

氏名・（本籍）	ことう きみよし 後 藤 公 美
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 1 8 3 号
学位授与年月日	昭和42年12月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和28年3月 東北大学理学部物理学教室卒業
学位論文題目	マグネトプランバイト型酸化物及び金属間化合物 $MnBi$ の磁区構造の研究
論文審査委員	(主査) 教授山本美喜雄 教授平原栄治 教授渡辺浩

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	$BaFe_{12}O_{19}$ および $SrFe_{12}O_{19}$ 薄片単結晶における磁区の厚さ依存性
第 3 章	$BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ および $PbFe_{12}O_{19}$ 薄片単結晶における残留磁区
第 4 章	$BaFe_{12}O_{19}$ 薄片単結晶における磁区の温度依存性
第 5 章	Kerr 効果による $MnBi$ の磁区観察
第 6 章	総 括
	附 記

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

強磁性体、フェリ磁性体および反強磁性体などの磁区構造の研究は、磁性体の内部構造を明瞭に直視し得るものとして重要な意味を持っている。しかしながら、特に後二者における磁区構造についての定量的研究は未だ少ない。本学位論文は、フェリ磁性体としてのマグネトランバイト型酸化物 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) 並びに強磁性体としての金属間化合物 MnBi の磁区構造を、磁気光学的な Faraday 効果および Kerr 効果を用いて詳細な研究を行なったものである。

磁区の研究は従来強磁性コロイドを使用するいわゆる粉末法 (Bitter 法) によって行なわれて来たが、この方法は Fe_3O_4 粉末の石鹼懸濁液を用いるために次のような制限がある。すなわち、低温や高温における磁区構造、試料寸法が著しく小なる場合や動的磁化過程における磁区、あるいは試料の表面腐蝕の激しい場合などにおいては、明瞭な観察結果を得ることができない。また、この方法は Fe_3O_4 粉末の大きさの関係で余り定量的研究はできない。本研究ではこのような困難を Faraday 効果と Kerr 効果を用いることにより取除いた。

本研究においては、まず一軸磁気結晶異方性をもつ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の、容易磁化方向に垂直な表面をもつ種種の厚さの薄片単結晶を、フラックス法によって育成し、これらの結晶試料について上記の方法によって磁区観察を行なった。その結果、磁区の中と結晶の厚さに関する磁区理論の結論の検証を行ない、また微小な結晶試料について磁区観察からその異方性磁場を決定することができることを示し、さらに磁区の中の温度による変化を測定して、今まで求められていない 180°Bloch 磁壁エネルギー密度および単一磁区微粒子における臨界半径の温度依存性を実験的に求めた。なおまた、試料の取り扱いが困難なため不明確であった MnBi の磁区について観察を行ない、その磁区構造を明らかにした。

第2章 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片単結晶における磁区の厚さ依存性

磁区理論によれば、容易磁化軸方向における結晶の厚さ T が小なる一軸性磁性体において、近似的に $K/2\pi I_s^2 > 1$ なる場合は、消磁状態における磁区は環状磁区 (Closure domains) のないいわゆる板状磁区 (Plate-like domains) が形成され、かつ

$$D \propto T^{1/2}$$

なる関係が導かれる。ここに K , I_s および D はそれぞれ磁気結晶異方性常数、飽和磁化および1個の磁区巾である。この D , T 間の理論式を実験的に確かめるために、厚さが約 $2 \sim 25 \mu$ の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片結晶について観察と測定を行なった。

結晶試料は Brixner のフラックス法によって育成した。この方法によれば直径は小さいが厚さの異なった数多くの結晶が容易に得られ、またそれらの歪も少ない。育成された結晶の格子常数と飽

和磁化を測定し、また化学分析により組成の同定を行なった。多数の結晶の中から表面が全く一様なものをえらび、X線によりそれらの結晶表面が(0001)面であることを確かめて試料とした。結晶の厚さの測定は光学顕微鏡に接眼移動微測計をつけて行ない、(0001)面の磁区巾の測定はFaraday効果を用い接眼移動微測計によって行なった。

