

氏名・(本籍)	篠崎 信一
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第211号
学位授与年月日	昭和43年10月16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35年6月 カリフォルニア大学理学部物理学科卒業
学位論文題目	Electronic Specific Heat of Dilute Alloys (稀釈合金の電子比熱に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授大塚 泰一郎 教授神田 英藏 教授平原 栄治

論文目次

- § 1. 序 論
- § 2. 実験装置と測定方法
- § 3. 実験結果
- § 4. 考 察
- § 5. 結 論

論 文 内 容 要 旨

§ 1 序 論

遷移金属とその合金の極低温に於ける比熱の測定の結果からその電子エネルギー帯構造の概略を実験的に求めることを試みた。即ち、比熱と温度の関係から導出される電子比熱係数 γ はフェルミエネルギー η に於ける電子状態密度 $N(\eta)$ に比例する。よって、ある純金属に種々の添加物を加えた場合の電子比熱の変化の結果よりその金属のフェルミエネルギーの近傍に於ける帯構造を推定することが出来る筈である。これらの推定は所謂 rigid band model を使って分析されるのが通常である。即ち、このモデルは合金のエネルギー帯構造が単に e/a (1原子当りの電子数)の比のみに関連していると仮定することに立脚している。この種の実験は例えば Chen, Wei, Beck (Phy. Rev. 120, 426 (1960)) により第一族遷移金属とその合金の比熱測定結果より 3d 電子の帯構造の説明に適用されている。しかしながら、このモデルは濃度の高い合金の結果には適用されたとしても稀釈合金の結果の説明には必ずしも適当ではないことが明らかになってきた。例えば Berger (Phy. Rev. 137, A220 (1965)) は遷移金属、特に Cr 及び Co を含んだ Fe(Fe(Cr) 及び Fe(Co) と記す) の比熱測定結果と spontaneous magnetization の測定結果より 3d 電子の帯構造の形の概略に関して $\bar{z} = 25$ (Cr) より $\bar{z} = 27$ (Co) (\bar{z} : 原子価) の間で説明を試みたが $\bar{z} = 26$ (純鉄) に於いてあらわれる比熱測定から見られる状態密度曲線の峰に関しては説明はなされなかった。これと同様な例として銅とその稀釈合金 (添加物は Zn と Ni) について Rayne (Phy. Rev. 108, 22 (1957)), Guthrie (Phy. Rev. 113, 793 (1959)) 等によって測定されたが、その結果は $\bar{z} = 29$ (純銅) に於て純鉄の場合とは逆に状態密度の谷として現れている。これ等の結果は rigid band model の仮定によっては説明困難であり、このモデルの稀釈合金への適用性が問題にされてきた。併し乍ら、従来の実験は特に銅、銀等の貴金属を中心としてなされて、これらの純金属の γ の値は非常に小さい故に上記の結論には実験誤差の影響も無視出来ない。

著者は鉄を純金属として選び、それに種々の添加物、例えば Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Al, Si, Mo, W 等を加えた稀釈合金の電子比熱を 1.5°K より 4.2°K の間で測定し、この稀釈合金の電子比熱に関する上記問題を更に深く追究すると共にこの電子比熱と電子状態密度との関連から鉄の強磁性の起源に関する知見を深めることを目的とした。この研究で用いられた稀釈合金の添加物の濃度は高々 1 乃至 2 原子% である。鉄は貴金属に比して非常に大きい電子比熱係数 γ を有するので極低温比熱測定の誤差 (一般に約 1%) から生ずる結果の分析は貴金属の場合より容易である。鉄合金の不純物に関する研究は広くなされているため試料作製とその化学分析は比較的容易であり且、試料作製上の誤差も比較的簡単に統一することが出来る。これは稀釈合金の結果の分析上非常に有利である。その反面、鉄は強磁性であるため電子の上向きスピンと下向きスピンの場合の二つのフェルミ面を考えなければならない。この二つの面は同じでなく、その双方が電子比熱に寄与していると考えられるので結果の分析は貴金属の場合より複雑になるという欠点がある。

