

氏名	たなか かつ ひさ 田 中 勝 久
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 2462 号
学位授与の日付	平 成 3 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	ESR AND MÖSSBAUER STUDIES ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON-CONTAINING AMORPHOUS OXIDES (鉄含有非晶質酸化物の構造と磁氣的性質に関する ESR ならびにメ スバウアー分光学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 曾 我 直 弘 教 授 作 花 濟 夫 教 授 羽 田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はランダム系の磁性体の一つとして興味深い磁性を有する鉄含有非晶質酸化物に注目して、その化学構造と磁氣的性質に関する研究を行った結果をまとめたものであって、6章および総括からなっている。

第1章では、鉄含有非晶質酸化物の磁氣的性質に関わる基礎的な現象および実用的見地からの研究の意義について説明している。まず、非晶質鉄合金の磁氣的性質に現れる一般的事象を記述した後、鉄含有非晶質酸化物に特徴的なスピン凍結温度の存在とその測定周波数依存性、磁化率-温度曲線のスピン凍結温度付近におけるキュリー-ワイス則からの逸脱、残留磁化の時間変化などを説明している。また、近年報告されている強磁性的挙動を示す非晶質酸化物について触れ、実用材料としての有効性について説明している。

第2章では、鉄含有非晶質酸化物の磁気転移の機構を説明するためのモデルの考案と本研究で実験的手段として用いた電子スピン共鳴（以下、ESR）およびメスバウアー分光法の原理の説明を行っている。超常磁性の概念に立脚してクラスターの存在を仮定し、クラスター間相互作用を評価することによりスピン凍結温度と超交換相互作用の大きさとの関係を調べ、スピン凍結温度が鉄イオンと酸化物イオンとの共有結合性と比例関係にあることを示している。

第3章では、第2章で導いた理論的モデルを実際の鉄含有酸化物ガラスに適用した結果を述べている。まず、鉄イオンの共有結合性の尺度としてメスバウアースペクトルに現れるアイソマーシフトを用い、それと鉄イオン濃度で規格化したスピン凍結温度との関係が理論的予測と一致することを示している。次に、スピン凍結温度の測定周波数依存性および磁化率の温度依存性のキュリー-ワイス則からの逸脱をこのモデルにより説明している。更に、酸化鉄系非晶質酸化物の強磁性的挙動も説明できることを示している。

第4章では、いくつかの酸化鉄系2成分および3成分ガラスをイメージ炉-双ローラー法により作製し、メスバウアースペクトルのアイソマーシフトから鉄イオンの4s電子密度を評価している。4s電子密度の

組成依存性は4s電子密度がガラスの電気陰性度の増加に伴って単調に減少する傾向からもたらされることを見いだしている。また、酸化ビスマス-酸化鉄系ガラスでこの傾向が逸脱するのは鉄イオンに対する酸化物イオンの配位の対称性の変化が4s電子密度に影響を与えるためであることを明らかにしている。

第5章では、融液およびゲルから得られる酸化物ガラスにおける鉄イオンクラスターの生成をESRスペクトルを用いて調べた結果を述べている。バリウムホウ酸塩ガラスおよび鉛ホウ酸塩ガラスにおいて鉄イオンクラスターの生成量が溶融温度の上昇に伴い減少することから、クラスター生成反応がエンタルピーの減少を伴う反応であることを見いだしている。またリチウムホウ酸塩ガラスにおける鉄イオンクラスターの生成量の組成依存性をホウ酸異常に基づくガラス構造の変化に関連づけている。更に、ゲルから得られるケイ酸塩ガラス中の鉄イオンクラスターの量がゲルの調製条件と熱処理条件に依存することを明らかにしている。

第6章では、鉄含有非晶質酸化物の磁性の応用として、酸化物ガラスからの磁性結晶微粒子の析出過程と磁氣的性質の変化を調べ、ゲルの結晶化によりフェライト薄膜を合成することに成功した結果を述べている。

総括では、本研究で得た結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

鉄イオンを含む非晶質酸化物はランダム磁性体として結晶とは異なる磁氣的特性を有しているため、その構造と磁性の関係に興味を持たれている。本論文はこの非晶質酸化物の磁気転移の機構、鉄イオンの局所構造およびその実用材料への応用の可能性を理論と実験の両面から研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 鉄イオンクラスター間の相互作用が超交換相互作用の大きさに依存するというモデルをもとに、鉄イオンを含む非晶質酸化物のスピンド結温度が鉄-酸素間結合の共有結合性と比例関係にあることを理論的に導き、それを実験的に確かめた。このモデルによりスピンド結温度の測定周波数依存性および磁化率の温度依存性のみならず鉄イオンを含む非晶質酸化物に現れることがある強磁性的挙動を説明できた。

2. 超急冷法により融液から作製した種々の酸化鉄系ガラスのメスバウアースペクトルを測定し、アイソマーシフトから鉄イオンの4s電子密度を計算した。4s電子密度がガラス組成によって大きく異なるという実験結果はガラスの電気陰性度を用いて系統的に整理できることを明らかにした。

3. 酸化物ガラスではその溶融温度とガラス構造が鉄イオンクラスターの生成に大きな影響を及ぼすことを見だし、クラスター化がエンタルピーの減少を伴う反応であることを明らかにした。

4. ゲルから得られる非晶質酸化物中の鉄イオンクラスターの生成がゲルの調製条件と熱処理条件に依存することを明らかにし、ゲルを適切な条件で結晶化することによって、飽和磁化と保磁力に優れたマグネタイト薄膜を合成することに成功した。

以上、要するに本論文は鉄イオン含有非晶質酸化物に特徴的な磁氣的性質を統一的に説明できるモデルを考案し、非晶質酸化物における鉄イオンの局所構造に影響を及ぼす諸因子を実験的に明らかにするとともに、結晶化させることにより磁性薄膜として応用しうる可能性を示したもので、学術上、実際上寄与

るところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成3年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。