

|             |                                                                                                                |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 大 野 英 雄<br>おお の ひで お                                                                                           |
| 学 位 の 種 類   | 理 学 博 士                                                                                                        |
| 学 位 記 番 号   | 論 理 博 第 361 号                                                                                                  |
| 学位授与の日付     | 昭 和 46 年 9 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>Antiferromagnetism in hcp Iron-Ruthenium and hcp Iron-Osmium Alloys</b><br>(最密六方構造鉄—ルテニウムおよび鉄—オスミウム合金の反強磁性) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教授 高木秀夫    教授 可知祐次    教授 山本常信    教授 高田利夫                                                              |

### 論 文 内 容 の 要 旨

鉄には3つの同素体，体心立方構造鉄 (bcc Fe)，面心立方構造鉄 (fcc Fe)，と最密六方構造鉄 (hcp Fe)，が存在し，それぞれ常温常圧，高温，高圧において安定である。鉄の磁性が，この3つの相によってどのような相違を示すかは鉄の電子構造の観点から興味深い。そのうち bcc Fe と fcc Fe の磁性は，それぞれ強磁性および反強磁性であることが知られており，すでに多くの研究があるが，hcp Fe の磁性は不明であり，その研究文献は非常に少なく，断片的な測定が 2, 3 あるのみである。例えば常温，高圧，240kb にて，強磁性状態でないことが報告されている。著者は鉄を合金化することによって低温を含む広い温度領域にて安定な hcp 相を得て，合金元素濃度を 0 に外挿する方法を採り，hcp Fe の磁性，ひいてはその電子構造を追及した。主論文においては，hcp Fe-Ru(15~40 at%Ru)，hcp Fe-Os(15~40 at%Os) 合金について種々の測定を行ない，参考論文その 5 に述べている hcp Fe-Mn 合金の結果と合わせて，考察している。

アーク溶解で作製した試料を，1400°C，9時間焼鈍後急冷し，X線回析を行ない，hcp 相の单相であることを確認している。格子定数は Ru, Os の濃度を減少すると単調に減少し，外挿すると hcp Fe では 2.53Å となる。磁性を調べるために，帯磁率，メスバウアー効果，中性子回析，電気抵抗および熱起電力をヘリウム温度から常温までの温度領域で測定している。

さてメスバウアー効果の測定について述べると，常温において一本の吸収線が観測されるが，低温になるとある温度以下で，線巾の広がりを示した。この広がりの原因を吟味考察し，反強磁性の発生によるものであることを結論した。その巾広い吸収線は，6本のローレンツ函数を 3:2:1:2:3 の比で重ね合わせたものと解釈し，最小二乗法を用いてその内部磁場を求め，さらに内部磁場の温度変化をスピン量子数， $S=\frac{1}{2}$  のブリルアン函数にのせて，そのネール温度を求めている。

これらの hcp Fe-Ru, hcp Fe-Os 合金の結果から 100%Fe に外挿し，hcp Fe の内部磁場，ネール温度として，それぞれ 14k gauss, 100°K を得ている。内部磁場は hcp Fe-Mn 合金から得られた結果

とよい一致を示しているが、ネール温度は Mn 合金からの値より約  $100^\circ$  低い。このことは、fcc Fe-Mn 合金の場合にすでに研究されているように、Mn 原子が、ネール温度を上昇させているものと考えている。hcp Fe の内部磁場は fcc Fe の 24k gauss より内部磁場は小さいにもかかわらず、ネール温度が高いことから、hcp Fe 中での磁気交換相互作用が fcc Fe 中より強いと結論している。内部磁場が磁気モーメントに比例すると仮定し、hcp Fe の磁気モーメントとして約  $0.1\mu_B$  の値を得ている。残念ながら電気抵抗、帯磁率の測定からは反強磁性の存在が明確に認識できなかったが、このことは磁気モーメントが小さいことから理解でき、また磁気モーメントの小さいことから、反強磁性は巡回電子の偏極によるものと推論している。

低温における反強磁性の存在を調べるため hcp Fe-Ru 合金について、フェルミ面の変化に敏感な熱起電力の測定を行なっている。 $100^\circ\text{K}$  近傍に観測された熱起電力の大きい変化はまさに反強磁性の出現によるフェルミ面状態の変化によるものであると考察している。また、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}$   $\text{Fe}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$  の間で、高温側で熱起電力の温度変化の傾きが符号を変えることから、フェルミ面での状態密度が、極大あるいは極小になることを推察し、Clauss らの電子比熱の測定から求められた状態密度曲線の傾向と一致していると述べている。

なお hcp Fe-Ru, hcp Fe-Os 合金の帯磁率が hcp Fe-Mn 合金と同じく、Fe 濃度を増すと急激に増加することはフェルミ面での状態密度の増加のみでは理解しにくく、exchange enhancement によるものと推論している。

中性子回折の結果については、hcp  $\text{Fe}_{0.8}\text{-Ru}_{0.2}$  の低角度領域に現われる磁気回折線を求めたが、ほとんど観測にかからなかった。このことから、磁気モーメントは  $4.2^\circ\text{K}$  にて  $0.2\mu_B$  より小さいと評価している。最後に常温におけるメスバウアーの測定から hcp Fe の isomer shift は  $-0.21\text{ mm/sec}$  であり、この値は高压下で得られた結果とよく一致しており、fcc Fe の値とも極めて近いことを認め、hcp Fe の電子構造は fcc Fe と非常に似かよったものであることを示していると述べている。

