

氏 名	五 嶋 康 雅 ご とう やす まさ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 71 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 6 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	The Effect of Uniaxial Compaction upon the Phase Transformation and Magnetic Properties of Spinel Type Oxides (スピネル結晶の相転移と磁性に対する一軸加圧の影響) (主 査)
論文調査委員	教 授 可 知 祐 次 教 授 高 木 秀 夫 教 授 大 杉 治 郎 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

通常フェライトとよばれる複合酸化物は、立方晶系のスピネル構造を有する。この構造の結晶学的な特徴の一つは、酸素イオンが立方稠密充填をなし、金属イオンはその格子間隙の4面体位置および8面体位置の二種類の位置に分布していることである。スピネルの磁気的な特性や相転移は、この結晶学的な特徴と密接な関係がある。すなわち、磁気的特性についていえば、4面体位置の金属イオンと8面体位置の金属イオンは、酸素イオン1個をはさんで超交換相互作用をおよぼし合い、スピン磁気能率を互いに反平行にすることにより、磁気的秩序が成り立っている。したがって、なんらかの理由によって、構成イオンの幾何学的配置に乱れを生じたならば、その磁気的特性は著しく異なることが予想される。

著者は、かような観点から、スピネル構造を有する ZnFe_2O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等の多結晶を一軸的に加圧し、その磁性および相転移に対する効果を検討している。

主論文は2部からなっており、第1部では ZnFe_2O_4 を加圧し、その磁性への効果を研究している。 ZnFe_2O_4 は正常な状態では、非磁性的な Zn^{2+} イオンはすべて4面体位置をしめ、9°K 以上では常磁性である。常温で $1\sim 3\times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 程度の圧力を加えると、塑性変形により試料内に微少な磁気的クラスターが多数発生し、これらは液体窒素温度以上では Superparamagnetism をしめすことを見出した。すなわち、加圧後は、圧力に比例して磁化が増大し、その増分はランジュバン函数にしたがい、残留磁気を示さない。Superparamagnetism の担い手であるクラスターの1個あたりの平均磁化は約 10^{-17} e.m.u である。また、1g の試料に含まれるクラスターの数、 10^4 kg/cm^2 の加圧では約 10^{17} 個である。また磁気的なクラスターのキュリー温度は 200°C 附近にあり、加圧によって生じた積層欠陥がその役割をなすものと推定している。この Superparamagnetism は 400°C 以上の焼鈍によって徐々に消失し、回復の活性化エネルギーは約 1.7 e.v である。このことから、回復過程は、イオンの拡散によっておこることが結論される。

第2部では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の高圧下の転移および加圧の磁性に対する効果を検討している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、単

位胞あたり $2^{2/3}$ の金属イオンの空孔子を有し、 400°C 以上では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転移する。この転移の熱力学的な背景については、不明な点が多かった。著者は、 10^4 kg/cm^2 の一軸加圧下では、転移速度は著しく加速されるが、転移は依然として不可逆であることを見出した。

また加圧後は自発磁化が約7%減少し、かつ転移温度は約 100°C ほど低温側にずれることを見出した。これらの現象は、加圧によって積層欠陥が導入され、その積層欠陥自身が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成の核となることにより起こると説明している。Hornstra らのスピネルの積層欠陥のモデルに従えば、欠陥の近傍では Fe^{+++} イオンはすべて8面体位置をとり、この部分では超交換相互作用が働かないから、自発磁化の減少が考えうる。また積層欠陥部の Fe^{+++} イオンの配置は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のそれとよく似ているので、加圧が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への転移の誘導作用をなすことも合理的に首肯できるとしている。

参考論文1, 2, 3は、いずれも磁性酸化物の状態図に関する研究である。参考論文4, 5は、数種の磁気化合物に対する急冷、および加圧効果の研究で主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

固体の相転移や磁性が、その格子欠陥と密接な関係を有することは周知の事実であるが、酸化物については、実験例が乏しく、今まで二、三の報告があるにすぎない。著者は、スピネル構造を有する酸化物の相転移および磁性がこの結晶中の金属イオンの特徴的な配置に支配されることに注目し、 ZnFe_2O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の多結晶を高圧力の下で加圧し、その効果を検討した結果、きわめて興味ある実験事実を見出している。主論文第1部では、常温で常磁性である ZnFe_2O_4 を数万 kg/cm^2 で圧縮すると、塑性変形により、多数の積層欠陥が生ずることを磁氣的に追跡している。この欠陥部では Zn^{++} イオンが8面体位置をとるため、超交換相互作用で結ばれた磁氣的なクラスターが生成し、これが Superparamagnetism をしめすことを見出した。この現象は逆の見方をするならば、磁氣的な異状性から結晶の構造欠陥を窺ったと見ることができ、興味深い。

主論文第2部では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の高圧下の転移、および加圧の磁気におよぼす影響を検討している。その結果、高圧下では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への転移速度が著しく加速されるが、依然として転移が非可逆的であることを見出している。この結果は、この転移が準安定から安定への転移であることを決定的に裏づけるものである。また加圧の事後効果により自発磁化が減少し、かつ転移点が低温側にずれる実験事実は、加圧により導入された積層欠陥のモデルによって合理的に説明されている。なお、参考論文5編は磁性酸化物の状態図の研究および主論文の先駆をなす研究である。要するに著者五嶋康雅はきわめて興味ある実験事実を見出し、その機構について明解な説明を与えており、固体の物理化学の進歩に資するところが少なくない。よって、この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。