

【 34 】

氏名	松 浦 基 浩 まつ うら もと ひろ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 148 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 6 月 21 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Nuclear Spin-Lattice Relaxation of Mn⁵⁵ in Ferrimagnetic Mn₄N (フェリ磁性 Mn ₄ N における Mn ⁵⁵ 核のスピナー格子緩和)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 橋 勲 教 授 富 田 和 久 教 授 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

強磁性体の核磁気緩和現象は非常に複雑で、実験条件にも左右され、明確な実験結果は得られていなかった。例えば、飽和からの磁化の回復は指数関数的でなく、rf field (H_x) や試料の作成条件にも依存し、従って、一定温度においても、測定されるスピナー格子緩和時間 (T_1) は広い範囲に分布している。

これの原因として、磁区壁の熱振動、スピナー拡散の影響が考えられる。

それ故に、磁区内の核の、磁区壁およびスピナー拡散の影響を受けない、スピナー格子緩和を観測し、緩和の機構を明らかにする事は意味のあることである。

強磁性金属の核のスピナー格子緩和は主として核と伝導電子との超微細相互作用によるものである。これについては守谷氏の理論がある。

申請者は、主論文において、Mn₄N の Mn⁵⁵ 核について観測を行なった。

以前、申請者等はこの試料について二本の共鳴線を観測し、それぞれを Mn₄N の単位格子内の Mn の二つの異なった位置すなわち、corner site (Mn-I) と face-center site (Mn-II) とに正しく assign を行なっておる。

すなわち、290°K において、Mn-I に対しては 117 MHz, Mn-II に対しては 34 MHz である。Mn-I の共鳴線は S/N 比が非常に良く、sharp であり、1 oe 程度の H_x で線全体を完全に飽和させることができる。従って、Mn-I については、磁区壁の影響およびスピナー拡散の存在しない状態で、 T_1 が精度よく (10%以内) 測定された。この場合、磁化の飽和からの回復は指数関数的であり、 T_1 は H_x , 外部磁場 (H_0) および試料の作成条件によらなかった。

T_1 の温度変化は温度 (T) 1.8°~77°K において

$$T_1 = 1.4 / T \text{sec}$$

77°K 以上において

T_1 : もっと急激に減少する。

このことから、緩和機構は二種類あるとして、

$$\left. \begin{aligned} 1/T_1 &= 1/T_{1L} + 1/T_{1H} \\ T_{1L} &= 1.4/T \text{ sec} \end{aligned} \right\} \text{ とすると}$$

300°K 以上では

$$T_{1H} \propto T^{-2} \text{ となる。}$$

低温領域の緩和は、伝導電子の核との超微細相互作用による非弾性散乱によるものと考えられる。これについては守谷氏の理論的研究があり、これと実験結果とを比較すると 4S 伝導電子とのフェルミ型相互作用が大きく効いていること又 3d 伝導電子のフェルミ面での状態密度は他の種々の遷移金属に比べて、小さいことが判明した。

高温領域においては、緩和はボーズ粒子である所のフォノンおよびマグノンの非弾性散乱によるものと考えられ、又相互作用としては、超微細相互作用および電気四重極相互作用が考えられる。これらの組合せによって出来る種々の過程のうちどれが最も有力であるかは、実験的に定めることが出来なかったので、計算によって、各過程の T_1 の相対値の比較を行なった。この場合、 T_1 の表式は、超微細相互作用のマグノン過程についての守谷氏の表式以外は、すべて前者にならって導出したのである。

その結果、着目している核と磁性イオンとの異方的超微細相互作用による 2 マグノン過程が最も有力であることが判った。又 T_1 の絶対値の推定値と実験値との差については、双極子相互作用に若干の共有結合性を取り入れると十分に説明がつくことを指示し、このような機構が当面の緩和現象について支配的であると結論した。

