

交流磁化率測定装置の試作

福井一俊* 井上正* 八木寿郎* 立川敏明**

Ac Magnetic Susceptibility Apparatus for Measuring
Para- and Ferromagnetism

Kazutoshi FUKUI, Masasi INOUE, Hisao YAGI and Toshiaki TATSUKAWA

(Received Mar. 1, 1982)

A modified ac magnetic susceptibility apparatus of a Hartshorn type mutual inductance bridge using integrated circuit operational amplifiers has been constructed for measuring weak magnetism in degenerate magnetic semiconductor at low temperatures. Calibration of the mutual inductance bridge units (BU's) to emu's was made below 2 K using a paramagnetic Mohr's salt $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ as a standard sample; the calibration ratio obtained is 1.5×10^{-5} emu/Oe·BU. With this apparatus the temperature dependence of the ac magnetic susceptibility (frequency 155 Hz and magnetic field 8.3 Oe) was measured for Bridgman-grown $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals ($x=1, 3, \text{ and } 5 \text{ at.}\%$) in the temperature range from 1.5 K to 20 K. The experimental results show the existence of two magnetic transition temperatures characteristic of "structural transformation-induced magnetism" in this material system.

1 序 論

IV-VI化合物半導体 SnTe は、低温で NaCl 構造から菱面体構造への変位型構造相転移を起こし、キャリア数が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度、フェルミエネルギーが 10^{-1} eV 程度の P 型の典型的な縮退半導体である。この SnTe と反強磁性を示す MnTe の固溶体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系は、広い温度領域でキュリー・ワイス則に従う常磁性を示す縮退磁性半導体である¹⁾。更にこの物質系は、液体 He 温度近傍で抵抗率が異常を示す温度 T_m (4~5 K) 及び低温からの異常ホール効果が消失する温度 T_{AHE} (5~6 K) の 2 つの特徴的な温度を持ち、これらに対応する温度で比熱にも小さなピークがみられ、母体である SnTe の構造相転移に伴って二つの磁氣的転移が生じていると考えられる²⁾。

* 応用物理学科

** 超低温物性実験施設

ところで、我々の物質系と同じく伝導キャリアと局在スピンの相互作用のメカニズムを調べる物質系で代表的な希薄合金では、磁性不純物のある濃度領域では低温でスピングラスと呼ばれる磁気の状態が存在する³⁾。常磁性からスピングラスへの転移温度 T_g 付近で、静的磁化測定では測定されなかった鋭いカブが交流磁化率測定により初めて観測された⁴⁾。このように静的磁化測定と同時に交流磁化率測定を行うと、不純物スピン系の秩序状態の詳しい情報が得られることになる。

本研究では、液体He温度付近で温度可変できる交流磁化率測定系を試作し、これを用いて $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系の交流磁化率を測定することが可能となったのでそれらの結果を報告する。まず、次節で $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系の二つの特徴的な温度 T_m 及び T_{AHE} について述べ、次に試作した交流磁化率測定系、最後に実験結果及び考察を述べる。

2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系

$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系は、母体SnTeが縮退半導体であり、低温における低抵抗率 ρ の振舞いは金属的である。しかし、液体He温度域ではMnスピン間の直接的またはキャリアを介した間接的交換相互作用によりスピン系はある種の磁気的秩序状態を実現する。その結果、抵抗率-温度曲線において T_m (4~5 K)という温度で抵抗率の異常(極大または急減)⁵⁾、更に磁化の存在による異常ホール効果(AHE, 局在スピンによるキャリアの非弾性散乱)が観測され、第2の特徴的な温度 T_{AHE} (5~6 K)以上で消失し正常ホール効果だけとなる⁶⁾。これら二つの温度に対応して、ESRにおける線巾及び比熱にも異常が観測された⁷⁾。ここで注目すべきことは、これらの異常を示すのはZn蒸気中で焼鈍した熱処理試料だけに見られることである。熱処理は試料のキャリア数を制御するために行っており、これによりキャリア数 p は $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下となる。これらのことと、X線回折によるSnTeの構造相転移の研究結果⁸⁾、 $p > 8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ では構造相転移を起こさず、 $p \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度でのみ相転移が生じることとを考え合わせると、上述の温度 T_m 及び T_{AHE} での磁気的転移には構造相転移が本質的な役割を果たしていると考えられる。我々はこれらを“structural transformation-induced magnetism”と呼んでいる⁷⁾。

