

強磁性体における核磁気緩和 (I)

著者	榎屋 広近
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要
巻	1
ページ	39-47
別言語のタイトル	Nuclear Magnetic Relaxation in Ferromagnetics (I)
URL	http://hdl.handle.net/10232/00010003

強磁性体における核磁気緩和 (I)

榎 屋 広 近

Nuclear Magnetic Relaxation in Ferromagnetics (I)

By

Hirochika ENOKIYA

Abstract

In ferromagnetic intermetallic compounds β_1 -MnZn and MnNiSb the nuclear spin-lattice relaxation time T_1 is measured for Mn^{55} , Zn^{67} , Sb^{121} and Sb^{123} by means of spin echo method at high external magnetic field. The temperature dependence of T_1 is as follows. The value of T_1 is inversely proportional to the temperature in the low temperature range for all the nuclei (4.2°K to 200°K for Mn^{55} in β_1 -MnZn and 4.2°K to 300°K for Mn^{55} , Sb^{121} and Sb^{123} in MnNiSb), and it decreases more rapidly than $1/T$ with increasing temperature in the high temperature range. The values of T_1T obtained in the low temperature range are 0.41 sec°K for Mn^{55} and 8.4 sec°K for Zn^{67} in β_1 -MnZn; 0.34 sec°K for Mn^{55} , 0.39 sec°K for Sb^{121} and 1.35 sec°K for Sb^{123} in MnNiSb. These results are analysed in terms of Moriya's theory of the nuclear relaxation in ferromagnetic metals, and it is shown that the dominant contribution to the relaxation comes from the interaction between conduction s electrons and nuclear spins via spin waves.

§1 緒 言

強磁性体における核磁気共鳴吸収の研究は最初 Gossard と Portis⁽¹⁾ によって面心立方コバルト中の Co^{59} について行なわれ、それ以後非常に多くの研究がなされた⁽²⁾。それらの中で核磁気緩和の現象も理論的、実験的に調べられている。それらの結果によると強磁性体では磁壁の存在と広い共鳴線の巾のため緩和のふるまいは一般に複雑で、種々の実験条件に依存する。たとえば、核磁気緩和時間 T_1 は加えられた高周波磁場の強さに依存し、それが強い程 T_1 の測定値は長い。これは共鳴には主として磁壁内の核があずかり、しかもこれらの核に対しては磁壁の熱的揺動のため T_1 の値が磁区内の核に対する値に較べて著しく短いことに起因している。

Weger⁽³⁾ は鉄、コバルト、ニッケルについて T_1 の高周波磁場依存性を測定し、最も長い T_1 を磁区内の核によるものとし、それらの値が T_1T = 一定の関係を満たすことを示した。彼はこれらの T_1 の値及び温度依存性は spin wave を媒介とした核と伝導電子の相互作用により説明可能であるとしている。Moriya⁽⁴⁾ は強磁性金属における核磁気緩和の機構を理論的に研究し、 T_1 への寄与としては 3d band 電子の軌道磁気 moment と核との相互作用が最も重要であると結論した。又最近 Matsuura⁽⁵⁾ は Ferri 磁性体 Mn_4N について外部磁場により磁壁を除去したのち、磁区内の Mn^{55} の intrinsic な T_1 を測定し、低温では T_1T = 一定の関係が満たされるが、高温ではこの関係からのずれがあることを見出している。

本研究では、強磁性体における磁区内の核磁気緩和の機構を調べる目的で、強磁性金属間化合

物 β_1 -MnZn および MnNiSb について, Mn^{55} , Zn^{67} , Sb^{121} および Sb^{123} の T_1 の測定を外磁場中で spin echo 法により行なった。

これらの物質を研究対象として選んだのは以下の理由による。

(1) 磁気 moment をになう磁性原子の核のみならず, 非磁性原子の核の T_1 が同時に測定可能であり, 緩和機構についてのより詳細な知識をうることができる。

(2) 数 K α の低い外磁場をかけることにより磁壁が除去され, 磁区内の核の T_1 を容易に測定しうる。

(3) 結晶構造が立方対称性をもつため理論的解析が比較的容易である。

以下 §2 において試料の磁氣的性質を, §3 において試料の作製方法と測定方法を, §4 において実験結果を述べ, §5 で低温における data の解析結果を述べる。

§2 β_1 -MnZn と MnNiSb の磁氣的性質

β_1 -MnZn は Mn 50~53 at% を含む相で, その磁氣的性質は Nakagawa 等⁽⁶⁾ により詳細に研究された。それによると, この化合物は CsCl 型 ($a=3.07 \text{ \AA}$) の結晶構造をもち, Curie 点 $T_c=670\pm 50^\circ\text{K}$ の強磁性体である。磁化は約 3K α の外部磁場により飽和し, 飽和磁気 moment の値は Mn 1 原子当り $1.8\mu_B$ である。Nakagawa 等⁽⁷⁾ は中性子回折による研究を行い, β_1 -MnZn は単純な spin 配列をもった強磁性体ではなく, spin が互いに 120° 傾いた canted spin 配列をもつと報告している。 β_1 -MnZn の核磁気共鳴による研究は Hihara 等⁽⁸⁾ によって行なわれ, Mn^{55} および Zn^{67} に対しそれぞれ線巾 300KHz, 100KHz をもつ共鳴線が観測されている。第1表に 77°K における共鳴周波数とそれに対応する内部磁場の値を示す。

第1表 β_1 -MnZn の 77°K における N.M.R. の data.

