



## 論 文 内 容 要 旨

MnPは $50^{\circ}\text{K}$ 以上で強磁性を示し、 $50^{\circ}\text{K}$ に反強磁性 $\longleftrightarrow$ 強磁性の遷移点をもつメタ磁性体である。著者は信頼度の高いMnPの単結晶を製作し、これについて結晶の3主軸に対するいろいろの方向の外部磁場中で、室温から液体ヘリウム温度( $4.2^{\circ}\text{K}$ )までの広い温度範囲でトルク測定を行った。外部磁場の強さは約200 oeから22 Koeの範囲である。その結果、 $50^{\circ}\text{K}$ 以下のメタ磁性状態のスピ構造について全く新しい知見を得ることができた。著者の得た結果をHuber等の帯磁率、磁化曲線の測定結果及びGoodenoughの理論的考察と比較検討して、著者は $4.2^{\circ}\text{K}$ でのスピ構造として反強磁性の円錐状スパイラル配列を提唱することができた。このスピ構造のモデルによつて、得られた結果に半定量的計算と解釈を与え、臨界磁場等を求めることができた。また、 $50^{\circ}\text{K}$ 以上の強磁性領域での測定結果についても計算と解釈を与え、磁気異方性定数等を求めることができた。

### § 1 序 論

MnPの結晶構造は各イオンが正視の $B8_1$ 型(NiAs型)の格子点より少し偏位している $B31$ 型(MnP型)であり、斜方晶系としての格子定数は $a=5.917\text{\AA}$ 、 $b=5.260\text{\AA}$ 、 $c=3.173\text{\AA}$ である。 $77^{\circ}\text{K}$ 以上のBate, Whitmore, Guillaud, Krasovskii等の測定結果によると、MnPは $\mu_0=1.2\mu_B$ 、 $\theta_P=298^{\circ}\text{K}$ の値をもつ強磁性体である。単結晶による磁化測定をした最近のHuber等の測定結果によると、MnPは $50^{\circ}\text{K}$ 以上で $\mu_0=1.29\mu_B$ 、 $\theta_P=312^{\circ}\text{K}$ 、 $\mu_{\text{eff}}=2.9\mu_B$ の値をもち、 $c$ 軸を容易磁化方向とする強磁性を示し、 $50^{\circ}\text{K}$ に反強磁性 $\longleftrightarrow$ 強磁性の遷移点をもつメタ磁性体である。なお、反強磁性状態の帯磁率 $\chi$ は $0^{\circ}\text{K}$ で $\chi_a=\chi_c>\chi_b=\frac{1}{2}\chi_a$ 、 $\chi_c$ となる結果を得ているが、これらを説明する明確なスピ構造は与えられていない。Goodenoughは3つの交換相互作用を用いた理論的取扱により、MnPは $0^{\circ}\text{K}$ で $b-c$ 面内の平面スパイラルのスピ構造になることを提唱している。しかし、このスピ構造はHuber等の実験結果を説明することができない。

著者は、MnPの反強磁性状態のスピ構造を明確にすることを主目的とし、室温から $4.2^{\circ}\text{K}$ までの広い温度範囲で、トルク測定法により磁気的研究を行った。使用した外部磁場は約200 oeから22 Koeの広い範囲である。この広範囲の外部磁場に対して測定可能な高感度トルク計を製作した。測定は $a$ 、 $b$ 、 $c$ 軸に対するいろいろの方向の外部磁場中で行われ、 $4.2^{\circ}\text{K}$ でのトルク測定から全く新規なトルク曲線が得られた。すなわち、 $a-c$ 面内で外部磁場を回転したとき得られるトルク曲線は従来のトルク測定では得られなかつた特徴ある零トルクを示す。これらの結果はHuber等の実験結果及びGoodenoughの理論的取扱いの結果と比較検討され、 $4.2^{\circ}\text{K}$ のスピ構造は反強磁性の円錐状スパイラル配列であることが著者により提唱された。このスピ構造のモデルでトルク測定の結果に対する半定量的計算と解釈が与えられた。なお、メタ磁性の臨界磁場は $4.2^{\circ}\text{K}$ で $b$ 、 $c$ 軸方向に、それぞれ $5.40\text{Koe}$ 及び $2.03\text{Koe}$ と決定された。又強磁性状態での磁気異方性定数は第1表のように決定された。

