

【 65 】

氏名	志賀正幸
	し が まさ ゆき
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第179号
学位授与の日付	昭和42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	<b>Magnetic Properties of Fe<sub>65</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>35</sub> Ternary Alloys</b> (Fe <sub>65</sub> (Ni <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> ) <sub>35</sub> 系三元合金の磁性)
論文調査委員	(主査) 教授 高木秀夫 教授 山本常信 教授 可知祐次 教授 高田利夫

論文内容の要旨

Fe 64% Ni 36% の合金は常温にて非常に小さい熱膨張を示すと同時に、キュリー温度および飽和磁化の圧力依存性が大きいなど磁気的な異常性をもつこと（インバル効果）が知られており、多くの研究があるが、なお本質的に不明の点が多い。著者はこれらの異常性を追求するためには面心立方型合金中での鉄原子の電子状態を正しく理解する必要があることに注目した。そこで上記合金の Ni を一部 Mn で置換した Fe<sub>65</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>35</sub> なる三元合金系の磁性を検討した。（FeNi 系は Ni 30% 以下で体心立方型への変態があるので測定上都合が悪い。）その結果合金中の鉄原子の電子状態につき多くの知見を得、さらにインバル効果に有用な知識を与えたのである。

まず常温において試料の X 線解析を行ない、この合金系はすべての  $x$  の組成にて面心立方型であることを確かめた。その格子定数は  $x$  の増加とともに急激に減少し、 $x \approx 0.2$  で極小を示し、その後ほぼ直線的に増加する。つぎに述べる磁気の測定の結果を合わせ考え、この極小値をもつ組成はキュリー温度が常温付近になる組成と一致し、強磁性の発生には体積の増加が伴うことを示した。

つぎに磁気測定を行ない、 $0 < x < 0.3$  の組成領域にては強磁性、 $0.3 < x < 1$  では反強磁性であることを初めて見出した。強磁性領域では飽和磁化およびキュリー温度は  $x$  の増加とともに急速に減少し、高温での帯磁率はキュリーワイスの法則に従う。反強磁性領域ではネール温度は  $x$  の減少とともに直線的に下がり、帯磁率は逆に増加する。 $x=1$ 、すなわち Fe<sub>65</sub>Mn<sub>35</sub> の帯磁率はネール温度以上でほとんど温度に依存しない。この点に関して電気抵抗の測定（参考論文 3）と合わせ考え、この FeMn 合金の磁性は集合電子模型でのみ説明できるのものであると主張している。この合金の Mn を Ni で置換していくと、ネール温度以上における帯磁率の温度変化はしだいに大きくなり、典型的な反強磁性の様相を示す。

そこで著者は Bailyn の理論を適用し、以上の合金系において、1) 鉄原子は反強磁性領域で誘起磁気能率をもち、強磁性領域で永久磁気能率をもち、2) マンガン原子は常に誘起磁気能率をもち、3) ニッケル原子は常に永久磁気能率をもち、との仮定のもとに以上の実験事実を巧みに説明した。この3つの仮

定の妥当性については次の考察を行なっている。永久磁気能率の出現は強い電子間相関エネルギーによりひき起こされ、Beeby は電子間相関エネルギーは  $Mn < Fe < Ni$  の順に大きくなることを示しており、このことは磁気能率の局在性に関して上の仮定を支持している。仮定 1) については、実験的にはメスパワー効果の測定を行ない、鉄原子核における内部磁場の値が強磁性合金中と反強磁性合金中とは全く異なった値をもつことと、Collins らの中性子の常磁性散漫散乱の実験における磁気能率の温度依存性の結果とより支持されている。

さらにインバル効果に言及している。インバル合金は反強磁性領域に近いので、Bailyn の理論に従って、キュリー温度以下で鉄原子位置に新たな磁気能率が誘起されると考え、これが中性子散乱の実験により支持されていることを示した。さらに磁気能率の増加が原子間距離の増加を伴うことを、3d 電子の凝集力への寄与から説明し、3d 電子がほぼ半分満ちた状態ではスピンの偏極が体積の増加を伴い得ることを定性的に示した。これはインバル合金の熱膨張異常をみごとに説明したものである。