	ν (MHz)	H_i (K α)
Mn^{55}	202.6	-192.0
Zn^{67}	71.2	-267.4

Hihara 等⁽⁹⁾ はさらに Mn^{55} の共鳴周波数の外部磁場依存性を測定し, 共鳴周波数の変化の割合 $d\nu/dH$ が Mn^{55} の nuclear gyromagnetic ratio γ_N から予想される値に近いことから, β_1 -MnZn は中性子回折の結果とは異なり, 互いに平行な spin 配列をもつ単純な強磁性体であると結論した。

MnNiSb は CaF_2 型 ($a=5.90 \text{ \AA}$) の結晶構造をもち, $T_c=750^\circ\text{K}$ の強磁性体である。磁化は約 4K α の外部磁場で飽和し, 磁性原子当たり $1.9\mu_B$ の飽和磁気 moment を持つ⁽¹⁰⁾。Suzuki と Hirahara⁽¹¹⁾ はこの化合物において室温で 152MHz と 281MHz に共鳴線を観測し, これらがそれぞれ Sb^{123} と Sb^{121} の共鳴線であると報告している。しかし Hihara 等⁽¹²⁾ はこれらの周波数の

第2表 MnNiSb の 77°K における NMR の data.

	ν (MHz)	H_i (K α)
Mn^{55}	297.4	-281.8
Sb^{121}	297.4	+291.8
Sb^{123}	161.1	+291.8

磁場依存の測定により, 281MHz の共鳴線が Mn^{55} と Sb^{121} のそれらが偶然重なったものであること及び Mn^{55} の内部磁場が負, Sb 核のそれが正であることを見出した。 77°K における共鳴周波数及びそれらに対応する内部磁場の値を第2表に示す。

§3 試料作製法及び測定方法

β_1 -MnZn の試料は以前 Hihara 等が NMR の実験に使用した⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ものであり, これは Naka-

gawa 等によって記述された方法⁽⁶⁾ により作製された。

MnNiSb の試料は次のようにして作られた。

Mn, Ni, Sb の原子量比の混合物を石英管に真空封入し, 1100°C において熔融した後, 室温まで徐冷する。このようにしてできた ingot を粉末にし, 300mesh のふるいに通した後約 400°C で10時間 anneal する。

測定装置は普通の spin echo 装置で timing circuit, pulsed oscillator, receiver, synchroscope よりなる。

測定は全て磁壁を除去するに十分な 6K α 以上の外部磁場中で行なわれた。また強磁性体特有の広い共鳴線巾に起因する spin diffusion の影響をさける⁽¹³⁾ ため, T_1 の測定には saturation recovery 法を用いた。この方法を要約すると次の通りである。一連の強い rf-pulse (saturation

