

Sc金属の核磁性

著者	小池 良浩
雑誌名	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
巻	平成8年6月
ページ	72-76
発行年	1996-06-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/16007

氏名	小池良浩
生年月日	
本籍	長野県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第164号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Sc金属の核磁性 (Nuclear Magnetism of Sc metal)
論文審査委員	(主査) 鈴木治彦 (副査) 河田脩二, 石原裕 木村實, 樋渡保秋

学位論文要旨

Nuclear spin order of Sc metal is observed by magnetic susceptibility and magnetization measurements following a demagnetization cooling from the initial magnetic field of about 2.7T and initial temperature of about 0.27mK. The magnetic susceptibilities measured just after demagnetized cooling from various starting conditions are plotted against the initial entropies. The peak of the magnetic susceptibility corresponds to the nearly half of the entropy for the nuclear ground state doublet $I_z = \pm 7/2$. Magnetic field effect on the magnetic susceptibility and also magnetization exhibits the spin flip like transition from an antiferromagnetic spin structure to a ferromagnetic state at about 10Oe. From this critical field, the nuclear spin ordering temperature is estimated to be about $2\mu\text{K}$.

通常の磁性体(電子の磁性による)で、強磁性や反強磁性のような自発的秩序状態が見られるのと同様に、核スピンの秩序状態が見られるはずである。しかし、核の磁気モーメントは電子の磁気モーメントに比べ3桁ほど小さい、核の秩序状態は 10^{-6}K (μK)か、もしくはそれ以下の温度で起こると考えられる。

我々は、核磁気秩序の研究のための物質として、単純な金属である Scandium(Sc)を選んで研究を行った。単純な金属での核スピンの秩序化は、実験の困難さにより現在までに銅と銀によって観測されているだけである。このような困難な実験を行う理由は、例えばオーダーが観測されている銅の場合で考えてみると、核スピン系は単純な系であり、後で述べるスピン間の相互作用である双極子-双極子相互作用と RKKY 相互作用はよくわかっていて計算しやすい。つまり理論と実験の比較が容易にできるということが理由であった。しかし、実際にオーダーが観測されてみると、計算による転移温度と実際に観測された転移温度とは大きく違っていたし、3つの異なる秩序相が観測されるなど、理論から予想されるよりは遥かに変化に富んだ系であった。これらの食い違いを説明するためには、最終的には量子的な揺らぎの効果を取り入れなければならなかった。同じく秩序化が観測されている銀の場合でも理論との食い違いは大きく、その本質の理解のために現在も研究が進められている。結局、超低温にする意味は、超低温で起こる秩序状態は高温では問題にならないような弱い相互作用や量子

的な効果がきいてきて、核スピン系で初めて見られる新しい相互作用や秩序状態が期待できるということである。

核スピンをそろえる相互作用は主には、双極子相互作用と伝導電子を媒介とする RKKY 相互作用がある。そのほかの相互作用としては、外部磁場とのゼーマン相互作用や、核スピン I が 1 より大きく、結晶構造が立方対称でないときは四重極相互作用を持つ。しかし、オーダーが観測されている銅と銀とも結晶構造が立方対称なので、四重極相互作用はない。Sc は六方最密構造で、核スピン $I = 7/2$ なので四重極相互作用をもち、 $\pm 7/2$ と $\pm 5/2$ の間は $18\mu\text{K}$ ほど離れている。Pollack 等による超低温での NQR の測定値 $\kappa = 90\text{msecK}$ によって Sc の転移温度を見積もると $1\sim 2\mu\text{K}$ となり、 $\pm 5/2$ の準位はほとんど影響しなくなるため、イジング的な系になると考えられる。

六方最密構造は、 c 軸面内で三角格子をつくる。そのため、最近接スピン間の相互作用によっては三角格子反強磁性体的な性質を示す可能性がある。

または Sc は、交換増強されたパウリ常磁性金属としていられている。この比較的強い電子相関が、核の秩序化に与える影響も興味を持つところである。

試料の冷却は、二段の核断熱消磁冷却によって行う。一段目は有効モル数 50モルの銅で、二段目は試料の Sc を直接断熱消磁冷却する。試料は $3.7 \times 2.3 \times 27.5\text{mm}^3$ の単結晶で、長い方向が c 軸方向である。Sc は、AMES 研究所で作成されたものである。測定上問題となると考えられる磁性不純物としては、Fe (3ppm), Cr (0.23ppm), Mn (3.2ppm) である。

