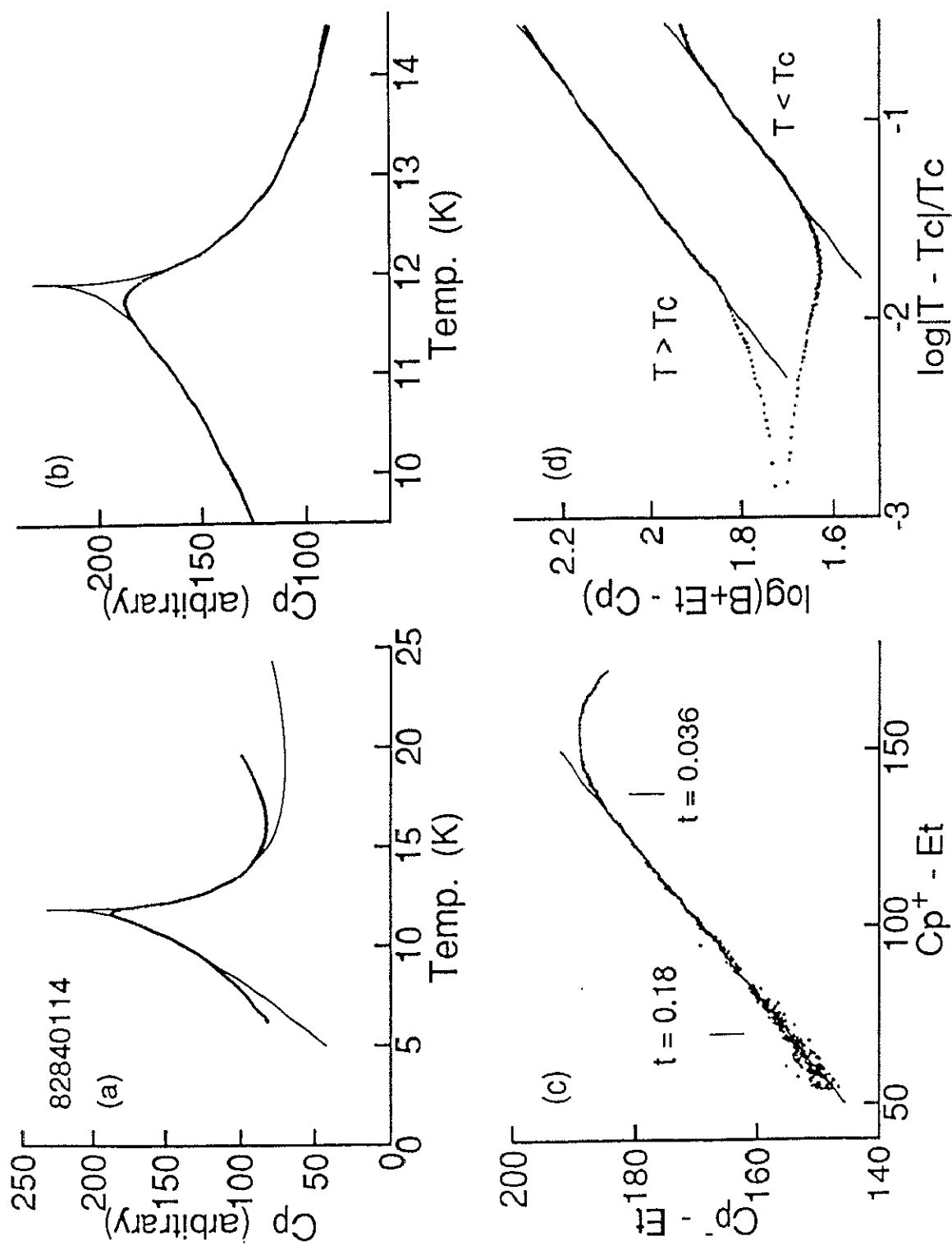


図4.39 $\text{Eu}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{S}$ の解析過程及び結果 (a)比熱の解析結果 (実線は解析結果)
 (b)解析結果(T_c 付近) (c)仮定($\alpha = \alpha'$)を確認するための $\tilde{C}_p^+ - \tilde{C}_p^-$ プロット
 (d) α の値を求めるための $\log(B + Et - C_p)$ — $\log|T - T_c|/T_c$ プロット

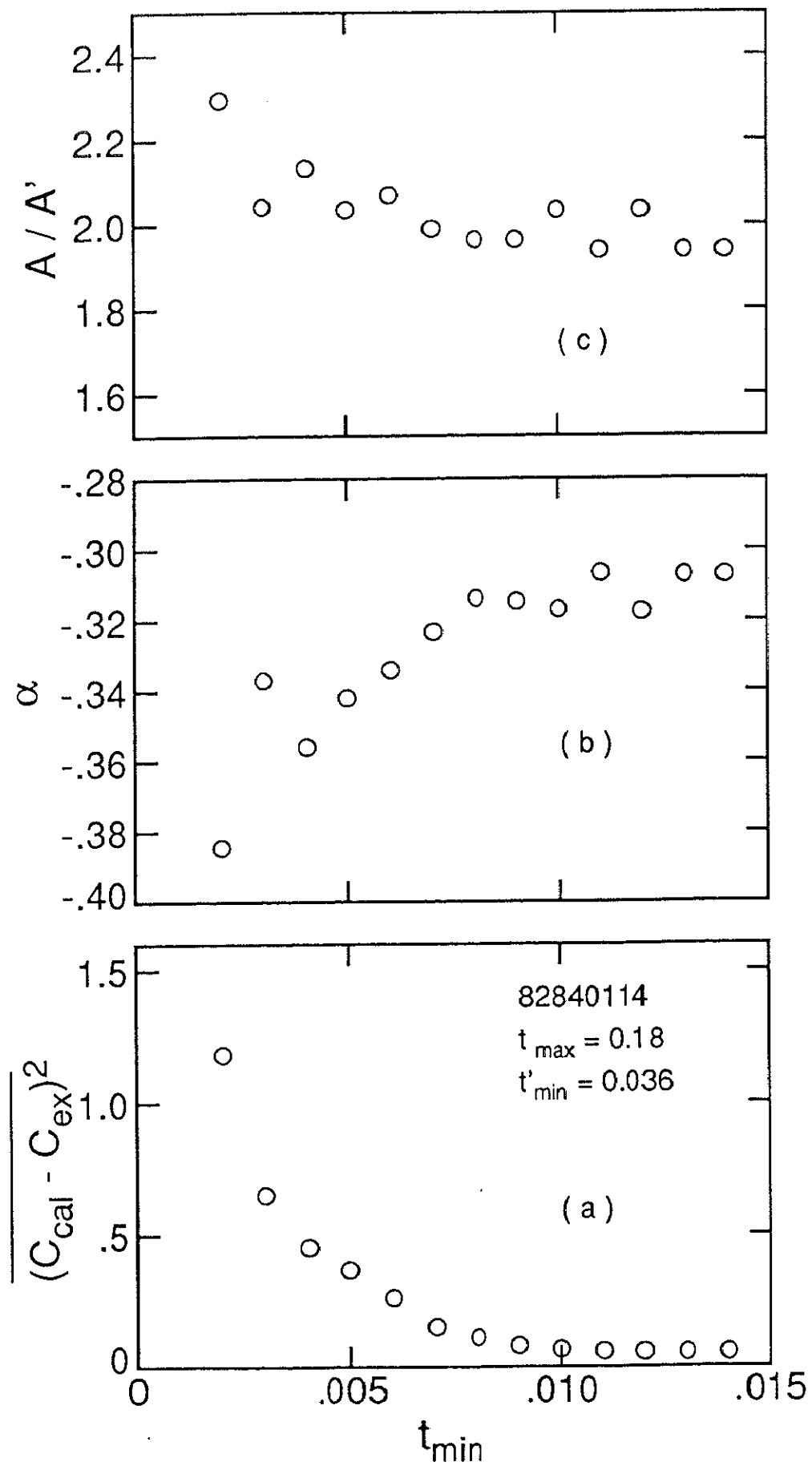


図4.40 (a)残差 2 乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t_{\min} 依存性

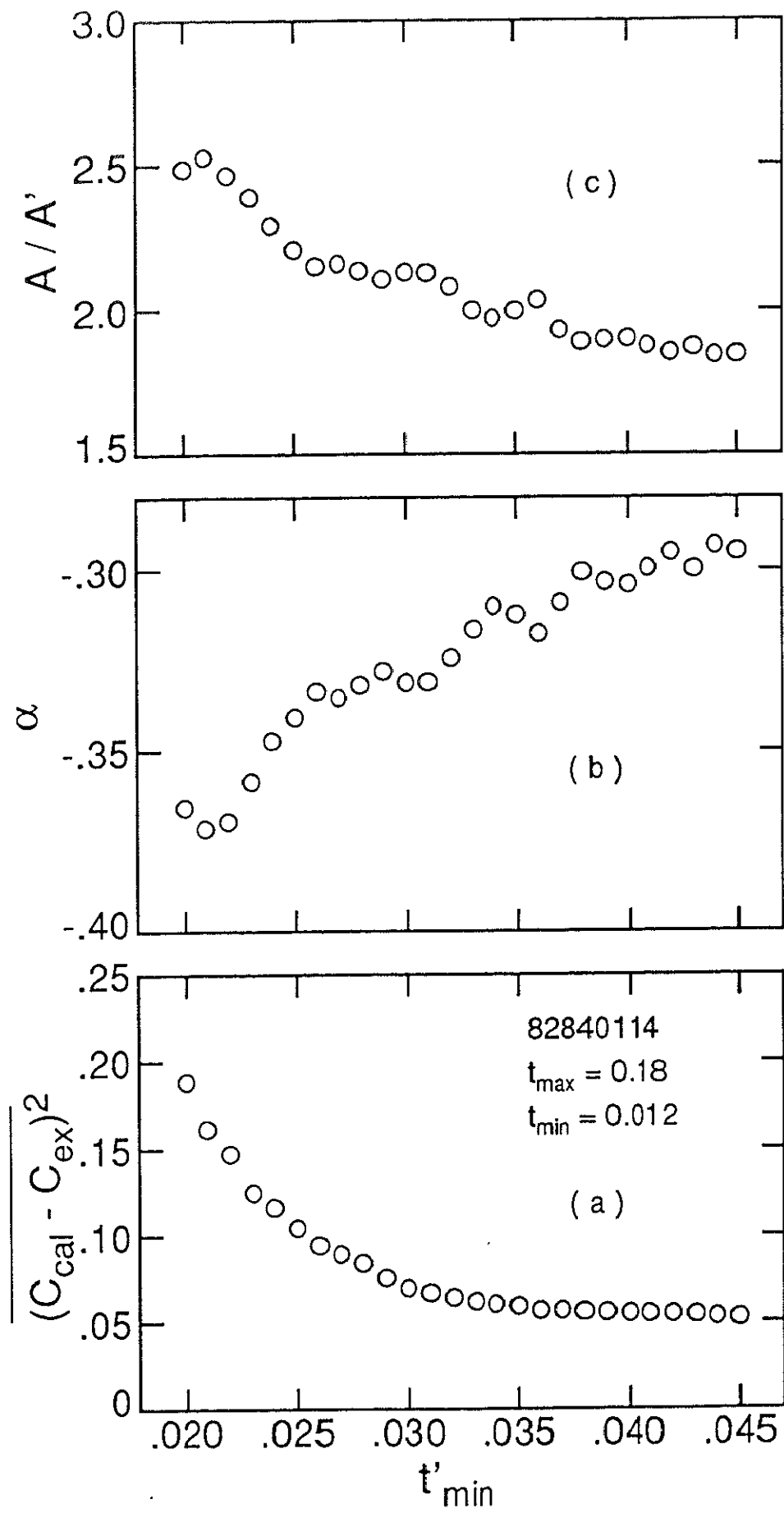


図4.41 (a)残差2乗平均 (b)指数 α (c)臨界振幅比 A/A' の t'_{\min} 依存性

$$T_c = 11.933 \pm 0.02K$$

$$\alpha = \alpha' = -0.318 \pm 0.03$$

$$A / A' = 2.03 \pm 0.2$$

$$0.012 \leq t \leq 0.18$$

$$0.036 \leq t' \leq 0.18$$

が得られた。図4.39(c)には α を求める際に使用したlog — logプロットを、(a), (b)には T_c 近傍およびスケーリング領域の比熱の実測値及び計算値をそれぞれプロットした。図中実線は、計算値である。

4. 2. 4 解析結果まとめ

以上7種類のEu組成を持つ試料の解析結果をEu濃度について図4.42,表4.1にまとめる。キュリー温度(図中●印)はEu濃度 x の減少と共に直線的に低温側へシフトすることが分かる。この結果は、Siratori他の磁気測定の結果(図中○印)とよく一致している。また、5章で紹介するが、Kawasaki他によって6次まで拡張した高温展開による理論計算の結果求められた T_c の変化とも比較的よく一致している。

臨界指数 α (図中◆印)は、Eu濃度の減少と共に緩やかなカーブで減少することが分かる。この結果は、磁気測定の結果得られている臨界指数 β , γ および δ と比熱の臨界指数 α との間のスケーリング関係式 $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$ (Rushbrooke不等式の等式部分)から求めた指数 α のEu濃度依存性(図中◇印)と比較すると、Eu濃度の減少と共に減少して行く傾向としては一致するが、計算値の方が、本実験値よりも変化が激しく定量的な一致は見られない。したがって、比熱を含めて考えると、希釈強磁性体 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ においてスケーリング則は、 $x > 0.8$ の全組成域において成立しない結果が得られた。

