



# 論文内容要旨

## 概要

本論文は、CsCl型金属間化合物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$ の結晶構造と電気的磁気的性質を詳細に調べ、Ti-rich非化学量論組成( $x > 0$ )で初めて見出した電気抵抗や熱電能等のKondo効果的挙動と化学量論組成近傍( $x \sim 0$ )において低温での磁化と比熱に観測された超常磁性的挙動の原因を考察して、長範囲規則度の低下によるwrong sitesのFe原子や逆位相境界等の境界面において生じ得る大きなFe clusterのような原子配列の乱れが置換型余剰原子の影響に付け加えて、金属間化合物の物性に重要な影響を与える可能性のあることを指摘したものである。

## 第1章 序論

遷移金属元素を含む多くの2元素の1対1組成化合物はCsCl型構造をもち、それらの磁性は、強磁性体FeV, FeCo等の例外を除いて、完全な原子規則状態においては、多くの場合Pauli常磁性的であり、正規のsitesの原子は強磁性3d遷移金属元素Fe, Co, Niでも磁気モーメントを失っていると考えられ、その原因はCsCl型構造の形成とも関連しているelectron transferによると説明されている。

したがって、これらの化合物の電気的磁気的性質における特異な現象、即ちCoAl, NiAl等における抵抗極小現象やFeTi, FeAl等における超常磁性的挙動はいろいろ議論はあるが、非化学量論組成および化学量論組成において存在する置換型原子配列の規則性の乱れによって生じるwrong sitesの原子の存在が原因していると考えるのが妥当であろう。本研究では、FeTiを対象にこれらの化合物の電気的磁気的性質における結晶構造のこれら不完全性のもつ重要性を系統的に追究することを試みた。

## 第2章 試料, 実験装置および測定方法

試料は純度99.9wt%電解鉄と99.5wt%スポンジチタンを用いて单相範囲を中心に18個、また99.999wt%Feと99.9wt%Tiを用いて2個作られた。試料はすべてアーク熔解後 $10^{-7}$  mmHgの真空中で $1000^{\circ}\text{C} \times 72$ 時間、加工整形後、同じ条件の下で10時間の焼鈍の後、炉冷された。

結晶構造の確認と相範囲の決定のため、室温でX線粉末写真を撮り、またTOF法中性子回折および比重測定を行なった。電気抵抗の測定は、 $1.1^{\circ}\text{K}$ ～室温の温度範囲で通常の4端子による電位差計法でなされ、熱電能は、約 $1.4 \sim 100^{\circ}\text{K}$ で液体ヘリウム浴につけられた断熱容器中で測定された。弱磁場中の磁化測定は $4.2^{\circ}\text{K}$ ～室温でFaraday法による振子型磁力計によって、 $100\text{ kOe}$ までの強磁場測定は電磁誘導法によって $4.2^{\circ}\text{K}$ と $77^{\circ}\text{K}$ の定点でなされた。低温比熱は約 $1.1 \sim 5.0^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で、断熱容器を用いて測定された。Ge抵抗測温体と2%Co-Au vs. Cu熱電対が温度測定に用いられた。

### 第3章 実験結果

実験結果は以下のように要約される。

(1) X線回折結果は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の单相範囲が  $4.95 \sim 5.25 \text{ at}\% \text{Ti}$  ( $-0.01 \leq x \leq 0.05$ ) にあり、その組成領域で格子定数がTi濃度の増加と共に  $2.9735$  から  $2.9780 \text{ \AA}$  へ直線的に増加することを示す。この格子定数の組成依存性と比重測定の結果から余剰Ti原子は置換型で存在すると判定された。中性子回折結果は長範囲規則度が  $50.2 \text{ at}\% \text{Ti}$  で  $1.00 \pm 0.05$ 、 $51.5 \text{ at}\% \text{Ti}$  で  $0.92 \pm 0.05$  であることを示し、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  が  $x \approx 0$  の組成ではほとんど完全な CsCl 型構造をもつものに対して  $x > 0$  の組成では若干それが崩れていることを暗示する。

