

磁 気 共 鳴

(N. M. R. , Mössbauer effect, Nuclear polarization)

阪大基礎工 朝 山 邦 輔

s-d 相互作用についてミクロな情報を提供する実験手段として磁気共鳴, Mössbauer effect,

Nuclear polarization 等がある。現在迄なされている実験結果及び問題点について述べる。

Frankel 等は¹⁾ Cu 中の Fe の Mössbauer effect の実験を行い Fe の moment が Fe 核に及ぼす hyperfine field, $H_{hf}(d)$ を測定した。

$H_{hf}(d)$ は Fe の $\langle S_z \rangle$ に比例するからこの測定により $\langle S_z \rangle$ の温度及び磁場依存性がわかる。Fe

の spin が理想的に paramagnetic であれば $\langle S_z \rangle$ は Brillouin 函数的に変化するはずである。Fig.(1) に示す様に $H_{hf}(d)$ は温度の高い所では Brillouin 函数に従うが低温になると著しくずれて来る。 $H_{hf}(d)$ は十分低温では飽和しているが, この飽和した $H_{hf}(d)$ は磁場とともに増加する。これは磁場により Compensation state がこわれて来る事を示している。温度的に飽和した $H_{hf}(d)$ を外部磁場に対して plot したのが Fig.(2) である。

H が小さい所では Kitchen 等の結果がある。 $H \rightarrow 0$ で moment がきえていく事を示している。

この種の実験が nuclear polarization でも行われている²⁾。Cu の中に ^{54}Mn をいれて γ emission の anisotropy より Mn 核の所の hyperfine

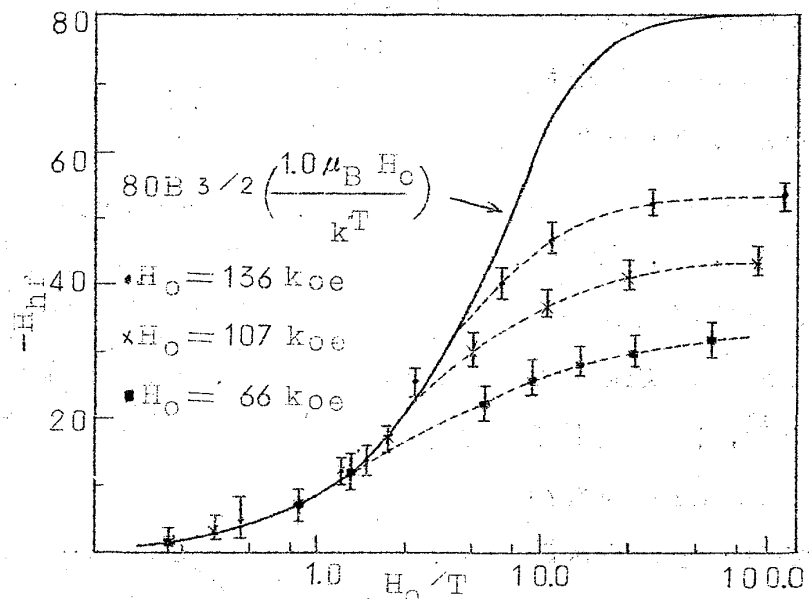


Fig.1. H_{hf} plotted as a function of H_0/T , for three values of H_0 . The solid curve is a Brillouin function for $J=3/2$, fitted to the data at high T (see text).

field をきめたものである。

Fig.(3) の様に低温に於て Brillouin 函数からのずれが見られる。これは T_K が 0.06°K 位の bound state が現われるからであるとされている。

又 Pt, Pd, 中に Fe をいれて Mössbauer effect の実験をすると³⁾, 4°K 以下で Brillouin 函数からずれるという報告がある。

一般に Mössbauer effect, nuclear polarization 等は moment が未だ十分に死んでいない, 従って $H_{hf}(d)$ があまり小さくない所では有効であるが $H_{hf}(d)$ が小さくなると測定が困難になる。このような場合は n.m.r. が有効になる。 $H_{hf}(d)$ が大きい領域では n.m.r. の測定は濃度と巾とのかね合いや, T_1, T_2 の関係で難かしくなる。

Brog 等は M., W., 中の ^{59}Co

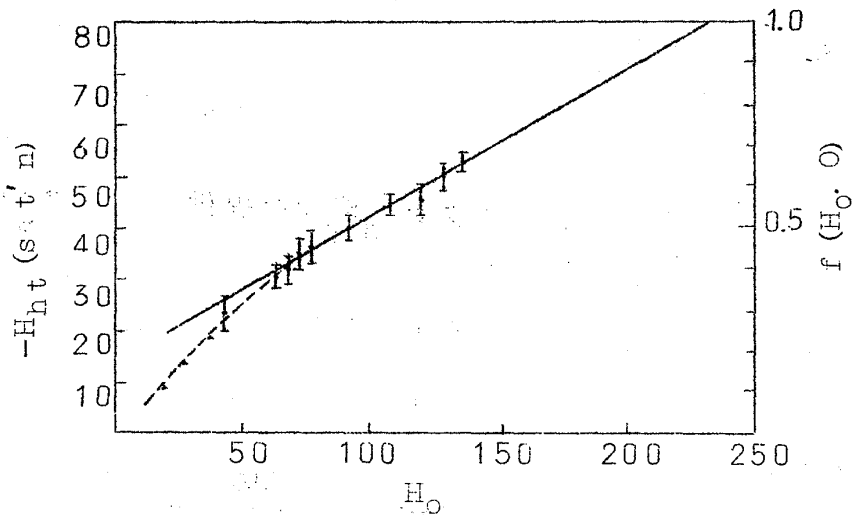


Fig.2. The saturation hyperfine field for various values of H_0 plotted as a function of H_0 . The solid curve is a linear extrapolation of the data to the theoretical full-moment hyperfine field (see text). The triangles are data points taken from Kitchens et al. (Refs. 11 and 18).