鉄に加えられた1乃至2%の添加物によって予期出来る r 値の変化は約1乃至2%であり、その反面一般に極低温に於ける比熱測定の実験上の誤差は約1%である。併し電子比熱係数は比熱温度曲線の linear part の係数として与えられるためこのような稀釈合金の実験結果の詳しい分析は普通に用いられている方法では精度が不足である。併し乍ら r 値の絶対値をこれ以上の精度で求めることは不可能に近く精度を必要程度迄に上げるためには比較測定による以外はない。従って著者は三個の試料（一つは純金属、他の二つは濃度の異なる稀釈合金）を用い、此等の試料の比熱の同時測定と温度計の同時較正により相互間の実験誤差を最少にし、純金属と稀釈合金の電子比熱係数 r の差(Δr)を従来よりも少くとも一桁高い精度で測定し得る点に首目した。この目的に従って、著者は測定方法及び測定装置の系統的な改良を行い、所期の目的を達することが出来た。

これらの結果は主として Brailsford によって示された稀釈合金の状態密度に関する理論式に依って分析され又同じ試料を用いて測られた磁性測定の結果とも比較することによりそれ等との関連性も求められた。

§ 2 実験装置と測定方法

上記の目的に沿って開発された calorimeter は二重の銅容器、三個の specimen holder、三つの可動片をそなえた mechanical heat switch 等から成立っている。その特徴は個々の試料の形、specimen holder に附加されたカーボン抵抗温度計、又 holder の上に巻かれた heater 等全て対称的に作られ又配置されている点である。試料を 1.5°K まで heat switch を用いて冷却した後、heat switch を開くときには試料の温度が多少上昇するが、これは避けがたい。しかし上記の三つの可動片を同様に対称的に開くことにより、この温度上昇率は個々の試料については \approx 等しくなる。又比熱測定中に起る外部からの振動等にもとづく heat input による温度の上昇率も各試料について \approx 同じであるので比熱測定は 1.5°K より 4.2°K まで各試料とも殆んど同じ温度で行われ従って誤差は略共通となりその結果の比較は正確かつ簡単である。

比熱測定には更にカーボン抵抗温度計の較正からくる実験誤差も大きい。これらの各試料に対する相互誤差はこの装置に用いられる三個の温度計の同時較正によって最少にすることが出来る。このためにヘリウム気体を直接に内側の銅容器の中で液化し、specimen holder の一部をその液体ヘリウム中に入れ、その蒸気圧を変化させることにより三つの試料の温度を同時に変化させた。この方法により較正の際の相互の実験誤差は殆ど無視出来る程小さくすることが出来た。この様にして完成された測定方法は従来の個々の測定方法と殆ど同程度に簡単ではあるが、 Δr は従来の方法と比し少くとも一桁高い精度を与えている。

§ 3 実験結果

測定結果は主として次の二つの方法で分析を行った。即ち、第一は極低温に於ける比熱の一般式 $C = rT + \beta T^3 + \delta T^p$ ($p = -2, 0, 5$) を用い、最少二乗法により三つの係数 r, β, δ を個

々の試料について求め Δr と $\Delta \beta$ を得る方法である。第二の方法は三つの試料の比熱の測定点が殆ど同じ温度で行われている点を利用したもので二つの稀積合金の温度に適当な補正を加え純金属の温度に校正した上で一点ずつの比較を行い、その後で最少二乗法を用いて Δr と $\Delta \beta$ を求める方法である。この第二の方法は三つの試料の測定温度の差が大きい時には用いられないが、我々の実験ではこの二つの方法に依る結果の差は殆んど認められなかった。この様にしてまとめられた結果を第一表に示す。

第一表 鉄に加えられた添加物による r の変化

$[(1/r)(dr/dc)]_{ave}$	Al +1.2	Si +0.6	Mn +2.0	Ni +2.6
$(1/r)(dr/dc)$	Ti -1.0	V -2.2	Cr -2.0	Co -0.6
$(1/r)(dr/dc)$	Cr -2.0	Mo -0.8	W -2.4	

純鉄に Al, Si, Ni, Mn を加えることにより r 値は増加するが、濃度 c と r との増加率との間の関係は直線的ではない。従って第一表に示された数値は $c = 0$ 近傍に於ける増加率の平均値である。