3 交流磁化率測定装置

交流磁化率 χ は、磁性物質に周期的外部磁場が加えられたとき、これに対する応答が線型定常系として扱える程度に十分小さい場合、

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (1)$$

のように外部磁場の周波数 ω の関数として表わされる。ここで $\chi'(\omega)$ は $\chi(\omega)$ の実数部、 $\chi''(\omega)$ は虚数部であるが、我々が注目するのは $\chi''(\omega)$ である。

交流磁化率測定法には種々の方法があるが、我々はよく知られた交流相互インダクタンス法のHartshorn Bridge法を用いた。Hartshorn Bridgeは、基本的にはFig.1で示すように、交流磁場を作り出す1次側コイルとこれに同軸に巻かれた二つの巻き方向が互いに逆の対称的な2次コイルからなる試料測定用コイル M_1 、可変相互インダクター M_2 及び可変抵抗 R によって構成さ

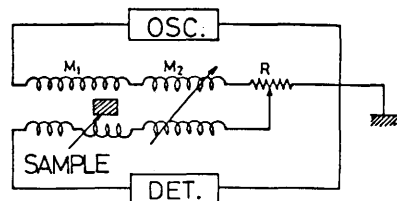


Fig. 1. Schematic diagram of a Hartshorn bridge.

れる回路である。測定の原理は、コイルMに試料を入れることによって相互誘導係数の変化が磁化率に比例することを用いる。すなわち、(1)まず、試料をM₁内に入れずにブリッジのバランスをM₂とRを調節してとる。その時のM₂とRをそれぞれm₀, R₀とする。(2)次に、試料をM₁内の一方の2次コイル中央に入れ、バランスのずれを再びM₂とRで調節し、それらの値をm_xとR_xとする。(3)その結果、試料の交流磁化率x', x''は、

$$x' \propto (m_x - m_0), \quad x'' \propto (R_x - R_0) \quad (2)$$

で与えられる。

実際に用いた回路は、可変相互インダクターM₂、及び可変抵抗Rを電子回路(OPアンプ)で置き換えたBrodbeckらの回路を用いた(Fig.2)⁹⁾。すなわち1000目盛ダイヤル付き精密ポテンショメータR1、増幅器A1、移相器A4、固定インダクタTから構成される部分が、可変相互インダクターM₂に対応する。また、A2、1000目盛ダイヤル付き精密ポテンショメータR3_aを中心とする差動増幅部で可変抵抗Rの役割りを果たし、無試料バランス測定時のダイヤル値と試料挿入時の値の差がx'に比例することになる。この回路における特徴は、Brodbeckらが指摘しているように、(1)A1にOPアンプを用いたことにより1000目盛ダイヤル付き精密ポテンショメータR2でA1の増幅度が広範囲に可変でき、従って広い範囲にわたってx'が測定できることである。(2)通常、試料測定用コイルM₁の二つの2次側コイルは直列に接続されているが、この回路においては、中央にアースを取ることに直列接続というよりも並列にすることにより、従来のような抵抗ネットワークを差動増幅器で置き換えられ、差動増幅器の特徴である同相成分除去比(CMR)が高いことを利用できるという点である。なお、M_cはより大きなインダクタンスの変化に対応する相互インダクタンスであるが、ここでは用いていない。

