

【 27 】

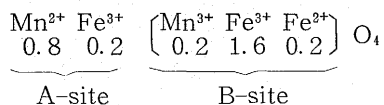
氏 名	安 岡 弘 志
	やす おか ひろ し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 99 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学位論文題目	Nuclear Magnetic Resonance of Mn⁵⁵ in Manganese Ferrite (マンガン・フェライトにおけるMn ⁵⁵ の核磁気共鳴)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 橋 勲 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生 授 教 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

主論文において、まず UHF 帯のパルス法（非定常法）NMR 装置の開発がなされている。これは Mn⁵⁵ の磁気能率が、従来 NMR が観測されている Fe⁵⁷, Cr⁵³ 等比べて 1 桁程大きいいため、共鳴周波数が UHF 帯に入るからである。また、パルス法を採用したのはスピン系の動特性を調べるためである。

サンプル (Mn Fe₂ O₄) は、第 1 部においては通常の ceramic 法（温度 1000~1200°C）で作ったもの (Mnf (D)) を、第 2 部では水溶液中で 100°C 程度の低温度で反応させて作ったもの (Mnf (W)) を使用した。

マンガン・フェライトは正スピネル様構造を持ち、Mn²⁺ の 80% は A-(tetrahedral) sites に存在することと飽和磁気能率は 4.6 μB であることが、Hastings と Corliss の中性子回折から確かめられている。これと Miller の研究とからイオン分布は



であると考えられる。

Mn²⁺ と Fe³⁺ とは 3d⁵, ⁶S 状態にあり、3d electronic moment は負の内部磁場を生じる。種々のフェライト内の Fe³⁺ について測定された内部磁場は殆ど同じ値で、約 -550 KOe at 0°K であるので、Mn²⁺ の内部磁場の値もこの値の付近であると期待される。

第一部の観測結果は次の様である。

(i) NMR 周波数 (ν) の温度 (T) に対する変化が 90°K~450°K の範囲で観測された。低温側で実験式は ν=ν₀ (1-1.85×10⁻⁵T^{3/2}) up to 270°K で与えられる。0°K に extrapolate すれば、594 MC/sec, すなわち内部磁場 563 KOe が得られる。Heeger と Houston は定常法で低温側 (up to 150°K) に類似の実験式を与えている。

(ii) NMR 周波数 (ν) の外部磁場 (H_o) に対する変化が、室温で 14KOe まで測定された。 H_o の効果は最初反磁場 (H_d) によって減殺され、 $H_o=3.5\text{KOe}$ 以上では、 ν は直線的に (1.0KC/secOe の割合で) 増加し、

$$\nu = \frac{\gamma_n}{2\pi} [H_n + (H_o - H_d)]$$

で与えられる。ただし、 γ_n は Nuclear gyromagnetic ratio である。

この実験結果は、負の内部磁場に対して、A-site に存在する (H_o と反平行の磁気能率を持つ) Mn^{2+} について期待されるものと一致する。 Mn^{55} が B-(octahedral) site に存在する (H_o に平行な磁気能率を有する) 場合には ν は H_o と共に減少する筈である。しかし、サンプル MnF(D) については、B-site に存在する Mn^{55} について期待される signal は観測されなかった。

(iii) 動特性については、種々の H_o の値において spin echo amplitude の rf pulse width (t_w) に対する変化を調べた。さて、外部から rf field (H_x) が加えられた時、原子核に働く effective field (H_1) の enhancement factor は、domain rotation を考える時、 $\gamma_1 (= \frac{H_1}{H_x}) = \frac{H_n}{H_a + H_o}$ で与えられる。ただし、 H_a は anisotropy field (180 Oe 程度) である。この場合、spin echo amplitude は γ_1^2 に比例するので、 H_o^{-2} に比例することが予想されるが、5KOe 以上における実測の結果はこれをよく示した。

