

氏名・(本籍)	ます だ ゆ み こ 増 田 由美子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1035 号
学位授与年月日	昭 和 62 年 4 月 30 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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学第二専攻
学位論文題目	Enhanced Nuclear Spin 系 $\text{Cs}_2\text{NaRCl}_6$ (R=Ho, Tm, Tb) の核磁性の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 糟 谷 忠 雄 教 授 武 藤 芳 雄 助 教 授 佐 藤 武 郎

論 文 目 次

[1] 序 論

- (1) 核スピンの秩序状態
- (2) 核スピンの秩序状態の研究
- (3) Enhanced Nuclear Spin 系
- (4) エルパソライト型化合物 $\text{Cs}_2\text{NaRCl}_6$ (R=Ho, Tm, Tb) について
- (5) 本研究の目的
- (6) 本論文の概要

[2] 実験方法

- (1) 核断熱消磁冷却
- (2) 断熱ヒートパルス法による比熱測定
- (3) SQUID NMR
- (4) Pulsed NMR
- (5) CW NMR

[3] $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ について

(1) $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ の常磁性状態

- ① 帯磁率の磁場依存性
- ② 比熱測定及び常磁性 NMR

(2) $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ における核秩序状態

- ① 帯磁率・比熱と核断熱消磁冷却
- ② 反強磁性－強磁性転移磁場と双極子相互作用の大きさ
- ③ 中性子散乱実験と交流帯磁率の異方性
- ④ 反強磁性共鳴と内部磁場

[4] $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ について

[5] $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ について

[6] スピン・格子緩和と核断熱消磁冷却

[7] まとめ

- ☆ 1 η の導出
- ☆ 2 単結晶作製法について
- ☆ 3 $I_z = \pm 7/2$ が基底状態になっていること
- ☆ 4 Cohen & Keffer による計算
- ☆ 5 結晶の歪みの大きさに関する考察

[8] 参考文献

参考文献

☒

[9] 謝 辞

論文内容要旨

[1] 本研究の目的

多くの磁性体である温度で電子スピンの秩序状態が得られるのと同様に非常に低温で核スピンの秩序状態が期待される。核磁子は Bohr 磁子の約1/2000の大きさなのでスピン間に双極子相互作用を仮定すれば転移温度は $\sim\mu\text{K}$ 程度になると予想され高温では表に現われない小さな相互作用による秩序状態が見い出される可能性がある。

最近の超低温生成技術の進歩によって稀積冷凍機及び超伝導磁石が比較的使用し易くなり、十数 mK, 数 T を長時間得ることが可能になった。まず試料を稀積冷凍機で予冷し等温磁化してエントロピーを小さくし、断熱状態で消磁するいわゆる断熱消磁の方法によって冷却すれば核スピンの秩序状態を得ることが可能と思われる。実際にはスピン・格子緩和機構や試料と他の固体あるいは液体 He 間の熱抵抗 (Kapitza 抵抗), Heat leak 等の問題で核スピン秩序状態の得られている例は多くない。まして秩序状態の研究のなされているものは多くない。本研究では比較的核スピンの秩序状態の得やすいと思われる Enhanced Nuclear Spin 系の $\text{Cs}_2\text{NaRCl}_6$ ($R=\text{Ho}, \text{Tm}, \text{Tb}$) を用いて核スピン秩序状態を実現させスピン構造, 相互作用の大きさ等を種々の測定によって研究することを目的とした。

試料自身の核断熱消磁冷却実験の結果 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ でのみ核スピン秩序状態を得ることができた。 $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ 及び $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ では秩序状態を得ることができなかったので以下では CsNaHoCl_6 を中心に書く。

[2] $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$

$\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ はイオン化合物で図 1 のような結晶構造をしている。0.6 K までは立方晶であることが Bleaney らの NMR の測定によって報告されている。磁性イオンに注目すれば FCC 構造で比較的単純である。 Cl^- のつくる正八面体の中心にある Ho^{3+} の結晶場によって 4f 電子のエネルギーレベルの基底状態が Γ_3 非磁性二重項となり約 10.3 cm^{-1} 上に Γ_4 三重項が存在することも報告されている。この Ho の核スピン ($I=7/2$) が超微細相互作用を通して 4f 電子のモーメントを誘起しあたかも核スピンの大きくなったようにふるまい Enhanced Nuclear Spin 系を示す。核のモーメントが増大されているため比較的高い温度 (mK \sim サブ mK) で秩序状態が見い出される可能性がある。