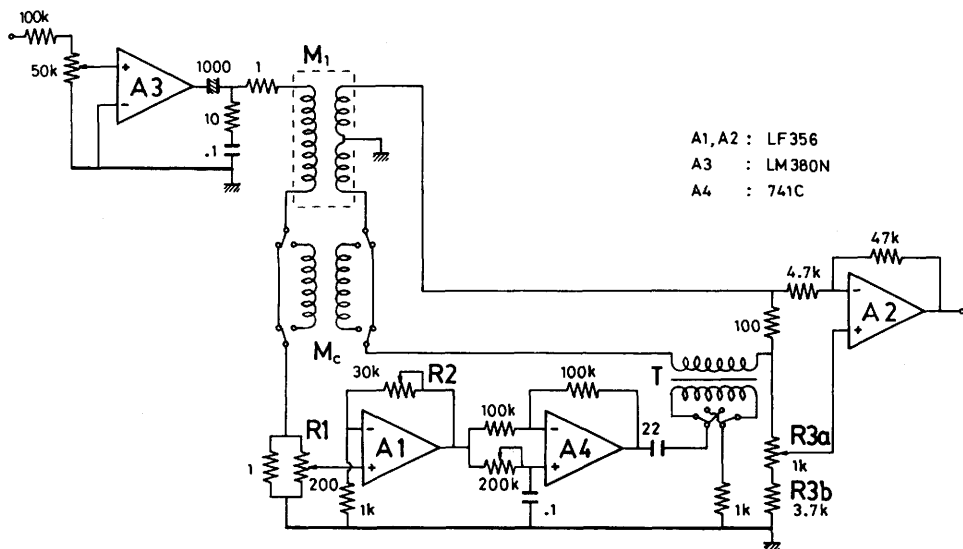


Fig. 2. Circuit diagram of a Hartshorn bridge using OP amplifiers, based on the design by Brodbeck et al.⁹⁾

測定系はFig.3のようなブロック図で示される。交流磁場の発振器は、ゼロ検出に用いるロックインアンプの内部参照波(sin波)で、これをFig.2にA3で示すオーディオアンプで増幅し、

コイル M_1 の1次側に供給する。供給電流は標準抵抗 1Ω の両端でモニターしている。ブリッジのゼロ検出はA2の出力をロックインアンプに入れて行い、チューンアンプ出力をオシロスコープでモニターして検出の補助を行う。

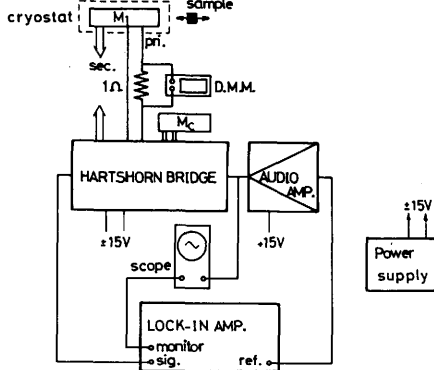


Fig. 3. Block diagram of measurement system.

試料測定用コイルの断面図を Fig. 4 に示す。1次側は $0.2 \text{ mm } \phi$ 、2次測は $0.11 \text{ mm } \phi$ のポリウレタン被膜銅線を各10層、6550回、約800回、捲線機で巻いた。二つの2次側の巻き方向は逆である。巻き乱れに注意を払い、コイルの固定は、熱伝導のよい絶縁硬化ワニスを使用した。また、このコイルは直接液体Heに浸されるためポビンは繊維入りベークライトを使用した。この試料測定用コイルを固定する外側クライオスタットと、試料を固定し試料温度の制御ができる内側クライオスタットの概略を Fig. 5 に示す。外側クライオスタットでは三本のステンレス管で支持した金属製ガイド及びガードの下に試料測定用コイル M_1 が取り付けられており、液体Heサイホン等でコイルを傷つけないように固定している。また、上部中央の矢印より内側クライオスタットを挿入でき、測定時には試料を M_1 の内部の所定の位置に、また無試料時のバランス測定においては M_1 コイル内から試料が出ているように M_1 コイル中心軸に沿って内側クライオスタットを上下できる。一方、内側クライオスタット内部は真空断熱できるようにポンプ系と接続されており、温度制御はヒーターで行う。ただし、液体He温度以下においては熱交換ガス(He)を内側クライオスタット内に入れておき、液体Heを減圧して温度制御を行った。ヒーターの巻いてある熱溜から銅線束を出し、試料をこれに包みグリースで固定、また、この近くにゲルマニウム抵抗温度計を取り付けた。