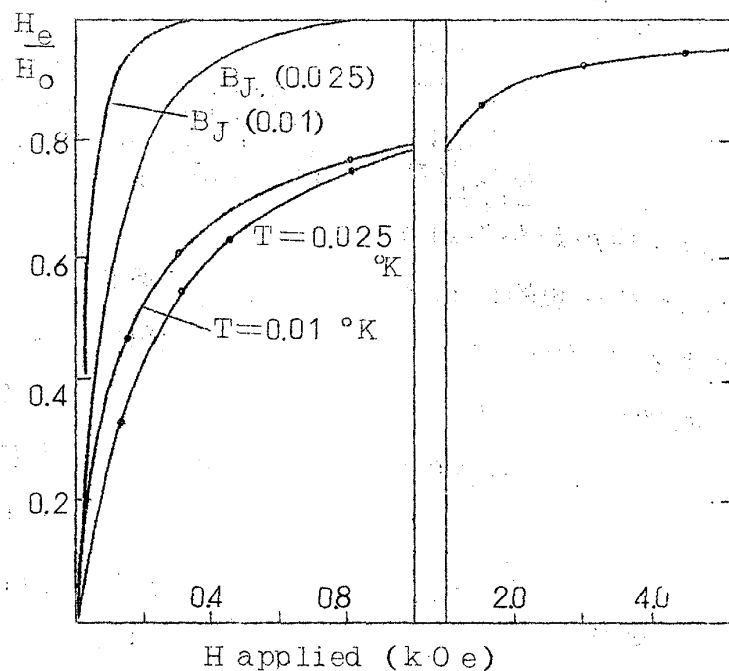


Fig.3. Normalized hyperfine field H_e/H_0 plotted as a function of applied magnetic field for $T=0.01$ and 0.025°K . The Brillouin functions for $J=\frac{5}{2}$ at the same two temperatures are given for comparison.

の n.m.r. を観測し⁴⁾ Knight shift, $K(T)$ と帯磁率, $X(T)$ の測定を行った。
Fig. 4 にこれを示す。

$$K(T) = C + V_{hf}^S(d) X(T) / \mu_B$$

($H_{hf}^S(d)$ は Saturated hyper-fine field である) という関係から $H_{hf}^S(d)$ をきめる事が出来る。

この様にして得られた $H_{hf}^S(d)$ の値は通常 ^{59}Co で報告されている。

$H_{hf}^S(d)$ に較べると Mo 中で 1 桁位, W 中で 2 桁位小さい。S 電子による (H) の shift への寄与があるのかもしれない。この実験は

20°K 以上で行われた。

Mo-Co の T_K は 20°K 位である。 $T_K \gg T$ の領域まで測定をのほして K と X がこの領域まで比例するかどうか調べる必要がある。

Narath 等⁵⁾ は Au-V の ^{51}V の n.m.r. を観測した。測定条件は 1~4°K, 10~50 KOe の温度, 磁場範囲であるから $T \ll T_K$, $H \ll H_K$ の領域で行われた事になる。

Fig. 5. の様に Knight shift は V の濃度 1% 以下の薄い所では -1.5% であるが濃度がますと (—)

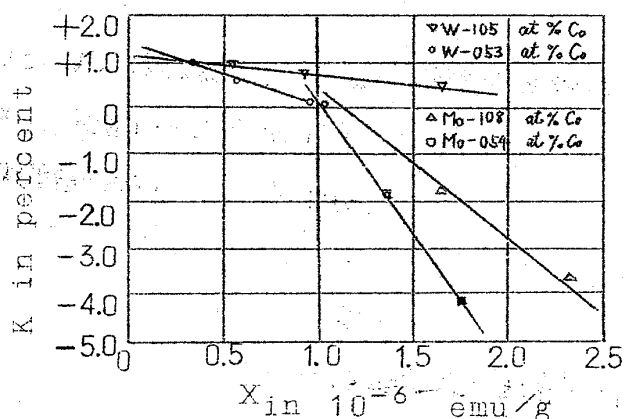


Fig. 4. ^{59}Co Knight shift vs bulk magnetic susceptibility in W-Co and Mo-Co alloys.

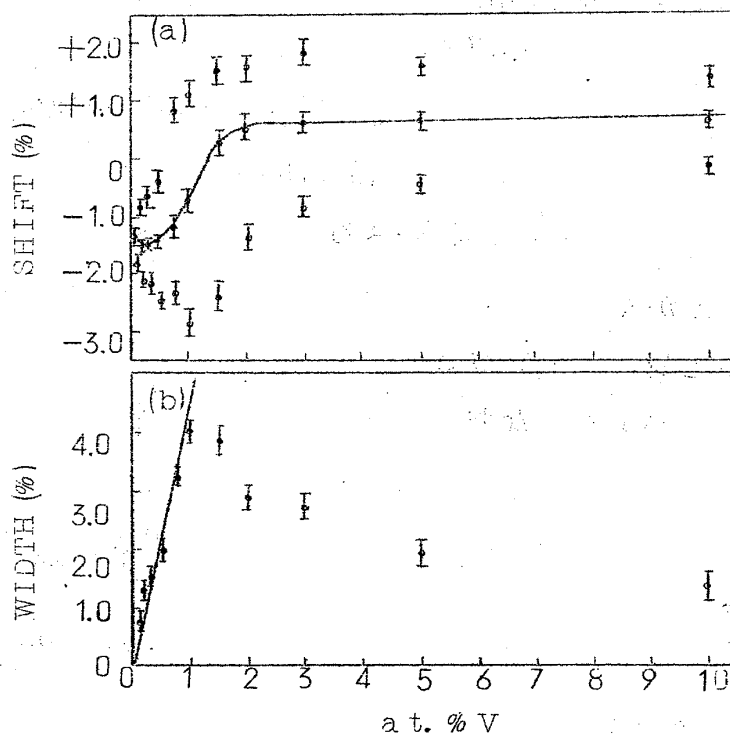


Fig. 5: (a) Plot of observed frequency shifts (computed relative to a reference $r/2\pi = 1.119 \text{ MHz/KOe}$) of the peak-intensity points, and the upper and lower half-intensity points (corrected for instrumental broadening) of the ^{51}V spin-echo amplitude envelopes as a function of vanadium concentration. The solid line is a smooth fit to the peak-intensity data. (b) Plot of the fractional full linewidths between half-intensity points as a function of vanadium concentration.