### § 2 試料製作と実験装置

MnPの単結晶は気相法を応用したBridgman法によりPの蒸気圧を制御して製作した。得られた単結晶は直径1.6 mmの球に成形され、磁化測定とX線写真から方向が決定された後、トルク計の懸垂棒に固定された。トルク曲線の記録にはX-Y記録計が使用された。用いたトルク計の測定範囲は $0\sim 3\times 10^4$  dyne $\cdot$ cmで、測定前後で感度の変化は実験誤差以内である。

### § 3 実験結果

#### 1. 強磁性領域 ( $T > 50^\circ \text{K}$ ) での測定結果

測定は 77, 201, 290 °K の 3 定点で行われ, その結果, MnP は大きな磁気異方性エネルギーをもつことが示され, c 軸を容易磁化方向, a 軸を困難磁化方向, b 軸を中間の磁化方向とする強磁性であることが判つた。これは Huber 等の結果と一致する。得られたトルク曲線について簡単なスピモデルによる計算から, 磁気異方性定数が求められ第 1 表に示される。

第 一 表

トルクの測定結果から求められた磁気異方性定数  $K_1, K_2$

$T$ ( ° K )	4. 2	7 7	2 0 1	2 9 0
$K_1$ ( dyne · cm / cc ) · $10^{-6}$	1 0. 7	8. 7	5. 9	1. 4
$K_2$ ( dyne · cm / cc ) · $10^{-6}$	6. 9	4. 0	2. 5	0. 6 9

#### 2. メタ磁性領域 ( $T < 50^\circ \text{K}$ ) での測定結果

4.2 °K での測定結果から, メタ磁性に関する新しい知見を提供するトルク曲線が得られた。メタ磁性の特徴は臨界磁場以下で反強磁性が現われ, 臨界磁場以上で強磁性が現われることであり, このとき現われる強磁性の容易磁化方向は 50 °K 以上の強磁性の容易磁化方向と必ずしも一致しない。

##### 2-1 . a-c 面内の測定結果

c 軸方向の臨界磁場を  $H_c^c$ , c 軸と外部磁場  $H$  の方向となす角を  $\theta_H$  とする。弱磁場でのトルクは  $\theta_H$  の大きさに関係なく零である。  $H$  を増加し  $H$  の c 軸成分が  $H_c^c$  より大きくなると c 軸を容易磁化方向とする強磁性型トルク曲線が c 軸の近く (小さな  $\theta_H$ ) で観測されるが,  $H$  を回転し,  $\theta_H$  が増大すると,  $H$  の c 軸成分が  $H_c^c$  より小さくなりトルクは零となる結果が得られた。これは全く新しい振舞いのトルク曲線で, 著者が初めて観測し発見したものである。

トルクが零になる領域は  $H$  を増加すると次第に狭くなる。最強の最部磁場  $H = 18.6 \text{ Koe}$  でも, この零トルクの領域は a 軸の近くの狭い範囲に残る。このことは a 軸方向の臨界磁場  $H_c^a$  は 18.6 Koe 以上であることを示している。  $\theta_H^c$  と  $H$  の関係から,  $H_c^c = 2.03 \text{ Koe}$  と決定された。