臨界振幅比 A/A' は、Eu濃度の減少と共に増加する傾向が現れており、 T_c を境としてエントロピーの変化が高温側で急速に緩やかになることを示している。

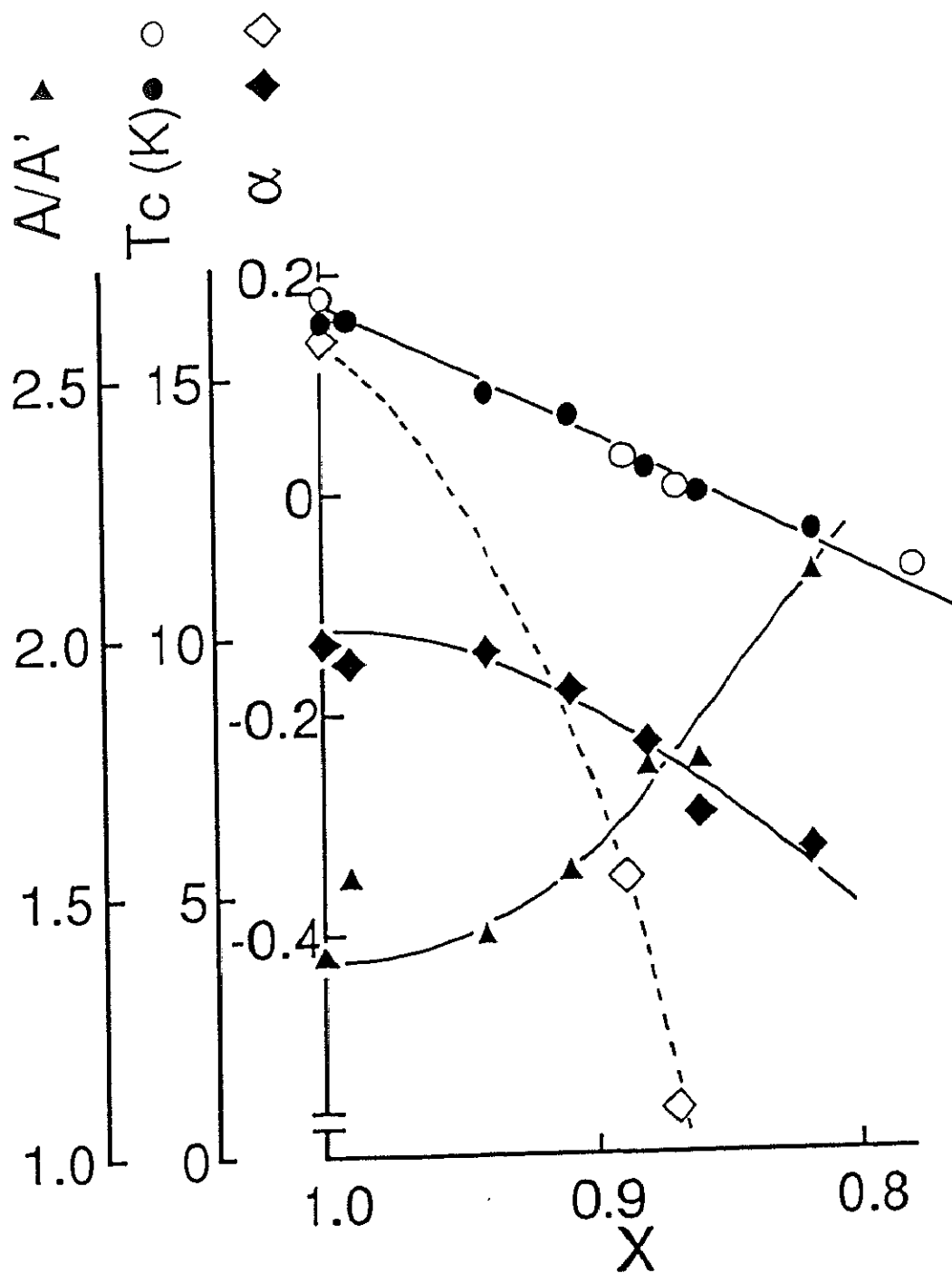


図4.42 T_c (● : 実験値, ○ : Siratori他), 臨界指数 α (◆ : 実験値, ◇ : $2(1 - \beta) - \gamma$), 臨界振幅比 A/A' (▲)のEu濃度依存性

表4.1 T_c , α , A/A' , t_{\min} , t_{\max} および r のEu濃度依存性

x	T_c (K)	$\alpha=\alpha'$	A/A'	t_{\max}	t_{\min}	t'_{\min}	r
1.0	16.07 ± 0.01	$-0.13_5 \pm 0.02$	$1.3_8 \pm 0.1$	0.18	0.004	0.013	0.9990
0.99	16.11 ± 0.01	$-0.15_3 \pm 0.02$	$1.5_3 \pm 0.2$	0.16	0.004	0.011	0.011
0.94	14.66 ± 0.02	$-0.14_4 \pm 0.05$	$1.4_2 \pm 0.2$	0.18	0.007	0.023	0.9974
0.91	14.20 ± 0.03	$-0.18_0 \pm 0.02$	$1.5_4 \pm 0.2$	0.18	0.010	0.033	0.9996
0.88	13.18 ± 0.01	$-0.22_8 \pm 0.02$	$1.7_4 \pm 0.2$	0.18	0.012	0.03	0.9998
0.86	12.69 ± 0.01	$-0.29_3 \pm 0.02$	$1.7_5 \pm 0.2$	0.17	0.006	0.028	0.9995
0.82	11.93 ± 0.01	$-0.32_6 \pm 0.02$	$2.1_1 \pm 0.2$	0.18	0.012	0.036	0.9998
EuS(Kornblit)	16.51	-0.13 ± 0.02	1.54 ± 0.1	0.07	0.005	0.005	

付 録 (Bevington, 1969)

直線性の指針として、線形相関係数、 r の考えを導入し、 r 最大かつ R 最小の条件で最終的に E の値を決定した。 r は、完全な直線の場合絶対値が最大でその値は 1 となる。以下にその簡単な説明を行う。

(X_i, Y_i) のペアーから構成されている測定データの組があり、 Y が X に対して直線的な比例関係にあるとすると、

$$Y = a + bX \quad (4.2-12)$$

と表すことができる。 Y の X に対して比例関係にあるならば、逆に X の Y に対する比例関係とも考えることができよう。したがって、

$$X = a' + b'Y \quad (4.2-13)$$

とすると、(4.2-13)式より

$$Y = -a'/b' + X/b' \quad (4.2-14)$$

と書き換えることができ、(4.2-12)と(4.2-14)の各係数を比較すると、

$$a = -a'/b' \quad (4.2-15)$$

$$b = 1/b' \quad (4.2-16)$$

の等式が成り立つ。この様に、 X と Y の間に完全な相関関係が成り立つ場合には、(4.2-13)式より、 $bb' = 1$ が得られる。一方、全く相関関係がみられない場合には、 b と b' はともに 0 となる。ここで、 $r \equiv \sqrt{bb'}$ と定義すると、

$$r \equiv \frac{N \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{\sqrt{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \sqrt{N \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2}} \quad (4.2-17)$$

となり、その取り得る範囲は、(4.2-17)式に示すように X と Y に全く相関関係が無い場合 0、完全相関関係にある場合 ± 1 の間の値となる。

第5章 考 察

5. 1 常磁性キュリー温度と有効磁気モーメント

5. 2 比熱及び臨界現象

5. 2. 1 比熱のぼやけ

5. 2. 2 比熱の臨界指数

5. 2. 3 指数間の関係（スケーリング則の検討）

5. 2. 4 臨界振幅比

5. 3 結 語

第5章 考 察

5.1 常磁性キュリー温度及び有効磁気モーメント

実験結果に示したように、常磁性キュリー温度はEu濃度 0 で $\theta = 0\text{K}$ を通る直線に沿って変化しており、有効磁気モーメントは、1試料を除き $7.5 \mu_B \leq \mu_{\text{eff}} \leq 7.8 \mu_B$ の範囲のほぼ一定の値となっている。ここで、常磁性キュリー温度 θ のEu 濃度 x への依存性について考えてみる。

T_c より十分高温側では、分子場の考え方がよい近似を与える。その分子場近似によると温度が非常に高い場合、磁化率の漸近形は

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.1-1)$$

で表され、常磁性キュリー温度 θ およびキュリー一定数 C は

$$\theta \equiv 2S(S + 1)(\bar{z}_1 J_1 + \bar{z}_2 J_2)/3k_B \quad (5.1-2)$$

$$C = Nm^2/3k_B \quad (5.1-3)$$

と表わせる。ここで、 $m \equiv g\mu_{\text{eff}}\mu_B$ 、 N は原子の総数、 k_B はボルツマン定数、 \bar{z}_1 、 \bar{z}_2 は各々平均最近接磁性原子数および平均第2近接磁性原子数である。今、磁性原子を非磁性原子により置換していくことを考える。置換がランダムであれば、 \bar{z}_1 および \bar{z}_2 は磁性原子濃度 x に比例することは明かである。置換が希釈の効果のみを与え相互作用の大きさには影響を与えないとすると各 J_i の大きさは不変であるから θ は次式のように表わせる。

$$\theta = 2xS(S + 1)(12J_1 + 6J_2)/3k_B. \quad (5.1-4)$$

この様に θ は磁性原子濃度 x と交換相互作用の大きさ $J(=12J_1 + 6J_2)$ に比例することになり、 $x = 0$ で $\theta = 0$ を通る直線上を変化することになる。実験において有効磁気モーメントが希釈に依らずほぼ一定の値を持つ結果が出ており、 Sr による置換が純粋に希釈の効果のみを与えている事が分かる。つまり、一般に、置換によって磁性原子の電子状態が多少は変化すると考えなければならないが、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ では、置換による磁気モーメントの変化は無視できるほど小さいと考えられる。したがって、常磁性キュリー温度 θ の直線的変化は、取りも直さず非磁性イオンによる希釈の効果を取り扱う統計理論と直接比較することのできる実験を行えることの証拠と言える。

5.2 比熱及び臨界現象

5.2.1 比熱のぼやけ

前節図4.12, 4.13に示したように、 $x = 1.0$ (EuS)で観察された相転移点での比熱のシャープなピークは、Srによる希釈が進むにつれてブロードにぼやけていく。このぼやけを定量的に表したものが、図5.1に示すスケーリング領域の境界である。スケーリング領域とは第2章で簡単に述べたが、相転移の異常性を臨界指数を使って表現できる温度域を意味する。図は、前章の解析の結果求めた t_{\min} および t'_{\min} をEu濃度に対してプロットしたものである。図中破線は、Kornblit他がEuS単結晶の比熱を断熱法で測定し解析したときの t_{\min} , t'_{\min} の値を示しており、断熱法の測定限界を意味する。図が示すように希釈と共にピークはブロードになりスケーリング領域は広がっていく。ブロード化の原因としては、大きく分けて以下のようなものを考えることができよう。

1. 比熱の測定法によるもの
2. 試料の不均質によるもの
3. 本質的なもの

前章でも述べたように、Skelyo他(1964)による $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ およびKornblit他(1978)によるEuS, EuOの測定結果において、 $t \leq 10^{-3}$ の温度範囲では比熱の上昇はもはや頭打ちとなり、ピークはブロードに観察される。これらの測定には断熱法が用いられているが、前者は温度上昇を 10^{-4}K にまで、後者は3mK程度にまで押さえ注意深い測定を行った結果であり、この温度範囲での比熱のブロード化は固体の比熱測定の限界を示していると解釈されている。断熱法は、十分な熱平衡状態での温度上昇値から比熱を求める方法であり、温度上昇値を小さく抑えることで、細かな温度間隔での測定が可能である。ただし、温度上昇分は平均して観測されることになる。一方、交流法では、常に試料温度が振動しているために、十分な熱平衡状態を作り出す必要がある。これについては、第3章で、詳しく議論しているので、省略するが、試料を十分に薄くすることで、熱平衡状態は実現できる。原理的には、断熱法同様、温度振幅により測定の分解能が決定されるが、断熱法と比較すると平均化によるぼやけは多少大きくなる傾向がある。図5.1の $x = 1.0$ (EuS)における実線と破線の差が測定法の違いによる平均化の差と考えることができる。本実験では、 T_c 付近での温度振幅(AC成分)を2~10mK程度に抑えている。従って、試料による違いはあるものの、温度振幅によって平均化される温度範囲は最も広い場合で、 $t < 2 \times 10^{-3}$ 程度と考えることが出来る。

この様に図5.1の $X = 1.0$ (EuS)における実線と破線の値が断熱法と交流法の測定原理からくる測定限界と考えると、希釈によるブロード化は測定限界を越えて起こっていることから、交流法という測定法を起源とするブロード化ではないと考えることが出来る。

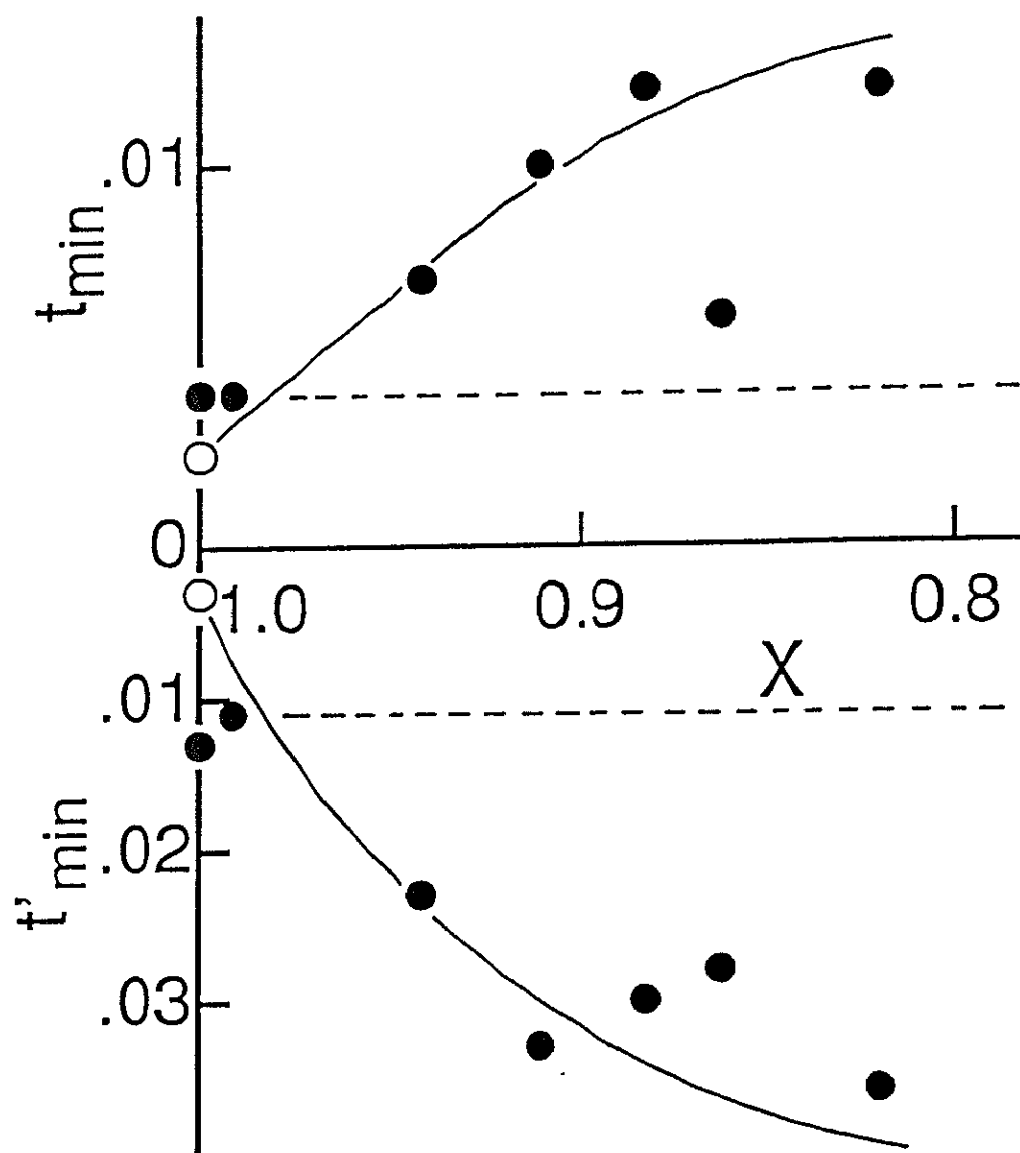


図5.1 スケーリング領域の内側の境界

第2番目に上げた試料の均一性の問題は、X線回折から求めた格子定数のEu濃度に対する直線関係及び、常磁性キュリー温度のEu濃度に対する直線関係などマクロな測定で観察可能な範囲内の均一性は確保されている。したがって、均一性を問題にするならば、それは、上記のマクロな測定では観測不可能なミクロなレベルでの不均一を考えなければならないことを意味する。この点に関しては、序論でも述べたようにMizoguchi他(1973)のアモルファス合金についての研究結果が教訓的である。つまり、臨界現象を観察する場合の『系の一様性』の要求は原子レベルの微視的なものを考える必要はなく、マクロな測定で観測できる範囲での微視的な一様性が重要である。

最後に、希釈系においてはピークのブロード化は本質的な問題であるか否かという点を検討するが、この点については慎重に議論する必要がある。まず第一に考えなければならないことは、今回の実験が多結晶体を用いているということである。単結晶ならばどうなるか？比較する必要がある。臨界現象としては解析されていないが、Scherzberg他(1981)によって $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ 単結晶の臨界点付近での比熱が報告されている。それによると、単結晶においても、比熱ピークのブロード化が観察されている。したがって、ブロード化現象は多結晶体に特有なものではなく、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ 希釈系においては本質的であると考えることができる。