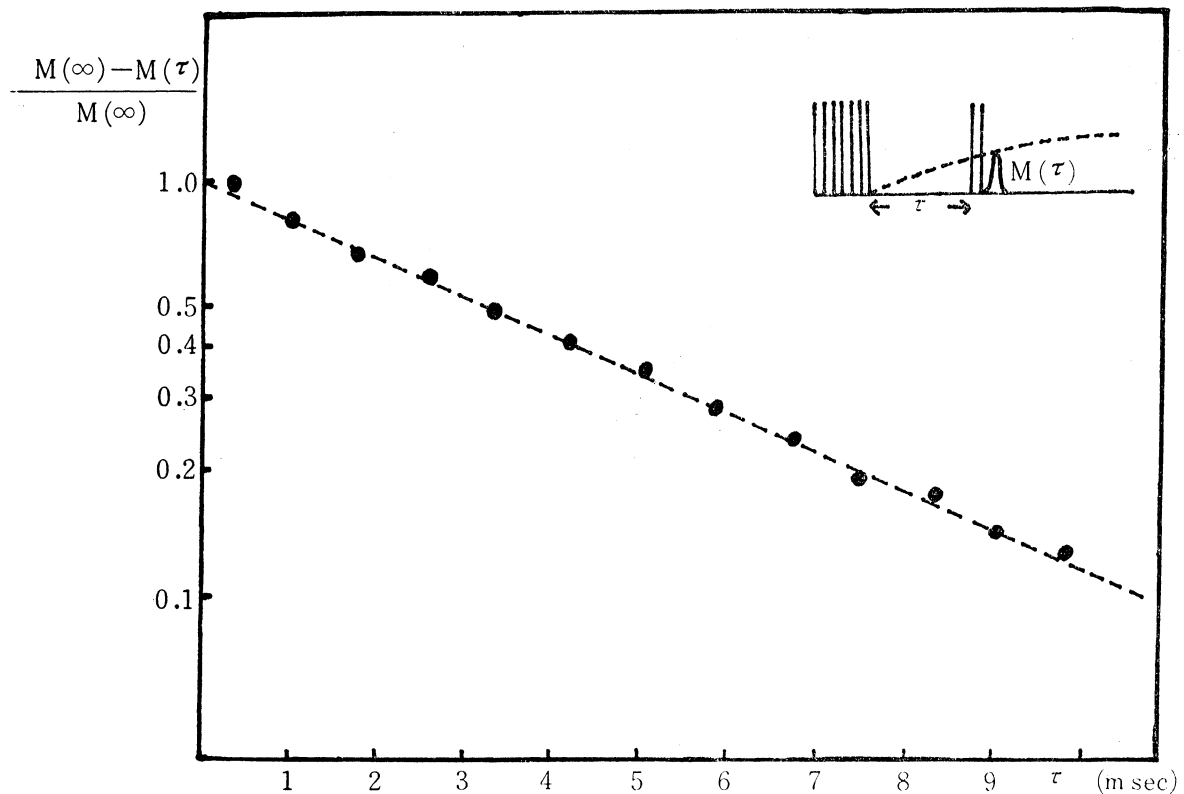


Fig. 1. β_1 -MnZn 中の Mn^{55} に対する緩和のふるまい。
 $T=83^\circ\text{K}$, $H_0=12\text{ K}\alpha$, $T_1=4.5\text{ m sec}$.

pulse) により共鳴線全体を飽和させた後, 時間 τ に二つの rf pulse をかけ, 生ずる spin echo signal の高さを τ の函数として観測する。echo の高さはもし飽和が完全であれば,

$$M(\tau) = M(\infty) (1 - e^{-\tau/T_1}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

に従う。従って (1) より T_1 の値が一義的に決定される。

Fig. (1) に β_1 -MnZn 中の Mn^{55} に対する緩和のふるまいを示す。測定点が $\tau=0$ で $[M(\infty)-M(\tau)]/M(\infty)=1.0$ を通る直線にのっているので, (1) がよく満足されており飽和が完全である

ことと、緩和のふるまいが simple exponential であることが判る。

外磁場中での signal の強度を大きくするためと飽和を完全にするために測定には全て high power pulsed oscillator が使用された。

もし、saturation recovery 法以外の測定方法例えば stimulate echo を用いて T_1 を測ると、広い共鳴線の一部だけを excite することになり、spin diffusion の影響から緩和が non-exponential になる。これは (1) で T_1 が見掛け上 τ によって変化することを意味する。従って T_1 を一義的に決定することはできない。

