

氏名	河原崎修三 かわらざきしゅうぞう
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第305号
学位授与の日付	昭和47年7月24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	工学研究科金属加工学専攻
学位論文題目	A Study on the Magnetism of the FeSi-CoSi Mixed System (FeSi-CoSi 系の磁性に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 中村陽二 教授 高村仁一 教授 森本 武

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は FeSi と CoSi との擬二元系合金の磁氣的性質を明らかにするために行なわれた基礎的な研究の結果をまとめたもので、5章からなっている。

第1章は序論で、鉄属遷移金属のモノシリサイドについて行なわれた従来の研究結果を概説し、特に本論文でとりあげる FeSi-CoSi 系合金について、ホール係数、電気抵抗および熱起電力などの電氣的性質および磁化ならびに磁化率、メスパワー効果および核磁気共鳴などの磁氣的性質についての従来の研究結果を総括し、この系の磁性を研究する場合の問題点を明らかにしている。

第2章はこの論文の主要な部分をなす低温比熱および核磁気共鳴の理論的な基礎を、この研究との関連においてまとめたものであって、低温比熱に関しては、電子比熱、格子比熱、磁化に伴う比熱、磁氣的クラスターによる比熱および希薄合金の比熱について述べ、一方核磁気共鳴については、双極子相互作用、核4重極相互作用および核磁気緩和の機構について概説している。

第3章は低温比熱測定装置および核磁気共鳴装置などこの研究に用いた実験装置の概要を述べたものである。この研究に用いた低温比熱測定装置は筆者らが新しく考案したもので、熱交換方式として従来用いていた He ガスを利用する方法にかえて、金属の熱接触を利用する所謂機械的熱スイッチ方式を採用し、従来の方法による測定上の欠陥を取り除くことに成功し、Ni および Ag について、約 1.5°K までの温度範囲で、この装置が良好に働くことを確かめている。核磁気共鳴は Co^{59} について実験を行なったが、一定時間おいて2つのパルスを与えて、そのエコーを観測する所謂スピン・エコー法を採用している。この実験に用いた核磁気共鳴装置は最大パルス出力 10kW で、10MHz から 1000MHz までの周波数範囲で、液体ヘリウム温度までの測定が可能である。

第4章はこの論文の主要な部分であって、磁化および磁化率、低温比熱、核磁気共鳴およびメスパワー効果の測定結果およびそれらの解析について述べている。まず磁化測定から、この合金系は中間組成で、遷移金属元素当り最高 $0.2\mu_B$ 程度の磁気モーメントおよび最高 50°K 程度のキュリー温度をもつ弱い強

磁性をもつことを示し、高温における磁化率の測定結果と併わせて、この合金系の強磁性は巡回電子モデルで説明されるべきであることを述べている。つぎに低温比熱の測定から電子比熱係数を求め、その値は強磁性領域では大きいこと、さらに CoSi 側の常磁性領域で著しい低温における比熱の異常な増加は磁氣的なクラスターの生成によることを見出している。ついで常磁性領域における Co^{59} の核磁気共鳴の実験結果について述べている。すなわち、反磁性の CoSi では核 4 重極相互作用による 6 本のサテライトを伴う共鳴線が観測され、Co を Fe で置換して行くと、共鳴線の積分強度は単純希釈の場合の値よりも急激に減少するが、共鳴周波数は変化しないこと、これに反して Co を Ni で置換した合金では、共鳴周波数・積分強度ともに合金組成により変化しないことを見出している。これらの結果は、最近接原子位置に Fe 原子を 1 個以上持つ Co 原子は磁気モーメントを持つため、その共鳴周波数がずれて共鳴線の積分強度が減少すると考えればよく説明出来ることを示し、さらに Fe 原子の Co の核磁気共鳴への影響は第 2 近接原子以上には及ばないことを明らかにしている。つぎに常磁性領域における核磁気緩和とくにスピナー格子緩和時間を詳しく調べ、スピナー格子緩和時間が温度に逆比例することを見出し、この緩和が巡回電子によることを示している。さらに、スピナー格子緩和時間は Co を Fe で置換すると急激に減少することを見出し、最近接原子位置に 1 個以上 Fe を持つ Co 原子は磁気モーメントを持つとする前述の結論にもとづいて緩和の機構を解析し、実験とのよい一致を見出している。つぎに強磁性領域で Co^{59} の核磁気共鳴を観測し、Co 原子の内部磁場はたかだか 30kOe 程度の小さな値を持ち、その値は Fe の濃度と共にほぼ直線的に増加すること、したがって Co の内部磁場への平均磁気モーメントの影響は小さいこと、さらにこれらの共鳴スペクトルの形は外部磁場に極めて敏感であることを述べている。つぎに強磁性領域における Fe^{57} のメスバウアー効果を測定し、その半価幅から求めた Fe の内部磁場はたかだか 30kOe 程度の小さな値をもち、その合金組成依存性は平均磁気モーメントのそれに類似していること、すなわち Fe の内部磁場はまわりの磁気モーメントの影響を受け易いことを見出している。これらの結果から、この合金系の強磁性領域において Fe 及び Co 原子は夫々同程度の小さな磁気モーメントを持つと結論している。