一般的に見ても、希釈系の相転移はブロードになる実験結果が多い。このことを解釈するために次のような考え方が従来より提供されている。

- a) 相転移点は試料全体でただ一点のみであり、ブロード化は全体的協力現象で起こる相転移が希釈によって協力現象を起し難くする為である。
- b) ランダム系は本質的に不均一であり、そのムラ毎に対応する相転移点が試料全体に分布して存在しており、局所的にはシャープな転移であるが、それらの重ね合わせた結果としてブロードなピークとして観測される。

後者の立場での比熱の解析例としてIkeda他(1980)の $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$)アモルファス合金の比熱測定及び解析がある。それによると、局所的な転移はすべて濃度に依らない同じ臨界指数で表されるシャープな転移であり、適当な T_c の分布関数(ガウス分布)を仮定することで、局所的相転移の重ね合わせとして測定結果を説明している。一方前者の立場は一般的な解析の仕方である。臨界現象は全体的な協力現象の結果として起こるものであるという立場に立ち、個々の試料について独立に臨界指数を求める方法である。前者の立場での比熱の解析例として、Westerholt他(1984)による $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の磁気及び比熱の測定・解析がある。

本実験ではどちらの立場に立って解析・現象の整理をすべきかを考える為には、Siratori他(1982)によって報告されている磁気測定の結果が参考になる。磁気測定結果を

振り返ってみると、転移点は一義的に決めることができる。また、 $x \geq 0.85$ の組成範囲では一義的に決められた T_c によって、 T_c を含めた各温度での磁化を、温度に依らない単一の磁気状態方程式で記述できることも分かっている。つまり、 T_c の分布を仮定することなしに、現象の整理をすべきであるという結論になる。

以上の結果つまり、測定法に直接依存したピークのブロード化は考慮する必要はないこと、試料は臨界現象を観察する上で十分な均一性を持つこと、磁化は単一の T_c で解析できるということ、さらに、次節で詳しく述べるが、比熱の異常性を単一の T_c で解析することができることなどを考え合わせると、比熱にみられるピークがブロードになる現象は、希釈系、特に $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の比熱には本質的な現象であると考えることができる。

5. 2. 2 比熱の臨界指数

まず、本実験における $x = 1.0$ (EuS)の解析結果とKornblit他(1978)による EuS単結晶の断熱法による測定・解析結果とを比較してみる。比熱の測定法およびデータの解析法共に本実験に用いたものと異なるが、得られた解析結果は、 $\alpha = -0.135 \pm 0.02$ であり、Kornblit他の $\alpha = -0.13 \pm 0.02$ と非常によく一致していることが分かる。更に、3次元ハイゼンベルグモデルに於ける理論値 $\alpha = -0.14$ (Rushbrooke他1974, 高温展開)ともよく一致していることが分かる。 Kornblit他による結果はEuS単結晶について現在最も信頼性が高いと考えられた値であり、本実験が彼らと同じ結果を与えていること、更に理論値とも一致することを考え合わせると、本実験で用いた試料、測定法及び解析法が、この先希釈系を系統的に解析する上で十分に良い試料であり、適した測定法および解析法であると考えることができる。ここで得られたEuSの α の値(-0.135 ± 0.02)を希釈の効果を議論する上での基準値として考える。

前章で示したように臨界指数は、希釈の影響を受け変化する結果が得られた。この結果は、同じ $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の磁気測定からも予想された結果であり、臨界指数の普遍性はこの系では成り立たないことが判る。希釈系の臨界現象を取り扱った研究例を規則系EuSの結果を含めて表5.1にまとめた。表に上げた例の中で、比熱の測定を行っているものは、Westerholt他(1983)と、本論文の執筆途中に入手した1988年ICM(Paris)の preprint (Wosnitza他, 1988)として発表された $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の比熱の測定・解析である。 Wosnitza他の実験は本論文と同じ目的で行われ臨界指数を求めている。その結果によると、 α は -0.14 (EuS)から -0.48 ($\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{S}$)まで変化している。本実験と比較すると、 $x \geq 0.95$ で本実験よりもわずかに小さな α の値を持つが全体的にみると非常に良く一致した結果を与えている。 Westerholt他が行った $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の解析では、指数 α を比熱のデータから直接求めずに、スケーリング関係式が成り立つとして磁気測定の結果より見

表5.1 Euカルコゲナイド希釈系の臨界指数 (実験)

system	α	β	γ	δ	T_c (K)	References
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$						
$x = 1.0$		0.33			16.50	Heller et al.(1965)
1.0		0.335	1.06	4.20	16.52	Berkner(1975)
1.0		0.36	1.40		16.57	Als-Nielsen et al.(1976)
1.0			1.30		16.57	Hashimoto et al.(1978)
1.0	-0.13				16.12	Kornblit et al.(1978)
1.0		0.33	1.20	4.6	16.55	Siratori et al.(1982)
0.89		0.46	1.43	4.1	13.40	Siratori et al.(1982)
0.87		0.50	1.56	4.1	12.80	Siratori et al.(1982)
0.79		0.49	1.76	3.9	11.2	Siratori et al.(1982)
0.71		0.42	2.56	4.8	8.50	Siratori et al.(1982)
0.60			2.20		6.00	Maletta et al.(1983)
1.0			1.38		16.52	Westerholt et al.(1984)
0.70			1.71		8.45	Westerholt et al.(1984)
0.55					2.7	Westerholt et al.(1984)
1.0		0.41	1.33	4.1	16.37	Köbler et al.(1984)
0.70		0.38	2.67	12.3	7.88	Köbler et al.(1984)
0.68		0.41	2.14	5.9	7.60	Köbler et al.(1984)
0.65		0.50	2.01	4.37	6.62	Köbler et al.(1984)
0.63		0.41	2.97	8.1	6.05	Köbler et al.(1984)
0.59		0.45	1.74	4.5	5.34	Köbler et al.(1984)
0.57			4.6		3.90	Köbler et al.(1984)
1.0	-0.14				16.73	Wosnitza et al.(1988)
0.95	-0.18				15.63	Wosnitza et al.(1988)
0.8	-0.34				11.61	Wosnitza et al.(1988)
0.7	-0.48				8.55	Wosnitza et al.(1988)
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$						
$x = 1.0$	-0.04*	0.33	1.38	4.80	9.67	Westerholt et al.(1984)
0.90	-0.31*	0.37	1.57	5.00	7.40	Westerholt et al.(1984)
0.80	-0.72*	0.44	1.84	5.00	5.88	Westerholt et al.(1984)
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{S}$						
$x = 0.92$			1.40		16.19	Westerholt et al.(1984)
0.74			1.74		7.19	Westerholt et al.(1984)
0.65					6.0	Westerholt et al.(1984)
$\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$						
$x = 0.85$			2.10		23.80	Westerholt et al.(1984)
0.70			2.30		24.70	Westerholt et al.(1984)
0.60					21.5	Westerholt et al.(1984)

*: $2(1 - \beta) - \gamma$

積っているために、直接の比較対象にはできないが、そこから見積られた α の濃度依存性は、本実験と定性的にはあるが一致していることが分かる。一方、理論からは、序論でも述べたように、厳密解が求まる特殊なモデルでは希釈の影響を受けない結果が出ているが、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ に直接当てはめて行われた高温展開による理論計算値では6次までの計算では指数 α は、表5.2に示すように磁性原子濃度に依存して変化する。更に、クエンチ系ランダムスピンシステムをくりこみ群の方法で $\epsilon = 4 - d$ の2次の項まで求めた結果、3次元系では磁性原子濃度の小さい領域で $\alpha \rightarrow -1$ となることが報告されている (Sobotta, 1982)。この様に、3次元ハイゼンベルグ強磁性体に関する理論的研究では、臨界指数の値は、磁性原子の濃度に依存して変化するし、しかも希釈によって T_c での異常性がより緩やかになる方向に変化するといった実験事実を支持する結果が出されている。

以上、本研究の結果は実験及び理論の両面から支持されており、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ に於いては臨界指数 α はEu濃度に依存して変化するし、シャープであった転移がEu濃度の減少と共に緩やかに変わっていくことが分かる。

表5.2 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の高温展開による理論計算結果 (Kawasaki, 1988)
()内はSiratori他のEuSの $T_c = 16.55 \text{ K}$ で規格化した値

x	$T_c = \frac{R_B T}{2J}$	α
1.0	31.5 (16.6)	-0.1306
0.9	27.0 (14.2)	-0.1539
0.8	23.5 (12.3)	-0.1731
0.7	19.5 (10.2)	-0.1998
0.6	12.5 (6.6)	-0.2397
0.55	10.0 (5.3)	

5. 2. 3 指数間の関係（スケーリング則の検討）

臨界指数間には熱力学的な要請から不等式が成立し、スケーリング則からの要請より等式が成り立つと考えられている。まず、熱力学的に厳密に成り立つといわれている Rushbrooke および Griffiths 不等式

$$\alpha' \geq 2 - 2\beta - \gamma, \quad (5.2-1)$$

$$\alpha' \geq 2 - \beta(\delta + 1) \quad (5.2-2)$$

に関して Siratori 他 の磁気測定の結果と対応させて考えることにする。Siratori 他 の解析結果 β, γ および δ を(5.2-1)右辺へ代入して計算した結果を図4-43に◇で示した。本実験の解析結果◆と比較すると、希釈によって指数 α が減少する（ α は負であるからその絶対値が増加する）方向に変化する傾向は、両者一致している。ただし、定量的にみた場合、両者の一致は必ずしも良くはなく、計算値の変化の方がはるかに大きい。また、 $x > 0.91$ では磁気測定の結果から見積った α は本実験の結果より大きな値を持ち、この組成では上記の不等式が満足されていないことになる。しかし、不等式を考える上で、注意すべき重要な問題がある。付録として示しているように、一般的な熱力学の教科書では、(A.5-15)式から(A.5-16)式へ変換する過程で、 $t \rightarrow 0^-$ に対して比熱が $(-t)^{-\alpha'}$ で発散することを仮定しているが、3次元ハイゼンベルグモデルに対する高温展開による理論計算および、本実験の結果が示している $\alpha' < 0$ 、つまり、 T_c で比熱は発散せず有限の値を持つという条件がそこでは考慮されていない。

$\alpha' < 0$ を考慮すると、比熱の項は定数と成るために、(A.5-16)式は、

$$\text{Constant} \geq (-t)^{2(\beta-1)+\gamma'} \quad (5.2-3)$$

となり、 $t \rightarrow 0^-$ で上不等式を満足する条件は、

$$2(\beta - 1) + \gamma' \geq 0 \quad (5.2-4)$$

であり、指数 α を含む形では不等式を得ることができない。このことは、 α が負となる3次元ハイゼンベルグモデルでは、(5.2-1), (5.2-2)不等式を元に α を含めた指数間の対応関係を考えることができないことを意味する。

この様に臨界指数間の関係を考える上で、厳密に成り立つと思われていた関係でありかつ最もゆるい関係を表している不等式が、ここでは使えないことが分かった。次に、指数間の関係を表しているスケーリング則から導かれるスケーリング関係式（等式）について検討してみる。やはり本実験の比熱の結果を直接的に比較出来るのは、Siratori 他 (1982) の $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の磁気測定である。もし、スケーリング則が成立するならば、比熱および磁氣的な臨界指数間にはスケーリング関係式として次のような等式が成り立つ。

$$\alpha = 2 - 2\beta - \gamma, \quad (5.2-5)$$

$$\alpha = 2 - \beta(\delta + 1). \quad (5.2-6)$$

既に述べたように、Siratori他¹⁾の解析結果図4-43◇印と本実験の解析結果◆とを比較すると、希釈によって指数 α が減少する（ α は負であるからその絶対値が増加する）方向で変化する傾向は、両者一致している。ただし、定量的にみた場合、両者の一致は必ずしも良くはなく、計算値の変化の方がはるかに大きい。希釈系での基準試料 $x = 1.0$ (EuS) に限って比較してみても磁気測定からの計算値、

$$2(1 - \beta) - \gamma = 0.14 \pm 0.09$$

と大きくなり、しかも $\alpha > 0$ という比熱が発散する結果を与える。

ここで、本シリーズのエンドメンバーである希釈していないEuSについての既に報告されている結果の内、特に磁気測定について整理してみる。EuSは、ハイゼンベルグ強磁性体のモデル物質と考えられている関係上、多くの磁氣的解析結果が報告されている。表5.1に示すように β の値はほとんどが0.33という値を取るのに対して、 γ , δ の値はバラ付いている。ハイゼンベルグモデルにおける理論値は、 $\gamma = 1.33$ とされているが、ここで比較したSiratori他¹⁾の結果は γ が小さく、その結果として臨界指数 α が正となる結果を与えた。この様にどの実験値と比較するかによってEuSにおけるスケーリング則が比熱を含めて成立するか否かが分かれるということは、スケーリング則成立の可否を断定するには未だ十分な証拠がそろっていないことを意味し、更に注意深い実験を行い実証して行く他はないと、実験家の使命を感じる。ただし、現在得られている範囲内で判断することは可能であり、同じ試料合成法で作成した試料についてのSiratori他¹⁾の結果を重視し結果を総合的に眺めると、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ 系においては比熱を含めるとスケーリング則は成立しないという結論になる。ただし、希釈による比熱のブロード化現象は、磁気測定の結果を元にスケーリング関係式で見積られた α の濃度依存性で定性的に説明できることから、比熱の臨界指数 α と磁気測定からの臨界指数 β , γ , δ の間には明らかにスケーリング関係式で表されるような何等かの関係が成り立っていることが考えられる。スケーリング則を考える上でも比熱が T_c で発散しない今回のような場合には、 $\alpha < 0$ を考慮してスケーリング則を考え直す必要があるのだろうか？そういった観点で、 T_c で有限の値を取る3次元ハイゼンベルグモデルでは、比熱の温度微分が発散するので、自由エネルギーの3次微分までを考えなければならないという立場でのスケーリング則の解釈を、付録として示しておいた(Kita, 1988)。この解釈によると、比熱は発散しないが、比熱の温度微分は発散することから、自由エネルギーの3階微分までを考えれば、スケーリング関係式は比熱が発散しなくても満足されるべきであるということになる。さらに、

この場合でも、自由エネルギーの2階微分である帯磁率 χ が発散することから2次の相転移としての性格は保っているといえる。

これらのことから、本実験とSiratori他(1988)の結果を対比させてスケーリング則を考えた場合に定量的にはスケーリング関係式を満足していないが、スケーリング関係式は指数 α の濃度依存性を定性的に説明できることから、スケーリング則は本来満足されるべきであると考えられることができる。

5. 2. 4 臨界振幅比

臨界振幅比 A/A' は、図4-43に示すように希釈と共に増加する結果が得られた。この結果は、Westerholts他(1983), 極く最近発表されたWosnitza他(1988)の結果からも支持されている。 $\alpha = \alpha' (< 0)$ であるから、 A/A' が増加するということは、希釈によって T_c より高温側の比熱の変化の方が、低温側に比べ激しくなることを意味する。比熱はエントロピーの微分量に比例するから、比熱の変化(減少)が激しくなることは、 T_c より高温側においてエントロピー増加速度が、急速に緩やかになることを意味するかに見える。このことは、 α の絶対値が希釈によって増加する結果と矛盾するのではないか?