粉末法とFaraday効果とを同時に使用して、(0001)表面の磁区と結晶内部の磁区とが完全に一致することから、これらの結晶における磁区は板状磁区であることを確認した。測定の精度を十分に高めて(T の確率誤差は最大 $\pm 1.54\%$ 、 D においては最大 $\pm 0.73\%$)最小自乗法により D 、 T 間の実験式を求めると、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ と $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の両者に対し $T = 2 \sim 25 \mu$ の範囲において

$$D \propto (T - b)^{1/2}$$

または同程度の誤差をもって

$$D \propto T^2/3$$

のいずれの式によっても表わされる。 b の値は $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ についてそれぞれ 1.46μ および 1.13μ である。 b の意味は明瞭ではないが、 $T - b$ を磁区をきめる有効な厚さとすれば理論式と一致する。

第3章 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片単結晶における残留磁区

容易磁化方向に約 4π の反磁場係数をもつような薄い結晶についての磁化過程の研究は非常に少ない。本実験では、互いにほぼ同様な結晶構造と磁性をもつ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の薄い結晶について、磁場が容易磁化方向[0001]と $0^\circ \sim 90^\circ$ をなす場合の磁化過程をFaraday効果による磁区観察によって研究した。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶試料は第2章で述べたものであり、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ については前二者とほぼ同様の条件で育成したものである。結晶の寸法は(0001)表面の直径が $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ 、また[0001]方向における厚さが数 μ 程度である。

[0001]方向に磁場を作用させる場合は、磁場中において磁区の変化が観察できるような電磁石を作製し、偏光顕微鏡を組み入れて観察した。この結果、上記3種の酸化物結晶における磁区の変化は定性的に同様であり、磁場零のとき等しい巾の板状磁区は、磁場の増加に従い磁場に反平行な磁化をもつ磁区巾の減少、その長さの減少、点状磁区への変化およびその消滅(飽和)の過程をとる。飽和から磁場を減少させて零にした時の磁区(残留磁区)は巾の等しい板状磁区に戻るが、(0001)面上のその形から放射状磁区、迷路状磁区および蜂の巣状磁区の3種類に分けることができる。これらの相違は個々の結晶試料に特有のものであり、結晶の完全性の差によるものと考えられる。

次に、放射状磁区、迷路状磁区および蜂の巣状磁区を示す各結晶試料について、[0001]方向に対し磁場を $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲の種種の方向に作用させた時の残留磁区を観察した。残留磁区は磁場の方向および大きさにより複雑な変化を示すが、試料全体が単一磁区になるための臨界値以上の大きさの磁場を作用させた場合は、各方向に特有な一定の残留磁区が得られる。[0001]方向と 90° の

角度をなす方向の磁場の臨界値は、一軸性結晶の異方性磁場 H_A であり、 $BaFe_{12}O_{19}$ 結晶において 17000 Oe と求められた。飽和磁化 I_s を測定して、 $H_A = 2K / I_s$ の関係から磁気結晶異方性常数 K を求めると、 $3.1 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ (30°C の値) が得られたが、この値は他の方法による値とよく一致する。同様にして $SrFe_{12}O_{19}$ および $PbFe_{12}O_{19}$ 薄片結晶の H_A を残留磁区の観察から求め、 I_s を実測して K を決定した。結果を下表に示す。これらの値は他の方法による値に対し、約10%の誤差範囲内で一致している。この事実は、一軸性結晶の直径が小さく、トルク計、磁化曲線などの測定が不可能な場合、残留磁区の観察から異方性常数が求められることを示す。

	H_A (Oe)	I_s (Gauss)	K (10^6 erg cm^{-3})
$BaFe_{12}O_{19}$	17000	370	3.1
$SrFe_{12}O_{19}$	21500	340	3.7
$PbFe_{12}O_{19}$	14900	310	2.3

