

氏 名	山 本 克 己
	やま もと かつ み
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 712 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 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	Electron Diffraction Study on Thin Films around Au_3Mn (Au_3Mn 付近の薄膜の電子線回折による研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 松原武生 教 授 渋谷 巖

論 文 内 容 の 要 旨

Au-Mn 合金は、特に金 rich 側において多くの異なる規則構造を持ち、それらに対応して、強磁性、反強磁性、螺旋型反強磁性など多彩な磁性を示す。しかしこの構造変化はおよそ 2%位の原子比の変化毎に生じ、純粋相の単結晶が得難いこともあり、また Bulk と薄膜とで構造が異なったりして混乱を生じている。従って磁気構造の推定にも誤った結晶構造を採用した場合も見受けられ、これらの諸相の系統的解明が重要となっている。

申請者は、最も混乱の多い Au_3Mn で現わされる原子比の付近、即ちおよそ $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ から $\text{Au}_{13}\text{Mn}_4$ 原子比の範囲の諸相を調べるため、特別に考案した蒸着装置を用いて、組成比が連続的に或いは段階的に変化する一連の蒸着膜を同時に作成し、電子回折によってこれらの構造を解析した結果次の結論を得た。

(i) 最近発見され解析された monoclinic I 及び II 相の他に、新しい相 “monoclinic III” が $\text{Au}_{13}\text{Mn}_4$ 原子比附近に存在することを発見しその構造を解析した。これは DO_{22} 構造を基本として、その {140} 面を非保存的反位相境界、 $\frac{a}{2}\langle\bar{1}10\rangle$ をシフトベクトルとする長周期構造である。その原子配列は平均として {140} の 22.9 層毎に 1 枚の Au のみから成る層を挿入することにより得られる。この構造は考え得る他の構造よりも Mn-Mn 対の密度を減らし、磁気エネルギーの低下をもたらすことにより、相を最も安定なものとしている。

(ii) これまで monoclinic I は、熱処理によって構造が変化することがあり、これはより安定な monoclinic II の出現に先立つ遷移過程での不安定相であると考えられてきたが、成分比と構造との対比を行うことによって、monoclinic I もまた Au_3Mn の原子比で安定な相であること、熱処理によって変化するのは Mn が抜けて成分が Au rich となる為で所謂 annealing の効果ではないことを確認した。

(iii) 金成分を増加するにつれて、monoclinic II $\rightarrow$ I $\rightarrow$ III と相変化をするが、その過程では反位相境界の方向が $\{1, 4p, 0\}$ ($p = \pm 1, \pm 2, \dots$) と段階的に変化し、またそれと共に境界の間隔も変化することが見出された。このような過程をとるため、II と I、I と III の間の成分に対しても単なる二つの相の混合としては説明されない構造も見出される。

これらの諸構造は、Mn-Mn 対ができるだけ少なくなるという条件の下に、与えられた組成に対応する歪んだ Fermi 球に、反位相構造によって生じた Brillouin 帯が接し、伝導電子エネルギーを下げるよう、反位相境界の方向と間隔が変化しているということを実証した。

なお従来同範囲の組成比を持つ相に、同じ DO_{22} 構造を基本としてはいるが、 $\{111\}$ 面に積層秩序変調を持った長周期構造が報じられているが、これは Bulk 結晶に特有のもので、薄膜では現われないことを確認した。この結果、薄膜について今問題にしている組成比であらわれるすべての構造を系統的に把握することに成功し、従来の混乱を整理することができた。

参考論文は、最初的一篇を除く他の11篇はいずれも Au-Mn 系の合金の構造と、それに伴う物性に関する研究であり、新しい構造の発見や、反強磁性の予見とその実証など、興味ある結論を導いている。

論文審査の結果の要旨

申請者の論文で特徴的な第1点は、 $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ から $\text{Au}_{13}\text{Mn}_4$ に及ぶ狭い濃度範囲に接近して存在する幾つかの規則構造を単結晶としてとり出し、すべて洩れなくその構造を成分と対応づけて解明することにより、諸相の相互関係を明らかにしたことである。この中には今回申請者によって初めて見出された新しい構造も含まれ、また、これまで準安定相と考えられていたものが一定の成分に対応する安定な構造として位置づけられたものもある。また、これらの試料は蒸着法により作成されたが、その成分の不確かさに対する疑念を払拭するため、逆に一つの構造から結論される組成比で試料を作成してその構造をチェックするという慎重な方法により、結論に対する信頼度を高めている。

第2点としては、得られた構造の安定性に関し、磁気エネルギーをも考慮して結論を導いたことである。即ち申請者が今回新に発見した monoclinic III の構造に関しては、本論文で結論しているものの他に、 Au_9Mn から start して、同じく非保存的の反位相境界から Au-Mn-Au-Mn…… から成る層を抜き去っても、より Au rich の構造 $\text{Au}_{9.18}\text{Mn}$ が得られる訳であるが、これが実現しないのは、このような操作によって生ずる境界における Mn-Mn 対の数が、後者の場合前者の2倍になり、磁気エネルギーが増して不安定になるという解釈を下している。

第3点としては、今問題としている成分範囲で、Mn の濃度が増すにつれ、monoclinic III $\rightarrow$ I $\rightarrow$ II と順次変化するが、III と I、II と I の各構造の間に、それらの単純な混合として解釈できない新しい構造も発見しているが、これらは反位相境界 (Antiphase boundary) が $(1, 4p, 0)$ ($p = \pm 1, \pm 2 \dots$) の形で方向が階段的に変化し、境界間隔もこれに伴って変化することとして説明できることを見出した。このような例は今迄発見されておらず、極めて珍しい事例に属する。このような変化の起る説明として、Antiphase boundary の方向とその間隔とが連動して変るのは、boundary それ自体が非保存型であるため、そのそれぞれが結晶の組成変化に寄与すること以外に、この両者の変化を連繫することにより、反位相構造によりもたらされた Brillouin Zone が歪んだ Fermi 球の組成による変化と旨く整合し、伝導電子のエネルギー低下に寄与し得ることを Sato の理論に基づいて示している。

尚この研究においては、従来 Bulk crystal に見出された $\{111\}$ 面を積層不整とする変調構造は見出されず、従来同一組成範囲で異なった構造が報じられていたという混乱は、Bulk と薄膜との違いによる

ものであることを明らかにし、薄膜結晶に現われるすべての構造を秩序立てて整理したことは評価に価する成果と言えよう。

参考論文は最初の1篇を除きすべて Au-Mn 系合金の規則構造の解析とその物性に関する研究であり、その中で、たとえば電気抵抗と構造変化との顕著な対応を見出したり、或いは新しい相 Au_5Mn_2 の構造の中から反強磁性を予見した上で、これを帯磁率の温度変化によって実証し、ネール温度や有効ボーア磁子数を確定するなど、興味ある研究を行っている。これら一連の系統的研究を通じ、申請者のこの方面の研究能力が相当高いものであると評価することができる。

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判断する。