

論文内容要旨

第一第 序 論

原子間距離は固体の物理的性質を決める最も重要な因子であり、高圧下における物性研究は、この因子を実験室で制御することによって物理的性質の変化を追求せんとする学問分野である。高圧発生は、現在では Mbar の時代といわれる位、大きな発展をした。しかし一方で数 kbar の圧力下で精度のよい実験結果を得ることもなかなか困難なことが現状である。簡単に極低温や高温がごく普通の研究室で得られる如く、容易に数 kbar の高圧下で物性研究ができる必要性を感じ、我々は高圧発生を専門としない、むしろ中性子回折を高圧下で行う事を志した。高圧下での中性子回折の実験は、中性子を発生させる場所が限られていることや、原子炉内での安全基準からの制限などが、大きな障害となり、我国においては全くといっていい程、未開拓の分野である。しかし、中性子回折が物性研究、特に磁性研究にとって最も重要で、威力を発揮する研究手段であることが衆知である現在、これと高圧とを組合せる技術を習得することは、磁性研究を志す者にとって非常に魅力あることである。そこで我々は、非常に手軽なクランプ方式によるマイクロポンプを使用し、圧力効果の大きな Cr 合金の研究を行った。

Cr は、金属反強磁性体で、反強磁性状態は Spin 密度波 (S.D.W.) が出現したものとして理解されている。特に磁気秩序状態は、格子の周期と一致せず、Incommensurate S.D.W. が存在している。この原因は、Cr の Fermi 面の特殊性によるといわれている。それは、 Γ 点のまわりの electron band と、H 点のまわりの hole band の大きさと、形が酷似していることが原因で、どちらかを逆格子空間で Q だけ移動して nesting をおこし、gap をつくり wave vector Q の S.D.W. が出現する (two band model)。また磁気相転移は、わずかな体積膨張を伴う一次相転移であるが、少量の不純物や、結晶不整などで二次相転移に移行する。しかし明らかに不純物としての性質が異なると考えられる Fe と Si を導入した場合に、ある濃度範囲ではるかに大きな不連続体積膨張を伴う一次相転移が出現し、この機構が問題となっている。理論的には、Fe 原子が electron donor として働き、しかも局在磁気モーメントを持つことが磁気体積効果を enhance するとして説明されているが、非遷移金属元素である Si が electron donor として働くことは、疑問であり、さらに局在磁気モーメントは持っておらず、これらの一次相転移の機構が解明されたとは言えない。一方最近になって Cr-Al の磁性について理論的議論がなされている。それによれば、Al は、Cr-Cr のボンドをたち切る役割、すなわち、Cr の格子に対して空格子と同じ役割をしており、Si もまた Al と同様の働きをしていると考えられているようである。そこで我々は、Cr-Fe、Cr-Si に出現する一次相転移の機構を解明することを目的として、そのためには、体積膨張を伴うことから高圧下を中心に、band 理論でうまく説明されている Cr-Mn、不純物として局在モーメントを持つ Cr-Co、Cr-Si と対比される Cr-Al のそれぞれの特長ある濃度の

単結晶を作成し、中性子回折を行い、比較した。two band modelによれば、S.D.W.のwave vector Q は、Fermi面の情報を直接表わしており、中性子回折では Q を観測でき、圧力によるFermi面の変化を測定できるので高圧下の中性子回折は、非常に重要な研究手段である。

第二章 高圧下中性子回折

マイクロポンベは、磁化測定も可能なCu-Beを材料に選び、ピストン部分のPackingは、マッシュルーム型にし、ゴムリングとナマリリングを従来のPackingに加えて、圧力もれを完全に封じた。圧力較正は、まずマンガン線を用いたフリーピストン法で較正し、圧力定点を得た。室温では、これによってプレス器のブルドン管、あるいはProving Ringを較正し、マイクロポンベ内の圧力を得た。しかし、クランプ方式では、温度変化に対しては、等圧条件は満たされず、各温度に対して較正が必要である。それを我々は、(1)マンガン線の抵抗の温度変化、(2)Proving Ringによる方法で較正を行い、この方法が正しいことを、Cr-14wt%Siの電気抵抗をマイクロポンベと、圧力が較正されているPiston Cylinder方式で測定し、転移温度の圧力変化が一致することを確かめた。圧力媒体は、 CS_2 と、 C_6D_6 を使いわけた。 C_6D_6 は今回発見したものであり、特長は、1 barで $5^\circ C$ の凝固点を持ち、1 kbarで $33^\circ C$ にまでそれが上昇する。このため、凝固に伴う大きな圧力減少はなく、ほぼ等圧条件も満たされているようである。