##### 2-2 . b-c 面内の測定結果

c 軸, b 軸方向の臨界磁場をそれぞれ  $H_c^c, H_c^b$ , c 軸と外部磁場  $H$  の方向となす角を  $\theta_H$  とする。弱磁場では b 軸を容易磁化方向とする反強磁性型トルク曲線が観測された。  $H$  を増加して  $H$  の c 軸成分が  $H_c^c$  より大きくなる  $\theta_H$  の領域では, c 軸を容易磁化方向とする強磁性型トルク曲線が c 軸の近く (小さな  $\theta_H$ ) で観測されたが,  $\theta_H$  を更に増すと  $H$  の c 軸成分は  $H_c^c$  より小さくなり, この  $\theta_H$  の領域では b 軸を容易磁化方向とする反強磁性型トルク曲線が再び観測された。この強磁性型から反強磁性型トルク曲線への遷移点  $\theta_H^c$  は  $H$  を増加すると共に大きくなり,  $\theta_H^c$  と  $H$  との関係から  $H_c^c = 2.03 \text{ Koe}$  が求められ, これは a-c 面内で決定された値と一致する。  $H = 6 \sim 9 \text{ Koe}$  では興味ある現象が現われ,  $\theta_H$  が  $\pi/2$  に近い領域で逆符号のトルク曲線が観測された。この逆符号のトルク曲線が観測される  $\theta_H$  と  $H$  との関係から  $H_c^b$  は  $5.33 \text{ Koe} < H_c^b < 5.74 \text{ Koe}$  と決定された。  $H$  が 9 Koe より大きくなると, 再び c 軸を容易磁化方向とする強磁性型トルク曲線が観

測された。

### 2-3. a-b面内の測定結果

b軸方向の臨界磁場を $H_c^b$ 、b軸と外部磁場 $H$ の方向となす角を $\theta_H$ とする。弱磁場ではb軸を容易磁化方向とする反強磁性型トルク曲線が観測された。 $H$ を増加して $H$ のb軸成分が $H_c^b$ より大きくなる $\theta_H$ の領域では、b軸を容易磁化とする強磁性型トルク曲線が観測された。更に $\theta_H$ を大きくすると $H$ のb軸成分は $H_c^b$ より小さくなり、この $\theta_H$ の領域ではb軸を容易磁化方向とする反強磁性型トルク曲線がa軸の近くで観測された。この強磁性型から反強磁性型トルク曲線への遷移点 $\theta_H^c$ は $H$ の増加とともに大きくなり、 $\theta_H^c$ と $H$ との関係から $H_c^b = 5.40$  Koeと決定され、b-c面内の結果と一致する。なお、 $H_c^a$ は18.6 Koe以上である。

反強磁性型トルク曲線の振幅は $H^2$ に比例し、比例定数は $1.86 \times 10^{-3}$  e.m.u./ccとなる結果が得られた。全測定で回転履歴は観測されず、再現性のある結果が得られた。

## § 4 考 察

### 1. 強磁性領域での測定結果に対する考察

斜方晶系の磁気異方性エネルギー $E_a$ は

$$E_a = K_1 \alpha_1^2 + K_2 \alpha_2^2 + K_{11} \alpha_1^4 + K_{12} \alpha_1^2 \alpha_2^2 + K_{22} \alpha_2^4,$$

で与えられる。ここに $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ は磁化 $M_s$ のa軸、b軸に対する方向余弦で、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_{11}$ 、 $K_{12}$ 、 $K_{22}$ は磁気異方性定数である。測定結果から、MnPの $E_a$ は2次の項のみで表わされ、 $E_a = K_1 \alpha_1^2 + K_2 \alpha_2^2$ である。外部磁場 $H$ がa-c面内にあるとき $E_a = K_1 \alpha_1^2$ 、b-c面内にあるとき、 $E_a = K_2 \alpha_2^2$ で、一軸性の磁気異方性エネルギーとなる。MnPの面内の強磁性トルク曲線は一軸性の磁気異方性エネルギーをもつとして解析された。外部磁場による磁化エネルギー $E_h$ と磁気異方性エネルギー $E_a$ の和 $E$ は、 $E = E_h + E_a = MH \cos(\theta_H - \theta) + K \cos^2 \alpha$ 、ここに $\alpha$ は磁化 $M_s$ とa軸、又はb軸となす角、 $\theta_H$ は容易磁化方向(c軸)と外部磁場 $H$ となす角、 $\theta$ はC軸と磁化 $M_s$ となす角である。 $K/M_s H = a$ とおき、 $\alpha + \theta = \pi/2$ 及び平衡条件から、 $\sin(\theta_H - \theta) = a \sin 2\theta$ 。この式から $a$ を媒介変数として $\theta_H$ 、 $\theta$ を求め、トルクの式 $L = -K \sin 2\theta$ から磁気異方性定数 $K$ が求められる。 $\pi/4 < \theta < \pi/2$ となる外部磁場をかけると、トルク最大を示す角 $\theta_H$ は $\pi/4 < \theta_H < \pi/2$ に現われる。このときトルクは一定の値になり、トルク曲線の振幅から $K$ が決定される。測定結果によると、 $77^\circ$  Kでのb-c面内のトルク曲線はこの取扱いによつて解析されるが、これを除く他の測定結果は外部磁場を増加するとトルク最大を示す角が $\pi/4 < \theta_H < \pi/2$ に現われても、トルクの振幅は飽和する傾向を示しながら増加しているので、簡単な磁化モデルでは解析されない。そのため別の条件を考慮する必要があるが、最強の磁場中での測定結果から $K$ を決定した。その結果が第1表に示されている。第1表から、MnPはc軸が容易磁化方向、a軸が困難磁化方向、bが中間の磁化方向となつている強磁性の振舞いをして、強磁性領域では容易磁化方向の相対的關係は変化しないことが結論される。