から(+)に変わり V metal 中の ^{51}V の Knight shift に近づく, この様な濃度変化の異常は帯磁率や電気抵抗には現われていない。普通 V の $H_{\text{hf}}^{\text{S}}(\text{d})$ は $-1.2 \times 10^5 \text{ Oe}$ 位であり Au-V の X を使うと -10% 位の Knight shift が期待される。実験値, -1.5% を説明するにはいろいろ原因が考えられる。即ち orbital shift の寄与, $H_{\text{hf}}^{\text{S}}(\text{d})$ がもっと小さい, X の増加分は周りの Au にも拡がっている, S 電子の(+)の分極等である。

1%以下の巾は R.K.K.Y. Oscillation では説明できぬ位大きい, d-moment 間の相互作用により(伝導電子を通じた)moment ののび方にばらつきがあり従って Knight shift にばらつきがあると考えると, 実験値の 37% 位迄は説明がつく。異常な濃度依存性についてはある程度以上の濃度になると non magnetic な V が出て来るのではないかといわれているが今の所よくわからない。

この様な static な測定と共に dynamical 情報を与える T_1, T_2 の測定も行われている⁶⁾。 T_1 は普通の Transition metal 中の値に比べると非常に短かく Knight shift 等の異常に対応していると思われる濃度変化がある。なお $T_1 T$ が一定かどうかははっきりしない。 T_1 に対するくわしい測定及び理論が期待される。

次に Au-V より T_K が更に高いと考えられる Cu-Co の ^{59}Co の n.m.r. もなされている⁷⁾。

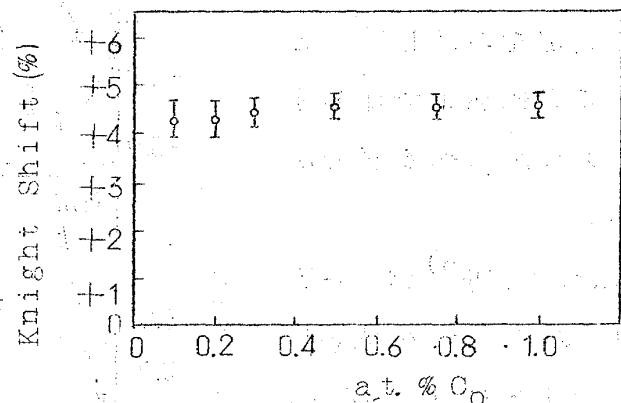


Fig. 6. Concentration dependence of the Knight shift of Co^{59} .

Fig. 6 に示す様に, Knight shift は温度 $1 \sim 4^\circ \text{K}$, 磁場 $10 \sim 50 \text{ KOe}$, 濃度 $0.1 \sim 1.0\%$ の領域で一定で $+4.5\%$ という値をとる。Cu-Co では低温に於ける信頼すべき X の測定がないのではっきりしないが高温で測定された X を延長して推定すると(+)数%の shift があってもよい。Au-V 同様 extra の(+)shift として種々原因が考えられるが何か本質的な(+)の寄与があるのかもしれない。 ^{59}Co の巾は eqQ によるものも大きい magnetic なものを取り出

すと母体の ^{63}Cu の中より広く, R.K.K.Y. oscillationでは説明できぬAu-Vの場合と同様の原因が考えられる。 T_1T は $1\sim 4^\circ\text{K}$ で $10\text{ msec } ^\circ\text{K}$ で普通 non magnetic と考えられている合金中のものより一桁程短い。

次にAl-Mnは T_K が高いというよりむしろ始めから non magneticではないかといわれている。 ^{55}Mn のKnight shiftは⁸⁾ $1.1\sim 2^\circ\text{K}$ で -2.7% である。Aoki-Ohtsuka⁹⁾による X を使って $H_{\text{hf}}^{\text{S}}(d)$ を計算すると -100 KOe 位になりE.S.R.から得られている Mn^{2+} の $H_{\text{hf}}^{\text{S}}(d)$ とよく合う。 T_1T は $20\text{ msec } ^\circ\text{K}$ ⁸⁾¹⁰⁾位でやはり短い。この様にして見ると(4)のshiftというものがbound stateに特徴的なものかもしれぬ。もっと例を多く調べる必要がある様に見える。この(4)のshiftについて, Heeger等は¹¹⁾Kondo-Appelbaumの理論を使ってimpurityの所の伝導電子の分極を計算し実験に合う値を出したが計算に誤りがあるそうである。理論的にこの様な寄与がどの程度あるかきめなければならない。

以上の実験はいずれもmomentを持っている核自身の所のhyperfine field が測定されたわけである。

Heeger等は¹¹⁾¹²⁾Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Mn, Cu-Coで ^{63}Cu のn.m.r.を測定した。これはmomentからずっと離れた所のCuのn.m.r.の中を測る。中の原因はR.K.K.Y. oscillationによるから中が $\langle S_z \rangle$ に比例し中から $\langle S_z \rangle$ の温度及び磁場依存性がわかる。この方法ではimpurityのすぐ近傍の ^{63}Cu は主にeqQによってとんでしまい観測にかからない。(momentが低温で十分生きている時は, 低温でmagneticな原因でとんでしまう) impurity からどれ位離れた所のものを見ているのかははっきりしないのであいまいさが残るけれども一方impurity自身のn.m.r.は感度, 巾, T_1 , T_2 , 等の関係であまり広い温度範囲で測定する事が難かしいのに対して, この場合 T_K の上下で広く測れるという利点がある。