A/A' の増加について議論するためには、 α の変化も同時に議論する必要がある。希釈によって $|\alpha|$, A/A' ともにその値は増加している。 $|\alpha|$ の増加は、希釈の効果によって転移が緩やかに変わることの意味するが、 $T > T_c$ を考えた場合にそれは決して短距離秩序が希釈によって規則系よりも大きく成長し、 T_c よりかなり高温まで生き残っていることを意味してはいない。比熱を絶対値で測定していないために厳密な議論はできないが、 T_c でのピーク値を意味する定数項 B の値は希釈と共にその値が小さくなって行く傾向がある(これは絶対値測定を行っているWosnitzaの結果とも一致する)。このことは、磁性原子が希釈によって減少しているのだから、磁気秩序の変化によって消費されるべきエントロピーは減少するはずであるといった定性的な予測と一致する。一方、 $T > T_c$ での比熱の裾はこの温度領域で短距離秩序が残っていることを意味している。短距離秩序は、極めて狭い領域を考えれば良いので、希釈の影響はそれほど大きくは現れないはずである。つまり、短距離秩序が生き残っている温度範囲は規格化した温度 t で見る限り希釈によっても大きな変化は無いと考えることができる。このことは、解析で用いたデータの温度範囲を示す t_{\max} がEu濃度に依らずほぼ一定の $t_{\max} = 0.18$ という値を取ったことから分かる。臨界指数 α は、 T_c での有限の値 B を持つ比熱が、一定の温度範囲内でエントロピーを消化する割合を表している量であるから、 B が小さくなり、温度範囲が不変であるとする比熱の変化は見かけ上緩やかになるはずである。つまり、負の値を持つ指数 α は希釈に伴いその絶対値が増加することになる。これは、臨界指数が系

の大局的な温度変化を表していると考えerことで理解できる。一方、臨界振幅比は、 T_c を境としてその前後での比熱の温度変化の割合を詳細に特徴付けているものであり、希釈による影響は細かくはこの振幅比として現れることになる。 α の議論に於て短距離秩序にはあまり希釈の影響は現れないと述べたが、大まかにはそうでも細かくみるとその影響は必ずあるはずである。その場合、希釈により短距離秩序は多少早めに消失すると考えると、その結果として、臨界振幅 A は増加することになる。 T_c では長距離力が働いていることから、 A' は大きくは変化しない考えることができるので、臨界振幅比 A/A' は増加することになる。この様に、 $|\alpha|$ の増加と A/A' の増加は一見矛盾するように見えるが、各々の温度に対する依存性を分けて考えるとうまく説明することができる。

5.3 結 語

本研究は、『3次元ハイゼンベルグ系不規則強磁性体では、系の乱れが臨界現象に影響を与えるか?』という主題に対して、乱れを系統的に導入した系の各々の試料に対して臨界現象の測定・解析を行うことで実験の立場から明らかにすることを目的として行った。

3次元ハイゼンベルグ系として典型的なモデル物質と考えられているEuSを選んだ。EuSとSrSとの混晶系 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ は、磁性イオンである Eu^{2+} を非磁性イオン Sr^{2+} で置換したものと考えることができ、置換の効果として相互作用の切断のみを考えればよいので、乱れの影響を調べる上で都合の良い物質である。このことは、常磁性領域での磁化測定より、Euイオン当りの有効磁気モーメントが希釈によらず一定の値を取ること、常磁性キュリー温度がEu濃度に対して直線的に変化することから、確認している。

臨界比熱を測定するために、測定法として交流法を選び、5~30 K の温度範囲で測定感度を向上させた比熱測定装置を作製し測定を行った。測定・解析の結果、 $x > 0.8$ の組成を持つ試料のすべてにおいて臨界指数の値を決めることができた。各試料の臨界指数は、各々が単一の T_c を持ち、その特徴的な温度1点で系が相転移をするとして解析することができた。つまり不規則系に於いても系の一様性が確保されている限り相転移は全体的な協力現象の結果起こり、その転移点は1点であると結論される。求めた指数 α の値は、Euイオン濃度に依存して変化することから、2次の相転移の特徴と言われている臨界指数の普遍性は成立しないと結論される。指数 α は試料全てにおいて負の値を持つことから、比熱が T_c で発散しない3次元ハイゼンベルグ強磁性体の理論値と一致する結果が得られた。臨界指数の絶対値は希釈と共に大きくなる結果となり、規則系ではシャープであった転移が希釈の効果によってブロードな転移に変わることを示している。この変化は、高温展開による理論計算結果及び、スケーリング則を基にした磁気測定結果からの予想と見事に一致している。磁気測定との一致は、スケーリング則によって導かれる「各臨界指数は互いに独立ではなく、各々がある関係式によって結び付いている」関係が不規則系においても成り立っていることを示している。著者は、不規則系においてもスケーリング則は成立するのではないかと考えている。それを示すためには、スケーリング関係式が等式として成り立つ必要があるが、本実験結果が示すように等式は成り立たない。求めた指数 α の値は、3次元ハイゼンベルグ系では理論値と比較してみても正当な値と考えられ、比較した磁気測定の結果に疑問を持つが、更に比熱が発散しない場合のスケーリング則そのものについても原点に立ち戻って考える必要があるのではないかと考えている。更に、臨界指数と共に普遍性を持つとされる臨界振幅比 A/A' の値も、希釈と共に変化する結果が得られた。 A/A' の増加は、 T_c より高温側で残っている短距離秩序が、相互作用の不規則な切断の影響を受け、その消失速度(温度)を速

めていることを意味している。

以上、本実験では乱れを相互作用の切断のみに限定し、比熱の系統的な測定・解析を通して、臨界指数および臨界振幅比の値とその変化を示すことで不規則系の臨界現象に実験の立場から結論を出すことができた。本実験結果が、不規則系における臨界現象の解明へ向けて確実な1前進たらんことを願うと共に、不規則系については未だ解明されていない点が多く、今後の実験および理論の面から絶え間ぬ努力が必要であることを書き残して、本論文の結語としたい。

付録 相転移の理論的背景

A. 1 臨界点近傍における現象論

A. 2 臨界指数

A. 3 ランダウ理論

A. 4 ランダウ理論の破れ

A. 5 指数不等式

A. 6 スケール法則仮説

A . 相転移 (臨界現象)

強磁性体は、相転移点を境にして零磁界中でも自発磁化を持つ強磁性相と、外部からの印加磁界によってのみ磁化が誘起される常磁性相へと転移する。この時、転移点近傍で帯磁率、比熱等の物理量に異常が見られる。この現象を臨界現象と呼ぶ。

A . 1 臨界点近傍における現象論

いま、N個の格子点上に並んだスピンの集まりを考える。各スピンは、互いに交換相互作用 J_{ij} (>0)で相互作用しあっており、また、簡単のためにZ軸上向きまたは下向きしかとれない、いわゆる強磁性体Isingモデルとする。系のハミルトニアンHは、

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (\text{A.1-1})$$

と書ける。ここで、 $h = g\mu_B H_c$ である。この系の熱力学的性質を求めるために、分子場による近似を行う。いま、このハミルトニアンの中でどれか1つのスピン s_i を含んでいる部分を取り出してみると、それは $-h_i s_i$ となり、 h_i は、

$$h_i = \sum_j J_{ij} s_j + h \quad (\text{A.1-2})$$

で与えられる。いわばスピン s_i には h_i なる有効磁場が働いている (以下の議論では $g\mu_B$ を1とする)。i番目以外の格子点にあるスピンを全部固定したと考えると、 s_i の熱平均は、

$$\langle s_i \rangle = \frac{e^{\frac{1}{2}\beta h_i} - e^{-\frac{1}{2}\beta h_i}}{2 \left[e^{\frac{1}{2}\beta h_i} + e^{-\frac{1}{2}\beta h_i} \right]} = \frac{1}{2} \tanh \frac{1}{2} \beta h_i \quad (\text{A.1-3})$$

で与えられる。ここで、 $\beta = 1/k_B T$ である。 h_i は他のスピンの依存しているが、i番目のスピンと相互作用をしているスピンの数が非常に多ければ(A.1-2)式の s_i は空間的に一様な平均値 $M = \langle s_i \rangle$ で置き換えることが許されるだろう。その時、(A.1-3)式は、

$$M = \frac{1}{2} \tanh \frac{1}{2} \beta \left[J(0)M + h \right] \quad (\text{A.1-4})$$

となる。ここで、 $J(0) = \sum_j J_{ij}$ である。すなわち、ここでは s_i に働く磁場 h_i をその平均

$$\langle h_i \rangle = J(0)M + h \quad (\text{A.1-5})$$

で置き換えたことになっている。また、スピン間の相互作用が、(A.1-5)式第1項であらわされるMに比例する有効磁場（ワイスの分子場）で置き換わっている。(A.1-4)式は、Mについて非線形な方程式で、スピン間相互作用が平均化された形でその非線形性に反映されている。この方程式の解を求めるために、(A.1-4)式両辺をグラフに描いてみる（図A.1）。温度が、

$$T_c = \frac{J(0)}{4k_B} \quad (\text{A.1-6})$$

より高いときには、(A.1-4)式両辺をあらわすグラフは $M=0$ の一点でしか交わらない。つまり、外場が無い限り磁化は存在しない。一方、 T_c より下では $M=0$ の解の他に $M = \pm M_s (\neq 0)$ の点に交点が存在する。つまり、零磁界中でも有限な磁化を持つ可能性がある。ここで得られた3つの解のうちどの状態が実現されるかは、系の自由エネルギーを求めそれが最小となる点を求めなければならない。系の自由エネルギーは、 $F = E - ST$ で与えられる。ここで、 E は内部エネルギー、 S はエントロピーである。分子場近似では、 $E = -\frac{N}{2}M^2J(0)$ 、 $S = k_B \log T_R'$ で与えられる。ここで、 $T_R' = \sum_i s_i = NM$ なる状態のみについての和をあらわす。この和は、直接求めるよりラグランジュの未定係数法で処理した方がよい。そこで、 $T_R' = T_R \exp[-\lambda(NM - \sum_i s_i)]$ と書き λ は自由エネルギーが最小になるように決める。 T_R はすべての状態についての和である。結局、

$$F = -\frac{NM^2}{2}J(0) + \lambda NMk_B T - Nk_B T \log 2 \cosh \frac{\lambda}{2}$$

となり、Mについて最小となるためには、

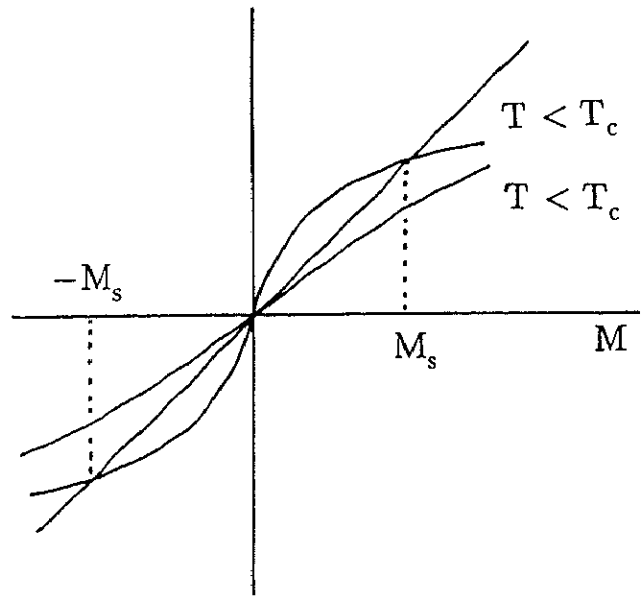
$$\lambda = \frac{MJ(0)}{k_B T}$$

従って、結果を整理すると、

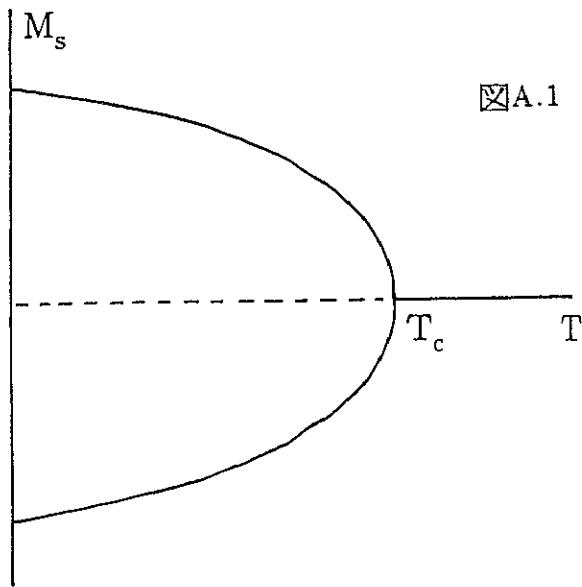
$$F = \frac{NM^2}{2}J(0) - Nk_B T \log \cosh \frac{\beta J(0)}{2} M - Nk_B T \log 2 \quad (\text{A.1-7})$$

となる。

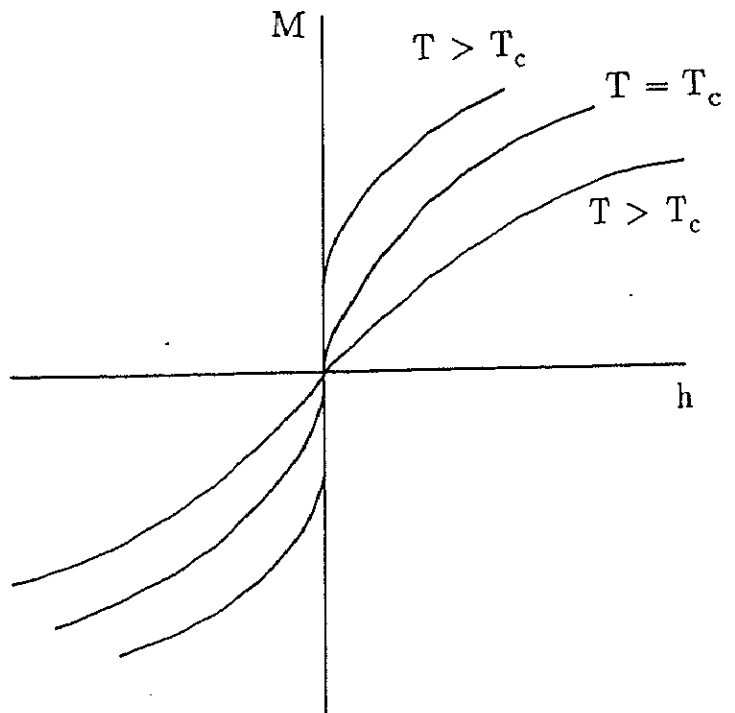
図A.1より、 $T < T_c$ では、



図A.1 (A.1-4)式の両辺のグラフ



図A.2 M_s と温度との関係



図A.3 各温度における M_s と磁界との関係

$$\left[\frac{\partial F}{\partial M} \right]_T = NJ(0) \left[M - \frac{1}{2} \tanh \frac{1}{2} M \beta J(0) \right]$$

は $M=0$ から $M=M_s$ の間が負になっているので、 F は $M=0$ より $M=M_s$ の方が低い値を持つ。また、 $M=M_s$ と $M=-M_s$ は同じ F の値を持つから、 $T < T_c$ では磁化が存在する状態が熱力学的に安定であることが分かる。 $T=T_c$ では、 $M_s=0$ であり、 T_c から温度が下がるにつれて M_s が連続的に増加していくことがわかる。この様子を $M-T$ 平面へ射影したものを、図A.2に示す。つぎに、 $M-H$ 平面への射影を考える。図A.3に $M-H$ 平面での等温曲線を示す。 $T > T_c$ では $h=0$ で磁化は連続的に変化するが、 $T < T_c$ では M は $h=0$ の近傍で $2M_s$ の不連続な飛びを示す。また、 $T=T_c$ では M は連続的に変化するが、 $h=0$ で曲線は、瞬間的に垂直になる。最後に、 $h=0$ における帯磁率 $\chi = (\partial M / \partial h)_T$ の温度変化を図A.4に示す。 $T > T_c$ から $T=T_c$ に近づくにつれて χ は急激に増加し、 $T=T_c$ で無限大に近づき、 $T < T_c$ では再び減少する。