§4 実 験 結 果

β_1 -MnZn 中の Mn^{55} の T_1 は 4.2°K から 400°K 迄の温度領域で測定された。Fig. 2 にその温度変化を示す。

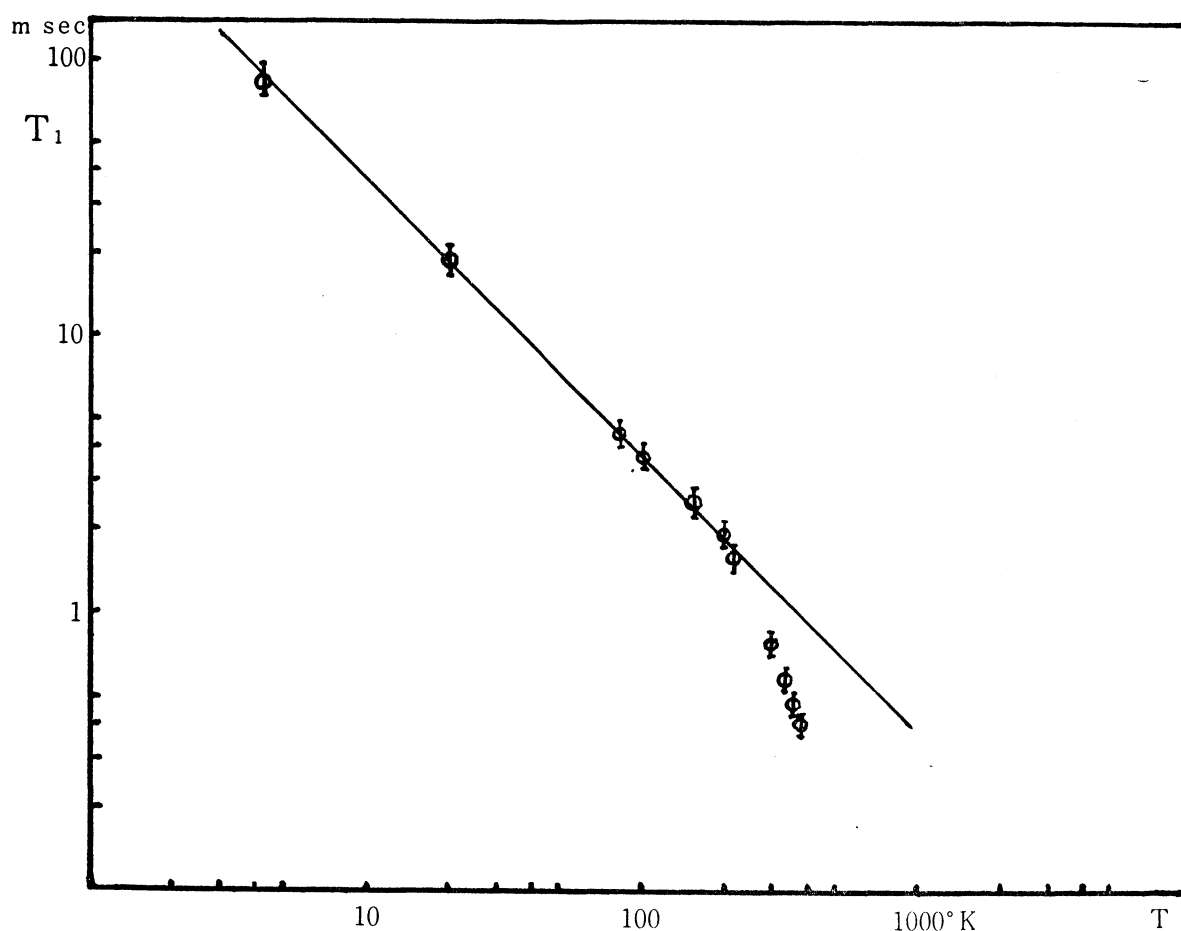
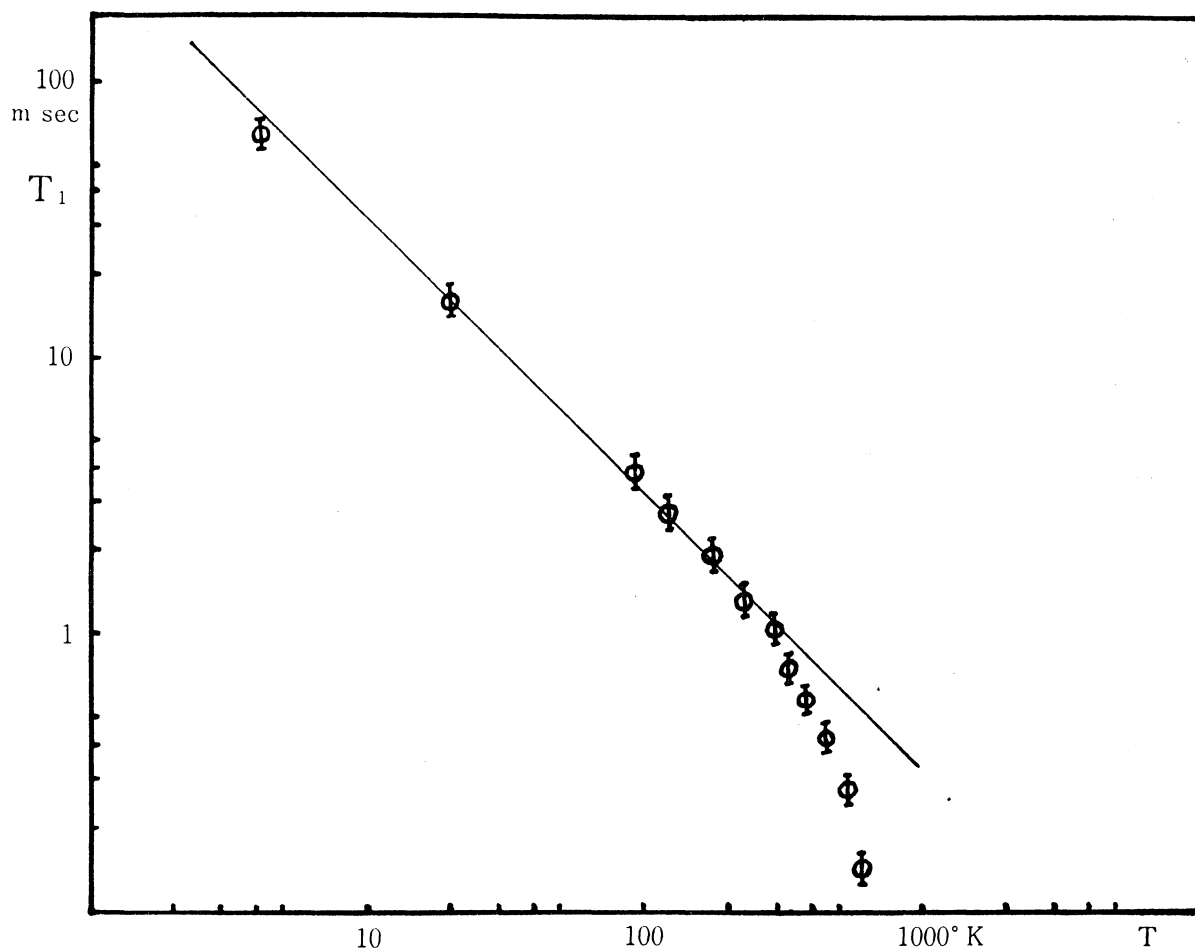