(1) 常磁性状態の実験

核スピン秩序状態を得る実験を行なう前に常磁性状態での実験を行なった。

- ① 帯磁率の磁場依存性を測定して 4f 電子の基底状態が Γ_3 二重項であることを確めた。
- ② NMR の測定を行ない、500 mK では 1 本であった信号が 150 mK 以下では 7 本に分裂し核四重極分裂による信号を観測した(図 2 - 上, 中)。核スピン磁気回転比 $\gamma/2\pi$ が 2 GHz/T から 4 GHz/T になり、核四重極相互作用係数 $P=38\text{ MHz}\pm 0.5\text{ MHz}$ を得た。このことから 150 mK

付近では結晶が歪んで Γ_3 二重項が分裂していると考えられる。

更に核断熱消磁を行なって ~ 6 mK に冷却すると $I_z = +7/2 \leftrightarrow +5/2$ にあたる信号の強度が他の信号の強度に比べて大きくなった (図 2-下)。これから変態後には核スピン $I_z = \pm 7/2$ が基底状態になり大きい異方性をもつ核スピン系であることがわかる。

(2) 核断熱消磁冷却

核スピンの常磁性状態についてわかったところで、次に核断熱消磁冷却を行ない核スピン秩序状態を得る実験を行なう。核断熱消磁冷却法はまず試料を稀釈冷凍機で予冷し (T_1) 等温磁化 (B_1 をかける) してエントロピー (S) を小さくする。磁化熱 ($\Delta Q = T_1 \Delta S$) が十分とれた後断熱状態で消磁して低温 (T_f) を得る方法である。絶縁体では様々な熱抵抗のために磁化熱をとるのが大変困難である。 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ では界面熱抵抗が大きいと思われるため本実験では試料を Cu Bundle につつんで冷却する方法 (図 3) を用い、30 mK で 1T かけて 1 日置いたのち消磁を行なって反強磁性的な核スピン秩序状態になったことを帯磁率 (χ) の測定によって得た。

温度計は試料自身の帯磁率を用いているので Curie 則からはずれてしまうと温度はわからない。そこでまず、等温磁化したときのエントロピー (S) の計算値で様々な磁場から消磁したときの帯磁率の値 (χ) をプロットし次にこの S - χ カーブと rf ヒートパルス法によって熱量 (Q) を入れたときの帯磁率 (χ) の変化を実験で求めて

$$T = \partial Q / \partial S = (\partial Q / \partial \chi) / (\partial S / \partial \chi) \quad \text{①}$$

を用いて熱力学的温度 (T) を求めこの T にたいして消磁後の測定帯磁率 (χ) をプロットしなおす。図 4 に見られるように 4.8 mK 付近に反強磁性的なピークが観測された。

磁化の測定からも反強磁性的であることを確めた。

(3) 核スピン秩序状態での実験

① 核スピン構造を求めるために中性子散乱及び帯磁率の異方性の実験を行なった。中性子散乱実験は米国 Oak ridge 国立研究所において鈴木らが行なったものである。散乱強度は測定に十分であるし、核断熱消磁冷却によって秩序状態に入ったことを帯磁率の測定を行なって確めたが、反強磁性的ピークが見い出されなかった。この原因にはいろいろ考えられるが、その 1 つとして単一磁区をつくっている可能性があげられる。そこで中性子散乱で用いたのと同じ試料を用いて異った方向の帯磁率を同時に測定したところ異方性が観測された (図 5)。

又、スピン間には双極子相互作用のみが働いていると考えて単純な反強磁性的配列を最も安定にするスピン構造を求めそのときの相互作用の大きさを計算した。FCC 構造で Cohen & Keffer の表を用いて計算した値と本研究で計算した値がよい一致を示した。150 mK 以下で結晶が歪んでいることを考慮して正方晶の歪みを仮定すると歪みの方向にスピンの向くことになる。

上の 2 つの実験結果と双極子相互作用の計算からとり得るスピン構造の一例を図 6 に示し

た。

② 内部磁場の大きさを知るために反強磁性共鳴実験を行なった。一軸性の反強磁性体で磁場を容易軸方向にかけたときの共鳴振動数の式は絶体零度のとき

$$\omega = H_A \sqrt{H_A + 2H_E/H_A} \pm H_0 \equiv \omega_0 \pm H_0 \quad \text{②}$$

と書ける。ここで異方性磁場 H_A には核四重極分裂による $I_z = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ のエネルギー間隔 ($6P = 228 \text{ MHz}$) と双極子相互作用 (26 MHz) がきき、スピン間相互作用 H_E には双極子相互作用のみが働いているとして計算で求めた 26 MHz を用いると外場零 ($H_0 = 0$) のときの共鳴周波数 $\omega_0 \sim 278 \text{ MHz}$ とみつもらえる。

