

【 31 】

氏 名	鈴 木 孝 夫 すず き たか お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 103 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 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	Magnetic Properties of the Primary Solid Solutions of Chromium (クロム合金の磁気的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 木 秀 夫 教 授 可 知 祐 次 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

金属クロムの磁気構造は近年詳細に調べられ、理論的にも裏づけされているが、クロム合金の磁気的性質は、相当研究されているにもかかわらず、その磁気構造は定性的にも解明されていない。そこで著者は、クロムを主体とする希薄合金について、その添加元素の種類を適当に選ぶことによって、磁性を系統的に調べ、磁気構造について統一的な考察を試みたのである。添加元素としては、クロムと周期表上同系列のマンガン、鉄、コバルトを採りあげ、いずれも数 at% までの希薄合金の範ちゅうに入るものを試料として選んでいる。

著者は、次の方法論の上にならって研究を行なっている。(1)希薄合金の電子構造を考えると、まず添加金属原子に局在した電子構造を明らかにする。このためには、磁化率・温度曲線を精密に測定し、合金の磁化率を母金属の項と添加金属の項とに分離し、後者の温度変化から局在磁気能率を求め、局在電子構造を考察する。(2)母金属の電子構造が他の金属を添加することによって変化する点を明らかにする。このためには、合金のネール点（反強磁性転移温度）を精密に測定し、その組成による変化を考察する。

試料の作製にはすべて 99.99% 級の高純度の金属を用い、アルゴン・アーク溶解法によって合金とし、試料の汚染防止、組成の均一化には十分な注意を払っている。磁化率の測定には、検出器として差動トランスを用いた自動平衡磁気ねじり天秤を用い、液体窒素温度以上で測定している。ネール点の測定には、電気抵抗の温度変化を電圧降下法でポテンシヨメトリックに測定する方法と、熱膨張の温度変化を、高感度の差動トランスを用いて測定する方法とを併用している。

さて、添加金属の磁化率の温度変化にキュリー・ワイスの法則を適用して、局在磁気能率を算出し、クロム-鉄系ではネール点以下および以上の様子から、鉄 1 原子当たり有効磁気能率で $2.9\mu_B$ (ポア-磁子)、すなわち、スピン磁気能率 $2\mu_B$ の値を得ており、クロム原子のもつ磁気能率との相互作用は小さいと考えられる。クロム-コバルト系ではネール点以上の様子から、コバルト 1 原子当たり有効磁気能率は、鉄と同じく約 $2.9\mu_B$ の値を得ているが、ネール点以下の様子から、クロム原子の磁気能率との相互

作用が強く、コバルトのスピンの磁気能率の向きはクロムのそれに規制されていると推定している。これらに反して、クロム-マンガン系では、磁化率は純クロムのそれとあまり変わらず、キュリー・ワイスの法則にのらないことから、マンガン原子は、局在磁気能率をほとんどもっていないと考察している。ここにおいて、帯理論の立場から、クロム-マンガン系には単純な剛帯模型が適用でき、マンガン原子の余分の1価電子はクロム原子の方にしみ出して、共通のエネルギー帯を作っているが、クロム-鉄系およびクロム-コバルト系には単純な剛帯模型は適用できず、クロムのエネルギー帯に不純物帯を重ねた電子構造模型を提出している。不純物帯には、クロム-鉄系では鉄の余分の2個の価電子が占め、かつ完全に分極し、有効磁気能率 $2.8\mu_B$ をもっていると考え、クロム-コバルト系ではコバルトの余分の3個の価電子が占め、不完全に分極し、有効磁気能率 $2.9\mu_B$ をもっていると考えている。以上の新しい模型を考慮すると、ネール点に関する実験結果を定性的にうまく理解できると述べている。すなわち、永宮らの純クロムに関する理論を合金の場合に適用し、ネール点は、2次転移として取り扱う場合、第一近似ではフェルミ面の半径によってのみ決まり、フェルミ面の半径が大きくなるとネール点は上昇すると仮定する。そうすると、クロム-マンガン系では余分の1個の価電子が共通のエネルギー帯を埋めるため、フェルミ面の半径が大きくなり、ネール点が増加する。このことは Barnes らのクロム-バナジウム系の結果と照合して、単純な剛帯模型の近似が良いことを示している。クロム-鉄、クロム-コバルト系では、余分の2個ないし3個の価電子が局在しているため、フェルミ面の半径がほとんど変化しないので、ネール点の変化が少ないことが理解できる。