以上、相転移という現象の持つ特徴をまとめてみると、

- (1) 相転移は磁化のような秩序変数によって特徴づけられる。秩序変数に共役な場（ここでは磁場）を零に保ったまま他の熱力学パラメータ（温度）を変化すると、初め一定（零）であった秩序変数がある点（ $T=T_c$ ）で突然零でなくなる。この点を臨界点と呼ぶ。 $T > T_c$ では各スピンの向きはバラバラであるが、 $T < T_c$ で M は有限の値を持ち、スピンの向きはかなりそろっている。
- (2) 秩序変数が零でない状態は、共役な場が零であれば、2つまたはそれ以上存在する（ $M=\pm M_s$ ）。その中の1つの状態の持つ対称性は、系自身（例えばハミルトニアン）の持つ対称性に比べ低くなっている。ここでは、ハミルトニアンは $h=0$ で各スピンの反転 $s_i \rightarrow -s_i$ に対し不変であるが、 $M=+M_s$ の状態はスピンの反転によってまったく異なった状態 $M=-M_s$ へ移る。すなわち、相転移によって系が元々持っていた対称性が自発的に破られる。
- (3) 熱力学的パラメータの連続的な変化に対し、秩序パラメータは不連続に変化し得る。（ここでは、 $T < T_c$ で h を $h=0$ を通して連続的に変える場合。）このような秩序変数が不連続に変わる転移を一次の相転移と呼ぶ。一方、 $h=0$ で T を変えする場合のように、秩序変数は連続だがその熱力学的パラメータについての微係数が不連続になる転移を二次の相転移と呼ぶ。
- (4) 帯磁率は共役な場（ h ）の微小な変化に対する M の応答係数とみることができ、一般化すると、秩序変数の、それに共役な場の微小な変化に対する応答係数は臨界点で発散する。

帯磁率が発散する物理的原因についてながめてみる。いま $T > T_c$ かつ h が小さいとして (A.1-3)式小さい量 $M = \langle s_i \rangle$ で展開し、1次までとると、

$$M = \frac{\beta}{4}(h + \sum_j J_{ij}M) \quad (A.1-8)$$

$\beta/4 = 1/4k_B T$ は交換相互作用が無いときの帯磁率。(A.1-8)式第2項は h によって生じた磁化が、フィードバックされてさらに磁化を増す方向に働く効果をあらわしている。温度が高くなるにつれてその効果が強くなり、ついに $\beta J(0)/4 = 1$ で不安定になる。つまり、交換相互作用自身は近接スピン間にしか作用しなくても、それがフィードバック制御機構に取り入れられることによって不安定性を引き起こす。

このことを熱力学的に解釈すると、 $T > T_c$ かつ h 小のときには(A.1-7)式の導出と同じように

$$\begin{aligned} E &= -\frac{NJ(0)}{2}M^2 - NMh \\ S &= Nk_B \log 2 - N\frac{J(0)}{k_B T}M^2 + N\frac{J(0)^2}{8k_B T^2}M^2 \end{aligned} \quad (A.1-9)$$

これから

$$F = E - TS = Nk_B T \log 2 + \frac{N}{2}J(0) \left[1 - \frac{1}{4}\beta J(0) \right] M^2 - NMh \quad (A.1-10)$$

M は(A.1-10)式を M につき最小にするという条件から求まる。

$$\left[\frac{\partial F}{\partial M} \right]_{h,T} = \left[\frac{\partial F_0}{\partial M} \right]_{h,T} - Nh = 0 \quad (A.1-11)$$

ここで F_0 は(A.1-10)式で $h=0$ としたもの。この時 $(\partial F_0 / \partial M)_{h,T} = (\partial^2 F_0 / \partial M^2)_{h,T} M$ だから、

$$\chi = \frac{M}{h} = N / \left[\frac{\partial^2 F_0}{\partial M^2} \right]_{h,T} \quad (A.1-12)$$

また、 $T = T_c$ で(A.1-10)式の M^2 の係数は零になる。この係数は、(A.1-11), (A.1-12)式より $(\partial^2 F_0 / \partial M^2)_{h,T}$ であるから、 χ は $T = T_c$ で発散する。すなわち、 $h=0$, $T > T_c$ では、 M の増加に共なる S の減少の方が、 E の減少より大きく M の増加は自由エネルギー F を増加させる方向に働くが、 $T < T_c$ では、 M の増加による E の減少の方が大きく M が増加する方が自由エネルギーを下げる方向に働く。 $T = T_c$ では、 E と S の変化が打ち消し合って

$(\partial^2 F_0 / \partial M^2)_{h,T}$ が零になってしまう。言い替えると、高温ではF中のエントロピーの項が支配的で、Sの大きな状態すなわちスピンのランダムに向いた自発磁化零の状態が実現されるが、低温では、エネルギーの項が支配的となり、エネルギーの低い自発磁化がある状態が実現される。この2つの領域の境が臨界温度であり、2つの傾向がバランスし合っている。

A・2 臨界指数

実験あるいは数値計算等の結果として示された T_c 近傍での物理量の異常性を数学的に表現するものとして、臨界指数が使われる。磁気系の秩序パラメータは零磁界磁化 M であり、結晶中の磁気モーメントがある方向にそろえられている程度を示す一つの測度である。この秩序パラメータは、 $(-t)^\beta$ で示される温度依存性を持つとされている。ここで、 t は無次元化した温度であり、 $t \equiv (T - T_c)/T_c$ と定義する。

秩序パラメータ M と $(-t)^\beta$ の間に単純な比例関係 ($M = B(-t)^\beta$) が成立していようと、あるいは、修正項 ($M = A(-t)^\beta[1 + B(-t)^x + \dots]$ ただし、 $x > 0$) を含んでいようと、その関数形の詳細を知らなくとも臨界指数 β が、 $t \rightarrow 0$ の極限でのみ寄与することから、 β の値を求めることはできる。つまり、さらに一般化して臨界指数 β を定義すると、

$$\beta = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln M}{\ln(-t)} \quad (\text{A.2-1})$$

となる。この定義により、修正項は、 $t \rightarrow 0$ の極限では消滅する。

T_c で異常性を示す物理量としては、零磁界中磁気モーメント M 以外にも帯磁率および比熱などがある。これらの異常性を表現する臨界指数も β と同じように定義される。ここで、繰り返しになるが、臨界指数の一般的な定義を行う。

臨界点近傍での任意の関数 $f(t)$ が、正値をとり、十分に小さくかつ正である t について連続であり、さらに極限

$$\lambda \equiv \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad (\text{A.2-2})$$

が存在するものと仮定する。この極限 λ が関数 $f(t)$ に固有な臨界指数と呼ばれる。

ここで、磁性体において定義されている臨界指数を示しておく。

印加磁界 $H=0$ 下における単一磁区をもつ強磁性相での零磁界磁化 $M_0(T)$ の T_c 近傍での温度依存性を次のように定義する。

$$M_0(T)/M_0(0) = B(1 - T/T_c)^\beta [1 + \dots] \quad (\text{A.2-3})$$

等温帯磁率は $T \rightarrow T_c$ で発散するが、臨界点に高温側から接近するか低温から接近するかを区別する必要がある。指数 γ と γ' を次のように定義する。

$$\chi_T/\chi_T^0 = \begin{cases} \Gamma' (-t)^{-\gamma'} (1 + \dots) & [T < T_c, H=0] \\ \Gamma t^{-\gamma} (1 + \dots) & [T > T_c, H=0] \end{cases} \quad (\text{A.2-4})$$

ここで、 χ_T° は互いに相互作用をしない磁気モーメント系（常磁性体）の臨界温度における帯磁率。

指数 δ は、臨界等温線上 $T=T_c$ での M に対する H の変化を規定し、次のように定義される。

$$H/H_c^\circ = D |M_H(T=T_c)/M_0(T=0)|^\delta \quad [T=T_c] \quad (A.2-5)$$

ここで、 $H_c^\circ \equiv kT_c/m_0$ で、 m_0 はスピン当りの磁気モーメントである。

比熱についての指数 α, α' は次の式で定義される。

$$C_H = \begin{cases} A'(-t)^{-\alpha'}(1+\dots) & [T < T_c, H=0] \\ At^{-\alpha}(1+\dots) & [T > T_c, H=0] \end{cases} \quad (A.2-6)$$

以上の定義式に基づいた指数およびその他の指数を表A-1にまとめる。

表A-1 磁気系における臨界指数の定義のまとめ。ただし $t \equiv T/T_c - 1$ 。

指数	定義	条件			量
		t	H	M	
α'	$C_H \sim (-t)^{-\alpha'}$	<0	0	$\neq 0$	一定磁界下の比熱
α	$C_H \sim t^{-\alpha}$	<0	0	0	
β	$M \sim (-t)^\beta$	<0	0	$\neq 0$	零磁界磁化
γ'	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	零磁界等温帯磁率
γ	$\chi_T \sim t^{-\gamma}$	>0	0	0	
δ	$H \sim M ^\delta \text{sgn}(M)$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	臨界等温線
ν'	$\xi \sim (-t)^{-\nu'}$	<0	0	$\neq 0$	相関距離
ν	$\xi \sim t^{-\nu}$	>0	0	0	
η	$\Gamma(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0	対相関関数(d =次元)
Δ'_{11}	$\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \equiv G^{(2)} \sim (t)^{-\Delta'_{11}} G^{(1-1)}$	<0	0	0	ギブズ・ポテンシャル $G(T, H)$ の逐次磁界微分
Δ_{21}	$\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \equiv G^{(2)} \sim t^{-\Delta_{21}} G^{(2-2)}$	>0	0	0	

A.3 ランダウ理論

ランダウ(Landau)によって始められた2次相転移点近傍での熱力学ポテンシャルの一般的考察を追ってみる。いま熱平衡にある系の熱力学ポテンシャル Φ を考える。 Φ はギブスの自由エネルギーやヘルムホルツの自由エネルギーのようなもので、独立な熱力学変数の関数である。この熱力学ポテンシャルに対応した統計力学状態において、秩序変数がある微少な領域 $(M_i, M_i + \Delta M_i)$, $i=1, 2, \dots, n$ 内の状態のみに限ることとする。これから、 $\{M\} = (M_1, M_2, \dots, M_n)$ を含んだ熱力学的ポテンシャル $\Phi(\{M\})$ が得られる。ここで、 n は秩序変数の成分の数をあらわす。 $\{M\}$ を勝手に取った状態は、一般に熱平衡状態ではなく、平衡状態は、 $\Phi(\{M\})$ が $\{M\}$ について極小と成る時である。ここで、系のハミルトニアンを不変にするような変換（例えば、系のスピンを z 軸の回りに回転する等）に対して $\{M\}$ が $\{M'\}$ に変換されたとしても $\Phi(\{M\}) = \Phi(\{M'\})$ でなければならない。つまり、 $\Phi(\{M\})$ は $\{M\}$ から作ったこれらの変換に対する不変量のみを含む。無秩序状態で、 $M_i=0$ であることから $\{M\}$ 自身はこのような不変量にはなり得ず、最も簡単な不変量は

$$M^2 = \sum_{i=1}^n M_i^2 \quad (\text{A.3-1})$$

の型のものである。転移点の近傍では M が小さいので、 $\Phi(\{M\})$ は $\{M\}$ のある巾級数で展開できるとすると、次式が得られる。

$$\Phi(\{M\}) = \Phi_0 + AM^2 + B(\{\hat{M}\})M^4 + \dots \quad (\text{A.3-2})$$

ここで、対称性から $\{M\}$ の3次の不変量が存在しない場合に限った。また、 $\{\hat{M}\} = \hat{M}_1, \hat{M}_2, \dots, \hat{M}_n$ で

$$\hat{M}_i \equiv M_i/M \quad (\text{A.3-3})$$

であり、 Φ_0 は $\{\hat{M}\}$ を含まない項、 A, B は熱力学変数の関数であり、 $B(\{\hat{M}\})$ は不変量である。まず、 M を固定して \hat{M}_i を変えて $B(\{\hat{M}\})$ が極小となる $\{\hat{M}\}$ の方向を求め、この $\{\hat{M}\}$ の方向に沿って M を変化させることで、 B は $\{\hat{M}\}$ によらなくなる。その値を改めて B とすると(A.3-2)式は

$$\Phi(M) = \Phi_0 + AM^2 + BM^4 \quad (\text{A.3-4})$$

となる。ここで、 M について4次より大きな項は無視した。ここで、(A.3-4)式の極小を探す。ランダウは、 A が臨界点で零になり、かつその近傍で熱力学変数について解析的であると仮定した。例えば、温度以外の熱力学変数が、すべて臨界点での値を取ったとすると、 A は、

$$A = a(T - T_c) \quad (\text{A.3-5})$$

となる。 a は正の定数である。いま B が臨界点で有限ならば、それは正の定数と見なせる。これから直ちに $T > T_c$ ($A > 0$)では $M=0$ のみが $\Phi(\{M\})$ を極小にすることが分かる。一方、 $T < T_c$ ($A < 0$)では極小値は

$$M = \left[\frac{a}{2B}(T_c - T) \right]^{1/2} \quad (\text{A.3-6})$$

で与えられる。ここで注意すべきことは、 $\Phi(\{M\})$ や A , B は解析的であると仮定したのに M に特異性が現れていることで、このような特異性が相転移の大きな特徴である。図A.5に M が2成分ベクトルでかつ $B(\{M\})$ が $\{\hat{M}\}$ によらない場合の $\Phi(\{M\})$ の振舞いを示す。 $T < T_c$ でより対称性の低い状態が出現することが分かる。(A.3-6)式を $\Phi(\{M\})$ に代入すると、 $T < T_c$ での平衡状態の自由エネルギーとして

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{a^2}{4B}(T - T_c)^2 \quad (\text{A.3-7})$$

が得られる。これから比熱が求まる。

$$C = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = c_0 + T \frac{a^2}{2B} \quad (\text{A.3-8})$$

ここで C_0 は無秩序状態の比熱である。すなわち、比熱は無秩序状態から秩序状態へ移行する際に有限の跳びをしめす。次に秩序変数に共役な場をかけた場合を考える。自由エネルギー(A.3-4)式には $-hM$ なる附加項が付く。同様に $\Phi(\{M\})$ の極小値を求めると、