Fig. 2. β_1 -MnZn 中の Mn^{55} の T_1 の温度変化

200°K 以下では $T_1 T = 0.41 \text{ sec } ^\circ\text{K}$ なる関係を満たしているが 200°K 以上ではこの関係からずれて、 T_1 は温度が増加するにつれてより速く減少する。

一方、 β_1 -MnZn 中の Zn^{67} については natural abundance が小さい (4.12%) ために、4.2°K においてのみ $T_1 = 2.0 \pm 0.2 \text{ sec}$ を得ることができた。

Fig. 3, 4 に MnNiSb 中の Mn^{55} , Sb^{121} , Sb^{123} について、4.2°K から 600°K 迄の温度領域で、 T_1

Fig. 3. MnNiSb 中の Mn^{55} の T_1 の温度変化

を測定した結果を示す。この物質では §2 に述べたように、 Mn^{55} と Sb^{121} の零磁場での共鳴周波数は殆んど一致しているが、内部磁場の符号が異なるため、10K α の外部磁場により約 14MHz 分離するので両方の核の T_1 を別々に測定することができる。300°K 以下ではそれぞれの核についての T_1 は T に逆比例しているが、300°K 以上では β_1 -MnZn 中の Mn^{55} の場合と同様 T が増加するとき T_1 はより速く減少する。

それぞれの核について、300°K 以下での $T_1 T$ の値は次の通りである。

$$\text{Mn}^{55} : T_1 T = 0.34 \text{ sec}^\circ\text{K}$$

$$\text{Sb}^{121} : T_1 T = 0.39 \text{ sec}^\circ\text{K}$$

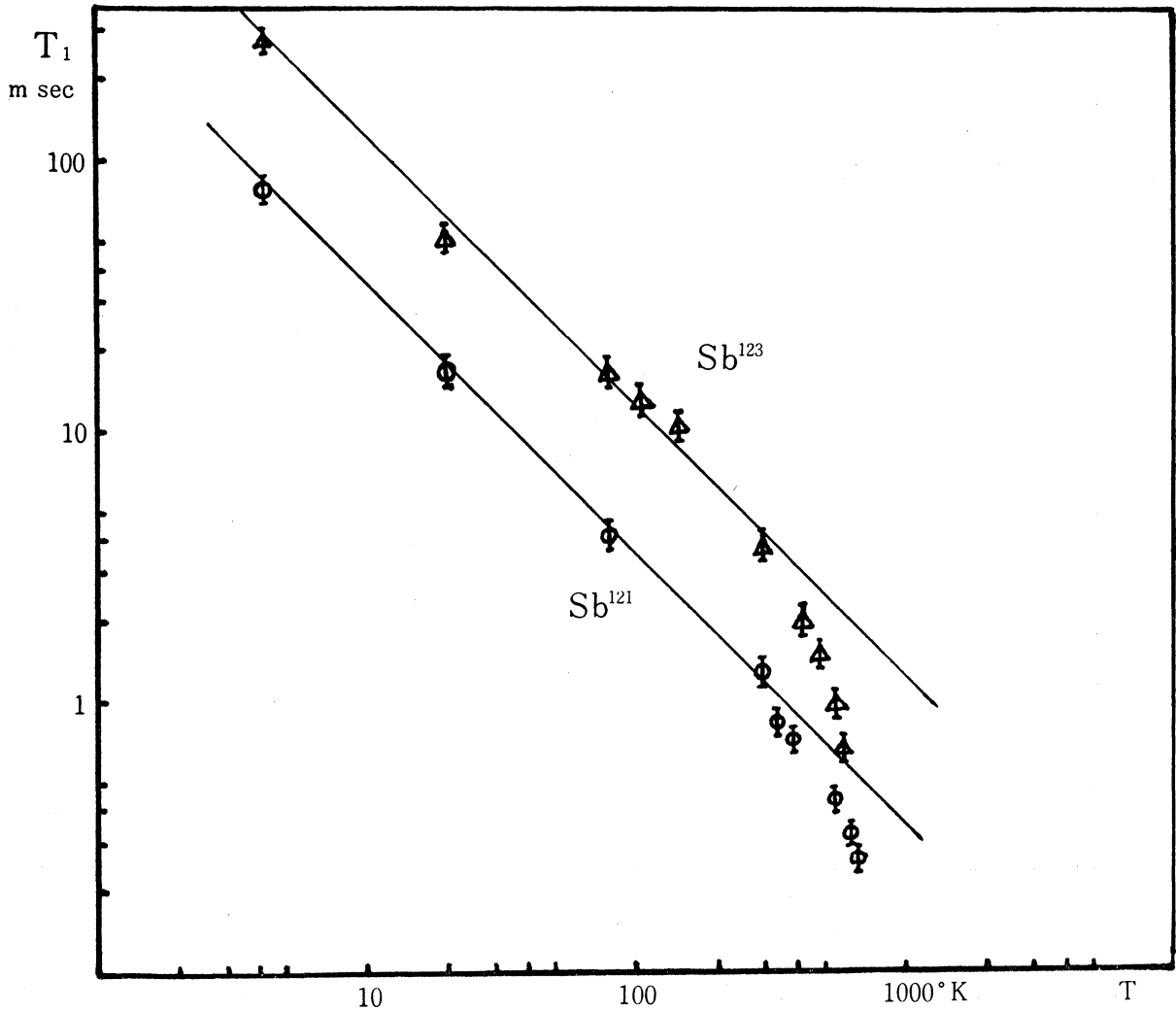
$$\text{Sb}^{123} : T_1 T = 1.35 \text{ sec}^\circ\text{K}$$