要するに、著者は、クロム希薄合金について、単純な剛帯近似が成立するのは3d-遷移金属間ではせいぜい隣り合った金属同志の合金系であり、それ以外の合金系では添加金属原子の価電子の局在化を考慮に入れなければならないと主張している。

参考論文は、クロム-鉄系において、鉄のある限られた濃度範囲で反強磁性の一次転移が観測された報告である。

論文審査の結果の要旨

希薄合金の磁気構造に関する研究は多くなされており、特に最近では、遷移金属を貴金属中に希薄に溶かした合金が、s-d相互作用の観点から詳細に研究されている。一方、母金属も添加金属も遷移元素である希薄合金の磁気的性質は相当研究されているが、その磁気構造については定性的にも十分理解されていない。著者は、クロムを母金属とし、マンガン、鉄、コバルトをそれぞれ添加金属とする希薄合金の磁気的性質を系統的に観測し、その磁気構造を明らかにしようと試みたのである。金属クロムは、反強磁性であり、そのスピンの正弦波的に大きさを変えていることが中性子線回折等の実験により確かめられており、また、帯理論の立場より説明が試みられ、特に永宮らは、妥当な模型を仮定することによって金属クロムの磁気構造のできる可能性を示し、さらに、1原子当たりの電子数をパラメーターに磁気的状態図およびネール点（反強磁性転移温度）の様子を調べている。これは合金の場合に適用できるものである。

著者は、合金中における添加金属原子の電子構造、および母金属の電子構造に及ぼす添加元素の影響を単独に知るために、それぞれ磁化率・温度曲線およびネール点を精度よく巧みに求めている。磁化率の測

定から、添加金属の磁化率の温度変化を求め、キュリー・ワイスの法則にあてはめ、局在磁気能率を求めることによって、局在電子構造を明らかにし、ネール点の組成による変化の測定結果からは、永宮らの理論的成果を合金に適用することによって、母金属のフェルミ面の半径の組成による変化を、したがって、母金属の電子構造に及ぼす添加元素の影響を求めている。以上の結果帯理論の立場より、著者は、クロム-マンガン系では単純な剛帯模型が適用でき、マンガン原子の1個の価電子はクロム原子の方にしみ出して、共通のエネルギー帯を作り、クロム-鉄系およびクロム-コバルト系では単純な剛帯模型は適用できず、クロムのエネルギー帯に不純物帯を重ねた電子構造模型を提案している。なお、不純物帯には、クロム-鉄系では鉄の余分の2個の価電子が占め、かつ完全に分極し、有効磁気能率は $2.8\mu_B$ をもち、クロム-コバルト系ではコバルトの余分の3個の価電子が占め、不完全に分極し、有効磁気能率は約 $2.9\mu_B$ をもつとしている。Barnesらがクロム-バナジウム系について求めたネール点と組成との関係は、単純な剛帯模型の近似が良いことを示しており、これを考え併せると、クロム合金について単純な剛帯近似が成立するのは、3d-遷移金属間ではせいぜい隣り合った金属同志の合金系であって、それ以外では添加金属原子の価電子の局在化を考慮に入れなければならないと結論している。

要するに、著者鈴木孝夫は、遷移金属同志の希薄合金の磁気構造に関する問題を詳細に検討したものであって、磁性の研究分野において重要な貢献をし、今後の発展に大きい示唆を与えたのであって、磁性全般について豊富な知識とすぐれた研究能力とをもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。