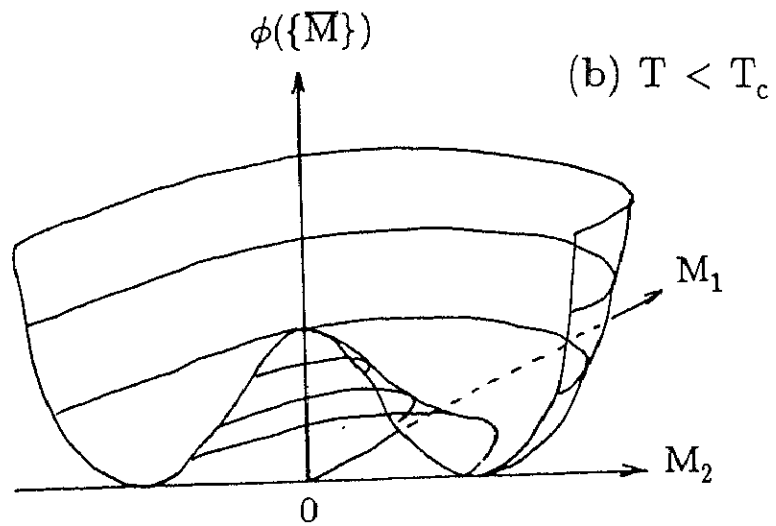
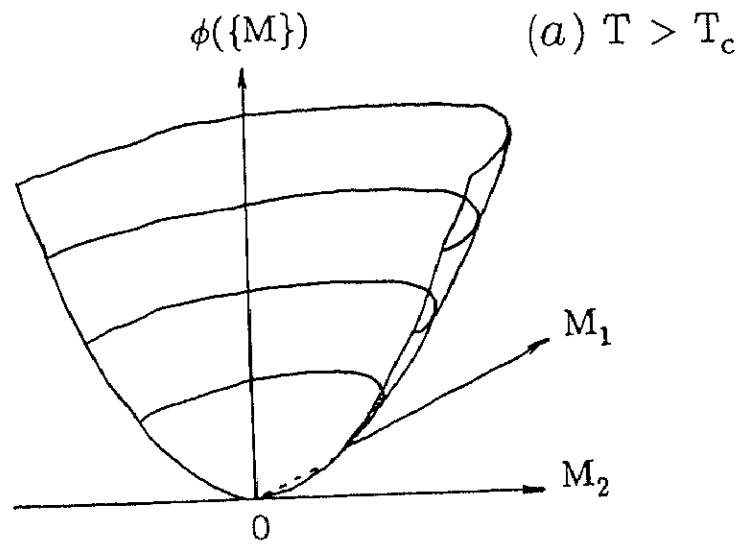
$$2(A + 2BM^2)M = h \quad (\text{A.3-9})$$

これから秩序変数の応答関数 $\chi = (\partial M / \partial h)_T$ を求めると(A.3-6)式を使って

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2a} \frac{1}{T - T_c} & T > T_c \\ \frac{1}{4a} \frac{1}{T_c - T} & T < T_c \end{cases} \quad (\text{A.3-10})$$

が得られる。

これまでの議論では、空間的に一様な状態のみを考えており、秩序変数の成分の数はあまり問題にならなかった。ランダウ理論は、空間的に不均一な状態にも拡張すること



図A.4 $\{M\}$ が2成分の時の $\phi(\{M\})$ の振舞い
(R.Graham: Springer Tracts on Modern Physics Vol.66)

ができる。ここで、 M_i を秩序変数の密度（磁化密度など）とみなし、場所 \mathbf{r} の関数とすると、自由エネルギー密度には(A.3-4)の他に M_i の空間微分を含む項が付け加わる。 \mathbf{r} のわずかな変化に対して、 $M_i(\mathbf{r})$ の変化が十分に小さければ、この附加項は対称性から $D \sum_i [(\nabla M_i)^2]$ の型でなければならない。 D は臨界点でも有限の値を持つと考えられる。この項の微視的起因は、例えば隣同士にあるスピンの平均して同一方向を向いている場合と、僅かに異なった方向を向いている場合とで交換エネルギーが異なることで理解できる。不均一な秩序変数の状態を作る方法の一つは、外から不均一な共役な場 $h_i(\mathbf{r})$ をかけることである。この場合の自由エネルギー密度を ϕ とかくと、

$$\phi(\{M(\mathbf{r})\}) = \phi_0 + AM(\mathbf{r})^2 + BM(\mathbf{r})^4 + D \sum_i [\nabla M_i(\mathbf{r})]^2 - \sum_i h_i(\mathbf{r})M_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3-11})$$

が得られる。

実現される $M_i(\mathbf{r})$ は全自由エネルギー

$$\int \phi(\{M(\mathbf{r})\}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.3-12})$$

を最小ににすることにより得られる。すなわち、

$$\{2A + 4BM(\mathbf{r})^2 - 2D\nabla^2\} M_i(\mathbf{r}) = h_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3-13})$$

となる。これ以降は、 $h_i(\mathbf{r})$ が非常に小さいとして不均一な共役な場が働くときの秩序変数および応答関数の臨界点での振舞いをランダウ理論の範囲内で取り扱うことができるが、ここでは、これ以上の解析は省略する。

A . 4 ランダウ理論の破れ

分子場の理論では、一つのスピンの作用する回りのスピンからの影響を平均の場で置き換えたためにスピンの局所的なゆらぎが正しく取り扱われていない。分子場近似と定性的に同じ結果を与えるランダウ理論では、仮定した局所的自由エネルギー密度に $M_i(\mathbf{r})$ のように空間的に微少な領域でのゆらぎを取り入れてはいるが、それ以外のゆらぎは無視されている。この微少な領域の大きさはゆらぎの相関距離 ξ に比べて十分に大きく取らなければならない。したがってランダウ理論では ξ の大きさの領域で起こるゆらぎは無視されている。ここで、ランダウ理論が適用できる条件を眺めてみる。先に述べた微少な領域内では、秩序変数のゆらぎの大きさが秩序変数そのものの大きさに比べて十分大きくなければならない。ここで、 Ω を ξ の大きさの領域とすると

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \langle [M(\mathbf{r}) - \langle M(\mathbf{r}) \rangle_0] \times [M(\mathbf{r}') - \langle M(\mathbf{r}') \rangle_0]_0 \rangle_0 d\mathbf{r}' \ll \langle M \rangle_0^2$$

あるいはより簡単に

$$\langle [M(\mathbf{r}) - \langle M(\mathbf{r}) \rangle_0] [M(\mathbf{r}') - \langle M(\mathbf{r}') \rangle_0] \rangle_0 \ll \langle M \rangle_0^2 \quad (\text{A.4-1})$$

いまMが一成分の時を考えて整理すると、

$$\frac{k_B T}{8\pi D \xi_0} \ll \frac{a T_c}{2B} t \quad t \equiv [T - T_c]/T_c \quad (\text{A.4-2})$$

これがランダウ理論の成立するための必要条件である。これをもう少し便利な形に書き直す。まず

$$\xi = \xi_0 t^{1/2} \quad (\text{A.4-3})$$

とかける。ここで、 $\xi_0 \equiv [D/2aT_c]^{1/2}$ は0Kにおけるゆらぎの相関距離である。比熱の跳びは、(A.3-8)式より

$$\Delta C = \frac{a^2}{2B} T_c \quad (\text{A.4-4})$$

これを用いると、(A.4-2)の条件は、

$$t \gg t_c \equiv [k_B/16\pi e \Delta C \xi_0^3]^2 \quad (\text{A.4-5})$$

となる。これより t_c の値は ξ_0 に敏感に依存していることが分かる。例えば不純物を含まない金属超伝導体では、 ξ_0 が大変大きく錫では 2300 Å となり t_c は 10^{-14} と評価されている。一方、液体ヘリウムの λ 転移については ξ_0 が平均原子間距離程度であり分子場近似は使えないと考えられる。

A.5 指数不等式

臨界指数の間には多くの関係式が成り立ち、独立なものは2個だけであるとされている。これらの関係式は厳密に証明されているわけではないが、関係式を不等式と見なすとき熱力学的に厳密に成り立つことが証明されている。ここでは、代表的な不等式であるラッシュブルック不等式およびグリフィス不等式

$$\begin{aligned}\alpha' + 2\beta + \gamma' &\geq 2 \\ \alpha' + \beta(1 + \delta) &\geq 2\end{aligned}\tag{A.5-1}$$

を導くことにする。

不等式の導出に先だって熱力学関係式を整理しておく。熱力学第一法則は、

$$dU = dQ + HdM\tag{A.5-2}$$

また、エンタルピー、ギブス自由エネルギーおよびヘルムホルツ自由エネルギーは

$$E = E(S, H) \equiv U - MH\tag{A.5-3}$$

$$G = G(T, H) \equiv U - TS - MH\tag{A.5-4}$$

$$A = A(T, M) \equiv U - TS\tag{A.5-5}$$

と定義される。これらの状態関数の微分表示は次のようになる。

$$dU = TdS + HdM\tag{A.5-6a}$$

$$dE = TdS - MdH\tag{A.5-6b}$$

$$dG = -SdT - MdH\tag{A.5-6c}$$

$$dA = -SdT + HdM\tag{A.5-6d}$$

これより

$$T = \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_M; \quad H = \left[\frac{\partial U}{\partial M} \right]_S\tag{A.5-7a}$$

$$T = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_H; \quad -M = \left[\frac{\partial E}{\partial H} \right]_S\tag{A.5-7b}$$

$$-S = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_H; \quad -M = \left[\frac{\partial G}{\partial H} \right]_T\tag{A.5-7c}$$

$$-S = \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_M; \quad H = \left[\frac{\partial A}{\partial M} \right]_T\tag{A.5-7d}$$

を得る。また、これらの関数からつぎの四つのマクスウェルの関係式が得られる。

$$\left[\frac{\partial T}{\partial M} \right]_S = \left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_M, \quad (\text{A.5-8a})$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial H} \right]_S = - \left[\frac{\partial M}{\partial S} \right]_H, \quad (\text{A.5-8b})$$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial H} \right]_T = \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H, \quad (\text{A.5-8c})$$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial M} \right]_T = - \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M. \quad (\text{A.5-8d})$$

次に、以上の関係式を用いて磁氣的応答関数間の関係式を求める。

比熱および帯磁率は、

$$C_M \equiv T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_M = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_M = -T \left[\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right]_M, \quad (\text{A.5-9})$$

$$C_H \equiv T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_H = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_H = -T \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_H, \quad (\text{A.5-10})$$

$$\chi_T \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_T = - \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_T, \quad (\text{A.5-11})$$

$$\chi_S \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_S = - \left[\frac{\partial^2 E}{\partial H^2} \right]_S. \quad (\text{A.5-12})$$

と定義される。これより、

$$\chi_T(C_H - C_M) = T a_H^2, \quad (\text{A.5-13})$$

$$C_H(\chi_T - \chi_S) = T a_H^2. \quad (\text{A.5-14})$$

が得られる。ここで、 $a_H \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H$ と定義する。

比熱 C_M はエネルギーのfluctuationの2乗平均に比例するから決して負にならない。

(A.5-13)式より

$$C_M = C_H - T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H / \chi_T \geq 0 \quad (\text{A.5-15})$$

ここで、 $M(T), \chi(T), C(T)$ が(A.2-3),(A.2-4),(A.2-6)式で表されるような異常性を示すならそれぞれを(A.5-15)式に代入すると、

$$(-t)^{-\alpha'} - \{(-t)^{\beta-1}\}^2 / (-t)^{-\gamma'} \geq 0$$

となる。ここで、 T は $T > 0$ かつ異常項に対して十分小さいとした。整理すると、

$$(-t)^{-\alpha'} - (-t)^{2(\beta-1)+\gamma'} \geq 0 \quad (\text{A.5-16})$$

両辺の対数をとって $T \rightarrow T_c - 0$ とするとラシュブルック不等式

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (\text{A.5-17})$$

が得られる。

つぎにグリフィス不等式を導く。 $H=0$ のとき $T < T_c$ に対して $(\partial M / \partial H)_T = H = 0$ であるからギブス自由エネルギーは M に依存しない。任意の温度 $T_1 (< T_c)$ における自発磁化を M_1 とすると $M < M_1$ を満たす全ての M に対して

$$G(T_1, M) = G(T_1, 0), \quad M \leq M_1(T_1) \quad (\text{A.5-18})$$

が成立する。また G が M に依存しないことから(A.5-7c)式より

$$S(T_1, M) = S(T_1, 0), \quad M \leq M_1(T_1) \quad (\text{A.5-19})$$

も成り立つ。これより、

$$\begin{aligned} G(T_c, M_1) &= G(T_1, M_1) - \int_{T_1}^{T_c} S(T, M_1) dT \\ &\leq G(T_1, M_1) - S(T_1, M_1)(T_c - T_1) \\ &= G(T_1) - S(T_1)(T_c - T_1) \end{aligned} \quad (\text{A.5-20})$$

が成り立つ。ここで、不等号は、 S が T の単調増加関数であり、あるいは $C_M > 0$ であることを用いている。

次に $M = 0$ として(A.5-7c)式より

$$G(T_1) - G(T_c) = \int_{T_1}^{T_c} S(T) dT \leq S(T_c)(T_c - T_1) \quad (\text{A.5-21})$$

(A.5-20),(A.5-21)式より

$$G(T_c, M_1) - G(T_c) \leq (T_c - T_1)[S(T_c) - S(T_1)]. \quad (\text{A.5-22})$$

左辺は、(A.2-5),(A.5-7c)式より

$$M_1^{1+\delta} \propto (T_c - T_1)^{\beta(1+\delta)} \quad (\text{A.5-23})$$

となり、右辺は(A.2-6)式より $(T_c - T_1)^{2-\alpha'}$ に比例するので、

$$(T_c - T_1)^{\beta(1+\delta)} \leq (T_c - T_1)^{2-\alpha'} \quad (\text{A.5-24})$$

となり $(T_c - T_1) \ll 1$ よりグリフィス不等式

$$\beta(1 + \delta) \geq 2 - \alpha' \quad (\text{A.5-25})$$

が成り立つ。

以上の不等式は、臨界指数を表A-1で定義し、 $t \equiv (T_c - T)/T_c$ が非常に小さいとき臨界指数で表現される主要項のみが寄与する場合には、熱力学的に厳密に成り立つことが証明されている。上にあげた2つの不等式の他にもいくつかの不等式が成り立つ。これらのほとんどは、一般系で成り立つことが証明されていないが、もっともらしいと思われる仮定を要求している。それらの不等式を表A-2に、また、そこで要求されている仮定を表A-3に示す。

表A-2 臨界指数間の不等式

	不等式	仮定
1.	$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$	-
2.	$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2$	-
3.	$(2 - \alpha')\zeta + 1 \geq (1 - \alpha')\delta$	B
4.	$\gamma'(\delta + 1) \geq (2 - \alpha')(\delta - 1)$	B, C ₁
5.	$\gamma' \geq \beta(\delta - 1)$	A, C ₁
6.†	$\delta \geq \delta_s$	-
7.†	$\delta_s \geq \min[\delta, \zeta + \sigma]$	B
8.†	$(2 - \alpha)\sigma \geq \delta_s + 1$	B
9.†	$\gamma(\delta_s + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta_s - 1)$	B, C ₂
10.	$\phi + 2\psi - 1/\delta \geq 1$	-
11.	$d(\delta -)/(\delta + 1) \geq 2 - \eta$	D-F
12.	$d\gamma'/(2 - \alpha') \geq d\gamma'/(2\beta + \gamma') \geq 2 - \eta$	D-F
13.	$(2 - \eta)\nu \geq \gamma$	D-F
14.	$d\alpha' \geq 2 - \eta_E$	D-F
15.	$2d\phi\delta/(\delta + 1 + \phi\delta) \geq d\phi/(\psi + \phi) \geq 2 - \eta_E$	D-F
16.	$d\nu' \geq 2 - \alpha'$	その他
17.	$d\nu \geq 2 - \alpha$	その他