(2) 電気抵抗  $\rho$  の測定結果は  $x \approx 0$  の組成の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  試料では、残留抵抗 ( $\approx 2 \mu\Omega - \text{cm}$ ) と格子振動による寄与とから十分説明できる金属の温度依存性を示す。後者は約  $100^\circ \text{K}$  以下では  $A_0 T^3$  ( $A_0 = 2.5 \times 10^{-6} \mu\Omega - \text{cm}/\text{deg}^3$ ) で表わされ、inter-band 型の散乱が優勢であることを物語っている。一方、 $x > 0$  の組成では大きな残留抵抗と共に顕著な抵抗極小現象の存在が見い出される。この現象はTi濃度の増加と共に抵抗極小の深さ ( $52.5 \text{ at}\% \text{Ti}$  では  $\rho_{4.2^\circ \text{K}} - \rho_{\text{min}} \approx 4 \mu\Omega - \text{cm}$ ) と抵抗極小を生じる温度 ( $20 \sim 60^\circ \text{K}$  で観測される) が増加し、次第に顕著になる。 $x > 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の電気抵抗は  $x \approx 0$  の組成のそれにKondo効果型の  $\log T$  項が付け加わったものとして解析できる。

(3)  $x \approx 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の熱電能は正で温度と共に単調増加し、その符号、絶対値共に同じ平均価電子数6のCrの実験値に良く似ている。これはFeTiとCrの電子構造の類似性を反映しているようにみえるが、実際約  $40^\circ \text{K}$  以下でのかなり大きな温度勾配  $0.2 \sim 0.3 (\mu\text{V}/\text{deg}^2)$  のほぼTに比例する正の熱電能は、band計算が与えている状態密度曲線から得られる値で十分理解できる。一方、 $x > 0$  の組成では熱電能は  $10^\circ \text{K}$  近傍で符号を転じて負となり、約  $47^\circ \text{K}$  で深い極小を作るが、これは  $x \approx 0$  でのそれにKondo効果型の異常熱電能項が付け加わったものとして理解される。

(4) 磁化測定の結果は  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の  $x \approx 0$  の組成では、低温でその磁化がかなり大きく、 $4.2^\circ \text{K}$  の磁化曲線はある程度の飽和的傾向を示す。一方、 $x > 0$  の組成では、磁化曲線は  $4.2^\circ \text{K}$  でも直線的であり、磁化の値も格段に小さい。そして帯磁率の温度依存性は  $x \approx 0$  でのCurie則的傾向とは異なり、 $-40 \sim 50^\circ \text{K}$  の負の常磁性Curie温度をもつCurie-Weiss則に従う。

(5) 低温比熱測定結果は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の  $x \approx 0$  の組成において、 $C/T - T^2$  プロットに  $1.5^\circ \text{K}$  近傍で極大を生じており、電子比熱  $\gamma T$  と格子比熱  $\beta T^3$  以外に余剰比熱が存在することを示している。この  $C/T - T^2$  プロットにおける低温での立ち上がりは、constant比熱項を付加してうまく解析できて、しかもこのconstant比熱項は約  $51 \text{ at}\% \text{Ti}$  を境として  $x > 0$  の組成では急激に小さくなり、Curie定数等の磁化測定結果の組成変化と良く対応している。これらの実験結果は、 $x \approx 0$  での超常磁性の存在と  $x > 0$  でのその急激な消失を示すものと解釈される。また、電子比熱係数  $\gamma$  はband計算から与えられる状態密度曲線で期待されるものと違って  $x > 0$  の組成で異常に大きくなる。

(6) 以上の実験結果のうち、格子定数の組成依存性  $x \approx 0$  の組成における低温での磁化と比

熱の超常磁性的挙動の存在を除いて、 $x > 0$ の組成での輸送現象の異常性、超常磁性的挙動の急激な消失等はすべて本研究で初めて見出した特徴ある実験結果である。

#### 第4章 実験結果の解析と考察

これらの実験結果は、金属間化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の電気的磁氣的性質において、次の興味ある現象が存在することを示している。