これに反し Ti, V, Cr, Co, Mo, W を加える場合には r 値は濃度に比例して減少する。その減少率を更に詳しくみると Ti, Mo, Co による r 値の減少率は \simeq simple dilution から期待される値を示すのに対し、Cr, V, W を加えた場合には、その減少率は前者の約 2 倍に相当している。

§ 4 考 察

一般に純金属に不純物原子を微量に添加することにより、不純物原子の近傍のブロッホ波動函数の振巾は変化し、その影響は周辺の母体金属のエネルギー状態にも摂動を与える。即ち母体原子と不純物原子の価電荷の差による摂動ポテンシャルの符号の正又は負に対応して母体金属のバンドの上端又は下端に局在エネルギーレベルが生じ、そのため母体金属のフェルミ面近傍の状態数に微妙な変化が生ずると考えられる。この事情を実験的に把握する目的の研究として中性子回折の非干渉散乱の測定、磁気共鳴、電気抵抗及び Müssbauer (メスbauer) 測定等の研究が多くの研究者によって行われ、その成果に関連して理論的研究も最近ようやく活発になって来た。これらの結果は、従来考えられていた合金に対する rigid band model の如き簡單なる model より期待されるような単純な結果ではなく、複雑なものであることが明らかになった。しかしその磁性等についてはやや系統的な結果に整理されることも明らかにされた。即ち母体金属元素の周期表の位置の左右にある元素を不純物とすることによりてその稀薄合金の特性が明らかに区別されることが示されている。

本研究も稀薄合金の比熱よりその電子比熱係数 (即ち状態密度) r 及び r の変化を精細に観測し

て上記の如き系統的結果を期待して始められたのであった。

本研究に於いて母体金属として鉄を選んだ理由は r -値が大きくその変化の測定も精度高く測定出来るということの他に、鉄は他の実験測定にも多く取り上げられていて本研究の結果と他の実験方法の結果との比較検討の便のあること、及び鉄は他の多くの元素原子を微量ではあるが良く固溶するという利点のあることのためである。

一般に遷移金属合金の比熱については Beck 一派等により精力的な実験が報告されている。彼等は価電子数対原子数即ち e/a の値が 2~5 の間の合金に対しては rigid band model でその結果を整理することができることを示しているが、彼等の結果は高い濃度の合金の場合であり、且つ r の値の変化の大きい場合である。又、彼等の実験誤差の大きい結果より引き出された結論の判断は大いに疑問がある。

rigid band model の適用如何は実は先ず稀薄合金に於いて、従って r の微小変化の範囲内に於いて、それを実証検討することが合理的であり、望ましいのである。この意味からしても本研究が稀薄領域に於いて高精度の測定を意図した理由でもある。

不純物原子の微量な稀釈合金に於ける r の微小変化を 1% 程度の精度に於いて行った研究は、電子構造の簡単な一価貴金属を母体とした稀薄合金につきて既に報告され、その結果は簡単な rigid band model では整理出来ないことが示されている。従って貴金属より更に電子構造の複雑な鉄を母体とする稀薄合金の測定結果が本研究の結果の如く複雑なるものになったことはもっともなものと考えられる。

然し、本研究に於いて鉄に微量不純物として各種の原子を添加したとき r が如何に変化するかを高い精度で求め得たことは将来この分野の研究、特に遷移金属を母体とする稀薄合金の理論的研究に重要且つ信頼度の高い資料を供給するものである。

現在のところ、稀薄合金の比熱に対する理論的研究の主なるものとしては Brailsford や Stern 等の仕事があるが、彼等の取扱をもってしても本研究の結果を説明することは出来ない。本論文では一応、比較的整理のしやすい Brailsford の式を用いて結果の分析を行ったことを示してあり、その理論の不適當なることを批判してみた。

実験結果を価電子数対原子数 e/a に依存する項と、それに関連のない項の二つに分けて分析し、その結果次のようなことが明らかになった。第一に、Cr、Mo 及び W 不純物の場合は、これらの添加物は同じ価電子数を持っているので大体同じ $\frac{1}{r} \left(\frac{dr}{dc} \right)$ を与える。或はこの値の相互の差は小さいものと考えられたが、Mo は殆んど simple dilution より期待される減少率を示すのに対して、Cr と W は約 2 倍の値を示すことが判った。第二に、鉄族遷移金属の不純物に於いては、磁気モーメントの変化は Pauling-Slater curve に沿うて変化するが、 r -値の変化は e/a による連続的变化は示さない。即ち Mn は r -値を増加させるに対して、Co は r -値を減少させている。この結果は前述した如く中性子回折の非干渉性散乱の結果とも異なるものである。