参考論文 1 は、 $Ni_3Fe$  規則合金の単結晶を用い、その磁歪定数の冷間加工による変化が、加工により規則度が低下することに起因することを結論したものである。3 は面心立方型  $FeMn$  合金の帯磁率および電気抵抗の温度依存性を測定したものである。2 および 4 以下 8 まではメスパワー効果に関する研究である。2 は低ニッケル面心立方型  $FeNi$  合金のメスパワー効果の測定を常温および液体窒素温度にて行ない、30% および 32%  $Ni-Fe$  合金では液体窒素温度でも常磁性の部分が存在していることを見出したものであり、4 は  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $FeOOH$  の内部磁場および核 4 重極相互作用の大きさを求めたものである。5 は  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  微粉末の磁性の研究であり、メスパワー効果による superparamagnetism の現象が初めて観測されたものである。6 ではインバル効果を示す  $FePt$  合金のメスパワー効果を求め、 $FeNi$  合金の場合とほぼ同様の結果を得ている。7 および 8 は  $V_2O_3$  中にわずかに添加した  $Fe$  の内部磁場の温度変化を求めることによって、 $V_2O_3$  の磁性を研究したものであり、低温相では反強磁性であることを結論し、半導体—金属の転移点で、反強磁性より常磁性に変化し、しかも低温相から予想されるネール温度とは一致しないことを指摘したものである。

## 論文審査の結果の要旨

面心立方型鉄合金は合金元素の種類および量によって反強磁性あるいは強磁性の振舞いを示す。この二つの磁気状態において鉄原子の電子状態はかなり異なっているようであり、現在注目をあびている問題である。この二つの磁気状態の存在がインバル合金の磁性の異常性と密接に関係しているものと考えられる。したがってこの電子状態の違いを、面心立方型  $FeNi$  合金系で  $Fe_{64}Ni_{36}$  のインバル合金を中心に追求することが一見望ましいのであるが、 $Ni$  30% 以下の合金では体心立方型に容易に変態してしまうので実験が困難である。著者は、そこで反強磁性である  $Fe_{65}Mn_{35}$  の合金と強磁性である  $Fe_{65}Ni_{35}$  の合金との両組成を結ぶ面心立方型三元系の磁性を系統的に測定し、鉄原子の電子状態の変化を考察したのである。その結果鉄原子等の電子状態について多くの知見を得、さらにインバル効果についても興味ある考察を行なった。

常温における X 線回折と、磁化の強さあるいは帯磁率の  $1^\circ K$  より  $1000^\circ K$  にわたる温度変化の測定と

より、 $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$  にて示される三元系はすべての  $x$  の組成にて面心立方型であること、強磁性の発生には体積の増加が伴うことを確かめている。つぎに  $0 < x < 0.3$  の組成領域にて強磁性であり、飽和磁化およびキュリー温度は  $x$  の増加とともに急速に減少し、高温での帯磁率はキュリーワイスの法則に従うこと、 $0.3 < x < 1$  の領域では反強磁性であり、ネール温度は  $x$  の減少とともに直線的に減少し、帯磁率は逆に増加することを見出した。 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$  の帯磁率はネール温度以上ではほとんど温度に依存しない点を重視し、電気抵抗の測定（参考論文 3）と合わせ考え、この磁性は集合電子模型でのみ説明できるものであると主張している。

そこで著者は Bailyn の理論を適用し、1) 鉄原子は反強磁性領域で誘起磁気能率を、強磁性領域で永久磁気能率をもつ。2) マンガン原子は常に誘起磁気能率をもち、3) ニッケル原子は常に永久磁気能率をもつ、との仮定の下に以上の実験結果を巧みに説明した。仮定の妥当性については理論的に実験的に十分検討を加え満足な結果を得ている。さらにインバル効果について触れ、鉄原子位置に新たに磁気能率が誘起され、これが原子間距離の増加を伴うことでインバル合金の熱膨張の異常を定性的に説明している。

参考論文は 8 編あるが、2 編は  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  の規則合金の磁歪定数と冷間加工との関係および面心立方型  $\text{FeMn}$  合金の電気抵抗の温度依存性の研究である。他の 6 編はすべてメスパワー効果に関する研究であり、なかでもその 1 編は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の微粉末についてメスパワー効果による superparamagnetism を初めて観測したものであり、その他はすべて種々の物質についてメスパワー効果を縦横に駆使してすぐれた成果をあげた労作である。

要するに、志賀正幸は、面心立方型の鉄合金の磁性を測定し、その鉄原子の電子状態を詳細に研究したのであって、金属磁性の研究分野の発展に貢献するところが大きい。参考論文は種々の物質の磁性をメスパワー効果等を応用して多くの新知見を得たものであり、磁性、ひいては物性一般について深い知識と十分な研究能力とをもっていることがわかる。

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。