##### (1) $x \approx 0$ の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$ の超常磁性的挙動

化学量論組成近傍 ( $x \approx 0$ ) の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  試料の磁化と比熱の低温での異常な挙動、即ち、 $4.2^\circ\text{K}$  の磁化曲線の飽和的傾向と低温比熱の  $C/T - T^2$  プロットの低温での立ち上がりは、大きな磁氣的 Fe cluster の存在を仮定して超常磁性として解釈できる。この超常磁性 cluster の存在の仮定の上に、 $x \approx 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の磁化測定結果を解析すると、超常磁性 cluster の1個あたりの平均 Bohr 磁子数は1.2となり、その濃度は  $1 \times 10^{-3}$  /原子となる。この cluster 濃度は低温比熱の解析から得られた余剰比熱項、即ち、constant 比熱項から推定される値とほぼ一致する。しかし、この超常磁性 cluster は中性子回折によって求められた長範囲規則度の低下によるものとは考えられない。また、この超常磁性的挙動が約 51 at. % Ti を境として Ti-rich 組成で急激に消失することは、金属間化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の磁氣的性質の重要な特徴であり、その Fe cluster の本質をつきとめる手がかりとなる。

##### (2) $x > 0$ の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$ の Kondo 効果的挙動

Ti-rich 非化学量論組成 ( $x > 0$ ) の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  試料における輸送現象の異常性、即ち抵抗極小現象と熱電能の異常性は次の実験事実から、ある磁氣的散乱中心の存在を仮定して Kondo 効果として説明できる。その根拠として、(a) 電気抵抗の異常散乱項が約  $4 \sim 4.5^\circ\text{K}$  で  $\log T$  に比例する。(b)  $x > 0$  の組成で熱電能が約  $47^\circ\text{K}$  に負の大きな谷を作る。(c)  $x > 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の帯磁率の温度依存項が負の常磁性 Curie 温度をもつ Curie-Weiss 則に従う。(d) 電子比熱係数  $\gamma$  が、 $x > 0$  の組成で異常に大きくなるが挙げられる。 $x > 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の輸送現象の異常性を Kondo 効果として解析すると、その Kondo 温度は  $4.7^\circ\text{K}$  と見積られ、s-d 交換相互作用定数  $J$  は  $-0.35\text{eV}$  となる。この Kondo 効果を生じさせている磁氣的散乱中心の正体については、抵抗極小の深さが  $x$  に比例しないこと等、その挙動の組成依存性から考え、単純に余剰 Ti 原子が磁気モーメントを持つためとは思われず、 $x > 0$  の組成で中性子回折でもある程度確認されている長範囲規則度の低下に伴う Ti-sites の Fe 原子の存在によるものと、解釈される。

#### 第5章 議 論

CsCl 型金属間化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の電気的磁氣的性質における  $x \approx 0$  の組成での超常磁性的挙動の原因となる大きな磁氣的 Fe cluster と  $x > 0$  の組成での Kondo 効果的挙動の原因となる磁氣的散乱中心の正体を明らかにするため、Fe-Ti 系の状態図と  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の結晶構造についての実験結果をもとに考察を行ない、その結果次のことが結論づけられた。

(1) CsCl型金属間化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  は、その状態図から明らかなように、約 51at. %Ti を境として  $x \approx 0$  の組成では包晶反応によって、 $x > 0$  の組成では単純凝固によって形成される。その結果、 $x \approx 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  試料には初晶  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  の痕跡や規則格子の逆位相境界の存在が期待されるのに対して、 $x > 0$  の組成ではそのようなものは期待できない。この初晶  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  の痕跡や逆位相境界の存在は、包晶反応による CsCl 相の核形成とその成長の過程で消え去れずに残った準安定なものと考えられるが、これらの境界面で出来ると思われるある程度連続した Fe-Fe 最近接原子対の存在によって、磁氣的 cluster が形成されると考えられる。

Fe-Al 系の CsCl 型構造の逆位相境界が曲面状で特別優先的に出来易い面がないことを参考にし、逆位相領域の径が 0.1~1 $\mu\text{m}$  程度であるとすれば、 $x \approx 0$  の  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の低温での磁化および比熱を超常磁性として解析した結果をほぼうまく説明できる。更に、 $x > 0.02$  の組成で熱平衡的には超常磁性 cluster を生じるこれらの境界面が存在しないことに注目すれば、51at. %Ti を境として Ti-rich 組成で超常磁性的挙動が急激に消失することも理解できる。