### 2. 弱磁性領域での測定結果に対する考察

測定結果から、臨界磁場以下でのトルク曲線はいわゆる反強磁性型となり、b軸が容易磁化方向であることが示された。弱磁場中での反強磁性体のトルクは $L = + \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2} H^2 \sin 2\theta_H$ である。ここに $\chi_{\perp} = \chi_a = \chi_c$ 、 $\chi_{\parallel} = \chi_b$ 、 $\theta_H$ は磁場と容易磁化方向となす角である。得られた結果は $\frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2} = 1.86 \times 10^{-3}$  (e.m.u./cc)であり、b-c面内、a-c面内での差異は観測されなかつた。このことから、MnPの反強磁性状態のスピン構造はb軸の回りに対称であり、

帯磁率とトルク測定の結果から、 $0^\circ\text{K}$ でのスピン構造は  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル配列をしていることが結論される。Goodenough の  $b-c$  面内の平面スパイラルスピン配列のモデルによると、 $\chi_a > \chi_b = \chi_c$  となり、 $b-c$  面内でトルクが零で、 $a-c$  面内、 $a-b$  面内で反強磁性型トルク曲線を示すことが予想されるが、これは実験結果に矛盾する。

著者が提唱した  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル配列のモデルによると、 $a-c$  面内の測定結果は、臨界磁場  $H_c^c$  以下ではスピンは  $b$  軸のまわりに反強磁性の円錐状スパイラルに配列しているのでトルクが零となる。外部磁場の  $c$  軸方向の成分が臨界磁場  $H_c^c$  を越すと、この反強磁性の円錐状スパイラル配列は  $c$  軸方向に強磁性的にスピン配列するので、トルク曲線は  $c$  軸を容易磁化方向とする強磁性型を示す。しかし外部磁場  $H$  を回転して、 $H$  の  $c$  軸成分が  $H_c^c$  より小さくなる角  $\theta_H^c$  以上では、スピンは再び  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル配列となり、トルクは零になる。この  $\theta_H^c$  と  $H$  の関係から  $H_c^c$  が求められた。この反強磁性円錐状スパイラルの軸を含む面内のトルクは、臨界磁場以下では  $a-c$  面のようにトルクは零にならず、 $b$  軸を容易磁化方向とする反強磁性型トルク曲線になる。これが  $b-c$  面内、 $a-b$  面内の弱磁場中での観測結果である。外部磁場  $H$  を増加し、 $H$  の  $c$  軸、及び  $b$  軸方向の成分が  $H_c^c$ 、及び  $H_c^b$  より大きくなると、 $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル配列は  $c$  軸及び  $b$  軸方向に強磁性的にスピン配列する。このトルク曲線は  $c$  軸及び  $b$  軸を容易磁化方向とする強磁性型を示す。しかし、 $H$  の  $c$  軸及び  $b$  軸成分が  $H_c^c$  及び  $H_c^b$  より小さくなる角  $\theta_H$  の範囲では、スピンは再び  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル配列となり、このとき  $b$  軸を容易磁化方向とする反強磁性型のトルク曲線が現われる。この遷移点での  $\theta_H$  と  $H$  の関係から  $H_c^b$  が求められた。なお、上述したように、 $4.2^\circ\text{K}$ でのトルク曲線は、帯磁率の結果と矛盾することなく、著者の提唱した  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル構造で矛盾なく解析された。