Sc は銀製の試料ホルダーに銀シリコンのネジでしっかりと固定する。Sc は、溶接ができないためこのような機械的な接触方法をとった。この事で、試料と一段目の核ステージの間に熱抵抗が生じる。そこで磁場中での予冷には十分な時間をかけ、 0.3mK では 2 週間以上の予冷時間をとった。

今回の実験の特徴として、二段目の消磁用のマグネットを断熱真空容器の中に入れた点がある。これによってノイズを減らすことができる。二段目消磁用マグネットは、コンパクトである程度の高磁場が要求される特殊なものなので、自作した。

測定は、 $10\text{mK} \sim 0.1\text{mK}$ での交流帯磁率測定と、Sc を直接核断熱消磁冷却した後の交流帯磁率と、磁化の時間変化の測定を行った。温度は ^3He 融解圧温度計で校正した白金 NMR 温度計によって測定した。

図 1 に $10\text{mK} \sim 0.1\text{mK}$ での帯磁率の温度変化を、異なる磁場中で測定した結果を示す。 0.5mK にピークがあり (グラフの \circ 印)、 0.3mK から再び増加し始める。またこのピークの原因を明らかにするために、磁場中での測定を行った。 \circ は零磁場の時、 \diamond は 1.1G 、 \square は 2.1G 、 \triangle は 10.7G である。縦軸は帯磁率で、高温での χ' の値を零とした。磁場とともにピークがつぶれ、帯磁率のピークは、零磁場の時 0.5mK 、 1G で 0.6mK 、 2G で 0.7mK 、の様に高温側にシフトしている。 10G でピークはほとんどなくなっている。このことから、 0.5mK のピークは Sc の核スピンによるものではなくて電子系に原因があり、振る舞いとしてはスピングラス的である。ここには示さないが、 0.3mK からの帯磁率の増加は、 0.5mK のピークほど磁場の影響は受けなことから、核スピンによると考えられる。

次に Sc をいろいろな初期条件から直接核断熱消磁冷却した結果を示す。図 2 は、初期温度 (T_i) 0.28mK 、磁場 (B_i) 2.7T から断熱消磁した後の c 軸方向の帯磁率と磁化の時間変化をプロットした図である。この初期条件は、エントロピーにする