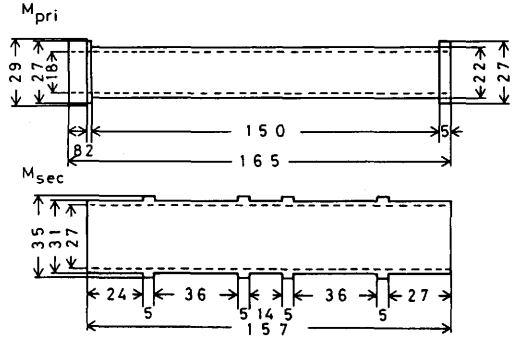


Fig. 4. Bakelite bobbin for primary and secondary coils, in units of mm.

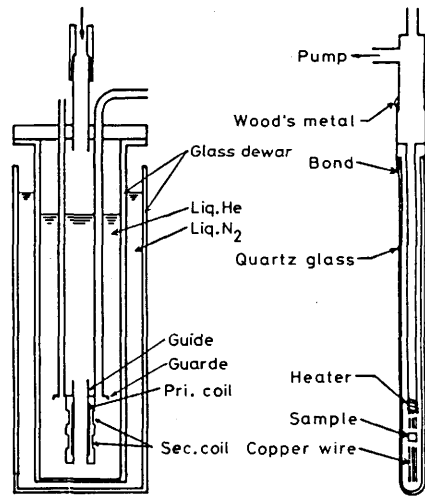


Fig. 5. Cryostat for ac magnetic susceptibility measurement.

試料測定用コイルの断面図を Fig. 4 に示す。1次側は $0.2 \text{ mm } \phi$ 、2次測は $0.11 \text{ mm } \phi$ のポリウレタン被膜銅線を各10層、6550回、約800回、捲線機で巻いた。二つの2次側の巻き方向は逆である。巻き乱れに注意を払い、コイルの固定は、熱伝導のよい絶縁硬化ワニスを使用した。また、このコイルは直接液体Heに浸されるためポビンは繊維入りベークライトを使用した。この試料測定用コイルを固定する外側クライオスタットと、試料を固定し試料温度の制御ができる内側クライオスタットの概略を Fig. 5 に示す。外側クライオスタットでは三本のステンレス管で支持した金属製ガイド及びガードの下に試料測定用コイル M_1 が取り付けられており、液体Heサイホン等でコイルを傷つけないように固定している。また、上部中央の矢印より内側クライオスタットを挿入でき、測定時には試料を M_1 の内部の所定の位置に、また無試料時のバランス測定においては M_1 コイル内から試料が出ているように M_1 コイル中心軸に沿って内側クライオスタットを上下できる。一方、内側クライオスタット内部は真空断熱できるようにポンプ系と接続されており、温度制御はヒーターで行う。ただし、液体He温度以下においては熱交換ガス(He)を内側クライオスタット内に入れておき、液体Heを減圧して温度制御を行った。ヒーターの巻いてある熱溜から銅線束を出し、試料をこれに包みグリースで固定、また、この近くにゲルマニウム抵抗温度計を取り付けた。

4 検 定

試作した測定装置の感度及び磁化率 χ の絶対値を検定するために、標準試料としてモール塩（硫酸第一鉄アンモニウム、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。モール塩については、Sappらにより21kOeのファラデー法及び10Oeの弾道検流計法で4.2K以下の低温での測定結果¹⁰⁾及び粉末に対する次のような磁化率と温度の関係式¹¹⁾が報告されている。

$$\chi = 1.85 \times 10^{-3} \tanh(4.67/T) \quad (3)$$

Fig. 6における白丸印は彼らの測定結果、実線は上の関係式より得られた曲線である。検定に用いたモール塩（特級試薬、片山化学工業製）は、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系の試料と形状を合わせる目的もあって粉末を8mmφ×約5mmの円筒状にプレス加工機で加圧成形した。ブリッジの無試料時と試料の挿入時のR1ダイヤルの値の差に適当な定数をかけた結果をFig. 6にプロットしたのが黒丸印であり、 $\chi-T$ 曲線は彼らのデータとよく一致している。その結果、プレスによる影響はないとして次のように検定を行った。