(いずれも30°Cにおける値を示す)。

第4章 $BaFe_{12}O_{19}$ 薄片単結晶における磁区の温度依存性

本実験では約-100~250°Cの温度範囲における $BaFe_{12}O_{19}$ 薄片結晶の(0001)面の磁区を Faraday 効果を用いて観察し、板状磁区の中の温度依存性を測定した。この結果から、従来推定されているだけであった180° Bloch 磁壁エネルギー密度の温度依存性、および単一磁区微粒子における臨界半径の温度依存性を求めた。

試料としては第2章で述べた薄片結晶を用い、また試料の加熱および冷却過程における磁区を観察するために加熱ステージおよび冷却ステージを作製し、偏光顕微鏡に組み合わせて実験を行なった。温度の上昇に対して磁区巾は直線的に増加し、-100~250°Cにおける増加の温度係数は $8.9 \times 10^{-4} (\text{°C}^{-1})$ である。180° Bloch磁壁エネルギー密度 σ_w の温度変化は

$$(\sigma_w)_t / (\sigma_w)_0 = (I_s D)^2_t / (I_s D)^2_0$$

によって求められる。ここに I_s および D は飽和磁化および1個の磁区巾であり、 t および 0 は t °C および 0°C の値を示す。 I_s 、 D の値を入れると、 $(\sigma_w)_t / (\sigma_w)_0$ は温度に対しほぼ直線的に減少し、その温度係数は $-2.3 \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1})$ である。

強磁性体やフェリ磁性体において結晶粒子が小となり臨界半径 R_c 以下になると、エネルギー的に磁壁が消失した方が安定となる。この場合微粒子全体が単一磁区となり、高い抗磁力を示す。磁気結晶異方性が大なる一軸性結晶における R_c の温度変化は

$$(R_c)_t / (R_c)_0 = \frac{(\sigma_w)_t (I_s)_0^2}{(\sigma_w)_0 (I_s)_t^2}$$

によって表わされる。 σ_w および I_s の値を入れると、 $(R_c)_t / (R_c)_0$ は温度に対しやや急激な増加を示す。すなわち、常温において臨界半径をもつ粒子には温度を下げると磁壁が生じて抗磁力が

低下する結果となり、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 焼結体における抗磁力の温度変化を定性的に説明する。

第5章 Kerr効果によるMnBiの磁区観察

一軸性金属間化合物MnBiは酸化腐蝕が強いため試料の取り扱いが困難で、磁区研究は少なく、その立体的な磁区構造は不明瞭である。磁区理論によれば、 $K/2\pi I_s^2 > 1$ であるため環状磁区をとらず、一軸異方性の大きな $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ などと同様な磁区をもつことが期待される。この点を明らかにすることが本実験の目的である。

MnBiにおいては観察面の酸化のため、粉末法によっては余り明瞭な磁区模様が得られない。結局、アルコールを潤滑剤とした金相学的研磨を行なった後直ちにセダ油を滴下し、油浸対物レンズを用いたKerr効果によって観察することが最良であった。試料は平均直径0.1mm程度の種種の結晶面をもった微結晶である。

比較的厚い結晶の(0001)表面において見られる磁区はいわゆる花模様をなし、厚さの減少に従ってシグザグ模様となり、遂には迷路模様となる。[0001]軸にはほぼ平行な表面では直線的な180°磁区が観察され、そして結晶端部には環状磁区は存在しないことが確かめられた。中間方位の表面においては、(0001)面における花模様のこの面による断面と一致した磁区が観察された。

これらの各結晶面における磁区は、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶の場合と全く良く類似しており、MnBiにおける磁区構造は一軸異方性の大なる $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の磁区モデルがそのまま適用されることが明らかになった。なお、結晶粒が接続している場合は磁壁は粒界を通してほぼ連続し、静磁エネルギーを小さくする如く磁区が配列されることを示す。またこの場合、Kerr効果により観察される磁区の色と磁化ベクトルの方向との対応が説明された。