以上の結果より考えて、鉄を母体とする稀薄合金に於いては電子比熱係数 r の変化は単に e/a に

よって単純に解析することの出来ないことが明らかにされた。

§ 5 結 論

1. 極低温に於ける比熱測定を精度高く行うために、3個の試料の同時測定が行われ、従来の測定に入ってきた種々の誤差が取除かれた。又各試料の温度を測定する温度計についても同様の同時測定によりて温度測定より入る誤差も取除かれた。又使用された試料の精純度等も信頼度の高いものが特に使用された。その結果従来の結果より1桁高い精度の測定値を求めることができた。その結果、不純物による γ -値の1%程度の微小変化の挙動を多くの添加物について正確に調べることが始めて可能になった。
2. Ti, Mo, 及びCoを鉄に添加する場合、 γ -値はほぼ simple dilution の割合で変化する。
3. Cr, V, 及びWの不純物の場合は γ -値の減少率は2の場合の約2倍となった。
4. Al, Si, Ni 及びMnを添加した場合は、その量が1~2%の範囲に於いても γ -値は不純物濃度に対して非直線的に増大する。
5. 以上得られた結果は、現時点では系統的に説明することは出来ない。それは現在、localized level の概念を取入れてフェルミ面近傍の状態密度に関する完全なる理論的仕事のないためでもある。本研究の微量不純物添加による精度高い実験結果がこの分野の理論的研究に重要且つ信頼度の高い資料を供給するものであることを筆者は信じていると共に、この理論的仕事の出来るだけ早く行われることを期待するものである。

論文審査結果の要旨

金属に微量の不純物を添加したとき、不純物原子が如何なる状態で存在するかは、固体内電子状態を考究する上の重要な課題の一つである。特に不純物が遷移元素の場合、その電子状態は金属磁性の問題と関連して多くの研究の対象となっている。本論文もこの線に沿ったもので、純金属としては鉄を選び、これにTi, V, Cr, Mn, Co, Si, Mo, Wを1~2 at%添加した系を対象としている。この系の選ばれたのは、鉄合金の研究は従来より広く研究されており、良質の試料も比較的容易に製作しうる理由による。

添加不純物は電気的、磁氣的性質に色々の変化をもたらすが、本論文の主眼は平衡状態の諸性質を考える上に最も基本となるフェルミ面における平均状態密度の変化を低温比熱の精密測定より実験的に求めるところにある。実験上の問題となる点は、不純物添加によってひきおこされる状態密度の変化は1%内外であり、意義のあるデータを求めるには少くとも0.1%の精度で比熱測定を行わねばならぬことにある。比熱測定をこの程度の精度で行うことは種々の困難を含み、今までこの種の実験の遂行を阻んできた。

篠崎氏は測定上の困難を避けるため、目的とする量は純鉄との差にあることに着目し、3ケの試料を同時測定しうる特殊の装置を考案し、測定中に生ずる各種の誤差が比熱の差を求める場合に消去し合うように工夫している。更に実験過程に対し入念の注意を払い、数多くのデータの積み重ねより、状態密度の変化を0.1%以内の精度で求めることに成功している。

以上の実験を通じてMn, Ni, Al, Siでは状態密度が1~2%増大し、Ti, V, Cr, Co, Mo, Wでは同程度減少し、キュリー点や自発磁化の変化とある種の関連をもっていることも見出しているが、単純なモデルでは律し得ない様相を呈している。これは不純物の電子状態を定める諸種の要因が、不純物自体にもよる複雑な作用を及しているためと推察される。本論文では、この単純ではない結果の考察に多少ふれているが、不純物状態自体に対する解析には立ち入っていない。しかしながら前述したように、特殊の装置を工夫し、種々の誤差に細心の注意を払って従来にない高い精度で微量不純物による状態密度の微少変化に対し、はじめて意義あるデータを提供した点は高く評価されるべきであり、不純物状態に対する今後の研究に標準となるデータを供しているといえよう。

この意味での寄与は大きく、著者提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。