予備実験として東北大核理研においてT.O.F.法による高圧下中性子回折を行った。試料は圧縮率の大きい、KCl単結晶を用い、格子定数の圧力変化を測定することができ、較正曲線を作ることができた。

第三章 試料作成

Crの単結晶の作成はむづかしく、我々は、金属材料研究所に設置されているゾーン・リファイニング法により、単結晶を作成した。それを必要な大きさにカーボン・カッターで切断し、 $950^\circ C$ 、5日間真空アニールを行い、濃度はElectron Probed Micro Analyzer法(E.P.M.A.)により決定した。作成したのは、Cr-0.9at%Fe, Cr-3.0at%Fe, Cr-0.5at%Si, Cr-1.4at%Si, Cr-2.3at%Si, Cr-1.4at%Al, Cr-1.9at%Alで、以前にストレス・アニール法で作成したCr-2.1at%Fe, Cr-2.0at%Co, 大阪大学国富研でお借りしたCr-0.5at%Mnである。

第四章 Cr合金の高圧下中性子回折

この実験は、すべて日本原子力研究所二号炉に設置されている東北大中性子分光器で行った。得られた結果を箇条書きにまとめると次のようになる。

①低濃度側、すなわちCr-0.9at%Fe, Cr-0.5at%Si, Cr-1.4at%Alの転移温度 T_{P-1} の圧力効果、 T_{P-1} 付近の磁気秩序周期 δ ($\equiv 1 - Q, \frac{2\pi}{a}$ を単位)の圧力効果、 δ の温度変化は、

Cr のそれらと似たふるまいを示す。

(2)三重点よりも、わずかに高濃度側のCr - 3.0at%Fe, Cr - 2.0at%Co, Cr - 1.4at%Siには高圧誘起I.S.D.W.が出現する。しかしCr - 1.9at%Alには観測されなかった。

(3)Alの、ある濃度以上では、Commensurate S.D.W. (C.S.D.W. $\delta=0$)が出現するにもかかわらず、低濃度側(1.4at%Al)の T_{P-1} 近傍の δ は、Crのそれよりも、大きい値を示し、あたかも濃度の増加とともにC.S.D.W.から離れていくかのようである。

(4)高圧誘起I.S.D.W.の $|\frac{dT_{P-1}}{dP}|$ 及び $|\frac{dQ}{dP}|$ は共にCrや低濃度側試料のそれらに比べて大きい。

(5)圧力による δ の変化と T_{P-1} の変化には、Crを含めて物質によらないuniversalな関係がある。すなわち、 $\frac{\Delta Q}{Q} - \frac{\Delta T_{P-1}}{T_{P-1}}$ には原点を通る直線的な関係がある。ただし、Cr-Alは、これには従わない。(図1)。この関係は高圧下の中性子回折によって初めて得られたものであり、不純物を入れることによる ΔQ と、 ΔT_{P-1} の間には、一定の関係は得られない。

第五章 考 察

これらの結果をtwo band modelで議論する。

まず圧力効果であるが、図2、図3に見るように、圧力を加えることは、電子数を減らすことで定性的な説明は、可能である。高圧誘起I.S.D.W.の出現も理解可能である。Cr-Fe, Cr-Coにおいて各転移温度のふるまいは、Fe, Coの電子に対する不純物散乱が大きいと、濃度と共に各転移温度が減少したと考えればよい。しかし、これに対して図4に見るようにCr-Siの場合には、これでは高圧誘起I.S.D.W.の出現を理解することは、できない。そこで我々は、次の二つの可能性を考えている。Cr - 1.4at%Siで低温で存在しているI.S.D.W.は、Crとは異なった機構で安定になっている。この根拠は、この T_{C-1} の圧力変化は、ほとんどないことである。とすれば、図4に示したように、本来点線のboundaryがあると考えられ、やはり、Cr-Siも圧力を加えることは、電子数を減らすことで説明できる。他の一つは、圧力下で第三のbandであるelectron reservoirの効果がenhanceされ、それが温度変化したとすれば、圧力下の磁気相図を説明することができる。しかし、これらは、いずれも実験的に確かめたものではなく、予想にすぎない。しかし特に我々は、第一番目の可能性を考えている。

