

氏 名	西 原 美 一 にし はら よし かず
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1181 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	メスbauer効果による磁性材料の研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 田中哲郎 教授 川端 昭 教授 中村陽二

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の磁性材料の内部磁場をメスbauer効果によって測定し、それらの磁性を微視的に解明することを目的として行った研究結果を述べたもので、取扱った磁性材料は、結晶としては局在スピン模型で説明されるオーソフェライトクワマイトの混晶系  $TbFe_{1-x}Cr_xO_3$ 、遍歴電子模型が適用される  $\beta$ -Mn 合金と  $ZrZn_2$ 、およびこれらの中に属するパイライト化合物などで、非晶質磁性体としては、新しい磁気バブルドメイン用材料として注目されている GdCo 系スパッタ膜を取り上げ、メスbauer分光分析が磁性の解明にどのように役立つかを示したもので、8章より成る。

第1章は序論で、メスbauer効果および磁性研究の概要を述べ、本研究の目的を明らかにしている。

第2章では、メスbauer分光分析の原理、測定法、測定装置および測定結果の計算機による解析法などを述べている。 $\gamma$ 線源としては  $^{57}Co$ 、 $^{119}Sn$  および  $^{125}Sb$  を用い、 $\gamma$ 線のエネルギーをドップラシフトさせるための $\gamma$ 線源駆動には電磁駆動装置を使用し、測定されたスペクトルから内部磁場、電場勾配、アイソマシフトなどの値を正確に求めるには、計算機による解析が必要で、その方法について詳細に述べている。

第3章は、オーソフェライトクワマイト混晶系  $TbFe_{1-x}Cr_xO_3$  に関する分光分析結果を述べたもので、この混晶中の Fe の内部磁場に与える Cr の影響を調べている。Fe の内部磁場の分布は、最近接位置にくる  $Cr^{3+}$  イオンの数に分布があることによって生じる。この分布は、交換相互作用に分布があるために、 $Fe^{3+}$  の磁化に分布が生じることと、隣りにくる  $Fe^{3+}$  と  $Cr^{3+}$  のつくる STHF (supertransferred hyperfine field) に差があることにより生じる。非局所的な Cr 濃度による内部磁場の変化については、Cr 濃度が80%を越すと内部磁場が急に増加するが、これは低温におけるスピンの縮みの変化と見られ、 $Fe^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$  の結合が強磁性的であることを示すものとしている。

第4章は、Fe および Sn を含む  $\beta$ -Mn 合金に関するもので、遷移金属および非遷移金属不純物の位置における内部磁場の大きさを調べ、 $\beta$ -Mn 合金の反強磁性の機構について考察を加えている。Fe の内部磁場は Fe が 2 at % 以上では 4.2K で約 10 kOe で、Fe の濃度に依存せず、 $\beta$ -Mn 合金中の Fe は局在

した電子状態にあること、4.2KのSnの内部磁場は0から100 kOeにわたる広い分布をもつこと、 $\beta$ -Mn中のMnの磁気モーメントの大きさおよびNéel温度は、Mnのdバンド中の電子数および格子定数に依存すること、反強磁性は不純物原子からMnのdバンドへd電子が移動したことにより誘起されることなどを述べている。

第5章では、特異な強磁性体である $ZrZn_2$ に不純物として加えたFeの影響とその微視的状態との関連性を、メスバウアー効果を用いて研究している。その結果、 $ZrZn_2$ 中のFeはZnの位置に入っており、Feの磁気モーメントの大きさは $\sim 0.02 \mu_B$ で、はっきりとした局在磁気モーメントは存在せず、 $ZrZn_2$ 中のFeが巨大磁気モーメントを誘起しない理由は、Feの位置に大きな局在磁気モーメントが無いためであるとしている。

第6章は各種パイライト型化合物中の $^{57}\text{Fe}$ および $^{125}\text{Te}$ のメスバウアー効果に関するもので、つぎのような結果を得ている。まず低スピン状態にある2価のFeのアイソマーシフトが、原子間距離および陰イオンの電気陰性度の効果で説明出来、両者の寄与が同程度であること、四極子分裂はまわりのイオン配置に依存し、格子の内部パラメータにはほぼ比例すること、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ は金属相、半導体相のいずれにおいてもnon-collinearなfcc第1種磁気構造をもち、Niの磁気モーメントはxの増加とともに減少し、金属-半導体の相境界でも不連続的变化を示さないこと、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ 中には長距離の磁気秩序は存在しないと考えられること、 $\text{CoSe}_2$ では90K以下でも磁氣的分裂が観測されず、低温まで磁気秩序が存在しないこと、 $\text{MnTe}_2$ の磁気構造はnon-collinearな第1種構造で60K付近に内部パラメータの変化を伴う相転移が存在する可能性のあることなどである。