Fig.7.はCu-Feの ^{63}Cu の中を $0.02\sim 0.5^\circ\text{K}$ で測定したもので点線で示したBrillouin函数(これは高温のSugawara¹³⁾の値にnormalizeさせたものである)より大きくずれている。

これ位の温度では巾は温度によらず磁場のみに依存する。磁場でsinglet state がこわれていく事を示している。

Fig.8. は巾のうち
で磁場に比例する部
分 ΔH^S の温度依存
性を示したもので
 ΔH^S は $(T+14^\circ\text{K})^{-1}$
に比例している。

Fig.9. は X と ΔH^S
の関係を示したもの
で X が ΔH^S に比例し
ている事は T_K の下
でも R.K.K.Y.os-
cillation が存在
することを表わす。

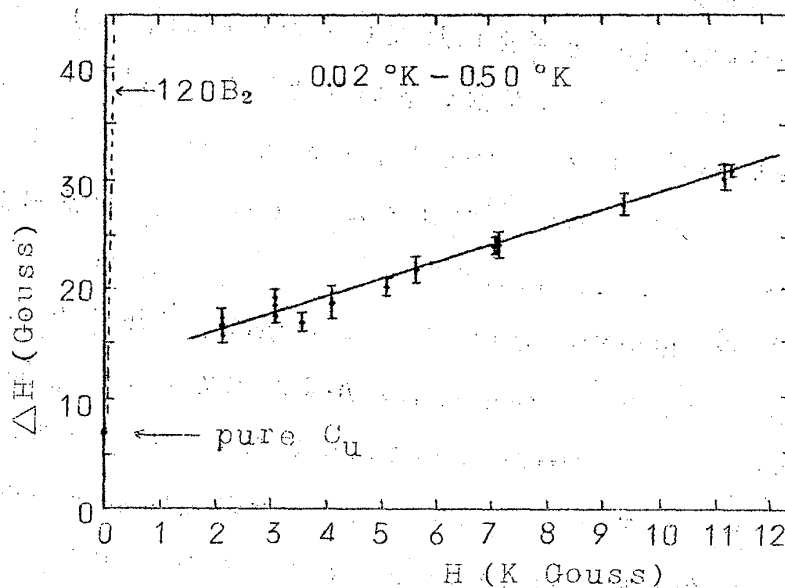


Fig.7. Peak-to-peak nmr linewidths for Cu^{63} in $\text{Cu}+0.076 \text{ at.}\% \text{ Fe}$. The dashed line is the initial slope of a spin-2 Brillouin function which saturates at 120 G.