参考論文その 1 は、 Co^{59} の強いスピン・エコーを初めて観測し、 T_1 , T_2 を測定し、スピン拡散の存在を示したものである。

その 2 は、リシューム・フェライト中の Fe^{57} の二つの位置に対応して二本の共鳴線を観測した。その 3 は、寄生強磁性を持つ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の NMR を初めて観測し、信号は磁区内の核によるものであることを明確にし、緩和現象は磁区壁の熱振動に影響されることを示した。その 4 は、ニッケル・フェライトおよびニッケル亜鉛フェライトにおける Fe^{57} の NMR をパルス法を用いて初めて観測した。その 5 は、UHF 帯のパルス法 NMR 装置を開発したものである。その 6 は、 Mn_4N について他の人により観測されていた一本の共鳴線の他に更に一本の共鳴線を見出し、前者の線の assignment の誤を訂正した。その 7 は、秩序状態と常磁性状態とが整然と共存すると言う現象を見出し、二次元磁性の問題を解く一つの足がかりを与えた。その 8 は、B 核についてスピン・エコーの変調を見出し、これが電気四重極相互作用によることとして解明した。その 9 は、その 7 の蟻酸マンガンの磁性の解明に寄与した陽子磁気共鳴の実験の報告である。

論文審査の結果の要旨

従来、強磁性体における核磁気共鳴の研究は、多くの人々によって行なわれ、特に内部磁場の研究は種々の物質の磁性の解明に有力な役目を果して来た。一方、核磁気緩和の研究は、核と磁性イオンとの動的な結合についての情報を得るのに極めて有効である。しかしながら、今までの強磁性体の緩和現象の実験

の結果は実験条件に左右され、明確な結果が得られていない。その原因は、観測にかかる核が磁区壁にもあり、磁区壁の熱振動が大きく影響すること、共鳴線の中が広くスピン拡散の効果が不可避であること等である。

従って、この原因が影響しない実験条件で、緩和機構を求めることは極めて意味のある問題である。

申請者は、試料として Mn_4N を選んだが、これは、 Mn_4N が簡単な結晶構造を持ち、容易に磁化が飽和されることと、参考論文その6に示す如く、sharp な共鳴線が一本は存在することを確認しているからである。

主論文において、 Mn_4N の Mn^{55} 核の二つの位置、すなわち、corner site (Mn-I) および face center site (Mn-II) に対する共鳴線に対して、緩和を観測し、詳細な検討を行なった。

Mn-I 線は S/N 比が良好で、sharp で enhancement も大きく、1 oe 程度の rf 磁場 (H_x) で完全に飽和されるので、これについては、 T_1 は磁区壁の熱振動およびスピン拡散の影響なく精密に測定された (10%以内)。Mn-II の線は非常に巾広く、スピン拡散の影響は不可避である。

Mn-I の T_1 の温度変化は、温度 (T) 1.8°K から 420°K にわたって行なわれた。

その結果から、緩和機構は二種類あるとして、

$$1/T_1 = 1/T_{1L} + 1/T_{1H}$$

とし、

$$1.8^\circ\text{K} \sim 77^\circ\text{K} \text{ では } T_{1L} = 1.4/T$$

$$300^\circ\text{K} \text{ 以上では } T_{1H} \propto T^{-2}$$

を導いた。

緩和は、低温度域では伝導電子の非弾性散乱によると考えられる。高温度域ではフォノンおよびマグノンの非弾性散乱によると考えられ、相互作用としては、超微細相互作用および電気四重極相互作用が考えられるので、これらの組合せのすべての過程を詳細に検討した。各過程についての T_1 の相対値を計算により比較した。

その結果、核と磁性イオンとの異方的超微細相互作用による、2 マグノン過程が最も有力であることと、又 T_1 の絶対値については双極子相互作用に若干の共有結合性を取り入れることにより十分説明が出来ることを示した。

この研究は強磁性体の核磁気緩和時間を、磁区壁の熱振動およびスピン拡散の影響のない状態で、非常に精度よく測定した初めての実験である。更に今まで Mn_4N の電子構造は余りよく判っていなかったが、申請者は 4s 電子は可成り伝導的であるが、3d 電子は他の遷移金属に比べ相当局所化しているという知見を提供している。又強磁性体において、スピン波励起による緩和機構を磁性核について実験的に見出したのは、これが初めてである。

参考論文は、主として強磁性体の磁性核の NMR のパルス法による研究であって、いずれも価値のあるものである。

これを要するに、申請者の論文は Mn_4N について強磁性体の核磁気緩和機構を、副次的と考えられる効果の影響のない状態で、観測検討し、 Mn_4N の緩和機構を解明し、併せて Mn_4N の電子状態について新知見を提供し、電波分光学の分野に重要な寄与を与えたものである。

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。