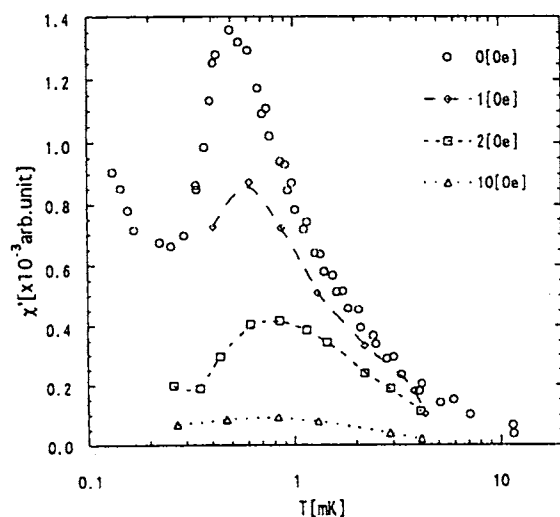


図 1 帯磁率の温度と磁場依存性

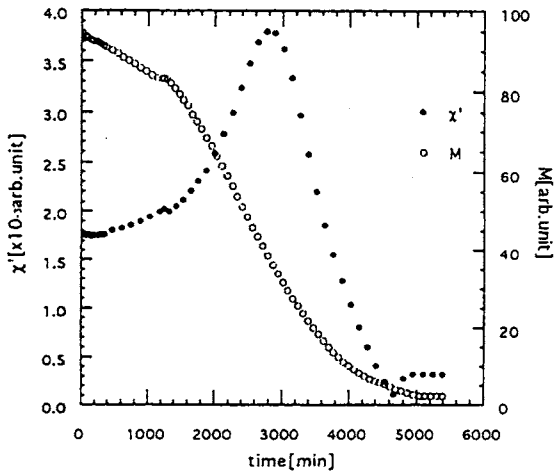


図2 断熱消磁後の帯磁率と磁化の時間変化

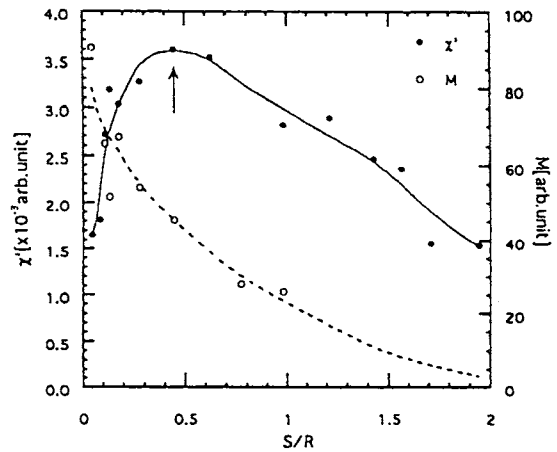


図3 断熱消磁直後の帯磁率と磁化の初期エントロピー依存性

と $S/R = 0.045$ で、この条件では、基底状態の二重項 $\pm 7/2$ だけで考えたとき $\ln(2)$ の90%のエントロピーがとれている。図2を見ると帯磁率にピークが見られる。初期温度10mKから消磁したときには、帯磁率、磁化ともいかなる変化もしなかった。c軸方向での測定で、四重極相互作用で分離した系で帯磁率を計算してもピークは見られない。また、磁化の値を見ても、0.5mKでの帯磁率のピークにおける磁化の値と比べてもかなり大きな磁化がでていいる。つまり、この帯磁率のピークは核スピンの秩序化によるものと考えられる。図2の高温部の極小の位置は、図1での0.2mKに対応している。このことから、試料は確かに冷却されていると言える。

図3はScの断熱消磁を色々な初期条件から行い、初期エントロピーと断熱消磁直後の帯磁率と磁化について高温部との差でプロットした結果である。これを見るとエントロピーが約0.45のところ帯磁率にピークが見られる。先に述べたように、 $\pm 7/2$ とその上の準位 $\pm 5/2$ との間隔は、 $18\mu\text{K}$ ほど離れている。転移温度は、 $1\sim 2\mu\text{K}$ と予想されるので、 $\pm 5/2$ 以上の準位の影響はほとんどなく、オーダーに関与するのは $\pm 7/2$ だけであると考えられるので、 $T=\infty$ の時のエントロピー S_∞/R を $\ln(2) = 0.693$ と考える。臨界エントロピー S_c/R は、計算ではハイゼンベルグモデルで $S_\infty/R = \ln(2s+1)$ の60%程度で、イジングモデルでは85%程度である。計算値と実験値を比べてみると、銅の場合は48%とやや小さいが、銀で65%、イジング系と考えられる FeF_2 で87%など、ほぼ一致している。Scにおける測定値は $S_c/S_\infty = 0.65$ となる。これはイジングモデルでの計算値よりも小さい値で、ハイゼンベルグモデルでの計算結果に一致する。しかし実際には消磁の際のエントロピーのロスがあるため、測定値の0.65より少し大きくなるはずである。また、Scは完全なイジング系ではなく、ハイゼンベルグ性があるということと、三角格子としての影響を考えると、単なるイジング系よりも臨界エントロピーは小さくなると考えられるので、計算値とのずれは説明がつく。一方、 $S(T=\infty) = 1 \ln(8)$ で考えると $S_c/S_\infty = 0.22$ で、かなり違っている。このことから、 $\pm 7/2$ だけに関した核スピンオーダーが観測されているといえる。

秩序状態について調べるために、磁場中での測定を行った。図4の(a)から(e)がこの結果である。帯磁率が磁場をかけると小さくなっているのは、Casimir-duPreの関係式により説明できる。12Gまでは帯磁率にピークが見られるが、20Gを越えると帯磁率のピークが見られなくなる。

図5は、図4の結果の中で特に消磁直後の磁化と磁場の値の関係についてまとめたデータである。各エントロピーは臨界エントロピーよりも十分に小さい。また磁化の変化は、消磁直後から消磁後帯磁率のピークまではほとんど一定であり、温度変化は小さいと考えられる。よって図5は、秩序状態での、一定温度における、磁化の磁場依存性と考えるとよい。消磁直後の磁化と磁場の関係を見ると、8G程度までは余り変化はないが、12G辺りから増加を始め20Gでは8Gにおける磁化の約3倍の磁