そこで数百 MHz, 断熱消磁後の数 mK での NMR を行なう必要がある。この辺の周波数は効率よく信号をとり出すのが難しいためインピーダンス整合などに注意して効率のよい同軸ケーブルを作製した。又、消磁後温度がすぐに上昇しないようにヒートリークを小さくするなどの点にも留意した。測定は磁場掃引型の CW NMR で行なった。 ω_0 を直接測定するには周波数掃引型がよいのだが、装置は図 7 に示すように NMR コイルと真中の同軸ケーブルとでつくっている並列共振回路の Q 値が吸収によって変化する様子を見ている。Q 値の高いところで変化を観測するのが効率がよいのだが回路自身特定の周波数で共振して Q 値が周波数依存性をもつため周波数を動かすことによる Q 値の変化で NMR の信号による変化が見えなくなる。そこで電圧を変えて電気容量を変える可変容量ダイオードをもちいて負帰還をかけ周波数を動かしても高い Q 値を一定に保つことができるようにしたがせいぜい 10 MHz をカバーできる程度で広い周波数掃引は難しかった。そこで Q 値の高い周波数に固定して磁場掃引で測定した。できるだけ ω_0 近くの多くの周波数で測定を行なえるように可変容量ダイオードを用いて測定可能な周波数をずらした。

実験はスピンの向いていると思われる方向に外場をかけそれに垂直に rf 磁場をかけて行ない 293 MHz , 254 MHz , 246 MHz の 3 つの周波数で測定できた。 293 MHz の例を図 8 に示す。式②を表わしたのが図 9 である。秩序状態で外場零のとき縮退していた 2 つのモードは外場をかけることによって分裂し反強磁性をこわす磁場 (H_c) で突然常磁性状態になる。これから $6P$ と ω_0 の中間の周波数より大きい周波数のとき秩序状態に入ると常磁性のときにくらべて低磁場側に信号が観測され、 $6P$ と ω_0 の中間の値と $6P$ の間の周波数の場合は高磁場側に観測されることになる。 293 MHz と 254 MHz は低磁場側に、 246 MHz は高磁場側に観測されたことから 254 MHz と 246 MHz の中間の値 250 MHz を $6P$ と ω_0 の中間の周波数として ω_0 を求め、 272 MHz を得た。これは②式でみつもった値 280 MHz とかなりよく合う。又、この ω_0 からもとめたスピン間相互作用 $H_E \sim 50 \text{ Gau}\beta$ となり双極子相互作用の計算値 $66 \text{ Gau}\beta$ と大きい違いは見られないことからスピン間には双極子相互作用が大きく働いていること、スピン構造も図 6 に示したものと大きく違わないことが予想される。しかし実験精度があまりよくないのではっきりしたことは言えない。この実験で Enhanced Nuclear Spin 系の反強磁性共鳴をはじめて観測

したことになる。

[3] $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ 及び $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$

$\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ 及び $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ についても核断熱消磁冷却実験を行なったが Enhanced 核スピン秩序状態を得ることができなかった。

[4] 絶縁体 Enhanced Nuclear Spin 系でのスピン・格子緩和機構

常磁性状態の低温における絶縁体のスピン・格子緩和機構は磁場によって分裂した2つの低レベル間のエネルギーを Phonon 場に放出する直接過程が考えられる。直接過程ではスピン・格子緩和時間 (T_1) は温度が低くなると長くなり磁場が大きくなると短くなる傾向を示す。ところが、本実験で行なった SQUID NMR による T_1 の測定では $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 共に磁場によって T_1 は長くなった(図10)。又 T_1 は 0.5 K では 10^{15} sec 程になるはずだが、実験からは数 sec となり大きさも大きく異なる結果となった。これは、Abragam たちが報告しているように希土類金属にどうしても入ってしまう磁性不純物と核スピンのカップルして緩和するため、この過程によると T_1 の大きさ及び磁場依存性が実験と合う。ところが、磁性不純物が Polarize して緩和にきかなくなるくらい大きい磁場をかけると今度は本来の直接過程による緩和がきいてくる。本実験では $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ を 8T から消磁実験を行ない 2 mK まで冷却した。1T からの消磁では ~ 9 mK ほどにしか冷えず、むしろ温度が上昇してしまう傾向がみえていたものである。