† もし $\alpha \geq \alpha'$ ならば不等式3, 6, 7, 8は $\delta_s = \delta$ を導く

表A-3 表A-2で示されている仮定

A.	$M \geq 0$ のとき $(\partial H/\partial T)_M = -(\partial S/\partial M)_T \geq 0$.
B.	$M \geq 0$ のとき $(\partial S/\partial M)_T \leq 0$; $T = T_c$.
C ₁ .	$(\partial H/\partial M)_T$ は $T \leq T_c$ では $M(\geq 0)$ の非減少関数。
C ₂ .	$(\partial H/\partial M)_T$ は $T \geq T_c$ では $M(\geq 0)$ の非減少関数。
D.	相関関数の正値性—すべての温度 T とすべての非負値磁界 ($H \geq 0$) に対して、 $\Gamma_1 > 0, \Gamma_2(r) - \Gamma_1^2 \geq 0$ および $\Gamma_4(r_1, r_2, r_3) - \Gamma_2(r_1)\Gamma_2(r_3 - r_2) \geq 0$ ここで Γ_j は j -スピン相関関数 (Γ_1 は自発磁化に比例する)。
E.	磁界についての単調性—いかなる温度 T に対しても、 $\Gamma_1(T, H), \Gamma_2(T, H)$ および $\Gamma_4(T, H)$ は $H \geq 0$ のとき H の単調・非減少関数である (特に、 $T > T_c$ では $M = 0$ のとき $\Gamma_1 = 0$)。
F.	温度についての単調性—いかなる (非負値) H に対しても、 $\Gamma_1(T, H), \Gamma_2(T, H)$ および $\Gamma_4(T, H)$ は T の単調非減少関数である。

指数の定義:

- | | |
|--|---|
| (a) $S_c - S \sim M^{\zeta+1}$ | $T = T_c$ |
| (b) $T - T_c \sim M^p$ | $S = S_c$ |
| (c) $H \sim M^{\delta_s}$ | $S = S_c$ |
| (d) $C_H \sim H^{-\phi}$ | $T = T_c$ |
| (e) $S(H) \sim H^\psi$ | $T = T_c \quad [\zeta \equiv \psi\delta - 1]$ |
| (f) $\Gamma_{EE} \sim r^{-(d-2+\eta_E)}$ | $T = T_c$ |

A.6 スケール法則仮説

これまで述べたように、臨界指数間には熱力学的関係式よりいくつかの不等式が成り立つ。また、実験的・理論的研究の結果これらの不等式は多くの場合等式として成立している。この厳密な証明はないが、静的スケール法則（同次関数の手法）およびKadanoffによる静的相関関数のスケール法則によって等式であることの証明がなされている。ここでは、この2点について述べる。

(1) 静的スケール法則

静的スケール仮説は、まずギブス・ポテンシャル $G(\varepsilon, H)$ が一般化同次関数である、と仮定することからはじまる。ここで、 $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ である。静的スケール仮説の説明にはいる前に、同次関数について簡単な説明を行う。

簡単のために1変数の同次関数を考える。パラメータ λ のすべての値に対して

$$f(\lambda r) = g(\lambda) f(r) \quad (\text{A.6-1})$$

が成り立つとき $f(r)$ を同次関数と定義する。ここでは $g(\lambda)$ の関数形は特に規定されていないが、ある点 $r = r_0$ での $f(r)$ の値と $g(\lambda)$ の関数形が分かればその関数 $f(r)$ を完全に知ることができる。つまり、 $r = \lambda r$ とすれば

$$f(r) = f(\lambda r_0) = g(\lambda) f(r_0) \quad (\text{A.6-2})$$

が成立し、 $f(r)$ が分かる。方程式(A.6-2)から分かるように関数 $f(r)$ の任意の点での値はある点 $r = r_0$ での値 $f(r_0)$ にスケールを変えるだけで関係付けられている。一般にこのスケール変化は線形ではなく、スケール関数 $g(\lambda)$ は

$$g(\lambda) = \lambda^p \quad (\text{A.6-3})$$

という形をとらなければならない。なぜならば、新しいパラメータ μ を導入し、二つのスケール変化、 μ について λ の変化と単一のスケール変化、 $\lambda\mu$ を考え両者を比較すると

$$f\{\lambda(\mu r)\} = g(\lambda) f(\mu r) = g(\lambda) g(\mu) f(r) \quad (\text{A.6-4})$$

$$f\{(\lambda\mu)r\} = g(\lambda\mu) f(r) \quad (\text{A.6-5})$$

より関数 $g(\lambda)$ が満足する条件

$$g(\lambda\mu) = g(\lambda) g(\mu) \quad (\text{A.6-6})$$

を得る。関数方程式(A.6-6)を満足する連続関数は、恒等的に零かあるいは(A.6-3)の形の指数関数のいずれかでしかない。熱力学ポテンシャルが満足すべき形は(A.6-1)式を多変数化し、一般化した

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y) \quad (\text{A.6-7})$$

の形の同次関数ではなく、さらに一般化した

$$f(\lambda^{a_x} x, \lambda^{a_y} y) = \lambda f(x, y) \quad (\text{A.6-8})$$

形の一般化同次式である。

ギブス・ポテンシャル $G(\varepsilon, H)$ が一般化同次関数であるということは、二つのパラメータ a_ε, a_H があつて

$$G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda G(\varepsilon, H) \quad (\text{A.6-9})$$

がすべての λ に対して成立することである。重要なことは、以下に示すように、スケール仮説それ自身ではパラメータ a_ε と a_H の値を確定できないが、すべての臨界指数が a_ε と a_H の二つのスケールパラメータだけで記述できるということである。(A.6-9)式の両辺を H に関して微分すると

$$\lambda^{a_H} \partial \{G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H)\} / \partial (\lambda^{a_H} H) = \lambda \partial G(\varepsilon, H) / \partial H \quad (\text{A.6-10})$$

$M = -\partial G / \partial H$ であるから(A.6-10)式は

$$\lambda^{a_H} M(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda M(\varepsilon, H) \quad (\text{A.6-11})$$

に等しい。臨界点近傍の磁化に関して二つの臨界指数が定義されている。指数 β は $\varepsilon \rightarrow 0$ ($H = 0$)の振舞いに、指数 $1/\delta$ は $H \rightarrow 0$ ($\varepsilon = 0$)の振舞いにそれぞれ関するものである。まず $H = 0$ の場合を考える。(A.6-11)式は

$$M(\varepsilon, 0) = \lambda^{a_H - 1} M(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, 0) \quad (\text{A.6-12})$$

となる。(A.6-12)式は、すべての λ に対して成立するから、 $\lambda = (-1/\varepsilon)^{1/a_\varepsilon}$ という特別な場合にももちろん成立しなければならない。したがって、

$$M(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{(1 - a_H)/a_\varepsilon} M(-1, 0) \quad (\text{A.6-13})$$

を得る。一方、 β は $\varepsilon \rightarrow 0^-$ のとき $M(\varepsilon, 0) \sim (-\varepsilon)^\beta$ と定義されているから(A.6-13)より

$$\beta = \frac{1 - a_H}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-14})$$

が導かれる。つぎに、 $\varepsilon = 0$ の場合を考える。(A.6-11)式で $\varepsilon = 0$ とおき $H \rightarrow 0$ とすると

$$M(0, H) = \lambda^{a_H - 1} M(0, \lambda^{a_H} H) \quad (\text{A.6-15})$$

となる。同じようにすべての λ について成り立つから $\lambda = H^{-1/a_H}$ とすると、

$$M(0, H) = H^{(1 - a_H)/a_H} M(0, 1) \quad (\text{A.6-16})$$

となる。 δ は $H \rightarrow 0$ のとき $M(0, H) \sim H^{1/\delta}$ と定義されるから(A.6-16)式より

$$\delta = \frac{a_H}{1 - a_H} \quad (\text{A.6-17})$$

方程式(A.6-14),(A.6-17)をスケール・パラメータ a_ε と a_H について解くと

$$a_\varepsilon = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\delta + 1}, \quad (\text{A.6-18})$$

$$a_H = \delta \frac{1}{\delta + 1}, \quad (\text{A.6-19})$$

となる。

以下ギブス・ポテンシャルのこれ以外の様々な偏微分を考えることにより種々の指数が求められる。 H に関して2階微分すると

$$\lambda^{2a_H} \chi_T(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda_{\chi_T}(\varepsilon, H) \quad (\text{A.6-20})$$

となる。ここで、 $H = 0$ として $\lambda = (-\varepsilon)^{-1/a_\varepsilon}$ とすると(A.6-20)式は

$$\chi_T(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{-(2a_H - 1)/a_\varepsilon} \chi_T(-1, 0) \quad (\text{A.6-21})$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ では $\chi_T(\varepsilon, 0) \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ であるから

$$\gamma' = \frac{2a_H - 1}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-22})$$

を得る。未知のスケール・パラメータとしては a_H と a_ε の二つしかないので、指数 γ' の値は β および δ の値とは独立でなく、(A.6-18), (A.8-19)を(A.6-22)に代入することで

$$\gamma' = \beta(\delta - 1) \quad (\text{A.6-23})$$

を得る。これはウィドム不等式を等式としたものに一致する。また、(A.6-20)において $\lambda = \varepsilon^{-1/a_\varepsilon}$ とおけば

$$\gamma = \frac{2a_H - 1}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-24})$$

が得られダッシュの付いた指数と付かない指数間の関係式

$$\gamma' = \gamma \quad (\text{A.6-25})$$

が得られる。

ギブス・ポテンシャルは温度に関しても微分可能である。温度に関する2階微分より比熱が与えられるから、

$$\lambda^{2a_\varepsilon} C_H(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda C_H(\varepsilon, H) \quad (\text{A.6-26})$$

を得る。ここで、 $H = 0$ とおき $\lambda = (-\varepsilon)^{-1/a_\varepsilon}$ とすると

$$C_H(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{-(2a_\varepsilon - 1)/a_\varepsilon} C_H(-1, 0) \quad (\text{A.6-27})$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0^-$ では $C_H \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$ であるから

$$\alpha' = 2 - \frac{1}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-28})$$

を得る。また $H = 0$, $\lambda = \varepsilon^{-1/a_\varepsilon}$ とおき $\varepsilon \rightarrow 0^+$ では $C_H \sim \varepsilon^{-\alpha}$ であることから

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-29})$$

を得る。(A.6-28)および(A.6-29)式より比熱の臨界指数に関する関係式

$$\alpha' = \alpha \quad (\text{A.6-30})$$

が得られる。さらに、(A.6-18)および(A.6-28)式よりグリフィス不等式の等式部

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) = 2 \quad (\text{A.6-31})$$

が得られる。(A.6-23)および(A.6-29)式から等式部のみが成立するラッシュブルック不等式

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2 \quad (\text{A.6-32})$$

が得られる。

参 考 ($\alpha < 0$ の場合) (Kita, 1988)

ここまでの議論は、帯磁率、比熱共に T_c で発散するとして進めてきた。ところが、3次元ハイゼンベルグモデルでは、実験においても理論計算によっても比熱の臨界指数 α は負の値を取り、発散しないことが示されている。したがって、スケール法則を考える場合に比熱については注意が必要である。

いま、比熱が臨界指数 α で表されるとすると、比熱を修正項を含めて表すと、

$$C = C_0 + A|\varepsilon|^{\alpha'} \{1 + B|\varepsilon|^{\beta_1} + D|\varepsilon|^{\beta_2} + \cdots\} \quad (\text{A.6-33})$$

と表すことができる。ただし、 $0 < x_1 < x_2$ である。ここで、 $\alpha' > 0$ の場合、 $|\varepsilon|^{\alpha'} > |\varepsilon|^{\alpha' + x_1} > |\varepsilon|^{\alpha' + x_2}$ であるから比熱は発散し、これまでの議論がそのまま使える。一方、 $-1 < \alpha' < 0$ の場合、比熱は発散せず、 $T = T_c$ で有限の値 C_0 となる。ただし、第2項 $A|\varepsilon|^{\alpha'}$ は変化が一番激しい項になる。

いま(A.6-26)式に戻って考えると $\varepsilon \rightarrow 0^-$ では $C_H = C_0$ となり、指数の比較ができない、そこで、もう一度(A.6-26)式を温度で微分すると、

$$\lambda^{3a_\varepsilon} \frac{\partial C_H(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H)}{\partial (\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon)} = \lambda \frac{\partial C_H(\varepsilon, H)}{\partial \varepsilon} \quad (\text{A.6-34})$$

を得る。ここで、 $H = 0$, $\lambda = (-\varepsilon)^{-1/a_\varepsilon}$ とし、 $D(\varepsilon, H) = \frac{\partial C_H(\varepsilon, H)}{\partial \varepsilon}$ とおくと、

$$(-\varepsilon)^{-3} D(-1, 0) = (-\varepsilon)^{-1/a_\varepsilon} D(\varepsilon, 0) \quad (\text{A.6-35})$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0^-$ では $D(\varepsilon, H) \sim (-\varepsilon)^{-\alpha' - 1}$ であるから、

$$\alpha' = 2 - \frac{1}{a_\varepsilon} \quad (\text{A.6-36})$$

がやはり得られ、これは、(A.6-28)と同じであるから、(A.6-31), (A.6-32)式についてはこの場合も同じように成立することになる。

(2) 静的相関関数のスケール

前節ではギブス・ポテンシャルの同次性を仮定し、数学的構造を議論してきたが、同次性を与える明確な根拠を示してはいない。Kadanoffはこのスケール仮説に直感的解釈を加えスケール仮説の正当性および、スケールの物理的なイメージを与えた。

簡単のためにIsingモデルの強磁性体

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - mH \sum_j \sigma_j; \quad \sigma_j = \pm 1 \quad (\text{A.6-37})$$

を考え、1辺が La_0 のセルに分割する。 La_0 は相関距離 ξ よりも小さく、原子間距離 a_0 より大きい任意の長さとする。すなわち、

$$a_0 \ll La_0 \ll \xi. \quad (\text{A.6-38})$$

各セル a におけるスピン σ_r の代表値を μ_a とする。無次元化した磁場

$$h = \mu_B H / k_B T \quad (\text{A.6-39})$$

を用いると、セルの代表スピンの働く有効磁場 h' はセルの大きさに依存するから、

$$h' = L^x h \quad (\text{A.6-40})$$

とおくことにする。 x は適当な指数である。温度差 ε についても同様にセルの有効温度差 ε' が

$$\varepsilon' = L^y \varepsilon \quad (\text{A.6-41})$$

のように変換されたとする。状態方程式を

$$\langle \mu \rangle = F(\varepsilon', h) \quad (\text{A.6-42})$$

とかくとセルスピン μ の状態方程式も同型、すなわち

$$\langle \mu \rangle = F(\varepsilon', h') \quad (\text{A.6-43})$$

になると期待される。これがスケール仮説の物理的内容である。 $\langle \sigma \rangle$ と $\langle \mu \rangle$ は同じ物理量を見方を変えたにすぎないから互いに比例関係にあることは明白である。ゼーマンエネルギーのスケール不変性

$$aL^d h = \mu h' \quad (\text{A.6-44})$$

を用いると、

$$\langle \sigma \rangle = L^{x-d} \langle \mu \rangle \quad (\text{A.6-45})$$

の関係が導かれる。これより、

$$F(\varepsilon, h) = L^{x-d} F(L^y \varepsilon, L^x h) \quad (\text{A.6-46})$$

が得られる。Lは(A.6-38)を満たす任意の変数であるから、(A.6-46)式の解は

$$\langle \sigma \rangle = F(\varepsilon, h) = \frac{h}{|h|} |\varepsilon|^{(d-x)/y} f\left[\frac{\varepsilon}{|h|^{y/x}}\right] \quad (\text{A.6-47})$$