次にuniversal curveの物理的な意味づけをする。two band modelでは、nestingする面積が大きくなれば、すなわち δ が小さくなれば、 T_N は上昇し、その逆では T_N は減少し、 δ (あるいは Q)と T_N とは、ある関係が存在することが考えられる。これを簡単に定式化すれば、

$$Q \equiv Q_0 (1 - Ah) \quad A \text{ は圧力によらず一定。}$$

$$-\frac{1}{T_N} \frac{\partial T_N}{\partial P} = -\frac{1}{T_N} \frac{\partial T_N}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial P}$$

T_N は、 h のみの関数と仮定すれば、

$$\Delta T_N / T_N = - \left(1 / T_N \cdot \frac{\partial T_N}{\partial h} \cdot \frac{1}{A} \right) \Delta Q / Q \text{ となり、}$$

(但し、 h は、electron band と、hole band の大きさの違いを表すパラメータ)
我々の実験では、 $-\left(1 / T_N \cdot \frac{\partial T_N}{\partial h} \cdot \frac{1}{A} \right)$ が物質によらず、一定であることが示されたわけである。このように我々の実験結果は two band model で示される性質を反映したものである。

第六章 まとめと展望

このような結果から我々は、次のようなことを結論した。

(I) P - T magnetic Phase Diagram の完成、

Cr-Mn, Cr-Co, Cr-Fe, Cr-Si, Cr-Al について、

(II) 圧力効果 = 電子数の減少

これは、圧力下の磁気相図、 $\frac{dQ}{dP} < 0$ 、そして、universal curve などから結論される。

(III) Cr-Si は、two band model で理解可能

これは、universal curve に Cr-Si も従うこと、 T_N -近傍での δ は濃度と共に減少することなどから結論でき、これは、同時に Si は effective に electron donor として働くことが考えられる。同じような意味で、Cr-Fe, Cr-Co も two band model で理解できることを実験的にさらに明らかにした。

(IV) Cr-Al は、Cr-Si と異なる。

これは、 T_N 近傍での δ の濃度変化、universal curve にのらない、Para-C.S.D.W. 相転移の際の諸物理量の異状が小さいことなどから結論される。

(V) C.S.D.W. より高温で、I.S.D.W. が出現するには electron reservoir の効果が必要である。

これは Cr-Fe の場合、 δ の温度変化が濃度と共にゆるやかになり、Para-I.S.D.W. 転移の体積変化も、濃度と共に大きくなることから、Fe が electron reservoir の効果を enhance していると考えられる。

(VI) Cr-Si の一次相転移の機構は、Cr-Fe のものと同じであることを示唆する。

これは Cr-Fe の高圧下での性質は、すべて似ていることから考えられる。

問題点としては、一つは、Si が果して electron donor として働くのかどうかということ、すなわち、Si の不純物電子状態が、どのようなものかを理論的に明らかにされることを望んでやまない。