参考論文その 1 は、 $3.76\text{ at\%Fe}$  を含む、Fe-Cr 合金が低温で反強磁性、 $240^\circ\text{K}$  にて sinusoidal スピン構造へ 1 次転移し、格子定数の不連続な減少を伴うことを見出したものであり、その 2 は、それぞれ少量の Mn, Fe, Co を含む希薄 Cr 合金の低温における電気抵抗を測定し、それら不純物原子のポテンシャル散乱による抵抗を分離し、Mn による不純物散乱は、Fe, Co によるそれらより小さいことを見出したものである。このことは Cr 中での Mn の不純物状態は局在せず、Fe, Co のそれらは局在していることを示していると結論している。その 3 は、少量の Co, Ni を含む Cr 合金単結晶の磁気的性質を中性子回折と熱膨張測定とを用いて研究したものであって、Co の場合はその濃度によって反強磁性構造に著しい変化があること、Ni の場合は、電子/原子比を減少させる他の不純物を含む場合と同じように、磁気的性質の単調な変化を示すことを見出している。その 4 は、hcp Fe-Ru 合金のメスバウアー効果を測定し、低温で非常に磁気モーメントの小さい反強磁性が存在することを見出したもので、主論文の前駆をなすものである。その 5 は、同一試料から hcp 相と fcc 相が得られる Fe-Mn ( $17.8\sim 28.6\text{ at\% Mn}$ ) 合金のメスバウアー効果と中性子回折の測定により、hcp Fe-Mn 合金にも低温にて反強性が存在することを見出したものである。ネール温度、 $0^\circ\text{K}$  における内部磁場は Mn 濃度によらず、ほぼ一定で、いずれ

も fcc Fe-Mn 合金より小さく、それぞれ 230°K, 16k gauss であり、平均磁気モーメントは約  $0.25\mu_B$  である。

### 論文審査の結果の要旨

体心立方構造鉄 (bcc Fe), 面心立方構造鉄 (fcc Fe) の磁氣的性質とその電子構造は多く研究されている。また高圧下で安定な最密六方構造鉄 (hcp Fe) については、メスバウアー効果の測定から強磁性でないことが知られている程度で、ほとんどその磁性は明らかでない。hcp Fe のような常温常圧で不安定な相は、Fe にある種の元素を添加して合金化することによって低温を含む広い温度領域にわたって安定な hcp 相とすることができる。もちろんこのとき添加元素によって生ずる新たな影響については十分注意しなければならない。添加元素の濃度を変化させて濃度 0 に外挿し、仮想的な hcp Fe の性質を求めることができる。

著者はこの方法を採用し、主論文において hcp Fe-Ru (15~40 at%Ru) と hcp Fe-Os (15~40 at%Os) 合金について種々の測定を行ない、参考論文その 5 に述べている hcp Fe-Mn (18~29 at%Mn) 合金の結果と合わせて論じ、hcp Fe 磁性、とその電子構造を求めた。

まずアーク熔解で作製した試料をよく焼鈍し、X線回折にて hcp の単相の確認を行ない、その格子定数の濃度変化から濃度 0 に外挿した hcp Fe のもつ値は、高圧下の hcp Fe の格子定数の圧変化から圧力 0 に外挿した値とよく一致していることを確かめている。磁性を調べるためには、帯磁率、メスバウアー効果、中性子回折、電気抵抗および熱起電力と、多種類の測定を、ヘリウム温度から常温までの温度領域にて行なっているが、これは、これら試料の磁気モーメントが非常に小さいことによる。最も信頼の置ける測定は、メスバウアー効果の測定結果である。いずれの試料も常温において 1 本の吸収線が約 100°k 以下にて明らかに線巾の広がりを示した。この広がり の原因は反強磁性の発生に基づくものであることを結論し、線巾の広がりからその内部磁場を求めている。また内部磁場の温度変化からネール温度を求め、さらに添加元素の濃度変化から 100 at%Fe に外挿して、hcp Fe の内部磁場とネール温度としてそれぞれ 14k gauss, 100°k の値を、また内部磁場の値から磁気モーメントは約  $0.1\mu_B$  の値を得ている。hcp Fe-Mn 合金の結果から得られた hcp Fe の値と比較すると、内部磁場はよい一致を示しているが、ネール温度は前者の方が約 100°低い。これは添加元素の Ru, Os が非磁性原子であり、Mn が磁性原子であることに依ると推論している。次に以下の結論の有力な裏付けとして、反強磁性の発生に伴うフェルミ面の状態の変化に敏感な熱起電力の測定を hcp Fe-Ru 合金について行なっている。実際に 100°k 近傍に熱起電力の大きい変化を見出している。帯磁率と電気抵抗の温度変化からは反強磁性の存在は明らかでなかったが、これは磁気モーメントが小さいことから理解できる。また中性子回折を hcp Fe<sub>0.8</sub>Ru<sub>0.2</sub> について行なっているが、やはり磁気モーメントが小さいため磁気回折線はほとんど観測出来なかったが、単結晶試料による測定が望まれる。以上の結果から hcp 相の鉄は反強磁性であり、その磁気モーメントが小さいことから、巡回電子が偏極しているものと推論している。また isomer shift は高圧下で得られた結果と一致し、fcc Fe の値にも近いことから両者の電子構造は似かよったものであり、fcc Fe の磁気モーメント、 $0.6\mu_B$  とネール温度約 50°k と比較して hcp Fe は fcc Fe より交換相互作用が強いと述べ

ている。

参考論文は、主論文と関連したもの以外はすべてクロムを基とした希薄合金の反強磁性に関する研究であり、磁氣的転移の機構や添加金属の濃度による影響などを詳細に調べたもので、いずれも優れた労作である。

要するに、大野英雄は、最密六方構造鉄の磁氣的性質とその電子構造について詳細に研究し、解明したのであって、磁性の研究分野の発展に貢献するところが少なくない。参考論文と併せて、著者は磁性全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窺われる。

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認める。