これらのことから絶縁体 Enhanced Nuclear Spin 系のスピン・格子緩和機構は低磁場では希土類金属にどうしても含まれてしまう磁性不純物による緩和がきき大きい磁場では本来の直接過程による緩和がきいていると考えられる。

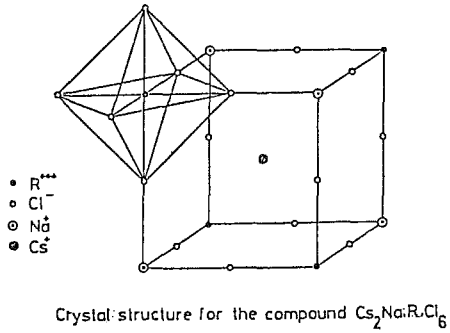
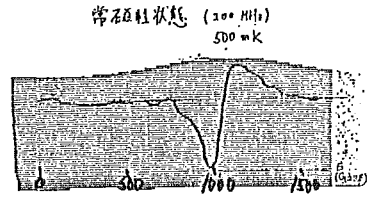


图 1



核四重极分裂 (310 MHz)
100 mK

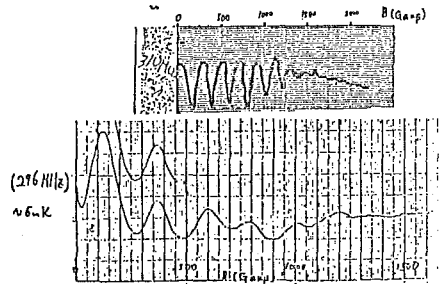


图 2

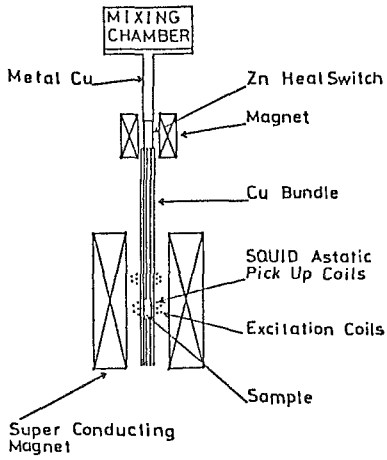


图 3

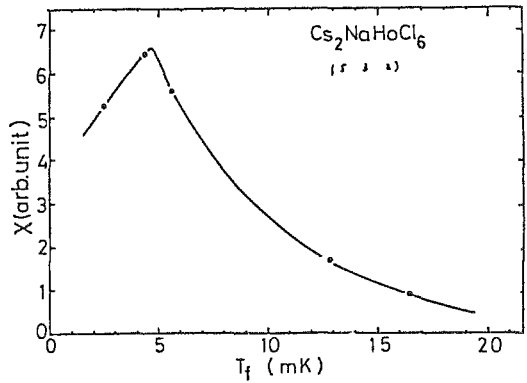


图 4

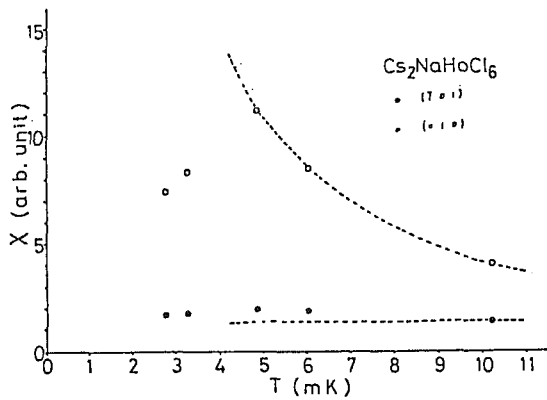


图 5

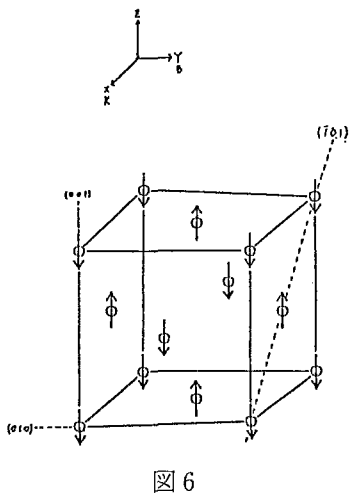


图 6

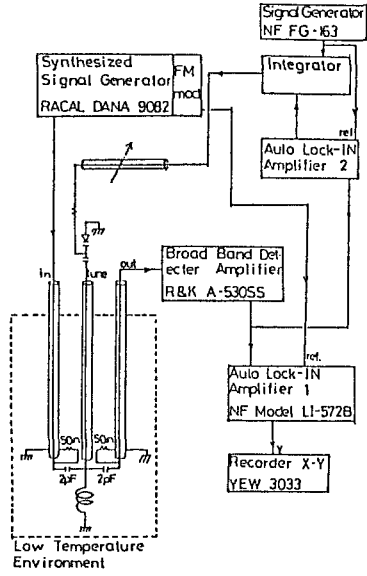


图 7

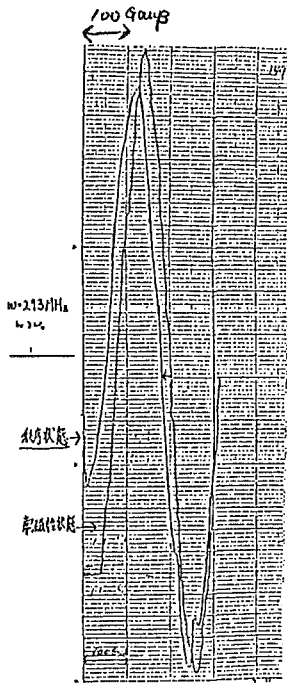


图 8

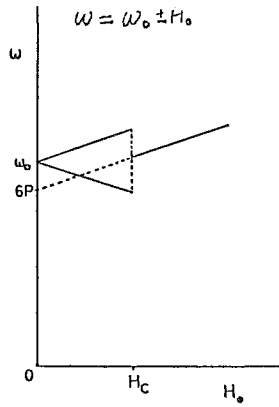


图 9

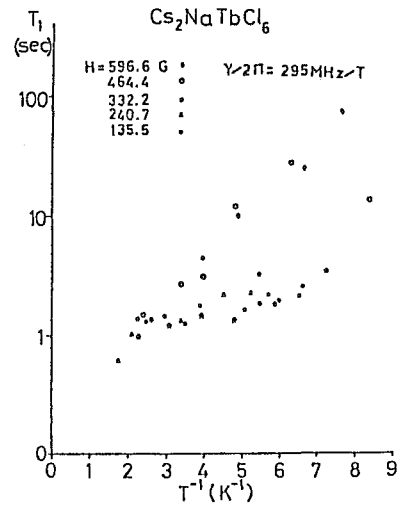


图 10

論文審査の結果の要旨

核スピン磁気秩序状態は核スピンの磁気モーメントが電子の約1/2000と小さいために核スピンの超低温領域まで冷えて初めて実現する。最近の超低温技術の発達で原理的には種々の物質で核磁気秩序状態の実現が可能である。しかし乍ら試料固有の熱抵抗や技術的にもヒートリーク等の問題で実際にこれまで実現している例は少ない。ましてその秩序状態を種々の測定によって実験的に研究した例は少ない。