以上の測定における実験誤差は大体 10% である。又 6~15K α の範囲では T_1 の外磁場依存は認められない。

§5 低温における結果の解析

Moriya は reference 4 において、立方対称性をもつ強磁性金属における核磁気緩和に寄与する機構を詳細に検討している。それらを概観すると次の通りである。

(i) s 伝導電子と核との Fermi contact interaction

Fig. 4. MnNiSb 中の Sb^{121} , Sb^{123} に対する T_1 の温度変化

この相互作用の T_1 への寄与は

$$(\gamma_N^2 T_1 T)^{-1} = \pi \hbar k_B \mu_B^2 (16\pi/3)^2 |\psi_{ns}(0)|^4_{\text{atom}} \xi_s^2 \gamma_s^2(\epsilon_F) \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。ここで ξ_s は $[<|\psi_s(0)|^2>_{F\uparrow} <|\psi_s(0)|^2>_{F\downarrow}]^{1/2} = \xi_s |\psi_{ns}(0)|^2_{\text{atom}}$ によって定義される。 $\psi_s(0)$ と $\psi_{ns}(0)$ はそれぞれ s 伝導電子の波動関数の核の位置における振巾と ns 原子波動関数のそれを、 $\gamma_s(\epsilon_F)$ は s band 電子の Fermi 面における状態密度を表わす。又 $<>_F$ は Fermi 面における平均を意味する。

(ii) orbital relaxation

3d band 電子の軌道磁気 moment の T_1 に対する寄与は tight binding の近似により

$$(\gamma_N^2 T_1 T)^{-1}_{\text{orb}} = \pi \hbar k_B \mu_B^2 <1/r^3>_{\text{atom}}^2 \xi_L^2 \eta_{3d}(\epsilon_F) (16/5) [\sigma^2 + (1-\sigma)^2] \\ \times [1 - (C-1)^2] \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここで ξ_L は $<1/r^3>_F = \xi_L <1/r^3>_{\text{atom}}$ によって、 $\eta_{3d}(\epsilon_F)$ と σ はそれぞれ $[\eta_{3d\uparrow}(\epsilon_F) + \eta_{3d\downarrow}(\epsilon_F)]/2$ と $\eta_{3d\downarrow}(\epsilon_F)/2\eta_{3d}(\epsilon_F)$ によって定義される。ここで $\eta_{3d\uparrow}(\epsilon_F)$ と $\eta_{3d\downarrow}(\epsilon_F)$ は

それぞれ up spin と down spin をもつ 3d band 電子の状態密度の Fermi 面における値である。又 C は Fermi 面における波動函数の t_{2g} character の程度を示す parameter である。

(iii) core polarization の影響

内部 core の電子の exchange polarization を通す 3d 電子と核の相互作用も緩和に寄与する。この相互作用の T_1 への寄与と軌道磁気 moment によるそれとの比は tight binding の近似により

$$(T_1)_{\text{orb}}/(T_1)_{c.p.} = (\kappa^2/8)F(\sigma)[2+3(C-1)^2] \times 1/2[1-(C-1)^2] \dots\dots\dots(4)$$

