

氏名	山岡隆 やま おか たかし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 330 号
学位授与の日付	昭和 49 年 5 月 23 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	理学研究科 化学専攻
学位論文題目	γ 相 Mn-Ir 合金の反強磁性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 辻川 郁二 教授 可知 祐次 教授 山本 常信

論 文 内 容 の 要 旨

γ -Mn は遷移金属および合金の電子状態と磁性の統一的な理解の上で γ -Fe とともに重要な位置を占めるにもかかわらず高温でしか安定でないためにその研究は著しく制約を受けている。Mn-Cu 合金の研究等を通じて、 γ -Mn は低温で反強磁性秩序を示すことが知られているが、Mn の多い組成領域では磁気変態が格子の正方変態を伴って起るので、その磁性を解明する上で複雑さを増している。本論文は広い組成領域に亘って正方変態の伴わない Mn-Ir 合金について、X線回折、中性子回折、電気抵抗、帯磁率を測定し、 γ -Mn およびその合金の磁性を解明することを意図している。

試料は Mn および Ir の粉末をアーク溶解後適当な熱処理をして作製し、組成が $0.05 > x > 0.35$ の γ 相 $Mn_{1-x}Ir_x$ 合金が得られている。また $x=0.128, 0.170, 0.204$ および 0.256 の合金については単結晶の育成に成功している。不規則合金以外に $x=0.256$ の試料では秩序度 $S=0.83$ の Cu_3Au 型規則合金を得ている。

単結晶の中性子回折から得られた知見は以下の通りである。

- (1) 磁気構造は二種の副格子をもつ正方対称の反強磁性スピン配列である。
- (2) 副格子の磁化の温度変化は分子場近似では十分記述できない。磁化の臨界指数は $\beta=0.38$ であるが、これは三次元 Heisenberg Spin で予想される値である。
- (3) 磁気形状因子は Mn^{2+} と bcc Fe の実験値の中間にあり、Freeman-Watson の原子散乱関数を用いた関数 $f = \frac{1}{0.9}(f_{3d} - 0.1 f_{4s})$ でよく近似される。
- (4) Ir 原子が磁気モーメントをもたないとして求めた $0k$ における Mn 原子当りの磁気モーメントは $2.2 \sim 2.6\mu_B$ で Ir の濃度増加とともにわずかに増える。
- (5) Néel 温度で Ir の濃度増加とともに $9K/at\% Ir$ の割合で急激に上昇する。
- (6) $x=0.256$ 合金では Cu_3Au 型の部分的秩序化による散漫散乱が $(100), (300)$ の位置で観測された。

これらの事実は電気抵抗、帯磁率の測定によっても裏付けられ、 $x > 0.14$ の試料では Néel 温度より低い温度で正方変態が観測された。 Cu_3Au 型規則化が進むと $200K$ 程度 Néel 温度が上昇することが見出さ

れた。

これらの結果を総合して得られた γ Mn-Ir 合金の磁気的状態図から fcc Mn の Néel 温度が 500 ± 20 K, fct Mn の Néel 温度が 600 ± 30 K, 磁気的転移を伴わない正方変態温度が 600 ± 30 K と評価している。

この研究によって見出された事実のうち Ir 濃度の増加にともなう Néel 温度の著るしい上昇について下記のように論じている。Mn 合金で求められている磁気交換相互作用の原子間距離依存性に基づいて他の合金系も含めて統一的にこの現象を説明することはできないし、磁気モーメントの組成変化も Néel 温度の変化を説明するには小さ過ぎる。また原子の短距離秩序も X線回折や中性子回折の結果からみて著るしい発達が認められないので、Ir を加えることによって Mn の d バンドが強い影響を受け、その結果磁気交換相互作用が増大したと結論している。