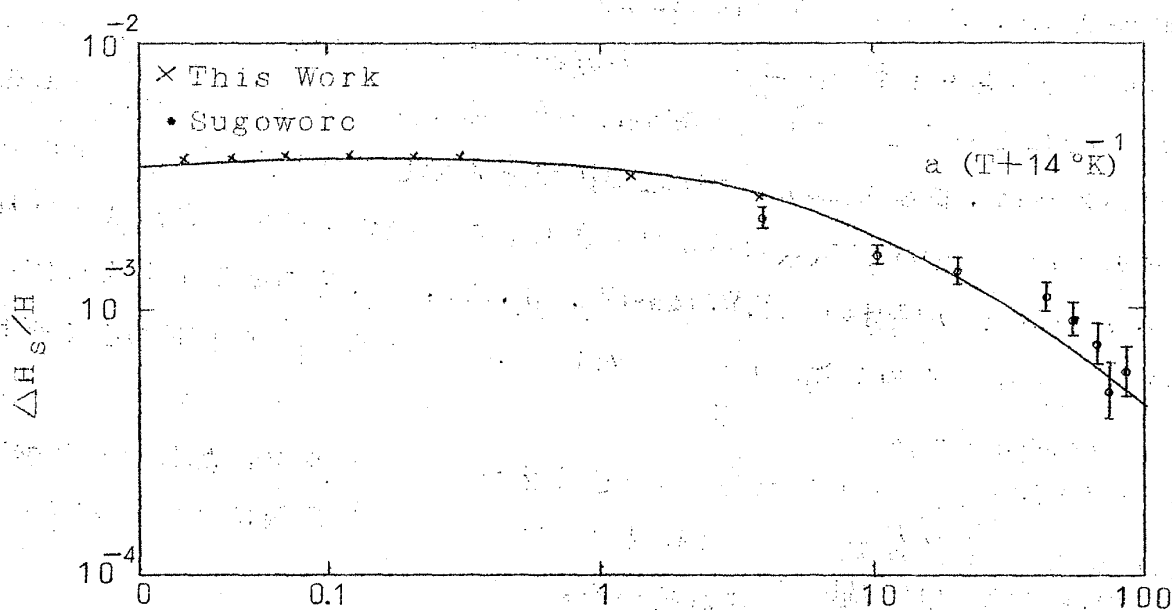


Fig.8 TEMPERATURE °K

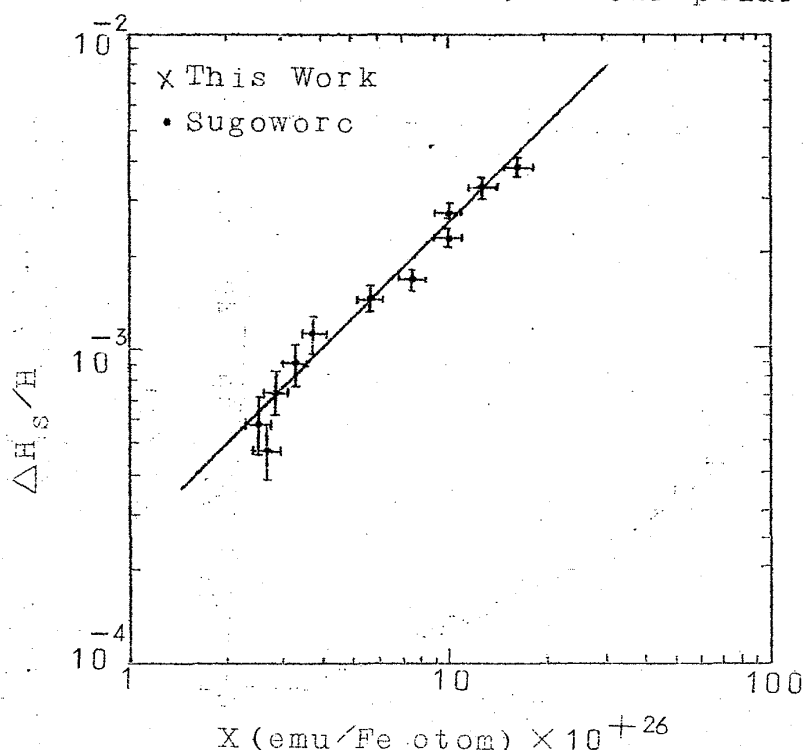


Fig.9. The impurity contribution to the linewidth as a function of the experimentally measured susceptibility for CuFe (with temperature as an implicit variable). The solid line has unit slope. The data indicate $\Delta H_s/H$ is proportional to X .

又 Fig.10 の様に巾の磁場変化をとると 20 K Oe あたりの上下で勾配が変わる。理由はわからない。

Cu-Cr の場合は, Fig.11 に示した様に $T_K = 1.4^\circ\text{K}$ と考えられる。

以上の様な実験では前述の如く impurity 近傍の伝導電子の分極が eqQ のために測定できない。従って, その様な目的のためには $I = \frac{1}{2}$ の核スピンのやるか, 又は単結晶を用いて eqQ の effect が巾にならない様にせねばならない。Rh-Co alloy で s-d anomaly があるかどうか分からぬが, 特殊な double resonance の方法を用いて¹⁴⁾ Co 近傍の ^{103}Rh の Knight shift が各 site で分離して測られている。 $(^{103}\text{Rh}$ は $I = \frac{1}{2}$ である) 結果は R. K. K. Y. Oscillation で説明されている。この様な方法が適用されればいろいろと information が得られるであろう。

久末等¹⁵⁾ は Cu-Co, Mn, Fe, Cr, 合金で Cu の n.m.r. の巾から s-d exchange, J , の大きさを計算した。この様にしてきめた J の大きさは T_K よりきめた J に較べると 1 桁近く大きい, 何か本質的な差があるのではないかと

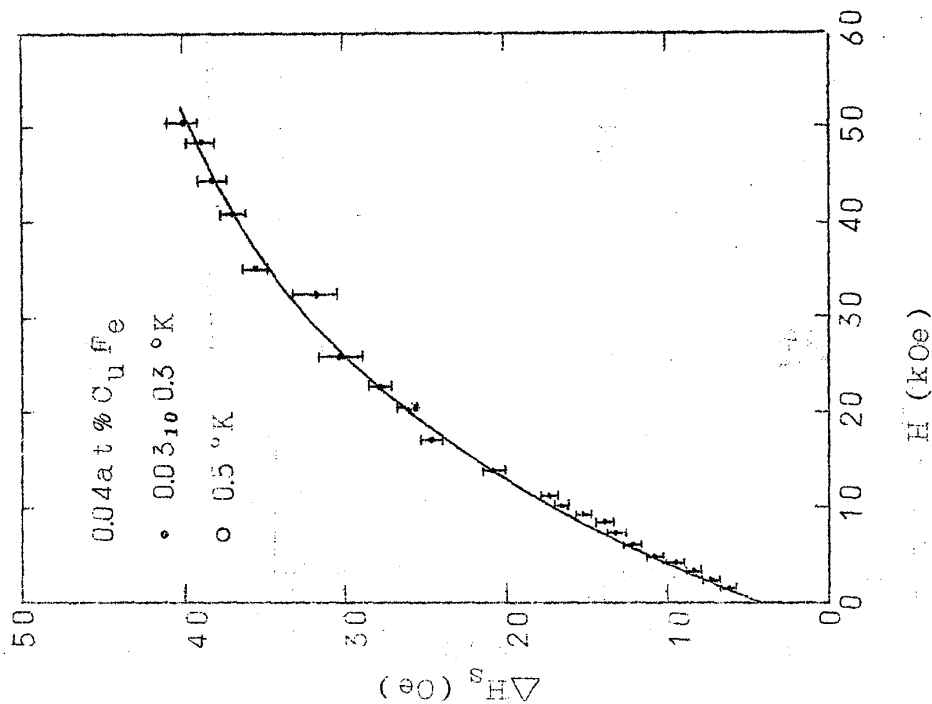


Fig. 10. Magnetic field dependence of the impurity linewidth contribution for magnetic fields up to 50 kOe. The sample contains 0.041 at. % Fe.