## § 5 結 論

1. MnP は  $50^\circ\text{K}$  にメタ磁性  $\longleftrightarrow$  強磁性の遷移点をもつ磁性体である。
2.  $50^\circ\text{K}$  以上の強磁性領域では、 $c$  軸が容易磁化方向、 $a$  軸が困難磁化方向、 $b$  軸が中間の磁化方向である。磁気異方性定数  $K_1$ 、 $K_2$  は第 1 表に示される値である。
3.  $50^\circ\text{K}$  以下の反強磁性領域でのスピン構造は  $b$  軸の回りに対称に分布する反強磁性の円錐状スパイラル構造であることが提唱された。このスパイラルの対称軸のまわりのトルク曲線は特徴ある零値を示す範囲をもつ。
4. 著者が  $4.2^\circ\text{K}$  で得たトルクの測定結果の一般的特徴は臨界磁場以下で反強磁性型トルク曲線が現われ、臨界磁場以上で強磁性型トルク曲線が現われることである。臨界磁場の強さは、 $c$  軸方向で  $H_c^c = 2.03\text{Koe}$ 、 $b$  軸方向で  $H_c^b = 5.40\text{Koe}$  である。この臨界磁場によつて、測定結果が定性的半定量的に解析できた。

## 論 文 審 査 要 旨

MnP は異状に小さな磁気能率を持つ物質として従来多くの研究者の注目を浴びていたが、最近50 °K以下の温度領域においてメタ磁性を示すことが発見されてより新らたに興味をもたれた物質である。メタ磁性の現象及びそのスピン構造は磁性物理学の分野では重要にして興味ある研究対象である。

MnP は元来異方性の著しく大きな強磁性化合物であるが、50 °K以下では反強磁性スピン配列となる。

この反強磁性スピン配列は比較的弱い外部磁場の下で破られ、外部磁場方向にスピンを揃える強磁性スピン配列に変わる所謂メタ磁性の特性を示す。最近Huber等は単結晶の試料について飽和磁化及び帯磁率の測定によつて、その特性を実験的に研究した。又Goodenoughはこれを理論的に考察した。併しHuber等の測定には不完全さがあり、メタ磁性としてのスピン配列は明確に示されていない。

又、Goodenoughはスピン構造として一平面上に配列するスパイラル構造を理論的に与えているが、Huber等の実験事実と矛盾する。

著者はHuber等の不明確、不完全な結果を明確化し、完全化すると共にGoodenoughのスパイラルスピン構造を検討する目的をもつて、Huber等の実験方法とは全く異なる高感度精巧なるトルク測定法を用いて研究を行つた。その結果、新規且つ興味ある測定結果を得、MnPのメタ磁性及びスピン構造に関して新しい知見を加えることが出来た。

その内容の概要を述べると、MnPの斜方晶系結晶軸  $b$ -軸を外部磁場に対して垂直に位置し、 $b$ -軸のまわりのトルク測定を外部磁場の種々の大きさの下で行つた結果、トルクの値が完全に零を示す領域のあることが発見された。この結果から著者はMnPのメタ磁性領域でのスピン構造は  $b$ -軸のまわりに対称的に配列している円錐状スパイラル構造であることを結論した。尚  $a$ -軸及び  $c$ -軸のまわりのトルク測定も同様に行つて、この結論を確めることが出来た。元来磁性スピンのスパイラル構造は専ら中性子回折の如きスピン位相の直接観測の方法でなければ観測不能と考えられていたが、トルク計によりこれを観測した実験例は著者の測定が最初のものである。この点本論文は磁性物理学の分野に大なる寄与をなすものである。又著者のトルク測定により得られた広範な結果はHuber等の測定結果を充分包含し、著者の提唱したスピンのスパイラル構造は従来説明できなかつた実験事実を説明すると共にGoodenoughの理論的考察による平面スパイラルは著者の提唱せるスピン構造の一極限であることも明らかにされた。上述の結果より、著者小松原武美は理学博士の学位を受けるに充分の資格あるものと審査員一同は判断した。