

氏 名	松 沢 孝 男
	まつ ざわ たか お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 447 号
学位授与の日付	昭 和 52 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	電着 ^{57}Co Mössbauer 効果によるコバルトおよび鉄表面の 磁性の研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 高 田 利 夫 教 授 可 知 祐 次 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

強磁性金属の結晶内部についてはかなりの程度理解できるまでに研究が進んでいるが、表面の原子の磁気的挙動がどのように内部と違っているかという事は未だ明らかではない。表面での異常性が第1原子層ないし数原子層程度でしか起こらないものであるとすれば、これを実験的に究明することは極めて難しいことである。過去に行われた研究はすべて薄膜や微粒子を試料としてその結果から表面の様相を推察しようとしたものであるが、試料のサイズ効果が本質的な表面効果と重なってくることを避けることができなかった。

表面効果だけを研究するためにはサイズの効果がない、つまり、バルクの試料の表面を研究対象とすることが必要であり、本論文はメスバウアー効果の線源を試料とすることによってバルクの試料の主として表面第1層の様子を調べることが可能であることを示したものである。すなわち、メスバウアー効果は通常吸収体を試料とするが、線源を試料としても同様の情報を得ることができる。線源法の長所の一つは必要とする試料の量（この場合 ^{57}Co ）が超微量であるという点である。メスバウアー測定に必要な放射エネルギーは0.1ミリキューリー程度であるがこの重量は僅か0.01マイクログラムつまり0.1平方センチの面積の単原子層に過ぎない量である。

もし、 ^{57}Co を結晶表面に均等に付着させることができればそのメスバウアースペクトルから表面第1層の情報を得ることができるはずである。本研究では ^{57}Co を電着法によってコバルトまたは鉄の表面に付着させ、そのメスバウアー測定を行った。

コバルトの表面の場合、hcp コバルトの上に予めコバルトを電着し、得られた新しい清浄な表面に ^{57}Co を引き続き電着して試料としている。また、標準試料として自然のコバルトと ^{57}Co の両者を含む母液からの電着を行ったものを作成し、これから得られるスペクトルが文献値と等しいことを確認している。さらに、fcc コバルトの表面を調べる目的で銅の上に電着したコバルト膜の表面に ^{57}Co を電着した試料についても検討を行っている。表面試料は化学的に不安定であるから試料作成後ただちに液体チッソ中に急冷

し、測定はすべて低温に保ったまま行っている。得られたスペクトルは内部磁場によって6本にわかれたもので、その値から金属の状態であることは明らかでバルク値とたいした差がないこと、酸化物や常磁性の状態は存在しないことが明らかとなった。ヘリウム温度の結果にはほとんど差はなく hcp と fcc の間にも顕著な差はみられなかった。この結果、表面でもバルクの値に近い磁気モーメントが存在することは明らかで、表面では磁気モーメントが消失しているという説（いわゆる dead layer 説）は否定される。しかし、スペクトルにはかなりの線幅の広がりがあり、内部磁場に分布があることが推察される。

鉄の表面についても同様の実験を行った。すなわち、機械研磨した鉄の表面にまず鉄を電着し、その上に引き続き ^{57}Co を電着したものをメスバウアー線源とした。得られたスペクトルはやはり線幅の広がった6本からなっており内部磁場の減少の度合はコバルトの場合よりやや大きいことがわかった。常磁性的吸収は全く見られず、やはり、表面で dead layer は存在しないことが明らかにされた。

結局、表面での磁気モーメントはバルクとほとんど変わらず、界面の状況によっては多少の減少があるかもしれないと推察している。

なお、コバルトおよび鉄の両者についてスペクトルの吸収強度比は3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3であることから表面のモーメントは表面に平行に並んでいることがわかった。

参考論文としては ^{119}Sn のメスバウアー測定を行ってペロブスカイト型化合物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})\text{O}_3$ 中のスズの内部磁場を決定し、Supertransferred hyperfine 相互作用について考察した研究、単核および二核 Fe 錯体の磁気モーメントの研究、および炭化けい素繊維の合成と物性を測定した報告がある。

論文審査の結果の要旨

近年、固体表面の物性に対する関心が高まり、種々の角度から研究が進められているが、磁気的性質に関しては適当な測定手段がなかったため、十分な検討が行われていないのが現状である。最近、Liebermann らは電着によって作成した Fe, Co および Ni の超薄膜の磁化の測定から強磁性体の表面第1層（ないし2層）は磁気モーメントを持たない、いわゆる dead layer であると推論した。このような研究は薄膜の磁化から表面についての性質を推察しようとするため、本質的な表面の効果と薄膜のための効果の分離が不可能であり、測定精度についても問題はあるが、表面効果が極めて大きいことを示唆した点で注目された。磁気モーメントに対する表面効果を調べるためにはバルクの試料の表面を対象とすることが必要であるが、それを可能ならしめる手段がメスバウアー分光法であることがこの論文で初めて明らかにされた。 ^{57}Co を表面研究のプロープとしようとする研究はタングステンおよび銀の表面に ^{57}Co を蒸着して格子振動を調べようとしたものが1件あるのみで磁性研究の分野では今まで例がない。試料が超微量であるという特色は放射性同位元素を用いる実験に共通したものであるが、とりわけ、メスバウアー法による結果は物性に対して情報が豊富であり、特に磁性に関しては決定的ともいえる情報を与えるものである、したがって、表面の磁気モーメントの考察には最も適した手段と考える。

また、得られたスペクトルから逆に試料中に酸化物の混在の有無といった化学的状态を確認することができる点、測定量（内部磁場）は試料の重量（または膜厚）の測定誤差とは無関係である点、スピンの方向についても明らかにできる点などでメスバウアー効果は他の手段に優っている。要するにメスバウアー

効果を表面磁性の研究に応用した最初の例としてこの研究は高く評価できる。

実験的には、予め電着法によって新鮮な表面を作っておき、同じ化学的条件を保持して、引き続き ^{57}Co の電着を行い、 ^{57}Co の偏析を避けている点、試料作成中は常に還元雰囲気中に保ち、終了後はただちに液体チッソ中に急冷して以後、液体チッソ中に保存するといった配慮を行っている点など実験試料の作成に十分の注意をはらっている。

結論としては表面の磁気モーメントは結晶内部と大した差はなく、僅かな減少が起こる程度としている。表面効果はかなり小さいものであり、したがって、dead layer 説は明らかに否定される。この結論が Liebermann らの実験と同様、電着法による試料が行われたものである点は注目に値する。

電着試料の場合、作成後ただちに液体チッソで冷却し、そのまま測定を行うので、表面が氷に覆われることは不可避であり、厳密に定義すると氷と接する界面の研究というべきであろう。

この手法を用いて超高真空中の清浄表面の研究へと進むことが望ましいが、他方、各種の界面の系統的な研究もメスバウアー効果を用いてのみ可能になるものであり、この点にも大きな将来性があることを示唆している。

要するに、メスバウアー効果が表面磁性の研究という新しい未開拓の分野に有効であることを示した初めての報告であり、その価値は高く評価されるものと考ええる。

参考論文は Sn を含むペロブスカイト型化合物の磁性や、Fe の単核、二核錯体の磁性をメスバウアー法で検討したもののほか、炭化けい素連続繊維の合成と物性を検討したものを含んでいる。

以上、主論文、参考論文を通じ申請者の固体化学、固体物性など関係分野への寄与は評価に値するものがあり、かつ、申請者は十分な研究能力と学識を有するものと判断される。

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。