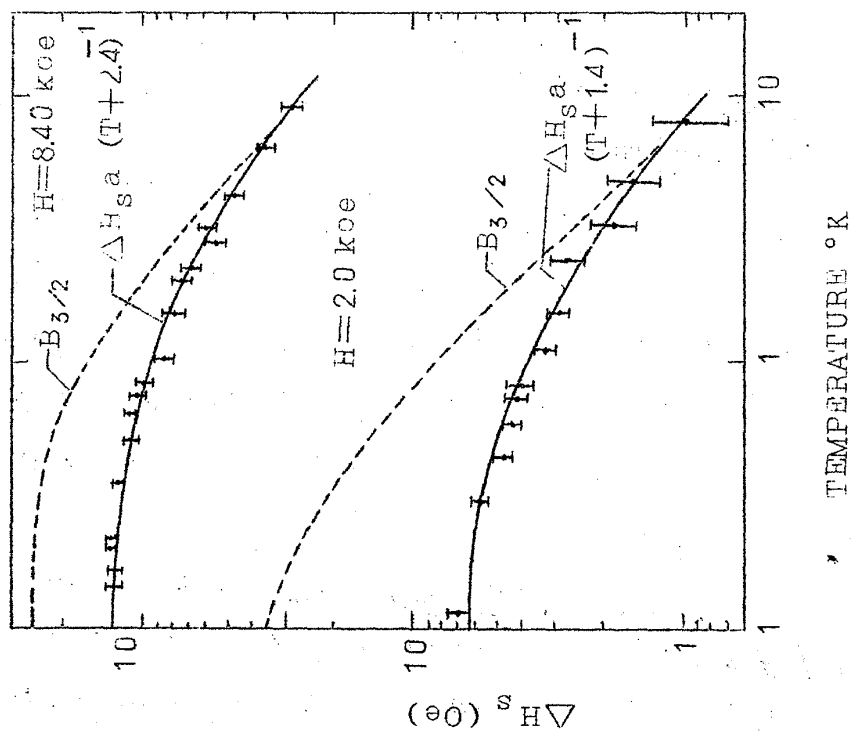


Fig. 11. The temperature dependence of ΔH_s in CuCr (0.0047 at. %). In 2-kOe external field the data are fit with a form $(T+1.4)^{-1}$; in 8.4 kOe, the corresponding function is $(T+2.4)^{-1}$.

いている。

最後に題目の範囲外になるが、我々のところで行っている E.S.R. の実験をつけ加える。

Gossard 等は¹⁶⁾ Cu-Mn の E.S.R. に対する Fe, Co, Ni, Ti 等の impurity の影響を調べ Mn の巾が Co, Fe, を入れた場合 Ni, Ti, 等を入れた場合に比べると 1 桁近く広くなる事から Co, Fe, が Cu 中で moment を持つとしている。

小田等¹⁷⁾ は T_K 附近及びずっと下で s-d 散乱の様子を調べる為に更に低濃度、低温度で実験をしている。

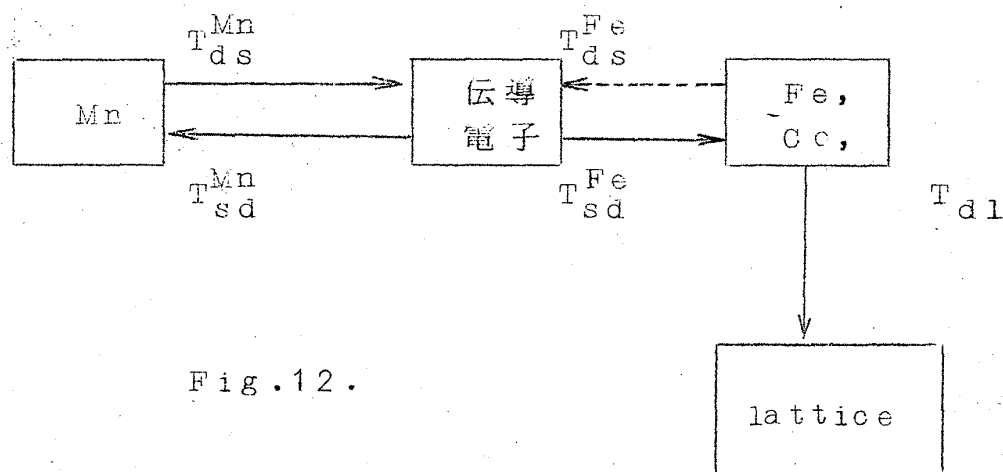


Fig. 12.

impurity が moment を持つと Mn に与えられた energy は Fig. 12. の様な process で lattice へ移ると考えられる。従って Mn の巾を測る事により impurity と伝導電子との spin flip 散乱の異常がわかるはずである。

Fig. 13. の様に高温では Co の寄与が Fe に勝るが (Gossard 等と同じ) 20°K 以下では Fe の寄与が Co に勝ってくる。

更に低温の結果が Fig. 14. で Co を入れた場合 $T \rightarrow 0$ にした時の residual line width が小さい。Cu-Co は本来 non magnetic ではないかという考えもあるが、もし高温に於ける広い巾が non magnetic な Co による伝導電子の散乱によって生じているのなら $T \rightarrow 0$ の時の residual line width はもっと大きくなるべきであろう⁽⁸⁾。この事は Gossard 等の結論に更に進んで Co が Cu 中で magnetic である事を意味するものと思われる。従って前述

