

氏 名	津 田 俊 信
	つ だ とし のぶ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 333 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 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 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	NMR study on CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 (核磁気共鳴法によるコバルトクロマイトとマンガンクロマイトに 関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 端 恒夫 教授 富田和久 教授 松原武生 教授 長谷田泰一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、コバルトクロマイト (CoCr_2O_4 —キュリー点:97K) およびマンガンクロマイト (MnCr_2O_4 —キュリー点:43K) の磁気構造を核磁気共鳴法 (NMR 法) を用いて調べたものである。特に CoCr_2O_4 について詳しく調べている。即ち、まず液体ヘリウム温度域で Co^{59} と Cr^{53} の NMR を約63 MHz 付近で検出した。得られた内部磁場の値は Co^{2+} イオンに対して63 KOe, Cr^{3+} イオンに対して270 KOe であった。 Co^{2+} イオンが A 位置に、 Cr^{3+} イオンが B 位置にあるとし、夫々のイオンの g-値を $g(\text{Co}^{2+})=2.26$, $g(\text{Cr}^{3+})=1.99$ とすれば、内部磁場の値は矛盾なく説明される。

次に、これらの共鳴周波数の外部磁場依存性を超伝導磁石を用いて約60 KOe まで詳しく調べている。その結果、まずフェリ磁性としての自発磁化は Co^{2+} イオンの部分格子より出ていることを示し、次に CoCr_2O_4 のスピン構造は Lyons 等により提唱されているフェリマグネティック・スパイラルであると仮定して、共鳴周波数の磁場依存性のデータよりスパイラルの半円頂角を求めている。得られた結果は Co^{2+} の部分格子については $18^\circ \pm 7^\circ$, Cr^{3+} の部分格子については $123^\circ \pm 4^\circ$ であった。この角度と上に述べた g-値より自発磁化を計算すると実測値とよく一致する。

次に、これらの NMR の温度依存性を調べている。 CoCr_2O_4 は27K で相転移を示すが、この温度以上の高温相においては、 Co^{59} の NMR のみが検出された。又、その磁場変化から Co^{2+} の部分格子は自発磁化と平行であることが示されている。

低温相における NMR の幅は高温相におけるものに比べて非常に広く、 Co^{59} については約8 MHz であった。実際、フェリマグネティック・スパイラルのモデルに立って、電子スピンによる双極子磁場を計算すると、スパイラル相ではこの程度の広い幅が得られることが示されている。

最後に、このようにして決定された半円頂角と Lyons 等によるフェリマグネティック・スパイラル モデルとの関係を議論している。即ち、磁気構造を6つの副格子(但し、対称性より2つずつの半円頂角は等しいが) からなる(110) 方向に伝播ベクトルを持ったフェリマグネティック・スパイラルであると仮定し

で、全交換相互作用のエネルギーを最小にするような3つの半円頂角と伝播ベクトルの大きさの値を計算機を用いて求めた。その結果、Lyons 等のモデルのように最近接イオン間の交換相互作用のみでは十分でなく、遠いイオン間の交換相互作用まで考慮すると、これら交換相互作用の大きさが合理的と思われる範囲で、実験値と一致する半円頂角と伝播ベクトルの大きさの組を求め得ることを示している。

MnCr₂O₄ に対しても全く同じような実験と解析をおこなっている。

参考論文は、6をのぞいてすべて磁性体の NMR 法による研究に関するものである。1はマンガンフェライト内の Mn⁵⁵に関するもの、4は強磁性化合物 CrO₂ 内の Cr⁵³に関するもの、5は強磁性金属ガドリニウム内の Gd¹⁵⁵と Gd¹⁵⁷に関するものであり、2・3・7は本論文の基礎となったクロマイトについてのものである。又、参考論文6は、極低温度において働く能動素子に関するもので、NMR 実験の基礎的技術の一部をなすものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、コバルトクロマイト (CoCr₂O₄) およびマンガンクロマイト (MnCr₂O₄) の磁気構造を核磁気共鳴法 (NMR 法) を用いて調べたものである。これらのクロマイトの結晶構造はスピネル型であり、イオン分布は「正常」であって簡単であるが、磁気構造は非常に複雑でフェライトの場合のようにネールモデルで説明することはできない。Lyons, Kaplan, Dwight, Menyuk (LKDM) は、この磁気構造に関して、Co (又は Mn) と Cr-I, Cr-II の三つの副格子からなり、伝播ベクトルの方向が (110) であるようなフェリマグネテック・スパイラル・モデルを提唱した。中性子回析の実験の結果、低温相で多くのサテライトが観測され、その解析から LKDM モデルは本質的に正しいと考えられているが、半円頂角の測定値が実験者によって非常に異っている等の事実があり、クロマイトの磁気構造については未解決の問題が多い。

申請者はこの問題を NMR の方法で調べた。実験は特に CoCr₂O₄ について詳細におこなわれているが、この物質については Co⁵⁹ 及び Cr⁵³ の NMR は従来検出されていなかったものである。次に申請者はこの共鳴周波数の磁場依存性を精密に測定している。その際、NMR の線幅が広く実験的に種々の困難があったが、精度を向上させるための工夫をこらし努力している。その結果、自発磁化は Co²⁺ の副格子より出ていることを明らかにした。次に、フェリマグネテック・スパイラルを仮定して磁場依存性のデータを解析し、A (Co²⁺) 格子の半円頂角 $18^{\circ} \pm 7^{\circ}$ 、B (Cr³⁺) 格子の半円頂角 $123^{\circ} \pm 4^{\circ}$ を決定した。現在迄にも、例えば中性子回析の方法によりこれらの半円頂角が「測定された」といわれているが、申請者の測定値はこれらのものに比較して極めて直接的なものであり、信頼のおける値を初めて得たものと言える。

又、フェリマグネテック・スパイラル相では電子スピンからの双極子場によって、実験で得られたような広い NMR の線幅が生じることを指摘している。更に実験で得られた半円頂角を説明するためには、LKDM によって用いられた最近接 A—B および B—B 間の交換相互作用のみでは十分でなく、遠いイオン間の交換相互作用も重要であることを指摘し、実際計算によって実験で得られた半円頂角および伝播ベクトルの大きさを与えるような交換相互作用の大きさを、合理的な値の範囲で求め得ることを示してい

る。

要するに、主論文は NMR 法を有効に利用して複雑な磁気構造を有するクロマイトに関して、特にスパイラルの半円頂角の直接測定という点を含めて、従来得られていなかった新しい知見を提供したものであって、磁性体の磁気構造の研究の発展に寄与する所が少くない。

参考論文はいずれも本論文の基礎となった磁性体の NMR 法による研究及びその実験技術に関するものであり、申請者のこの分野における豊富な知識とすぐれた研究能力を示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。