で与えられる。ここで、 $f(x)$ はスケーリング関数で、因子 $h/|h|$ は磁場の反転に対して $\langle \sigma \rangle$ の符号も反転するように挿入した。これより前節と同じように臨界指数を求めると

$$\beta = \frac{d-x}{y} \quad (\text{A.6-48})$$

が得られる。 x と y は基本的なパラメータであり、これが分かるといろいろな物理量の臨界指数が求まる。同様にして次のスケーリング関係式を容易に求めることができる。

$$\alpha = 2 - \frac{d}{y}, \quad \gamma = \frac{2x-d}{y}, \quad \delta = \frac{x}{d-x}. \quad (\text{A.6-49})$$

このように多くの臨界指数が二つの独立なパラメータ x と y によって表されるから先に述べた臨界指数間のスケーリング関係式（不等式）が等式として求まる。

謝 辞

本論文を締めくくるに当たり、「ランダム系の相転移」という大変興味深いテーマを与えていただいた指導教官であり人生の師である筑波大学物理工学系教授田崎明先生に深く感謝いたします。思えば、大学3年の時、先生の研究室の居候を決め込んでから9年の年月が流れ、その間学生結婚や工学研究科の中途退学等を経たにもかかわらず、本研究をまとめることができましたのは、一重に先生の暖かいご指導と励ましのおかげであると感謝いたします。

偉大なる先輩であり、研究の師である筑波大学物理工学系喜多英治先生に深く感謝いたします。先生には、研究生として筑波大学に来られたときから研究の手ほどきを受け、本研究初期の物性研での寝食を共にした徹夜の実験を初めとして、これまでの研究における良き師として、更には良き兄として日々の生活および人生の相談に乗っていただき心より感謝いたします。

本研究を進めるに当たり実験は元より理論面に於いても終始幅広いご指導ご助言をいただき、本論文をまとめるに当たり忍耐強いご教授ご助言をいただいた大阪大学理学部物理学教室の白鳥紀一先生に心より感謝いたします。試料の合成法をご教授いただき、本論文をまとめるに際して貴重なご指導ご助言をいただいた早稲田大学理工学部物理学教室教授近桂一郎先生に心より感謝いたします。

初期に物性研の交流法比熱測定装置をお借りして実験を行った際に、便宜を図っていただいた現在HOYA株式会社の生嶋明教授および、装置の使用法をご指導いただいた現在New York州立大学の鈴木正継博士に感謝します。筑波大学に於ける交流法比熱測定装置を組み上げるに際して、ご助力・ご支援をいただいた現在秩父セメントCTCの秋濱良三博士、現在住友3Mの三枝紀雄博士に感謝いたします。

物性研での実験において試料の合成・加工をお願いし、夜中手弁当で駆けつけてくれた早稲田大学の現在博士課程に在学中の池田直君ありがとう。筑波大学において試料の合成及び、常磁性磁化率の測定に協力してくれた現在新日鉄の村里道久君ありがとう。筑波大学田崎研の皆さん、解析のために教育用計算機を快く使わせていただいた信州大学工学部情報工学科の皆さんに感謝いたします。

現在私が勤務している信州大学工学部情報工学科教授松本光功先生には、本研究の解析にかかわる作業を1つの研究テーマとして快く認めていただいたと共に、暖かい励ましをいただき心より感謝いたします。

そして、9年前に磁気の魅力が夢中になって話した時の聞き手であり、現在は私を励ましそして私の健康に気を配ってくれる妻かおるに心から感謝します。

1988年 12月 榮岩 哲二

参考文献

- Abe R. 1977, "Critical Behavior of Annealed Random Spin System at $n=-2$," Prog. Theor. Phys. **58** 1722
- Abe R. 1978, " $1/n$ Expansion for Weakly Random System," Prog. Theor. Phys. **59** 742
- Abe R. 1978, "Scaling Function for Equation of State," Prog. Theor. Phys. **59** 1478
- Ideura K., Okabe Y. and Abe R. 1981, Prog. Theor. Phys. **65** 1179
- Bevington P.R. 1969, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" (McGraw-Hill, New York) Chap.7.1
- Bohn H.G. and Zinn W. 1980, "Neutron Scattering of Spin Wave and Exchange Interactions in Ferromagnetic EuS," Phys. Rev. **B22** 5447
- Bohn H.G. and Kollmar A. and Zinn W. 1984, "Spin dynamics in the cubic Heisenberg Ferromagnet EuS," Phys. Rev. **B30** 6504
- Griffiths R.B. 1965, "Thermodynamic Inequality near the Critical Point for Ferromagnets and Fluids," Phys. Rev. Lett. **14** 623
- Grinstein G. and Luther A. 1976, "Application of the renormalization group to phase transitions in disordered systems," Rhys. Rev. **B13** 1329
- Hatta I. and Ikushima A. 1981, "Studies on Phase Transitions by AC Calorimetry," Jpn. J. Appl. Phys. **20** 1995
- Ikeda S. and Ishikawa Y. 1980, "Critical Phenomena in Amorphous Ferromagnetic Alloys 1. Specific Heat Measurement," J. Phys. Soc. Jpn. **49** 950
- Kasuya T. 1970, "Exchange Mechanisms in Europium Chalcogenides," IBM J. Res. Dev. **14** 214
- Kawakami M., Lutgemeier H, Bohn H.G. and Fisher K. 1983, "NMR of EuSe Single Crystals," J. Magn. Magn. Mater. **31-34** 425
- Kawasaki K., Hamamura C. and Omichi Y. 1987, "Specific Heat of Insulating $\text{Eu}_p\text{Sr}_{1-p}\text{S}$," J. Phys. Soc. Jpn. **56** 2275
- Kawasaki K. 1988, private communication
- Kita E. 1988, private communication
- Klein U.F., Wortmann G. and Kalvius G.M. 1976, "High-Pressure Mossbauer Study of Hyperfine Interactions in Magnetically Ordered Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuTe," J. Magn. Magn. Mater. **3** 50

- Kornblit A., Ahlers G. and Buehler E. 1975, "Heat capacity of EuO near the Curie temperature," Phys. Rev. **B11** 2678
- Kornblit A., Ahlers G. and Buehler E. 1978, "Heat capacity of EuS near the ferromagnetic transition," Phys. Rev. **B17** 282
- Lederman F.L. and salamon M.B. 1974, "Experimental verification of scaling and test of the universality hypothesis from specific-heat data," Phys. Rev. **B9** 2981
- MaGuire T.R., Argyle B.E., Shafer M.W. and Smart J.S. 1963, "Magnetic Properties of Some Divalent Europium Compounds," J. Appl. Phys. **34** 1345
- Maletta H. and Felsch W. 1979, "Insulating spin-glass system $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$," Phys. Rev. **B20** 1245
- Maletta H. and Felsch W. 1980, "Magnetic Correlations in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ and the Ferromagnet-Spin Glass Transition," Z.Phys. **B37** 55
- Maletta H., Aeppli G. and Shapiro S.M. 1983, "Spin Correlations near the Ferromagnetic—Spin Glass Crossover in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$," J. Magn. Magn. Mater. **31-34** 1 367
- Masset F. and Callaway J. 1970, "Spin-Wave Spectrum and Magnon Contribution to the Specific Heat of EuTe," Phys. Rev. **B2** 3657
- McWhan D.B., Souers P.C. and Jura G 1966, "Magnetic and Structural Properties of Europium Metal and Europium Monoxide at High Pressure," Phys. Rev. **143** 385
- Mizoguchi T., Ueda N., Yamauchi K. and Miyajima H. 1973, "Critical Behavior of an Amorphous Ferromagnet near the Curie Point," J. Phys. Soc. Jpn. **34** 1691
- Rosenbaum R.L. 1968, "Some Properties of Gold-Iron Thermocouple Wire," Rev. Sci. Instrum. **39** 890
- Rushbrooke G.S. 1963, "On the Thermodynamics of the Critical Region for the Ising Problem," J. Chem. Phys. **39** 824
- Rushbrooke G.S., Baker G.A.Jr. and Wood P.J. 1974, "Phase Transitions and Critical Phenomena," edited C.Domb and M.S.Green (Academic Press, London) Chap.5, p.245
- Scherzberg A., Maletta H. and Zinn W. 1981, "Specific Heat of Diluted Ferromagnets $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$," J. Magn. Magn. Mater. **24** 186
- Siratori K., Kohn K., Suwa H., Kita E., Tamura S., Sakai F. and Tasaki A. 1982, "Magnetic Equation of State in a Substitutionally Random Ferromagnet, $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$," J. Phys. Soc. Jpn. **51** 2746.
- Westerholt K. and Bach H. 1981, " $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$: A Model System for Studying Competing Magnetic Interactions," Phys. Rev. Lett. **47** 1925

Westerholt K. and Bach H. 1982, "Mictomagnetic $\text{EuS}_y\text{Se}_{1-y}$ Compounds," J. Phys. **F12** 1227

Westerholt K. and Sobotta G. 1983, "Critical exponents of the ferromagnetic solid solution system $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$," J. Phys. **F13** 2371

Westerholt K., Bach H. and Romer R. 1984, "Critical Exponents of Diluted Heisenderg Ferromagnets," J. Magn. Magn. Mater. **45** 252

Wood D.W. and Dalton N.W. 1967, "Ferromagnetic Curie Temperatures of the Heisenberg Model with Next-Nearest-Neighbor Interactions," Phys. Rev. **159** 384

Wosnitza J. and Lohneysen H.V. 1988, "Critical exponents of the specific heat of $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$," ICM88 preprint

本河光博, "簡易温度制御装置の製作," 大阪大学低温センターだより

不破敬一郎, 原口絃无編集, "ICP発光分析," (南江堂, 東京, 1980)7章, p97

小林典男, 能登宏七, "熱緩和法による微少試料の熱容量測定法," 日本物理学会誌 **37** (1982) 945

栄岩哲二, "簡易型GP-IBスキャナーの製作," 固体物理 **22** (1987) 40

参考図書

阿部, "ランダム系の物理学" 米沢, 阿部, 小口, 長谷田編集 (培風館, 1981) 14章

宮谷和雄, "新しい応用磁気 2," (ラテイス, 東京, 1980)4章, p101

中川康昭, 田崎明, "磁気," 近角聡信編集 (共立出版, 東京, 1968)12章, p263

小口武彦, "磁性体の統計理論," (裳華房, 東京, 1982)

金森順次郎, "磁性," (培風館, 東京, 1969)

鈴木増雄編集, "統計力学の進歩," (裳華房, 東京, 1981)

Stanley著松野浩一郎訳, "相転移と臨界現象," (東京図書, 東京, 1974)

公表論文目録

- (1) 乾式法によるCo—P高保磁力磁気記録媒体の開発
研究報告「放送に関する技術の研究・開発」No.10 (1986) p103-107
松本, 栄岩, 森迫, 土屋
- (2) 遷移金属—リン合金蒸着薄膜の磁気特性
電子通信学会技術報告 CPM86-49 (1986) 27-33
栄岩, 松本
- (3) 簡易型GP-IBスキャナーの制作
固体物理 22 (1987) p40-42
栄岩
- (4) Low Temperature Characteristics of GaAs FET(3SK97, 3SK121) for UHF SQUID
Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1987) pp161-162
T.Takeda, T.Haeiwa, E.Kita and A.Tasaki
- (5) 試料振動形磁力計の基本設計
信州大学工学部紀要 62 (1987) pp11-20
松本, 栄岩
- (6) 高感度試料振動形磁力計の試作
信州大学工学部紀要 62 (1987) pp21-32
栄岩, 坂口, 松本
- (7) イオンビーム照射を併用した窒化Co蒸着薄膜の形成
日本応用磁気学会誌 12 (1988) pp325-328
栄岩, 松本
- (8) (Fe,Co)-P Thin Films Prepared with a Reactive Evaporation Method
IEEE Trans. Magn. MAG-24 (1988) pp2055-2059
T.Haeiwa M.Matsumoto
- (9) Calorimetric Study of Critical Phenomena in the Diluted Random Ferromagnet,
 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$
J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) pp3381-3390
T.Haeiwa, E.Kita, K.Siratori, K.Kohn and A.Tasaki
- (10) Ba-Ferrite Thin Films by Pyrolysis Process
Proceeding of ICF-5 (1988) to be published
M.Matsumoto, A.Morisako and T.Haeiwa
- (11) Fe/Al積層膜の磁気特性
日本応用磁気学会誌に投稿済み
坂口, 栄岩, 松本
- (12) Structural and Magnetic Properties of Compositionally Modulated Fe-Al Films
投稿準備中
T.Haeiwa, S.Sakaguchi and M.Matsumoto

学会発表目録

発表題名

発表学会・年

-
- | | |
|---|--------------------------|
| (1) $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の臨界比熱 | 日本物理学会第37回年会(1982) |
| (2) $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の臨界比熱 | 日本物理学会分科会(1983) |
| (3) $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ の臨界比熱 | 日本物理学会分科会(1984) |
| (4) Co-P蒸着膜の磁気特性 | 電子通信学会総合全国大会(1985) |
| (5) Pガス中蒸着法による $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{P}$ 薄膜の磁性 | 電子通信学会半導体・材料部門全国大会(1985) |
| (6) $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{P}$ 薄膜の磁気特性 | 電子通信学会総合全国大会(1986) |
| (7) 遷移金属-リン合金蒸着薄膜の磁気特性 | 電子通信学会電子部品・材料研究会(1986) |
| (8) (Fe, Co) -P蒸着薄膜の磁気特性 | 第10回日本応用磁気学会(1986) |
| (9) $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{P}$ 薄膜媒体の録再特性 | 電子情報通信学会総合全国大会(1987) |
| (10) イオンビーム照射を併用した窒化コバルト蒸着薄膜の形成 | 第11回日本応用磁気学会(1987) |
| (11) IRD法で作成した Co_xN 薄膜の熱安定性 | 電子情報通信学会春季全国大会(1988) |
| (12) (Fe, Co) -P磁性薄膜の耐候性 | 第12回日本応用磁気学会(1988) |

< 学会発表(分担) >

- | | |
|--|----------------------|
| (13) UHF帯SQUIDの試作 | 日本物理学会分科会(1983) |
| (14) Co-Ni蒸着膜の磁気特性及び磁気抵抗効果 | 電子通信学会信越支部大会(1985) |
| (15) M-P系薄膜磁気記録媒体 | 電子通信学会信越支部大会(1985) |
| (16) 真空蒸着法による (Fe, Co) -P薄膜の磁気特性 | 電子通信学会信越支部大会(1986) |
| (17) 熱分解法によるBaフェライト薄膜の特性 | 電子情報通信学会信越支部大会(1987) |
| (18) 軟磁性薄膜用試料振動形磁力計の試作 | 電子情報通信学会信越支部大会(1987) |
| (19) IRD法によるCo窒化物薄膜の作製 | 電子情報通信学会信越支部大会(1987) |
| (20) MR素子を用いたクランプ式電流計の設計と試作 | 電子情報通信学会信越支部大会(1987) |
| (21) $\text{EuS}_{1-x}\text{Se}_x$ の磁気相転移 | 日本物理学会分科会(1987) |
| (22) Fe/Al積層膜の特性 | 第12回日本応用磁気学会(1988) |
| (23) 熱分解法によるBaフェライト薄膜 | 電子情報通信学会信越支部大会(1988) |
| (24) MR素子を用いた電流センサ | 電子情報通信学会信越支部大会(1988) |
| (25) In下地層上のCo薄膜の特性 | 電子情報通信学会信越支部大会(1988) |
| (26) Fe/Al組成変調膜の特性 | 電子情報通信学会信越支部大会(1988) |
-

筑波大学附属図書館



1 00920 05317 6

本学関係