第6章 総括

- (1) 消磁状態の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片単結晶の常温における磁区は、板状磁区であることを確かめた。板状磁区の1個の磁区巾 D と結晶の厚さ T との間には、 T が $2\sim 25\mu$ の範囲で $D \propto (T-b)^{1/2}$ または $D \propto T^{2/3}$ の関係があることを実験的に求めた。
- (2) 容易磁化方向[0001]に約 4π の反磁場係数をもつ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片単結晶のその方向の磁化にともなう磁区変化は、磁場に反平行な磁化をもつ板状磁区の中での減少、その長さの減少、点状磁区への変化、点状磁区の消滅の過程をとる。飽和後の残留磁区として放射状磁区、迷路状磁区および蜂の巣状磁区が見出された。[0001]方向と $0^\circ\sim 90^\circ$ の角度をなす方向における残留磁区の観察から、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の各薄片結晶の異方性磁場および磁気結晶異方性常数が得られた。
- (3) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片結晶の $-100^\circ\sim 250^\circ\text{C}$ における磁区をFaraday効果により観察し、板状磁区巾の温度依存性を測定した。磁区巾は温度とともに増加し、その温度係数は $8.9 \times 10^{-4} (\text{C}^{-1})$ である。この結果から180°Bloch磁壁エネルギー密度の温度依存性、および単一磁区を示す

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒子の臨界半径の温度依存性を求めた。

- (4) Kerr 効果を用いて種類の結晶方位をもつ MnBi 微結晶の磁区を観察し、その立体的な磁区構造は、マグネトプランバイト型酸化物の磁区と一致した構造であることを明らかにした。

附 記

I 本研究の内容は下記の論文に発表された。

- (1) K. Gotō : Thickness Dependence of the Domain Width in Thin Crystals of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 5, No. 2, pp. 117 ~ 127, February, 1966.
- (2) H. Kojima and K. Gotō : Remanent Domain Structures of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 2, pp. 538 ~ 543, February, 1965.
- (3) H. Kojima and K. Gotō : Determination of Critical Field for Magnetoplumbite Type Oxides by Domain Observation ; Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham, pp. 727 ~ 730, September, 1964.
- (4) H. Kojima and K. Gotō : Temperature Dependence of Domain Width in Thin Layers of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 17, Supplement B-I, pp. 201 ~ 203, 1962.
- (5) K. Gotō : Observation of Domain Structures in MnBi by Means of Kerr Effect ; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 14, No. 1, pp. 1 ~ 7, January, 1965.

II 参考論文として次の8編がある。

- (1) 増本, 斎藤, 後藤 : Co-Fe-V系合金の熱膨脹, 剛性率およびその温度係数におよぼす Ni 添加の影響について, (第2報) 20および30%Ni を含む合金の場合 ; 日本金属学会誌, 第19巻, 第8号, 487 (1955).
- (2) H. Masumoto, H. Saitō and K. Gotō : Influence of Addition of Nickel on the Thermal Expansion, the Rigidity Modulus and Its Temperature Coefficient of the Alloys of Cobalt, Iron and Vanadium ; Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, A-Vol. 9, No. 3, 159 (1957).
- (3) H. Kojima and K. Gotō : Magnetic Domain Observation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ by Faraday Effect ; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 16, 1483 (1961).
- (4) H. Kojima and K. Gotō : New Remanent Structure of Magnetic Domain

in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{10}$; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 17, 584
(1962).

- (5) 後藤： Kerr Effect による MnBi の磁区観察； 東北大学科学計測研究所報告，第12巻，第2-3号，87 (1964).
- (6) 後藤： $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{10}$ および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{10}$ 薄片単結晶における磁区の厚さ依存性； 東北大学科学計測研究所報告，第14巻，第2-3号，111 (1966).
- (7) 後藤，小川，田中： アルミニウム高温自由鍛造材の組織； 日本金属学会誌，第30巻，第5号，498 (1966).
- (8) 小川，後藤，田中： アルミニウム熱間圧延および押出し材の組織におよぼす加工温度および加工度の影響； 日本金属学会誌，第30巻，第5号，502 (1966).