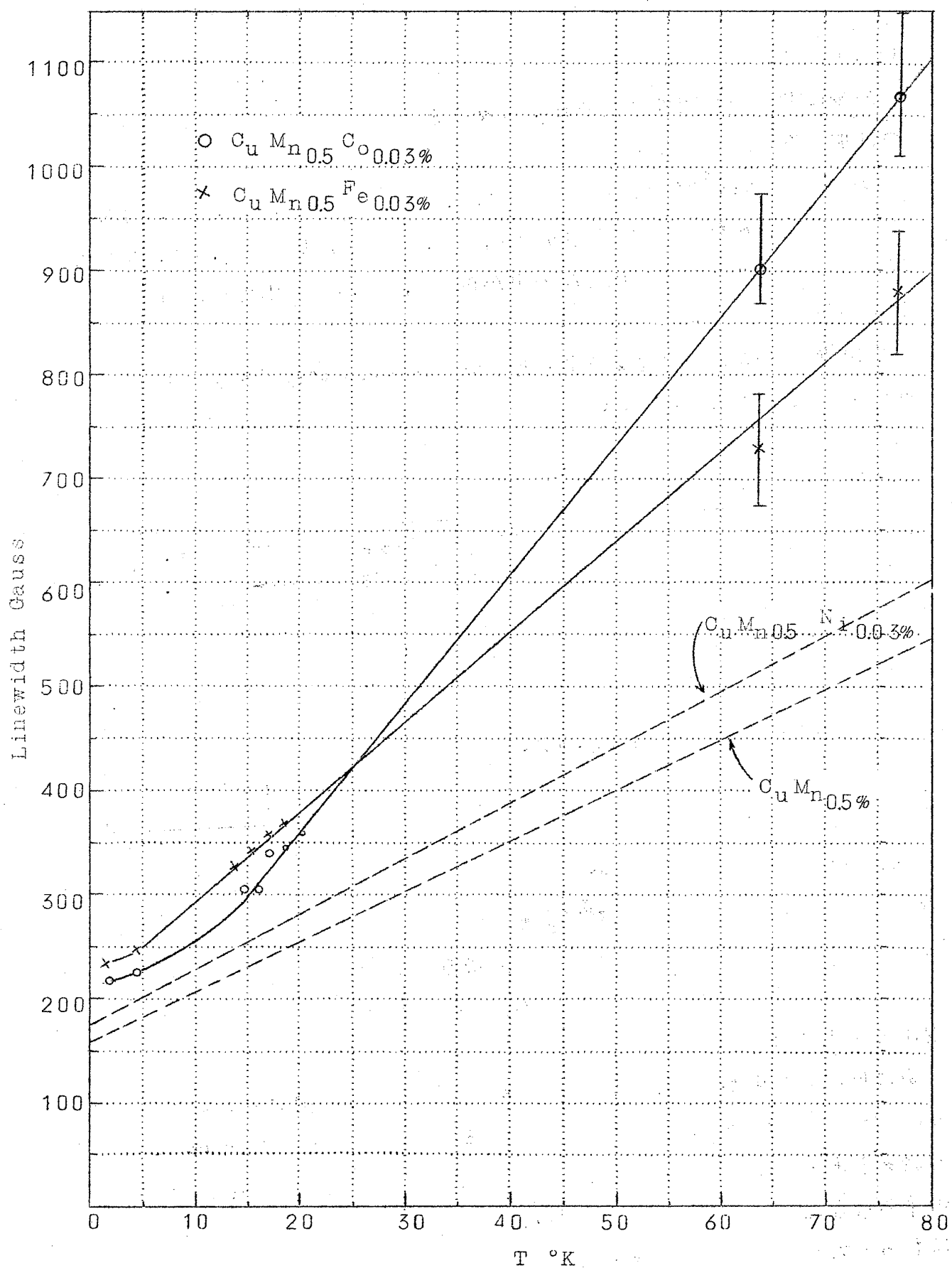


Fig.13.

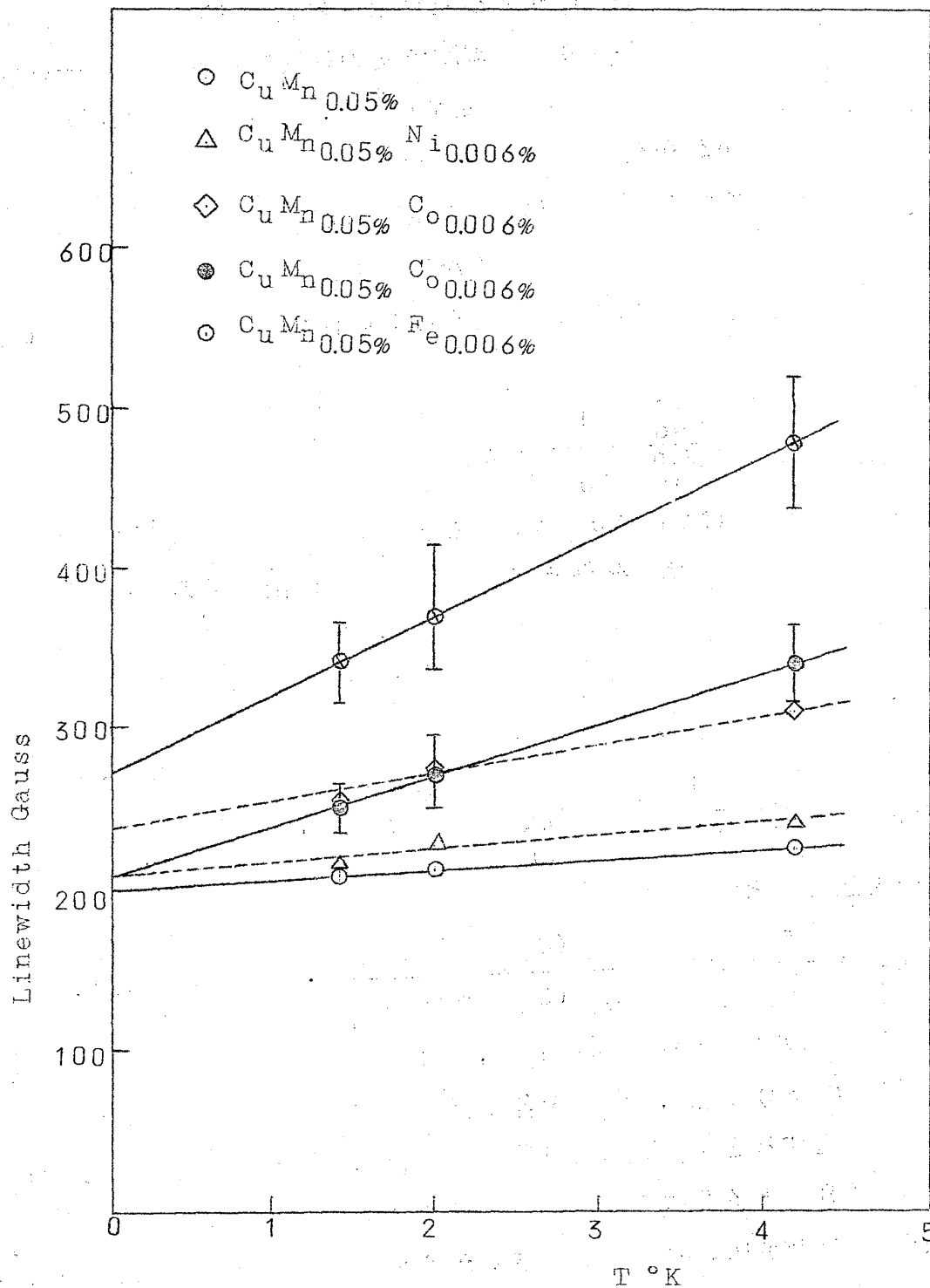


Fig.14.