によって与えられる。ここで

$$F(\sigma) = 2\sigma(1-\sigma)/[\sigma^2 + (1-\sigma)^2]$$

である。 κ は

$$2\mu_B\kappa < 1/r^3 > \cdot S = H_i \dots\dots\dots(5)$$

によって定義される。

(iv) spin wave を媒介とした核と伝導電子の相互作用

この相互作用は最初 weger によって論じられた⁽³⁾のものであって、 T_1 への寄与は伝導電子に対しては自由電子 model を、spin wave に対しては long wave 近似を使用することにより

$$(\gamma_N^2 T_1 T)_{sd}^{-1} = (4\pi k_B/\hbar) (A/2\gamma_N)^2 (v_0/8\pi^3)^2 \pi \Sigma / D^2 \dots\dots\dots(6)$$

で表わされる。ここで D は spin wave に対する分散関係 $\hbar\omega_q = A + Dq^2$ により定義される。又 v_0, Σ, A はそれぞれ磁性原子当たりの体積、常磁性状態での Fermi 面の面積、hyperfine coupling constant を表わす。

(v) spin wave による緩和

spin wave の最低周波数は核の Larmor 周波数 ω_0 よりはるかに大きいので、spin wave による緩和においては、1 個の magnon が吸収又は放出されるような直接過程はエネルギー保存の要請から禁止される。この直接過程だけが T_1 が温度に反比例するような緩和を与えるので、 $T_1 T = \text{一定}$ が満足されるような温度領域では spin wave による緩和は無視してよい。しかし $T_1 T = \text{一定}$ が満たされない領域では、spin wave が核によって非弾性散乱される過程即ち 2 magnon process と 3 個の magnon が関与する過程が T_1 に大きな寄与をすることが期待される。

(vi) 以上の機構の他に dipolar relaxation と quadrupole relaxation が考えられるが、両者共一般に無視できる程小さい。

以上の考察から我々は (i)~(iv) の機構のみを考え他を無視して、 $\beta_1\text{-MnZn}$ と MnNiSb の $T_1 T = \text{一定}$ の関係が成立つ温度領域での緩和機構を検討する。

まず (i) と (iv) について考察する。これらは共に s 伝導電子が関与する過程であって磁性原子の核の T_1 と非磁性原子の核の T_1 の両方に寄与することができる。 $\beta_1\text{-MnZn}$ と MnNiSb では $\eta_s(\epsilon_F)$ と ξ_s の値が知られていないので、(i) の T_1 への寄与を (2) によって計算することはできないが、Fe, Co, Ni の T_1 についての Moriya の解析⁽⁴⁾ から類推できるような程度の寄与をしていることは期待できる。

(iv) による緩和は第 3 表の数値を用いて (6) から求めることができる。この表において D は低温における共鳴周波数の温度変化から、 Σ は化合物中の各原子当たり 1 個の伝導電子があると

第3表 $(\gamma_N^2 T_1 T)_{sd}^{-1}$ を計算するための数値

		A (erg)	D (erg cm ²)	Σ (cm ⁻²)	v_0 (cm ³)
β_1 -MnZn	Mn ⁵⁵	1.49×10^{-18}	3.26×10^{-29}	2.05×10^{17}	2.89×10^{-23}
	Zn ⁶⁷	0.53×10^{-18}			
MnNiSb	Mn ⁵⁵	1.04×10^{-18}	4.18×10^{-29}	1.84×10^{17}	5.13×10^{-23}
	Sb ¹²¹	1.04×10^{-18}			
	Sb ¹²³	0.56×10^{-18}			

して自由電子 model により計算された。又 hyperfine coupling constant A は

$$A/\gamma_N = \hbar H_i / S$$

から求められる。ここで H_i は第1表及び第2表の値を用い、 S は β_1 -MnZn の Mn に対して0.9 と取り、MnNiSb に対しては Mn だけが磁気 moment を持つと仮定して1.9と取った。

第4表に我々の測定から得られた relaxation rate の実験値 $(\gamma_N^2 T_1 T)_{exp}^{-1}$ と共に $(\gamma_N^2 T_1 T)_{sd}^{-1}$ の計算値を示す。

第4表 relaxation rate の実験値と spin wave を媒介とした核と伝導電子の相互作用からの寄与

		$(\gamma_N^2 T_1 T)_{sd}^{-1}$	$(\gamma_N^2 T_1 T)_{exp}^{-1}$
β_1 -MnZn	Mn ⁵⁵	17.0×10^{-8}	5.5×10^{-8}
	Zn ⁶⁷	34.4×10^{-8}	4.2×10^{-8}
MnNiSb	Mn ⁵⁵	14.2×10^{-8}	6.7×10^{-8}
	Sb ¹²¹	15.2×10^{-8}	6.3×10^{-8}
	Sb ¹²³	15.2×10^{-8}	6.2×10^{-8}