第 5 章は前章で述べた実験結果と従来の研究結果とを総合して、この合金系の中間組成に現われる弱い強磁性の発生機構に検討を加えたものである。まず電子比熱の測定結果と従来の電氣的ならびに磁氣的諸性質の研究結果とを総合して、この合金系では、充満帯の上方に約 0.05eV 程度のエネルギー・ギャップを持つ幅 0.5eV 程度のバンドが存在し、しかもこのバンドは通常のバンドと異なり、遷移金属原子当り 1 個の電子しか収容出来ないという結論を導いている。ついでこの合金の常磁性領域では、Co 原子は局在磁気モーメントを持つが、Fe 原子は局在磁気を持たないこと、また強磁性状態では、Co 原子はそれ自身の固有の磁気モーメントを持つのに反し、Fe 原子の磁気モーメントは周りの影響を受け易いと結論している。つぎに、上述のバンド構造にもとづいて、この合金系の強磁性発生について現象論的な考察を加えたのち、この合金系の強磁性は、強磁性第 2 相の析出や寄生強磁性などによるのではなく、巡回電子の弱い偏極によるものであると結論している。つぎにこの合金系の弱い強磁性の起因について考察している。すなわち、まず剛体バンド・モデルに立ち、この合金系の強磁性は上方のバンドにフェルミ・レベルがあり、その高い状態密度によりストーナー条件が満されると考えれば一応理解出来るが、FeSi-NiSi 系合金

で強磁性が出現しないことを説明出来ず、このモデルは適当ではない。また合金化による電子の散乱効果を取り入れたコヒーレント・ポテンシャル近似による計算は、強磁性の出現を説明することは出来るが、核磁気共鳴やメスバウアー効果の実験結果と矛盾することを指摘している。つぎに最近 Hubbard によって提唱された電子相関の効果を考慮した狭いバンドを持つ系の磁性の理論を概説し、この理論を FeSi-CoSi 系合金に適用すると、その特殊なバンド構造、中間組成における強磁性の出現、従来未解決であった FeSi の異常磁化率および伝導現象をも理解出来ることを述べ、この合金系の磁性は、反磁性および常磁性金属間の合金が不規則状態で強磁性を示す極めて稀な例であって、その強磁性は巡回電子の偏極によるものであり、そのバンド幅が電子相関のエネルギーにほぼ等しく上述の理論がこの合金系で現実に成立していると結論し、この系における電子相関効果の重要性を強調している。

論文審査の結果の要旨

規則状態をもつ非強磁性金属間の合金はしばしば強磁性を示すが、不規則状態での強磁性の出現はほとんど知られていない。この論文は、常磁性を示す FeSi と反磁性を示す CoSi との擬二元系合金がその中間組成で示す強磁性について、磁化、低温比熱、核磁気共鳴およびメスバウアー効果などの測定結果を総合して、この合金系の強磁性発生の機構について検討を加えたものである。

まずこの合金系が、遷移金属原子当りの磁気モーメントがたかだか $0.2\mu_B$ 程度、キュリー温度がたかだか 50°K 程度の弱い強磁性をもつことを示し、低温における電子比熱の測定と従来の電気的ならびに磁気的諸性質についての研究結果とを総合して、この合金系では、充満帯の上方に 0.05eV 程度のエネルギー・ギャップを持つ幅 0.5eV 程度のエネルギー・バンドが存在し、そのバンドは通常のバンドと異り、電子を1個しか収容出来ないという注目すべき結論を導いている。つぎに常磁性領域において Co 原子に磁気モーメントが形成される様相を、 Co^{59} の核磁気共鳴を使って詳細に調べ、共鳴線の強度およびスピン-格子緩和時間の解析から、最近接原子位置に Fe を1個以上持つ Co 原子は磁気モーメントを持つこと、さらに Co の磁気モーメントへの Fe の影響は第2近接原子以上には及ばないことを明らかにしている。また強磁性領域において、 Co^{59} の核磁気共鳴から求めた Co 原子の内部磁場はたかだか 30kOe 程度の小さな値をもち、したがって Co 原子の磁気モーメントは小さいことを見出し、一方 Fe^{57} のメスバウアー効果から求めた Fe 原子の内部磁場は、Co 原子の内部磁場と同程度であり、したがって Fe 原子の磁気モーメントも小さいこと、さらにその合金組成依存性は、Co 原子の場合と異り、平均磁気モーメントと類似な傾向を示すことを見出している。以上の結果にもとづいて、この合金系の強磁性が、寄生強磁性などによるのではなく、巡回電子による弱い強磁性であるとの重要な結論を得ている。

これらの結果は、単純な剛体バンド・モデルや、合金化の影響を取り入れたコヒーレント・ポテンシャル近似による結果とは矛盾しており、たんにストーナー条件が満たされて強磁性が発生するとする従来の考え方では説明することが出来ないことを指摘し、最近 Hubbard により提唱されてはいたが、その実験的裏付けに欠けていた電子相関を考慮した狭いバンドの磁性の理論により、この系の特殊なバンド構造、中間組成における強磁性の出現などの磁気的な諸性質および伝導現象をも理解出来ることを明らかにし、この理論にはじめて実験的根拠を与えた。

これを要するにこの論文は FeSi-CoSi 擬二元系合金の中間組成に現われる強磁性に関して、多角的な実験手段を駆使して研究を行ない、総合的な検討を加え、その強磁性発生の機構をはじめて明らかにしたものであって、学術上實際上寄与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。