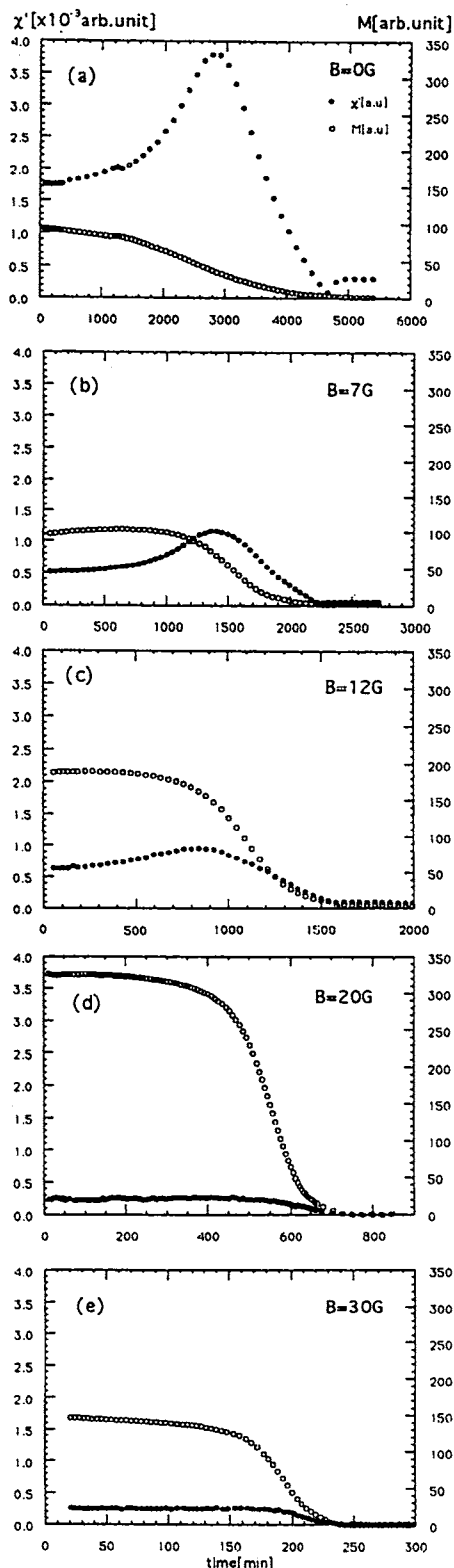


図4 断熱消磁後の帯磁率と磁化の磁場依存性

までの磁化の値が余り変化していないことを説明できない。また、零磁場で磁化の変化は、ドメイン構造を持つ強磁性の場合は一定になるかまたは減少するはずで、帯磁率がピークをつくった後も磁化が増加していると言う実験結果を説明できない。