ここで β_1 -MnZn 中の Zn⁶⁷ に対しては、4.2°K において $T_1 = 2.0 \pm 0.2$ sec が得られただけであるが、少なくとも低温では $T_1 T = 8.4 \pm 0.8$ sec°K を満足すると仮定して relaxation rate を求めた。

第4表では注意すべきことが二つある。第1は $(\gamma_N^2 T_1 T)_{sd}^{-1}$ が実験値よりも大きくなっていることであり、第2は各々の核の $(\gamma_N^2 T_1 T)_{exp}^{-1}$ が殆んど等しいことである。前者は自由電子近似が β_1 -MnZn と MnNiSb ではよい近似になっていないことを示すものであろう。しかし少なくとも spin wave を媒介とした核と電子の相互作用がこれらの化合物中の Mn⁵⁵, Zn⁶⁷, Sb¹²¹, Sb¹²³ の緩和に対して大きな寄与をしていることは確かであろう。以上の考察から s 伝導電子と核の間の二つの相互作用即ち (i) と (iv) によってこれらの核の T_1 は十分説明されることが判る。

一方 (ii) と (iii) の機構は $3d$ 電子が energy band を構成しているときにのみ磁性原子の核の T_1 に対して大きな寄与をしていることが期待できる。 β_1 -MnZn と MnNiSb では ξ_L 及び $\eta_{3d}(\epsilon_F)$ の値は得られていないので、(ii) 及び (iii) からの寄与を (3) 及び (4) によって具体的に求めることはできない。しかし、これらの化合物で、磁性原子である Mn の核の relaxation rate が s 伝導電子と核との相互作用により十分説明できること及び Mn⁵⁵ と他の核の relaxation rate が殆ん

ど等しいことから我々は (ii), (iii) 即ち 3d 電子からの緩和への寄与は T_1T = 一定が満たされる温度領域では殆んどないと結論する。

なお, Sb^{121} , Sb^{123} の relaxation rate は測定誤差の範囲内で一致している。このことはそれぞれの核の quadrupole moment Q の差が T_1 の値に影響しないことを意味する。従って quadrupole relaxation は予期したように無視できる。

§ 6 結 論

強磁性体では、磁区内の核の T_1 を測定するためには、磁壁と spin diffusion の影響を除くことが必要である。本研究では特にこれらを除くように注意したので、測定値は十分信頼できるものと考えられる。

測定された全ての核に対して、 T_1 は低温では T_1T = 一定なる関係を満たすが、高温ではこの関係からずれて温度が増加するときに予期するよりも速く減少する。これは Mn_4N 中の Mn^{55} についての Matsuura の測定⁽⁵⁾ と同様な温度変化である。しかし T_1T = 一定からずれる温度は β_1 - $MnZn$, $MnNiSb$, Mn_4N についてそれぞれ異なっている。このような T_1 の温度変化が一般に強磁性体であられるかどうかはなお多くの測定によって確かめられなければならないことであろう。

前節の解析によって T_1T = 一定が成立つ温度領域では、s 伝導電子からの寄与だけで、それぞれの核の relaxation rate が十分説明され得ることが判った。従って核磁気緩和の立場からは β_1 - $MnZn$ と $MnNiSb$ では 3d 電子は磁性原子の位置に局在していると考えるのが妥当である。しかしこのことは電子比熱の実験や他の電氣的、磁氣的測定によって確かめられなければならない。

なお高温において T_1 が T_1T = 一定の関係からずれる原因についての検討は他の機会に報告する予定である。

Acknowledgements

本研究は東北大学理学部の厚井義隆教授の御指導の下に行なったものである。ここに厚く御礼を申し上げる。

又、厚井研究室の桧原忠幹助教授、笠谷光男博士、川上正之氏は本研究に対して多くの御援助と有益な忠告を下された。厚く感謝の意を表する次第である。

References

- (1) C. Gossard and A. M. Portis: Phys. Rev. Letters **3** (1959) 164; J. Appl. Phys. **31** (1960) 205s.
- (2) See e. g. A. M. Portis: *Magnetism* ed. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1966) vol. 2A p. 380.
- (3) M. Weger: Phys. Rev. **128** (1962) 1505.
- (4) T. Moriya: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 681.
- (5) M. Matsuura: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 886.
- (6) T. Hori and Y. Nakagawa: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 1255.
- (7) Y. Nakagawa and T. Hori: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 2082.
- (8) T. Hihara et al: J. Phys. Soc. Japan **20** (1965) 1742.
- (9) T. Hihara et al: to be published.
- (10) Von L. Castelliz: Z. Metallkde **44** (1965) 198.
- (11) H. Suzuki and E. Hirahara: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 2345.
- (12) T. Hihara et al: to be published.
- (13) J. R. Klauder and P. W. Anderson: Phys. Rev. **125** (1962) 2059.