第7章では、スパッタ法で作った非晶質GdCo薄膜の、膜面に垂直な磁気異方性の発生原因を、メスバウアー効果を用いて調べた結果について述べてある。磁気異方性の原因としては、種々提案されているが、スパッタ膜製作時の再スパッタ効果が一軸異方性と密接な関係をもつという見地から、メスバウアー効果を用いて測定を行い、再スパッタの微視的機構および再スパッタ効果により作られる原子対分布の異方性を明らかにしている。

第8章は結論で、得られた主な成果をまとめて述べている。

### 論文審査の結果の要旨

メスバウアー効果は、物質の磁性を微視的に解明する有力な手段として広く用いられるようになりつつあるが、本論文は $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{125}\text{Te}$ のメスバウアー効果を用いて、 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 、 $\beta$ -Mn合金、 $ZrZn_2$ 、パイライト型化合物および非晶質GdCo系スパッタ膜の磁性を研究したもので、得られた成果の主なものは次のとおりである。

(1)  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 中の $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場が、 $^{57}\text{Fe}$ の最近接位置にくる $\text{Cr}^{3+}$ の数に依存し、 $\text{Cr}^{3+}$ の数の分布とともに分布していること、内部磁場の温度変化は局在分子場理論でよく説明されること、 $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場はCr濃度が80%を越すと非局所効果により急激に増加すること、この増加は低温におけるFeスピンの縮みが消えるために起るもので、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Cr}^{3+}$ の結合が強磁性的と判断されることなどを明らかにした。

(2) Fe および Sn を含む  $\beta$ -Mn 合金の  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー効果の測定を行い, 4.2K の Sn の内部磁場は 0 から 100 kOe まで広い分布をもっていること, 4.2K の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場は約 10 kOe で,  $\beta$ -Mn 中の Fe には大きな局在モーメントが無いこと,  $\beta$ -Mn 合金の低温における反強磁性は, Fe を入れた場合には d 電子数の増加によって誘起され, Sn を入れた場合には d 電子数の増加および格子定数の増加の二つの効果により誘起されることなどを明確にした。

(3) 特異な強磁性体の一つである  $\text{ZrZn}_2$  に, Fe を添加したときの Fe の状態をメスバウアー効果によって調べ, Zn を置換した Fe の磁気モーメントの大きさは約  $0.02 \mu_B$  で, はっきりとした局在磁気モーメントが存在しないことを明らかにし, この物質の強磁性が微量に含まれる Fe によるものではないことを明確にした。

(4) パイライト型結晶構造をもつ 3d 遷移金属カルコゲナイドの磁性を  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果によって調べ, 磁気構造や磁気秩序に関する豊富な知見を提供した。例えば  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は  $x \sim 0.5$  で半導体から金属に転移するが, 金属相, 半導体相ともに non-collinear な fcc 第 1 種の磁気構造をもち, Ni の磁気モーメントは  $x$  の増加とともに減少するが, 金属-半導体相境界で不連続な変化を示さないこと,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中には長距離の磁気秩序が認められないこと,  $\text{CoSe}_2$  は低温まで磁気秩序を示さないことなどを明らかにした。

(5)  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  のメスバウアー効果の測定により, 磁気構造は non-collinear な第 1 種構造であり, Mn スピンと電場勾配の主軸との角度は 60K 以下で約  $30^\circ$  をなし, 60K を越えると急に減少して約 70K で 0 になること, その他 60K 前後の種々のデータより, 60K において格子の内部パラメータの変化を伴う相転移が存在する可能性があることを示唆した。

(6) 非晶質バブルドメイン用材料として注目される GdCo 系スパッタ薄膜の磁気異方性の原因を, 再スパッタ効果に帰し得るか否かを明らかにするために, メスバウアー効果の測定を行い, 環境選択性再スパッタ効果が, 薄膜の磁気異方性の発現に大きい役割を果たしていることを裏付けるデータを提供した。

以上要するに, 本論文はメスバウアー効果を種々の磁性材料の解明に適用して, この効果の応用が磁性材料の研究に如何に役立つかを示すとともに, 磁性物理学にも有用な豊富な知見を提供したもので, 学術上実際上貢献するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。