論文審査結果の要旨

強磁性体、フェリ磁性体および反強磁性体の磁区構造の研究は、その磁氣的2次構造を直視して解明し得る点で重要な意味をもつが、しかし特に後二者の磁区構造についての定量的研究は未だ少ない。本学位論文は、フェリ磁性体としてのマグネト・プランバイト型酸化物である $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ および $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 並びに強磁性体としての金属間化合物 MnBi の磁区構造を、磁気光学的な Faraday 効果および Kerr 効果を用いて詳細な研究を行ったものである。

上記酸化物の薄片結晶を、フラックス法によって育成しそれらの格子常数と飽和磁化を測定し、また化学分析により組成の同定を行い、更に X線によってそれらの結晶表面が (0001) 面であることを確かめて試料とした。その厚さの測定は光学顕微鏡に接眼移動微測計をつけて行い、磁区巾の測定は Faraday 効果を用い接眼移動微測計によって行った。また、結晶の加熱および冷却過程における磁区観察のために加熱ステージおよび冷却ステージを作製した。

まず、磁区理論から容易磁化方向における結晶の厚さ T が小さな一軸性磁性体において、 $K/2\pi I_s^2 > 1$ (K , I_s および D はそれぞれ磁気結晶異方性常数、飽和磁化および1個の磁区巾) なる場合には、消磁状態の磁区は完全に板状磁区より成り、かつ $D \propto T^{1/2}$ であることが結論されるが、実際これらの結晶における消磁状態の磁区は板状磁区であり、また $T = 2 \sim 25 \mu$ の範囲において $D \propto (T - b)^{1/2}$ または同程度の誤差をもって $D \propto T^{2/3}$ のいずれの式によっても表わされることを見出した。

次に、磁場が容易磁化方向 [0001] と $0^\circ \sim 90^\circ$ をなす場合の磁化過程を研究し、上記3種の酸化物結晶の磁区はいずれも磁場の増加に従って、磁場に反平行な磁化をもつ磁区巾の減少、その長さの減少、点状磁区への変化、およびその消滅(飽和)の過程をとることを見出した。特に(0001)面内の方向に磁化した時、試料全体が単一磁区になるために必要な臨界磁場は一軸性結晶の異方性磁場であるが、その測定値を飽和磁化の測定値から磁気結晶異方性常数を求めて、他の方法による値とよく一致する値を得た。従って、一軸性結晶の直径が小さいために、通常の測定方法が応用不可能な場合にも、残留磁区の観察から異方性常数が求められることが知られた訳である。

第3に、 $-100^\circ \sim 250^\circ \text{C}$ の温度範囲における $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄片結晶の(0001)表面の板状磁区を観察して、磁区巾の温度依存性を測定し、 180°Bloch 磁壁エネルギー密度の温度依存性および単一磁区微粒子の臨界半径の温度依存性を始めて求めた。磁区巾は温度の上昇に対して直線的に増加し、また 180°Bloch 磁壁エネルギー密度は温度の上昇と共にほぼ直線的に減少する。なお、結晶粒子が臨界半径以下に小さくなると、全体が単一磁区となって高い抗磁力を示すが、上記結晶の臨界半径は温度と共にやや急激に増加する。この事実は既知の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 焼結体における抗磁力の温度変化を定性的に説明する。

最後に、酸化腐蝕が強いために磁区研究がまだ少なく立体的な磁区構造は不明瞭であるところの一軸性金属間化合物 MnBi についても、 $K/2\pi I_s^2 > 1$ であるため上記酸化物結晶と同様な磁区

構造をもつことが期待されるが、実際に Kerr 効果を用いて観察してこの期待を確かめた。

上記の如く、本学位論文は困難な研究を詳細に行って、Ba フェライト・Sr フェライトおよび Pb フェライトの磁区構造について定性的にはもちろん定量的にも数々の知見を得、また MnBi についてもその立体的磁区構造を明らかにしたものである。

よって、後藤公美提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。