さらに一つは、Cr-Si の磁気相図の問題である。考察でも述べたように、二つの可能性を考えており、1at% Si 前後の濃度の試料の研究が今後またれる。

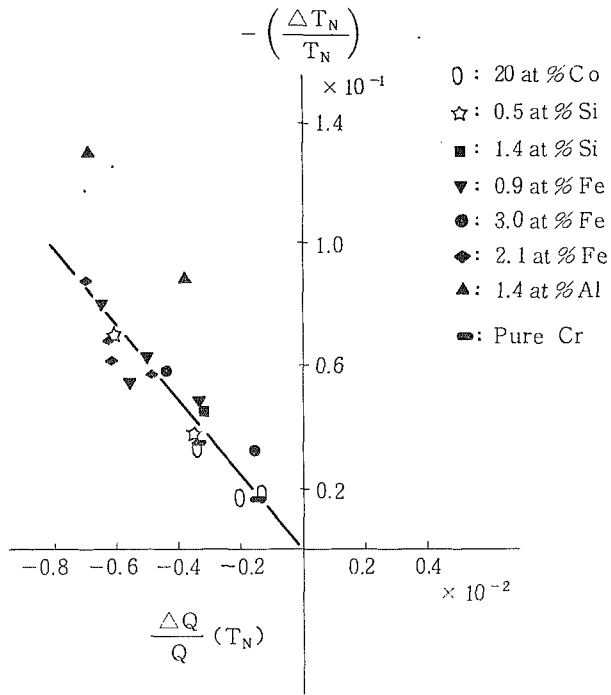


図 1 圧力による $Q(T_N)$, T_N の変化の関係

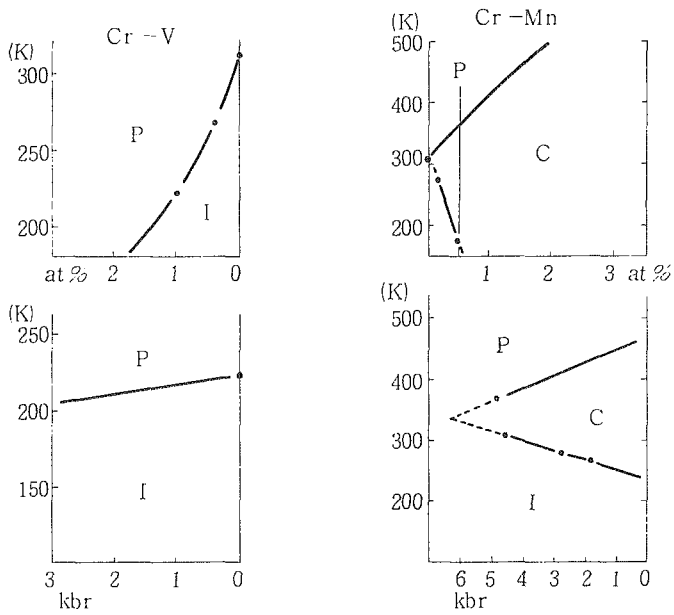


図 2 濃度による磁気相図と圧力による磁気相図の関係 Cr-V, Cr-Mn

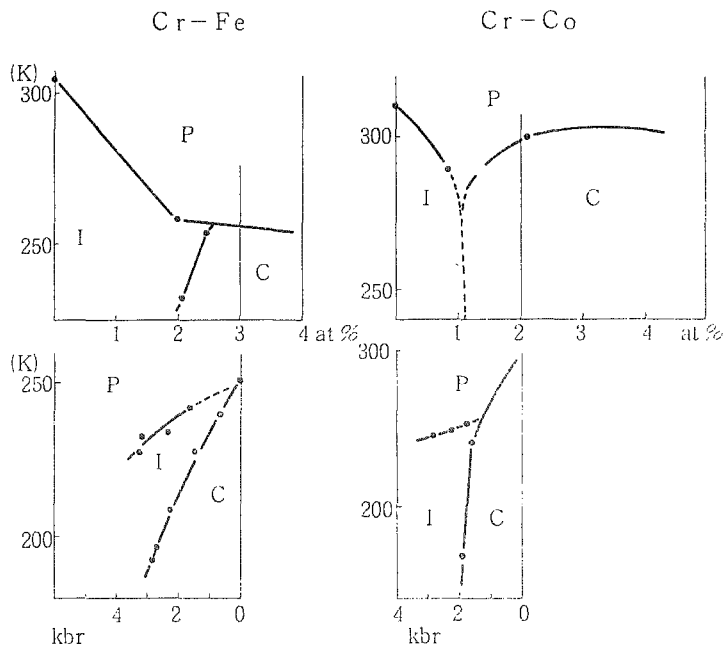


図 3 濃度による磁気相図と圧力による磁気相図の関係 Cr-Fe, Cr-Co

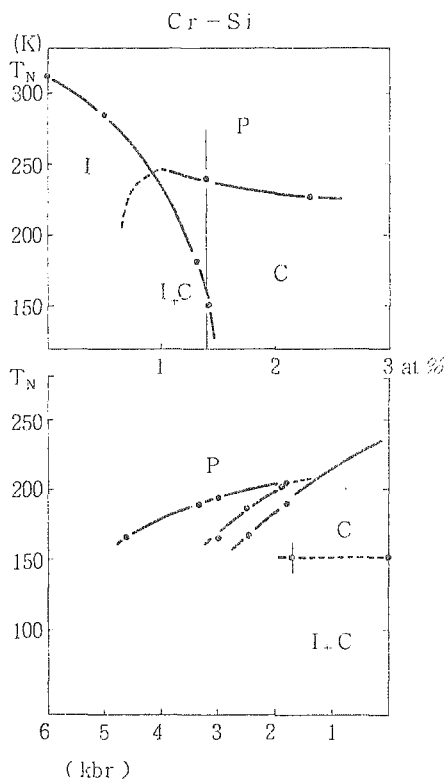


図 4 濃度による磁気相図と圧力による磁気相図の関係 Cr-Si

論文審査の結果の要旨

水木純一郎提出の上記学位論文は、高圧マイクロポンベクランプ方式により高圧下での中性子回折実験を可能ならしめ、それにより Cr 合金の圧力下での磁気相転移の研究を行ったものである。マイクロポンベクランプ方式による高圧下での物性測定は、すでに他研究者によって行われていたが、この方法を中性子回折に応用したのは著者が初めてである。著者はこの時起こる技術的困難点、1)長時間圧力を保持するための高圧マイクロポンベのシールドの開発、2)温度変化に伴う圧力変化の校正、3)低温で中性子回折実験可能な圧力媒体の発見等を克服し、6 K パールまでの圧力下で 100 K から常温まで温度を変化させ中性子回折実験を行った。特に、圧力媒体として常温以上に凝固点のある重ベンゼン C_6D_6 を用いる事により、低温での測定精度を上げ得た事は従来の常識を破るものであり、注目に値する。