(2) 我々の実験に用いられた  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  試料 (1000°C×72時間、炉冷) の結晶構造に関する実験結果の解析は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  が置換型 CsCl 型結晶構造をもち、 $x \approx 0$  の組成ではほとんど完全に CsCl 型規則性をもつものに対して、 $x > 0$  の組成では若干それが崩れており、 $10^{-2}$  程度の濃度の Ti-sites に Fe 原子が存在していると判断される。この置換型 Fe 原子とその最近接の 8 個の Fe 原子とから構成される小さな Fe cluster は磁気モーメントを持ち、Kondo 効果を生じるものと考えられる。

この磁氣的 Fe cluster の Fe 原子のうち、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  の場合から類推して中心の置換型 Fe 原子だけが  $2.2\mu_B$  の磁気モーメントを持つと仮定すると、帯磁率の温度依存項の Curie 定数と電気抵抗の異常散乱項の  $\log T$  プロットの勾配とから、Ti-sites の Fe 原子の濃度  $z$  が求められる。こうして求められた  $z$  の値は中性子回折が与える長範囲規則度から導き出された値ともほぼ一致する。更に、この  $z$  値を用いて、wrong sites の原子、即ち Ti-sites の Fe 原子 (濃度;  $z$ ) と Fe-sites の Ti 原子 (濃度;  $\frac{x}{2} + z$ ) とが、散乱に寄与していると考え、4.2°K での抵抗値との比較、検討を行うと、余剰 Ti 濃度の増加に伴う単相範囲内での残留抵抗の異常な増加がほぼ説明できる。

## 第 6 章 総括と結論

(1) CsCl 型金属間化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}$  の電氣的磁氣的性質に二つの異常な挙動が観測され、その原因が追究された。

(2) 化学量論組成近傍 ( $x \approx 0$ ) における低温での磁化と比熱の異常性は、大きな磁氣的 Fe cluster の存在を仮定し、超常磁性として解析できる。この超常磁性 cluster は、包晶反応による  $x \approx 0$  の組成のこの化合物の形成と関連して、初晶  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  の痕跡や逆位相境界での原子配列の乱れによって生じる連続した Fe-Fe 最近接原子対の存在によることにより、特にその  $x > 0$  の組成での急激な挙動の消失がよく説明された。

(3) Ti-rich非化学量論組成 ( $x > 0$ ) における輸送現象の異常性, 即ち, 抵抗極小現象と熱電能の異常性は, 磁氣的散乱中心の存在を仮定し, 一種のKondo効果として解析できる。更に, この化合物の置換型CsCl型規則格子の規則性に注目して, この磁氣的散乱中心が長範囲規則度の低下によるTi-sitesのFe原子を中心とするものであると仮定すると, これに関連する諸現象が統一的に説明できることが明らかにされた。

(4) 本研究によって得られたこれらの事実は, 置換型余剰原子や空格子の存在に付け加えて, 従来余り詳細に問題にされなかった長範囲規則度の低下によるwrong sitesの原子や逆位相境界等の境界面における原子配列の乱れの金属間化合物の物性に対する影響の重要性を明らかにしている。

なお本研究の一部は以下の論文に発表されている。

- 1) K Ikeda, T. Nakamichi and M. Yamamoto: Resistance Minimum in Iron-Titanium Compounds,  $Fe_{1-x}Ti_{1+x}$ , with the CsCl-Type Structure, J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 280.
- 2) K. Ikeda, T. Nakamichi, K. Noto, Y. Muto and M. Yamamoto: Influence of Non-Stoichiometry on the Resistance Minimum and Superparamagnetism in the CsCl-Type Compounds  $Fe_{1-x}Ti_{1+x}$ . Phys. stat. sol. (b) **51** (1972) K39-K42.
- 3) K. Ikeda: Anomalous Thermoelectric Power in the CsCl-Type Compounds  $Fe_{1-x}Ti_{1+x}$ . J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 272.