格子の正方変態の原因を磁気弾性エネルギーに求める Makhurane-Gaunt のモデルではこの実験で得られた Mn-Ir 合金の相変化を理解することはできない。 γ -Mn が $c/a < 1$ の正方変態を起こし、一方 Mn-Ir 合金では $c/a > 1$ の正方変態を起こすことを考え合わせると、磁気弾性エネルギー以外に、溶質原子と Mn 原子の非磁気的相互作用を考慮することが必要であることを指摘したのである。

参考論文のうち 2 編は本研究の中間報告であり、1 編は窒素原子により安定化した γ -Fe の磁性を Mössbauer 効果により研究したものである。

論文審査の結果の要旨

γ -Mn の磁性は遷移金属の磁性として興味があるばかりでなく、金属の電子相関の問題とも関連して重要な研究課題である。しかしながら、磁気的秩序を示す低温領域での不安定性のために、合金化により格子を安定化させて研究することが多いが、従来は γ -Mn 系合金は多結晶しか得られていなかった。本論文では、 γ -Mn 系合金において初めて単結晶を Mn-Ir 合金について作成し、その試料について各種の測定をしている。その結果は、使用された試料が単結晶であるというだけでなく、X線蛍光分析および重量分析により組成が正確に決定されている点で Mn-Ir 合金以外の従来の研究結果に比べて信頼性の高いものである。

γ -Mn 合金の中で Mn-Ir 系は、単結晶が育成できる以外に、低温でも正方変態が生じない広い fcc 領域をもっているので Mn-Ir 合金は磁気的秩序と正方変態との関連を明らかにする上で最も適当な系の一つであり、申請者の着眼点はここにある。

従来の多結晶を用いた中性子回折実験においては、 Mn^{2+} で得られている磁気形状因子を借用して解析していたが、本論文では Mn-Ir 合金単結晶を用いて金属状態の Mn の磁気形状因子を初めて求めることに成功している。その結果によると、磁気形状因子は Ir 濃度にほとんど依存せず、3d 電子と逆方向に磁気分極した 4s 電子が 10% 混っているとして理論的に得られる値に非常に近い。これらの知見はまだ十分な解明が進んでいない 3d 遷移金属の磁気モーメントについて重要な手掛りを与えるものである。

Mn-Ir 合金の磁気転移点が Ir 濃度の増加とともに急激に上昇することは、全く予期されなかった新事実である。申請論文では考え得る原因について逐一検討し、少なくとも格子定数の変化や短距離秩序だけではこのような現象を理解することができず、秩序化が磁気的相互作用を強化するにせよ、Mn のバンドの

Fermi 面近傍の電子状態が Ir によって変化することが主たる原因であると結論している。電子状態に関するくわしい実験やバンド構造の精密な理論が得られていない現在、これ以上定量的な議論をすることは不可能であるが、Mn の電子状態に及ぼす Ir の効果について新しい問題を提起している。

Mn-Ir 系の磁氣的相図を得ることは、 γ -Mn における磁気転移と格子転移の関係を明らかにする上で重要なことである。本論文では従来の多結晶についての精度の悪い結果と、転移点近傍では誤差の大きい分子場近似から推定されていた660Kという fct Mn の Néel 温度が、600Kに修正されるべきであることを指摘している。この時の臨界指数が三次元 Heisenberg 磁性体で期待される値に近いことも新しい事実である。fccMn の Néel 温度が500K、磁気変態を伴わない格子の正方変態温度が600Kであることを初めて求めている。これらの値は、本論文で指摘された溶質原子と Mn 原子の非磁氣的相互作用とともに γ -Mn の相転移の解明に重要な役割を果たすと考えられる。

参考論文においては γ -Mn 以外にも同様に興味をもたれている γ -Fe 磁性を窒素原子により fcc 格子を安定化させるという方法で研究し、その磁性が非常に格子定数に敏感であり、歪のない状態では磁氣的相互作用が予想以上に小さいことを報告している。なお他の参考論文 2 編は本主論文の前駆をなすものである。

以上のように、主論文、参考論文を通じて、申請者が固体電子論の領域において広い学識と優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。