以上のように秩序状態のスピンの構造については三角格子のフェリ磁性であるのか、ドメイン構造を

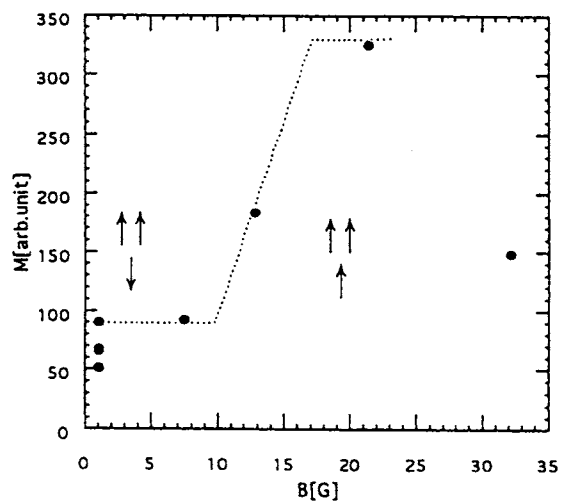


図5 消磁直後の磁化と磁場の関係

化になっている。これらのことは以下のように考えることで説明がつく。

Scは三角格子をつくっていて、かつイジング系と考えることができ。三角格子反強磁性体については詳しい研究がされていて、最近接スピンの相互作用が反強磁性の場合には、例えばイジング系では、基底状態は(↑↑↑)のフェリ磁性的なスピン構造で、ある磁場値を越えると(↑↑↑)の強磁性的な配置になる。この場合の磁化の変化を考えると、(↑↑↑)の場合の磁化を1とすると(↑↑↑)の場合は1/3の磁化ができることになり、この図6に示した実験結果を説明できる。30Gで磁化が減少しているが、この理由はいくつか考えられる。可能性として、磁場を大きくかけたためにスピン系の温度が上がり、秩序状態ではなくなってしまった、磁場の不均一性などの測定装置の問題、相境界を横切ったなどが考えられる。

Scの核スピンの秩序状態の可能性として三角格子反強磁性体に見られるフェリ磁性(反強磁性)を考えたいが、この場合には、次のような問題点がある。Scを核断熱消磁した直後はほとんどのスピンは偏極し+7/2の状態になっているはずである。フェリ磁性だとスピンの3分の1は-7/2の状態になっているはずであるが、+7/2とその上の準位はかなり離れていて、どのような機構で+7/2から-7/2に遷移するのか、うまく説明できない、と言う問題である。

そこで、他の秩序状態の可能性としてドメイン構造を持つ強磁性状態という可能性が考えられる。しかし、ドメイン構造だとすると磁化と磁場は比例するはずで、8G程度までの磁化の値が余り変化していないことを説明できない。

持つ強磁性であるかまだ明らかにはなっていない。

磁化と帯磁率について、Znを用いて校正を行った。この結果から磁化の絶対値を求めると、測定値が図6で、100 (↑↑↓) の時 $M=0.05$ [emu/cm³], 350 (↑↑↑) の時 $M=0.17$ [emu/cm³] となる。もし Sc 中の核スピンのすべてがそろったとすると、 $M_{Sc}=N_{Sc}\mu_{Sc}$ より、 $M_{Sc}=0.9$ [emu/cm³] となる。この様に、ファクター5程度の違いがあるが、だいたいの値について議論することは可能であろう。そこで、試料中の鉄不純物 (3 ppm) の磁気モーメントがすべてそろった場合を考えてみると、飽和磁化は 0.006 [emu/cm³] である。鉄の磁気モーメントとして $\mu_{Fe}=5.7\mu_B$ (鉄イオン Fe^{3+} と Fe^{2+} の平均) として計算した。すべての磁気不純物を合わせても数 ppm 程度であり、不純物では磁化の値を説明できないので、Scの核に関連した観測をしていることは確かである。

臨界エントロピーを 0.45 として、図6で磁化が変化し始める $10G$ を臨界磁場と仮定すると、転移温度は約 $2.1\mu K$ と予測される。

学位論文の審査結果の要旨

本研究は Sc 金属中の核スピンの磁気秩序状態を初めて観測し、そのスピン構造をフェリ磁性的スピン構造と推定しているものである。金属の核スピンの磁気秩序状態は $10^{-6}\sim 10^{-9}K$ という超低温において初めて実現するものである。その秩序状態は量子効果がきいて特異な現象が見られ、興味を持たれている。しかしこれまで多くの研究者の努力にも係わらず、磁気秩序状態が観測されたのは、銅と銀においてのみである。従って本研究は世界で3例めとして、核スピン・オーダーの観測に成功したといえる。銅や銀の結晶構造は fcc であるのに対し、Sc は hcp 構造を持っている。したがってその核スピンの磁気秩序状態も異方的であり、異方的核スピン系の磁気秩序状態の観測としては世界で初めてである。

実験は二段核断熱消磁冷却という手法を用いていて、一点の測定に最低2週間に要する大変に根気の要るものである。

一般に核スピン・オーダーの実験で測定結果が本当に核スピンによるものかどうかを決定するのは、大変難しい。しかし本研究では帯磁率のエントロピー依存性、帯磁率、および磁化の磁場依存性などの丹念な測定により、明らかに核スピンによるものであることを示した。推定の転移温度は $2\mu K$ である。

1月20日に第一回の審査委員だけによる審査会を開催し、1月31日に第2回の公開の審査会を開催した。

本研究は十分に博士論文としての資格を有し、また小池良浩君の物理に対する理解も水準に達していると判断し、全審査委員一致して合格と判定した。