また, 参考論文としては次のものがある。

- 1) K. Ikeda, T. Nakamichi and M. Yamamoto: Curious Behavior of the Electrical Resistivity of the Laves Phase Compound  $Fe_2Ti$ . J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1361.
- 2) T. Nakamichi, K. Kai, Y. Aoki, K. Ikeda and M. Yamamoto: Ferromagnetism in the Laves Phase Compound  $Fe_{2+x}Hf_{1-x}$  Annealed at 1000°C. J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 794.
- 3) K. Ikeda, T. Nakamichi and M. Yamamoto: Thermohysteresis Phenomena of the Electrical Resistivity in the Laves Phase Compounds in Fe-Ti System. J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1504-1505.

- 4) K. Ikeda, T. Nakamichi and M. Yamamoto : Thermo-  
Hysteresis Phenomenon of the Electrical Resistivity  
in  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  Suggesting its Martensitic Transformation,  
phys. stat. sol. (a) 12 (1972) 595-604.

## 論文審査結果の要旨

池田弘毅提出の学位論文はCsCl型金属間化合物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$ の化学量論組成( $x=0$ )で見出されてきた超常磁性がこの化合物の長範囲規則度の乱れを仮定して説明されている点に注目して、これと関連の深い数種の電気的磁気的性質をその結晶構造とともにこの化合物の单相範囲を含む広い組成範囲にわたって詳細に実験的に調べ、多くの特徴ある異常現象を新たに見出し、しかもその結果がこの化合物の組成に依存する規則度の乱れとその状態図の特性によって説明されることを明らかにしたものである。

実験結果の主な内容は次のとおりである。

- (1) X線回折および比重の測定からこの化合物は单相範囲( $-0.01 \leq x \leq 0.05$ )を置換型で形成していることが結論される。また中性子回折結果は $x \approx 0$ ではほとんど完全なCsCl型構造ができるが $x > 0$ の組成ではその規則度が低下して、Ti格子位置を占めるFe原子も $10^{-2}$ 程度の濃度で出現することを示す。
- (2) 電気抵抗と熱電能の測定結果は $x \approx 0$ ではそれぞれ格子振動による散乱効果に伴う温度変化(interband型の $A_0 T^3$ 項)やFeTiのbandから予測される正のかなり大きな $T$ に比例する温度変化という正常の型のもを示したが、 $x > 0$ では最初予期しなかった抵抗極小や負の深い谷を示す熱電能の温度変化などKondo型の異常性が現われ、しかも特徴ある濃度依存性を示した。
- (3) 磁化および比熱の測定結果は $x \approx 0$ では以前の研究者の結果と同じく超常磁性的挙動の存在することをはっきりと示したが、 $x > 0.02$ の組成範囲では予期に反してその急激な消失の起こることを示した。

これらの実験結果について次のような本質の解明がなされた。

- (4) この化合物の超常磁性が $x > 0.02$ で急激に消失することは中性子回折で得られた規則度の組成変化からみて、この化合物の超常磁性が長範囲規則度の低下にともなうFeのclusterの存在による従来の見解は否定される。その代りにFe-Ti系の状態図からみて、この化合物形成過程が5lat. %Tiを境にして、それ以下の包晶反応的、それ以上の直接凝固という2つの異った型をとることと関係づけられる。 $x \approx 0$ では包晶反応にもなって $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 相の痕跡およびFeTi規則構造の逆位相境界などが生じて、そこに超常磁性をひき起すFe clusterが形成されると考えられる。
- (5) この化合物の輸送現象に現われたKondo効果は、抵抗極小の深さや極小の起こる温度の組成変化をみると単純に余剰Ti原子による異常磁気散乱の結果としては説明できない。磁気的な異常散乱中心は $x > 0$ で増大することと化合物の規則度の低下によって生ずるTi格子位置を占めた原子である。もしこのFe原子が $2\mu_B$ 程度の磁気能率をもつなら、規則度の値、帯磁率および抵抗のKondo効果の挙動更には残留抵抗の組成変化が半定量的に統一的に説明できる。

以上の研究結果から明らかなように本論文は $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$ の極めて興味ある電気的、磁気的性質を見出し、しかもこれをこの化合物に特有の結晶学的欠陥と関連させて、その本質をよく追求しているものと考えられ、今後の金属間化合物の物性研究に有益な貢献をするものと判断される。

よって池田弘毅提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。