第二部においては、サンプル MnF(W) について第1部におけると同様の観測が行なわれた。この場合、MnF(D) について観測された NMR の signal に相当するものの外に低周波側に subsidiary signal が観測され、この signal は、その周波数と H_o に対する変化の仕方とから、B-site に存在する Mn^{2+} によるものと考えられる。

spin echo decay times を使用して、概算を行なうと、A-site と B-site との Mn^{2+} 分布数の比が 8 : 1 になる。 ν の温度変化から、MnF(W) の Curie temperature は 770°K と推定される。MnF(D) の 573°K より高いのは、 Mn^{2+} の転移に伴って A, B 間の Fe-Fe interaction が強くなるためと考えられる。

参考論文は、種々の強磁性体について、 $\text{Fe}^{57}, \text{Cr}^{53}$ のパルス法 NMR による研究、および主論文の研究の前駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

強磁性体内における NMR の観測は microscopic な立場から現象をとらえるという意味において、磁性体の研究に新しい方向を与えている。

磁性体内の原子核は、周囲の電子との hyperfine interaction により、かなり大きい磁場 (内部磁場) を感じている。その磁気共鳴周波数を測定することにより、内部磁場の値を求め、周囲の電子状態を知ることができる。

安岡弘志は数年来 NMR を利用して、種々の磁性体化合物特にフェライトについて $\text{Fe}^{57}, \text{Cr}^{53}$ を調べて来た。研究を更に進めるために、主論文において、マンガン・フェライトについて、 Mn^{55} の NMR を観測した。そのために、まず UHF 帯において動作するパルス法 NMR 装置を開発した。これを使用し

て、spin echo の観測に成功し、マンガン・フェライトの磁氣的性質特にその metal ion の分布につき興味ある結果を得た。マンガン・フェライトは80%正スピネル構造を持ち、中性子回折等の結果からイオン分布が与えられている。

種々のフェライト内の Fe^{3+} について測定された内部磁場の値から A-site に存在する Mn^{2+} の内部磁場の値は -550KOe at 0°K 付近であると期待される。

観測結果は次の様である。NMR 周波数 (ν) の温度 (T) に対する変化は $\nu = \nu_0(1 - 1.85 \times 10^{-5} T^{3/2})$ up to 270°K で表示され、これは他の人の定常法による結果とほぼ一致している。

ν の外部磁場 (H_0) に対する変化は

$$\nu = \frac{\gamma_n}{2\pi} [H_n + (H_0 - H_d)]$$

で与えられる。ただし、 γ_n は Nuclear gyromagnetic ratio, H_n は内部磁場, H_d は反磁場である。

内部磁場は負であるが、 H_0 と反平行の磁気能率を有する Mn^{2+} at A-site については、 ν は H_0 と共に増加し、 H_0 と平行の磁気能率を有する Mn^{2+} at B-site については、 ν は H_0 の増加に対し減少する筈である。種々の H_0 の値において、spin echo amplitude の rf pulse width に対する変化を調べた。この場合、spin echo amplitude は enhancement factor の二乗に比例するので、domain rotation を考えた場合、 H_0^{-2} に比例することが予想される。 $H_0 = 5\text{KOe}$ 以上の実測はこれをよく示した。

以上は高温 ($1000^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$) で作ったサンプル Mn₂(D) についての観測であるが、低温 (100°C 付近) で作ったサンプル Mn₂(W) について同様の観測を行ない、Mn₂(D) については観測されなかった Mn^{2+} at B-site による signal も併せて観測した。その結果、Mn₂(W) では Mn^{2+} は B-site にも存在するという新しい重要な事実を示した。更に A-site, B-site への Mn^{2+} の分布を概算し、また、Curie temperature の変化について説明を与えた。

参考論文は主論文に関連を有し、種々の強磁性体についてパルス法 NMR を観測した種々の興味ある結果の報告である。

これを要するに、本論文は、電波分光学の分野に重要な知見を加え、また、興味ある成果を寄与している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。