増田由美子提出の本論文は、超微細相互作用によって誘起された電子の磁気モーメントと核スピンの結合して比較的大きな磁気モーメントを持った核スピンとして振舞う、いわゆる Enhanced 核スピンを示す物質 $\text{Cs}_2\text{NaRCl}_6$ ($R=\text{Ho, Tm, Tb}$) において核断熱消磁冷却によって核スピンの秩序状態を実現し、その秩序状態を種々の測定によって研究することを目的としている。その結果、 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ において約4.8 mK 以下で反強磁性的秩序状態を実現した。その秩序状態について交流帯磁率、熱測定、帯磁率の異方性測定等を行い転移温度の決定や反強磁性のスピンの構造に関する考察を行っている。

又、スピン間に双極子相互作用のみが働いているとした時の理論的計算結果との比較検討も行っている。一方相互作用の大きさを実験的に決定する試みとして反強磁性共鳴実験を行った。Enhanced 核スピン系の物質では核磁気モーメントが増大されている為に共鳴周波数が100～数100 MHz と大変扱いにくい領域になること、又、秩序状態を示す温度が低いために核断熱消磁冷却後の測定をしなければならないこと等の為に、これまで反強磁性に限らず秩序状態を示す核スピンの NMR 測定に成功した例はない。本論文では測定装置に種々の工夫と細心の注意を払い、又装置の基礎データを積み重ねた後で反強磁性共鳴の測定に成功している。測定精度という点で未だ充分とは言えないが相互作用の大きさについて或る程度の知見を得ており、今後のこの種の実験の道を拓いたと言えよう。このように核スピンの秩序状態の研究という困難な研究テーマで創意工夫と地道な努力によって成果を挙げた事は、今後の研究活動を独力で行うのに十分な研究能力と学識がある事を示しているものと思われる。よって増田由美子提出の本論文を理学博士の学位論文として合格と認める。