次に著者はこの方法により Cr 合金の圧力下での磁気相図の研究を行った。この研究は特に Cr に Fe 又は Si を少量加えた時大きな熱膨脹を伴う一次転移が出現する機構の解明に主眼が置かれている。著者はこの研究のために Cr に Mn, Fe, Co, Si, Al を少量含む合金単結晶を作成し、中性子回折により次のような結論を得た。

1. 上記5種の合金に対し圧力下での磁気相図が決定された。この相図は Cr-Si, Cr-Al 合金を除く他の合金に関しては、圧力を加える事による体積の収縮は、 T 点の電子八面体の体積を増すと仮定すると、組成変化による磁気相図から矛盾なく説明出来る。
2. Al を除く他の合金系の不整合スピン密度波相(ICSDW)のネール点 T_N と波数 Q の圧力変化は、 $\Delta T_N / T_N = C \Delta Q / Q (T_N)$ なる共通直線上に乗る。この事はこれらすべての合金に対し、2バンドモデルが正しく適合する事を示唆している。一方 Al 合金に対しては2バンドモデルは適合しない。
3. Cr-Fe, Cr-Si 合金共高圧側に ICSDW が出現し、温度と共に常磁性-ICSDW-CSDW (整合SDW) 転移がある。2バンド模型ではこの現象は電子リザーバーが存在する場合にのみ出現し、Fe 合金では Fe の局在状態がその役割を果たしている。
4. 以上の結果から Si も Cr 合金中で d 電子ドナーとして働き、リザーバーの働きも持つ事が推定される。
5. この事実と Cr-Si 合金の組成磁気相図が Cr-Fe 合金のそれと異なるのは、前者の ICSDW が後者のそれと異なるためであると推察する。

このようにして得られた結果は従来までに混沌としていた Cr 合金の磁気相図の理解に一つの光明を与えるものであり、したがって物理学の進歩への貢献は大きいと考えられる。

よって水木純一郎提出の博士論文は理学博士の学位を受けるに応わしいと判断し合格を与えた。