ここで検定とは、R1のダイヤル値（ブリッジ単位系）と交流磁化率（emu/g.Oe）との関係を意味する。この関係を与える定数を校正値 C_{cal} とすれば、試料挿入前後のR1ダイヤル値の差を D_{dif} 、単位質量当たりの磁化率を χ 、試料の質量を m とおくと、

$$C_{\text{cal}} = \chi \cdot m / D_{\text{dif}} \quad (\text{emu/Oe} \cdot \text{Bridge Unit}) \quad (4)$$

となる。この装置系の検定は、磁化率が一定となる2K以下で行った。その結果、比例定数として

$$C_{\text{cal}} = 1.51 \times 10^{-5} \quad (\text{emu/Oe} \cdot \text{Bridge Unit})$$

を得た。

5 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 系の交流磁化率

Mn濃度 $x = 1, 3, 5$ at.% annealed $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 結晶（直径8mmφ、高さ4mm）の交流磁化率（周波数155Hz、磁場の強さ約8G）を約2Kから十数Kまで測定した結果をFig. 7に示す。温度の低下と共にどの試料もある温度で急激に磁化率が増加していることがわかる。しかもその温度がMn濃度の増加と共に高温側へずれることがわかる。これら磁化率の逆数と温度の関係を一つにまと

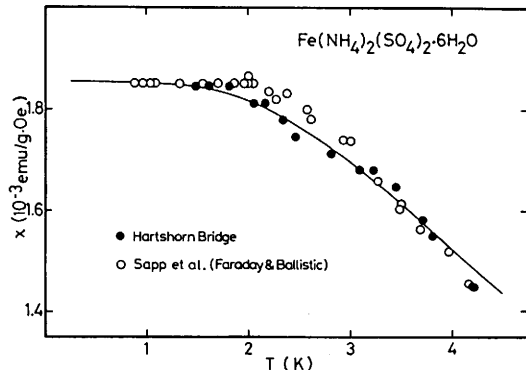


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic susceptibility of a Mohr's salt; solid curve is a calculated one from eq. (3).^{10,11)}

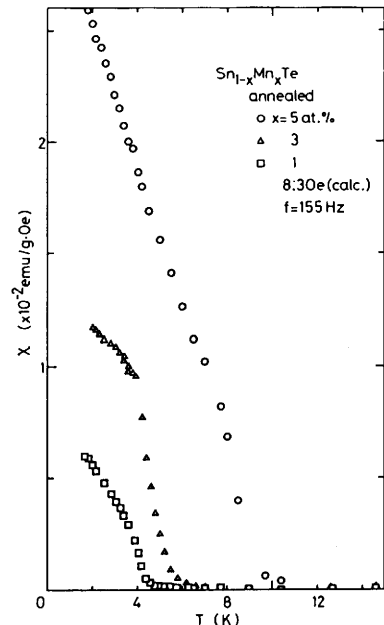


Fig. 7. Temperature dependence of the ac susceptibility for the annealed $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals with $x=1, 3,$ and 5 at.%.

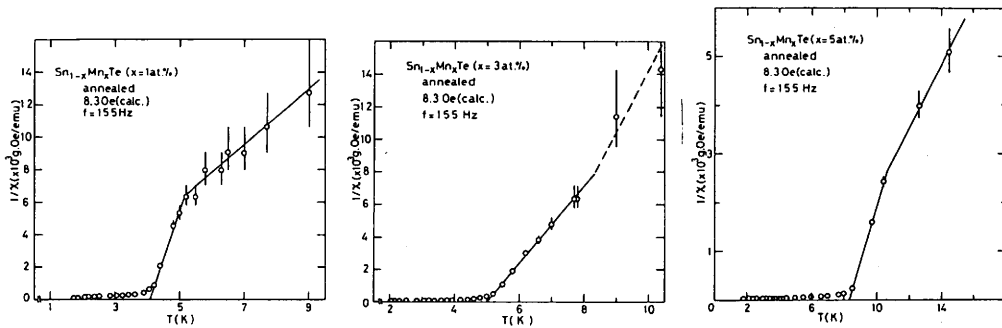


Fig. 8. Inverse ac magnetic susceptibility plotted against temperature for the annealed $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals with different x .