のn.m.r.で⁵⁹Coのhyperfine fieldが小さい事と考え合わせるとCu-CoはT_Kの高いcompensation stateをつくると考えるのが自然であろう。

Fig.12.の如きmodelでT_{sd}^{impurity}についての情報を得るためには

$T_{cl} \ll T_{ds}^{imp.}$ 又は $T_{sd}^{imp.}$ の条件が満足されていてimpurityに移った

energyはすぐに lattice に移り複雑な温度変化をする T_{dl} が neck になっていない事が望ましい。 T_{dl} が He 温度でその程度短いかどうか一見疑わしい様に見えるが最近の Schultz 等の測定では¹⁹⁾、低温で Fe の場合 $T_{dl} \sim 5 \times 10^{12}$ sec という事が報告されている。一方 T_K より $J=0.36$ eV ととると $T_{ds}^{Fe} \sim 10^{-11}$ sec 位であり T_{sd}^{Fe} は Fe の濃度に逆比例するか今の実験範囲では $\sim 10^{-11}$ sec となる。更に温度が高くなると T_{dl} は更に短くなるはずだから上の条件は満たされていると考えられる。この様な model が正しければ Hasegawa の理論により

$$\frac{1}{T_r^{Mn}} = r\Delta H = \frac{T_{sd}^{Mn}}{T_{ds}^{Mn}} \frac{1}{T_{dl}} + \alpha \frac{1}{T_{sl}}$$

となる。右辺第二項は Mn の d state と伝導電子の mixing¹⁸⁾ による項で residual line with を与える。又 T_{sl} は伝導子の緩和時間で

$$\frac{1}{T_{sl}} = \frac{1}{T_{sl}^C} + \frac{1}{T_{sd}^{imp}} \quad \text{である。ここで } T_{sl}^C \text{ は impurity のない場合の緩和}$$

時間である。従って Fe を入れたために余分に広がる巾は

$$r\Delta H_{Fe} = \frac{T_{sd}^{Mn}}{T_{ds}^{Mn}} \frac{1}{T_{sd}^{Fe}} + \alpha \frac{1}{T_{sd}^{Fe}} \quad \text{となり,}$$

摂動の一次迄とると

$$r\Delta H_{Fe} = \frac{4\pi R}{h} (\rho J)^2 \frac{S_{Fe}(S_{Fe}+1)}{S_{Mn}(S_{Mn}+1)} \frac{C_{Fe}}{C_{Mn}} \cdot T + \text{constant.}$$

となる。ここで ρ : state deusity, C : 濃度である。 $T_K=16^\circ K$ より $\rho J=0.058$ になり S_{Mn} , S_{Fe} を各々 $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ ととり $C_{Fe}=0.05\%$, $C_{Mn}=1.5\%$ とすると $r\Delta H_{Fe}=4.5T+\text{const.}$ ガウスになる。この濃度における実験は $2.8T+30$ ガウスで温度変化は大体合っている。

高温で Co の巾が広いのは J が大きいからであると考えられる。巾から逆に計算すると T_K が $1000^\circ K$ 位になる。散乱の確率の計算で摂動の一次まで使ったが、実際には高次の摂動の寄与があるはずである。この時は散乱確率は T に依存する。この実験で Fe を入れた場合 $1.4^\circ K$ 迄巾がほとんど T に比例して変っているという事は Spin flip の確率が T のゆるやかな函数で表わせる事を示しているのかもしれない。Co の場合が He 温度ではかなり散乱がおさえ

磁気共鳴I (N. M. R. Mössbauer effect, Nuclear polarization)

られて来ている様に思われる。

References

- 1) R. B. Frankel, N. A. Blum, Brian B. Schwartz, and Duk Joo Kim.
Phys. Rev. Letters 18 1051. (1967)
- 2) I. A. Campbell, J. P. Compton, I. R. Williams and G. V. H. Wilson
P. Phys. Rev. Letters 19 1319 (1967)
- 3) M. P. Maley, R. D. Taylor and J. L. Thompson.
J. Appl. Phys. 38 1249 (1967)
- 4) K. C. Brog, Wm. H. Jones, and J. G. Booth
J. Appl. Phys. 38 1151 (1967)
- 5) A. Narath, A. C. Gossard, J. H. Wernick
Phys. Rev. Letters 18 997 (1968)
- 6) 久米, 水野, 風間, 中村
日本物理学会 1968年分科会
- 7) K. Asayama, S. Wada, Y. Ode
J. Phys. Soc. Japan 24 1172 (1968)
和田, 朝山. 日本物理学会 1968年分科会
- 8) Y. Oda, H. Yamagata, K. Asayama.
J. Phys. Soc. Japan. 25 629 (1968)
- 9) R. Acki, T. Ohtuka, to be published
- 10) 久米, 水野, 風間, 中村.
日本物理学会 1968年分科会
- 11) M. A. Jeusen, A. J. Heeger, L. B. Welsh, and G. Gladstone.
Phys. Rev. Letters 18 997 (1967)
- 12) A. J. Heeger, L. B. Welsh, M. A. Jeusen and G. Gladstone
Phys. Rev. 172 302 (1968)
- 13) T. Sugawara, J. Phys. Soc. Japan 14 643 (1959)

14) R.E. Walsted, J.H. Wernick

Phys. Rev. Letters 20 856 (1968)

15) 水野, 久米 1968年 分科会

16) A.C. Gossard, A.J. Heeger, and J.H. Wernick

J. Appl. Phys. 38 1251 (1967)

17) Y. Ode, K. Asayama.

J. Phys. Soc. Japan 25 1510 (1968)

小田, 朝山 1968年 分科会

18) J.A. Mc Elroy, A.J. Heeger.

Phys. Rev. Letters 20 1481 (1968)

19) P. Monod, S. Schultz.

Phys. Rev. 173 645 (1968)