めたのが Fig. 8 である。どの試料においても高温側のキュリー・ワイス則に従う直線から折れがみられ、更に低温側の直線からのずれはどれも下に凸で、強磁性的振舞いを示している。比較のため、3at.% Mn 試料の 5kOe での静的磁化測定（振動試料型磁力計による）の結果を Fig. 9 に示す。十数 K から低温で逆磁化率は直線よりずれ始め、それ以下の温度では滑らかに強磁性的な振舞いを示すだけで、Fig. 8 に示すような急激な変化（折れ）はなく詳細な構造は見られない。すなわち、静的（強磁場中）逆磁化率には見られない直線の折れが交流（弱磁場）逆磁化率には観測されること、充分低温では静的及び交流法共に Mn スピンの強磁性的配列が見られること、更に交流逆磁化率では二つの直線の折れや直線からのずれは上述の二つの磁気転移に対応することなどが注目される。なお、逆磁化率の折れ方は、1, 5at.% と 3at.% 試料においては異なっているなど、今後より詳しい測定が必要である。

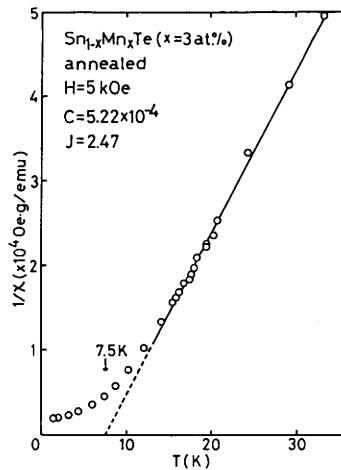


Fig. 9. Inverse magnetic susceptibility measured at 5 kOe plotted against temperature for $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=3$ at.%), using a vibrating sample magnetometer.

謝 辞

本研究の装置の試作及び測定に協力した長谷川一義、石山康、西野佐与武、試料及び静的磁化率のデータを提供した高井穰、竹原耕一、米沢紳一、液体ヘリウムの提供、クライオスタットの製作に関与した坪川勝治、斉藤忠の諸氏に感謝の意を表す。またプレス加工機を使用させて頂いた応用物理学科第4講座に感謝いたします。最後に、本装置を試作するに当たり有益な助言をして頂いた大阪大学理学部伊達研究室に対し厚くお礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) M. Inoue and H. Yagi: Nihon Butsuri Gakkai Shi 31 (1976) 357.
- 2) M. Inoue and H. Yagi: Nihon Butsuri Gakkai Shi 36 (1981) 733.
- 3) Y. Miyako: Nihon Butsuri Gakkai Shi 32 (1977) 463.
- 4) V. Cannella and J.A. Mydosh: Phys. Rev. B 6 (1972) 4220.
- 5) M. Inoue, H. Yagi, K. Ishii, and T. Tatsukawa: J. Low Temp. Phys. 23 (1976) 785.
- 6) M. Inoue, M. Tanabe, H. Yagi, and T. Tatsukawa: J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 1879.
- 7) M. Inoue, H.K. Fun, M. Fukuoka, and H. Yagi: Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto, 1980; J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl. A, p. 835.
- 8) L. Muldower: J. Nonmetals 1 (1973) 177.
- 9) C.M. Brodbeck, R.R. Burkrey, and J.T. Hoeksema: Rev. Sci. Instrum. 49 (1978) 1279.
- 10) J.T. Richardson and R.C. Sapp: J. Chem. Phys. 29 (1958) 337.
- 11) R.C. Sapp: J. Chem. Phys. 30 (1959) 326.

